

Mac/April 1992

KOA 342 - Kimia Organik II

Masa : (3 jam)

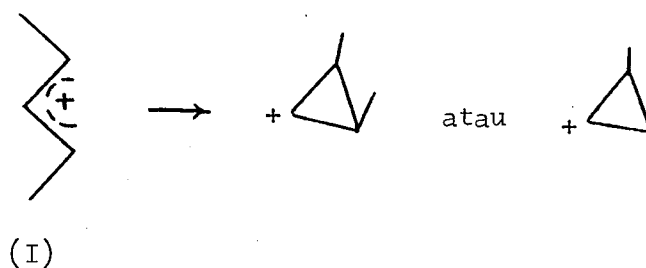
Jawab sebarang LIMA soalan.

Hanya LIMA jawapan yang pertama sahaja akan diperiksa.

Jawab tiap-tiap soalan pada muka surat yang baru.

Kertas ini mengandungi TUJUH soalan semuanya (6 muka surat).

1. (a) (i) Lukis orbital molekul tertinggi yang berisi (HOMO) untuk kation alil.
- (ii) Dengan mempertimbangkan simetri HOMO kation alil itu, ramalkan stereokimia kation siklopropil yang terhasil daripada pensiklikan kation alil (I).



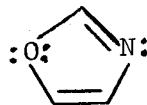
(10 markah)

- (b) Apabila 1,5-heksadien-3-ol dipanaskan, satu isomer (II) dapat diperolehi. (II) mempunyai penyerapan IR cirian pada 2700 cm^{-1} , 1736 cm^{-1} dan 1650 cm^{-1} , dan suatu penyerapan UV yang lemah pada 290 nm . Cadangkan satu struktur untuk (II) dan nyatakan proses yang telah berlaku itu.

(10 markah)

...2/-

2. (a) Lazimnya penukargantian aromatik nukleofilik meta kepada kumpulan nitro tidak berlaku. Dengan menggunakan m-kloronitrobenzena sebagai substrat, tunjukkan sebab penukargantian meta tidak digemari. (6 markah)
- (b) Di dalam proses Dow untuk menghasilkan fenol, difenil eter merupakan satu hasil sampingan. Cadangkan satu mekanisme untuk menerangkan bagaimana hasil sampingan ini terbentuk. (6 markah)
- (c) Apabila o-fluorobromobenzena bertindakbalas dengan magnesium dengan adanya 1,3-butadiena, hasil (III) terbentuk. Didapati (III) bertindakbalas dengan Br_2/CCl_4 untuk menghasilkan (IV) yang berformula $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2$. Apabila (III) direfluks dengan KMnO_4 beralkali, suatu asid dikarboksilik (V) yang berformula $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ terhasil. Tulis struktur untuk sebatian (III), (IV) dan (V). Terangkan bagaimana (III) terbentuk. (8 markah)
3. (a) Adakah oksazola lebih atau kurang berbes berbanding dengan pirola? Beri alasan di dalam jawapan anda.

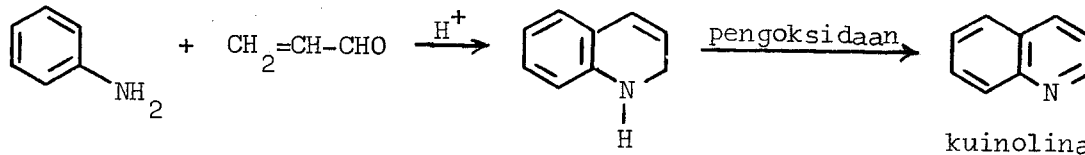


oksazola

(4 markah)

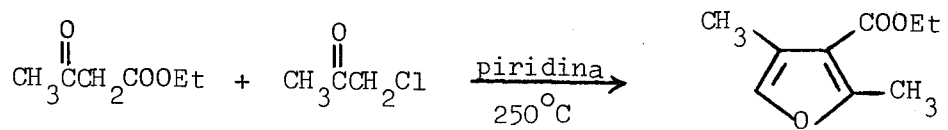
...3/-

- (b) Kuinolina dapat disediakan daripada sintesis Skraup. Cadangkan satu mekanisme bagi bahagian pensiklikan tindak balas itu.



