

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

**Peperiksaan Kursus Semasa Cuti Panjang
Sidang Akademik 1998/99**

April 1999

FKF 212 - Kimia Organik Farmasi II

Masa : 3 Jam

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

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

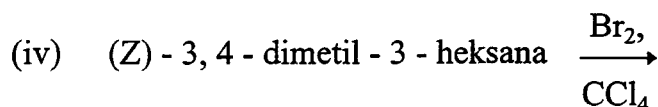
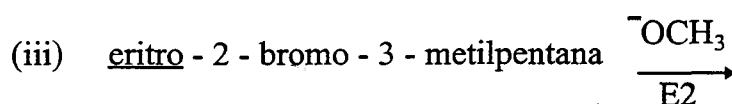
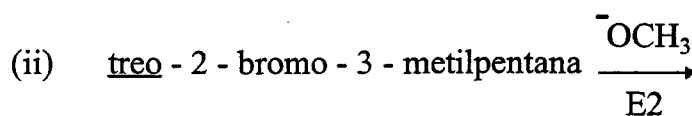
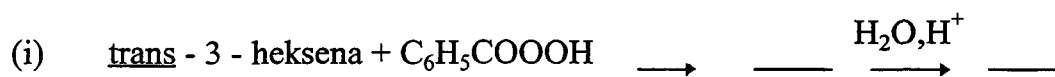
Semua soalan mesti dijawab di dalam Bahasa Malaysia.

...2/-

- I. A. Benzil halida dan ion metoksida reaktif melakukan kedua-dua tindak balas S_N1 dan S_N2 . Tunjukkan **mekanisme** dan faktor-faktor yang menyumbang kereaktifan masing-masing tindak balas tersebut.

(8 Markah)

- B. Lengkapi tindak-tindak balas berikut berserta dengan mekanismenya dan nyatakan konfigurasi hasil tindak balas terbentuk dengan sistem R/S atau E/Z.



(12 Markah)

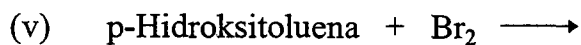
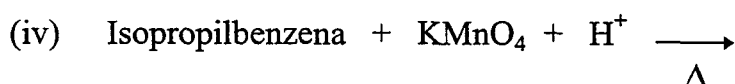
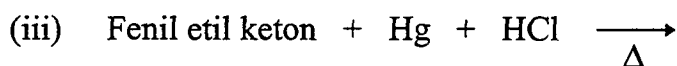
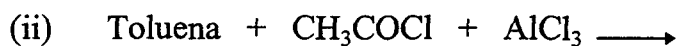
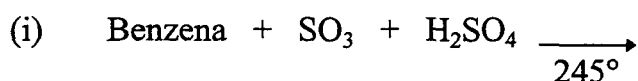
- II. Dengan menggunakan contoh sebatian permulaan yang anda pilih, tunjukkan tindak-tindak balas berikut berserta dengan mekanismenya.

- (i) Tindak balas Cannizzaro
- (ii) Kondensasi aldol
- (iii) Pembentukan enamina
- (iv) Tindak balas Wittig bermula dengan alkil halida

(20 Markah)

...3/-

III. A. Lengkapi tindak-tindak balas berikut :



(5 Markah)

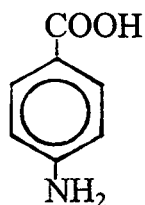
B. Apakah syarat-syarat bagi menentukan suatu sebatian itu adalah sebatian aromatik?

(5 Markah)

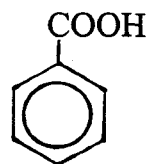
C. Tunjukkan bagaimana suatu kumpulan penarik elektron yang terikat kepada gelang benzena menarik elektron secara resonans.

(5 Markah)

