ABCDEFGHIJKLMNOPQSTUVWXYZ

كلية **العلوم**

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثالثة**

اسئلة دورات محلولة

عضوية فيزيائية

A 2 Z LIBRARY

Facebook Group : A to Zمكتبة

كلية العلوم (فيزياء ، كيمياء ، رياضيات ،علم الحياة)

TEL: 0931497960 يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app) على الرقم

ABCDEFGHIJKLMNOPQSTUVWXYZ

الجمهورية العربية السورية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة طرطوس / كلية العلوم – قسم الكيمياء

الامتحان النظري
الكيمياء العضوية الفيزيائية
طلاب السنة الثالثة قسم الكيمياء –الفصل الدراسي الأول 2024-2025

الطالب:
الرقم الجامعي:
المدة: ساعتين/ العلامة: 70 درجة

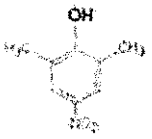
السؤال الأول: أجب عن مايلي (20درجة).

س1: ادرس الحالات الطنينية لشاردة الأليل، وجزيء الاوزون.

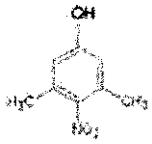
س2: يعرف التأثير التحريضي بأنه انتقال الكترونات الرابطة سيغما نحو الذرة الأكثر كهرسلبية.
بين هذا التأثير التحريضي، والتأثير التحريضي الاستقرائي (بمثال وشرح)، و عدد أربعة من أهم سمات هذا التأثير التحريضي.

السؤال الثاني: أجب عن مايلي (20درجة).

س1: بين فيما إذا كان المركبين(**ميتا نتروفينول، 1,4 ثنائي كلورو بنزن**) يمتلك تأثير طنيني متبادل بين المستبدلين الموجودين على الحلقة العطرية في حالة (نعم أم لا) فسر ذلك، واكتب الصيغ الطنينية إن وجدت.



A



B

س2: ادرس تأثير الإعاقة الفراغية للرنين للمركبين.

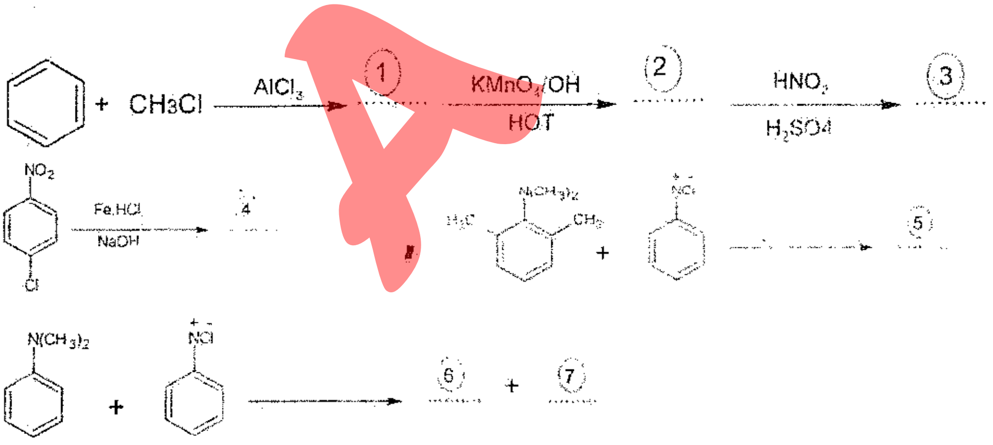
السؤال الثالث: أجب عن الأسئلة التالية (30درجة).

س1: تعطى معادلة هامت بالشكل التالي.

$$\log\frac{K_i}{K_i^{\circ}}=\rho.\sigma$$

1) ماهي مدلولات الرموز K_i ، K_i° ، ρ ، σ.
2) ماهو المعنى الفيزيائي لـ σ ، ووضح ماذا تعني قيمة σ موجبة ، وماذا تعني قيمة σ سالبة.
3) ماهو المعنى الفيزيائي لـ ρ .
4) ناقش الجداء ($\rho.\sigma$ موجب) ، و ($\rho.\sigma$ سالبة)

س2: أكمل التفاعلات التالية:



-انتهت الأسئلة-

طرطوس 2025/ /

أ.م.د. أحمد محمد جمعه سليمان

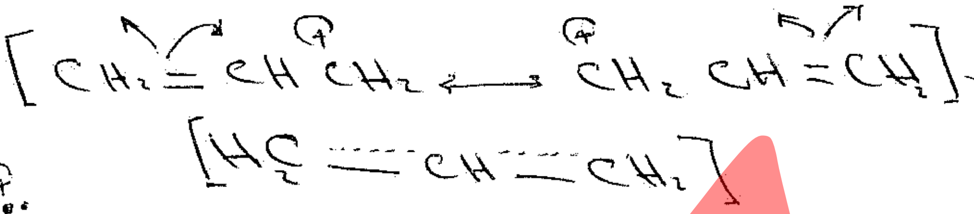
Atoz

سلم تصحيح لامتحان النظري
مادة الكيمياء العضوية الفيزيائية
لطلاب السنة الثالثة 2025-2024

السؤال الأول: 20 درجة

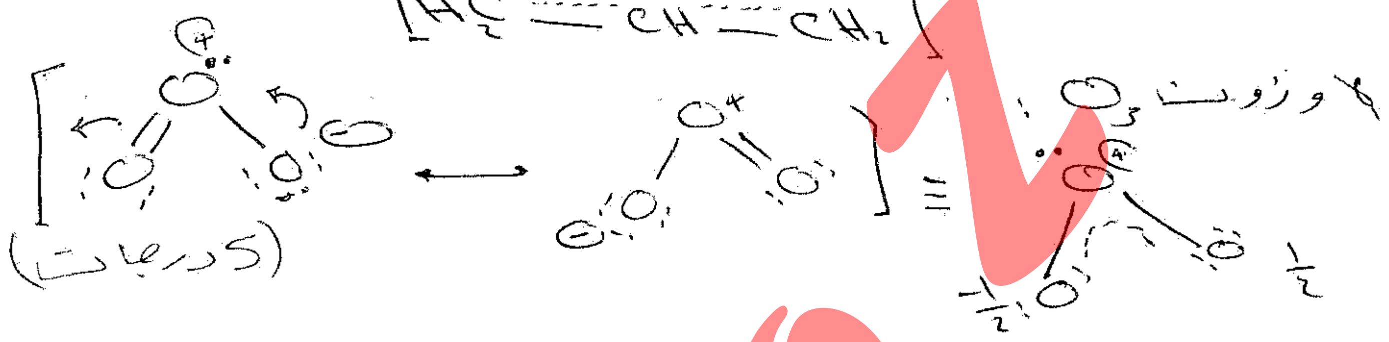
① ادرس الحالات الطنينية لشاردة الاليل وجزيء الاوزون

شاردة الاليل: (7 درجات)



$[CH_2=CH-\overset{+}{C}H_2 \longleftrightarrow \overset{+}{C}H_2-CH=CH_2]$
$[H_2C \cdots CH \cdots CH_2]$

الاوزون O_3



②

(6 درجات)

الحل: أ- يعتبر التأثير التحريضي هو استقطاب الرابطات سيغما (σ) باتجاه الذرة أو المجموعة الأكثر كهرسلبية (X) من خلال زوج الالكترونات الرابطة، في هذه الحالة تحمل الذرة الأكثر كهرسلبية شحنة جزئية (سالبة)، والذرة الأقل كهرسلبية تحمل شحنة جزئية موجبة

$C \rightarrow F$; $\overset{+\delta}{C} \rightarrow \overset{-\delta}{F}$

$C \leftarrow Li$; $\overset{-\delta}{C} - \overset{+\delta}{Li}$

علماً أنه ينتقل هذا التأثير من ذرة لذرة

ب) أو على امتداد السلسلة الهيدروكربونية المشبعة متناقصاً وعليه أننا نلاحظ هذا التأثير التحريضي ينقص لاصفاً عند الذرة الكربونية الرابعة

$\overset{\delta\delta\delta\delta+}{C} \longrightarrow \overset{\delta\delta\delta+}{C} \longrightarrow \overset{\delta\delta+}{C} \longrightarrow \overset{\delta+}{C} \longrightarrow X$

تأثير كهربائي استقرائي

X : Br, Cl, I, F مثلا

أ. أحمد شالسحو :

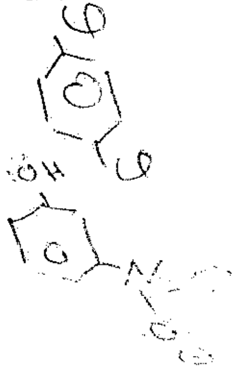
AtoZ

١ - يحدث بسبب اعتراض الكتلة [illegible] لذرتي المشكلة للأربطة (سم) سعيا
٢ - ينتقل من خلال الروابط (سم) سعيا ، ولا تنمحي روابط (π) .
٣ - يخفض حجم التأثير مع الابتعاد عن المجموعة المسببة له (التأثير الفراغي)
٤ - له تأثير دائم ، وقد ~~[illegible]~~ يخلف تأثير ثنائي قطب دائم في الجزيء
٥ - بشكل عام ، يكون التأثير الفراغي ضعيفاً نسبياً إذا أطلق على تأثير الأروماتي أقرب من الرنين والإزاحة .
٦ - يؤثر على الخواص الكيميائية والإزاحية للمركبات

السؤال الثاني : أجب عما يلي

(١) بين لماذا كان (فينانترونيتروفينول ، 1,4 ثنائي كلوروبنزين) يملك تأثير طيفي متبادل بين المستبدلين الموجودين على الحلقة العطرية في حالتي (نعم أم لا) ، واكتب النوع الطيفي إن وجدت .

5



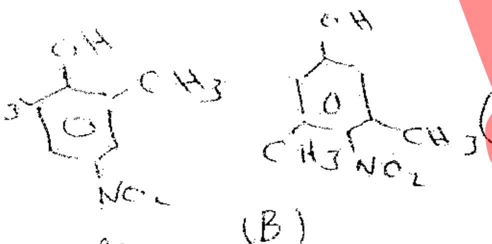
لا يوجد تأثير طيفي بين المستبدلين لأنهما من نوع واحد رغم وجودهما في الموقع 1,1 ([illegible] شرط واحد) .

5

لا يوجد تأثير طيفي [illegible] 1,1 [illegible] الكلورين رغم أنهما من نوع [illegible] [illegible] [illegible] الموقع [illegible] [illegible] بسبب [illegible]
وذلك بسبب
التراصف من [illegible]

هنالك تأثير طيفي بين المستبدلين

10


(A) (B)

(٢) ادرس تأثير العامل الفراغي للرنين للمركب
نلاحظ أن المركب A أكثر حموضة من B ، وعكس B
تفسير ذلك اعتماداً على كون مجموعة النيترو في المركب B
المثيل لها تحيط بها [illegible]
خارج مستوى الحلقة بواسطة مجموعتي [illegible] من الأرثو ، تكون غير قادرة على
[illegible] بالتالي [illegible] عن المستوى [illegible] في صنوف الحلقة [illegible]
[illegible] للمركب (A) والذي تكون فيه مجموعة النيترو
تشارك في عملية السحب الالكتروني بشكل فعال ، وبالتالي تزداد الحموضة
وذلك اعتماداً على نفس المبدأ (أثر الإزاحة الفراغي الاستوائي)

السؤال الثالث :

لكل طلب /٤/ درجات

س١ : تعطى معادلة هامت بالشكل التالي : $\log \frac{K_i}{K_i^{\circ}}$

① ما هي مدلولات الرموز K_i ، K_i° ، ص . س

② ما هو المعنى الفيزيائي لـ س ، ووضح ماذا تعني قيمة س موجبة ، ماذا تعني قيمة س سالبة

③ ما هو المعنى الفيزيائي لـ ص

④ ناقش الجداء (س ، ص موجب) ، (س ، ص سالب)

الحل :

① K_i : ثابت سرعة حمض البنزوئيك المستبدل .
K_i° : ثابت سرعة حمض البنزوئيك .
ص : يعرف بأنه ثابت التفاعل ، وهو يعتمد على نوع التفاعل والظروف
س : ثابت المجموعة المستبدلة . وهو يعبر عن مقدرة هذه المجموعة على سحب أو دفع الإلكترونات .

② المعنى الفيزيائي لـ س : تعبر عن التأثير ~~الحر~~ المستبدل على سرعة التفاعل (وهو التأثير الإلكتروني فقط)
س موجبة تعني ساحبة للإلكترونات
س سالبة : مجموعة مانحة للإلكترونات

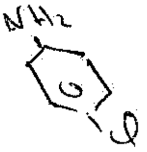
③ المعنى الفيزيائي لـ ص : تعبر عن حساسيات التفاعل للأفعال التبادلية وتشير إلى نوع التفاعل أو طبيعة الوسط أو درجة الحرارة

④ ناقش الجداء : (س ، ص) موجب :

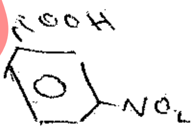
١- الجداء س . ص موجب ← أي س و ص من نفس الإشارة
وبالتالي $k > k_o$ أي وجود المستبدل يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل المدروس

٢- الجداء س ص سالب :
أي س و ص من إشارتين مختلفتين
وبالتالي $k < k_o$ أي أن وجود المستبدل يؤدي إلى تناقص سرعة التفاعل المدروس

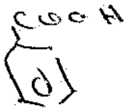
س٢ : أكمل المعادلات :



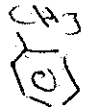
④



③



②

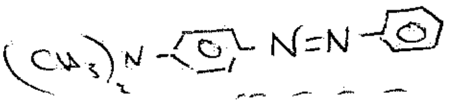


①

?)

HCl

7



6

لا يحدث تفاعل

5

انتهت الأسئلة

AtoZ

الجمهورية العربية السورية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة طرطوس / كلية العلوم – قسم الكيمياء

الامتحان النظري
الكيمياء العضوية الفيزيائية
طلاب السنة الثالثة قسم الكيمياء –الفصل الدراسي الثاني 2023-2024

الطالب:
الرقم الجامعي:
المدة: ساعتين/ العلامة: 70 درجة

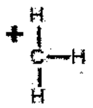
السؤال الأول: أجب عن مايلي التالي(25درجة).

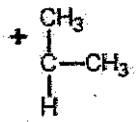
س1: عرف الاقتران وفرط الاقتران (Hyperconjection)، موضحاً آلية عمله في الكربوكاتيونات .

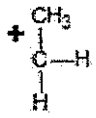
س2: ادرس الحالات الطنينية لشاردة النترات.

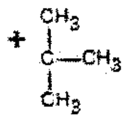
س3: رتب ثبات الكربوكاتيونات من الأكثر ثباتاً إلى الأقل. مع التفسير العلمي الصحيح.

