

---

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Kursus Semasa Cuti Panjang  
Sidang Akademik 2002/2003

April 2003

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

Masa: 3 jam

---

Sila pastikan bahawa kertas peperiksaan ini mengandungi TUJUH 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.

1. Jelaskan setiap yang di bawah dengan memberikan contoh yang sesuai

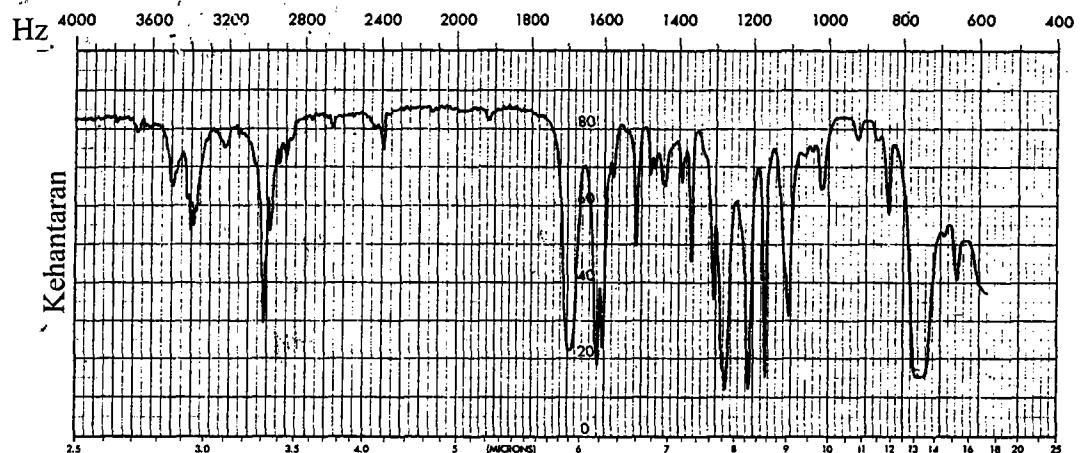
- (i) Pemerisaian dan nyahpemerisaian
- (ii) Anisotropi diamagnetik
- (iii) Anjakan kimia
- (iv) Integrasi
- (v) Malar pengkupelan

(20 markah)

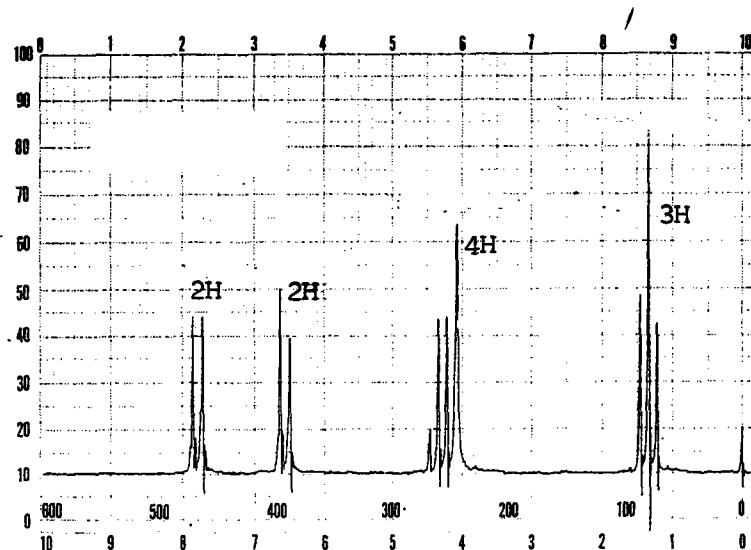
-2-

2. (a) Spektrum inframerah dan  $^1\text{H}$  NMR bagi sebatian X yang mempunyai formula molekul  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$  diberikan di bawah. Tentukan struktur X dan jelaskan jawapan anda.

(10 markah)



Spektrum Inframerah

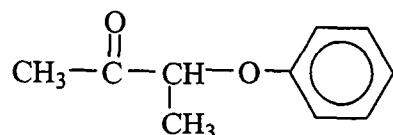


Spektrum  $^1\text{H}$  NMR

.../3-

-3-

(b) Untuk sebatian berikut:

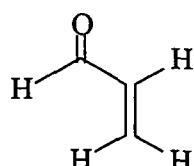


- (i) Lakarkan spektrum  $^1\text{H}$  NMR  
(ii) Ramalkan corak fragmentasi spektrum jisim.

