

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

**Peperiksaan Semester Pertama
Sidang Akademik 1995/96**

Oktober/November 1995

FKF 212 - Kimia Organik Farmasi II

Masa: 3 jam

Kertas ini mengandungi **ENAM (6)** soalan dan 25 muka surat yang bertaip.

Jawab **LIMA (5)** soalan sahaja.

Soalan 1 adalah wajib dan mesti dijawab di atas skrip yang disediakan.

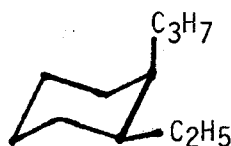
Semua soalan mesti dijawab di dalam Bahasa Malaysia.

.....2/-

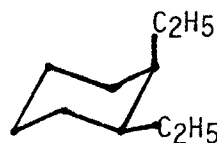
ANGKA GILIRAN

I. **Soalan Pilihan Berganda.** Jawab semua soalan dengan menandakan (✓) pada ruang yang dikhaskan bertentangan dengan jawapan atau pernyataan yang **BETUL ATAU PALING SESUAI** bagi sesuatu soalan. Hanya **SATU** jawapan/pernyataan sahaja yang betul atau paling sesuai bagi tiap-tiap soalan. Sebahagian markah akan ditolak bagi jawapan yang salah.

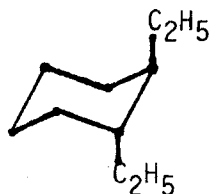
1. Aturkan turutan kestabilan konformasi-konformasi berikut:



(I)



(II)



(III)



(IV)

- (A) III > II > I > IV
- (B) I > II > III > IV
- (C) IV > II > I > III
- (D) II > III > I > IV

.....3/-

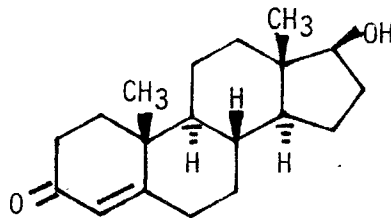
ANGKA GILIRAN

2. Aturkan turutan keutamaan kumpulan-kumpulan ber ikut (rendah ke tinggi) berdasarkan Sistem Tatanama Cahn-Ingold-Prelog.

$-\text{CONH}_2$, $-\text{CH}_2 \text{Cl}$, $-\text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$, $-\text{CO Cl}$

- (A) $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CO Cl}$, $-\text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$
..... (B) $-\text{CONH}_2$, $-\text{CO Cl}$, $-\text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$, $-\text{CH}_2 \text{Cl}$
..... (C) $-\text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CH}_2 \text{Cl}$, $-\text{CO Cl}$
..... (D) $-\text{CONH}_2$, $-\text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$, $-\text{CH}_2 \text{Cl}$, $-\text{CO Cl}$

3. Berapakah bilangan pusat kiral bagi steroid testosteron yang berstruktur di bawah:

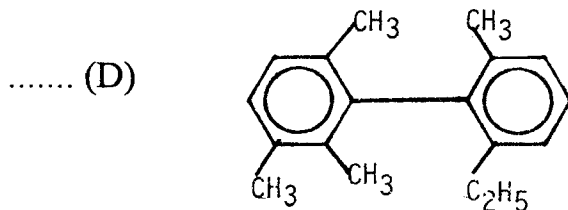
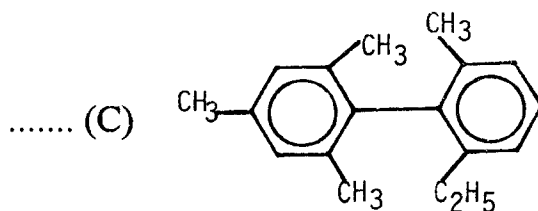
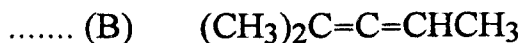


- (A) 3
..... (B) 5
..... (C) 6
..... (D) 9

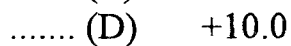
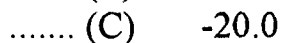
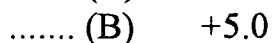
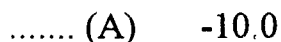
.....4/-

ANGKA GILIRAN

4. Di antara molekul-molekul berikut, molekul manakah yang bersifat kiral.



5. (S)-2-klorobutana mempunyai nilai $[\alpha]_D^{25} = -20.0^\circ$. Berapakah besar pemutaran yang akan diperoleh dari suatu larutan (R)-2-klorobutana berkepekatan 0.5 g/ml yang diukur pada suhu 25°C di dalam tiub yang panjangnya 10 cm.



