

## IChO 2012

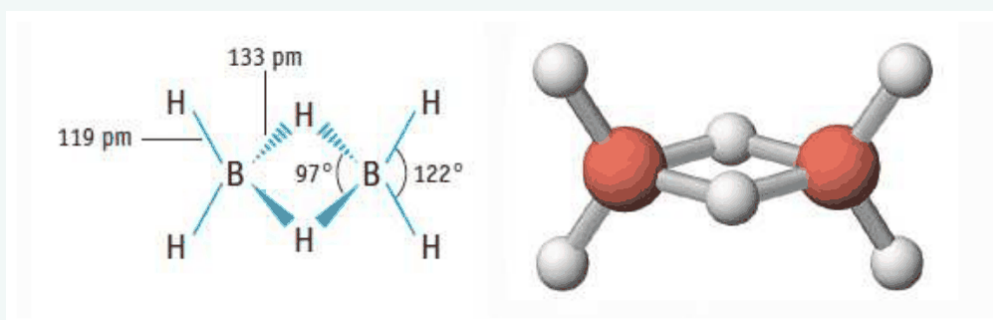
المسائل النظرية والحلول · واشنطن العاصمة، الولايات المتحدة · 8 مسائل نظرية مع حلول كاملة

eulersolve.org/icho/2012/

## المسألة 1: هيدريدات البورون ومركبات البورون الأخرى

## A. هيدريدات البورون ومركبات البورون الأخرى

كان ألفرد شتوك (1876 - 1946) أول من طوّر كيمياء هيدريدات البورون. وقد جرى توصيف أكثر من 20 هيدريد بورون جزيئياً متعادلاً ذا الصيغة العامة  $B_xH_y$ . وأبسط هيدريدات البورون هو  $B_2H_6$ ، ثنائي البوران.



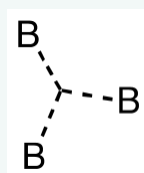
1.1 باستخدام البيانات أدناه، استنتج الصيغتين الجزيئيتين لمركبين آخرين من سلسلة هيدريدات البورون هذه، هما A و B.

| المادة | الحالة (C، 1 bar° 25) | النسبة المئوية الكتلية للبورون | الكتلة المولية ( $g\ mol^{-1}$ ) |
|--------|-----------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| A      | سائل                  | 83.1                           | 65.1                             |
| B      | صلب                   | 88.5                           | 122.2                            |

حصل وليام ليبسكومب على جائزة نوبل في الكيمياء عام 1976 عن «دراسات حول بُنى هيدريدات البورون تلقي الضوء على مسائل الترابط الكيميائي». وقد أدرك ليبسكومب أن كل ذرة B، في جميع هيدريدات البورون، ترتبط بذرة H واحدة على الأقل برابطة عادية ذات إلكترونين (B-H). إلا أن روابط إضافية من عدة أنواع توجد أيضاً، وقد وضع طريقة لوصف بنية البوران بإسناد عدد *styx* إليه، حيث:

$s$  = عدد جسور B-H-B في الجزيء،

$t$  = عدد روابط BBB ثلاثية المراكز في الجزيء،



$y$  = عدد روابط B-B ثنائية المركز في الجزيء،

$x$  = عدد مجموعات  $BH_2$  في الجزيء.

عدد *styx* للمركب  $B_2H_6$  هو 2002.

1.2 اقترح بنية لرباعي البوران،  $B_4H_{10}$ ، ذي عدد *styx* البالغ 4012.

**1.3** يتكوّن مركب قائم على البورون من البورون والكربون والكلور والأكسجين. تشير القياسات الطيفية إلى أن الجزيء يحتوي على نوعين من ذرات B، ذي هندسة رباعية السطوح وذي هندسة مثلثية مستوية، بنسبة 1 : 3، على الترتيب. وتتوافق هذه الأطياف أيضاً مع وجود رابطة CO ثلاثية. الصيغة الجزيئية للمركب هي  $B_4CCl_6O$ . اقترح بنية لجزيئه.

### B. الكيمياء الحرارية لمركبات البورون

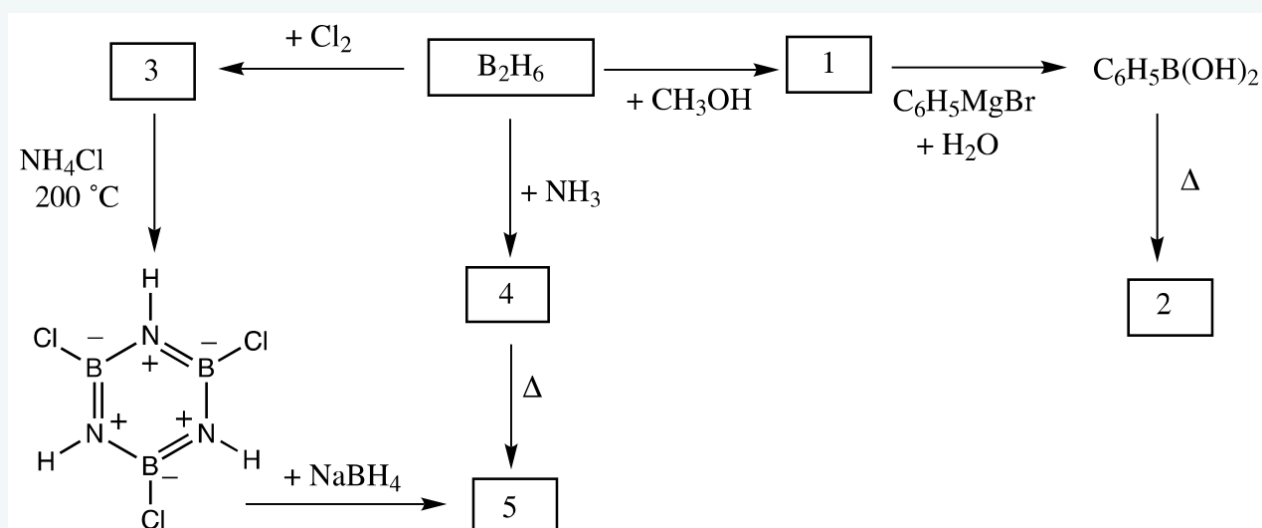
**1.4** قدر إنتالبي تفكك الرابطة الأحادية B-B في  $B_2Cl_4(g)$  باستخدام المعلومات الآتية:

| الرابطة | إنتالبي تفكك الرابطة ( $kJ mol^{-1}$ ) |
|---------|----------------------------------------|
| B—Cl    | 443                                    |
| Cl—Cl   | 242                                    |

| المركب       | $\Delta_f H^\circ$ ( $kJ mol^{-1}$ ) |
|--------------|--------------------------------------|
| $BCl_3(g)$   | 403-                                 |
| $B_2Cl_4(g)$ | 489-                                 |

### C. كيمياء ثنائي البوران

**1.5** أعط بنية كل مركب مرّقم في المخطط أدناه. كل مركب مرّقم هو مركب يحتوي على البورون.



### ملاحظات:

- درجة غليان المركب **5** هي  $55^\circ C$ .
- تُستخدم كميات فائضة من الكواشف في جميع التفاعلات.
- يبلغ الانخفاض في درجة التجمد عند إذابة 0.312 g من المركب **2** في 25.0 g من البنزين مقدار  $0.205^\circ C$ . وثابت انخفاض درجة التجمد للبنزين هو  $5.12 \text{ kg K mol}^{-1}$ .

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

### الإجابات

لا يمكن لصيغة SMILES العادية أن ترمّز مباشرةً رابطة ثلاثية المراكز ذات إلكترونين. وفي أنماط اتصال ذرات البورانات المحددة صراحةً أدناه، تستخدم صيغة SMILES الموسّعة لاتصال الذرات الرمز ~ لتمثيل الاتصالات التي تنتمي إلى مثل هذه الروابط. وتتطلب هذه السلاسل الوصف المصاحب للترابط. يحدد الجزء 1.1 الصيغ الجزيئية، ولا يحدد أنماطاً فريدة لاتصال ذرات الأقفاص؛ لذا فإن إسناد صيغ SMILES بنيوية فيه يتطلب معلومات إضافية.

• **1.1: A** هو خماسي البوران (11)،  $B_5H_{11}$ ؛ و **B** هو عشاري البوران (14)،  $B_{10}H_{14}$ .

• **1.2:** لرباعي البوران (10)،  $B_4H_{10}$ ، هيكل بوروني مطوي على شكل فراشة: ذرتا BH عند المفصل تصل بينهما رابطة B—B عادية واحدة، وذرتا BH<sub>2</sub> عند طرفي الجناحين، وأربعة جسور هيدروجينية تصل ذرتي المفصل بطرفي الجناحين. صيغة SMILES الموسعة لاتصال الذرات:  $[H] \sim [BH] \sim 2 [H] \sim [BH_2] \sim [H] \sim [BH] \sim 1 [H] \sim [BH_2] \sim [H] \sim [BH] \sim 12$ .

• **1.3:** ناتج إضافة أحادي أكسيد الكربون إلى ثلاثي (ثنائي كلورو بوريل) البوران،  $CO \leftarrow (Cl_2B)_3B$ ، وفيه يرتبط الكربون بالبورون المركزي وتوجد رابطة  $C \equiv O$ . صيغة SMILES:  $C1B(C1)[B-](B(C1)C1)(B(C1)C1)C\#O$ . [O+].

• **1.4:**  $D(B-B) \approx 327 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

• **1.5:** المركبات المرقمة هي:

| الرقم | التعريف والبنية                                                                                                                                              | SMILES                                                 |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 1     | بورات ثلاثي الميثيل، $B(OCH_3)_3$                                                                                                                            | <chem>COB(OC)OC</chem>                                 |
| 2     | ثلاثي فينيل البوروكسين، $(C_6H_5BO)_3$ : حلقة سداسية الأعضاء تتناوب فيها ذرات B—O، مع مجموعة فينيل واحدة على كل ذرة بورون                                    | <chem>c1ccccc1B1OB(c2ccccc2)OB(c2ccccc2)O1</chem>      |
| 3     | ثلاثي كلوريد البورون، $BCl_3$                                                                                                                                | <chem>ClB(Cl)Cl</chem>                                 |
| 4     | ناتج إضافة جزيئي أمونيا إلى ثنائي البوران، $[BH_2(NH_3)_2]^+ [BH_4]^-$ ، ويُسمى أيضًا بوروهيدريد ثنائي أمين البورونيوم؛ انظر البديل المعتمد على الظروف أدناه | <chem>[ -BH4 ] . [ +NH3 ] ( [ +NH3 ] ) [ -BH2 ]</chem> |
| 5     | البورازين، $B_3N_3H_6$ : حلقة مستوية تتناوب فيها ذرات B—N، مع ذرة هيدروجين واحدة على كل ذرة في الحلقة                                                        | <chem>1=[NH+] [BH-]=[NH+] [BH-]=[NH+] 1 [ -BH ]</chem> |

بالنسبة إلى **4**، يُعدّ **الأمونيا-بوران** الجزيئي،  $NH_3BH_3$ ، ذو صيغة  $[NH_3+][BH_3-]$  SMILES، ناتجًا آخر ممكنًا لتفاعل ثنائي البوران والأمونيا في ظروف مختلفة. ولا يحدد المخطط المعطى تلك الظروف؛ وقد وُزنت معادلات كلا المسارين المؤديين إلى **5** أدناه.

## الحل

### 1.1 — الصيغ الجزيئية

لبوران  $B_xH_y$  كتلته المولية  $M$  وكسره الكتلي من البورون  $w_B$ ،

$$x = \frac{w_B M}{M_B}, \quad y = \frac{(1 - w_B) M}{M_H}.$$

باستخدام الكتلتين الموليتين الذريتين المتعارف عليهما  $M_B = 10.81 \text{ g mol}^{-1}$  و  $M_H = 1.008 \text{ g mol}^{-1}$ :

بالنسبة إلى **A**،

$$x = \frac{0.831(65.1)}{10.81} = 5.00, \quad y = \frac{0.169(65.1)}{1.008} = 10.9 \approx 11.$$

إذن،

**A:**  $B_5H_{11}$ ، خماسي البوران (11).

بالنسبة إلى **B**،

$$x = \frac{0.885(122.2)}{10.81} = 10.0, \quad y = \frac{0.115(122.2)}{1.008} = 13.9 \approx 14.$$

B: B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>, (14) عشاري البوران.

## 1.2 — رباعي البوران ذو عدد *styx* البالغ 4012

$$s = 4, \quad t = 0, \quad y = 1, \quad x = 2.$$

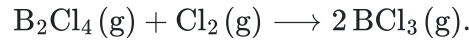
### 1.3 — بنية $B_4CCl_6O$

$$\boxed{(\text{Cl}_2\text{B})_3\text{B} \leftarrow \text{CO}}.$$

4 / 52

#### 1.4 — إنثالبي تفكك رابطة B-B

لننظر في التفاعل الموزون



هنا،  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  هو رباعي كلورو ثنائي البوران(4)، وبنيتته  $\text{Cl}_2\text{B}-\text{BCl}_2$ ، وصيغة SMILES له هي ClB(Cl)B(Cl)Cl.

بما أن غاز الكلور عنصر في حالته القياسية، فإن

$$\Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})) = 0.$$

ومن ثم

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= 2\Delta_f H^\circ(\text{BCl}_3(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{g})) \\ &= 2(-403) - (-489) \\ &= -317 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

في الحصيلة الصافية لحساب الروابط، تُكسر رابطة B-B واحدة ورابطة Cl-Cl واحدة، وتتكوّن رابطتا B-Cl إضافيتان:

$$\Delta_r H^\circ \approx D(\text{B}-\text{B}) + D(\text{Cl}-\text{Cl}) - 2D(\text{B}-\text{Cl}).$$

لذلك،

$$-317 = D(\text{B}-\text{B}) + 242 - 2(443),$$

ومن ثم

$$\boxed{D(\text{B}-\text{B}) \approx 327 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

هذه قيمة تقديرية لأنها تفترض إمكان استخدام إنثالبي رابطة B-Cl المعطى نفسه في المركبات المختلفة.

#### 1.5 — تحديد المركبات المرقمة

##### المركب 1: بورات ثلاثي الميثيل

يستبدل الميثانول ذرات الهيدروجين ذات الطبيعة الهيدريدية في ثنائي البوران بمجموعات ميثوكسي، مع انطلاق الهيدروجين. وفي وجود فائض من الميثانول، يكون التفاعل الموزون



إذن 1 هو بورات ثلاثي الميثيل، COB(OC)OC. وتكون هندسة ذرة البورون فيه مثلثية مستوية.

يعطي التفاعل مع بروميد فينيل المغنيسيوم، متبوعاً بالتحلل المائي، حمض فينيل البورونيك الموضح في المخطط. وصيغة SMILES لحمض فينيل البورونيك هي OB(O)c1ccccc1.

المعادلة الكلية الموزونة، مع تمثيل ناتج التحلل المائي المحتوي على المغنيسيوم بهيدروكسيد بروميد المغنيسيوم، هي



تصبح مجموعة الفينيل مرتبطة مباشرةً بالبورون، بينما يستبدل التحلل المائي الربيطات المتبقية المشتقة من الميثوكسي بمجموعات هيدروكسيل.

##### المركب 2: ثلاثي فينيل البوروكسين

يؤدي تسخين حمض فينيل البورونيك إلى تكافئه عبر وصلات B-O-B. ويحدد قياس درجة التجمد حجم الناتج.

بالنسبة إلى مذاب متعادل غير متفكك،

$$\Delta T_f = K_f m.$$

وعليه،

$$m = \frac{0.205 \text{ K}}{5.12 \text{ kg K mol}^{-1}} = 0.0400 \text{ mol kg}^{-1}.$$

كتلة المذيب هي 0.0250 kg، مما يعطي

$$n_2 = (0.0400 \text{ mol kg}^{-1})(0.0250 \text{ kg}) = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

باستخدام قيم وسيطة غير مقربة،

$$M_2 = \frac{0.312 \text{ g}}{n_2} = 311.7 \text{ g mol}^{-1} \approx 312 \text{ g mol}^{-1}.$$

يترك فقدان جزئي ماء واحد من كل وحدة حمض فينيل البورونيك وحدةً متكررة تركيبها  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}$ . وتبلغ كتلتها المولية تقريباً

$$M(\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}) = 6(12.01) + 5(1.008) + 10.81 + 16.00 = 103.91 \text{ g mol}^{-1}.$$

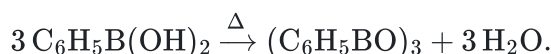
إذن عدد الوحدات المتكررة هو

$$\frac{311.7}{103.91} = 3.00.$$

وعليه فإن **2** هو الثلاثي الوحدات الحلقي، **ثلاثي فينيل البوروكسين**:



معادلة التكاثر الموزونة هي

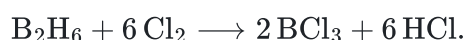


ارسم حلقة سداسية الأعضاء مستوية تقريباً، تتناوب فيها ذرات البورون والأكسجين، مع وضع مستبدل فينيل واحد على كل ذرة بورون. وتكون هندسة كل ذرة بورون مثلثية مستوية. وصيغة SMILES للمركب هي



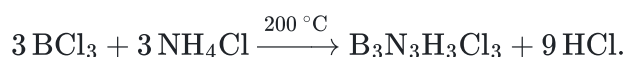
**المركب 3: ثلاثي كلوريد البورون**

يحوّل فائض الكلور ثنائي البوران إلى ثلاثي كلوريد البورون:

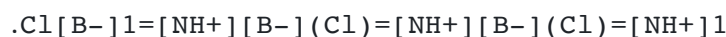


إذن **3** هو  $\text{BCl}_3$ ،  $\text{Cl1B(Cl)Cl}$ ، ذو الهندسة المثلثية المستوية.

ينتج عن تفاعله مع كلوريد الأمونيوم عند  $200^\circ\text{C}$  مركب B-ثلاثي كلورو البورازين المرسوم في المخطط:



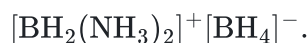
يحتوي **B-ثلاثي كلورو البورازين** على حلقة سداسية الأعضاء تتناوب فيها ذرات B-N، مع ذرة كلور على كل ذرة بورون وذرة هيدروجين على كل ذرة نيتروجين. وصيغة SMILES لصيغة رنين مفصولة الشحنات توافق نوع الرسم في السؤال هي



تصف الشحنات الصورية والروابط المزدوجة المتناوبة صيغة رنين وفق لويس؛ ولا تدل على وجود أيونات منفصلة.

**المركب 4: ناتج إضافة الأمونيا**

أحد النواتج المعتادة لتفاعل ثنائي البوران مع الأمونيا هو **ناتج إضافة جزيئي أمونيا إلى ثنائي البوران**، وهو الملح



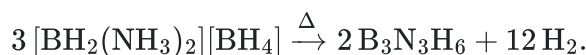
معادلة تكوينه الموزونة هي



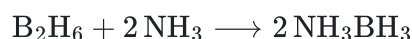
الكاتيون هو **ثنائي أمين البورونيوم**،  $[\text{BH}_2] [\text{+NH}_3] [\text{+NH}_3]$ ، وفيه ذرتا هيدروجين طرفيتان وربيطا أمونيا مرتبة حول البورون ترتيباً رباعي السطوح تقريباً. والأيون هو **البوروهايدير**،  $[\text{BH}_4]^-$ ، وهو أيضاً رباعي السطوح.

يضع تمثيل SMILES التساهمي شحنات صورية موجبة على ذرتي النيتروجين المتناسقتين وشحنة سالبة على بورون الكاتيون؛ ويكون مجموعها شحنة الكاتيون المطلوبة +1.

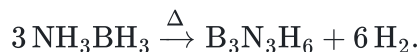
عند التسخين، تكون معادلة التحول الكلي الموزونة إلى البورازين



لم تُحدّد ظروف التفاعل مع الأمونيا. وأحد البدائل الجزيئية هو **الأمونيا-بوران**،  $\text{H}_3\text{N} \longrightarrow \text{BH}_3$ ،  $[\text{+NH}_3] [\text{-BH}_3]$ ، الذي يمنح فيه النيتروجين وزجه الإلكترون الحرة للبورون. وتكون كلتا الذرتين ذواتي تناسق رباعي السطوح تقريباً. والتفاعل المقابل له هما



و

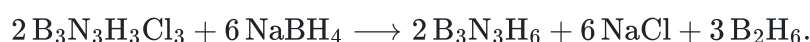


وعليه، تعطي الصيغتان النسب الستوكيومترية الكلية نفسها لتحول ثنائي البوران والأمونيا إلى البورازين.

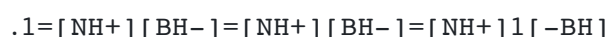
## المركب 5: البورازين

يستبدل بوروهيدريد الصوديوم مستبدلات B-Cl الثلاثة في B-ثلاثي كلورو البورازين بمجموعات B-H. ولذلك يكون الناتج الحلقي هو **البورازين**،  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ ، بما يتفق مع درجة الغليان المذكورة البالغة  $55^\circ \text{C}$ .

المعادلة الموزونة، مع تمثيل البوران الناتج جانبياً بثنائي البوران، هي



ارسم حلقة مستوية سداسية الأعضاء تتناوب فيها ذرات B وN، وترتبط فيها ذرة هيدروجين واحدة بكل ذرة في الحلقة. وتكون هندسة كل ذرة في الحلقة مثلثية مستوية تقريباً. يؤدي منح الإلكترونات من النيتروجين إلى البورون إلى ترابط غير متمركز؛ وصيغة SMILES لصيغة رنين مفصولة الشحنتان هي



استكمالاً للمعلومات، ترد فيما يأتي أسماء الأنواع الكيميائية الأخرى المستخدمة في هذه المعادلات وصيغ SMILES لها. تُمثّل الأملاح الأيونية بمكونات أيونية غير متصلة؛ ويُغفل تمثيل كاشف غرينيار تناسق المذيب والتجمّع.

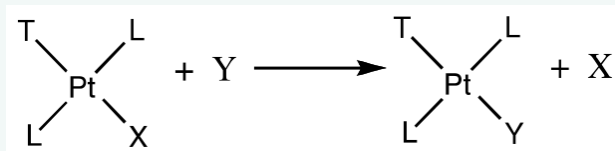
| النوع الكيميائي                   | الاسم                                                  | SMILES                 |
|-----------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------|
| $\text{B}_2\text{H}_6$            | ثنائي البوران(6)، ذو جسرين هيدروجينيين ثلاثيين المراكز | 1~[H]~[BH2]~[H]~1[BH2] |
| $\text{CH}_3\text{OH}$            | الميثانول                                              | CO                     |
| $\text{H}_2$                      | الهيدروجين الجزيئي                                     | [H][H]                 |
| $\text{H}_2\text{O}$              | الماء                                                  | O                      |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ | بروميد فينيل المغنيسيوم                                | c1ccccc1[Mg]Br         |
| $\text{Mg}(\text{OH})\text{Br}$   | هيدروكسيد بروميد المغنيسيوم                            | [Br].[OH].[Mg+2]       |
| $\text{C}_6\text{H}_6$            | البنزين                                                | c1ccccc1               |
| $\text{Cl}_2$                     | الكلور                                                 | ClCl                   |
| $\text{HCl}$                      | كلوريد الهيدروجين                                      | Cl[H]                  |
| $\text{NH}_3$                     | الأمونيا                                               | N                      |
| $\text{NH}_4\text{Cl}$            | كلوريد الأمونيوم                                       | [Cl].[+NH4]            |
| $\text{NaBH}_4$                   | بوروهيدريد الصوديوم                                    | [BH4].[+Na]            |
| $\text{NaCl}$                     | كلوريد الصوديوم                                        | [Cl].[+Na]             |

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

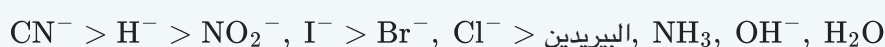
## المسألة 2: مركبات البلاتين(II)، والمتماكبات، والتأثير ترانس

### A. مركبات البلاتين(II)، والمتماكبات، والتأثير ترانس.

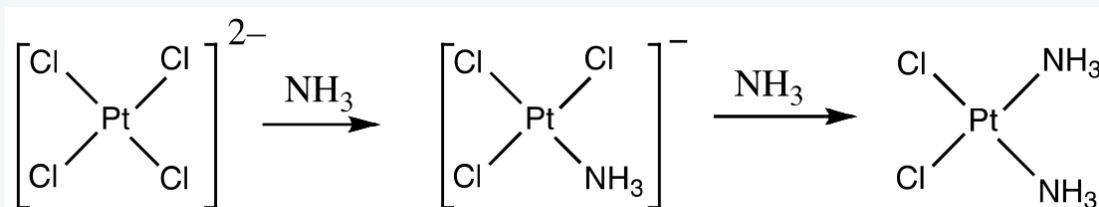
يشكّل البلاتين وغيره من فلزات المجموعة 10 معقدات مربعة مستوية، وقد درست آليات تفاعلاتها على نطاق واسع. فعلى سبيل المثال، من المعروف أن تفاعلات الاستبدال في هذه المعقدات تجري مع الاحتفاظ بالكيماء الفراغية.



