

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Kursus Semasa Cuti Panjang
Sidang 1997/98

April 1998

KOT 322 - Kimia Organik II

Masa : (3 jam)

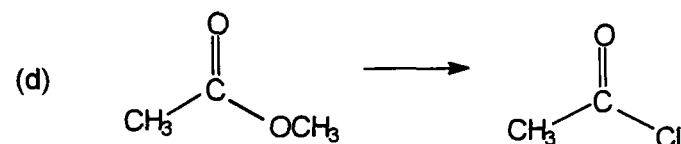
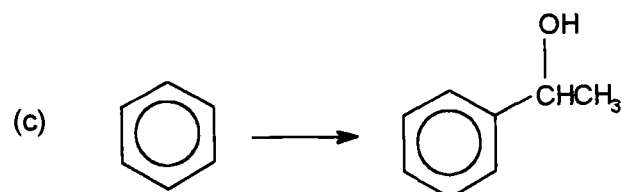
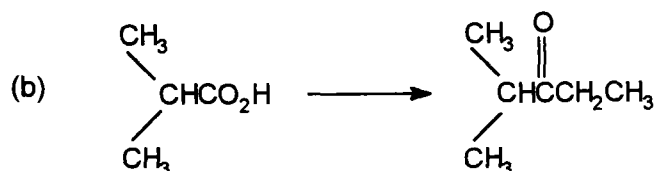
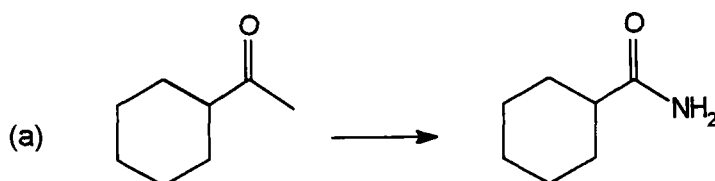
Jawab sebarang LIMA soalan.

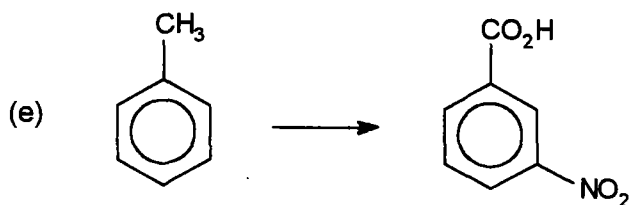
Hanya LIMA jawapan yang pertama sahaja akan diperiksa.

Jawab tiap-tiap soalan pada muka surat yang baru.

Kertas ini mengandungi TUJUH soalan semuanya (6 muka surat) + 1 lampiran.

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





(20 markah)

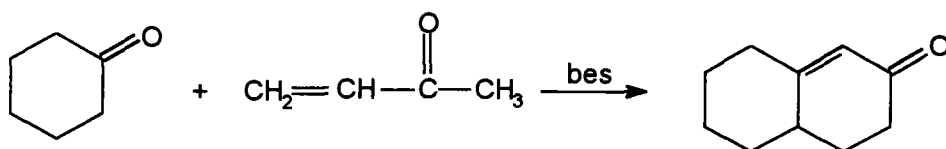
2. Bagi tindak balas yang berikut, berikan satu contoh spesifik termasuk mekanisme tindak balas.

- (a) Kondensasi Claisen
- (b) Sintesis ester malonik
- (c) Sintesis ester asetoasetik
- (d) Tindak balas Reformasky

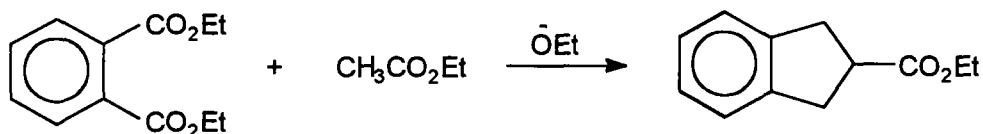
(20 markah)

3. Tuliskan mekanisme bagi setiap penukaran berikut:

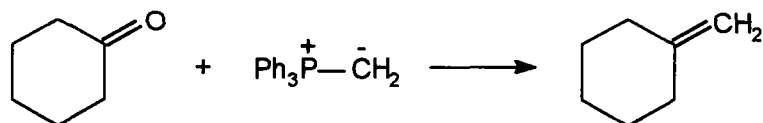
(a)



