

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Kursus Semasa Cuti Panjang  
Sidang 1997/98

April 1998

KOT 423 - Kimia Organik III

Masa : (3 jam)

---

Jawab sebarang LIMA soalan.

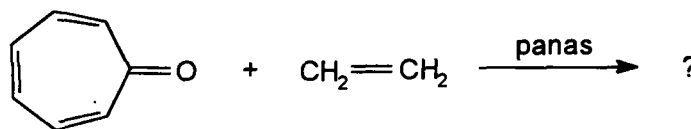
Hanya LIMA jawapan yang pertama sahaja akan diperiksa.

Jawab tiap-tiap soalan pada muka surat yang baru.

Kertas ini mengandungi TUJUH soalan semuanya (7 muka surat).

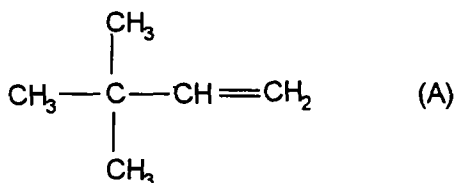
---

1. (a) 1,3,5-Heksatriena mengalami penggelangan secara disrotasi atau konrotasi di bawah keadaan sama ada termal ataupun fotokimia. Tunjukkan bagaimana pertimbangan gambaran orbital molekul bagi heksatriena ini boleh pertalikan arah penggelangan dengan keadaan tindak balas.
- (10 markah)
- (b) Campuran sikloheptatrienon dan etena dipanaskan. Apakah hasil yang boleh dijangkakan?



(6 markah)

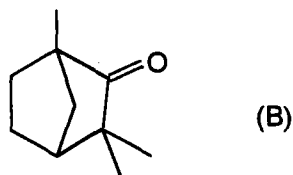
- (c) Apakah hasil tindak balas penyusunan sigmatropik [1,3] atas alkena (A) ?



(4 markah)

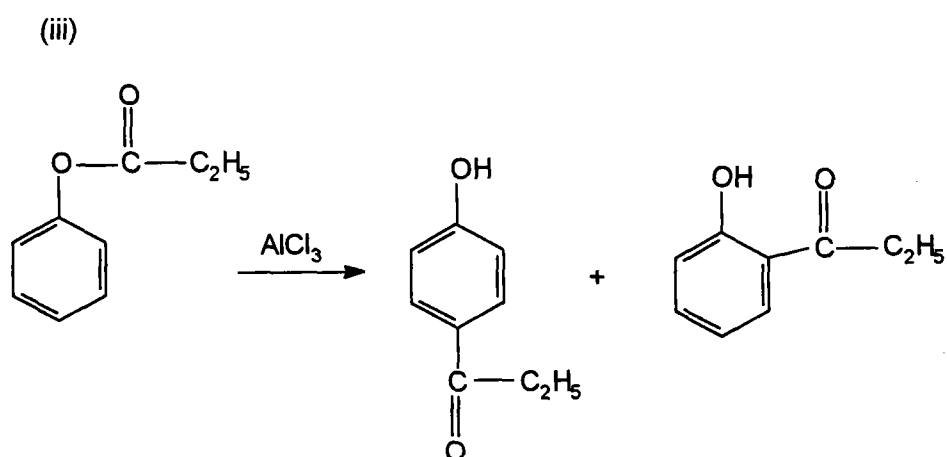
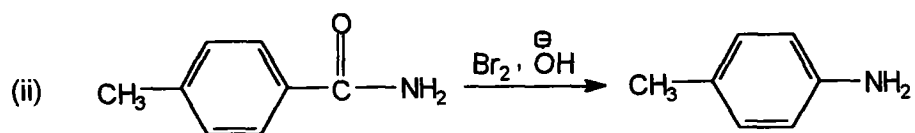
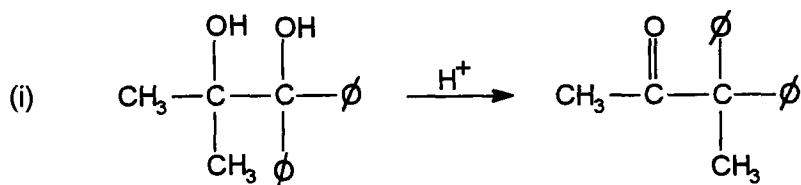
2. (a) Apakah maksud *biogenesis* dan *biosintesis* ?

