

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Kedua
Sidang 1998/99

Ogos/September 1998

KOT 222 : Kimia Organik II

Masa : 3 jam

Jawab Sebarang LIMA soalan

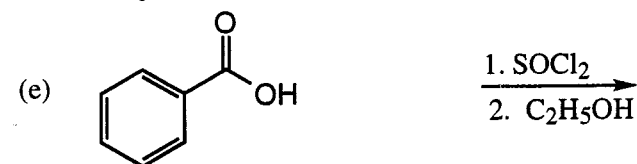
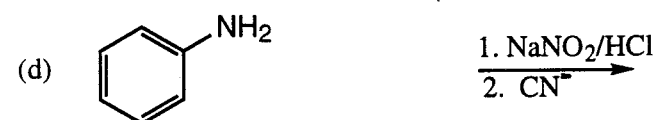
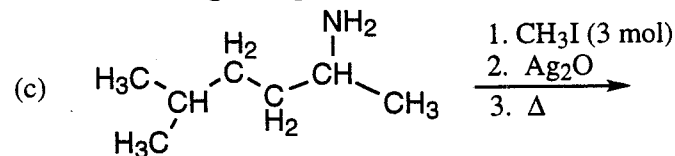
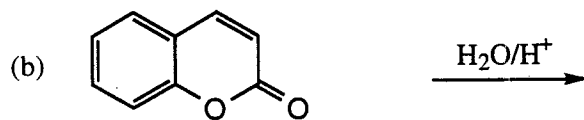
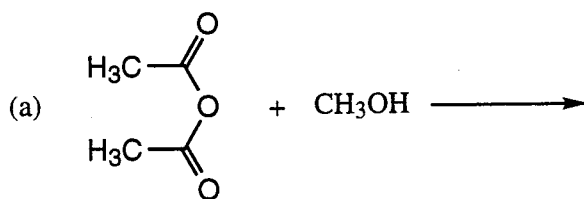
Hanya LIMA jawapan pertama sahaja yang akan diperiksa.

Mula menjawab setiap soalan pada muka surat yang baru.

Kertas ini mengandungi TUJUH soalan semuanya (7 muka surat).

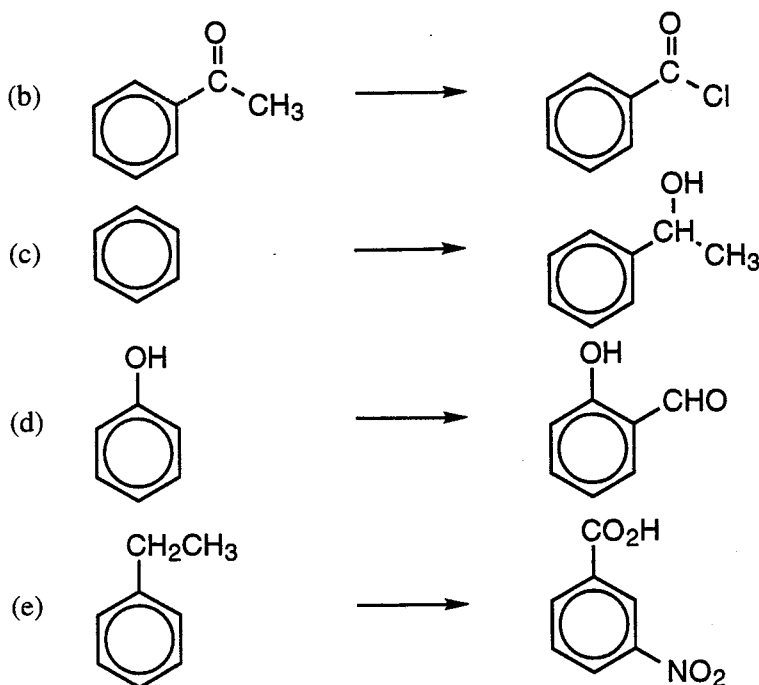
Lampiran : Jadual-jadual spektroskopi disertakan di muka surat terakhir.

