سلم قسم الامتحانات والإعلان

جامعة دمشق–كلية العلوم امتحان مقرر كيمياء عضوية–٤(سنة ٤ كيمياء تطبيقية) شباط ٢٠٢٥ (٩–١١) مدة الامتحان ساعتان

أولا– انتبه لتقيدك بالإجابة على الصفحة(١) من المبيضة. أشر بالرمز (√) لكون الفقرات صحيحة وبالرمز(X) لغير الصحيحة. (١٠ درجات)

١–١– تعطي أطياف UV عصابات λ_{max}(nm)/135/165/173/200/208/ 220/244/ للاتيلين والأسيتلين والبنـــزن والتلوين والستايرين والبوتادين.

(√) صحيح. وهي معطيات UV λ_{max}(nm) ص ٣٦٦(الجدول٦–١). ويتبين من الجدول ما يأتي:

$CH_2=CH_2$ للاتيلين(ε_{max}:10000) // C_2H_2 والأسيتلين(ε_{max}: 6000) // C_6H_6 والبنـــزن(ε_{max}:8000) // $C_6H_5CH_3$ والتلوين(ε_{max}:2460)

$C_6H_5CH=CH_2$ والستايرين(ε_{max}:12000) // $CH_2=CH-CH=CH_2$ // والبوتادين المترافق(ε_{max}:30000).

١–٢– لا تمتص يمكن الروابط المتناظرة(Cl_2 H_2)أشعة IR، في حين أن الروابط التي تحتوي على عزم ثنائي قطب يمكنها امتصاص IR .

(√) صحيح: الكتاب ص ٣٧٨. ومحاضرات الثلاثاء الصباحية. الروبط الوحيدة التي تحتوي على عزم ثنائي القطب هي التي يمكنها امتصاص الأشعة IR. أما الروابط المتناظرة (جزئ Cl_2 H_2) فلا يمكنها امتصاص أشعة IR.

١–٣– تستعمل دراسة متماكبات β– الديولات الحلقية الدياستيرية لبيان تأثير حضور مراكز فعالة ضوئياً((chiral centers على تكافؤ البروتونات التوأمية أو عدم تكافؤها. إذ تعطي ٤،٢– ثنائي ميتيل–٥،١– ثنائي فينيل البنتان ديول–٤،٢، ثلاث متماكبات.

(√) صحيح: ٤ متماكبات نظرية. الواقع (٣) لأن من بينها متماكب ميزو. ويتبغي مناقشة المتماكبات، وعددها، واسم كل منها.ومعطيات ^1H NMR لمجموعاتها البروتونية ونمط ظهور كل منها(s,d,t,q) وفيما إذا كانت CH_2 متكافئة كيميائياً ومغناطيسياً. الكتـــاب ص ٣٤٢ و ص ٣٤٣. $C_6H_5CH_2$-COH)(Me)- CH_2- C(OH)(CH_3)-$CH_2C_6H_5$

١–٤– تعطي ثوابت التزواج ^3J(بالهرتز)على الترتيب المعطيات الآتية: (2) حلقي البروبن. (4)حلقي البوتن.(5.5)حلقي البنتن.(10) حلقي الهكسن..

(√) صحيح. ترتبط ثوابت ^3J(بالهرتز) (4).(2).(10).(5.5) بحلقي البروبن وحلقي البوتن وحلقي البنتن وحلقي الهكسن، على الترتيب. ٢٩٦.

١–٥– ينتج من تفاعل ٣– ثالثي بوتيل حلقي الهكسانون، مع $LiAlH_4$، ٤ متماكبات (ثالثي بوتيل حلقي الهكسانول ٢مقرون + ٢مفروق).

(√) صحيح. كتاب نظري و ص ٣٤٠.

١–٦– من اصطناعات تطويل سلسلة الكربون تحويل متفاعل ميتيلين حلقي البنتن إلى المنتج ٢– حلقي بنتيل إيتيل الأمين.

(√) صحيح. اصطناعات تطويل السلسلة الكربونية. ص ١٧٨. والمحاضرات ٢٠٢٤.