ومن المعروف أيضاً أن سرعة استبدال الربيط X بالربيط Y تعتمد على طبيعة الربيط الواقعة في الوضع ترانس بالنسبة إلى X، أي على الربيط T. ويُعرف هذا باسم *التأثير ترانس*. عندما تكون T أحد الجزيئات أو الأيونات الواردة في القائمة التالية، تتناقص سرعة الاستبدال في الوضع ترانس من اليسار إلى اليمين.



يعتمد تحضير كل من سيس- وترانس-  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  على التأثير ترانس. ويتضمن تحضير المتماكب سيس، وهو عامل للعلاج الكيميائي للسرطان يُسمّى عادةً سيسبلاتين، تفاعل  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  مع الأمونيا.

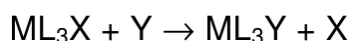


**2.1** ارسم جميع المتماكبات الفراغية الممكنة لمركبات البلاتين(II) المربعة المستوية ذات الصيغة  $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$  (حيث  $\text{py} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ، البيريدين).

**2.2** اكتب مخططات تفاعل تتضمن المركبات الوسيطة، إن وُجدت، لتوضيح تحضير كل متماكب فراغي من متماكبات  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$  في محلول مائي، باستخدام  $\text{PtCl}_4^{2-}$  و  $\text{NH}_3$  و  $\text{NO}_2^-$  كواشف. تخضع التفاعلات للتحكم الحركي بفعل التأثير ترانس.

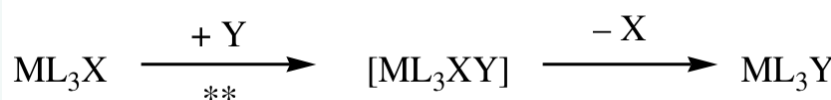
### B. دراسات حركية لتفاعلات الاستبدال في المعقدات المربعة المستوية

يمكن أن يحدث استبدال الربيط X بالربيط Y في المعقدات المربعة المستوية



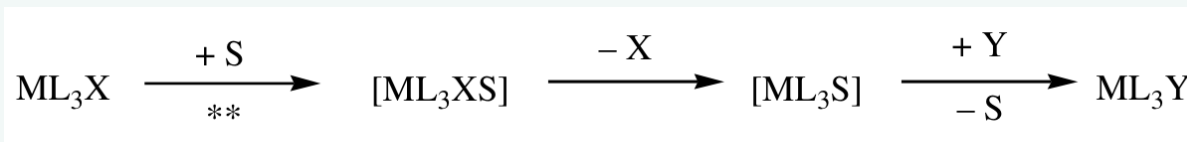
بإحدى طريقتين أو بكليتهما:

(i) *الاستبدال المباشر*: ترتبط الربيط الداخلة Y بالفلز المركزي، فتشكّل معقدًا خماسي التناسق، ثم يطرد هذا المعقد سريعاً الربيط X ليعطي الناتج،  $\text{ML}_3\text{Y}$ .



\*\* = الخطوة المحددة للسرعة، ثابت السرعة =  $k_Y$

(ii) الاستبدال بمساعدة المذيب: يرتبط جزيء مذيب S بالفلز المركزي ليعطي  $ML_3XS$ ، الذي يطرد X ليعطي  $ML_3S$ . وتحل Y سريعاً محل S لتعطي  $ML_3Y$ .



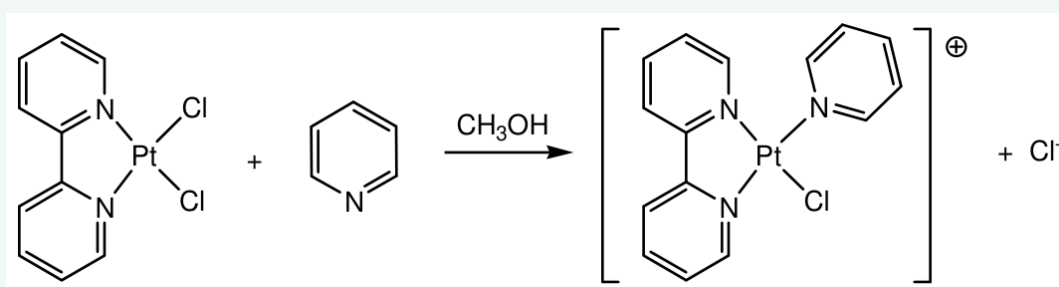
\*\* = الخطوة المحددة للسرعة،  $k_s$  = ثابت السرعة

قانون السرعة الكلي لمثل هذه الاستبدالات هو

$$Rate = k_s[ML_3X] + k_Y[Y][ML_3X]$$

عندما يكون  $[Y] \gg [ML_3X]$ ، فإن  $Rate = k_{obs}[ML_3X]$

تعتمد قيمتا  $k_s$  و  $k_Y$  على المتفاعلات والمذيب المستخدم. ومن الأمثلة على ذلك إحلال البيريدين  $(C_5H_5N)$  محل الربطة  $Cl^-$  في معقد بلاتين(II) مربع مستوي،  $ML_2X_2$ . (ينطبق مخطط  $ML_3X$  أعلاه على  $ML_2X_2$ ).



يرد في الجدول أدناه ما يخصّ التفاعل من بيانات عند  $25^\circ C$  في الميثانول، حيث  $[bipyridine] \gg [Pt(II) complex]$ .

| تركيز البيريدين ( $mol\ dm^{-3}$ ) | $k_{obs}$ ( $s^{-1}$ ) |
|------------------------------------|------------------------|
| 0.122                              | $7.20 \cdot 10^{-4}$   |
| 0.061                              | $3.45 \cdot 10^{-4}$   |
| 0.030                              | $1.75 \cdot 10^{-4}$   |

**2.3** احسب قيمتي  $k_s$  و  $k_Y$ . أعط الوحدة المناسبة لكل ثابت.

(أرفقت شبكة للرسم البياني إن رغبت في استخدامها.)

**2.4** عندما يكون [البيريدين] =  $0.10\ mol\ dm^{-3}$ ، أيّ العبارات التالية صحيحة؟ (ضع علامة في المربع المجاور للإجابة الصحيحة).

- ☐ يتكوّن معظم الناتج المحتوي على البيريدين عبر مسار الاستبدال بمساعدة المذيب ( $k_s$ ).
- ☐ يتكوّن معظم الناتج المحتوي على البيريدين عبر مسار الاستبدال المباشر ( $k_Y$ ).
- ☐ تتكوّن كميات متقاربة من الناتج عبر المسارين.
- ☐ لا يمكن استخلاص أي استنتاج بشأن الكميات النسبية للناتج المتكوّن عبر المسارين.

### C. عامل للعلاج الكيميائي

سعيًا إلى تحسين توجيه السيسبلاتين إلى الخلايا السرطانية، ربطت مجموعة الأستاذ ليبارد في معهد ماساتشوستس للتكنولوجيا (MIT) معقد بلاتين(IV) بقليلات النوكليوتيد المرتبطة بجسيمات الذهب النانوية.



$$\bullet \text{ 2.3: } [k_Y \approx 5.9 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}], [k_s \approx 0 \text{ s}^{-1}]$$

• 2.4: ضع علامة في المربع الثاني: يتكوّن معظم الناتج عبر مسار الاستبدال المباشر.

• 2.5: إلى رقمين معنويين،

$$m(\text{Pt}) = 2.0 \times 10^{-7} \text{ g} = 0.20 \mu\text{g}$$

$$m(\text{Au}) = 1.5 \times 10^{-4} \text{ g} = 0.15 \text{ mg}$$

## الحل

الأنواع الجزيئية والأيونية البسيطة المستخدمة أدناه هي:

| الاسم         | الصيغة                         | SMILES   |
|---------------|--------------------------------|----------|
| الأمونيا      | $\text{NH}_3$                  | [NH3]    |
| البيريدين     | $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ | n1ccccc1 |
| أيون البروميد | $\text{Br}^-$                  | [-Br]    |
| أيون الكلوريد | $\text{Cl}^-$                  | [-Cl]    |
| أيون النتريت  | $\text{NO}_2^-$                | O=N[O-]  |

بالنسبة إلى المعقدات المحتوية على النتريت، تمثّل صيغ SMILES البنيوية تناسق النيترو المرتبط عبر N. وتتميز جميع معقدات البلاتين (II) المدروسة هنا بتناسق مربع مستوٍ. وترمز صيغ SMILES اتصال الذرات والكيمياء الفراغية المشار إليها؛ ولا تصوّر تدفق الإلكترونات أثناء الاستبدال.

### 2.1 — جميع المتماكبات الفراغية المربعة المستوية

ثبت البيريدين في موضع واحد. يمكن أن تكون الرابطة المقابلة له أمونيا أو بروميد أو كلوريد، مما يعطي ثلاثة احتمالات. وبمجرد اختيار هذه الرابطة المقابلة، فإن تبادل الموضعين المتبقين يعطي ترتيباً قابلاً للتطابق بعد الدوران في الفضاء ثلاثي الأبعاد.

إذن توجد ثلاثة متماكبات هندسية بالضبط، ولها أزواج الربيطات المتقابلة التالية:

| المتماكب | الزوج الأول في الوضع ترانس | الزوج الثاني في الوضع ترانس |
|----------|----------------------------|-----------------------------|
| I        | البيريدين-الأمونيا         | البروميدو-الكلوريدو         |
| II       | البيريدين-البروميدو        | الأمونيا-الكلوريدو          |
| III      | البيريدين-الكلوريدو        | الأمونيا-البروميدو          |

لرسمها بدقة، ضع البلاتين في مركز علامة زائد والبيريدين فوقه. وضع الربيطات الأخرى على النحو التالي:

| المتماكب | أسفل البلاتين | يسار البلاتين | يمين البلاتين |
|----------|---------------|---------------|---------------|
| I        | $\text{NH}_3$ | Br            | Cl            |
| II       | Br            | $\text{NH}_3$ | Cl            |
| III      | Cl            | $\text{NH}_3$ | Br            |

ترد الأسماء المقابلة وصيغ SMILES المبنية للكيمياء الفراغية في الإجابات 2.1. ولا تنتج عن هذه الترتيبات المثالية المربعة المستوية أزواج إضافية من المتماكبات المرآتية.

### 2.2 — تحضير كلا المتماكبين الفراغيين

ترتيب التأثير ترانس ذي الصلة هو



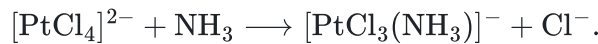
أيون البداية والمركبان الوسيطان أحاديا الاستبدال هما:

| الاسم                                 | الصيغة                | SMILES                                        |
|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------|
| أيون رباعي كلوريدوبلاتينات(II)        | $[PtCl_4]^{2-}$       | <chem>[Pt+2]([Cl-])([Cl-])([Cl-])[Cl-]</chem> |
| أيون أمين ثلاثي كلوريدوبلاتينات(II)   | $[PtCl_3(NH_3)]^-$    | <chem>[Pt+2]([Cl-])([Cl-])([Cl-])N</chem>     |
| أيون ثلاثي كلوريدو(نيترو)بلاتينات(II) | $[PtCl_3(NO_2)]^{2-}$ | <chem>[Pt+2]([O-])([O-])([Cl-])[Cl-]</chem>   |

لكل منها هندسة مربعة مستوية؛ ويعني وجود ثلاث ربيطات كلوريدو متطابقة أنه لا يلزم تحديد تماكبات هندسية متميزة لهذه المركبات الوسيطة.

### تحضير المتماكب سيس: الأمونيا أولاً

استبدل أولاً إحدى ربيطات الكلوريدو بالأمونيا:



ثم أضف النترت:



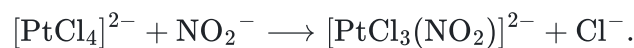
في المركب الوسيط، تقع إحدى ربيطات الكلوريدو في الوضع ترانس بالنسبة إلى الأمونيا، بينما تقع الربيطتان الأخريان في الوضع ترانس إحداهما بالنسبة إلى الأخرى. ولأن التأثير ترانس للكلوريد أقوى منه للأمونيا، فإن النترت يستبدل تفضيلاً ربيطة كلوريدو واقعة في الوضع ترانس بالنسبة إلى ربيطة كلوريدو أخرى.

ونتيجة لذلك، تكون ربيطة النيترو الداخلة في الوضع سيس بالنسبة إلى الأمونيا، وتكون ربيطتا الكلوريدو المتبقيتان أيضاً في الوضع سيس.

في الرسم الدقيق للناتج، توضع الأمونيا فوق البلاتين، والنيترو إلى اليمين، وربيطتا الكلوريدو أسفله وإلى اليسار. وزوجا الربيطات في الوضع ترانس هما الأمونيا-الكلوريدو والنيترو-الكلوريدو.

### تحضير المتماكب ترانس: النترت أولاً

أضف النترت أولاً:



ثم أضف الأمونيا:



لربيطة النيترو تأثير ترانس أقوى من تأثير الكلوريد. ولذلك تستبدل الأمونيا تفضيلاً ربيطة الكلوريدو الواقعة في الوضع ترانس بالنسبة إلى النيترو.

تكون ربيطتا الأمونيا والنيترو في الناتج متقابلتين، وكذلك ربيطتا الكلوريدو المتبقيتان. ارسم الأمونيا فوق البلاتين، والنيترو أسفله، وربيطتي الكلوريدو إلى اليسار واليمين.

تحافظ معادلات الاستبدال الأربع جميعها على كل من الذرات والشحنة.

## 2.3 — تحديد ثوابت السرعة

من قانون السرعة المعطى،

$$\text{Rate} = (k_s + k_Y[\text{البيريدين}])[\text{معدّ البلاتين}],$$

إذن

$$k_{\text{obs}} = k_s + k_Y[\text{البيريدين}].$$

وعليه، فإن الرسم البياني لـ  $k_{\text{obs}}$  بدلالة تركيز البيريدين له:

- مقطع على المحور الرأسي مقداره  $k_s$ ، بوحدة  $s^{-1}$ ؛

• ميل مقداره  $k_Y$ ، بوحدة  $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

القيم الثلاث لـ  $k_{\text{obs}}$  [البيريدين] هي

$$5.902 \times 10^{-3}, \quad 5.656 \times 10^{-3}, \quad 5.833 \times 10^{-3} \quad \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$

وهي ثابتة تقريباً، لذا يمر الخط المرسوم بنقطة الأصل تقريباً.

لا تقع البيانات على خط مستقيم واحد تماماً: إذ تعطي ملاءمة غير مقيّدة بطريقة المربعات الصغرى مقطعاً مقداره  $-9.47 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ ، وهو ما لا يمكن أن يكون ثابت سرعة ذا معنى فيزيائي. وعند تقييد ثابتي السرعة كليهما بأن يكونا غير سالبين، تتحقق أفضل ملاءمة عند  $k_s = 0$ . والميل المقابل هو

$$k_Y = \frac{\sum_i [\text{البيريدين}]_i k_{\text{obs},i}}{\sum_i [\text{البيريدين}]_i^2} = 5.8516 \times 10^{-3} \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$

إذن النتائج التقريبية المناسبة هي

$$\boxed{k_s \approx 0 \text{s}^{-1}}, \quad \boxed{k_Y \approx 5.9 \times 10^{-3} \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}}.$$

هنا يمثل  $k_s$  ثابت الرتبة الأولى الفعّال في قانون السرعة المعطى، وهو يتضمن بالفعل تركيز المذيب الثابت.

## 2.4 — مسار الاستبدال السائد

عند  $[\text{البيريدين}] = 0.10 \text{mol dm}^{-3}$ ، يسهم المسار المباشر بمقدار

$$k_Y [\text{البيريدين}] \approx (5.9 \times 10^{-3} \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) (0.10 \text{mol dm}^{-3}) = 5.9 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}.$$

وهذا يفوق بكثير مساهمة المسار بمساعدة المذيب، التي تساوي صفرًا تقريباً.

وبصورة مكافئة، فإن الكسر المتكوّن عبر الاستبدال المباشر هو

$$f_{\text{direct}} = \frac{k_Y [\text{البيريدين}]}{k_s + k_Y [\text{البيريدين}]} \approx 1.$$

ولذلك، يتكوّن معظم الناتج المحتوي على البيريدين بالاستبدال المباشر: المربع الثاني هو الصحيح.

## 2.5 — كتلتا البلاتين والذهب

استخدم الثوابت القياسية

$$M(\text{Pt}) = 195.08 \text{g mol}^{-1}, \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1},$$

وهي غير مطبوعة في نص المسألة.

حجم المحلول هو

$$1.0 \text{cm}^3 = 1.0 \times 10^{-3} \text{dm}^3.$$

إذن كمية مادة البلاتين هي

$$n(\text{Pt}) = (1.0 \times 10^{-6} \text{mol dm}^{-3}) (1.0 \times 10^{-3} \text{dm}^3) = 1.0 \times 10^{-9} \text{mol}.$$

وكتلته هي

$$m(\text{Pt}) = n(\text{Pt})M(\text{Pt}) = 1.9508 \times 10^{-7} \text{g},$$

أو، إلى رقمين معنويين،

$$\boxed{m(\text{Pt}) = 2.0 \times 10^{-7} \text{g} = 0.20 \mu\text{g}}.$$

يحمل كل جسيم نانوي، في المتوسط،

$$90(0.98) = 88.2$$

معقّداً من معقّداً البلاتين، يحتوي كل منها على ذرة بلاتين واحدة. وعليه، فإن عدد جسيمات الذهب النانوية هو

$$N_{\text{particles}} = \frac{n(\text{Pt})N_A}{88.2} = \frac{(1.0 \times 10^{-9})(6.022 \times 10^{23})}{88.2} = 6.83 \times 10^{12}.$$

نصف قطر الجسيم الواحد هو

$$r = \frac{13}{2} \text{ nm} = 6.5 \times 10^{-7} \text{ cm}.$$

باستخدام العلاقة المعطاة لحجم الكرة،

$$V_{\text{particle}} = 4.18879r^3 = 4.18879(6.5 \times 10^{-7} \text{ cm})^3 = 1.15035 \times 10^{-18} \text{ cm}^3.$$

كتلة الذهب في الجسيم الواحد هي

$$m_{\text{particle}} = \rho V_{\text{particle}} = (19.3 \text{ g cm}^{-3})(1.15035 \times 10^{-18} \text{ cm}^3) = 2.22017 \times 10^{-17} \text{ g}.$$

وبالتالي،

$$m(\text{Au}) = N_{\text{particles}}m_{\text{particle}} = 1.5159 \times 10^{-4} \text{ g},$$

مما يعطي

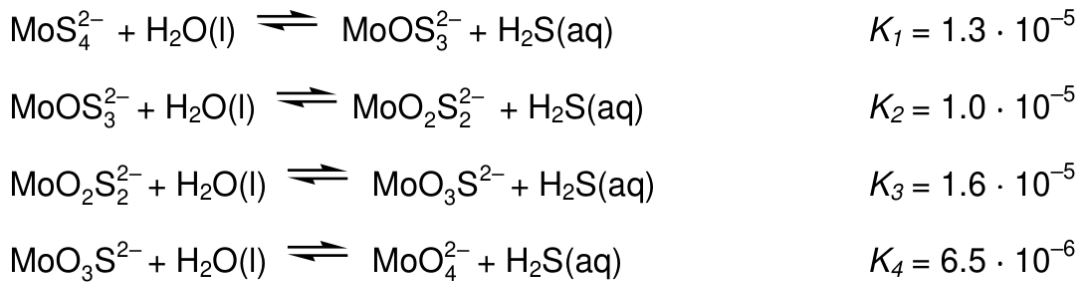
$$m(\text{Au}) = 1.5 \times 10^{-4} \text{ g} = 0.15 \text{ mg}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

### المسألة 3: أيونات الثيوموليبدات

تُشتق أيونات الثيوموليبدات من أيونات الموليبدات،  $\text{MoO}_4^{2-}$ ، بإحلال ذرات الكبريت محل ذرات الأكسجين. وتوجد أيونات الثيوموليبدات في الطبيعة في أماكن مثل المياه العميقة للبحر الأسود، حيث يُولد الاختزال الحيوي للكبريتات  $\text{H}_2\text{S}$ . ويؤدي تحوّل الموليبدات إلى ثيوموليبدات إلى انتقال سريع لـ Mo المذاب من مياه البحر إلى الرواسب الواقعة تحتها، مما يستنزف من المحيط عنصر Mo، وهو عنصر نزر ضروري للحياة.

تتحكم الاتزان الآتية في التراكيز النسبية لأيونات الموليبدات والثيوموليبدات في محلول مائي مخفف:



**3.1** إذا كان تركيزا  $\text{MoO}_4^{2-}$  و  $\text{H}_2\text{S(aq)}$  عند الاتزان يساويان  $1 \cdot 10^{-7}$  و  $1 \cdot 10^{-6}$ ، على الترتيب، فما تركيز  $\text{MoS}_4^{2-}$  عند الاتزان؟

تُظهر المحاليل المحتوية على  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  و  $\text{MoOS}_3^{2-}$  و  $\text{MoS}_4^{2-}$  قمم امتصاص في نطاق الأطوال الموجية المرئية عند 395 و 468 نانومتر. أما الأيونات الأخرى، وكذلك  $\text{H}_2\text{S}$ ، فامتصاصها في نطاق الأطوال الموجية المرئية مهم. ويرد في الجدول الآتي معاملا الامتصاص المولي ( $\epsilon$ ) عند هذين الطولين الموجيين:

| $\epsilon$ عند 395 نانومتر<br>$\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ | $\epsilon$ عند 468 نانومتر<br>$\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ |                      |
|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| 120                                                                          | 11870                                                                        | $\text{MoS}_4^{2-}$  |
| 9030                                                                         | 0                                                                            | $\text{MoOS}_3^{2-}$ |

| $\epsilon$ عند 395 نانومتر<br>$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ | $\epsilon$ عند 468 نانومتر<br>$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ |                               |
|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 3230                                                                       | 0                                                                          | $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ |

**3.2** يحتوي محلول ليس في حالة اتزان على مزيج من  $\text{MoS}_4^{2-}$  و  $\text{MoOS}_3^{2-}$  و  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ، ولا يحتوي على أي أنواع كيميائية أخرى تحتوي على Mo. ويبلغ التركيز الكلي لجميع الأنواع الكيميائية المحتوية على Mo مقدار  $6.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ . في خلية امتصاص طولها 10.0 سم، تبلغ امتصاصية المحلول عند 468 نانومتر 0.365، وعند 395 نانومتر 0.213. احسب تراكيز الأنيونات الثلاثة المحتوية على Mo في هذا المزيج.

يخضع محلول تركيزه الابتدائي من  $\text{MoS}_4^{2-}$  يساوي  $2.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$  للتحلل المائي في نظام مغلق. ويتراكم الناتج  $\text{H}_2\text{S}$  حتى بلوغ الاتزان. عند حساب تراكيز الاتزان النهائية لـ  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  ولجميع الأنيونات الخمسة المحتوية على Mo (أي  $\text{MoO}_4^{2-}$  و  $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$  و  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  و  $\text{MoOS}_3^{2-}$  و  $\text{MoS}_4^{2-}$ )، أهمل احتمال تأين  $\text{H}_2\text{S}$  إلى  $\text{HS}^-$  عند قيم معينة للأس الهيدروجيني.