(10 markah)

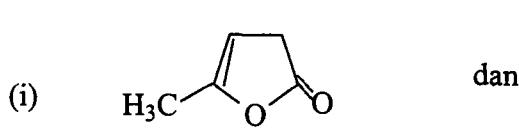
3. Bagi sebatian di bawah, lakarkan spektrum

- (i)  $^1\text{H}$  NMR  
(ii)  $^{13}\text{C}$  NMR  
(iii) COSY  
(iv) HETCOR

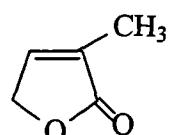


(20 markah)

4. (a) Terangkan bagaimana spektroskopi inframerah boleh digunakan untuk membezakan antara struktur dalam pasangan yang berikut:

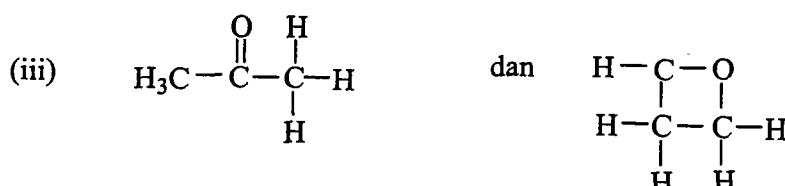
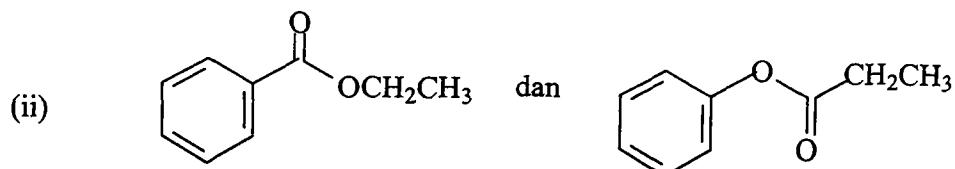


dan



.../4-

-4-

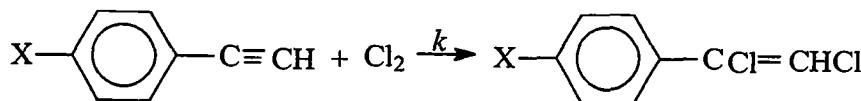


(10 markah)

- (b) Apakah pasangan ion? Berikan dua contoh yang melibatkan pasangan ion.

(10 markah)

5. Pemalar kadar  $k$  bagi pengklorinan arilasetilena disenaraikan dalam jadual berikut:

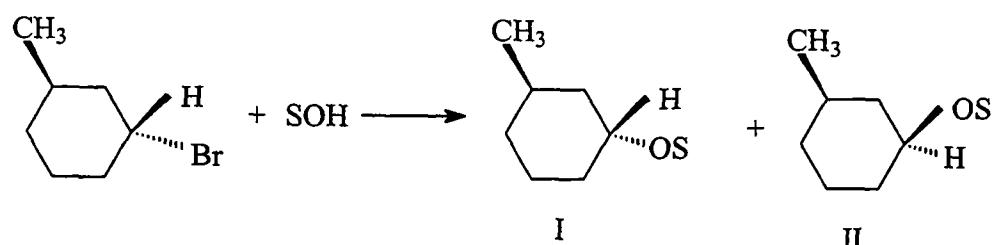


X	OMe	Me	F	H	Cl	Br	NO <sub>2</sub>
$k$	19,500	190	-	10.6	4.15	2.81	0.00325
$\sigma$	-0.12	-0.14	0.15	0	0.34	0.26	0.81
$\sigma^+$	-0.78	-0.30	-0.07	0	0.11	0.15	-

- (a) Lukiskan plot Hammett dengan nilai-nilai (i)  $\sigma$  dan (ii)  $\sigma^+$ .  
(8 markah)
- (b) Plot Hammett yang manakah sesuai untuk tindak balas pengklorinan tersebut? Apakah nilai  $\rho$  bagi plot itu?  
(4 markah)
- (c) Lukiskan keadaan peralihan untuk tindak balas tersebut.  
(4 markah)
- (d) Hitungkan nilai  $k$  bagi  $X = F$ .  
(4 markah)

6. Terangkan pemerhatian-pemerhatian di bawah:

(a) Bagi tindak balas yang berikut



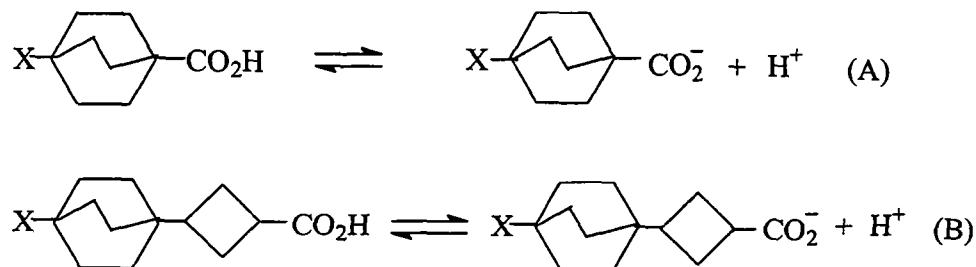
peratusan hasil I sama dengan peratusan hasil II bagi SOH =  $H_2O$  tetapi berbeza bagi SOH =  $CH_3CO_2H$ .

