قسم الكيمياء الحيوية
مقرر إجبارى
الزمن ساعتان

امتحان مادة كيمياء عضوى "خاص"
لطلاب المستوى الثالث برنامج التكنولوجيا الحيوية
العام الجامعى 2014/2013 الفصل الدراسى الأول

السؤال الأول: (أ) أكتب ما تعرفه عن: **(7.5 درجة)**

التهجين من نوع SP - تفاعل بيركن - Dialkylation - تفاعل كانيزارو - Carbanion ion

ب - وضح ميكانيكية (ثلاثة فقط) **(7.5 درجة)**

1- تكثيف نوفيناجل
2- إضافة الهالوجينات إلى الإلكينات
3- التكثيف الألدولى
4- إضافة البيكبريتيت إلى محموعة الكربونيل

السؤال الثانى: (أ) علل لما يأتى (خمسة فقط) (7.5 درجة)

1- زيادة تأين حمض الكلوروكروتونيك عن حمض كلوروبيوتريك.
2- وجود زيادة من جوهر كشاف جرينيارد فى تكثيفه مع مجموعة الكربونيل.
3- أهمية المذيب القطبى فى الإنقسام الغير متماثل.
4- إعاقة تكثيف البينزوين بالمجاميع الطاردة والساحبة عند إتصالها بالبنزالدهيد.
5- الشق الثالثى فى الكربون السالب أقل الشقوق ثباتا.
6- ضرورة عامل مساعد قاعدى فى حالة إضافة الـ NH_2OH إلى مجموعة الكربونيل.

ب كيف يمكنك إجراء التفاعلات التالية: (7.5 درجة)

1- Malonic ester ⟶ Cyclopropane Carboxylic.
2- Ethyl acetoacetate ⟶ 4- Ethyl butanone.
3- Acetoacetic ester ⟶ β-Methyl butanoic.
4- Ethyl Cyanoacetate ⟶ β-Phenyl propanoic.

السؤال الثالث :- **(15 درجة)**

(أ) وضح ميكانيكية التفاعلات التالية:- يختار ثلاثة فقط **(5 درجات)**

(1) يتفاعل كل من الالفا- كلوروكيتون والداى كلورو كيتونات ببطئ جدا مع ايونات الفضة بينا تتفاعل بسرعة مع يوديد البوتاسيوم مستخدما الاسيتون كمذيب .
(2) يصاحب خطوة تكوين أيون الكربونيوم تفاعلات من نوع اعادة الترتيب.
(3) تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلى للنواة العطرية يعتبر من نوع الازالة - الاضافة .
(4) تختلف درجة الحرارة اللازمة للاستبدال النيوكليوفيلى حسب موضع المجموعة الاستبدالية

باقى الاسئلة فى خلف الورقة

(ب) أكمل المعادلات التالية :- **(6 درجات)**

(1)HO CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 OH $\xrightarrow[Al_2O_3]{Cr_2O_3}$
1,4-butadiol

(2) CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2 $\xrightarrow{Br_2}$ **A** $\xrightarrow{Br2}$ **B**
1, 4-pentadiene

(3) Phenol + Br_2 $\xrightarrow{H2O}$

(4) $CH_3 – (CH_2)_3 – CH_3$ $\xrightarrow[500°C]{Pt, Al2O3}$
Pentane

(5) CH_2=CH-CH=CH_2
1, 3-butadiene

- **Br2** →
- **HCl** →
- **H2** →

(ج) بين بالمعادلات تفاعلات الالكانات الحلقية مع كل من الكلور والبروم فى وجود الشمش وهل تختلف النواتج اذا اجريت الاضافة فى غياب الضوء لمركب السيكلوبروبان (4 درجات)

السؤال الرابع: (15 درجة)

(أ) حدد أى المركبات التالية تنجح مع تفاعلات SN2 , SN1 مع شرح ميكانيكية SN1 . ثم أذكرالعوامل التى تؤثرعلى ميكانيكيات الاستبدال . **(9 درجات)**

(1) تراى ايثايل ميثيل بروميد (2) ايثيلين كلوريد (3) أيزوبيوتيل بروميد
(4) سيكلوبنتيل كلوريد (5) كلوريدالايثايل (6) كلوروبنزين

(ب) بين بالمعادلات الكيميائية التفاعلات التالية :- **(6درجات)**

1- معاملة المركبات ثنائية الهالوجين الطرفى بالصوديوم اوالزنك .
2- هل تفاعل كلورة البنزين يخضع لتفاعلات الاضافة ام تفاعلات الاحلال .
3- معاملة الطولوين مع كل من الايدروجين , الكلور ,حمض النيتريك فى وجود حمض الكبريتيك .
4- بلمرة الايزوبرين Isoprene وماهمية المركب الناتج وفيما يستخدم.

