

IChO 1984

المسائل النظرية والحلول · فرانكفورت أم ماين، جمهورية ألمانيا الاتحادية · 8 مسائل نظرية مع حلول كاملة

eulersolve.org/icho/1984/

المسألة 1: التأريخ الإشعاعي باستخدام ^{14}C و $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$

(A)

يتكون عنصر الكربون من النظيرين المستقرين ^{12}C (98.90 بالمئة من الذرات) و ^{13}C (1.10 بالمئة من الذرات). وبالإضافة إلى ذلك، يحتوي الكربون على نسبة ضئيلة من النظير المشع ^{14}C ($t_{1/2} = 5730$ سنة)، الذي يتكون باستمرار في الغلاف الجوي بفعل الأشعة الكونية على هيئة CO_2 . ويمتزج ^{14}C بالنظيرين ^{12}C و ^{13}C عبر دورة CO_2 الطبيعية.

يوصف معدل اضمحلال ^{14}C بالعلاقة الآتية (N = عدد ذرات ^{14}C ؛ t = الزمن؛ λ = ثابت الاضمحلال):

$$\text{معدل الاضمحلال} = -\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (1)$$

يؤدي تكامل (1) إلى قانون السرعة المعروف (2) للاضمحلال الإشعاعي:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2)$$

N_0 = عدد ذرات ^{14}C عند $t = 0$

1.1 ما العلاقة الرياضية بين المعلمتين α و $t_{1/2}$ (= عمر النصف)؟

1.2 وُجد أن معدل اضمحلال الكربون الذي يشارك في دورة CO_2 الطبيعية يساوي 13.6 تفككاً في الدقيقة لكل غرام من الكربون. عندما يموت نبات (شجرة مثلاً)، فإنه لا يعود مشاركاً في دورة CO_2 . ونتيجة لذلك، ينخفض معدل اضمحلال الكربون.

في عام 1983، قيس معدل اضمحلال قدره 12.0 تفككاً في الدقيقة لكل غرام من الكربون في قطعة خشب تنتمي إلى سفينة للفايكنغ. في أي سنة قُطعت الشجرة التي أُخذت منها هذه القطعة الخشبية؟

1.3 افترض أن الخطأ في معدل الاضمحلال البالغ 12.0 تفككاً في الدقيقة لكل غرام من الكربون يساوي 0.2 تفككاً في الدقيقة لكل غرام من الكربون. ما الخطأ المقابل في عمر الخشب الوارد في السؤال (b)؟

1.4 ما النسبة النظرية $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ للكربون الذي يشارك في دورة CO_2 الطبيعية (1 سنة = 365 يوماً)؟

(B)

لعنصري السترونشيوم والروبيديوم التركيب النظائري الآتي:

السترونشيوم: ^{84}Sr % 0.56 ؛ ^{86}Sr % 9.86 ؛ ^{87}Sr % 7.00 ؛ ^{88}Sr % 82.58 (جميع هذه النظائر مستقرة).

الروبيديوم: ^{85}Rb % 72.17 (مستقر) ؛ ^{87}Rb % 27.83 (مشع؛ $t_{1/2} = 4.7 \times 10^{10}$ سنة).

يؤدي الاضمحلال الإشعاعي لـ ^{87}Rb إلى ^{87}Sr .

يوجد في غرينلاند نايس (= معدن سيليكاتي) يحتوي على كل من السترونشيوم والروبيديوم.

1.5 ما معادلة قانون السرعة التي تصف تكوّن ^{87}Sr من ^{87}Rb بدلالة الزمن؟

1.6 افترض أن النسبة النظرية $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (كما تُحدّد بمطيافية الكتلة) والنسبة النظرية ^{86}Sr : ^{87}Rb معلومتان للنايس. ما العلاقة الرياضية التي يمكن بواسطتها حساب عمر النايس؟

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 1.1 بتفسير α على أنها ثابت الاضمحلال λ .

$$\alpha = \lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}.$$

- 1.2 كان عمر الخشب نحو 1.03×10^3 سنة في عام 1983. وقد قُطعت الشجرة نحو 948 ميلادياً.

- 1.3 يبلغ عدم اليقين في العمر تقريباً

$$\Delta t \approx \pm 1.4 \times 10^2 \text{ years.}$$

- 1.4 النسبة بين أعداد ذرات النظيرين هي

$$\frac{N(^{12}\text{C})}{N(^{14}\text{C})} \approx 8.39 \times 10^{11}.$$

- 1.5 لتكن $P(t)$ و $D(t)$ عددي ذرات ^{87}Rb و ^{87}Sr ، على الترتيب. عندئذ

$$\frac{dD}{dt} = \lambda_{\text{Rb}} P_0 e^{-\lambda_{\text{Rb}} t}, \quad D(t) = D_0 + P_0 (1 - e^{-\lambda_{\text{Rb}} t}),$$

$$\text{حيث } \lambda_{\text{Rb}} = \ln 2 / (4.7 \times 10^{10} \text{ yr})$$

- 1.6 نعرّف النسب الحالية بين أعداد ذرات النظائر كما يأتي

$$R = \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_t, \quad Q = \left(\frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}} \right)_t.$$

لنظام مغلق ذي نسبة ابتدائية لنظيري السترونشيوم R_0 ،

$$t = \frac{4.7 \times 10^{10} \text{ yr}}{\ln 2} \ln \left(1 + \frac{R - R_0}{Q} \right).$$

باعتماد تركيب السترونشيوم المذكور بوصفه التركيب الابتدائي، نحصل على $R_0 = 7.00/9.86 \approx 0.710$.

الحل

1.1

بعد انقضاء عمر نصف واحد، يبقى نصف الذرات المشعة الأصلية:

$$\frac{N(t_{1/2})}{N_0} = \frac{1}{2} = e^{-\lambda t_{1/2}}.$$

بأخذ اللوغاريتم الطبيعي نحصل على

$$-\ln 2 = -\lambda t_{1/2},$$

ومن ثم

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}.$$

بالنسبة إلى الكربون-14،

$$\lambda_{\text{C}} = \frac{\ln 2}{5730 \text{ yr}} = 1.20968 \times 10^{-4} \text{ yr}^{-1}.$$

1.2

يتناسب النشاط الإشعاعي طردياً مع عدد ذرات الكربون-14:

$$A = \lambda_C N.$$

وبناءً على ذلك، يتبع النشاط الإشعاعي النوعي للخشب القانون الأسّي نفسه:

$$A(t) = A_0 e^{-\lambda_C t}.$$

باعتقاد $A_0 = 13.6 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ وقت قطع الشجرة و $A = 12.0 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ في عام 1983،

$$t = \frac{1}{\lambda_C} \ln \frac{A_0}{A} = \frac{5730 \text{ yr}}{\ln 2} \ln \frac{13.6}{12.0} = 1034.68 \text{ yr}.$$

السنة التقويمية المقابلة هي

$$1983 - 1034.68 = 948.32.$$

إذن، وفق نموذج التأريخ المحدد في المسألة، قُطعت الشجرة نحو

948 ميلادياً.

1.3

باعتبار النشاط الابتدائي وعمر النصف ثابتين، نشق صيغة العمر بالنسبة إلى النشاط المقيس:

$$t(A) = \frac{1}{\lambda_C} \ln \frac{A_0}{A}, \quad \frac{dt}{dA} = -\frac{1}{\lambda_C A}.$$

وعليه، فإن مقدار عدم اليقين في العمر من الرتبة الأولى هو

$$\Delta t \approx \left| \frac{dt}{dA} \right| \Delta A = \frac{\Delta A}{\lambda_C A}.$$

بالتعويض نحصل على

$$\Delta t = \frac{5730 \text{ yr}}{\ln 2} \frac{0.2 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}}{12.0 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}} = 137.78 \text{ yr}.$$

ومن ثم

$t \approx (1.03 \pm 0.14) \times 10^3 \text{ yr}.$

يعطي الحساب الدقيق عند طرفي المجال

$$t(12.2) = 898.04 \text{ yr}, \quad t(11.8) = 1173.62 \text{ yr},$$

أي $1034.68^{+138.94}_{-136.64} \text{ yr}$ ، وهو ما يتفق مع عدم اليقين المقرّب البالغ نحو ± 140 سنة.

1.4

لنأخذ 1.000 g من الكربون المشارك في الدورة الطبيعية. نحول ثابت اضمحلال الكربون-14 إلى وحدة مقلوب الدقيقة:

$$\lambda_C = \frac{\ln 2}{5730 \times 365 \times 24 \times 60 \text{ min}} = 2.30152 \times 10^{-10} \text{ min}^{-1}.$$

بما أن نشاطه الإشعاعي يساوي 13.6 min^{-1} ، فإن عدد ذرات الكربون-14 هو

$$N(^{14}\text{C}) = \frac{A}{\lambda_C} = \frac{13.6 \text{ min}^{-1}}{2.30152 \times 10^{-10} \text{ min}^{-1}} = 5.90913 \times 10^{10}.$$

بإهمال المساهمة الضئيلة للكربون-14 واستخدام الأعداد الكتلية للنظائر لتقريب كتلتها المولية، يكون متوسط الكتلة المولية للكربون

$$M_C = (0.9890 \times 12 + 0.0110 \times 13) \text{ g mol}^{-1} = 12.011 \text{ g mol}^{-1}.$$

باستخدام ثابت أفوغادرو القياسي، $N_A \approx 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ،

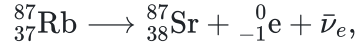
$$N(^{12}\text{C}) = 0.9890 \frac{1.000 \text{ g}}{12.011 \text{ g mol}^{-1}} N_A \approx 4.959 \times 10^{22}.$$

إذن، النسبة المطلوبة بين أعداد الذرات هي

$$\frac{N(^{12}\text{C})}{N(^{14}\text{C})} = \frac{4.959 \times 10^{22}}{5.90913 \times 10^{10}} \approx 8.39 \times 10^{11}.$$

1.5

يخضع الروبيديوم-87 لاضمحلال بيتا السالب متحولاً إلى السترونشيوم-87:



حيث $\bar{\nu}_e$ هو ضد نيوترينو إلكتروني. يبقى العدد الكتلي 87، ونُحفظ الشحنة لأن $37 = 38 - 1$.

لتدل $P(t)$ على عدد ذرات الروبيديوم-87 و $D(t)$ على عدد ذرات السترونشيوم-87. ينتج عن كل اضمحلال لذرة أم ذرة وليدة مستقرة واحدة. في نظام مغلق،

$$\frac{dP}{dt} = -\lambda_{\text{Rb}} P, \quad \frac{dD}{dt} = \lambda_{\text{Rb}} P, \quad \lambda_{\text{Rb}} = \frac{\ln 2}{4.7 \times 10^{10} \text{ yr}}.$$

بما أن $P(t) = P_0 e^{-\lambda_{\text{Rb}} t}$

$$\frac{dD}{dt} = \lambda_{\text{Rb}} P_0 e^{-\lambda_{\text{Rb}} t}.$$

بالتكامل من الزمن صفر إلى الزمن t نحصل على

$$D(t) - D_0 = \int_0^t \lambda_{\text{Rb}} P_0 e^{-\lambda_{\text{Rb}} \tau} d\tau = P_0 (1 - e^{-\lambda_{\text{Rb}} t}).$$

وعليه،

$$D(t) = D_0 + P_0 (1 - e^{-\lambda_{\text{Rb}} t}).$$

تشمل D_0 هنا السترونشيوم-87 الذي كان موجوداً بالفعل عند تكوّن النظام.

