

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Pertama
Sidang Akademik 1993/94

Oktober/November 1993

FPC 215 Kimia Organik

Masa: (3 jam)

Kertas ini mengandungi ENAM (6) soalan dan 26 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 dalam Bahasa Malaysia.

ANGKA GILIRAN: _____

1. 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) Peraturan Cahn-Ingold-Prelog digunakan untuk

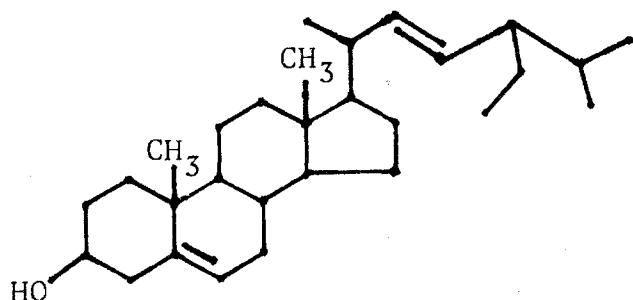
- (i) Menentukan turutan keutamaan kumpulan/ atom berikatan pada karbon kiral.
 - (ii) Menentukan konfigurasi isomer geometrik dengan sistem cis dan trans.
 - (iii) Menentukan konfigurasi isomer geometrik dengan sistem E dan Z.
 - (iv) Menentukan putaran optik.
- (A) Semua betul
.... (B) (i), (ii) dan (iii)
.... (C) (ii), (iii) dan (iv)
.... (D) (i) dan (iii)

ANGKA GILIRAN: _____

(2) Manakah di antara sebatian-sebatian berikut yang tidak memberikan keisomeran geometrik?

- (A) 1,2-dikloro-1-iodoetena
- (B) 1-kloro-2-metil-1-propena
- (C) 2-pentena
- (D) 1,3-pentadiena

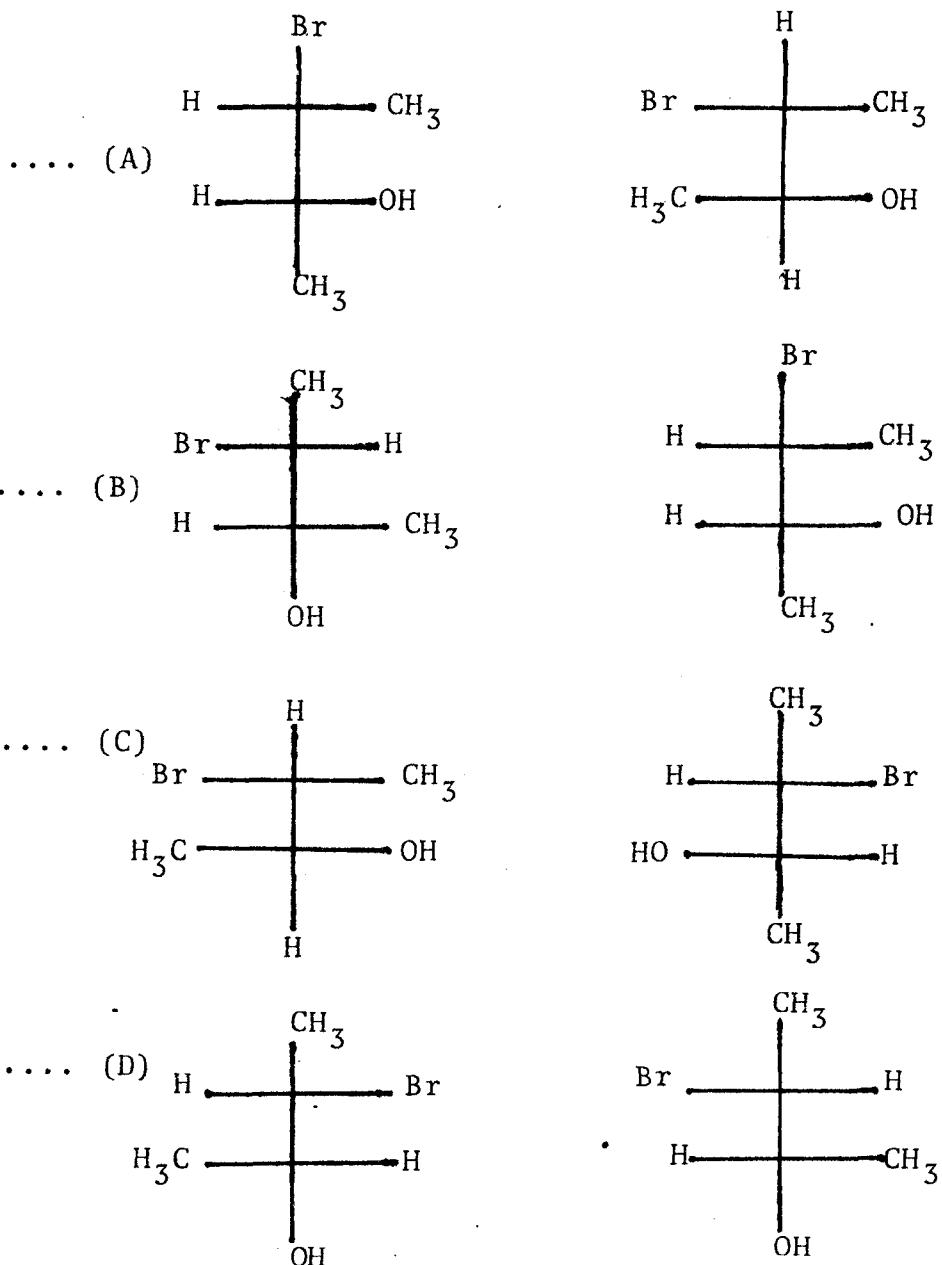
(3) Berapakah bilangan pusat kiral yang terdapat di dalam molekul stigmasterol?



