

---

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Kedua  
Sidang Akademik 2004/2005

Mac 2005

**KOE 321 – Spektroskopi Organik dan Kimia Organik Fizik**

Masa : 3 jam

---

Sila pastikan bahawa kertas peperiksaan ini mengandungi SEPULUH muka surat bercetak sebelum anda memulakan peperiksaan ini.

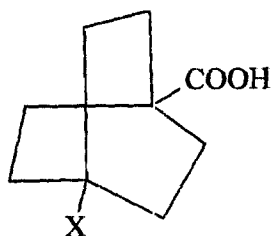
Jawab sebarang LIMA soalan sahaja.

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

**Lampiran:** Jadual-Jadual Spektroskopi dilampirkan.

-2-

1. Nilai-nilai  $pK_a$  bagi beberapa asid A dalam metanol pada  $25^\circ\text{C}$  diberikan dalam jadual di bawah.



A

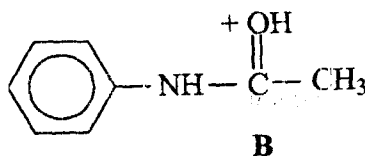
X	H	OH	Br	CN	$^+\text{NMe}_3$	$\text{CO}_2\text{Et}$
$pK_a$	10.23	9.99	9.75	9.62	9.38	g
$\sigma_p^o$	a	-0.22	0.26	0.71	0.88	0.44
$\sigma_p^-$	b	c	d	0.99	e	0.74
$\sigma_I$	f	0.25	0.47	0.57	0.73	0.31

- (a) Berikan nilai-nilai a-f. (3 markah)
- (b) Lukiskan plot Hammett dengan nilai-nilai  $\sigma$  yang sesuai. (7 markah)
- (c) Hitungkan nilai  $\rho$  bagi plot Hammett. (3 markah)
- (d) Hitungkan nilai g. (3 markah)
- (e) Apakah kesan terhadap nilai  $\rho$  jika nilai-nilai  $pK_a$
- ditentukan pada suhu  $0^\circ\text{C}$  dan
  - ditentukan dalam pelarut MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$ ?
- (4 markah)

...3/-

-3-

2. Bincangkan bagaimana nilai  $pK_a$  bagi **B** ( $pK_a = -1.60$ ) boleh ditentukan.



(20 markah)

3. Berikan satu contoh bagi setiap yang berikut;

- suatu plot Hammett yang tidak linear.
- suatu tindak balas yang melibatkan pasangan ion.
- kesan garam istimewa
- kesan medan

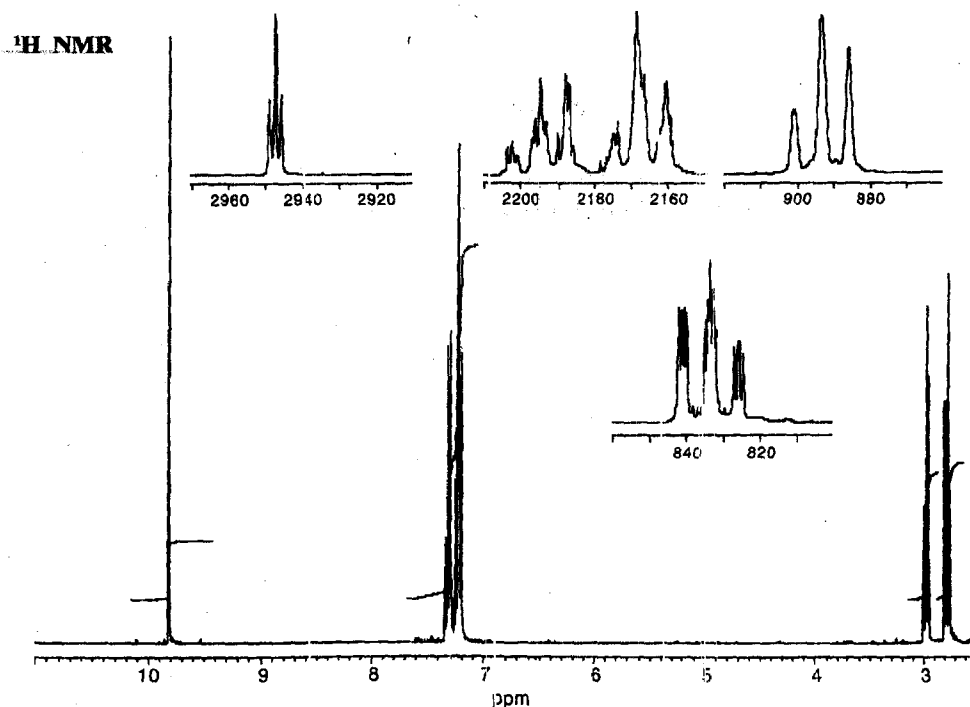
(20 markah)

