

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

**Peperiksaan Semester Tambahan
Sidang Akademik 1999/2000**

APRIL 2000

FKF 212.4 Kimia Organik Farmasi II

(Masa 3 Jam)

Kertas ini mengandungi **ENAM(6)** soalan dan 16 mukasurat yang bertaip.

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

Semua soalan mesti dijawab di dalam Bahasa Malaysia.

...2/-

2000

- 2 -

1. (A) Lengkapi dan berikan mekanisme tindak-tindak balas berikut:-

- (i) (S) - 2 - bromopentana $\xrightarrow[\text{E2}]{\text{OCH}_3^-}$
- (ii) (1S,2S) - 1 - bromo - 1, 2 - difenilbutana $\xrightarrow[\text{E2}]{\text{OCH}_3^-}$
- (iii) (Z) - 3 - heksena $\xrightarrow[\text{CCl}_4]{\text{Br}_2}$
- (iv) (S) - 1 - kloro - 1 - fenilpropana $\xrightarrow[\text{S}_{\text{N}}2]{\text{OH}^-}$
- (v) (R) - 2 - butanol $\xrightarrow[\text{eter}]{\text{SOCl}_2}$

(14 Markah)

(B) (S) - 2-bromo - 2- fenilpentana melakukan tindak balas penukargantian nukleofilik dengan ion hidroksida. Nyatakan mekanisme yang diikutinya dan jelaskan anggaran peratusan konfigurasi hasil-hasil yang terbentuk.

(6 Markah)

...3/-

- 3 -

2. (A) Sebatiannya X berformulasi molekuler $C_{11}H_{15}Br$ adalah sebatiannya bromida yang berpusat kiral. Walaupun terdapat sistem tak tepu di dalam molekuler, tetapi tidak berlaku penambahan hidrogen apabila tindak balas penghidrogenan dijalankan pada tekanan atmosfera dan suhu bilik. Sebatiannya X apabila dipanaskan dengan ion metoksida memberikan sebatiannya Y, $C_{11}H_{14}$ sebagai hasil utama dan tidak berpusat kiral. Sebatiannya Y apabila diozonilisis, memberikan asid karboksilik $C_3H_6O_2$ dan sebatiannya keton C_8H_8O

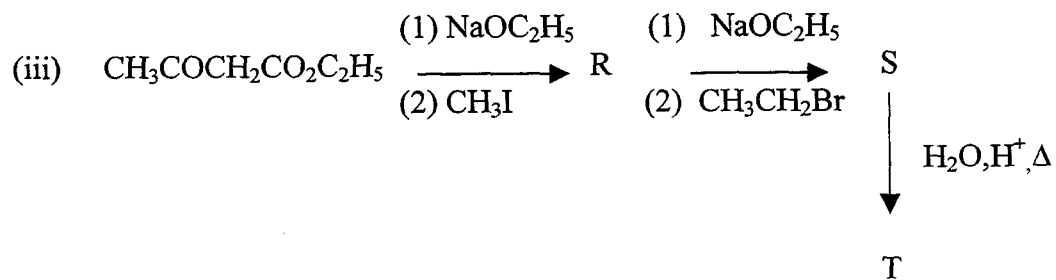
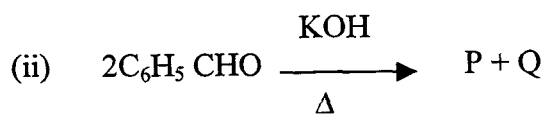
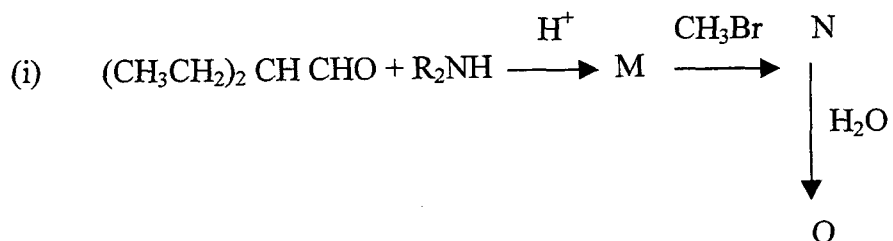
Berdasarkan penerangan di atas:

- (i) Cadangkan struktur dan nama IUPAC sebatiannya X, Y, hasil asid karboksilik dan hasil keton.
- (ii) Lengkapi persamaan tindak-tindak balasnya.