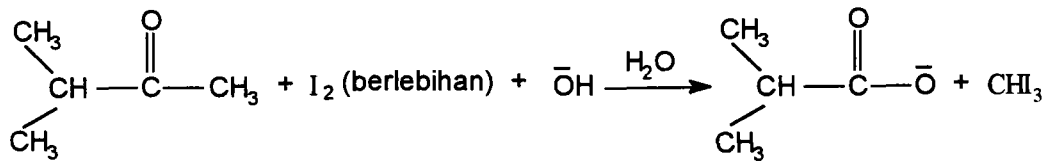
(b)



(c)

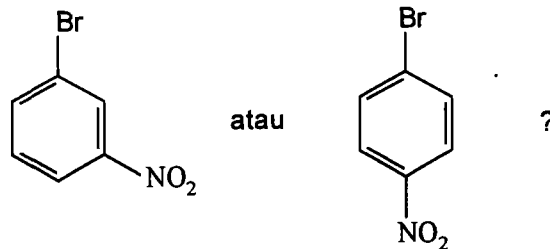


(d)

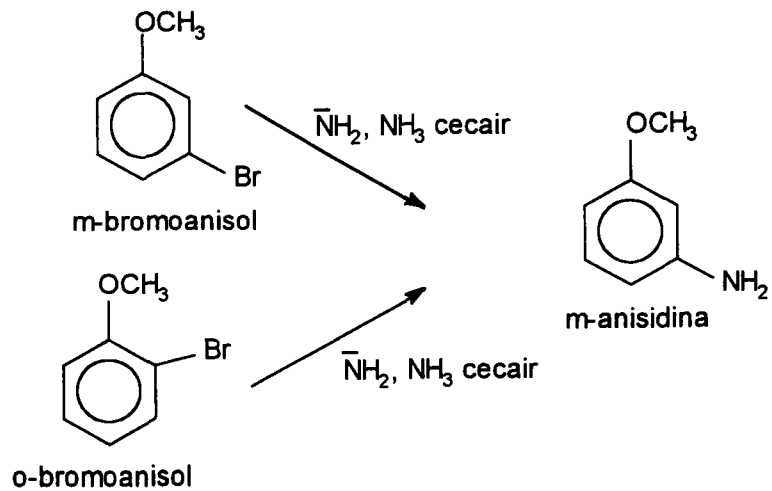


(20 markah)

4. (a) (i) Sebatian yang manakah lebih reaktif terhadap penyusutan bromida oleh ion hidroksida? Terangkan.

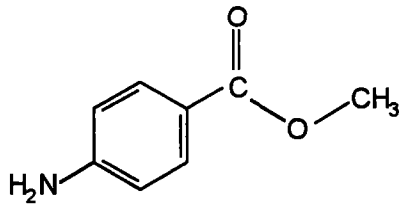


- (ii) Apabila diolah dengan ion amida dalam amonia cecair, kedua-dua m-bromoanisol dan o-bromoanisol ditukar kepada hasil yang sama, iaitu m-anisidina. Terangkan.

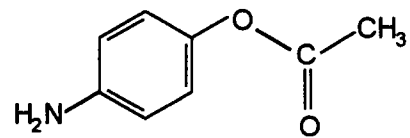


(10 markah)

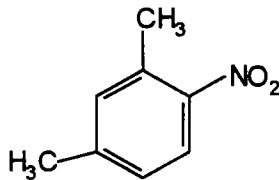
- (b) Berikan suatu rumusan bagaimana keempat-empat sebatian di bawah dapat dibezakan melalui kaedah spektroskopi. Anda harus merangkakan suatu tatacara bagaimana sebatian ini boleh dibezakan di antara satu sama lain melalui spektrum-spektrum mereka.



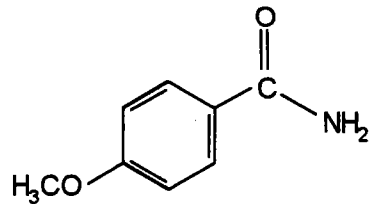
(i) metil p-aminobenzoat



(ii) p-aminofenil asetat



(iii) 2,4-dimetilnitrobenzena



(iv) p-metoksibenzamida

(10 markah)