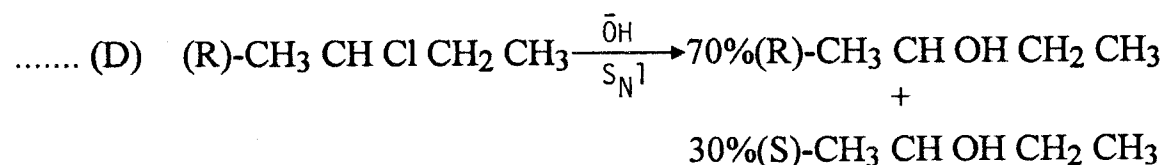
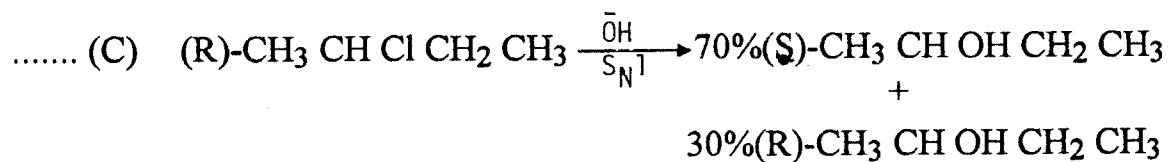
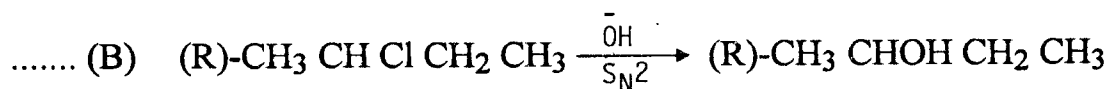
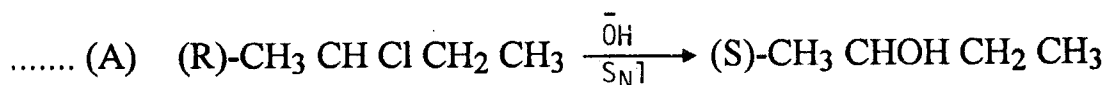
.....5/-

ANGKA GILIRAN

6. Pilih pernyataan yang **benar** dari pernyataan-pernyataan berikut:

- (A) Semua isomer yang mempunyai pusat kiral bersifat aktif optik.
- (B) Sepasang diastereomer mempunyai sifat fizik yang sama.
- (C) Isomer meso bersifat aktif optik
- (D) Semua yang di atas adalah salah.

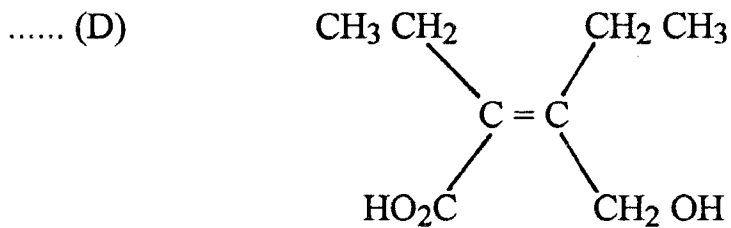
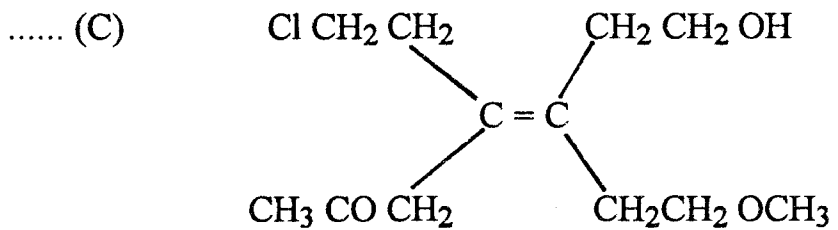
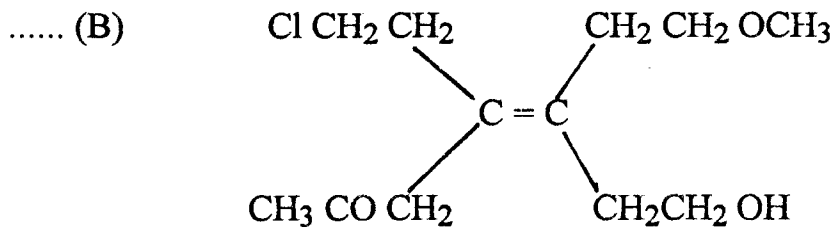
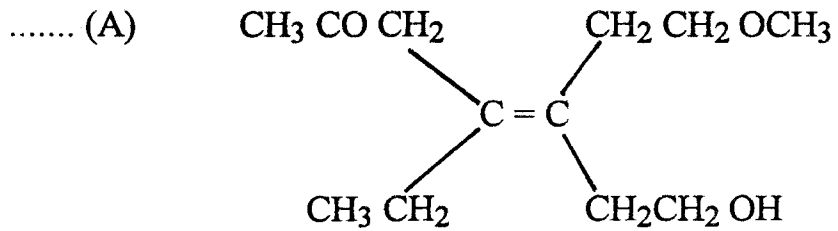
7. Pilih persamaan tindak balas yang **benar** dari persamaan-persamaan berikut:-