Tunjukkan skema *biosintesis* prekursor monoterpena, geraniol, daripada asetil koenzim A lalu tunjukkan *biogenesis* fenchone (B) daripada prekursor itu.



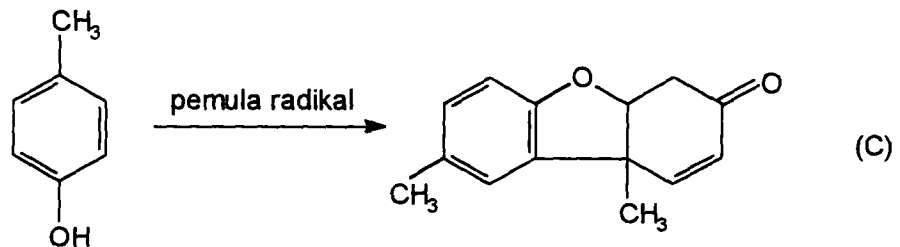
(10 markah)

- (b) Berikan mekanisme untuk setiap tindak balas yang berikut.



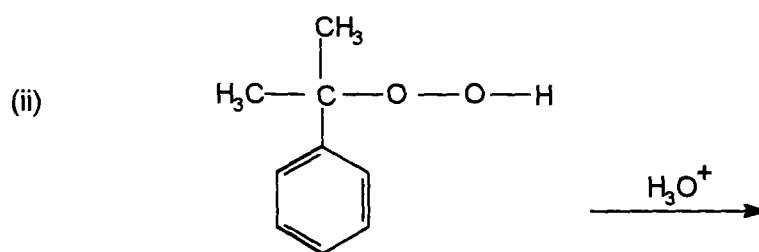
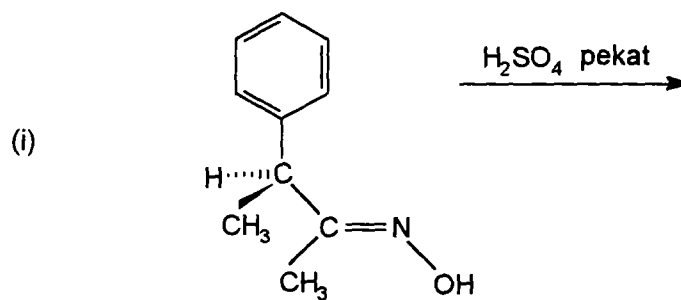
(10 markah)

3. (a) Pengkupelan fenol telah banyak kali digunakan untuk menjelaskan biogenesis bagi sekumpulan alkaloid dan poliketida. Apakah sebatian alkaloid dan sebatian poliketida? Kemudian jelaskan mekanisme bagi pembentukan keton Pummerer (C) daripada kresol melalui pengkupelan fenol.



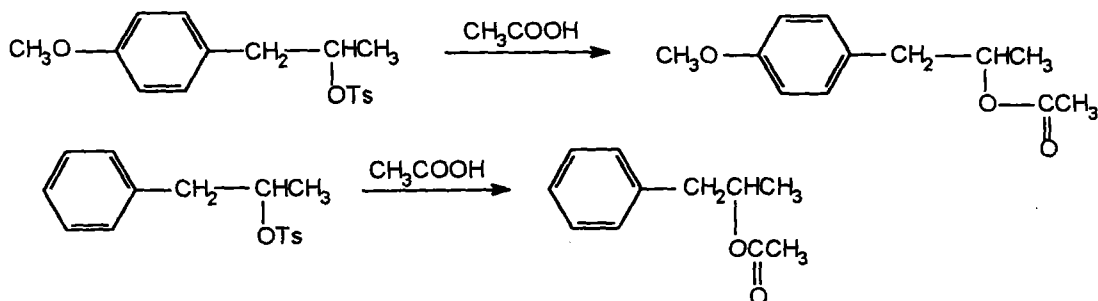
(10 markah)

- (b) Ramalkan hasil yang mungkin didapati daripada tindakbalas-tindakbalas yang berikut.