$CH_2=CH-\overset{+}{C}H_2$









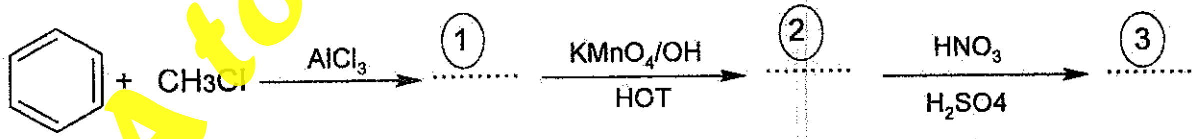
السؤال الثاني: أجب عن مايلي التالي(20درجة).

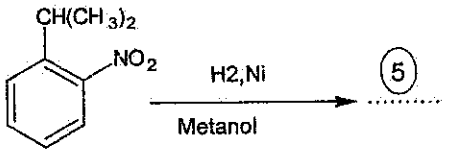
س1: بين فيما إذا كان المركب أورثونتروفينول، يمتلك تأثير طنيني متبادل بين المستبدلين الموجودين على الحلقة العطرية في حالة (نعم أم لا) فسر ذلك، واكتب الصيغ الطنينية إن وجدت.

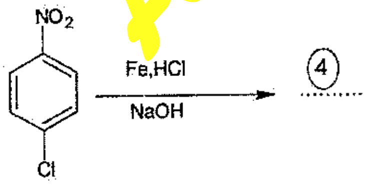
س2: ناقش حال الاستبدال الالكتروفيلي لـ (NO_2^+) على النفتالين في الموقعين ألفا وبيتا.

السؤال الثالث: (25درجة)

س1: أكمل التفاعلات التالية:



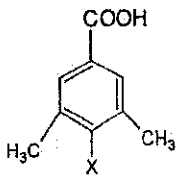




س2: حل المسألة التالية:

تساوي قيمة ρ لتشرد حمض البنزوئيك في وسط من الايثانول والماء **(1:1)**، $\rho = 1.6$ ، بينما تساوي قيمة $pKa = 5.71$ ،
ويبين الجدول التالي قيم pKa لبعض مشتقات حمض البنزوئيك ثلاثية الاستبدال .

المستبدل	pKa	σ_P
CN	4.90	0.66
Cl	5.59	0.23
NO_2	4.91	0.78



بيين مدى تطابق قيم σ الحسابية والتجريبية علماً أن $\sigma_{CH_3} = -0.07$.
نظم نتائجك ضمن جدول خاص وعلل هذه النتائج.

-انتهت الأسئلة-

طرطوس 15/07/2024

د. أحمد محمد جمعه سليمان

~~Y Per Consuget ion~~

2024 دور اولى ١

س٧ ح١

سلم تصحيح العضوية فيزيائية

فرط الاقتران : وهو تداخل المدارات مع بعضها البعض لانتاج الاقتران

تداخل مدارات π مع مدارات π ينتج الاقتران (التداخل)

أما فرط الاقتران هو تداخل مدارات π مع مدارات σ المجاورة لتشكيل حد ممتدة ، ويمكن أن تتداخل مدارات π مع مدار P غير مهجن أيضاً لتشكيل فرط الاقتران

تداخل (اعلى رتبة)

π ⟵ π

π —— σ فرط الاقتران

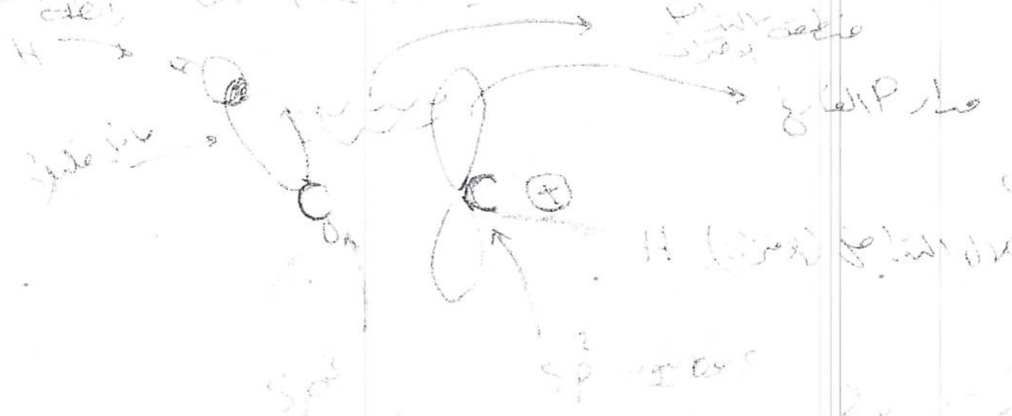
σ —— P غير مهجن فرط الاقتران

كما يظهر هذا الامر في مجموعة الميثيل المرتبطة مع ذرة كربون غير مشبعة فتأثير فرط الاقتران يزيد الصفة الالكترونية للروابط C—H

ج١ ٩ درجات

٣ ثاني الحل

كتيونات الكربوكاتيون Carbocations يتم التعريف عن مدار P الفارغ عندما يتفاعل الكربوكاتيون مجموعات مجاورة ، على الروابط σ سيما لتكون المجموعات المجاورة له أن تتبرع بالكثافة الالكترونية للكربوكاتيون ، ٢ الكترونات تجذب الشحنات الايجابية نقص في الالكترونات ، يمكن أن من الروابط المجاورة C—H أو C—C كتابع لكربوكاتيون الاستقرار



الكثافة الالكترونية
من تداخل مع مدار
روابط σ C—H
المدار الفارغ P مدار التداخل (فرط) H

يعمل المدار P الفارغ بشكل متعامد لاحتواء الإلكترونات الرابطة الـ σ

هذا يسمح بتوزيع الشحنة الموجبة عبر كل من ذرة الكربون والهيدروجين مما يؤدي إلى استقرار أكبر لأن الشحنة الموزعة بشكل أكبر عندما تتبرع الروابط σ بالشحنة الموجبة يتم إعادة تهجينها جزئياً من sp^3 إلى sp^2

إذاً مصطلحات فرط الاقتران (التداخل) والرنين (الطنين) هما المسؤولات عن تثبيت الجزيء

إذاً الرنين (الطنين) تداخل بين روابط π و π

والاقتران (فرط الاقتران) تداخل روابط σ مع π أو P المدار الـ

بعد الإعلان يحصل هناك تقليل في قوى التنافر بين الإلكترونات لذلك يستقر الجزيء.

* يؤثر فرط الاقتران على طول الروابط ويؤدي إلى تقصير الروابط σ
* يحدث الاقتران في المركبات التي تحوي روابط مفردة ومزدوجة بالتناوب بجوار الروابط π أو مدارات P.
* الاقتران ينتج سحابة إلكترونية مائلة
* فرط الاقتران يحدث بوجود بروتونات وجزيئات مستقرة. H H H

ج2) 8 درجات

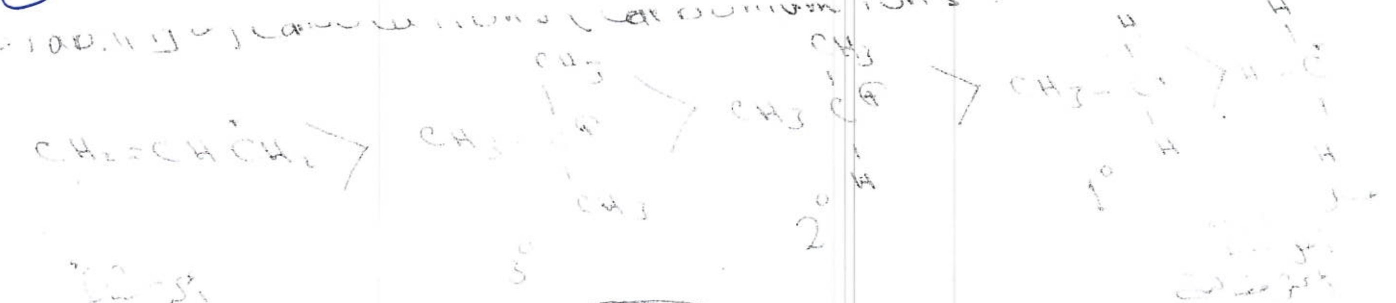
س2) اكتب الصيغ الطنينية لأيون النترات

NO_3^-

س3) ترتيب ثبات الكاربوكاتيونات

ج3) 8 درجات

[illegible] (carbonium ions)



ج ١ ١٥ درجة

ج ٤

هناك تأثير طنيني متبادل بين المستبدلين في حالتين :

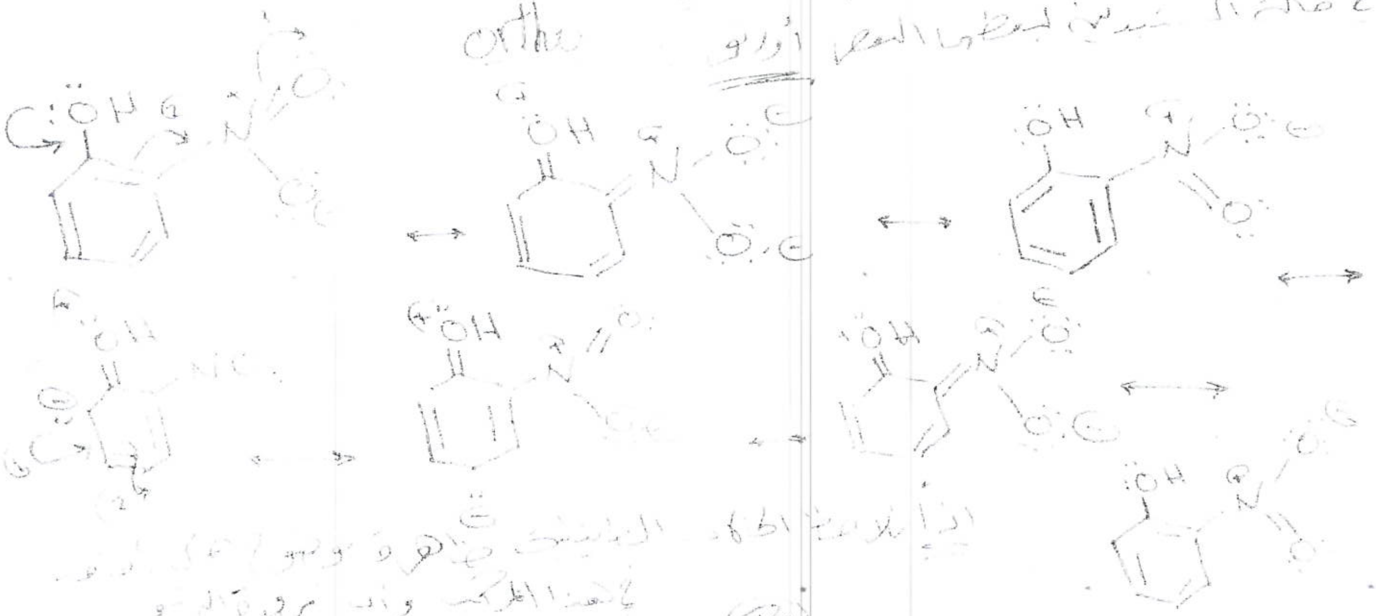
١) المستبدلين من نوعين مختلفين (ساحب ومانح) (دافع) [illegible]

٢) المستبدلين في الموقعين أورثو أو بارا بالنسبة لبعضهما البعض وهما مستطيعين متلازمين (أن يكونا [illegible] معا)

في حال وجود المجموعتين السابقتين في الموقع أورثو أو بارا بالنسبة لبعضهما البعض نلاحظ وجود التأثير الطنيني

١) في حالة المستبدلين لبعضهما البعض أورثو

ortho



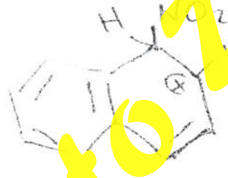
إذا لاحظنا الطاقة [illegible] ظاهرة [illegible]
[illegible] للمركب [illegible]
[illegible] الطنيني [illegible]
[illegible]

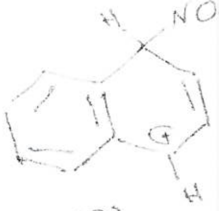
س :

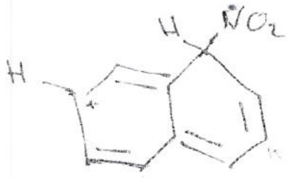
Electrophilic substitution in naphthalene

... الهيدروكربون العطري الوحيد النفثالين ... الذي ... بالأروماتي، وهذه إحدى الخواص التي تخوله أن يكون عطرياً ... لاستبدال تجري تفاعلات التعويض النفثالين وهي تحدث استثنائياً في الموقع - α . فهل هذا التوجيه كنا نتوقعه؟ لتطبيق الطريقة التي استعملناها من قبل ثم نفحص الهيدروكربون المتشكل في الهجوم، وكذا.

* يعطي النفثالين عند تعرضه لهجوم أيون النتروسيوم في الموقع - α كاربوكاتيوناً متوسطاً هجيناً للبنى (1) و (2) التي تكون الشحنة الموجبة موزعة على الحلقة الحاوية للهجوم والعديد من البنى مثل (3) التي تكون الشحنة الموجبة موزعة على الحلقة الأخرى.

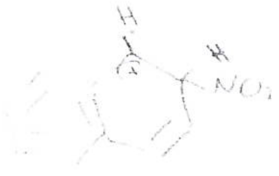

(1)
أكثر استقراراً ... سداسية عطرية

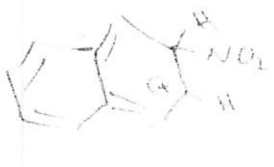

(2)
أكثر استقراراً كذلك البنزين سداسية عطرية

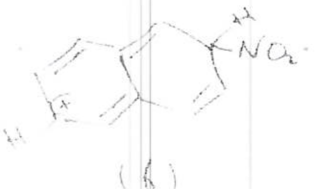

الهجوم على الموقع - α
(3)
أقل استقراراً سداسية عطرية مفككة.

* يؤدي الهجوم على الموقع - β إلى تشكل كاربوكاتيون متوسط يكون هجيناً للبنى (4) و (5) ... الشحنة الموجبة فيها على الحلقة الحاوية للهجوم، والعديد من البنى ... على الحلقات الأخرى.

الهجوم على موقع - β


(4)
أكثر استقراراً ... البنزين سداسية ...