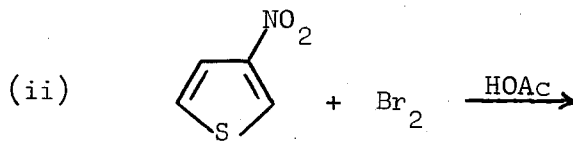
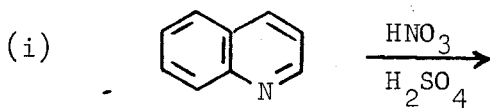
(4 markah)

- (c) Tulis satu mekanisme untuk tindak balas yang berikut:



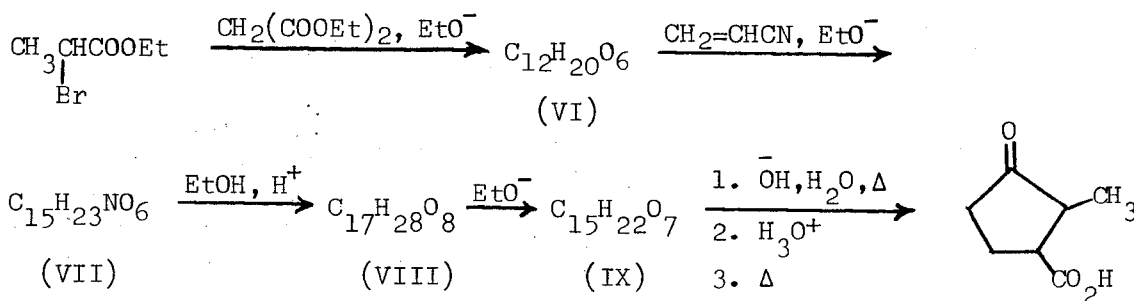
(4 markah)

- (d) Ramalkan hasil utama daripada setiap tindak balas yang berikut.



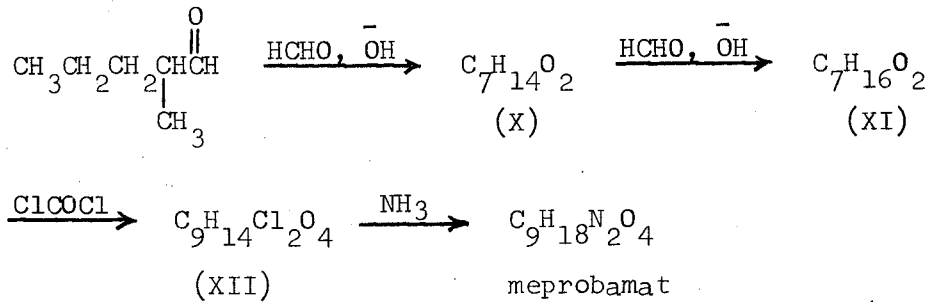
(4 markah)

4. (a) Sintesis asid 3-okso-2-metilsiklopentanakarboxilik ditunjukkan di bawah. Beri struktur kepada setiap bahan perantaraan (VI) - (IX):



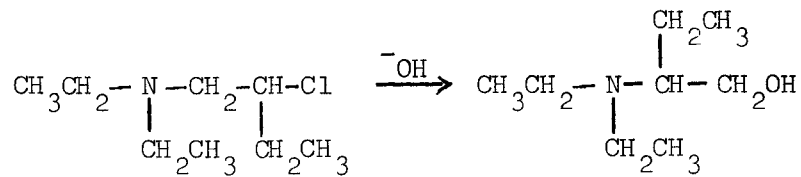
(10 markah)

- (b) Drug meprobumat (Equanil atau Miltown) dapat disintesisakan seperti yang ditunjukkan di bawah. Beri struktur kepada meprobumat dan bahan-bahan perantara (X) - (XII) .



