

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Kedua
Sidang 1996/97

April 1997

KOT 322 : Kimia Organik II

Masa : 3 jam

Jawab Sebarang LIMA soalan

Hanya LIMA jawapan pertama sahaja yang akan diperiksa.

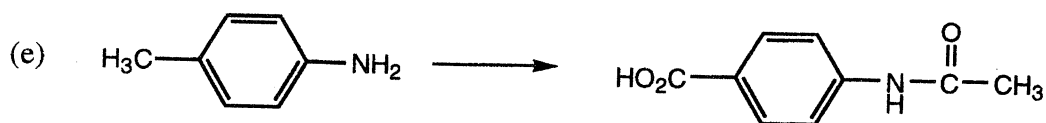
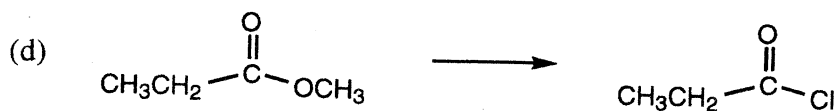
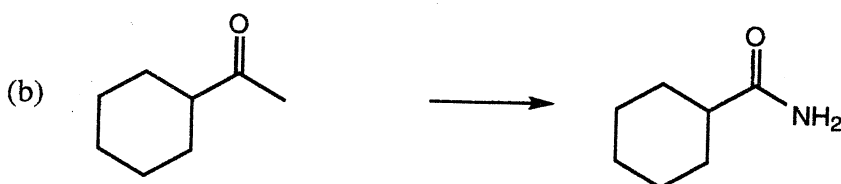
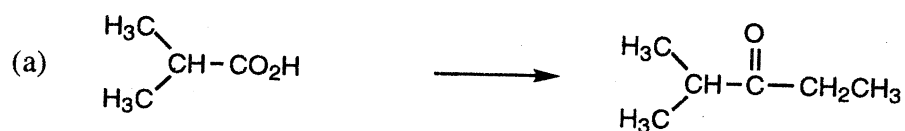
Mula menjawab setiap soalan pada muka surat yang baru.

Kertas ini mengandungi TUJUH soalan semuanya (10 muka surat).

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

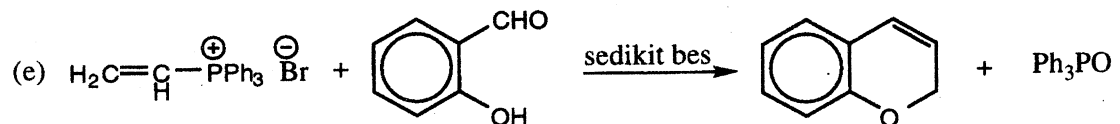
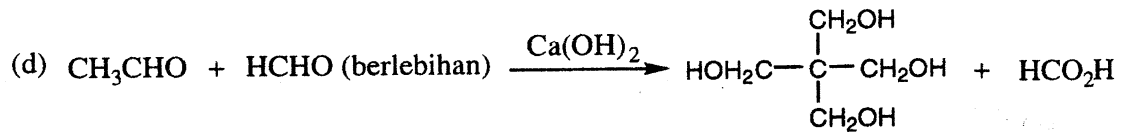
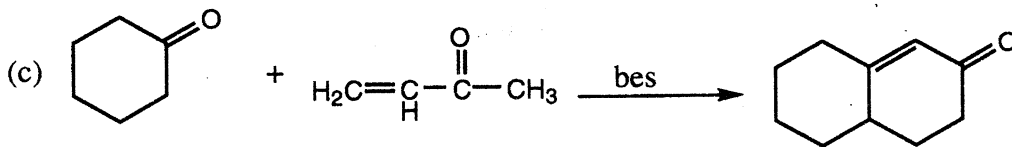
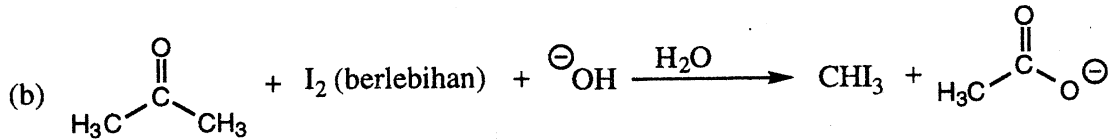
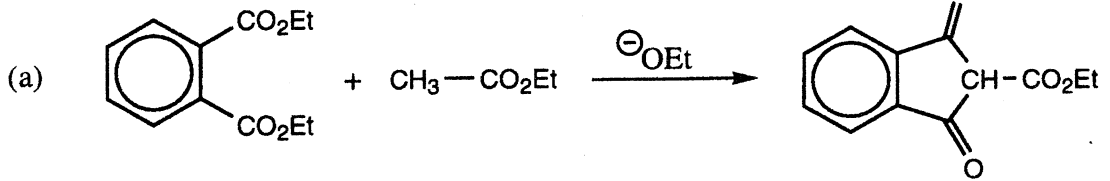
1. Bagaimana anda dapat menjalankan pengubahan-pengubahan yang diberikan di bawah (mekanisme tidak diperlukan).