.....6/-

ANGKA GILIRAN

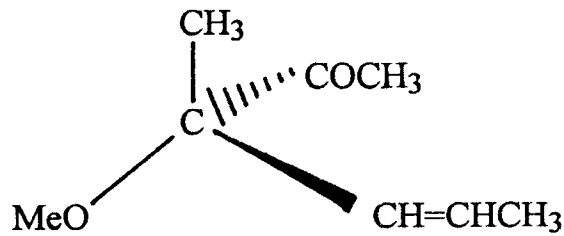
8. Di antara sebatian-sebatian berikut, manakah yang menggambarkan isomer E?



(FKF 212)

ANGKA GILIRAN

9. Berikan konfigurasi yang betul bagi formula 3 dimensi sebatian 3-metil-3-metoksi-4-heksen-2-on berikut:



- (A) (R)-3-metil-3-metoksi-4-heksen-2-on
..... (B) (S)-3-metil-3-metoksi-4-heksen-2-on
..... (C) (E)-3-metil-3-metoksi-4-heksen-2-on
..... (D) (Z)-3-metil-3-metoksi-4-heksen-2-on
10. Bagi molekul $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, berapakah kemungkinan bilangan stereoisomernya?

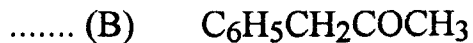
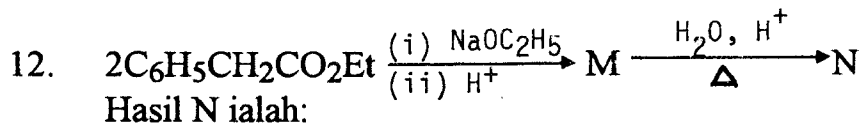
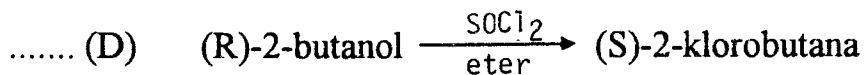
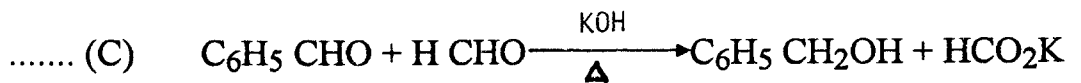
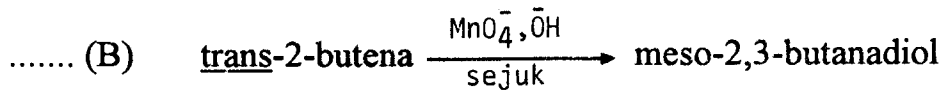
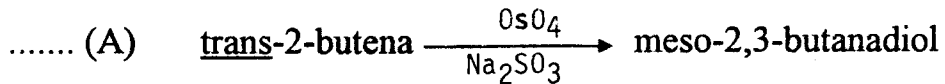
- (A) 4
..... (B) 6
..... (C) 8
..... (D) 10

.....8/-

(FKF 212)

ANGKA GILIRAN

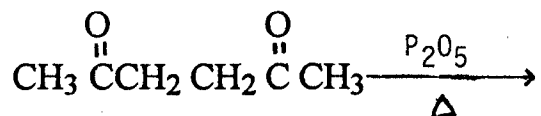
11. Pilih persamaan tindak balas yang **benar** daripada tindak - tindak balas berikut:

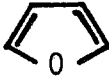
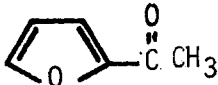

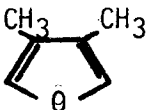


.....9/-

ANGKA GILIRAN

13. Tindak balas berikut menghasilkan:



- (A) 
- (B) 
- (C) 
- (D) 

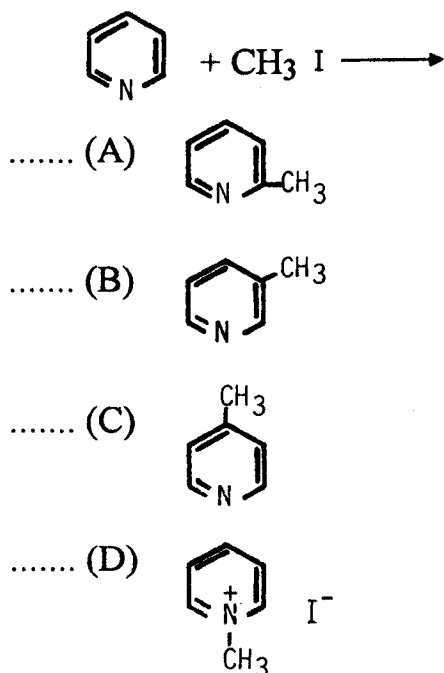
14. Yang manakah di antara pernyataan-pernyataan berikut adalah tidak benar.