مع أطيب التمنيات بالتوفيق والنجاح،،،،،،،،

أ.د. صلاح مصطفى سعد **أ.د. فرحات فودة على فودة**

قسم الكيمياء الحيوية
مقرر إجبارى
الزمن ساعتان

نموذج اجابة لامتحان مادة كيمياء عضوى "خاص"
لطلاب المستوى الثالث برنامج التكنولوجيا الحيوية
العام الجامعى 2014/2013 الفصل الدراسى الأول

السؤال الأول: (أ) أكتب ما تعرفه عن: **(7.5 درجة)**

التهجين من نوع SP - تفاعل بيركن - Dialkylation - تفاعل كانيزارو - Carbanion ion

ب - وضح ميكانيكية (ثلاثة فقط) **(7.5 درجة)**

2- تكثيف نوفيناجل
2- إضافة الهالوجينات إلى الإلكينات
3- التكثيف الألدولى
4- إضافة البيكبريتيت إلى محموعة الكربونيل

السؤال الثانى: (أ) علل لما يأتى (خمسة فقط) **(7.5 درجة)**

7- زيادة تأين حمض الكلوروكروتونيك عن حمض كلوروبيوتريك.
8- وجود زيادة من جوهر كشاف جرينيارد فى تكثيفه مع مجموعة الكربونيل.
9- أهمية المذيب القطبى فى الإنقسام الغير متماثل.
10- إعاقة تكثيف البينزوين بالمجاميع الطاردة والساحبة عند إتصالها بالبنزالدهيد.
11- الشق الثالثى فى الكربون السالب أقل الشقوق ثباتا.
12- ضرورة عامل مساعد قاعدى فى حالة إضافة الـ NH_2OH إلى مجموعة الكربونيل.

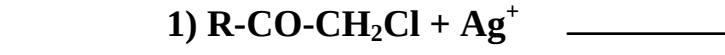
ب كيف يمكنك إجراء التفاعلات التالية: (7.5 درجة)

5- Malonic ester ⟶ Cyclopropane Carboxylic.
6- Ethyl acetoacetate ⟶ 4- Ethyl butanone.
7- Acetoacetic ester ⟶ β-Methyl butanoic.
8- Ethyl Cyanoacetate ⟶ β-Phenyl propanoic.

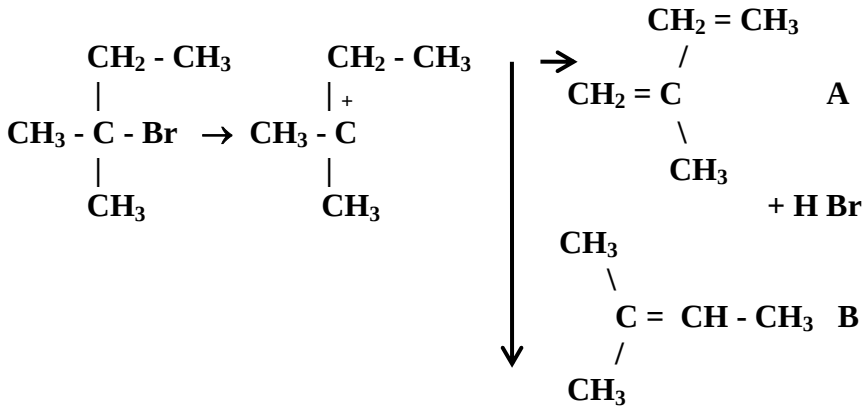
اجابة السؤال الثالث :- (15 درجة)

(أ)ميكانيكية التفاعلات التالية:- يختار ثلاثة فقط (5 درجات) .