- (A) 6
- (B) 7
- (C) 8
- (D) 9

ANGKA GILIRAN: _____

- (4) Manakah di antara pasangan projeksi-projeksi Fischer berikut menggambarkan sepasang diastereomer?

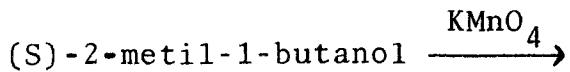


ANGKA GILIRAN: _____

(5) Lanjutan dari soalan (4), pasangan manakah merupakan isomer yang sama?

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

(6) Ramalkan konfigurasi hasil tindak balas di bawah:



- (A) (R) asid 2-metilbutanoik
- (B) Campuran rasemik asid 2-metilbutanoik
- (C) (S) asid 2-metilbutanoik
- (D) 60% (R) asid 2-metilbutanoik + 40% (S) asid 2-metilbutanoik

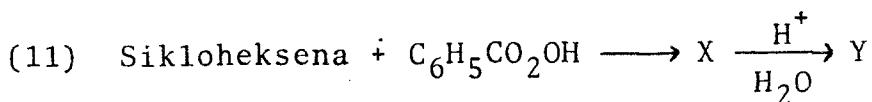
ANGKA GILIRAN: _____

- (7) Tindak balas di antara (S)-2-iodo-2-fenilbutana dengan ion hidroksida menghasilkan 80% 2-fenil-2-butanol terasemkan (racemized) dan 20% 2-fenil-2-butanol tersongsangkan (inverted). Apakah mekanisme yang diikuti oleh tindak balas ini?
- (A) S_N^2
.... (B) S_N^i
.... (C) E2
.... (D) S_N^1
- (8) Berdasarkan soalan (7), berapa peratuskah hasil (R)-2-fenil-2-butanol?
- (A) 40%
.... (B) 50%
.... (C) 60%
.... (D) 10%
- (9) Berdasarkan pada soalan (7) juga, nyatakan pula peratus hasil (S)-2-fenil-2-butanol
- (A) 10%
.... (B) 20%
.... (C) 40%
.... (D) 60%

ANGKA GILIRAN: _____

(10) Di antara pernyataan-pernyataan berikut, manakah pernyataan yang salah?

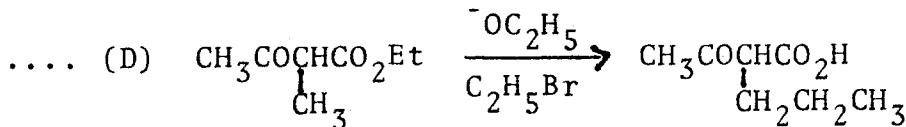
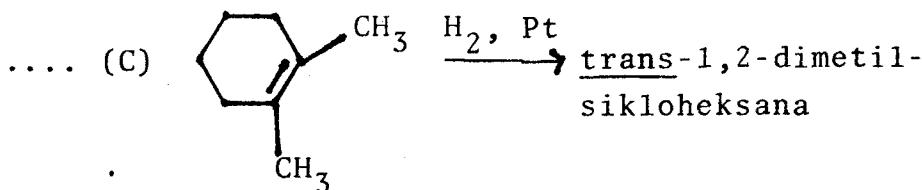
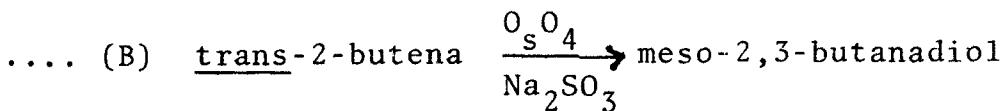
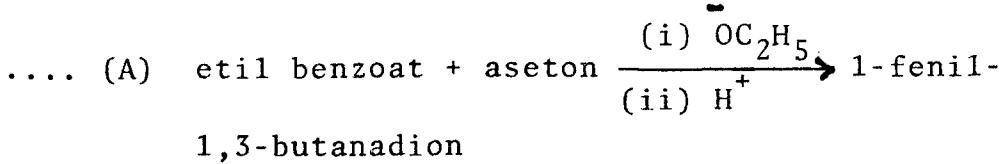
- (A) Penambahan Br_2 pada trans-2-butena memberikan isomer meso
- (B) Penambahan Br_2 pada cis-2-butena memberikan isomer meso
- (C) Penambahan Br_2 pada trans-2-butena dan cis-2-butena melibatkan perantaraan ion bromonium
- (D) Penambahan Br_2 pada trans dan cis-2-butena dikelaskan sebagai penambahan elektrofilik