(5)
أقل استقراراً سداسية عطرية مفككة

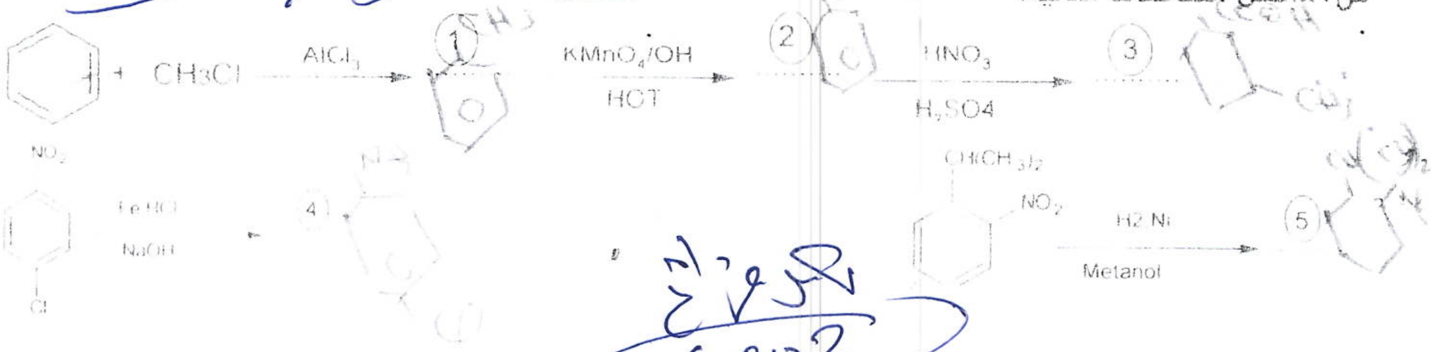

(6)
أقل استقرار سداسية عطرية مفككة

نجد السداسية العطرية في البنى (1) و (2) و (4) على ... في الحلقة التي لم تتعرض للهجوم، وذلك نعني ... الاستقرار الطنيني الحاصل للحلقة ... (Kcal/mol 36)

٩/١ ١٥ درجات

السؤال الثالث: (25درجة)

س1: أكمل التفاعلات التالية:

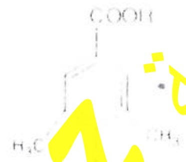

CH3Cl
$AlCl_3$
1
$KMnO_4/OH$
HOT
2
HNO_3
H_2SO4
3
NO_2
Cl
Fe HCl
NaOH
4
$CH(CH_3)_2$
NO_2
H2 Ni
Metanol
5

2 درجة

س2: حل المسألة التالية:

تساوي قيمة ρ لتشرد حمض البنزويك في وسط من الايثانول والماء (1:1). $\rho = 1.6$ بينما تساوي قيمة $pKa = 5.71$.

ويبين الجدول التالي قيم pKa لبعض مشتقات حمض البنزويك ثلاثية الاستبدال.


COOH
H_3C
CH_3

المستبدل	pKa	σ_p
CN	4.90	0.66
Cl	5.59	0.23
NO_2	4.91	0.78

بين مدى تطابق قيم σ الحسابية والتجريبية علماً أن $\sigma_{CH_3} = -0.07$

نظم نتائجك ضمن جدول خاص وعلل هذه النتائج.

-انتهت الأسئلة-

طرطوس 15 /07/2024

د. أحمد محمد جمعه سليمان

١٥ درجة

5

الحل: [illegible] الكلي [illegible] العلاقة

حيث أن x المستبدل

بما أن [illegible] الكلي [illegible] [illegible]

المستبدلة [illegible]

$pK_a - pK_a = [illegible]$

X = CN

نظريًا

$\sigma = 2\sigma_{Me} + \sigma_{CN} = 2\times(-0.07) + 0.66 = \boxed{[illegible]}$

عمليًا

$pK_a - pK_a = [illegible]$

$5.71 - [illegible] = 1.6\sigma \Rightarrow \sigma = \frac{5.71 - 4.90}{1.6} = \frac{0.81}{1.6}$

$= \boxed{0.506}$

وهذا [illegible] أقرب [illegible] السابقة [illegible]

X = NO

نظريًا

$\sigma = 2\sigma_{Me} + \sigma_{[illegible]} = 2\times(-0.07) + 0.78$

$= -0.14 + 0.78 = \boxed{0.64}$

عمليًا

$pK_a - pK_a = [illegible]$

$5.71 - 4.91 = 1.6\sigma \Rightarrow \sigma = \frac{5.71 - 4.91}{1.6} = \boxed{[illegible]}$

X = N(CH_3)_2

نظريًا

$\sigma = 2\sigma_{Me} + \sigma_{N(CH_3)_2} = -0.14 + (-0.15) = \boxed{-0.29}$

عمليًا

$pK_a - pK_a = [illegible]$

$5.71 - 6.23 = 1.6\sigma \Rightarrow \sigma = \frac{5.71 - 6.23}{1.6} = \boxed{[illegible]}$

[illegible]

[illegible]	σ [illegible]	[illegible]
NO_2	0.64	[illegible]
$N(CH_3)_2$	−0.29	−0.33
Cl	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
NH_2	[illegible]	[illegible]

الجمهورية العربية السورية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة طرطوس / كلية العلوم - قسم الكيمياء

الامتحان النظري
الكيمياء العضوية الفيزيائية

الطالب:
الرقم الجامعي:
المدة: ساعتين / العلامة: 70 درجة

طلاب السنة الثالثة قسم الكيمياء - الفصل الدراسي الأول 2023-2024

السؤال الأول: أجب عن الأسئلة التالية (9+4+4+8=25درجة).

س1: أكمل الفراغات التالية:

A. .... هما المسؤولان عن تثبيت الجزيء.
B. يؤثر فرط الاقتران على طول الرابطة ويؤدي إلى ....
C. .... هو انتقال الالكترونات الرابطة σ نحو الذرة الأكثر كهرسلبية.
D. ينقص ثبات شوارد الكربونيوم بفعل التأثير التحريضي .... لأن ذلك يزيد من مقدار .... المتموضعة على ذرة الكربون وهذا .... من فعاليتها.
E. تمتاز .... بفعالية عالية لوجود زوج الكتروني حر فها شغوف للارتباط بالمراكز ....

س2: اذكر أربعة من سمات التأثير التحريضي.

س3: بين لماذا تبدي مجموعة الألكيل تأثير تحريضي دافع للالكترونات.

س4: عرف فرط الاقتران وبين آلية عمله موضحاً ذلك بالرسم.

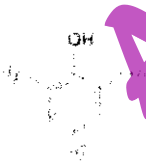
السؤال الثاني: أجب عن الأسئلة التالية (15+5=20درجة).

س1: تعطى معادلة هامت بالشكل التالي.

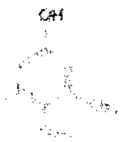
$$log\frac{K_i}{K_i^{\circ}} = \rho.\sigma$$

1) ماهي مدلولات الرموز K_i ، K_i° ، ρ ، σ.
2) ماهو المعنى الفيزيائي لـ σ ، ووضح ماذا تعني قيمة σ موجبة ، وماذا تعني قيمة σ سالبة.
3) ماهو المعنى الفيزيائي لـ ρ .
4) ناقش الجداء ($\rho.\sigma$ موجب) ، و ($\rho.\sigma$ سالبة)

س2: ادرس تأثير الإعاقة الفراغية للرنين للمركبين .



A

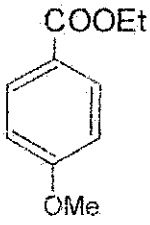


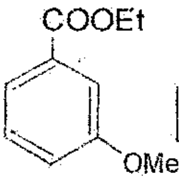
B

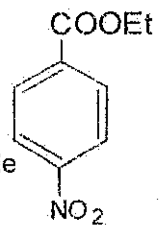
السؤال الثالث: أجب عن الأسئلة التالية (15+10=25درجة).

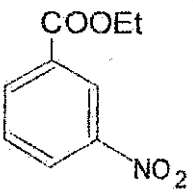
س1: ادرس نظرية التوجيه والتفاعلية في مركب النترو بنزن في المواقع أورثو وميتا وبارا بالتفصيل. وبين الصور الأكثر استقراراً مع التفسير.

س2: مسألة:
اذا علمت أن الحلمهة في وسط قلوي للاستر المستبدل بزمر النترو في الموقع ميتا أسرع بـ **63.5** من حلمهة المركب غير المستبدل.
المطلوب : احسب سرعة حلمهة الاسترات التالية:









علماً أن:

$\sigma_p(OMe) = -0.27$	$\sigma_p(NO_2) = +0.78$
$\sigma_M(OMe) = +0.12$	$\sigma_M(NO_2) = +0.71$

-انتهت الأسئلة-

بالتوفيق والنجاح

طرطوس 06 /02/2024

د. أحمد محمد جمعة سليمان

سلم تصحيح الكيمياء العضوية الفيزيائية

السنة الثالثة

2023 - 2024
دورة فصل أول

السؤال الأول أجب عن الأسئلة التالية (9 + 4 + 4 + 8 = 25 درجة)

س١: أكمل الفراغات التالية:

A - فرط الاقترانات، والرنين.

لكل فراغ درجة واحدة

B - تقصير الروابط σ،

C - التأثير التحريضي،

D - السحب للالكترونات، الإيجابي، يزيد.

E - الكربوكاتيون، الفقيرة الكترونياً

س٢: اذكر أربعة سمات للتأثير التحريضي:

١- ينشأ بسبب اختلاف الكهرسلبية بين ذرتين المشكلتين للرابطة σ

٢- ينتقل التأثير التحريضي من خلال روابط σ، ولا يتضمن روابط π

٣- له تأثير دائم، حيث يخلف تأثيرات ثنائي قطب دائم في الجزيء

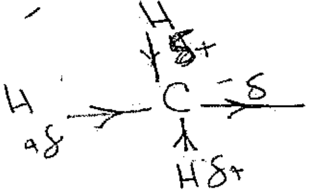
٤- يتناقص حجم التأثير مع الابتعاد عن المجموعات المسببة له.

٥- بشكل عام يكون التأثير الاستقرائي ضعيفاً نسبياً إذا طغت عليه تأثيرات الكترونية أخرى. مثل الرنين والاقتران المفرط،

٦- يؤثر على الخواص الكيميائية والفيزيائية للمركب

س٣: بيّن لماذا تبدي مجموعة الميثيل تأثير تحريضي دافع للالكترونات.

لأن الروابط C–H تعتبر عملياً غير قطبية، إلا أن هنالك شحنة جزئية موجبة على ذرة الهيدروجين وشحنة جزئية سالبة على ذرة الكربون، فكل ذرة هيدروجين تعمل كمجموعة ساحبة للالكترونات هذا التأثير التراكمي يحول مجموعة الميثيل إلى مجموعة دافعة للالكترونات



س: عرف فرط الاقتران وبين الذي عمله موضحاً ذلك بالرسم.

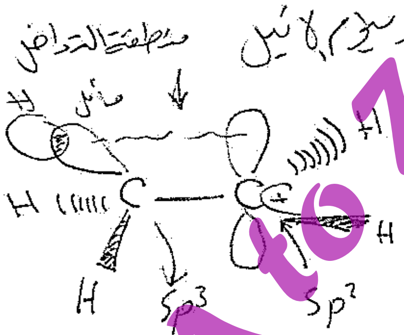
~~[illegible]~~ الاقتران: هو تداخل المدارات مع بعضها البعض لانشاء الاقترانات π مع π يدلح اقتران التداخل

أما فرط الاقتران: هو تداخل المدارات π مع مدارات σ المجاورة لتشكيل مدارات ممتدة، ويمكن أن تتداخل مدارات π مع P غير المهجن أيضاً لتشكيل فرط الاقتران

آلية العمل: يكون الكربوكاتيون بحكم التعريف به مدار P الفارغ عندما يمتلك الكربوكاتيون مجموعات مجاورة تحتية لروابط σ لتلك المجموعات المجاورة لها أن تتبرع بالكثافة الالكترونية الى الكربوكاتيون لأن الالكترونات تنجذب الى المساحات التي فيها نقص في الالكترونات.

يمكن أن تكون الرابطة المجاورة في C—H أو C—C بمجموعة كربونيوم الايثيل

الكثافة الالكترونية سوف تنزاح من مدار كربون الرابطة σ لـ C—H الى المدار الفارغ P خلال التداخل (الاقتران).



سيصل المدار الفارغ P: بشكل أساسي ~~[illegible]~~ كامتداد لاحتواء الالكترونات الرابطة C—H، وهذا يسمح بتوزيع الكثافة الالكترونية عبر كل من ذرة الكربون والهيدروجين، مما يؤدي الى استقرار الكربوكاتيون، لأن الشحنة الموزعة بشكل أكبر عندما ~~[illegible]~~ تتبرع رابطة σ بالكثافة، يتم اعادة تهجين جزئياً من sp^3 الى sp^2.

السؤال الثاني أجب عن الاسئلة التالية (15+5 = 20 درجة)

س: لتكن معادلة هامت

$$\log \frac{K_i}{K_i^\circ} = \rho\,\sigma$$

١) ما هو مدلولات الرموز K_i، K_i°، ρ، σ

K_i°: ثابت تفرد الحمض ~~الغير~~ مستبدل

K_i: ثابت تفرد الحمض المستبدل في الموقع ميتا أو بارا لنفس التفاعل.

σ: ثابت المجموعة المستبدلة، وهو يعبر عن مدى قدرة هذه المجموعة على سحب أو دفع الالكترونات وهو يعبر عن العوامل الالكترونية المعروفة التأثير التحريضي.

ρ: يعرف بأنه ثابت التفاعل وهذا الثابت يعتمد على نوع التفاعل والظروف التي أجري فيها، وتم الاتفاق على أن (ρ = 1) بالنسبة لثابت تفرد حمض البنزويك ومشتقاته في الماء عند درجة 25 °C

٢) ماهو المعنى ~~[illegible]~~ الفيزيائي لـ σ ووضح ماذا تعني حين σ موجبة، وماذا تعني σ سالبة

- المعنى الفيزيائي لـ σ: يعبر عن تأثير المستبدل ~~[illegible]~~ على سرعة التفاعل وهو التأثير التحريضي

* σ موجبة: هذا يشير الى تناقص الكثافة الالكترونية في مركز التفاعل (أي أن الزمرة ساحبة للالكترونات)

* σ سالبة: هذا يعني أن الزمرة المانحة للالكترونات (مما يعني ازدياد الكثافة الالكترونية في مركز التفاعل).

3) ما هو المعنى الفيزيائي لـ ρ

- تتغير قيمة ρ حسب نوع التفاعل أو طبيعة الوسط أو درجة الحرارة.
- تعبر قيمة ρ عن حساسية التفاعل للأثر الإلكتروني للمستبدلات بالنسبة لمركز التفاعل والمستبدل وكلما ازدادت القيمة المطلقة كلما كان التفاعل أكثر حساسية للتأثيرات الإلكترونية.

4) مناقشة الجداء

$\sigma\rho$ موجب > 0

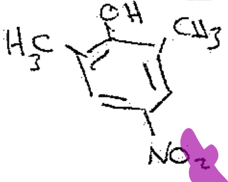
σ و ρ نفس الإشارة.

$k > k_0$ أي وجود المستبدل يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل المدروس

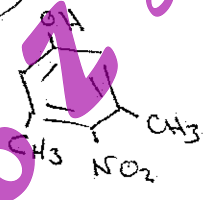
- $\sigma.\rho$ سالب من إشارتين مختلفتين $\sigma.\rho < 0$

وبالتالي $k < k_0$ أي أن وجود المستبدل يؤدي إلى تناقص سرعة التفاعل المدروس

س: ادرس تأثير الإعاقة الفراغية للرنين للمركبين. (2 درجات)



(A)

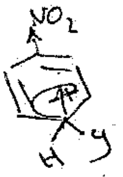


(B)

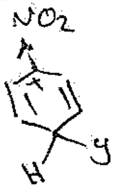
ج: نلاحظ أن المركب A أكثر حموضة من المركب B وعليه تفسير ذلك اعتماداً على كون مجموعة النترو في المركب (B) مزاحمة فراغياً بواسطة مجموعة الميثيل مما يجعلها تخرج عن المستوي وبالتالي فإن مشاركتها في السحب الإلكتروني تكون قليلة خلافاً للمركب A، والذي تكون فيه مجموعة النترو في مستوي الحلقة مما يجعلها تشارك في عملية السحب الإلكتروني بشكل فعال. وبالتالي تزداد الحموضة كذلك اعتماداً على نفس المبدأ (تأثير المزاحمة الفراغية على الاستواء).