1.6

يمكن التعبير عن العدد الابتدائي لذرات الروبيديوم-87 باستخدام عددها الحالي:

$$P_0 = P(t) e^{\lambda_{\text{Rb}} t}.$$

بالتعويض بهذا التعبير في معادلة تزايد عدد الذرات الوليدة نحصل على

$$D(t) = D_0 + P(t) (e^{\lambda_{\text{Rb}} t} - 1).$$

السترونشيوم-86 مستقر، ولا ينتج عن هذا الاضمحلال ولا يُستهلك فيه. ولذلك يبقى عدد ذراته، $S = N(^{86}\text{Sr})$ ، ثابتاً في نظام مغلق. بالقسمة على S نحصل على

$$\frac{D(t)}{S} = \frac{D_0}{S} + \frac{P(t)}{S} (e^{\lambda_{\text{Rb}} t} - 1).$$

بدلالة النسب النظرية،

$$R = R_0 + Q (e^{\lambda_{\text{Rb}} t} - 1).$$

بإعادة الترتيب،

$$e^{\lambda_{\text{Rb}} t} = 1 + \frac{R - R_0}{Q},$$

إذن

$$t = \frac{1}{\lambda_{\text{Rb}}} \ln \left(1 + \frac{R - R_0}{Q} \right).$$

باعتبار التركيب النظائري المعطى للسترونشيوم ممثلاً للتركيب الابتدائي،

$$R_0 = \frac{7.00}{9.86} = 0.709939 \dots,$$

تصبح العلاقة المطلوبة

$$t = \frac{4.7 \times 10^{10} \text{ yr}}{\ln 2} \ln \left[1 + \frac{(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_t - 7.00/9.86}{(^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_t} \right].$$

يمثل هذا العمر الزمن المنقضي منذ أن أصبح النظام المعدني مغلقاً أمام تبادل الروبيديوم والسترونشيوم.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: كربونيلات الفلزات وقاعدة الثمانية عشر إلكترونًا

اكتشف لودفيغ موند قبل مطلع هذا القرن أن النيكل المجزأ تجزئة دقيقة يتفاعل مع أحادي أكسيد الكربون مكوناً رباعي كربونيل النيكل، $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ، وهو سائل عديم اللون شديد التطاير. ويقدم تركيب $\text{Ni}(\text{CO})_4$ مثالاً على قاعدة الغاز النبيل («قاعدة EAN»).
المطلوب:

2.1 استخدم قاعدة الثمانية عشر إلكترونًا (قاعدة الغاز النبيل) للتنبؤ بصيغ الكربونيلات الثنائية لكل من $\text{Fe}(0)$ و $\text{Cr}(0)$.

2.2 ما التركيب الذي تنتبأ به قاعدة الثمانية عشر إلكترونًا لأبسط مركب ثنائي من الكروم (0) والنيتروسيل؟

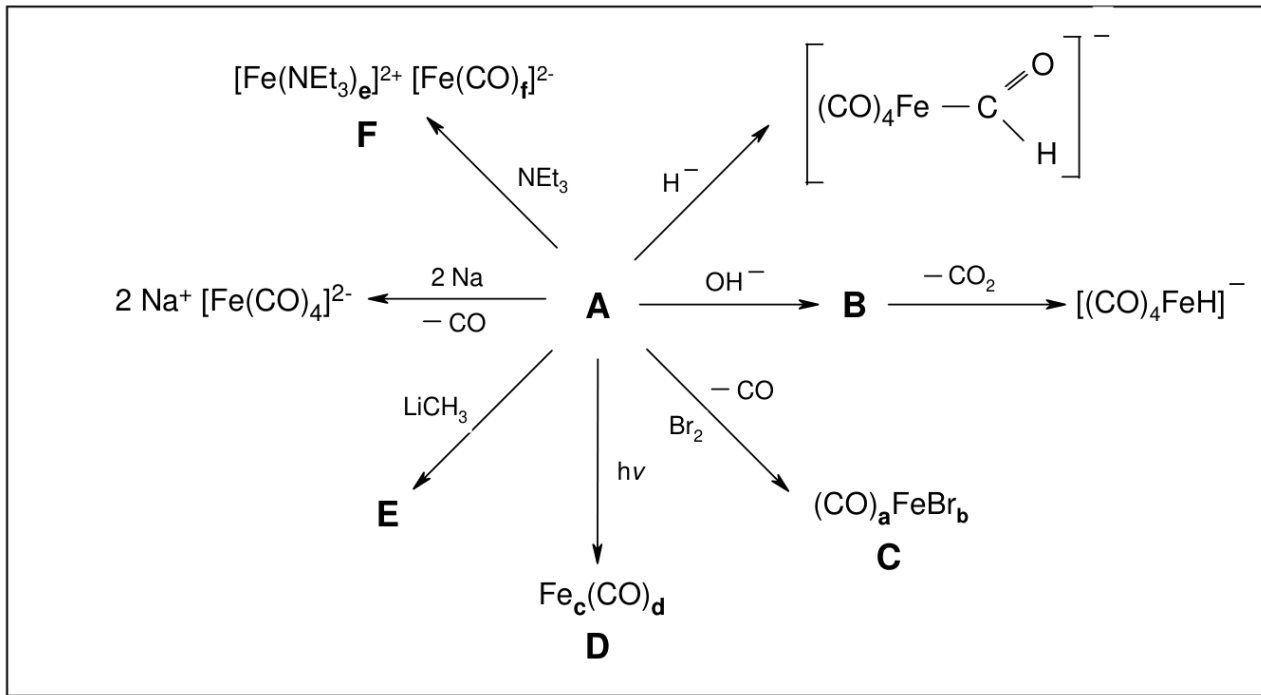
2.3 فسّر لماذا لا يُكوّن $\text{Mn}(0)$ و $\text{Co}(0)$ ما يُسمّى معقدات الكربونيل أحادية النواة من النوع $\text{M}(\text{CO})_x$ (M = فلز)، بل يُكوّنان مركبات ذات روابط فلز-فلز.

2.4 اقترح بُنى لكل من $\text{Ni}(\text{CO})_4$ و $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ و $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

2.5 بيّن ما إذا كان $\text{V}(\text{CO})_6$ والمركبات المذكورة في (a) و (d) ديامغناطيسية أم بارامغناطيسية.

2.6 لماذا ترتبط ربيطات أحادي أكسيد الكربون بالفلزات ارتباطاً أقوى بكثير من ارتباطها بالبورون في نواتج إضافة البوران (مثل $\text{R}_3\text{B}-\text{CO}$ ؛ R = ألكيل)؟

2.7 حدّد تركيب المركبات المشار إليها بالرموز **A - F** في مخطط التفاعلات الآتي:



تلميحات:

- (a) أعطى تحليل **C** النتائج الآتية: C، 14.75 %، Br، 48.90 %.
- (b) يحتوي **D** على 30.70 % من Fe؛ وكتلته الجزيئية 363.8 وحدة كتلة ذرية.
- (c) تُستخدم كمية فائضة من ثلاثي إيثيل الأمين لتحضير **F**. يحتوي **F** على 5.782 % من C و 10.11 % من N.
- 2.8** لماذا يتكوّن المركب **F** في تفاعل عدم التناسب (الوارد في (g))، ولا يتكوّن المتماكب التركيبي $[\text{Fe}(\text{CO})_f]^{2+}[\text{Fe}(\text{NEt}_3)_e]^{2-}$ ؟
- 2.9** تتحقق قاعدة الثمانية عشر إلكترونًا أيضًا في مركب يُحضّر من الكروم العنصري والبنزين.
- (i) ارسم صيغة هذا المعقد.
- (ii) ما المعقد ذو البنية المماثلة الذي يُحضّر بتفاعل مسحوق الحديد مع السيكلوبنتادين؟ اكتب المعادلة الكيميائية لتكوّنه.
- نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

ترد الأسماء وصيغ SMILES والأوصاف البنوية المفصلة في الأجزاء المقابلة من الحل.

- 2.1** • خماسي كربونيل الحديد، $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ، سداسي كربونيل الكروم، $\text{Cr}(\text{CO})_6$.
- 2.2** • رباعي نيتروسيل الكروم، $\text{Cr}(\text{NO})_4$ ، مع احتساب كل نيتروسيل خطي مانحًا لثلاثة إلكترونات.
- 2.3** • لا يمكن لأعداد إلكترونات الفلز الفردية فيهما أن تبلغ 18 بإضافة ربيطات كربونيل مانحة لإلكترونين. ويوفّر الترابط بين الفلزين الإلكترون الإضافي المحتسب عند كل فلز.
- 2.4** • يتخذ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ بنية رباعية السطوح. ويحتوي $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ على رابطة Mn-Mn وعشر ربيطات كربونيل طرفية. أما البنية الجسرية المعتادة لـ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ فتحتوي على رابطة Co-Co وست ربيطات كربونيل طرفية وربيطتي كربونيل جسريتين؛ ويوجد أيضًا متماكب غير جسري.
- 2.5** • يكون $\text{V}(\text{CO})_6$ بارامغناطيسيًا، وله إلكترون واحد غير مزدوج. أما $\text{Fe}(\text{CO})_5$ و $\text{Cr}(\text{CO})_6$ و $\text{Ni}(\text{CO})_4$ و $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ و $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ فهي ديامغناطيسية.
- 2.6** • يجمع الترابط بين الفلز والكربونيل بين منح σ من الكربون إلى الفلز ومنح π رجعي من الفلز إلى الكربونيل. ولا تستطيع مركبات ثلاثي ألكيل البوران توفير منح رجعي مماثل.

الرمز	التركيب
A	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
B	$[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{COOH})]^-$ ، مع رابطة Fe-C إلى مجموعة الهيدروكسي كربونيل
C	$a = 4, b = 2 : \text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$
D	$c = 2, d = 9 : \text{Fe}_2(\text{CO})_9$
E	$\text{Li}[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{COCH}_3)]$ ، ملح الليثيوم لمعقد أسيتيل
F	$e = 6, f = 4 : [\text{Fe}(\text{NEt}_3)_6]^{2+} [\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$

يتطلب تعيين **F** إدراك أن النسبة المئوية المطبوعة للكربون فيه غير متسقة: فالقيمة المحسوبة هي **57.82%**، وليست 5.782%.

- **2.8:** يضع **F** ربيطات الكربونيل المستقبلية لـ π على الحديد (II-) الغني بالإلكترونات، وربيطات الأمين المانحة على الحديد (II). ويحتوي كلا الأيونين على 18 إلكترونًا؛ أما عكس توزيع الربيطات فيعطي أيونين يحتويان على 14 و 22 إلكترونًا.
 - **2.9(i):** ثنائي(بنزين)الكروم، $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ، وهو معقد شطيري من النمط η^6, η^6 .
 - **2.9(ii):** الفيروسين، $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ، وهو معقد شطيري من النمط η^5, η^5 :
- $$\text{Fe} + 2 \text{C}_5\text{H}_6 \longrightarrow \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + \text{H}_2.$$

الحل

تستخدم صيغ SMILES التناسقية أدناه <- و >- للروابط التناسقية. ولا تمثل الشحنات الشكلية في صيغة SMILES، بحد ذاتها، حالات أكسدة الفلز. وتُمثّل ربيطات الكربونيل الجسرية بذرات كربون مرتبطة بكلًا الفلزين، مع رابطة مزدوجة إلى الأكسجين. وبالنسبة إلى المعقدات الشطيرية، تُرفق صيغ SMILES للمكونات بأوصاف صريحة للترابط متعدد الذرات المتجاورة، الذي لا تستطيع صيغ SMILES المعتادة التعبير عنه على نحو كافٍ.

تُستخدم في عمليات التحقق العددي الكتل المولية الذرية التقليدية الآتية: C، 12.011؛ H، 1.008؛ N، 14.007؛ O، 15.999؛ Fe، 55.845؛ Br، 79.904؛ وجميعها بوحدة g mol^{-1} .

2.1

في عدّ الإلكترونات بطريقة الذرات المتعادلة، يساهم الفلز بعدد من الإلكترونات يساوي رقم مجموعته، وتساهم كل ربيطة طرفية من أحادي أكسيد الكربون بالإلكترونين. ولأحادي أكسيد الكربون، CO، صيغة SMILES هي $[\text{C}] \# [\text{O}]$ ، ويتناسق عبر الكربون. بالنسبة إلى الحديد:

$$8 + 2n = 18 \implies n = 5.$$

إذن المركب هو خماسي كربونيل الحديد، $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ، وصيغة SMILES له هي $[\text{Fe}] ([\text{O}] \# [\text{C}] ->) ([\text{O}] \# [\text{C}] ->) ([\text{O}] \# [\text{C}] ->)$.

هندسته التناسقية المعتادة هي ثنائي هرم مثلثي.

بالنسبة إلى الكروم:

$$6 + 2n = 18 \implies n = 6.$$

إذن المركب هو سداسي كربونيل الكروم، $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ، وصيغة SMILES له هي $[\text{Cr}] ([\text{O}] \# [\text{C}] ->) ([\text{O}] \# [\text{C}] ->) ([\text{O}] \# [\text{C}] ->) ([\text{O}] \# [\text{C}] ->) ([\text{O}] \# [\text{C}] ->) ([\text{O}] \# [\text{C}] ->)$.

هندسته التناسقية ثمانية السطوح.

