

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA
 Peperiksaan Semester Tambahan
 Sidang Akademik 1991/92
 Jun 1992
KOA 242 - Kimia Organik I
KOI 241 - Kimia Organik I
 [Masa : 3 Jam]

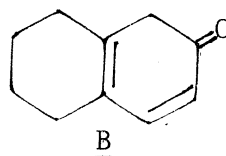
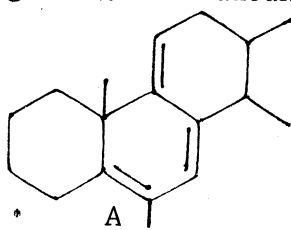
Jawab sebarang LIMA soalan.

Hanya LIMA jawapan pertama sahaja akan diperiksa.

Jawab tiap-tiap soalan pada muka surat yang baru.

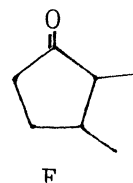
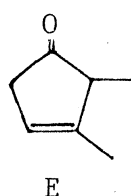
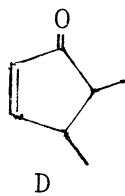
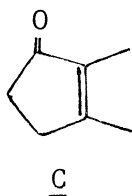
Kertas ini mengandungi TUJUH soalan semuanya (10 muka surat)

1. (a) Hitungkan λ_{mak} untuk sebatian A dan B dalam pelarut etanol.



(6 markah)

- (b) Terangkan bagaimana empat keton yang berikut boleh dibezakan dengan suatu kaedah spektroskopik yang sesuai.



(7 markah)

- (c) Tuliskan struktur-struktur bagi ion-ion yang berikut dalam spektra massa.

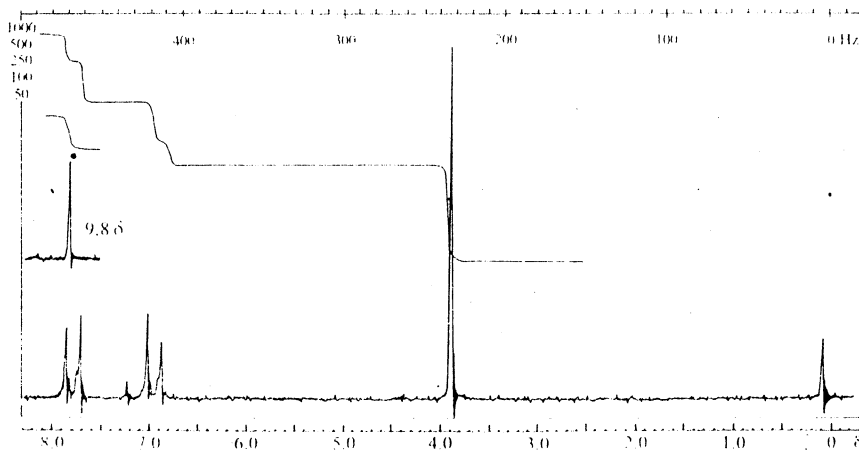
(i) m/l 96, 81, 68, 67 dari 1-metilsikloheksena

(ii) m/l 45, 43, 55, 73 dari 3-metil-2-butanol

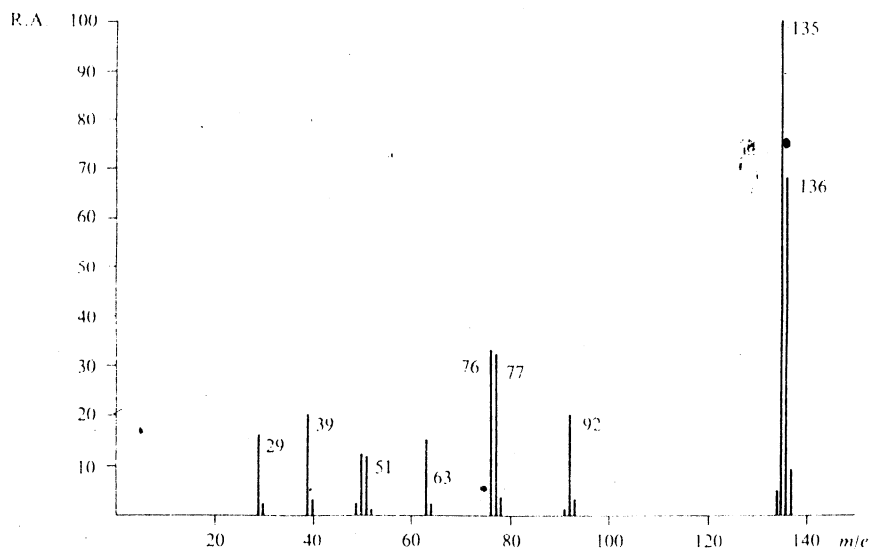
(7 markah)

2. Deduksikan struktur bagi sebatian G dari data spektra yang berikut.
Kamu mesti menunjukkan kesimpulan yang didapati dari data setiap spektrum.