(10 Markah)

...4/-

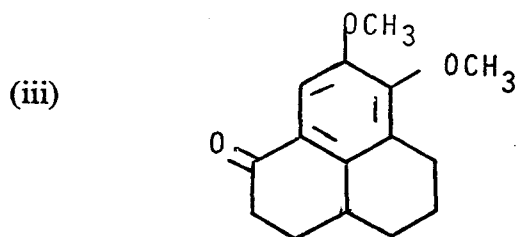
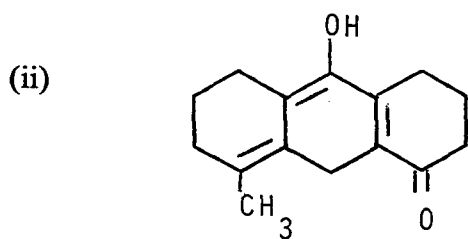
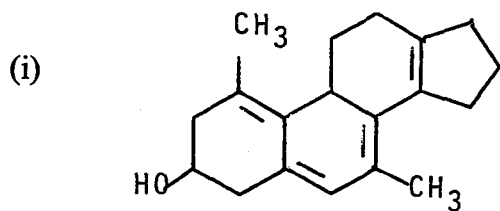
2. (B) Lengkapi tindak-tindak balas berikut berserta dengan mekanismenya.



(10 Markah)

...5/-

3. (A) Kirakan λ_{maks} sebatian-sebatian berikut:

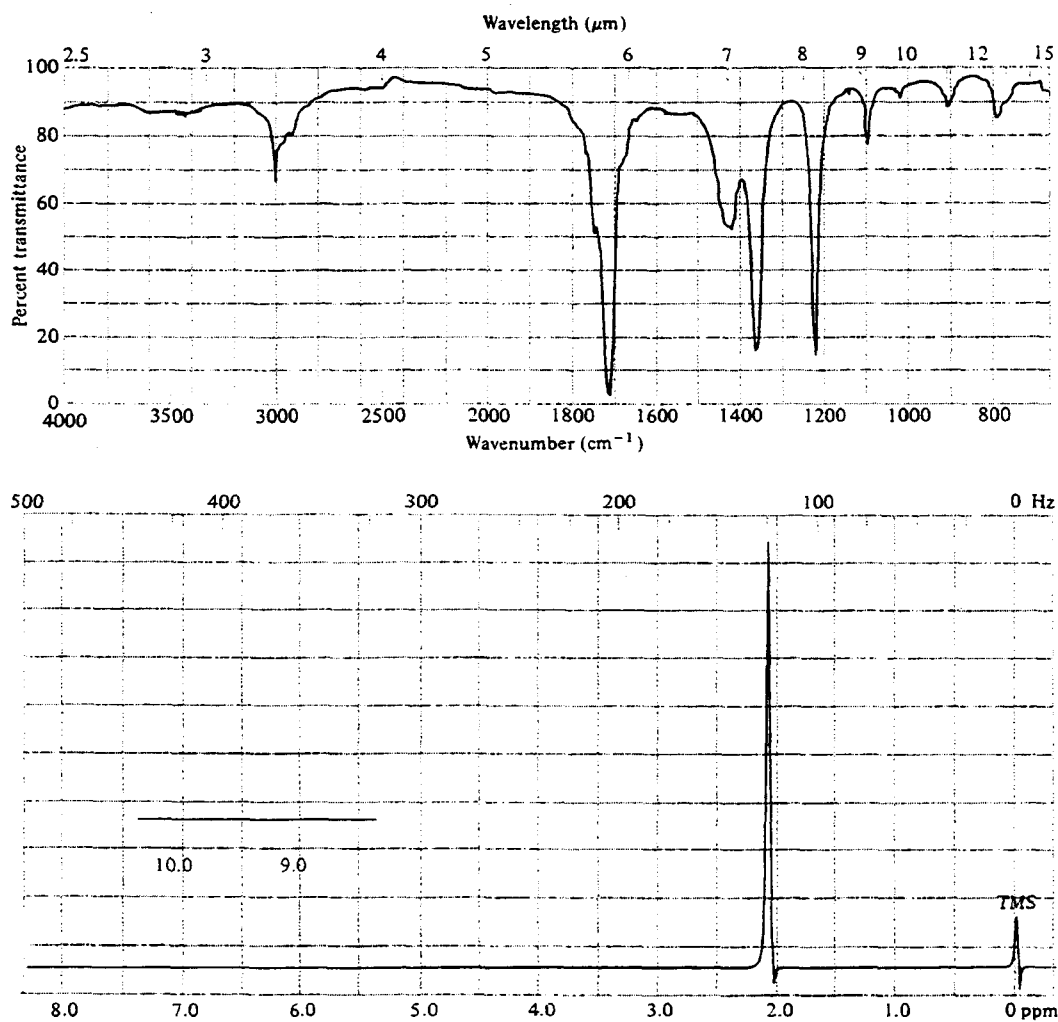


(10 Markah)

...6/-

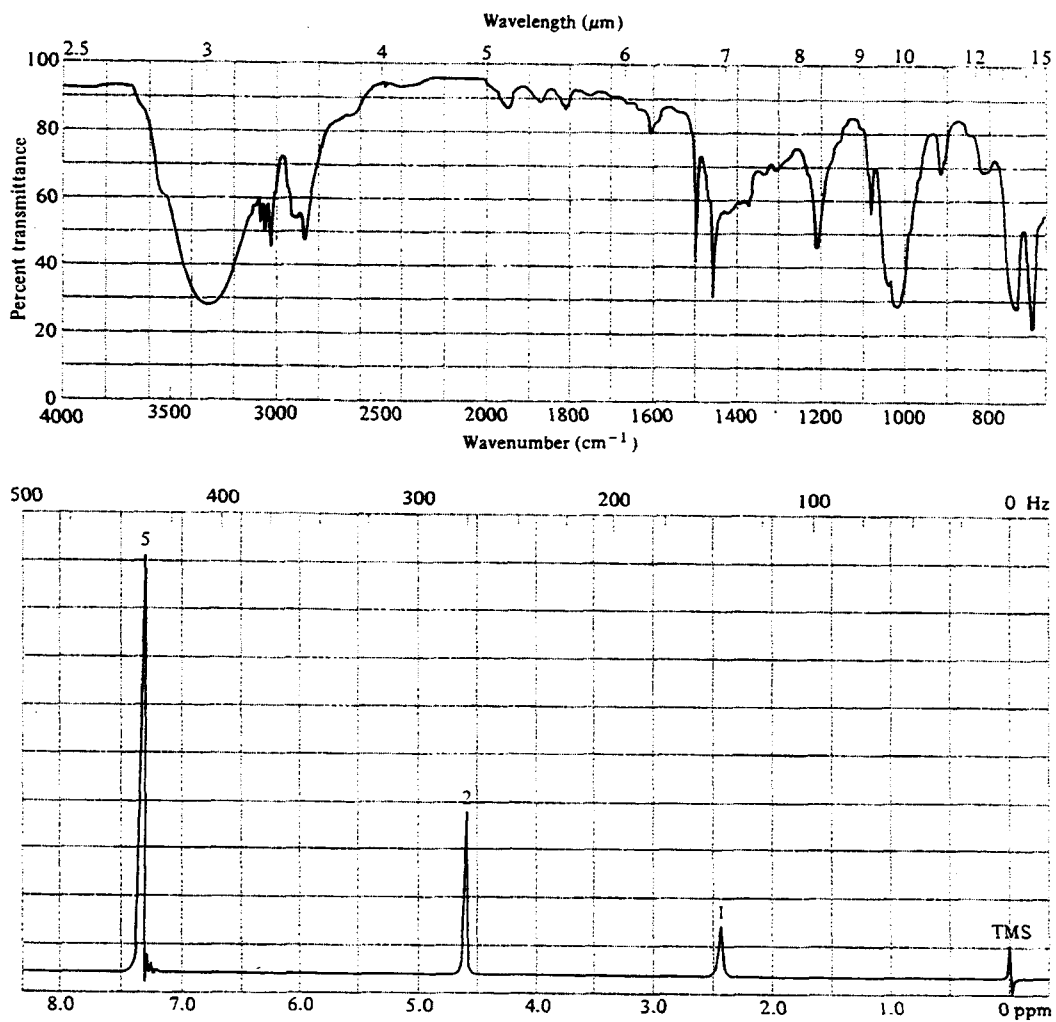
- (B) Sebatian U yang berformula molekul C_3H_6O , spektra inframerah dan nmrnya diberikan pada Rajah (i). Manakala sebatian V yang berformula molekul C_7H_8O , spektra inframerah dan nmrnya pula diberikan pada Rajah (ii).