2.2

أحادي أكسيد النيتروجين، أو أكسيد النترك، NO، وصيغة SMILES له [N]=O، جزيء ذو عدد فردي من الإلكترونات. وتساهم ربيطة النيتروسيل الخطية المرتبطة عبر N بثلاثة إلكترونات عند العدّ بطريقة الشظايا المتعادلة.

وعليه،

$$6 + 3n = 18 \quad \implies \quad n = 4.$$

المركب المتوقع هو رباعي نيتروسيل الكروم، $\text{Cr}(\text{NO})_4$ ، وصيغة SMILES التي تبين اتصالية ذراته هي $\text{O}=\text{N}[\text{Cr}](\text{N}=\text{O})(\text{N}=\text{O})\text{N}=\text{O}$.

يفترض عدد الإلكترونات أن وحدات Cr-N-O خطية، ولا تُرمز زوايا روابطها في صيغة SMILES هذه.

2.3

يساهم المنغنيز والكوبالت بسبعة وتسعة إلكترونات، على الترتيب. وبالنسبة إلى الكربونيلات المتعادلة أحادية النواة، يكون العدد المطلوب من البسائط

Mn: $7 + 2n = 18 \implies n = 5.5$.

Co: $9 + 2n = 18 \implies n = 4.5.$

ولا يمثل أي منهما عدداً صحيحاً. فإضافة ريبطات مانحة للكترونين إلى عدد فردي من إلكترونات الفلز تُنتج المجموع فردياً دائماً.

تساهم الرابطة الأحادية بين فلزين بالكثرون واحد في العدّ عند كل فلز. ولذلك يمكن للتنايئات أن تحقق

Mn ₂ (CO) ₁₀ :	7 + 5(2) + 1 = 18	Mn عند كل
Co ₂ (CO) ₈ :	9 + 4(2) + 1 = 18	Co عند كل

2.4

• رباعي كربونيل النيكل، $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ، وصيغة SMILES له [Ni]([C-])([O+])([C-])([O+])([C-])([O+])([C-])([O+])

ضع النيكل في مركز رباعي السطوح وأربع ربيطات كربونيل مرتبطة عبر الكربون عند رؤوسه. وتكون وحدات Ni-C-O خطية تقريباً. وعدد إلكتروناته هو $10 + 4(2) = 18$.

[illegible]

أرسم رابطة أحادية Mn-Mn، مع خمس ربيطات كربونيل طرفية على كل ذرة منغنيز. وعند احتساب ذرة المنغنيز الأخرى شريكاً تناسقياً، يكون التناسق حول كل فلز ثماني السطوح تقريباً: أربع ربيطات كربونيل استوائية وربطة كربونيل محورية واحدة مقابلة لرابطة Mn-Mn. وتتخذ المجموعتان الاستوائيتان وضعاً متخالفاً، يفصل بينهما نحو 45° عند النظر على امتداد تلك الرابطة. ولا توجد ربيطات كربونيل حسرية.

- ثماني كربونيل ثنائي الكوبالت، الشكل الجسري، $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ، وصيغة SMILES له [Co]([C-]#O+)([C-]#O+)([C-]#O+)([C-]#O+)([C-]#O+)([C-]#O+)([C-]#O+)([C-]#O+)

ارسم رابطة CO-CO، وثلاث ربيطات كربونيل طرفية على كل ذرة كوبالت، ومجموعتي كربونيل تصل ذرة الكربون في كل منهما بين ذرتي الكوبالت كحسر. وتساهم كل ربيطة كربونيل حسرية بالكثرون واحد لكل فلز في العُطْ بطريقة الذرات المتعادلة:

$$9 + 3(2) + 2(1) + 1 = 18.$$

[illegible]

يحتوي هذا المتماكب على أربع ربيطات كربونيل طرفية لكل ذرة كوبالت وعلى رابطة Co-Co. وعند احتساب ذرة الكوبالت الأخرى، يكون التناسق حول كل فلز على هيئة ثنائي هرم مثلثي تقريباً. ويحقق كلا الترتيبين قاعدة الثمانية عشر إلكترونًا.

2.5

تُفسَّر الإشارتان إلى (a) و (d) على أنهما 2.1 و 2.4.

سداسي كربونيل الفاناديوم، $V(CO)_6$ ، له صيغة SMILES هي $[V]([+O]#[C-]>)([+O]#[C-]>)([+O]#[C-]>)([+O]#[C-]>)([+O]#[C-]>)([+O]#[C-]>)$.

عدد إلكتروناته هو

$$5 + 6(2) = 17.$$

وله إلكترون واحد غير مزدوج، ولذلك فهو بارامغناطيسي.

المركب	عدد الإلكترونات لكل فلز	السلوك المغناطيسي
$V(CO)_6$	17	بارامغناطيسي؛ إلكترون واحد غير مزدوج
$Fe(CO)_5$	18	ديامغناطيسي
$Cr(CO)_6$	18	ديامغناطيسي
$Ni(CO)_4$	18	ديامغناطيسي
$Mn_2(CO)_{10}$	18، بما في ذلك رابطة Mn-Mn	ديامغناطيسي
$Co_2(CO)_8$	18، بما في ذلك رابطة Co-Co وأي جسور	ديامغناطيسي

تكون إلكترونات الكربونيلات الأخيرة مزدوجة في حالاتها القاعية؛ وفي الثنائيات، تزوج رابطة الفلز-الفلز الإلكترونات المرتبطة بالشظايا التي يكون عدد إلكتروناتها فردياً لولا تلك الرابطة.

2.6

للترباط بين الفلز والكربونيل مكوّنان يعزز أحدهما الآخر:

1. منح σ : يمنح الزوج الإلكتروني الوحيد المتمركز على الكربون في ربيطة الكربونيل إلكتروناته إلى مدار فلزي شاغر ملائم.
2. منح π الرجعي: تمنح المدارات الفلزية المشغولة كثافة إلكترونية إلى مدارات π^* الشاغرة المضادة للترباط في ربيطة الكربونيل.

يقوّي المنح الرجعي رابطة الفلز-الكربون، في حين يضعف رابطة الكربون-الأكسجين.

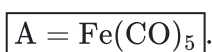
يمكن تمثيل ناتج إضافة ثلاثي الكيل البوران-أحادي أكسيد الكربون، R_3B-CO ، تمثيلاً عاماً بصيغة SMILES هي $[B-]([O+])C\#R$ ، حيث يدل كل * على مجموعة ألكيل.

تستقبل ذرة البورون الفقيرة بالإلكترونات منح σ ، لكنها تقتصر إلى المدارات المشغولة الملائمة اللازمة لمنح رجعي مماثل. ولذلك يغيب إلى حد كبير التثبيت الإضافي الموجود في كربونيلات الفلزات الانتقالية.

2.7

A — خماسي كربونيل الحديد

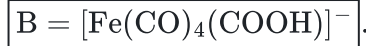
يحتفظ فرع إضافة الهيدريد بأربع ربيطات كربونيل دون تغيير، ويحوّل ربيطة كربونيل واحدة إلى ربيطة فورميل. وينتج فرع الصوديوم كذلك أنيوناً رباعي الكربونيل مع تحرير جزيء واحد من أحادي أكسيد الكربون. ويحدد كلاهما أن



يرد اسمه وصيغة SMILES له في 2.1.

B — رباعي كربونيل(هيدروكسي كربونيل)فيرات(0)

يهاجم الهيدروكسيد ذرة الكربون في ربيطة كربونيل متناسقة، منتجاً ربيطة هيدروكسي كربونيل:



وصيغة SMILES له هي $\text{OC}(=\text{O})[\text{Fe-}](<-\text{[C-]\# [O+]})(<-\text{[C-]\# [O+]})(<-\text{[C-]\# [O+]})<-\text{[C-]\# [O+]}$ يكون اتصال الذرات على النحو $\text{Fe-C}(=\text{O})-\text{OH}$ ، وليس على هيئة مجموعة فورمات مرتبطة عبر الأكسجين. ويؤدي فقدان ثاني أكسيد الكربون، المصاحب بانتقال الهيدروجين إلى الحديد، إلى الهيدريد المين في المخطط.

C — ثنائي بروميدو رباعي كربونيل الحديد(II)

بالنسبة إلى $\text{Fe}(\text{CO})_a\text{Br}_b$ ، تكون النسبة الذرية للكربون إلى البروم المستنتجة من التحليل

$$\frac{a}{b} = \frac{14.75/12.011}{48.90/79.904} = 2.007 \approx 2.$$

إن $a \approx 2b$. ولأن الكربونيل متعادل، ولكل ربيطة بروميدو شحنة -1، فإن حالة أكسدة الحديد هي $+b$. وشرط الثمانية عشر إلكترونًا هو

$$(8 - b) + 2a + 2b = 18,$$

أو

$$2a + b = 10.$$

وتعطي العلاقتان معًا



وصيغة SMILES له هي $[\text{Fe}](\text{Br})(\text{Br})(\text{C}=\text{O})[\text{C}=\text{O}][\text{C}=\text{O}][\text{C}=\text{O}]$ التناسق ثماني السطوح؛ ولا تحدد بيانات التركيب المعطاة ما إذا كان الترتيب مقرونًا أم مفروقًا.

الكتلة المولية والنسب المئوية المحسوبة هي

$$M = 55.845 + 4(28.010) + 2(79.904) = 327.693 \text{ g mol}^{-1},$$

$$w_{\text{C}} = 14.66\%, \quad w_{\text{Br}} = 48.77\%.$$

تختلف هذه القيم قليلًا عن القيم المطبوعة، مع أن النسبة التحليلية وعدّ الإلكترونات يؤيدان الصيغة أعلاه.

D — تساعي كربونيل ثنائي الحديد

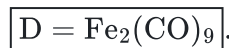
تقابل الكتلة الجزيئية المعطاة كتلة مولية مقدارها 363.8 g mol^{-1} . وعدد ذرات الحديد هو

$$c = \frac{0.3070(363.8 \text{ g mol}^{-1})}{55.845 \text{ g mol}^{-1}} = 1.99994 \approx 2.$$

تحدد الكتلة المتبقية عدد ربيطات الكربونيل:

$$d = \frac{363.8 - 2(55.845)}{28.010} = 9.0007 \approx 9.$$

وعليه



إحدى صيغ SMILES للبنية المعتادة هي $[\text{Fe}](\text{C}=\text{O})[\text{Fe}](\text{C}=\text{O})[\text{C}=\text{O}][\text{C}=\text{O}][\text{C}=\text{O}][\text{C}=\text{O}][\text{C}=\text{O}][\text{C}=\text{O}][\text{C}=\text{O}]$.

تحتوي هذه البنية على رابطة Fe-Fe وست ربيطات كربونيل طرفية وثلاث ربيطات كربونيل جسرية. ولكل ذرة حديد

$$8 + 3(2) + 3(1) + 1 = 18$$

إلكترونًا.

E — أسيتيل(رباعي كربونيل)فيرات(0) الليثيوم

يهاجم الميثيل المحب للنواة ذرة كربون ربيطة كربونيل متناسقة، تمامًا كما يعطي الهيدريد معقد الفورميل. وينتج عن ذلك ربيطة أسيتيل:



وصيغة SMILES له هي $\text{CC}(=\text{O})[\text{Fe-}](<-[C-]\#[O+])(<-[C-]\#[O+])(<-[C-]\#[O+])<-[C-]\#.[+Li]$. $[O+]$

ترتبط مجموعة الأسيتيل عبر ذرة كربون الكربونيل فيها: ${}^3\text{Fe}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}$.

F — رباعي كربونيل فيرات(II) سداسي(ثلاثي إيثيل الأمين)الحديد(II)

بالنسبة إلى أنيون الكربونيل، يكون عدد الإلكترونات

$$8 + 2 + 2f = 18,$$

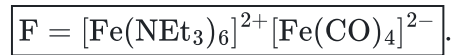
مما يعطي $f = 4$.

وبالنسبة إلى كاتيون أمين الحديد(II)،

$$8 - 2 + 2e = 18,$$

مما يعطي $e = 6$.

