

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Kedua
Sidang Akademik 1995/1996

April 1996

KOA 342 - Kimia Organik II

Masa : (3 jam)

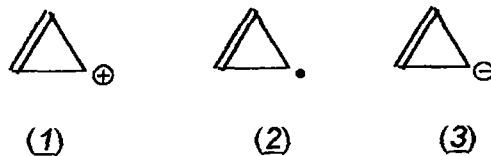
Jawap sebarang LIMA soalan.

Hanya LIMA jawapan yang pertama sahaja akan diperiksa.

Jawab tiap-tiap soalan pada muka surat yang baru.

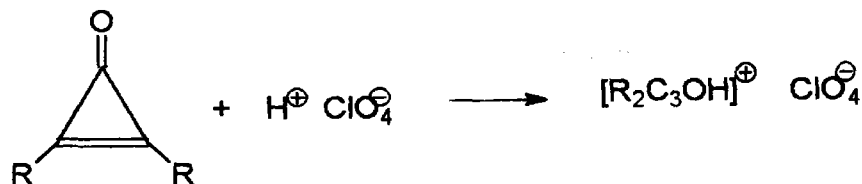
Kertas ini mengandungi TUJUH soalan semuanya (9 muka surat).

1. (a) Lukiskan gambar tenaga orbital molekul untuk kation siklopropenil (1), radikal bebas siklopropenil (2), dan anion siklopropenil (3). Huraikan kestabilan relatif ketiga-tiga spesis itu berdasarkan konfigurasi elektronnya.



[8 markah]

- (b) Timbangkan tindak balas yang berikut ini:

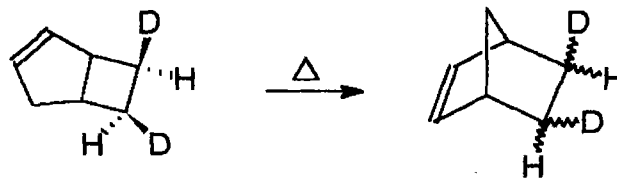


1. (b) sambungan:

Hasil yang terbentuk itu bersifat garam. Berikan strukturnya dan cadangkan faktor yang bertanggungjawab bagi sifat garamnya.

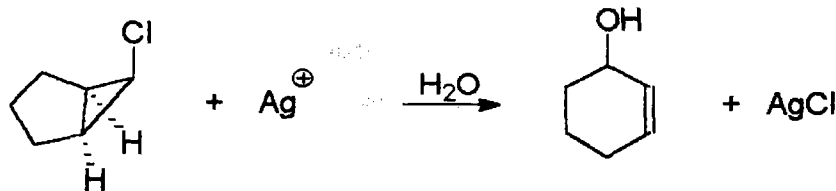
[4 markah]

(c) Tentukan stereokimia dari segi Peraturan Woodward-Hoffman bagi hasil yang berikut ini:



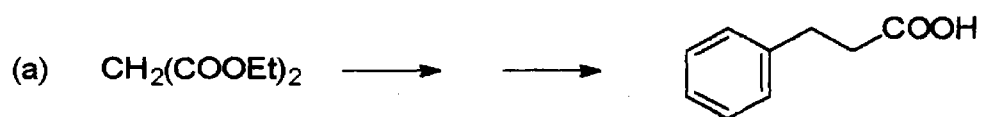
[4 markah]

(d) Berikan mekanisme untuk tindak balas:

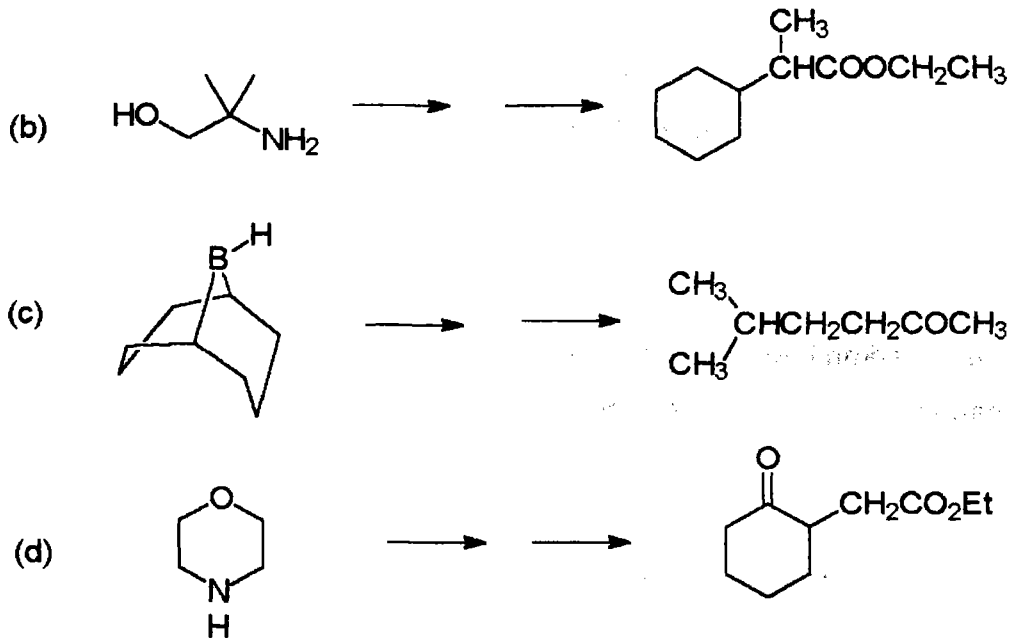


[4 markah]

2. Tunjukkan satu skema persediaan dengan menggunakan reagen yang ditunjukkan di bawah ini dan sebarang bahan kimia yang mudah didapati untuk hasil-hasil yang berikut:

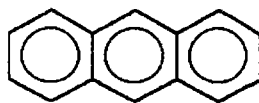


2. sambungan:

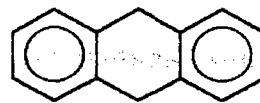


[20 markah]

3. Antrasena (4) mempunyai tenaga resonans sebanyak 84 Kkal/mol berbanding dengan 61 Kkal/mol bagi naftalena dan 36 Kkal/mol bagi benzena masing-masing.



(4)



(5)

(a) Kirakan kehilangan tenaga resonans jika salah satu gelangan dalam antrasena dan naftalena apabila mereka sudah bertindak balas dengan satu mol setara hidrogen.

[4 markah]

(b) Penambahan-1,4 mudah sekali berlaku ke atas antrasena. Berikan hasil utama bagi tindak balas di antara Br_2 dan antrasena.

[4 markah]

3. sambungan:

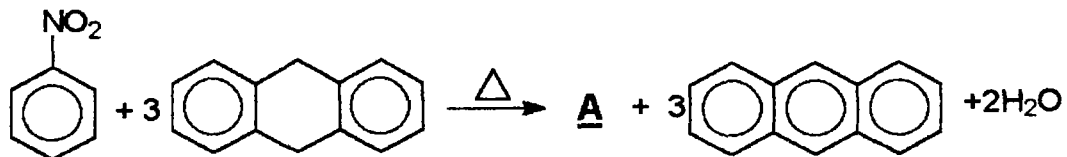
- (c) Jika antrasena bertindak balas secara penukargantian elektrofilik, yang manakah karbon lebih cenderung bertindak balas: C-1, C-2 atau C-9? Terangkan.

[4 markah]

- (d) Berdasarkan kepada struktur resonans bagi antrasena, bandingkanlah panjang ikatan C1 - C2 dengan panjangnya C2-C3.

