

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Kedua
Sidang Akademik 1999/2000

Februari 2000

KOT 222 – Kimia Organik II

Masa : [3 jam]

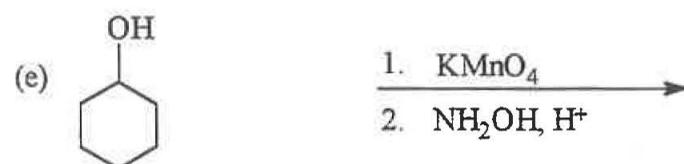
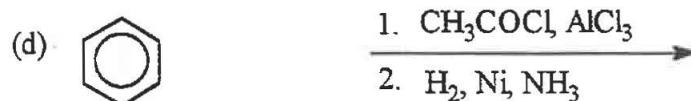
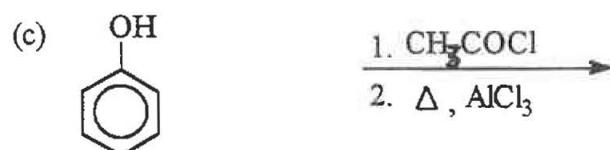
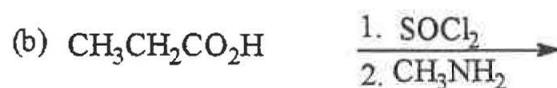
Jawab LIMA soalan sahaja.

Hanya LIMA jawapan yang pertama sahaja akan diperiksa.

Jawab tiap-tiap soalan pada muka surat yang baru.

Kertas ini mengandungi TUJUH soalan (6 muka surat).

1. Berikan hasil utama bagi setiap tindak balas berikut. (Mekanisma tidak diperlukan).



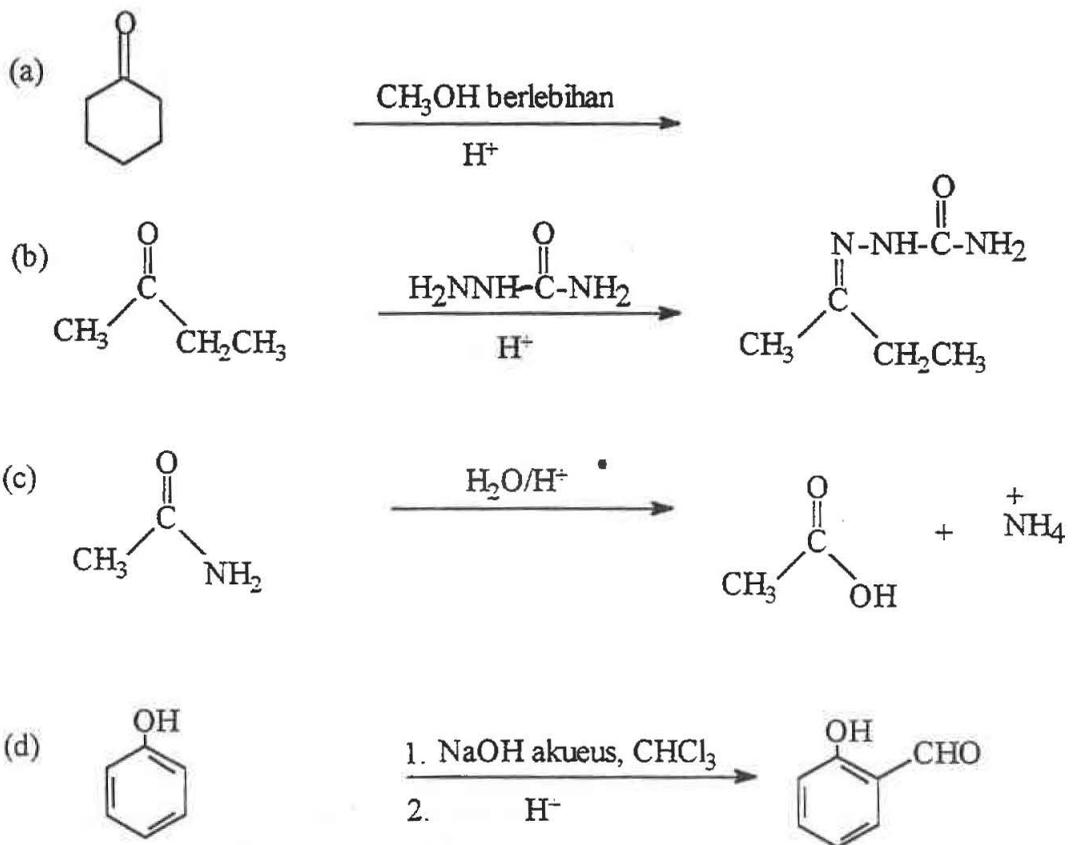
(20 markah)

