

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

**Peperiksaan Kursus Semasa Cuti Panjang
Sidang Akademik 1997/98**

April 1998

FKF 212.4 - Kimia Organik Farmasi II

Masa: 3 jam

Kertas ini mengandungi **ENAM (6)** soalan dan 13 muka surat yang bertaip.

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

Semua soalan mesti di jawab di dalam Bahasa Malaysia.

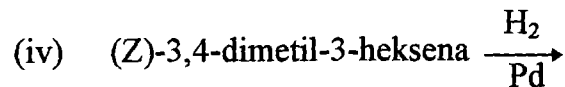
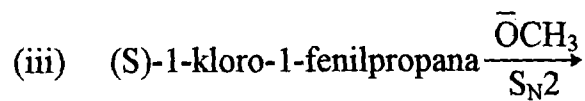
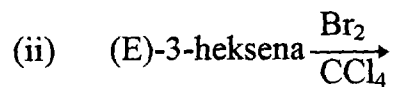
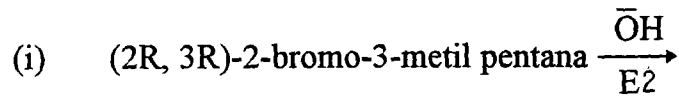
.....2/-

(FKF 212)

- I. (A) (R)-2-iodo-2-fenilpentana melakukan tindak balas penukargantian dengan ion metoksida di dalam pelarut metanol. Nyatakan mekanisme yang diikutinya dan jelaskan anggaran peratusan konfigurasi hasil-hasil yang terbentuk.

(8 markah)

- (B) Lengkapkan tindak balas berikut dengan menunjukkan konfigurasi dan nama IUPAC hasil terbentuk.



(12 markah)

.....3/-

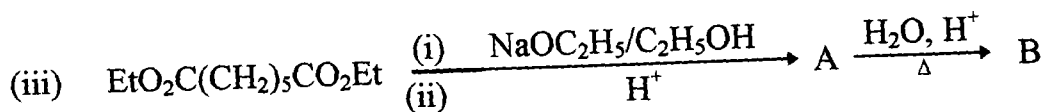
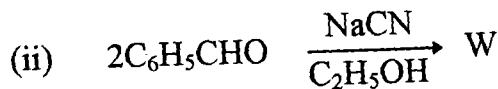
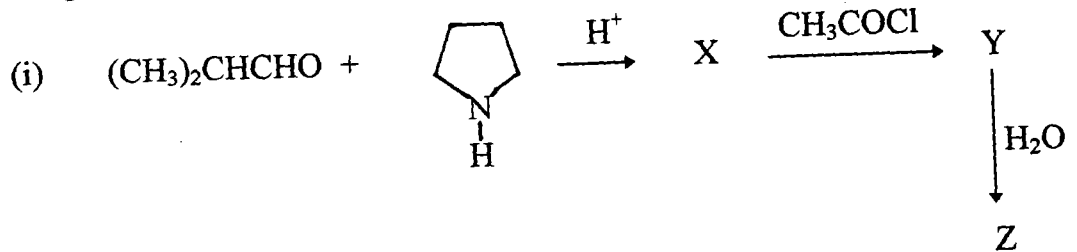
- II. (A) Sebatiannya A berformula molekul $C_{11}H_{16}O$ adalah suatu alkohol yang aktif optik. Walaupun terdapat sistem tak tepu di dalam molekul sebatiannya A, tetapi tiada berlaku penambahan hidrogen apabila tindak balas penghidrogenan menggunakan mangkin paladium dijalankan. Sebatiannya A dengan asid sulfurik memberikan sebatiannya B, $C_{11}H_{14}$ sebagai hasil utama dan tidak aktif optik.

Ozonolisis ke atas sebatiannya B memberikan dua hasil. Hasil pertama dicirikan sebagai suatu *aldehid* berformula molekul C_3H_6O . Hasil yang kedua pula ialah sebatiannya *keton* C_8H_8O .