- (A) Y ialah cis-1,2-sikloheksanadiol
- (B) Y ialah trans-1,2-sikloheksanadiol
- (C) Y ialah sikloheksena epoksida
- (D) Y ialah sikloheksanon

ANGKA GILIRAN: _____

- (12) Pilih persamaan tindak balas yang betul daripada tindak-tindak balas berikut:

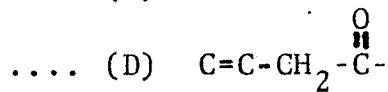
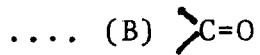
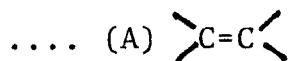


- (13) Manakah di antara frekuensi-frekuensi penyerapan berikut tidak berkaitan dengan sebatian benzaldehid?

- (A) $2700 - 2840 \text{ cm}^{-1}$
.... (B) $1690 - 1730 \text{ cm}^{-1}$
.... (C) $1600 - 1450 \text{ cm}^{-1}$
.... (D) $2960 - 2850 \text{ cm}^{-1}$

ANGKA GILIRAN: _____

- (14) Manakah di antara kromofor-kromofor berikut yang memberikan jalur penyerapan yang berkeamatan kuat di kawasan 200-400 nm?



- (15) Pilih pernyataan yang benar dari pernyataan-pernyataan berikut:

.... (A) Ion anilinium memberikan λ_{maks} yang lebih panjang berbanding λ_{maks} anilina

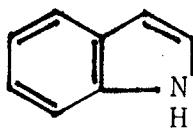
.... (B) Jalur penyerapan getaran ton lampau kumpulan karbonil wujud sebagai jalur kuat di kawasan $1700-1800 \text{ cm}^{-1}$

.... (C) Jalur getaran pembengkokan pengguntingan $\text{-CH}_2\text{-}$ biasanya wujud sebagai jalur kuat pada 2900 cm^{-1}

.... (D) Kumpulan OH, NH₂, Cl adalah contoh kumpulan yang dikenali sebagai auksochrom

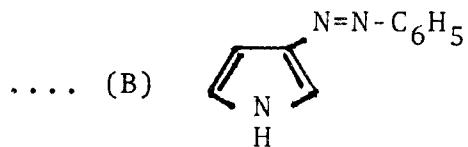
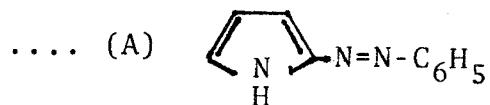
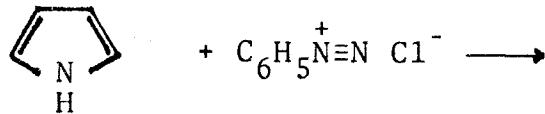
ANGKA GILIRAN: _____

(16) Namakan struktur berikut:

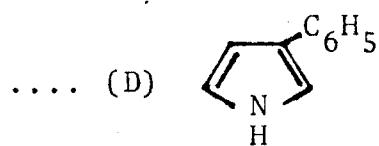
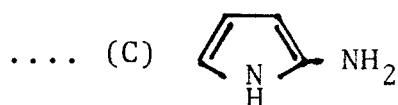


- (A) Indola
- (B) Benzopiran
- (C) Kuinolina
- (D) Purina

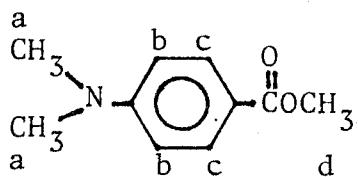
(17) Berikan hasil utama daripada tindak balas berikut:



ANGKA GILIRAN: _____



- (18) Yang manakah di antara aturan berikut adalah signal dalam spektrum NMR dari medan rendah ke medan tinggi bagi sebatian di bawah?



.... (A) a b c d

.... (B) b c d a

.... (C) c b a d

.... (D) d a b c

ANGKA GILIRAN: _____

- (19) Spektrum NMR etanol (dalam pelarut CDCl_3) menunjukkan puncak OHnya adalah singlet dan bukan triplet. Hal ini terjadi kerana
- (i) larutan etanol biasanya mengandungi sejumlah kecil asid yang menyebabkan saling pertukaran proton-proton OH dengan cepat.
 - (ii) ikatan hidrogen di antara molekul-molekul pelarut.
 - (iii) proton OH tidak dapat merasa pengaruh spin proton jirannya.
 - (iv) ikatan hidrogen di antara molekul-molekul etanol.
- (A) (i), (ii) dan (iii) adalah benar
.... (B) (i), (iii) dan (iv) adalah benar
.... (C) (ii), (iii) dan (iv) adalah benar
.... (D) semua adalah benar

ANGKA GILIRAN: _____

(20) Penerangan yang boleh didapatkan daripada spektrum jisim suatu sebatian, di antaranya adalah

- (i) berat molekul
- (ii) struktur yang tepat
- (iii) jika ada kumpulan aromatik
- (iv) jika ada klorin atau bromin
- (v) pola fragmentasi

- (A) (i), (ii), (iii) dan (iv) adalah benar
- (B) (i), (iii), (iv) dan (v) adalah benar
- (C) (ii), (iii), (iv) dan (v) adalah benar
- (D) semua adalah benar

(20 markah)

2. (A) Gambarkan isomer-isomer geometrik yang boleh wujud bagi sebatian-sebatian berikut, dan namakan setiap konfigurasinya menggunakan sistem E dan Z.

