

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Pertama
Sidang 2001/2002

September 2001

KOT 222 - Kimia Organik II

Masa : 3 jam

Jawab sebarang LIMA soalan.

Hanya LIMA jawapan pertama sahaja yang akan diperiksa.

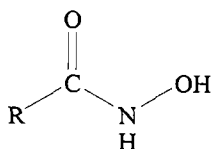
Jawab tiap-tiap soalan pada muka surat yang baru.

Kertas ini mengandungi TUJUH soalan semuanya (9 muka surat)

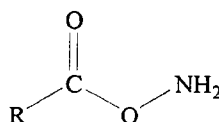
Lampiran : Jadual-jadual spektroskopik disertakan di muka surat terakhir.

1. (a) Terangkan mengapa

- (i) etil etanoat (JMR 88) mempunyai takat didih dan keterlarutan dalam air lebih rendah jika dibandingkan dengan asid butanoik (JMR 88).
- (ii) ester apabila bertindak balas dengan hidroksilamina memberikan asid hidrosamik (I) bukan O-asil hidroksilamina (II).



(I) asid hidrosamik



(II) O-asil hidroksilamina

(10 markah)

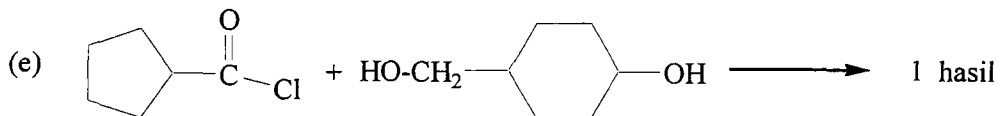
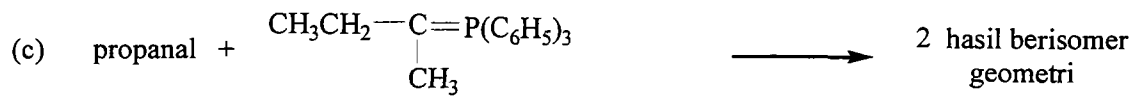
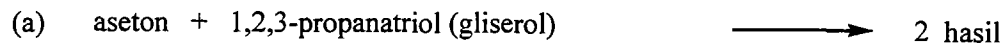
(b) Terangkan dan berikan hasil yang diperolehi apabila 2,2-dimetil-3-pentanon ditindak balaskan dengan bromin

- (i) dalam keadaan berasid, dan
- (ii) dalam keadaan berbes.

(10 markah)

.../2

2. Berikan struktur bagi hasil tindak balas berikut:

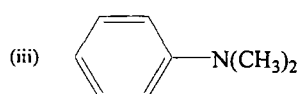
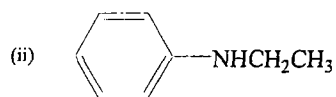
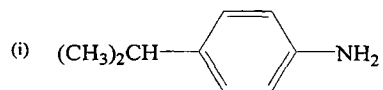


(20 markah)

3. (a) Tunjukkan dua contoh nyata tindak balas yang mempamirkan jumlah atom C berkurangan pada hasil jika dibandingkan dengan bahan permulaan.

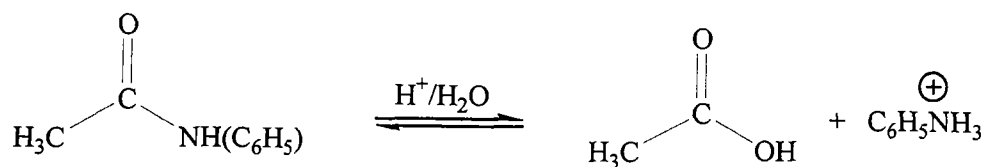
(4 markah)

(b) Ramalkan hasil yang diperolehi terhadap tindak balas asid nitrus dengan: amina aromatik berikut:



