

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Kursus Semasa Cuti Panjang  
Sidang Akademik 1998/99

April 1999

JIK 319/415 - Spektroskopi Kimia Organik

Masa: [3 jam]

---

ARAHAN KEPADA CALON

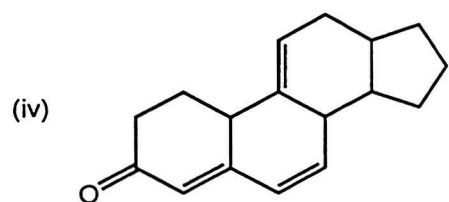
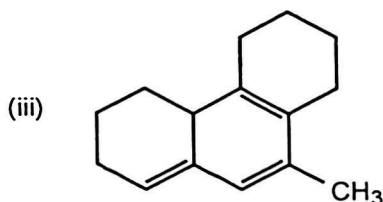
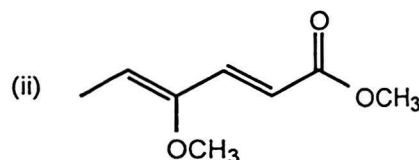
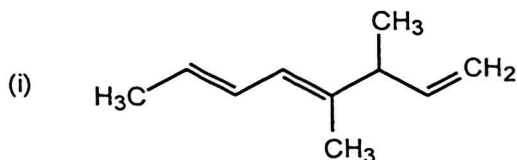
- Sila pastikan bahawa kertas peperiksaan ini mengandungi ENAM muka surat yang bercetak sebelum anda memulakan peperiksaan ini.
  - Jawab mana-mana LIMA soalan. Setiap soalan bernilai 20 markah dan markah subsoalan diperlihatkan di penghujung subsoalan itu.
  - Setiap jawapan mesti dijawab di dalam buku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

1. (a) Jelaskan prinsip-prinsip asas spektroskopi ultra-lembayung (UV) dengan mengambil kira konsep-konsep berikut.

- (i) sistem konjugasi
- (ii) orbital molekul
- (iii) peralihan elektron  $\pi$  dan  $n$
- (iv)  $\lambda_{\max}$  dan  $\epsilon_{\max}$

(10 markah)

(b) Berdasarkan jadual yang diberikan di muka akhir kertas ini, tentukan  $\lambda_{\max}$  bagi struktur-struktur berikut:



(10 markah)

2. Spektrum-spektrum  $^1\text{H}$ -nmr bagi beberapa isomer sebatian dibromida (formula:  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$ ) diringkaskan di bawah. Tentukan struktur isomer-isomer ini.

Isomer A :  $\delta$  (ppm) , 1.0 (s, 6H); 3.4 (s, 4H)

Isomer B :  $\delta$  (ppm) , 1.3 (m, 2H); 1.85 (m, 4H); 3.35 (t, 4H).

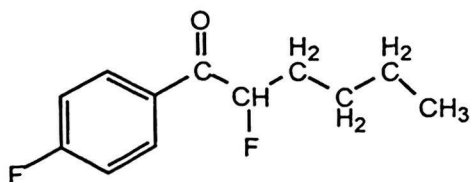
Isomer C :  $\delta$  (ppm) , 1.0 (t, 6H); 2.4 (kuartet, 4H)

Isomer D :  $\delta$  (ppm) , 1.0 (d, 6H); 1.75 (m, 1H); 3.95 (d, 2H); 4.7 (kuartet, 1H).

Isomer E :  $\delta$  (ppm) , 0.9 (d, 6H); 1.5 (m, 1H); 1.85 (t, 2H); 5.3 (t, 1H).

(20 markah)

3. (a) Spektrum jisim bagi sebatian A di bawah menunjukkan beberapa puncak utama yang mewakili ion-ion serpihan. Berikan nilai  $m/z$  dan struktur ion serpihan bagi lima puncak tertinggi. Nyatakan ion serpihan mana yang paling mungkin menerbitkan puncak asas.