إذن الملح المتوقع هو



وصيغة SMILES له هي $\text{N}(\text{CC})->(\text{N}(\text{CC})(\text{CC})\text{CC}->)(\text{N}(\text{CC})(\text{CC})\text{CC}->)(\text{N}(\text{CC})(\text{CC})\text{CC}->)[\text{Fe}+2]$ $\text{N}(\text{CC})(\text{CC})\text{CC}.[\text{Fe}-2](<-[C-]\#[O+])(<-[C-]\#[O+])(<-[C-]\#->(\text{N}(\text{CC})(\text{CC})\text{CC}->)(\text{CC})\text{CC}.$ $[O+])<-[C-]\#[O+]$

الأيونان هما سداسي(ثلاثي إيثيل الأمين)الحديد(II) ورباعي كربونيل فيرات(II-). وهندستاهما التناسقتان المتوقعتان هما ثمانية السطوح ورباعية السطوح، على الترتيب.

يوفر تحليل النيتروجين تحققاً مستقلاً من e . فالكتلة المولية لثلاثي إيثيل الأمين هي

$$M(\text{NEt}_3) = 101.193 \text{ g mol}^{-1}.$$

ومع $f = 4$,

$$M_F = 223.730 + 101.193e \text{ g mol}^{-1},$$

وبالتالي

$$\frac{14.007e}{223.730 + 101.193e} = 0.1011 \implies e = 5.9896 \approx 6.$$

للصيغة الناتجة،

$$\begin{aligned} M_F &= 830.888 \text{ g mol}^{-1}, \\ w_C &= \frac{40(12.011)}{830.888} \times 100 = 57.82\%, \\ w_N &= \frac{6(14.007)}{830.888} \times 100 = 10.11\%. \end{aligned}$$

إن النسبة المطبوعة، **5.782% من الكربون**، مستحيلة بالنسبة إلى تركيب الربيطات المذكور. فكل ذرة نيتروجين في ثلاثي إيثيل الأمين تستلزم أصلاً ست ذرات كربون، في حين تعني النسب المئوية المطبوعة أن

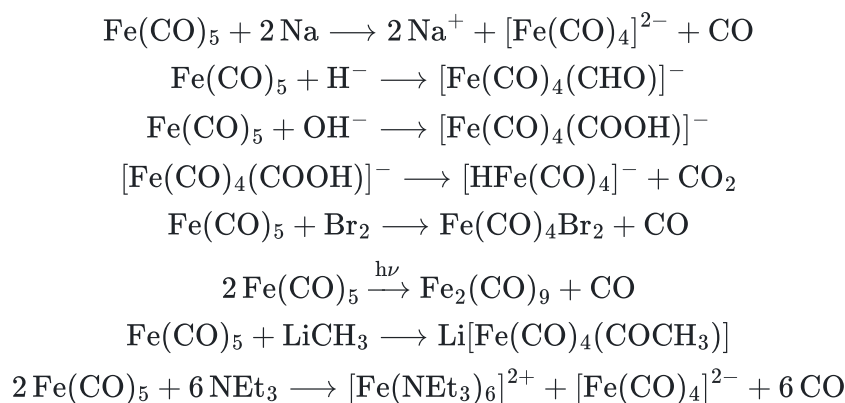
$$\frac{n_C}{n_N} = \frac{5.782/12.011}{10.11/14.007} \approx 0.667 < 6.$$

ولا تؤدي ربيطات الكربونيل الإضافية إلا إلى زيادة هذه النسبة. ومن الواضح أن النسبة المئوية المقصودة للكربون هي **57.82%**.

الأنواع الكيميائية الأخرى اللازمة لوصف مخطط التفاعلات هي:

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
NEt ₃	ثلاثي إيثيل الأمين	CCN(CC)CC
LiCH ₃	ميثيل الليثيوم، تمثيل أيوني	[-CH3] . [+Li]
Br ₂	البروم	BrBr
OH ⁻	أيون الهيدروكسيد	[-OH]
H ⁻	أيون الهيدريد	[-H]
Na ⁺	أيون الصوديوم	[+Na]
CO ₂	ثاني أكسيد الكربون	O=C=O
[Fe(CO) ₄ (CHO)] ⁻	رباعي كربونيل(فورميل)فيرات(0)	O=C[Fe-](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]
[HFe(CO) ₄] ⁻	رباعي كربونيل هيدريدو فيرات(0)	->([+O]#[C-]->)([+O]#[C-]->)([+O]#[C-]->)[-Fe][H][+O]#[C-]

التفاعلات الكاملة الموزونة هي:



تحفظ جميعها الذرات والشحنة معاً.

2.8

يحوّل تفاعل عدم التناسب مركزي حديد(0) إلى حديد(II) وحديد(-II).

أحادي أكسيد الكربون ربيطة قوية الاستقبال لـ π . وهو يثبت الحديد(-II) الغني بالإلكترونات من خلال منح رجعي كبير إلى مداراته π^* . أما ثلاثي إيثيل الأمين فهو مانح لـ σ بصورة أساسية، ويفضّل تثبيت مركز الحديد(II) الفقير بالإلكترونات.

ويعطي التوزيع المرصود للربيطات أيضاً 18 إلكترونًا لكلا الأيونين:

$$\begin{aligned}
[\text{Fe(NEt}_3)_6]^{2+} : & 8 - 2 + 6(2) = 18, \\
[\text{Fe(CO)}_4]^{2-} : & 8 + 2 + 4(2) = 18.
\end{aligned}$$

أما عكس التوزيع المقترح فيعطي بدلاً من ذلك:

• كاتيون رباعي كربونيل الحديد(II) الافتراضي، $[\text{Fe(CO)}_4]^{2+}$ ، وصيغة SMILES له $[\text{Fe}+2]([+O]#[C-]->)([+O]#[C-]->)([+O]#[C-]->)([+O]#[C-]->):[+O]#[C-]->([+O]#[C-]->)([+O]#[C-]->)([+O]#[C-]->)$

$$8 - 2 + 4(2) = 14.$$

• أنيون سداسي(ثلاثي إيثيل الأمين)فيرات(-II) الافتراضي، $[\text{Fe(NEt}_3)_6]^{2-}$ ، وصيغة SMILES له $[\text{Fe}-2]([+O]#[C-]->)([+O]#[C-]->)([+O]#[C-]->)([+O]#[C-]->)([+O]#[C-]->)([+O]#[C-]->):[+O]#[C-]->([+O]#[C-]->)([+O]#[C-]->)([+O]#[C-]->)([+O]#[C-]->)([+O]#[C-]->)([+O]#[C-]->)$

$$8 + 2 + 6(2) = 22.$$

وهكذا تَرَجَّح كل من التفضيلات الإلكترونية للربيطات وعدّ الإلكترونات تكوّن **F**.

(i)2.9

يساهم البنزين، C_6H_6 ، وصيغة SMILES له c1ccccc1، بستة إلكترونات عندما يتناسق عبر ذرات الكربون الست جميعها في الحلقة. يساهم الكروم بستة إلكترونات، ولذلك تعطي ربيطتا بنزين

$$6 + 2(6) = 18.$$

المعقد هو ثنائي(η^6 -بنزين)الكروم(0)، $Cr(C_6H_6)_2$ ، وصيغة SMILES لمكوناته هي c1ccccc1.c1ccccc1.[Cr]. لرسمه، ضع الكروم في منتصف المسافة بين حلقتي بنزين مستويتين متوازيتين، بحيث يقع الفلز ومركزا الحلقتين على محور واحد عمودي عليهما. وترتبط كل حلقة عبر منظومة π الكاملة لذرات الكربون الست فيها. ولا ترمّز صيغة SMILES للمكونات هذه التأثيرات من النمط η^6 . معادلة التكوّن الشكلية هي



(ii)2.9

للسيكلوبنتا-1,3-ديين، C_5H_6 ، صيغة SMILES هي C1C=CC=C1. وربيطته المنزوعة البروتون هي أنيون السيكلوبنتايدينيل، $C_5H_5^-$ ، وصيغة SMILES له 1cccc1[-CH]، وهو مانح لستة إلكترونات π .

المعقد الشطيري المماثل هو الفيروسين، أو ثنائي(η^5 -سيكلوبنتايدينيل)الحديد(II):



وصيغة SMILES لمكوناته هي 1cccc1.[CH-]1cccc1[-CH].[Fe+2].

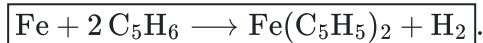
ارسم الحديد بين حلقتين خماسيتين مستويتين متوازيتين، بحيث يقع الفلز على الخط الواصل بين مركزيهما. وتتناسق كل حلقة عبر ذرات الكربون الخمس جميعها. ولا يتطلب السؤال وضعاً دورانياً نسبياً محدداً للحلقتين.

مع وجود ربيطتين أنيونيتين، يكون الحديد شكلياً حديداً(II)، مما يعطي

$$(8 - 2) + 2(6) = 18$$

إلكترونياً.

معادلة التكوّن الموزونة هي



الناتج الغازي المصاحب هو الهيدروجين الجزيئي، H_2 ، وصيغة SMILES له [H][H].

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: التعيين الطيفي الضوئي لقيمة pKa لحمض ضعيف ملوّن

أُذيب حمض ضعيف تركيزه الكلي $2 \times 10^{-2} M$ في محلول منظم ذي $pH = 8.8$. أنيون هذا الحمض A^- ملوّن، وله معامل امتصاص مولاري عشري ϵ مقداره $2.1 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. تمتص طبقة من المحلول سمكها l ، ويساوي 1.0 cm ، نسبة 60 بالمئة من شدة الضوء الساقط I_0 .

3.1 ما المعادلة التي تربط الانطفاء بسمك الطبقة الماصة؟

3.2 ما تركيز أنيون الحمض في المحلول المنظم؟

3.3 ما قيمة pK_a للحمض؟

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 3.1 $E = \log_{10} \left(\frac{I_o}{I} \right) = \epsilon cl$ ، حيث يُعبّر عن $c = [A^-]$ بوحدة mol cm^{-3} عند استخدام الوحدات المذكورة لـ ϵ .
- 3.2 $[A^-] \approx 1.9 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.
- 3.3 $pK_a \approx 7.5$ (القيمة المحسوبة 7.54).

الحل

3.1

يربط قانون بير-لامبرت الانطفاء (الامتصاصية)، E ، بتركيز النوع الكيميائي الماص c وطول المسار الضوئي l :

$$E = \log_{10} \left(\frac{I_o}{I} \right) = \epsilon cl.$$

وبصيغة مكافئة،

$$I = I_o 10^{-\epsilon cl}.$$

هنا يمثل I_o و I شدتي الضوء الساقط والنافذ. عندما تكون وحدة ϵ هي $\text{cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ووحدة l هي cm ، يجب التعبير عن التركيز بوحدة mol cm^{-3} ، مما يجعل E كمية بلا أبعاد.

3.2

بما أن 60 بالمئة من شدة الضوء الساقط تُمتص، فإن 40 بالمئة منها تنفذ:

$$\frac{I}{I_o} = 0.40, \quad E = -\log_{10}(0.40) = 0.397940.$$

وعليه،

$$[A^-] = \frac{E}{\epsilon l} = \frac{0.397940}{(2.1 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})(1.0 \text{ cm})} = 1.89495 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}.$$

باستخدام $1 \text{ L} = 10^3 \text{ cm}^3$

$$[A^-] = 1.89495 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \approx 1.9 \times 10^{-2} \text{ M}.$$

3.3

لنرمز إلى الحمض الضعيف غير المتفكك بـ HA، وإلى قاعدته المرافقة بـ A^- . لم تُحدّد بنيتهما الجزيئيتان، لذا لا يمكن إسناد أسماء كيميائية محددة أو ترميزات SMILES إليهما.

اتزان تفكك الحمض هو



حيث يمثل H^+ أيون الهيدروجين، $[+H]$. وباستخدام تقريب التراكيز،

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}.$$

يعطي التركيز التحليلي موازنة الكتلة

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ M}.$$

مع الاحتفاظ بأرقام إضافية أثناء الطرح،

$$[\text{HA}] = 0.0200000 - 0.0189495 = 1.05048 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

بأخذ لوغاريتمات تعبير الاتزان نحصل على

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right).$$

ومن ثم،

$$\begin{aligned}\text{p}K_a &= 8.8 - \log_{10} \left(\frac{1.89495 \times 10^{-2}}{1.05048 \times 10^{-3}} \right) \\ &= 8.8 - \log_{10}(18.039) \\ &= 7.5438.\end{aligned}$$

إذن، بدقة تتوافق مع المعطيات المقدّمة،

$$\boxed{\text{p}K_a \approx 7.5}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: تعيين صيغة هيدروكربون غازي من احتراقه

نُمزج 15 cm³ من هيدروكربون غازي C_xH_y مع 120 cm³ من الأكسجين ويُشعل المزيج. بعد التفاعل، تُرَجَّ غازات الاحتراق مع محلول مائي مركّز من KOH. يُمتص جزء من الغازات امتصاصاً تاماً، بينما يتبقى 67.5 cm³ من الغازات. ويكون الغاز المتبقي عند درجة الحرارة والضغط نفسيهما للمزيج الأصلي قبل الاحتراق.