(4 markah)

- (c) Untuk tindak balas solvolisis yang berikut, nyatakan yang mana itu lebih mudah berlaku. Terangkan.



(6 markah)

4. (a) Persamaan Hammett boleh diringkaskan sebagai:

$$\log (K/K_0) = \rho \sigma$$

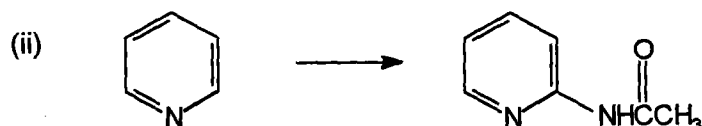
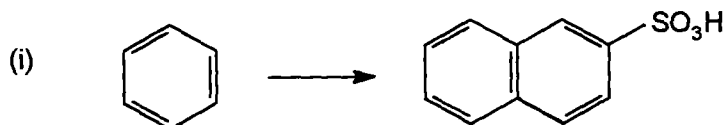
Apakah maksud  $\rho$  dan  $\sigma$  ? Apakah  $\rho$  bagi penceraian asid-asid benzoik?

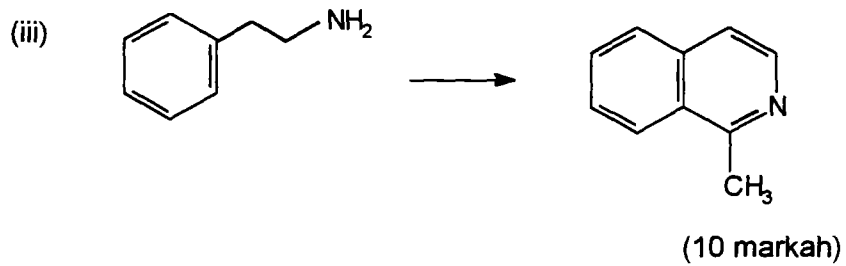
Daripada jadual di bawah ini, dapatkan  $\sigma_X$  bagi penukarganti-penukarganti tertentu.

| penukarganti (X)              | $pK_X$ (X-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH) |
|-------------------------------|---|
| H                             | 4.20  |
| <i>para</i> -NO <sub>2</sub>  | 3.24  |
| <i>para</i> -OCH <sub>3</sub> | 4.48  |

(10 markah)

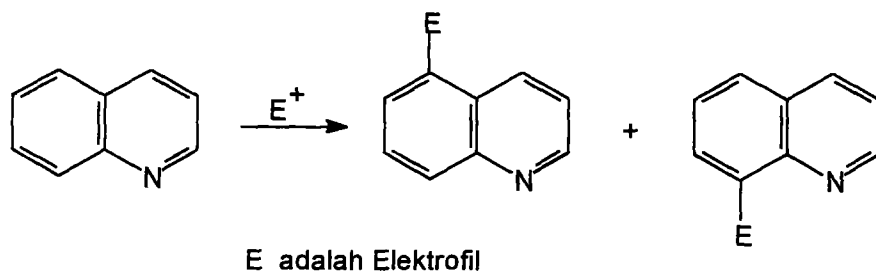
- (b) Cadangkan suatu skema tindak balas untuk sintesis sebatian-sebatian yang berikut daripada bahan permulaan yang diberikan.





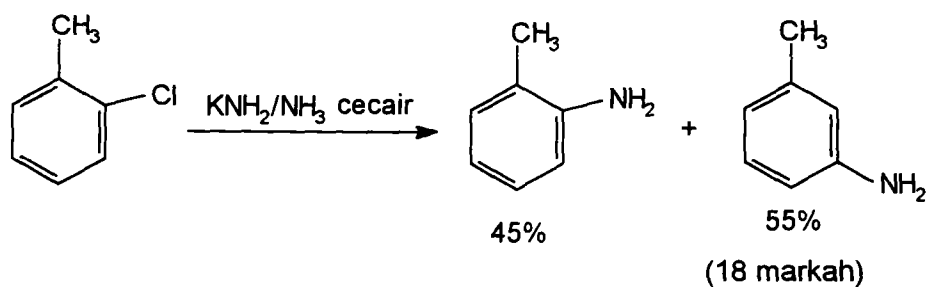
5. (a) Terangkan dengan jelas pemerhatian-pemerhatian yang berikut.