(20 markah)

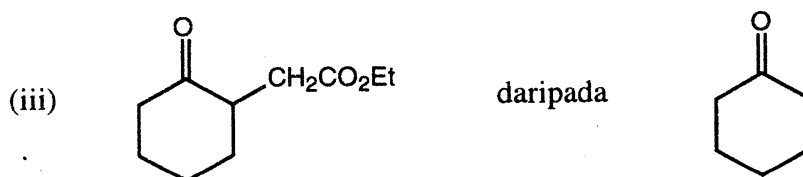
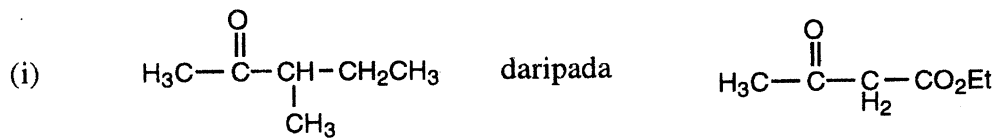


2. Tuliskan mekanisme bagi setiap penukaran berikut:

(20 markah)

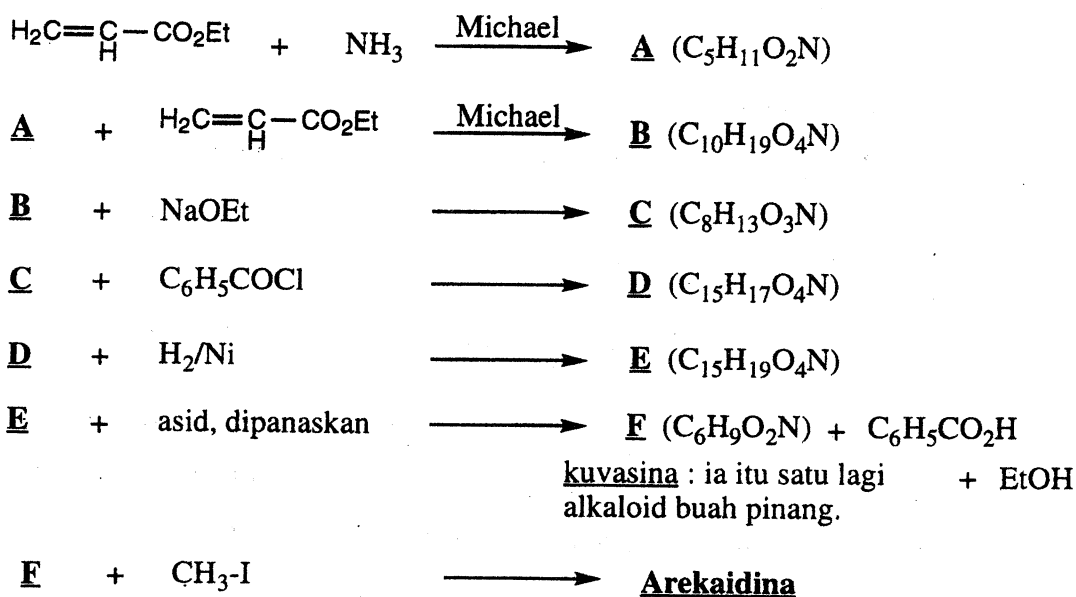


3. (a) Cadangkan satu urutan sintesis bagi penyediaan setiap sebatian berikut daripada bahan permulaan yang ditunjukkan itu dan sebarang reagen lain yang diperlukan. (mekanisme tidak perlu). (10 markah)