السؤال الثالث: أجب عن الأسئلة التالية $(15+10)=25$

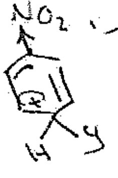
س: ادرس نظرية التوجيه والتفاعلية لمركب النترو بنزين في المواقع أورثو وميتا وبارا بالتفصيل، وبيّن الصور الأكثر استقراراً المفسرة.



(1)



(2)



(3)

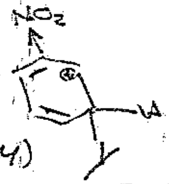
غير مستقرة بصورة خاصة شحنة موجبة على الكربون الحامل للمبدل

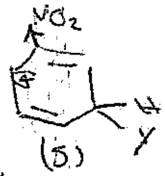
1- الهجوم على موقع بارا:

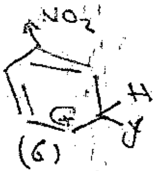
على الرغم من أن $-NO_2$ ساحب للإلكترونات من جميع المواقع، ويكون سحبها أكبر من ذرة الكربون الأقرب إليها فإن لذرة الكربون هذه الموجبة سلفاً ميل قليل لتوطين الشحنات (تثبيت الشحنة) الموجبة للكربوكاتيون (2) غير مستقرة وتساعد قليلاً في استقرار الأيون الناتج من الهجوم على موضع بارا لكون الأيون المتشكل عند الهجوم على البارا، في الواقع هجيناً للبنيتين (1) و(3) فقط وتنحصر الشحنة الموجبة بصورة رئيسية عند ذرتي الكربون فقط ولكون هذا الأيون أقل استقراراً من الأيون الناتج من الهجوم على موقع ميتا.

ع

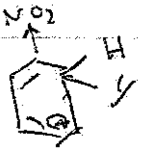
- الذي يكون بعد هجومنا لا بد من أن يكون التوجيه ميتا ويؤدي إلى على ثلاث كاربوكاتيونات ولذلك تحدث الاستبدال في البارا بصورة أبطأ من الاستبدال في الميتا

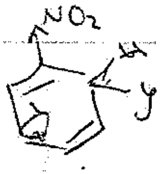

(4)

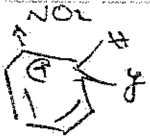

(5)


(6)

- يمكن أن نرى بالطريقة نفسها أن الهجوم على المواقع أورثو (البنى 7 - 9) يعطي كربوكاتيونات أقل استقراراً من الكربوكاتيون الناتج من الهجوم على الموقع ميتا بسبب عدم الاستقرار


(7)


(8)


(9)

(غير مستقرة بصورة خاصة شحنة موجودة على الكربون الحامل للمبادلات).

وهكذا يلاحظ أن الاستبدال في الأورثو والبارا يتم بسرعة أبطأ من الاستبدال في الميتا لأن السحب الإلكتروني لزمرة الـ NO_2 - أكثر فعالية في حالة الهجوم على مواقع الأورثو والبارا منه في حالة الهجوم على ميتا.

- لذلك نرى أن التوجيه الأورثو والبارا بفعل الزمر المنشطة والتوجيه الميتا بفعل الزمر المخملة بسبب ثبات الكربوكاتيون المتوسط.

- حيث تكون شحنة الكربوكاتيونية أقوى ما يمكن في مواقع الأورثو والبارا بالنسبة لنقطة الهجوم ولذلك فإن الزمر المرتبطة في هذه المواقع تمارس التأثير الأقوى سواء كانت منشطات أم مخملات.

س$_2$: المسألة (١٥): $\sigma_{P(OMe)} = -0.27$ $\sigma_P(NO_2) = +0.78$

$\sigma_M(OMe) = +0.12$ $\sigma_M(NO_2) = +0.71$

اكمل الحل لدينا $\frac{k}{k_0} = 63.5$

١- من أجل مشتق ميتا (NO_2):

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho\sigma$$

$$\log 63.5 = \rho . 0.71 \Rightarrow$$

$$\rho = \frac{\log 63.5}{0.71} = \boxed{2.539} \simeq \boxed{2.54}$$

٢- من أجل مشتق بارا (NO_2):

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho.\sigma$$

$$\log \frac{k}{k_0} = 2.54 \times 0.781$$

$$\log \frac{k}{k_0} = 1.9837$$

C

$$\frac{k}{k_0} = 10^{1.9837} \Rightarrow \boxed{\frac{k}{k_0} = 96.316}$$

٣) من أجل المشتق MeO ميتا

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \cdot \sigma$$

$$\log \frac{k}{k_0} = 2.54 \times 0.12$$

$$\log \frac{k}{k_0} = 0.3048 \Rightarrow \frac{k}{k_0} = 10^{0.3048} \Rightarrow \frac{k}{k_0} = \boxed{2.017}$$

٤- من أجل مشتق بارا MeO

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \cdot \sigma$$

$$\log \frac{k}{k_0} = 2.54 \times -0.27 = \boxed{-0.6858}$$

$$\frac{k}{k_0} = 10^{-0.6858} \Rightarrow \frac{k}{k_0} = \boxed{0.206}$$

تفسير النتائج بين $\frac{k}{k_0}$

$m(MeO) = 2.017$ $\quad m(MeO_2) = 63.5$

$p(MeO) = 0.206$ $\quad p(NO_2) = 96.316$

ع ١

والسلام

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة طرطوس/ كلية العلوم– قسم الكيمياء

طلاب السنة الثالثة كيمياء – دورة الخريجين
2023

الرقم الجامعي
المدة :ساعتين

السؤال الأول: أجب عن السؤال التالي(16درجة).

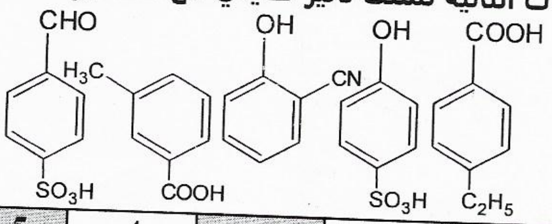
(12 درجة)

س1:استنتج معادلة هامت، وبين شروط تطبيقها، وما هو المعنى الفيزيائي لكل من الثابتين (σ, ρ) ، وناقش قيمة الجداء $(\sigma \times \rho)$ للمستبدل في زيادة أو نقصان سرعة التفاعل.

السؤال الثاني أجب عن السؤالين التاليين (20 درجة).

(10درجات)

س1:وضح وبين أياً من المركبات التالية تمتلك تأثير طنيني مع التفسير.

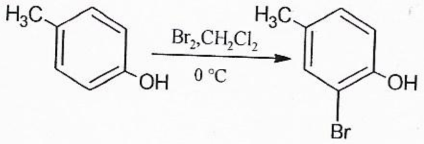

CHO
SO_3H
H_3C
COOH
OH
CN
OH
SO_3H
COOH
C_2H_5

1	2	3	4	5

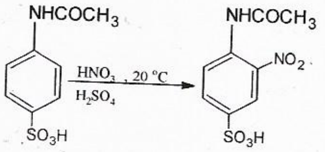
(10درجات)

س2: أعط تفسيراً علمياً واضحاً وصريحاً لوجود ناتج وحيد لتلك التفاعلات ، ومجاورة البروم لمجموعة الهيدروكسيل، وابتعاد مجموعة النيترو عن زمرة السلفو ؟

1-


H_3C
OH
Br_2,CH_2Cl_2
0 °C
H_3C
OH
Br

2-

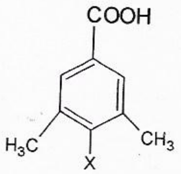

$NHCOCH_3$
SO_3H
HNO_3 , 20 °C
H_2SO_4
$NHCOCH_3$
NO_2
SO_3H

السؤال الثالث أجب عن السؤالين التاليين(34درجة)

(18درجة)

س1: حل المسألة التالية:

تساوي قيمة ρ لتشرد حمض البنزوئيك في وسط من الايتانول والماء (1:1)، $\rho = 1.6$ ، بينما تساوي قيمة $pKa = 5.71$، ويبين الجدول التالي قيم pKa لبعض مشتقات حمض البنزوئيك ثلاثية الاستبدال .


COOH
H_3C
CH_3
X

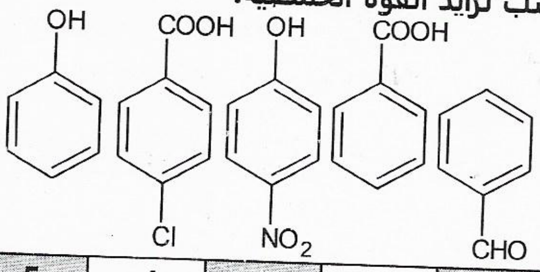
المستبدل	pKa	σ_P
CN	4.90	0.66
Cl	5.59	0.23
NO_2	4.91	0.78

يبين مدى تطابق قيم σ الحسابية والتجريبية علماً أن $\sigma_{CH_3} = -0.07$.

نظم نتائجك ضمن جدول خاص وعلل هذه النتائج.

(16درجة)

س2: رتب المركبات التالية حسب تزايد القوة الحمضية.


OH
COOH
Cl
OH
NO_2
COOH
CHO

1	2	3	4	5

-انتهت الاسئلة

كل التمنيات بالتوفيق والنجاح.

د. أحمد محمد جمعة سليمان

طرطوس 2023 /09/

الجمهورية العربية السورية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة طرطوس / كلية العلوم– قسم الكيمياء

الامتحان النظري
الكيمياء العضوية الفيزيائية
طلاب السنة الثالثة قسم الكيمياء –الفصل الدراسي الثاني 2022-2023

الطالب:
الرقم الجامعي:
المدة: ساعتين/ العلامة: 70 درجة

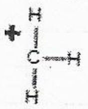
السؤال الأول: أجب عن مايلي التالي(20درجة).

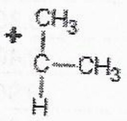
س1: عرف الاقتران وفرط الاقتران (Hyperconjection)، موضحاً آلية عمله في الكربوكاتيونات .

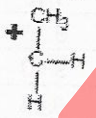
س2: عرف المحلات البروتونية وغير البروتونية مع ذكر أمثلة.

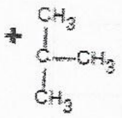
س3: رتب ثبات الكربوكاتيونات من الأكثر ثباتاً إلى الأقل. مع التفسير العلمي الصحيح.

$CH_2=CH-\overset{+}{C}H_2$

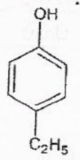


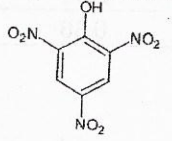


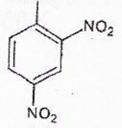


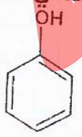


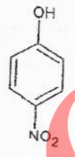
س4: رتب المركبات التالية حسب تناقص الحموضة. مع التفسير العلمي الصحيح











AtoZ

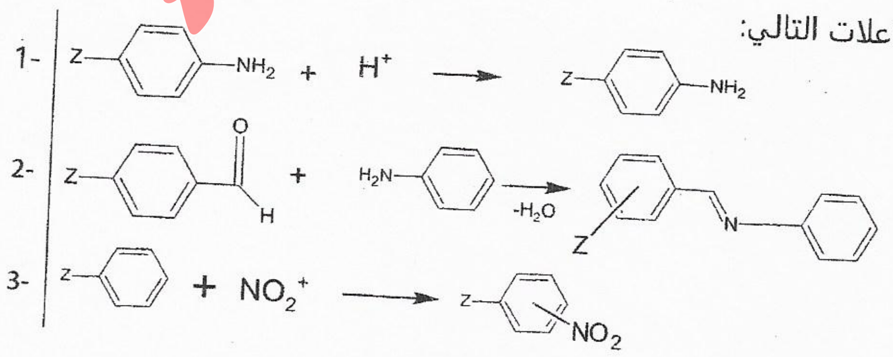
السؤال الثاني: أجب عن مايلي التالي(30درجة).

س1: بين فيما إذا كان المركب أورثونتروفينول، يمتلك تأثير طنيني متبادل بين المستبدلين الموجودين على الحلقة العطرية في حالة (نعم أم لا) فسر ذلك، واكتب الصيغ الطنينية إن وجدت.

س2: ناقش حال الاستبدال الالكتروفيلي لـ (NO_2^+) على النفتالين في الموقع ألفا.

س3 عرف تفاعل كانيزارو وأكتب آلية للحصول (الكحول البنزيلي ،حمض البزوئيك) مبيناً شروط هذا التفاعل.

س4: ناقش إشارة رو (ρ) لتسريع التفاعلات التالي:



السؤال الثالث: 20

س1: لديك التفاعل التالي:

$$Ar_1-CH=N-Ar_2 + H_2 \longrightarrow Ar_1-CH_2-NH-Ar_2$$

1-اكتب معادلة هامت للتفاعل السابق .
2-كيف تصبح معادلة هامت إذا كان (CH=N).
3-كيف تصبح معادلة هامت إذا كان (CH=N)، ($Ar_1=Ar_2$)
4-كيف تصبح معادلة هامت إذا كان ($Ar_1=Ar_2$)

س2: حل المسألة التالية:

يبين الجدول التالي قيم pk_i لبعض الفينولات المستبدلة في الموقع ميتا m أو بارا p

المستبدل	pk_i في الموقع ميتا	pk_i في الموقع بارا	σ_m	σ_P
OCH3	9.60	10.20	0.12	-0.27
F	9.28	9.45	0.34	0.06
CL	9.10	9.40	0.37	0.23
Br	9.13	9.36	0.39	0.23
I	9.10	9.40	0.35	0.18
OH	9.44	9.96	0.12	-0.37
NO2	8.36	7.20	0.71	0.87
CHO	8.00	7.66	0.35	0.42
CN	8.61	7.95	0.56	0.66

المطلوب:

1- احسب قيمة رو (ρ) المتوسطة لتشرد الفينول علماً أن $pk_a = 9.95$.

2- احسب قيمة سيغما (σ) في المواقع باراللمستبدلات التالية : NO_2، CN، CHO علماً أن قيمة pk_a لتلك المشتقات هي 720، 795، 766. على التوالي ، قارن هذه القيم مع قيم (سيغما، بارا)في الجدول ماذا تستنتج.