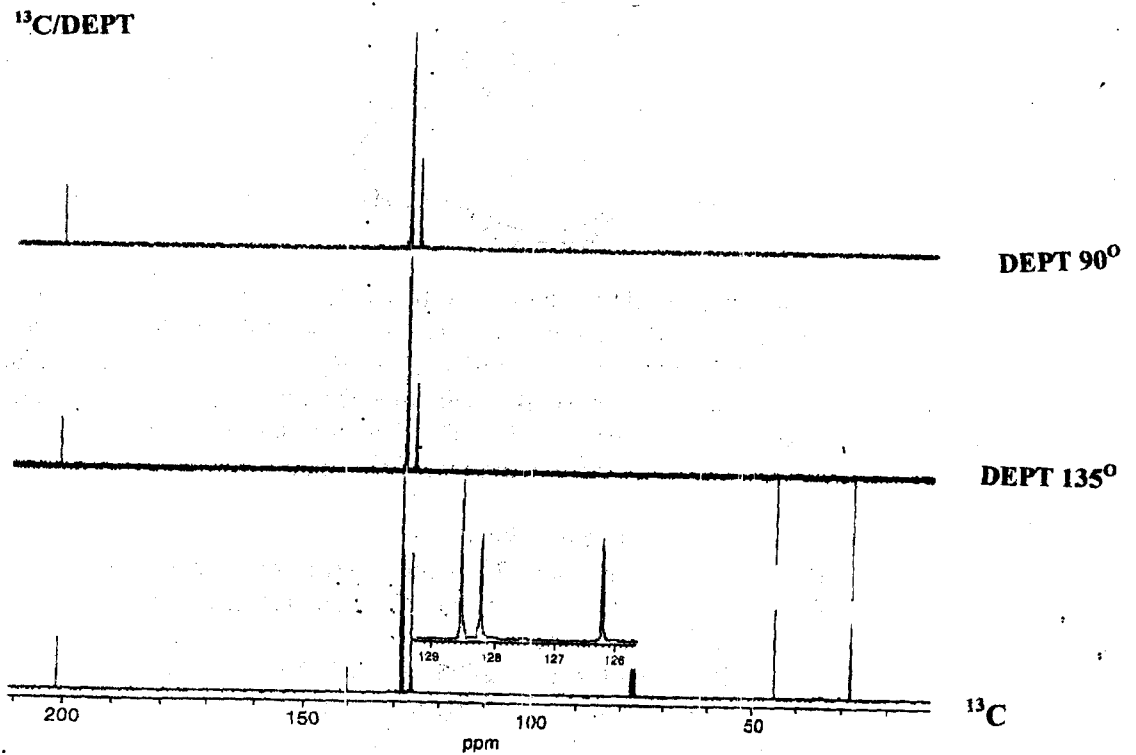
4. (a) Terbitkan fungsi keasidan  $H_0$ . Suatu asid HA (0.001 M) dengan  $pK_a = -2.00$  dilarutkan dalam  $H_2SO_4/H_2O$  dengan  $H_0 = -2.80$ . Hitung kepekatan  $A^-$  yang terbentuk.

(10 markah)

- (b) Spektrum-spektrum  $^1H$  dan  $^{13}C/DEPT$  NMR bagi sebatian **X** ( $C_9H_{10}O$ ) ditunjukkan di bawah. Spektrum inframerahnya menunjukkan jalur-jalur pada  $3020-3100\text{ cm}^{-1}$ ,  $2820\text{ cm}^{-1}$ ,  $2725\text{ cm}^{-1}$  dan  $2853-2960\text{ cm}^{-1}$ . Berikan struktur **X** dan jelaskan jawapan anda berpandukan maklumat yang telah diberikan.