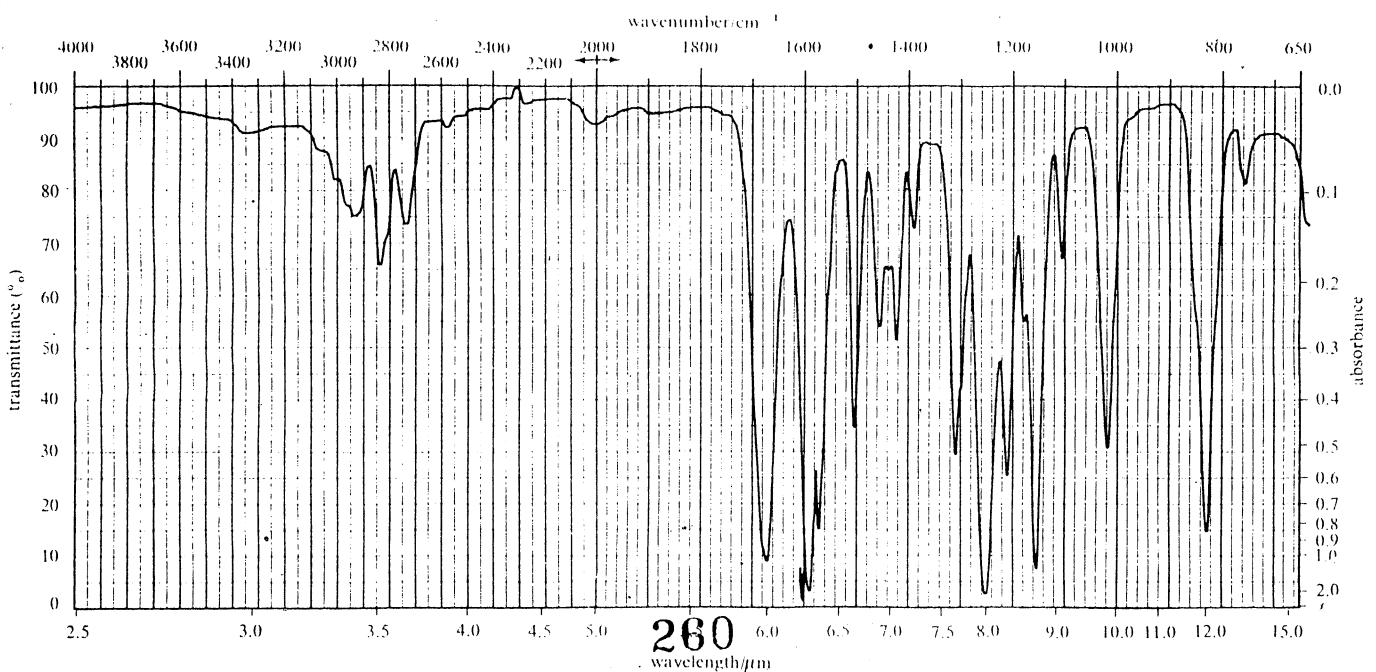
Spektrum UV λ mak ~250 nm, ϵ ~12,000 (20 markah)



Spektrum ¹H nmr

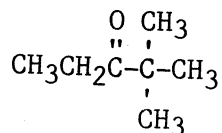


Spektrum Massa



Spektrum IR.G

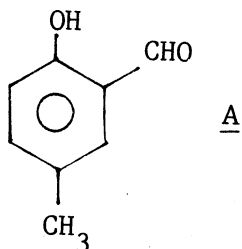
3. (a) Lakarkan spektrum nmr ^1H bagi sebatian H dalam pelarut CDCl_3 . Larutan H dalam CDCl_3 digoncang dengan sedikit $\text{NaOD/D}_2\text{O}$. Lakarkan spektrum nmr ^1H yang baru.