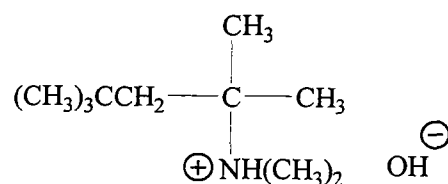
(6 markah)

3. (c) Tunjukkan mekanisme bagi hidrolisis berasid asetnilida seperti berikut:



(10 markah)

4. (a) Berikan dua hasil jika sebatian ammonium berikut dipanaskan

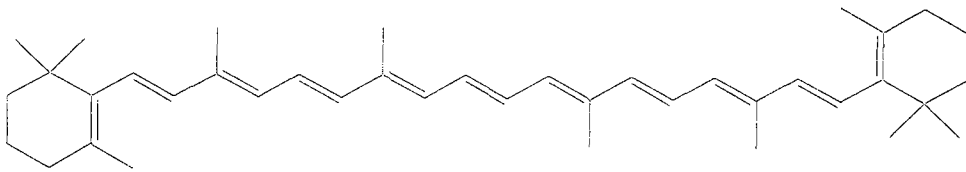
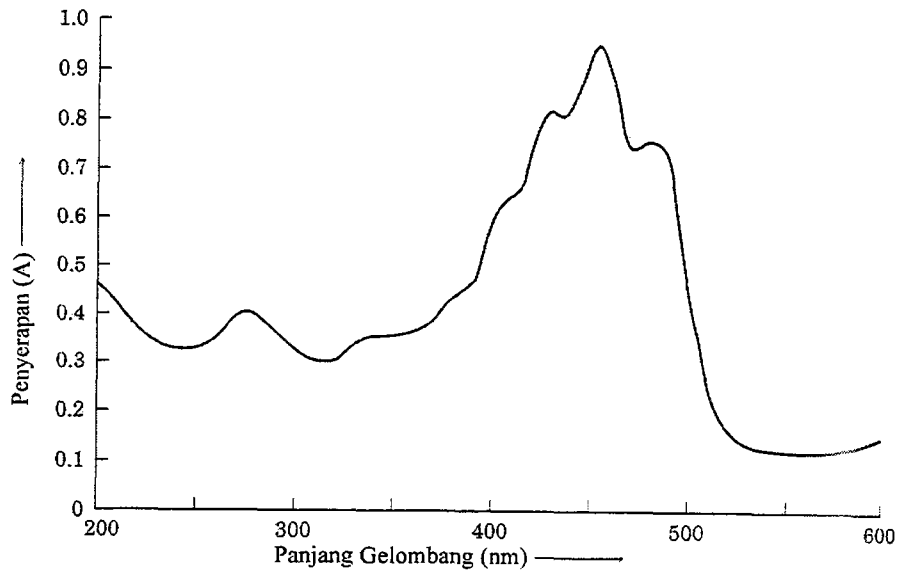


Kenalpasti hasil utamanya dan jelaskan pilihan anda.

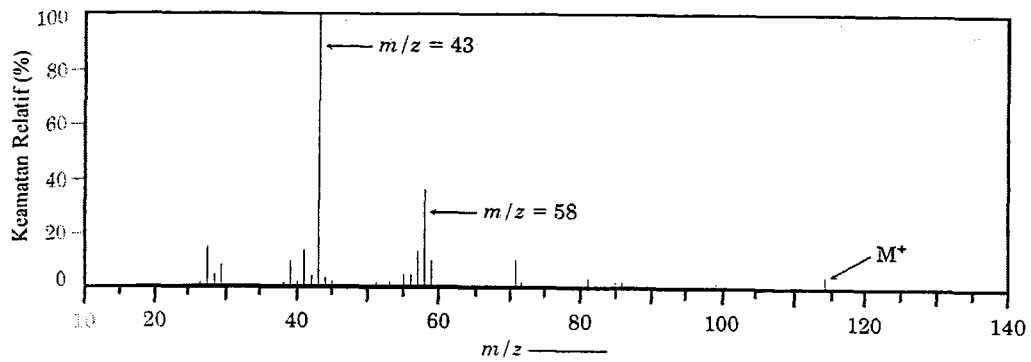
(10 markah)