Berdasarkan penerangan di atas:

- (i) Cadangkan struktur dan nama IUPAC bagi sebatiannya A, B, hasil *aldehid* dan hasil *keton*.
- (ii) Lengkapkan persamaan-persamaan tindak balas terlibat. (8 markah)

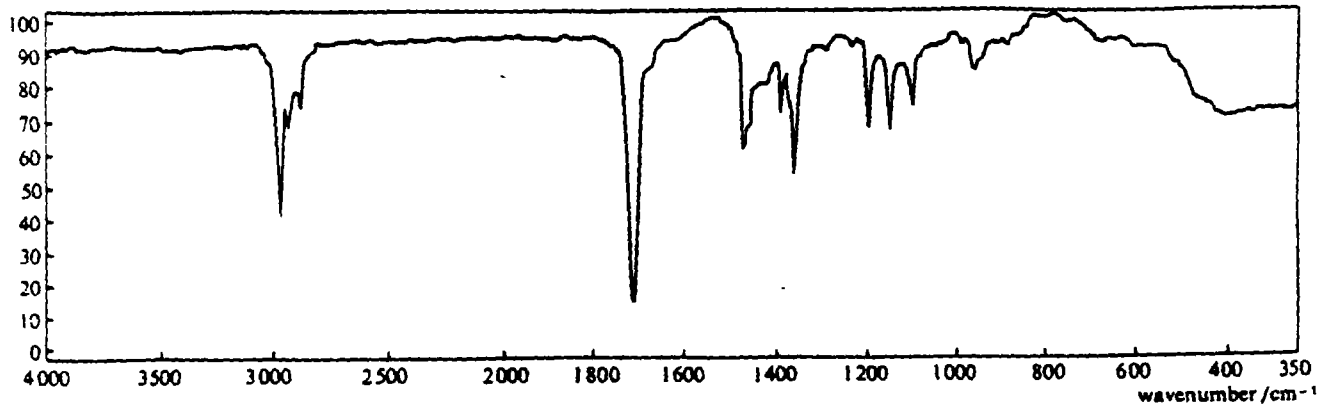
- (B) Lengkapkan tindak-tindak balas berikut berserta dengan mekanismenya.



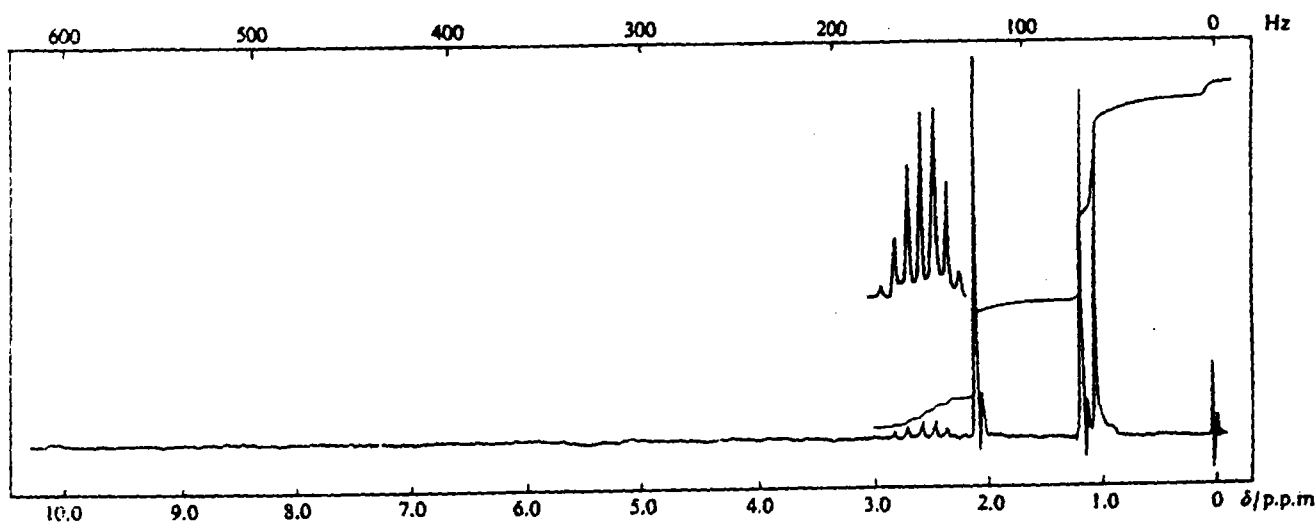
(12 markah)

.....4/-

III. (A) Sebatian M mempunyai formula molekul $C_5H_{10}O$ dan pada spektrum ultraungu menunjukkan λ_{maks} 280 nm (ϵ 21). Spektrum inframerah dan spektrum nmr masing-masing ditunjukkan pada Rajah (i) dan Rajah (ii). Berdasarkan maklumat-maklumat daripada spektrum UV, ir dan nmr, jelaskan bagaimana anda menentukan struktur sebatian M.