**3.3** اكتب المعادلات الست المستقلة التي تحدد النظام.

**3.4** احسب التراكيز الستة المذكورة أعلاه باستخدام تقريبات معقولة، مع إعطاء إجاباتك برقمين معنويين.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

## الإجابات

• 3.1

$$[\text{MoS}_4^{2-}] = 7.4 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$$

• 3.2 برقمين معنويين:

$$\begin{aligned} &= 3.1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoOS}_3^{2-}] &= 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}] &= 9.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

• 3.3 ليكن  $h = [\text{H}_2\text{S}(\text{aq})]$ ، ولتكن  $x_0, x_1, x_2, x_3, x_4$  رموزاً لتراكيز  $\text{MoO}_4^{2-}$  و  $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$  و  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  و  $\text{MoOS}_3^{2-}$  و  $\text{MoS}_4^{2-}$ ، على الترتيب. بوضع  $C = 2.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ ، تكون المعادلات الست:

$$\begin{aligned} \frac{x_3 h}{x_4} &= K_1, & \frac{x_2 h}{x_3} &= K_2, \\ \frac{x_1 h}{x_2} &= K_3, & \frac{x_0 h}{x_1} &= K_4, \\ x_0 + x_1 + x_2 + x_3 + x_4 &= C, \\ h + x_1 + 2x_2 + 3x_3 + 4x_4 &= 4C. \end{aligned}$$

• 3.4

$$\begin{aligned} &= 7.8 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoO}_4^{2-}] &= 1.8 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoO}_3\text{S}^{2-}] &= 2.1 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}] &= 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoOS}_3^{2-}] &= 8.0 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoS}_4^{2-}] &= 4.8 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

## الحل

الأنواع الكيميائية والرموز المستخدمة في جميع ما يأتي هي:

| التركيز | الأيون                                             | SMILES                            |
|---------|----------------------------------------------------|-----------------------------------|
| $x_0$   | الموليبدات، $\text{MoO}_4^{2-}$                    | <chem>[O-](O=)(O=)[Mo][O-]</chem> |
| $x_1$   | أحادي الثيوموليبدات، $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$   | <chem>[O-](S=)(O=)[Mo][O-]</chem> |
| $x_2$   | ثنائي الثيوموليبدات، $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ | <chem>[S-](O=)(O=)[Mo][S-]</chem> |
| $x_3$   | ثلاثي الثيوموليبدات، $\text{MoOS}_3^{2-}$          | <chem>[S-](S=)(O=)[Mo][S-]</chem> |
| $x_4$   | رباعي الثيوموليبدات، $\text{MoS}_4^{2-}$           | <chem>[S-](S=)(S=)[Mo][S-]</chem> |

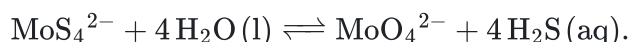
تعطي صيغة SMILES هذه تمثيلات لويس الشكلية؛ ولا يوجد توزيع وحيد للروابط والشحنات الموضعية بسبب الرنين. وتتخذ ربيطات الأكسجين/الكبريت الأربع ترتيباً تناسقياً رباعي السطوح تقريباً حول الموليبدينوم(VI)، وهو ما لا تحدده صيغة SMILES هذه صراحةً.

صيغة SMILES للماء،  $\text{H}_2\text{O}$ ، هي O؛ ولكبريتيد الهيدروجين،  $\text{H}_2\text{S}$ ، هي S؛ ولأيون الهيدروجين كبريتيد،  $\text{HS}^-$ ، هي [SH-]. ويُستبعد تكون أيون الهيدروجين كبريتيد وفقاً للتعليمات.

تُستخدم ثوابت الاتزان المعطاة بصيغتها المعتمدة على التراكيز في المحاليل المخففة، مع حذف الماء السائل من تعابيرها.

### 3.1

يؤدي جمع تفاعلات التحلل المائي الأربعة إلى حذف الأيونات الوسيطة:



ثابت الاتزان لهذا التفاعل الكلي هو حاصل ضرب الثوابت الأربعة:

$$K_1 K_2 K_3 K_4 = (1.3 \times 10^{-5})(1.0 \times 10^{-5})(1.6 \times 10^{-5})(6.5 \times 10^{-6}) = 1.352 \times 10^{-20}.$$

وبالتالي،

$$K_1 K_2 K_3 K_4 = \frac{[\text{MoO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{S}]^4}{[\text{MoS}_4^{2-}]}.$$

بإعادة الترتيب والتعويض بالتراكيز المحددة نحصل على

$$[\text{MoS}_4^{2-}] = \frac{(1 \times 10^{-7})(1 \times 10^{-6})^4}{1.352 \times 10^{-20}} = 7.396 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}.$$

إذن،

$$[\text{MoS}_4^{2-}] \approx 7.4 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}.$$

### 3.2

يُكتب قانون بير-لامبرت لمزيج كما يأتي:

$$A_\lambda = l \sum_i \varepsilon_{i,\lambda} c_i.$$

عند 468 نانومتر، يمتص رباعي الثيوموليبدات وحده بدرجة ملحوظة. ومن ثم،

$$0.365 = (10.0)(11870)x_4,$$

فيكون

$$x_4 = 3.0749789 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

يعطي ميزان الموليبدينوم

$$x_3 + x_2 = 6.0 \times 10^{-6} - x_4.$$

عند 395 نانومتر، تسهم الأنواع الكيميائية الثلاثة جميعها في الامتصاص:

$$0.213 = 10.0(120x_4 + 9030x_3 + 3230x_2).$$

بالتعويض بـ  $x_2 = 6.0 \times 10^{-6} - x_4 - x_3$ ،

$$x_3 = \frac{0.213/10.0 - 120x_4 - 3230(6.0 \times 10^{-6} - x_4)}{9030 - 3230} = 1.9798594 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

ولذلك،

$$x_2 = 6.0 \times 10^{-6} - x_4 - x_3 = 9.4516167 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

بعد التقريب إلى رقمين معنويين، تكون هذه القيم  $3.1 \times 10^{-6}$  و  $2.0 \times 10^{-6}$  و  $9.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ ، على الترتيب. ولا تُستخدم أي علاقات اتزان لأن النص يذكر صراحةً أن هذا المزيج ليس في حالة اتزان.

### 3.3

توجد ستة تراكيز مجهولة:  $x_0, x_1, x_2, x_3, x_4, h$ .

علاقات الاتزان الأربع هي

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{x_3 h}{x_4} = 1.3 \times 10^{-5}, \\ K_2 &= \frac{x_2 h}{x_3} = 1.0 \times 10^{-5}, \\ K_3 &= \frac{x_1 h}{x_2} = 1.6 \times 10^{-5}, \\ K_4 &= \frac{x_0 h}{x_1} = 6.5 \times 10^{-6}. \end{aligned}$$

يحتوي كل أنيون على ذرة موليبدينوم واحدة، لذا يعطي انحفاظ الموليبدنوم

$$x_0 + x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = C = 2.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

في البداية، ترتبط كل ذرة موليبدينوم بأربع ذرات كبريت. وعند الاتزان، يتوزع الكبريت بين الأنيونات وكبريتيد الهيدروجين المذاب. ومن ثم،

$$h + x_1 + 2x_2 + 3x_3 + 4x_4 = 4C = 8.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

هذه هي المعادلات الست المستقلة المطلوبة. ويعطي الجمع بين ميزاني العنصرين أيضًا العلاقة المكافئة المفيدة

$$h = 4x_0 + 3x_1 + 2x_2 + x_3.$$

تعدّ المعاملات عدد جزيئات كبريتيد الهيدروجين المنطلقة عندما يصل أيون واحد من رباعي الثيوموليبدات الموجود ابتداءً إلى كل حالة من حالات التحلل المائي.

### 3.4

يحدد ميزان الكبريت حدود تركيز كبريتيد الهيدروجين:

$$0 < h \leq 4C = 8.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

تعطي علاقات الاتزان نسب التراكيز المتتالية

$$\frac{x_1}{x_0} = \frac{h}{K_4}, \quad \frac{x_2}{x_1} = \frac{h}{K_3}, \quad \frac{x_3}{x_2} = \frac{h}{K_2}, \quad \frac{x_4}{x_3} = \frac{h}{K_1}.$$

حتى عند الحد الأعلى لـ  $h$ ، لا تتجاوز هذه النسب تقريباً 0.12 و 0.050 و 0.080 و 0.062. ولذلك تسود الموليبدات، ويوفر افتراض التحلل المائي شبه الكامل تقريباً أولياً معقولاً:

$$h^{(0)} = 4C = 8.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

للحصول على نتائج موثوقة برقمين معنويين للأنواع الكيميائية الأقل وفرة، نُحسِّن هذا التقريب باستخدام الميزانين كليهما. نعبر عن تركيز كل نوع يحتوي على الموليبدنوم بدلالة  $x_0$  و  $h$ :

$$\begin{aligned}x_1 &= x_0 \frac{h}{K_4}, \\x_2 &= x_0 \frac{h^2}{K_3 K_4}, \\x_3 &= x_0 \frac{h^3}{K_2 K_3 K_4}, \\x_4 &= x_0 \frac{h^4}{K_1 K_2 K_3 K_4}.\end{aligned}$$

عندئذ يعطي ميزان الموليبدنوم

$$x_0 = \frac{C}{1 + \frac{h}{K_4} + \frac{h^2}{K_3 K_4} + \frac{h^3}{K_2 K_3 K_4} + \frac{h^4}{K_1 K_2 K_3 K_4}}.$$

لكل قيمة تقديرية لـ  $h$ ، نحسب هذه التراكيز ونحدِّث  $h$  من العلاقة

$$h_{\text{new}} = 4C - x_1 - 2x_2 - 3x_3 - 4x_4.$$

التقريبات المتتالية هي

$$\begin{aligned}h^{(0)} &= 8.0000000 \times 10^{-7}, \\h^{(1)} &= 7.7574998 \times 10^{-7}, \\h^{(2)} &= 7.7647978 \times 10^{-7}, \\h^{(3)} &= 7.7645781 \times 10^{-7},\end{aligned} \quad \text{mol dm}^{-3}.$$

لقد استقرت التراكيز بما يكفي للتقريب المطلوب:

| النوع الكيميائي                               | القيمة قبل التقريب النهائي (mol dm <sup>-3</sup> ) | برقمين معنويين (mol dm <sup>-3</sup> ) |
|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------|
| H <sub>2</sub> S (aq)                         | $7.7646 \times 10^{-7}$                            | $7.8 \times 10^{-7}$                   |
| MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                | $1.7766 \times 10^{-7}$                            | $1.8 \times 10^{-7}$                   |
| MoO <sub>3</sub> S <sup>2-</sup>              | $2.1223 \times 10^{-8}$                            | $2.1 \times 10^{-8}$                   |
| MoO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>2-</sup> | $1.0299 \times 10^{-9}$                            | $1.0 \times 10^{-9}$                   |
| MoOS <sub>3</sub> <sup>2-</sup>               | $7.9968 \times 10^{-11}$                           | $8.0 \times 10^{-11}$                  |
| MoS <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                | $4.7763 \times 10^{-12}$                           | $4.8 \times 10^{-12}$                  |

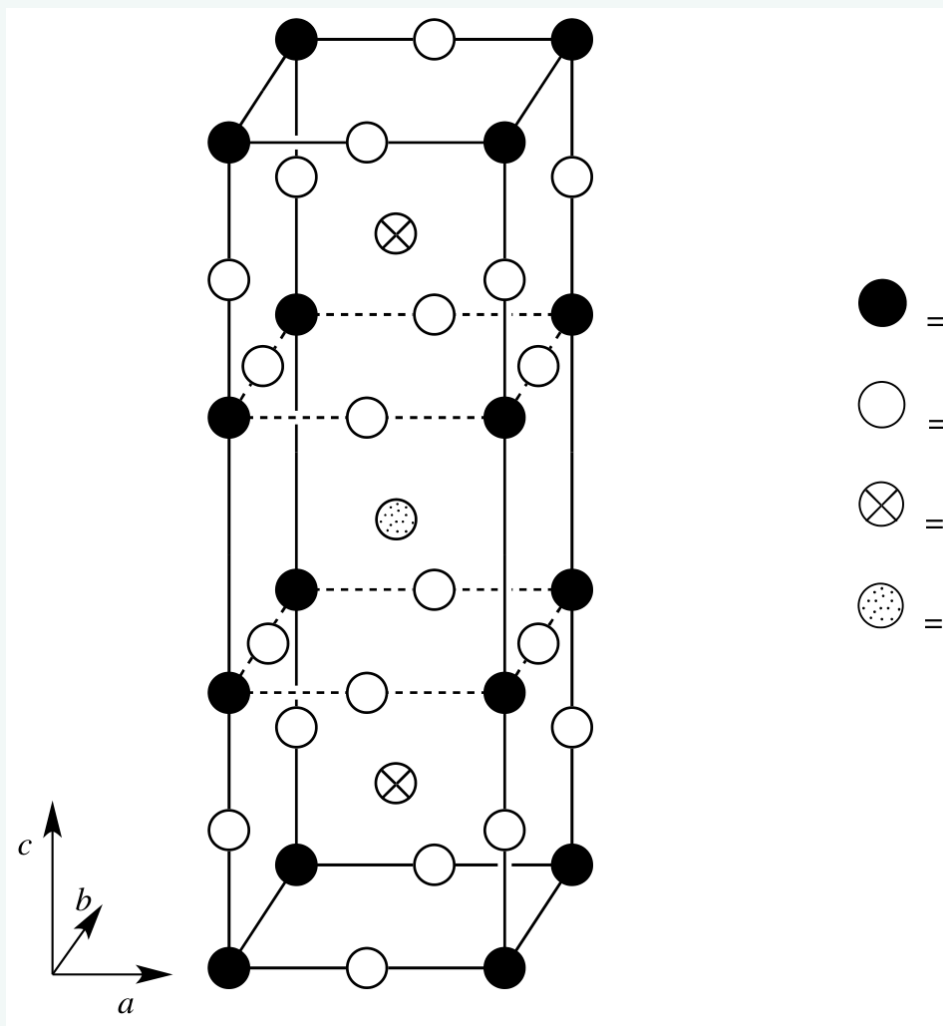
باستخدام القيم غير المقرَّبة، يبلغ مجموع تراكيز الأنواع المحتوية على الموليبدنوم  $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ ، ويبلغ التركيز الكلي للكبريت  $8.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ ، كما هو مطلوب.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

## المسألة 4: الموصل الفائق YBCO

اكتُشفت في ثمانينيات القرن العشرين فئة من المواد الخزفية تُظهر الموصلية الفائقة عند درجة حرارة مرتفعة على نحو غير معتاد، تبلغ 90 K. وتحتوي إحدى هذه المواد على الإيتريوم والباريوم والنحاس والأكسجين، وتُسمَّى «YBCO». تركيبها الاسمي هو YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>، لكن تركيبها الفعلي متغير وفق الصيغة YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> ( $0 < \delta < 0.5$ ).

**4.1** تُعرض أدناه خلية وحدة واحدة للبنية البلورية المثالية لمادة YBCO. حدّد العناصر التي تقابلها الدوائر المختلفة في البنية.



البنية الحقيقية معيّنة قائمة في الواقع ( $a \neq b \neq c$ )، لكنها رباعية تقريباً، حيث  $a \approx b \approx (c/3)$ .

**4.2** أُخضعت عينة من YBCO ذات  $\delta = 0.25$  لحيود الأشعة السينية باستخدام إشعاع  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 154.2 \text{ pm}$ ). ورُصدت قمة الحيود ذات الزاوية الأصغر عند  $2\theta = 7.450^\circ$ . بافتراض أن  $a = b = (c/3)$ ، احسب قيمتي  $a$  و  $c$ .

**4.3** قدّر كثافة هذه العينة من YBCO (ذات  $\delta = 0.25$ ) بوحدة  $\text{g cm}^{-3}$ . إذا لم تتمكن من حساب قيمتي  $a$  و  $c$  في الجزء 4.2، فاستخدم  $a = 500 \text{ pm}$  و  $c = 1500 \text{ pm}$ .

عند إذابة YBCO في محلول مائي من  $\text{HCl}$  ( $c = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ )، تُلاحظ فقاعات غاز (حُدّد أنه  $\text{O}_2$ ) بواسطة الاستشراب الغازي). وبعد الغليان لمدة 10 min لطرد الغازات الذائبة، يتفاعل المحلول مع فائض من محلول  $\text{KI}$ ، فيتحول لونه إلى بني مصفر. ويمكن معايرة هذا المحلول بمحلول الثيوكبريتات حتى نقطة النهاية باستخدام النشا دليلاً. وإذا أُضيف YBCO تحت جو من  $\text{Ar}$  مباشرة إلى محلول يساوي فيه تركيز كل من  $\text{HCl}$  و  $\text{KI}$  القيمة  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ ، يتحول لون المحلول إلى بني مصفر، ولكن لا يُلاحظ تصاعد أي غاز.

**4.4** اكتب معادلة أيونية صافية موزونة للتفاعل الذي يحدث عند ذوبان  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  الصلب في محلول مائي من  $\text{HCl}$  مع تصاعد  $\text{O}_2$ .

**4.5** اكتب معادلة أيونية صافية موزونة للتفاعل الذي يحدث عندما يتفاعل المحلول الناتج من 4.4 مع فائض من  $\text{KI}$  في محلول حمضي بعد طرد الأكسجين الذائب.

**4.6** اكتب معادلة أيونية صافية موزونة للتفاعل الذي يحدث عند معايرة المحلول الناتج من 4.5 بالثيوكبريتات ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ).

**4.7** اكتب معادلة أيونية صافية موزونة للتفاعل الذي يحدث عند ذوبان  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  الصلب في محلول مائي من  $\text{HCl}$  يحتوي على فائض من  $\text{KI}$  في جو من  $\text{Ar}$ .

خُصِّرت عينتان متطابقتان من  $\text{YBCO}$  ذي قيمة مجهولة لـ  $\delta$ . أُذيبت العينة الأولى في  $5 \text{ cm}^3$  من محلول مائي من  $\text{HCl}$  ( $c = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ )، فتصاعد  $\text{O}_2$ . وبعد الغليان لطرد الغازات، والتبريد، وإضافة  $10 \text{ cm}^3$  من محلول  $\text{KI}$  ( $c = 0.7 \text{ mol dm}^{-3}$ ) تحت جو من  $\text{Ar}$ ، تطلبت المعايرة بالثيوكبريتات حتى نقطة النهاية باستخدام النشا دليلاً  $1.542 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  من الثيوكبريتات. وأضيفت العينة الثانية من  $\text{YBCO}$  تحت جو من  $\text{Ar}$  مباشرة إلى  $7 \text{ cm}^3$  من محلول فيه  $c(\text{HCl}) = 0.7 \text{ mol dm}^{-3}$  و  $c(\text{KI}) = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ . وتطلبت معايرة هذا المحلول  $1.696 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  من الثيوكبريتات للوصول إلى نقطة النهاية.

**4.8** احسب كمية مادة  $\text{Cu}$  (بوحدة  $\text{mol}$ ) في كل من هاتين العينتين من  $\text{YBCO}$ .

**4.9** احسب قيمة  $\delta$  لهاتين العينتين من  $\text{YBCO}$ .

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

## الإجابات

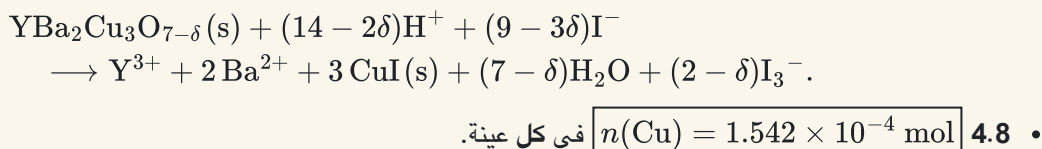
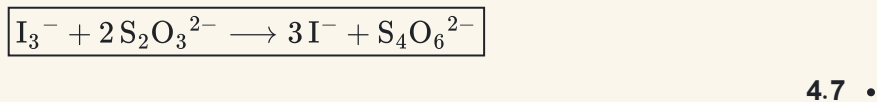
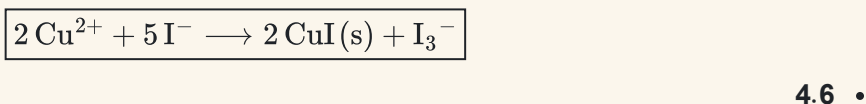
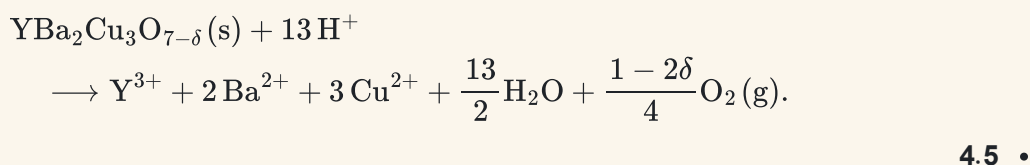
يُمثَّل اليود في وجود فائض من اليوديد على هيئة ثلاثي اليوديد،  $\text{I}_3^-$ . وترد أسماء الأنواع الكيميائية المشاركة في التفاعلات وتمثيلاتا بصيغة SMILES في الحل.

• **4.1** الدوائر السوداء المصمتة: النحاس؛ الدوائر الفارغة: الأكسجين؛ الدوائر ذات علامة التقاطع: الباريوم؛ الدائرة ذات النقطة: الإيتريوم.

$$\boxed{a = b = 395.6 \text{ pm}, \quad c = 1.187 \times 10^3 \text{ pm}} \quad \text{4.2} \cdot$$

$$\boxed{\rho = 5.92 \text{ g cm}^{-3}} \quad \text{4.3} \cdot$$

4.4 •



$$\boxed{\delta \approx 0.350} \quad \text{4.9} \cdot$$

## الحل

### 4.1 — تحديد الذرات

تسهم الذرة الواقعة عند رأس خلية الوحدة بمقدار  $1/8$  في تلك الخلية؛ والذرة الواقعة على حرف بمقدار  $1/4$ ؛ والذرة الواقعة على وجه بمقدار  $1/2$ ؛ والذرة الواقعة في الداخل بمقدار 1.

| نوع الدائرة     | المواضع في الرسم                         | العدد الفعلي في كل خلية | العنصر       |
|-----------------|------------------------------------------|-------------------------|--------------|
| سوداء مصمتة     | 8 رؤوس و8 مواضع أخرى على الأحرف الرأسية  | $8/8 + 8/4 = 3$         | النحاس، Cu   |
| فارغة           | 12 موضعاً على الأحرف و8 مواضع على الأوجه | $12/4 + 8/2 = 7$        | الأكسجين، O  |
| ذات علامة تقاطع | موضعان داخليان                           | 2                       | الباريوم، Ba |
| ذات نقطة        | موضع داخلي واحد                          | 1                       | الإيتريوم، Y |

تعطي هذه الأعداد وحدة صيغة اسمية واحدة بالضبط من  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  في كل خلية وحدة، ومن ثم  $Z = 1$ . وتغيّر شواغر الأكسجين محتوى الأكسجين إلى  $\delta - 7$ .

YBCO بلورة ممتدة، ولذلك لا يوجد تمثيل SMILES لجزيء منفصل يعبر عن بنيتها. ويحدّد الشكل ترتيبها الدوري.

### 4.2 — ثوابت الشبكة البلورية

بالنسبة إلى شبكة بلورية رباعية،

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}.$$

بما أن  $c = 3a$ ، فإن أكبر مسافة بين المستويات هي  $d_{001} = c$ . وهي تعطي الانعكاس ذا الزاوية الأصغر.