- (b) β -Karatena adalah suatu sebatian organik yang berwarna kuning-oren yang boleh dipencilkan dari lobak merah. Spektrum UV-nampak (Spektrum I) dan struktur β -karotena ditunjukkan di bawah.
- Ramalkan λ_{maks} bagi β -karotena ini melalui pengiraan berpandukan Lampiran 2 (m.s. 9).
 - Tentukan λ_{maks} bagi β -karotena dari spektrum UV-nampak (Spektrum I).
 - Jika kepekatan β -karotena semasa spektrum ini diambil ialah $2.0 \times 10^{-5}\text{M}$ dengan menggunakan kuvet 1 cm, kiralah kedayaserapan molar (ϵ_{maks}) bagi β -karotena.

-4-

Spektrum I: Spektrum UV-nampak bagi β -karotena β -Karatena

5. (a) Spektrum jisim di bawah adalah bagi 5-metil-2-heksanon; (10 markah)



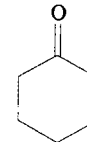
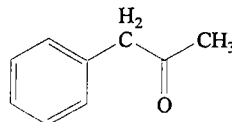
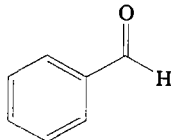
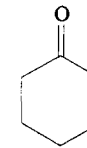
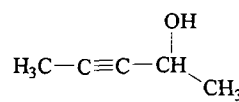
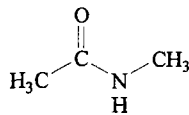
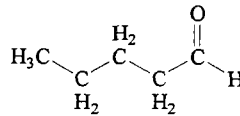
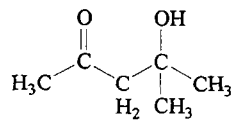
.../5-

-5-

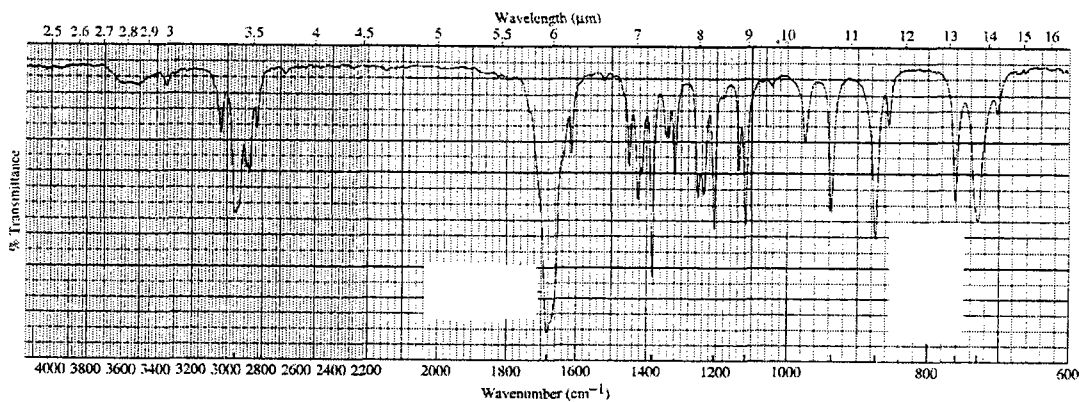
- (i) Lukis struktur sebatian ini dan nyatakan nilai m/z ion molekul (M^+) tersebut.
- (ii) Puncak asas pada $m/z = 43$ sebenarnya mewakili dua ion serpihan. Lukis struktur kedua-dua ion serpihan ini. Nyatakan ion serpihan manakah yang memberikan sumbangan yang lebih kepada keamatan relatif puncak asas tersebut.
- (iii) Ion serpihan pada $m/z = 58$ adalah terciiri bagi sesuatu keton. Lukiskan struktur ion serpihan ini dan tunjukkan bagaimana ianya terbentuk.

