

المسألة 1: جسيمات في صندوق: البوليينات

في ميكانيكا الكم، يمكن نمذجة حركة إلكترونات π على امتداد سلسلة متعادلة من ذرات الكربون ذات روابط مترافقة باستخدام طريقة «الجسيم في صندوق». تُعطى طاقة إلكترونات π بالمعادلة الآتية:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

حيث n هو عدد الكم ($n = 1, 2, 3, \dots$)، و h هو ثابت بلانك، و m هي كتلة الإلكترون، و L هو طول الصندوق الذي يمكن تقريبه بالعلاقة $L = (k + 2) \times 1.40 \text{ \AA}$ (حيث k هو عدد الروابط المزدوجة المترافقة على امتداد السلسلة الكربونية في الجزيء). يمكن لفوتون ذي طول موجي مناسب λ أن يرفع إلكترون π من أعلى مدار جزيئي مشغول (HOMO) إلى أدنى مدار جزيئي غير مشغول (LUMO). وتُعطى صيغة تقريبية شبه تجريبية قائمة على هذا النموذج، تربط الطول الموجي λ بعدد الروابط المزدوجة k والثابت B ، كما يأتي:

$$\lambda(\text{nm}) = B \times \frac{(k + 2)^2}{(2k + 1)} \quad \text{المعادلة 1}$$

1.1 باستخدام هذه الصيغة شبه التجريبية مع $B = 65.01 \text{ nm}$ ، احسب قيمة الطول الموجي λ (nm) للأوكتاترايين ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$).

1.2 اشتق المعادلة 1 (تعبيراً للطول الموجي λ (nm) الموافق لانتقال إلكترون من HOMO إلى LUMO) بدلالة k والثابت الأساسية، ومن ثم احسب القيمة النظرية للثابت B_{calc} .

1.3 نرغب في اصطناع بولين خطي تتطلب فيه إثارة إلكترون π من HOMO إلى LUMO امتصاصاً عند طول موجي قريب من 600 nm. باستخدام التعبير الذي توصلت إليه في الجزء 2، حدد عدد الروابط المزدوجة المترافقة (k) في هذا البولين وأعط بنيته. [إذا لم تحل الجزء 2، فاستخدم المعادلة شبه التجريبية 1 مع $B = 65.01 \text{ nm}$ لإكمال الجزء 3.]

1.4 لجزيء البولين الذي توصلت إليه في الجزء 3، احسب فرق الطاقة بين HOMO و LUMO، وهو ΔE ، بوحدة (kJ mol^{-1}). إذا لم تحل الجزء 3، فخذ $k = 5$ لحل هذه المسألة.

يمكن تعميم نموذج الجسيم في صندوق أحادي البعد إلى صندوق مستطيل ثلاثي الأبعاد أبعاده L_x و L_y و L_z ، فنحصل على التعبير الآتي لمستويات الطاقة المسموح بها:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

يجب أن تكون أعداد الكم الثلاثة n_x و n_y و n_z أعداداً صحيحة، وهي مستقلة بعضها عن بعض.

1.5 أعط تعبيرات أدنى ثلاث طاقات مختلفة، بافتراض أن الصندوق مكعب طول حرفه L .

1.6 تُسمى المستويات التي لها الطاقة نفسها مستويات منحلة. ارسم مخططاً يوضح جميع مستويات الطاقة، بما فيها أي مستويات منحلة، الموافقة لأعداد كم قيمها 1 أو 2 لصندوق مكعب.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 1.1: $\lambda = 260.0 \text{ nm}$.

• 1.2: مع $a = 1.40 \times 10^{-10} \text{ m}$,

$$\lambda = \frac{8mca^2}{h} \frac{(k+2)^2}{2k+1},$$

$$B_{\text{calc}} = \frac{8mca^2}{h} = 64.6 \text{ nm}.$$

• 1.3: $k = 15$ ، وهو ما يعطي $\lambda \approx 602 \text{ nm}$. الجزيء هو

ترياكونتا-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,21,23,25,27,29-بنتاديكاين، $\text{C}_{30}\text{H}_{32}$ ، وبنيتة

SMILES: C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-CH2=CH-(CH=CH)13-CH=CH2.

C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C

• 1.4: $\Delta E \approx 1.99 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

• 1.5: أدنى ثلاث طاقات متميزة هي

$$\frac{3h^2}{8mL^2}, \frac{6h^2}{8mL^2}, \frac{9h^2}{8mL^2}.$$

• 1.6: بوضع $A = h^2/(8mL^2)$ ، تكون المستويات المطلوبة $3A, 6A, 9A, 12A$ ، ودرجات انحلالها المكاني

، على الترتيب. $1, 3, 3, 1$

الحل

1.1

يحتوي أوكتا-1,3,5,7-تتراين (الأوكتاتتراين)، الذي تمثيله بصيغة SMILES هو C=CC=CC=CC=C، على أربع روابط مزدوجة مترافقة، ولذلك $k = 4$. ومن ثم،

$$\lambda = (65.01 \text{ nm}) \frac{(4+2)^2}{2(4)+1} = (65.01 \text{ nm}) \frac{36}{9} = 260.04 \text{ nm}.$$

بأربعة أرقام معنوية،

$$\lambda = 260.0 \text{ nm}.$$

1.2

تسهم كل رابطة مزدوجة مترافقة بإلكترونين من إلكترونات π ، فيكون المجموع $2k$ إلكترونًا. يتسع كل مدار مكاني لإلكترونين متعاكسي اللف المغزلي. ولذلك تكون المستويات $k, \dots, 1, n$ ممتلئة في الحالة الأرضية:

$$n_{\text{HOMO}} = k, \quad n_{\text{LUMO}} = k + 1.$$

طاقة الإثارة هي

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{k+1} - E_k \\ &= \frac{h^2}{8mL^2} [(k+1)^2 - k^2] \\ &= \frac{h^2(2k+1)}{8mL^2}. \end{aligned}$$

بمساواة هذه الطاقة بطاقة الفوتون،

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{h^2(2k+1)}{8mL^2},$$

نحصل على

$$\lambda = \frac{8mcL^2}{h(2k+1)}.$$

لتكن $a = 1.40 \text{ \AA} = 1.40 \times 10^{-10} \text{ m}$ بالتعويض عن $L = (k+2)a$

$$\lambda = \frac{8mca^2}{\underbrace{h}_{B_{\text{calc}}}} \frac{(k+2)^2}{2k+1}.$$

لا تورد المسألة جدولاً للثوابت الأساسية. باستخدام القيم القياسية

$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad m = 9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg}, \quad c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1},$$

نحصل على

$$B_{\text{calc}} = \frac{8mca^2}{h} = 6.46249 \times 10^{-8} \text{ m} = 64.6249 \text{ nm}.$$

إذن، بثلاثة أرقام معنوية،

$$B_{\text{calc}} = 64.6 \text{ nm}.$$

1.3

باستخدام الثابت النظري، مع الاحتفاظ بأرقام إضافية أثناء الحساب،

$$600 = 64.6249 \frac{(k+2)^2}{2k+1}.$$

نعرف $r = 600/64.6249$ بإعادة الترتيب نحصل على

$$k^2 + (4 - 2r)k + (4 - r) = 0.$$

الجذر الموجب هو

$$k = r - 2 + \sqrt{r(r-3)} \approx 14.923.$$

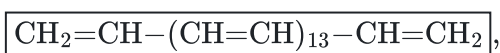
يجب أن يكون عدد الروابط المزدوجة عدداً صحيحاً. بفحص القيم المجاورة،

$$\lambda(14) = 570.5 \text{ nm}, \quad \lambda(15) = 602.5 \text{ nm}, \quad \lambda(16) = 634.5 \text{ nm}.$$

ومن ثم،

$$k = 15.$$

البنية هي



وهي سلسلة غير متفرعة من 30 ذرة كربون تضم 15 رابطة مزدوجة متناوبة، وصيغتها الجزيئية $\text{C}_{30}\text{H}_{32}$.

اسمها هو ترياكونتا-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,21,23,25,27,29-بنتاديكاين.

SMILES: $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$

يقرب النموذج السلسلة المترافقة باعتبارها أحادية البعد. وهو لا يحدد الكيمياء الفراغية للروابط المزدوجة، ولذلك يترك تمثيل SMILES التشكيلات E/Z غير محددة.

1.4

عندما $k = 15$ ، يكون لكل من HOMO و LUMO عدد الكم $n = 15$ و $n = 16$ ، على الترتيب، ويكون

$$L = (15 + 2)(1.40 \text{ \AA}) = 23.8 \text{ \AA} = 2.38 \times 10^{-9} \text{ m}.$$

فجوة الطاقة لكل جزيء هي

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{molecule}} &= \frac{h^2(16^2 - 15^2)}{8mL^2} \\ &= \frac{31h^2}{8m(2.38 \times 10^{-9} \text{ m})^2} \\ &= 3.29717 \times 10^{-19} \text{ J}.\end{aligned}$$

باستخدام $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{molar}} &= N_A \Delta E_{\text{molecule}} \\ &= 1.98560 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} \\ &= 198.560 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

وعليه،

$$\boxed{\Delta E \approx 1.99 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

يعطي استخدام الطول الموجي المستهدف البالغ 600 nm بالضبط القيمة التقريبية $199.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ؛ أما الحساب أعلاه فيستخدم التنبؤ الفعلي للنموذج عند $k = 15$.

1.5

في الصندوق المكعب، $L_x = L_y = L_z = L$ ، ولذلك

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

أعداد الكم أعداد صحيحة موجبة: فالصفر يعطي دالة موجية تساوي صفراً في كل موضع بدلاً من حالة مسموح بها. أصغر ثلاثة مجاميع متميزة للمربعات هي

$$1^2 + 1^2 + 1^2 = 3, \quad 2^2 + 1^2 + 1^2 = 6, \quad 2^2 + 2^2 + 1^2 = 9.$$

وبالتالي،

$$\boxed{\begin{aligned}E_{1,1,1} &= \frac{3h^2}{8mL^2}, \\ E_{2,1,1} = E_{1,2,1} = E_{1,1,2} &= \frac{6h^2}{8mL^2}, \\ E_{2,2,1} = E_{2,1,2} = E_{1,2,2} &= \frac{9h^2}{8mL^2}.\end{aligned}}$$

1.6

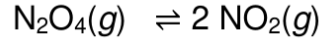
لتكن $A = h^2/(8mL^2)$. إن حصر كل عدد كم في القيمتين 1 أو 2 يعطي $2^3 = 8$ حالات مكانية:

الطاقة	ثلاثيات أعداد الكم (n_x, n_y, n_z)	درجة الانحلال المكاني
12A	(2, 2, 2)	1
9A	(2, 2, 1), (2, 1, 2), (1, 2, 2)	3
6A	(2, 1, 1), (1, 2, 1), (1, 1, 2)	3
3A	(1, 1, 1)	1

يحتوي المخطط على محور طاقة متجه إلى الأعلى وأربعة ارتفاعات متساوية التباعد عند 3A و 6A و 9A و 12A. من الأسفل إلى الأعلى، يوجد خط أفقي واحد للمستوى، ثم ثلاثة خطوط، ثم ثلاثة خطوط، ثم خط واحد. تقع الخطوط المنحلة جنباً إلى جنب عند الارتفاع نفسه، ويُوسم كل منها بثلاثية أعداد الكم الخاصة به من الجدول.

المسألة 2: دورة الغاز المتفكك

يشكل رباعي أكسيد ثنائي النيتروجين مزيجاً في حالة اتزان مع ثاني أكسيد النيتروجين:



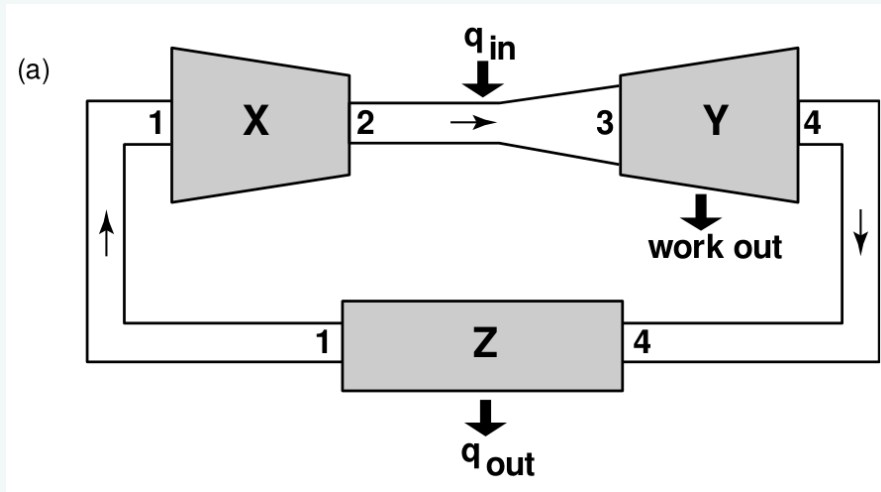
وُضع 1.00 mol من N_2O_4 في وعاء فارغ ذي حجم ثابت مقداره 24.44 dm³. وُجد أن ضغط الغاز عند الاتزان عند 298 K يساوي 1.190 bar. وعند تسخينه إلى 348 K، ارتفع ضغط الغاز إلى قيمته عند الاتزان البالغة 1.886 bar.

2.1 احسب ΔG^0 للتفاعل عند 298K، بافتراض أن الغازات مثالية.

2.2 احسب ΔH^0 و ΔS^0 للتفاعل، بافتراض أنهما لا يتغيران تغيراً ملحوظاً مع درجة الحرارة.

ملاحظة: إذا لم تتمكن من حساب ΔH^0 ، فاستخدم $\Delta H^0 = 30.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ في الحسابات اللاحقة.

يتيح ميل N_2O_4 إلى التفكك عكسياً إلى NO_2 إمكانية استخدامه في أنظمة متقدمة لتوليد الطاقة. يوضح الشكل (a) أدناه مخططاً مبسطاً لأحد هذه الأنظمة. في البداية، يُضغط N_2O_4 «البارد» (1 → 2) في ضاغط (X)، ثم يُسخن (2 → 3). ويتفكك بعض N_2O_4 إلى NO_2 . يتمدد المزيج الساخن (3 → 4) عبر عنفة (Y)، مما يؤدي إلى انخفاض كل من درجة الحرارة والضغط. ثم يُبرّد المزيج أكثر (4 → 1) في مستودع حراري بارد (Z)، لتعزيز إعادة تكوين N_2O_4 . تؤدي إعادة الاتحاد هذه إلى خفض الضغط، مما يسهّل ضغط N_2O_4 لبدء دورة جديدة. يُفترض أن جميع هذه العمليات تجري عكسياً.



لفهم فوائد استخدام غازات تتفكك عكسياً مثل N_2O_4 ، سنركز على الخطوة 3 → 4 وننظر في عنفة غازية مثالية تعمل بمول واحد من الهواء (الذي نفترض أنه غاز خامل لا يتفكك). لا يحدث أي تبادل للحرارة أثناء التمدد الكظومي العكوسي في العنفة.

2.3 أعطِ المعادلة اللازمة لحساب الشغل الذي يبذله النظام $w(\text{air})$ أثناء التمدد الكظومي العكوسي لـ 1 mol من الهواء خلال المرحلة 3 → 4. افترض أن $C_{v,m}(\text{air})$ (السعة الحرارية المولية للهواء عند حجم ثابت) ثابتة، وأن درجة الحرارة تتغير من T_3 إلى T_4 .

2.4 قدر النسبة $w(\text{N}_2\text{O}_4)/w(\text{air})$ حيث $w(\text{N}_2\text{O}_4)$ هو الشغل الذي يبذله الغاز أثناء عملية التمدد الكظومي العكوسي 3 → 4 عندما تعمل الدورة باستخدام 1 mol من N_2O_4 ، وتكون T_3 و T_4 كما في الجزء 2. اعتبر أن الظروف عند المرحلة 3 هي $T_3 = 440 \text{ K}$ و $p_3 = 12.156 \text{ bar}$ ، وافترض ما يلي:

(i) يكون الغاز بتركيبه الاتزان عند المرحلة 3؛

(ii) تكون $C_{v,m}$ للغاز مساوية لقيمتها للهواء؛

(iii) يجري التمدد الكظومي في العنفة على نحو يبقى معه تركيب المزيج الغازي ($\text{N}_2\text{O}_4 + \text{NO}_2$) دون تغيير حتى اكتمال التمدد.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 2.1: $\Delta G_{298}^\circ = +4.73 \text{ kJ mol}^{-1}$

• 2.2: $\Delta S^\circ = +176 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\Delta H^\circ = +57.2 \text{ kJ mol}^{-1}$

• 2.3: وفق تفسير الشغل بوصفه شغل تمدد نظام مغلق،

$$w(\text{air}) = (1.00 \text{ mol}) C_{v,m}(\text{air})(T_3 - T_4),$$

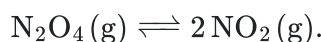
وتكون إشارته موجبة للشغل الذي يبذله الغاز.

• 2.4: $w(\text{N}_2\text{O}_4)/w(\text{air}) \approx 1.92$

الحل

2.1 — طاقة غيبس القياسية للتفكك

التفاعل الموزون هو



النوعان الكيميائيان هما رباعي أكسيد ثنائي النيتروجين، $\text{O}=[\text{N}^+](\text{O}^-)[\text{N}^+](\text{O}^-)$ ، وثنائي أكسيد النيتروجين، $\text{O}=[\text{N}^+](\text{O}^-)$. ثاني أكسيد النيتروجين جذر حر ذو عدد فردي من الإلكترونات؛ ويمثل ترميز SMILES الخاص به إحدى صيغ لويس، ولا يصور عدم تمركز الإلكترونات الناجم عن الرنين.

نستخدم

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad p^\circ = 1 \text{ bar}.$$

لتكن α الكسر الذي يتفكك من الكمية الأصلية $n_0 = 1.00 \text{ mol}$ من N_2O_4 عند الاتزان،

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = n_0(1 - \alpha), \quad n(\text{NO}_2) = 2n_0\alpha,$$

ومن ثم

$$n_{\text{tot}} = n_0(1 + \alpha).$$

لذلك تعطي معادلة الغاز المثالي

$$\alpha = \frac{pV}{n_0RT} - 1.$$

عند 298 K،

$$\alpha_{298} = \frac{(1.190 \text{ bar})(24.44 \text{ dm}^3)}{(1.00 \text{ mol})(0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})} - 1 = 0.173875.$$

الضغطان الجزئيان هما

$$p(\text{NO}_2) = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}p = 0.352527 \text{ bar},$$

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}p = 0.837473 \text{ bar}.$$

ثابت الاتزان اللابُعدي هو

$$K_p = \frac{[p(\text{NO}_2)/p^\circ]^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^\circ} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \frac{p}{p^\circ}.$$

وبذلك،

$$K_p(298) = \frac{(0.352527)^2}{0.837473} = 0.148393.$$

وبالتالي،

$$\Delta G_{298}^\circ = -RT \ln K_p(298) = -(8.314)(298) \ln(0.148393) \text{ J mol}^{-1},$$

$$\boxed{\Delta G_{298}^\circ = +4.73 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

2.2 — الإنتالبي والإنتروبي القياسيان للتفكك

عند 348 K، تعطي الحسابات نفسها

$$\alpha_{348} = \frac{(1.886)(24.44)}{(1.00)(0.08314)(348)} - 1 = 0.593139,$$

ومن ثم

$$K_p(348) = \frac{4(0.593139)^2}{1 - (0.593139)^2} \frac{1.886 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} = 4.09463.$$

عندما تكون ΔH° مستقلة عن درجة الحرارة، تكون الصيغة المتكاملة لمعادلة فانت هوف

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

وعليه،

$$\Delta H^\circ = \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln(4.09463/0.148393)}{\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{348 \text{ K}}} = 57207.8 \text{ J mol}^{-1},$$

$$\boxed{\Delta H^\circ = +57.2 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

باستخدام $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ ،

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G_{298}^\circ}{298 \text{ K}} = \frac{(57207.8 - 4726.93) \text{ J mol}^{-1}}{298 \text{ K}},$$

$$\boxed{\Delta S^\circ = +176 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}.$$

التفكك ماص للحرارة ويزيد الإنتروبي، وهو ما يتفق مع تحوّل جزيء غازي واحد إلى جزيئين.

2.3 — شغل التمدد الكظومي

نعتمد $w > 0$ للشغل الذي يبذله الغاز. لنظام مغلق، يكون القانون الأول

$$\Delta U = q - w.$$

بما أن التمدد كظومي، فإن $q = 0$ ، ومن ثم $w = -\Delta U$. ولكمية ثابتة من غاز مثالي ذي سعة حرارية مولية ثابتة،

$$\Delta U = nC_{v,m}(T_4 - T_3).$$

من أجل $n = 1.00 \text{ mol}$ من الهواء،

$$\boxed{w(\text{air}) = (1.00 \text{ mol}) C_{v,m}(\text{air})(T_3 - T_4)}.$$

تنخفض درجة الحرارة أثناء التمدد، لذا يكون هذا الشغل موجباً.

2.4 — نسبة الشغل للغاز المتفكك

نحسب أولاً ثابت الاتزان عند المرحلة 3:

$$\ln \frac{K_p(440)}{K_p(298)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{440 \text{ K}} \right).$$

باستخدام النتائج غير المقرّبة أعلاه،

$$K_p(440) = 0.148393 \exp \left[\frac{57207.8}{8.314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{440} \right) \right] = 255.690.$$

لتكن α_3 درجة التفكك عند $p_3 = 12.156 \text{ bar}$. من عبارة الاتزان المشتقة في 2.1،

$$K_p(440) = \frac{4\alpha_3^2}{1 - \alpha_3^2} \frac{p_3}{p^\circ}.$$

بالحل،

$$\alpha_3 = \sqrt{\frac{K_p(440)}{K_p(440) + 4p_3/p^\circ}} = \sqrt{\frac{255.690}{255.690 + 4(12.156)}} = 0.916634.$$

إذن، عند البدء بـ 1.00 mol من N_2O_4 ، يحتوي المزيج عند المرحلة 3 على

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = 0.083366 \text{ mol}, \quad n(\text{NO}_2) = 1.833268 \text{ mol},$$

و

$$n_3 = (1.00 \text{ mol})(1 + \alpha_3) = 1.916634 \text{ mol}.$$

يبقى التركيب دون تغير أثناء التمدد، لذا لا توجد مساهمة من التفاعل في تغير الطاقة الداخلية خلال $4 \rightarrow 3$. وبالسعة الحرارية المولية نفسها والتغير نفسه في درجة الحرارة كما للهواء،

$$w(\text{N}_2\text{O}_4) = n_3 C_{v,m}(\text{air})(T_3 - T_4).$$

وعليه،

$$\frac{w(\text{N}_2\text{O}_4)}{w(\text{air})} = \frac{n_3}{1.00 \text{ mol}} = 1 + \alpha_3,$$

$$\boxed{\frac{w(\text{N}_2\text{O}_4)}{w(\text{air})} = 1.916634 \approx 1.92}.$$

تنتج الزيادة في الشغل من العدد الأكبر من جزيئات الغاز الناتجة عن التفكك.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: مركبات الفضة عالية التكافؤ

تهيمن مركبات Ag (I) على كيمياء الفضة. وليست مركبات الفضة ذات حالات الأكسدة الأعلى (من 2+ إلى 5+) وفيرة جداً، بسبب عدم ثباتها تجاه الاختزال. ومركبات الفضة عالية التكافؤ شديدة التفاعل، ويمكن تحضيرها من مركبات Ag(I) بالأكسدة الكهروكيميائية أو بالأكسدة الكيميائية باستخدام عوامل مؤكسدة قوية.