1- يتفاعل كل من الفا –كلوروكيتون α-chloroketones والدى كلوريد ببطء جدا مع ايونات الفضة لصعوبة تكوين ايون الكربونيوم وتتفاعل بسرعة مناسبة مع يوديد البوتاسيوم مستخدما الاسيتون كمذيب كما توضحة المعادلات التالية



(2) يصاحب خطوة تكوين أيون الكربونيوم تفاعلات من نوع اعادة الترتيب.

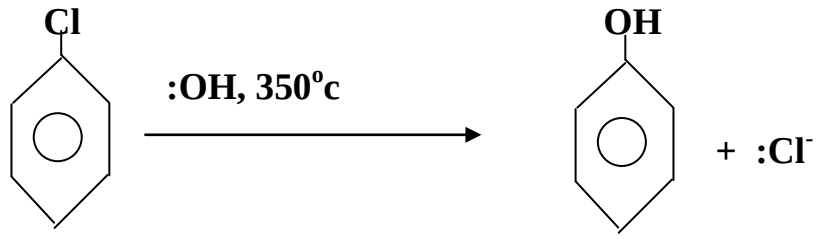


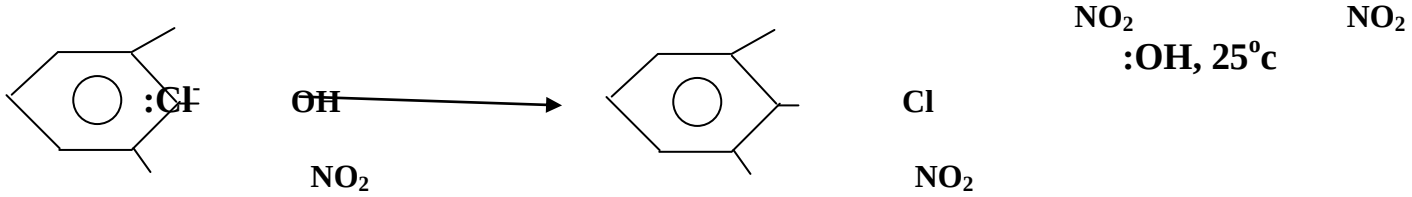
(3) تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلى للنواة العطرية يعتبر من نوع الازالة - الاضافة حيث يتكون مركب غير مشبع يعرف باسم البنزياين Benzyne يتبعة تفاعل اضافة من النوع النيكليوفيلى ويقم الطالب بكتابة المعادلة يتفاعل البنزين بصعوبة عن طريق الإضافة ولكنه يتفاعل بسهولة عن طريق الاستبدال. وتتم بطريقتين أساسيتين هما الاستبدال الإلكتروفيلى والاستبدال النيكليوفيلى .. ونظرا لأن حلقة البنزين تتميز بوجود كثافة إلكترونية مرتفعة فى وسط الحلقة فإنه يكون من السهل مهاجمة الحلقة بواسطة الإلكتروفيل E ولذلك يكون الاستبدال الإلكتروفيلى أكثر شيوعا من الاستبدال النيكليوفيلى حيث يصعب مهاجمة النيكليوفيل Y لحلقة البنزين ذات الكثافة الإلكترونية المرتفعة.

ويتم الاستبدال الإلكتروفيلى بميكانيكية المركب الوسطى Intermediate Sigma complex وتتم هذه الميكانيكية فى خطوتين: الأولى أن يهاجم الإلكتروفيل حلقة البنزين لتكوين مركب وسطى حيث تتحمل الحلقة بشحنة موجبة وهذه الخطوة عكسية. كما أنها تتم ببطء ولذا فهى الخطوة المحددة لسرعة التفاعل.
والخطوة الثانية من التفاعل هو فقد المركب الوسطى لأيون موجب مثل البروتون H لتكوين ناتج التفاعل.
والخطوة الثانية من التفاعل غير عكسية وتتم بسرعة.