(10 markah)

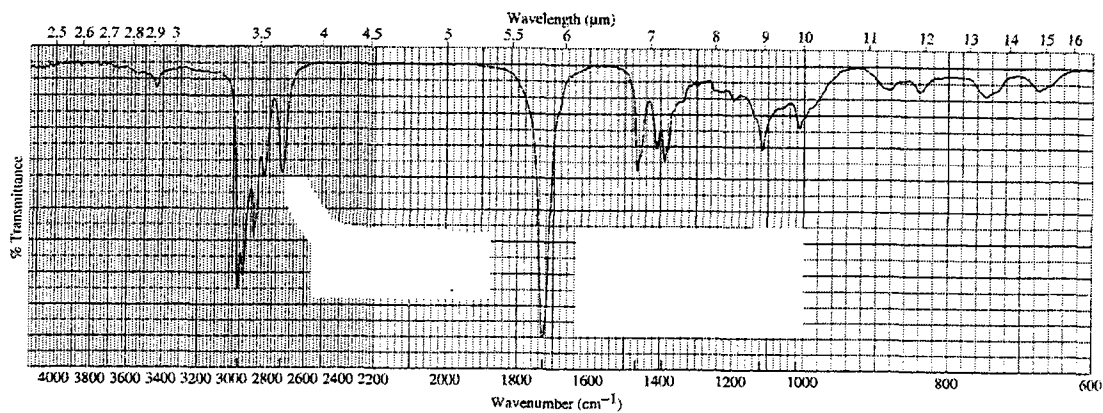
- (b) Pilih lima dari struktur-struktur berikut yang selaras dengan spektrum-spektrum inframerah di bawah.