1. Untuk setiap tindak balas, berikan mekanisme tindak balas dan struktur hasil organik utama; (20 markah)



2. Bagaimana anda dapat menjalankan perubahan-perubahan yang diberikan di bawah (mekanisme tidak diperlukan). (20 markah)

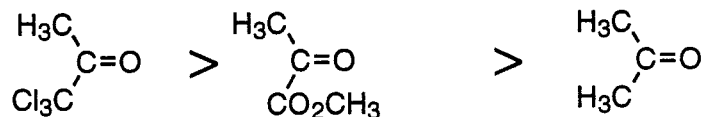




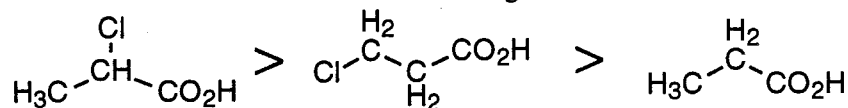
3. Terangkan secara ringkas pemerhatian-pemerhatian yang berikut:

(20 markah)

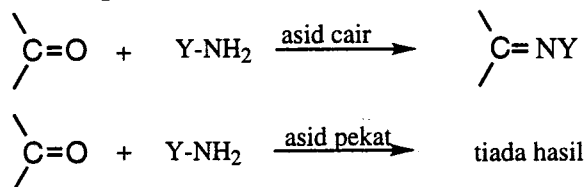
- (a) Susunan kereaktifan kumpulan keton terhadap reagen nukleofilik untuk sebatian-sebatian di bawah adalah seperti berikut:



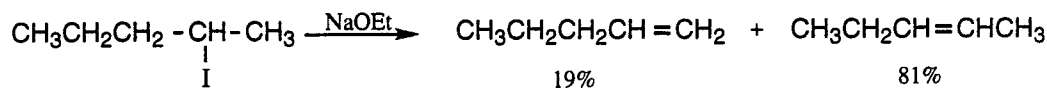
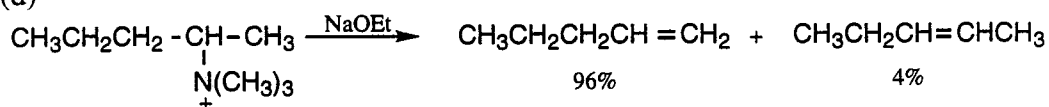
- (b) Keasidan asid karboksilik menurun mengikut tertib berikut:



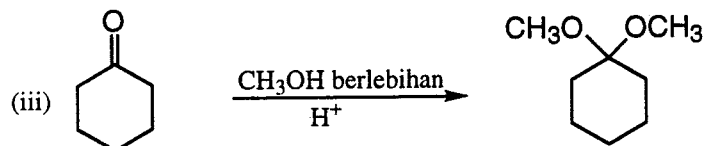
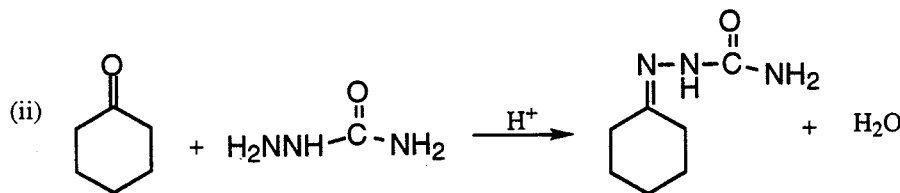
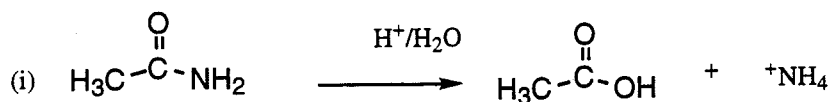
- (c) Penambahan terbitan ammonia kepada kumpulan karbonil hanya berlaku dalam asid cair tetapi tidak dalam asid pekat, ia itu;



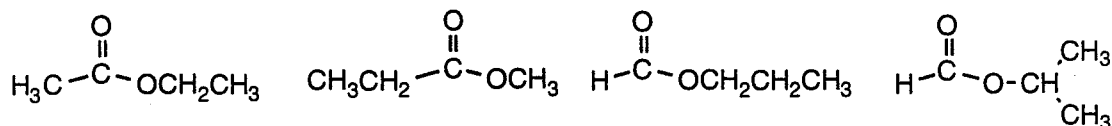
- (d)



- 4 (a) Tuliskan mekanisme untuk setiap tindak balas yang berikut; (10 markah)

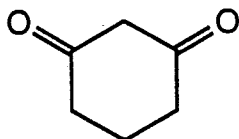


- 4 (b) Terdapat empat ester yang mempunyai formula molekul $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ yang struktur-strukturnya ditunjukkan di bawah. Lakarkan spektrum ^1H -nmr bagi ke empat-empat sebatian ester tersebut dengan tepat. Tunjukkan puncak signal dengan proton masing-masing dalam setiap spektrum. (10 markah)