في بعض تفاعلات الأكسدة بالبيروكسوثنائي كبريتات ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) المحفزة بـ Ag^+ ، يمكن عزل مادة صلبة سوداء (A) تركيبها Ag_2O .

3.1 اختر السلوك المغناطيسي المناسب للمركب A إذا كان موجوداً على صورة $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$.

تكشف دراسات البلورة المفردة بالأشعة السينية أن شبكة **A** تحتوي على موقعين غير متكافئين لذرات Ag (بنسب متساوية)، يُرمز إلى أحدهما بـ Ag^I وإلى الآخر بـ Ag^{II}. يُظهر Ag^I تناسقاً خطياً مع ذرات O (O–Ag–O)، بينما يُظهر Ag^{II} تناسقاً مربعاً مستوياً مع ذرات O. وتقع جميع ذرات O في بيئات متكافئة في البنية. ولذلك ينبغي إسناد الصيغة Ag^IAg^{III}O₂ إلى **A** بدلاً من Ag^{II}O.

3.2. حدّد عدد أكسدة كل من Ag^I و Ag^{II}.

3.3. ما عدد التناسق لذرات O في شبكة **A**؟

3.4. كم من Ag^I و Ag^{III} يرتبط بذرة O واحدة في شبكة **A**؟

3.5. توقّع السلوك المغناطيسي للمركب **A**. ضع علامة في المربع المناسب أدناه.

3.6. يمكن أيضاً تكوين المركب **A** بتدفئة محلول من Ag⁺ مع البيروكسوثنائي كبريتات. اكتب معادلة تكوين **A**.

من بين أكاسيد الفضة التي جرى توصيفها بلورياً، لعل الأمر الأكثر إثارة للدهشة هو أن المركب **A** ليس Ag^{II}O. وتفيد الدورات الكيميائية الحرارية في فهم هذه الحقيقة. ترد فيما يلي بعض تغيرات الإنتالبي القياسية (عند 298 K):

الذرة	إنتالبي التكوين القياسي (kJ mol ⁻¹)	التأين الأول (kJ mol ⁻¹)	التأين الثاني (kJ mol ⁻¹)	التأين الثالث (kJ mol ⁻¹)	الألفة الإلكترونية الأولى (kJ mol ⁻¹)	الألفة الإلكترونية الثانية (kJ mol ⁻¹)
Cu (g)	337.4	751.7	1964.1	3560.2		
Ag (g)	284.9	737.2	2080.2	3367.2		
O (g)	249.0				141.0–	844.0

المركبات	ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)
Ag ^I Ag ^{III} O ₂ (s)	24.3–
Cu ^{II} O (s)	157.3–

العلاقة بين طاقة تفكيك الشبكة (U_{lat}) وإنتالبي تفكيك الشبكة (ΔH_{lat}) للشبكات المكوّنة من أيونات أحادية الذرة هي: $\Delta H_{\text{lat}} = U_{\text{lat}} + nRT$ ، حيث n هو عدد الأيونات في وحدة الصيغة.

3.7. احسب U_{lat} عند 298 K لكل من Ag^IAg^{III}O₂ و Cu^{II}O. افترض أنهما مركبان أيونيان.

يمكن تقدير طاقات تفكيك الشبكة لمجموعة من المركبات باستخدام هذه الصيغة البسيطة:

$$U_{\text{lat}} = C \times \left(\frac{1}{V_m} \right)^{1/3}$$

حيث: V_m (nm³) هو حجم وحدة الصيغة، و C (kJ nm mol⁻¹) ثابت تجريبي له قيمة محددة لكل نوع من الشبكات ذات الأيونات محددة الشحنات.

تُحسب أحجام وحدات الصيغة لبعض الأكاسيد من البيانات البلورية بقسمة حجم خلية الوحدة على عدد وحدات الصيغة فيها، وهي مدرجة أدناه:

الأكاسيد	V_m (nm ³)
Cu ^{II} O	0.02030
Ag ^{III} ₂ O ₃	0.06182
Ag ^{II} Ag ^{III} ₂ O ₄	0.08985

3.8. احسب U_{lat} للمركب الافتراضي Ag^{II}O. افترض أن Ag^{II}O و Cu^{II}O لهما النوع نفسه من الشبكة، وأن $V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_4) - V_m(\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_3)$.

3.9. بإنشاء دورة ديناميكية حرارية مناسبة أو بطريقة أخرى، قدّر تغير الإنتالبي للتحويل في الحالة الصلبة من Ag^{II}O إلى 1 مول من Ag^IAg^{III}O₂.

ملاحظة: استخدم $U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2) = 8310.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ و $U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = 3180.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ إذا لم تتمكن من حساب $U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O})$ في الجزء 3.8).

3.10 حدّد أي المركبين ($\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ أم $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$) أكثر ثباتاً من الناحية الديناميكية الحرارية. (ضع علامة في المربع الموافق.)

3.11 عند إذابة $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ في محلول مائي من HClO_4 ، يتكوّن أولاً مركب بارامغناطيسي (B)، ثم يتحلل ببطء ليكون مركباً ديامغناطيسياً (C). علماً بأن B و C هما المركبان الوحيدان المحتويان على الفضة اللذان يتكوّنان في هذه التفاعلات، اكتب معادلتين تكوين B و C.

يمكن أن تؤدي أكسدة Ag^+ بعوامل مؤكسدة قوية في وجود ربيطات مناسبة إلى تكوين معقدات للفضة عالية التكافؤ. يُحضّر معقد Z ويُحلّل وفق الإجراءات التالية:

يُضاف محلول مائي يحتوي على 0.500 g من AgNO_3 و 2 cm^3 من البيريدين ($d = 0.982 \text{ g cm}^{-3}$) إلى محلول مائي من 5.000 g من $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ، مع التحريك والتبريد بالثلج. يصبح مزيج التفاعل أصفر، ثم تتكوّن مادة صلبة برتقالية (Z) تبلغ كتلتها بعد التجفيف 1.719 g.

يُظهر التحليل العنصري للمركب Z أن النسب المئوية الكتلية لعناصر C و H و N هي 38.96 % و 3.28 % و 9.09 %، على الترتيب. تُضاف كتلة مقدارها 0.6164 g من Z إلى محلول مائي من NH_3 . يُغلى المعلق لتكوين محلول صافٍ، ويتفكك المعقد كلياً خلال هذه المرحلة. يُحمّض المحلول بفائض من محلول HCl المائي، ويُرشّح المعلق الناتج ويُغسل ويُجفّف (في الظلام) للحصول على 0.1433 g من مادة صلبة بيضاء (D). يُجمع الراشح ويُعالج بفائض من محلول BaCl_2 للحصول على 0.4668 g (بعد التجفيف) من راسب أبيض (E).

3.12 حدّد الصيغة الأولية للمركب Z واحسب المردود المئوي للتحضير.

3.13 مركبات Ag (IV) و Ag (V) شديدة عدم الثبات، ولا توجد إلا في عدد قليل من الفلوريدات. لذلك يمكن استبعاد تكوّن معقداتها مع الربيطات العضوية في الماء. ولتأكيد عدد أكسدة الفضة في Z، قيس العزم المغناطيسي الفعّال (μ_{eff}) للمركب Z، فكانت قيمته 1.78 BM. استخدم صيغة العزم الناتج عن اللف المغزلي وحده لتحديد عدد الإلكترونات غير المزدوجة في Z وصيغته الجزيئية. (Z يحتوي على معقد أحادي النواة يضم نوعاً واحداً فقط من Ag ونوعاً واحداً فقط من الربيطات في كرة التناسق).

3.14 اكتب جميع المعادلات الكيميائية لتحضير Z وتحليله.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

ترد الأسماء وتمثيلات SMILES في الحل.

- **3.1:** بارامغناطيسي، مع إلكترون واحد غير مزدوج لكل Ag^{II} ، $4d^9$.
- **3.2:** $\text{Ag}1: +1$; $\text{Ag}2: +3$.
- **3.3:** عدد تناسق الأكسجين: 3.
- **3.4:** ترتبط كل ذرة أكسجين بـ أيون واحد من Ag^{I} وأيونين من Ag^{III} .
- **3.5:** ديامغناطيسي.
- **3.6:**



• **3.7:**

$$U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2) = 9410.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$U_{\text{lat}}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}) = 4157.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = 3733.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

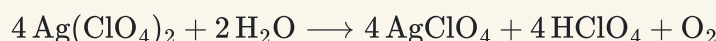


$$\Delta H = -655.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

لكل مول من الناتج. وباستخدام القيم البديلة المسموح بها نحصل على $-663.0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

• 3.10: $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ هو الطور الصلب المفضل.

• 3.11: **B** هو بيركلورات الفضة (II)، $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2$ ؛ و **C** هو بيركلورات الفضة (I)، AgClO_4 :



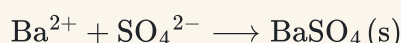
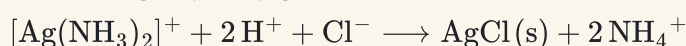
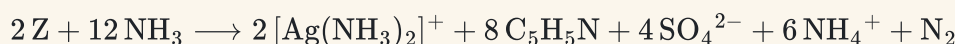
• 3.12: الصيغة الأولية: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{AgN}_4\text{O}_8\text{S}_2$. المردود المئوي: 94.7%.

• 3.13: إلكترون واحد غير مزدوج؛ عدد أكسدة الفضة هو +2:

$$\text{Z} = [\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{S}_2\text{O}_8$$

بيروكسوثنائي كبريتات رباعي(بيريدين)الفضة(II).

• 3.14: المعادلات الرئيسية للتحضير والتحليل هي:

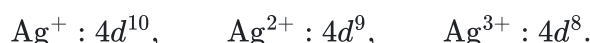


تتبرتن أيضًا الأمونيا الزائدة والبيريدين المتحرر أثناء التحميص.

الحل

3.1 — أكسيد الفضة (II) الافتراضي

لذرة الفضة المتعادلة التوزيع الإلكتروني $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^1$. ولذلك فإن التوزيعات الإلكترونية لأيوناتها المعنية هي



يحتوي الأيون ذو التوزيع d^9 بالضرورة على إلكترون واحد غير مزدوج. ولذلك فإن أكسيد الفضة (II) الافتراضي بارامغناطيسي. اختر خيار البارامغناطيسية في ورقة الإجابة.

يكون العزم الناتج عن اللف المغزلي وحده لمركز معزول ذي توزيع d^9 كما يلي

$$\mu_{\text{so}} = \sqrt{1(1+2)} = \sqrt{3} = 1.73 \text{ BM}.$$

3.2 — حالتا الأكسدة في موقعي الفضة

الموقع الخطي ثنائي التناسق مميّز للفضة (I) ذات التوزيع d^{10} ، بينما يثبت التناسق المربع المستوي الفضة (III) ذات التوزيع d^8 . ومن ثم،

$$\text{Ag1} = +1, \quad \text{Ag2} = +3.$$

يؤكد توازن الشحنات هذا الإسناد:

$$(+1) + (+3) + 2(-2) = 0.$$

3.3 — عدد تناسق الأكسجين

تحتوي وحدة صيغة واحدة من $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ على أيون فضة (I) واحد ثنائي التناسق وأيون فضة (III) واحد رباعي التناسق. وبالتالي، فإنها تحتوي على

$$2 + 4 = 6$$

روابط فضة-أكسجين موزعة على ذرتي أكسجين متكافئتين. ومن ثم

$$\text{CN}(\text{O}) = \frac{6}{2} = 3.$$

3.4 — أنواع ذرات الفضة المجاورة للأكسجين

تعطي رابطتا الفضة (I)-الأكسجين لكل وحدة صيغة

$$\frac{2}{2} = 1$$

جاءًا واحدًا من الفضة (I) لكل ذرة أكسجين. وتعطي روابط الفضة (III)-الأكسجين الأربع

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

جارين من الفضة (III) لكل ذرة أكسجين.

إذن ترتبط كل ذرة أكسجين بـ مركز واحد من الفضة (I) ومركزين من الفضة (III). تحدّد المعلومات المعطاة هذه الأعداد للجيران، لكنها لا تحدّد زوايا الروابط المتمركزة حول الأكسجين.

3.5 — مغناطيسية الأكسيد الفعلي

توزيع الفضة (I) هو $4d^{10}$ ، وجميع إلكتروناتها مزدوجة. أما الفضة (III) ذات التناسق المربع المستوي فتوزيعها $4d^8$: إذ تشغل كلاً من مدارات d الأربعة الأقل طاقة إلكترونان، ويكون المدار $d_{x^2-y^2}$ الأعلى طاقة فارغاً.

ولذلك فإن كلا الموقعين ديامغناطيسي، ومن ثم **A ديامغناطيسي**. اختر مربع الديامغناطيسية.

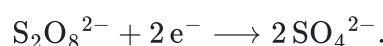
توصف بنيته بأنها شبكة ممتدة ذات وحدات خطية من $\text{O}-\text{Ag}^{\text{I}}-\text{O}$ ووحدات تناسق مربعة مستوية من $\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_4$ ، مترابطة عبر ذرات الأكسجين.

3.6 — تكوين A باستخدام البيروكسوثنائي كبريتات

يؤدي تكوين وحدة صيغة واحدة إلى أكسدة أحد أيوني الفضة (I) إلى فضة (III)، مع تحرير إلكترونين:



تستقبل البيروكسوثنائي كبريتات هذين الإلكترونين:



بجمع نصفي التفاعل نحصل على

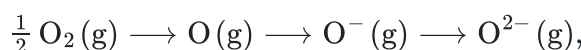


3.7 — طاقات تفكيك الشبكة

نستخدم دورة بورن-هابر:

$$\Delta H_f^\circ (\text{الصلب}) = \Delta H^\circ (\text{الأيونات الغازية} \rightarrow \text{العناصر}) - \Delta H_{\text{lat}}.$$

الطاقة اللازمة لتكوين أيون أكسيد غازي واحد من الأكسجين في حالته القياسية تتوافق مع المسار



بإثالبي كلي مقداره

$$249.0 - 141.0 + 844.0 = 952.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

باستخدام $R = 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$RT = 2.4776 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ عند } 298 \text{ K}.$$

بالنسبة إلى $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ ، الأيونات الغازية هي Ag^+ و Ag^{3+} وأيونان من O^{2-} . ويتطلب تكوينها

$$\Delta H_{\text{ions}}^{\circ} = 2(284.9) + [737.2 + (737.2 + 2080.2 + 3367.2)] + 2(952.0) \\ = 9395.6 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

ولذلك،

$$\Delta H_{\text{lat}} = 9395.6 - (-24.3) = 9419.9 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

توجد أربعة أيونات لكل وحدة صيغة، لذا

$$U_{\text{lat}} = 9419.9 - 4RT = 9410.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

بالنسبة إلى $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$ ، يتطلب تكوين Cu^{2+} و O^{2-} الغازيين

$$337.4 + 751.7 + 1964.1 + 952.0 = 4005.2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

ومن ثم،

$$\Delta H_{\text{lat}} = 4005.2 - (-157.3) = 4162.5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

يوجد أيونان لكل وحدة صيغة:

$$U_{\text{lat}}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}) = 4162.5 - 2RT = 4157.5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

هذه طاقات تفكيك موجبة؛ أما تكوين الشبكة فله الإشارة العاكسة.

3.8 — طاقة الشبكة المقدرة لأكسيد الفضة (II) الافتراضي

يعطي فرق الحجم المحدد

$$V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = 0.08985 - 0.06182 = 0.02803 \text{ nm}^3.$$

لأن الأكسيدين ذوي الشحنات -2 و $+2$ يُفترض أن لهما النوع نفسه من الشبكة، فإن لهما الثابت C نفسه. ولذلك،

$$\frac{U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O})}{U_{\text{lat}}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{O})} = \left[\frac{V_m(\text{Cu}^{\text{II}}\text{O})}{V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O})} \right]^{1/3}.$$

بالتعويض نحصل على

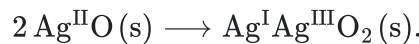
$$U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = 4157.5449 \left(\frac{0.02030}{0.02803} \right)^{1/3} \\ = 3733.6 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

الثابت التجريبي الموافق يساوي تقريباً

$$C = 1134.1 \text{ kJ nm mol}^{-1}.$$

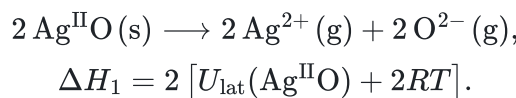
3.9 — إنتالبي عدم التناسب في الحالة الصلبة

التحول الموزون الذي ينتج مولاً واحداً من A هو



ننشئ الدورة التالية.

أولاً نفكك وحدتي صيغة الأكسيد الافتراضي:



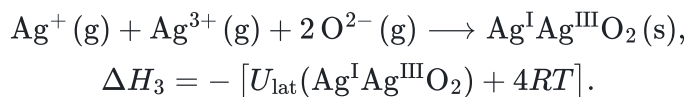
بعد ذلك نجري تفاعل عدم التناسب لأيونات الفضة (II) الغازية:



يكتسب أحد الأيونين إلكترونًا، عاكسًا التأين الثاني؛ ويفقد الآخر إلكترونًا في التأين الثالث. ومن ثم

$$\Delta H_2 = I_3 - I_2 = 3367.2 - 2080.2 = 1287.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

أخيراً نكوّن الشبكة مختلطة التكافؤ:



نُختزل حدود RT :

$$\begin{aligned} \Delta H &= 2U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}} \text{O}) + (I_3 - I_2) - U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{I}} \text{Ag}^{\text{III}} \text{O}_2) \\ &= 2(3733.6009) + 1287.0 - 9409.9897 \\ &= \boxed{-655.8 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

إنّ يفوق التثبيت الإضافي للشبكة مختلطة التكافؤ الكلفة الطاقية لتفاعل عدم تناسب الأيونات الغازية.

إذا استُخدمت القيم البديلة المسموح بها بدلاً من ذلك،

$$\Delta H = 2(3180.0) + 1287.0 - 8310.0 = \boxed{-663.0 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

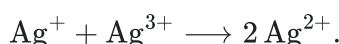
3.10 — الثبات النسبي

اختر $\text{Ag}^{\text{I}} \text{Ag}^{\text{III}} \text{O}_2$.

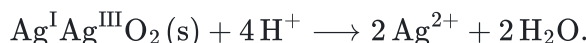
إنّ تكوينه من وحدتي صيغة من $\text{Ag}^{\text{II}} \text{O}$ الافتراضي طارد للحرارة بشدة. وهذا هو الاستنتاج المتعلق بالثبات المقصود من المقارنة الكيميائية الحرارية. والدقة، تتطلب المقارنة الكاملة لطاقة غيبس أيضاً معرفة تغير الإنتروبيا؛ ويفترض الاستنتاج أن تأثيرات الإنتروبيا في الحالة الصلبة لا تعكس هذه الأفضلية الكبيرة في الإنثالبي.

3.11 — مركبات الفضة المتكوّنة في حمض البيركلوريك

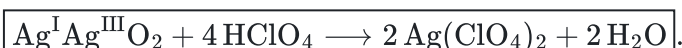
تتيح الإذابة للفضة (I) والفضة (III) أن تتفاعلا تفاعل تناسب مشترك لتكوين الفضة (II):



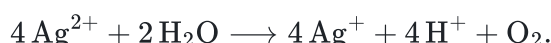
في الوقت نفسه، تتبرتن أيونات الأكسيد لتكوين الماء. والمعادلة الأيونية الكلية هي



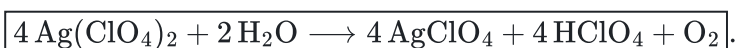
إنّ **B** هو بيركلورات الفضة (II)، $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2$ ، ويحتوي على فضة بارامغناطيسية ذات توزيع $4d^9$:



تؤكسد الفضة (II) الماء لاحقاً، وتُختزل إلى فضة (I) ديامغناطيسية ذات توزيع $4d^{10}$:



ولذلك **C** هو بيركلورات الفضة (I)، AgClO_4 :



تصف هذه الصيغ الأملاح في المحلول المائي دون إسناد عدد إمالة محدّد لأيونات الفضة.

3.12 — الصيغة الأولية والمردود المئوي

راسب الكلوريد الأبيض **D** هو كلوريد الفضة (I)، AgCl . ولذلك،

$$n(\text{Ag}) = n(\text{AgCl}) = \frac{0.1433}{143.32} = 9.9986 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

راسب الباريوم الأبيض **E** هو كبريتات الباريوم، BaSO_4 . يحوّل الهضم الكامل الكبريت إلى كبريتات، لذا

$$n(\text{S}) = n(\text{BaSO}_4) = \frac{0.4668}{233.40} = 2.0000 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

بالنسبة إلى العينة ذات الكتلة 0.6164 g، يعطي التحليل العنصري

$$n(\text{C}) = \frac{0.6164(0.3896)}{12.01} = 1.9996 \times 10^{-2} \text{ mol},$$

$$n(\text{H}) = \frac{0.6164(0.0328)}{1.008} = 2.0057 \times 10^{-2} \text{ mol},$$

$$n(\text{N}) = \frac{0.6164(0.0909)}{14.01} = 3.9993 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

كتلتا الفضة والكبريت هما

$$m(\text{Ag}) = (9.9986 \times 10^{-4})(107.87) = 0.107855 \text{ g},$$

$$m(\text{S}) = (2.0000 \times 10^{-3})(32.07) = 0.064140 \text{ g}.$$

بإسناد الكتلة المتبقية إلى الأكسجين،

$$m(\text{O}) = 0.6164 - 0.6164(0.3896 + 0.0328 + 0.0909) \\ - 0.107855 - 0.064140 \\ = 0.128007 \text{ g},$$

ومن ثم

$$n(\text{O}) = \frac{0.128007}{16.00} = 8.0004 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

وعليه تكون النسب:

العنصر	كمية المادة في العينة (mmol)	النسبة إلى الفضة	العدد الصحيح المعتمد
C	19.996	19.999	20
H	20.057	20.060	20
Ag	0.99986	1	1
N	3.9993	3.9999	4
O	8.0004	8.0015	8
S	2.0000	2.0003	2

إن،

$$\boxed{\text{الصيغة الأولية للمركب } Z: \text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{AgN}_4\text{O}_8\text{S}_2.}$$

تبلغ كتلته الصيفية تقريباً 616.4 g mol^{-1} .

كمية الفضة الابتدائية هي

$$n_0(\text{Ag}) = \frac{0.500}{169.88} = 2.9433 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

كما يتبين في الجزأين 3.13–3.14، تتطلب كل وحدة صيغة أربعة جزيئات من البيريدن، و $3/2$ من أيونات البيروكسوثنائي كبريتات إجمالاً. والكميات المتاحة هي

$$n_0(\text{البيريدن}) = \frac{2(0.982)}{79.10} = 0.02483 \text{ mol},$$

$$n_0(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) = \frac{5.000}{270.34} = 0.01850 \text{ mol}.$$

تتجاوز هاتان الكميتان الكميتين المطلوبتين، وهما 0.01177 و 0.004415 mol ، على الترتيب. ولذلك فإن نترات الفضة هي المتفاعل المحدد.