قانون براغ لهذا الانعكاس هو

$$\lambda = 2c \sin \theta, \quad \theta = \frac{7.450^\circ}{2} = 3.725^\circ.$$

إذن

$$c = \frac{154.2 \text{ pm}}{2 \sin 3.725^\circ} = 1186.743 \text{ pm},$$

و

$$a = b = \frac{c}{3} = 395.581 \text{ pm}.$$

وعليه،

$$a = b = 395.6 \text{ pm}, \quad c = 1187 \text{ pm}.$$

### 4.3 — الكثافة

عندما تكون  $\delta = 0.25$ ، يكون التركيب  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.75}$ . وباستخدام الكتل المولية الذرية القياسية بوحدة  $\text{g mol}^{-1}$ ،

$$\begin{aligned} M &= 88.91 + 2(137.33) + 3(63.55) + 6.75(16.00) \\ &= 662.22 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

بما أن  $1 \text{ pm} = 10^{-10} \text{ cm}$ ، فإن حجم الخلية، مع الاحتفاظ بثوابت الشبكة دون تقريب، هو

$$V = a^2 c = 1.8570673 \times 10^{-22} \text{ cm}^3.$$

بوجود وحدة صيغة واحدة في كل خلية،

$$\rho = \frac{ZM}{N_A V} = \frac{662.22}{(6.02214076 \times 10^{23})(1.8570673 \times 10^{-22})} \text{ g cm}^{-3}.$$

$$\rho = 5.92 \text{ g cm}^{-3}.$$

#### أسماء الأنواع الكيميائية وتمثيلاتها بصيغة SMILES للأجزاء 4.4-4.9

تنطبق التمثيلات الآتية على كل ورود لهذه الأنواع الكيميائية في المعادلات.

| النوع الكيميائي             | الاسم                             | SMILES                              |
|-----------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| $\text{H}^+$                | بروتون                            | [+H]                                |
| $\text{Y}^{3+}$             | أيون الإيتريوم(III)               | [Y+3]                               |
| $\text{Ba}^{2+}$            | أيون الباريوم(II)                 | [Ba+2]                              |
| $\text{Cu}^{2+}$            | أيون النحاس(II)                   | [Cu+2]                              |
| $\text{Cu}^+$               | أيون النحاس(I)                    | [+Cu]                               |
| $\text{I}^-$                | أيون اليوديد                      | [-I]                                |
| $\text{I}_2$                | اليود الجزيئي                     | II                                  |
| $\text{I}_3^-$              | أيون ثلاثي اليوديد                | I [I-] I                            |
| $\text{H}_2\text{O}$        | الماء                             | O                                   |
| $\text{O}_2$                | ثنائي الأكسجين                    | O=O                                 |
| $\text{CuI}$                | يوديد النحاس(I)، وحدة صيغة أيونية | [-I] . [+Cu]                        |
| $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | أيون الثيوكبريتات                 | S (=O) (=O) [S-] [-O]               |
| $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ | أيون رباعي الثيونات               | S (=O) (=O) SSS (=O) (=O) [O-] [-O] |

ثلاثي اليوديد خطي؛ وتمثيله بصيغة SMILES هو تمثيل صوري لاتصال الذرات، ولا يصف ترابطه ثلاثي المراكز. ولا يتضمن تمثيل يوديد النحاس(I) ترميزاً للشبكة الصلبة الممتدة. وتُظهر تمثيلات SMILES للأيونات الأكسجينية للكبريت صيغ رنين منفردة.

#### 4.4 — الذوبان في الحمض مع تصاعد الأكسجين

باستخدام حالات الأكسدة الصورية +3 للإيتريوم و+2 للباريوم و-2 للأكسجين، يعطي التعادل الكهربائي

$$3 + 2(2) + 3\bar{v}_{\text{Cu}} - 2(7 - \delta) = 0.$$

وبالتالي،

$$3\bar{v}_{\text{Cu}} = 7 - 2\delta.$$

بعد الذوبان في الحمض، توجد ذرات النحاس الثلاث على هيئة نحاس(II)، بمجموع أعداد أكسدة يساوي 6. ولذلك يستهلك اختزالها

$$(7 - 2\delta) - 6 = 1 - 2\delta$$

إلكترونًا لكل وحدة صيغة.

توفر أكسدة أكسجين الشبكة من حالة الأكسدة -2 إلى ثنائي الأكسجين أربعة إلكترونات لكل جزيء من  $\text{O}_2$ . ومن ثم يكون مقدار الأكسجين الناتج

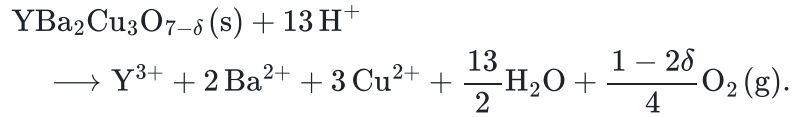
$$\frac{1 - 2\delta}{4}$$

جزيئاً لكل وحدة صيغة.

يبلغ مجموع شحنات الكاتيونات الذائبة

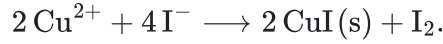
$$3 + 2(2) + 3(2) = 13,$$

ولذلك يلزم 13 بروتوناً. وتعطي موازنة الهيدروجين والأكسجين

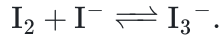


#### 4.5 — تفاعل النحاس الذائب مع اليوديد

يؤكسد النحاس (II) اليوديد إلى يود، بينما يُختزل إلى نحاس (I)، الذي يترسب على هيئة يوديد النحاس (I):



في وجود فائض من اليوديد،



يعطي جمع هاتين المعادلتين



وهكذا ينتج مولان من النحاس مؤلاً واحداً من ثلاثي اليوديد. وتمنع إزالة الأكسجين الذائب مسبقاً إنتاج كمية إضافية من اليود.

#### 4.6 — المعايرة بالثيوكبريتات

تختزل الثيوكبريتات ثلاثي اليوديد إلى يوديد، وتتأكسد إلى رباعي الثيونات:



ولذلك يستهلك مول واحد من ثلاثي اليوديد مولين من الثيوكبريتات.

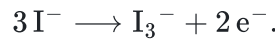
#### 4.7 — الذوبان المباشر في حمض يحتوي على اليوديد

يوفر اليوديد هنا الإلكترونات اللازمة لاختزال النحاس كله إلى نحاس (I). وينخفض مجموع أعداد أكسدة النحاس من  $2\delta - 7$  إلى 3، مما يتطلب

$$(7 - 2\delta) - 3 = 4 - 2\delta$$

إلكتروناً لكل وحدة صيغة.

يحرر تكوّن أيون واحد من ثلاثي اليوديد إلكترونين:



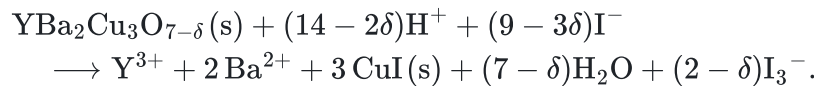
وعليه، تنتج كل وحدة صيغة

$$\frac{4 - 2\delta}{2} = 2 - \delta$$

أيوناً من ثلاثي اليوديد. وتدخل ثلاثة أيونات إضافية من اليوديد في وحدات الصيغة الثلاث ليوديد النحاس (I)، ومن ثم يكون إجمالي مقدار اليوديد اللازم

$$3 + 3(2 - \delta) = 9 - 3\delta.$$

تتحول ذرات الأكسجين جميعها، وعددها  $7 - \delta$ ، إلى ماء، مما يتطلب  $14 - 2\delta$  بروتوناً. والمعادلة الموزونة هي



تفسّر أكسدة اليوديد انتقال الإلكترونات، بما يتفق مع عدم تصاعد الأكسجين.

#### 4.8 — كمية النحاس

في الإجراء الأول، يتحول النحاس كله إلى نحاس (II) قبل إضافة اليوديد. وبالجمع بين النسب الستوكيومترية في 4.5 و 4.6،



ومن ثم فإن النسبة المولية للنحاس إلى الثيوكبريتات هي 1 : 1:

$$n(\text{Cu}) = 1.542 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

العيتان متطابقتان، ولذلك

$$n(\text{Cu}) = 1.542 \times 10^{-4} \text{ mol في كل عينة}$$

كمية وحدات صيغة YBCO المقابلة في كل عينة هي

$$n_0 = \frac{n(\text{Cu})}{3} = \frac{1.542 \times 10^{-4}}{3} = 5.140 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$

#### 4.9 — نقص الأكسجين

ينتج إجراء الذوبان المباشر  $\delta - 2$  مولاً من ثلاثي اليوديد لكل مول من YBCO. ويستهلك كل مول من ثلاثي اليوديد مولين من الثيوكبريتات، مما يعطي

$$n_{\text{thio},2} = (4 - 2\delta)n_0.$$

وعليه،

$$1.696 \times 10^{-4} = (4 - 2\delta)(5.140 \times 10^{-5}),$$

و

$$\delta = \frac{1}{2} \left( 4 - \frac{1.696 \times 10^{-4}}{5.140 \times 10^{-5}} \right) \\ = 0.3501945 \dots$$

إذن

$$\delta \approx 0.350.$$

تقع هذه القيمة ضمن المجال المحدد  $0 < \delta < 0.5$ . والحمض واليوديد المضافان موجودان بكمية فائضة: إذ يتطلب كل إجراء أقل من  $7 \times 10^{-4} \text{ mol}$  من البروتونات و  $4.1 \times 10^{-4} \text{ mol}$  من اليوديد، مقارنة بالكميات المضافة البالغة 4.9-  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  من الحمض و  $7.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  من اليوديد.

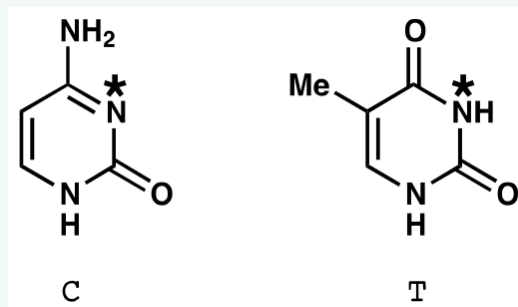
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

### المسألة 5: التعديل الكيميائي للدنا

الحمض النووي الريبي منقوص الأكسجين (DNA) هو أحد الجزيئات الأساسية للحياة. تتناول هذه المسألة الطرق التي يمكن بها تعديل البنية الجزيئية للدنا، سواء في الطبيعة أو بطرق ابتكرها الإنسان.

تأمل قاعدتي البيريميدين، السيتوزين (C) والثايمين (T). تُعد ذرة N-3 (المشار إليها بالعلامة \*) في إحدى هاتين القاعدتين موضعاً شائعاً للهجوم النوكليوفيلي في ألكلة الدنا أحادي السلسلة، بينما لا تكون كذلك في القاعدة الأخرى.

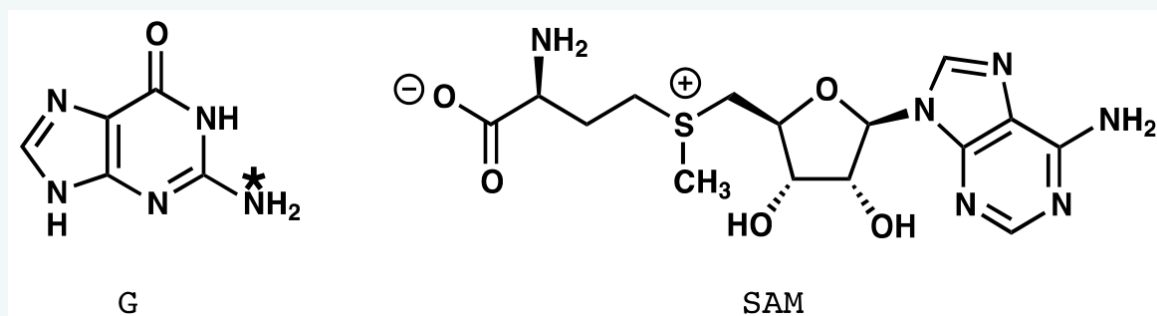
**5.1** اختر (بوضع دائرة) القاعدة، C أو T، التي تكون ذرة N-3 فيها أكثر نوكليوفيلية.



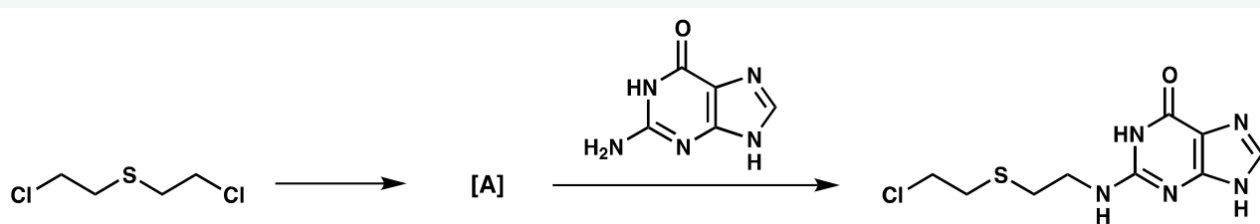
**5.2** ارسم بنيتي رنين متكاملتين للجزيء الذي اخترته لتبرير إجابتك.

من التعديلات الشائعة للدنا في الطبيعة مثيلة الموضع المشار إليه (\*) في الغوانين (G) بواسطة S-أدينوزيل ميثيونين (SAM).

### 5.3 ارسم بنيتي ناتجي التفاعل بين الغوانين وSAM.



كان غاز الخردل من أوائل عوامل أكلة الدنا التي صنعها الإنسان. يبدأ تأثير غاز الخردل بخضوعه لتفاعل داخل الجزيء لتكوين الوسيط A، الذي يؤكل الدنا مباشرة، ليعطي ناتجاً من الحمض النووي مثل الناتج الموضح في الجزء السابق.

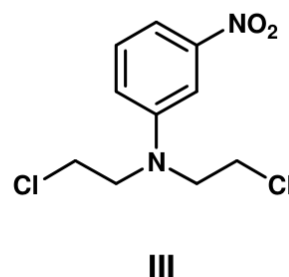
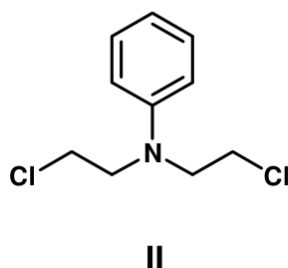
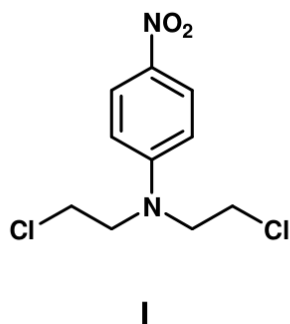


### 5.4 ارسم بنية الوسيط التفاعلي A.

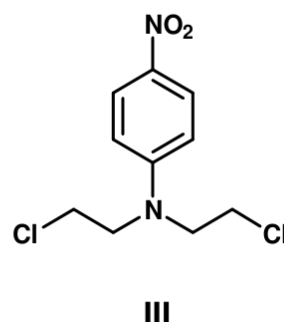
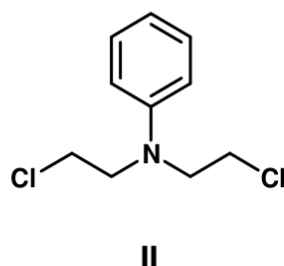
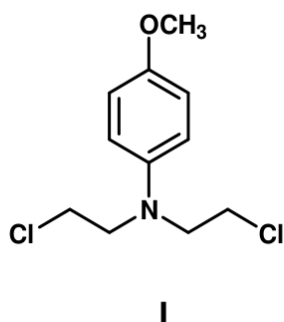
تتفاعل خردلات النيتروجين عبر مسار مماثل لمسار خردل الكبريت في الجزء السابق. ويمكن تعديل تفاعلية المركب بحسب المستبدل الثالث على ذرة النيتروجين. وتزداد تفاعلية خردلات النيتروجين بزيادة نوكلوفيلية ذرة النيتروجين المركزية.

### 5.5 اختر المركب الأكثر تفاعلية والمركب الأقل تفاعلية من كل مجموعة من مجموعات خردلات النيتروجين الآتية.

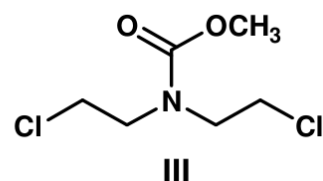
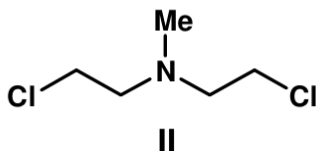
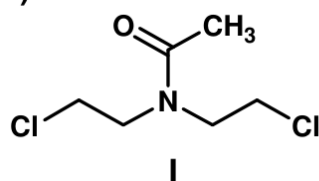
a)



b)

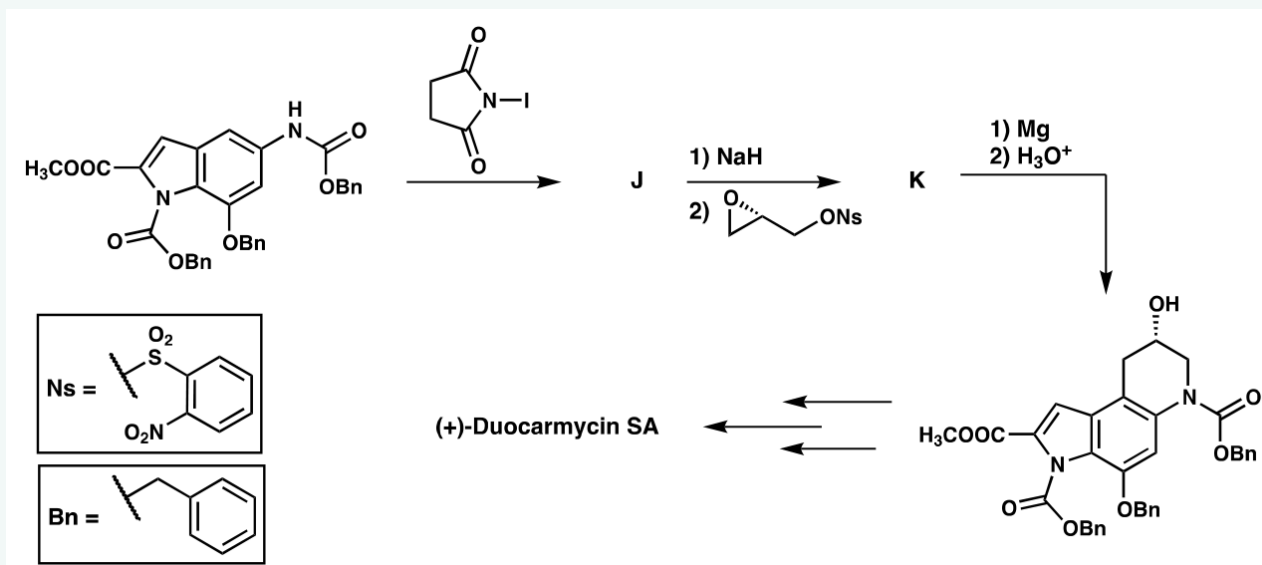


c)



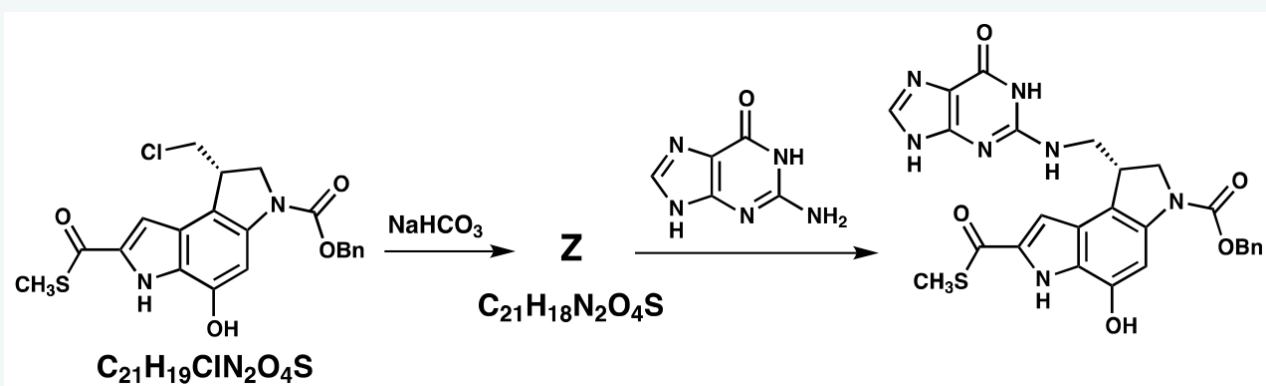
تعمل بعض فئات المنتجات الطبيعية عوامل لأكلية الدنا، وبذلك يمكن استخدامها علاجات للسرطان بسبب نشاطها المضاد للأورام. ومن هذه الفئات الدوكارمايسينات. وترد أدناه خطوات من اصطناع كلي غير متناظر للمنتج الطبيعي.

5.6 ارسم بنيتي المركبين القابلين للعزل J و K في المخطط الآتي:



اصطنعت جزيئات صغيرة ذات صلة لدراسة كيفية عمل الدوكارمايسينات. ومن أمثلتها الثيواستر الموضح أدناه.

5.7 ارسم بنية الوسيط التفاعلي Z.



نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

## الإجابات

5.1 — C، السيتوزين:  $NC1=NC(=O)NC=C1$ .

5.2 — صيغتا رنين مساهمتان للسيتوزين منفصلتا الشحنة، تكمّلان بنيته المتعادلة أعلاه:

1. نيتروجين مجموعة الأمينو خارج الحلقة موجب الشحنة: و-3N سالب الشحنة:  $C1[N-]C(=O)NC=C1=[NH2]$ .
2. ذرة N-1 في الحلقة موجبة الشحنة: و-3N سالب الشحنة:  $NC1=CC=[NH+]C(=O)[N-]1$ .

### • 5.3 — الناتجان هما:

$N^2$ -ميثيل غوانين:  $CNC1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1$ .

**S**-أدينوزيل-L-هوموسيسستئين (**SAH**)، ممثلاً في صورة أيونه المزدوج:  $Nc1ncnc2c1ncn2[C@@H]1O[C@H](NC(=O)O[C@H](O)[C@H]1O)CSCC[C@H](N)C(=O)O$ .

- **5.4 — A** هو أيون **1-(2-كلوروايثيل)ثيران-1-يوم**، وهو أيون سلفونيوم حلقي ثلاثي الأعضاء:  $C1CC[S+]1CC1$ . وأيونه المقابل هو الكلوريد،  $[Cl-]$ .

### • 5.5 — اختيارات التفاعلية:

| المجموعة | الأكثر تفاعلية                                                            | الأقل تفاعلية                                                                    |
|----------|---------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| a        | $N,N$ -ثنائي(2-كلوروايثيل)أنيلين،<br>$C1CCN(CCC1)c1cccc1$                 | $N,N$ -ثنائي(2-كلوروايثيل)-4-نيتروأنيلين،<br>$C1CCN(CCC1)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1$ |
| b        | $N,N$ -ثنائي(2-كلوروايثيل)-4-ميثوكسي أنيلين،<br>$COc1ccc(N(CCC1)CCC1)cc1$ | $N,N$ -ثنائي(2-كلوروايثيل)-4-نيتروأنيلين،<br>$C1CCN(CCC1)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1$ |
| c        | $II$ : ميكوريتامين، $CN(CCC1)CCC1$                                        | $N,N$ -ثنائي(2-كلوروايثيل)أسيتاميد،<br>$CC(=O)N(CCC1)CCC1$                       |

### • 5.6 — J و K:

**7: J**-بنزيلوكسي-1-(بنزيلوكسي كربونيل)-5-[[بنزيلوكسي كربونيل]أمينو]-4-يودو-1H-إندول-2-كربوكسيلات الميثيل. وهو المركب الابتدائي بعد استبدال اليود بالهيدروجين عند C-4 في الإندول.

$COC(=O)c1cc2c(I)c(NC(=O)OCc3cccc3)cc(OCc3cccc3)c2n1C(=O)OCc1cccc1$

**K**: مشتق **N-(2R)-أوكسيران-2-يل ميثيل** للمركب **J** عند مجموعة الكربامات في الموضع 5. ويُحتفظ بكلٍّ من اليود المرتبط بالأريل والإيبوكسيد.

$(=O)c1cc2c(I)c(N(C[C@@H]3CO3)C(=O)OCc3cccc3)cc(OCc3cccc3)c2n1C(=O)OCc1cccc1$

- **5.7 — Z**: ثيوإستر السيكلوهكساديينون المندمج مع حلقة سيكلوبروبان، الناتج من تحلل الطليعة مفتوحة الحلقة (سيكو) المرسومة، وصيغته  $C_{21}H_{18}N_2O_4S$ .

$CSC(=O)c1cc2c([nH]1)C(=O)C=C1N(C(=O)OCc3cccc3)C[C@H]3C[C@@]213$

في **Z**، يكون التشكيل الفراغي لمركز الميثين الموجود مسبقاً هو *S*، ويكون التشكيل الفراغي لذرة الكربون التي أصبحت رباعية السطوح والمشاركة بين حلقتي السيكلوبروبان والسيكلوهكساديينون هو *R*.