H

(10 markah)

- (b) Tindak balas Riemen-Tiemen bagi p-metilfenol dengan klorofom dan natrium hidroksida, menghasilkan sebatian, A dan B, $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$, yang tidak terlarutkan dalam alkali. B ditukarkan kepada C, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ (juga tidak terlarutkan dalam alkali) dengan $\text{Mg/H}_2\text{O}$. Pengoksidaan kuat atas C menghasilkan asid 2-metil-propanoik. C diisomerkan dengan asid kepada D, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ yang boleh dilarutkan dalam alkali.



- (i) Cadangkan struktur B, C dan D.

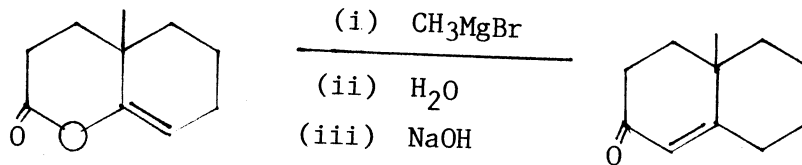
(6 markah)

- (ii) Berikan alasan bagi pembentukan asid 2-metilpropanoik.

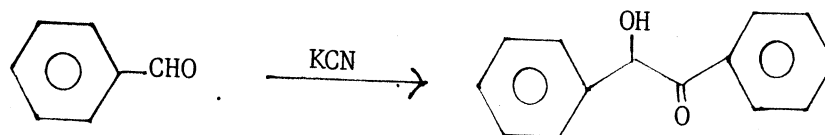
(4 markah)

4. (a) Berikan mekanisme-mekanisme untuk tindak-tindak balas berikut:

(i)



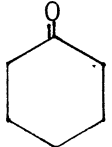
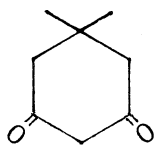
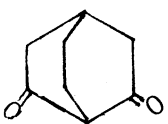
(ii)



(8 markah)

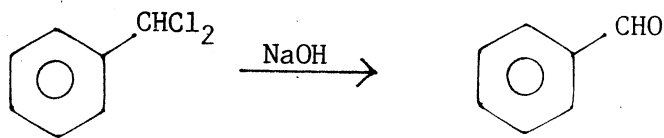
.../4-

(b) Ulasikan secara ringkas terhadap nilai-nilai pka berikut, dan ramalkan suatu nilai pka bagi sebatian ketiga.

<u>Sebatian</u>	<u>pka</u>
1. 	19
2. 	5.3
3. 	?

(8 markah)