**Sebatian A**

(10 markah)

3. (b) Terangkan mekanisme penyusunan semula McLafferty di dalam pembentukan ion serpihan di dalam spektrometri jisim. Gunakan contoh molekul sebenar di dalam penjelasan anda itu.

(10 markah)

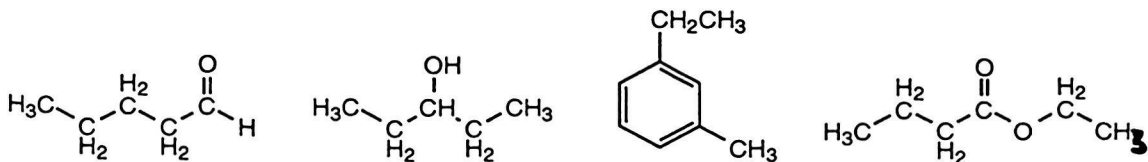
4. Terangkan istilah-istilah berikut dengan tepat. Gunakan contoh sesuai jika perlu.

- a) Pengkupelan spin-spin (spin-spin coupling)
- b) Proton yang setara secara magnet (magnetically equivalent protons)
- c) Kedaya serapan molar (molar absorptivity)
- d) Anjakan kimia medan bawah. (down field chemical shift)
- e) Nyah-pemerisaian (deshielding)
- f) Diena homoanular (homoannular diene)
- g) Kelimpahan isotop (isotopic abundance)
- h) ion elektron ganjil (odd-electron ion)
- i) Orbital molekul terisi tertinggi (highest occupied molecular orbital)
- j) Getaran pembengkokan luar satah (out-of-plane bending vibration)