(10 markah)

5. (a) Cadangkan satu mekanisme bagi tindak balas yang berikut:



Mekanisme anda mesti dapat menerangkan kenyataan berikut:

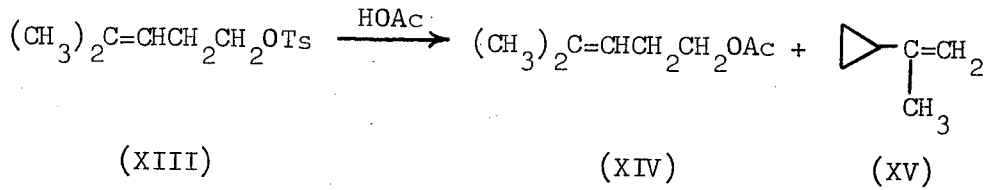
- (i) satu bahan perantara ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NCl}$) yang terlarutkan air dapat diasingkan daripada campuran tindak balas, dan
- (ii) jika bahan permulaan adalah aktif optik, hasil itu juga aktif optik.

(6 markah)

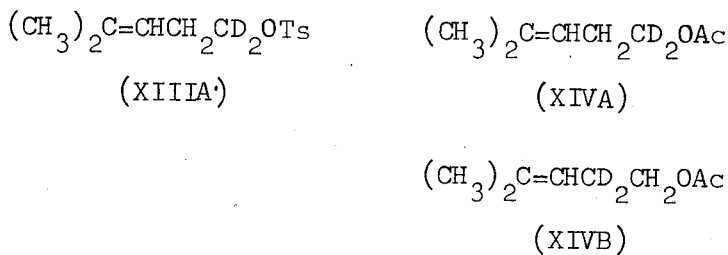
- (b) (2R,3S)-3-Fenil-2-pentanol akan bertindakbalas dengan asid hidrobromik pekat dan dengan demikian membentuk hasil alkil bromida yang tersusun semula dan yang tidak tersusun semula. Tunjukkan hasil-hasil ini dan nyatakan hasil yang manakah adalah aktif optik.

(6 markah)

- (c) Sebatiian (XIII) bertindakbalas dengan asid asetik dengan kadar 1200 kali lebih cepat daripada kadar asetolisis etil tosilat dan menghasilkan (XIV) dan (XV).



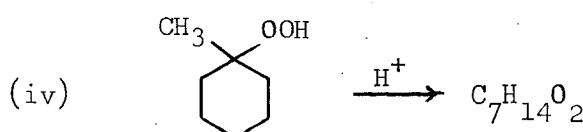
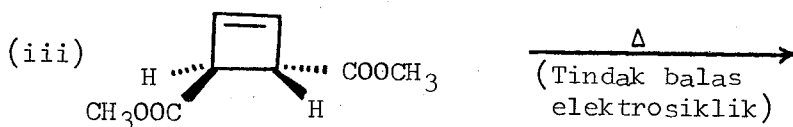
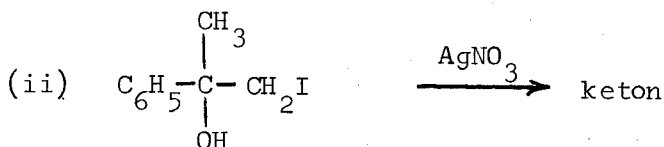
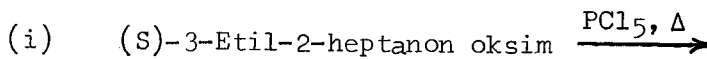
Apabila substrat berlabel deuterium (XIIIA) digunakan, didapati bahawa hasil asetat itu terdiri daripada (XIVA) dan (XIVB) di dalam jumlah yang sama.



Terangkan semua kenyataan tersebut di atas dengan menulis mekanisme.

(8 markah)

6. (a) Ramalkan hasil penyusunan semula dan stereokimia jika sesuai.



(12 markah)

(b) Beri struktur kepada sebatian (XVI) - (XVIII)

Siklopentanon + pirolidina, kemudian asid \longrightarrow $C_9H_{15}N$
(XVI)


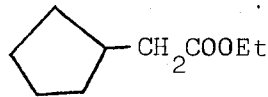
(XVI) + $CH_2=CH-COOCH_3 \longrightarrow C_{13}H_{21}O_2N$
(XVII)

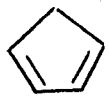
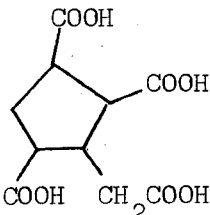
(XVII) + $H_2O \xrightarrow[\Delta]{H^+} C_9H_{14}O_3$
(XVIII)

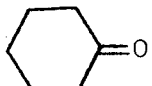
(8 markah)

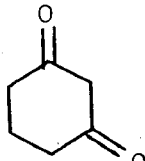
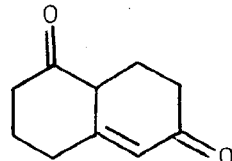
7. Cadangkan satu urutan sintesis bagi setiap transformasi yang berikut.