4.1 ما تركيب الغاز المتبقي؟ فسّر إجابتك.

4.2 ما مقدار التغير في كمية المادة لكل مول من هيدروكربون C_xH_y عند احتراقه احتراقاً تاماً؟

4.3 ما الصيغة الكيميائية للهيدروكربون المستخدم في التجربة؟

بيّن خطوات الحساب.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 4.1: الغاز المتبقي هو الأكسجين، O₂، وتمثيله بصيغة SMILES هو O=O، وحجمه 67.5 cm³، مع إهمال بخار الماء المتبقي.
- 4.2: عند احتساب جميع نواتج الاحتراق، يكون التغير (1 - $\frac{y}{4}$) mol لكل مول من الهيدروكربون. وبعد إزالة الماء وثاني أكسيد الكربون، تنخفض كمية الغاز المقيسة بمقدار (1 + x + $\frac{y}{4}$) mol لكل مول من الهيدروكربون.
- 4.3: الهيدروكربون المقصود هو الإيثان، C₂H₆، وتمثيله بصيغة SMILES هو CC، وفق الافتراض المعتاد بأنه هيدروكربون غازي مستقر وشائع.

الحل

4.1

ينتج عن الاحتراق التام ثاني أكسيد الكربون، CO₂، وتمثيله بصيغة SMILES هو O=C=O، والماء، H₂O، وتمثيله بصيغة SMILES هو O:



يُعدّ الماء قد أُزيل من الغاز المقيس بفعل التبريد والتلامس مع المحلول المائي المركز. ويمتص هيدروكسيد البوتاسيوم، KOH، الذي تمثيله بصيغة SMILES هو $[+K] \cdot [-OH]$ ، ثاني أكسيد الكربون:



الملح المتكوّن هو كربونات البوتاسيوم، K_2CO_3 ، ويمثّل بصيغة SMILES الأيونية $C(=O)[O-][O-].[+K].[+K]$.

وفق نموذج الاحتراق التام هذا، لا بد إذن أن يكون الغاز المتبقي إما أكسجيناً فائضاً أو هيدروكربوناً لم يتفاعل. ولو نفد الأكسجين، لما أمكن أن يتجاوز حجم الهيدروكربون غير المتفاعل حجمه الابتدائي، 15 cm^3 ، عند درجة الحرارة والضغط نفسيهما. وبما أن

$$67.5 \text{ cm}^3 > 15 \text{ cm}^3,$$

فقد كان الأكسجين فائضاً. وقد احترق الهيدروكربون احتراقاً تاماً، تاركاً الأكسجين بعد إزالة النواتج.

4.2

لمول واحد من الهيدروكربون، تعطي معادلة الاحتراق الموزونة

$$n_{\text{reactants}} = \left(1 + x + \frac{y}{4}\right) \text{mol},$$

وعند احتساب كلّ من ثاني أكسيد الكربون والماء،

$$n_{\text{products}} = \left(x + \frac{y}{2}\right) \text{mol}.$$

ومن ثم فإن التغير، المعرّف بأنه كمية النواتج مطروحاً منها كمية المتفاعلات، هو

$$\Delta n_{\text{total}} = \left(\frac{y}{4} - 1\right) \text{mol} \quad \text{لكل مول من الهيدروكربون}.$$

لتفسير تجربة قياس حجم الغاز، يجب التمييز بين المراحل:

المرحلة	التغير في كمية الغاز لكل مول من الهيدروكربون
الاحتراق، مع بقاء الماء كله في الحالة الغازية	$\left(\frac{y}{4} - 1\right) \text{mol}$
بعد إزالة الماء، وقبل امتصاص ثاني أكسيد الكربون	$-\left(1 + \frac{y}{4}\right) \text{mol}$
بعد إزالة كلّ من الماء وثاني أكسيد الكربون	$-\left(1 + x + \frac{y}{4}\right) \text{mol}$

ينطبق التعبير الأخير على حجمي الغاز الابتدائي والنهائي المقيسين.

4.3

عند تساوي درجة الحرارة والضغط، تتناسب أحجام الغازات طردياً مع كميات المادة. وحجم الأكسجين المستهلك هو

$$V_{O_2, \text{consumed}} = 120 - 67.5 = 52.5 \text{ cm}^3.$$

وبذلك يستهلك كل مول من الهيدروكربون

$$\frac{n_{O_2, \text{consumed}}}{n_{\text{hydrocarbon}}} = \frac{52.5 \text{ cm}^3}{15 \text{ cm}^3} = 3.5$$

مولاً من الأكسجين. ومن معادلة الاحتراق،

$$x + \frac{y}{4} = 3.5,$$

ومن ثم

$$4x + y = 14.$$

وبصورة مكافئة، باستخدام الانكماش في حجم الغاز بعد إزالة النواتج،

$$1 + x + \frac{y}{4} = \frac{(15 + 120) - 67.5}{15} = 4.5.$$

في هيدروكربون متعادل عادي، يكون x, y عددين صحيحين موجبين، ويكون الحد الأقصى لعدد ذرات الهيدروجين هو $y = 2x + 2$. وبالجمع بين هذا الحد والعلاقة $y = 14 - 4x$ نحصل على

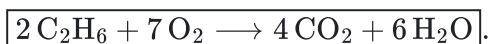
$$14 - 4x \leq 2x + 2 \implies x \geq 2,$$

بينما يقتضي الشرط $y > 0$ أن يكون $x \leq 3$. ومن ثم فإن الاحتمالات الصورية هي

$$(x, y) = (2, 6) \text{ أو } (3, 2).$$

ومن بين هذين الاحتمالين، فإن C_2H_6 هو الهيدروكربون الغازي المستقر والشائع: **الإيثان**، وتمثله بصيغة SMILES هو CC. أما البديل الصوري C_3H_2 فيتطلب أنواعاً كيميائية غير معتادة، شديدة التفاعل أو ذات إجهاد بنيوي مرتفع، وهي خارج النطاق المقصود لهذا التحليل الأولي.

يحترق الإيثان وفق المعادلة



ويكون التحقق من الحجم كما يلي

$$V_{O_2, \text{ consumed}} = \frac{7}{2}(15 \text{ cm}^3) = 52.5 \text{ cm}^3,$$

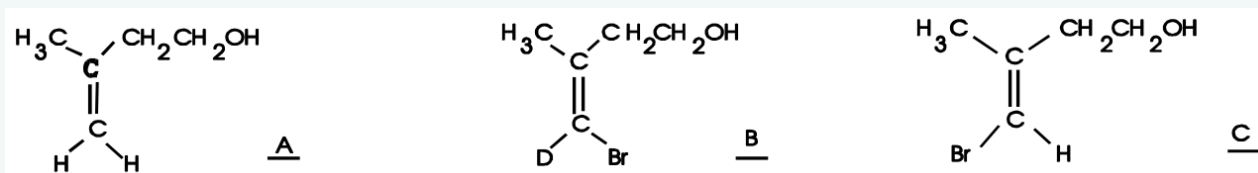
$$V_{O_2, \text{ remaining}} = 120 - 52.5 = \boxed{67.5 \text{ cm}^3},$$

وهو ما يطابق القياس تماماً.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: الكيمياء الفراغية لبرومة ألكين أحادي الاستبدال بالديوتيريوم ونزع بروميد الهيدروجين منه

استُبدل أحد بروتوني الميثيلين الدياستيريومومضيين عند الرابطة المزدوجة في **A** انتقائياً بالديوتيريوم. وتؤدي البرومة ثم نزع بروميد الهيدروجين إلى تكوّن



الناتج المحتوي على الديوتيريوم **B** والناتج غير المحتوي على الديوتيريوم **C**.

5.1 ما التشكيل الفراغي الذي يُستنتج للمركب **A** أحادي الاستبدال بالديوتيريوم من نواتج التفاعل المعطاة؟

5.2 يتطلب حل هذا السؤال كتابة التفاعل وتقديم تعليل موجز لسبب تكوّن **B** و **C** فقط.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 5.1 المركب **A** أحادي الاستبدال بالديوتيريوم هو (3Z)-4-ديوتيريو-3-ميثيل بوت-3-ين-1-ول، $OCC/C(C)=C\backslash$

[2H]. في الاتجاه الموضح، تحل **D** محل الهيدروجين في أسفل اليمين: تقع **D** ومجموعة الهيدروكسي إيثيل على

الجانِب نفسه من الرابطة المزدوجة.

• 5.2 تعطي البرومة بإضافة متضادة ثنائي بروميد متجاوراً راسيمياً. ويعطي الحذف المتضاد اللاحق:

- بفقدان HBr: 4-(3Z)-B، برومو-4-ديوتيريو-3-ميثيل بوت-3-ين-1-ول، $\text{OCC/C(C)=C(\backslash Br)[2H]}$.
- بفقدان DBr: 4-(3E)-C، برومو-3-ميثيل بوت-3-ين-1-ول، OCC/C(C)=C/Br .

الحل

5.1 التشكيل الفراغي للمركب A أحادي الاستبدال بالديوتيريوم

المادة الابتدائية غير الموسومة هي 3-ميثيل بوت-3-ين-1-ول، OCCC(C)=C . رُقم سلسلتها بدءًا من طرف الكحول، بحيث تكون الرابطة المزدوجة بين C_3 و C_4 .

يتطلب التسلسل الكيميائي الفراغي المثبت في الجزء 5.2 الترتيب الآتي في المادة الابتدائية الموسومة:

المستبدل	الموضع في الرسم المعطى
CH_3	أعلى اليسار، على C_3
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	أعلى اليمين، على C_3
H	أسفل اليسار، على C_4
D	أسفل اليمين، على C_4

لتعيين E/Z:

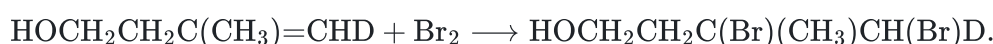
- عند C_3 ، تكون أولوية $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ أعلى من أولوية CH_3 : بعد التعادل الأولي بين ذرتي الكربون، تكون قائمتا الذرات المرتبطة بهما هما (C, H, H) و (H, H, H).
- عند C_4 ، تكون أولوية D أعلى من أولوية H، لأن النظير الأثقل تكون له الأسبقية.

تقع المجموعتان الأعلى أولوية على الجانب نفسه، ولذلك يكون للمركب A أحادي الاستبدال بالديوتيريوم التشكيل الفراغي Z.

5.2 تسلسل التفاعل والتفسير الكيميائي الفراغي

البرومة إضافة متضادة، في حين يتطلب الحذف اللاحق بآلية E2 أن يكون البروم المغادر ونظير الهيدروجين المنزوع في وضع متضاد مستوٍ.

يُضاف البروم، BrBr، وفق المعادلة الموزونة

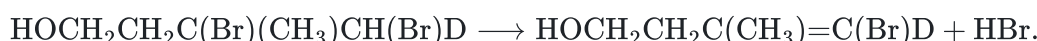


تعطي الإضافة من أيٍّ من الوجهين 3،4-ثنائي برومو-4-ديوتيريو-3-ميثيل بوتان-1-ول راسيميًا، يتألف من:

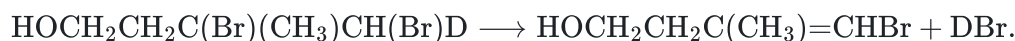
المتماكب المرآتي	صيغة SMILES الكيميائية الفراغية
(3R, 4R)	$\text{OCC[C@](C)(Br)[C@H](Br)[2H]}$
(3S, 4S)	$\text{OCC[C@](C)(Br)[C@@H](Br)[2H]}$

يُحذف البروم المرتبط بـ C_3 مع H أو D من C_4 . تُظهر المعادلات الآتية الحمض المنزوع صراحةً لتحقيق توازن الذرات؛ وفي الوسط القاعدي، تلتقط القاعدة ذلك الحمض.

