

**OLIMPIADE NASIONAL MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
TINGKAT PERGURUAN TINGGI 2017
(ONMIPA-PT)**

Bidang Kimia

Sub-bidang: Kimia Organik

15 Mei 2017

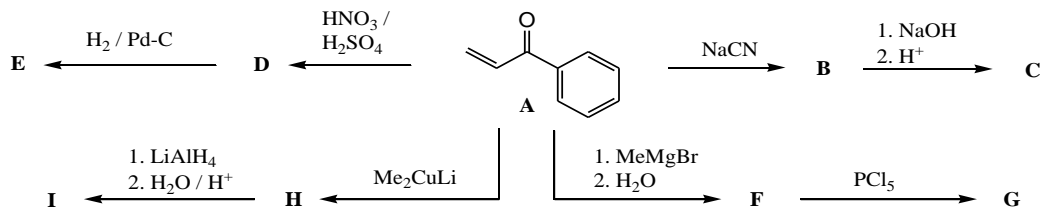
Waktu: 120 menit

Petunjuk Pengerjaan

1. Tes ini terdiri atas 6 soal. Keseluruhan soal dan kelengkapannya terdiri atas 8 halaman.
2. Anda diharapkan menunjukkan dengan lengkap argumen dan langkah kerja Anda.
3. Tuliskan jawaban Anda dengan menggunakan pena atau pulpen.
4. Anda diperbolehkan menggunakan kalkulator.
5. Jika kertas yang tersedia tidak mencukupi, Anda dapat menggunakan halaman di belakangnya.
6. Bekerjalah dengan cepat, tetapi cermat dan teliti.
7. Di akhir tes, kumpulkan berkas soal dan jawaban ini secara utuh.

BAGIAN I: jawablah soal-soal berikut secara singkat dan tepat sesuai perintah pada masing-masing soal!

1. A. Skema reaksi di bawah ini menggambarkan transformasi senyawa A menjadi derivat-derivatnya dengan menggunakan sejumlah pereaksi. Tuliskan struktur senyawa B, C, D, E, F, G, H, dan I yang diperoleh pada transformasi tersebut! **(16 poin)**



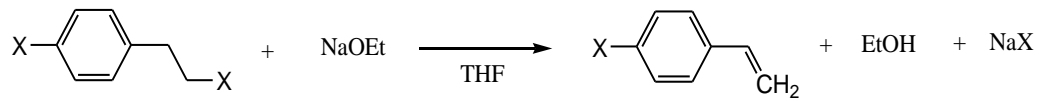
Jawab:

B.	F.
C,	G.
D.	H.
E.	I.

- B. Tuliskan struktur produk, konfigurasi pusat kiral, dan mekanisme reaksi yang terjadi pada reaksi (R)-2-hidroksi-(R)-3-kloro-3-metilpentana dengan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ dalam etanol. **(6 poin)**

Jawab:

2. Diketahui nilai tetapan reaksi (ρ) secara acak untuk reaksi eliminasi alkil halida tersubstitusi para ($X = F, Cl, Br, I$) pada reaksi berikut yang dikerjakan dalam pelarut tetrahidrofur (THF) adalah 2,14; 3,12; 2,67 dan 2,07. (8 poin)

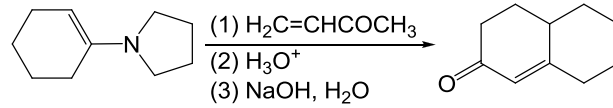


- Tentukan nilai tetapan reaksi (ρ) untuk senyawa alkil halida dengan gugus F, Cl, Br, dan I pada reaksi tersebut!
- Berikan penjelasan tentang fenomena tetapan reaksi (ρ) senyawa turunan alkil halida yang telah anda tentukan tersebut!
- Berikan penjelasan apakah ada kesesuaian antara fenomena reaksi tersebut dengan fenomena hidrolisis alkil benzoat yang diamati oleh Hammett!
- Berikan prediksi, apakah reaksi akan berlangsung lebih cepat ataukah lebih lambat jika dikerjakan menggunakan natrium hidrida (NaH) dibandingkan dengan NaOEt dalam pelarut yang sama (THF)!