(a) $C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_5NH_2$

(b)  \longrightarrow 

(c)  \longrightarrow 

(d)  \longrightarrow $HOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2COCH_3$

(e)  \longrightarrow 

(20 markah)

-ooo0ooo-

Mac/April 1992

KOE 356 - Penghantar Hasil Semula Jadi

Masa : (3 jam)

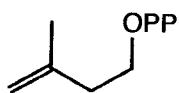
Jawab sebarang LIMA soalan.

Hanya LIMA jawapan yang pertama sahaja akan diperiksa.

Jawab tiap-tiap soalan pada muka surat yang baru.

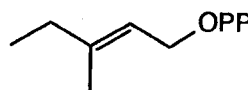
Kertas ini mengandungi TUJUH soalan semuanya (7 muka surat).

1. (a) Jelaskan pemerhatian di bawah ini:



(1)

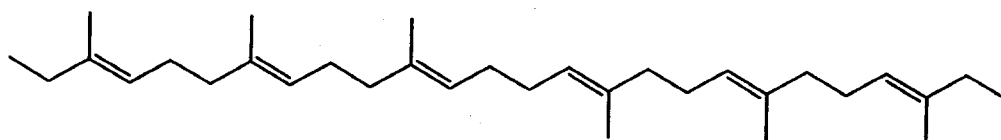
+



(2)



homogenat dari hati mencit

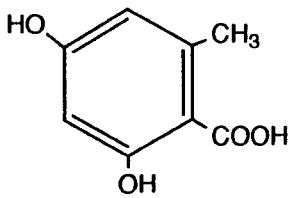


(3) 1,24-dimetilskualena

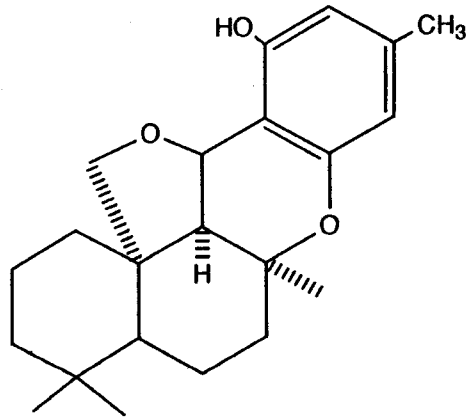
(6 markah)

...2/-

(b) Siccanin (5) dibiosintesisikan dari asid orselinik (4) dan farnesil pirofosfat. Terangkan.



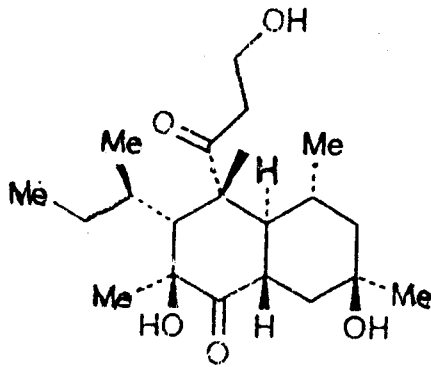
(4) asid orselinik



(5) Siccanin

(8 markah)

(c) Adakah sebatian (6) satu terpena atau poliketida? Jelaskan.