(4) تختلف درجة الحرارة اللازمة للاستبدال النيكلوفيلى حسب موضع المجموعة الاستبدالية ويمكن توضيح ذلك فى الامثلة بالتفاعلات التالية:-

1





(ب) أكمل المعادلات التالية :- **(6 درجات)**

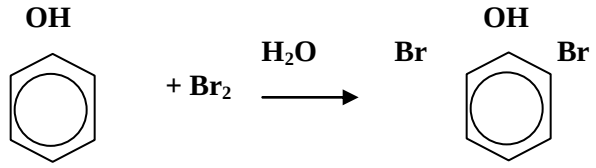
1) $CH_2OH-CH_2-CH_2-CH_2OH$ heat, acid $CH_2=CH-CH=CH_2$
1, 4-butadiol

2 – عند اضافة البروم للمركب 1، 4-بنتاداايين فانه يعطى المركب 4، 5-ثنائى برومو -1-بنتين. وباضافة مزيد من البروم ينتج المركب 1، 2، 4، 5-رباعى برومو بنتان.

2) $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$ Br_2 $CH_2Br-CHBr-CH_2-CH=CH_2$
1, 4-pentadiene
(isolated double bonds) Br_2
(روابط زوجية منعزلة)

$CH_2Br-CHBr-CH_2-CHBr-CH_2Br$

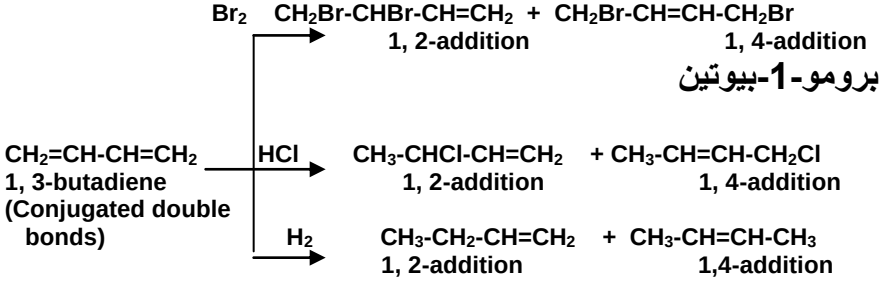
3- المركبات العطرية النشطة مثل الفينول والأنيلين لا تحتاج لعوامل مساعدة لإجراء عملية الاستبدال بالهالوجين. كما يمكن استخدام عوامل مساعدة متناهية فى الضعف مثل الماء.



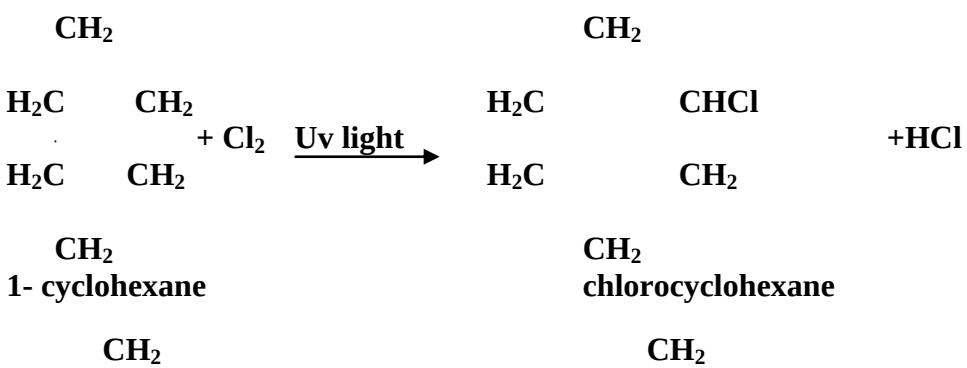
3) Phenol **2, 4, 6 tribromophenol**

4) CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 **heat, acid** CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2
pentane

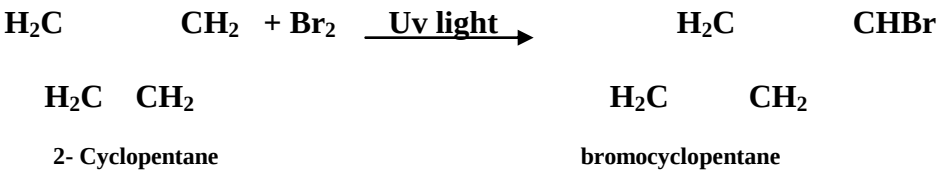
5- بينما اذا عومل المركب 1، 3-بيوتاداايين (Conjugated**) بالبروم تحت نفس الظروف. فاننا لا نحصل فقط على المركب 3، 4-ثنائى برومو -1-بيوتين ولكن نحصل أيضا على 1، 4-ثنائى برومو-2-بيوتين. وبالمثل اذا تفاعل المركب مع كل من الجواهر الكشافة** H_2 ، HCl **فإننا نحصل على:**