يعطي فقدان بروميد الهيدروجين، Br، المركب B:



يعطي فقدان بروميد الديوتيريوم، $\text{Br}[2\text{H}]$ ، المركب C:



لتتبع الكيمياء الفراغية بدقة، استخدم إسقاط نيومان بالنظر من C_3 نحو C_4 . لأحد المتماكين المرآتين، يتصف أحد الأوضاع التوافقية الممكنة بما يأتي:

الكربون	المستبدلات في مواضع أرقام قرص الساعة
الأمامي، C_3	Br عند الساعة 12؛ الميثيل عند 8؛ الهيدروكسي إيثيل عند 4
الخلفي، C_4	Br عند الساعة 6؛ H عند 10؛ D عند 2

تصف هذه المواضع وضعاً توافقياً؛ أما صيغ SMILES أعلاه فترمز التشكيل الفراغي، لا وضعاً توافقياً بعينه.

حذف H: أدر المجموعة الخلفية حتى تصبح H عند الساعة 6، في وضع متضاد مع البروم الأمامي. عندئذ تقع D الخلفية عند الساعة 10 و Br الخلفية عند 2. ولذلك يعطي الحذف، وفق الاتجاه المرسوم على الورقة، **D في أسفل اليسار و Br في أسفل اليمين:** أي **B** تماماً. وتقع مجموعته الأعلى أولوية، الهيدروكسي إيثيل و Br، على الجانب نفسه، لذا فإن **B ذو تشكيل Z**.

حذف D: بدلاً من ذلك، أدر المجموعة الخلفية حتى تصبح D عند الساعة 6. عندئذ تقع Br الخلفية عند الساعة 10 و H عند 2. ويعطي الحذف **Br في أسفل اليسار و H في أسفل اليمين:** أي **C** تماماً. وتقع الهيدروكسي إيثيل و Br على جانبيين متقابلين، لذا فإن **C ذو تشكيل E**.

في كل عملية حذف، تنزع القاعدة H أو D الموجودة في الوضع المتضاد المستوي؛ وتُشكل إلكترونات الرابطة المقابلة الرابطة π الجديدة في $C_3=C_4$ ، بينما تنكسر رابطة C_3-Br ، مطلقاً **أيون البروميدي**، $[-Br]$.

في الحذف الذي يعيد تكوين الرابطة المزدوجة الأصلية، يوجد خياران — نزع H أو نزع D — ويحدد كل منهما هندسة فراغية واحدة للنتائج. ويعطي ثنائي البروميدي ذو الصورة المرآتية ناتجاً ألكين غير الكيراليين نفسيهما. وهكذا يفسر هذا التسلسل تكون **B و C**. ولو وُضعت D على الجانب المقابل في الألكين الابتدائي، لانعكست الهندستان الفراغيتان المتوقعتان للنواتج، بما يناقض الرسوم المعطاة.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: هيدروكربون C5 من مقاطع الانحلال الحراري: التثني وتكوين الإيبوكسيد والتماكبات الفراغية

يُفصل هيدروكربون **A** ذو أهمية تقنية يحتوي على C_5 عن أوائل نواتج تقطير مقطع البنزين الناتج من الانحلال الحراري عن طريق التثني. ويُنجز ذلك إما بالتسخين إلى $140-150^\circ C$ تحت الضغط، وإما بالتسخين عدة ساعات عند $100^\circ C$. ثم يُقطر عند $200^\circ C$. تؤدي معالجة **A** بحمض البيروكسي أسيتيك في شروط متعادلة (أسياتات الصوديوم وكربونات الصوديوم) في ثنائي كلورو الميثان عند $20^\circ C$ إلى ناتج **B**. ويعطي **B** ناتجين متماكبين **C و D** (صيغتهما الجزيئية $C_5H_8O_2$) عند تفاعله مع محلول مائي من كربونات الصوديوم. يحتوي الناتج الرئيسي **C** على ثلاثة أنواع مختلفة من ذرات الكربون من حيث ارتباطها، بينما توجد في الناتج الثانوي **D** خمسة أنواع مختلفة من ذرات الكربون. والمركب **C** كيرالي.

6.1 اكتب صيغ **A و B و C و D** مع مراعاة التمثيل الكيميائي الفراغي.

6.2 ما اسم التفاعل الكيميائي المستخدم في عملية الفصل المذكورة أعلاه؟

6.3 ما القواعد الكيميائية الفراغية التي تنطبق على تفاعل التثني؟

6.4 أعط بنية ناتج التثني.

6.5 أعط آلية تكون **C و D** من **B**.

6.6 إلى أي نوع من التماكبات ينتمي **C و D**؟

6.7 كم عدد التماكبات الفراغية الممكنة مبدئياً لكل من **C و D** (بصرف النظر عن إمكانية تحضيرها)؟ بين العلاقات الكيميائية الفراغية بينها. واكتب صيغها البنائية.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

6.1 •

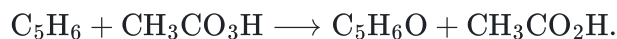
- **A:** سيكلوبنتا-1,3-ديين، C_5H_6 : $C1=CC=CC1$.
- **B:** أحادي إيبوكسيد السيكلوبنتادين، 6-أوكسابيسيكلو[3.1.0]هكس-2-ين، C_5H_6O ، على هيئة الزوج الراسيمي $C1=CC[C@@H]2O[C@H]12$ و $C1=CC[C@H]2O[C@@H]12$.
- **C:** ترانس-سيكلوبنت-4-ين-1,3-ديول، $C_5H_8O_2$ ، على هيئة الزوج الراسيمي $O[C@@H]1C[C@H](O)C=C1$ و $O[C@H]1C[C@H](O)C=C1$.
- **D:** ترانس-سيكلوبنت-3-ين-1,2-ديول، $C_5H_8O_2$ ، على هيئة الزوج الراسيمي $O[C@H]1[C@H](O)C=CC1$ و $O[C@@H]1[C@@H](O)C=CC1$.
- **6.2** إضافة حلقيّة من نوع ديلز-ألدر $[4 + 2]$ ، يتبعها تفاعل ديلز-ألدر العكسي عند استرجاع المونومر.
- **6.3** إضافة على الوجه نفسه في كلا المكوّنين، والاحتفاظ بالكيمياء الفراغية النسبية للدينوفيل، ووجود دين بترتيب S-سيس، والتكوّن التفضيلي لنواتج الإضافة إندو.
- **6.4** الثنائي الرئيسي المعتاد هو إندو-ثنائي السيكلوبنتادين الراسيمي، $C_{10}H_{12}$:
 $C1=C[C@@H]2[C@H]3C=CC[C@H]3[C@H]1C2$ و $C1=C[C@H]2[C@@H]3C=CC[C@@H]3[C@H]1C2$.
- **6.5** يتكوّن C بفتح أليلي من النمط S_N2' بهجوم من الوجه المقابل، مع انتقال الرابطة المزدوجة؛ ويتكوّن D بفتح مباشر للإيبوكسيد من النمط S_N2 . وتعطي بروتنة الألكوكسيدات الناتجة الديولات.
- **6.6** C و D متماكبان بنائيان موضعيان.
- **6.7** للبنية الترابطية لـ C ثلاثة متماكبات فراغية: زوج من المتماكبات المرآتية ترانس وشكل واحد سيس من نوع ميزو. وللبنية الترابطية لـ D أربعة متماكبات فراغية: زوج من المتماكبات المرآتية ترانس وزوج من المتماكبات المرآتية سيس. وبذلك يكون المجموع سبعة، وهي مدرجة صراحةً أدناه.

الحل

6.1 — تعيين A و B و C و D

يحدّد تفاعل التثنيّ العكوس المميّز هوية A بأنه سيكلوبنتا-1,3-ديين. إذ تخضع منظومة الدين المترافق فيه بسهولة لتفاعل ديلز-ألدر مع جزيء آخر من المركب نفسه.

يحوّل حمض البيروكسي أسيتيك، $CC(=O)OO$ ، إحدى الرابطين المزدوجتين إلى حلقة إيبوكسيد، فينتج B، وهو أحادي إيبوكسيد السيكلوبنتادين، وحمض الأسيتيك، $CC(=O)O$:



يجري التفاعل عند $20^\circ C$ في ثنائي كلورو الميثان، $ClCCl$. وتحافظ الشروط المتعادلة على الإيبوكسيد من أجل التحلل المائي اللاحق. وتقع رابطتا الكربون-الأكسجين في حلقتي الثلاثية على الوجه نفسه من الحلقة الكربونية الخماسية. ويعطي الهجوم على أيٍّ من وجهي الدين الابتدائي غير الكيرالي المتماكبين المرآتين لـ B.

يضيف التحلل المائي جزيئاً واحداً من الماء، O، إلى الإيبوكسيد:



تنطبق هذه المعادلة الموزونة على تكوّن كلٍّ من C و D على حدة.

بالنسبة إلى C، ضع مجموعتي هيدروكسيل في الموضعين 1 و 3 من حلقة خماسية، والرابطة المزدوجة بين الموضعين 4 و 5. وتكون البيئات الكيميائية لذرات الكربون فيه كما يلي:



إذن توجد بالضبط ثلاث بيئات كيميائية مختلفة للكربون. ويتميز التشكيل ترانس بعملية تناظر دوراني حقيقي من الرتبة الثانية تتبادل هذين الزوجين من ذرات الكربون، لكنه كيرالي. أما التشكيل سيس المقابل فهو من نوع ميزو. ومن ثم، فإن الكيرالية المذكورة تحدد هوية **C** بأنه ترانس-سيكلوبنت-4-ين-3،1-ديول.

بالنسبة إلى **D**، تشغل مجموعتا الهيدروكسيل الموضعين المتجاورين 1 و2، وتشغل الرابطة المزدوجة الموضعين 3 و4. وتختلف ذرات الكربون الخمس جميعها:

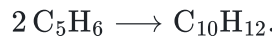
- تختلف علاقة كل من ذرتي الكربون الحاملتين للهيدروكسيل بالرابطة المزدوجة.
- تختلف المجموعات المجاورة لذرتي الكربون الألكينيتين.
- ذرة الكربون المتبقية هي ذرة كربون ميثيلية.

يعطي الفتح المباشر للإيبوكسيد بهجوم من الوجه المقابل ترانس-سيكلوبنت-3-ين-2،1-ديول.

لرسم أي من الديولين المشاهدين، أظهر إحدى مجموعتي الهيدروكسيل على إسفين ممتلئ والأخرى على إسفين متقطع. ويعطي عكس الإسفينين معاً المتماكب المرآتي له. ولأن الكواشف والشروط غير كيرالية، تكون النواتج راسيمية؛ فالقول إن **C** كيرالي يشير إلى جزيئاته الفردية.

6.2 — التفاعل المستخدم للفصل

التثنائي هو تفاعل ديلز-ألدر. يعمل أحد الجزيئات بوصفه الديين المترافق، وتعمل إحدى الرابطين المزدوجتين في جزيء آخر بوصفها الدينوفيل:



يتحقق التثنائي في الشروط المذكورة: عدة ساعات عند 100°C ، أو بالتسخين إلى $140\text{--}150^\circ\text{C}$ تحت الضغط.

يؤدي تسخين الثنائي المعزول إلى نحو 200°C إلى حدوث التفاعل العكسي، وهو تفاعل ديلز-ألدر العكسي:



ويُفصل المونومر المتطاير المتجدد بالتقطير.

6.3 — القواعد الكيميائية الفراغية

القواعد ذات الصلة هي:

1. يجب أن يتخذ الديين ترتيب **s-sيسيس**. يحتفظ السيكلوبنتادين أصلاً برابطتيه المزدوجتين المترافقتين في الترتيب المطلوب.
2. تجري الإضافة الحلقية الحرارية على الوجه نفسه في كلا المكونين. تتكون الرابطان الجديدتان على وجه واحد من الديين وعلى وجه واحد من الدينوفيل.
3. يُحتفظ بالكيمياء الفراغية النسبية. تبقى المجموعات التي تكون في وضع سيس على الدينوفيل في وضع سيس في ناتج الإضافة.
4. يُفضل ترتيب إندو حركياً. يتجه الجزء غير المشبع المتبقي من الدينوفيل نحو الهيكل ثنائي الحلقة الآخذ في التكون من الديين، مما يتيح تأثيرات مدارية ثانوية ملائمة.

6.4 — بنية الثنائي

الناتج هو إندو-ثنائي السيكلوبنتادين، واسمه النظامي إندو-تريسيكلو[5.2.1.0^{2,5}]ديكا-3،8-دينين. وقد أُعطيت صيغتا SMILES لمتماكيه المرآتين في الإجابة 6.4.