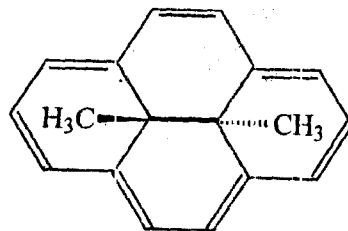
(10 markah)



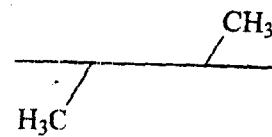


5. (a) (i) Apakah yang dimaksudkan dengan anjakan kimia? Berikan dan jelaskan dengan ringkas dua faktor yang boleh mempengaruhi anjakan kimia.

- (ii) Jelaskan mengapa kedua-dua kumpulan metil dalam struktur di bawah menunjukkan anjakan kimia  $\delta$  - 4.25?



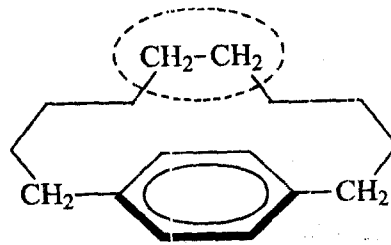
pandangan atas



pandangan sisi

- (iii) Jelaskan mengapa hidrogen-hidrogen CH<sub>2</sub> yang dibulatkan berada pada anjakan kimia  $\delta$  0.8, sementara kumpulan CH<sub>2</sub> benzil mempunyai anjakan kimia  $\delta$  2.6?

(12 markah)

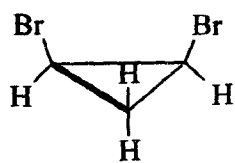


- (b) Sebatian A ( $C_3H_8O$ ) bertindak balas dengan piridinium klorokromat (PCC) membentuk sebatian B ( $C_3H_6O$ ). Apabila B diolah dengan ion hidroksida dan air, sebatian C ( $C_6H_{12}O_2$ ) terbentuk. Kemudian C dipanaskan dengan sedikit asid menghasilkan sebatian D ( $C_6H_{10}O$ ). Tentukan struktur A, B, C dan D dan jelaskan jawapan anda berpandukan data infra merah yang diberikan di bawah.

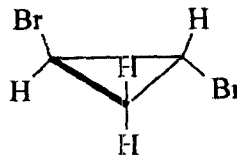
A	3300-3100 $cm^{-1}$ (kuat, lebar)
B	1724 $cm^{-1}$ (kuat); 2825 $cm^{-1}$ , 2721 $cm^{-1}$ (sederhana)
C	3300-3100 (kuat, lebar); 1724 $cm^{-1}$ (kuat); 2825 $cm^{-1}$ , 2720 $cm^{-1}$ (sederhana)
D	3049 $cm^{-1}$ (kuat); 2825 $cm^{-1}$ , 2720 $cm^{-1}$ (sederhana); 1724 $cm^{-1}$ (kuat); 1642 $cm^{-1}$ (sederhana).

(8 markah)

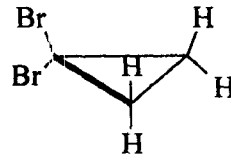
6. (a) (i) Berikan jenis dan lakarkan di bahagian mana simetri elemen bagi setiap terbitan siklopropana I, II dan III di bawah.
- (ii) Tunjukkan proton-proton yang ekuivalen dan
- (iii) Lakarkan spektrum  $^1H$  NMR bagi setiap struktur tersebut.



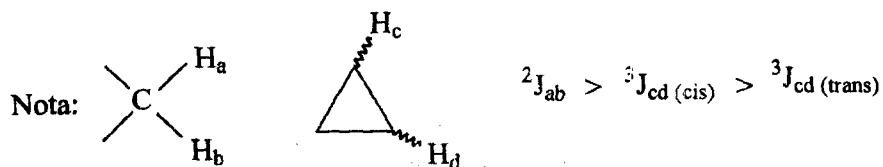
I



II



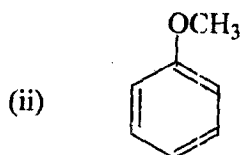
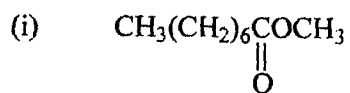
III



(12 markah)