١–٧– يعطي أحد متفاعلات الفصل٣ من القسم الأول من الكتاب، ثلاث(٣) منتجات $pC_6H_4(OH)(I)$ / $pC_6H_4(I)(I)$ / $mC_6H_4(OH)(I)$ /

(√) صحيح: مثال٦(ص١٩٢). المثال ٧(ص١٩٣). المثال ٩(ص١٩٤). المحاضرات. انظر سؤال آخر (4–٢).

١–٨– يفيد تسجيل ^{1}HNMR لمركبي(nPrBr وiPrBr)المعروفين في السجلات الكيميائية للحصول على معطيات موافقة لبنى مجهولة البنية. تطلب عمليات تشخيص بنية مركب الانطلاق من أبسط المركبات المعروفة في السجلات الكيميائية، ثم التدرج في المراحل ومقارنة نتائج التحليل.

(√) صحيح: الكتاب النظري ص ٢٣٢.

١–٩– من بين المركبات الوسطية والكواشف للحصول من البنـــزن على١–نيترو–٤– ن بروبيل البنـــزن: فريدل كرافت. $CH_3CH_2CH_2Cl$. $AlCl_3$. بروبيوفينون. إيتيل فينيل الكيتون. ملغمة الزنك. حمض(تفاعل كليمنسون). هيدرازين NH_2NH_2. قلوي. Pd/H_2.

(X) غير صحيح: يستعمل الأسيل($COCH_2CH_3$) عوضاً عن($ClCH_2CH_3$) . (ص ١٩٠) من الكتاب النظري.

١–١٠– يحضر ثنائي يود البنـــزن من ديأزة مركبات ثنائي أمين البنـــزن. $pC_6H_4(OH)(I)$ / $pC_6H_4(I)(I)$ / $mC_6H_4(OH)(I)$

(X) غير صحيح: إن ثنائي يود البنـــزن $C_6H_4(I)(I)$/ لا يمكن استحصاره مطلقاً من ديأزة مركبات ثنائي أمين البنـــزن. الفقرة الثانية من المثال ٧ ص ١٩٣، ومحاضرات ٢٠٢٤. $C_6H_6(OH)(I)$ /$C_6H_4(OH)(I)$(انظر فقرة١٢–١٠).

ثانيا– تقيد بالإجابة على الصفحة (٢) من المبيضة: إنقل كتابة الفقرات غير الصحيحة فقط من الفقرات الآتية مع رقم كل منها (١٥ درجة)

٢–١– يستعمل Br_2 للحصول منتج انتقائي ٣،٢،١– ثلاثي هالوجين البوتان من ٢– هالوجين البوتان(الراسيمي). إذ لا ينتج ٤ متماكبات.

(√) صحيح إذ يضم Br_2 إلى الرابطة المزدوجة ضما مقرونا. ولاتحصل عمليا على المتماكبات المتوقعة نظريا.

٢–٢– تندرج محاضرات الاصطناع متعدد المراحل(ك ع ٤ ومطيافياتها، تقديم ١٩٨٦)، تمهيدا لكيمياء فراغية مطورة نحو منتجات طبيعية، لتجددها الموسمي ونقاوة مكوناتها مقارنة بمركبات مصنعة. تميزXRD /VCD بنى متخايلات(انانتيوميرات) التاليدوميد MF = $C_{13}H_{10}N_2O_4$.

(√) صحيح: الجزء النظري للمطيافيات التي تسمح بتحديد بنى الانانتيوميرات. ومحاضرات نظرية ممهدة بالتدرج نحو بنى كيمياء فراغية تطبيقية معاصرة وانانتيوميراتها.

٢–٣– يتحول حلقي الهكسن إلى حمض كربوكسي حلقي الهكسان. ويعطي٤– ثالثي بوتيل حلقي الهكسن أكثر من متماكب تميزها ^{1}HNMR.

(√) صحيح: ص ١٧٧ والمحاضرات.