كتلة الناتج النظرية هي

$$m_{\text{theor}} = (2.9433 \times 10^{-3})(616.4) = 1.814 \text{ g}.$$

ومن ثم،

$$\text{المردود} = \frac{1.719}{1.814} \times 100 = 94.7\%.$$

3.13 — العزم المغناطيسي والصيغة التناسقية

صيغة العزم الناتج عن اللف المغزلي وحده لعدد n من الإلكترونات غير المزدوجة هي

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM.}$$

يعطي العزم المقاس

$$n(n+2) = 1.78^2 = 3.1684.$$

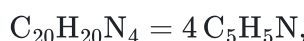
العدد الصحيح الملائم فيزيائياً هو

$$n = 1,$$

والقيمة المتوقعة له من اللف المغزلي وحده هي 1.73 BM، وهي قريبة من القيمة المرصودة 1.78 BM.

من بين حالات أكسدة الفضة المعنية، يكون توزيع الفضة (I) هو d^{10} ، والفضة (II) هو d^9 ، والفضة (III) هو d^8 . ويدل وجود إلكترون واحد غير مزدوج على الفضة (II).

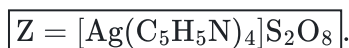
الجزء العضوي من الصيغة الأولية هو



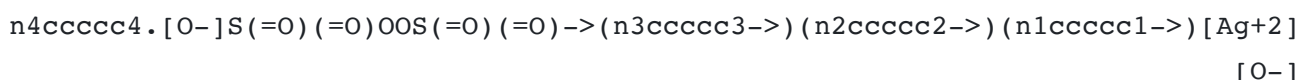
وهو يقابل أربع ربيطات بيريدين متعادلة. ولذلك فإن الكاتيون المعقد هو



التركيب المتبقي هو S_2O_8 . يتطلب أيونا كبريتات كاتيوناً ذا شحنة +4؛ أما أيون البيروكسوثنائي كبريتات فله الشحنة المطلوبة -2. ومن ثم،



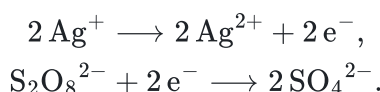
الاسم هو بيروكسوثنائي كبريتات رباعي(بيريدين)الفضة(II). وتمثيل SMILES التناسقي هو:



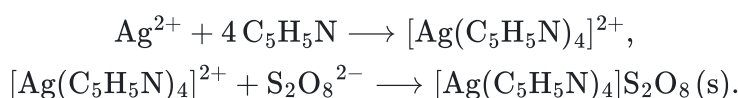
ترتبط جزيئات البيريدين الأربعة عبر ذرات النيتروجين فيها. ويحتوي الأيون المقابل، البيروكسوثنائي كبريتات، على رابطة S—O—O—S. يسجل تمثيل SMILES هذا الاتصالات التناسقية والشحنات الشكلية؛ لكنه لا يحدد الهندسة حول المركز الفلزي. ولا تحدّد البيانات المعطاة زوايا الروابط الدقيقة بصورة مستقلة.

3.14 — معادلات التحضير والتحليل

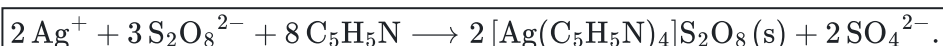
في التحضير، توفر أكسدة أيونين من الفضة (I) الإلكترونين اللذين يستهلكهما أيون بيروكسوثنائي كبريتات واحد:



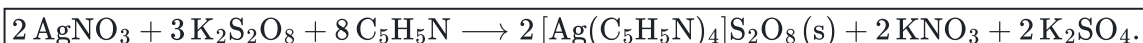
يُمثل التناسق وتكوين الملح بالمعادلتين



ولذلك فإن معادلة التحضير الكلية هي

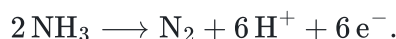


بإدراج الأيونات المقابلة للكواشف نحصل على



أثناء الهضم في الوسط الأمونياكي الساخن، تُختزل الفضة (II) إلى فضة (I)، وتُختزل البيروكسوثنائي كبريتات إلى كبريتات، ويُزاح البيريدين. وباعتبار أكسدة الأمونيا إلى النيتروجين مسارَ الهضم، تستقبل كل وحدة صيغة ثلاثة إلكترونات: واحدًا عند الفضة واثنين عند البيروكسوثنائي كبريتات.

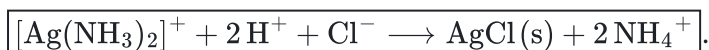
نصف تفاعل أكسدة الأمونيا هو



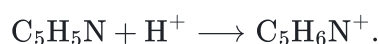
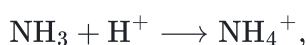
يوفر هذا التفاعل بالضبط الإلكترونات الستة اللازمة لوحدة صيغة. وتتناسق أمونيا إضافية مع الفضة (I) وتستقبل البروتونات المتحررة. والمعادلة المجمعة هي



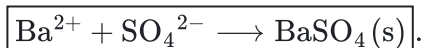
عند التحميض، تزيل البرتنة الأمونيا من معقد الفضة، وترسب أيونات الكلوريد الفضة (I):



تفاعلات الحمض-القاعدة الإضافية هي



أخيرًا، تؤدي إضافة كلوريد الباريوم إلى ترسيب الكبريتات:



تفسر هذه المعادلات لماذا تقيس رواسب التحليل ذرة فضة واحدة وذرتي كبريت لكل وحدة صيغة من Z.

أسماء الأنواع المستخدمة وتمثيلات SMILES لها

بالنسبة إلى المواد الصلبة الأيونية، تحدّد تمثيلات SMILES المفصولة بنقاط أدناه وحدات الصيغة الأيونية، لا البنى البلورية الممتدة. ولا ترمز تمثيلات SMILES حالات اللف المغزلي المغناطيسي. وتشير الأسهم التناسقية إلى التناسق من المانح إلى الفلز.

النوع أو الاسم	SMILES
أيونات الفضة (I) والفضة (II) والفضة (III)	[Ag+3] , [Ag+2] , [+Ag]
أيون النحاس (II)	[Cu+2]
أيون الأكسيد	[O-2]
أنيون الأكسجين الذري أحادي الشحنة، O ⁻	[-O]
البروتون، أيون الكلوريد	[-Cl] , [+H]
أيون البوتاسيوم، أيون الباريوم	[Ba+2] , [+K]
A، أكسيد الفضة (I,III)	[O-2] . [O-2] . [Ag+3] . [+Ag]
أكسيد الفضة (II) الافتراضي	[O-2] . [Ag+2]
أكسيد النحاس (II)	[O-2] . [Cu+2]
أيون الكبريتات	S (=O) (=O) [O-] [-O]
أيون البيروكسوثنائي كبريتات	S (=O) (=O) OOS (=O) (=O) [O-] [-O]
أيون البيركلورات	Cl (=O) (=O)=O [-O]
أيون النترات	[-O] (O=) [+N] [-O]
B، بيركلورات الفضة (II)	Cl (=O) (=O)=O . [O-] Cl (=O) (=O)=O [-O] . [Ag+2]
C، بيركلورات الفضة (I)	Cl (=O) (=O)=O [-O] . [+Ag]
D، كلوريد الفضة (I)	[-Cl] . [+Ag]

النوع أو الاسم	SMILES
E. كبريتات الباريوم	<chem>S(=O)(=O)[O-][O-].[Ba+2]</chem>
نترات الفضة	<chem>[O-](O=)[+N][O-].[+Ag]</chem>
بيروكسوثنائي كبريتات البوتاسيوم	<chem>S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-][O-].[+K].[+K]</chem>
نترات البوتاسيوم	<chem>[O-](O=)[+N][O-].[+K]</chem>
كبريتات البوتاسيوم	<chem>S(=O)(=O)[O-][O-].[+K].[+K]</chem>
كلوريد الباريوم	<chem>[-Cl].[-Cl].[Ba+2]</chem>
البيريدين	<chem>n1ccccc1</chem>
أيون البيريدينيم	<chem>1ccccc1[+nH]</chem>
الأمونيا، أيون الأمونيوم	<chem>N, [NH4+]</chem>
أيون ثنائي أمين الفضة(I)	<chem>N->[Ag+]<-N</chem>
الماء	<chem>O</chem>
ثنائي الأكسجين	<chem>O=O</chem>
ثنائي النيتروجين	<chem>N#N</chem>
حمض البيركلوريك	<chem>OC1(=O)(=O)=O</chem>
كلوريد الهيدروجين	<chem>Cl</chem>

لأيون ثنائي أمين الفضة(I) تناسق خطي من نوع $N-Ag-N$. وبالمثل، يجب وصف الهندستين الخطية والمربعة المستوية المحدّتين في A بالكلمات إلى جانب تمثيل SMILES الأيوني له.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: ملح زايس

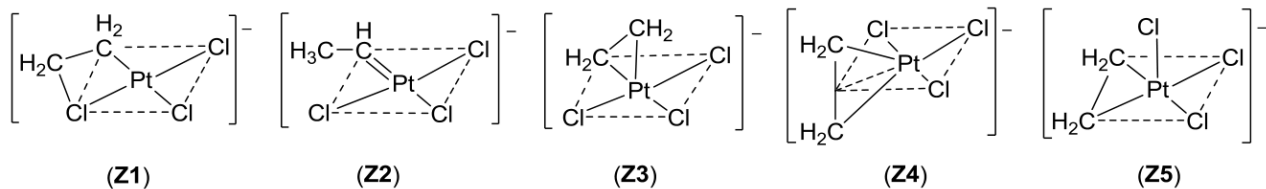
كان ملح زايس، $K[PtCl_3C_2H_4]$ ، أحد أوائل المركبات العضوية الفلزية التي أُبلغ عنها. حضّر W. C. Zeise، الأستاذ في جامعة كوبنهاغن، هذا المركب عام 1827 بتفاعل $PtCl_4$ مع الإيثانول المغلي، ثم إضافة كلوريد البوتاسيوم (الطريقة 1). ويمكن أيضاً تحضير هذا المركب بتسخين مزيج من $K_2[PtCl_6]$ والإيثانول تحت الارتجاع (الطريقة 2). ويُحضّر ملح زايس المتاح تجارياً عادةً من $K_2[PtCl_4]$ والإيثيلين (الطريقة 3).

4.1 اكتب معادلات موزونة لكل طريقة من طرق تحضير ملح زايس المذكورة أعلاه، علماً بأن تكوين 1 مول من ملح زايس في الطريقتين 1 و2 يستهلك 2 مول من الإيثانول.

4.2 يُظهر مطياف الكتلة للأيون $[PtCl_3C_2H_4]^-$ مجموعة من القمم ذات أعداد كتلية 325-337 au وشدّات مختلفة. احسب العدد الكتلي للأيون المكوّن من النظائر الأعلى وفرةً في الطبيعة (باستخدام البيانات الواردة أدناه).

النظير	$^{192}Pt_{78}$	$^{194}Pt_{78}$	$^{195}Pt_{78}$	$^{196}Pt_{78}$	$^{198}Pt_{78}$	$^{35}Cl_{17}$	$^{37}Cl_{17}$	$^{12}C_6$	$^{13}C_6$	$^1H_1$
الوفرة الطبيعية، %	0.8	32.9	33.8	25.3	7.2	75.8	24.2	98.9	1.1	99.99

فيما يلي بعض البنى التي اقترحت مبكراً لأيون ملح زايس:



في البنى **Z1** و **Z2** و **Z5**، تقع ذرتا الكربون كلتاهما في مستوى المربع المرسوم بخطوط متقطعة.

[عليك افتراض أن هذه البنى لا تخضع لأي عملية تبدل ديناميكي تتبادل فيها موقعين أو أكثر.]

أتاح التحليل الطيفي بالرنين المغناطيسي النووي تحديد بنية ملح زايس على أنها البنية **Z4**.

4.3 لكل بنية من البنى **Z1 – Z5**، بيّن في الجدول أدناه عدد ذرات الهيدروجين في البيئات المختلفة، وعدد البيئات المختلفة لذرات الهيدروجين، وعدد البيئات المختلفة لذرات الكربون.

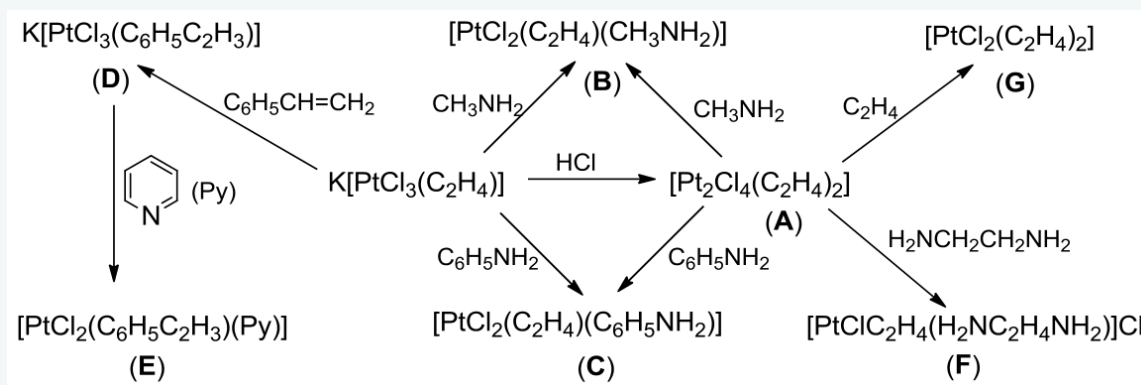
البنية	عدد البيئات المختلفة للهيدروجين	عدد البيئات المختلفة للكربون
Z1		
Z2		
Z3		
Z4		
Z5		

في تفاعلات الاستبدال لمعقدات البلاتين (II) المربعة، يمكن ترتيب الربيطات بحسب ميلها إلى تسهيل الاستبدال في الموضع المقابل لها (تأثير ترانس). وترتيب الربيطات هو:

$\text{CO}, \text{CN}^-, \text{C}_2\text{H}_4 > \text{PR}_3, \text{H}^- > \text{CH}_3^-, \text{C}_6\text{H}_5^-, \text{I}^-, \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{Py} > \text{NH}_3 > \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$

في السلسلة أعلاه، يكون تأثير ترانس للربيطة الواقعة إلى اليسار أقوى منه للربيطة الواقعة إلى اليمين.

ترد أدناه بعض تفاعلات ملح زايس والمعقد $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$.



4.4 ارسم بنية **A**، علماً بأن جزيء هذا المعقد له مركز تناظر، ولا يحتوي على رابطة Pt-Pt، ولا على ألكين جسري.

4.5 ارسم بنى **B** و **C** و **D** و **E** و **F** و **G**.

4.6 اقترح القوة أو القوى الدافعة لتكوين **D** و **F** باختيار عبارة أو أكثر من العبارات التالية (مثلاً، i و ii):

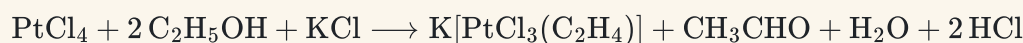
- (i) تكوّن غاز،
- (ii) تكوّن سائل،
- (iii) تأثير ترانس،
- (iv) تأثير التخلّب.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

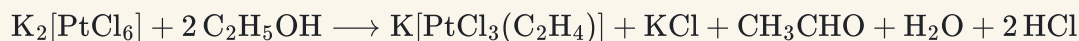
الإجابات

4.1 •

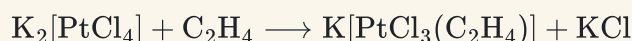
الطريقة 1:



الطريقة 2:



الطريقة 3:



• **4.2** النظائر هي ^{195}Pt و ^{35}Cl و ^{12}C و ^1H . **العدد الكتلي هو 328**، وهو يقابل كتلة اسمية مقدارها 328 u.

4.3 •

البنية	عدد بيئات H	ذرات H في كل بيئة	عدد بيئات C
Z1	2	2 + 2	2
Z2	2	3 + 1	2
Z3	2	2 + 2	2
Z4	1	4	1
Z5	2	2 + 2	1

• **4.4 A** هو ثنائي زائيس، $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$: يصل جسران من الكلوريد بين ذرتي Pt. وتحمل كل ذرة Pt أيضاً كلوريداً طرفياً واحداً وإيثيناً طرفياً واحداً مرتبطاً بالنمط η^2 . ويرتبط النصفان بعملية انقلاب؛ ولا توجد رابطة Pt–Pt.

• **4.5** تتمتع جميع مراكز Pt بترتيب مربع مستوي لأربعة مواقع ربيطية. ويتناسق كل الكين عبر رابطته المزدوجة، بالنمط η^2 .

الناتج	الصيغة	الترتيب المطلوب
B	$[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_3\text{NH}_2)]$	ميثيل أمين في وضع ترانس بالنسبة إلى الإيثين؛ والكلوريدان في وضع ترانس أحدهما بالنسبة إلى الآخر
C	$[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)]$	أنيلين في وضع ترانس بالنسبة إلى الإيثين؛ والكلوريدان في وضع ترانس أحدهما بالنسبة إلى الآخر
D	$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)]$	يشغل الستايرين موقع الألكين في ملح زائيس
E	$[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{Py})]$	بيريدين في وضع ترانس بالنسبة إلى الستايرين؛ والكلوريدان في وضع ترانس أحدهما بالنسبة إلى الآخر
F	$[\text{PtCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]\text{Cl}$	نرتنا N المانحان في وضع سيس؛ والإيثين والكلوريد المتناسق في وضع سيس
G	$[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$	جزيئاً الإيثين في وضع ترانس أحدهما بالنسبة إلى الآخر؛ والكلوريدان في وضع ترانس أحدهما بالنسبة إلى الآخر

ترد الأسماء وتمثيلات SMILES مع الشروح البنيوية أدناه.

• **4.6 D**: i فقط. **F**: iii و iv.

الحل

تستخدم تمثيلات SMILES التناسقية أدناه امتداد الرابطة التناسقية <- أو >- وتمثل رابطتان تناسقيتان من الكربون إلى Pt أليكناً مرتبطاً بالنمط η^2 ، يشغل موقعاً ربيطياً واحداً. وتحدد الهندسة التناسقية المطلوبة بالكلمات لأن هذه السلاسل لا ترمزها. ولا تحدد تمثيلات SMILES للوحدات الصيغية للمركبات غير العضوية بنائها البلورية.

4.1 — تحضير ملح زايس

في الطريقتين 1 و2، يُختزل البلاتين من حالة الأكسدة +4 إلى +2. ومن جزيئي الإيثانول المستهلكين:

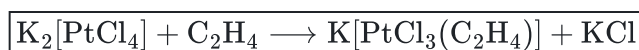
- يتأكسد أحدهما إلى إيثانال، موفرًا الإلكترونين اللازمين لهذا الاختزال.
- يوفر الآخر الإيثين بفقد الماء.

وعليه، تكون المعادلتان الإجماليتان الموزونتان:



تستهلك كل معادلة جزيئين من الإيثانول بالضبط لكل وحدة صيغية من ملح زايس. فعلى سبيل المثال، تتوزع ذرات الهيدروجين الاثنتا عشرة في الإيثانول إلى أربع في الإيثين المتناسق، وأربع في الإيثانال، واثنيتين في الماء، واثنيتين في كلوريد الهيدروجين.

الطريقة 3 هي استبدال ربيطي لا يصاحبه تغير في حالة أكسدة البلاتين: إذ يحل الإيثين محل كلوريد متناسق واحد.



الأنواع الكيميائية المستخدمة في هذه المعادلات هي:

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	إيثانول	CCO
C_2H_4	إيثين، أو إيثيلين	C=C
CH_3CHO	إيثانال، أو أسيتالدهيد	CC=O
H_2O	ماء	O
HCl	كلوريد الهيدروجين	Cl
KCl	كلوريد البوتاسيوم	[-Cl] . [+K]
PtCl_4	كلوريد البلاتين(IV)	[-Cl] -> ([-Cl] ->) ([-Cl] ->) [Pt+4] <- [-Cl]
$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	سداسي كلوريدوبلاتينات(IV) البوتاسيوم	-> ([-Cl] ->) ([-Cl] ->) [Pt+4] <- [-Cl] . [+K] . [+K] [-Cl] -> ([-Cl] ->) ([-Cl] ->)
$\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$	رباعي كلوريدوبلاتينات(II) البوتاسيوم	-> ([-Cl] ->) ([-Cl] ->) [Pt+2] <- [-Cl] . [+K] . [+K] [-Cl]
$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$	ثلاثي كلوريدو(η^2 -إيثين)بلاتينات(II) البوتاسيوم، ملح زايس	C1=C-> [Pt+2] (<- [Cl-]) (<- [Cl-]) (<- [Cl-]) . [+K] <-1

4.2 — العدد الكتلي للنظائر

اختر النظير الأكثر وفرة لكل عنصر، بدلاً من استخدام الكتل الذرية المرجحة بالوفرة:

العنصر	النظير المختار	الوفرة المعطاة
Pt	^{195}Pt	33.8%
Cl	^{35}Cl	75.8%
C	^{12}C	98.9%

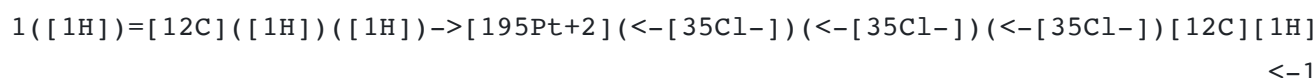
العنصر	النظير المختار	الوفرة المعطاة
H	¹ H	99.99%

مجموع الأعداد الكتلية هو

$$A = 195 + 3(35) + 2(12) + 4(1) = \boxed{328}.$$

العدد الكتلي كمية بلا أبعاد؛ والكتلة الأيونية الاسمية المقابلة هي 328 u. ولا يمكن حساب كتلة نظيرية دقيقة من الأعداد الكتلية وحدها.

تمثيل SMILES للأنيون النظيري المختار من ثلاثي كلوريدو (η^2 -إيثين) بلاتينات(II)، مع تعيين النظائر صراحةً، هو:



4.3 — بيئات الرنين المغناطيسي النووي

احسب البيئات المتميزة كيميائياً، لا الخطوط المنفردة الناشئة عن اقتران اللف المغزلي-اللف المغزلي. فللنوى المرتبطة بعمليات التناظر الإزاحة الكيميائية نفسها في الوسط المعتاد غير الكيرالي لقياس الرنين المغناطيسي النووي.

للاسترشاد، توصف كيفية اتصال الذرات في البنى المقترحة على النحو الآتي. وفي تمثيلات SMILES التساهمية للبنى Z1–Z3 و Z5، فإن الشحنة الشكلية على Pt هي وسيلة محاسبة في SMILES، وليست تعبيراً عن حالة أكسدته.