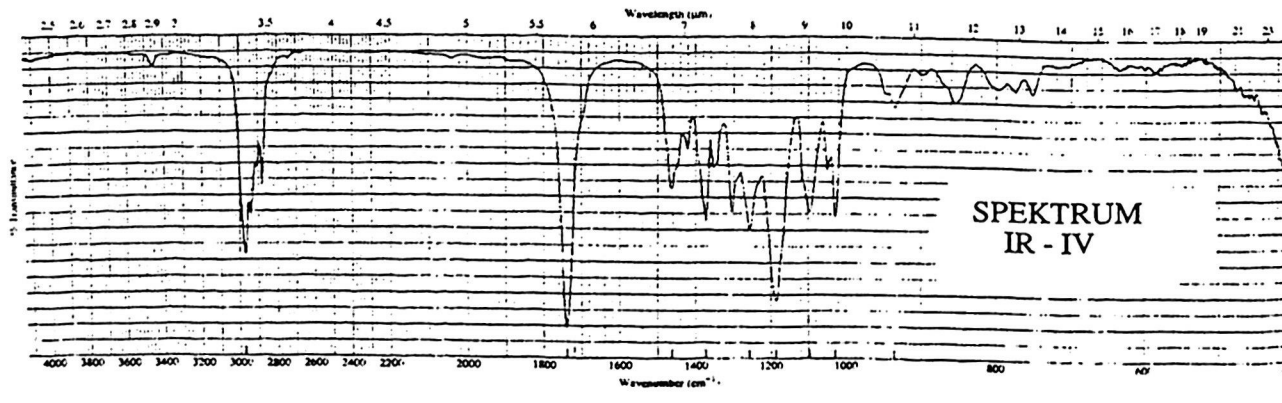
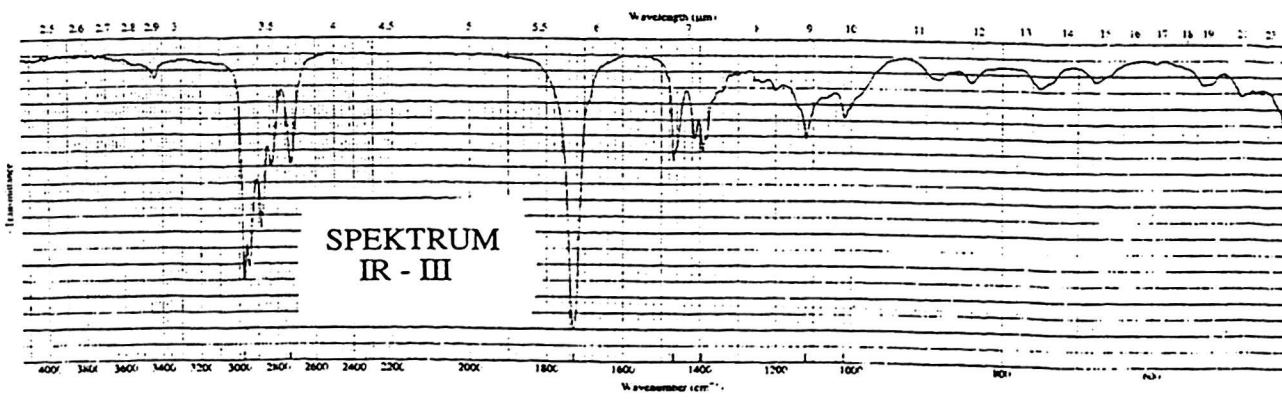
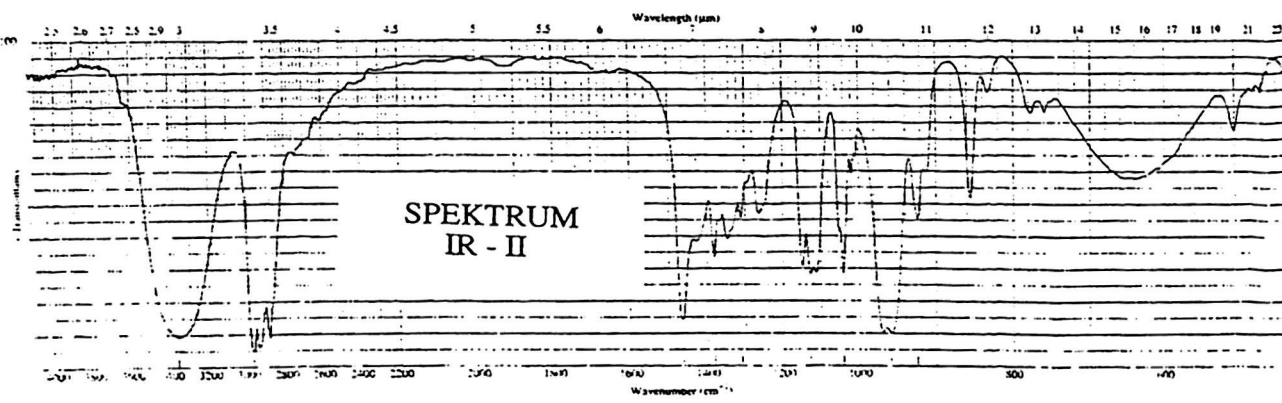
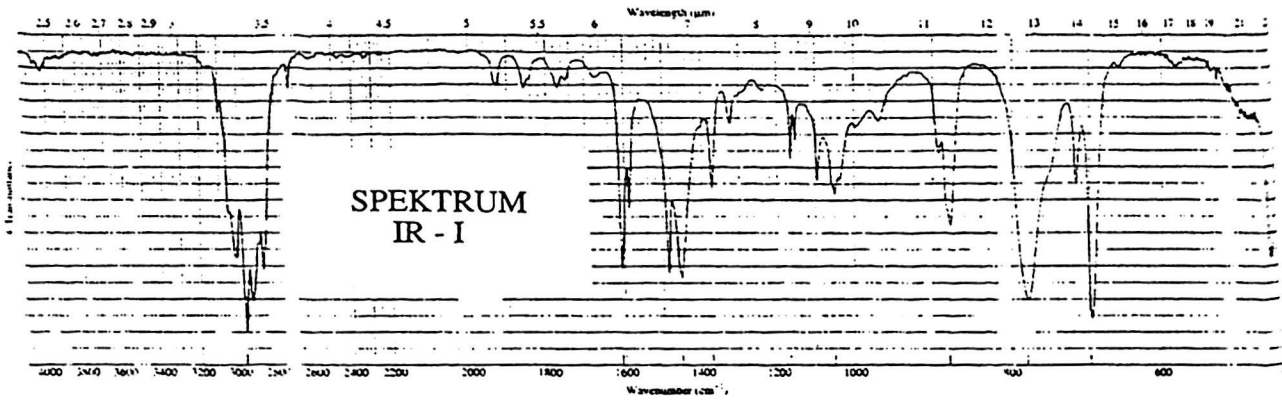
(20 markah)