[4 markah]

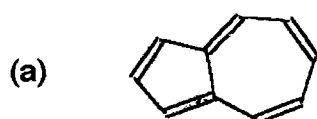
- (e) Dihidroantrasena (5) bertindak balas dengan nitrobenzena seperti yang berikut:



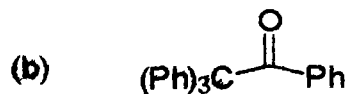
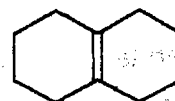
Apakah struktur bagi **A** ?

[4 markah]

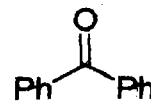
4. Cadangkan sintesis untuk sebatian-sebatian yang berikut:



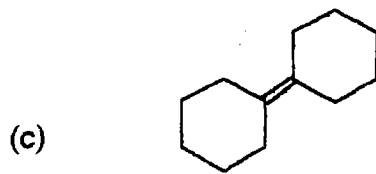
dari



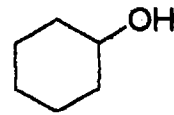
dari



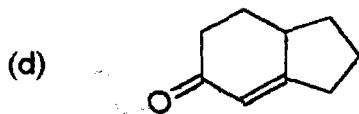
4. sambungan:



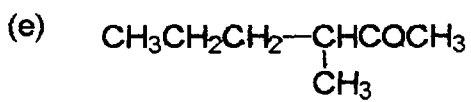
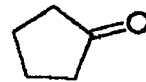
dari



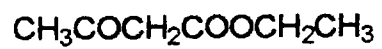
melalui tindak balas Wittig



dari

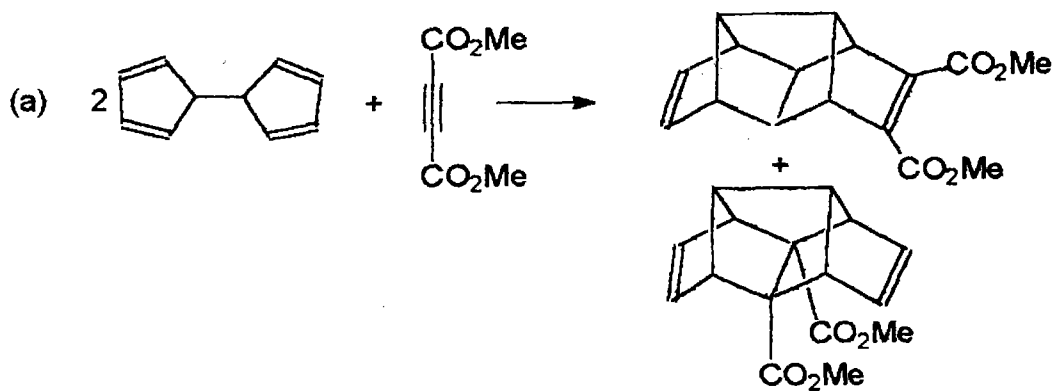


dari

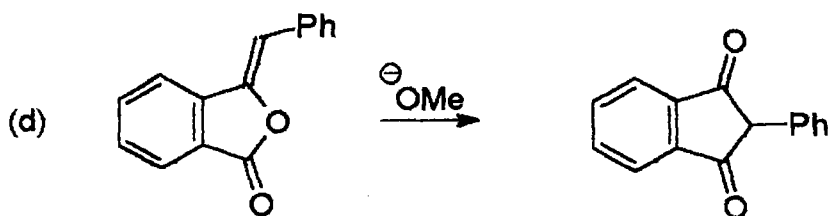
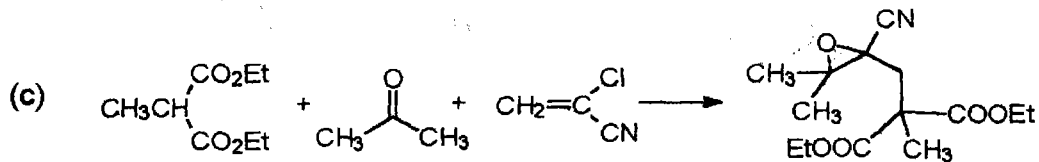
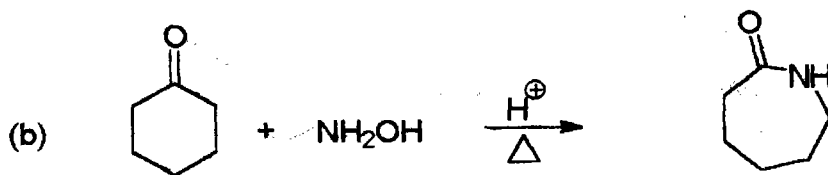


