

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Kedua
Sidang Akademik 1996/97

April 1997

KOE 457 - Kimia Organik Fizik

Masa : (3 jam)

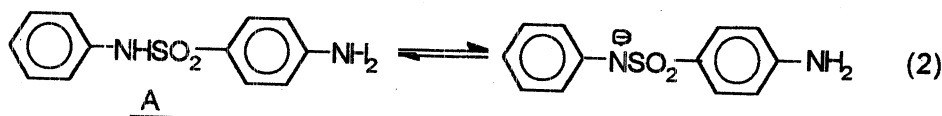
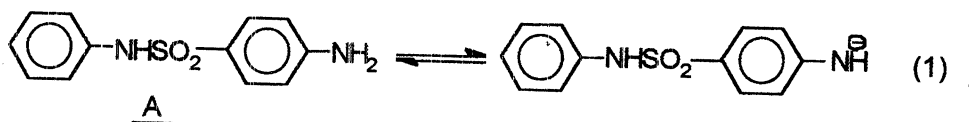
Jawab LIMA soalan sahaja.

Hanya LIMA jawapan yang pertama sahaja akan diperiksa.

Jawab tiap-tiap soalan pada muka surat yang baru.

Kertas ini mengandungi TUJUH soalan semuanya (8 muka surat).

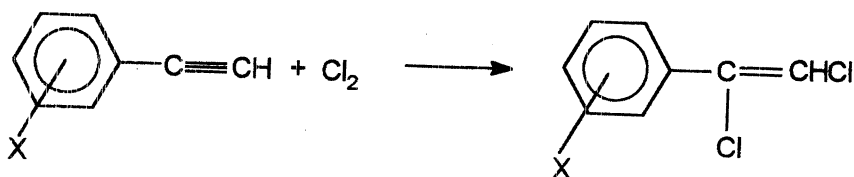
1. (a) Pengionan sebatian A boleh berlaku dari kumpulan amino primer atau amino sekunder seperti ditunjukkan di bawah.



Huraikan bagaimana kamu boleh menentukan yang mana itu betul.

(10 markah)

- (b) Kadar pengklorinan arilasetilena bergantung pada penukarganti.



| | | | | | | | | |
|-------------------------------------|--------|-------|-------|------|------|------|-------------------|-------------------|
| X | p-OMe | p-Me | p-F | H | p-Cl | p-Br | m-NO ₂ | p-NO ₂ |
| k(M ⁻¹ s ⁻¹) | 19,500 | 190 | 14.9 | 10.6 | 4.15 | 2.81 | 0.0165 | 0.00325 |
| σ | -0.27 | -0.17 | 0.07 | 0 | 0.20 | 0.23 | 0.75 | 0.75 |
| σ ⁺ | -0.78 | -0.30 | -0.07 | | 0.11 | 0.15 | | |

Lukiskan suatu plot Hammett dan kemudian cadangkan struktur keadaan peralihan.

(10 markah)

2. (a) Apakah bezanya antara kesan induktif dan kesan medan?

(4 markah)

When the

...

...

...

...

...

...

...

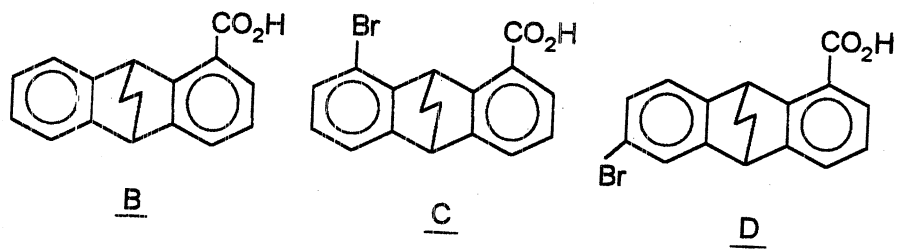
...

...

...

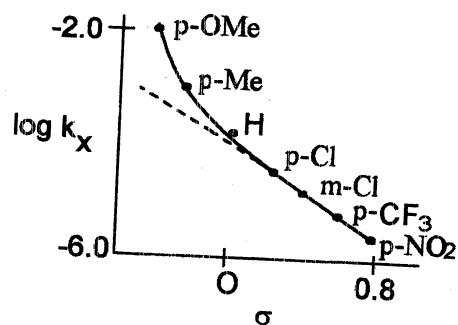
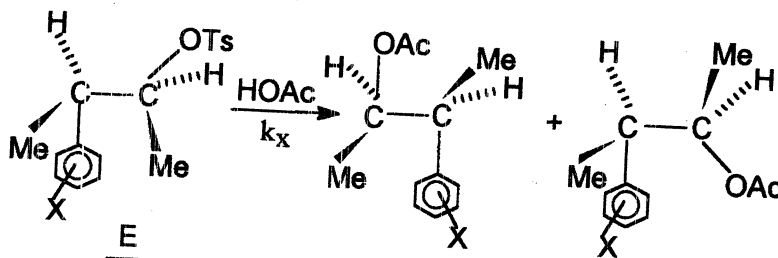
...