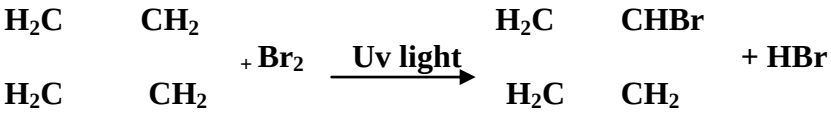
(ج) تفاعلات الالكانات الحلقية مع كل من الكلور والبروم فى وجود الشمش وهل تختلف النواتج اذا اجريت الاضافة فى غياب الضوء لمركب السيكلوبروبان (4 درجات) <u>الاجابة</u>



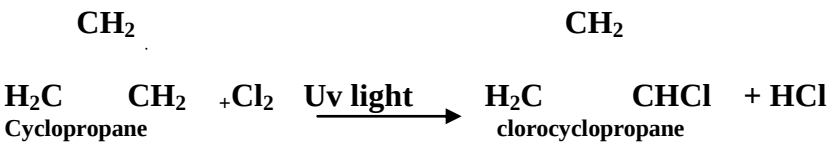
CH_2 CH_2



2- Cyclopentane bromocyclopentane



3-Cyclobutane bromocyclobutane

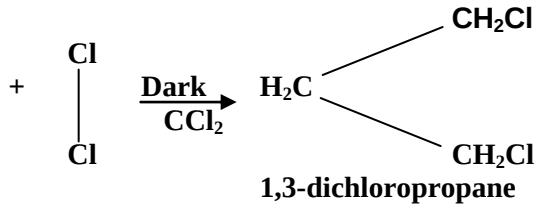


Cyclopropane clorocyclopropane

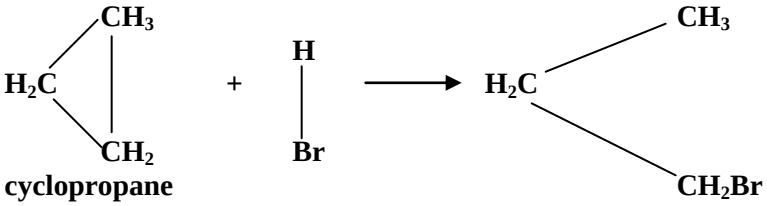
cyclohexane

- تفاعلات خاصة بالبروبان الحلقى:

إضافة الكلور أو البروم أو H_2 أو HBr وذلك عند درجة حرارة الغرفة وفى غياب ضوء الشمس.