Berdasarkan maklumat daripada masing-masing spektra inframerah dan nmr tersebut, jelaskan bagaimana anda menentukan struktur sebatian U dan V.



Rajah (i)

...7/-



Rajah (ii)

(10 Markah)

...8/-

4. (A) Tunjukkan pola penyerpihan utama (termasuk penyusunan semula Mc Lafferty jika ada) bagi sebatian-sebatian berikut di dalam spektra jisimnya



(10 Markah)

(B) (i) Lakarkan atau gambarkan spektrum UV sebatian 2-pentanon dan 3-penten-2-on.

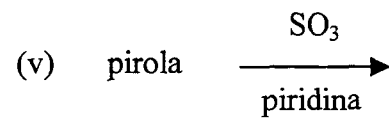
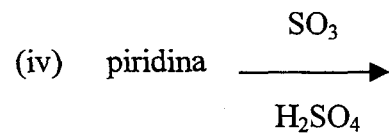
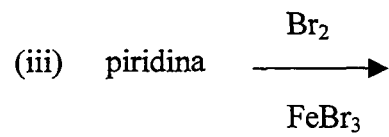
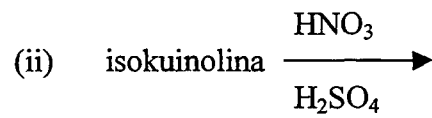
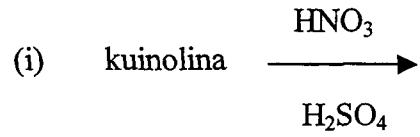
(5 Markah)

(ii) Lakarkan atau gambarkan spektrum nmr sebatian $\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CHO}$ dan $\text{C}_6\text{H}_5 \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$

(5 Markah)

...9/-

5. (A) Lengkapi tindak-tindak balas berikut:



(10 Markah)

...10/-

5. (B) (i) Sintesis sebatian p-nitrobenzilfenil eter daripada benzena.

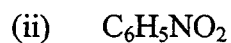
(4 Markah)

(ii) Berikan suatu contoh tindak balas dan mekanisme pengalkilan Friedel-Crafts. Jelaskan masalah-masalah yang biasa dihadapi di dalam menghasilkan tindak balas ini.

(6 Markah)

...11/-

6. (A) Lukiskan struktur resonans bagi.



(6 Markah)

(B) Tribromobenzena manakah yang menghasilkan dua isomer tribromonitrobenzena apabila di mononitratkan dalam keadaan yang sesuai? Lukiskan struktur hasil-hasil tindak balas tersebut.

(6 Markah)

(C) Lengkapkan dan tuliskan persamaan tindak-tindak balas berikut:

(i) pembrominan p-metilmetoksibenzena

(ii) pengoksidaan toluena

(iii) pembentukan garam diazonium daripada o-metilanilina

(iv) penukargantian nukleofilik melalui perantara benzuna

(8 Markah)

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 C-H	alkuna	3300	kuat, tajam
-C \equiv C-	alkuna	2260-2100	berubah-ubah
-C \equiv N	nitri	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 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

...14/-

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

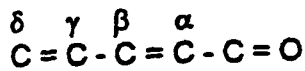
-NAlkil₂ 60 nm

Jumlah

λ dikira

...15/-

Peraturan Fieser Woodward untuk Penyerapan Keton dan Aldehid, α , β tak tepu



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	
α β δ	6 nm
(iii) -OMe	
α	35 nm
β	30 nm
γ	17 nm
δ	31 nm
(iii) SAIk β	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	<hr/>
λ dikira	<hr/>

Bagi terbitan benzene 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