٢–٤– يمكن التنبؤ بمنتج تفاعل ثنائي ميتيل المالونات(malonate) مع ايتوكسيد الصوديوم(sodium ethoxide) ومحلول الإيتانول لنترات الإيتيل:

$EtOCOCHCOOEt + EtON=O \rightarrow (EtONCO)_2CH\text{-}N=O \rightarrow (EtOCO)_2CH\text{-}N\text{-}OH$

(√) صحيح: مثال EX8 الوارد في محاضرات صباحية ت ٢٠٢٤. تمرين محلول ألنجر. ص ٥٦٢/ ص ٩٧٧

٢–٥– يحضر ٧ إيزو بروبيل –١– متيل النفتالين، بعدة مراحل من بينها مركب ٧ إيزو بروبيل التترالون–١

(√) صحيح:يحضر ٧ إيزو بروبيل التترالون–١ خلال مرحلة انتقالية واردة في ص ٢٣٢ من الكتاب النظري انطلاقاً من $iPrC_6H_5$ وتحلقه كمرحلة انتقالية قبل متابعة التفاعل للحصول على منتج ٧ إيزو بروبيل –١– متيل النفتالين.

٢–٦– تتطول سلسلة اصطناع هيكل الكربون لثنائي ٤،٤– ثنائي ميتيل حلقي حلقي هكسيل الميتانول إلى ٤،٤– ثنائي ميتيل حلقي الهكسن.

(X) غير صحيح: من اصطناعات حسف السلسلة الكربونية. ص ١٧٩. ومحاضرات كانون١ ٢٠٢٤.

٢–٧– تستعمل عملية التشعيع (irradiation) في مطيافية الكتلة MS لحذف تزواج الأيونات M+1.

X) غير صحيح: تعد عملية التشعيع (irradiation) من إجراءات حذف التزواج في مطيافية ^{1}HNMR. ص ٣١٥ في مطيافية ^{1}HNMR.

٢–٨– يرد في صفحة الأسئلة ١٠ مركبات أروماتية. تعطي جميعها في MS الأيون(78)، الذي يتمتع بقمة أحادية ^{1}HNMR S (δ7-8 ppm).

X) غير صحيح: معطيات ^{1}HNMR في القسم الثاني من الكتاب النظري. وفي المحاضرات النظرية. وفي الجزء العملي. ويستفيد الطالب التعرف على المركبات الأروماتية غير البنـــزن C_6H_6 في صفحة الأسئلة وخلفها.

٢–٩– ينتج ن– بنتيل البنـــزن بخسف متفاعل الستايرين في خمسة مراحل. ومن مركباته الوسطية وفرة p+2 = ١٩٥.٥%.

(X) غير صحيح: تطويل السلسلة (ص ١٩٨) ٥ مراحل واردة في الفصل الثاني من القسم الأول من الكتاب النظري: $C_6H_5\text{-} \rightarrow C_6H_5\text{-}$ nPr $CH{=}CH_2$. من المركبات الوسطية C_6H_5 CHBr-CH_2Br إذ يتمتع في MS بوفرة أيون جزيئي p+2 = ١٩٥.٥% المبين في الجدول–٧ ، ص ٤٤٧، من الفصل الثامن من القسم الثاني لكتاب النطري). معطيات واردت في عملي المقرر فضلاً عن المحاضرات النظرية. ومن من متطلبات التحول متعدد المراحل $C_6H_5\text{-}CH{=}CH_2 \rightarrow C_6H_5\text{-}$ nPr تطويل السلسلة الكربونية باحدى مراحلها باستعمال nprBr(وليس EtBr). ومركباته الوسطية والكواشف: ٢،١– ثنائي فينيل الستايرين. HBr. قلوي. ملح صوديومي. بروميد ن– بروبيل. أكسدة وإرجاع($LiAlH_4$).

٢–١٠– كي تكون النوى متكافئة ينبغي أن تتزاوجا بنفس الشكل. إذ يجب أن تكون نواتان متكافئتين كيميائياً ومغناطيسياً بآن واحد.

X) غير صحيح: قد تكون نواتان متكافئتين كيميائياً، وغير متكافئتين مغناطيسياً. وكي تكون النوى متكافئة مغناطيسياً ينبغي أن تتزاوجا بنفس الشكل. الكتاب النظري ص ٣٢٦. نفسها شباط ٢٠٢٣

ثالثاً– انتبه لتقيدك بالإجابة على الصفحه (٣) من المبيضه: اجب على السؤالين الاتيين (٣–١ و٣–٢) (٩×٢= ١٨ درجه):

٤–١– اكتب فقرة واحدة غير صحيحة ناقلا إياها من أحد فقرات السؤال الأول، ثم صحح معطيات معلوماتها بدقة أسفل منها كتابياً.