البنية	الاسم أو الوصف البنوي	SMILES
Z1	أنيون ثنائي كلوريدو(2-كلوروإيثيل)بلاتينات المقترح، المتمخلب عبر الكربون والكلور	<chem>C1CC1->[Pt-]1(C1)C1</chem>
Z2	أنيون ثلاثي كلوريدو(إيثيلدين)بلاتين المقترح، وفيه مجموعة $Pt=CHCH_3$	<chem>CC=[Pt-](C1)(C1)C1</chem>
Z3	أنيون ثلاثي كلوريدو(إيثان-1,2-دييل)بلاتينات المقترح؛ وهو بلاتيناسيكليوبروبان، تقع فيه ذرة كربون في موضع قاعدي والأخرى في موضع قمّي	<chem>C1C[Pt-]1(C1)(C1)C1</chem>
Z4	ثلاثي كلوريدو(η^2 -إيثين)بلاتينات(II)، أنيون زايس	<chem>C1=C->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-1</chem>
Z5	أنيون ثلاثي كلوريدو(إيثان-1,2-دييل)بلاتينات المقترح؛ تقع فيه ذرتا الكربون في موضعين قاعديين وكلوريد واحد في موضع قمّي	<chem>C1C[Pt-]1(C1)(C1)C1</chem>

الاختلاف بين Z3 و Z5 هندسي، ولذلك لا يظهر في تمثيلي SMILES المتطابقين لاتصال الذرات فيهما.

- Z1:** تختلف كيفية اتصال ذرتي الكربون: فإحدهما مرتبطة مباشرةً بـ Pt، في حين ترتبط الأخرى بذرة الكلور المتناسقة. ولذلك تعطيان **بيئتين للكربون**. ويؤدي الانعكاس في مستوى هيكل الذرات الثقيلة إلى تبادل ذرتي الهيدروجين على كل مجموعة ميثيلين، مما يعطي **بيئتين للهيدروجين**، 2 + 2.
- Z2:** تختلف ذرة كربون الميثيل عن ذرة كربون الميثين المرتبطة بـ Pt. وتشكّل ذرات هيدروجين الميثيل المجموعة المعتادة المؤلفة من ثلاثة بروتونات متكافئة، في حين يكون هيدروجين الميثين متميزاً. ومن ثم توجد **بيئتان للهيدروجين**، 1 + 3، و**بيئتان للكربون**. ويُعتمد هنا التوسيط المعتاد لمجموعة الميثيل؛ ولا يحدث تبادل بين المواقع التناسقية المتميزة.
- Z3:** تشغل إحدى ذرتي الكربون موضعاً قاعدياً والأخرى موضعاً قمّيّاً، ولذلك فإن ذرتي الكربون غير متكافئتين. ويؤدي مستوى مرآتي يمر عبر Pt وذرتي الكربون إلى تبادل ذرتي الهيدروجين على كل ذرة كربون. ومن ثم توجد **بيئتان للهيدروجين**، 2 + 2، و**بيئتان للكربون**.
- Z4:** يكون محور C–C في الإيثين عمودياً على مستوى التناسق المربع. وتؤدي عمليات التناظر إلى تبادل ذرتي الكربون وكذلك ذرتي الهيدروجين على كل ذرة كربون. ونتيجةً لذلك، **تتكافأ ذرات الهيدروجين الأربع جميعها، وتتكافأ ذرتا الكربون كلتاهما**.
- Z5:** يؤدي مستوى تناظر إلى تبادل موضعي ذرتي الكربون، ولذلك توجد **بيئة واحدة للكربون**. غير أن الكلوريد القمي يميز جانبي المستوى القاعدي. وتكون ذرات الهيدروجين الواقعة على الجانبين المتقابلين غير متكافئة، مما يعطي **بيئتين للهيدروجين**، 2 + 2.

إن:

البنية	بيئات H	ذرات H في كل بيئة	بيئات C
Z1	2	2 + 2	2
Z2	2	3 + 1	2
Z3	2	2 + 2	2
Z4	1	4	1
Z5	2	2 + 2	1

4.4 — بنية A

يحمل كل مركز Pt ذي هندسة مربعة مستوية ربيطة إيثين واحدة، ولذلك يحتاج إلى ثلاثة اتصالات مع الكلوريد. ويحتاج مركزا Pt إلى ستة اتصالات Pt-Cl إجمالاً، لكن A لا يحتوي إلا على أربع ذرات كلوريد.

لتكن b عدد الكلوريدات الجسرية و t عدد الكلوريدات الطرفية. عندئذٍ

$$b + t = 4, \quad 2b + t = 6,$$

ومن ثم

$$b = 2, \quad t = 2.$$

وعليه، فإن **A** هو ثنائي- μ -كلوريدو-بيس[كلوريدو(η^2 -إيثين)بلاتين(II)]، المعروف عادةً باسم ثنائي زايس.

:SMILES



لرسمه بدقة:

1. ارسم حلقة رباعية الأعضاء تكون رؤوسها المتتالية Pt_1 ، Cl_a الجسري، و Pt_2 ، و Cl_b الجسري.

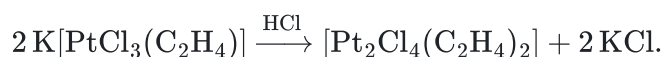
2. اربط بكل ذرة Pt كلوريداً طرفياً واحداً وإيثيناً طرفياً واحداً بالنمط η^2 .

3. عند Pt_1 ، ضع الإيثين في وضع ترانس بالنسبة إلى Cl_a ، والكلوريد الطرفي في وضع ترانس بالنسبة إلى Cl_b .

4. عند Pt_2 ، ضع الإيثين في وضع ترانس بالنسبة إلى Cl_b ، والكلوريد الطرفي في وضع ترانس بالنسبة إلى Cl_a .

يكون مركز الحلقة عندئذٍ مركز انقلاب. ويكون جزيئاً الإيثين طرفيين ويرتبطان بعملية انقلاب، وكذلك الكلوريدان الطرفيان. لا ترسم رابطة **Pt-Pt**.

تفاعل التكوين الصافي الموزون هو



يمثل HCl هنا شرط التفاعل المذكور، ولا يُستهلك في المعادلة الصافية.

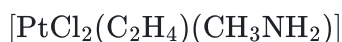
4.5 — بنى B-G

للإيثين تأثير ترانس أقوى من الكلوريد. ونتيجةً لذلك، يحدث الاستبدال تفضيلاً عند موقع الكلوريد الموجود في وضع ترانس بالنسبة إلى الإيثين. وفي A، يكون هذا الموقع رابطة Pt-Cl جسرية؛ ويسمح انشطارها للربطة الداخلة بشغل ذلك الموقع.

الربيطات الجزيئية الداخلة هي:

الربطة	الاسم	SMILES
CH_3NH_2	ميثيل أمين	CN
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	أنيلين	Nc1ccccc1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	ستارين، أو إيثينيل بنزين	C=Cc1ccccc1
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, Py	بيريدين	n1ccccc1
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	إيثان-1,2-ثنائي أمين، أو إيثيلين ثنائي أمين	NCCN

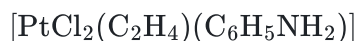
B — ترانس-ثنائي كلوريدو(η^2 -إيثين)(ميثيل أمين)بلاتين(II)



SMILES: CN->[Pt+2]1(-[Cl-])(-[Cl-])<-C=C->1

ارسم ميثيل أمين متناسقاً عبر N في وضع ترانس بالنسبة إلى الإيثين. ويشغل الكلوريدان الموقعين المتبقين، اللذين يكونان في وضع ترانس أحدهما بالنسبة إلى الآخر.

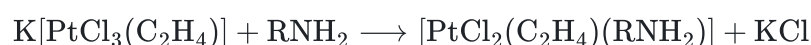
C — ترانس-ثنائي كلوريدو(η^2 -إيثين)(أنيلين)بلاتين(II)



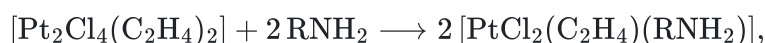
SMILES: c1ccccc1N->[Pt+2]2(-[Cl-])(-[Cl-])<-C=C->2

ارسم الأنيلين متناسقاً عبر ذرة N في مجموعة الأمينو في وضع ترانس بالنسبة إلى الإيثين، مع وجود الكلوردين في وضع ترانس أحدهما بالنسبة إلى الآخر.

تُمثَّل طريقتا تحضير كل من B و C بالمعادلتين الموزونتين

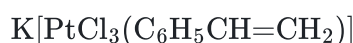


و



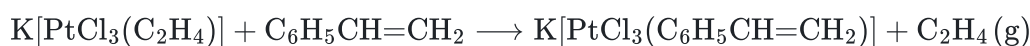
حيث يعطي $R = \text{CH}_3$ المركب B، ويعطي $R = \text{C}_6\text{H}_5$ المركب C.

D — ثلاثي كلوريدو(η^2 -ستايرين)بلاتينات(II) البوتاسيوم

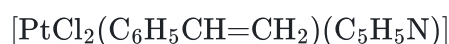


SMILES: [K+] . c1ccccc1C2=C->[Pt+2](-[Cl-])(-[Cl-])(-[Cl-])<-2

استبدل الإيثين في ملح زايس بالستايرين، على أن يتناسق عبر ذرتي الكربون في الرابطة المزدوجة لمجموعة الإيثينيل. وليست حلقة الفينيل هي المجموعة المتناسقة. وتظل المواقع الربيطية الثلاثة الأخرى مشغولة بالكلوريدات.

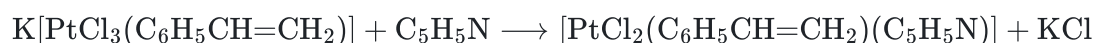


E — ترانس-ثنائي كلوريدو(بيريدين)(η^2 -ستايرين)بلاتين(II)



SMILES: c1ccccc1C2=C->[Pt+2]<-2(-[Cl-])(-[Cl-])<-n3ccccc3

يتناسق البيريدين عبر N عند موضع الكلوريد الموجود في وضع ترانس بالنسبة إلى الستايرين. ويكون الكلوريدان المتبقيان في وضع ترانس أحدهما بالنسبة إلى الآخر.



F — كلوريد كلوريدو(η^2 -إيثان-1,2-ثنائي أمين- κ^2N, N')بلاتين(II)

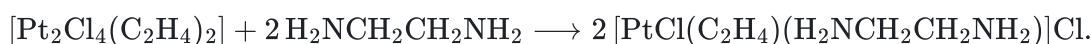


SMILES: [Cl-] . C1=C->[Pt+2]2<-1(-[Cl-])<-NCCN->2

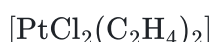
ارسم ذرتي النيتروجين في جزيء واحد من إيثيلين ثنائي أمين متناسقتين مع موقعين متجاورين على Pt، مما ينتج حلقة مخرية خماسية الأعضاء Pt-N-C-C-N. ويشغل الإيثين والكلوريد المتناسق الموقعين المتجاورين الآخرين.

وعليه:

- تقع إحدى ذرتي N المانحتين في وضع ترانس بالنسبة إلى الإيثين.
- تقع ذرة N المانحة الأخرى في وضع ترانس بالنسبة إلى الكلوريد المتناسق.
- يحمل الأيون المعقّد الشحنة +1، مع أيون كلوريد مقابل واحد خارج المعقّد.

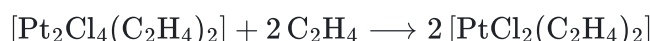


G — ترانس-ثنائي كلوريدوبيس(η^2 -إيثين)بلاتين(II)



SMILES: C1=C->[Pt+2]2<-1(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-C=C->2

يحل الإيثين الداخل محل اتصال الكلوريد الجسري الواقع في وضع ترانس بالنسبة إلى الإيثين الأصلي. ولذلك تكون ربيطتنا الإيثين في وضع ترانس إحداهما بالنسبة إلى الأخرى، ويكون الكلوريدان في وضع ترانس أحدهما بالنسبة إلى الآخر.



4.6 — القوى الدافعة

تكوين D: i فقط — تكوين غاز.

يحل الستايرين محل الإيثين المتناسق، مطلقاً $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$. ويرجع خروج الإيثين من مزيج التفاعل تكوين D. ومن ثم تنطبق i وحدها على تفاعل تبادل الألكينات هذا.

تكوين F: iii و iv — تأثير ترانس وتأثير التخلب.

يسهل تأثير ترانس القوي للإيثين المتناسق انشطار جسر Pt-Cl الواقع في وضع ترانس بالنسبة إليه. وترتبط إحدى ذرتي النيتروجين في إيثيلين ثنائي أمين عند ذلك الموضع. ثم ترتبط ذرة النيتروجين الثانية عند موقع مجاور، فتحل محل اتصال آخر مع الكلوريد وتغلق الحلقة المخيلية الخماسية الأعضاء.

وعليه، فإن تأثير ترانس يوجه الاستبدال، وتأثير التخلب يرجع ارتباط ذرتي N المانحتين في الربيطة نفسها. وبالمعنى المقصود في السؤال، تنطبق iii و iv كليهما.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 5: اتزانات الأحماض والقواعد في الماء

يحتوي محلول (X) على حمضين ضعيفين أحاديي البروتون (أي إن لكل منهما بروتوناً حمضياً واحداً)؛ هما HA الذي ثابت تفككه الحمضي $K_{\text{HA}} = 1.74 \times 10^{-7}$ ، وHB الذي ثابت تفككه الحمضي $K_{\text{HB}} = 1.34 \times 10^{-7}$. تبلغ قيمة pH للمحلول X مقدار 3.75.

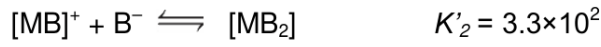
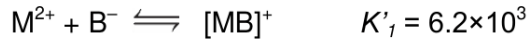
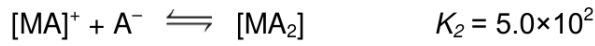
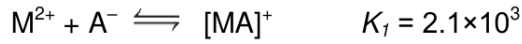
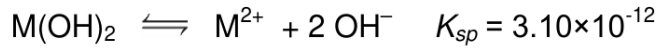
5.1 تتطلب معايرة 100 cm^3 من المحلول X مقدار 100 cm^3 من محلول NaOH ($c = 0.220 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) لإتمامها. احسب التركيز الابتدائي (الكلي) ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) لكل حمض في المحلول X.

استخدم تقريبات معقولة حيثما كان ذلك مناسباً. $[K_{\text{w}} = 1.00 \times 10^{-14}]$ عند 298 K

5.2 احسب قيمة pH للمحلول Y الذي كان التركيز الابتدائي لـ NaA فيه $6.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ، ولـ NaB فيه $4.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

5.3 تؤدي إضافة كميات كبيرة من الماء المقطر إلى المحلول X إلى الحصول على محلول مخفف جداً (تخفيفاً لا نهائياً)، تقترب فيه التراكيز الكلية للأحماض من الصفر. احسب النسبة المئوية لتفكك كل حمض في هذا المحلول المخفف.

5.4 يُضاف محلول منظم إلى المحلول Y للحفاظ على قيمة pH عند 10.0. افترض عدم تغير حجم المحلول الناتج Z. احسب ذوبانية المادة $\text{M}(\text{OH})_2$ في Z (بوحدة $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)، مع الأخذ في الحسبان أن الأنيونين A^- و B^- يمكنهما تكوين معقدات مع M^{2+} :



نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 5.1: باستخدام معادلات الموازنة الكاملة عند الاتزان،

$$C_{HA} \approx 5.42 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}, \quad C_{HB} \approx 1.66 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}.$$

يعطي تقريب التفكك الضعيف المسموح به 5.36×10^{-2} و $1.66 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ ، على الترتيب.

$$\boxed{\text{pH} = 9.90} \quad \bullet 5.2$$

$$\boxed{HA : 63.5\%, \quad HB : 57.3\%} \quad \bullet 5.3$$

$$\boxed{s(M(OH)_2) \approx 5.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}} \quad \bullet 5.4$$

الحل

لم تُحدّد الأحماض والقواعد المرافقة والأملاح والمعقدات الفلزية إلا برموز عامة. ولا يمكن استنتاج هوياتها الكيميائية أو تمثيلات SMILES الفريدة لها أو أشكالها الهندسية التناسقية. أما الأنواع الكيميائية المحددة صراحةً والمستخدم أدناه فهي الماء O، وأيون الهيدرونيوم $[OH_3]^+$ ، وأيون الهيدروكسيد $[OH]^-$ ، وأيون الصوديوم $[Na]^+$ ، وهيدروكسيد الصوديوم $[Na]^+ \cdot [OH]^-$.

لنكتب $h = [H_3O^+]$ ، $K_B = K_{HB}$ ، و $K_A = K_{HA}$.

5.1 — التراكيز الكلية الابتدائية

كلا الحمضين أحادي البروتون، لذا فإن تفاعلي تعادلها هما



وعليه، فإن كمية مادة الهيدروكسيد المطلوبة تساوي مجموع كميتي مادة الحمضين:

$$n_{\text{الأحماض}} = (0.100 \text{ dm}^3)(0.220 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.0220 \text{ mol}.$$

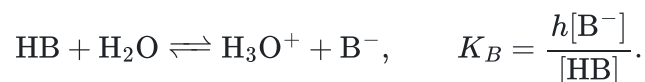
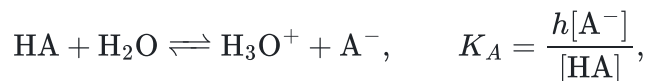
نعرف التراكيز التحليلية كما يلي

$$C_A = [HA] + [A^-], \quad C_B = [HB] + [B^-].$$

بما أن حجم العينة الأصلية يساوي 0.100 dm^3 ، فإن

$$C_A + C_B = 0.220 \text{ mol dm}^{-3}. \quad (1)$$

اتزان الحمضين هما



تعطي قيمة pH المحددة

$$h = 10^{-3.75} = 1.77828 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

بدمج كل ائزان تفكك مع موازنة المادة الخاصة به نحصل على

$$[A^-] = \frac{K_A C_A}{h + K_A}, \quad [B^-] = \frac{K_B C_B}{h + K_B}.$$

يقتضي التعادل الكهربائي أن يكون

$$h = [A^-] + [B^-] + [OH^-],$$

ومن ثم

$$h - \frac{K_w}{h} = \frac{K_A C_A}{h + K_A} + \frac{K_B C_B}{h + K_B}. \quad (2)$$

بحل المعادلتين (1) و(2) نحصل على

$$C_A = 0.0542179 \text{ mol dm}^{-3}, \quad C_B = 0.1657821 \text{ mol dm}^{-3}.$$

إذن،

$$C_{HA} \approx 5.42 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$C_{HB} \approx 1.66 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}.$$

في التقريب المسموح به، $h \gg K_A, K_B$ ، لذا لا يتفكك أي من الحمضين إلا بدرجة ضئيلة، ويمكن إهمال الهيدروكسيد. وتصبح المعادلة (2) عندئذٍ

$$h^2 \approx K_A C_A + K_B C_B.$$

باستخدام $C_B = 0.220 - C_A$

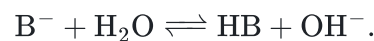
$$C_A \approx \frac{10^{-7.50} - (1.34 \times 10^{-7})(0.220)}{1.74 \times 10^{-7} - 1.34 \times 10^{-7}} = 0.0535694 \text{ mol dm}^{-3},$$

$$C_B \approx 0.166431 \text{ mol dm}^{-3}.$$

يتضخم الفرق الصغير عن الحساب الكامل بسبب تقارب ثابتي التفكك الحمضي.

5.2 — قيمة pH للمحلول Y

يخضع الأنيونان للتحلل المائي القاعدي:



ثابتا تفككهما القاعدي هما

$$K_{b,A} = \frac{K_w}{K_A} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.74 \times 10^{-7}} = 5.7471 \times 10^{-8},$$

$$K_{b,B} = \frac{K_w}{K_B} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.34 \times 10^{-7}} = 7.4627 \times 10^{-8}.$$

ليكن $x = [OH^-]$. بما أن التحلل المائي ضئيل، فإن

$$[A^-] \approx 0.0600 \text{ mol dm}^{-3}, \quad [B^-] \approx 0.0400 \text{ mol dm}^{-3}.$$

يشارك تفاعلا التحلل المائي في تركيز الهيدروكسيد نفسه:

$$[HA] \approx \frac{K_{b,A}(0.0600)}{x}, \quad [HB] \approx \frac{K_{b,B}(0.0400)}{x}.$$

تعطي موازننا المادة والشحنة

$$x = [\text{HA}] + [\text{HB}] + h \approx [\text{HA}] + [\text{HB}],$$

ومن ثم

$$x^2 \approx K_{b,A}(0.0600) + K_{b,B}(0.0400).$$

وبناءً على ذلك،

$$x = \sqrt{(5.7471 \times 10^{-8})(0.0600) + (7.4627 \times 10^{-8})(0.0400)} = 8.0208 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

إذن،

$$\text{pOH} = 4.0958, \quad \text{pH} = 14.0000 - 4.0958 = 9.9042,$$

$$\boxed{\text{pH} = 9.90}.$$

تُبرتن نسبة تقل عن 0.1% من كل أنيون، مما يؤكد صحة التقريب.

5.3 — التفكك عند التخفيف اللانهائي

يخضع الماء للتأين الذاتي:



عندما يقترب تركيزا الحمضين من الصفر، تتلاشى مساهمتهما في موازنة الشحنة. لذلك،

$$h \longrightarrow \sqrt{K_w} = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

لكل من الحمضين، يُعطى الكسر المتفكك بالعلاقة

$$\alpha = \frac{[\text{القاعدة المرافقة}]}{[\text{الحمض}] + [\text{القاعدة المرافقة}]} = \frac{K_a}{K_a + h}.$$

ومن ثم،

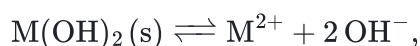
$$100\alpha_A = 100 \frac{1.74 \times 10^{-7}}{1.74 \times 10^{-7} + 1.00 \times 10^{-7}} = \boxed{63.5\%},$$

$$100\alpha_B = 100 \frac{1.34 \times 10^{-7}}{1.34 \times 10^{-7} + 1.00 \times 10^{-7}} = \boxed{57.3\%}.$$

لا تساوي أي من النسبتين المئويتين الحديتين 100%، لأن الماء يحافظ على تركيز غير صفري للهيدرونيوم مقارب لثابتي التفكك الحمضي المعطيين.