- (b) Susunkan kekuatan asid bagi B - D (yang paling kuat dahulu) mengikut (i) ramalan kesan induktif dan (ii) ramalan kesan medan. Terangkan susunan kamu.



(6 markah)

- (c) Suatu plot Hammett bagi asetolisis sebatian E tidak memberi suatu garis lurus. Terangkan.



(10 markah)

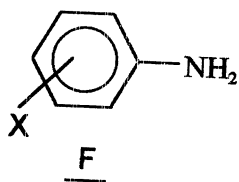
1917

1918

1919

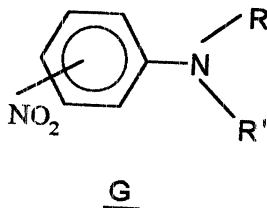
1920

3. (a) Terbitkan fungsi keasidan H_0 bagi sebatian F.



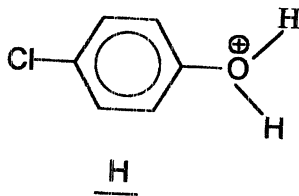
(5 markah)

- (b) Terangkan mengapa fungsi keasidan H^m yang diperolehi daripada sebatian G berbeza dari H_0 .



(5 markah)

- (c) Terangkan bagaimana kamu boleh menentukan nilai pKa bagi sebatian H (~ -7) dengan kaedah spektroskopik (plot H_0 berlawananan % H_2SO_4 sedia ada).



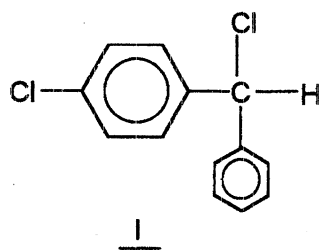
(10 markah)

... ..
... ..
... ..

4. (a) Apakah pasangan ion? Berikan dua contoh yang menunjukkan kepentingan pasangan ion dalam mekanisme tindak balas.

(10 markah)

- (b) Pemalar kadar bagi solvolisis sebatian **I** ditentukan dengan polarimeter (k_α) dan pentitratan (k_t).



| Pelarut | k_α/k_t |
|---|----------------|
| $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ | 50 |
| $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COCH}_3$ | 5 |

- (i) Terangkan mengapa $k_\alpha > k_t$.
- (ii) Terangkan mengapa nilai nisbah k_α/k_t lebih besar bagi pelarut $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.
- (iii) Lakarkan pelot k_t berlawanan $[\text{LiClO}_4]$ yang ditambah.

(10 markah)

1911

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

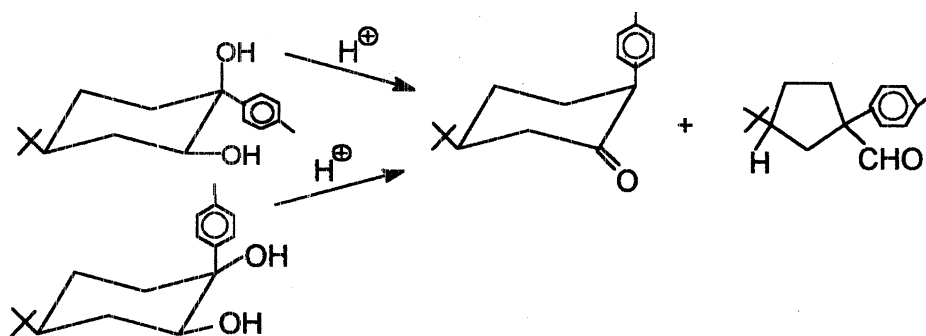
...

...

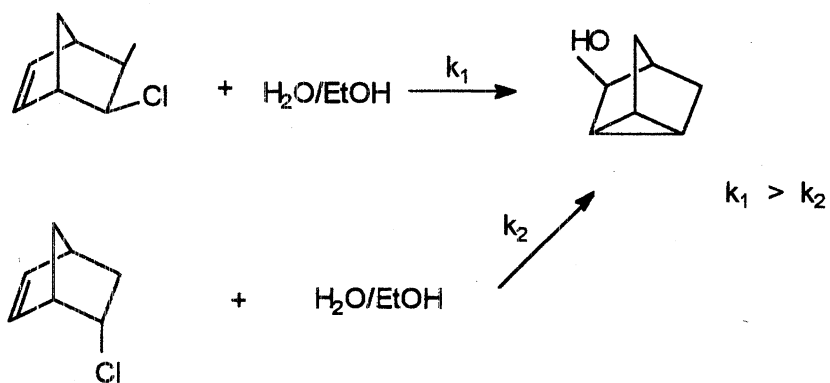
...