...6/-

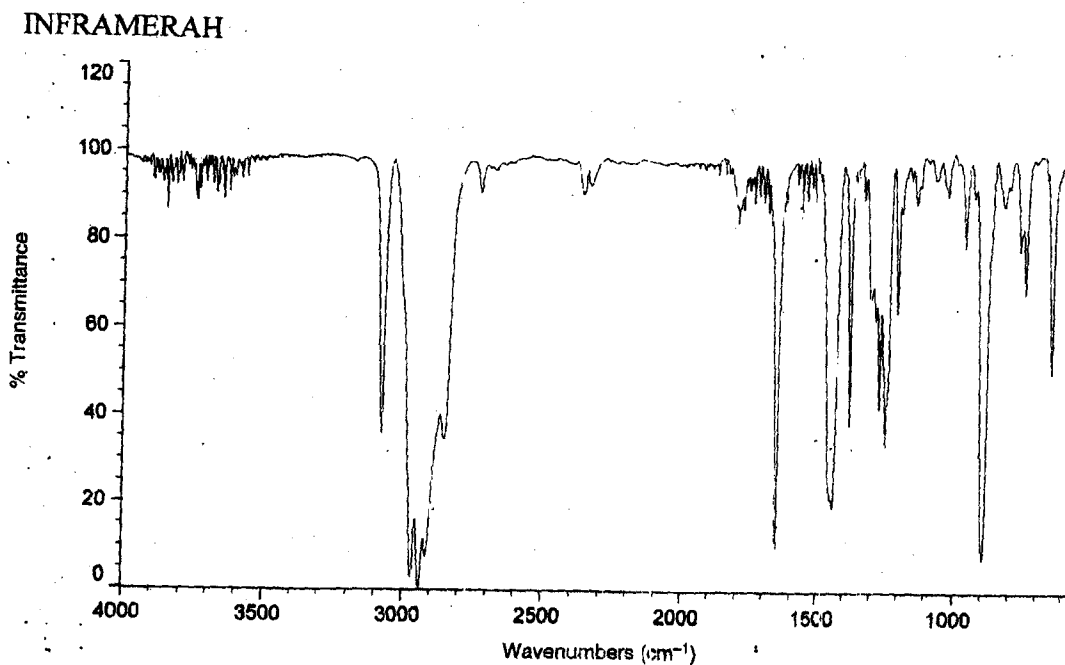
(b) Ramalkan corak fragmentasi spektrometri jisim bagi sebatian-sebatian berikut.



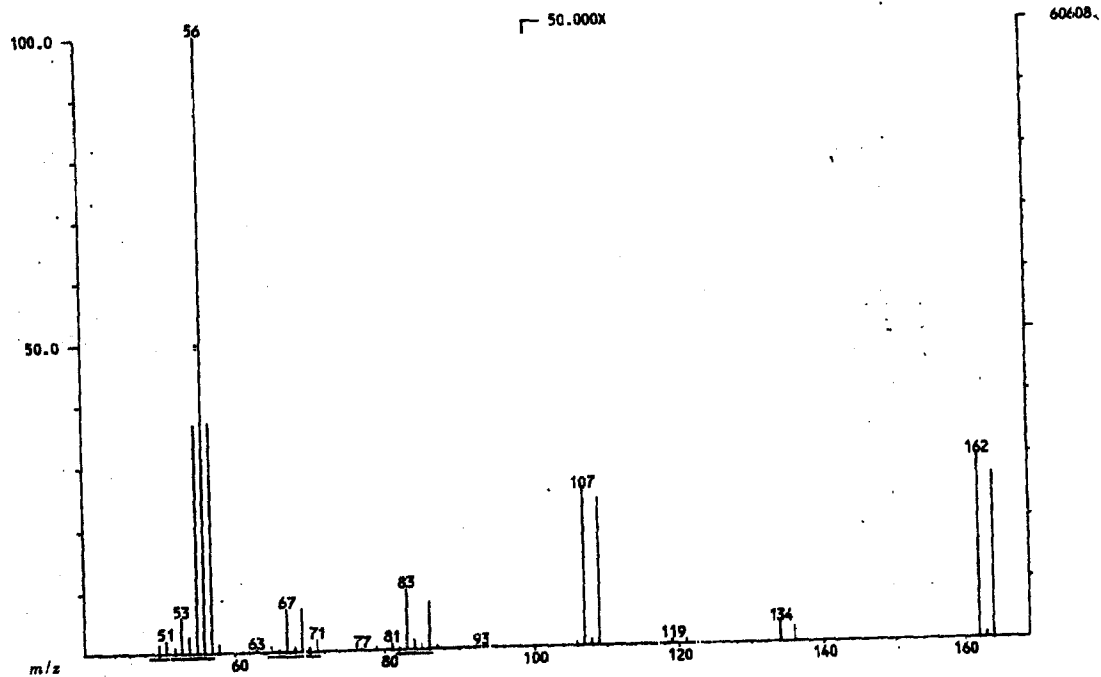
(8 markah)

7. Spektrum-spektrum inframerah, jisim,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}/\text{DEPT}$ , COSY dan HETCOR NMR bagi sebatian Y diberikan di bawah. Tentukan struktur sebatian Y. Jelaskan jawapan anda.