3(b). **Arekaidina**, $C_7H_{11}O_2N$, iaitu suatu alkaloid daripada buah pinang, telah disintesis dengan cara berikut:

(10 markah)



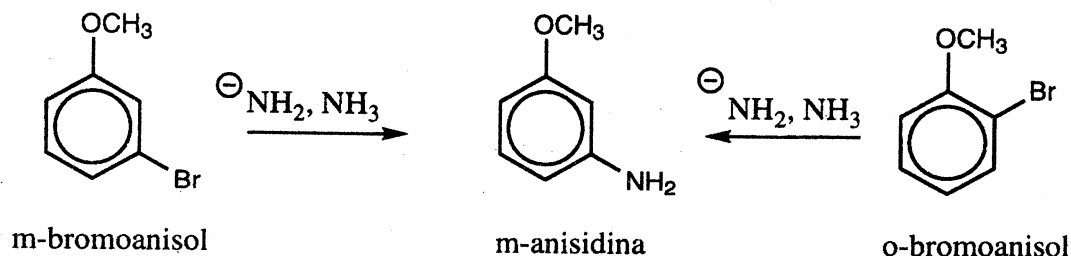
Apakah struktur yang paling mungkin untuk **arekaidina**?

4. (a) Terangkan pemerhatian berikut:

(10 markah)

(i) Suatu hidrokarbon berformula $C_{25}H_{20}$ dihasilkan apabila 1 mol C_6H_5Cl dan satu mol $(C_6H_5)_3C^- K^+$ di olah dengan kalium amida di dalam amonia cecair.

(ii) Apabila diolah dengan ion amida di dalam amonia cecair, kedua-dua *m*-bromoanisol dan *o*-bromoanisol memberikan hasil yang sama, ia itu *m*-anisidina.



4. (b) Spektroskopi ^{13}C -nmr adalah suatu kaedah yang amat berguna di dalam penentuan struktur terutamanya sebatian organik. Sila berikan penjelasan ringkas terhadap perkara-perkara berikut yang berkaitan dengan spektroskopi ^{13}C -nmr.

(10 markah)

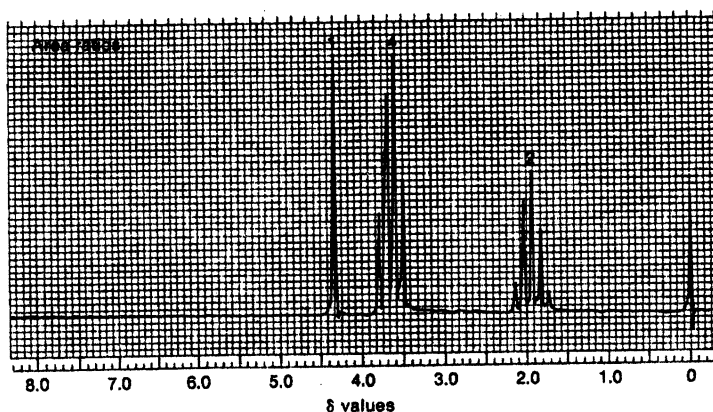
- (i) anjakan kimia bagi jenis-jenis karbon.
- (ii) Nyah gandingan jalur lebar (broad band decoupling).

5. Tentukan struktur sebatian-sebatian berikut berdasarkan maklumat yang diberi.

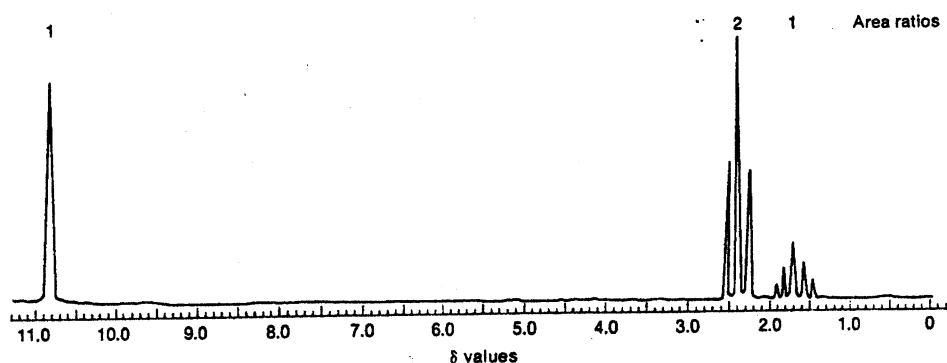
(20 markah)

