

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Kedua  
Sidang Akademik 1997/98

Februari 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 (8 muka surat).

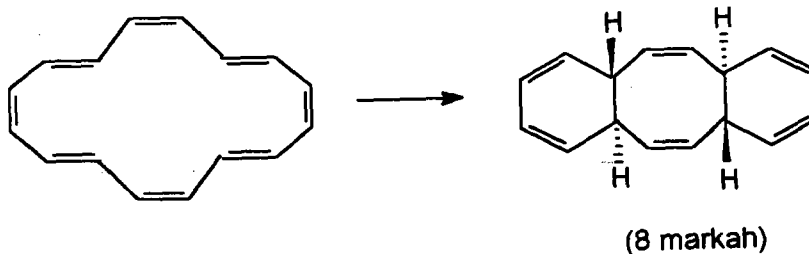
---

1. Wujudnya tiga jenis tindak balas perisiklik - elektrosiklik, siklo-penambahan dan pemindahan sigmatropik.

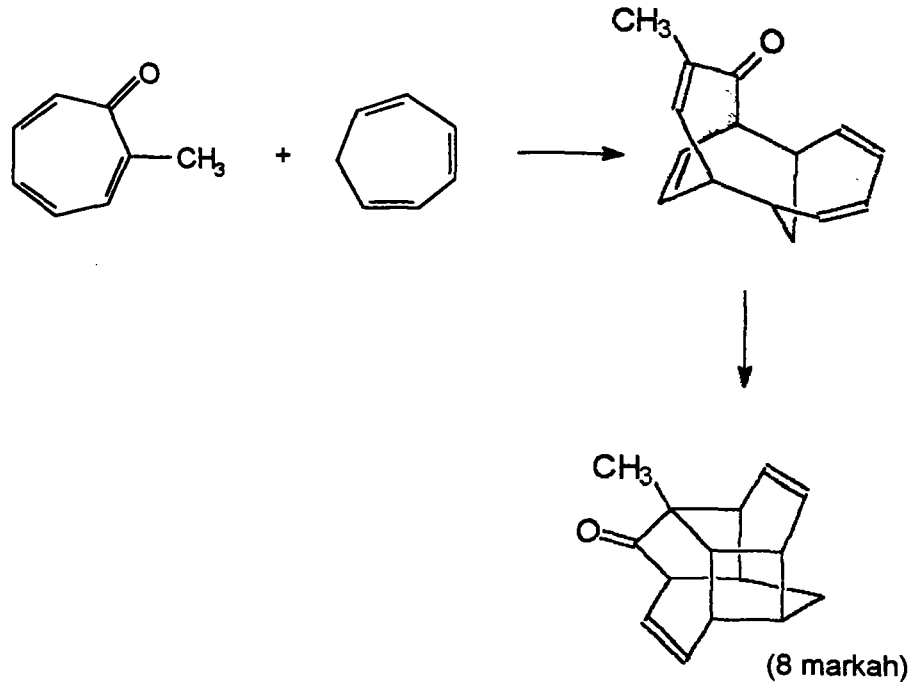
(a) Apakah sifat am bagi tindak balas semacam ini?

(4 markah)

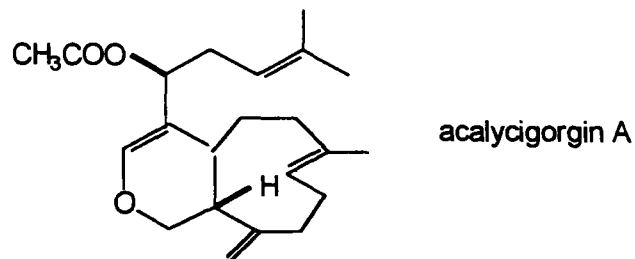
(b) Berilah hukum Woodward dan Hoffman bagi tindak balas elektrosiklik lalu berilah pula keadaan yang patut bagi perubahan elektrosiklik di bawah ini:



- (c) Apakah jenis tindak balas yang berjaya berlaku pada turutan tindak balas yang diberikan di bawah ini? Sebutkan kaedah tindak balas - sama ada fotokimia atau termal - yang wajib.