## الحل

### 5.1

ذرة N-3 في السيتوزين هي الأكثر نوكلوفيلية.

في بنية السيتوزين المتعادلة، تكون N-3 ذرة نيتروجين شبيهة بنيتروجين الإيمين: فزوجها الإلكتروني الحر متاح لتكوين رابطة مع كاشف إلكتروفيلي. ويعزز منح الإلكترونات من مجموعة الأمينو عبر الحلقة الكثافة الإلكترونية في هذا الموضع.

أما في الثايمين،  $CC1=CNC(=O)NC1=O$ ، فإن N-3 هي ذرة نيتروجين إيميد تقع بين مجموعتي كربونيل. ويكون زوجها الإلكتروني الحر غير متمركز بدرجة كبيرة في هاتين المجموعتين، ومن ثم يكون أقل إتاحةً بكثير للألكلة.

## 5.2

يمكن الحصول على صيغتي الرنين المساهمتين منفصلتي الشحنة المذكورتين في الإجابات انطلاقاً من السيتوزين المتعادل دون تحريك أي ذرات أو بروتونات.

بالنسبة إلى الصيغة المساهمة الأولى:

- امنح الزوج الإلكتروني الحر لنيتروجين مجموعة الأمينو خارج الحلقة إلى رابطته مع C-4.
- انقل زوج إلكترونات  $\pi$  في الرابطة C-4=N-3 إلى N-3.

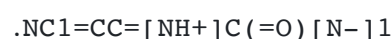
يصبح النيتروجين خارج الحلقة موجب الشحنة، وتصبح N-3 سالبة الشحنة:



بالنسبة إلى الصيغة المساهمة الثانية:

- امنح الزوج الإلكتروني الحر على N-1 لتكوين N-1=C-6.
- انقل إلكترونات C-6=C-5 لتكوين C-5=C-4.
- انقل إلكترونات C-4=N-3 إلى N-3.

ينتج عن ذلك:



تضع كلتا الصيغتين المساهمتين كثافة إلكترونية إضافية عند N-3. وهما صيغتا رنين مساهمتان للجزيء نفسه، وليستا نوعين كيميائيين منفصلين أو متماكين توتوميريين.

## 5.3

الذرة المُلَمَّة هي نيتروجين مجموعة الأمينو خارج الحلقة عند C-2 في الغوانين، وليست ذرة نيتروجين في الحلقة.

الغوانين هو  $Nc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1$ . أما SAM، في حالة البروتنة المرسومة في المسألة، فهو:

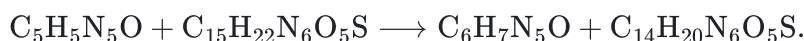


تهاجم ذرة نيتروجين مجموعة الأمينو في الغوانين كربون مجموعة الميثيل المرتبطة بالكبريت موجب الشحنة في تفاعل إحلال  $S_N2$ . وتنكسر رابطة الميثيل-الكبريت، فتتبقى ذرة كبريت ثيوإيثر متعادلة. ويؤدي انتقال بروتون لاحقاً إلى تكوّن  $N^2$ -ميثيل غوانين وSAH.

لرسم الناتجين:

- استبدل بمجموعة  $NH_2$  خارج الحلقة في الغوانين المجموعة  $NHCH_3$ .
- أزل مجموعة الميثيل المرتبطة بالكبريت من SAM، مع إبقاء الوصلة أدينوزيل-كبريت-هوموسيسنتين سليمة.
- حافظ على الكيمياء الفراغية للحمض الأميني والريبوز كاملةً.

عند تمثيل SAH في صورة الأيون المزدوج الواردة في الإجابات، تكون المعادلة الموزونة



يراعي هذا التمثيل البروتون الذي فقده نيتروجين الغوانين: فمجموعة الأمينو في SAH هي  $NH_3^+$ ، بينما تظل مجموعة الكربوكسيلات سالبة الشحنة.

## 5.4

خردل الكبريت، أو كبريتيد ثنائي(2-كلوروايثيل)، هو  $C1CCSCCC1$ .

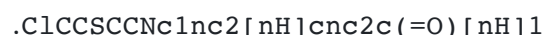
يهاجم زوج إلكترون حُر على الكبريت ذرة الكربون الطرفية في إحدى مجموعتي الكلوروايثيل التابعتين للجزء نفسه. ويغادر الكلوريد، فتتكون حلقة ثلاثية الأعضاء تتألف من الكبريت وذرتي الكربون في تلك السلسلة الجانبية. ويصبح للكبريت عندئذ ثلاث روابط كربون-كبريت ويحمل شحنة موجبة.

إن A هو  $C1CC[S+](C)CC1$ ، وتكون معادلة تكوُّنه الموزونة



لإعداد الرسم المطلوب، ارسم مثلثاً توجد عند أحد رؤوسه  $S^+$ ، وعند كل من رأسيه الآخرين  $CH_2$ . واربط السلسلة الجانبية المتبقية  $-CH_2CH_2Cl$  بالكبريت.

يمكن للغوانين أن يهاجم ذرة كربون في الحلقة، فيفتح الحلقة المجهدة. وبعد نزع البروتون، ينتج  $N^2$ -[2-(2-كلوروايثيل)سلفانيل]إيثيل {غوانين المرسوم:



تفاعل الإحلال الكلي هو



تمثيل كلوريد الهيدروجين بصيغة SMILES هو  $C1[H]$ .

## 5.5

يجب أن تستخدم ذرة النيتروجين المركزية زوجها الإلكتروني الحر لإزاحة الكلوريد داخل الجزيء. وتزيد المستبدلات التي تجعل هذا الزوج الحر أكثر إتاحةً من التفاعلية؛ أما المستبدلات التي تسحبه أو تجعله غير متمركز فتقلل التفاعلية.

(a) الترتيب هو



لا يحتوي II على مستبدل نيترو. وفي III، تسحب مجموعة النيترو في موضع ميتا الإلكترونات أساساً بتأثيرها الحثي. أما في I، فتتيح مجموعة النيترو في موضع بارا، إضافةً إلى ذلك، سحباً رنينياً قوياً عبر الحلقة العطرية، مما يقلل إتاحة الزوج الإلكتروني الحر على نيتروجين الخردل.

مركب ميتا III هو N,N-ثنائي(2-كلوروايثيل)-3-نيتروأنيلين،  $C1CCN(CCC1)c1cccc([N+](=O)[O-])c1$ .

لذلك II هو الأكثر تفاعلية وإ I هو الأقل تفاعلية.

(b) الترتيب هو



تمنح مجموعة الميثوكسي في موضع بارا في I كثافة إلكترونية بالرنين، فتزيد نوكلوفيلية النيتروجين. ويقع المركب غير المستبدل II في منزلة وسطى. وتسحب مجموعة النيترو في موضع بارا في III الكثافة الإلكترونية بقوة.

لذلك I هو الأكثر تفاعلية وIII هو الأقل تفاعلية.

(c) الترتيب هو



المركب II ألكيل أمين ثالثي، ولذلك يكون الزوج الإلكتروني الحر على نيتروجينه متاحاً بسهولة.

المركب I أميد: يكون الزوج الإلكتروني الحر على النيتروجين غير متمركز بدرجة كبيرة في مجموعة الكربونيل المجاورة. والمركب III هو N,N-ثنائي(2-كلوروايثيل)كربامات الميثيل،  $COC(=O)N(CCC1)CCC1$ . وفي III، يمنح أكسجين الميثوكسي أيضاً إلكترونات إلى منظومة الكربونيل، مما يقلل سحب الكربونيل للإلكترونات من النيتروجين بالرنين مقارنةً بالمركب I.

لذلك II هو الأكثر تفاعلية وإ I هو الأقل تفاعلية.

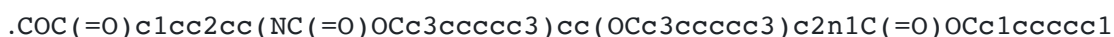
استخدم الترقيم المعتاد للإندول: يقع إستر الميثيل عند C-2، ومجموعة الأمينو المحمية عند C-5، ومجموعة البنزيلوكسي عند C-7. ويرمز **Cbz** هنا إلى بنزيلوكسي كربونيل، الممثل بالمستبدل C(=O)OCc1ccccc1 \* حيث تمثل \* موضع الارتباط.

**تكوّن J.** يُحدث N-يودوسكسينيميد، O=C1CCC(=O)N1I، يودنة عطرية إلكتروفيلية.

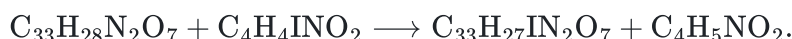
يقع C-4 في موضع أورثو بالنسبة إلى مستبدل الأمينو المحمي وفي موضع بارا بالنسبة إلى مستبدل البنزيلوكسي. كما أنه أقل ازدحاماً من C-6، الذي يقع بين هذين المستبدلين. وتوفر اليودنة عند C-4 يوبيد الأريل اللازم لإغلاق الحلقة لاحقاً.

إذن، لرسم J، انسخ البنية الابتدائية واستبدل اليود بهيدروجينها عند C-4.

للمرجع، الإندول الابتدائي غير الميودن هو:



ناتج اليودنة الآخر هو **السكسينيميد**، O=C1CCC(=O)N1. والمعادلة الموزونة هي



**تكوّن K.** ينزع هيدريد الصوديوم البروتون من نيتروجين الكربامات خارج الحلقة، مطلقاً الهيدروجين. ويزيح النيتروجين النوكليوفيلي الناتج مجموعة النوسيلات من ذرة الكربون الأولية في كاشف الغليسيديل.

الكاشف هو **2-نيتروبنزين سلفونات (S)-أوكسيران-2-يل ميثيل**، أو **نوسيلات (S)-غليسيديل**:

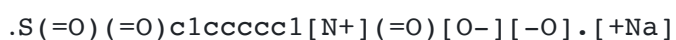


يبقى الإيبوكسيد سليماً. ومن ثم فإن التغير من J إلى K هو تحديداً



مع تحديد الترابط الكامل والكيمياء الفراغية بواسطة صيغة SMILES للمركب K في الإجابات.

تكوّن المجموعة المزاحة **2-نيتروبنزين سلفونات الصوديوم**:



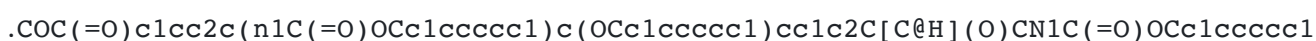
معادلة الألكلة الكلية الموزونة هي



يحدث الإحلال عند ذرة الكربون الأولية الحاملة للسلفونات، ولذلك لا يحدث انقلاب في المركز الفراغي للإيبوكسيد. ويتغير واصفه من S في الكاشف إلى R في K لأن استبدال مستبدل يحتوي على النيتروجين بالمستبدل المحتوي على الأكسجين يغير أولويات CIP.

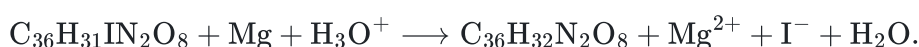
**الاتساق مع التحلّق النهائي.** يندرج المغنيسيوم في رابطة كربون الأريل-اليود. وتهاجم ذرة الكربون النوكليوفيلية الناتجة كربون الإيبوكسيد الأقل استبدالاً داخل الجزيء، فتفتح الإيبوكسيد وتكوّن حلقة سداسية الأعضاء مندمجة عند C-4 و C-5 من الإندول. وتؤدي المعالجة الحمضية اللاحقة إلى بروتنة الألكوكسيد.

**الكحول الثانوي الحلقي ذو التشكيل S** الناتج، كما هو مرسوم في المسألة، هو:



تُحفظ الرابطة بين المركز الفراغي والأكسجين طوال فتح الحلقة. ويعكس واصفه S في الكحول، مرة أخرى، تغير أولويات CIP.

المعادلة الأيونية الصافية الموزونة لهذا التسلسل هي



الأنواع الكيميائية الصغيرة المستخدمة هنا هي هيدريد الصوديوم، [Na+].[H-]؛ والهيدروجين، [H][H]؛ والمغنيسيوم، [Mg]؛ والهيدرونيوم، [OH3+]؛ والمغنيسيوم(II)، [Mg+2]؛ واليوديد، [I-]؛ والماء، O.

المركب الابتدائي، **فينول الكلوروميثيل**، أو **طليعة الثيوإستر مفتوحة الحلقة (سيكو)**، هو:

CSC(=O)c1cc2c([nH]1)c(O)cc1c2[C@H](CC1)CN1C(=O)OCc1ccccc1

استخدم ترقيم الإندول الأساسي لوصف التغيرات. يرتبط الأكسجين الفينولي عند C-7، ويقع C-4 في موضع بارا بالنسبة إليه. ولنرمز إلى ذرة الكربون المؤدة للتصاوغ الفراغي الموجودة مسبقاً والحاملة لمستبدل الكلوروميثيل بالرمز  $C^*$ .

تنزع البيكربونات البروتون الفينولي. ويتيح منح الإلكترونات من الأكسجين عبر الحلقة العطرية ألكلة الكربون داخل الجزيء عند C-4:

1. تتحول الرابطة الفينولية الأصلية C-7-O إلى رابطة كربونيل.
2. يكون C-4 رابطة جديدة مع ذرة الكربون الطرفية لمستبدل الكلوروميثيل.
3. يغادر الكلوريد.
4. تكون الرابطة الموجدتان C-4-C\* و C\*-ميثيلين، مع الرابطة الجديدة، حلقة سيكلوبروبان.

وبالتالي، **Z هو سيكلوهكساديينون مندمج مع حلقة سيكلوبروبان**، وليس إيثرًا ناتجًا من التحلل عبر الأكسجين.

لرسم Z بدقة:

- استبدل بالمجموعة الفينولية OH - المجموعة =O.
- أزل الكلور.
- صل ذرة الكربون التي كانت تحمل الكلور بـ C-4.
- اجعل C-4 رباعي السطوح.
- في تمثيل كيكوله، ضع الرابطين المزدوجتين للسيكلوهكساديينون عند C-5=C-6 و C-3a=C-7a.
- حافظ على الكيمياء الفراغية الموجودة مسبقاً واستخدم التشكيل  $S, R$  المرمز في صيغة SMILES للمركب Z.

تفاعل التحلل الصافي هو



يعطي هذا بالضبط الصيغة الجزيئية المطبوعة للمركب Z:  $C_{21}H_{18}N_2O_4S$ .

الأنواع الكيميائية الصغيرة الإضافية هي هيدروجين كربونات الصوديوم،  $[+Na]$ ، و  $[O=C(O)[O-]]$ ؛ وكلوريد الصوديوم،  $[+Na]$ .  $[Cl-]$ ؛ وثاني أكسيد الكربون،  $O=C=O$ .

أخيراً، تهاجم ذرة نيتروجين مجموعة الأمينو خارج الحلقة في الغوانين ذرة كربون السيكلوبروبان الأقل استبدالاً، وهي ذرة الكربون التي كانت تحمل الكلور أصلاً. ويسمح انشطار رابطةها مع C-4 للحلقة السداسية باستعادة العطرية. ويعيد انتقال البروتون تكوين مجموعة الهيدروكسيل الفينولية ويعطي **ناتج إضافة الغوانين عند  $N^2$  إلى الثيوإستر مفتوح الحلقة (سيكو)** المرسوم:

CSC(=O)c1cc2c([nH]1)c(O)cc1c2[C@H](CNC2nc3[nH]cnc3c(=O)[nH]2)CN1C(=O)OCc1ccccc1

تكون معادلة هذه الإضافة موزونة دون ناتج مرافق منفصل:

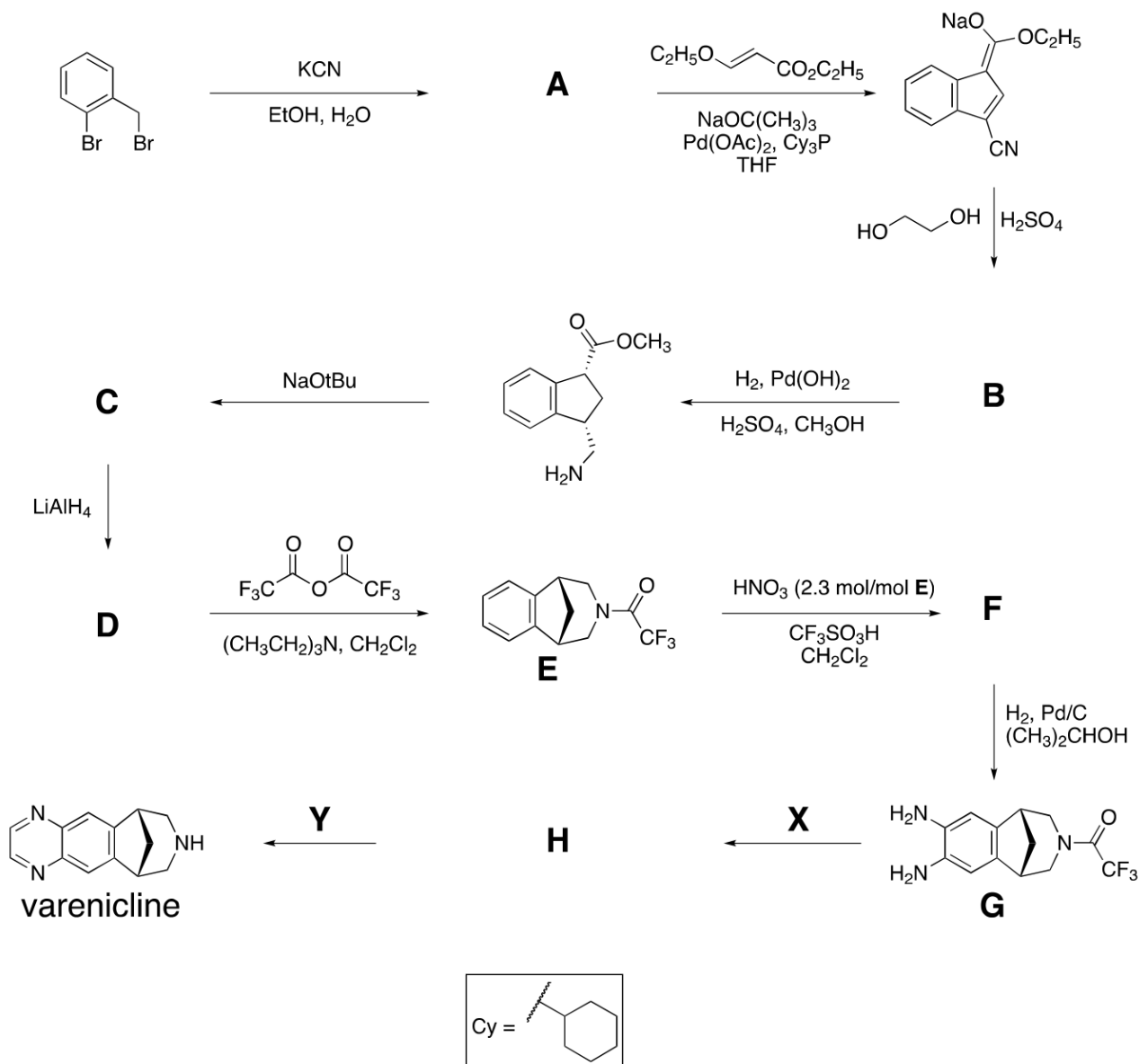


يفسر زوال إجهاد حلقة السيكلوبروبان واستعادة العطرية سبب كون Z هو الوسيط التفاعلي المؤكل.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

## المسألة 6: اصطناع الفارينيكليين

طُور الفارينيكليين علاجاً يُؤخذ عن طريق الفم لإدمان التدخين، ويمكن اصطناعه باتباع المسار الموضح أدناه. جميع المركبات المشار إليها بحرف (A - H) أنواع كيميائية غير مشحونة وقابلة للعزل.

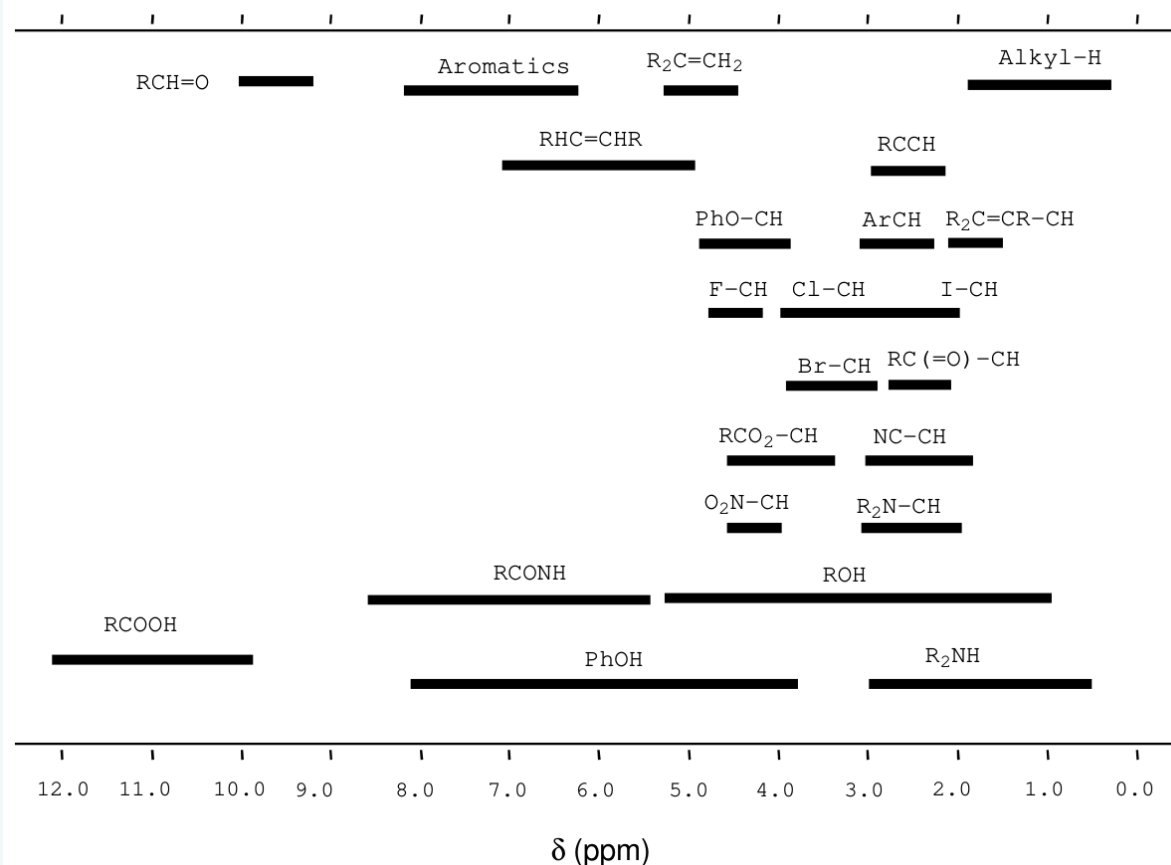


6.1 اقترح بنية للمركب **A**.

6.2 اقترح بنية للمركب **B** تتفق مع بيانات طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ  $^1\text{H}$  الآتية:

$\delta$  7.75 (إشارة مفردة، 1H)، 7.74 (إشارة مزدوجة، 1H،  $J = 7.9 \text{ Hz}$ )، 7.50 (إشارة مزدوجة، 1H،  $J = 7.1 \text{ Hz}$ )، 7.22 (إشارة متعددة، 2H غير متكافئتين)، 4.97 (إشارة ثلاثية، 2H،  $J = 7.8 \text{ Hz}$ )، 4.85 (إشارة ثلاثية، 2H،  $J = 7.8 \text{ Hz}$ ).

## <sup>1</sup>H NMR Chemical Shift Ranges\*



6.3 اقترح بنية لكل من المركبات C و D و F.

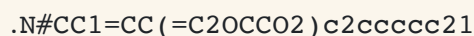
6.4 اقترح الكاشفين X و Y لتحويل المركب G إلى الفارينيلين، وحدد المركب الوسيط القابل لل عزل H في هذا المسار.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

## الإجابات

6.1 — 2-A-(2-بروموفينيل)أسيتونيتريل، N#CCc1ccccc1Br.