2. Tunjukkan bagaimana transformasi yang berikut dapat dijalankan. (Mekanisme tidak diperlukan).

- (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
 (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
 (c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
 (d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$
 (e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

(20 markah)

3. Tulis mekanisme untuk setiap tindak balas yang berikut:



(20 markah)

4. (a) Apakah ujian kimia mudah yang boleh digunakan untuk:

- (i) menentukan kehadiran sebatian karbonil,
- (ii) membezakan aldehid daripada keton, dan
- (iii) menentukan kehadiran metil keton?

Tuliskan persamaan untuk semua tindak balas yang terlibat.

(10 markah)

(b) (i) Lukis orbital-orbital molekul bagi fenol. Nyatakan peralihan yang menerbitkan jalur B pada λ_{\max} 270 nm.

(ii) Apabila spektrum UV bagi fenol ini diambil dalam larutan berasid, anjakan batokrom berlaku di mana jalur B telah bertukar kepada λ_{\max} 287 nm. Beri penjelasan terhadap pemerhatian ini.

(10 markah)

5. Tentukan struktur sebatian-sebatian berikut berdasarkan spektrum ^1H -nmr yang diberi:

(a) Sebatian A : formula – $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$

^1H -nmr (δ ppm) : 2.43 (1H, s); 4.58 (2H, s); 7.28 (5H, m)

(b) Sebatian B : formula – $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$

^1H -nmr (δ ppm) : 1.04 (6H, d); 1.95 (1H, m); 3.35 (2H, d)

(c) Sebatian C : formula – C_8H_{10}

^1H -nmr (δ ppm) : 1.25 (3H, t); 2.68 (2H, kuartet); 7.23 (5H, m).

(d) Sebatian D : formula – $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$

^1H -nmr (δ ppm) : 1.55 (6H, d); 4.67 (1H, septet).

(e) Sebatian E : formula – $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$

^1H -nmr (δ ppm) : 1.27 (3H, t); 3.66 (2H, kuartet); 4.13 (2H, s); 10.95 (1H, s).

(20 markah)

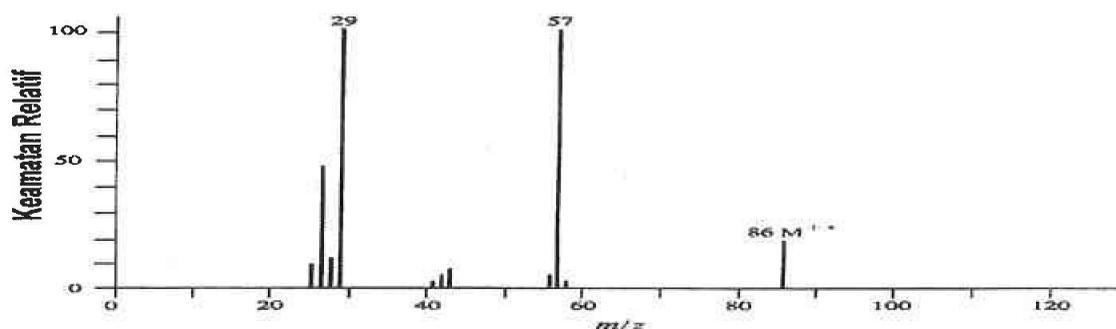
6. (a) Terangkan apa yang dimaksudkan dengan “darjah kebebasan getaran molekul” (molecular vibrational degree of freedom). Senaraikan faktor-faktor yang menyebabkan bilangan jalur yang didapati dalam suatu spektrum inframerah tidak sama dengan bilangan getaran yang patut wujud dalam molekul tersebut.