يقبل خيار أحد الفقرتين ١–٩ أو ١–١٠ المتعلقة بالمركبات الأروماتية الناتجة من البنـــزن C_6H_6 ومنتجاتها شريطة نقلها كتابياً في مرحلة أولى $pC_6H_4(n\ Pr)(NO_2)$ / $pC_6H_4(OH)(I)$ / $pC_6H_4(I)(I)$ / $mC_6H_4(OH)(I)$ / المثال ٤ ص ١٩٠ والأمثلة ٦(ص١٩٢). ٧(ص١٩٣). ٩(ص١٩٤). محاضرات د. حسان في كانون١ ٢٠٢٣. و.٢٠٢٤

١–٩– من بين المركبات الوسطية والكواشف للحصول من البنـــزن على١–نيترو–٤– ن بروبيل البنـــزن: فريدل كرافت. $CH_3CH_2CH_2Cl$. $AlCl_3$. بروبيوفينون. إيتيل فينيل الكيتون. ملغمة الزنك. حمض(تفاعل كليمنسون). هيدرازين NH_2NH_2. قلوي. Pd/H_2.

(X) غير صحيح: يشتعمل الأسيل($COCH_2CH_3$) عوضاً عن($ClCH_2CH_3$) . (ص ١٩٠) من الكتاب النظري.

١–١٠– يمكن استحضار ثنائي يود البنـــزن من ديأزة مركبات ثنائي أمين البنـــزن. $mC_6H_4(OH)(I)$ / $pC_6H_4(I)(I)$ / $pC_6H_4(OH)(I)$

(X) غير صحيح: إن ثنائي يود البنـــزن $C_6H_4(I)(I)$/ لا يمكن استحضاره مطلقاً من ديأزة مركبات ثنائي أمين البنـــزن. الفقرة الثانية من المثال ٧ ص ١٩٣، ومحاضرات كانون١ ٢٠٢٤. $C_6H_6(OH)(I)$/$C_6H_6(OH)(I)$(اتظر فقرة١٢–١٠).

ثم يصحح الطالب كتابة تفاصيل تحولاتها، وتكافؤ بروتوناتها الأروماتية لمتفاعلها. لاحظ كيف كتب خلف صفحة تفاصيل مراحل تحولات المنتجات الثلاثة، وأسفل كل منها الكواشف الموافقة. وما على الطالب إلا ربط كل تحول من التحولات الثلاثة مع الكواشف ونقلها بعد إضافة الأسهم ⟵ ليصيغ الجواب الموافق"٣–٢".

C_6H_6/$C_6H_5SO_3Na$/C_6H_5OH/$pC_6H_4(OH)(NO_2)$+ m $C_6H_4(OH)(NO_2)$ / p $C_6H_4(OH)(NH_2)$ / p $C_6H_4(OH)(N_2Cl)$ / p $C_6H_4(OH)(I)$
1)H_2SO_4 2) NaOH/1) NaOH 2HCl/ HNO_3/ 1)Sn 2) HCl / HNO_2(or $NaNO_2$+ HCl) / HI

C_6H_6/$C_6H_5NO_2$/$C_6H_5NH_2$/ $pC_6H_4(NO_2)(NH_2)$/ $pC_6H_4(NO_2)(N_2Cl)$/ $pC_6H_4(NO_2)(I)$/ $pC_6H_4(NH_2)(I)$ / $pC_6H_4(N_2Cl)(I)$/ $pC_6H_4(I)(I)$
1)H_2SO_4 2) HNO_3/ 1)Sn 2) HCl/ HNO_3/ HNO_2 (or $NaNO_2$+HCl) / HI/ 1)Sn 2) HCl/ HNO_2(or $NaNO_2$+HCl) / HI

C_6H_6/$C_6H_5NO_2$/$C_6H_5NH_2$/$mC_6H_4(NO_2)(NH_2)$/$mC_6H_4(NO_2)(N_2Cl)$/$mC_6H_4(NO_2)(OH)$/$mC_6H_4(NH_2)(OH)$/$mC_6H_4(N_2Cl)(OH)$/ $mC_6H_4(I)(OH)$
1)H_2SO_4 2) HNO_3/ 1)Sn 2) HCl/HNO_3. H_2SO_4/ HNO_2 (or $NaNO_2$+HCl) /H_2O. HI/1)Sn 2) HCl/HNO_2 (or $NaNO_2$+HCl) /HI/