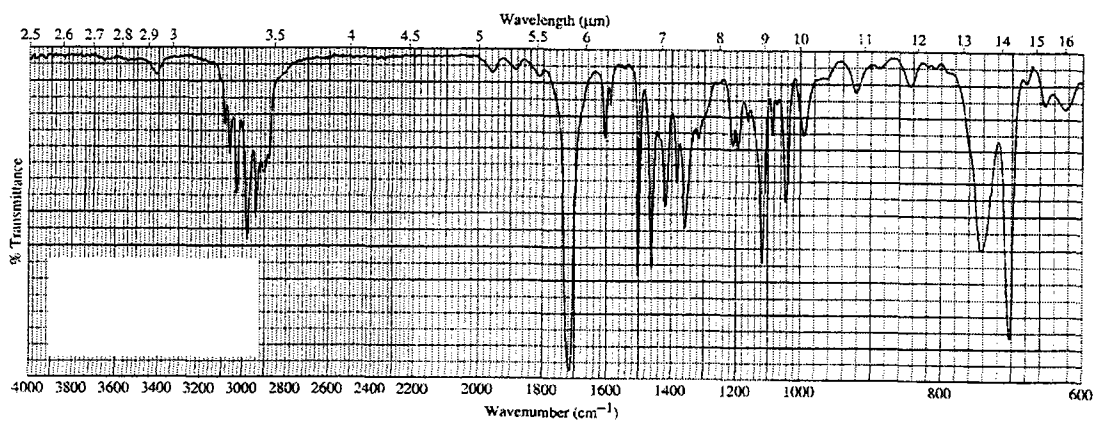
Spektrum IR 1



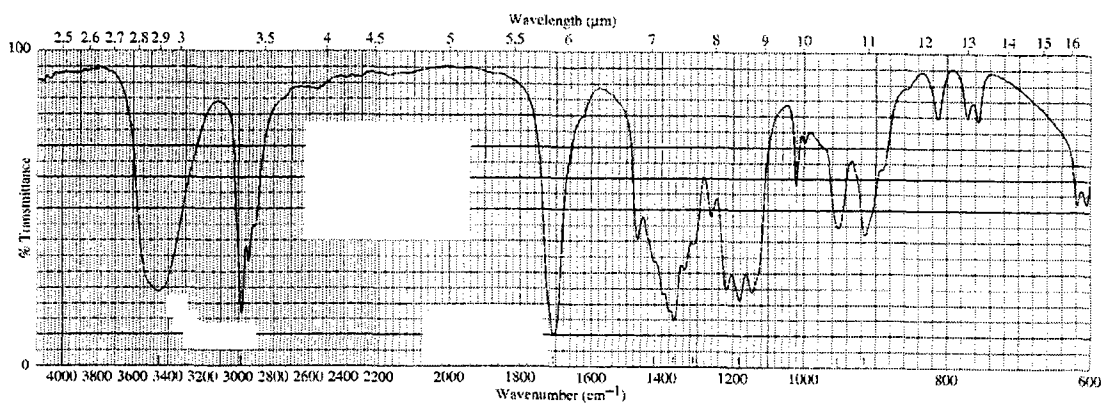
Spektrum IR 2



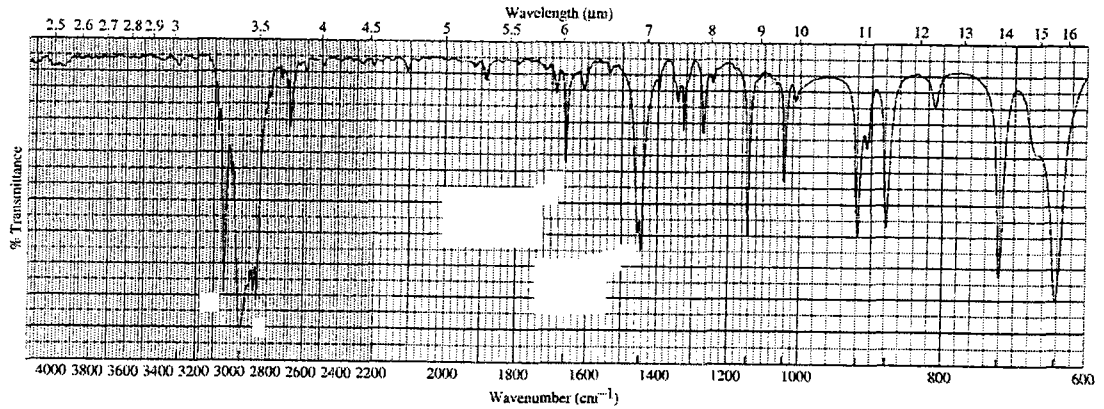
Spektrum IR 3



Spektrum IR 4



Spektrum IR 5



(10 markah)

6. (a) Apabila diukur dengan menggunakan spektrometer NMR 60 MHz, kloroform (CHCl_3) memberikan satu puncak tunggal pada δ 7.3 ppm.

(i) Berapa hertz frekuensi puncak ini teranjak dari TMS?

(ii) Jika spektrum kloroform ini di ambil dengan menggunakan spektrometer NMR 300 MHz, berapakah nilai anjakan kimia bagi kloroform ini dalam unit δ (ppm) dan hertz?

(5 markah)

(b) Tentukan struktur sebatian-sebatian berikut berdasarkan spektrum ^1H -nmr yang diberi;

(i) Sebatian A : formula – C_5H_{10}
 ^1H -nmr (δ ppm) : 1.49 (10H, s)

(ii) Sebatian B: formula – $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$
 ^1H -nmr (δ ppm) : 0.95 (3H, t); 2.31 (3H, q); 3.58 (2H, s); 7.18 (5H, s).

(iii) Sebatian C : formula – $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$
 ^1H -nmr (δ ppm) : 2.62 (6H, s).