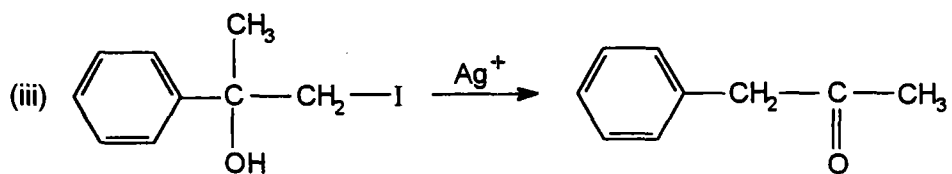
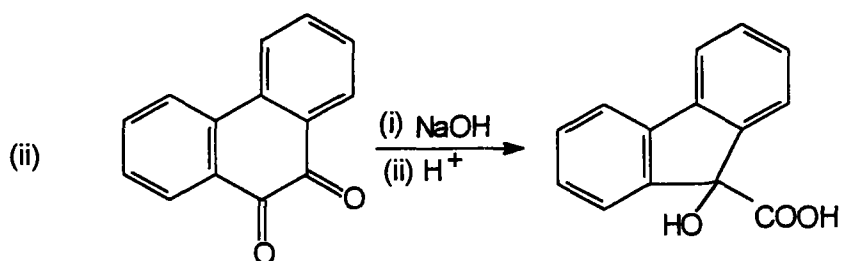
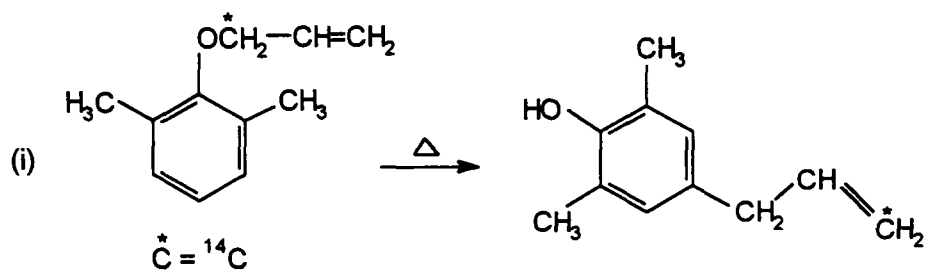


2. (a) Apakah jenis golongan bagi sebatian semulajadi *acalycigorgin A*. Jelaskan dengan memperkenalkan prekursor yang sewajar bagi sebatian ini lalu berikan pula lintasan biogenetik daripada cadangan prekursor ini ke *acalycigorgin A*.



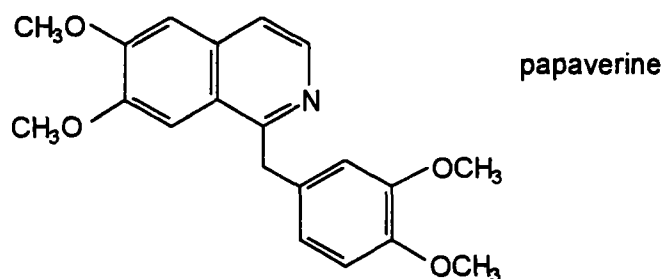
(10 markah)

- (b) Cadangkan suatu mekanisme yang menasabah untuk setiap tindak balas yang berikut:



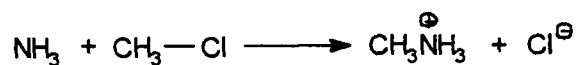
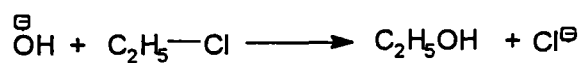
(10 markah)

3. (a) Tindak balas Mannich dikatakan terlibat semasa biogenesis alkaloid jenis benzil isokuinolina seperti *papaverine*. Jelaskan kenyataan ini secara mendalam.



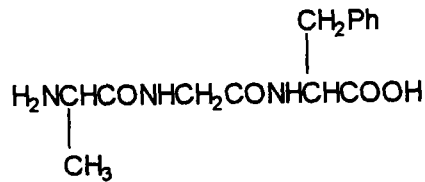
(10 markah)

- (b) Berikan struktur untuk sebarang dua pelarut aprotik yang polar. Bincangkan dengan menggunakan struktur dan koordinat tindak balas yang sesuai kesan penaikan kepolaran pelarut terhadap kadar tindak balas  $S_N2$  untuk tindak balas yang berikut.



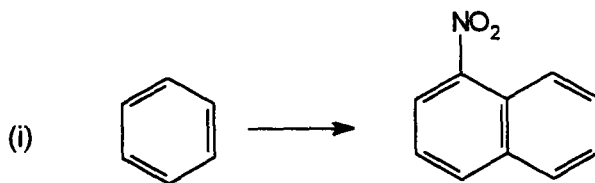
(10 markah)

4. (a) Cara persediaan fasa pepejal Merrifield merupakan cara terbaik sekali pada masakini untuk sintesis peptida. Tunjukkan prinsip cara Merrifield ini dengan menggunakan persediaan tripeptida *Ala-Gly-Phe* sebagai contoh.

tripeptida *Ala-Gly-Phe*

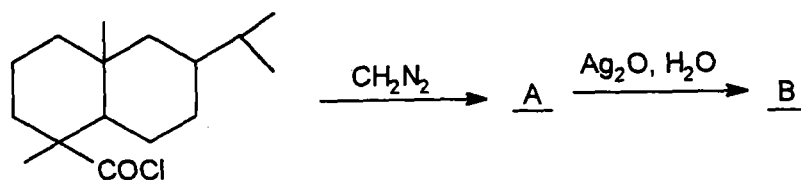
(10 markah)

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



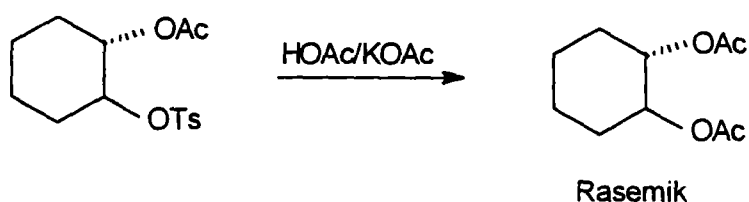
(8 markah)

- (c) Ramalkan hasil yang dijangkakan daripada tindak balas yang berikut.