(8 markah)

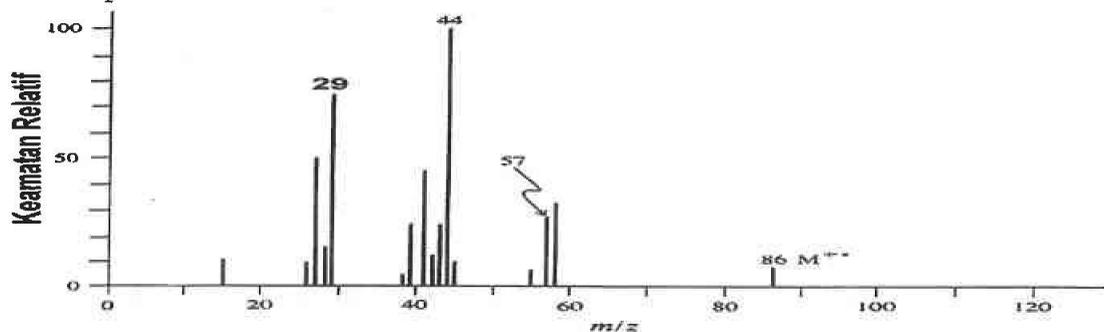
- (b) Tiga spektrum jisim berikut adalah untuk 2-pentanon, 3-pentanon dan pentanal.

- (i) Padankan spektrum-spektrum tersebut dengan sebatian masing-masing.
 (ii) Lukiskan struktur ion-ion yang mewakili puncak-puncak yang ditunjukkan nilai m/z dalam setiap spektrum.

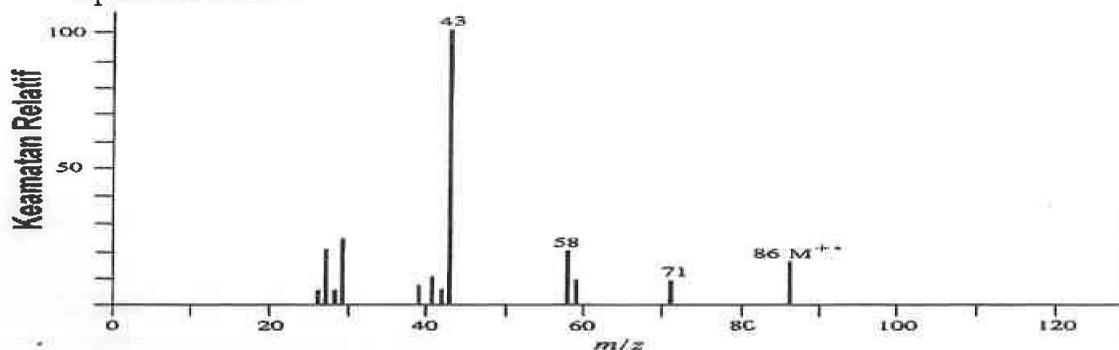
Spektrum Jisim A



Spektrum Jisim B



Spektrum Jisim C

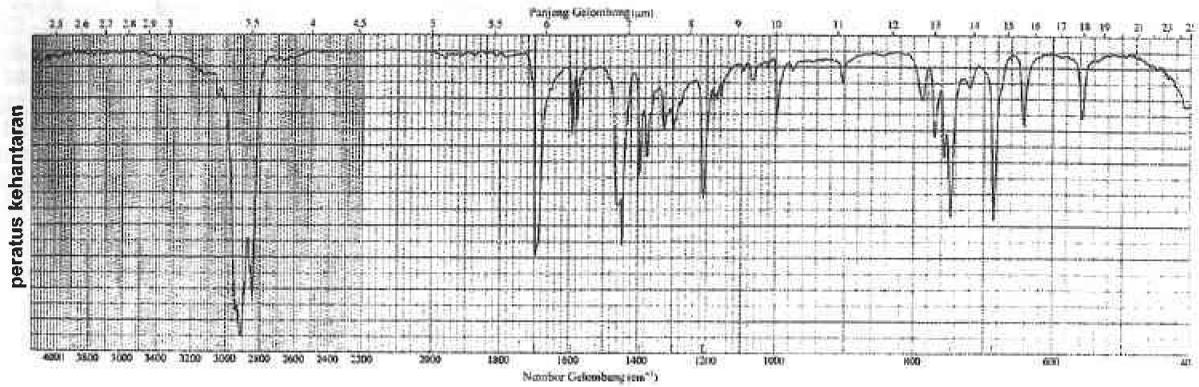


(12 markah)