D. Jelaskan mengapakah satu daripada pasangan berikut adalah lebih berasid daripada yang satu lagi.



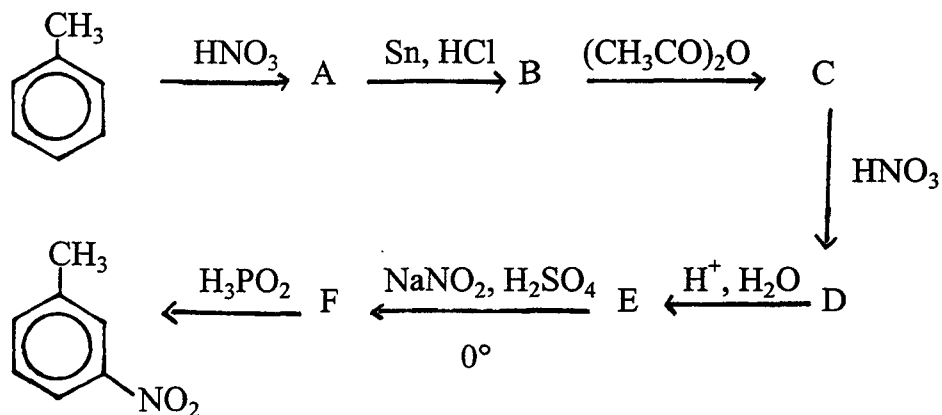
dan



(5 Markah)

...4/-

IV. A. Dalam tindak-tindak balas berikut, sebatian asal dan sebatian akhir diberikan. Cadangkan perantara/hasil tindakbalas A B C D E F.

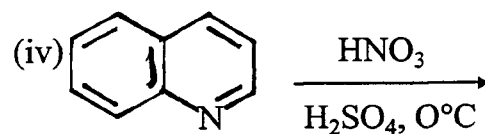
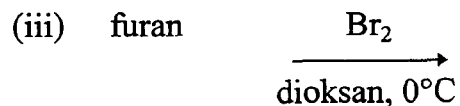
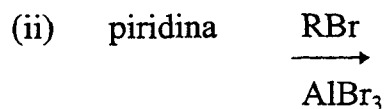
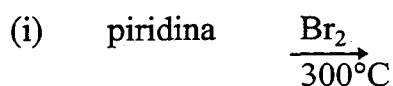


(6 Markah)

B. Lukiskan semua struktur resonans bagi ion/anion fenoksida.

(4 Markah)

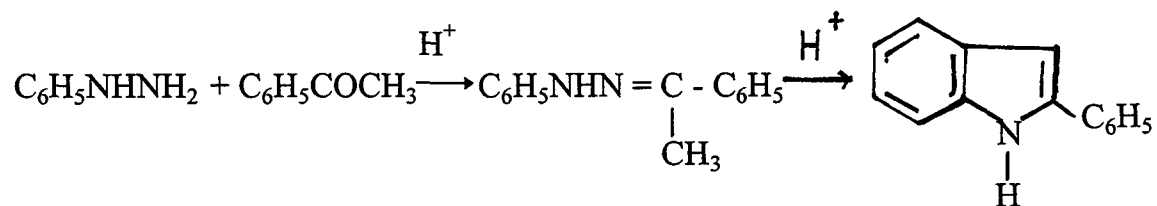
C. Lengkapkan tindak-tindak balas berikut :



(5 Markah)

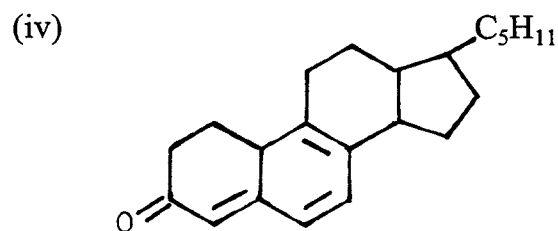
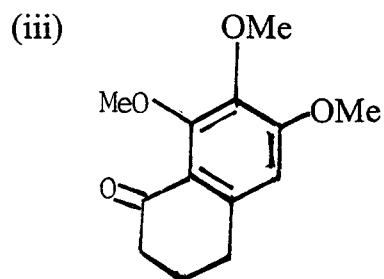
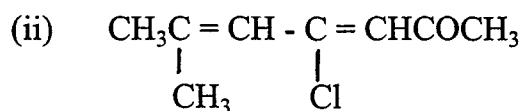
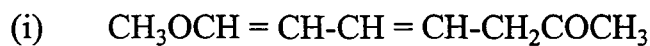
...5/-

D. Tunjukkan mekanisme setiap langkah tindak balas di bawah:



(5 Markah)