-انتهت الأسئلة-

طرطوس 24/07/2023

د. أحمد محمد جمعة سليمان

AtoZ

سلم تصحيح امتحان مادة الكيمياء العضوية الفيزيائية
فصل ثاني / 2022

AtoZ

السؤال الأول:

ج ١ : **التعريف الأول** : الاقتران : هو تداخل المدارات مع بعضها البعض ؛ ينتج الاقتران

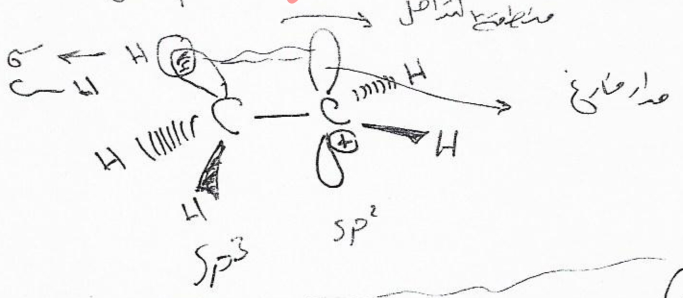
تداخل المدارات π مع π ينتج الاقتران (التداخل) ١

فرط الاقتران : هو تداخل مدارات π مع مدارات σ المجاورة لتشكيل مدارات ممتدة ، ويمكن أن تتداخل مدارات π مع مدار p غير المهجن أيضاً لتشكل فرط الاقتران . ١

π ← π تداخل اقتران
π ← σ } p ← σ فرط الاقتران
← غير المهجن

⑤ ٢/ بين العمل في الكربوكاتيونات:

يحتوي الكاربوكاتيون ، بحكم التعريف على مدار p الفارغ عندما يمتلك الكربوكاتيون مجموعات مجاورة ، يمكن لروابط سيغما لتلك المجموعات المجاورة لها أن تتبرع بالكثافة الإلكترونية لـ ~~الإلكترون~~ الكربوكاتيون ؛ لأن الإلكترونات تنجذب للمساحات التي فيها نقص في الإلكترونات ، ويمكن الروابط المجاورة هي C—H أو C—C كما في كربوكاتيون الإيثيل



الكثافة الإلكترونية سوف تتزاح من مدار كربون الروابط σ لـ C—H لـ المدار الفارغ p خلال التداخل (الاقتران)

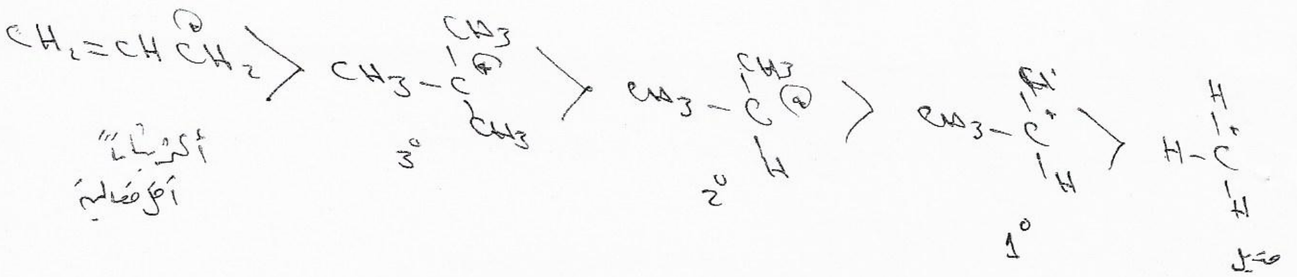
⑧ ج٣ : المحلات البروتونية وغير البروتونية مع ذكر امثلة :

المحلات البروتونية : هي محلات قابلة للتشرد وإعطاء بروتون . يرتبط البروتون بهذه المحلات بذرة شديدة الكهرسلبية مثل الأوكسجين ، الآزوت ، الكبريت .

مثال : الحموض الكربوكسيلية ، الأغوال

المحلات غير البروتونية : يتصل البروتون في هذه المحلات بذرة ضعيفة الكهرسلبية (الكربون غالبا) وهي غير قابلة للتشرد وإعطاء بروتون مثل الحموض الهيدروجينية المشبعة (الالكانات الاسترات ، الالدهيدات ، الكيتونات).

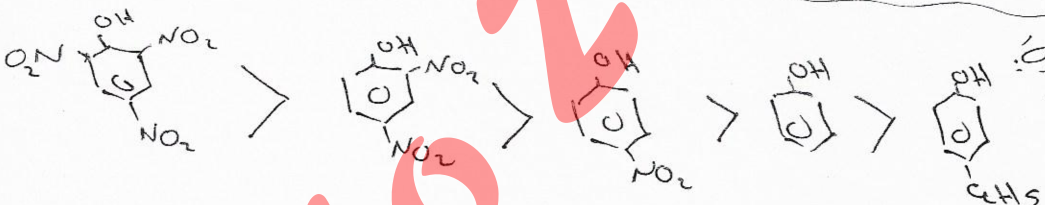
ج3



8

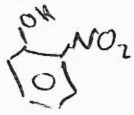
في الكاتيونات كلما كانت الشحنة موزعة أو غير مركزة تكون أكثر ثباتاً، وبما أن مجموعات الألكيل هي مجموعات دافعة للالكترونات، فإنها تعمل على إزاحة الكثافة الالكترونية نحو الشحنة الموجبة، وبالتالي تقلل من تركيزها، وتساهم بذلك في تثبيت الكاتيون الكربوني باكتسابها جزء من الشحنة الموجبة.

ج4: الترتيب حسب ازدياد الحمضية:



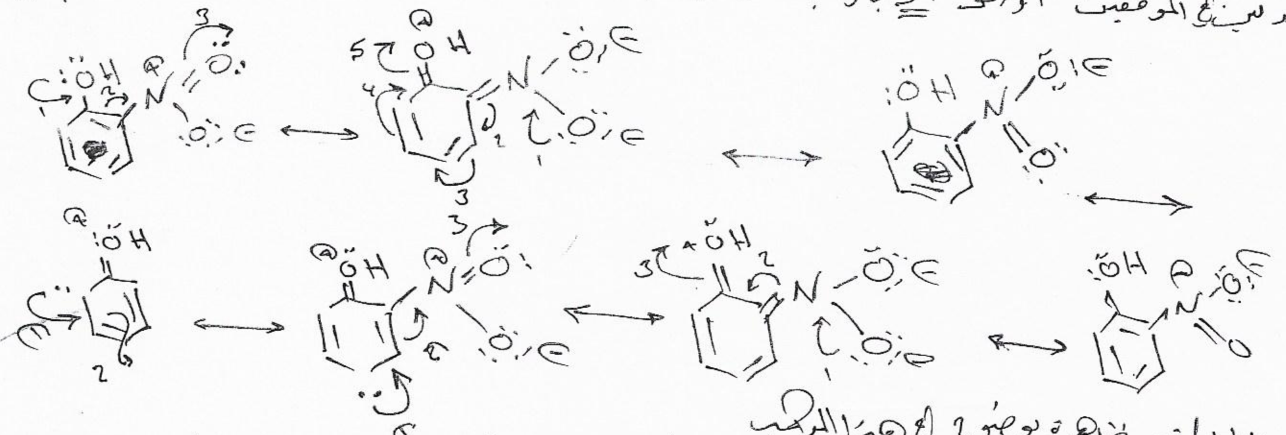
تزداد حمضية الفينولات بازدياد عدد الزمر (المجموعات الساحبة للالكترونات) فالفينولات المستبدلة بزمر ساحبة للالكترونات أو بعدد زمر أقوى من الفينولات غير المستبدلة، وبدورها الفينول غير المستبدل أكثر حمضية من الفينولات المستبدلة بزمر مانحة (دافعة) للالكترونات.

السؤال الثاني 30 درجة

المركب

هل يمثل تأثير طنيني أم لا ؟

السؤال الثاني: (12)

أ- المستبدلين من نوعين مختلفين (ساحب ومانح)، وهما في هذه الحالة هم أورثو بالنسبة لبعضهما البعض
ب- المستبدلين في الموقعين أورثو أو بارا بالنسبة لبعضهما البعض



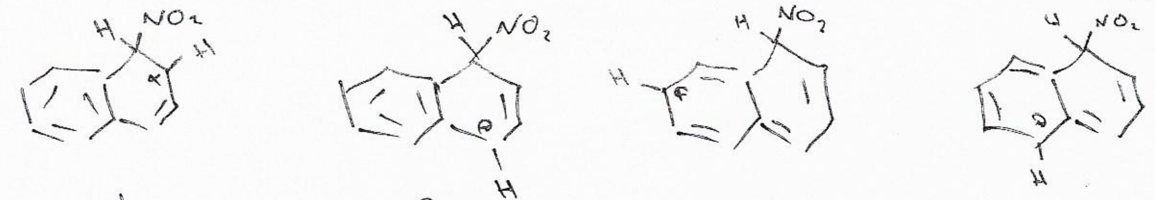
7

حالات الطنين ظاهرة يوضح في هذا المركب وإن زوج الالكترونات شاركت الطنين في الحلقة العطرية دون وجود القطع

2

AtoZ

(ج2) سبب ال النفثالين ع الموقع α : تعطي النفثالين عند تعرضه للهجوم اليون النترونيوم في الموقع α - كربوكاتيون متوسطاً يعد مجيئاً للذي (١) و (٢) الى تكون الشحنة الموجبة في موزعة على الحلقة الخاضعة للهجوم ولعدم التوزيع (3) الى تكون الشحنة الموجبة في موزعة في الحلقة الأخرى.


H
NO₂
H
NO₂
H
H
NO₂
H
H
NO₂
H

-1- أكثر استقرار تحتفظ الحلقة بسداسية عطرية.

-2- أكثر استقرار تحتفظ الحلقة بسداسية عطرية

-3- أقل استقرار سداسية عطرية مفككة.

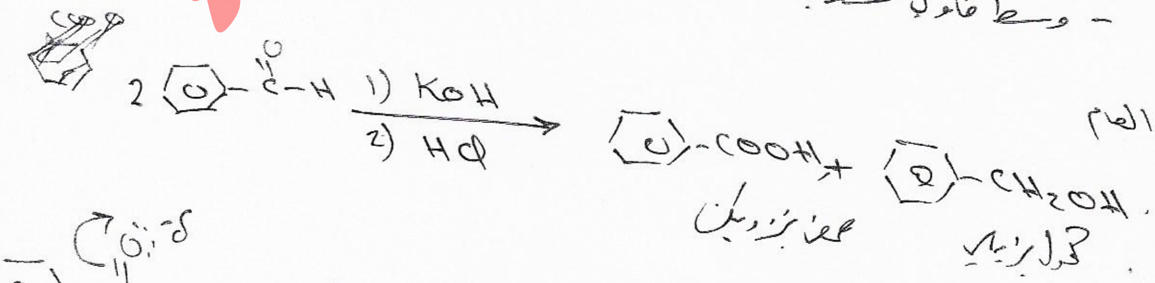
7

(ج3) آلية تفاعل كانيزارو تعريفه وآلياته.

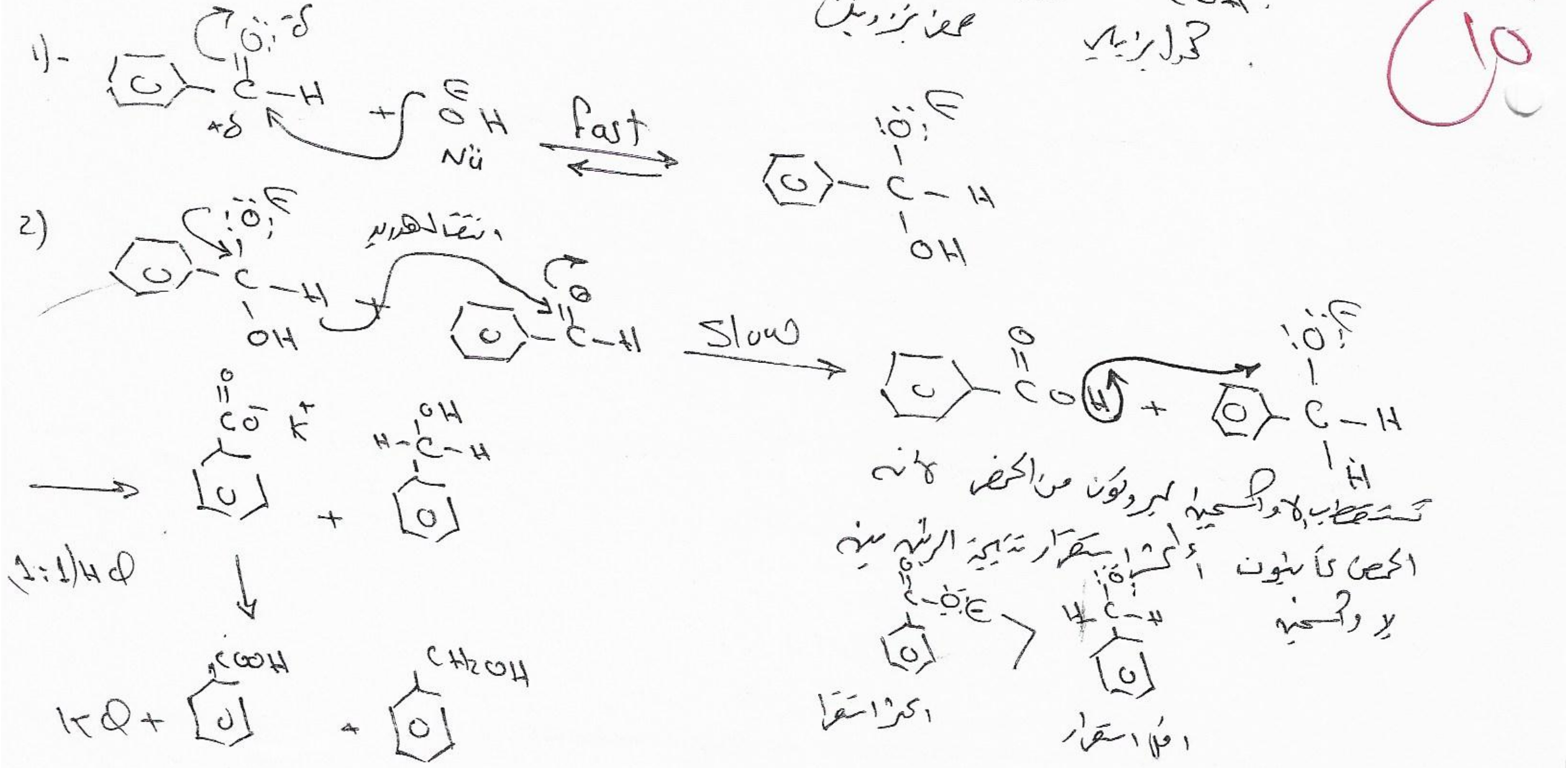
- تفاعل كانيزارو: هو تفاعل اكسدة - ارجاع خاص بالالدهيدات، ويتم بوسط قلوي
يمكن هذا التفاعل أن يتم ذاتياً لألدهيد واحد أو مختلط لألدهيدين مختلفين
وينتج هذا التفاعل حمض كربوكسيلي وكحول.