6.2 — 3-B-(1,3-ديوكسولان-2-يليدين)-3H-إندين-1-كربونيتريل، وهو أسيتال كيتين حلقي:

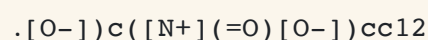
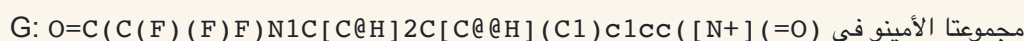


6.3 :

C: اللاكتام الجسري، أي مشتق 2-أوكسو للمركب O=C1NC[C@H]2C[C@@H]1c1ccccc12 D:

D: 2,3,4,5-رباعي هيدرو-1,5-ميثانو-3-بنزازيبين: c1ccc2c(c1)[C@H]1CNC[C@@H]2C1.

F: 7,8-ثنائي نيترو-N-ثلاثي فلوروأسيتيل-D، وتوجد فيه مجموعتا نيترو متجاورتان في الموضعين اللذين تشغلهما



6.4 :

X: الغليوكسال (الإيثانديال)، O=CC=O، مثل محلول الغليوكسال المائي في الإيثانول.

• **N: H-ثلاثي فلوروأستيل فارينيكين:** O=C(C(F)(F)F)N1C[C@H]2C[C@H](C1)c1cc3nccnc3cc12

• **Y: محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي،** [Na+].[OH-]، مع التسخين المعتدل، لحمة ثلاثي فلوروأستاميد وعزل الفارينيكين في صورة القاعدة الحرة.

تحدد صيغ SMILES الكيميائية الفراغية الترتيب المقرون المطلوب للجسر. وبالنسبة إلى الإستر الأميني الكيرالي والمركب C، يُمثَّل أحد المتماكين المرآتيين؛ ويعطي الاصطناع غير الكيرالي مادة راسيمية في هذه المراحل.

## الحل

تصف المعادلات أدناه التحولات الصافية، على أن يُفهم أن النواتج العضوية المتعادلة تُعزل بعد المعالجة النهائية لمزيج التفاعل. ومن الأنواع الكيميائية الشائعة الواردة في موازين التفاعل الماء O، والميثانول CO، والإيثانول CCO، والهيدروجين الجزيئي [H][H]، والبروتون [H+].

### 6.1 — تحديد هوية A

المادة الابتدائية هي **1-برومو-2-(بروموميثيل)بنزين**، BrCc1ccccc1Br.

يوفر سيانيد البوتاسيوم، [K+].[C-]#N، كاشفًا محبًا للنواة يكون مركزه الكربون، ويحل محل البروميد **البنزيلي** بتفاعل S\_N2. وتبقى رابطة الكربون العطري-البروم غير المنشطة متاحة للتفاعل اللاحق بوساطة البلاديوم.



تبقى المجموعتان المستبدلتان على حلقة البنزين في وضع أورثو. ومن ثم فإن A هو **2-(2-بروموفينيل)أستونيتريل**، وصيغته الجزيئية C\_8H\_6BrN. والناتج الجانبي الملحي هو بروميد البوتاسيوم، [K+].[Br-].

### 6.2 — تحديد هوية B

المركب الوسيط المرسوم قبل B مباشرةً هو **إينولات الصوديوم لـ 3-سيانو-1H-إندين-1-كربوكسيلات الإيثيل**:

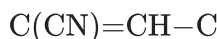


تؤدي المعالجة بـ **الإيثيلين غليكول (إيثان-1,2-ديول)**، OCCO، وبحمض إلى إدماج ذرتي أكسجين الغليكول في حلقة ديوكسولان خماسية الأعضاء. وتحتفظ ذرة كربون الأسيتال فيها بـ **رابطة مزدوجة خارج الحلقة تصلها بهيكل الإندين**، مما يعطي أسيتال الكيتين الحلقي B.

عند إغفال أيون الصوديوم المقابل، تكون معادلة التكاثر الموزونة



لرسم B بدقة، ارسم الحلقة الكربونية الخماسية المندمجة مع البنزين بحيث يكون التسلسل



بين ذرتيها المشتركتين مع حلقة البنزين عند الاندماج. وترتبط ذرة الكربون الأخيرة في هذا التسلسل برابطة مزدوجة خارج الحلقة بذرة الكربون في حلقة -O-CH\_2-CH\_2-O-.

تفسر بيانات الرنين المغناطيسي النووي جميع ذرات الهيدروجين:

| الإشارة المرصودة                                | تعيينها في B                                                                                        |
|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1H، إشارة مفردة، 7.75                           | مجموعة CH الفينيلية في الحلقة الخماسية؛ لا تحمل أيٌّ من ذرتي كربون الحلقة المجاورتين لها هيدروجيناً |
| 7.74، إشارة مزدوجة، 1H، و7.50، إشارة مزدوجة، 1H | ذرتا هيدروجين على حلقة البنزين، لكل منهما اقتران أورثو سائد                                         |
| 7.22، إشارة متعددة، 2 H غير متكافئتين           | ذرتا الهيدروجين المتبقيتان على حلقة البنزين                                                         |
| 4.97 و4.85، إشارتان ثلاثيتان، 2H لكل منهما      | مجموعتا <chem>OCH_2</chem> المتميزتان في حلقة الديوكسولان                                           |

تشغل مجموعتا الميثيلين المشتقتان من الغليكول بيئتين مختلفتين بالنسبة إلى جزء الإندين غير المتناظر. وتقترن كل منهما بذرتي هيدروجين مجموعة الميثيلين المجاورة، بما يتفق مع الإشارتين الثلاثيتين ذواتي ثابت الاقتران المتطابق  $J = 7.8 \text{ Hz}$ .  
مجموع التكامل هو

$$1 + 1 + 1 + 2 + 2 + 2 = 9 \text{ ذرات هيدروجين}$$

وهو ما يتفق مع  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO}_2$ .

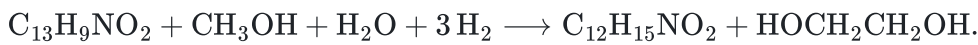
### 6.3 — تحديد هوية C و D و F

تكوّن الإستر الأميني الموضح قبل C. يحوّل الميثانول في وسط حمضي أسيتال الكيتين الحلقي في B إلى إستر ميثيلي. وتختزل الدرجة الرابطة المزدوجة المتبقية في الحلقة الكربونية، وتحوّل مجموعة النتريل إلى مجموعة أمينوميثيل.

الناتج الموضح هو مقرون-3-(أمينوميثيل)إندان-1-كربوكسيالات الميثيل:



المعادلة الصافية الموزونة هي



يختزل مكافئ واحد من الهيدروجين الرابطة المزدوجة في الحلقة، ويختزل مكافئان مجموعة النتريل.

C: تكوّن اللاكتام داخل الجزيء. تتخذ مجموعتا الإستر والأمينوميثيل وضعاً مقروناً، كما تشير رابطتهما المتقطعتان في المسألة. وهذا يضعهما في ترتيب ملائم لتكوين الحلقة.

يعزز ثالثي-بوتوكسيد الصوديوم،  $[\text{Na}^+ \cdot \text{O}^-] \cdot \text{C}(\text{C})\text{CC}$ ، التحلل الأميني للإستر الميثيلي داخل الجزيء. وترتبط ذرة نيتروجين مجموعة الأمينو بذرة كربون كربونيل الإستر، ويُطرد الميثانول:



لذلك يحتوي C على حلقة لاكتام سداسية الأعضاء. ولرسمه، احتفظ بهيكل الإندان وصل ذرتي الكربون البنزيليتين الحاملتين للمجموعتين المستبدلتين عبر



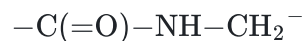
يبقى الجسر القائم المكوّن من ذرة كربون واحدة بين ذرتي الكربون البنزيليتين دون تغيير. وينتج من ذلك اللاكتام الجسري المحدد في الإجابات.

D: اختزال اللاكتام. يختزل هيدريد ألومنيوم الليثيوم،  $[\text{Li}^+ \cdot \text{AlH}_4^-]$ ، مجموعة كربونيل الأמיד إلى مجموعة ميثيلين مع الحفاظ على هيكل الكربون-النيتروجين:



يرمز  $[\text{H}]$  هنا إلى مكافئ صوري من الهيدروجين المختزل توفره عملية الاختزال والمعالجة النهائية لمزيج التفاعل.

وهكذا يتحول الجسر

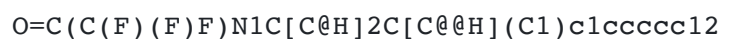


إلى



فيعطي الأمين الثانوي D.

F: النترية العطرية الثنائية. المركب التالي الموضح، E، هو N-ثلاثي فلوروأسيثيل-D:

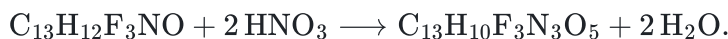


وناتج هدرجته اللاحقة، G، هو 7,8-ثنائي أمينو-N-ثلاثي فلوروأسيثيل-D:



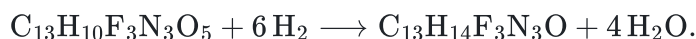
تحوّل الهدرجة الحفزية مجموعات النيترو العطرية إلى مجموعات أمينو. وبناءً على ذلك، يجب أن يحتوي F على مجموعتي نيترو متجاورتين في الموضعين العطريين نفسيهما اللذين يحملان مجموعتي الأمينو في G: الموضعين 7 و 8 من البنزازيين الأم.

تكون المعادلة الموزونة للتترتة بحمض النتريك،  $O = [N+] ([O-])$ ، كما يأتي



تتفق كمية حمض النتريك المضافة، وهي 2.3 mol لكل مول من E، مع الحاجة إلى هذين المكافئين.

ثم يعطي اختزال F المركب G المرسوم:

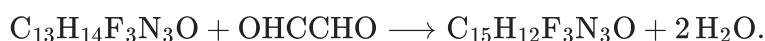


لرسم F، احتفظ بكامل الهيكل الجسري للمركب E وبمجموعة N-ثلاثي فلوروأستيتل فيه، وضع مجموعتي  $NO_2$  على ذرتي الكربون العطريتين المتجاورتين المقابلتين للحلقة المشبعة المندمجة.

#### 6.4 — الكاشفان X وY، والمركب الوسيط H

X: بناء حلقة الكينوكساليين باستخدام الغليوكسال.

يحتوي G على ثنائي أمين عطري في وضع أورثو. وتتكاثر كل مجموعة أمينو مع إحدى مجموعتي الألدهيد في الغليوكسال، فتتكون رابطتا إيمين ويُطرَد جزيئان من الماء:



تُكمل ذرتا النيتروجين وذرتا الكربون في الغليوكسال الحلقة العطرية الجديدة سداسية الأعضاء. وفي الرسم، تتحول مجموعتا الأمينو المتجاورتان إلى المسار الحلقي



الذي يبقى طرفاه مرتبطين بذرتي الكربون المتجاورتين في البنزين.

تحتفظ ذرة النيتروجين الجسرية بمجموعة ثلاثي فلوروأستيتل الواقية، ولذلك فإن الناتج القابل لل عزل H هو N-ثلاثي فلوروأستيتل فارينيكليين.

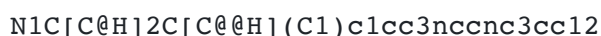
Y: إزالة مجموعة ثلاثي فلوروأستيتل.

يُحلّله محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي ثلاثي فلوروأستيتاميد المنشط، فيستعيد الأمين الثانوي:



الناتج المرافق هو ثلاثي فلوروأستينات الصوديوم،  $O=C ([O-]) C(F)(F)F \cdot [Na+]$ .

وتكون بنية الفارينيكليين الناتج



وصيغته الجزيئية  $C_{13}H_{13}N_3$ ، بما يتفق مع البنية النهائية في المسألة.

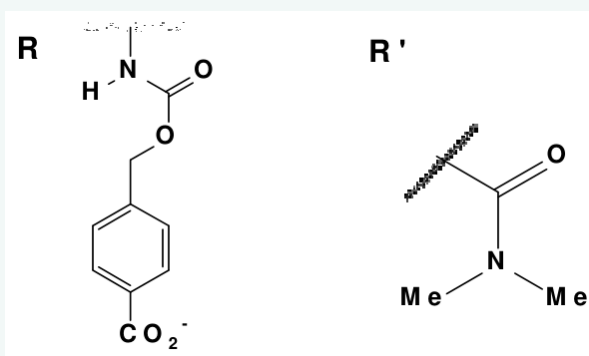
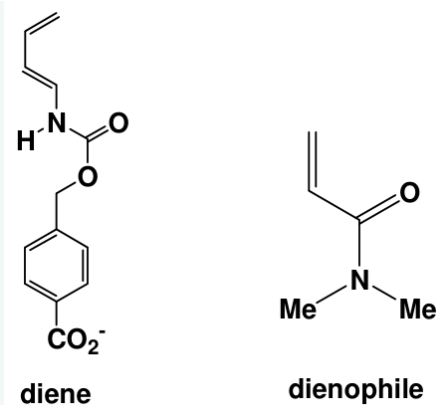
تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظومون.

### المسألة 7: إنزيم اصطناعي لتفاعل ديلز-ألدز

صُمِّم إنزيم اصطناعي ليرتبط بجزيئي الركيزة الموضَّحين أدناه (الدين ومحبّ الدين) ويحفِّز تفاعل ديلز-ألدز بينهما.

a. توجد ثمانية نواتج محتملة لتفاعل ديلز-ألدز بين هذين الجزيئين عند إجراء التفاعل من دون أي إنزيم.

7.1 ارسم في المربعات المعطاة أدناه بُنى أي اثنين من النواتج المحتملة يكونان متماكبين موضعيين أحدهما للآخر. استخدم الأوتاد (◄) والخطوط المتقطعة (⋯) لإظهار الكيمياء الفراغية لكل ناتج في رسوماتك. استخدم R وR' الموضَّحين أدناه لتمثيل المستبدلات في الجزيئات التي لا تشارك مباشرةً في التفاعل.



**7.2** ارسم في المربعات المعطاة أدناه بُنى أي اثنين من النواتج المحتملة يكونان **متماكينين مرآتيين** أحدهما للآخر. استخدم الأوتاد (◀) والخطوط المتقطعة (⋯) لإظهار الكيمياء الفراغية لكل ناتج في رسوماتك. استخدم **R** و **R'** كما في الجزء (7.1).

**7.3** ارسم في المربعات المعطاة أدناه بُنى أي اثنين من النواتج المحتملة يكونان **متماكينين فراغيين غير مرآتيين** أحدهما للآخر. استخدم الأوتاد (◀) والخطوط المتقطعة (⋯) لإظهار الكيمياء الفراغية لكل ناتج في رسوماتك. استخدم **R** و **R'** كما في الجزء (7.1).

**b.** تعتمد سرعة تفاعل ديلز-ألدر وانتقائيته الموضعية على درجة التكامل الإلكتروني بين المتفاعلين. ترد أدناه بُنى الديين ومحبّ الديين **a.**

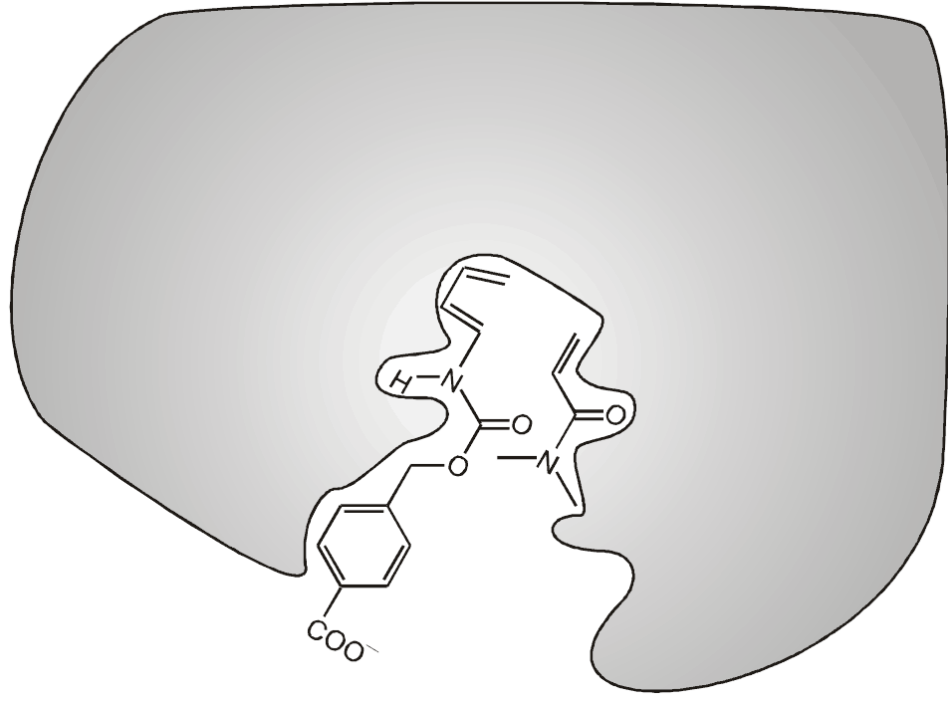
**7.4** ضع دائرة حول ذرة الكربون في الديين التي تزداد كثافتها الإلكترونية، ومن ثم يمكنها أن تعمل مانحًا للإلكترونات أثناء التفاعل. ارسم بنية رنين واحدة للديين في المربع لدعم إجابتك. بيّن جميع الشحنات الشكلية غير الصفيرية على الذرات في بنية الرنين التي ترسمها.

**7.5** ضع دائرة حول ذرة الكربون في محبّ الديين التي تنخفض كثافتها الإلكترونية، ومن ثم يمكنها أن تعمل مستقبلاً للإلكترونات أثناء التفاعل. ارسم بنية رنين واحدة لمحبّ الديين في المربع لدعم إجابتك. بيّن جميع الشحنات الشكلية غير الصفيرية على الذرات في بنية الرنين التي ترسمها.

**7.6** بناءً على ما حدّدته في الجزأين (7.4) و (7.5)، تنبّأ بالكيمياء الموضعية لتفاعل ديلز-ألدر غير المحفّز بين الديين ومحبّ الديين برسم الناتج الرئيس. لا يلزم إظهار الكيمياء الفراغية للناتج في رسمك.

**c.** يوضّح الشكل أدناه متفاعلات ديلز-ألدر وهي مرتبطة في الموقع النشط للإنزيم الاصطناعي قبل دخولها الحالة الانتقالية المؤدية إلى تكوين الناتج. تمثّل المنطقة الرمادية مقطعاً عرضياً في الإنزيم. يقع محبّ الديين أسفل مستوى المقطع العرضي، بينما يقع الديين أعلى مستوى المقطع العرضي، عندما يكون الجزيئان مرتبطين في الموقع النشط الموضّح.

**7.7** ارسم بنية ناتج التفاعل المحفّز بالإنزيم في المربع المعطى أدناه. أظهر الكيمياء الفراغية للناتج في رسمك، واستخدم **R** و **R'** كما فعلت في السؤال **a.**



d. تأمل العبارات الآتية عن الإنزيمات (الاصطناعية أو الطبيعية). حدّد لكل عبارة ما إذا كانت صحيحة أم خاطئة (ضع دائرة حول «صحيح» أو «خطأ»).

7.8 ترتبط الإنزيمات بالحالة الانتقالية ارتباطاً أقوى من ارتباطها بمتفاعلات التفاعل أو نواتجه.

صحيح خطأ

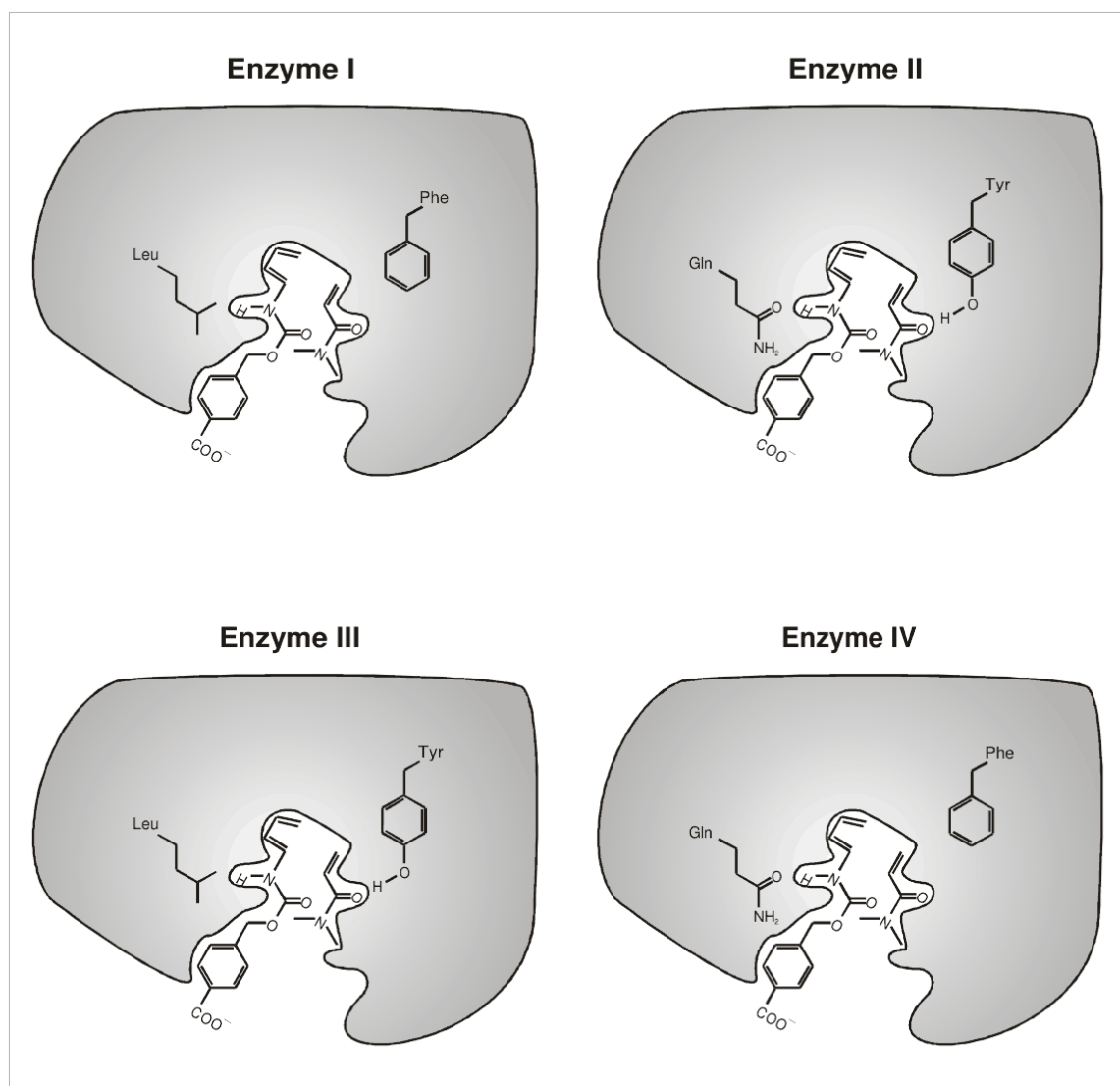
7.9 تغيّر الإنزيمات ثابت اتزان التفاعل لصالح الناتج.

صحيح خطأ

7.10 يزيد التحفيز الإنزيمي دائماً إنتروبيا تنشيط التفاعل مقارنةً بالتفاعل غير المحفّز.