5. Terangkan pemerhatian-pemerhatian yang berikut.

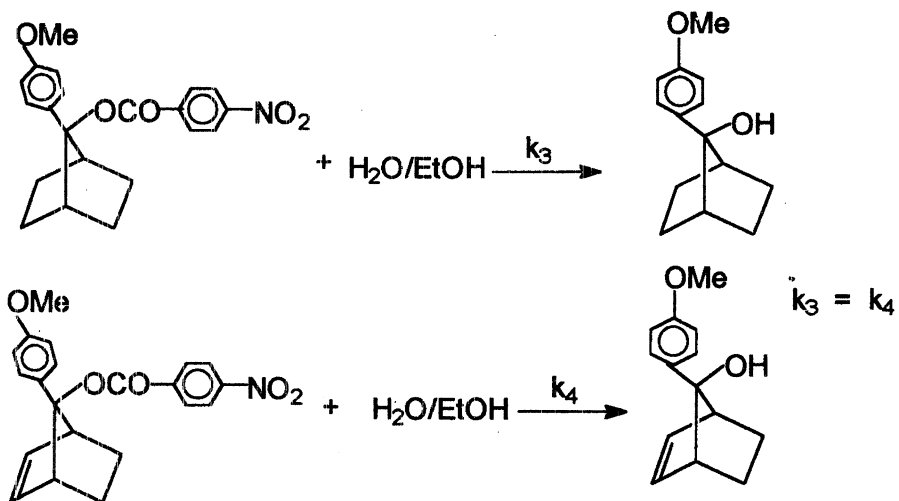
(a)



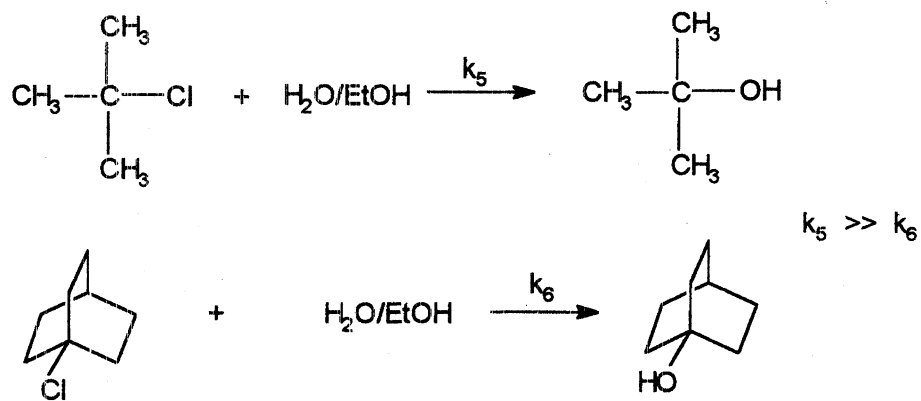
(b)



(c)



(d)



(20 markah)

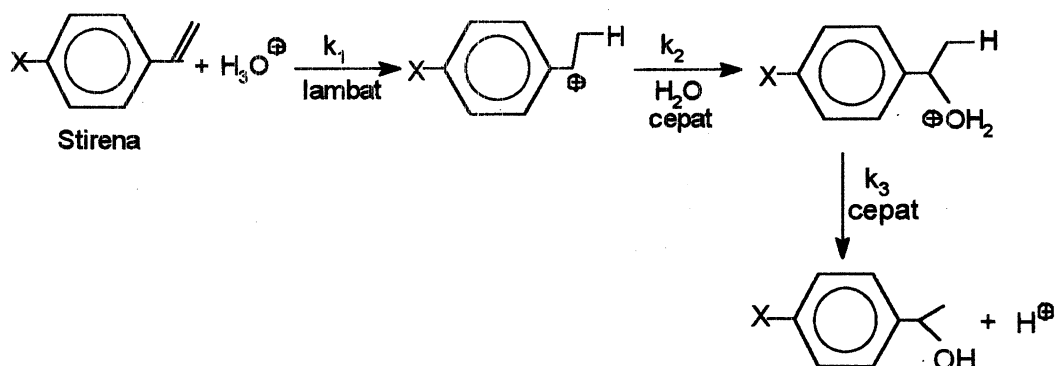
6. (a) Bincangkan dengan contoh bagaimana penukarganti dan pelarut boleh mengubah mekanisme tindak balas.

(10 markah)

- (b) Bincangkan dengan contoh penggunaan isotop dan stereokimia dalam penentuan mekanisme tindak balas.

(10 markah)

7. Mekanisme penghidratan stirena ditunjukkan di bawah.



- (a) Apakah kesan terhadap k_1 jikalau $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ digantikan dengan $\text{D}_3\text{O}^{\oplus}$?
- (b) Apakah kesan terhadap k_1 jikalau X ditukar daripada X = H kepada X = OEt?
- (c) Bincangkan bagaimana kamu boleh menentukan nilai k_1 untuk X = H.

(20 markah)

ooo0ooo

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..