5.4 — الذوبانية في المحلول المنظم Z

اتزان الذوبان هو



$$K_{\text{sp}} = [\text{M}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 3.10 \times 10^{-12}.$$

عند تثبيت قيمة pH عند 10.0،

$$h = 1.00 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}, \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h} = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

لذلك يكون تركيز أيون الفلز الحر ثابتاً:

$$m = [\text{M}^{2+}] = \frac{3.10 \times 10^{-12}}{(1.00 \times 10^{-4})^2} = 3.10 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}. \quad (3)$$

اتزانات تكوين المعقدات هي

التفاعل	ثابت التكوين المرحلي
$\text{M}^{2+} + \text{A}^- \rightleftharpoons [\text{MA}]^+$	$K_1 = 2.1 \times 10^3$

التفاعل	ثابت التكوين المرحلي
$[\text{MA}]^+ + \text{A}^- \rightleftharpoons [\text{MA}_2]$	$K_2 = 5.0 \times 10^2$
$\text{M}^{2+} + \text{B}^- \rightleftharpoons [\text{MB}]^+$	$K'_1 = 6.2 \times 10^3$
$[\text{MB}]^+ + \text{B}^- \rightleftharpoons [\text{MB}_2]$	$K'_2 = 3.3 \times 10^2$

ليكن $a = [\text{A}^-]$ و $b = [\text{B}^-]$ عندئذٍ

$$\begin{aligned} [[\text{MA}]^+] &= K_1 m a, & [[\text{MA}_2]] &= K_1 K_2 m a^2, \\ [[\text{MB}]^+] &= K'_1 m b, & [[\text{MB}_2]] &= K'_1 K'_2 m b^2. \end{aligned}$$

يستهلك تكوين المعقدات كميات كبيرة من كلتا الربيطتين، لذا يجب إيجاد تركيزيهما الحرين من موازنتي المادة الخاصتين بهما. في غياب تغير الحجم،

$$\begin{aligned} 0.0600 &= a + [\text{HA}] + [[\text{MA}]^+] + 2[[\text{MA}_2]], \\ 0.0400 &= b + [\text{HB}] + [[\text{MB}]^+] + 2[[\text{MB}_2]]. \end{aligned}$$

يعبر معاملا الضرب 2 عن وجود ربيطتين في كل معقد متعادل. وبما أن

$$[\text{HA}] = \frac{h}{K_A} a, \quad [\text{HB}] = \frac{h}{K_B} b,$$

فإن معادلتني الموازنة تصبحان

$$\begin{aligned} 2K_1 K_2 m a^2 + \left(1 + \frac{h}{K_A} + K_1 m\right) a &= 0.0600, \\ 2K'_1 K'_2 m b^2 + \left(1 + \frac{h}{K_B} + K'_1 m\right) b &= 0.0400. \end{aligned}$$

عددياً، عند إدخال التراكيز بوحدة mol dm^{-3} ،

$$\begin{aligned} 651.0a^2 + 1.651575a - 0.0600 &= 0, \\ 1268.52b^2 + 2.922746b - 0.0400 &= 0. \end{aligned}$$

الجذران الموجبان هما

$$a = 8.41526 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, \quad b = 4.58033 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

يعطي التعويض في عبارات التكوين تراكيز الفلز الذائب المبينة أدناه؛ وقد احتفظ بأرقام إضافية لأغراض الجمع.

النوع الكيميائي المحتوي على الفلز	التركيز (mol dm^{-3})
M^{2+}	0.000310000
$[\text{MA}]^+$	0.00547833
$[\text{MA}_2]$	0.0230508
$[\text{MB}]^+$	0.00880340
$[\text{MB}_2]$	0.0133064

يحتوي كل نوع كيميائي على ذرة فلز واحدة. ولذلك تكون الذوبانية

$$\begin{aligned} s &= [\text{M}^{2+}] + [[\text{MA}]^+] + [[\text{MA}_2]] \\ &\quad + [[\text{MB}]^+] + [[\text{MB}_2]] \\ &= 0.0509489 \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

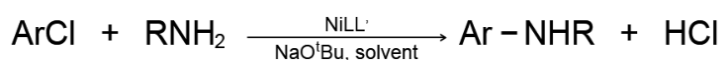
إن،

$$s(\text{M}(\text{OH})_2) \approx 5.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي. حيثما يختلف هذا الحل عن الحل الرسمي، يحتوي الحل الرسمي على خطأ أو خطأ مطبعي.

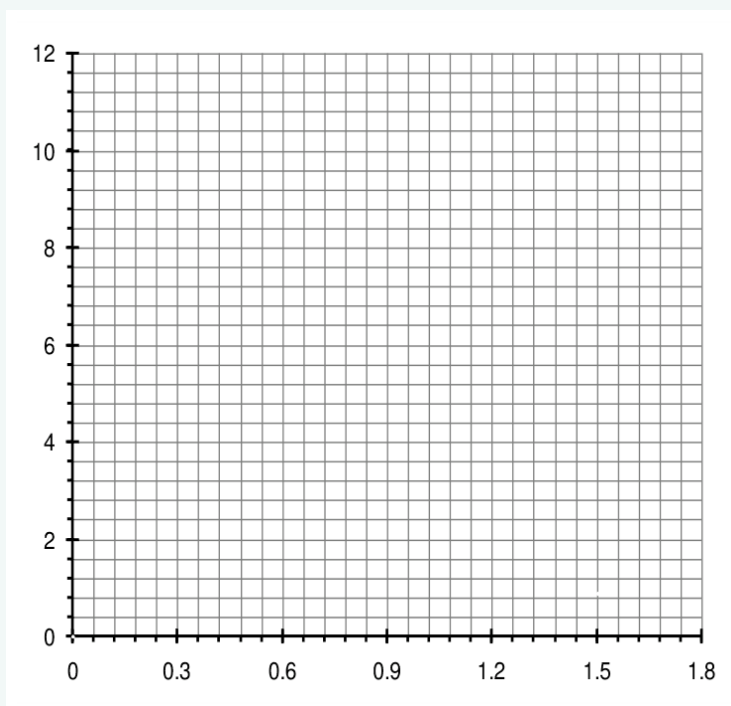
المسألة 6: الحركية الكيميائية

أصبحت أمينة هاليدات الأريل المحفزة بالفلزات الانتقالية واحدة من أقوى طرائق اصطناع أمينات الأريل. والتفاعل الكلي لأمينة كلوريد الأريل المحفزة بالنيكل في وسط قاعدي هو:



حيث يمثل NiLL'^+ حفّازاً من معقدات النيكل. يمر التفاعل بعدة خطوات قد يشارك فيها الحفّاز والمتفاعلات والمذيب في خطوات أولية. لتحديد رتبة التفاعل بالنسبة إلى كل متفاعل، دُرِس اعتماد السرعة الابتدائية للتفاعل على تركيز كل كاشف، مع وجود جميع الكواشف الأخرى بفائض كبير. ترد بعض البيانات الحركية عند K 298 في الجداول أدناه. (يمكنك استخدام الشبكات البيانية إن شئت).

0.6	0.4	0.2	0.1	(mol dm ⁻³) [ArCl]
1.50×10^{-4}	9.42×10^{-5}	4.13×10^{-5}	1.88×10^{-5}	السرعة الابتدائية (mol dm ⁻³ s ⁻¹)



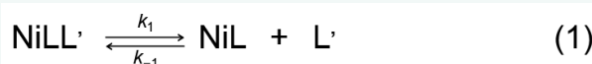
1.5×10^{-2}	1.2×10^{-2}	9×10^{-3}	6×10^{-3}	(mol dm ⁻³) [NiLL']
1.10×10^{-4}	7.80×10^{-5}	6.01×10^{-5}	4.12×10^{-5}	السرعة الابتدائية (mol dm ⁻³ s ⁻¹)

0.15	0.12	0.09	0.06	(mol dm ⁻³) [L']
2.8×10^{-5}	3.4×10^{-5}	4.3×10^{-5}	5.8×10^{-5}	السرعة الابتدائية (mol dm ⁻³ s ⁻¹)

6.1 حدّد الرتبة بالنسبة إلى كل كاشف، بافتراض أن الرتب أعداد صحيحة.

لدراسة آلية هذا التفاعل، استُخدم التحليل الطيفي بالرنين المغناطيسي النووي لكل من ^1H و ^{31}P و ^{19}F و ^{13}C لتحديد معقدات الفلزات الانتقالية الرئيسية في المحلول، وقيست السرعات الابتدائية باستخدام المسعرة التفاعلية. ويمكن عزل وسيط، هو $\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}$ ، عند درجة حرارة الغرفة. تتضمن الخطوتان الأوليان من التفاعل الكلي انفصال ربيطة عن NiLL'^+ (الخطوة 1) عند

50 °C، تليه الإضافة التأكسدية (الخطوة 2) لكلوريد الأريل إلى NiL عند درجة حرارة الغرفة (rt):



6.2 باستخدام تقريب الحالة المستقرة، اشتق تعبيراً لمعادلة سرعة تكون $[\text{NiL(Ar)Cl}]$.

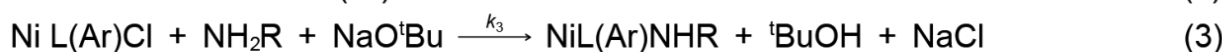
تتضمن الخطوات التالية في التفاعل الكلي الأمين (RNH_2) و $^t\text{BuONa}$. ولتحديد الرتبة بالنسبة إلى RNH_2 و $^t\text{BuONa}$ ، دُرس اعتماد السرعات الابتدائية للتفاعل على تركيزي هذين الكاشفين، مع وجود الكواشف الأخرى بفائض كبير. ترد بعض النتائج في الجداول أدناه.

0.12	0.9	0.6	0.2	$(\text{mol dm}^{-3}) [\text{NaO}^t\text{Bu}]$
4.20×10^{-5}	4.24×10^{-5}	4.12×10^{-5}	4.16×10^{-5}	السرعة الابتدائية $(\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1})$
1.2	0.9	0.6	0.3	$(\text{mol dm}^{-3}) [\text{RNH}_2]$
4.23×10^{-5}	4.21×10^{-5}	4.26×10^{-5}	4.12×10^{-5}	السرعة الابتدائية $(\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1})$

6.3 حدّد الرتبة بالنسبة إلى كل من هذين الكاشفين، بافتراض أن كل رتبة عدد صحيح.

(يمكنك استخدام الشبكات البيانية إن شئت)

خلال دورة حفزية، قد يشارك عدد من البنى المختلفة التي تتضمن الحفّاز. وتكون إحدى خطوات الدورة هي الخطوة المحددة للسرعة. وفيما يلي دورة مقترحة لاقتران هاليدات الأريل بالأأمينات بواسطة حفّاز النيكل:



6.4 استخدم تقريب الحالة المستقرة ومعادلة موازنة المادة لاشتقاق قانون السرعة لـ $d[\text{ArNHR}]/dt$ بدلالة التركيز الابتدائي للحفّاز $[\text{NiLL}']_0$ و $[\text{ArCl}]$ و $[\text{NH}_2\text{R}]$ و $[\text{NaO}^t\text{Bu}]$ و $[\text{L}']$.

6.5 أعط الصيغة المبسطة لمعادلة السرعة في 6.4 بافتراض أن k_1 صغير جداً.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **6.1:** الرتبة الأولى بالنسبة إلى ArCl ، والرتبة الأولى بالنسبة إلى NiLL' ، والرتبة 1 – بالنسبة إلى L' .

• **6.2:**

$$\frac{d[\text{NiL(Ar)Cl}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{NiLL}'] [\text{ArCl}]}{k_{-1} [\text{L}'] + k_2 [\text{ArCl}]}$$

• **6.3:** الرتبة صفر بالنسبة إلى كل من RNH_2 و NaO^tBu .

$$\frac{d[\text{ArNHR}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{NiLL}']_0 [\text{ArCl}]}{k_{-1} [\text{L}'] + k_1 \left(1 + \frac{k_2 [\text{ArCl}]}{k_3 [\text{NH}_2\text{R}] [\text{NaO}^t\text{Bu}]} + \frac{k_2 [\text{ArCl}]}{k_4} \right)}$$

• 6.5: عندما يكون k_1 صغيراً بما يكفي ليهيمن $k_{-1} [\text{L}']$ على المقام،

$$\frac{d[\text{ArNHR}]}{dt} \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[\text{NiLL}']_0 [\text{ArCl}]}{[\text{L}']}$$

الحل

المجموعات Ar و R و L و L' غير محدّدة، ولذلك لا يمكن تعيين بنى جزيئية وحيدة ولا تمثيلات SMILES جزيئية كاملة. تحدّد القوالب التالية، التي تستخدم رموزاً بديلة عامة، الأنواع الكيميائية المستخدمة أدناه. وتمثّل الرموز البديلة المرقّمة [1 : *] و [2 : *] و [3 : *] و [4 : *] الأجزاء غير المحدّدة: الأريل، والمجموعة العضوية، والربيطه L، والربيطه L'، على الترتيب.

النوع الكيميائي	الاسم أو الوصف	SMILES أو قالب SMILES تخطيطي
ArCl	كلوريد الأريل	Cl [1 : *]
RNH ₂ ، ويكتب أيضاً NH ₂ R	أمين أولي	N [2 : *]
ArNHR	أمين أريل مستبدل على N	N [* : 2] [1 : *]
L، L'	ربيطتان غير محدّتين	[4 : *]، [3 : *]
NiLL'	حفّاز نيكل يحمل الربيطتين كلتيهما	[4 : *]->[Ni]<-[3 : *]
NiL	معقّد النيكل بعد انفصال الربيطه	[Ni]<-[3 : *]
NiL(Ar)Cl	وسيط أريل-كلوريدو النيكل الحامل للربيطه L	Cl ([1 : *]) [Ni]<-[3 : *]
NiL(Ar)NHR	وسيط أريل-أميدو النيكل الحامل للربيطه L	N [* : 2] ([1 : *]) [Ni]<-[3 : *]
NaO ^t Bu	ثالثي-بوتوكسيد الصوديوم	C (C) (C) C [- O] . [+ Na]
^t BuOH	ثالثي-بوتانول، أو 2-ميثيل بروبان-2-ول	CC (C) (C) O
NaCl	كلوريد الصوديوم	[- Cl] . [+ Na]
HCl	كلوريد الهيدروجين	Cl [H]

لا تُظهر قوالب النيكل سوى ترابط تخطيطي. وهي لا تحدّد سِنِّيَة الربيطات، ولا حالات أكسدة الفلز، ولا التشكل الفراغي، ولا الهندسة التناسقية. كما أن تمثيلات SMILES الفردية لا تصف تدفّق الإلكترونات في الآلية.

6.1 — الرتب بالنسبة إلى كلوريد الأريل والحفّاز والربيطه الحرة

مع تثبيت جميع التراكيز الأخرى، نكتب السرعة الابتدائية على الصورة

$$r = Kc^n.$$

ولقياسين،

$$n = \frac{\ln(r_2/r_1)}{\ln(c_2/c_1)}.$$

باستخدام القياسين الأول والأخير في كل جدول نحصل على:

الكاشف الذي غيّر تركيزه	نسبة التركيزين c_2/c_1	نسبة سرعتين r_2/r_1	قيمة n المحسوبة	الرتبة الصحيحة المعيّنة
ArCl	6.00	7.98	1.16	+1
NiLL'	2.50	2.67	1.07	+1

الكاشف الذي غُيّر تركيزه	نسبة التركيزين c_2/c_1	نسبة السرعتين r_2/r_1	قيمة n المحسوبة	الرتبة الصحيحة المعيّنة
L'	2.50	0.483	-0.795	-1

على سبيل المثال،

$$n_{\text{ArCl}} = \frac{\ln[(1.50 \times 10^{-4})/(1.88 \times 10^{-5})]}{\ln(0.6/0.1)} = 1.16.$$

لا تتبع القياسات قوانين قوى ذات أسس صحيحة على نحو دقيق، لكنها تعطي، في ظل الافتراض المنصوص عليه بأن الرتب أعداد صحيحة،

$$n_{\text{ArCl}} = 1, \quad n_{\text{NiLL}'} = 1, \quad n_{\text{L}'} = -1.$$

إذن، في ظروف القياس،

$$r \propto \frac{[\text{NiLL}'][\text{ArCl}]}{[\text{L}']}.$$

وتعني الرتبة السالبة أن إضافة الربيطة الحرة تثبّط التفاعل.

6.2 — معالجة الخطوتين الأوليين بتقريب الحالة المستقرة

نعرّف

$$c = [\text{NiLL}'], \quad x = [\text{NiL}], \quad a = [\text{ArCl}], \quad \ell = [\text{L}'].$$

يتكوّن الوسيط NiL بانفصال الربيطة، ويُسْتَهْلَك بإعادة ارتباط الربيطة وبالإضافة التأكسدية. ولذلك،

$$\frac{dx}{dt} = k_1c - k_{-1}x\ell - k_2xa.$$

بتطبيق تقريب الحالة المستقرة على NiL،

$$0 \simeq k_1c - (k_{-1}\ell + k_2a)x,$$

ومن ثم

$$x \simeq \frac{k_1c}{k_{-1}\ell + k_2a}.$$

سرعة تكوّن وسيط أريل-كلوريدو النيكل هي سرعة الخطوة (2):

$$\frac{d[\text{NiL(Ar)Cl}]}{dt} = k_2xa.$$

وبناءً عليه،

$$\frac{d[\text{NiL(Ar)Cl}]}{dt} = \frac{k_1k_2[\text{NiLL}'][\text{ArCl}]}{k_{-1}[\text{L}'] + k_2[\text{ArCl}]}.$$

هنا يمثّل $[\text{NiLL}']$ تركيز ذلك النوع المحدّد من الحفّاز؛ ولم يُستَعَصَّ عنه بعد بالتركيز الكلي المحفوظ للنّيكِل.

6.3 — الرتب بالنسبة إلى الأمين والقاعدة

إن تغيير تركيز القاعدة بين القيم المدرجة لا يغيّر السرعة إلا من 4.12×10^{-5} إلى $4.24 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ، أي تغيّر يبلغ نحو 3%.

وبالمثل، فإن زيادة تركيز الأمين إلى أربعة أمثاله تُبقي السرعة دون تغيّر تقريباً عند

$$r \simeq 4.2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

إذن لا تعتمد السرعة اعتماداً ملحوظاً على أي من الكاشفين ضمن مجالات القياس. والرتبتان الصحيحتان هما

$$n_{\text{RNH}_2} = 0, \quad n_{\text{NaO}^t\text{Bu}} = 0.$$

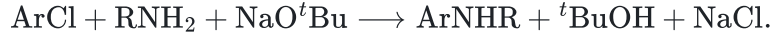
لا تعني الرتبة الصفرية أن هذين الكاشفين لا يشاركان في الآلية؛ بل إن تركيزيهما لا يتحكمان في السرعة في هذا النظام الحركي.

6.4 — قانون السرعة للدورة الحفزية الكاملة

بالإضافة إلى الرموز أعلاه، نعرّف

$$y = [\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}], \quad z = [\text{NiL}(\text{Ar})\text{NHR}], \\ n = [\text{NH}_2\text{R}], \quad b = [\text{NaO}^t\text{Bu}], \quad C_T = [\text{NiLL}']_0.$$

التفاعل الصافي الموزون الناتج عن جمع الخطوات (2)–(4) هو



بالنسبة إلى الدورة الكاملة، تكون معادلات الموازنة في الحالة المستقرة للوسائط الثلاثة كما يلي

$$0 \simeq \frac{dx}{dt} = k_1c - k_{-1}\ell x - k_2ax + k_4z, \\ 0 \simeq \frac{dy}{dt} = k_2ax - k_3nby, \\ 0 \simeq \frac{dz}{dt} = k_3nby - k_4z.$$

الحد $+k_4z$ في المعادلة الأولى أساسي: فالخطوة (4) تعيد توليد NiL .

تبيّن المعادلتان الأخيرتان أن التدفقات في الاتجاه الأمامي عبر الخطوات (2) و(3) و(4) متساوية:

$$r = \frac{d[\text{ArNHR}]}{dt} = k_4z = k_3nby = k_2ax.$$

ومن ثم،

$$y = \frac{k_2a}{k_3nb} x, \quad z = \frac{k_2a}{k_4} x.$$

بالتعويض بـ $k_4z = k_2ax$ في معادلة الحالة المستقرة الأولى نحصل على

$$k_1c = k_{-1}\ell x, \quad c = \frac{k_{-1}\ell}{k_1} x.$$

يحتوي كل نوع من أنواع الحفّاز على ذرة نيكل واحدة، ولذلك يعطي حفظ النيكل

$$C_T = c + x + y + z.$$

بالتعويض نحصل على

$$C_T = x \left(\frac{k_{-1}\ell}{k_1} + 1 + \frac{k_2a}{k_3nb} + \frac{k_2a}{k_4} \right).$$

بحل المعادلة لإيجاد x واستخدام $r = k_2ax$

$$r = \frac{k_1k_2aC_T}{k_{-1}\ell + k_1 \left(1 + \frac{k_2a}{k_3nb} + \frac{k_2a}{k_4} \right)}.$$

وعليه،

$$\boxed{\frac{d[\text{ArNHR}]}{dt} = \frac{k_1k_2[\text{NiLL}']_0[\text{ArCl}]}{k_{-1}[\text{L}'] + k_1 \left(1 + \frac{k_2[\text{ArCl}]}{k_3[\text{NH}_2\text{R}][\text{NaO}^t\text{Bu}]} + \frac{k_2[\text{ArCl}]}{k_4} \right)}}.$$

بالنسبة إلى الخطوات الأولية كما كُتبت، فإن وحدات ثوابت السرعة هي

$$[k_4] = \text{s}^{-1}, \\ [k_{-1}] = [k_2] = \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}, \\ [k_3] = \text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}.$$

لذلك تكون وحدة كل حد في المقام هي s^{-1} ، وتكون وحدة السرعة الناتجة هي $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$.

6.5 — الحالة الحديّة عندما يكون k_1 صغيراً

عند تركيز ثابت وغير صفري للربيطه الحرة، يكون التقريب المطلوب هو

$$k_1 \left(1 + \frac{k_2 a}{k_3 n b} + \frac{k_2 a}{k_4} \right) \ll k_{-1} \ell.$$

عندئذ يُختزل المقام في 6.4 إلى $k_{-1} \ell$ ، فنحصل على

$$r \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[\text{NiLL}']_0 [\text{ArCl}]}{[\text{L}']}.$$

في هذه الحالة الحديّة، يبقى معظم النيكل على هيئة NiLL' ، ويكون

$$[\text{NiL}] \simeq \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[\text{NiLL}']_0}{[\text{L}']}.$$

يتنبأ قانون السرعة المبسط بالرتب التجريبية المعيّنة على وجه الدقة:

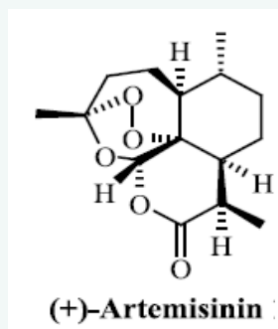
الكاشف	الرتبة المتوقعة
كلوريد الأريل	+1
حفّاز النيكل الكلي	+1
الربيطه الحرة	-1
الأمين	0
ثالثي-بوتوكسيد الصوديوم	0

وحدة المعامل الفعّال $k_1 k_2 / k_{-1}$ هي s^{-1} .

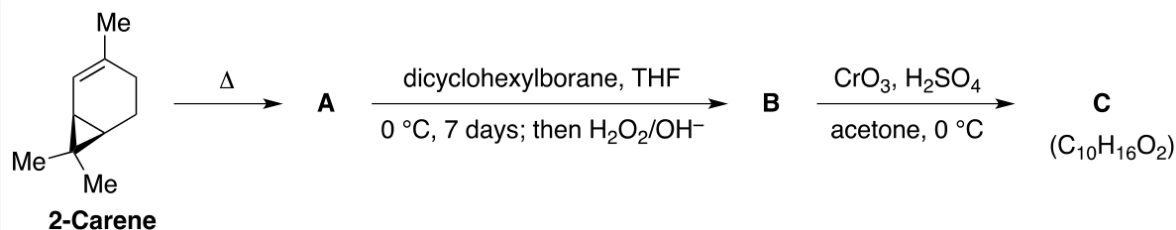
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 7: اصطناع الأرتيميسينين

الأرتيميسينين (+)، المعزول من نبات *Artemisia annua* L. (تشينغهاو، الفصيلة / المركبة)، مضاد قوي للملاريا وفعال ضد السلالات المقاومة من / المتصورة. يوضّح أدناه مسار بسيط لاصطناع الأرتيميسينين.