(a) Tindak balas penyingkiran terhadap 2-bromo-3-fenil-3-metilbutana di dalam keadaan E-1 menghasilkan **sebatian A** sebagai hasil utama. Spektra ^1H -nmr sebatian ini mengandungi puncak multiplet pada δ 7.5 dan tiga puncak singlet pada δ 1.65, 1.58 dan 1.50 dengan nisbah proton 5 : 3 : 3 : 3 masing-masing.

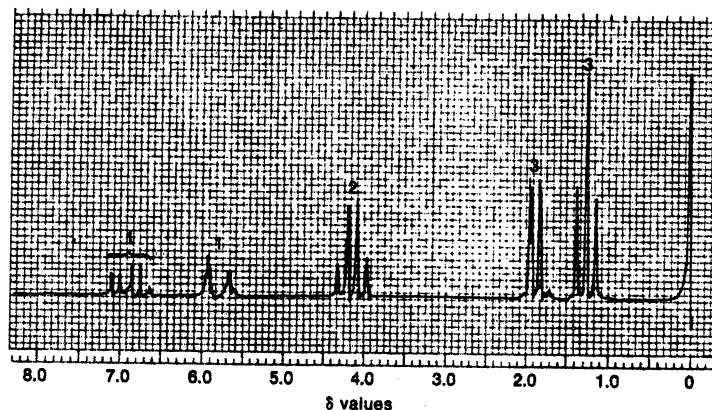
(b) **Sebatian B** adalah suatu cecair dengan ion molekul $[\text{M}]^+ = 93$ dan dikesan mengandungi unsur klorin. Spektra ^1H -nmr bagi sebatian B ini ditunjukkan di bawah.



(c) **Sebatian C** adalah suatu asid karboksilik dengan formula $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$. Spektra ^1H -nmr nya ditunjukkan di bawah.

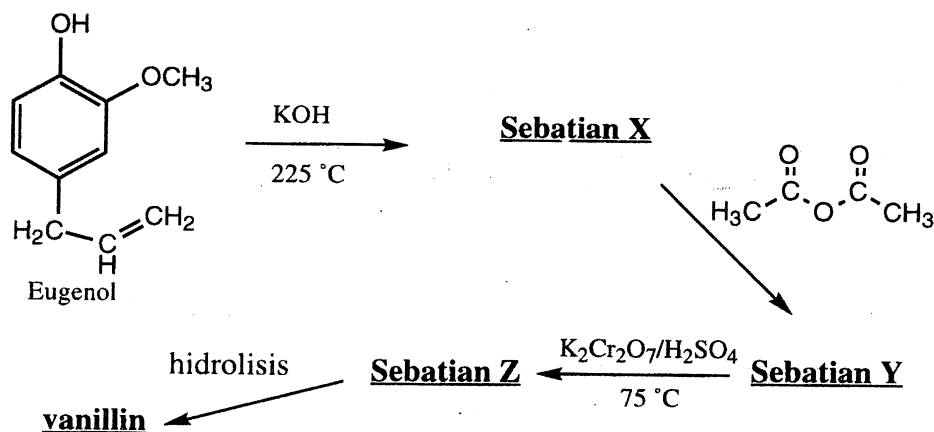


(d) **Sebatian D** adalah suatu sebatian dengan formula molekul $C_6H_{10}O_2$ dan takat didih $145^\circ C$. Ia mudah terhidrolisis kepada asid dan alkohol. Spektra 1H -nmr adalah seperti berikut.



6. Eugenol atau minyak bunga cengkih boleh ditukarkan kepada vanillin (perisa vanilla) melalui langkah-langkah sintesis berikut.