٣–٢– كتابة كافة متماكبات ثالثي بوتيل الاندانون–١. مع بيان معطيات قمة tBu لطيف ^{1}HNMR لكل متماكب منها. ١٠درجات

٦ درجات تقبل المعطيات الآتية مع صيغها، درجة واحدة لكل صيغة من صيغ متماكبات tBu الاندانون–١:

٢–tBu الاندانون–١/٣–tBu الاندانون–١/٤– tBu الاندانون–١/٥–tBu الاندانون–١/ ٦– tBu الاندانون–١/ ٧–tBu الاندانون–١

(٤) درجات: لمعطيات ^{1}HNMR لمعطيات tBu / (s)، الكتاب النظري/ متماكبات tBu / (s) المرتبطة بالحلقة الأروماتية وبالحلقة الأليفاتية.

هام جداً: لاحظ كيف كتب خلف صفحة الأسئلة كل من متماكبات ن بروبيل الاندانون–١ كما يأتي: ٧– ن بروبيل الاندانون–١/ ٦– ن بروبيل الاندانون–١/ ٥– ن بروبيل الاندانون–١ / / ٤– ن بروبيل الاندانون–١/ ٣– ن بروبيل الاندانون–١ / ٢– ن بروبيل الاندانون–١/ وما على الطالب إلا أن يضع بلا حفظ tBu عوضاً عن ن بروبيل !!

رابعاً– انتبه لتقيدك بالإجابة على الصفحة (٤) من المبيضة: اكتب صيغ البنى الموافقة للمتطلبات الآتية: (٢٧ درجة)

٤–١–تفاصيل تفاعل متعدد المراحل لمنتج يتضمن رابطة C-D من متفاعل حلقي الهكسن. وتفاعل آخر للحصول على الاندانون ٢.

٤ درجات: محاضرات د. حسان ٢٠٢٤. تحويل حلقي الهكسن إلى حلقي الهكسن –١– d ص ١٧٤ –١٧٥. وص ٢٣١ للاندانون٢.

٤–٢– كتابة أربع (٤) صيغ لمركبات أروماتية تتمتع فقط بروابط هيدروجينية (H) ما بين جزيئية(inter) في IR . انتبه لا تقبل الصيغ (intra).

٤ درجات(١×٤ =٤): تقبل ٤ صيغ واردة في صفحة الأسئلة وخلفها. حلقية أم غير حلقية. من نص صفحة الأسئلة وخلفها:

$oC_6H_4(OH)(NO_2)$ / $oC_6H_6(OH)(I)$ / $oC_6H_4(NO_2)(OH)$ / $oC_6H_4(NH_2)(OH)$ / $oC_6H_4(N_2Cl)(OH)$ / $oC_6H_4(OH)(I)$ /٢– ميتيل حلقي حلقي الهكسان ديول–١، ٢ / .....

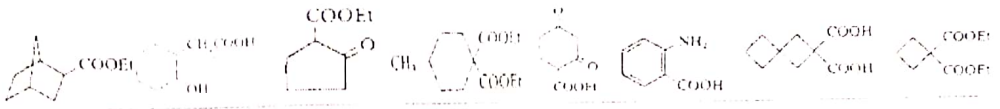
٤–٣– أربع (٤) صيغ تتميز بمعطيات تماكب ^3J(١٠/ ١٦ هرتز)، لا توافق تسمية مقرون/مفروق في IUPAC.

تتميز معطيات ^3J(١٠ هرتز//١٦ هرتز) بصيغ متماكبي التشكيلين E و Z (ص ٢٩٨). إذ أن مقرون/مفروق غدت تتعلق بمتماكبات حلقية.

٤ درجات(١×٤ =٤): تقبل ٤ صيغ من بين الصيغ الواردة في صفحة الأسئلة وخلفها لصيغ التشكلين E و Z . بخاصة بالسلاسل المفتوحة.