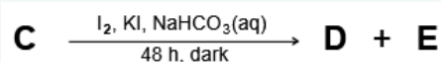


أولاً، أدّى التحلل الحراري لـ (+)-2-كارين إلى فتح حلقة السيكلوبروبان، فتكوّن، من بين نواتج أخرى، (1R)-(+)-ترانس-إيزوليمونين **A** ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)، الذي أخضع بعد ذلك لتفاعل إضافة البوران بانتقائية موضعية باستخدام ثنائي سيكلوهكسيل البوران، فأعطى الكحول المطلوب **B** بمردود 82% على هيئة مزيج من المتماكبات الفراغية غير المرآتية. في الخطوة التالية، حوّل **B** إلى الحمض الموافق **C** غير المشبع في الموضعين δ , γ بمردود 80% بواسطة أكسدة جونز.



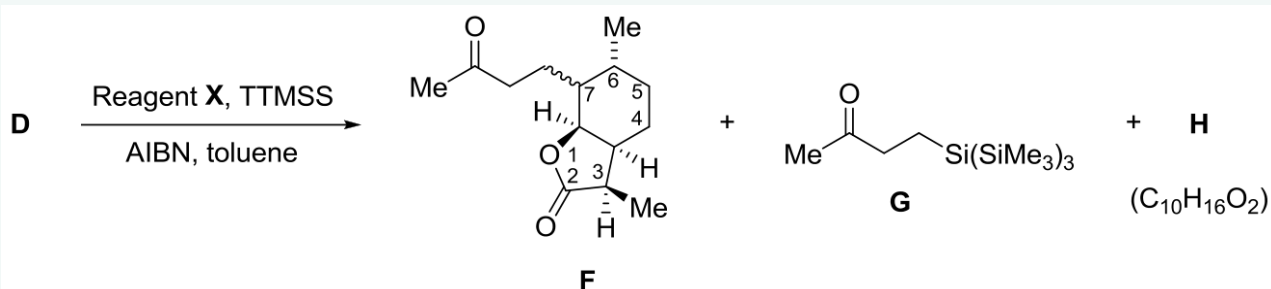
7.1 ارسم بُنى المركبات **A - C** (مع بيان الكيمياء الفراغية).

أُخضع الحمض **C** لتفاعل تكوين لاکتون يودي باستخدام KI و I_2 في محلول مائي من NaHCO_3 ، فأعطى اللاكتونين اليوديين **D** و **E**، وهما متمكبان فراغيان غير مرآتيين (يختلفان في الكيمياء الفراغية عند C_3 فقط)، بمردود 70%.



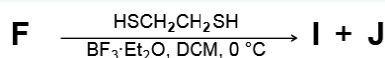
7.2 ارسم بُنى المركبين **D** و **E** (مع بيان الكيمياء الفراغية).

أُخضع اللاكتون اليودي **D** لتفاعل جذري بين الجزيئات مع الكيتون **X** باستخدام تريس (ثلاثي ميثيل سيليل) سيلان (TTMSS) وكمية حفزية من AIBN (أيزوبيرونيتريل)، بالتسخين تحت الارتجاع في التولوين، فأعطى اللاكتون المؤلّل الموافق **F** بمردود 72% على هيئة مزيج من المتمكبات الفراغية غير المرآتية التي تختلف فقط في الكيمياء الفراغية عند C_7 ، إلى جانب المركب **G** (~10%) والناتج المختزل **H** ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$) (<5%).



7.3 ارسم بُنى المركب **H** والكاشف **X** (مع بيان الكيمياء الفراغية).

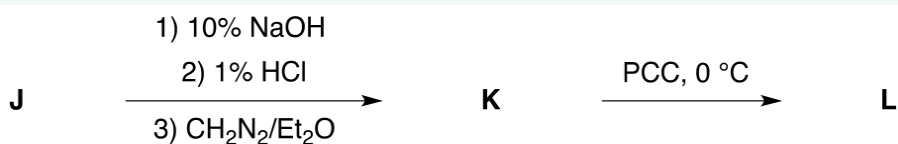
تفاعلت مجموعة الكيتو في **F** مع الإيثان ثنائي الثيول و $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ في ثنائي كلوروميثان (DCM) عند 0°C ، فأعطت متمكبين فراغيين غير مرآتيين: لاکتوني الثيوکيتال **I** و **J** بمردود شبه كمي (98%). سهّل تكوين الثيوکيتال فصل المتمكب الرئيسي **J**، الذي تقع فيه مجموعة الثيوکيتال على وجه الحلقة المقابل لمجموعة الميثيل المجاورة.



7.4 ارسم بُنى المركبين **I** و **J** (مع بيان الكيمياء الفراغية).

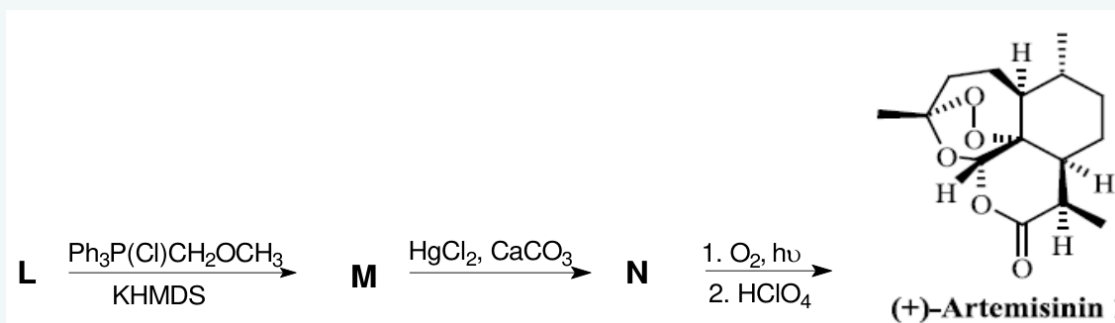
أُخضع المتمكب **J** بعد ذلك للتحلل المائي القلوي، ثم للأسترة بالديازوميثان، فأعطى إستر الميثيل الهيدروكسي **K** بمردود 50%. حوّل إستر الميثيل الهيدروكسي **K** إلى الإستر الكيتوني **L** باستخدام PCC (كلوروكرومات البيريدينيوم) عاملاً مؤكسداً في ثنائي كلوروميثان (DCM).

كشفت دراسة بالرنين المغناطيسي النووي ثنائي الأبعاد للمركب **L** أن البروتونين المجاورين لمجموعة الكربونيل المتكوّنة حديثاً في وضعية سيس أحدهما بالنسبة إلى الآخر، وأكّدت بنية **L**.



7.5 ارسم بُنى المركبين **K** و **L** (مع بيان الكيمياء الفراغية).

أُخضع الكيتون **L** لتفاعل فيتيج مع كلوريد ميثوكسي ميثيل ثلاثي فينيل الفوسفونيوم و KHMDs (سداسي ميثيل ثنائي سيلازيد البوتاسيوم، وهو قاعدة قوية غير نوكلوفيلية)، فأعطى ميثيل فينيل الإيثر المطلوب **M** بمردود 45%. أدت إزالة حماية الثيوكتال باستخدام HgCl_2 و CaCO_3 إلى الوسيط الأساسي (**N**) (80%). وأخيراً، حوّل المركب **N** إلى الجزيء المستهدف، الأرتيميسينين، بالأكسدة الضوئية التي تلاها التحلل المائي الحمضي باستخدام HClO_4 بتركيز 70%.



7.6 ارسم بُنى المركبين **M** و **N** (مع بيان الكيمياء الفراغية).

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

تستخدم أسماء اللاكتونات أدناه ترقيم البنزوفوران المبيّن في **F**. جميع المراكز الفراغية المحددة مُرمّزة في صيغ SMILES.

• 7.1 — **A** و **B** و **C**

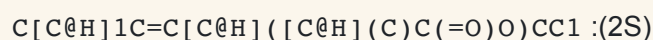
A: (1R,4R)-ترانس-إيزوليمونين، أو p -(1R,4R)-منثا-2,8-ديين.



B: مزيج من الشكلين (2S) و (2R) للمركب 2-[(1R,4R)-4-ميثيل سيكلوهكس-2-ين-1-يل]بروبان-1-ول.

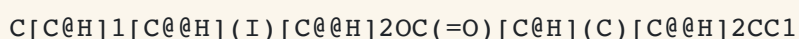


C: مزيج من الشكلين (2S) و (2R) لحمض 2-[(1R,4R)-4-ميثيل سيكلوهكس-2-ين-1-يل]البروبانويك.

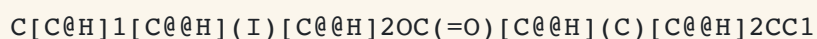


• 7.2 — **D** و **E**

D: (3R,3aS,6R,7R,7aR)-7-يودو-3,6-ثنائي ميثيل سداسي هيدروبنزوفوران-2-(3H)-ون.

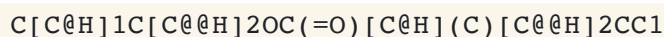


E: (3S,3aS,6R,7R,7aR)-7-يودو-3,6-ثنائي ميثيل سداسي هيدروبنزوفوران-2-(3H)-ون.

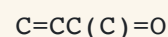


• 7.3 — **X** و **H**

H: (3R,3aS,6R,7aS)-3,6-ثنائي ميثيل سداسي هيدروبنزوفوران-2-(3H)-ون.

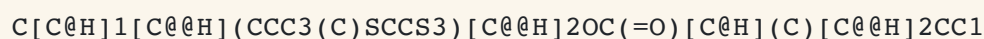


X: ميثيل فينيل كيتون، أو بوت-3-ين-2-ون.



• 7.4 — اول

I: ثنائي ميثيل-7-[2-(2-ميثيل-1,3-ديثيلولان-2-يل)إيثيل]سداسي هيدروبنزوفوران-2-(3H)-ون. سلسلته الجانبية ومجموعة الميثيل عند C_6 في وضعية سيس.



J: ثنائي ميثيل-7-[2-(2-ميثيل-1,3-ديثيلولان-2-يل)إيثيل]سداسي هيدروبنزوفوران-2-(3H)-ون. سلسلته الجانبية ومجموعة الميثيل عند C_6 في وضعية ترانس.

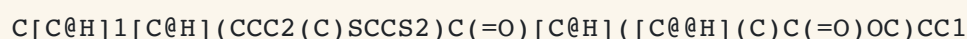


• 7.5 — K و L

K: (2R)-2-هيدروكسي-4-ميثيل-3-[2-(2-ميثيل-1,3-ديثيلولان-2-يل)إيثيل]سيكلوهكسيلبروبانات الميثيل.

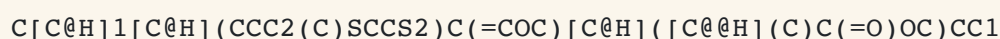


L: (2R)-2-4-ميثيل-3-[2-(2-ميثيل-1,3-ديثيلولان-2-يل)إيثيل]-2-أوكسوسيكلوهكسيلبروبانات الميثيل.

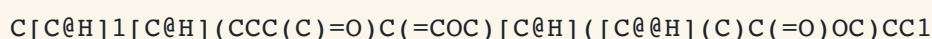


• 7.6 — M و N

M: (2R)-2-(1S,3S,4R)-2-(ميثوكسي ميثيلدين)-4-ميثيل-3-[2-(2-ميثيل-1,3-ديثيلولان-2-يل)إيثيل]سيكلوهكسيلبروبانات الميثيل.



N: (2R)-2-(1S,3S,4R)-2-(ميثوكسي ميثيلدين)-4-ميثيل-3-(3-أوكسوبوتيل)سيكلوهكسيلبروبانات الميثيل.



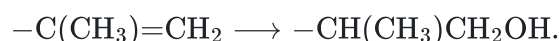
الحل

7.1 — فتح الحلقة، وإضافة البوران الانتقائية، والأكسدة

يعطي فتح حلقة السيكلوبوران الهيكل الأساسي لـ p -منتان في **A**، مع رابطة مزدوجة داخل حلقة السيكلوهكسين ومستبدل إيزوبروبينيل. تضع العلاقة ترانس المحددة مجموعة الميثيل على الحلقة ومجموعة الإيزوبروبينيل على وجهين متقابلين. وبالاقتراح مع التشكيل $1R$ المذكور، ينتج عن ذلك البنية (**1R,4R**) المدرجة أعلاه.

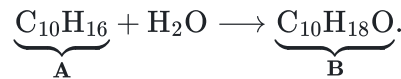
لرسم **A**، استخدم اتجاه حلقة السيكلوهكسان في **F**: ضع مجموعة الميثيل في الأعلى خلف مستوى الصفحة، ومجموعة الإيزوبروبينيل عند ذرة كربون الحلقة المقابلة أمام مستوى الصفحة. تشغل الرابطة المزدوجة الداخلية رابطة الحلقة الواقعة على الجانب الأيسر، الموافقة لـ $C_7 = C_{7a}$ في ترقيم اللاكتون اللاحق.

يضيف ثنائي سيكلوهكسيل البوران تفضيلًا إلى الرابطة المزدوجة الطرفية الأقل إعاقة فراغية. يرتبط البوران بذرة الكربون الطرفية فيها، وتستبدل المعالجة التأكسدية الرابطة C-B بالرابطة C-O مع الاحتفاظ بالتشكيل الفراغي. ومن ثم يكون تحول السلسلة الجانبية كما يلي:

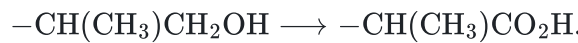


يُضاف الهيدروجين والبرون من الوجه نفسه، إلا أن الإضافة قد تُنشئ أياً من التشكيلين عند المركز الفراغي الجديد في السلسلة الجانبية. لذلك يكون **B** المزيج المذكور من متماكين فراغيين غير مرآتيين؛ وتبقى المراكز الفراغية الموجودة أصلاً في الحلقة دون تغيير.

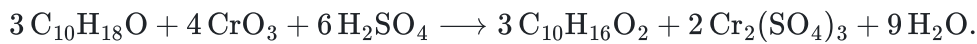
الموازنة الشكلية الصافية للإمالة هي:



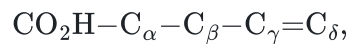
يؤكسد كاشف جونز الكحول الأولي إلى حمض كربوكسيلي:



المعادلة الموزونة باستخدام كاشف الكروم المعطى هي:



ينتج عن ذلك **C**، مع الاحتفاظ بتشكيل السلسلة الجانبية. وبالعَدِّ بدءاً من ذرة كربون الكربوكسيل باتجاه الخارج، نحصل على:



لذا فإن الألكين المتبقي في الحلقة غير مشبع في الموضعين γ, δ ، كما هو موصوف بالفعل.

7.2 — تكوين اللاكتون اليودي

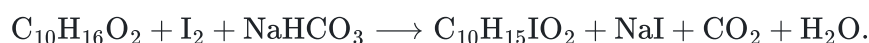
تهاجم مجموعة الكربوكسيلات ذرة الكربون الأقرب في الرابطة المزدوجة الحلقية المنشطة باليود. ويتكوّن بذلك لاكتون γ خماسي الحلقة، يرتبط فيه الأكسجين بذرة الكربون التي كانت في الموضع γ ، ويرتبط اليود بذرة الكربون التي كانت في الموضع δ .

يحدث فتح الجسر اليودي من الوجه المقابل، لذا تكون رابطتا C-O وC-ا الجديدتان في وضعية متعاكسة الوجه. وتحدّد السلسلة الجانبية مسبقاً الوجه الذي يحدث منه هجوم الأكسجين داخل الجزيء.

عند استخدام اتجاه **F**، يجب أن يتضمن الرسم المطلوب ما يلي:

- مجموعة الميثيل عند C_6 خلف مستوى الصفحة.
- ذرتا الهيدروجين عند رأسَي الجسر، في الموضعين C_{3a} و C_{7a} ، خلف مستوى الصفحة: يكون اندماج الحلقتين في وضعية سيس.
- رابطة C-O في اللاكتون عند C_{7a} متجهة نحو الناظر.
- اليود عند C_7 خلف مستوى الصفحة.
- مجموعة الميثيل عند C_3 متجهة نحو الناظر في **D**، وخلف مستوى الصفحة في **E**.

تُحدّد هوية **D** بالكيمياء الفراغية عند C_3 المبيّنة لاحقاً في **F**. ومن ثم فإن **D** هو المتماكب $3R$ ، و**E** هو المتماكب $3S$. لكلٍّ من الإييمرين، يكون التفاعل الصافي الموزون:



7.3 — الاقتران الجذري والاختزال

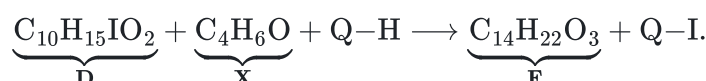
السلسلة الجانبية المرسومة في **F** هي:



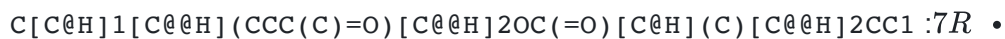
تنتج هذه السلسلة من إضافة جذر اللاكتون إلى ذرة الكربون الطرفية في ميثيل فينيل كيتون، **X**، $\text{C}=\text{CC}(\text{C})=\text{O}$.

ينتزع جذر سيليل اليود من **D**، مولّداً جذراً عند C_7 . وتؤدي الإضافة إلى **X** إلى تكوين جذر مجاور لمجموعة الكربونيل فيه؛ ثم يعطي انتقال ذرة هيدروجين من TTMSS المركب **F**. وتفسّر البنية المستوية تقريباً للجذر عند C_7 الحصول على كلا التشكيلين عند ذرة الكربون تلك.

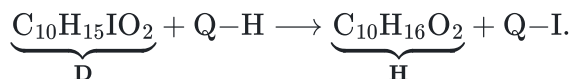
بوضع $Q = (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ ، يكون تفاعل الاقتران الموزون:



الشكلان للمركب **F** هما الإييمران $7R$ و $7S$ للمركب (3R,3aS,6R,7aS)-3,6-ثنائي ميثيل-7-(3-أوكسوبوتيل)سداسي هيدروبنزوفوران-(3H)-ون:

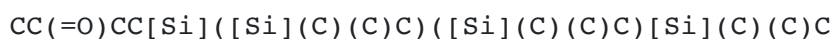


أما الانتقال المباشر لذرة هيدروجين إلى جذر اللاكتون فينتج عنه **H**:

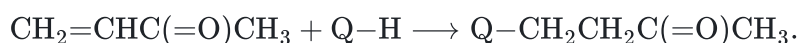


إذن، **H** هو ببساطة **D** بعد استبدال اليود بالهيدروجين. وتصبح ذرة الكربون C_7 مجموعة ميثيلين، وتحتفظ جميع المراكز الفراغية الأخرى بتشكيلاتها المكانية.

يؤكد الناتج الجانبي **G** هوية **X** بصورة مستقلة: فهو 4-تريس(ثلاثي ميثيل سيليل)سيليل[بوتان-2-ون،



ويتكوّن من الإضافة الصافية للسيلان عبر الرابطة المزدوجة:



يعكس التغيّر من $7aR$ في **D** إلى $7aS$ في **H** تغيّرًا في أولويات CIP بعد إزالة اليود، وليس انقلابًا في التشكيل عند ذلك المركز الفراغي.

7.4 — تكوين الثيوكتال

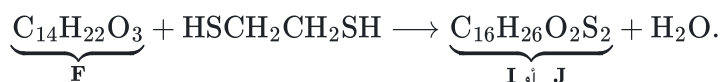
يحوّل الإيثان-1,2-ثنائي الثيول، $SCCS$ ، كيتون السلسلة الجانبية إلى **1,3-ديثيولان** حلقي. يتيح تنشيط الكربونيل بحمض لويس هجوم الكبريت، يليه انغلاق الحلقة وفقد الماء.

يكون التغيّر في السلسلة الجانبية كما يلي:



حيث ترتبط ذرتا الكبريت في الناتج بذرة الكربون نفسها التي كانت ذرة كربون الكربونيل، فتُغلقان الحلقة الخماسية.

تفاعل التكاثر الموزون هو:



لا تُعدّ ذرة كربون الثيوكتال مركزًا فراغيًا جديدًا، لأن المسارين عبر حلقة الديثيولان غير المستبدلة متكافئان. لذلك يحتفظ **I** و **J** بالتصاوغ الإبيميري عند C_7 الموجود أصلًا في **F**.

تحدّد العلاقة المذكورة هوية **J**:

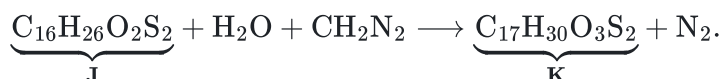
- في **J**، ارسم السلسلة الجانبية المحمية عند C_7 متجهة نحو الناظر، على الوجه المقابل لمجموعة الميثيل عند C_6 المتجهة إلى الخلف.
- في **I**، ارسم تلك السلسلة الجانبية خلف مستوى الصفحة، على الوجه نفسه الذي تقع عليه مجموعة الميثيل عند C_6 .

هاتان هما، على الترتيب، البنيتان $7S$ و $7R$ الواردتان في الإجابات.

7.5 — فتح حلقة اللاكتون والأكسدة

يشطر التحلل المائي القلوي رابطة الأسيل-أكسجين في اللاكتون. ولذلك يعطي هيدروكسي كربوكسيلات دون كسر الرابطة بين الأكسجين وذرة الكربون الحلقية المولدة للتصاوغ الفراغي.

بعد التحميض، يحوّل الديازوميثان، $C=[N+]=[N-]$ ، الحمض الكربوكسيلي إلى إستر الميثيل الخاص به. وتكون الموازنة العضوية الصافية:

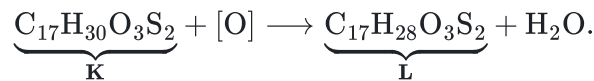


لرسم **K**، افتح حلقة اللاكتون الخماسية في **J**:

- استبدل اتصال أكسجين اللاكتون عند الذرة التي كانت C_{7a} ب مجموعة **OH** متجهة نحو الناظر.

- استبدال نهاية كربونيل اللاكتون بـ CO_2Me .
- احتفظ بتشكيل ذرة الكربون المجاورة في السلسلة الجانبية والحاملة لمجموعة الميثيل، وكذلك بتشكيلات جميع المراكز الفراغية في الحلقة.

يؤكسد PCC هذا الكحول الثانوي إلى كيتون حلقي، معطياً **L**. وباستخدام $[O]$ للدلالة على مكافئ شكلي واحد من ذرات الأكسجين يوفره العامل المؤكسد،

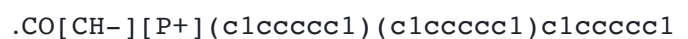


يختفي فقط المركز الفراغي الحامل لمجموعة OH .

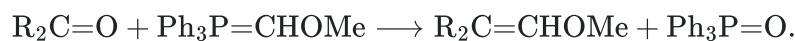
تتجه ذرتا الهيدروجين على ذرتي الكربون المحيطتين بالكربونيل الجديد، وهما الذرتان اللتان كانتا C_{3a} و C_7 ، كلتاهما خلف مستوى الصفحة. ولذلك فهما في وضعية سيس، تماماً كما تتطلب ملاحظة الرنين المغناطيسي النووي. ولا يلزم حدوث تحول إيميري لتفسير النتيجة.