- (A) Piridina lebih mudah menjalani tindak balas penukargantian elektrofilik daripada benzena.
- (B) Pirola menjalani tindak balas elektrofilik dengan menghasilkan penukargantian pada kedudukan dua.
- (C) Piridina bertindak balas dengan nukleofil menghasilkan penukargantian pada kedudukan dua.
- (D) Penukargantian elektrofilik pada kuinolina terjadi pada gelang benzenoid.

.....10/-

ANGKA GILIRAN

15. Beri hasil tindak balas berikut:



16. Yang manakah di antara sebatian-sebatian berikut memberikan isyarat di antaranya termasuk satu triplet dan satu dublet dalam spektrum NMRnya.

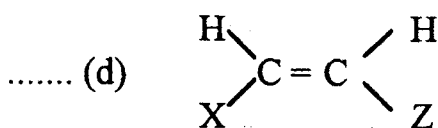
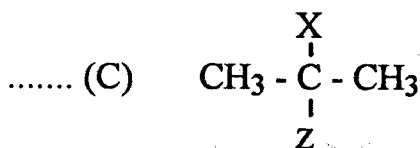
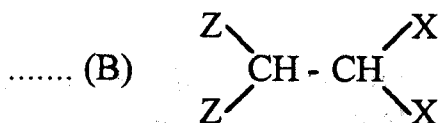
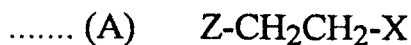
- (A) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COCH}_2\text{OCH}_3$
..... (B) $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CHOCH}_3}$
..... (C) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\underset{\text{OCH}_3}{\text{CHOCH}_3}$
..... (D) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OCH}_2\text{COCH}_3$

.....11/-

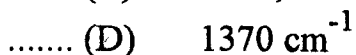
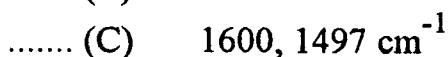
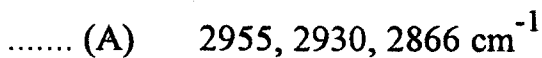
(FKF 212)

ANGKA GILIRAN

17. Di dalam suatu spektrum NMR pola pengkupelan berikut dihasilkan oleh sebatian (X dan Z adalah kumpulan yang mempunyai keelektronegatifan yang berbeza):



18. Yang manakah di antara frekuensi-frekuensi penyerapan berikut yang tidak berkaitan dengan 2-pentanon.



.....12/-

ANGKA GILIRAN

19. Penyerapan sinar ultraungu oleh suatu molekul melibatkan

- (A) peralihan elektronik.
- (B) pertukaran getaran.
- (C) petukaran pemutaran.
- (D) (A), (B) dan (C).

20. Susunkan turutan tenaga orbital bagi peralihan elektronik daripada yang paling tinggi kepada yang paling rendah.

- (A) $n \rightarrow \pi^* > \pi \rightarrow \pi^* > \sigma \rightarrow \sigma^*$
- (B) $n \rightarrow \pi^* = \pi \rightarrow \pi^* > \sigma \rightarrow \sigma^*$
- (C) $\pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^* > \sigma \rightarrow \sigma^*$
- (D) $\sigma \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$

(20 markah)

(FKF 212)

- II. (A) Dengan menggambarkan konformasi yang dipunyai oleh masing-masing *cis*-1,3-dietilsikloheksana dan *trans*-1,3-dietilsikloheksana, jelaskan perbezaan kestabilan di antara dua isomer tersebut.

(5 markah)

- (B) Tunjukkan skema bagaimana anda memisahkan campuran rasemik asid 2-hidroksipropanoik kepada masing-masing enantiomernya dengan menggunakan bes (-)-1-feniletilamina.

(5 markah)

- (C) (i) Gambarkan isomer-isomer geometrik yang boleh wujud bagi 3,7-dimetil-2,6-oktadienal. Namakan konfigurasi setiap isomer dengan sistem E/Z.