- (i) 1-bromo-2-isopropil-1,3-butadiena
- (ii) asid 2-hidroksimetil-2-butenoik

(6 markah)

(B) Sebatian $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_3$ walaupun tidak mempunyai karbon kiral tetapi ia bersifat kiral (boleh wujud sepasang enantiomer), tetapi sebatian $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{C}=\text{CHCH}_3$ juga tidak mempunyai karbon kiral tetapi ia adalah akiral. Jelaskan pemerhatian ini.

(8 markah)

(C) Kloramfenikol yang merupakan suatu antibiotik yang berguna untuk melawan jangkitan bakteria demam tifoid mempunyai formula struktur $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_5\text{CHOHCH}(\text{NHCOCHCl}_2)\text{CH}_2\text{OH}$.

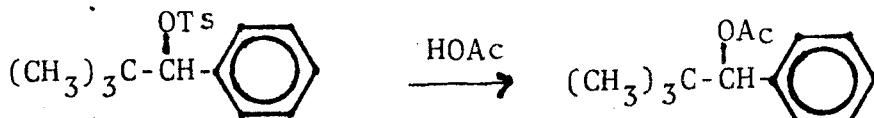
Gambarkan projeksi-projeksi Fischer bagi semua stereoisomer yang mungkin dan nyatakan konfigurasi setiap karbon kiralnya dengan sistem R/S.

(6 markah)

3. (A) Cadangkan konfigurasi (sistem R/S) bagi isomer-isomer suatu alkil bromida apabila melakukan tindak balas E2 hanya memberikan (E)-3-metil-2-fenil-2-pentena.

(5 markah)

- (B) Sebatian tosilat daripada 2,2-dimetil-1-fenil-1-propanol tulen ($[\alpha]_D = -30.3^\circ$) telah disolvolisis dalam asid asetik dan memberikan hasil asetat ($[\alpha]_D = +5.3^\circ$). Jika songsangan sepenuhnya berlaku, sebatian terbitan asetat tulen mempunyai $[\alpha]_D = +53.0^\circ$.



$$[\alpha]_D = -30.3^\circ$$

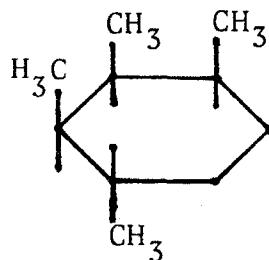
$$[\alpha]_D \text{ pemerhatian} = +5.3$$

$$[\alpha]_D \text{ tulen} = +53.0^\circ$$

Berapakah peratus peraseman (racemization), dan berapakah pula peratus songsangan dalam tindak balas di atas?

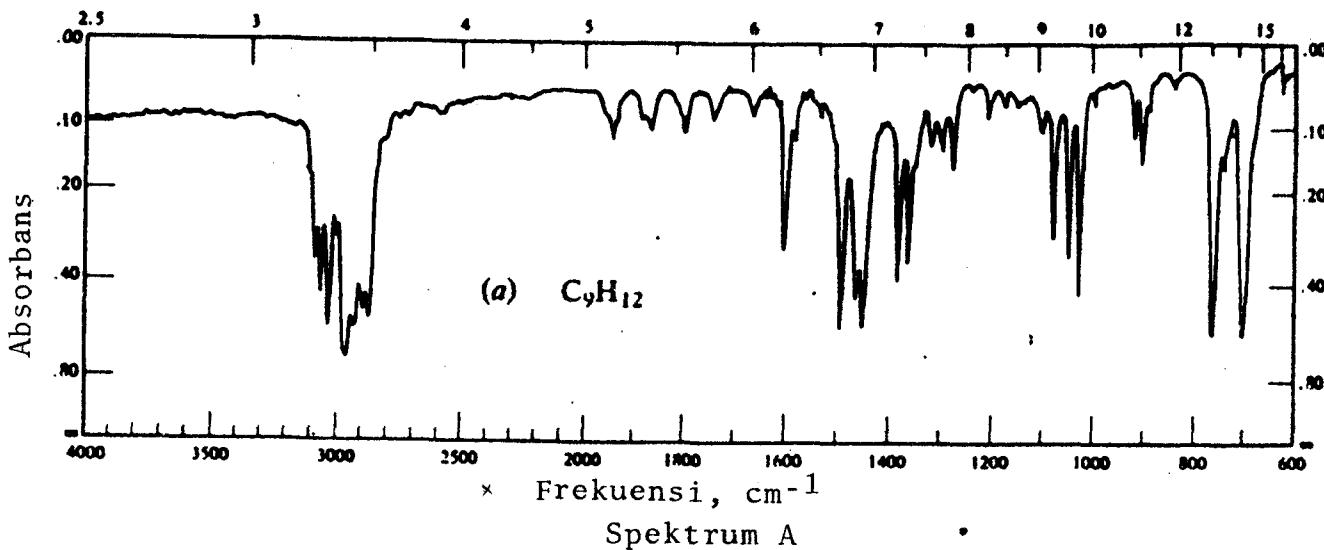
(5 markah)