5. (a) Spektrum jisim bagi dua isomer sikloalkana (C_nH_{2n}) menunjukkan ion molekul $[\text{M}]^+$ pada $m/z = 98$. Spektrum A menunjukkan puncak asas pada $m/z = 69$ manakala spektrum B menunjukkan puncak asas pada $m/z = 83$. Nyatakan struktur sikloalkana bagi spektrum A dan spektrum B tersebut. (5 markah)
- (b) Suatu sebatian menunjukkan jalur asas (fundamental band) yang kuat pada nombor gelombang 680 dan 1420 cm^{-1} . Nyatakan jalur overtone pertama (first overtone band) bagi kedua-dua jalur asas di atas. Nyatakan juga jalur kombinasi (combination band) yang dapat dilihat dalam spektrum IR tersebut. (5 markah)
- (c) Suatu puncak di dalam spektrum ^1H -nmr terbit pada 150 Hz (arah medan bawah) dari TMS dengan menggunakan alat spektrometer NMR berfrekuensi 60 Mhz .
- Kirakan anjakan kimia (ppm) bagi puncak signal ini.
 - Berapakah nilai anjakan kimia (ppm) puncak proton ini jika alat spektrometer NMR berfrekuensi 100 MHz di gunakan.
 - Kirakan nilai hertz (Hz) signal puncak proton ini dari TMS jika alat spektrometer NMR 100 MHz digunakan.
- (5 markah)

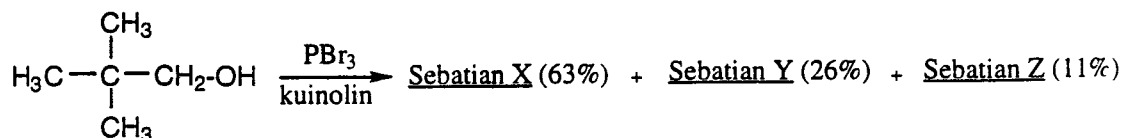
- (d) Di dalam larutan etanol, 1,3-sikloheksanadion (lihat struktur di bawah) menunjukkan penyerapan yang kuat pada 253 nm (ϵ_{max} 23,000). Ini terbit dari peralihan $\pi \rightarrow \pi^*$. Jelaskan.



1,3-sikloheksanadion

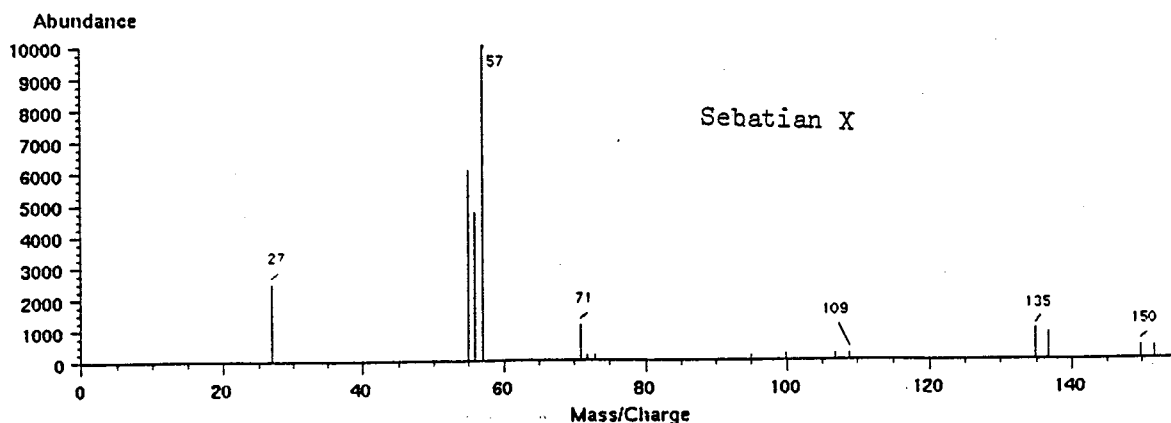
(5 markah)