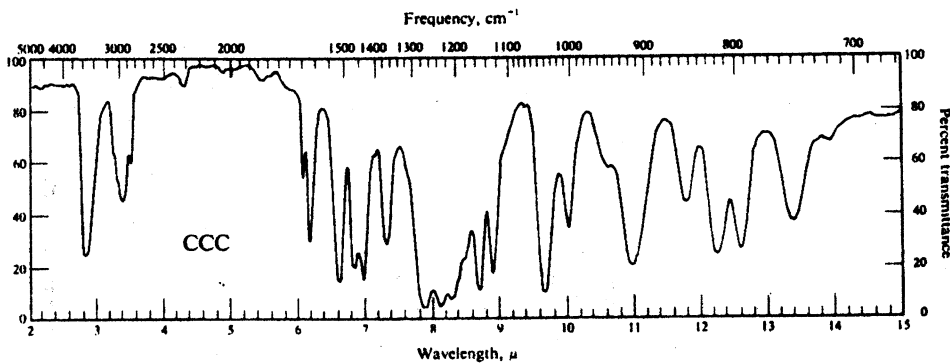
(20 markah)



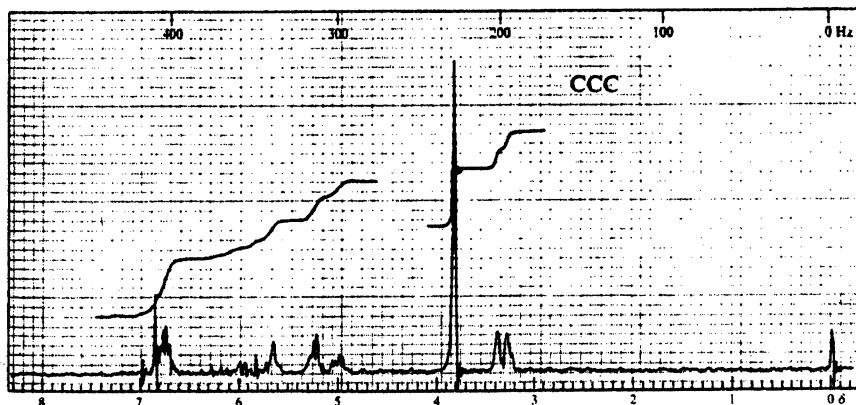
Tentukan struktur sebatian-sebatian perantaraan **X** (isoeugenol), **Y**, **Z**, dan vanillin berdasarkan maklumat-maklumat spektroskopi berikut:

Eugenol : Formula $C_{10}H_{12}O_2$

Spektra IR bagi Eugenol

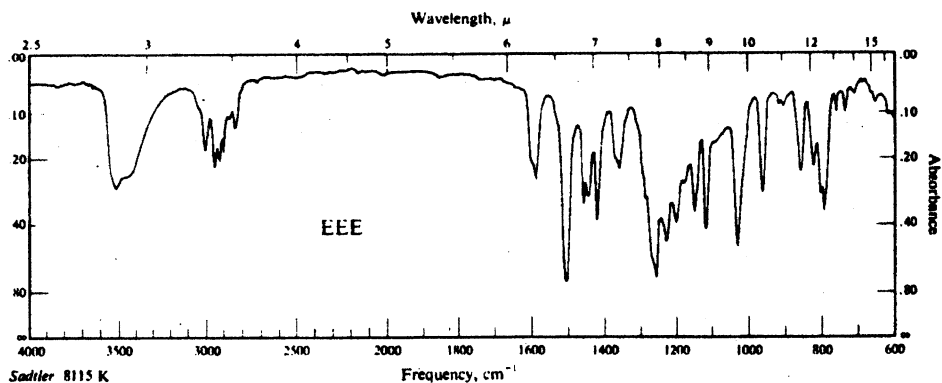


Spektra 1H -nmr bagi eugenol



Sebatian X (isoeugenol): isomer kepada eugenol

Spektra IR bagi isoeugenol



Data Spektra ^{13}C -nmr bagi isoeugenol

δ (ppm)	Jenis karbon	δ (ppm)	Jenis karbon
18.1	CH_3	122.8	CH
55.3	CH_3	130.4	C
107.5	CH	130.8	CH
114.5	CH	144.6	C
118.8	CH	146.8	C