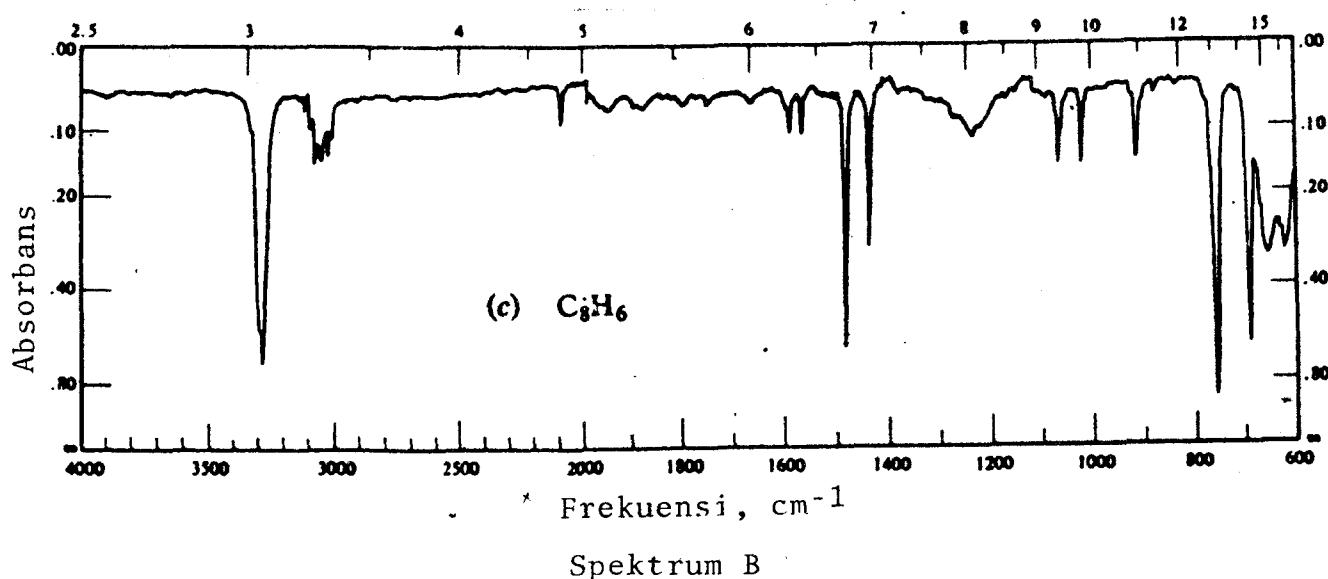
- (C) (i) Dengan menunjukkan konformasi-konformasi yang mungkin bagi cis dan trans 1,3-dimetilsikloheksana, jelaskan perbezaan kestabilan di antara keduanya.
- (ii) Bagi sebatian terbitan sikloheksana berikut, gambarkan dua konformasi kerusi yang mungkin dan bandingkan kestabilannya.



(10 markah)

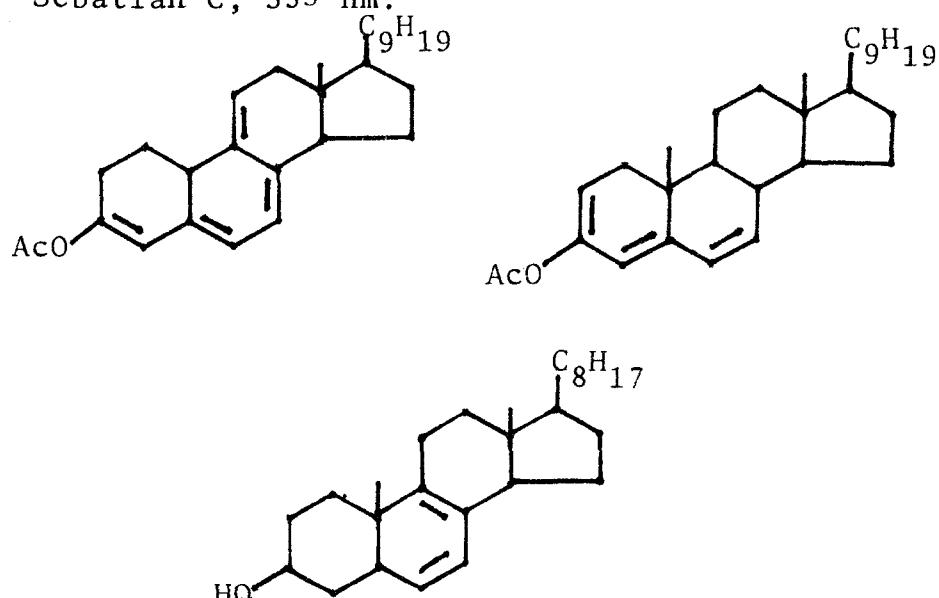
4. (A) Berdasarkan corak jalur-jalur penyerapan pada dua spektra inframerah diberikan di bawah, anggarkan struktur yang paling sesuai bagi C₉H₁₂ (Spektrum A) dan C₈H₆ (Spektrum B).





