قسم الكيمياء الحيوية الزراعية

نموذج إسترشادى لمادة كيمياء عضوى خاص
لطلاب الفرقة الثالثة شعبة أمراض نبات
العام الجامعى 2013/2012 الفصل الدراسى الأول

إجابة السؤال الأول: (15 درجة)

أ- 8 درجات (4×2)

1- **التهجين من نوع SP:** يحدث التهجين بين مدار S ومدار من P لإنتاج مدارين مهجنين كل منهما يطلق علية SP ويبقى مداران غير مهجنان ذو مستوى طاقة أعلى فى الطاقة ومتعامدان على مستوى المدارات المهجنة برتباطان بالرابطة π كما فى حالة الإيثاين. وعلى الطالب رسم الشكل التوضيحى لهذا النوع من التهجين.

2- **تكثيف نوفيناجيل Knoevenagle:** يتحول المركب الذى يحتوى على مجموعة ميثيلين CH_2 إلى أيون الإنيولات تحت تأثير عامل لمسى قاعدى ويمكن تمثيل ذلك النوع بتفاعل حمض المالونك مع البنزالدهيد تحت تأثير عامل لمسى مكون من امين ثانى وحمض بنزويك لتكوين حمض سينامك. وعلى الطالب توضيح التفاعلات السابقة.

3- **Carbene:** شق حر ينتج إما من حدوث انقسامين غير متماثلين أو حدوث انقسام متماثل وغير متماثل فينتج نوع من الشقوق الحرة ومطلوب الرسم التوضيحى لذلك.

4- **الألكلة الأحادية:** تحدث الألكلة بنقل مجموعة الألكيل إلى acetoacetic ester وذلك لإنتاج مركبات كيتونية وكذلك أحماض عضوية هامه.

5- **Carbonium ion:** يقصد به أيون الكاربونيوم الموجب وتحدث نتيجة الإنقسام الغير متماثل عند اتصال ذرة الكربون بمجموعة أعلى فى الكهروسالبية فتنجذب الإلكترونات نحو المجموعة الأكثر كهروسالبية ويحمل الكربون شحنة موجبة.

6- **Solvation:** عملية الإذابة بين الأيونات مختلفة الشحنة حيث تحاط أيونات المادة المنقسمة بالإنقسام الغير متماثل بجزيئات المذيب من الناحية المختلفة فى الشحنة. ويقوم الطالب بالرسم التوضيحى لذلك.

ب- اكتب ميكانيكية تفاعلين من التفاعلات التالية (2×3.5)

1- **التكثيف الألدولى:** تفاعل إضافة ذاتية ويتم فيه تكثيف جزئين من الألدهيدات تحت تأثير القلويات مع التسخين ويتكون فيه مركب يحتوى على مجموعة ألدهيد ومجموعة كحول ويقوم الطالب بكتابة المعادلة.

2- **إضافة مجموعة السانيد إلى مجموعة C=O:** فى هذا التفاعل يتم إضافة مجموعة السانيد إلى مجموعة الكربونيل لإنتاج مركب السيانوهيدرين الذى بتحليله مائيا يعطى الأحماض العضوية الهيدروكسيلية.

3- **تفاعل إضافة الهالوجين إلى الألكينات:** هذا التفاعل من نوع تفاعلات الإضافة الإلكتروفيلية إلى الرابطة الزوجية ومن أمثلة ذلك تفاعل إضافة الكلور إلى الألكينات وأهمية هذا التفاعل تحضير مشتقات الألكانات الهالوجينية. وعلى الطالب كتابة المعادلات التى توضح الميكانيكية بالتفصيل.

إجابة السؤال الثانى: (15 درجة)

أ- علل لما يأتى (4×2)

1- يرجع ثبات الكاربنيون الأولى عن الثالثى إلى قلة الحمل الإلكترونى فى حالة الكاربنيون الأولى وذلك لقلة التأثير الطارد لمجاميع الألكيل.

2- يرجع إرتفاع درجة انصهار البارا تولوين عن الأورثو تولوين إلى وجود الرابطة الهيدروجينية بين جزيئات البارا تولوين من نوع Inter بينما فى حالة الاورثو تولوين فتوجد رابطة من نوع Intra تنشأ داخل الجزئ الواحد.

3- **تخصصية أيون السيانيد فى تكثيف البنزين** يرجع إلى أن بعد إزالة البروتون وتتكون المركب الوسطى فإنه يحدث التردد الذى يزيد من ثبات المركب ولايحدث هذا التردد عند إضافة أيونات OH أو RO.