Jawab:

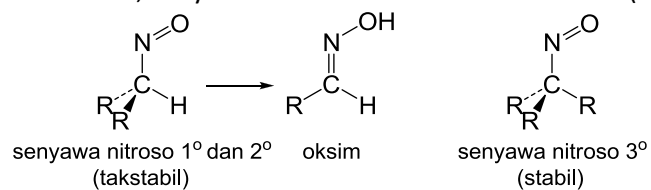
a.
b.
c.
d.

3. A. Reaksi enamina Stork dan reaksi aldol intramolekul dapat dilakukan secara berurutan untuk melangsungkan sintesis sikloheksanon. Misalnya, reaksi enamina pirolidina dari sikloheksanon dengan 3-buten-2-on, dilanjutkan dengan hidrolisis enamina dan perlakuan dengan basa, menghasilkan produk sebagaimana ditunjukkan. Tuliskan mekanisme reaksi untuk setiap tahapan tersebut. (10 poin)



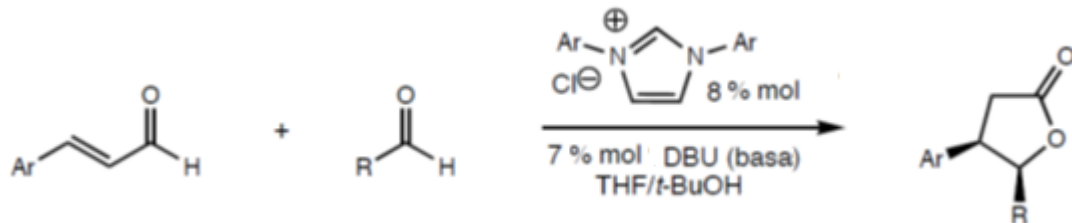
Jawab:

- B. Semua upaya mengisolasi senyawa nitroso primer dan sekunder hanya menghasilkan pembentukan oksim. Di sisi lain, senyawa nitroso tersier stabil. Jelaskan. (4 poin)



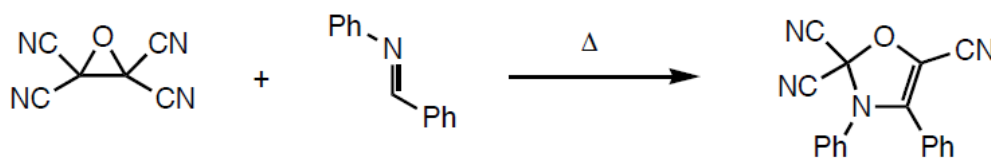
Jawab:

4. A. Baru-baru ini Bode dan rekan kerjanya melaporkan metode baru untuk pembentukan γ -butyrolactone dari α,β -aldehida tak jenuh dengan adanya katalitik garam bisimidazolium dalam suasana basa. Usulkan mekanisme untuk transformasi reaksi berikut ini yang menjelaskan penggunaan katalitik garam tersebut. Saudara tidak perlu menjelaskan stereokimia produk yang teramati dalam jawaban tersebut. (DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene). (10 poin)



Jawab:

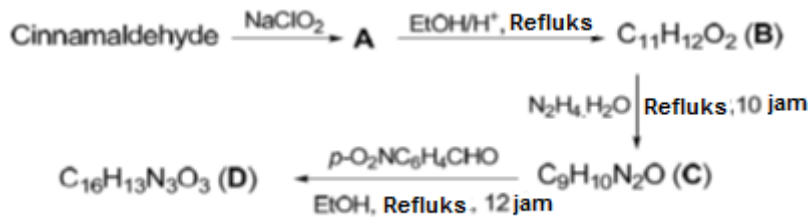
- B. Banyak metode yang menarik dan berguna telah dikembangkan untuk sintesis molekul heterosiklik. Linn dan rekan kerjanya pada tahun 1969 mengembangkan reaksi sintesis oxazol. Tuliskan detail mekanisme reaksi berikut ini (6 poin).