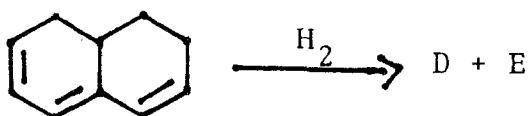
(6 markah)

- (B) Padankan tiga struktur steroid ditunjukkan di bawah dengan nilai-nilai λ_{maks} diberikan:
Sebastian A, 273 nm; Sebastian B, 303 nm;
Sebastian C, 353 nm.



(6 markah)

- (C) Penghidrogenan separa sebatian triena diberikan di bawah menghasilkan dua sebatian, D dan E yang masing-masing mempunyai formula molekul $C_{10}H_{14}$. Sebatian D memberikan λ_{maks} 234 nm, sedangkan sebatian E, 273 nm. Anggarkan struktur D dan E.



(3 markah)

- (D) Sebatian F ($C_7H_{10}O$) memberikan ujian-ujian positif dengan masing-masing 2,4-dinitrofenil-hidrazina, natrium hidroksida/iodin, dan bromin di dalam CCl_4 . Spektrum UV sebatian F menunjukkan λ_{maks} pada 257 nm. Anggarkan struktur sebatian F.

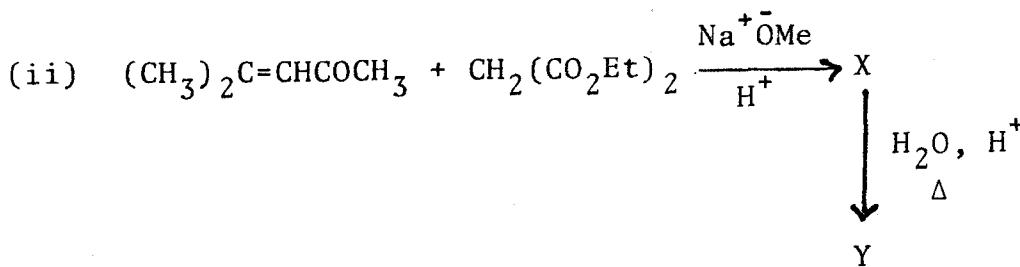
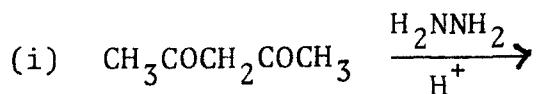
Berdasarkan struktur yang anda perolehi, nyatakan beberapa frekuensi jalur penyerapan utama yang anda akan lihat di dalam spektrum inframerahnya.

(5 markah)

5. (A) Sebatian pentaeritritol $C(CH_2OH)_4$ yang pernah digunakan sebagai bahan letupan diperolehi dari tindak balas asetaldehid dan formaldehid dalam kehadiran kalsium hidroksida. Cadangkan langkah-langkah yang mungkin bersama mekanismenya bagaimana anda menyediakan sebatian tersebut.

(5 markah)

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



(5 markah)

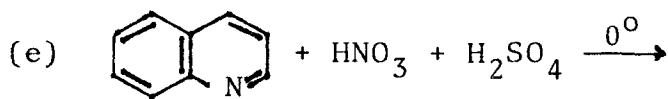
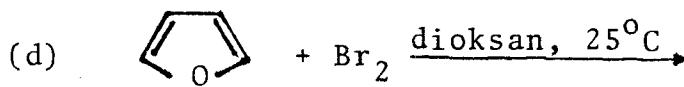
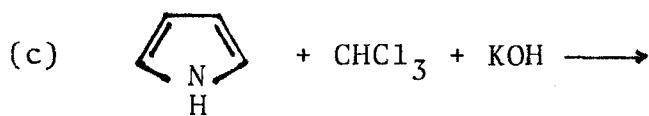
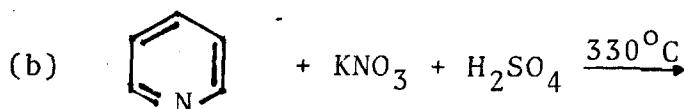
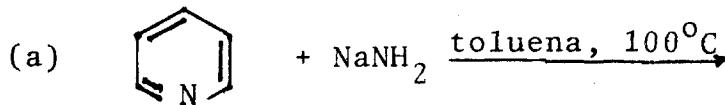
- (C) Pembrominan pirola menghasilkan 2-bromopirola sedangkan pembrominan piridina menghasilkan 3-bromopiridina. Terangkan.