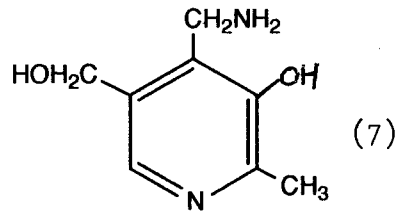


(6)

(6 markah)

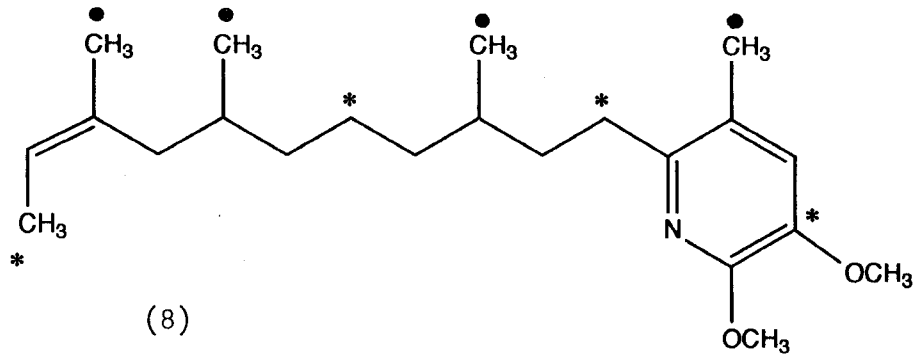
...3/-

2. (a) Piridoksamina (7) dikatakan terlibat dalam proses transaminasi. Apakah proses transaminasi ini? Terangkan peranan piridoksamina dalam proses ini.



(8 markah)

- (b) Eksperimen penandaan dengan 2-¹³C-asetat (*) dan 3-¹³C propionat (●) membawa kepada penjumpaan tapak tanda bagi picricidin A (8) sepertimana yang ditunjukkan di bawah:



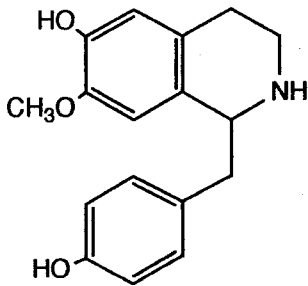
Jikalau piridoksamina diketahui perlu semasa biosintesis, berikanlah pendapat anda mengenai keputusan ini.

(12 markah)

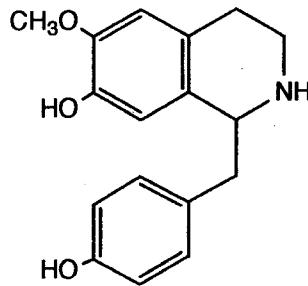
...4/-

3. (a) Barton dan rakannya telah menjumpai melalui penandaan dengan tritium bahawa hanya coclaurine (10) dan bukan isococlaurine (9) yang dipakai sebagai prekursor semasa biosintesis crotonosine (11).

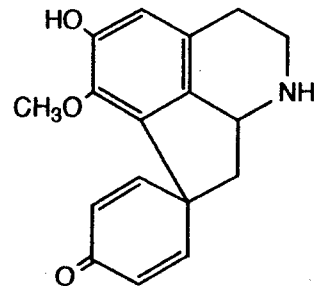
Berikan satu ulasan bagi pemerhatian ini.



(9)



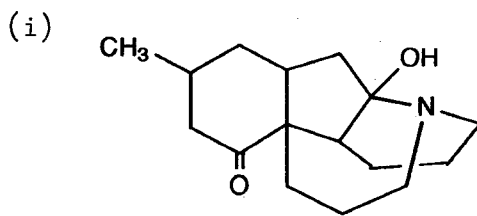
(10)



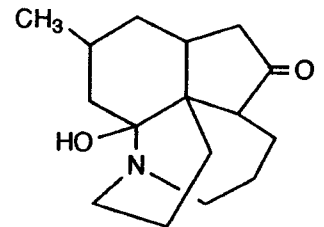
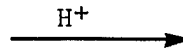
(11)

(8 markah)

- (b) Cadangkan mekanisme untuk pembentukan hasil-hasil bagi tindak balas di bawah ini:

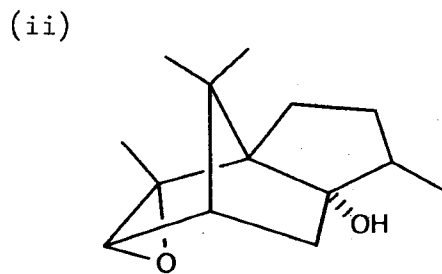


(12)

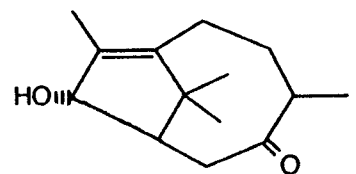
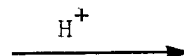