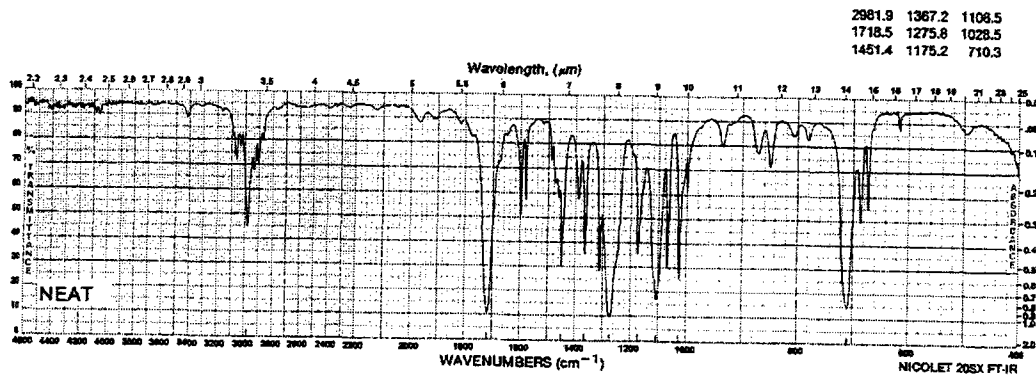
(iv) Sebatian D : formula – $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$
 ^1H -nmr (δ ppm) : 1.24 (12H, s); 1.56 (4H, s); 1.95 (2H, s).

(v) Sebatian E : formula – $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$
 ^1H -nmr (δ ppm) : 1.08 (9H, s); 2.22 (2H, s); 11.24 (1H, s).

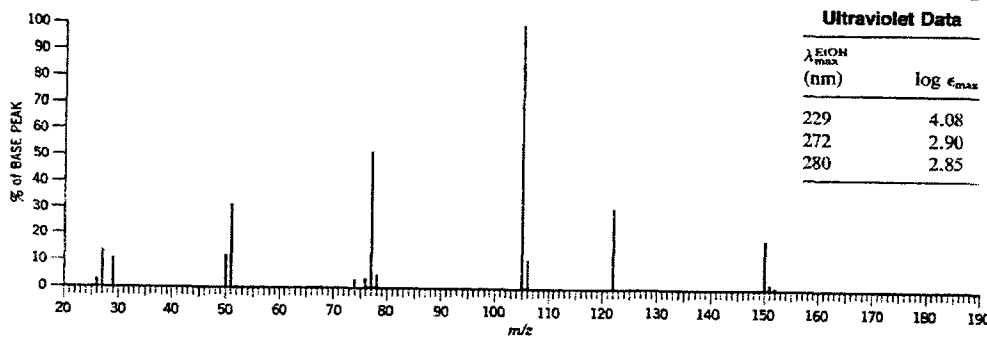
(15 markah)

7. Tentukan struktur sebatian X ini berdasarkan set spektrum berikut. Tunjukkan bagaimana anda merumuskan jawapan tersebut.

INFRARED SPECTRUM



MASS SPECTRAL DATA (Relative Intensities)