(i) Penukargantian elektrofilik aromatik bagi kuinolina berlaku pada kedudukan C-5 dan C-8.



(ii) Gelang piridina dianggap sebagai suatu gelang yang dideaktifkan terhadap penukargantian elektrofilik aromatik dibandingkan dengan gelang benzena.

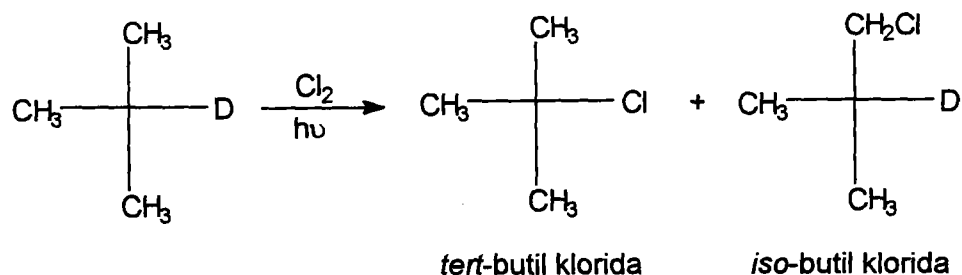
(iii) Apabila o-klorotoluena diolahkan dengan  $\text{KNH}_2/\text{NH}_3$  cecair pada suhu  $-33\text{ }^\circ\text{C}$ , kedua-dua o-aminotoluena dan m-aminotoluena dihasilkan.



(b) Berikan suatu contoh penyusunan semula Favorskii.

(2 markah)

6. (a) Dalam kajian mekanisme pengklorinan alkana, keputusan bagi percubaan dengan 2-metil-2-<sup>2</sup>H-propana adalah:



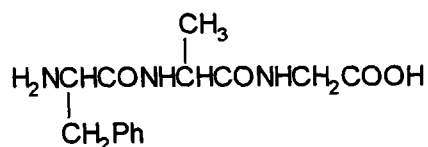
$$\frac{[\text{HCl}]}{[\text{DCl}]} = \frac{[\text{iso-butyl klorida}]}{[\text{tert-butyl klorida}]}$$

Bentangkanlah mekanisme yang menyokong dengan keseluruhannya pemerhatian tentang nisbah hasil-hasil yang didapati.

Isotop hidrogen ( $\text{D} = {}^2\text{H}$ , deuterium) digunakan di sini selaku penanda. Perkenalkan juga lagi satu penggunaan berasingan deuterium ini untuk penentuan mekanisme tindak balas organik.

(10 markah)

- (b) Tunjukkan melalui persamaan kimia bagaimana kaedah fasa pepejal Merrifield boleh dirancang untuk persediaan tripeptida Phe-Ala-Gly. Berikan struktur bagi semua reagen yang perlu.



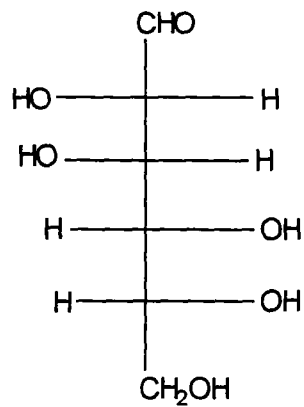
(10 markah)

7. (a) Terangkan dengan contoh yang sesuai apakah maksud untuk istilah-istilah yang berikut.

- (i) Epimer
- (ii) Sintesis Kiliani

(7 markah)

- (b) Lukiskan struktur manosa dalam projeksi Haworth, kemudian ubahkannya kepada kedua-dua konformasi kerusi.



D-manosa

(5 markah)

- (c) Berikan struktur umum untuk amilosa. Apakah hasil yang boleh didapati jika amilosa dihidrolisiskan secara lengkap dengan asid hidroklorik? Tunjukkan mekanisme hidrolisis itu.

(8 markah)

ooo0ooo