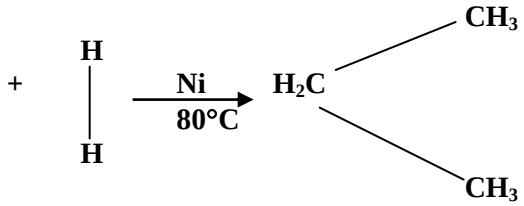


1,3-dichloropropane



cyclopropane

1-bromoproane



اجابة السؤال الربع :-

(أ) هناك عدة عوامل متعددة توثر على تفاعلات الاستبدال يمكن تحديده كمايلى :-

1- تاثير تركيب المادة المتفاعلة 2 - تاثير مجاميع الهيدروكربون

3- تاثير عدم التشبع على الكربون بيتا بالنسبة للكربونيوم ايون التفاعلات SN1

2- التاثير الطارد والساحب للالكترونات وتاثيرة على SN2،SN1

3- تاثير المجموعة المجموعة الطاردة على تفاعلات الاستبدال سواء SN1، SN2

4- تاثير النيوكليوفيل على سرعة التفاعلات

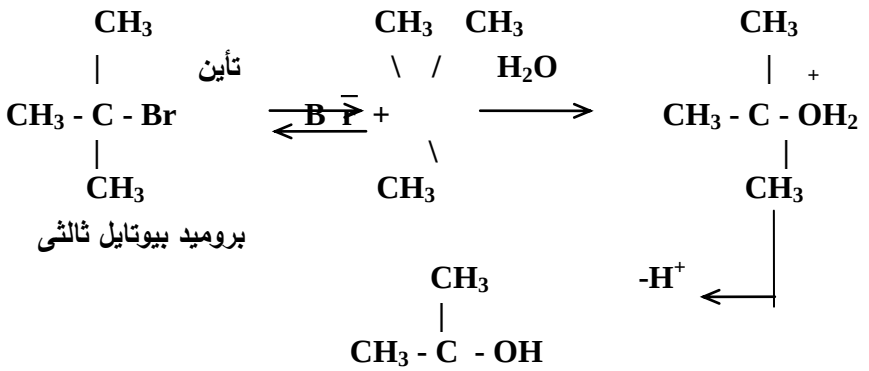
5- تاثير وسط التفاعلات (المذيب) على ميكانيكية الاستبدال

6- تاثير الايونات والمعادن على الاستبدال النيوكليوفيلى

تفسير ميكانيكية الإستبدال النيكليوفيلى أحادى الجزئية تفاعل SN1

فى هذا النوع يعتمد سرعة التفاعل فقط على تركيز النيوكليوفيل (OH^-) فقط ولذلك يعتبر تفاعل درجة اولى. ويمكن توضيح هذة الميكانيكية من خلال التحليل المائى لبروميد البيوتيل الثالثى.

نجد أن التفاعل يتكون من خطوتين تشمل الخطوة الأولى تأين بطئ لهاليد الألكيل وتكوين أيون الكربونيوم وهذه الخطوة محددة للتفاعل. وتشمل الخطوة الثانية مهاجمة سريعة للنيكليوفيل لأيون الكربونيوم كما يلى:

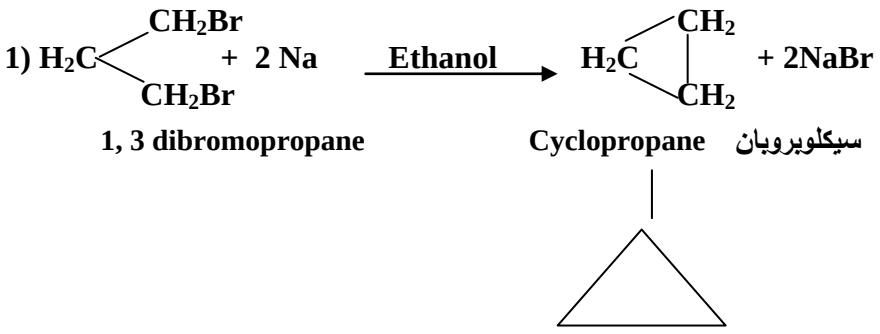


المركب	السبب	SN2	SN1
Triethyle methyl chloride	سهولة التاين التاثير المجاميع الطاردة للاكترونات	×	√
Chloride benzene	تاثير عدم التشبع فى الوضع	×	×
Isobutyl chloride	صعوبة التاين	×	√
Cyclo-pentyl chloride	سهولة التاين وتكوين ايون الكربونيوم	×	√

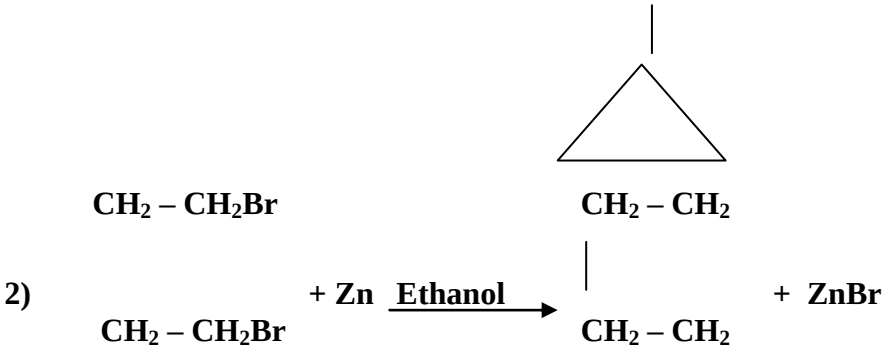
(ب) بين بالمعادلات الكيميائية التفاعلات التالية :- **(6درجات)**

1- معاملة المركبات ثنائية الهالوجين الطرفى بالصوديوم اوالزنك .