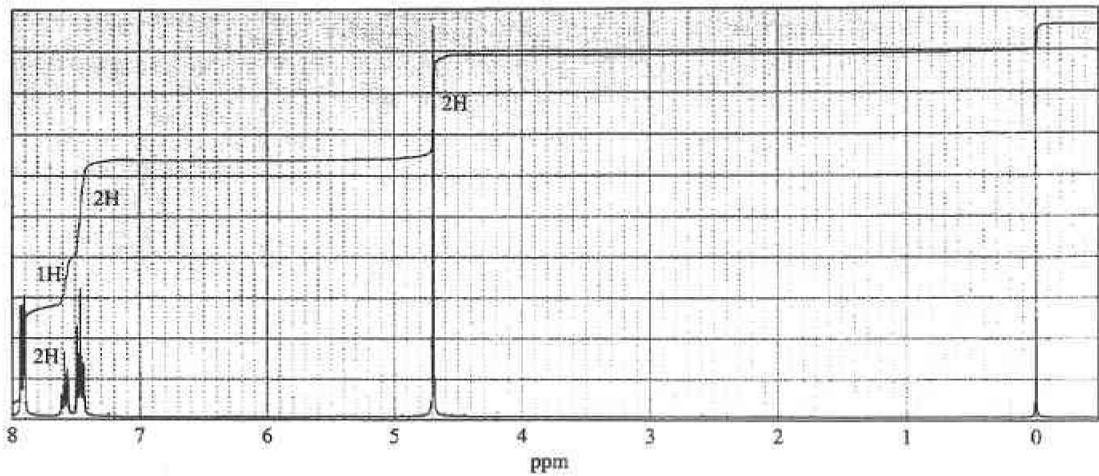
7. Tentukan struktur molekul dari set spektrum berikut. Tunjukkan jalan kerja dan rumusan anda.

(20 markah)

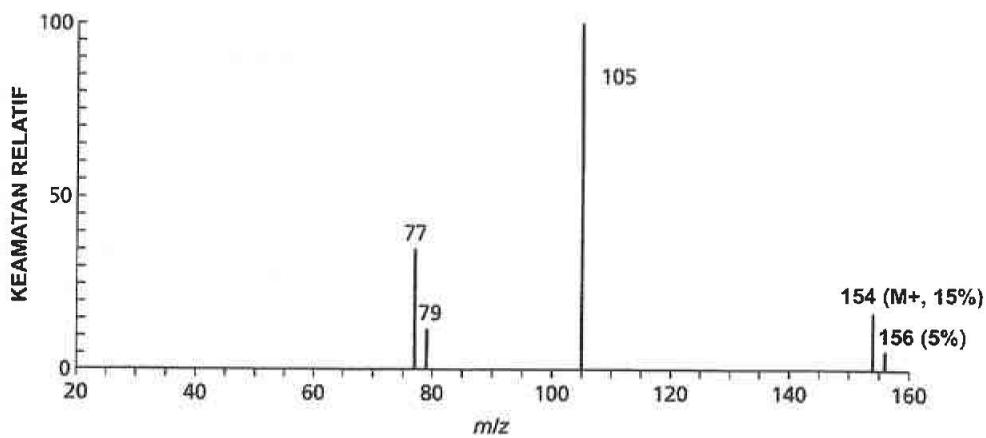
Spektrum Inframerah



Spektrum ¹H-nmr



Spektrum Jisim



Lampiran Jadual-jadual Spektroskopi.

¹ H NMR	
	δ (ppm)
RCH ₃	0.9
R ₂ CH ₂	1.3
R ₃ 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 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
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 ₂	1.0-5.0

Penyerapan Inframerah	
	cm ⁻¹
=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	1500-1800
O-H	3610-3640
O-H	3200-3600 (lebar)
C=O	1680-1760 (s)
O-H	2500-3000 (lebar)
C=O	1080-1300
C=O	1680-1760
N-H	3300-3500
C-N	1180-1360
-NO ₂	1515-1560
	1345-1385

¹³ C NMR	
	δ (ppm)
C-I	0-40
C-Br	25-65
C-Cl	35-80
-CH ₃	8-30
-CH ₂ -	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 _{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	+ 8
-SR	+ 30
-Cl, -Br	+ 5
-NR ₂	+ 60

Perkiraan λ _{max} 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	+ 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	
β	+ 95

Berat Atom Tapat	
H	= 1.00794
C	= 12.01115
N	= 14.0067
O	= 15.9994
F	= 18.9984
Cl	= 35.4527
Br	= 79.90394
I	= 126.9045
Si	= 28.0855
P	= 30.9738
S	= 32.066

○○○○○