

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Kedua  
Sidang Akademik 1996/1997

April 1997

KOT 423 - Kimia Organik III

Masa: (3 jam)

---

Jawab LIMA soalan sahaja.

Hanya LIMA jawapan yang pertama sahaja akan diperiksa.

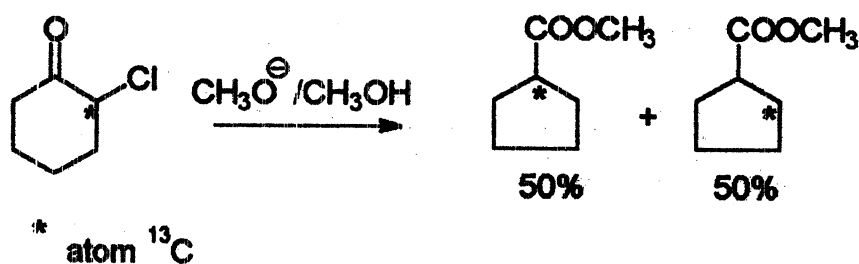
Jawab tiap-tiap soalan pada muka surat yang baru.

Kertas ini mengandungi TUJUH soalan semuanya (7 muka surat)

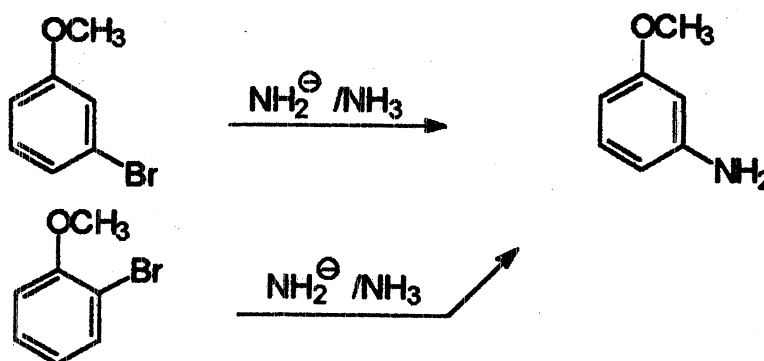
---

1. (a) Berdasarkan pemerhatian atau hasil yang didapati, apakah kesimpulan anda mengenai mekanisme dari tindak balas yang ditunjukkan di bawah ini:

(i)



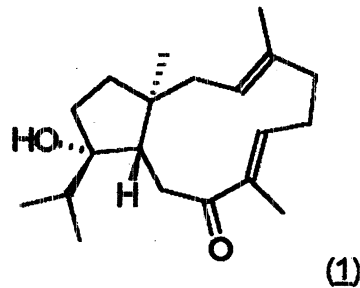
(ii)



[10 markah]



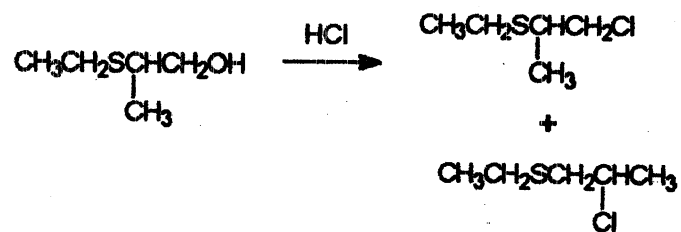
1. (b) Sebatian (1) baru-baru ini sahaja diasingkan daripada alga laut *Dictyota bartayresiana*. Adakah (1) ini terpenoid atau poliketida? Jelaskan dengan penuh. Kemudian terangkan secara ringkasnya sahaja biogenesis (1) ini.



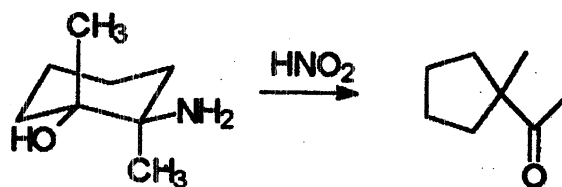
[10 markah]

2. (a) Berikan mekanisme untuk tindak balas yang berikut:

(i)



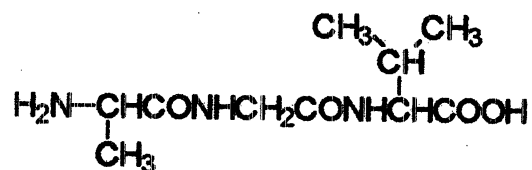
(ii)



[10 markah]

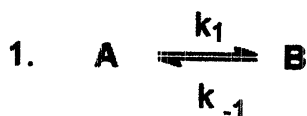


2. (b) Tunjukkan bagaimana kaedah sintesis fasa pepejal Merrifield boleh digunakan untuk sintesis tripeptida Ala-Gly-Val di bawah ini.