شروط التفاعل: - الدهيد غير حاوي على هيدروجين α الحامضي
- وسط قلوي شديد

١- التفاعل العام


2
1) KOH
2) HCl
COOH
CH₂OH
حمض بنزويك
كحول بنزيلي

10


1)-
δ+
Nü
fast
OH
2)
انتقال الهدريد
Slow
K⁺
(1:1) HCl
KCl +
COOH
CH₂OH
أكثر استقرار
أقل استقرار

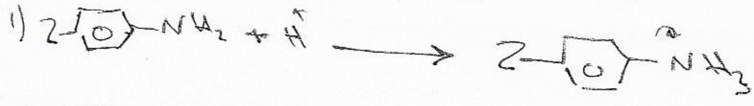
تستقطب الألكوكسيد البروتون من الحمض لأنه الحمض كأنيون أكثر استقراراً بقابلية الرنين بين لا ولسيه

3

A to Z

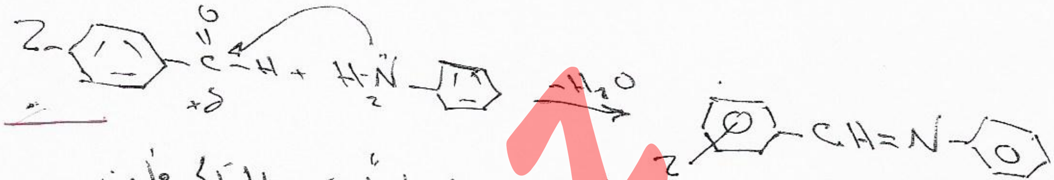
ج٢ ماهي إشارة (ρ) لتسريع التفاعلات التالية

1)



* تزداد سهولة البرتنة (تفاعل أسرع)، بازدياد أساسية الانيلين
* تؤدي الزمر المانحة للالكترونات إلى زيادة أساسية الانيلين (أي σ سالبة)، وبالتالي فإن إشارة ρ سالبة (σ، ρ دوماً من إشارة واحدة لتسريع أي تفاعل).

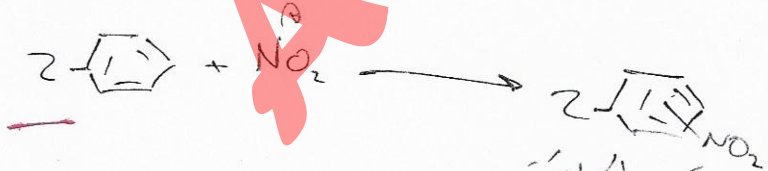
6



* يهاجم الزوج الالكتروني على ذرة الآزوت، ذرة الكربون المشحونة إيجابياً، وبالتالي فإن ازدياد الشحنة الموجب على هذه الذرة يسرع هذا التفاعل.

- تؤدي الزمرة الساحبة للالكترونات إلى ازدياد الشحنة الموجبة (σ موجبة) وبالتالي يجب أن تكون إشارة ρ موجبة (نفس إشارة σ) المستبدل في هذه المعادلة بنزالدهيد.

AtoZ



لزيادة سرعة التفاعل يجب أن

تزداد سرعة التفاعل ~~في~~ الاستبدال الالكتروفيلي في الحلقة العطرية بازدياد الكثافة الالكترونية في شكل الحلقة.
أي (Z) يجب أن تكون مجموعة مانحة (دافعة)

السؤال الثالث: لدي التفاعل التالي (معادلة هامت)

$$Ar_1-CH=N-Ar_2 + H_2 \longrightarrow Ar_1-CH_2-NHAr_2$$

8

١- كتابة معادلة التفاعل هامت

$$\boxed{\log \frac{k}{k_0} = \rho_1 \sigma_1 + \rho_2 \sigma_2}$$

٢- كيف تصبح معادلة إذا كانت $CH=N$:
عندها تصبح (مستبدلات مختلفة ومتناظرتان)

~~$\log \frac{k}{k_0} = \rho_1\sigma_1 + \rho_2\sigma_2$~~

$$Ar_1-CH=CH-Ar_2 + H_2 \longrightarrow Ar_1-CH_2-CH_2Ar_2$$

$\rho_1 = \rho_2 = \rho$

Ar_1 تختلف عن Ar_2

$$\boxed{\log \frac{k}{k_0} = \rho(\sigma_1 + \sigma_2)}$$

$$Ar-CH=CHAr + H_2 \longrightarrow Ar-CH_2-CH_2Ar$$

$$\boxed{\log \frac{k}{k_0} = 2\rho \cdot \sigma}$$

٣- $\sigma_1 = \sigma_2$ نفس المستبدلات
$\rho_1 = \rho_2$ متناظر

$$Ar-CH=N-Ar + H_2 \longrightarrow Ar-CH_2-NH-Ar$$

$$\boxed{\log \frac{k}{k_0} = \sigma(\rho_1 + \rho_2)}$$

٤- $\sigma_1 = \sigma_2$ فقط مستبدلات نفس
الحلقتان غير متناظرتان

ج: حل المسائل:

$$\log\frac{k_i}{k_o} = \rho.\sigma \Rightarrow -pK_i + pK_b = \rho.\sigma$$

$$pK_o - pK_i = \rho.\sigma$$

المستبدل	$pK_o - pK_i$	$\rho = \frac{pK_o - pK_i}{\sigma}$
OCH_3	9.95 - 9.60	2.91
F	9.95 - 9.28	1.97
Cl	9.95 - 9.10	2.29
Br	9.95 - 9.13	2.10
I	9.95 - 9.10	2.42
OH	9.95 - 9.44	4.25
NO_2	9.95 - 8.36	2.23
CHO	9.95 - 8,0	5.57
CN	9.95 - 8.61	2.39

$$\bar{\rho} = \frac{2.91 + 1.97 + 2.29 + 2.10 + 2.42 + 2.23 + 2.39}{7} = \frac{16,31}{7} = \boxed{2,33}$$

$$\sigma^{+}_{NO_2} = \frac{pK_o - pK_i}{\bar{\rho}} = \frac{9.95 - 7.20}{2,33} = \boxed{1,18}$$

$$\sigma_{CN} = \frac{pK_o - pK_i}{\rho} = \frac{9.95 - 7.95}{2.33} = \boxed{0.85}$$

$$\sigma^{+}_{CHO} = \frac{pK_o - pK_i}{\bar{\rho}} = \frac{9.95 - 7.66}{2,33} = \boxed{0.98}$$

١٢

نلاحظ أن قيم σ^{+} أكبر التي الموجودة في الجدول لأن هذه القيم تشتمل على التأثير الحثي و الطنيني بينما لا تشتمل قيم σ الموجودة في الجدول إلا على التأثير الحثي.

المستبدل	$\sigma^{+}(C+I)$	σ_{PI}
NO_2	1,18	0.87
CN	0.85	0.66
CHO	0.98	0.42

5

A to Z

الجمهورية العربية السورية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة طرطوس
كلية العلوم– قسم الكيمياء

الامتحان النظري
كيمياء عضوية فيزيائية
طلاب السنة الثالثة كيمياء -الفصل الدراسي الأول
2022-2021
تمهل في إجابتك ولا تتسرع، نحن معك فثق بنفسك

الطالب:
الرقم الجامعي:
المدة: ساعتين
العلامة: 70 درجة

ملاحظة: تتمنى الاهتمام بترتيب ورقة اجابتك بشكل جيد.

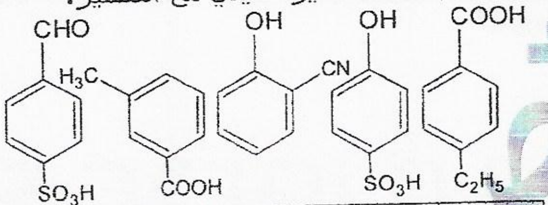
مركز تصوير كلية العلوم

السؤال الأول: أجب عن السؤال التالي(**16**درجة).

س**1**:استنتج معادلة هامت، وبين شروط تطبيقها، وما هو المعنى الفيزيائي لكل من الثابتين (σ,ρ)، وناقش قيمة الجداء $(\sigma \times \rho)$ للمستبدل في زيادة أو نقصان سرعة التفاعل. (**12** درجة)

السؤال الثاني أجب عن السؤالين التاليين (**20** درجة).

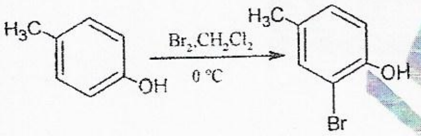
س**1**:وضح وبين أياً من المركبات التالية تمتلك تأثير طنيني مع التفسير. (**10**درجات)



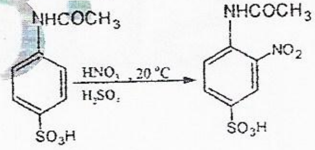
1	2	3	4	5

س**2**: أعط تفسيراً علمياً واضحاً وصريحاً لوجود ناتج وحيد لتلك التفاعلات ، ومجاورة البروم لمجموعة الهيدروكسيل، وابتعاد مجموعة النيترو عن زمرة السلفو ؟ (**10**درجات)

1 -



2-

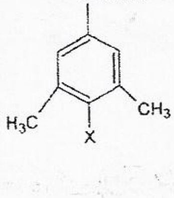


كن مطمئناً ولاتقلق فلديك المزيد من الوقت.
Be Quiet and Don't Worry You Have More Time.

السؤال الثالث أجب عن السؤالين التاليين(**34**درجة)

س**1**:حل المسألة التالية: (**18**درجة)

تساوي قيمة ρ لتشرد حمض البنزوئيك في وسط من الايتانول والماء **(1:1)**، $\rho = 1.6$ ، بينما تساوي قيمة $pKa = 5.71$ ، ويبين الجدول التالي قيم pKa لبعض مشتقات حمض البنزوئيك ثلاثية الاستبدال .



المستبدل	pKa	σ_p
CN	4.90	0.66
Cl	5.59	0.23
NO_2	4.91	0.78

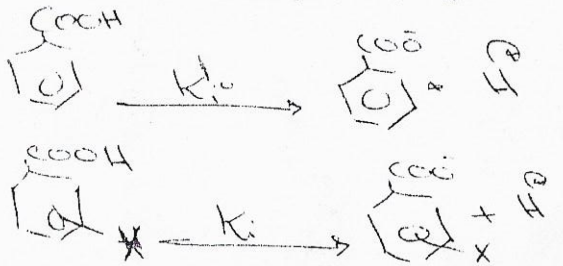
يبين مدى تطابق قيم σ الحسابية والتجريبية علماً أن $\sigma_{CH_3} = -0.07$

نظم نتائجك ضمن جدول خاص وعلل هذه النتائج.

يُتبع بالخلف

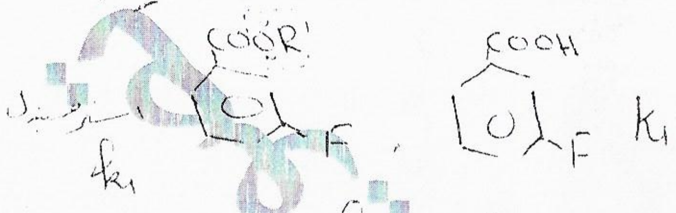
[illegible]

سرعات البنزين المستبدلة في الموضعين ميتا وبارا



$\log \frac{k_i}{k_i^0} = \rho\sigma$

ووجد هناك تناسب بين سرعة حلمهة الاسترات k_1 مع ثوابت تفكك الحموض الموافقة k_i حسب العلاقة:



$k_1 \sim k_i^{\rho} \Rightarrow k_1 = C k_i^{\rho}$

$\log k_1 = \log C + \rho \log k_i$

ونضيف ونطرح للطرف الثاني $\rho \log k_i^0$

$\log k_1 = \log C + \rho \log k_i + \rho \log k_i - \rho \log k_i^0$

$\log k_1 = \rho(\log k_i - \log k_i^0) + \log C + \rho \log k_i^0$

k_i^0 : ثابت تفكك حمض البنزويك غير المستبدل.

k_i : ثابت تفكك حمض البنزويك المستبدل.

k_1 : ثابت سرعة حلمهة الاستر المستبدل.

k_1^0 : ثابت سرعة حلمهة الاستر غير المستبدل.

نفرض أن الثابت $A = \log C$

دورة أولى
2012

مركز تصوير العلوم

وعندئذ $k_1 = k_1^\circ$ فإن $k_i = k_i^\circ$

أي هناك ثابت تردد حمض البنزويك الغير مستبدل مع الإسترات غير المستبدلة نضع العلاقة

$$\log k_i = \rho(\log K_i - \log K_i^\circ) + \log k_i^\circ$$

$$\log k_i - \log k_i^\circ = \rho(\log K_i - \log K_i^\circ)$$

$$\log \frac{k_i}{k_i^\circ} = \rho \log \frac{K_i}{K_i^\circ}$$

$$\boxed{\log \frac{k_i}{k_i^\circ} = \rho\sigma}$$

ثابت تأين الحمض المستبدل

$$\log \frac{K_1}{K_1^\circ}$$

رمز له

لأي مستبدل يعطي

من طريق حساب ثابت تردد حمض البنزويك نضع العلاقة السابقة $(\rho = 1)$

$$\log \frac{K_i}{K_i^\circ} = \rho \log \frac{K_i}{K_i^\circ}$$

$$\sigma = \log \frac{K_i}{K_i^\circ}$$

تعبر σ عن التأثير المستبدل على سرعة التفاعل.

- تختلف التأثير التحريضي من مستبدل لآخر كما أنه يختلف باختلاف المسافة بينه وبين مركز التفاعل.

- متغير يتغير ρ بتغير نوع التفاعل أو طبيعة الوسط أو درجة الحرارة

- تعبر قيمة ρ عن حساسية التفاعل للأفعال الإلكترونية المتبادلة بين مركز التفاعل والمستبدل وكلما ازدادت القيمة المطلقة كلما كان التفاعل أكثر حساسية للتأثيرات الإلكترونية

مناقشة الجداء:

① الجداء σρ موجب > 0 أي أن σ و ρ من نفس الإشارة وبالتالي $k > k_0$ أي وجود المستبدل يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل المدروس

② الجداء σρ سالب < 0 أي أن σ و ρ من إشارتين مختلفتين وبالتالي $k > k_0$ أي أن وجود المستبدل يؤدي إلى تناقص سرعة التفاعل المدروس.

لتسريع التفاعل يجب أن تكون σ من إشارة ρ الجداء موجب

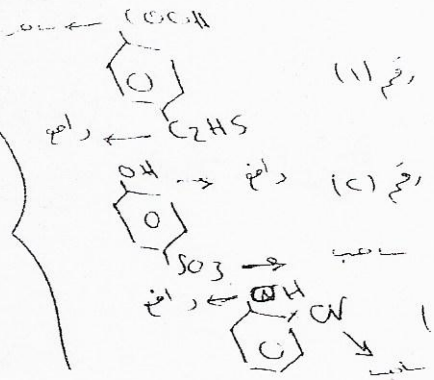
$(k > k_0)$

د. [illegible]
2022

مركز تصوير كلية العلوم

أجب عن السؤال الثالث:

ثانياً)


COOH
ساحب
C2H5
دافع
OH
دافع
SO3
ساحب
OH
دافع
CN
ساحب

رقم (1)

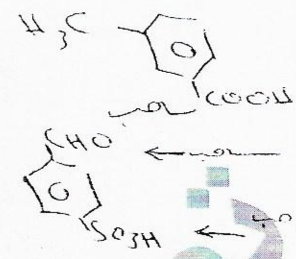
رقم (2)

رقم (3)

الترتيب: 1- المستبدلين يوجهون لمواضع مختلفة (ساحب، دافع)

المركب الثاني: 2- المستبدلين يوجهون لمواضع مختلفة بالنسبة لبعضهما البعض (أورثو، بارا، 1).