5. Empat spektrum inframerah di bawah (IR I hingga IR-IV) adalah untuk empat sebatian organik berikut. Padankan struktur-struktur ini dengan spektrum IR masing-masing. Beri penjelasan lengkap terhadap pilihan anda itu.

(20 markah)



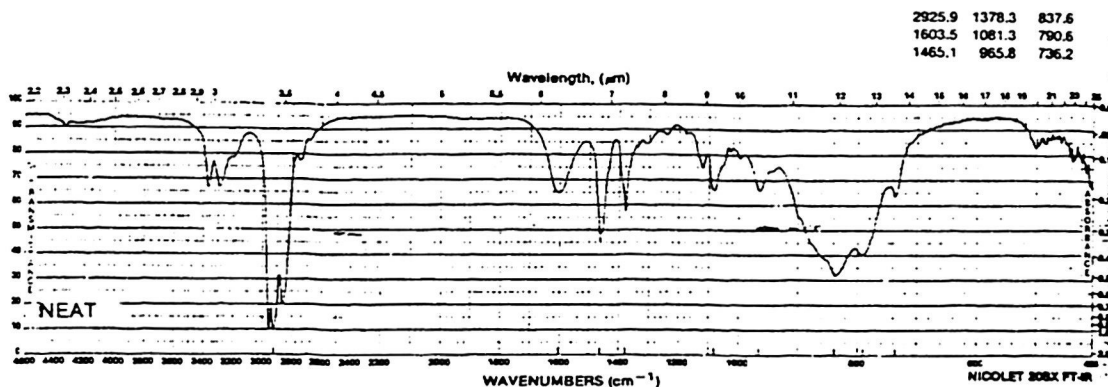
...4/-



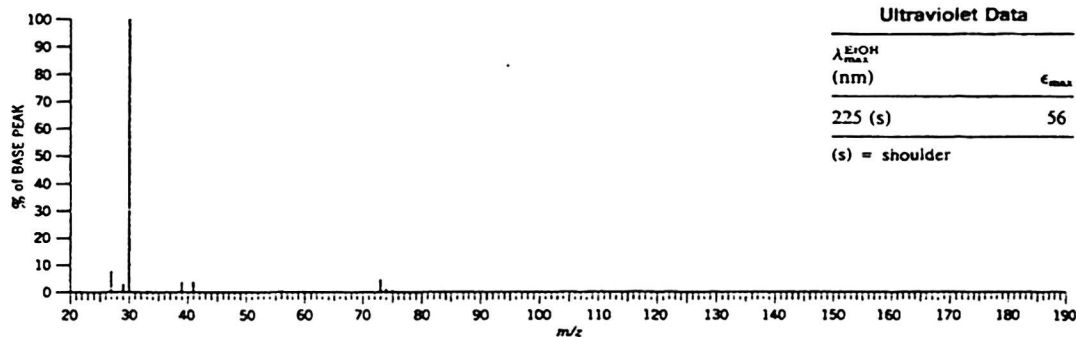
6. Tentukan struktur sebatian B ini berdasarkan set data spektrum di bawah. Anda perlu berikan penjelasan terhadap penentuan anda itu.