(2 markah)

5. (a) Terangkan dengan jelasnya pemerhatian-pemerhatian yang berikut:
- (i) Klorobenzena tidak boleh bertindak balas dengan NaOH pada suhu yang rendah. Tindak balas hanya berlaku pada suhu dan tekanan yang tinggi (lebih kurang 350 °C dan tekanan 4500 lb/in<sup>2</sup>). Manakala, 2,4-dinitroklorobenzena dapat diubah kepada 2,4-dinitrofenol pada suhu 130 °C dengan NaOH.
  - (ii) Pirola lebih reaktif terhadap penukargantian elektrofilik dibandingkan dengan benzena.
  - (iii) Solvolisis trans-2-asetoksiskloheksil tosilat dalam asid asetik memberi campuran rasemik sikloheksanadiol diasetat dan kadar solvolisis 800 kali isomer cisnya.

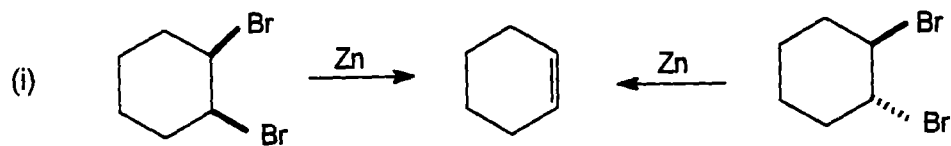


(18 markah)

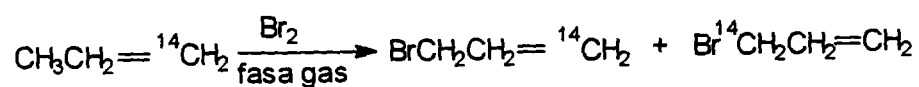
- (b) Berikan satu contoh tindak balas penyusunan semula yang melibati pemindahan satu kumpulan alkil kepada satu atom oksigen kekurangan elektron.

(2 markah)

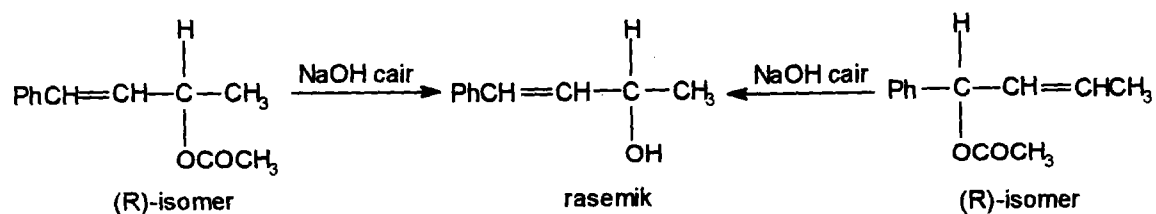
6. (a) Secara eksperimen, pemerhatian di bawah ini telah diamali. Cadangkan mekanisme bagi setiap tindak balas yang boleh merangkumkan pemerhatian tersebut.



(ii)



(iii)



(12 markah)

- (b) Persamaan Hammett kerap disebutkan sebagai:

$$\log \frac{K}{K_0} = \rho\sigma$$

Dengan menggunakan penceraian asid-asid benzoik selaku contoh, terangkan maksud dan simbol pada persamaan ini.

Susunkan kumpulan penumpang (penukarganti), p-CH<sub>3</sub>, p-NO<sub>2</sub>, p-OH dan p-Cl imengikut turutan kebesaran nilai  $\sigma$ -nya.

(8 markah)

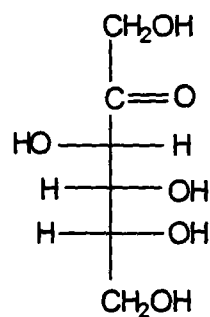
7. (a) Takrifkan istilah disakarida. Berikan nama dan struktur suatu molekul disakarida.

(2 markah)

- (b) D(+)- fruktosa merupakan suatu ketosa, tetapi ia boleh menurunkan reagen Tollen. Terangkan.

(6 markah)

- (c) Lukiskan struktur D(+)- fruktosa dalam bentuk furanosida. Tunjukkan mekanisme perubahan struktur rantai terbuka kepada struktur furanosida untuk fruktosa.



D(+)- fruktosa

(7 markah)

- (d) Tunjukkan penggunaan asid periodik dalam kajian struktur karbohidrat.

(5 markah)

ooo0ooo