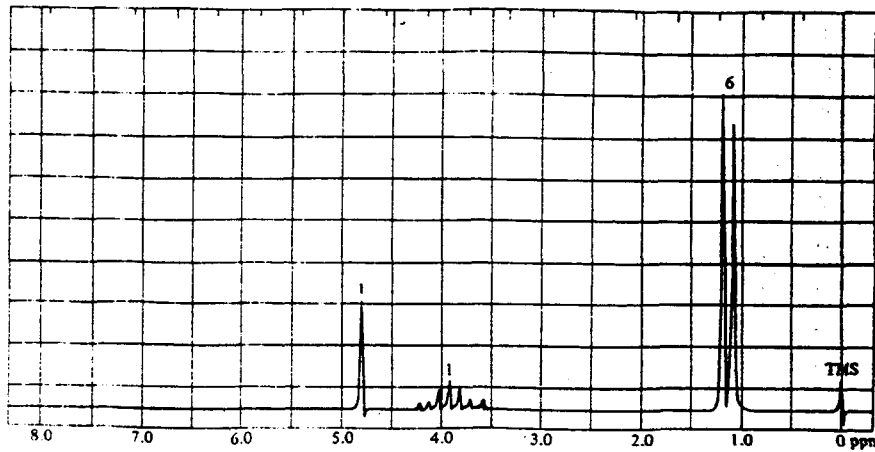
V. A. Dengan menggunakan Peraturan Fieser-Woodward, kirakan λ_{maks} sebatian-sebatian berikut :



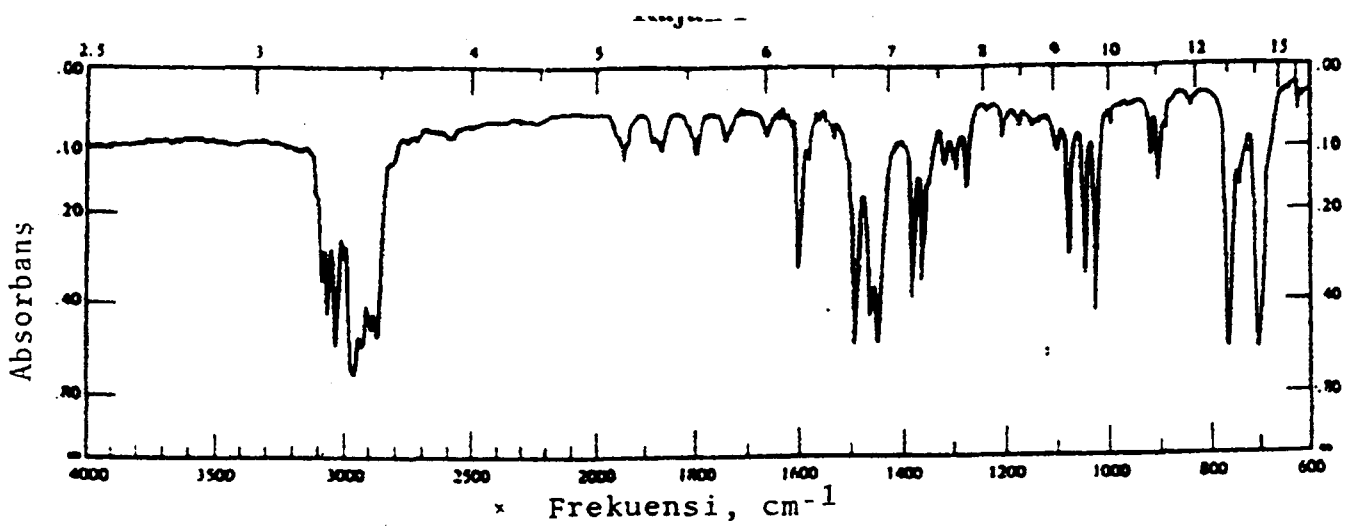
(10 Markah)

...6/-

- B. Jelaskan bagaimana anda menentukan formula struktur sebatian M yang berformula molekul C_3H_8O berdasarkan spektrum *nmr*nya (Rajah 1) dan spektrum *ir* yang bersesuaian samada spektrum *ir* Rajah 2, Rajah 3 atau Rajah 4.