[20 markah]

5. Cadangkan mekanisme untuk tindak balas yang berikut:



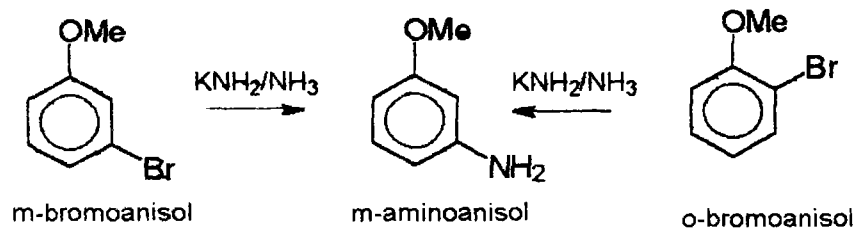
5. sambungan:



[20 markah]

6. Terangkan pemerhatian-pemerhatian yang berikut:

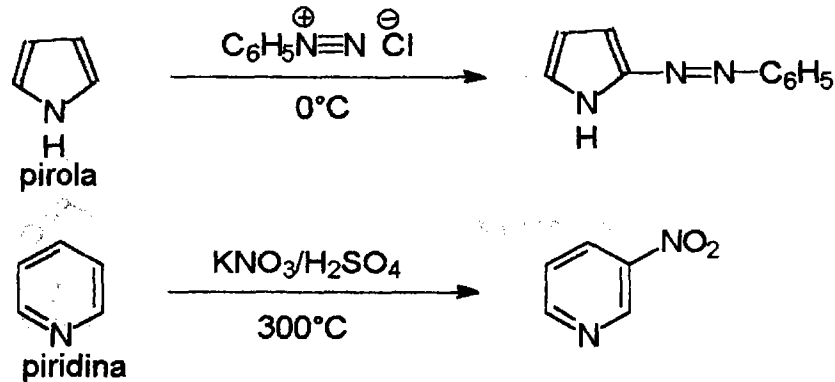
- (a) Kedua-dua *m*-bromoanisol dan *o*-bromoanisol memberikan hasil yang sama, *m*-aminoanisol, dengan KNH_2/NH_3 .



[4 markah]

6. sambungan:

- (b) Pirola dan piridina menunjukkan orientasi dan kereaktifan yang berbeza dalam tindak balas penukargantian elektrofilik mereka masing-masing.

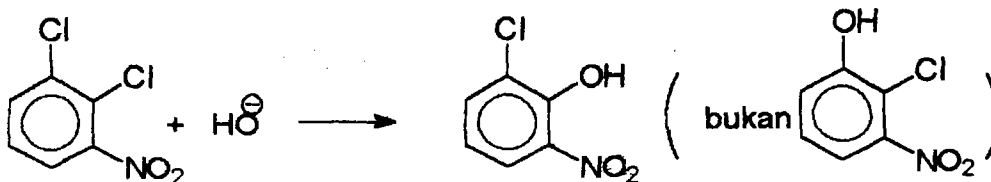


[4 markah]

- (c) Kebesaran relatif piridina ($K_b = 2.3 \times 10^{-9}$) lebih kuat daripada pirola ($K_b = 2.5 \times 10^{-14}$), tetapi kurang daripada amina alifatik biasa ($K_b = 10^{-4}$).