ويعتبر هذا التفاعل امتداد لتفاعل فورتز وينظر إليه على أنه تفاعل فورتز داخلى Internal Wurtz reaction – ويفيد هذا التفاعل فى تحضير حلقات حتى 6 ذرات كربون –



1, 3 dibromopropane **Cyclopropane سيكلوبروبان**

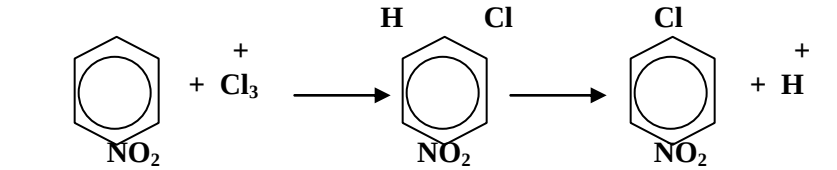


1, 4 dibromobutane **Cyclobutane سيكلو بيوتان**

2- **هل تفاعل كلورة البنزين يخضع لتفاعلات الاضافة ام تفاعلات الاحلال .**

B) - $Cl_2 + FeCl_3 \longrightarrow \overset{\delta+}{Cl} - FeCl_4$

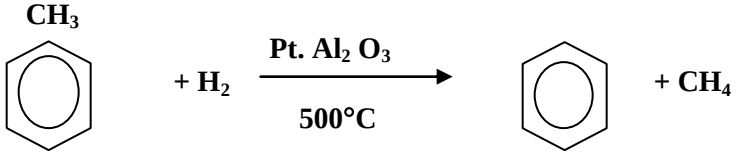
$Cl - FeCl_4 + Cl \longrightarrow Cl_3 + FeCl_4$



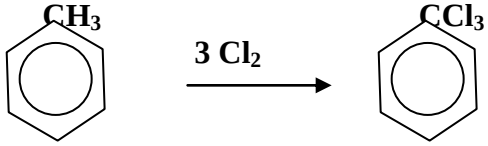
Nitrobenzene **m-chloronltrobenzene**

$H^+ + FeCl_4^- \longrightarrow HCl + FeCl_3$

3- معاملة الطولوين مع كل من الايدروجين , الكلور ,حمض النيتريك فى وجود حمض الكبريتيك .



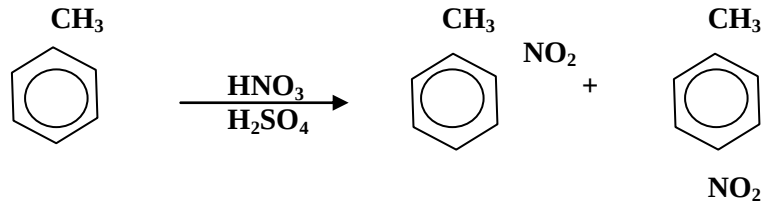
Toluene



Trichloro-methyl-benzene

Toulene

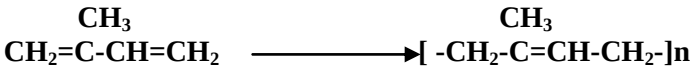
يمكن إجراء كثير من العمليات Sulphonation أو Nitration على حلقة البنزين.



Toluene **Ortho Nitro-toluene** **Para**

4 - بلمرة الايزوبرين Isoprene وماهمية المركب الناتج وفيما يستخدم.

المطاط الطبيعى هو عبارة عن بلمرة المركب 2-ميثايل 1، 3-بيوتاداايين (Isoprene).



isoprene **cis-polyisoprene (مطاط طبيعى)**

مع أطيب التمنيات بالتوفيق والنجاح،،،،،،،،

أ.د. صلاح مصطفى سعد **أ.د. فرحات فودة على فودة**