[10 markah]

3. (a) Timbangkan turutan tindak balas yang berikut di mana B merupakan bahan perantaraan yang reaktif.

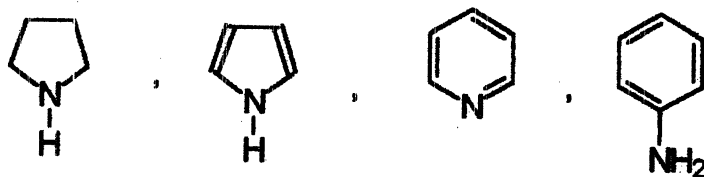


- (i) Atas dasar andaian keadaan tetap, terbitkanlah hukum kadar jikalau:
- langkah pertama adalah penentu kadar;
  - langkah kedua adalah penentu kadar.
- (ii) Lukis profil tenaga bagi tiap-tiap perhubungan antara angkatap kadar yang mungkin di bawah ini:
- $k_1$  dan  $k_{-1}$  besar;  $k_2$  kecil
  - $k_1$  dan  $k_2$  besar;  $k_{-1}$  kecil
- Kenalpastikan pula langkah penentu kadar bagi dua keadaan ini masing-masing.
- (iii) Kirakan  $\Delta G^\circ$  dan angkatap keseimbangan K bagi sesuatu tindak balas yang mempunyai  $\Delta H^\circ = -10 \text{ kcal mol}^{-1}$  dan  $\Delta S^\circ = -22 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  dan yang dilakukan pada suhu  $27^\circ\text{C}$ . ( $R = 1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

[14 markah]

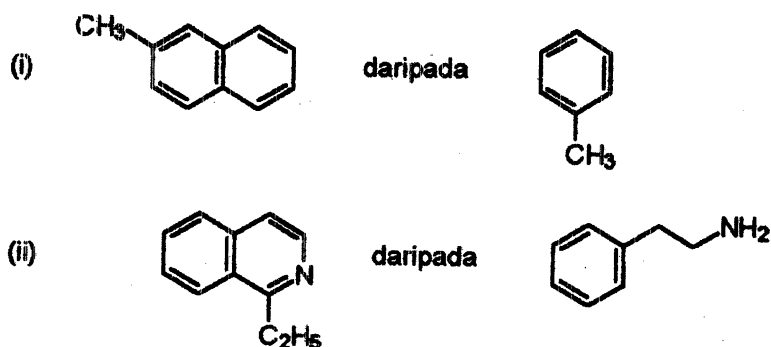


3. (b) Susunkan kebesaran sebatian nitrogen yang berikut dalam turutan yang kian bertambah (yang paling lemah mendahului). Berikan sebabnya.



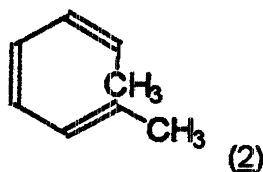
[ 6 markah]

4. (a) Cadangkan suatu skema sintesis untuk sebatian yang berikut daripada bahan permulaan yang ditunjukkan itu.



[10 markah]

- (b) Timbangkanlah orbital molekul bagi *cis,cis,trans*-2,4,6-oktatriena (2) lalu terbitkan peraturan Woodward-Hoffmann bagi penggelangan serta pembukaan gelangan bagi sistem elektron  $[4n + 2]$  untuk keadaan asas dan keadaan teruja pula. Apakah hasil penggelangan untuk sebatian (2) ini?



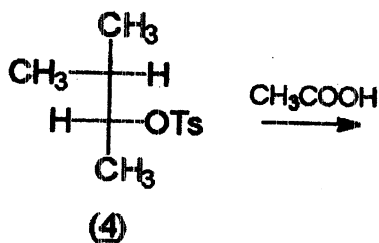
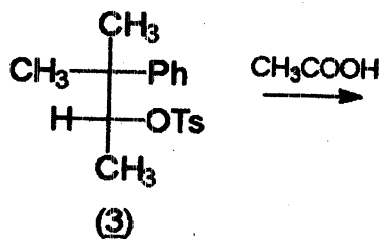
[10 markah]

... ..