7.6 — تفاعل فيتيج وإزالة حماية الثيوكتال

ينتزع KHMDs بروتوناً من ملح ميثوكسي ميثيل الفوسفونيوم ليكون (ميثوكسي ميثيلين) ثلاثي فينيل الفوسفوران، الممثل في صيغته ذات الشحنات المنفصلة كما يلي:



تهاجم ذرة الكربون فيه كيتون الحلقة في **L**. ويؤدي تفكك وسيط فيتيج إلى استبدال أكسجين الكربونيل بـ CHOMe ، فينتج **M**:



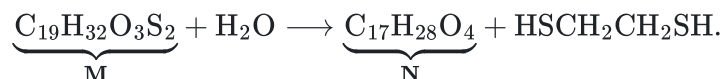
الناتج المحتوي على الفوسفور هو أكسيد ثلاثي فينيل الفوسفين، $\text{O}=\text{P}(\text{c1ccccc1})(\text{c1ccccc1})\text{c1ccccc1}$.

لذلك، عند رسم **M**، استبدل فقط مجموعة $\text{C}=\text{O}$ الحلقية في **L** بمجموعة $\text{C}=\text{CH}-\text{OCH}_3$ ذات رابطة مزدوجة خارج الحلقة. ويبقى إستر الميثيل وكيتون السلسلة الجانبية المحمي والمراكز الفراغية الموجودة كما هي مبيّنة في **L**.

ثم تعيد إزالة الحماية بمساعدة الزئبق(II) تكوين كيتون السلسلة الجانبية:



ينتج عن ذلك **N**. وتكون الموازنة الشكلية للتحلل المائي، قبل أخذ ارتباط الزئبق بالناتج المحتوي على الكبريت في الحسبان، كما يلي:

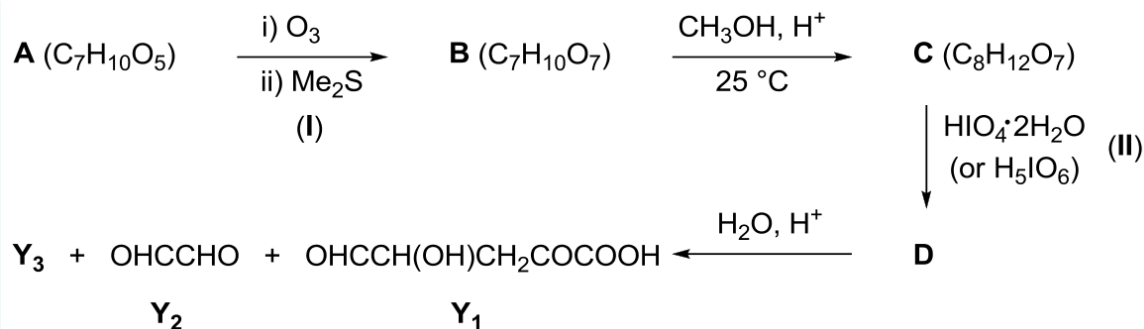


يُحتفظ بإيثر الإينول ذي الرابطة المزدوجة خارج الحلقة وبإستر الميثيل في **N**، استعداداً للأكسدة الضوئية النهائية والمعالجة الحمضية.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 8: اليانسون النجمي

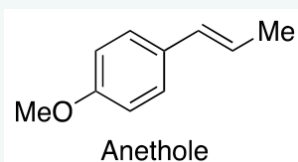
Illicium verum، المعروف شائعاً باسم اليانسون النجمي، شجرة صغيرة دائمة الخضرة موطنها الأصلي شمال شرق فيتنام وتُزرع فيه. تُستخدم ثمار اليانسون النجمي في الطب الفيتنامي التقليدي. وهي أيضاً مكون رئيسي لإضافاء النكهة على «phở»، وهو حساء محبوب في فيتنام. يُعزل الحمض **A** من ثمار اليانسون النجمي. وقد استُنتجت الصيغة البنائية للحمض **A** من تسلسل التفاعلات الآتي:



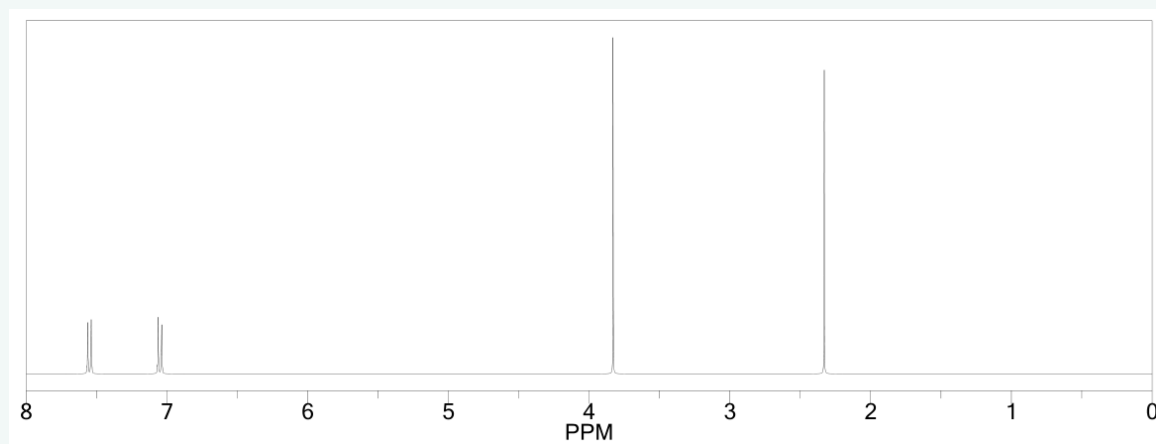
(I): تؤدي هذه العملية الإجمالية إلى شطر الألكين عند الرابطة $\text{C}=\text{C}$ ، بحيث تصبح كل ذرة كربون فيها مرتبطة برابطة مزدوجة بذرة أكسجين.

(II): تشطر عملية الشطر التأكسدي هذه للديولات-1,2 الرابطة C(OH)-C(OH) ، وتنتج مركبات الكربونيل المقابلة.

8.1 ارسم بُنى المركبين Y_1 و Y_2 ، ثم استنتج منها بنية Y_3 و A, B, C, D ، علماً بأن A يحتوي على ذرة هيدروجين إيثيلينية واحدة فقط. الأنيثول، وهو مكوّن رئيسي لزيت اليانسون النجمي، مادة أولية كيميائية غير مكلفة لإنتاج العديد من العقاقير الصيدلانية.



تؤدي معالجة الأنيثول بنترت الصوديوم في حمض الأسيتيك إلى إعطاء مادة صلبة بلورية $\text{E (C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3)$. يُظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب E عدم وجود رابطة مزدوجة $\text{C}=\text{C}$ غير عطرية. ويرد أدناه طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H للمركب E .



8.2 ما الاختلافات البنوية بين E والأنيثول التي يمكن استنتاجها من بيانات الرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H ؟ اختر إحدى العبارات الآتية.

(i) يحتوي E على رابطة إيثيلينية $\text{C}=\text{C}$ من النمط مقرون، بينما تكون رابطة الأنيثول من النمط مفروق.

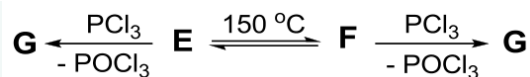
(ii) لا يمكن أن يحتوي E على رابطة $\text{C}=\text{C}$ غير عطرية.

E (iii) هو ناتج إضافة الأنيثول و N_2O_2 .

E (iv) هو ناتج إضافة الأنيثول و N_2O_3 .

(v) لا يحتوي E على بروتونين إيثيلينيين في وضع مفروق كما في الأنيثول.

عند تسخين E عند 150°C لعدة ساعات، يتماكب جزئياً إلى F . وفي الظروف نفسها، يعطي F مزيج الاتزان نفسه الذي يُحصل عليه من E . وعند التسخين مع ثلاثي كلوريد الفوسفور، يفقد كل من E و F ذرة أكسجين واحدة ليعطي المركب G . يحتوي المركبان E و F على المجموعات الوظيفية نفسها.



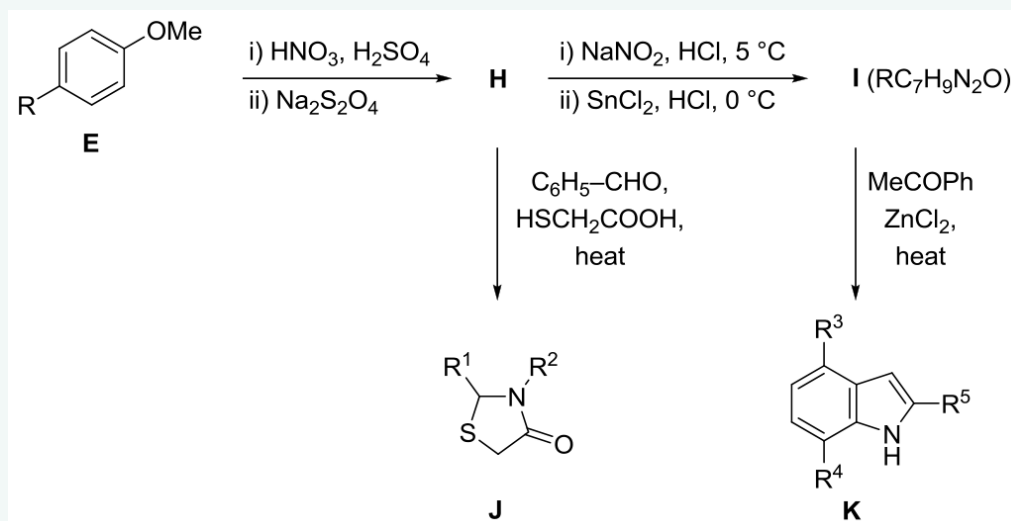
ترد أدناه الإزاحات الكيميائية لبروتونات الميثيل في **E**, **F** و **G**.

G	F	E	
ppm 3.8	ppm 3.8	ppm 3.8	CH ₃ —O
ppm 2.6	ppm 2.6	ppm 2.3	CH ₃ —C

8.3 اقترح بُنى للمركبات **E**, **F** و **G**، بافتراض أنها لا تحتوي على حلقات ثلاثية الأعضاء.

تُعرض أدناه بنية مبسطة للمركب **E**: ولا تتغير المجموعة **R** في بقية هذا السؤال. يُنترت المركب **E** ثم يُختزل بديثيونيت الصوديوم إلى **H**. تؤدي معالجة **H** بنترت الصوديوم وحمض الهيدروكلوريك عند 0–5 °C، ثم الاختزال بكلوريد القصدير الثنائي، إلى إعطاء **I** (R—C₇H₉N₂O). ويؤدي تفاعل **H** والبنزالدهيد وحمض الثيوغليكوليك (HSCH₂CO₂H) في وعاء واحد (تفاعل ثلاثي المكونات) إلى تكوين **J**. ويعطي تفاعل **I** مع ميثيل فينيل كيتون بوجود ZnCl₂ المركب **K**.

8.4 أعط بُنى **J**, **I**, **H** و **K** في المخطط الآتي:



نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **8.1**. ترد البنى أدناه. تُترك الكيمياء الفراغية دون تحديد لأن السؤال يحدد الترابط البنائي.

المركب	الاسم	SMILES
Y₁	حمض 4-هيدروكسي-2,5-ديوكسوبنتانويك	O=CC(O)CC(=O)C(=O)O
Y₂	الغلوكسال (إيثانديال)	O=CC=O
Y₃	الميثانول	CO
A	حمض 3,4,5-ثلاثي هيدروكسي سيكلوهكس-1-ين-1-كربوكسيليك — البنية الترابطية لحمض الشيكيميك	O=C(O)C1=CC(O)C(O)C(O)C1
B , الشكل المفتوح	حمض 4,5,6-ثلاثي هيدروكسي-2,7-ديوكسوهبتانويك	O=CC(O)C(O)C(O)CC(=O)C(=O)O

المركب	الاسم	SMILES
B, نصف الأسيتال الحلقي	حمض 3-(3,4,5-ثلاثي هيدروكسي أوكسولان-2-يل)-2-أوكسوبروبانونيك	<chem>O=C(O)C(=O)CC1OC(O)C(O)C1O</chem>
C	حمض 3-(3,4-ثنائي هيدروكسي-5-ميثوكسي أوكسولان-2-يل)-2-أوكسوبروبانونيك	<chem>O=C(O)C(=O)CC1OC(OC)C(O)C1O</chem>
D	حمض 4-(1-ميثوكسي-2-أوكسوإيثوكسي)-2,5-ديوكسوبنتانونيك	<chem>O=C(O)C(=O)CC(C=O)OC(OC)C=O</chem>

- 8.2. v لا يحتوي E على بروتونين إيثيلينيين في وضع مفروق كما في الأنيثول.
- 8.3. المركبان E و F هما المتماكان الموضعيان لأكسيد N للفورازان المستبدل نفسه. يعني الفوروكسان أكسيد 1,2,5-أوكساديازول-2؛ ويعني الفورازان 1,2,5-أوكساديازول.

المركب	الاسم	SMILES
E	4-(4-ميثوكسي فينيل)-3-ميثيل فوروكسان	<chem>COc1ccc(C2=NO[N+]([O-])=C2C)cc1</chem>
F	3-(4-ميثوكسي فينيل)-4-ميثيل فوروكسان	<chem>COc1ccc(C2=[N+]([O-])ON=C2C)cc1</chem>
G	3-(4-ميثوكسي فينيل)-4-ميثيل فورازان	<chem>COc1ccc(C2=NON=C2C)cc1</chem>

في E، يكون أكسيد N مجاوراً لذرة كربون الحلقة الحاملة للميثيل؛ وفي F، يكون مجاوراً لذرة كربون الحلقة الحاملة للأريل.

- 8.4. هنا، R هو 3-ميثيل فوروكسان-4-يل، وتمثله بصيغة SMILES مع نقطة الارتباط هو C1=NO[N+]*؛ إذ تشير * إلى موضع الارتباط بالحلقة العطرية.

المركب	الاسم	SMILES
H	4-(3-أمينو-4-ميثوكسي فينيل)-3-ميثيل فوروكسان	<chem>COc1ccc(C2=NO[N+]([O-])=C2C)cc1N</chem>
I	4-(3-هيدرازينيل-4-ميثوكسي فينيل)-3-ميثيل فوروكسان	<chem>COc1ccc(C2=NO[N+]([O-])=C2C)cc1NN</chem>
J	3-[2-ميثوكسي-5-(3-ميثيل فوروكسان-4-يل)فينيل]-2-فينيل-1,3-ثيازوليدين-4-ون	<chem>COc1ccc(C2=NO[N+]([O-])=C2C)cc1N1C(=O)CSC1c1cccc1</chem>
K	7-ميثوكسي-4-(3-ميثيل فوروكسان-4-يل)-2-فينيل-1H-إندول	<chem>COc1ccc(C2=NO[N+]([O-])=C2C)c2cc(-c3cccc3)[nH]c12</chem>

الرموز على القوالب المطبوعة هي:

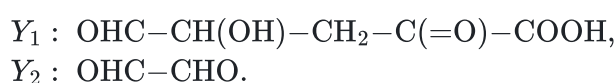
$$R^1 = \text{فينيل}, \quad R^2 = \text{فينيل-}R\text{-ميثوكسي-2-5}, \quad R^3 = R, \quad R^4 = \text{ميثوكسي}, \quad R^5 = \text{فينيل}.$$

يحتوي L على مركز فراغي جديد عند C2 في حلقة الثيازوليدينون؛ ويتوقع ناتج راسيمي في الظروف غير الكيرالية المذكورة.

الحل

8.1

نواتج التفكك المعطاة صراحةً هي



إنّ Y₁ يحتوي على خمس ذرات كربون، ويحتوي Y₂ على ذرتي كربون. وهما معاً يستوعبان ذرات الكربون السبع جميعها الموجودة أصلاً في A. ولذلك يجب أن يغادر الكربون الإضافي الذي يدخل عند تفاعل B مع الميثانول أثناء التحلل المائي على هيئة Y₃، الميثانول.

السمة المهمة في C هي أسيتال الميثيل الحلقي، الذي يحمي كلاً من مجموعة ألدهيد ومجموعة هيدروكسيل واحدة أثناء الأكسدة بالبيروكسيدات.

يعطي عكس شطر الرابطة بين الكربون والكربون، الذي ينتج Y_1 و Y_2 ، بنية B ذات السلسلة المفتوحة:



يتفاعل الألدهيد داخل الجزيء مع مجموعة الهيدروكسيل الثالثة عند العد من طرف الألدهيد. ويؤدي ذلك إلى تكوين حلقة نصف أسيتال خماسية الأعضاء: أربع ذرات كربون وذرة أكسجين واحدة. ثم يحول الميثانول مجموعة هيدروكسيل نصف الأسيتال إلى مجموعة ميثوكسي، فيعطي C.

وعليه، يحتوي C على:

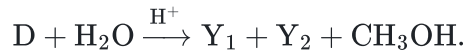
- ذرة كربون أسيتالية حلقة واحدة تحمل هيدروجيناً وميثوكسي؛
- مجموعتي هيدروكسيل ثانويتين متجاورتين غير محميتين؛
- سلسلة جانبية $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{COOH}$.

تشطر البيروكسيدات الرابطة بين ذرتي الكربون الحاملتين لمجموعتي الهيدروكسيل غير المحميتين. والبنية الناتجة هي



وهي D. ولا تزال رابطتها الأسيتالية تصل بين الجزأين اللذين سيعطيان لاحقاً قطعة من خمس ذرات كربون وقطعة من ذرتي كربون.

يعيد التحلل المائي الحمضي مجموعة الهيدروكسيل في Y_1 ومجموعة الألدهيد الثانية في الغليكسال، مع تحرير الميثانول:



لاستعادة A، نعكس التحلل بالأوزون المؤدي إلى B. فقد كانت ذرة كربون الألدهيد عند أحد الطرفين وذرة كربون الكيتون المجاورة لمجموعة الكربوكسيل ذرتي كربون الألكين. وتنتج عن إعادة وصلهما حلقة سداسية الأعضاء.

إذن، البنية الترابطية لـ A هي سيكلوهكسين يحمل:

- COOH عند ذرة كربون الألكين C1؛
- الهيدروجين الإيثيليني الوحيد عند C2؛
- مجموعات هيدروكسيل عند C3 و C4 و C5؛
- مجموعة ميثيلين عند C6.

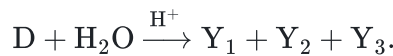
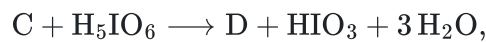
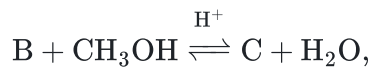
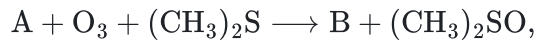
وهذه هي البنية الترابطية لحمض الشيكيميك.

تتيح درجة عدم الإشباع التحقق من ذلك:

$$\text{DBE}(A) = \frac{2(7) + 2 - 10}{2} = 3,$$

وتُعزى إلى كربونيل كربوكسيلي واحد، ورابطة ألكين واحدة، وحلقة واحدة.

باستخدام رموز المركبات لتمثيل البنى العضوية، تكون التحولات الموزونة



وتتوافق الصيغ أيضاً في جميع المراحل:



لن يوفر إستر الميثيل وحده الحماية المطلوبة لمجموعات الهيدروكسيل المتجاورة؛ إذ يتطلب التفكك أسياتال الميثيل الموصوف أعلاه.

8.2

المادة الابتدائية هي **مفروق-أنيثول**، أو (*E*)-أنيثول، COc1ccc(/C=C/C)cc1.

تحتوي سلسلته الجانبية على ذرتي هيدروجين إيثيلينيتين. أما في *E*، فيُظهر الطيف المعروض مجموعتين من البروتونات العطرية وإشارتي الميثوكسي والميثيل المرتبط بالكربون بدلاً من ذلك. وبالاقتراح مع الصيغة الجزيئية، تمثل هذه الإشارات أربع ذرات هيدروجين عطرية ومجموعتي ميثيل تحتوي كل منهما على ثلاث ذرات هيدروجين. ويغيب الزوج الأصلي من إشارات البروتونات الإيثيلينية.

لذلك، فإن الاستنتاج الذي تدعمه بيانات الرنين المغناطيسي النووي للبروتون هو

على بروتونين إيثيلينيين في وضع مفروق كما في الأنثول *E* لا يحتوي (*v*)

الخيار ii أقوى مما تسمح به بيانات الرنين المغناطيسي النووي للبروتون وحدها: فالرابطة المزدوجة التي لا تحمل هيدروجينات لا يلزم أن تعطي إشارة بروتون إيثيليني. وتوفر ملاحظة الأشعة تحت الحمراء المعلومة المنفصلة المتعلقة بغياب ألكين غير عطري.

ولا يصح الخياران iii وiv أيضاً بوصفهما صيغتي إضافة بسيطة. فإضافة أي من N2O2 أو N2O3 إلى الأنثول ستُبقي اثنتي عشرة ذرة هيدروجين، بينما يحتوي *E* على عشر ذرات.

8.3

بالنسبة إلى *E*،

$$\text{DBE}(E) = \frac{2(10) + 2 + 2 - 10}{2} = 7.$$

تمثل حلقة البنزين أربع درجات من عدم الإشباع. ويمكن استيعاب الدرجات الثلاث المتبقية في حلقة خماسية الأعضاء تحتوي على رابطتين مزدوجتين.

بعد احتساب مجموعتي الميثوكسي فينيل والميثيل المحتفظ بهما، تتبقى ذرتا كربون إضافيتان وذرتا نيتروجين وذرتا أكسجين لتكوين وحدة السلسلة الجانبية المتحوّلة. وتقي **حلقة الفوروكسان** بهذه القيود:

- تسلسل ذرات حلقتها هو O-N-C-C-N؛
- تحتوي بنية كيكوله لها على رابطتي C=N؛
- تحمل إحدى ذرتي النيتروجين أكسجين أكسيد *N* خارج الحلقة؛
- تحمل ذرتا الكربون فيها مستبدلي ميثيل و4-ميثوكسي فينيل.

تُظهر صيغ SMILES في الإجابة أكسيد *N* صراحةً على هيئة N+-O-.

تعطي إزالة الأكسجين الموجود خارج الحلقة الفورازان المقابل، *G*. ولأن مستبدلي الميثيل والأريل يجعلان موضعَي النيتروجين غير متكافئين، فإن الأكسدة عند أي منهما تعطي فوروكساناً مختلفاً. وهذان هما *E* و*F*، وتعطي إزالة أكسجين أكسيد *N* من أي منهما المركب *G* نفسه.

تتيح إزاحات الميثيل التمييز بين تعيين بنيتيهما. بالنسبة إلى *G*،

$$\Delta\delta_E = 2.3 - 2.6 = -0.3 \text{ ppm}, \quad \Delta\delta_F = 2.6 - 2.6 = 0.0 \text{ ppm}.$$

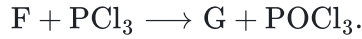
تكون مجموعة الميثيل محجوبة بدرجة ملحوظة في *E* فقط. وبناءً على ذلك، تُعَيَّن *E* البنية التي يكون فيها أكسيد *N* مجاوراً للكربون الحامل للميثيل؛ أما في *F*، فيكون أكسيد *N* مجاوراً للكربون الحامل للأريل.