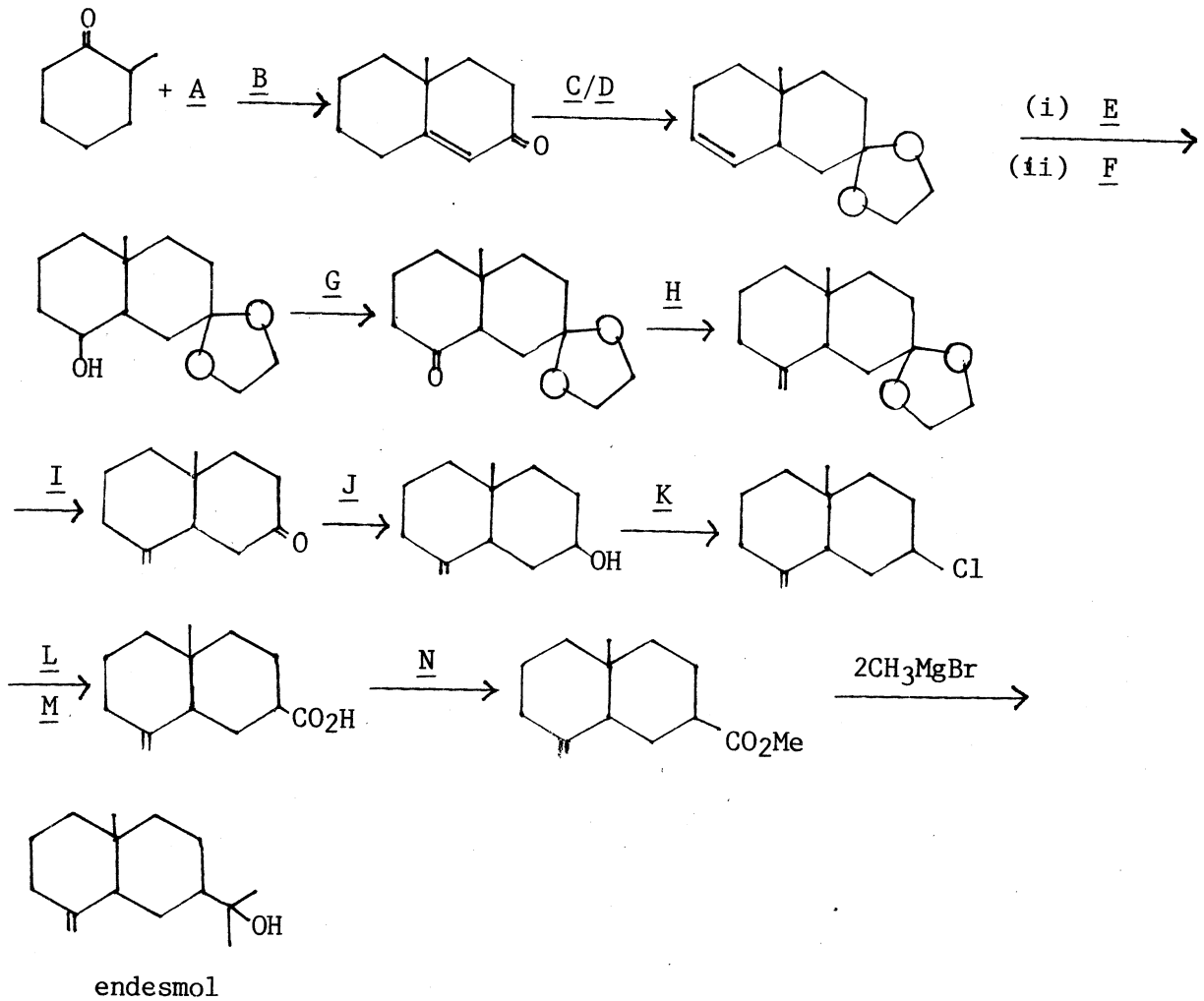
(c) Timbangkan tindak balas berikut :



Adakah tindak balas ini suatu tindak balas pengoksidaan?
Terangkan.

(4 markah)

5. Berikan reagen-reagen A-N yang diperlukan dalam sintesis setiap transformasi dalam sintesis endesmol.



(14 markah)

(a) Tuliskan mekanisme untuk transformasi yang terakhir.

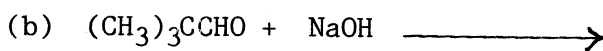
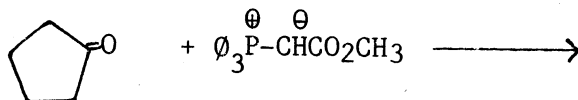
(3 markah)

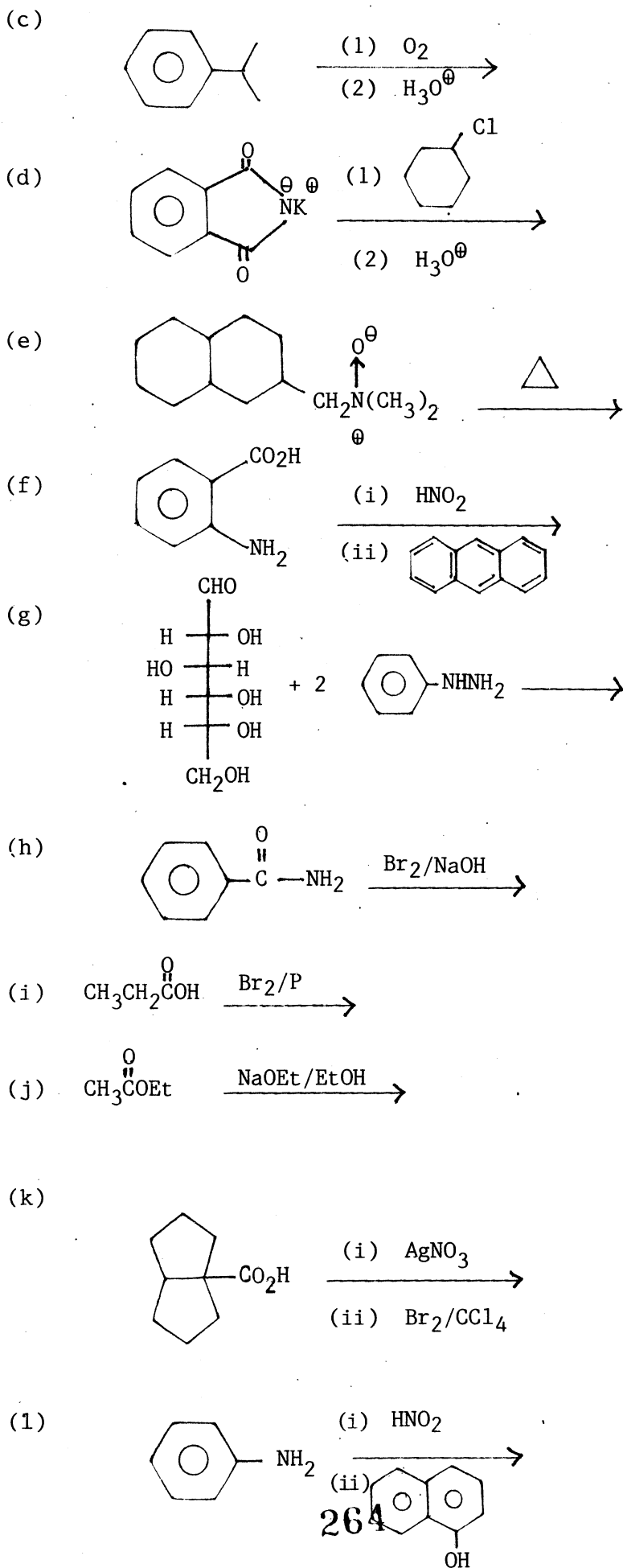
(b) Yang manakah transformasi merupakan tindak balas aldol?