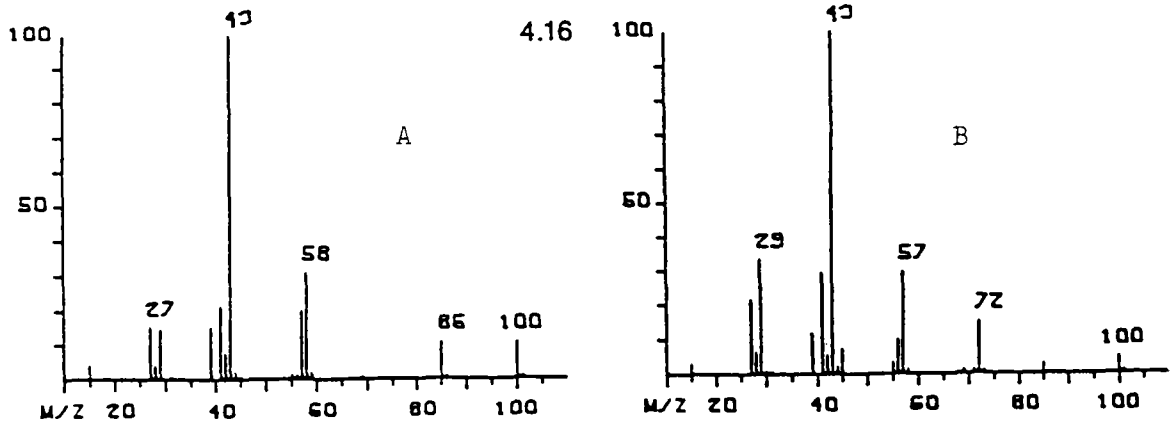
5. Berikan keterangan ringkas terhadap istilah-istilah spektroskopi berikut:

- kromofor
- auksokrom
- nyah-pemerisaian (deshielding)
- anjakan batokrom
- sistem konjugat π (π conjugated system)
- getaran peregang asimetri
- ion metastabil
- penyusunan semula McLafferty
- nombor ketaktepuan
- malar pengkupelan

(20 markah)

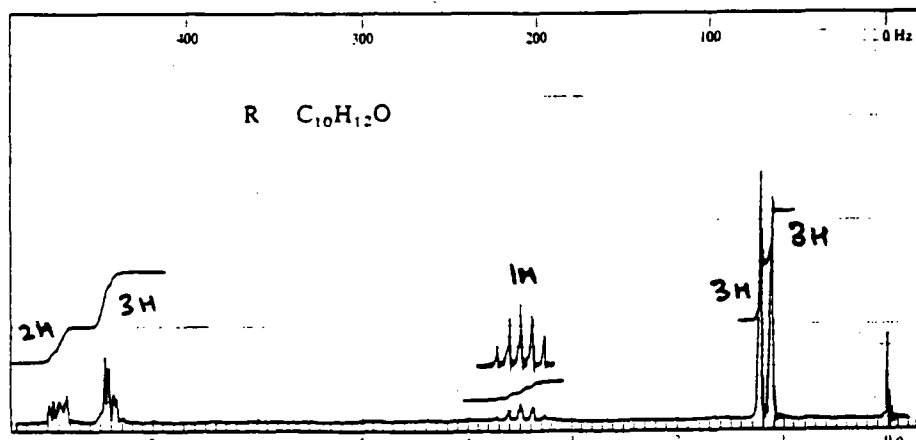
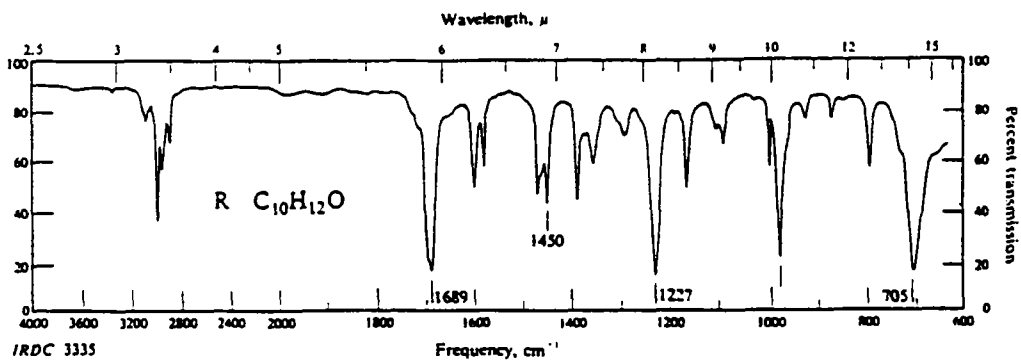
6. (a) Dua spektrum jisim di bawah adalah untuk 3-metil-2-pentanon dan 4-metil-2-pentanon. Padankan sebatian-sebatian ini dengan spektrum jisim masing-masing. Lukiskan struktur ion bagi puncak m/z yang ditunjukkan di dalam spektrum ini.