فقط (2،4) لا يحقق القاعدة وذلك:


CH3
دافع
COOH
ساحب
CHO
ساحب
SO3H
ساحب

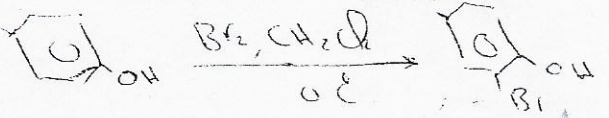
رقم (4)

هنا بالنسبة لبعضهما اختلاف التوجيه

اختلاف الترتيب الأول

لا تحقق القاعدة

المطلوب تفسير علمياً: وأجب ووضح


Br2, CH2Cl2
0 °C
CH3
OH
Br

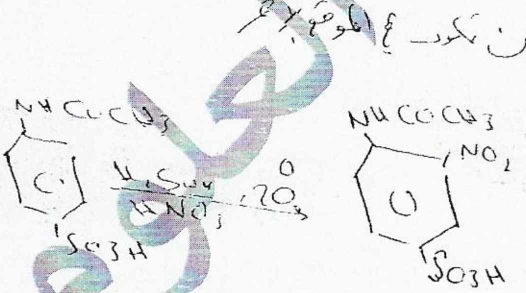
1) وذلك يعود السبب لتفوق الزمرة القوية التوجيه في تأثيرها الموجه على الزمرة المحلية أو الزمرة الضعيفة التنشيط ويكون الترتيب التالي للزمر وفقاً لتزايد قوة التوجيه عندما تكون هناك حلقة ثنائية الاستبدال فتتوزع على القاعدة أيضاً

الموقع للميتا

والموقع الأورثو المعوض بارا المشغول لوجود الأورثو

إذاً تفوق الـ OH في التوجيه عن مجموعة CH3 وعوض بارا في الموقع الآخر لذلك تكون

من OH و CH3 هناك مزاحمة فراغية لا مكانه


NHCOCH3
HNO3
H2SO4
NHCOCH3
NO2
SO3H
SO3H

2) أيضاً بالنسبة للمثال الثاني نلاحظ أن مجموعة الأسيتاميد $HN\overset{O}{C}CH_3$ - أقوى من السلفون فتكون في السيطرة بالتوجيه فتوجه

الزمرة NO_2 للموقع أورثو وبارا مشغول

بتوجيه أورثو حصراً بالنسبة للأسيتاميد وميتا بالنسبة للسلفون ومكانه الفعل

لأن تأثير أحدهما يقوي التأثير الموجه للآخر، كون مجموعة السلفون توجه

للميتا، أي المجموعتين تدعما لبعضهما البعض في التوجيه

دورة أولى
2022

الحل: يمكن حساب قيمة σ الكلي بتطبيق العلاقة (نظرياً) $\sigma = 2\sigma'_{CH_3} + \sigma'_{p(x)}$

بينما σ الكلي تجريبياً [illegible] من المعادلة ومقدرة بالاستبدال

$$pK_{a_0} - pK_a = \rho\,\sigma$$

حسابياً

$X = CN$

$$\sigma = 2\sigma_{Me} + \sigma_{CN}$$

$$\sigma = 2 \times (-0.07) + 0.66 = \boxed{0.52}$$

تجريبياً

$$pK_{a_0} - pK_a = \rho\,\sigma$$

$$5.71 - 4.90 = 1.6\sigma \Rightarrow$$

$$\sigma = \frac{5.71 - 4.90}{1.6} = \frac{0.81}{1.6}$$

وهي 0.21 [illegible]

$$\boxed{\sigma = 0.506}$$

$X = NO_2$

$$\sigma = 2\sigma_{Me} + \sigma_{NO_2} = 2(-0.07) + 0.78 = 0.64$$

تجريبياً

$$pK_{a_0} - pK_a = \rho\,\sigma$$

$$5.71 - 4.91 = 1.6\sigma$$

$$\boxed{\sigma = 0.5}$$

$X = Cl$

حسابياً

$$\sigma = 2\sigma_{Me} + \sigma_{NO_2} = 2(-0.07) + 0.23$$

$$= -0.14 + 0.23$$

$$\boxed{\sigma = 0.09}$$

تجريبياً

$$pK_a - pK_a = \rho\,\sigma$$

$$5.71 - 5.57 = (1.6)\sigma$$

$$0.21 = 1.6\sigma \Rightarrow \sigma = \frac{0.12}{1.6} = \boxed{0.075}$$

المستبدل	σ حسابياً	σ تجريبياً
CN	0.52	0.506
NO_2	0.64	0.50
Cl	0.09	0.075

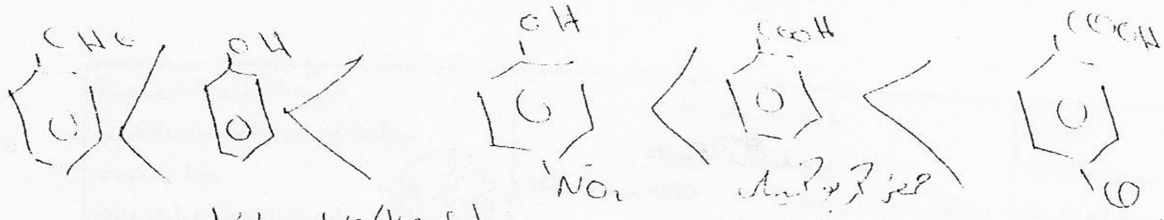
التعليل: نلاحظ في الجدول أن هناك تقارب بين قيم σ الحسابي والتجريبي عدا مجموعة النترو وذلك لوجود زمرتي ميثيل بجانب زمرة النترو تؤدي إلى نشوء عائق فراغي مما يؤدي إلى اختلاف بين القيم الحسابية والتجريبية حيث قيم σ في الجدول تم حسابها من أجل مشتقات حمض البنزويك الحاوية لاستبدال.

دورة أولى 2022

مركز تصويب كلية العلوم

السؤ

ج



مجموعة كربوكسيل
مجموعة ساحبة
تزيد الحموضة

حمض كربوكسيلي
ليس لديه مجموعة
ساحبة

فينول ذات تأثير (الرنين والحث)
فينول ولديه مجموعة
ساحبة الكترونية
من الفينول دون مجموعة ساحبة

فينول

الكحول

تزداد القوة الحمضية

$1 < 5 < 3 < 2 < 4$

[illegible]

13/ [illegible]
2022

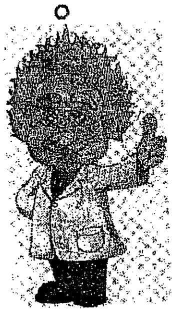
مركز تصوير كلية العلوم

الجمهورية العربية السورية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة طرطوس
كلية العلوم- قسم الكيمياء

الامتحان النظري
كيمياء عضوية فيزيائية
طلاب السنة الثالثة كيمياء -الفصل الدراسي الثاني
2021-2020
تمهل في إجابتك ولا تتسرع، نحن معك فثق بنفسك

الطالب:
الرقم الجامعي:
المدة: ساعتين
العلامة: 70 درجة

ملاحظة: نتمنى الاهتمام بترتيب ورقة اجابتك بشكل جيد.



السؤال الأول: أجب عن الأسئلة التالية (22درجات).

س1: عدد أربعة فقط من سمات التأثير التحريضي. (4درجات)

س2:استنتج معادلة هامت، وبين شروط تطبيقها، وما هو المعنى الفيزيائي (12 درجة) لكل من الثابتين (σ, ρ)، وناقش قيمة الجداء $(\sigma \times \rho)$ للمستبدل في زيادة أو نقصان سرعة التفاعل

س3: رتب الصيغ التالية حسب ازدياد الثباتية مع التعليل الصحيح ؟ (6درجات)

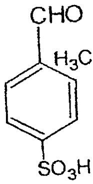
1- $ClCH_2CH_2^+$, $ClCH_2^+$, $ClCH_2CH_2CH_2^+$

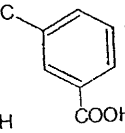
2- CH_3^+, $CH_2=CHCH_2$, $(CH_3)_2CH$

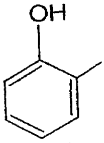
السؤال الثاني أجب عن الأسئلة التالية(16 درجة).

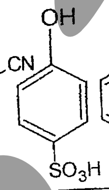
س1:علل لماذا تبدي مجموعة الألكيل تأثير تحريضي دافع للالكترونات؟ (5درجات)

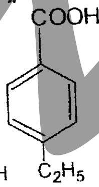
س2:وضح وبين أياً من المركبات التالية تمتلك تأثير طنيني مع التفسير. (5درجات)


5

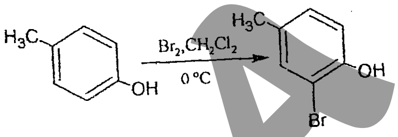

4

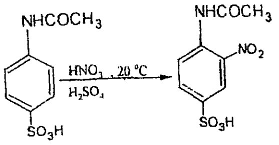

3


2


1

س3: أعط تفسيراً علمياً واضحاً وصريحاً لوجود ناتج وحيد لتلك التفاعلات ، (6درجات) ومجاورة البروم لمجموعة الهيدروكسيل، وابتعاد مجموعة النيترو عن زمرة السلفو ؟

1-


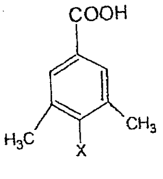
2-


Be Quiet and Don't Worry You Have More Time. كن مطمئناً ولاتقلق فلديك المزيد من الوقت.

السؤال الثالث أجب عن السؤالين التاليين(32درجة)

س1:حل المسألة التالية: (16درجة)

تساوي قيمة ρ لتشرد حمض البنزوئيك في وسط من الايتانول والماء **(1:1)**، $\rho = 1.6$ ، بينما تساوي قيمة $pKa = 5.71$ ، ويبين الجدول التالي قيم pKa لبعض مشتقات حمض البنزوئيك ثلاثية الاستبدال .



المستبدل	pKa	σ_p
CN	4.90	0.66
Cl	5.59	0.23
NO_2	4.91	0.78

يبين مدى تطابق قيم σ الحسابية والتجريبية علماً أن $\sigma_{CH_3} = -0.07$

نظم نتائجك ضمن جدول خاص وعلل هذه النتائج.

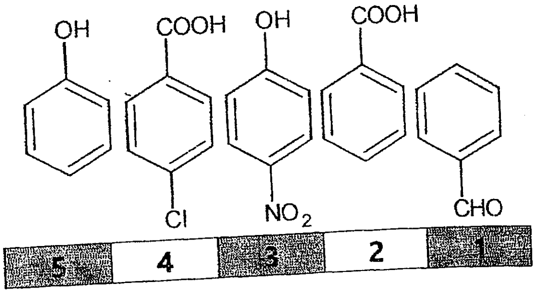
يتبع بالخلف

Atoz

س2: رتب المركبات التالية حسب تزايد القوة الحمضية. **(16درجة)**

A -حمض الخل ، حمص النمل ، حمض الأوكزاليك، 2,2 ثنائي متيل البروبانوئيك ، ثالثي بوتانول، الفينول ، 2,4ثنائي نتروفينول.

B-


OH
COOH
OH
COOH
Cl
NO2
CHO
5
4
3
2
1

-انتهت الاسئلة-

☑ **عزيزي الطالب تأكد من إجاباتك قبل تسليم ورقة امتحانك**

كل التمنيات بالتوفيق والنجاح

د. أحمد محمد جمعة سليمان

00/00/ 2021 طرطوس

A to Z

الجمهورية العربية السورية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة - طرطوس
كلية العلوم - قسم الكيمياء

سلم تصحيح مقرر الكيمياء العضوية الفيزيائية
كلية العلوم - قسم الكيمياء
السنة الثالثة - 2020-2021
دورة فصلية الثانية

دورة ثانية 2021

السؤال الأول أجب عن الأسئلة التالية (18 درجة)

س1: عدد أربعة من سمات التأثير التحريضي:

1- ينشأ بسبب اختلاف الكهرسلبية بين ذرتين المشكلتين للارتباط من سيغما.
2- ينتقل من خلال روابط (σ) سيغما، ولا تتضمن روابط π.
3- ينخفض حجم التأثير مع الابتعاد عن المجموعة المسببة له.
4- له تأثير دائم، قد يخلق تأثير ثنائي قطب دائم في الجزيء.
5- بشكل عام، يكون التأثير الاستقرائي ضعيفاً نسبياً إذا قورن مع تأثيرات أخرى مثل تأثير الرنين. (تأثير استقرائي) الكتروني
6- يؤثر على الخواص الكيميائية والفيزيائية للمركبات، وللإقترانات المعرضة.

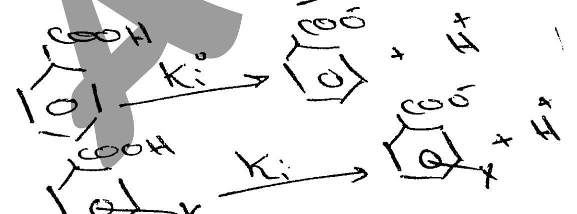
(4 درجات لكل سمة درجة واحدة)

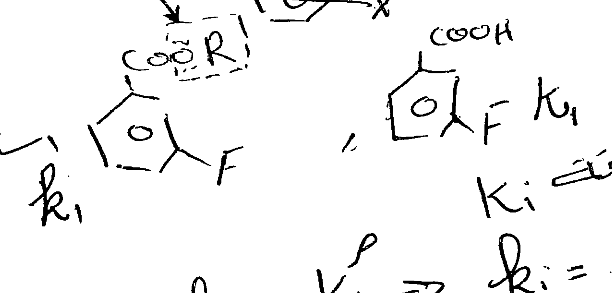
س2: استنتاج معادلة هامت وشروط تطبيقها والمعنى الفيزيائي لـ (σ و ρ) ومناقشة الحد.