(5 markah)

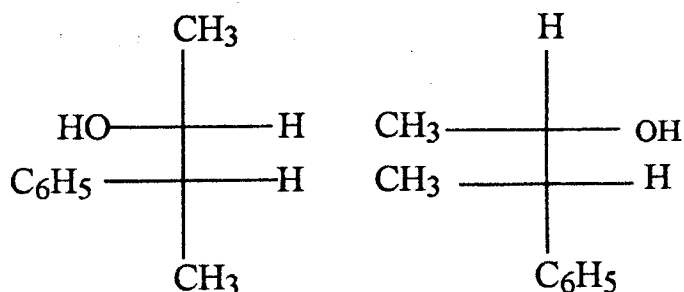
- (ii) Gambarkan projeksi Fischer bagi (2S, 3S, 4R, 5R) - 2,3,4,5 - heksanatetraol.

(2 markah)

.....14/-

(FKF 212)

- (iii) Jelaskan perkaitan di antara sepasang stereoisomer berikut; sama ada mereka adalah sepasang enantiomer, diastereomer atau isomer yang sama.



(3 markah)

III. (A) Rancangkan bagaimana anda menyediakan hasil-hasil (i-iii) dengan menunjukkan isomer geometrik sebatian alkena permulaan yang anda gunakan dan bahan-bahan lain yang bersesuaian:

- (i) eritro-2,3-dibromopentana.
- (ii) meso-3,4-heksanadiol.
- (iii) treo-3-bromo-2-butanol.

(6 markah)

.....15/-

(FKF 212)

- III. (B) Jelaskan mengapa (R)-1-bromo-1-feniletana lebih reaktif melakukan tindak balas S_N1 berbanding (R)-1-bromo-1-sikloheksiletana (nukleofil bagi kedua-dua tindak balas ialah ion hidroksida).
Bagi setiap tindak balas di atas, tunjukkan juga konfigurasi dan anggaran peratus hasil-hasil tindak balas yang terbentuk.

(7 markah)

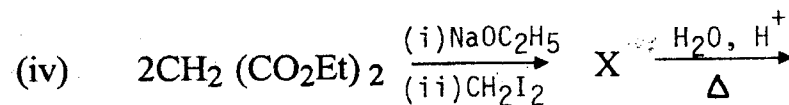
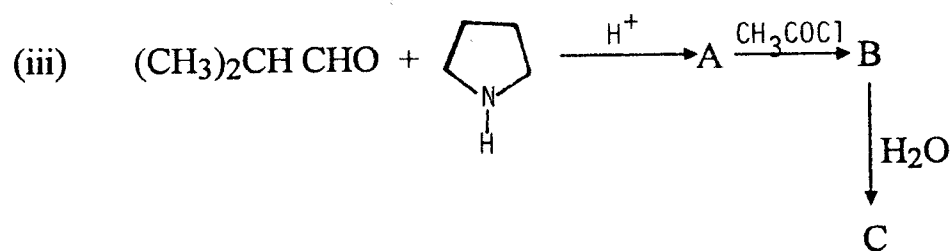
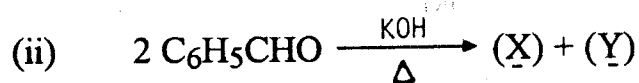
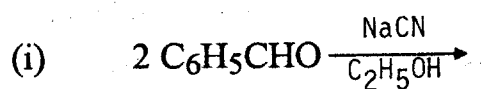
- (C) Berapakah bilangan stereoisomer bagi molekul 1-kloro-1-fenil-2-metilbutana. Gambarkan projeksi Fischer bagi setiap isomer dan tentukan konfigurasi pada masing-masing karbon kiralnya. Tunjukkan konfigurasi hasil yang terbentuk apabila masing-masing isomer melakukan tindak balas $E2$ dengan ion metoksida.

(7 markah)

.....16/-

(FKF 212)

IV. (A) Lengkapi tindak-tindak balas berikut berserta dengan mekanismenya.



(10 markah)

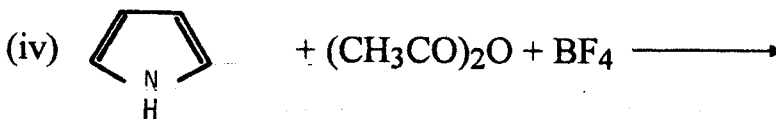
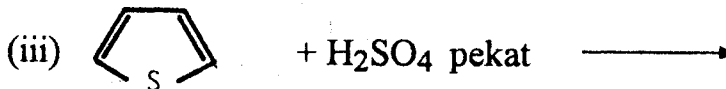
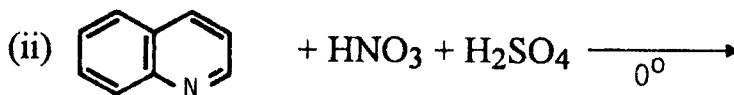
.....17/-

(FKF 212)

IV. (B) Tuliskan persamaan tindak balas penitratan pirola. Beri alasan mengapa hasil utamanya adalah penukargantian pada kedudukan yang anda pilih dan bukan pada kedudukan yang lain.

