
UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Kedua
Sidang Akademik 2002/2003

Februari/Mac 2003

KOE 321 – Spektroskopi Organik dan Kimia Organik Fizik

Masa: 3 jam

Sila pastikan bahawa kertas peperiksaan ini mengandungi LAPAN 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.

Lampiran: Jadual Tambahan Dilampirkan.

1. Nilai-nilai pKa bagi beberapa fenol $\text{XC}_6\text{H}_4\text{OH}$ dalam air pada 25°C diberikan dalam jadual di bawah:

X	H	<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -CH ₃	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -CHO	<i>p</i> -NO ₂	<i>p</i> -CF ₃
pKa	9.95	10.20	10.19	9.38	7.66	7.14	-
σ	0	-0.12	-0.14	0.34	0.47	0.81	0.53
σ^-					1.04	1.23	0.65
σ^+		-0.78	-0.3	0.11			

- (a) Lukiskan plot Hammett dengan nilai-nilai (i) σ , (ii) σ^- dan (iii) σ^+ .

(9 markah)

- (b) Plot Hammett yang manakah sesuai untuk pengionan fenol? Terangkan. Apakah nilai ρ bagi plot itu?

(4 markah)

.../2-

-2-

(c) Hitungkan nilai pKa bagi $X = p\text{-CF}_3$ (3 markah)

(d) Apakah kesan terhadap nilai ρ jika nilai-nilai pKa

(i) ditentukan pada suhu 50°C dan

(ii) ditentukan dalam pelarut metanol?

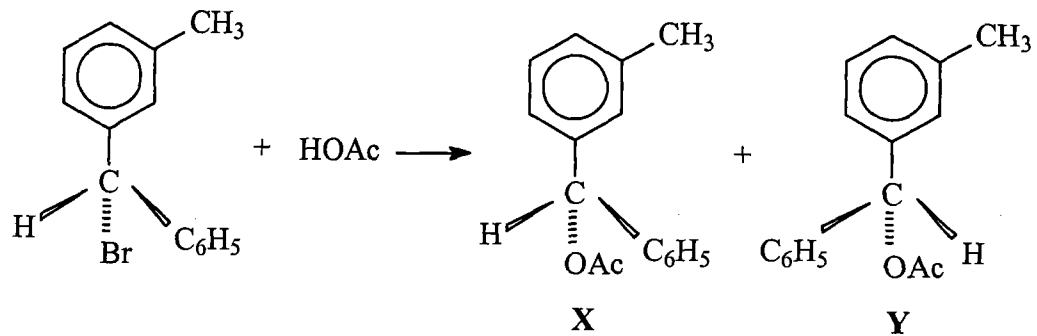
(4 markah)

2. Terangkan pemerhatian-pemerhatian berikut:

(a) Nilai H^- bagi larutan 1M NaOMe dalam DMSO tidak sama dengan nilai H^- bagi larutan 1M LiOMe dalam DMSO.

(b) Kekuatan keasidan suatu campuran $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (1:1) yang ditentukan dengan $\text{XC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ tidak sama dengan yang ditentukan dengan $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$ sebagai indikator.

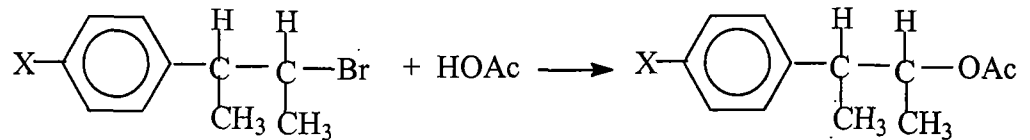
(c) Peratusan hasil X tidak sama dengan peratusan hasil Y bagi tindak balas asetolisis yang berikut



.../3-

-3-

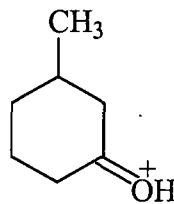
- (d) Plot Hammett bagi asetolisis yang berikut tidak linear.