5. Terangkan tiap-tiap pemerhatian yang berikut:

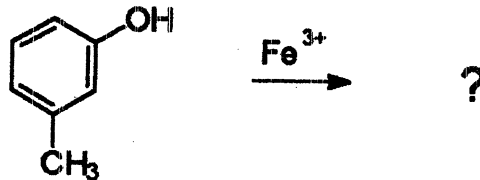
- (a) (S)-3-Bromo-3-metilheksana bertindak balas dalam aseton akueus untuk menghasilkan 3-metil-3-heksanol yang rasemik.
- (b) (R)-2-Bromo-2,4-dimetilheksana bertindak balas dalam aseton akueus untuk menghasilkan 2,4-dimetil-2-heksanol yang masih lagi aktif optis.
- (c) Apabila larutan etanol cis-1-t-butyl-4-klorosikloheksana direflukskan beberapa jam, hasil utama yang terbentuk adalah *trans*-1-t-butyl-4-etoksisikloheksana. Akan tetapi, jikalau larutan ini dijadikan 2.0 M natrium etoksida, hasil utama selepas refluks adalah 4-t-butilsikloheksana.
- (d) Sebatian (3) mengalami asetolisis lebih cepat apabila dibandingkan dengan sebatian (4). Lukiskan juga struktur dan stereokimia untuk hasil jangkaan asetolisis (3).



[20 markah]

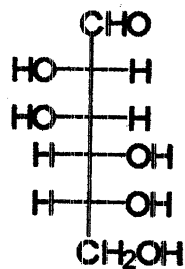


6. (a) Pengkupelan secara pengoksidaan fenol (*phenolic oxidative coupling*) merupakan salah satu tindak balas yang sangat bererti bagi biosintesis alkaloid jenis isokuinolina. Bincangkanlah tindak balas ini dengan rujukan kepada pengkupelan yang mungkin dihadapi oleh m-kresol apabila diolah dengan garam ferum (III).



[10 markah]

- (b) Lukis kedua-dua konformasi kerusi untuk anomer  $\alpha$ -D-mannopiranososa.

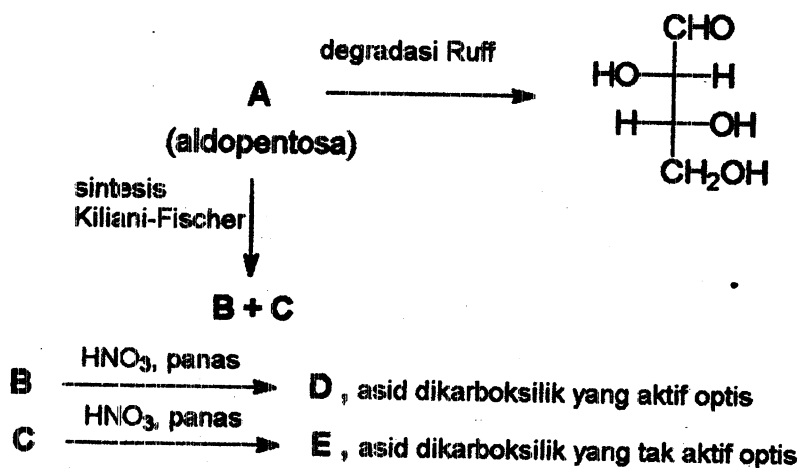


D-mannosa

Konformasi yang manakah lebih stabil? Terangkan.

[3markah]

- (c) Berdasarkan skema tindak balas dan maklumat yang berkaitan, tentukan struktur untuk sebatian A - E



[7 markah]



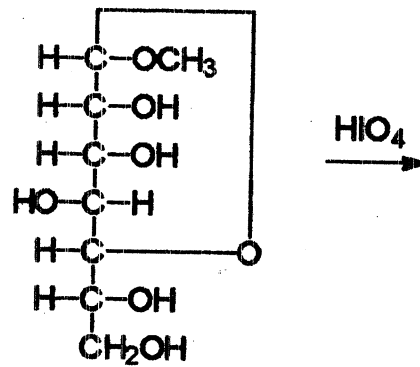
7. (a) Tulis nota ringkas mengenai dua (2) daripada tajuk yang di berikan.

- (i) DNA
- (ii) Tindak balas sigmatropik
- (iii) Kesan isotop primer dan sekunder
- (iv) Persamaan Hammett

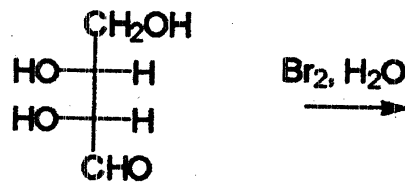
[14 markah]

(b) Berikan struktur bagi hasil daripada tindak balas yang berikut:

(i)



(ii)



[6 markah]

ooooooo