4- **يرجع زيادة وجود مركب جرينيارد فى حالة تفاعلات الإضافة** إلى أن التفاعل يتم مكافئ من المادة المتفاعلة مع جوهر نيوكليوفيلى ولكنفى حقيقة الأمر التفاعل يحتاج إلى 2 جزئ من مركب جرينيارد لأن الجزيئان يدخلان فى التفاعل ويتم الهجوم بالجزيئين وفى نهاية التفاعل يتم استهلاك 1 مول من الجوهر النيكليوفيللى وعلى الطالب كتابة المعادلة.

5- زيادة تأين حمض ثلاثى كلوروخليك عن حمض الخليك وهذا يرجع إلى تأثير المجموعات الساحبة للإلكترونات فتقلل من الكثافة الإلكترونية على ذرة الأوكسجين الخاصة بمجموعة الهيدروكسيل المرتبطة بذرة الكربون فيسهل انفصال البروتون الخاص بالهيدروكسيل فتزيد من تأين الحمض.

ب- إجراء التحويلات التالية: (7 درجات)

يقوم الطالب بكتابة معادلات التفاعلات.

إجابة السؤال الثالث: (15 درجة)

أ-

1- الإستبدال النيوكوفيلى للنواة العطرية يعتبر إضافة ثم إزالة ويمكن توضيح ميكانيكية التفاعل حيث يتكون سيجما كمبلكس كمرحلة وسطية وتتركز الشحنة السالبة فى الموضعين أورثو وبارا. ويقوم الطالب بكتابة ميكانيكية التفاعل. يلعب نوع النيكليوفيل دورا هاما فى تحديد نوع ميكانيكية الإستبدال.

2- يتفاعل كل من الألفا-كلوروكتيون α-Chloroketones والداى كلوريد ببطء جدا مع أيونات الفضة لصعوبة تكوين أيون الكربنيوم وتفاعل بسرعة مناسبة مع يوديد البوتاسيوم مستخدما الإسيتون كمذيب كما توضحة المعادلات التالية: ويقوم الطالب بكتابة معادلات التفاعل.

3- نواتج تفاعل SN_1 صور فراغية مختلطة راسيمية حيث يحدث التفاعل على خطوتين الأولى بطيئة وهى المحددة للتفاعل وهى خطوة التأين Ionization وتكوين أيون الكربونيوم المسطح يتبعها خطوة سريعة يهاجم فيها أيون الكربونيوم بالجوهر النيوكليوفيلى مع حدوث إنقلاب inversion وإحتفاظ retention بالصورة الفراغية أى أن المركبات الناتجة راسيمية حيث يمثل أيون الكربونيل مرحلة وسطية intermediate. زيقوم الطالب بتوضيح ذلك.

ب- هناك عدة عوامل متعددة تأثر على التفاعلات الإستبدال يمكن تحديدها كما يلى:

1- تاثر تركيب المادة المتفاعلة.

2- تأثير مجاميع الهيدروكربون.

3- تأثير عدم التشبع على الكربون بيتا بالنسبة لكربونيوم أيون لتفاعلات SN_1.

4- التأثير الطارد والساحب للإلكتروفات وتأثيره على SN_1, SN_2.

5- تأثير المجموعة الطاردة على تفاعلات الإستبدال سواء SN_1, SN_2.

6- تأثير النيوكليوفيل على سرعة التفاعلات.

7- تأثير وسط التفاعل (المذيب) على ميكانيكية الإستبدال.

8- تأثير الأيونات والمعادن على الإستبدال النيوكليوفيلى.

تفسير ميكانيكية تفاعل SN_1: فى هذا النوع يعتمد سرعة التفاعل فقط على تركيز النيوكليوفيل (OH) فقط ولذلك يعتبر تفاعل درجة أولى ويمكن توضيح هذه الميكانية من خلال التحليل المائى لبروميد البيوتيل الثالثى ويقوم الطالب بكتابة معادلة التفاعل.

إجابة السؤال الرابع: (15 درجة)

1- تختلف درجة الحرارة اللازمة للإستبدال النيوكليوفيلى حسب موضع المجموعة الإستبدالية ويمكن توضيح ذلك فى الأمثلة بالتفاعلات ويقوم الطالب بكتابة معادلات التفاعل.

2- عملية إعادة الترتيب الجزيئ تتأثر بالحجم الفراغى للمجموعات المهاجرة فى الجزئ ويمكن التعبير عن ذلك فى مركبات النيوبنتيل. ويقوم الطالب بكتابة معادلة التفاعل.

4-تفاعل بيناكول Pinacol نزع الأيدروجين من مشتقات الكحولات ثنائية الأيدروكسيل وتكوين كيتونات Pinacolone ويقوم الطالب بكتابة معادلة التفاعل.