(7 markah)

(b) Nilai  $\sigma_p^o$  dan  $\sigma_p^-$  berbeza bagi penukarganti CN tetapi nilai  $\sigma_p^o$  sama dengan nilai  $\sigma_p^-$  bagi penukarganti OMe.

(7 markah)

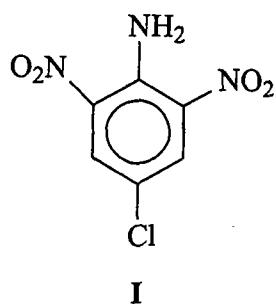
(c) Nilai  $\rho$  plot Hammett bagi keseimbangan (A) lebih besar daripada nilai  $\rho$  plot Hammett bagi keseimbangan (B).



(6 markah)

-6-

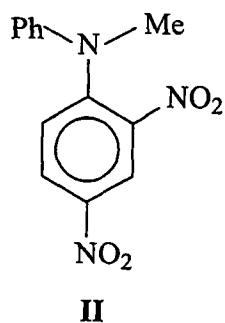
7. (a) Sebatian I mempunyai nilai  $pK_a = -6.15$ .



Hitung peratusan sebatian I terproton apabila sebatian I dilarutkan dalam suatu campuran asid sulfurik dan air yang mempunyai nilai  $H_o = -5.5$ . Lukiskan struktur sebatian I terproton.

(8 markah)

- (b) Bincangkan bagaimana nilai  $pK_a$  bagi sebatian II boleh ditentukan.



(12 markah)

-oooOooo-

.../7-

Jadual Spektroskopi

<u><sup>1</sup>H NMR</u>	$\delta$ (ppm)	<u>Penyerapan Inframerah</u>	<u><sup>13</sup>C NMR</u>	$\delta$ (ppm)	
RCH <sub>3</sub>	0.9	= C - H	3020 - 3080	C - I	0 - 40
R <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1.3	= C - H	675-1000	C - Br	25 - 65
R <sub>3</sub> CH	1.5	C = C	1640-1680	C-Cl	35 - 80
C=C-H	4.6-5.9	$\equiv$ C - H	3300	- CH <sub>3</sub>	8 - 30
C $\equiv$ C-H	2.0-3.0	$\equiv$ C - H	600-700	- CH <sub>2</sub> -	15 - 55
Ar-H	6.0-8.5	C $\equiv$ C	2100-2260	- CH -	20 - 60
Ar - C - H	2.2 - 3.0	Ar - H	3000-3100	$\equiv$ C	65 - 85
C=C-CH <sub>3</sub>	1.7	Ar - H	675-870	= C	100 - 150
H - C - F	4.0-4.5	C = C	1500-1600	C - O	40 - 80
H-C-Cl	3.0 - 4.0	O - H	3610 - 3640	C = O	170 - 210
H - C - Br	2.5-4.0	O - H	3200 - 3600(lebar)	C (Ar)	110 - 160
H - C - I	2.0-4.0	C - O	1080-1300	C - N	30 - 65
H-C-OH	3.4 - 4.0	C = O	1690 - 1760 (s)	C = N	110 - 125
H - C - OR	3.3-4.0	O - H (asid)	2500 - 3000 (lebar)	<b>Berat Atom Tepat</b>	
RCOO - C - H	3.7-4.1	C - O	1080-1300	H = 1.0	
H - C - COOR	2.0 - 2.2	C = O	1690-1760	C = 12.0	
H - C - COOH	2.0 - 2.6	N - H	3300 - 3600	N = 14.0	
H-C-C=O	2.0-2.7	C - N	1180-1360	O = 16.0	
R - CHO	9.0-10.0	- NO <sub>2</sub>	1515-1560	F = 19.0	
R-OH	1.0-5.5		1345-1385	Cl = 35.45	
Ar-OH	4.0-12.0			Br = 79.9	
C=C-OH	15-17			I = 126.9	
RCOOH	10.5 - 12.0			Si = 28.0	
RNH <sub>2</sub>	1.0 - 5.0			P = 31.0	
				S = 32.0	