(3 markah)

6. Berikan hasil-hasil untuk sebarang 10 tindak-tindak balas berikut :-

(a)

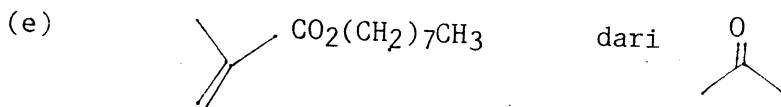
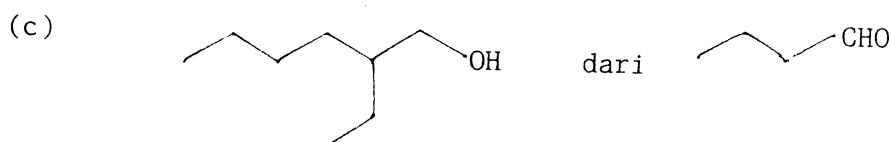
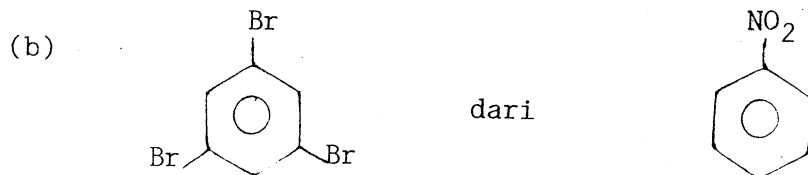
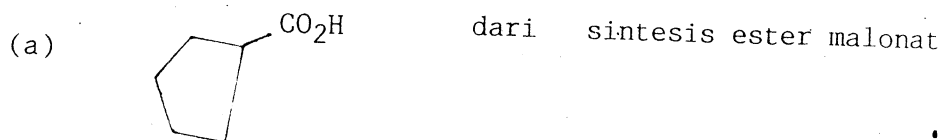




264

(20 markah)