(10 markah)

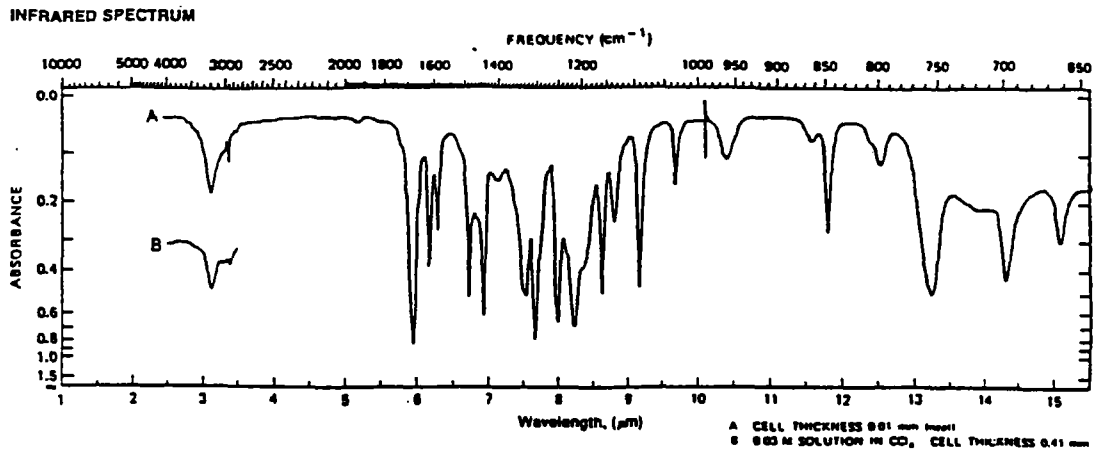


- (b) Spektrum inframerah dan ^1H -nmr di bawah adalah untuk suatu sebatian keton (R; formula : $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$). Tentukan struktur sebatian R ini.

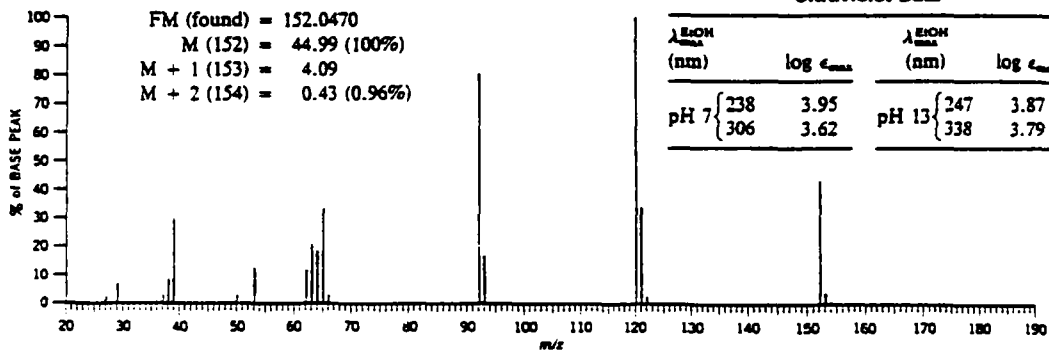
(10 markah)



7. Tentukan struktur sebatian ini berdasarkan set data spektra di bawah.
(20 markah)



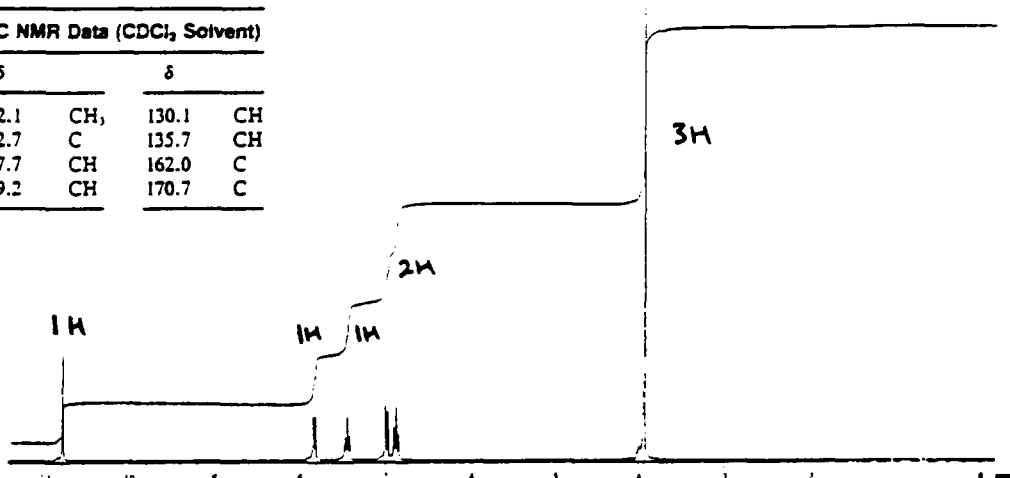
MASS SPECTRAL DATA (Relative Intensities)