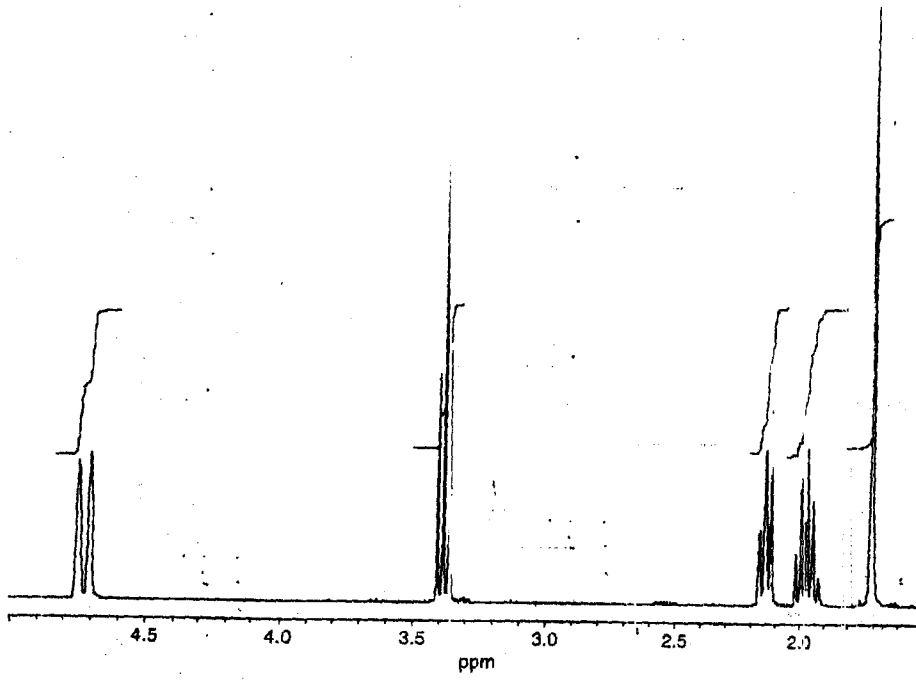
(20 markah)