(20 markah)

INFRARED SPECTRUM



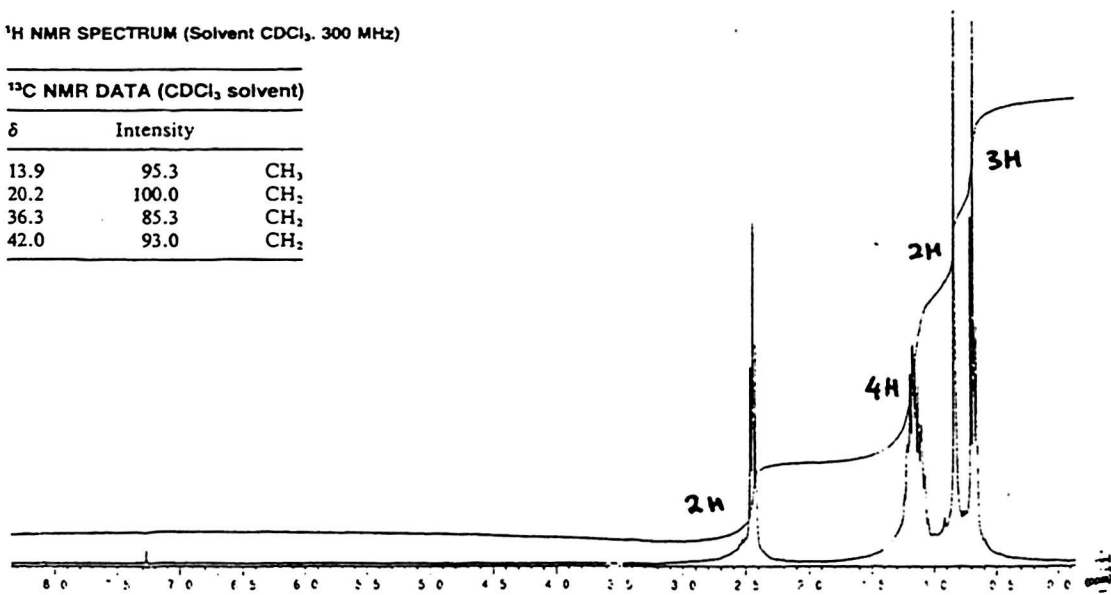
MASS SPECTRAL DATA (Relative Intensities)



$^1\text{H}$  NMR SPECTRUM (Solvent  $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)

$^{13}\text{C}$  NMR DATA ( $\text{CDCl}_3$  solvent)

$\delta$	Intensity	
13.9	95.3	$\text{CH}_3$
20.2	100.0	$\text{CH}_2$
36.3	85.3	$\text{CH}_2$
42.0	93.0	$\text{CH}_2$



Lampiran : Jadual-Jadual Spektroskopi.

<sup>1</sup> H NMR	
	δ (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	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 <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	1600 - 1800
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	
	δ (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	100 - 150
C-O	40 - 80
C=O	170 - 210
C(Ar)	110 - 160
C-N	30 - 65
C≡N	110 - 125

Perkiraan λ <sub>max</sub> 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 bald gelang	+ 5
C=C eksosiklik	+ 5
penukar ganti berturut:	
-OAc	+ 0
-OR	+ 6
-SR	+ 30
-Cl, -Br	+ 5
-NR <sub>2</sub>	+ 60

Berat Atom Teat	
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 <sub>max</sub> bagi enon (karbonil taktepu)	
	nm
Nilai-nilai asas bagi :	
keton α,β-taktepu asidik	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	+ 36
C=C eksosiklik	+ 5
alkil atau bald gelang pada kedudukan:	
α	+ 10
β	+ 12
γ dan seterusnya	+ 18
Penukar ganti berturut:	
-OH pada kedudukan:	
α	+ 35
β	+ 30
δ	+ 50
-OAc pada kedudukan: α, β, δ	+ 6
-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 <sub>2</sub> pada kedudukan	β + 95