صحيح خطأ

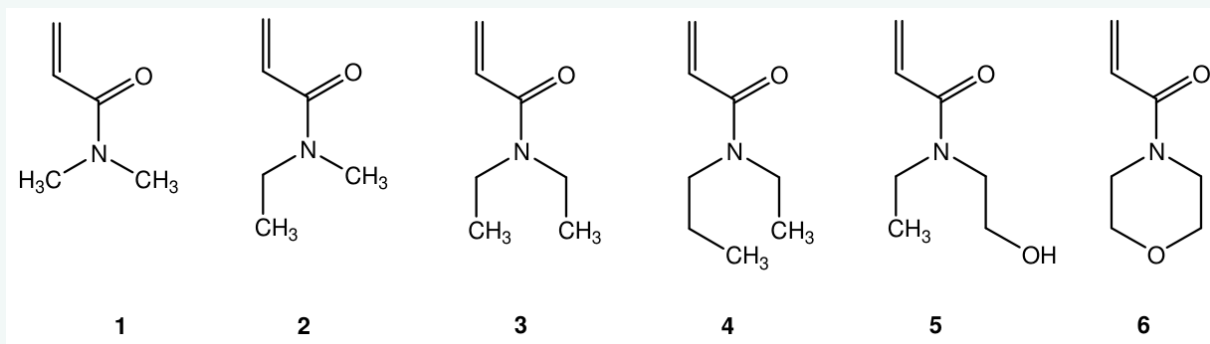
e. حُضِّرت نسخ معدّلة من الإنزيمات الاصطناعية ذات أنشطة تحفيزية مختلفة (الإنزيمات I وII وIII وIV، الموضّحة في الشكل أدناه).



تُظهر بقايا حمضين أميين تختلف بين الإنزيمات المختلفة. افترض أن المجموعات الوظيفية الإنزيمية الموضحة تقع على مقربة شديدة من الأجزاء المقابلة لها من التفاعلات عند تكوينها الحالة الانتقالية في الموقع النشط للإنزيم.

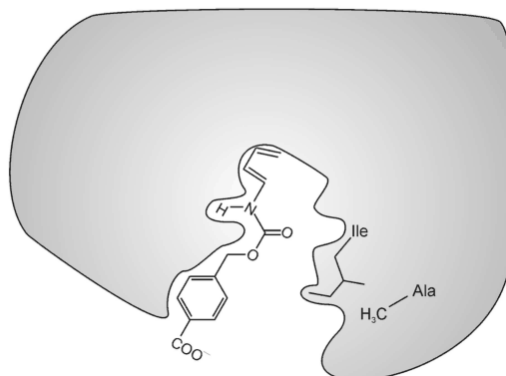
**7.11** أي من هذه الإنزيمات الأربعة يُحدث أكبر زيادة في سرعة تفاعل ديلز-ألدر مقارنةً بالتفاعل غير المحفّز؟

**f.** اختُبرت نوعية الإنزيمين الاصطناعيين **V** و **VI** تجاه الركائز (انظر أدناه) باستخدام متفاعلات محبّ الدين **1 - 6** الموضحة أدناه.

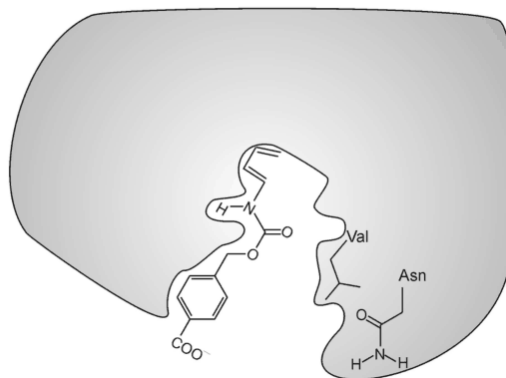


**7.12** كان محبّ الدين **1#** الأسرع تفاعلاً في التفاعل المحفّز بواسطة الإنزيم الاصطناعي **V** (انظر أدناه). لكن الإنزيم الاصطناعي **VI** حفّز التفاعل بأعلى سرعة مع محبّ دين مختلف. أي من محبّات الدين الستة الموضحة أعلاه يتفاعل بأعلى سرعة في تفاعل ديلز-ألدر المحفّز بواسطة الإنزيم **VI**؟

### Enzyme V



### Enzyme VI



نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

## الإجابات

تحتفظ المستبدلات بتعريفاتها الواردة في المسألة:

•  $R$ : [4-كربوكسيلتوبنزيل]أوكسي كربونيل أمينو، وتمثيل الجزء بصيغة SMILES هو



•  $R'$ : N,N-ثنائي ميثيل كربامويل، وتمثيل الجزء بصيغة SMILES هو  $C(=O)N(C)C[*]$ .

يرمز [\*] هنا إلى موضع الارتباط ببقية البنية. تستخدم أسماء النواتج أدناه هذه المستبدلات المحددة بالكامل؛ وتُظهر جميع تمثيلات النواتج بصيغة SMILES هذه المستبدلات صراحةً. رُمِّ حَلَقَةُ الهكسين الحَلَقِي بحيث تقع رابطةها المزدوجة عند  $C1=C2$  ويقع  $R$  عند  $C3$ .

• 7.1: أحد الأزواج المناسبة من المتماكبات الموضعية هو:

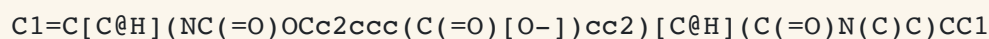
**A:** سيس-(3R,4S)- $R'$ -3- $R$ -4-هكس-1-ين حلقي:



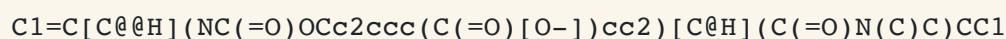
**B:** سيس-(3S,5S)- $R'$ -3- $R$ -5-هكس-1-ين حلقي:



• 7.2: **A** ومتماكبه المرآتي  $\bar{A}$ ، سيس-(3S,4R)- $R'$ -3- $R$ -4-هكس-1-ين حلقي:



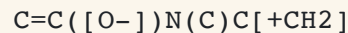
• 7.3: **A** و **T**، ترانس-(3R,4R)- $R'$ -3- $R$ -4-هكس-1-ين حلقي:



- **7.4:** ضع دائرة حول ذرة كربون  $\text{CH}_2$  الطرفية الأبعد عن النيتروجين في الديين. إحدى البنى الرنينية المساهمة للديين التي تدعم ذلك وتُظهر فصل الشحنات هي:



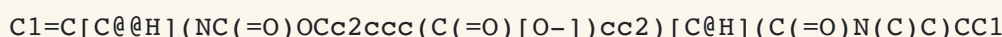
- **7.5:** ضع دائرة حول ذرة كربون  $\text{CH}_2$  الطرفية في محبّ الديين، وهي ذرة الكربون الواقعة في الموضع  $\beta$  بالنسبة إلى مجموعة الكربونيل. إحدى البنى الرنينية المساهمة لـ  $\text{N,N}$ -ثنائي ميثيل بروب-2-يناميد التي تدعم ذلك وتُظهر فصل الشحنات هي:



- **7.6:** نمط اتصال الذرات الرئيس هو  $3\text{-}R\text{-}4\text{-}R'\text{-}1$  ين حلقي، بمستبدلين متجاورين؛ والكيمياء الفراغية غير محددة:



- **7.7: T**، ترانس- $3\text{-}R\text{-}4\text{-}(3R,4R)\text{-}R'\text{-}1$  ين حلقي:



- **7.8:** صحيح.

- **7.9:** خطأ.

- **7.10:** خطأ.

- **7.11:** الإنزيم II.

- **7.12:** محبّ الديين 5،  $\text{N}$ -إيثيل- $\text{N}$ -(2-هيدروكسي إيثيل)بروب-2-يناميد:



## الحل

الديين الابتدائي هو  $\text{N}-(1\text{E})\text{-}1,3\text{-}\text{بوتا-1,3-ديين-1-يل}$  [كربامات (4-كربوكسيلا توبنزيل)]،  $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{C}/\text{NC}(=\text{O})\text{OCC1CCC}(\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-])\text{CC1}$ . ومحبّ الديين هو  $\text{N,N}$ -ثنائي ميثيل بروب-2-يناميد، ويُسمّى أيضاً  $\text{N,N}$ -ثنائي ميثيل أكريلاميد،  $\text{C}=\text{CC}(=\text{O})\text{N}(\text{C})\text{C}$ .

رمز ذرات كربون الديين بالرموز  $\text{D1-D4}$ ، بدءاً من الطرف المرتبط بالنيتروجين. وبذلك يكون هيكله الأساسي  $\text{D1}=\text{D2}-\text{D3}=\text{D4}-R$ . رمز ذرة كربون الألكين المجاورة للكربونيل في محبّ الديين بالرمز  $\alpha$ ، وذرة كربون الألكين الطرفية بالرمز  $\beta$ .

تُكوّن الإضافة الحلقية رابطتين أحاديتين بين الكربون والكربون، وتُبقى  $\text{D2}=\text{D3}$  رابطة مزدوجة في الحلقة، ولا تستبعد أي ذرات. ومعادلتها الجزيئية الموزونة هي



في جميع تعليمات رسم النواتج أدناه، ارسم الشكل السداسي بحيث تكون **C1 أعلى اليسار**، و**C2 يساراً**، و**C3 أسفل اليسار**، و**C4 أسفل اليمين**، و**C5 يميناً**، و**C6 أعلى اليمين**. ضع الرابطة المزدوجة بين  $\text{C1}$  و  $\text{C2}$ . يشير الودت المصمت نحو الناظر، ويشير الودت المتقطع بعيداً عنه.

## 7.1 — المتماكبات الموضعية

يوجد اتجاهان ممكنان لوصل المتفاعلين غير المتناظرين:

| الروابط الجديدة                        | مواضع المستبدلات في الناتج                 |
|----------------------------------------|--------------------------------------------|
| $\beta\text{-D4}$ و $\alpha\text{-D1}$ | $R$ عند $\text{C3}$ و $R'$ عند $\text{C4}$ |
| $\alpha\text{-D4}$ و $\beta\text{-D1}$ | $R$ عند $\text{C3}$ و $R'$ عند $\text{C5}$ |

ينتج عن هذين الاتجاهين نمطان مختلفان لاتصال الذرات، ومن ثم متماكبان موضعيان.

ارسم **A** بحيث يقع  $R$  عند  $\text{C3}$  و  $R'$  عند  $\text{C4}$ ، وكلاهما على وتدين متقطعين. وارسم **B** بحيث يقع  $R$  عند  $\text{C3}$  و  $R'$  عند  $\text{C5}$ ، وكلاهما أيضاً على وتدين متقطعين. عند كل مركز فراغي، تتجه ذرة الهيدروجين الضمنية نحو الناظر.

الاسم البنيوي الكامل للناتج الأول هو (3R,4S)-3-[(4-كربوكسيلا توبنزيل)أوكسي كربونيل]أمينو-4-(N,N)-ثنائي ميثيل كربامويل)هكس-1-ين حلقي؛ أما الثاني فهو المتماكب الموضعي الموافق (3S,5S)-5-(N,N)-ثنائي ميثيل كربامويل). وترد تمثيلتهما الكاملة بصيغة SMILES في الإجابات.

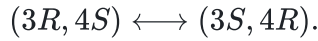
لكل نمط اتصال مركزان مولدان للتصاوغ الفراغي وأربعة تشكيلات فراغية. ولا يوجد شكل ميزو، لذا فإن العدد الكلي هو

$$8 = 4 \times \text{نمط اتصال} = 2$$

## 7.2 — المتماكبات المرآتية

للمتماكبات المرآتية نمط اتصال ذرات متماثل وتشكيلات فراغية متعكسة عند كل مركز مولد للتصاوغ الفراغي.

استخدم **A**، بحيث يكون كلا المستبدلين على وتدين متقطعين، و  $\bar{A}$ ، بحيث يكون كلا المستبدلين على وتدين مصمتين:

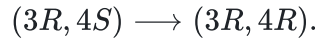


هاتان البنيتان صورتان مرآيتان غير قابلتين للتطابق. وتقع ذرة الهيدروجين الضمنية عند كل مركز في الاتجاه المعاكس للمستبدل المرسوم عنده.

## 7.3 — المتماكبات الفراغية غير المرآتية

استخدم **A** و **T**. يقع  $R$  عند  $C3$  و  $R'$  عند  $C4$  في كليهما.

أبقى الرابطة  $R-C3$  على وتد متقطع في كلا الرسمين. وغيّر الرابطة  $R'-C4$  وحدها من وتد متقطع في **A** إلى وتد مصمت في **T**:



إذن **A** هو سيس و **T** هو ترانس. ولهما نمط اتصال الذرات نفسه، لكنهما ليسا صورتين مرآيتين، لذا فهما متماكبان فراغيان غير مرآيتين.

## 7.4 — ذرة الكربون الغنية بالإلكترونات في الديين

يمكن لزوج الإلكترونات المنفرد على النيتروجين أن يمنح كثافة إلكترونية إلى الديين المترافق. ارسم البنية الرنينية المساهمة الداعمة بإجراء التغييرات الآتية في آن واحد:

1. حوّل الرابطة  $N-D1$  إلى رابطة مزدوجة  $N=D1$ .

2. انقل إلكترونات  $\pi$  للرابطة  $D1=D2$  لتكوين  $D2=D3$ .

3. انقل إلكترونات  $\pi$  للرابطة  $D3=D4$  إلى  $D4$ .

يكون تسلسل الروابط الناتج  $N=D1-D2=D3-D4$ . ويحمل النيتروجين شحنة شكلية  $+1$ ، وتحمل  $D4$  الطرفية شحنة شكلية  $-1$ .

البنية الرنينية المساهمة الكاملة هي:

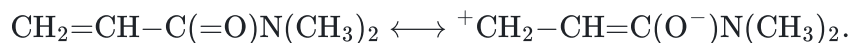


يجب أن تحتفظ ذرة أكسجين الكربوكسيلات الموجودة أصلاً بشحنتها الشكلية  $-1$  أيضاً. وبذلك تحتوي البنية الكاملة على ثلاث شحنات شكلية غير صفيرية، وتبقى شحنتها الصافية  $-1$ .

تحدّد هذه البنية المساهمة **D4**، ذرة الكربون الطرفية البعيدة عن النيتروجين، بوصفها الطرف المتفاعل الغني بالإلكترونات.

## 7.5 — ذرة الكربون الفقيرة بالإلكترونات في محبّ الديين

يسحب المترافق مع الكربونيل الكثافة الإلكترونية من ذرة كربون الألكين الطرفية:



لرسم هذه البنية المساهمة، انقل إلكترونات  $\pi$  للألكين نحو الرابطة بين ذرة الكربون  $\alpha$  وذرة كربون الكربونيل، وانقل إلكترونات  $\pi$  للكربونيل إلى الأكسجين.

تحمل البنية المساهمة الناتجة،  $C=C([O^-])N(C)C[+CH_2]$ ، شحنة شكلية  $+1$  على ذرة الكربون الطرفية  $\beta$ ، وشحنة  $-1$  على الأكسجين. وشحنتها الكلية تساوي صفراً.

لذلك، ضع دائرة حول ذرة كربون  $\beta-CH_2$  الطرفية.

## 7.6 — الانتقائية الموضعية في غياب التحفيز

يرتبط طرف الدين D4 الغني بالإلكترونات تفضيلًا بطرف محبّ الدين  $\beta$  الفقير بالإلكترونات. ثم يُنشئ إغلاق الحلقة الرابعة الثانية بين D1 و  $\alpha$ .

بما أن  $R$  مرتبط بـ D1 و  $R'$  مرتبط بـ  $\alpha$ ، يصبح المستبدلان متجاورين.

ارسم حلقة هكس-1-ين حلقي بحيث يقع  $R$  عند C3 و  $R'$  عند C4، مستخدمًا روابط عادية دون تحديد الكيمياء الفراغية. هذا هو الناتج البنيوي الذي أُعطي اسمه وتمثيله الترميزي في الإجابة 7.6.

## 7.7 — الناتج الذي ينتقيه الإنزيم

يُحاذي مخطط الارتباط D1 مع  $\alpha$  و D4 مع  $\beta$ ، فيعطي نمط اتصال الذرات نفسه ذا المستبدلين المتجاورين.

ويحدّد الترتيب المبين في اتجاه العمق أيضًا الوجهين المتفاعلين: إذ يقترب محبّ الدين من الدين من أسفل مستواه. ويؤدي الحفاظ على اتجاهات المستبدلات الموضحة في الشكل، وفق اصطلاح رسم الناتج المحدّد أعلاه، إلى ما يأتي:

- $R-C3$ : **وتد متقطع**، بعيدًا عن الناظر.
- $R'-C4$ : **وتد مصمت**، نحو الناظر.

وبناءً على ذلك، يكون المستبدلان في وضع **ترانس**، ويكون الناتج **T**، ترانس-(3R,4R)- $R'-3-R-4$ -هكس-1-ين حلقي. أولويات CIP هي:

عند C3:  $H > C2 > \text{مسار } C4 > \text{مسار } R > N$  في  $C3$ :

عند C4:  $H > C5 > \text{مسار } C3 > \text{مسار } R' > \text{الكربونيل في } C$  في  $C4$ :

تعطي هذه الأولويات التشكيل الفراغي المذكور (3R,4R) وتمثيل SMILES المحدّد للكيمياء الفراغية في الإجابة 7.7.

## 7.8 — الارتباط بالحالة الانتقالية

**صحيح.** يؤدي التثبيت التفضيلي للحالة الانتقالية بالنسبة إلى المتفاعلات إلى خفض طاقة التنشيط الحرة. وهذا هو أساس وصف التحفيز الإنزيمي بالارتباط بالحالة الانتقالية.

## 7.9 — ثابت الاتزان

**خطأ.** يغيّر الإنزيم سرعات التفاعل، لكنه لا يغيّر طاقة غيبس القياسية للتفاعل أو ثابت الاتزان:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right).$$

إنه يسرّع الوصول إلى الاتزان في كلا الاتجاهين دون إزاحة تركيب المزيج عند الاتزان.

## 7.10 — إنتروبيا التنشيط

**خطأ.** يتطلب التحفيز طاقة تنشيط حرة أقل، ولا يتطلب بالضرورة إنتروبيا تنشيط أكبر:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger.$$

يمكن للتنظيم المسبق أن يقلّل الكلفة الإنتروبية، لكن التأثيرات الملائمة من حيث الإنتالبي يمكنها أيضًا أن تفسّر التسارع. ولا يوجد شرط يقتضي أن تزداد  $\Delta S^\ddagger$  دائمًا.

## 7.11 — الإنزيم الأكثر فاعلية

يوفّر الإنزيم II كلا التأثيرين المتكاملين القائمين على الروابط الهيدروجينية.

تقدّم بقية **الغلوتامين** فيه، التي يمثّل جزء سلسلتها الجانبية  $[N(=O)CCC]$ ، ذرة أكسجين كربونيل تستقبل رابطة هيدروجينية من مجموعة N-H في الدين. يدعم هذا التأثير دور النيتروجين المانح للإلكترونات، ويثبت الطابع الموجب الآخذ في النشوء الذي تمثّله البنية الرنينية المساهمة للدين.

وتمنح **بقية التيروزين** فيه، التي يمثل جزء سلسلتها الجانبية  $[ * ] Cc1ccc(O)cc1$ ، رابطة هيدروجينية من مجموعة O-H الفينولية إلى ذرة أكسجين الكربونيل في محبّ الدين. يزيد هذا التأثير استقطاب محبّ الدين، ويثبت الطابع السالب الآخذ في النشوء على الأكسجين. يشير الرمز البديل في السلسلة الجانبية هنا إلى موضع الارتباط بالهيكل الأساسي للبروتين. لذلك يجمع الإنزيم II بين تنشيط طرفي التفاعل. ويوفّر الإنزيم III تأثير التيروزين، ويوفّر الإنزيم IV تأثير الغلوتامين، بينما لا يوفّر الإنزيم I أيًا من هذين التأثيرين القطبيين.

## 7.12 — الركيزة التي يفضلها الإنزيم VI

الركيزة المفضلة هي محبّ الدين 5، N-إيثيل-N-(2-هيدروكسي إيثيل)بروب-2-يناميد،  $C=CC(=O)N(CC)CCO$ . يفسّر تغييران في جيب الارتباط هذا الاختيار:

- **أيزوليوسين** → **فالين**: تتغير أجزاء السلسلة الجانبية من  $C(C)CC[ * ]$  إلى  $C(C)C[ * ]$ . وتوفّر السلسلة الجانبية الأصغر للفالين حيزاً إضافياً لمستبدل أكبر في الركيزة.
- **ألانين** → **أسباراجين**: تتغير أجزاء السلسلة الجانبية من  $C[ * ]$  إلى  $CC(=O)N[ * ]$ . وتوفّر ذرة أكسجين كربونيل الأسباراجين المواجهة للجيب مستقبلاً للرابطة الهيدروجينية.

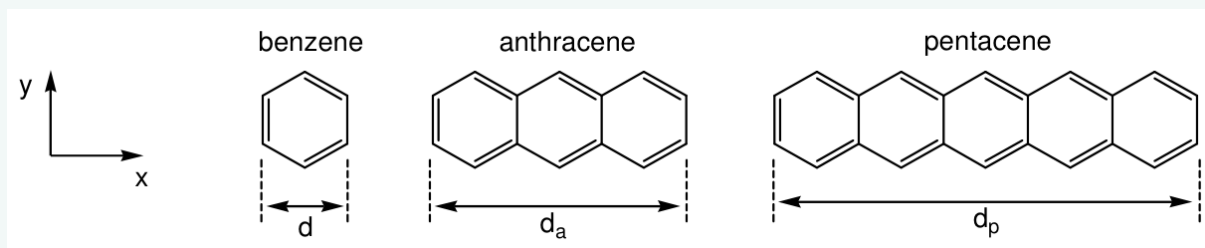
يجمع محبّ الدين 5 بين مستبدلات أكبر على N ومجموعة هيدروكسيل طرفية ذات موضع يتيح لها منح رابطة هيدروجينية إلى ذرة أكسجين كربونيل الأسباراجين.

الاختلاف عن محبّ الدين 6 مهم: فمركّب **N-أكريلويل مورفولين**،  $C=CC(=O)N1CCOCC1$ ، يحتوي على ذرة أكسجين إثيرية، لكنه لا يحتوي على هيدروجين هيدروكسيل. ولذلك لا يمكنه منح الرابطة الهيدروجينية نفسها إلى ذرة أكسجين الكربونيل المواجهة للجيب.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

## المسألة 8: الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات الخطية

الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات (PAHs) هي ملوثات جوية، ومكوّنات للثنائيات العضوية الباعثة للضوء، ومكوّنات للوسط بين النجمي. تتناول هذه المسألة ما يُسمّى الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات الخطية، أي تلك التي لا يتجاوز عرضها حلقة بنزين واحدة، بينما يتغير طولها. ومن أمثلتها المحددة البنزين والأنثراسين والبنثاسين، التي تظهر تراكيبها أدناه. وتعتمد خواصها الفيزيائية والكيميائية على مدى عدم تركز سحابة إلكترونات  $\pi$  على امتداد الجزيء.



**8.1** المسافة عبر حلقة البنزين هي  $d = 240 \text{ pm}$ . استخدم هذه المعلومة لتقدير المسافتين على طول المحور الأفقي ( $x$ ) للأنثراسين والبنثاسين،  $d_a$  و  $d_p$ ، على الترتيب.

افتراض، للتبسيط، أنه يمكن نمذجة إلكترونات  $\pi$  في البنزين على أنها محصورة في مربع. وضمن هذا النموذج، يمكن اعتبار إلكترونات  $\pi$  المرافقة في الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات جسيمات حرة في صندوق مستطيل ثنائي الأبعاد في المستوى  $y-x$ .

بالنسبة إلى الإلكترونات في صندوق ثنائي الأبعاد على امتداد المحورين  $x$  و  $y$ ، تُعطى حالات الطاقة المكمّاة للإلكترونات بالعلاقة

$$E = \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

في هذه المعادلة،  $n_x$  و  $n_y$  هما العددين الكميّان لحالة الطاقة، وهما عدنان صحيحان بين 1 و  $\infty$ ، و  $h$  هو ثابت بلانك، و  $m_e$  هي كتلة الإلكترون، و  $L_x$  و  $L_y$  هما بُعْدَا الصندوق.

في هذه المسألة، تعامل مع إلكترونات  $\pi$  في الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات على أنها جسيمات في صندوق ثنائي الأبعاد. وفي هذه الحالة، يكون العددين الكميّان  $n_x$  و  $n_y$  مستقلين.

**8.2** افترض أن بُعْدَي وحدة البنزين في اتجاهي  $x$  و  $y$  يساوي طول كل منهما  $d$ . اشتق صيغة عامة للطاقات الكمّاة للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات الخطية بدلالة العددين الكميّين  $n_x$  و  $n_y$ ، والطول  $d$ ، وعدد الحلقات المدمجة  $w$ ، والثابتين الأساسيين  $h$  و  $m_e$ .