(X = H, Me, OMe, Cl, NO₂)

(20 markah)

3. Berikan fungsi keasidan H₀. Bincangkan bagaimana nilai pK_a bagi A boleh ditentukan.



A

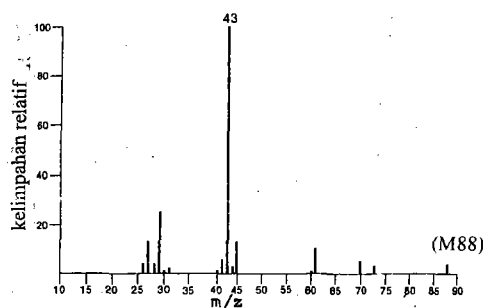
(20 markah)

4. (a) Apakah kesan induktif dan kesan medan? Berikan SATU contoh yang boleh membezakan dua kesan ini dan SATU contoh yang tidak boleh.

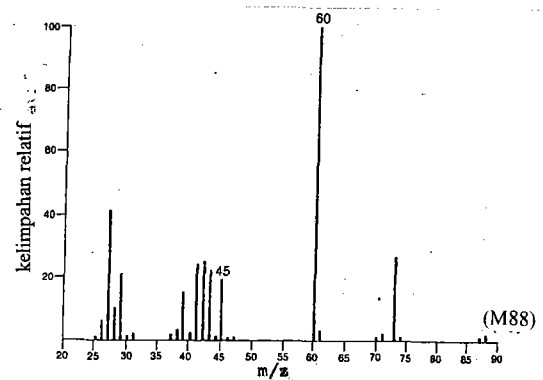
(10 markah)

- (b) A dan B merupakan isomer bagi sebatian yang berformula molekul C₄H₈O₂. Tentukan struktur A dan B. Jelaskan jawapan anda.

(10 markah)



A



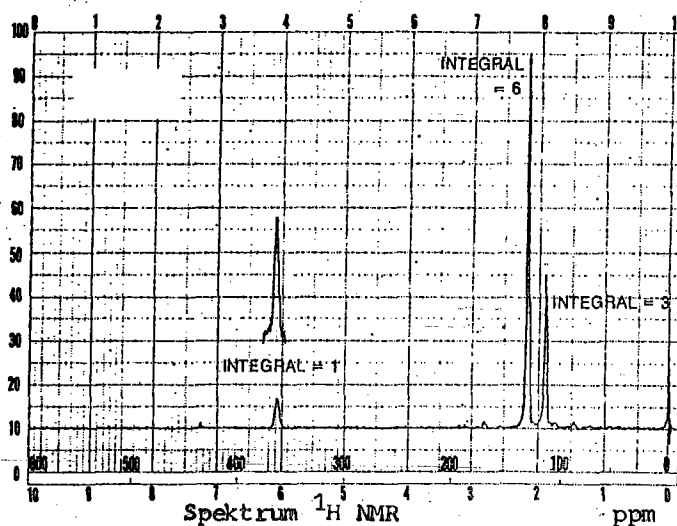
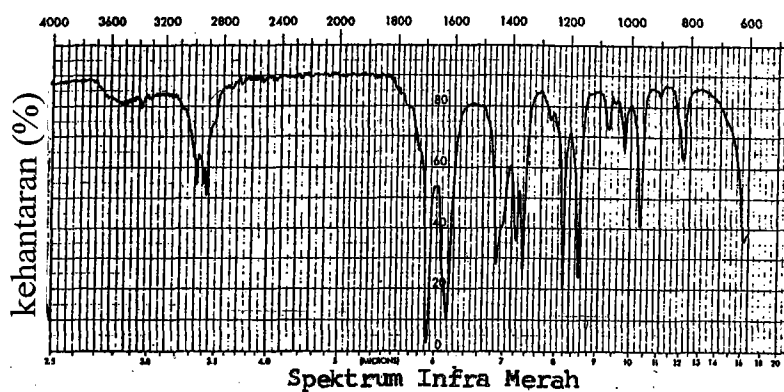
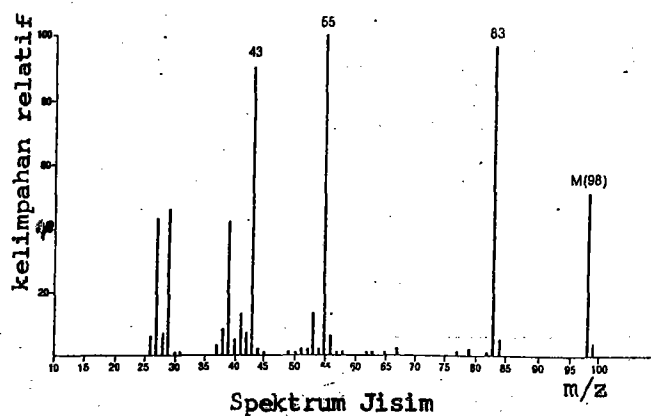
B