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

^{13}C NMR Data (CDCl_3 , Solvent)

δ		δ	
52.1	CH_3	130.1	CH
112.7	C	135.7	CH
117.7	CH	162.0	C
119.2	CH	170.7	C



ooooo

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
$\text{Ar}-\text{H}$	6.0 - 8.5
$\text{Ar}-\text{C}-\text{H}$	2.2 - 3.0
$\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$	1.7
$\text{H}-\text{C}-\text{F}$	4.0 - 4.5
$\text{H}-\text{C}-\text{Cl}$	3.0 - 4.0
$\text{H}-\text{C}-\text{Br}$	2.5 - 4.0
$\text{H}-\text{C}-\text{I}$	2.0 - 4.0
$\text{H}-\text{C}-\text{OH}$	3.4 - 4.0
$\text{H}-\text{C}-\text{OR}$	3.3 - 4.0
$\text{RCOO}-\text{C}-\text{H}$	3.7 - 4.1
$\text{H}-\text{C}-\text{COOR}$	2.0 - 2.2
$\text{H}-\text{C}-\text{COOH}$	2.0 - 2.6
$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$	2.0 - 2.7
$\text{R}-\text{CHO}$	9.0 - 10.0
$\text{R}-\text{OH}$	1.0 - 5.5
$\text{Ar}-\text{OH}$	4.0 - 12.0
$\text{C}=\text{C}-\text{OH}$	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
$\text{Ar}-\text{H}$	3000 - 3100
$\text{Ar}-\text{H}$	675 - 870
$\text{C}=\text{C}$	1500 - 1600
$\text{O}-\text{H}$	3610 - 3640
$\text{O}-\text{H}$	3200 - 3600 (lebar)
$\text{C}-\text{O}$	1080 - 1300
$\text{C}=\text{O}$	1690 - 1760 (s)
$\text{O}-\text{H}$	2500 - 3000 (lebar)
$\text{C}-\text{O}$	1080 - 1300
$\text{C}=\text{O}$	1690 - 1760
$\text{N}-\text{H}$	3300 - 3500
$\text{C}-\text{N}$	1180 - 1360
$-\text{NO}_2$	1515 - 1560
	1345 - 1385

$^{13}\text{C NMR}$	
	δ (ppm)
$\text{C}-\text{I}$	0 - 40
$\text{C}-\text{Br}$	25 - 65
$\text{C}-\text{Cl}$	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
$\text{C}-\text{O}$	40 - 80
$\text{C}=\text{O}$	170 - 210
$\text{C}(\text{Ar})$	110 - 160
$\text{C}-\text{N}$	30 - 65
$\text{C}\equiv\text{N}$	110 - 125

Perkiraan λ_{max} bagi diena konjugat	
	nm
Nilai asas bagi diena homoanular	253
Nilai asas bagi diena heteroanular atau diena rantal terbuka	214
Tambahan untuk:	
$\text{C}=\text{C}$ tambahan berkonjugat	+ 30
penukar ganti alkil atau triki gelang	+ 5
$\text{C}=\text{C}$ eksosiklik	+ 5
penukar ganti berikutub:	
$-\text{OAc}$	+ 0
$-\text{OR}$	+ 6
$-\text{SR}$	+ 30
$-\text{Cl}, -\text{Br}$	+ 5
$-\text{NR}_2$	+ 60

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:	
$\text{C}=\text{C}$ tambahan berkonjugat	+ 30
diena konjugat homoanular	+ 39
$\text{C}=\text{C}$ eksosiklik	+ 5
alkil atau baki gelang pada kedudukan:	
α	+ 10
β	+ 12
γ dan seterusnya	+ 18
Penukar ganti berikutub:	
$-\text{OH}$ pada kedudukan:	
α	+ 35
β	+ 30
δ	+ 50
$-\text{OAc}$ pada kedudukan: α, β, δ	+ 6
$-\text{OR}$ pada kedudukan:	
α	+ 35
β	+ 30
γ	+ 17
δ	+ 31
$-\text{Cl}$ pada kedudukan:	
α	+ 15
β	+ 12
$-\text{Br}$ pada kedudukan:	
α	+ 25
β	+ 30
$-\text{NR}_2$ pada kedudukan β	+ 95

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