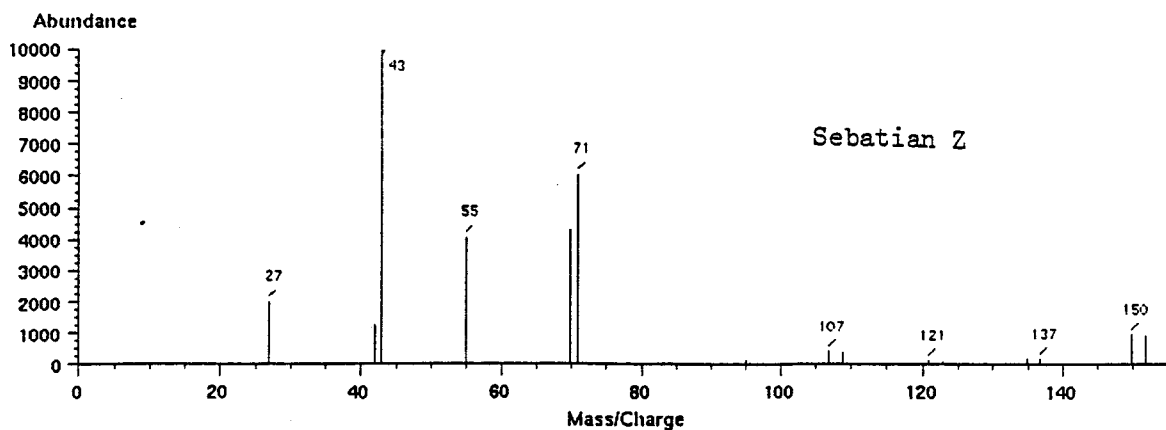
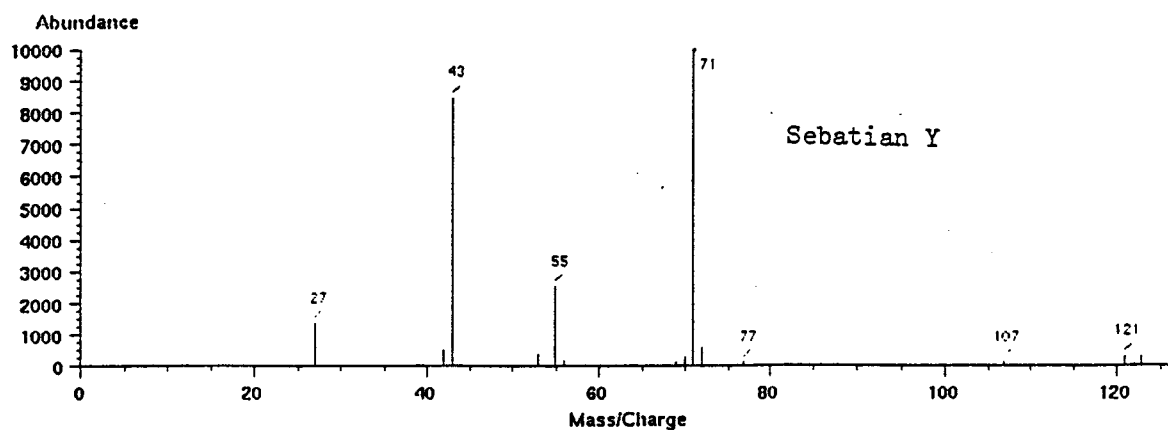
6. (a) Neopentil alkohol bertindak balas dengan PBr_3 dalam pelarut kuinolin menghasilkan campuran tiga sebatian bromida; Sebatian X (63%), Sebatian Y (26%) dan Sebatian Z (11%).



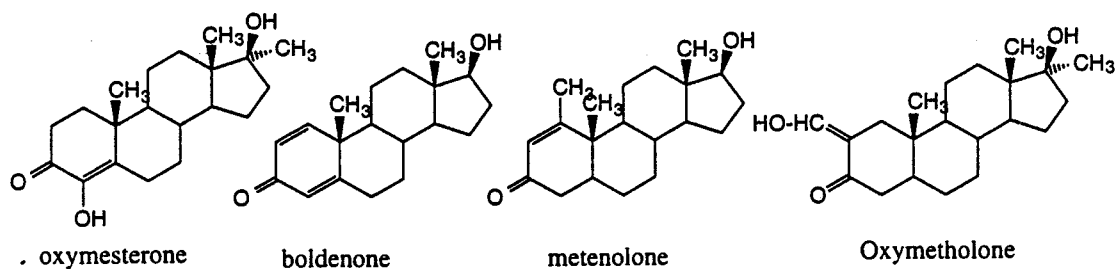
Spektrum-spektrum jisim bagi sebatian hasil ini ditunjukkan di sebelah. Tentukan struktur sebatian X, Y dan Z ini.

(12 markah)





(b) Komite Olimpik Antarabangsa (IOC) telah menyenaraikan beberapa anabolik steroid yang di larang penggunaannya oleh ahli sukan. Empat dari steroid ini ditunjukkan di bawah. Ramalkan λ_{\max} penyerapan UV bagi struktur-struktur tersebut.