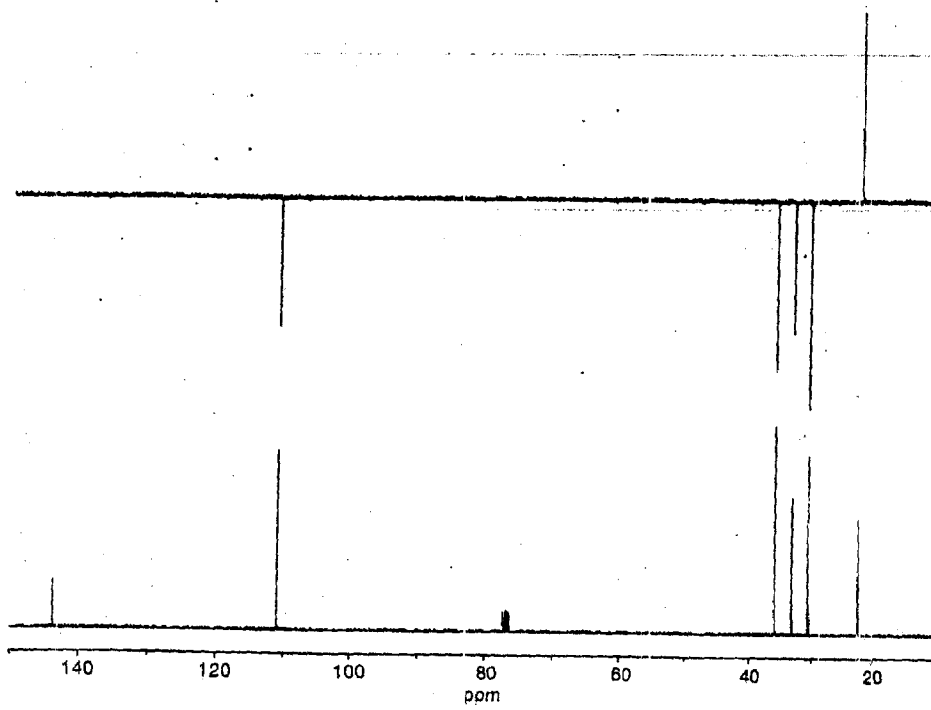
SPEKTRUM JISIM



<sup>1</sup>H NMR

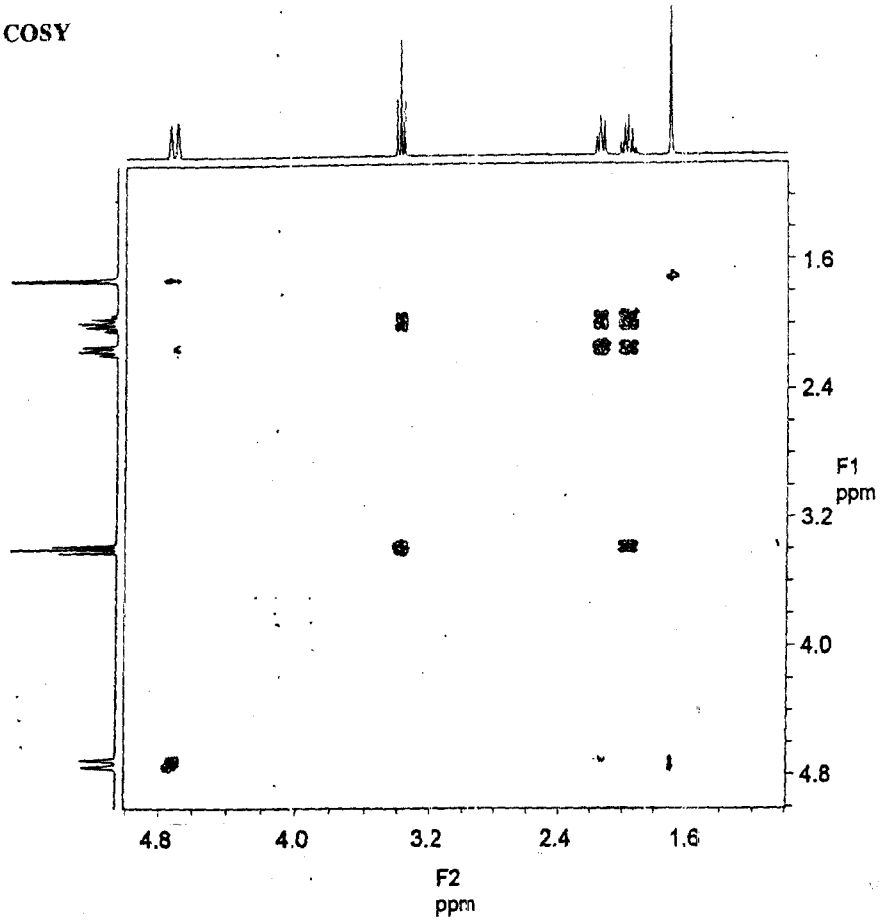


<sup>13</sup>C/DEPT

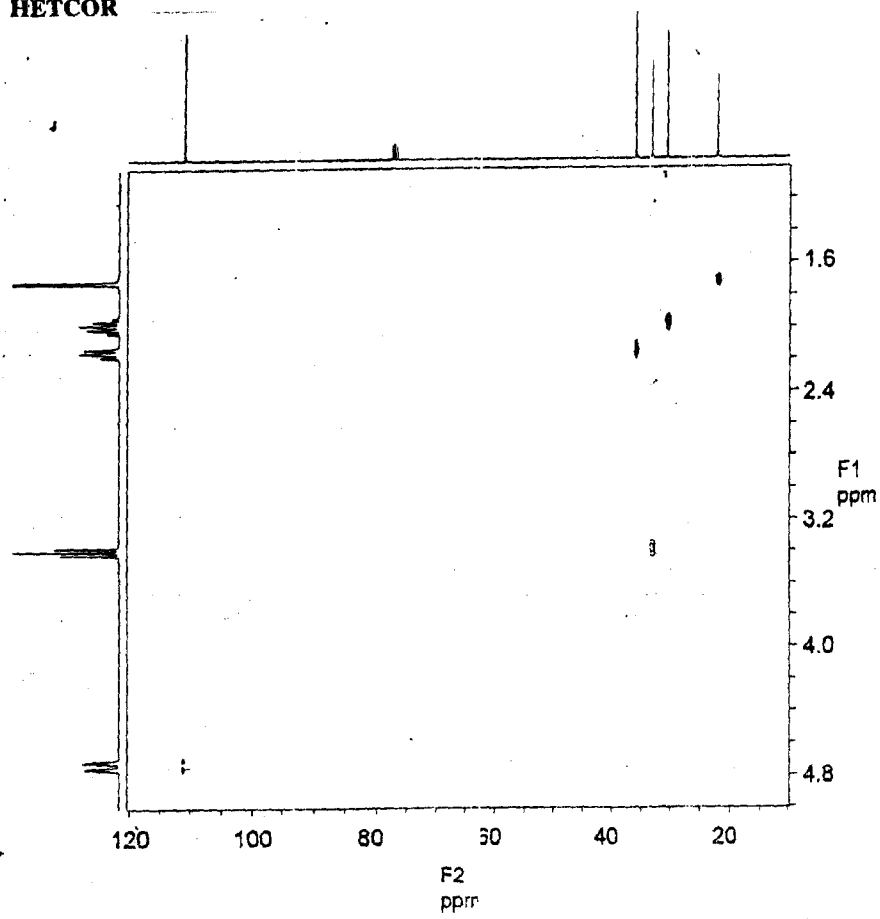




COSY



HETCOR



## Lampiran: Jadual-Jadual Spektroskopi

<sup>1</sup> H NMR	
	$\delta$ (ppm)
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	2.0-3.0
Ar-H	6.0-8.5
Ar-C-H	2.2-3.0
C=C-CH <sub>3</sub>	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	8.0-10.0
R-OH	1.0-5.5
Ar-OH	4.0-12.0
C=C-OH	15-17
RCOOH	10.5-12.0
RNH <sub>2</sub>	1.0-5.0

Penyerapan Inframerah	
	cm <sup>-1</sup>
=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 <sub>2</sub>	1515-1560
	1345-1385

<sup>13</sup> C NMR	
	$\delta$ (ppm)
C-I	0-40
C-Br	25-65
C-Cl	35-80
-CH <sub>3</sub>	8-30
-CH <sub>2</sub> -	15-55
-CH-	20-60
≡C	65-85
C-O	100-150
C-O	40-80
C=O	170-210
C(Ar)	110-160
C-N	30-65
C=N	110-125

Perkiraan $\lambda_{max}$ 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 eksosiklik	+ 5
penukar ganti berikut:	
-OAc	+ 0
-OR	+ 6
-SR	+ 30
-Cl, -Br	+ 5