(4 markah)

- (D) Berikan mekanisme dan hasil tindak balas sintesis Skraup di antara anilina dan gliserol serta nyatakan reagen-reagen yang terlibat.

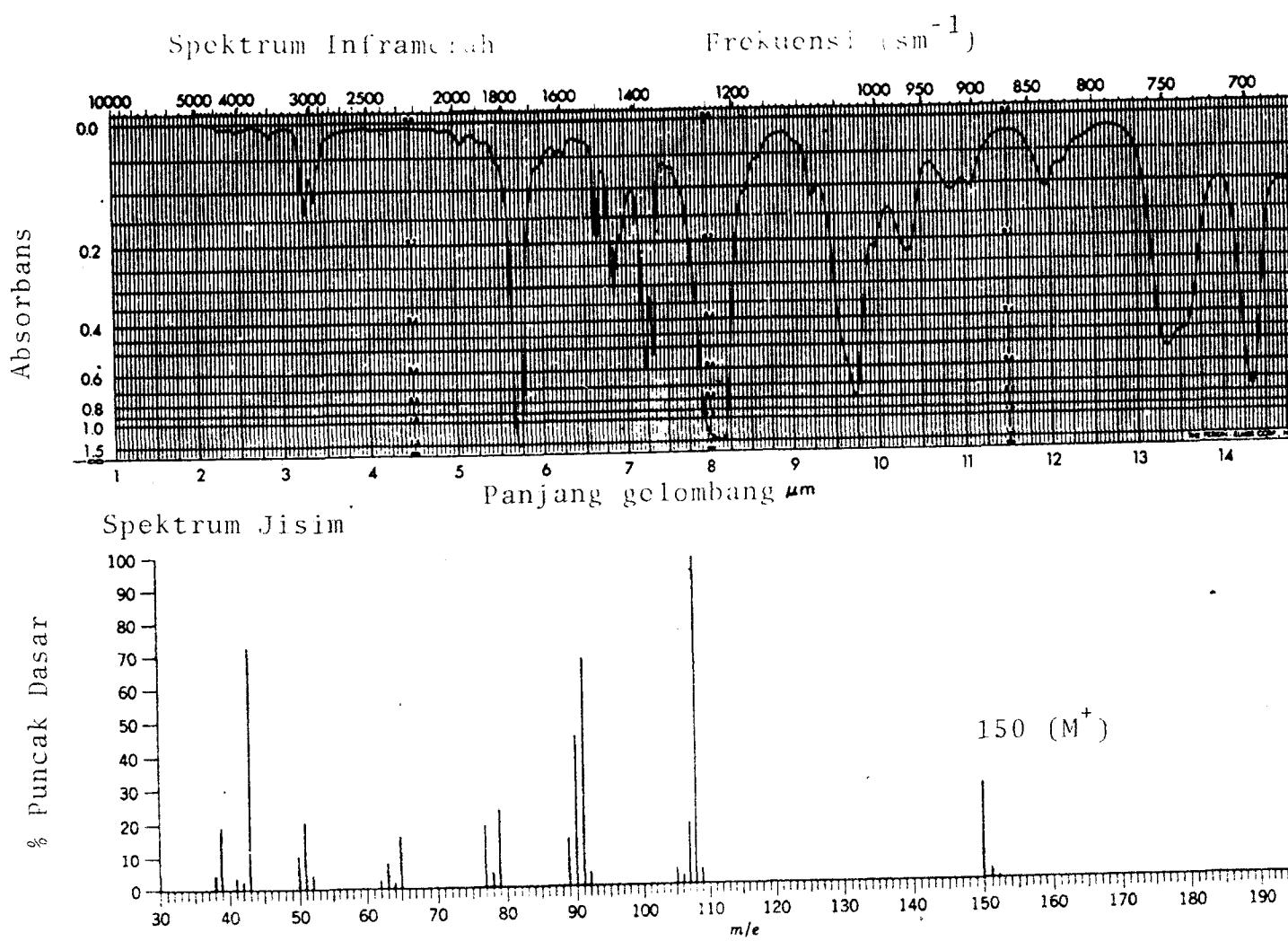
(6 markah)

6. (A) Lengkapkan tindak balas berikut berserta mekanismenya:



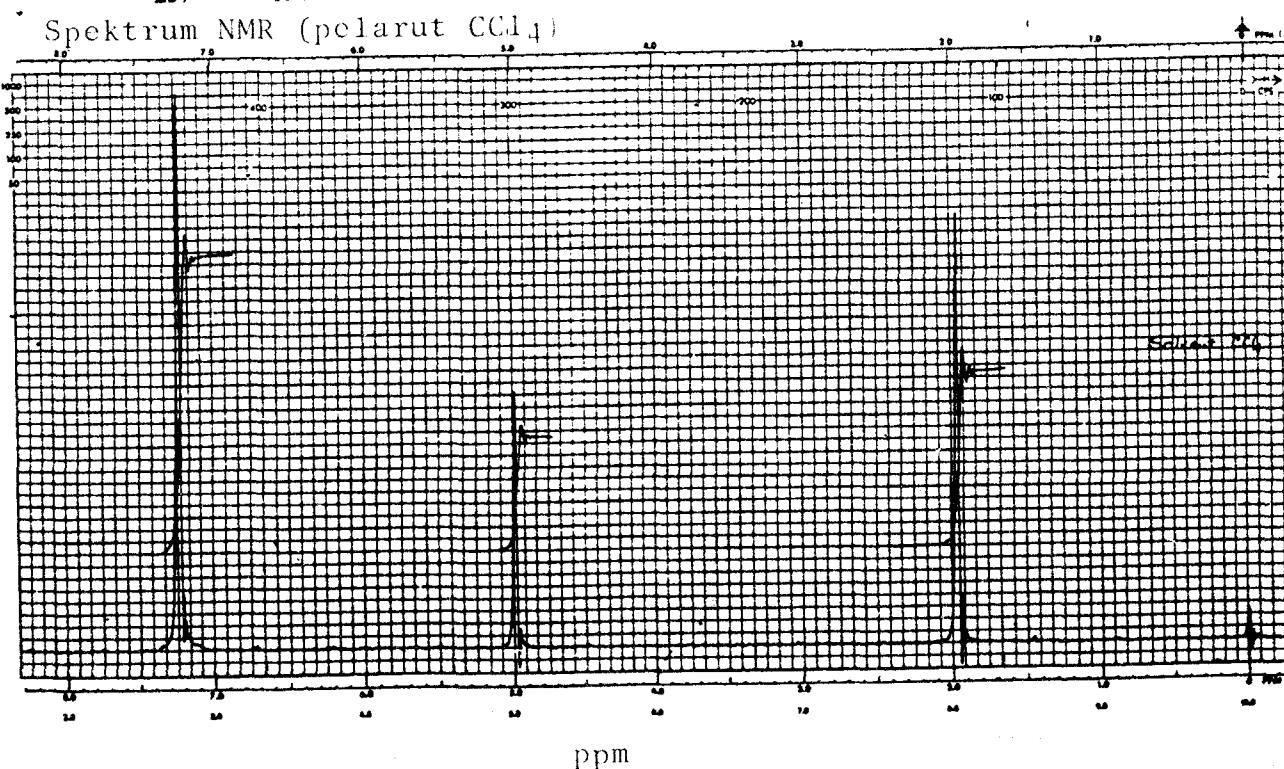
(10 markah)

- (B) Cadangkan suatu struktur yang sesuai bagi suatu sebatian yang mempunyai spektra IR, MS dan NMR serta data spektrum UVnya seperti berikut:



Data Spektrum Ultra-Violet

λ_{max}^{EIOH}	ϵ_{max}		
268	101	252	153
264	158	248	109
262	147	243	78
257	194		

Spektrum NMR (pelarut $CDCl_3$)

(10 markah)

Ciri-Ciri Frekuensi Peregangan Penyerapan Inframerah

<u>Ikatan</u>	<u>Jenis Sebatian</u>	<u>Julat Frekuensi, cm⁻¹</u>	<u>Keamatan</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	amida (pembengkokan)	1600-1500	kuat
C=C	alkena	1680-1620 ^a	berubah-ubah
C=C	arena	1600, 1580, 1500, 1450	kuat-sederha
-NO ₂	sebatian nitro	1500-1600	kuat

^aatak berkonjugasi. Konjugasi bagi satu ikatan multipel merendahkan frekuensi sebanyak 30 cm⁻¹.

-C-O	alkohol, eter, ester dan asid	1300-1000	kuat
-C-X	halida	1000- 500	kuat
-C-H	alkana (pembengkokan)	1540-1300	kuat-sederhana
=C-H	alkena (pembengkokan)	1450-1300 1000- 800	sederhana kuat
=C-H	arena (pembengkokan)	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) auksokrom - OAsil	0 nm
- OAlkil	6 nm
- SAlkil	30 nm
- Cl, -Br	5 nm
- NAlkil ₂	60 nm

JUMLAH λ dikira

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

$\delta \gamma \beta \alpha$

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

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 setiap:

(a) ikatan dubel lanjutan daripada pengkonjugatan

30 nm

(b) kumpulan alkil atau baki gelang

α

β

γ dan yang lebih tinggi

10 nm

12 nm

18 nm

(c) auksokrom

(i) $-OH$ α
 β
 δ

35 nm

30 nm

50 nm

(ii) $-OAc$ $\alpha \beta \delta$

6 nm

(iii) $-OMe$ α
 β
 γ
 δ

35 nm

30 nm

17 nm

31 nm

(iv) $SAlk$ β

85 nm

(v) $-Cl$ α
 β

15 nm

12 nm

(vi) $-Br$ α
 β

25 nm

30 nm

(vii) $-NR_2$ β

95 nm

(d) ikatan dubel eksosiklik

5 nm

(e) komponen homodiena

39 nm

JUMLAH

λ
dikira