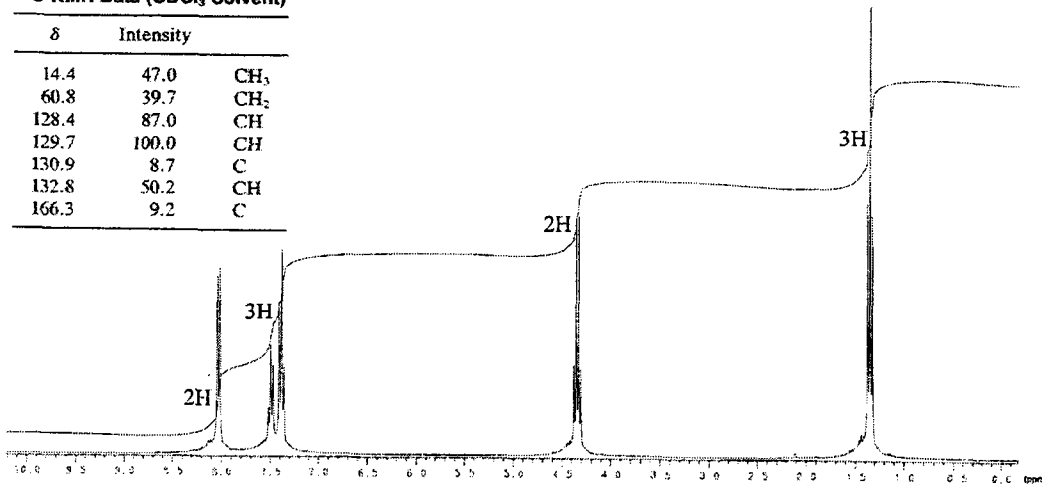


Ultraviolet Data	
λ_{max} (nm)	$\log \epsilon_{\text{max}}$
229	4.08
272	2.90
280	2.85

^1H NMR SPECTRUM (Solvent CDCl_3 , 300 MHz)

^{13}C NMR Data (CDCl_3 Solvent)

δ	Intensity	Assignment
14.4	47.0	CH_3
60.8	39.7	CH_2
128.4	87.0	CH
129.7	100.0	CH
130.9	8.7	C
132.8	50.2	CH
166.3	9.2	C



(20 markah)

-0000000-

.../9-

Lampiran 1: Jadual-Jadual Spektroskopi

¹ H NMR		Penyerapan Inframerah cm ⁻¹	¹³ C NMR		
	δ (ppm)			δ (ppm)	
RCH ₃	0.9	= C - H	3020 - 3080	C - I	0 - 40
R ₂ CH ₂	1.3	= C - H	675-1000	C - Br	25 - 65
R ₃ CH	1.5	C = C	1640-1680	C-Cl	35 - 80
C=C-H	4.6-5.9	≡ C - H	3300	- CH ₃	8 - 30
C ≡ C-H	2.0-3.0	≡ C - H	600-700	- CH ₂ -	15 - 55
Ar-H	6.0-8.5	C ≡ C	2100-2260	- CH -	20 - 60
Ar - C - H	2.2 -3.0	Ar - H	3000-3100	≡ C	65 - 85
C=C-CH ₃	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)		
RCOO - C - H	3.7-4.1	C - O	1080-1300	Berat Atom Tepat	
H - C - COOR	2.0 -2.2	C = O	1690-1760	H = 1.0	
H - C - COOH	2.0 -2.6	N - H	3300 - 3600	C = 12.0	
H-C-C=O	2.0-2.7	C - N	1180-1360	N = 14.0	
R - CHO	9.0-10.0	-NO ₂	1515-1560	O = 16.0	
R-OH	1.0-5.5		1345-1385	F = 19.0	
Ar-OH	4.0-12.0			Cl = 35.45	
C=C-OH	15-17			Br = 79.9	
RCOOH	10.5 - 12.0			I = 126.9	
RNH ₂	1.0 - 5.0			Si = 28.0	
				P = 31.0	
				S = 32.0	

Lampiran 2: Jadual Pengiraan λ_{max} dalam spektrum UV-nampak

Nilai asas untuk diena homoanular	253
Nilai asas untuk diena heteroanular	214
Nilai asas bagi diena asiklik	217
Tambahan untuk:	
ikatan ganda dua tambahan berkonjugat	+30
penukarganti alkil	+5
baki gelang	+5
ikatan gandadua eksosiklik	+5
penukarganti berkutub:	
-OAc	+0
-OR	+6
-SR	+30
-Cl, -Br	+5
-NR ₂	+60
Jumlah panjang gelombang	λ _{max} (nm)