(3 markah)

(C) Lengkapkan tindak balas berikut:



(4 markah)

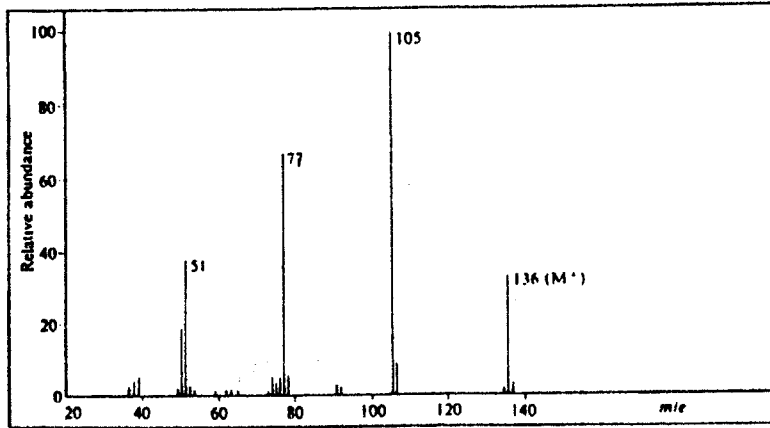
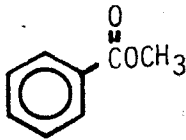
(D) Berikan kesemua struktur resonan yang mungkin bagi tiofena.

(3 markah)

.....18/-

(FKF 212)

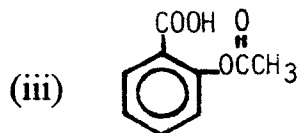
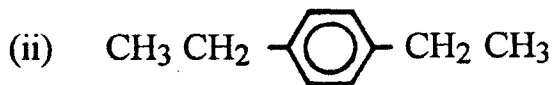
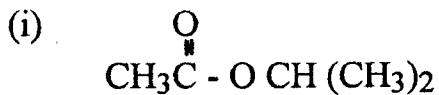
V. (A) Berikut adalah spektrum jisim bagi sebatian



Cadangkan fragmen yang menghasilkan puncak-puncak 77,105 dan 136.

(4 markah)

(B) Nyatakan anjakan kimia dan multiplisiti dalam spektrum NMR bagi proton-proton di dalam sebatian berikut.

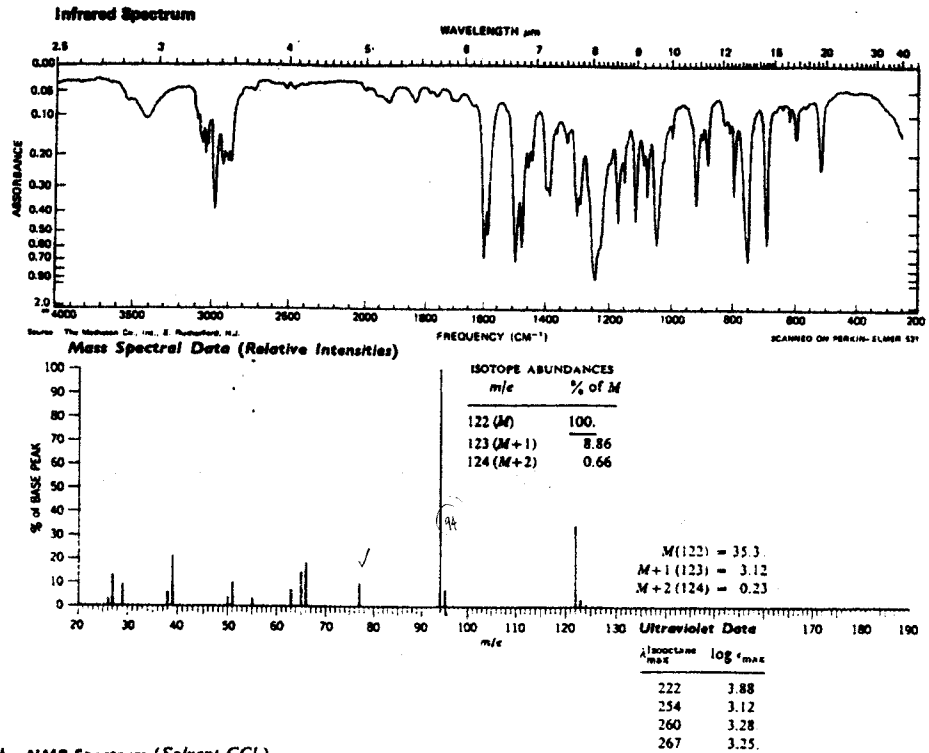


(6 markah)