يوضح مخطط مستويات الطاقة للبنزناسين أدناه، بصورة نوعية، الطاقات والأعداد الكمّية  $n_x$ ،  $n_y$ ، لجميع المستويات المشغولة بالإلكترونات  $\pi$  وأدنى مستوى طاقة غير مشغول، وتُمثّل الإلكترونات ذات اللفّين المغزليين المتعاكسين بأسهم تشير إلى أعلى أو إلى أسفل. وقد وُسمت المستويات بالأعداد الكمّية  $(n_x; n_y)$ .

Pentacene:

|    |        |
|----|--------|
| —  | (3; 2) |
| ↑↓ | (9; 1) |
| ↑↓ | (2; 2) |
| ↑↓ | (1; 2) |
| ↑↓ | (8; 1) |
| ↑↓ | (7; 1) |
| ↑↓ | (6; 1) |
| ↑↓ | (5; 1) |
| ↑↓ | (4; 1) |
| ↑↓ | (3; 1) |
| ↑↓ | (2; 1) |
| ↑↓ | (1; 1) |

**8.3** يظهر مخطط مستويات الطاقة للأنتراسين أدناه. لاحظ أن بعض مستويات الطاقة قد تكون لها الطاقة نفسها. ارسم العدد الصحيح من الأسهم المتجهة إلى أعلى وإلى أسفل لتمثيل إلكترونات  $\pi$  في هذا المخطط. كذلك، تمثل الفراغات بين القوسين في هذا المخطط العددين الكميّين  $n_x$ ،  $n_y$ ، اللذين عليك تحديدهما. املاؤ هذه الفراغات بالقيم المناسبة لـ  $n_x$ ،  $n_y$  لكل مستوى طاقة ممتلئ ولأدنى مستوى أو مستويات طاقة غير ممتلئة.

Anthracene:

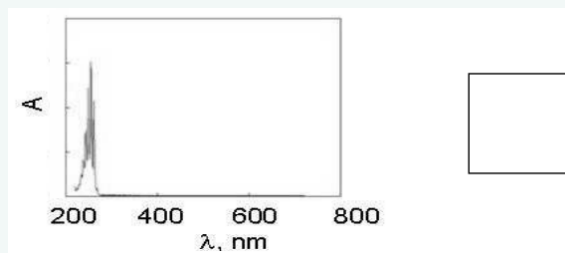
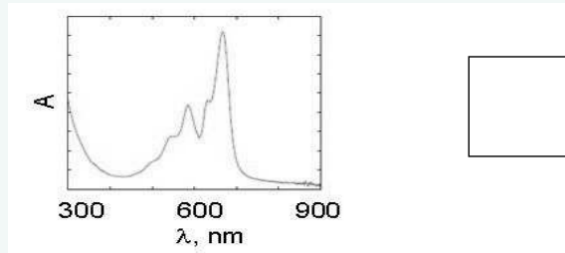
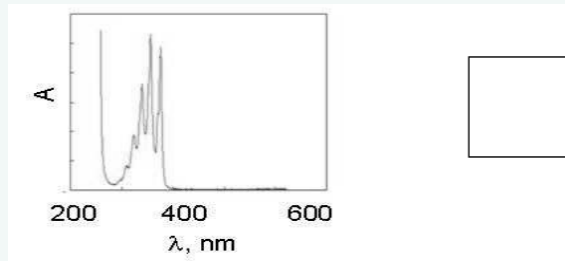
|         |         |
|---------|---------|
| —       | ( ; )   |
| — ( ; ) | — ( ; ) |
| —       | ( ; )   |
| —       | ( ; )   |
| —       | ( ; )   |
| —       | ( ; )   |
| —       | ( ; )   |
| —       | ( ; )   |
| —       | ( ; )   |

**8.4** استخدم هذا النموذج لإنشاء مخطط لمستويات الطاقة للبنزين، واملأ مستويات الطاقة المناسبة بالإلكترونات. أدرج مستويات الطاقة حتى أدنى مستوى طاقة غير مشغول، شاملاً إياه. سم كل مستوى طاقة في مخططاتك بالعددين  $n_x, n_y$  الموافقين له. لا تفترض أن نموذج الجسيم في صندوق مربع المستخدم هنا يعطي مستويات الطاقة نفسها التي تعطيها النماذج الأخرى. غالباً ما ترتبط تفاعلية الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات عكسياً بفجوة الطاقة  $\Delta E$  بين أعلى مستوى طاقة مشغول بالإلكترونات  $\pi$  وأدنى مستوى طاقة غير مشغول.

**8.5** احسب فجوة الطاقة  $\Delta E$  (بالجول) بين أعلى مستوى طاقة مشغول وأدنى مستوى طاقة غير مشغول للبنزين والأنثراسين والبنثاسين. استخدم نتيجتك من الجزأين 8.3 و 8.4 للأنثراسين أو البنزين، على الترتيب، أو استخدم (2, 2) لأعلى مستوى طاقة مشغول و (3, 2) لأدنى مستوى طاقة غير مشغول للذين الجزيئين (قد لا تكون هذه هي القيم الحقيقية).

**8.6** رتب البنزين (B)، والأنثراسين (A)، والبنثاسين (P) بحسب تزايد التفاعلية، بوضع الحروف الموافقة من اليسار إلى اليمين في المربع أدناه.

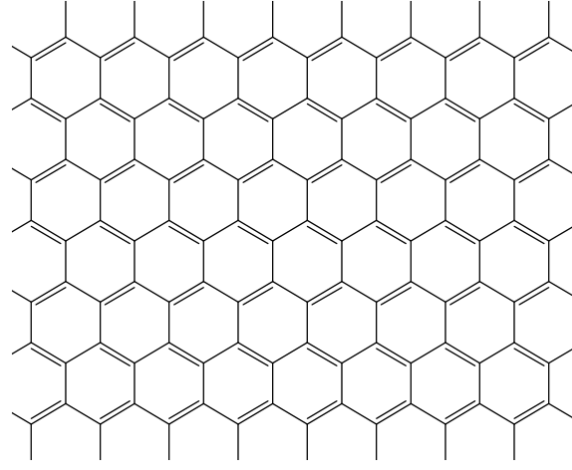
**8.7** تظهر أدناه أطيايف الامتصاص الإلكتروني (الامتصاصية المولارية بدلالة الطول الموجي) للأنثراسين (A)، والبنزين (B)، والبنثاسين (P). استناداً إلى فهم نوعي لنموذج الجسيم في صندوق، حدّد الجزيء الموافق لكل طيف بكتابة الحرف المناسب في المربع الموجود على يمينه.



الغرافين صفيحة من ذرات الكربون المرتبة في نمط ثنائي الأبعاد يشبه قرص العسل. ويمكن اعتباره حالة حدية لهيدروكربون متعدد الحلقات العطرية ذي طول لا نهائي عملياً في كلا البُعدين. مُنحت جائزة نوبل في الفيزياء لعام 2010 إلى أندريه غيم وكونستانتين نوفوسيلوف عن تجاربهما الرائدة على الغرافين.

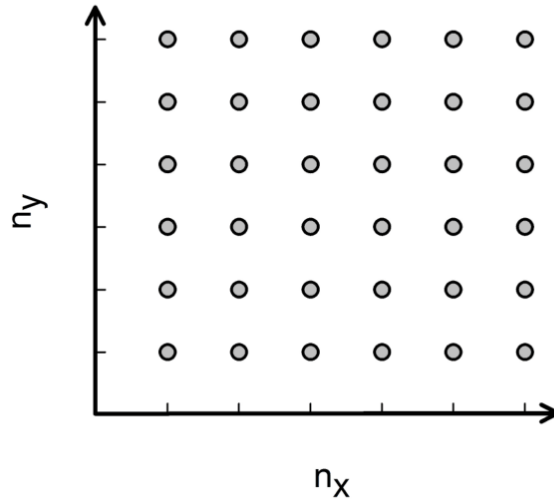
اعتبر صفيحة غرافين ذات أبعاد مستوية مقدارها  $L_x = 25 \text{ nm}$  في  $L_y = 25 \text{ nm}$ . يظهر جزء من هذه الصفيحة أدناه. وتبلغ مساحة وحدة سداسية واحدة مكونة من 6 ذرات كربون  $52400 \text{ pm}^2$ .

**8.8** احسب عدد إلكترونات  $\pi$  في صفيحة غرافين أبعادها  $(25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm})$ . في هذه المسألة، يمكنك إهمال إلكترونات الحواف (أي تلك الموجودة خارج السداسيات الكاملة في الصورة).



يمكننا النظر إلى إلكترونات  $\pi$  في الجرافين على أنها إلكترونات حرة في صندوق ثنائي الأبعاد. في الأنظمة التي تحتوي على أعداد كبيرة من الإلكترونات، لا يوجد مستوى طاقة مشغول أعلى وحيد. بل توجد حالات كثيرة ذات طاقات متقاربة جداً، وتكون الحالات المتبقية فوقها فارغة. وتحدد هذه الحالات المشغولة العليا ما يُسمى مستوى فيرمي. ويتألف مستوى فيرمي في الجرافين من توليفات متعددة من العددين الكميين  $n_x$  و  $n_y$ .

**8.9** حدد طاقة مستوى فيرمي لمربع الجرافين ذي الأبعاد  $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$  بالنسبة إلى أدنى مستوى ممتلئ. لأدنى مستوى ممتلئ طاقة غير صفرية؛ لكنها مهملة، ويمكن افتراض أنها صفر. لحل هذه المسألة، قد يكون من المفيد تمثيل الحالات الكمومية  $(n_x, n_y)$  بنقاط على شبكة ثنائية الأبعاد (كما هو موضح أدناه)، والنظر في كيفية امتلاء مستويات الطاقة بأزواج الإلكترونات. بالنسبة إلى عدد الإلكترونات، استخدم نتيجتك من الجزء 8.8 أو استخدم القيمة 1000 (قد لا تكون هذه هي القيمة الحقيقية).



**8.10** ترتبط الموصلية في المواد الشبيهة بالجرافين عكسياً بفجوة الطاقة بين أدنى مستوى طاقة غير مشغول وأعلى مستوى طاقة مشغول. استخدم تحليلك وفهمك لإلكترونات  $\pi$  في الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات والجرافين لتتنبأ بما إذا كانت موصلية مربع جرافين أبعاده  $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ ، عند درجة حرارة معينة، أقل من موصلية مربع جرافين أبعاده  $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$  (وهو أكبر مربع تم الحصول عليه حتى الآن)، أو مساوية لها، أو أكبر منها. ضع دائرة حول الإجابة الصحيحة:

less

equal

greater

## الإجابات

المعرفات الجزيئية المستخدمة في جميع أجزاء النص: البنزين (B)، c1ccccc1؛ الأنثراسين (A)، c1ccc2cc3cc4cc5ccccc5cc4cc3cc2c1؛ البنتاسين (P)، c1ccc2cc3cccc3cc2c1.

$$E_0 = h^2 / (8m_e d^2) \text{ نعرف}$$

$$\bullet \text{ 8.1: } d_a = 720 \text{ pm}, \quad d_p = 1200 \text{ pm}$$

$$\bullet \text{ 8.2: } E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m_e d^2} \left( \frac{n_x^2}{w^2} + n_y^2 \right)$$

• 8.3: بترتيب تزايد الطاقة، تكون الحالات المشغولة بالإلكترونين هي

$$(1, 1), (2, 1), (3, 1), (4, 1), (5, 1), (1, 2), (2, 2).$$

أدنى الحالات غير المشغولة هي الزوج المنحل  $(6, 1), (3, 2)$ . أما الخط الإضافي الأعلى في المخطط المطبوع فهو  $(4, 2)$ ، وهو فارغ أيضًا.

• 8.4: تحتوي الحالة  $(1, 1)$  عند  $2E_0$  على  $\uparrow\downarrow$ ؛ وتحتوي كل من الحالتين المنحلّتين  $(1, 2)$  و  $(2, 1)$  عند  $5E_0$  على  $\uparrow\downarrow$ ؛ أما الحالة  $(2, 2)$  عند  $8E_0$  فهي فارغة.

$$\bullet \text{ 8.5: } \Delta E_P = 1.26 \times 10^{-19} \text{ J}, \quad \Delta E_A = 5.81 \times 10^{-19} \text{ J}, \quad \Delta E_B = 3.14 \times 10^{-18} \text{ J}$$

• 8.6: ترتيب تزايد التفاعلية:  $B < A < P$ .

• 8.7: الأطياف من الأعلى إلى الأسفل:  $A, P, B$ .

$$\bullet \text{ 8.8: } N_\pi \approx 2.4 \times 10^4 \text{ إلكترون}$$

$$\bullet \text{ 8.9: } E_F - E_{1,1} \approx 1.46 \times 10^{-18} \text{ J}$$

• 8.10: ضع دائرة حول **أقل**.

## الحل

8.1

تتشارك الحلقات المتجاورة في ضلع رأسي، لذا تضيف كل حلقة إضافية مسافة أفقية أخرى مقدارها  $d$ . ومن ثم،

$$d_a = 3d = 3(240 \text{ pm}) = 720 \text{ pm},$$

$$d_p = 5d = 5(240 \text{ pm}) = 1200 \text{ pm}.$$

8.2

لهيدروكربون عطري متعدد الحلقات خطي يحتوي على  $w$  حلقات، يكون بُعد الصندوق المفترضان هما

$$L_x = wd, \quad L_y = d.$$

بالتعويض في عبارة الطاقة المعطاة نحصل على

$$E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m_e} \left( \frac{n_x^2}{w^2 d^2} + \frac{n_y^2}{d^2} \right) = \frac{h^2}{8m_e d^2} \left( \frac{n_x^2}{w^2} + n_y^2 \right).$$

إن، مع  $E_0 = h^2 / (8m_e d^2)$

$$\frac{E_{n_x, n_y}}{E_0} = \frac{n_x^2}{w^2} + n_y^2.$$

### 8.3

تُسهم كل ذرة كربون بإلكترون  $\pi$  واحد. تحتوي الحلقة الأولى على ست ذرات كربون، وتضيف كل حلقة مندمجة إضافية أربع ذرات، لذا

$$N_{\pi} = 6 + 4(w - 1) = 4w + 2.$$

لأنثراسين،  $C_{14}H_{10}$ ، قيمة  $w = 3$ ، ومن ثم يحتوي على 14 إلكترون  $\pi$ . تتسع كل حالة مكانية لإلكترونين متعاكسي اللف المغزلي، لذا تكون الحالات المكانية السبع الأدنى مشغولة بإلكترونين لكل منها.

بالنسبة إلى الأنثراسين،

$$\frac{E}{E_0} = \frac{n_x^2}{9} + n_y^2.$$

املاً المخطط المطبوع كما يلي، بقراءة هذا الجدول من الأعلى إلى الأسفل:

| أسهم الإلكترونات     | الحالة $(n_x, n_y)$            | $E/E_0$ |
|----------------------|--------------------------------|---------|
| فارغة                | (4, 2)                         | 52/9    |
| كلتاها فارغة         | (6, 1) و (3, 2)، جنباً إلى جنب | 5       |
| $\uparrow\downarrow$ | (2, 2)                         | 40/9    |
| $\uparrow\downarrow$ | (1, 2)                         | 37/9    |
| $\uparrow\downarrow$ | (5, 1)                         | 34/9    |
| $\uparrow\downarrow$ | (4, 1)                         | 25/9    |
| $\uparrow\downarrow$ | (3, 1)                         | 2       |
| $\uparrow\downarrow$ | (2, 1)                         | 13/9    |
| $\uparrow\downarrow$ | (1, 1)                         | 10/9    |

لحالتين الفارغتين الأدنى الطاقة نفسها لأن

$$\frac{E_{6,1}}{E_0} = \frac{36}{9} + 1 = 5, \quad \frac{E_{3,2}}{E_0} = \frac{9}{9} + 4 = 5.$$

ومن ثم، فإن أعلى حالة مشغولة هي (2, 2)، وأدنى حالتين غير مشغولتين هما (6, 1) و (3, 2). ويمكن تبديل ترتيبهما يساراً ويميناً في المخطط.

### 8.4

يحتوي البنزين،  $C_6H_6$ ، على ستة إلكترونات  $\pi$ . وبما أن  $w = 1$ ،

$$\frac{E}{E_0} = n_x^2 + n_y^2.$$

يتضمن المخطط المطلوب ثلاثة ارتفاعات للطاقة:

| أسهم الإلكترونات                 | الحالة أو الحالات              | $E/E_0$ |
|----------------------------------|--------------------------------|---------|
| فارغة                            | (2, 2)                         | 8       |
| $\uparrow\downarrow$ في كل منهما | (1, 2) و (2, 1)، جنباً إلى جنب | 5       |
| $\uparrow\downarrow$             | (1, 1)                         | 2       |

ارسم خطاً مشغولاً واحداً عند  $2E_0$ ، وخطين مشغولين عند الارتفاع نفسه  $5E_0$ ، وخطاً فارغاً واحداً عند  $8E_0$ . تملأ الإلكترونات الستة الحالات المكانية الثلاث الأولى تماماً.

### 8.5

باستخدام الثابتين القياسيين

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg},$$

$$d = 240 \times 10^{-12} \text{ m}$$

$$E_0 = \frac{h^2}{8m_e d^2} \approx 1.046 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

بالنسبة إلى البنزين، أعلى طاقة مشغولة هي  $5E_0$ ، وأدنى طاقة غير مشغولة هي  $8E_0$ . إذن،

$$\Delta E_B = (8 - 5)E_0 = 3E_0 = \boxed{3.14 \times 10^{-18} \text{ J}}.$$

بالنسبة إلى الأنتراسين، أعلى طاقة مشغولة هي  $(40/9)E_0$ ، وأدنى طاقة غير مشغولة هي  $5E_0$ . ولذلك،

$$\Delta E_A = \left(5 - \frac{40}{9}\right)E_0 = \frac{5}{9}E_0 = \boxed{5.81 \times 10^{-19} \text{ J}}.$$

للبنطاسين،  $C_{22}H_{14}$ ، قيمة  $w = 5$ . ويحدد مخططه المعطى أعلى حالة مشغولة بأنها  $(9, 1)$ ، وأدنى حالة غير مشغولة بأنها  $(3, 2)$ :

$$E_{H,P} = \left(\frac{81}{25} + 1\right)E_0 = \frac{106}{25}E_0,$$

$$E_{L,P} = \left(\frac{9}{25} + 4\right)E_0 = \frac{109}{25}E_0.$$

ومن ثم،

$$\Delta E_P = \left(\frac{109 - 106}{25}\right)E_0 = \frac{3}{25}E_0 = \boxed{1.26 \times 10^{-19} \text{ J}}.$$

## 8.6

تحقق الفجوات المحسوبة العلاقة

$$\Delta E_B > \Delta E_A > \Delta E_P.$$

باستخدام الارتباط العكسي المذكور بين التفاعلية وفجوة الطاقة، يكون ترتيب تزايد التفاعلية هو

$$\boxed{\text{البنطاسين} < \text{الأنتراسين} < \text{البنزين}}.$$

اكتب **B A P** من اليسار إلى اليمين.

## 8.7

تؤدي زيادة امتداد النظام المترافق عمومًا إلى خفض طاقات الإثارة المعنية. وبما أن طاقة الفوتون الممتص هي

$$E_{\text{photon}} = \frac{hc}{\lambda},$$

فإن طاقات الإثارة الأصغر تقابل أطوالاً موجية أطول.

وعليه، تُنسب الأطياف على النحو الآتي:

| الطيف  | الجزء المنسوب إليه    | السبب                                                                  |
|--------|-----------------------|------------------------------------------------------------------------|
| العلوي | <b>A — الأنتراسين</b> | يمتد الامتصاص إلى أطوال موجية متوسطة، نحو 300–400 nm.                  |
| الأوسط | <b>P — البنطاسين</b>  | يمتد الامتصاص إلى أبعد مدى في المنطقة المرئية، نحو 600–700 nm.         |
| السفلي | <b>B — البنزين</b>    | يحدث الامتصاص عند أقصر الأطوال الموجية، في منطقة الأشعة فوق البنفسجية. |

إذن، الحروف من الأعلى إلى الأسفل هي **A, P, B**.

## 8.8

الغرافين شبكة مستوية ممتدة من ذرات الكربون ذات بنية تشبه قرص العسل. لا تحدد المسألة حدًا جزيئيًا محدودًا، لذا لا توجد صيغة SMILES جزيئية محدودة وحيدة للصفحة.

تتتمي كل ذرة كربون داخلية إلى ثلاثة سداسيات. وبناءً على ذلك، يقابل كل سداسي

$$6 \left( \frac{1}{3} \right) = 2$$

من ذرات الكربون، ومن ثم إلكترونان من نوع  $\pi$ .

مساحة الصفيحة هي

$$A = (25\,000\text{ pm})^2 = 6.25 \times 10^8\text{ pm}^2.$$

العدد التقريبي للسداسيات هو

$$N_{\text{hex}} = \frac{6.25 \times 10^8\text{ pm}^2}{52\,400\text{ pm}^2} = 1.19275 \times 10^4.$$

ولذلك،

$$N_{\pi} = 2N_{\text{hex}} = 2.38550 \times 10^4 \approx \boxed{2.4 \times 10^4 \text{ إلكترون}}.$$

## 8.9

لمربع طول ضلعه  $L$ ،

$$E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2).$$

إذن، تقع الحالات متساوية الطاقة على دوائر في المستوى  $(n_x, n_y)$ . وبما أن كلا العددين الكميّين موجب، فإن الحالات المشغولة تقع في الربع الموجب.

نعرف نصف قطر المنطقة المشغولة بالعلاقة

$$R_F^2 = n_x^2 + n_y^2$$

عند طاقة فيرمي. عندما يكون عدد الحالات المشغولة كبيرًا، يكون عددها مساويًا تقريبًا لمساحة ربع دائرة:

$$N_{\text{spatial}} \approx \frac{\pi R_F^2}{4}.$$

تتسع كل حالة مكانية لإلكترونين، لذا

$$N_{\pi} \approx 2 \frac{\pi R_F^2}{4} = \frac{\pi R_F^2}{2},$$

وبالتالي

$$R_F^2 \approx \frac{2N_{\pi}}{\pi}.$$

بالتعويض في عبارة الطاقة نحصل على

$$E_F \approx \frac{h^2}{8m_e L^2} \frac{2N_{\pi}}{\pi} = \boxed{\frac{h^2 N_{\pi}}{4\pi m_e L^2}}.$$

باستخدام عدد الإلكترونات قبل التقريب،

$$E_F \approx \frac{(6.626 \times 10^{-34}\text{ J s})^2 (2.38550 \times 10^4)}{4\pi (9.109 \times 10^{-31}\text{ kg}) (25 \times 10^{-9}\text{ m})^2} \approx 1.464 \times 10^{-18}\text{ J}.$$

أدنى حالة هي  $(1, 1)$ ، وطاقتها

$$E_{1,1} = \frac{h^2}{4m_e L^2} \approx 1.93 \times 10^{-22}\text{ J}.$$

هذه الطاقة مهمة مقارنةً بـ  $E_F$ ، كما هو مفترض. إذن،

$$E_F - E_{1,1} \approx 1.46 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

## 8.10

يمكن كتابة نتيجة عدّ الحالات في 8.9 على الصورة

$$N(E) \approx \frac{4\pi m_e A}{h^2} E.$$

ومن ثم، فإن كثافة الحالات المتاحة تتناسب طردياً مع مساحة الصفيحة. في الصفيحة الأكبر، تكون المستويات أكثر تقارباً بكثير قرب طاقة فيرمي، وتكون الفجوة المميزة بين المستويات المشغولة وغير المشغولة أصغر.

على الرغم من أن طاقة فيرمي تظل ثابتة تقريباً عند ثبات كثافة الإلكترونات، فإن التباعد بين المستويات يتناقص مع ازدياد حجم الصفيحة. وبموجب العلاقة العكسية بين الفجوة والموصلية المحددة في السؤال، تكون موصلية الصفيحة الأصغر أقل:

$$\sigma_{25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}} < \sigma_{1 \text{ m} \times 1 \text{ m}}.$$

ضع دائرة حول أقل.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.