Sebatian Y: Formula $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$ Data Spektra ^{13}C -nmr bagi Sebatian Y

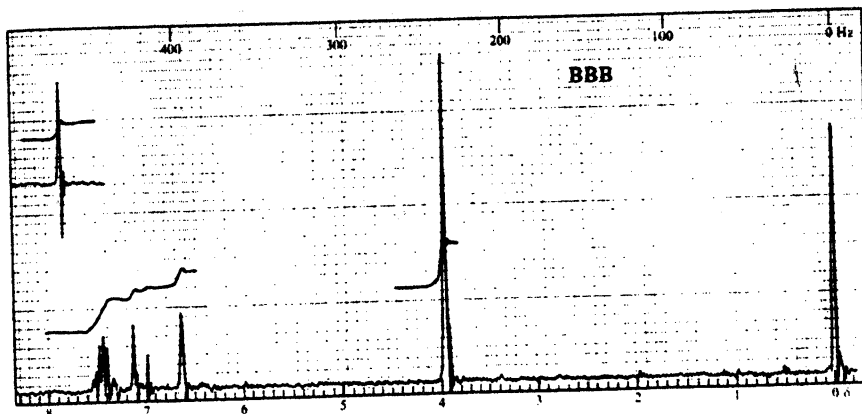
δ (ppm)	Jenis karbon	δ (ppm)	Jenis karbon
18.5	CH_3	122.6	CH
23.4	CH_3	135.4	C
55.3	CH_3	136.6	C
111.3	CH	137.1	CH
113.3	CH	153.4	C
118.0	CH	169.7	C

Sebatian Z: formula $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ Data Spektra ^{13}C -nmr bagi Sebatian Z

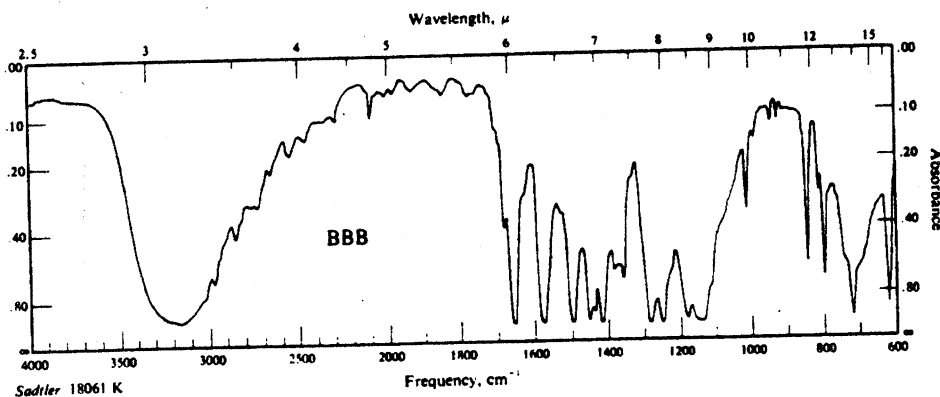
δ (ppm)	Jenis karbon	δ (ppm)	Jenis karbon
23.9	CH_3	134.5	C
55.7	CH_3	142.3	C
114.9	CH	153.4	C
121.6	CH	170.2	C
123.0	CH	192.3	C