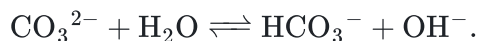
تحتوي بنيته على:

- هيكل نوربورنين.
- حلقة سيكلوبنتين مدمجة عبر الجسر المشبع المكون من ذرتي كربون.
- رابطتين مزدوجتين متبقيتين بين الكربون والكربون.
- توجه إندو لحلقة السيكلوبنتين المدمجة بالنسبة إلى جسر الميثيلين في النوربورنين.

لرسم دقيق باستخدام ترقيم الهيكل ثلاثي الحلقة، ضع الرابطين المزدوجتين عند $C_3 = C_4$ و $C_8 = C_9$ ، ووجّه حلقة السيكلوبنتين المندمجة نحو الجسر المكوّن من ذرة كربون واحدة.

6.5 — أليتا تكوّن C و D

يوفّر أيون الكربونات، $[O-][O-]C(=O)$ ، أيون الهيدروكسيد، $[OH-]$ ، من خلال اتزانه مع الماء. وصيغة أيون الهيدروجين كربونات هي $[O-]C(=O)[O-]$:



لتوضيح الآلية، سمّ ذرات الكربون على محيط **B** كما يلي:

$$b_1 - b_2 = b_3 - b_4 - b_5 - b_1,$$

بحيث يصل أكسجين الإيبوكسيد بين b_1 و b_5 . وسمّ الوجه الحامل لأكسجين الإيبوكسيد الوجه العلوي.

تكوّن C: فتح أليتي من النمط S_N2'

تحدث ثلاث حركات لأزواج إلكترونية معاً:

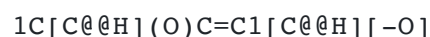
1. يهاجم زوج إلكتروني حر من الهيدروكسيد الذرة b_3 من الوجه السفلي.

2. تكوّن إلكترونات π للرابطة $b_2 = b_3$ الرابطة المزدوجة الجديدة $b_1 = b_2$.

3. تنكسر الرابطة $b_1 - O$ ، وتنتقل إلكتروناتها إلى أكسجين الإيبوكسيد.

يبقى أكسجين الإيبوكسيد الأصلي مرتبطاً بالذرة b_5 على هيئة ألكوكسيد. وتكون مجموعة الهيدروكسيل الداخلة عند b_3 في وضع ترانس بالنسبة إليه. وتعطي البروتنة **C**.

أحد المركبات الوسيطة الممثّلة هو ترانس-3-هيدروكسي سيكلوبنت-4-ين-1-أولات:



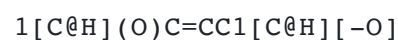
تحتوي الحلقة النهائية على مجموعتي هيدروكسيل في الموضعين 1 و 3، وعلى رابطتها المزدوجة في الموضعين 4 و 5.

تكوّن D: فتح مباشر من النمط S_N2

يهاجم زوج إلكتروني حر من الهيدروكسيد ذرة كربون الإيبوكسيد b_1 من الوجه السفلي. وفي الوقت نفسه، تنكسر الرابطة $b_1 - O$ وتنتقل إلكتروناتها نحو الأكسجين.

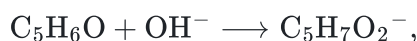
يؤدي ذلك إلى انقلاب التشكيل عند ذرة الكربون التي تتعرض للهجوم. ويبقى أكسجين الإيبوكسيد الأصلي مرتبطاً بالذرة b_5 ، فتكون المجموعتان البديلتان الأكسجينيتان في وضع ترانس. وتبقى الرابطة المزدوجة الأصلية $b_2 = b_3$ في موضعها.

أحد المركبات الوسيطة الممثّلة هو ترانس-2-هيدروكسي سيكلوبنت-3-ين-1-أولات:

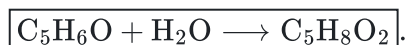


تعطي البروتنة **D**.

في كلا المسارين، تكون الخطوات الموزونة كما يلي:



في خطوة انتقال البروتون، يأخذ أكسجين الألكوكسيد بروتوناً من الماء، وتعود إلكترونات رابطة O-H في جزيء الماء ذاك إلى أكسجينه. ولذلك يتجدّد الهيدروكسيد. والتفاعل الصافي هو:



6.6 — العلاقة بين C و D

هما متماكبان بنائيان، وتحديدًا متماكبان موضعيان:

• يمتلك **C** نمط الترابط الخاص بسيكلوبنت-4-ين-3،1-ديول.

- يمتلك **D** نمط الترابط الخاص بسيكلوبنت-3-ين-2،1-ديول.

تختلف علاقات الترابط بين ذرات الكربون الحاملة للهيدروكسيل فيهما، ولذلك لا يُعدّ **C** و **D** متماكبين فراغيين أحدهما للآخر.

6.7 — جميع المتماكبات الفراغية الممكنة

في **C**، يتكافأ المركزان المولّدان للتصاوغ الفراغي من حيث البنية الترابطية. ويصف التشكيلان الاسميان $(1R, 3S)$ و $(1S, 3R)$ مركب الميزو نفسه. ومن ثم توجد ثلاثة متماكبات فراغية.

المتماكبات الفراغية لسيكلوبنت-4-ين-3،1-ديول	صيغة SMILES الكيميائية الفراغية	الصفة
ترانس- $(1R, 3R)$	<chem>O[C@H]1C[C@@H](O)C=C1</chem>	كيرالي
ترانس- $(1S, 3S)$	<chem>O[C@H]1C[C@H](O)C=C1</chem>	المتماكبات المرآتية للشكل السابق
سيس- $(1R, 3S)$ ، مطابق لـ $(1S, 3R)$	<chem>O[C@@H]1C[C@H](O)C=C1</chem>	غير كيرالي، ميزو

الشكلان ترانس متماكبان مرآتيان. وشكل سيس الميزو متماكب فراغي غير مرآتي لكل شكل ترانس.

في **D**، تجعل الرابطة المزدوجة المركزين المولّدين للتصاوغ الفراغي غير متكافئين من حيث البنية الترابطية. ولا توجد عملية تناظر تجعل أيًا من التشكيلات الأربعة مطابقًا لآخر، ولذلك توجد أربعة متماكبات فراغية.

المتماكبات الفراغية لسيكلوبنت-3-ين-2،1-ديول	صيغة SMILES الكيميائية الفراغية	الصفة
ترانس- $(1R, 2R)$	<chem>O[C@H]1[C@H](O)C=CC1</chem>	كيرالي
ترانس- $(1S, 2S)$	<chem>O[C@@H]1[C@H](O)C=CC1</chem>	المتماكبات المرآتية للشكل السابق
سيس- $(1R, 2S)$	<chem>O[C@H]1[C@@H](O)C=CC1</chem>	كيرالي
سيس- $(1S, 2R)$	<chem>O[C@@H]1[C@H](O)C=CC1</chem>	المتماكبات المرآتية للشكل السابق

كل شكل سيس من **D** هو متماكب فراغي غير مرآتي لكل شكل ترانس. ولا يوجد شكل ميزو لـ **D**.

في الرسوم، تعني سيس أن مجموعتي الهيدروكسيل تقعان على الوجه نفسه؛ وتعني ترانس أنهما تقعان على وجهين متقابلين. ولا تضيف الأوضاع التشكيلية للحلقة متماكبات فراغية تشكيلية أخرى.

$$N_C = 3, \quad N_D = 4, \quad N_{\text{total}} = 7.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 7: DNA: الكتلة والقدرة الترميزية وتركيب القواعد

يمثل الحمض النووي الريبوزي منقوص الأكسجين (DNA) البرنامج الوراثي لجميع الكائنات الحية. ويتوزع البرنامج الوراثي للإنسان على 23 كروموسومًا.

7.1 احسب كتلة خيط من DNA بالغرامات يمتد من الأرض إلى القمر (340,000 km). تقابل كتلة مقدارها 1 g عددًا قدره 1,000 زوج من النيوكليوتيدات.

يبلغ طول زوج واحد من النيوكليوتيدات (زوج قاعدي) 0.34 nm.

7.2 قدّر عدد أزواج النيوكليوتيدات الموجودة في مجموعة كروموسومات الإنسان. تستطيع الخلايا البشرية تصنيع 50,000 بروتين مختلف، يبلغ طول كل منها في المتوسط 300 حمض أميني. ولا يشفر البروتينات سوى 2 % من DNA.

7.3 يُظهر DNA الخاص بالعائشة M13 تركيب القواعد الآتي:

C: 20 %، G: 21 %، T: 36 %، A: 23 % (نسبة مئوية مولية)

ماذا يخبرنا تركيب القواعد عن بنية DNA؟

الإجابات

- 7.1: $1 \times 10^{-3} \text{ g} = 1 \text{ mg}$ ، باعتبار أن كتلة 1,000 زوج من النيوكليوتيدات تساوي 10^{-18} g .
- 7.2: زوج من النيوكليوتيدات $\approx 2.3 \times 10^9$ في المجموعة المؤلفة من 23 كروموسومًا؛ والتقدير قبل التقريب هو 2.25×10^9 .
- 7.3: DNA الخاص بالعائية M13 أحادي السلسلة: إذ لا تتوافق نسب قواعده مع جزيء مزدوج السلسلة متكامل القواعد تمامًا.

الحل

7.1

معطى الكتلة المطبوع ("g 1") خطأ مطبعي؛ والقيمة المقصودة، والمستخدم أيضًا في الحل الرسمي، هي

$$m(1,000 \text{ زوج من النيوكليوتيدات}) = 10^{-18} \text{ g}.$$

نحول المسافة بين الأرض والقمر إلى نانومترات:

$$L = 340,000 \text{ km} \times 10^{12} \frac{\text{nm}}{\text{km}} = 3.4 \times 10^{17} \text{ nm}.$$

بما أن كل زوج من النيوكليوتيدات يسهم بمقدار 0.34 nm في الطول، فإن عدد الأزواج هو

$$N = \frac{3.4 \times 10^{17} \text{ nm}}{0.34 \text{ nm/pair}} = 1.0 \times 10^{18} \text{ زوج}.$$

ومن ثم،

$$m = (1.0 \times 10^{18} \text{ زوج}) \left(\frac{10^{-18} \text{ g}}{10^3 \text{ زوج}} \right) = \boxed{1 \times 10^{-3} \text{ g}}.$$

7.2

يُشفّر كل حمض أميني بكوندون مكون من ثلاثة نيوكليوتيدات. ولذلك، يتطلب البروتين المحتوي على 300 بقية حمض أميني نحو

$$300 \times 3 = 900$$

نيوكليوتيد على سلسلته المُشفّرة، وهو ما يقابل **900 زوج قاعدي** من DNA مزدوج السلسلة.

بالنسبة إلى 50,000 بروتين مختلف، يبلغ إجمالي متطلبات الترميز

$$N_{\text{coding}} = 50,000 \times 300 \times 3 = 4.5 \times 10^7 \text{ زوج قاعدي}.$$

ويمثّل ذلك 2% = 0.02 من إجمالي DNA:

$$0.02 N_{\text{total}} = 4.5 \times 10^7.$$

وعليه،

$$N_{\text{total}} = \frac{4.5 \times 10^7}{0.02} = 2.25 \times 10^9 \approx \boxed{2.3 \times 10^9 \text{ زوج قاعدي}}.$$

هذا هو المجموع في الكروموسومات الثلاثة والعشرين المذكورة. ولا حاجة إلى عامل إضافي مقداره اثنان: فالزوج القاعدي يتضمن أصلاً النيوكليوتيدين المتكاملين في السلسلتين. وتُهمَل كودونات التوقف عند مستوى دقة هذا التقدير.

7.3

ترد أسماء القواعد الأربع أدناه؛ وتصف صيغ SMILES القواعد الحرة.