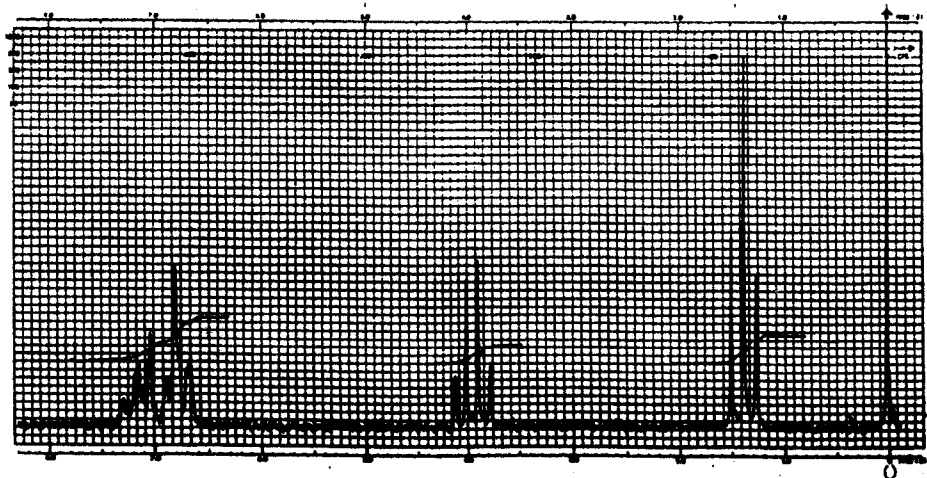
.....19/-

(FKF 212)

- V. (c) Berikut adalah spektra ultra ungu, infra merah, jisim dan NMR suatu sebatian organik. Cadangkan struktur sebatian tersebut dengan memberikan alasan-alasan.



¹H NMR Spectrum (Solvent CCl₄)

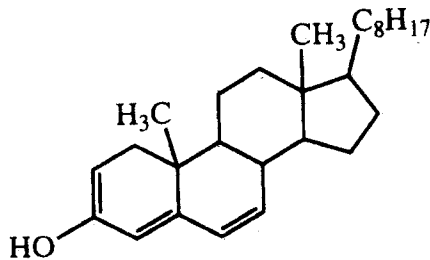


(10 markah)

.....20/-

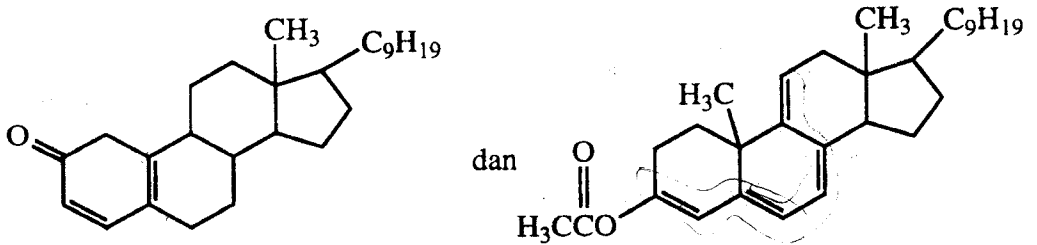
(FKF 212)

- VI. (A) Penghidrogenan ringan triena di bawah menghasilkan 2 sebatian A dan B, kedua-dua $C_{27}H_{44}O$. Sebatian A menunjukkan $\lambda_{maks.}^{heksana} = 234 \text{ nm}$ dan B, 273 nm. Cadangkan struktur sebatian tersebut dengan memberikan alasan-alasan.



(5 markah)

- (B) Bezakan sebatian-sebatian berikut dengan menggunakan spektroskopi UV.

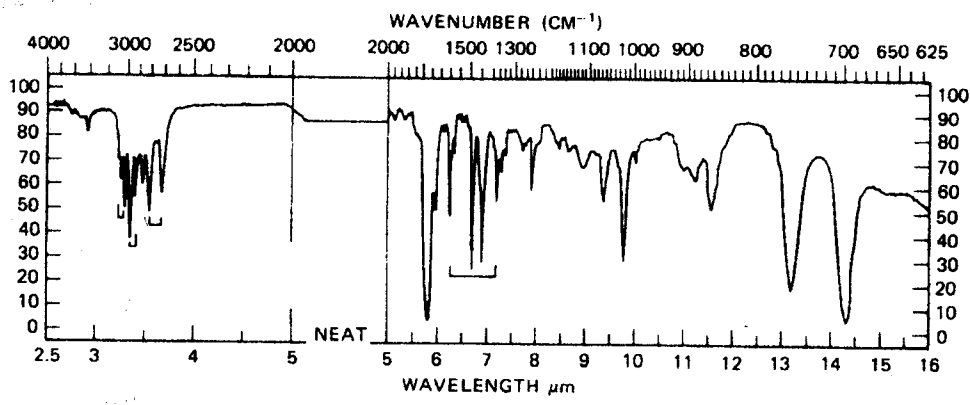
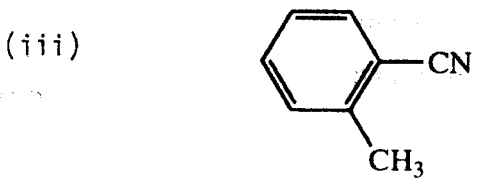
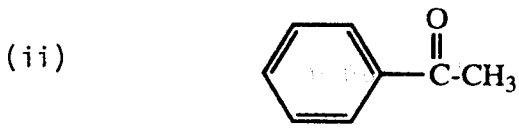
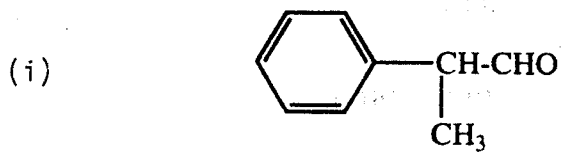