Rajah (i)



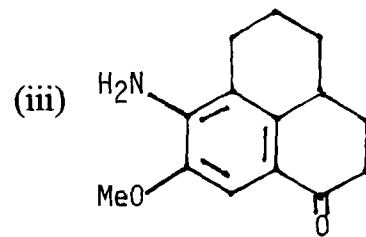
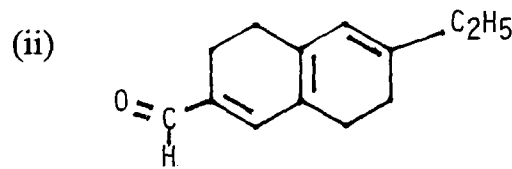
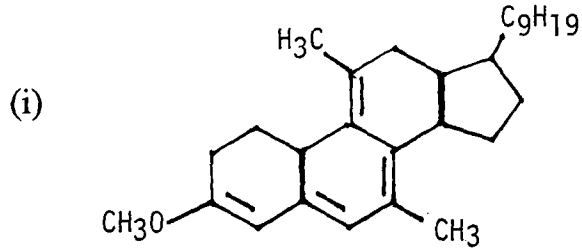
Rajah (ii)

(10) markah}

.....5/-

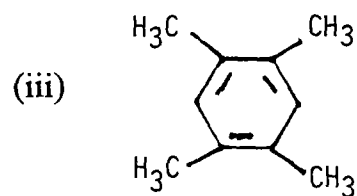
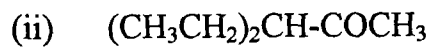
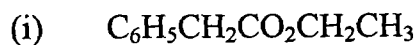
(FKF 212)

(B) Kirakan λ_{maks} sebatian-sebatian berikut.



(10 markah)

IV. (A) Lakarkan bentuk spektrum proton nmr sebatian-sebatian di bawah dengan menunjukkan kedudukan anjakan kimia proton-proton terlibat.

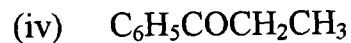
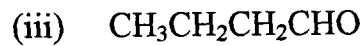
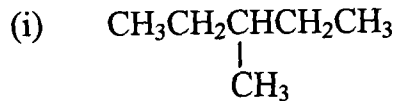


(8 markah)

.....6/-

(FKF 212)

(B) Tunjukkan pola penyerpihan utama (termasuk penyusunan semula McLafferty jika ada) sebatian-sebatian berikut di dalam spektra jisimnya.



(12 markah)

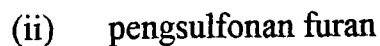
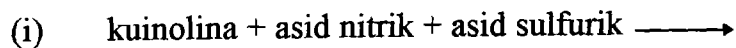
V. (A) Terangkan mengapakah furan termasuk di dalam kumpulan sebatian aromatik.

(5 markah)

(B) Berikan persamaan tindak balas di antara piridina dan sodamida di dalam pelarut toluena pada suhu 100°C . Nyatakan alasan pemilihan kedudukan penukarganti di dalam persamaan anda.

(5 markah)

(C) Lengkapkan tindak balas berikut:



.....7/-

(FKF 212)

(iv) penurunan pirola

(v) penitratan piridina

(vi) furan + bromin $\xrightarrow[25^\circ\text{C}]{\text{dioksan}}$

(vii) piridina + asid hidroklorik \longrightarrow

(10 markah)

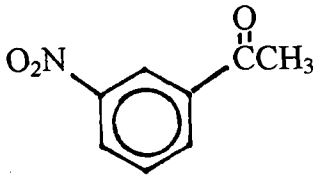
VI. (A) Lengkapi tindak balas berikut:

(i) Benzena + 1-kloro-2-metilpropana $\xrightarrow{\text{AlCl}_3}$

(ii) Penitratan bromobenzena, diikuti dengan penurunan dengan SnCl_2 .

(iii) Isobutilbenzena + $\text{KMnO}_4 \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+}$

(iv) Benzenediazonium klorida + $\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow$

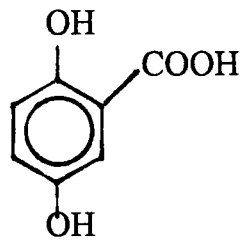
(v)  + $\text{H}_2 \xrightarrow[\text{EtOH}]{\text{Pd}}$

(6 markah)

.....8/-

(FKF 212)

- (B) Garam natrium daripada asid gentisik digunakan sebagai agen antirheumatik. Sediakan asid gentisik daripada bahan permulaan benzena.



asid gentisik

(4 markah)

- (C) Tuliskan struktur-struktur resonans bagi perantara-perantara hasil serangan elektrofil pada kedudukan orto, meta dan para bagi nitro benzena. Perantara yang manakah yang paling stabil?