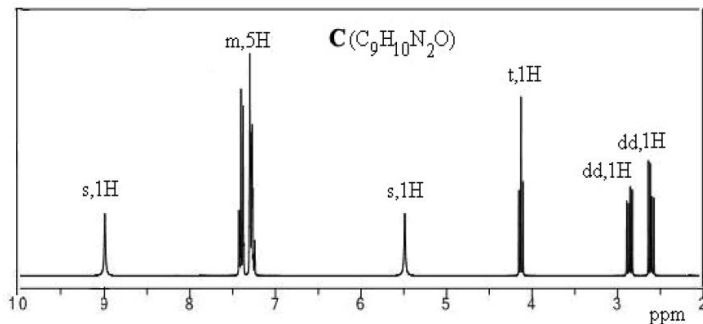
Jawab:

BAGIAN II: jawablah soal-soal berikut dengan memberikan uraian lengkap untuk masing-masing soal!

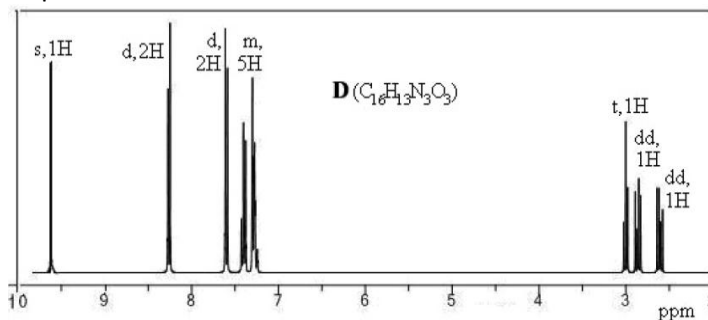
1. Cinnamomum loureiroi (kayu manis Vietnam) adalah cemara hijau yang tumbuh di daerah Vietnam tengah dan utara. Kulit dari pohon ini memiliki nilai obat. Komponen utama minyak atsiri dari kulit kayunya mengandung cinnamaldehyda ((2E)-3-fenilprop-2-enal). Oksidasi ringan cinnamaldehyda dengan NaClO_2 memberikan asam A. Esterifikasi A dengan etanol membentuk ester B. Refluks etil cinnamate dengan penambahan 80% hidrazin selama 10 jam memberikan C ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$). Refluks C dengan penambahan p-nitrobenzaldehyda dalam etanol selama 12 jam memberikan D ($\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$). Molekul C dan D memiliki spektrum ^1H NMR sebagai berikut.



Spektrum ^1H NMR Molekul C

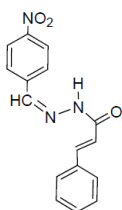


Spektrum ^1H NMR Molekul D

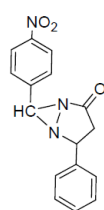


Pertanyaan (20 poin)

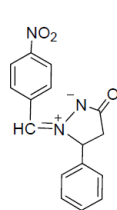
- Tentukan struktur untuk A, B, C dari reaksi tersebut
- Tetapkan sinyal proton molekul C sesuai spektrum ^1H NMR yang diberikan
- Usulkan mekanisme reaksi pembentukan molekul C dari molekul B.
- Diantara empat struktur di bawah ini, salah satunya adalah molekul D. Tentukan struktur D yang mana yang sesuai dengan spectrum ^1H NMR dan berikan alasannya serta tetapkan sinyal protonnya



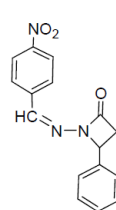
(D1)



(D2)



(D3)



(D4)

Jawab No.1a (6 poin)

Struktur A.	Struktur B.	Struktur C.
-------------	-------------	-------------

Jawab No.1b (3 poin)

Struktur C	Geseran kimia (δ) ppm					

Jawab No.1c (5 poin)

--

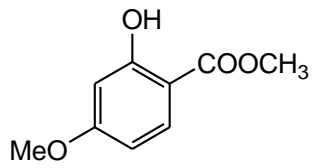
Jawab No.1d (3 poin)

Struktur D terpilih	Alasan jawaban saudara

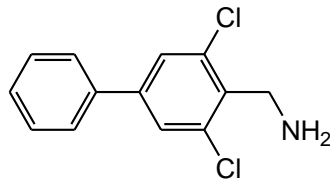
(3 poin)

Struktur D	Geseran kimia (δ) ppm					

2. Berdasarkan pendekatan diskoneksi, tuliskan jalur sintesis yang rasional untuk senyawa X dan Y dari bahan awal yang lazim, relatif sederhana dan mudah didapatkan! (20 poin)



(X)



(Y)

Jawab:

Senyawa X (10 poin)

Senyawa Y (10 poin)