

Mac/April 1992

KOE 457 - Kimia Organik Fizik

(Masa : 3 jam)

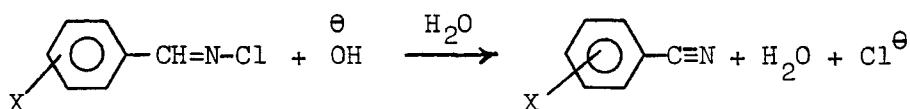
Jawab sebarang LIMA soalan sahaja.

Hanya LIMA jawapan yang pertama sahaja akan diperiksa.

Jawab tiap-tiap soalan pada muka surat yang baru.

Kertas ini mengandungi TUJUH soalan semuanya (4 muka surat).

1. Bagi tindak balas penyingkiran,



pemalar kadar k untuk berbagai X diberikan dalam jadual yang berikut.

X	p-MeO	p-Me	H	p-Cl	m-Br	p-CO ₂ Et
$k, \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	4.31×10^{-3}	8.43×10^{-3}	1.73×10^{-2}	1.0×10^{-1}	1.17×10^{-1}	1.68×10^{-1}
σ^0	-0.12	-0.14	0	0.34	0.37	0.44
σ^+	-0.78	-0.3	0	0.11		
σ^-			0			0.74

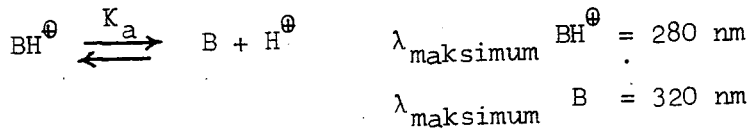
(a) Buat suatu pelot Hammett dengan nilai σ yang sesuai.

(b) Cadangkan suatu mekanisme tindak balas yang mungkin daripada nilai ρ yang diperolehi.

(c) Apakah nilai k bagi X = p-CF₃ ($\sigma_p^0 = 0.53$, $\sigma_p^- = 0.65$) ?

(20 markah)

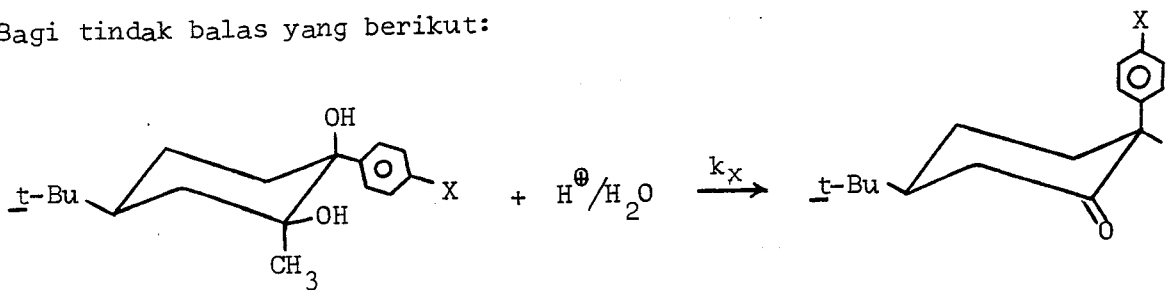
2. Bincangkan bagaimana kamu boleh mendapat nilai pK_a yang tepat bagi suatu asid BH^{\oplus} ($pK_a \sim -3$) dengan kaedah spektroskopi ultralembayung.



% berat H_2SO_4 dlm H_2SO_4/H_2O	W_1	W_2	W_3	W_4	W_5	W_6	W_7
H_0	0	-1	-2	-3	-4	-5	-6

(20 markah)

3. Bagi tindak balas yang berikut:

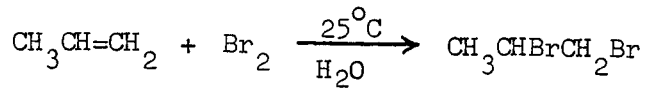


- (a) Bagaimana kamu boleh tahu kumpulan metil berpindah semasa atau selepas kumpulan hidroksi disingkir?
- (b) Jikalau protonasi berlaku pada kumpulan hidroksi yang sama bagi berbagai X, lakarkan pelot Hammett untuk tindak balas tersebut.
- (c) Berikan hasil kedua yang boleh menjadi penting jikalau faktor stereokimia tidak penting dalam tindak balas.