(5 markah)

- (D) Jelaskan pernyataan bahawa tindak balas di antara *p*-bromotoluena dengan NaOH pada 300°C memberikan dua campuran hasil, tetapi tindak balas *m*-bromotoluena dengan NaOH dalam keadaan yang sama memberikan tiga hasil.

(5 markah)

.....9/-

Ciri-ciri Frekuensi Perengangan Penyerapan Inframerah

Ikatan	Jenis Sebatian	Julat Frekuensi, cm^{-1}	Keamatan
-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	amina primer atau amida	3500-3300 (dua puncak)	sedehana
-NH-	amina sekunder atau amida	3500-3300 (satu puncak)	sedehana
-C-H	alkana	2960-2850	kuat
-C-H	aldehid	2820-2720 (dua puncak)	lemah
=C-H	alkena dan arena	3100-3010	sedehana
$\equiv\text{C-H}$	alkuna	3300	kuat, tajam
-C \equiv C-	alkuna	2260-2100	berubah-ubah
-C \equiv 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-sedehana
-NO ₂	sebatian nitro	1500-1600	kuat

^atak berkonjugasi. Konjugasi bagi satu ikatan multipel (berganda) merendahkan frekuensi sebanyak 30 cm^{-1}

.....10/-

Ciri-ciri Frekuensi Perengangan Penyerapan Inframerah

Ikatan	Jenis Sebatian	Julat Frekuensi, cm^{-1}	Keamatan
-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 900-700	sederhana kuat

.....11/-

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 homoannular induk 253 nm

Penambahan untuk

(a) tiap-tiap penukarganti alkil atau baki gelangan 5 nm

(b) tiap ikatan ganda dua eksosiklik 5 nm

(c) tiap tambahan ikatan ganda dua 30 nm

(d) auksokrom - OAsil 0 nm

- OAlkil 6 nm

- SAlkil 30 nm

- Cl, -Br 5 nm

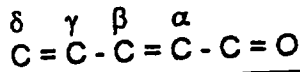
-NAlkil₂ 60 nm

Jumlah

λ dikira

.....12/-

Peraturan Fieser Woodward untuk Penyerapan Keton dan Aldehid, α , β taktepu



Nilai yang diperuntukkan kepada keton siklik enam ahli, α , β -tak tepu induk atau keton asiklik α , β tak tepu induk	215 nm
Nilai yang diperuntukkan kepada keton siklik lima ahli α , β - tak tepu induk	202 nm
Nilai yang diperuntukkan kepada aldehyd α , β -tak tepu induk	207 nm
Penambahan untuk setiap:	
(a) ikatan ganda dua lanjutan daripada pengkonjugatan	30 nm
(b) kumpulan alkil atau baki gelang	10 nm
α	12 nm
β	18 nm
γ dan yang lebih tinggi	
(c) auksokrom	
(i) -OH	35 nm
α	30 nm
β	50 nm
δ	
(ii) -OAc	6 nm
α β δ	
(iii) -OMe	35 nm
α	30 nm
β	17 nm
γ	31 nm
δ	
(iii) SAIk β	85 nm
(v) -Cl	15 nm
α	12 nm
β	
(vi) -Br	25 nm
α	30 nm
β	95 nm
(vii) -NR ₂ β	
(d) ikatan ganda dua eksosiklik	5 nm
(e) komponen homodiena	39 nm

Jumlah

λ dikira

Bagi terbitan benzena tertukarganti R-C₆H₄-COX; R-kumpulan penderma elektron, manakala COX - kumpulan penarik elektron; nilai λ_{maks} peralihan π → π* nya boleh ditentukan berdasarkan jadual berikut:

R-C ₆ H ₄ -COX	Orientasi	λ _{maks} (EtOH) nm
Kromofor induk		
X = alkil atau baki gelang	>	246
X = H		250
X = OH atau OAlkil		230
Tambahan setiap kumpulan tukarganti:		
R = alkil atau baki gelang	o, m p	3 10
R = OH, OMe, OAlkil	o, m p	7 25
R = O ⁻	o m p	11 20 78
R = Cl	o, m p	0 10
R = Br	o, m p	2 15
R = NH ₂	o, m p	13 58
R = NHAc	o, m p	20 45
R = NHMe	p	43
R = NMe ₂	o, m p	20 85
JUMLAH		

oooOOOooo