.../4-

-4-

5. (a) Spektrum UV bagi sebatian Y (formula molekul $C_6H_{10}O$) dalam 95% etanol mempunyai λ_{max} 237 nm dan 310 nm. Spektrum-spektrum jisim, IR dan 1H NMR bagi Y diberikan di bawah. Tentukan struktur sebatian Y. Jelaskan jawapan anda.

(15 markah)



.../5-

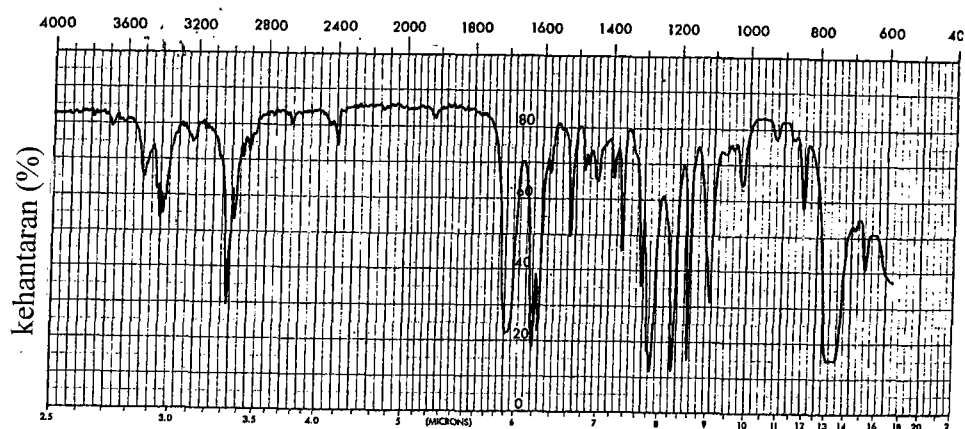
-5-

- (b) Asetonitril (CH_3CN) mempunyai resonans ^1H NMR pada $\delta 1.97$ sementara metil klorida (CH_3Cl) pada $\delta 3.05$. Walaupun keelektronegatifan bagi kumpulan CN lebih besar daripada atom Cl, H metil pada asetonitril lebih terperisai daripada metil klorida. Jelaskan.

(5 markah)

6. (a) Spektrum IR bagi 'Benzocaine' yang mempunyai formula molekul $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$ diberikan di bawah. Jalur pada 3030 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} dan 750 cm^{-1} adalah terciri bagi sebatian ini. Puncak-puncak pada spektrum ^1H NMR ialah $\delta 1.4$ (3H,t), $\delta 4.1$ (2H,s,lebar), $\delta 4.3$ (2H,kuartet), $\delta 6.6$ (2H,d), $\delta 7.8$ (2H,d). Apakah struktur 'Benzocaine'? Jelaskan jawapan anda.

(15 markah)