Vanillin : formula $C_8H_8O_3$

Spektra 1H -nmr bagi vanillin

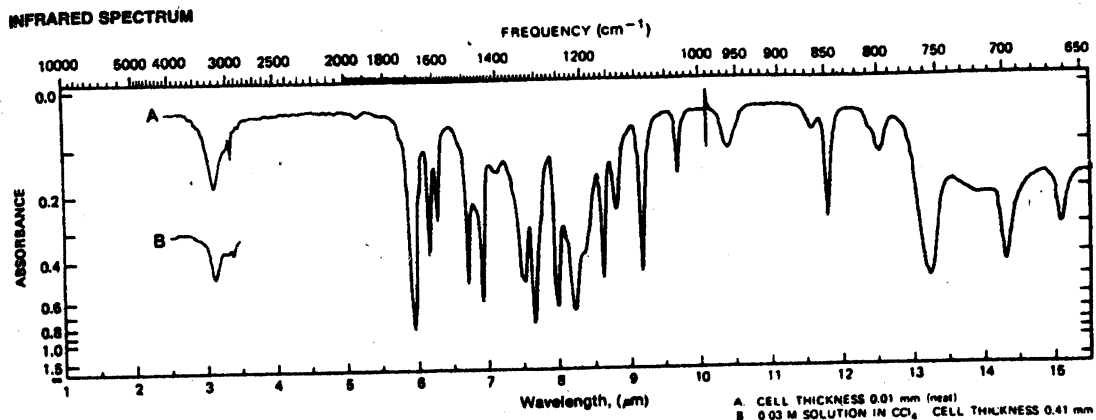


Spektra IR bagi vanillin

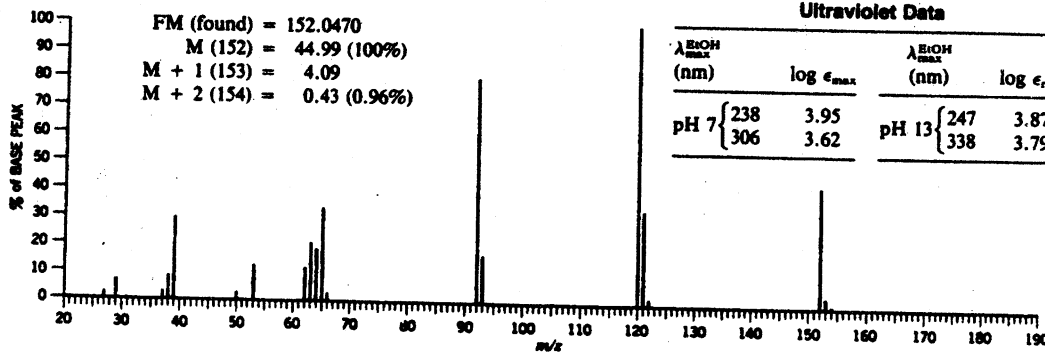


7. Tentukan struktur sebatian ini berdasarkan set data spektra dibawah.

(20 markah)



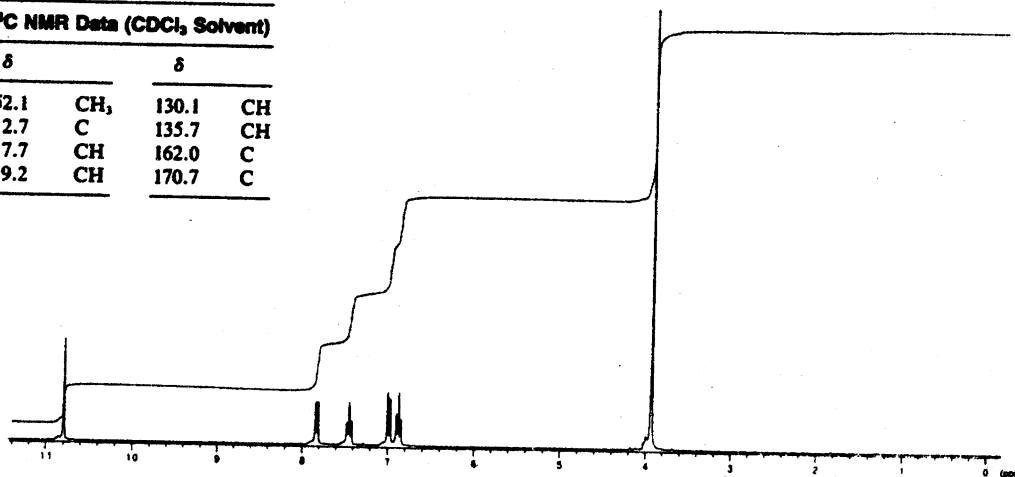
MASS SPECTRAL DATA (Relative Intensities)



¹H NMR SPECTRUM (Solvent CDCl₃, 300 MHz)

¹³C NMR Data (CDCl₃ 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



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 berketub:	
-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)	
Nilai-nilai asas bagi :	nm
keion 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 berketub:	
- 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