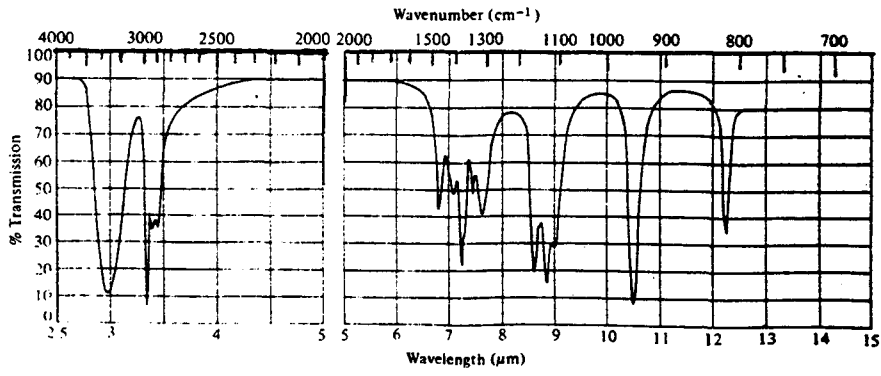


Rajah 1

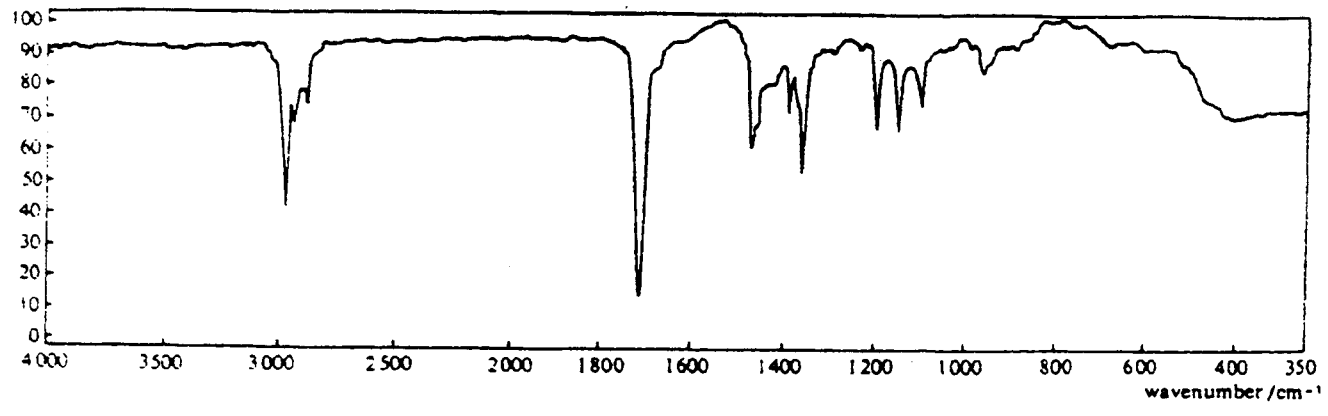


Rajah 2

...7/-



Rajah 3



Rajah 4

(10 Markah)

...8/-

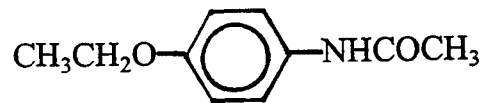
VI. A. Gambarkan spektrum proton *nmr* sebatian-sebatian berikut. Kenalpastikan anjakan kimia puncak-puncak resonans yang anda gambarkan dengan bilangan proton yang dipunyainya.

(i) *p*-etilmetilbenzoat

(ii) etilpropanoat

(iii) *t*-butil etil eter

(iv) fenasetin



(10 Markah)

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

(i) $\text{HCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

(ii) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

(iii) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

(iv) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_3$

(10 Markah)

...9/-

Ciri-ciri Frekuensi Peregangan 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}

Ciri-ciri Frekuensi Peregangan 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

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

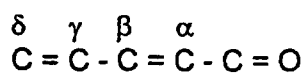
- Cl, -Br 5 nm

-NAlkil₂ 60 nm

Jumlah

λ dikira

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 aldehid 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	
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	
$\alpha \beta \delta$	6 nm
(iii) -OMe	
α	35 nm
β	30 nm
γ	17 nm
δ	31 nm
(iii) SAlk	85 nm
(v) -Cl	
α	15 nm
β	12 nm
(vi) -Br	
α	25 nm
β	30 nm
(vii) -NR ₂	
β	95 nm
(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 $\pi \rightarrow \pi^*$ 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	3
	p	10
R = OH, OMe, OAlkil	o, m	7
	p	25
R = O ⁻	o	11
	m	20
	p	78
R = Cl	o,m	0
	p	10
R = Br	o, m	2
	p	15
R = NH ₂	o, m	13
	p	58
R = NHAc	o, m	20
	p	45
R = NHMe	p	43
R = NMe ₂	o, m	20
	p	85