(5 markah)

.....21/-

(FKF 212)

VI. (C) Padankan spektrum inframerah di bawah dengan salah satu daripada 3 sebatian berikut. Berikan alasan jawapan anda.



(10 markah)

.....22/-

Ciri-Ciri Frekuensi Peregangangan Penyerapan Inframerah

<u>Ikatan</u>	<u>Jenis Sebatian</u>	<u>Julat Frekuensi, cm^{-1}</u>	<u>Kemamatan</u>
-OH	alkohol, fenol (bebas)	3650-3590	berubah-ubah tajam
-OH	alkohol, fenol (ikatan-H)	3400-3200	kuat, lebar
-OH	asid (ikatan H)	3000-2500	berubah-ubah lebar
-NH ₂	amino primer atau amida	3500-3300 (dua puncak)	sederhana
-NH-	amino sekunder atau amida	3500-3300 (satu puncak)	sederhana
-C-H	alkana	2960-2850	kuat
-C-H	aldehid	2820-2720 (dua puncak)	lemah
=C-H	alkena dan arena	3100-3010	sederhana
≡C-H	alkuna	3300	kuat, tajam
-C≡C-	alkuna	2260-2100	berubah-ubah
-C≡N	nitril	2300-2000	kuat
C=O	ester	1750-1735 ^a	kuat
C=O	aldehid	1740-1720 ^a	kuat
C=O	keton	1725-1705 ^a	kuat
C=O	asid karboksilik (dimer)	1720-1700 ^a	kuat
C=O	amida	1700-1640 ^a	kuat
N-H (pembengkokan)	amida	1600-1500	kuat
C=C	alkena	1680-1620 ^a	berubah-ubah
C=C	arena	1600, 1580, 1500, 1540	kuat-sederhana
-NO ₂	sebatian nitro	1500-1600	kuat

^atak berkonjugasi. Konjugasi bagi satu ikatan multiple merendahkan frekuensi sebanyak 30 cm^{-1} .

-C-O	alkohol, eter, ester dan asid	1300-1000	kuat
-C-X	halida	1000- 500	kuat
-C-H (pembengkokan)	alkana	1540-1300	kuat-sederhana
=C-H (pembengkokan)	alkena	1450-1300 1000- 800	sederhana kuat
=C-H (pembengkokan)	arena	1200-1000 700- 900	sederhana kuat

Peraturan Fieser-Woodward Untuk Penyerapan 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) tiap ikatan dubel eksosiklik	5 nm
(c) tiap tambahan ikatan dubel	30 nm
(d) aoksokrom - OAsil	0 nm
- OAlkil	6 nm
- SAlkil	30 nm
- Cl, -Br	5 nm
- NAlkil ₂	60 nm

JUMLAH

λ dikira

.....25/-

Peraturan Fieser-Woodward Untuk Penyerapan Keton dan Aldehid,
 α , β -taktepu

δ γ β α

$C=C-C=C-C=O$

Nilai yang diperuntukkan kepada keton siklik enam-ahli, α , β -taktepu induk atau keton asiklik α , β -taktepu induk 215 nm

Nilai yang diperuntukkan kepada keton siklik lima-ahli α , β -taktepu induk 202 nm

Nilai yang diperuntukkan kepada aldehid α , β -taktepu induk 207 nm

Penambahan untuk seliap:

(a) ikatan dubel lanjutan daripada pengkonjugatan 30 nm

(b) kumpulan alkil atau baki gelang

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) -SR β 85 nm

(v) -Cl α 15 nm
 β 12 nm

(vi) -Br α 25 nm
 β 30 nm

(vii) -NR₂ β 95 nm

(d) ikatan dubel eksosiklik 5 nm

(e) komponen homodienik 39 nm

JUMLAH

λ dikira