[4 markah]

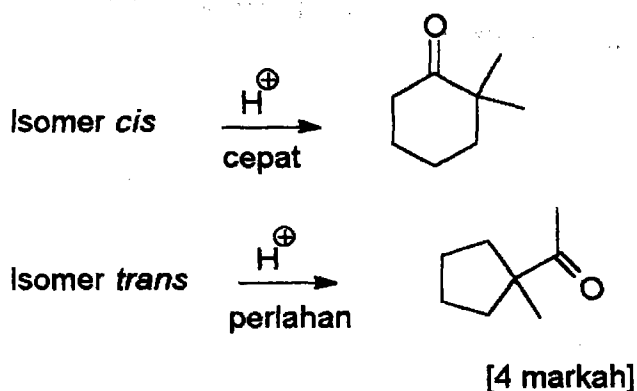
- (d) Apabila 1,2-dikloro-3-nitro-benzena bertindak balas dengan bes, hanya 2-kloro-6-nitrofenol dan tiada 2-kloro-3-nitrofenol dihasilkan.



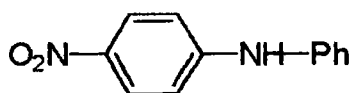
[4 markah]

6. sambungan:

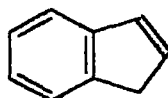
- (e) Keputusan yang berbeza diperhatikan apabila kedua-dua isomer 1,2-dimetil-1,2-sikloheksanadiol diolah dengan acid.



7. (a) pK_a adalah satu ukuran bagi keasidan sesuatu sebatian. Ukuran pK_a dan struktur bagi lima sebatian (6 - 10) diberikan di bawah ini. Selaku bandingan, pK_a bagi air adalah agaknya 16. Jelaskan yang manakah hidrogen berasid pada setiap struktur itu dan berikan pula alasan bagi keasidan proton itu berasaskan kepada struktur dan teori elektronik bagi sebatian organik.



(6) $pK_a = 16$



(7) $pK_a = 21$



(8) $pK_a = 24$



(9) $pK_a = 9$

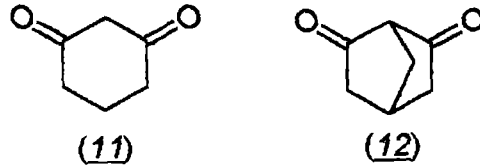


(10) $pK_a = 9$

[6 markah]

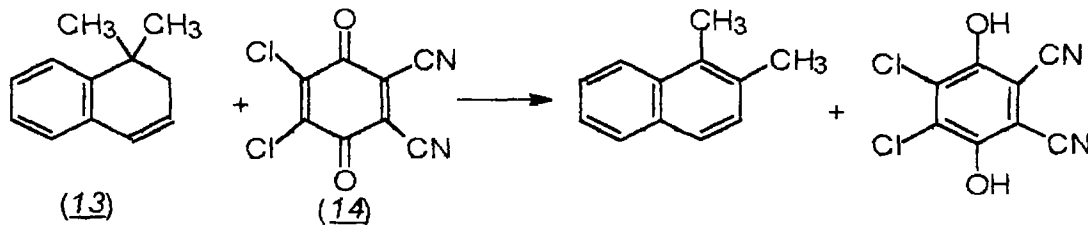
7. sambungan:

- (b) Sebatian (11) adalah lebih sangat kuat berasid berbanding dengan sebatian (12). Kenapa?



[6 markah]

- (c) Lukiskan beberapa struktur resonans bercas yang mungkin bagi diklorodisianokuinon (14) lalu cadangkan mekanisme yang dimulakan oleh suatu langkah pemindahan hidrida dari sebatian (13) kepada diklorodisianokuinon (14) bagi tindak balas di bawah ini:



Pada keseluruhannya adakah pertukaran atas (13) ini penurunan atau pengoksidaan?

[8 markah]

oooOooo