7. Tunjukkan setiap sintesis yang berikut. Sebarang reagen lain yang perlu juga boleh digunakan.



ooo000ooo

JADUAL 1 - ANJAKAN KIMIA PROTON

<u>Jenis proton</u>	<u>Anjakan kimia, δ(ppm)</u>
RCH_3	0.9
R_2CH_2	1.3
R_3CH	1.5
$\text{C}=\text{C}-\text{H}$	4.6 - 5.9
$\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2-3
$\text{Ar}-\text{H}$	6 - 8.5
$\text{ArC}-\text{H}$	2.2 - 3
$\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$	1.7
$\text{H}-\text{C}-\text{F}$	4 - 4.5
$\text{H} - \text{C} - \text{Cl}$	3 - 4
$\text{H} - \text{C} - \text{Br}$	2.5 - 4
$\text{H} - \text{C} - \text{I}$	2 - 4
$\text{H} - \text{C} - \text{OH}$	3.4 - 4
$\text{H} - \text{C} - \text{OR}$	3.3 - 4
$\text{RCOO} - \text{C} - \text{H}$	3.7 - 4.1
$\text{H} - \text{C} - \text{COOR}$	2 - 2.2
$\text{H} - \text{C} - \text{COOH}$	2 - 2.6
$\text{H} - \text{C} - \text{C} = \text{O}$	2 - 2.7
$\text{R} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{H}$	9 - 10
$\text{R} - \text{O} - \text{H}$	1 - 5.5
$\text{ArO} - \text{H}$	4 - 12
$\text{C} = \text{C} - \text{O} - \text{H}$	15 - 17
$\text{RCOO} - \text{H}$	10.5 - 12
RNH_2	1 - 5

JADUAL 2 - FREKUENSI PENYERAPAN INFRAMERAH

<u>Ikatan</u>	<u>Jenis Sebatiian</u>	<u>Frekuensi penyerapan cm⁻¹</u>
C-H	alkana	2850-2960 1350-1470
C-H	alkena	3020-3080 675-1000
C-H	gelangan aromatik	3000-3100 675-870
C-H	alkuna	3300
C=C	alkena	1640-1680
C≡C	alkuna	2100-2260
C=C	gelangan aromatik	1500, 1600
C-O	alkohol, eter, asid karboksilik, ester	1080-1300
C=O	aldehid, keton, asid karboksilik, ester	1690-1760
O-H	alkohol monomerik, fenol monomerik	3610-3640
	alkohol, fenol (berikatan hidrogen)	3200-3600 (lebar)
	asid karboksilik	2500-3000 (lebar)
N-H	amina	3300-3500
C-N	amina	1180-1360
C≡N	nitril	2210-2260
-NO ₂	sebatian nitro	1515-1560 1345-1385

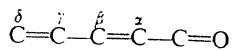
JADUAL 3:

Peraturan untuk Absorpsi Diena dan Triena

Nilai yang diperuntukkan kepada diena heteroanular induk atau diena rantai terbuka	214 nm
Nilai yang diperuntukkan kepada diena homoanular induk	253 nm
Penambahan untuk	
(a) tiap-tiap penukarganti alkil atau baki gelangan	5 nm
(b) tabi'i eksosiklik sebarang ikatan dubel	5 nm
(c) suatu perluasan ikatan dubel	30 nm
(d) auksokrom - OAsil	0 nm
- OAlkil	6 nm
- SAlkil	30 nm
- Cl, -Br	5 nm
- NAlkil ₂	60 nm
λ_{dikira}	<u>JUMLAH</u>

JADUAL 4 :

Peraturan untuk Absorpsi Keton dan Aldehyd $\alpha\beta$ -taktepu



Nilai ϵ biasanya melebihi 10,000 dan bertambah dengan panjangnya sistem berkonjugat itu.

Nilai yang diperuntukkan kepada keton enam-gelangan $\alpha\beta$ -taktepu induk atau keton asiklik $\alpha\beta$ -taktepu induk	215 nm
Nilai yang diperuntukkan kepada keton lima-gelangan $\alpha\beta$ -taktepu induk	202 nm
Nilai yang diperuntukkan kepada aldehyd $\alpha\beta$ -taktepu induk	207 nm
Penambahan untuk	
(a) suatu ikatan dubel di sepanjang konjugasi itu	30 nm
(b) tiap-tiap kumpulan alkil atau baki gelangan α	10 nm
β	12 nm
γ dan yang lebih tinggi	18 nm
(c) auksokrom	
(i) -OH α	35 nm
β	30 nm
δ	50 nm
(ii) -OAc α, β, δ	6 nm
(iii) -OMe α	35 nm
β	30 nm
γ	17 nm
δ	31 nm
(iv) -SAlk β	85 nm
(v) -Cl α	15 nm
β	12 nm
(vi) -Br α	25 nm
β	30 nm
(vii) -NR ₂ β	95 nm
(d) Tabi'i eksosiklik bagi sebarang ikatan dubel	5 nm
(e) Komponen homodiena	39 nm
λ_{EtOH}^{calc}	<u>JUMLAH</u>

Untuk λ_{max}^{calc} dalam pelarut-pelarut lain, suatu pembetulan pelarut (Jadual 1-7) mesti ditolak dari nilai di atas.