/ /CH_3Cl =C(Br F) // C_6H_5-CH=CH – COOH/ Br-CH_2CH=$CHCH_3$ // RCH=CHR // nPrCH=CHnPr //C_6H_5 CH=CH-CHO
CH_3 $(CH_3)_2CH$=$CH(CH_2)_2CH_3$ .CH_3CH=$CHCH_3$// $CH_3O_2C(CH_2)_3CH$=$CH(CH_2)_3CO_2CH_3$ / / HCOCH= $C(CH_3)(CH=CH_2)$
$CH_3CHBrCH_2CH_3$ /C_6H_5CH=CH_2/CH_2=CH-CH-CH_2/CH_3=CH-$CHBrCH_2$//CH_3CH=$CHCH_3$/CH_3CH_2CH=CH_2/Br-CH_2CH=$CHCH_3$ /

٤-٤- اربع صيغ M-44 في MS لمركبات حلقيه. ٤ درجات(٤×١ =٤): يقبل الاتي من الاسئلة وخلفها



٤-٥- صيغتان لشظية أيون جزيئي في MS (77)، وقمة 7H في ^{1}HNMR (δ7-8 ppm).وصيغتان لشظية أيون جزيئي في MS (٩٢)، ومركب كيرالي. ٤ درجات(٤×١ =٤): يقبل من الأسئلة وخلفها ن- بنتيل البنـــزن و C_6H_5- nPr / C_6H_5-CH=CH_2 / ٢،١- ثنائي فينيل الستايرين/ $C_6H_5CH_3$ /$C_6H_6NO_2$ /$C_6H_6NO_2$ /$C_6H_6NH_2$ /$C_6H_5SO_3Na$ /C_6H_5OH

٤ درجات(٢×٢ =٤): $C_6H_5CH_2$-COH)(Me)- CH_2- C(OH)(CH_3)-$CH_2C_6H_5$ // صيغة كيرالية.

٤-٦- مثالين لتوأمة تفسير ظاهرة التماكب التوتوميري (النـــزوحي)الإينولي والكيتوني باستعمال أطيافIR و ^{1}HNMR.

٤ درجات(٢×٢ =٤): ص ٣٤٥، طيف أسيتيل الأستون(% الشكل الإينولي و % الشكل الكيتوني). والمحاضرات النظرية.

ص ٣٤٦ (% الشكل الكيتوني لبترويل الأسيتون). والمحاضرات النظرية.

٤-٧- صيغ مكررة أو غير صحيحة أو بحاجة إلى تدقيق واردة في صفحة الأسئلة وخلفها.

٢ درجتان: تقبل بحسب ما يجده الطالب خلال تدقيقه لصيغ مكررة أو غير صحيحة أو بحاجة إلى تدقيق.....

مثال: غياب تماكبات $C_6H_6(OH)(I)$ / $C_6H_6(I)(I)$ / $C_6H_6(OH)(I)$: المتماكب (o/m/p) في $C_6H_6(OH)(I)$ / $C_6H_6(I)(I)$ / $C_6H_6(OH)(I)$.

مثال: ثالثي بوتيل حلقي الهكسانول: كتابة ٤- ثالثي بوتيل حلقي الهكسانول-١ مقرون مفروق.

مثال: بوتيل الامين: كتابة ن بوتيل الأمين/$nCH_3(CH_2)_3NH_2$ على سبيل.أو إيزو بوتيل الأمين/$iCH_3(CH_2)_3NH_2$

مثال: مكرر اسم وصيغة ما يأتي: الاتيلين /الأسيتلين /البنـــزن / التلوين / الستايرين / البوتاديين. / CH_2=CH_2 / C_2H_2 / C_6H_6 / $C_6H_5CH_3$ / CH_2=CH-CH=CH_2 / C_6H_5CH=CH_2

مثال: ناقص: دبول-٤،٢. (4S,2R) (إيريثرو) ،(تريو) (4S,2S) (4R,2R).

$oC_6H_4(OH)(I)$ وليس $oC_6H_6(OH)(I)$

فقرة خلف الأسئلة "قرر كيميائي أن حلقي الهكسانون يعطي بتفاعل هدرجة، بنيتان لهما MF الصيغة نفسها $C_6H_{11}OH$.

إذ لا يجب حذف cyclo. والمركب الحقة يعطي امتثالا (conformatio) لحلقي الهكسان نفسه.

انتهت الأسئلة والسلم.

CamScanner