(13)

(6 markah)



(14)

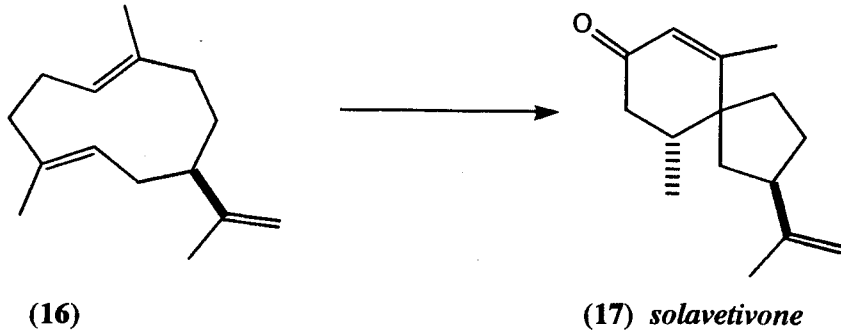


(15)

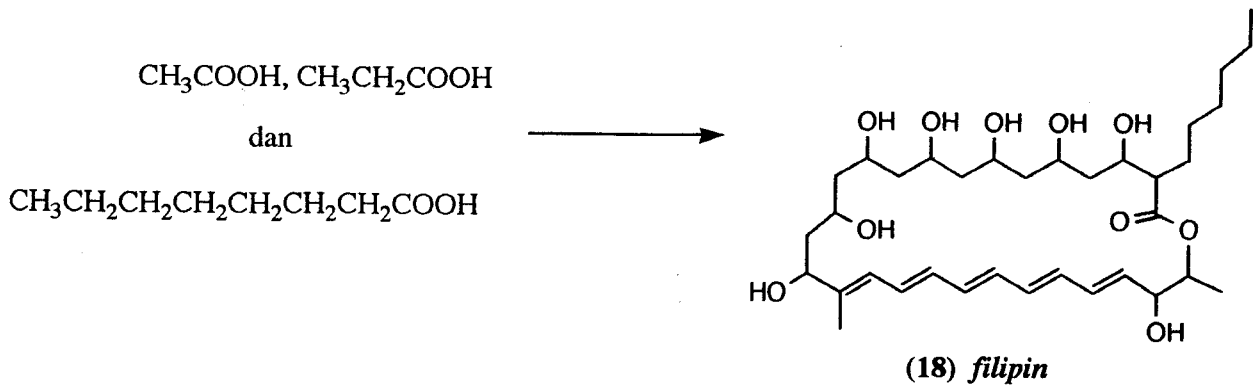
(6 markah)

4. Cadangkan skema biogenesis bagi sebatian-sebatian yang diberikan dari prekursor-prekursor yang ditunjukkan di bawah ini:

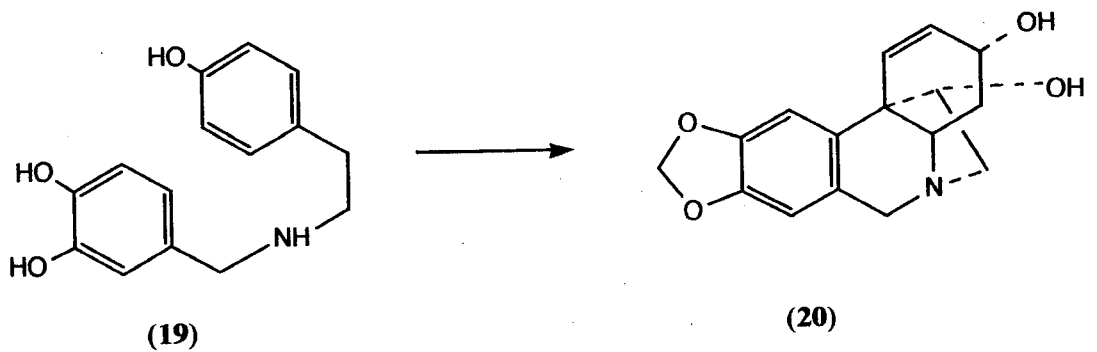
(i)



(ii)