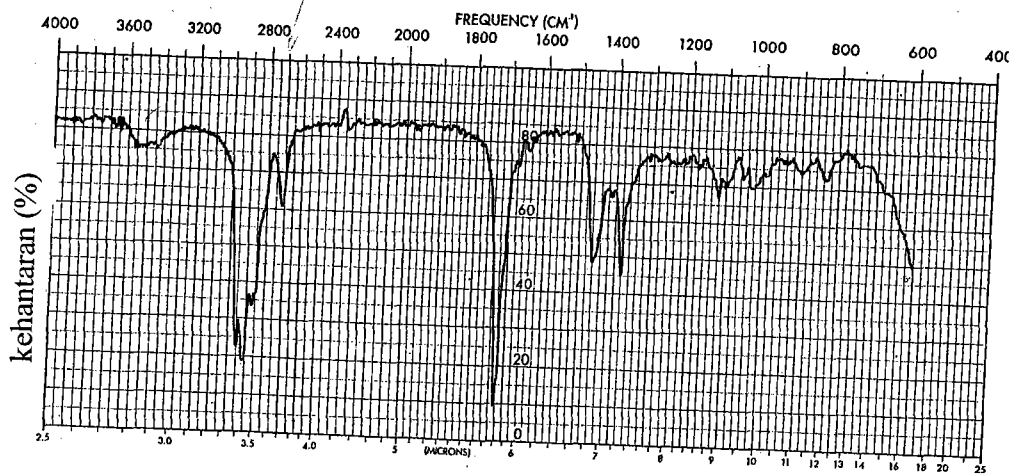
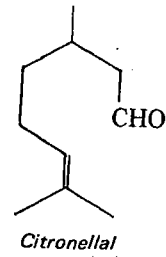
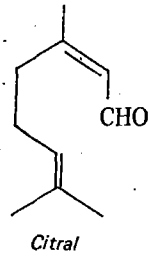


Benzocaine

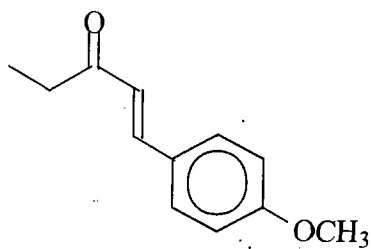
-6-

- (b) Di antara dua struktur berikut, yang manakah bersesuaian dengan spektrum IR yang diberikan di bawah? Jelaskan jawapan anda secara ringkas.

(5 markah)



7. Bagi sebatian di bawah, ramalkan dan lakarkan spektrum



- (i) ¹H NMR
- (ii) ¹³C NMR
- (iii) DEPT 135 °
- (iv) HETCOR.

(20 markah)

-oooOooo-

.../8-

Lampiran: Jadual-Jadual Spektroskopi

$^1\text{H NMR}$	
	δ (ppm)
RCH_3	0.9
R_2CH_2	1.3
R_3CH	1.5
$\text{C}=\text{C}-\text{H}$	4.6 - 5.9
$\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2.0 - 3.0
Ar-H	6.0 - 8.5
Ar-C-H	2.2 - 3.0
$\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$	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
$\text{RCOO}-\text{C}-\text{H}$	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_2	1.0 - 5.0

Penyerapan Inframerah	
	cm^{-1}
$=\text{C}-\text{H}$	3020 - 3080 (m)
$\text{C}=\text{H}$	675 - 1000
$\text{C}=\text{C}$	1640 - 1680
$\equiv\text{C}-\text{H}$	3300
$\text{C}=\text{H}$	600 - 700
$\text{C}\equiv\text{C}$	2100 - 2260
Ar-H	3000 - 3100
Ar-H	675 - 870
$\text{C}=\text{C}$	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
$-\text{NO}_2$	1515 - 1560
	1345 - 1385

$^{13}\text{C NMR}$	
	δ (ppm)
C-I	0 - 40
C-Br	25 - 65
C-Cl	35 - 80
$-\text{CH}_3$	8 - 30
$-\text{CH}_2-$	15 - 55
$-\text{CH}-$	20 - 60
$=\text{C}$	65 - 85
$\equiv\text{C}$	100 - 150
C-O	40 - 80
C=O	170 - 210
C (Ar)	110 - 160
C-N	30 - 65
C=N	110 - 125

Perkiraan λ_{max} bagi diena konjugat	
	nm
Nilai asas bagi diena homoanular	253
Nilai asas bagi diena heteroanular atau diena rantai terpuka	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 ₂	+ 60

Berat Atom Tezat	
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_{max} bagi enon (karbonil taktepu)	
Nilai-nilai asas bagi :	nm
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	+ 39
C=C eksosiklik	+ 5
alkil atau baki gelang pada kedudukan:	
α	+ 10
β	+ 12
γ dan seterusnya	+ 18
Penukar ganti berikut:	
-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 ₂ pada kedudukan δ	+ 95