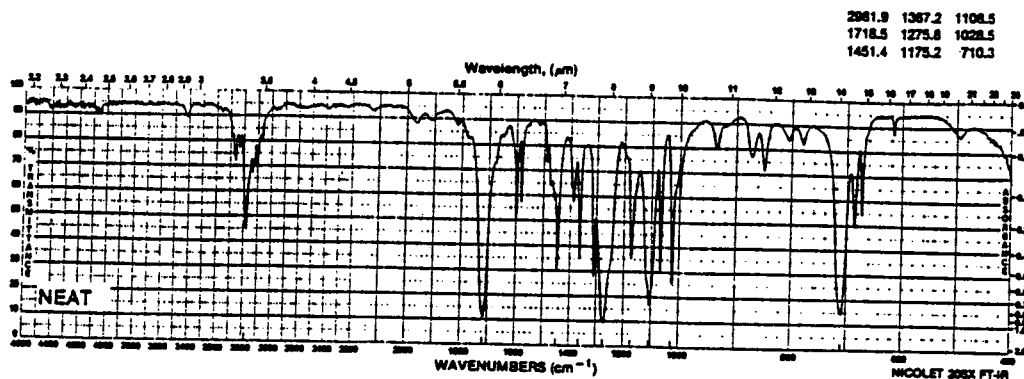


(8 markah)

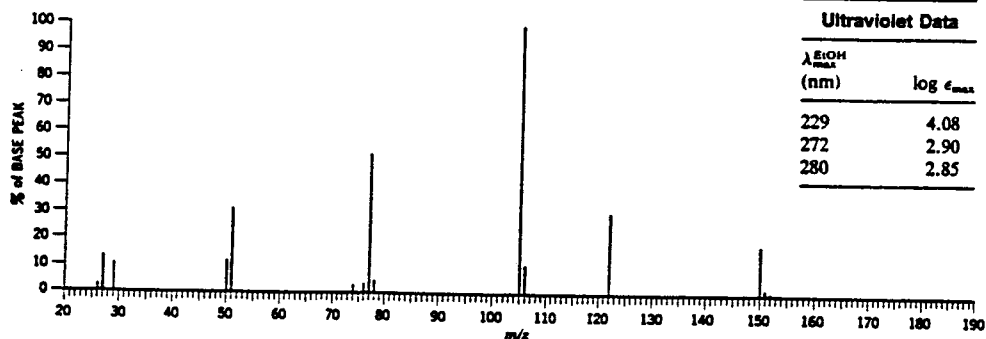
7. Tentukan struktur sebatian ini berdasarkan data-data spektrum di bawah. Anda perlu tentukan formula molekul dan nombor ketaktepuan serta memberi penjelasan lengkap terhadap struktur pilihan anda itu.

(20 markah)

INFRARED SPECTRUM



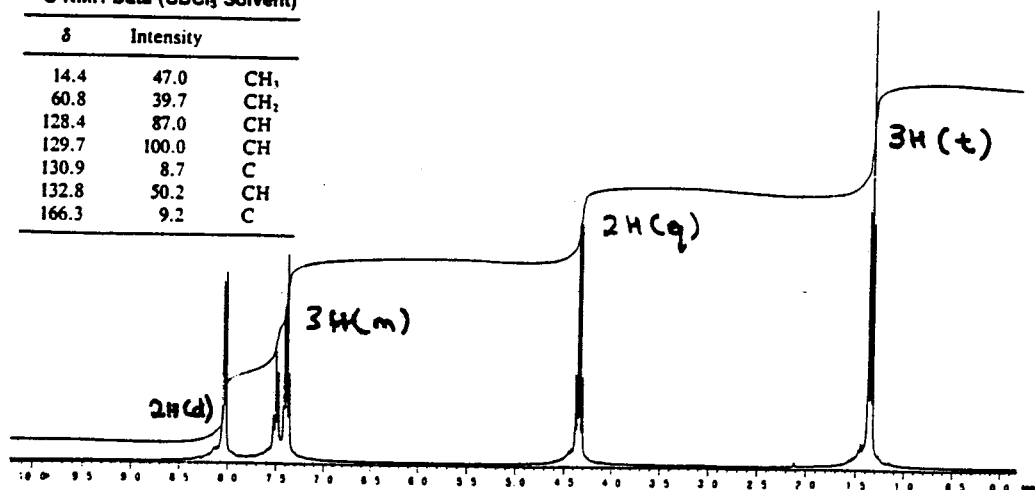
MASS SPECTRAL DATA (Relative Intensities)



¹H NMR SPECTRUM (Solvent CDCl₃, 300 MHz)

¹³C NMR Data (CDCl₃ Solvent)

δ	Intensity	
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



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 - 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
-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 berkutub:	
-OAc	+ 0
-OR	+ 6
-SR	+ 30
-Cl, -Br	+ 5
-NR ₂	+ 60

Berat Atom Tepat	
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)	
	nm
Nilai-nilai asas bagi :	
keton α,β-taktepu asiklik	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 berkutub:	
-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

ooooo