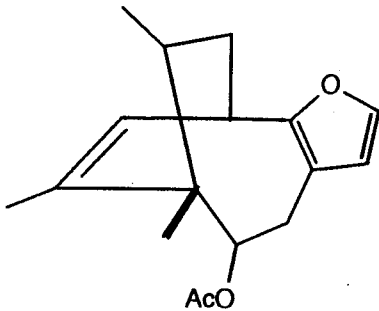


(iii)

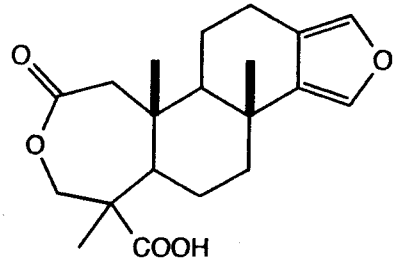


...6/-

5. (a) Sebatian (21) dan (22) adalah terpena. Dengan menimbangkan biogenesis mereka daripada satu prekursor asiklik yang berpatutan, terangkan di mana terletakinya tanda dari $1-^{13}\text{C}$ asetat pada rangka (21) dan (22).



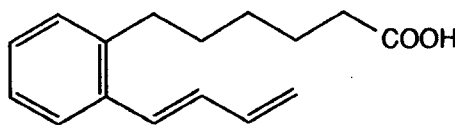
(21) *5-acetoxynakafuran*



(22) *spongialactone*

(10 markah)

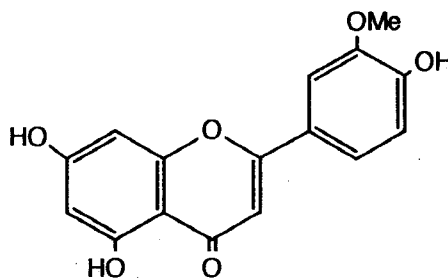
- (b) Asid rubrenoik (23) adalah sejenis asid lemak. Terangkan biosintesisnya dan titik beratkan peranan koenzim NADPH dalam hal ini.



(23) *asid rubrenoik C*

(10 markah)

6. (a) Chrysoeriol (24) adalah sejenis flavanoid.

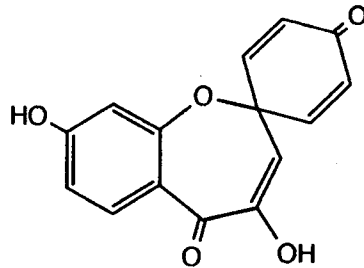


(24) *chrysoeriol*

Bagaimanakah tumbuhan yang mengeluarkan chrysoeriol ini menyediakannya daripada prekursor-prekursor dengan empat atau kurang karbon?

(14 markah)

- (b) Dalam kajian tentang biosintesis flavanoid dengan sistem enzim yang terdapat dalam tumbuhan, satu sebatian hasil sampingan seperti (25) pernah dijumpai. Terangkan pula cara pembentukannya daripada prekursor-prekursor untuk flavanoid itu.

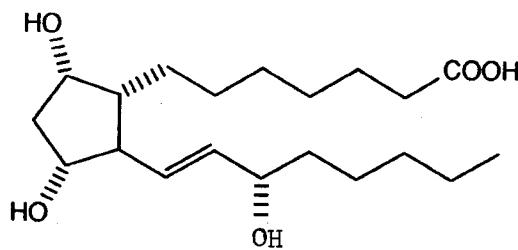


(25)

(6 markah)

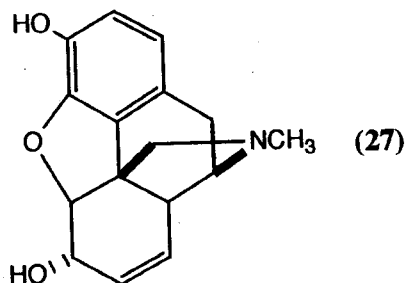
7. Bincang DUA (2) daripada tajuk-tajuk yang diberikan di bawah ini:

- (a) Biosintesis prostaglandin seperti PGF_1 (26).



(26)

- (b) Biosintesis morfina (27).



- (c) Mekanisme tindak balas aldol dan Claisen serta kesamaannya dengan tindak balas Mannich.