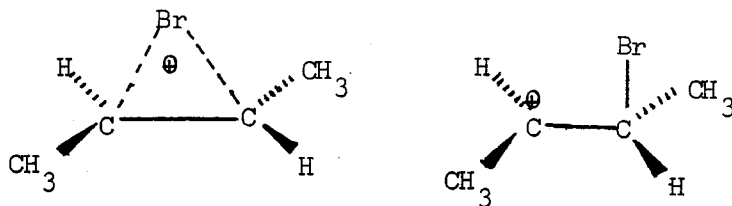
(20 markah)

...3/-

4. Bagi tindak balas yang berikut:

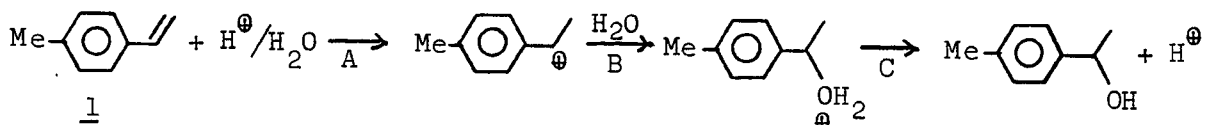


- Bincangkan secara ringkas bagaimana kamu boleh mendapat tertib kinetik.
- Apakah kesan terhadap kadar tindak balas jika kumpulan CH_3 dalam sebatian $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ditukar kepada CH_2CN ? Terangkan.
- Bincangkan suatu kaedah yang sesuai untuk mengkaji tindak balas tersebut.
- Bincangkan bagaimana dua bahan perantaraan yang berikut boleh dibezakan.



(20 markah)

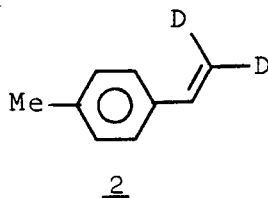
5. Langkah-langkah yang terlibat dalam penghidratan p-metilstirena diberikan di bawah.



- Apabila tindak balas dilakukan dengan $\text{D}^\oplus/\text{D}_2\text{O}$, nilai pemalar kadar dikurangkan setengah. Langkah yang mana (A, B atau C) merupakan langkah yang lambat? Terangkan.

...4/-

- (b) Apabila 2 bertindakbalas dengan H^{\oplus}/H_2O dan tindak balas itu dihentikan sebelum selesai, 2 yang didapat balik tidak mengandungi sebarang 1. Apakah kesimpulan yang boleh dibuat?



- (c) Terangkan bagaimana sebatian 1 boleh dibezakan daripada sebatian 2. (20 markah)
6. (a) Nilai-nilai pK_a bagi HCl dan HI ialah -7 dan -9 masing-masing. Hitungkan kepekatan H^+ bagi setiap 0.01M asid ini di dalam pelarut air. Bolehkah kekuatan asid bagi dua asid ini dibezakan dengan sebuah pH meter yang mempunyai kejituan ± 0.001 unit pH?
- (b) Tuliskan suatu persamaan yang menunjukkan aseton boleh berlaku sebagai suatu asid. Nilai pK_a bagi aseton ialah 20. Hitungkan nisbah kepekatan aseton dan bes konjugatnya di dalam suatu larutan yang bernilai $H_+ = 21$. (20 markah)
7. Bincangkan secara ringkas penggunaan isotop, persamaan Hammett dan stereokimia dalam pengkajian mekanisme tindak balas. (20 markah)

-oooOooo-