شروط تطبيق معادلة هامت: 1- تطبق على المركبات العضوية 2- لا يوجد تأثير فراغي بين المستبدلات ومقر التفاعل

هي معادلة تربط تركيب المادة المتفاعلة مع ثابت الحركة، وثابت التوازن في تفاعلات مشتقات الزمرة المستبدلة في الموقعين ميتا وبارا.

$$\log \frac{K_i}{K_i^{\circ}} = \rho . \sigma$$





استر مستبدل ،

حيث أن هناك تناسب بين سرعة حلمهة X استرات k_i مع ثوابت تفكك الحموض الموافقة K_i حسب العلاقة

$$k_i \sim K_i^{\rho} \Rightarrow k_i = C . K_i^{\rho}$$

$$\log k_i = \log C + \rho \log K_i$$

نضيف ونطرح للطرف الثاني $\rho \log K_i^{\circ}$

$$\log k_i = \log C + \underline{\rho \log K_i} + \rho \log k_i - \rho \log K_i^{\circ}$$

الكيمياء العضوية الفيزيائية
دورة ثانية 2021

$$\log k_i = \rho(\log K_i - \log K_i^\circ) + \log C + \rho \log K_i^\circ$$

K_i° ثابت تردد حمض البنزويك غير المستبدل

K_i ثابت تردد حمض البنزويك المستبدل

k_i: ثابت سرعة حلمأة لإسترات المستبدلة

k_i°: ثابت سرعة حلمأة لإسترات غير المستبدلة

نفرض أن الثابت $A = \log C$

$$\log k_i = \rho(\underbrace{\log K_i - \log K_i^\circ}_{\sigma}) + \underbrace{A + \rho \log K_i^\circ}$$

نفرض $K_i = K_i^\circ$ فإن $k_i = k_i^\circ$

أي تفاعل ثابت تردد حمض البنزويك الغير مستبدل مع لإسترات غير المستبدلة نحصل العلاقة

$$\log k_i^\circ = A + \rho \log K_i^\circ$$

نعوض في المعادلة السابقة

$$\log k_i = \rho(\log K_i - \log K_i^\circ) + \log k_i^\circ$$

$$\log k_i - \log k_i^\circ = \rho(\log K_i - \log K_i^\circ)$$

$$\log \frac{k_i}{k_i^\circ} = \rho \log \frac{K_i}{K_i^\circ}$$

ثابت تردد حمض مستبدل

نرمز للحد $\log \frac{K_i}{K_i^\circ}$

غير مستبدل بـ σ

$$\boxed{\log \frac{k_i}{k_i^\circ} = \rho \cdot \sigma}$$

بتطبيق معادلة هامت على تردد حمض البنزويك نعوض العلاقة السابقة ($\rho = 1$)

$$\log \frac{K_i}{K_i^\circ} = \rho \log \frac{K_i}{K_i^\circ}$$

$$\sigma = \log \frac{K_i}{K_i^\circ}$$

$$\log K_i - \log K_i^\circ = \sigma$$

$$-pK_i + pK_i^\circ = \sigma \Rightarrow \boxed{\sigma = pK_i^\circ - pK_i}$$

المعنى الفيزيائي لـ σ

- تعبر عن التأثير المستبدل على سرعة التفاعل
- يختلف التأثير الترتيبي من مستبدل لآخر كما أنه يختلف باختلاف المسافة بينه وبين مقر التفاعل

المعنى الفيزيائي لـ ρ:

- تتغير قيمة ρ بتغير نوع التفاعل أو طبيعة الوسط أو درجة الحرارة
- تعبر قيمة ρ عن حساسية التفاعل للأفعال الإلكترونية المتبادلة بين مركز التفاعل والمستبدل، وكلما ازدادت القيمة المطلقة كلما كان التفاعل أكثر حساسية للتأثيرات الإلكترونية

Atoz

مناقشة حل الجداء

1- الجداء σ ρ موجب > 0 أي σ و ρ من نفس الإشارة ، وبالتالي k > k₀ أي وجود المستبدل يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل المدروس.

2- الجداء σ ρ سالب < 0 أي σ و ρ من إشارتين مختلفتين وبالتالي k < k₀ أي أن وجود المستبدل يؤدي إلى تناقص سرعة التفاعل المدروس.

لتسريع أي تفاعل يجب أن تكون σ من إشارة ρ من إشارة كي الجداء موجب (k > k₀).

س2 رتب الصيغ الثلاث حسب ازدياد الثباتية مع التعليل.

$Cl\leftarrow\overset{\oplus}{C}H_2 < Cl\leftarrow CH_2\overset{\oplus}{C}H_2 < Cl\leftarrow CH_2CH_2\leftarrow\overset{\oplus}{C}H_2$

أقل ثباتاً

أكثر ثباتاً

بنقص تأثير الزمرة الساحبة للالكترونات كلما ابتعدنا عن ذرة الكربون الموجبة.

$\overset{\oplus}{C}H_3 < (CH_3)_2\overset{\oplus}{C}H < CH_2=CH\overset{\oplus}{C}H_2$

ميثيل أقل ثباتاً

2°

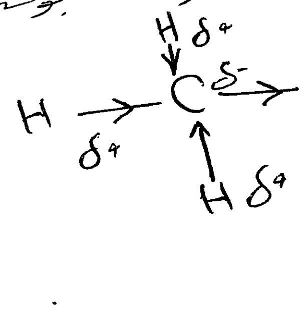
أليل أكثر ثباتاً

كلما كانت الشحنة الموجبة منتشرة أو عبر عدد أكبر من الذرات تكون أكثر ثباتاً ، فالأليل لها صيغة طنينية فالطنين يزيد من الثبات ، ثم يأتي بعدها ذرة الكربون الثانوية فمجموعتي الألكيل هي مجموعة دافعة للالكترونات تعمل على ازاحة الكثافة الالكترونية نحو الشحنة الموجبة . وبالتالي تقلل من تركيزها وتساهم بذلك تشتيت الكاتيون الكربوني باكتسابها لجزء من الشحنة الموجبة أما الميثيل بالأنه حيث ذرة الهيدروجين تساهم بدفع الالكترونات بشكل أقل من مجموعة الميثيل ، فتبقى حاملة لجزء كبير من الشحنات الموجبة .

السؤال الثاني أجب عن الأسئلة التالية (16 درجة)

1- علل لماذا تبدي مجموعة الألكيل تأثير تحريضي دافع للالكترونات

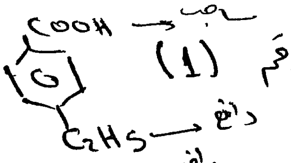
إن الروابط C—H تعتبر عملياً غير قطبية ، إلا أن هناك شحنة جزئية موجبة على ذرة الهيدروجين وشحنة جزئية سالبة على ذرة الكربون ، فكل ذرة هيدروجين تعمل ~~على~~ كمجموعة مانحة للالكترونات ، هذا التجمع التراكمي حول مجموعة الألكيل (مجموعة دافعة للالكترونات



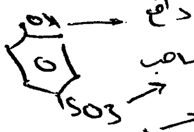
2021

٩. وضح أياً من المركبات تمثل تأثير تطابقي مع التفسير

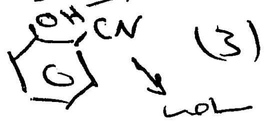
المركب رقم (1)



رقم (2)



رقم (3)

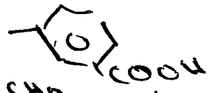


الشرطين ١- المستبدلين في موقعين مختلفين (ساحب ودافع)

الشرط الثاني ٢- المستبدلين بموقعين مختلفين بالنسبة لبعضهما البعض أورثو و بارا

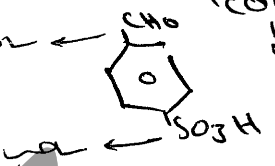
فقط (4 و 5) لا يحقق القاعدة وذلك

رقم (4)



C_2H_5 ← دافع هنا لبعضها اختلال الشرط الثاني

رقم (5) ساحب

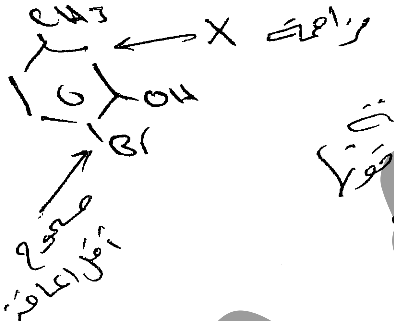


اختلال الشرط الأول

لا تتحقق القاعدة

٢. اعطاء تفسير علمي واضح وصريح للتفاعلات (لنواتج التفاعلات)

1)

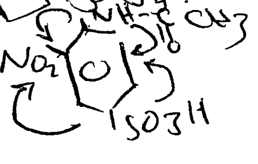


وذلك يعود السبب لتفوق الزمر القوية التوجيه في تأثيرها الموجه عموماً على الزمر المخملة أو الزمر الضعيفة التنشيط ويكون الترتيب التالي للزمر وفقاً لتزايد قوة عندما تكون هنالك حلقة ثنائية الاستبدال متناقضة على الأهداف القاعدة أيضاً

$-NH_2 , -OH > -OCH_3 , -NHCOCH_3 > -C_6H_5 , -CH_3 > X$

وبما أن لتفوق الـ OH في التوجيه عن مجموعة CH3 ~~[illegible]~~ وموقع بارا مشغول توجه للأورثو والموقع الأورثو بين OH و CH3 هناك مزاحمة فراغية لذلك تكون في الموقع الآخر.

أما بالنسبة للتفاعل الثاني يلاحظ أن مجموعة الاسيتاميد $NHCOCH_3$ أقوى من السلفو فتكون هي المسيطرة بالتوجيه فتوجه النترو (NO_2) موقع أورثو أو بارا وبارا مشغول ستوجه الـ أورثو لا يمكن ~~[illegible]~~ للاسيتاميد وهنا بالنسبة للسلفو ويمكن القول بأن تأثير احدهما يقوي التأثير الموجه للآخر كون مجموعة السلفو توجه للميتا، أي المجموعتين تدعما بعضهما البعض في التوجيه



د. عطوة [illegible]
2021

AtoZ

السؤال الثالث

2، 1، حل المسألة :

(16 درجة) 20

أولاً: يمكن حساب قيم σ الكلية بتطبيق العلاقة (نظرياً)

بينما σ الكلية تجريبياً بتطبيق معادلة هامت ع المشتقات متعددة الاستبدال

$\sigma = 2\sigma_{CH_3} + \sigma_{P(X)}$

$pK_{a_0} - pK_a = \rho\sigma$

حسابياً

$X = CN$

$\sigma = 2\sigma_{Me} + \sigma_{CN}$

$\sigma = 2 \times (-0,07) + 0.66 = \boxed{0.52}$

تجريبياً

$pK_{a_0} - pK_a = \rho.\sigma$

$5.71 - 4.90 = 1.6\sigma \Rightarrow \sigma = \frac{5.71-4.90}{1.6} = \frac{0.81}{1.6}$

$\boxed{\sigma = 0.506}$

وهكذا من أجل بقية المستبدلات.

$X = NO_2$

حسابياً

$\sigma = 2\sigma_{Me} + \sigma_{NO_2} = 2(-0,07) + 0,78$

$\sigma = -0.14 + 0,78 = \boxed{0.64}$

تجريبياً

$pK_{a_0} - pK_a = \rho.\sigma$

$5.71 - 4,91 = 1,6\sigma$

$\boxed{\sigma = 0.5}$

$X = Cl$

حسابياً

$\sigma = 2\sigma_{Me} + \sigma_{NO_2} = 2(-0,07) + 0,23$

$-0,14 + 0,23$

$\boxed{\sigma = 0.09}$

تجريبياً

$pK_{a_0} - pK_a = \rho.\sigma$

$5,71 - 5.59 = (1,6)\sigma$

$0.12 = 1,6\sigma \Rightarrow \sigma = \frac{0,12}{1,6} = \boxed{0,075}$

التعليل: نلاحظ من الجدول السابق تطابق بين قيم σ الحسابية والتجريبية عدا مجموعة النترو، وذلك لوجود زمرتي ميثيل بجانب زمرة النترو تؤدي لتوضع فراغي مما يؤدي لاختلاف بين القيم الحسابية والتجريبية، حيث قيم σ في الجدول تم حسابها من أجل مشتقات حمض البنزويك أحادية الاستبدال.

المستبدل	σ حسابياً	σ تجريبياً
CN	0.52	0,0506
NO_2	0,64	0,50
Cl	0,09	0,075

6/6

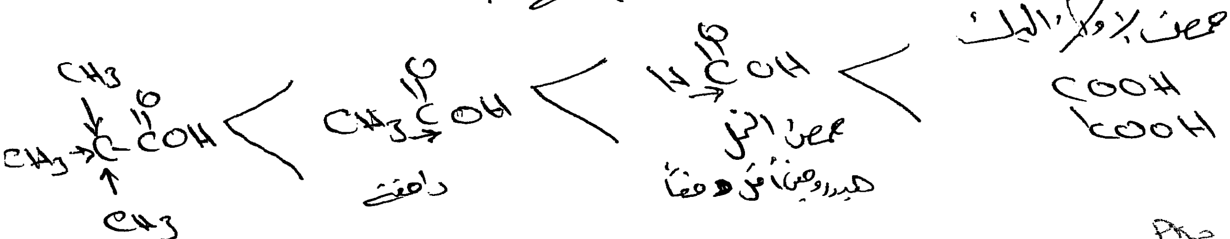
[illegible]

دورة ثانية 2021

AtoZ

٩. رتب المركبات التالية حسب تزايد القوة الحمضية. ١٢

A -


حمض الأوكساليك
COOH
COOH
$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$
حمض النمل
هيدروجين أقل دفعاً
$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$
دافعة
CH3
CH3
CH3
COH

مجموعات ميثيل دافعة للالكترونات

تقل القدرة الاستقطابية لمجموعة الكربوكسيل

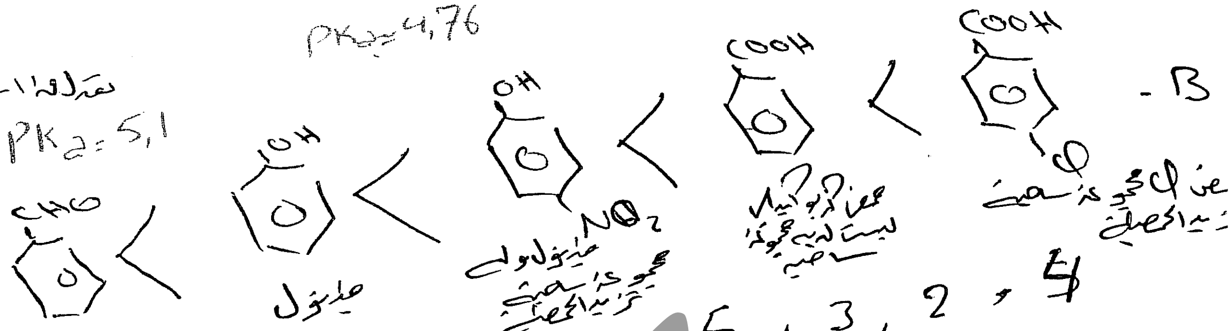
PKa = 1

PKa : 3.75

PKa = 4,76

PKa : 5,1

B -


COOH
Cl
COOH
OH
NO2
OH
CHO

عن ال مجموعة ساحبة تزيد الحمضية

حمض البنزويك ليست لديه مجموعة ساحبة

بارانيتروفينول مجموعة ساحبة تزيد الحمضية

فينول

الدهيد

1 , 5 , 3 , 2 , 4

تزايد القوة الحمضية →

C

PKa : 3,9

PKa : 4,20

PKa = 7,14

PKa = 9.9

PKa = 14,9

(ملاحظات) أي خطأ في أولوية الترتيب يخسر الدرجة كاملاً

لأيه السلام

AtoZ