الرمز	القاعدة	SMILES
A	الأدينين	<chem>Nc1ncnc2[nH]cnc12</chem>
T	الثايمين	<chem>Cc1c[nH]c(=O)[nH]c1=O</chem>
G	الغوانين	<chem>Nc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1</chem>
C	السيتوسين	<chem>Nc1cc[nH]c(=O)n1</chem>

في DNA مزدوج السلسلة المتكامل القواعد تماماً، يقترن الأدينين بالثايمين، ويقترن الغوانين بالسيتوسين. ولذلك، يقتضي عدّ القواعد في كلتا السلسلتين أن يكون

$$n_A = n_T, \quad n_G = n_C.$$

لكن التركيب المعطى يعطي بدلاً من ذلك

$$x_A = 23\% \neq 36\% = x_T, \quad x_G = 21\% \neq 20\% = x_C.$$

وعلى وجه الخصوص، لا يتوافق الفرق الكبير بين الأدينين والثايمين مع جزيء مزدوج السلسلة متكامل القواعد تماماً. ولذلك فإن الاستنتاج البنيوي المقصود هو

أحادي السلسلة M13 الخاص بالعائشة DNA

لا يحدّد التركيب وحده ما إذا كانت السلسلة دائرية أم خطية. ولا يمكن تحديد صيغة SMILES كاملة لـ DNA انطلاقاً من هذه النسب المئوية: إذ يفتر المعطى إلى تسلسل نيوكليوتيداته وكيفية اتصالها. كما أن SMILES لا يحدّد هيئته الفراغية ثلاثية الأبعاد.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 8: تسلسل الأحماض الأمينية في ببتيد مسكن للألم

يمكن تحديد تسلسل الأحماض الأمينية في ببتيد بالجمع بين الطرائق الكيميائية والإنزيمية. ويعمل الببتيد المعني في جسم الإنسان بوصفه مسكناً للألم.

(a) أدّى التحلل المائي للببتيد في محلول من HCl تركيزه M 6 عند 110°C ، ثم تحليل الأحماض الأمينية المتحررة، إلى الحصول على نسبة مولية بين Gly و Leu والحمضين الأمينيين العطريين Phe و Tyr مقدارها 2 : 1 : 1 : 1.

(b) أدّى تفاعل الببتيد مع 2,4-ثنائي نيترو فلوروبنزين (DNFB)، ثم التحلل المائي والتحليل الكروماتوغرافي، إلى الحصول على مشتق التيروسين.

(c) أعطى التحلل المائي الجزئي بالكموتريسين Leu و Tyr وببتيداً أصغر. وبعد التحلل المائي لهذا الببتيد، جرى التعرف على Gly و Phe بنسبة 2 : 1. والكموتريسين إنزيم محلّ للبروتين يشطر الرابطة الببتيدية التي تلي حمضاً أمينياً عطرياً.

المطلوب:

8.1 حدّد تسلسل الأحماض الأمينية استناداً إلى المعلومات المعطاة.

8.2 اكتب الصيغة البنائية لكلّ من مشتق DNFB ومشتق الدانسيل للتيروزين. ما ميزة الدنسلة مقارنةً بالتعديل باستخدام DNFB؟ يشير الدانسيل إلى N,N-5-ثنائي ميثيل أمينو نفتالين-4-سلفونيل.

8.3 في ببتيد مشابه يُظهر النشاط الحيوي نفسه، يُحلّ الميثيونين محلّ الليوسين. فسّر، انطلاقاً من البنية الكيميائية لكلا الحمضين الأمينيين، لماذا يمكن إجراء هذا الاستبدال دون فقدان النشاط الحيوي.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- **8.1** التسلسل، من النهاية N إلى النهاية C، هو **Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu**، ويُسمى **ليو-إنكيفالين**.

SMILES: N[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(=O)NCC(=O)NCC(=O)N[C@@H](Cc1ccccc1)C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)O

- **8.2** المشتقان المستخدمان لتحديد التسلسل من النهاية N هما:

N^{α} -(2,4-ثنائي نيتروفينيل)-L-تيروزين، وفيه رابطة مباشرة بين نيتروجين المجموعة الأمينية للتيروزين وحلقة ثنائي نيتروفينيل.

SMILES: N(c1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-])[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(=O)O

N^{α} -دانسيل-L-تيروزين، وفيه رابطة سلفوناميدية. وباستخدام التعريف المتعارف عليه للدانسيل:

SMILES: CN(C)c1cccc2c(S(=O)(=O)N[C@@H](Cc3ccc(O)cc3)C(=O)O)cccc12

تتميز مشتقات الدانسيل **بفلورة قوية**، مما يتيح الكشف بحساسية أعلى بكثير، ومن ثم تحديد التسلسل باستخدام كميات أصغر من الببتيد. وتُنَاقَش أدناه أرقام المواضع الواردة للدانسيل في النص المطبوع.

- **8.3** يمتلك **L-ليوسين**، N[C@@H](CC(C)C)C(=O)O، و**L-ميثيونين**، N[C@@H](CCSC)C(=O)O، سلسلتين جانبيتين غير مشحونتين، يغلب عليهما الطابع الكاره للماء، ومتقاربتين في الحيز الفراغي. ولذلك يمكن لاستبدال أحدهما بالآخر أن يحافظ على التأثيرات اللازمة للنشاط الحيوي.

الحل

8.1 — تحديد التسلسل

تركيب الأحماض الأمينية هو:

البقية	عددها في الببتيد الخماسي	الحمض الأميني الحر: الاسم و SMILES
Gly	2	جليسين: <chem>NCC(=O)O</chem>
Leu	1	L-ليوسين: <chem>N[C@@H](CC(C)C)C(=O)O</chem>
Phe	1	L-فينيل ألانين: <chem>N[C@@H](Cc1ccccc1)C(=O)O</chem>
Tyr	1	L-تيروزين: <chem>N[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(=O)O</chem>

يتفاعل DNFB مع **المجموعة الأمينية الحرة عند النهاية N**. ولذلك فإن التعرف على مشتق التيروزين الناتج عنه بعد التحلل المائي يحدّد موضع **Tyr عند النهاية N**.

يشطر الكيموتريبسين الرابطة الواقعة على الجانب المتجه نحو النهاية C من بقية حمض أميني عطري. والبقيتان العطريتان هنا هما Tyr و Phe.

1. يؤدّي الشطر مباشرةً بعد Tyr الموجود عند النهاية N إلى تحرير Tyr حر.
2. يجب أن يكون Leu الحر هو **البقية الموجودة عند النهاية C**: إذ لا يمكن تحرير Leu داخلي على هيئة حمض أميني منفرد، لأنّ ذلك يتطلب الشطر بعد Leu، خلافاً للنوعية المحددة للإنزيم.
3. ومن ثم، يجب أن تلي الرابطة الواقعة مباشرةً قبل Leu الطرفي بقية عطرية. وبما أن Tyr موجود بالفعل عند النهاية N، فإن هذه البقية هي Phe.
4. تحتوي القطعة المتبقية على بقيتين من Gly وبقية واحدة من Phe. ولأن Phe يجب أن يقع في نهاية هذه القطعة، فإن ترتيبها هو **Gly-Gly-Phe**.

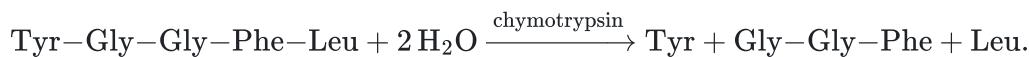
وعليه، يكون نمط الشطر هو



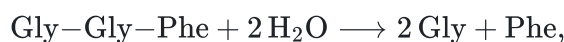
الببتيد الأصغر هو غليسيريل غليسيريل-L-فينيل ألانين:



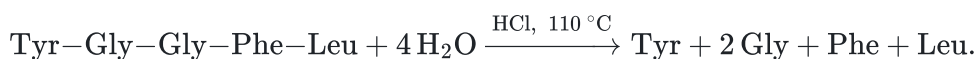
تستهلك كل رابطة ببتيدية تخضع للتحلل المائي جزيئاً واحداً من الماء، O. وباستخدام اختصارات التسلسل للببتيدات ذات النهايات الحرة، تكون معادلة التحلل المائي الإنزيمي الموزونة هي



يعطي التحلل المائي للببتيد الأصغر



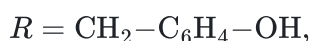
وهو ما يتفق مع النسبة المرصودة 1 : 2. ويؤدي التحلل المائي الكامل للببتيد الأصلي إلى كسر أربع روابط ببتيدية:



تستخدم هذه المعادلات الموزونة الأشكال الجزيئية المتعادلة؛ وتكون المجموعات الأمينية مبرتنة في مزيج التحلل المائي الشديد الحموضة.

8.2 — البنى وميزة الدنسلية

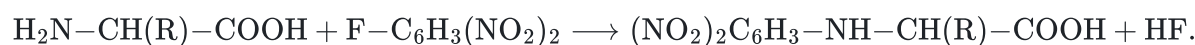
ليرمز R إلى السلسلة الجانبية للتيروزين،



حيث تقع مجموعة OH الفينولية في الموضع بارا بالنسبة إلى مجموعة CH_2 .

مشتق **DNFB**. الكاشف هو **1-فلورو-2,4-ثنائي نيتروبنزين**، $\text{Fc1ccc}([N+](=O)[O-])\text{cc1}[N+](=O)[O-]$.

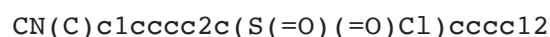
يحلّ نيتروجين المجموعة الأمينية محلّ الفلور بتفاعل استبدال عطري محبّ للنواة. ويكون التفاعل بالأشكال المتعادلة كما يلي



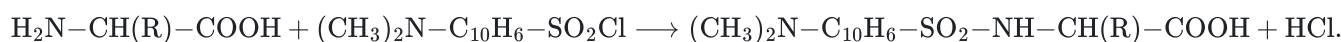
النااتج الجانبي السوري هو **فلوريد الهيدروجين**، F^- ؛ وتقوم قاعدة بمعادلته أثناء تكوين المشتق.

لرسم الناتج، اربط نيتروجين المجموعة الأمينية للتيروزين مباشرةً بذرة الكربون 1 من حلقة بنزين تحمل مجموعتي نيترو في **الموضعين 2 و4**. ويحتفظ النيتروجين بذرة هيدروجين واحدة، وتبقى مجموعة الهيدروكسيل الفينولية للتيروزين موجودة في هذه البنية الموسومة عند N^α .

مشتق **الدانسيل**. إن **كلوريد الدانسيل** المتعارف عليه، أو **كلوريد 5-(ثنائي ميثيل أمينو)نفثالين-1-سلفونيل**، له ترميز SMILES الآتي:



يحلّ نيتروجين المجموعة الأمينية محلّ الكلور عند ذرة الكبريت، مكوّناً سلفوناميداً:



النااتج الجانبي السوري هو **كلوريد الهيدروجين**، Cl ، الذي تُعادله قاعدة كذلك.

لرسم دانسيل تيروزين المتعارف عليه، ضع مجموعة ثنائي ميثيل أمينو عند ذرة الكربون 5 في النفثالين، ومجموعة السلفونيل عند ذرة الكربون 1. وتحتوي المجموعة الأخيرة على رابطتي $\text{S}=\text{O}$ ورابطة $\text{S}-\text{NH}$ مع نيتروجين المجموعة الأمينية للتيروزين.

في تحديد تسلسل الببتيدات، تسم هذه التفاعلات نيتروجين النهاية N بينما لا تزال البقية جزءاً من الببتيد. ويحرّر التحلل المائي اللاحق الحمض الأميني الموسوم.

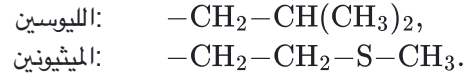
تكن ميزة الدنسلية في **الفلورة القوية**، التي تتيح الكشف عند تراكيز أقل بكثير من تلك اللازمة لمشتقات ثنائي نيتروفينيل الملونة.

لكن نص المسألة يحدّد **5-(ثنائي ميثيل أمينو)نفثالين-4-سلفونيل**. وإذا أخذ ذلك حرفياً، فإنه يعطي متماكباً موضعياً مختلفاً، تقع فيه المجموعتان المستبدلتان في موضعي بيرى. ويكون N^α -**5-(ثنائي ميثيل أمينو)نفثالين-4-سلفونيل**-L-تيروزين الموافق كما يلي:



8.3 — لماذا يمكن أن يحل الميثيونين محل الليوسين

السلسلتان الجانبيتان هما



كلتاهما مجموعتان مرتنتان، يغلب عليهما الطابع الكاره للماء، ومتقاربتان في الحجم. ويحتوي الميثيونين على ثيوإيثر غير مشحون، لا يدخل شحنة على السلسلة الجانبية.

يحافظ الاستبدال على الهيكل الأساسي للببتيد، ويمكنه الحفاظ على تأثيرات كارهة للماء مماثلة عند المستقبل. ولذلك فمن المعقول كيميائياً أن يحافظ إحلال الميثيونين محل الليوسين الطرفي على النشاط المسكن للألم.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.