-NR <sub>2</sub>	+ 50

Berat Atom Terat	
H	= 1.00794
C	= 12.01115
N	= 14.0067
O	= 15.9994
F	= 18.9984
Cl	= 35.4527
Br	= 79.904
I	= 126.9045
Si	= 28.0855
P	= 30.9738
S	= 32.066

Perkiraan $\lambda_{max}$ bagi enon (karbonil taktepu)	
	nm
Nilai-nilai asas bagi:	
keton $\alpha,\beta$ -taktepu asidik	215
keton $\alpha,\beta$ -taktepu gelang enam	215
keton $\alpha,\beta$ -taktepu gelang lima	202
aldehid $\alpha,\beta$ -taktepu	210
asid karbo-silik $\alpha,\beta$ -taktepu	195
ester $\alpha,\beta$ -taktepu	195
Tambahan bagi:	
C=C tambahan berkonjugat	+ 30
diena konjugat homoanular	+ 39
C=C eksosiklik	+ 5
alkil atau baki gelang pada kedudukan:	
$\alpha$	+ 10
$\beta$	+ 12
$\gamma$ dan seterusnya	+ 18
Penukar ganti berikut:	
-OH pada kedudukan:	
$\alpha$	+ 35
$\beta$	+ 30
$\delta$	+ 50
-OAc pada kedudukan: $\alpha, \beta, \delta$	+ 6
-OR pada kedudukan:	
$\alpha$	+ 35
$\beta$	+ 30
$\gamma$	+ 17
$\delta$	+ 31
-Cl pada kedudukan:	
$\alpha$	+ 15
$\beta$	+ 12
-Br pada kedudukan:	
$\alpha$	+ 25
$\beta$	+ 30
-NR <sub>2</sub> pada kedudukan $\delta$	+ 95