لرسم دقيق، رَقِّم حلقة الفوروكسان بالتتابع O1-N2-C3-C4-N5، بحيث تحمل N2 الأكسجين الموجود خارج الحلقة:

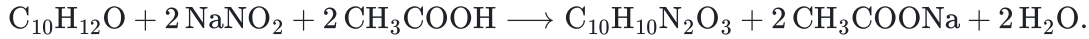
- **E**: ميثيل عند C3 و4-ميثوكسي فينيل عند C4.
- **F**: 4-ميثوكسي فينيل عند C3 وميثيل عند C4.
- **G**: الحلقة المقابلة دون أكسجين أكسيد *N* الموجود خارج الحلقة.

التحول الحراري المتبادل وتفاعلا نزع الأكسجين هي





المعادلة الإجمالية الموزونة لتكوين E من الأنثول في ظروف النتريت/حمض الأسيتيك المذكورة هي

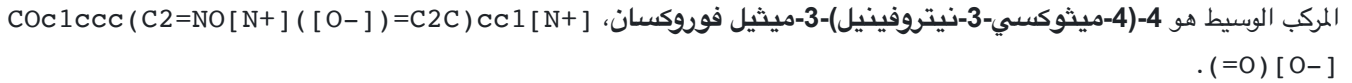


هذه موازنة إجمالية للمادة، وليست خطوة أولية في آلية التفاعل.

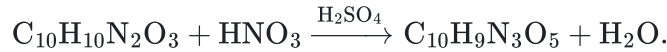
8.4

في هذا الجزء كله، تظل R مستبدل الفوروكسان المحدد أعلاه. وفي المعادلات الآتية، ليرمز Ar إلى **2-ميثوكسي-5- R -فينيل**.

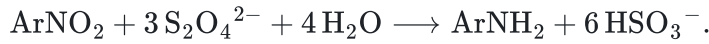
تكوين H. توجه مجموعة الميثوكسي النترة الإلكتروفيلية إلى موضعي أورثو وبارا. ويشغل R موضع بارا بالنسبة إليها، كما أن موضعي أورثو بالنسبة إليها متكافئان في E. لذلك تدخل النترة مجموعة النيترو في موضع أورثو بالنسبة إلى الميثوكسي.



تُمثل عملية تكوينه بالمعادلة الموزونة



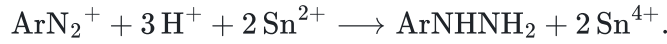
يختزل الديثيونيت مجموعة النيترو إلى مجموعة أمينو، فيعطي H، الذي يُسمى أيضاً **2-ميثوكسي-5- R -أنيلين**. ومع التعبير عن ناتج أكسدة الكبريت على هيئة هيدروجين كبريتيت، تكون معادلة الاختزال الصافية الموزونة



تكوين ا. تستبدل الديازتة مجموعة الأمينو بمجموعة ديازونيوم:



يعطي الاختزال بالقصدير (II) أريل هيدرازين ا:



البنية العضوية المعروضة هي الهيدرازين المتعادل بعد المعالجة النهائية. وصيغته بدلالة المستبدل هي، على نحو صحيح،



تكوين ل. يتكاثف البنزالدهيد، $\text{O}=\text{Cc1ccccc1}$ ، أولاً مع H لتكوين الإيمين الخاص به. وهذا المركب الوسيط هو **N-بنزيلدين-2-ميثوكسي-5- R -أنيلين**، $\text{COc1ccc(C2=NO[N+](O-)=C2C)cc1N}=\text{Cc1ccccc1}$.

تُضاف ذرة الكبريت في **حمض الثيوغليكوليك**، $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CS}$ ، إلى كربون الإيمين. ثم يؤدي تكوين أميد داخل الجزيء إلى إغلاق حلقة الثيازوليددين-4-ون الخماسية الأعضاء.

وبناءً على ذلك:

- ترتبط مجموعة الفينيل المشتقة من البنزالدهيد بذرة C2 في الحلقة، ولذلك R^1 فينيل؛
- تظل مجموعة الأريل الأصلية في H مرتبطة بالنيتروجين، ولذلك R^2 2-ميثوكسي-5- R -فينيل؛
- تصبح مجموعة كربوكسيل حمض الثيوغليكوليك كربونيل الحلقة؛
- وتصبح مجموعة الميثيلين فيه C5 في الحلقة.

معادلة التكاثف الإجمالية الموزونة هي



صيغة الناتج هي $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$. ولا يُعين تكوين مطلق للمركز الفراغي المتكون حديثاً عند C2.

تكوين K. يتفاعل ا مع **الأسيتوفينون**، $\text{CC}(=\text{O})\text{c1ccccc1}$ ، عبر اصطناع فيشر للإندول.

ناتج التكاثر الأولي هو (2-ميثوكسي-5-*R*-فينيل)هيدرازون الأسيتوفينون، $\text{COC1ccc(C2=NO[N+](C2=O)cc1NN=C(C)cccc1}$ ، ولا تحدد المسألة تكوينه الهندسي.

أثناء تكوين الإندول:

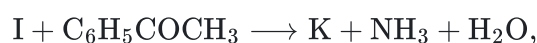
- تصبح ذرة النيتروجين المرتبطة أصلاً بالحلقة العطرية ذرة نيتروجين الإندول؛
- تُحذف ذرة النيتروجين الأخرى على هيئة أمونيا؛
- تصبح ذرة كربون كربونيل الأسيتوفينون C2 في الإندول وتحفظ بالفينيل؛
- تصبح ذرة كربون ميثيل الأسيتوفينون C3 في الإندول.

تشغل الميثوكسي أحد موضعي أورثو بالنسبة إلى مجموعة الهيدرازين. لذلك يحدث التَّحَلُّق عند موضع أورثو الآخر غير المستبدل. وبمطابقة ذرات الحلقة العطرية الأصلية مع الإندول، تكون الميثوكسي عند C7 و *R* عند C4.

وعليه، يتطلب القالب المطبوع



التفاعل الإجمالي الموزون هو

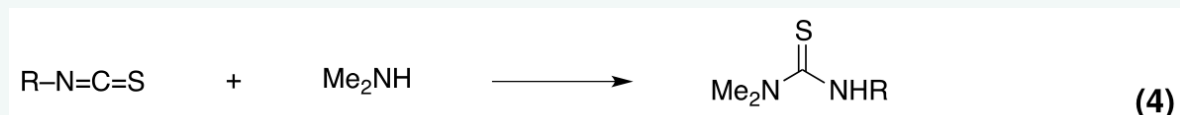
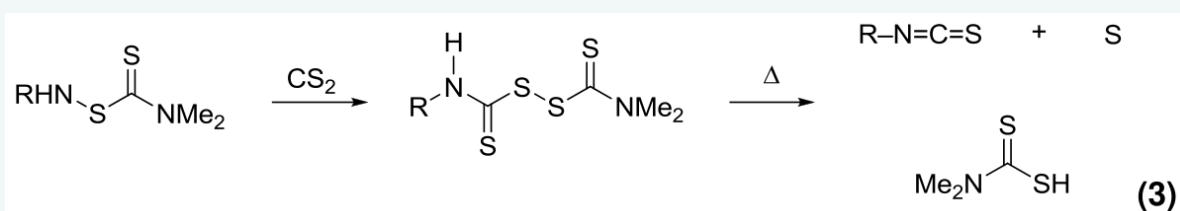


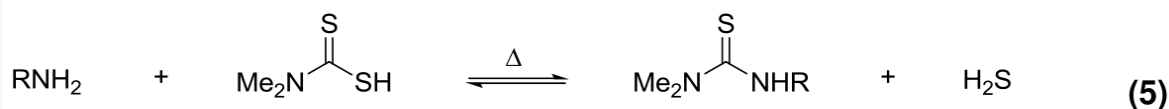
بوجود ZnCl_2 ومع التسخين. وتتوافق الصيغة الناتجة، $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$ ، مع البنية المعطاة لـ K.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

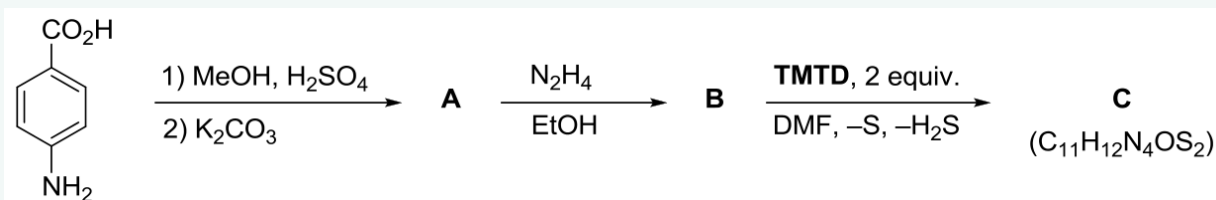
المسألة 9: تحضير المركبات الحلقية غير المتجانسة

برز ثنائي كبريتيد رباعي ميثيل الثيورام (TMTD) بوصفه كاشفاً مفيداً لتحضير العديد من المجموعات الوظيفية المحتوية على الكبريت والنيتروجين والمركبات الحلقية غير المتجانسة في الكيمياء العضوية. تُعرض تفاعلات TMTD مع الأمينات الأولية، وكذلك بعض التحولات اللاحقة الموافقة للنتائج أو النواتج المتكوّنة، في المخططات الآتية:

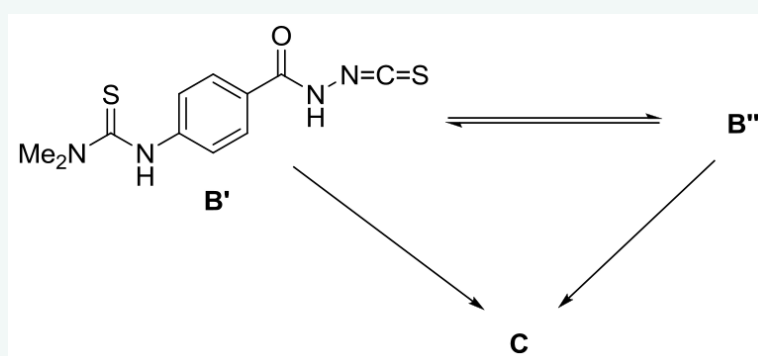




لوحظت تحولات مماثلة للبنزوهيدرازيدات (المحتوية على مجموعة NH_2 المحبة للنواة) مع **TMTD**.
في مخطط التحضير أدناه، يُنتج تفاعل الثيوكربمولة لهيدرازين الأرويل باستخدام **TMTD** المركب **C** المحتوي على جزء حلقي غير متجانس، انطلاقاً من حمض *p*-أمينوبنزويك.



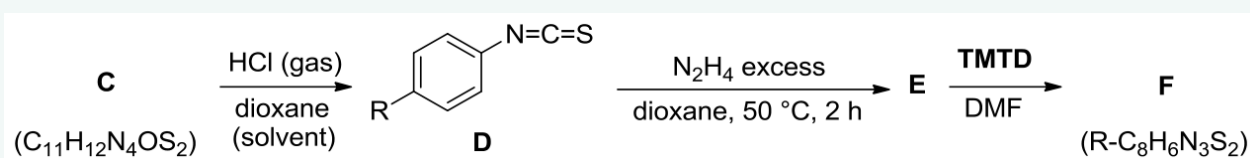
أثناء تكوّن **C** من **B**، لوحظ مركب وسيط **B'**. يخضع هذا الوسيط لتحول توتومري إلى **B''**. ويمكن أن يتكوّن **C** من **B'** أو **B''**.



9.1 أعطِ تراكيب **A** و **B** و **C**.

9.2 اقترح تركيباً للتوتومر **B''**، وأعطِ آلية بأسهم منحنية لتكوّن **C**.

حوّل المركب **C** بعد ذلك إلى **F** وفق المسار الآتي:



[تبقى المجموعة *R* نفسها تماماً طوال بقية السؤال].

9.3 ارسم تركيب **E** و **F**. (لا يلزمك رسم تركيب المجموعة *R* ابتداءً من هذه النقطة).

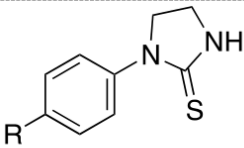
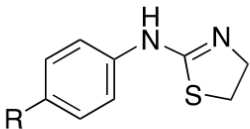
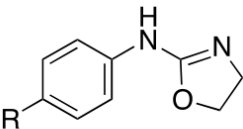
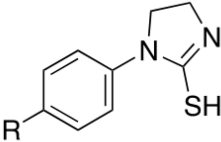
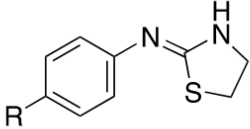
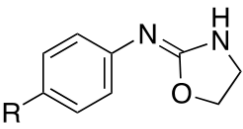
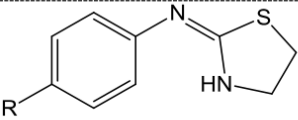
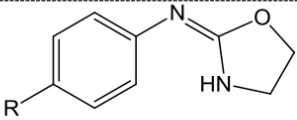
لم يُحصل على **E** إلا عند إضافة **D** ببطء إلى محلول فائض من N_2H_4 في الديوكسان. أما عند إضافة N_2H_4 إلى محلول **D** في الديوكسان بدلاً من ذلك، فقد تكوّن ناتج جانبي رئيسي **D'** ($\text{R}_2\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2$).

9.4 أعطِ تركيب **D'**.

أدّى تسخين **D** تسخيناً خفيفاً مع الإيثانول أمين ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) في الديوكسان لمدة ساعتين إلى الحصول على **G** ($\text{R}-\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OS}$).

9.5 ارسم الصيغة البنائية للمركب **G**.

9.6 يمكن أن يؤدي تسخين **G** بوجود حمض *p*-تولوين سلفونيك حفّازاً إلى تكوين عدد من النواتج الحلقية غير المتجانسة الخماسية المختلفة:

H ₁	H ₂	H ₃
		
H ₄	H ₅	H ₆
		
H ₇	H ₈	
		

(i) ارسم تركيبين لهما صيغتان جزيئيتان مختلفتان.

(ii) ارسم تركيبين يمثلان متماكين بنائيين.

(iii) ارسم تركيبين يمثلان متماكين فراغيين.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

بالنسبة إلى **C** و **F**، تستخدم التراكيب أدناه **التوتومر الثيولي**؛ وتُعطى توتوماتهما الثيولية في الحل. وفي صيغ SMILES المختصرة اللاحقة، تمثل كل * المجموعة **R** نفسها التي تبقى دون تغيير.

• **9.1 — 4 A:** أمينوبنزوات الميثيل: COC(=O)c1ccc(N)cc1.

• **9.1 — 4 B:** أمينوبنزوهيدرازيد: NNC(=O)c1ccc(N)cc1.

• **9.1 — 5 C:** [4-(3,3-ثنائي ميثيل ثيووريديو)فينيل]-1,3,4-أوكساديازول-2-ثيول: CN(C)C(=S)Nc1ccc(C2=NC=CC2)cc1.

• **9.2 — B:** توتومر الحمض الإيميدي للمركب **B**، حمض **N**-إيزوثيوسياناتو-4-(3,3-ثنائي ميثيل ثيووريديو)بنزإيميديك. ومن الأشكال الهندسية الملائمة للتعلق: CN(C)C(=S)Nc1ccc(C2=NC=CC2)cc1 / C(=O)N=N=C(S)cc1. يؤدي هجوم الأكسجين داخل الجزيء على كربون الإيزوثيوسيانات، متبوعاً بانتقال بروتون، إلى إعطاء **C**.

• **9.3 — 4 E:** (4-**R**-فينيل)ثيوسيميكاربازيد: c1ccc(NC(=S)NN)cc1.

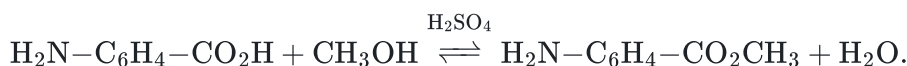
• **9.3 — 5 F:** [4-(**R**-فينيل)أمينو]-1,3,4-ثياديازول-2-ثيول: c1ccc(Nc2nnc(S)s2)cc1.

- 9.4 — 1,2-D': c1ccc(NC(=S)NNC(=S)Nc2ccc(*)cc2)cc1* بيس[4-فينيل(R)-N]كرباموثيول[هيدرازين]:
- 9.5 — 1-G: c1ccc(NC(=S)NCCO)cc1* (2-هيدروكسي إيثيل)-3-(4-فينيل)ثيووريا: c1ccc(NC(=S)NCCO)cc1*
- 9.6(i): H_1 و H_3 ، ولهما صيغتان جزيئتان مختلفتان:
- 1، H_1 -(4-فينيل)إيميدازوليدين-2-ثيون: c1ccc(N2CCNC2=S)cc1*؛ الصيغة $R-C_9H_9N_2S$.
- N، H_3 -(4-فينيل)-4,5-ثنائي هيدرو-1,3-أوكسازول-2-أمين: c1ccc(NC2=NCCO2)cc1*؛ الصيغة $R-C_9H_9N_2O$.
- 9.6(ii): H_1 و H_2 ، متماكان بنائيان:
- H_1 محدد أعلاه.
- N، H_2 -(4-فينيل)-4,5-ثنائي هيدرو-1,3-ثيازول-2-أمين: c1ccc(NC2=NCCS2)cc1*.
- لـ $R-C_9H_9N_2S$ الصيغة.
- 9.6(iii): H_5 و H_7 ، متماكان فراغيان هندسيان:
- (Z)-N، H_5 -(4-فينيل)-1,3-ثيازوليدين-2-إيمين: c1ccc(/N=C2\SCCN2)cc1*.
- (E)-N، H_7 -(4-فينيل)-1,3-ثيازوليدين-2-إيمين: c1ccc(/N=C2/SCCN2)cc1*.

الحل

9.1 — تعيين A و B و C

المادة الابتدائية، حمض 4-أمينوبنزويك، هي Nc1ccc(C(=O)O)cc1. يُحدث الميثانول، CO، وحمض الكبريتيك، O(=O)(=O)OS، أسترة فيشر:

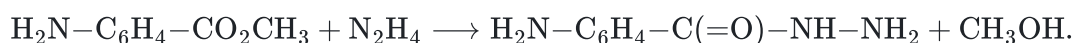


تبقى مجموعة الأمينو والمستبدلات المشتقة من الكربوكسيل في الوضع بارا إحداها بالنسبة إلى الأخرى طوال المسار. وصيغة الماء هي O. تعادل كربونات البوتاسيوم، $[+K] \cdot [O-] [O-] [O-] \cdot C(=O)$ ، الحمض أثناء معالجة مزيج التفاعل، فتعطي الإستر الأميني الحر A. ومعادلة تعادل الحمض الموزونة هي



هنا، كبريتات البوتاسيوم هي $[+K] \cdot [O-] [O-] [O-] \cdot S(=O)(=O)$ ، وثنائي أكسيد الكربون هو $O=C=O$.

ثم يهاجم الهيدرازين، NN، كربونيل الإستر. ويستبدل الإحلال الأسيلي المحب للنواة مجموعة الميثوكسي بمجموعة الهيدرازينو، فينتج B:



وهكذا يحتوي B على مجموعتي أمينو أوليتين: مجموعة الأمينو العطرية ومجموعة الأمينو الطرفية للهيدرازيد.

لـ TMTD، ثنائي كبريتيد رباعي ميثيل الثيورام، صيغة SMILES التالية: CN(C)C(=S)SSC(=S)N(C)C. وتفسر التحولات المعطاة التعديلات المختلفة:

- تتحول مجموعة الأمينو العطرية إلى $-NH-C(=S)-N(CH_3)_2$.
- تتحول مجموعة الأمينو الطرفية للهيدرازيد إلى مجموعة إيزوثيوسيانات، فتعطي $-C(=O)-NH-N=C=S$.

المركب B' الناتج هو N-إيزوثيوسياناتو-4-(3,3-ثنائي ميثيل ثيووريدو)بنزاميد، CN(C)C(=S)Nc1ccc(C(=O)NN=C=S)cc1، وهو يطابق الوسيط المعطى تماماً.

استكمالاً للصورة، تتيح التفاعلات المعطاة مساراً موزوناً ذرياً إلى 'B'، ومن ثم إلى C. عند طرف الهيدرازيد، يُولد التفاعل (1) و(3) الإيزوثيوسيانات وجزئين من حمض ثنائي ميثيل ثنائي ثيوكراميك، $CN(C)C(=S)S$. يتحلل أحد جزئي الحمض وفق التفاعل (2)، موفراً ثنائي كبريتيد الكربون اللازم في التفاعل (3)؛ ويحوّل الآخر مجموعة الأمينو العطرية إلى الثيويوريا وفق التفاعل (5).

بعد اختزال هذه المركبات الوسيطة، تكون المعادلة الصافية الموزونة



التفاعل الأول هو B، والناتج الأول هو C. وتحدّد عبارة «2 مكافئ» في المخطط التجريبي كمية الكاشف المستخدمة؛ أما المعادلة أعلاه فتعبّر عن الحد الأدنى للاستهلاك الصافي عبر هذا المسار.

النواتج الصغيرة هي ثنائي ميثيل أمين، CNC، وكبريتيد الهيدروجين، S، والكبريت العنصري. وثنائي كبريتيد الكربون هو $S=C=S$. وكما في المسألة، يرمز S إلى مكافئ ذري من الكبريت العنصري؛ أما صورته الجزيئية المعتادة، ثنائي الكبريت، فهي $S_1SSSSSSS_1$.

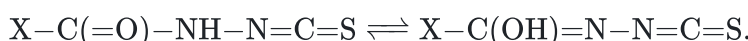
ينتج عن تحلّق 'B' حلقة خماسية تحتوي على أكسجين الكربونيل الأصلي، وذرتي نيتروجين الهيدرازيد، وذرتي الكربون المعنيتين. وهذه هي حلقة 1,3,4-أوكساديازول في C.

تُستنتج الصيغة مباشرةً بجمع أجزائه البنائية:



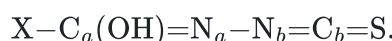
9.2 — التوتومر "B" وآلية انتقال الإلكترونات

ليرمز X إلى مجموعة 4-(3,3-ثنائي ميثيل ثيوريديو)فينيل. والتحول التوتومري المعني هو



هذا توتومر أميد-حمض إيميدي: يفقد نيتروجين الأسيل بروتونه، ويكتسب الأكسجين ذك البروتون، وتُستبدل رابطة الكربونيل المزدوجة برابطة مزدوجة بين الكربون والنيتروجين. ويمكن أن يحقق انتقال البروتون بمساعدة حمض أو قاعدة هذا التغير.

لتوضيح التحلّق، نرمز إلى كربون الكربونيل الأصلي بـ C_a ، وإلى النيتروجين المجاور له بـ N_a ، وإلى النيتروجين الطرفي بـ N_b ، وإلى كربون الإيزوثيوسيانات بـ C_b . ومن ثم تكون السلسلة في "B"



التسلسل الدقيق للأسهم المنحنية انطلاقاً من "B" هو:

1. **انغلاق الحلقة:** ارسم سهماً من زوج إلكتروني حر على أكسجين الهيدروكسيل إلى C_b . وفي الوقت نفسه، ارسم سهماً من رابطة π

في $C_b=S$ إلى الكبريت. يؤدي ذلك إلى تكوين الحلقة الخماسية بترتيب الذرات



2. **للايون المزدوج الناتج، أوكسونيوم-ثيولات حلقي، صيغة SMILES التالية:** $CN(C)C(=S)Nc1ccc(C2=NN=C([S-]))cc1$

$cc1([OH+][2])$. يحمل الأكسجين شحنة موجبة، ويظل مرتبطاً بالهيدروجين؛ ويحمل الكبريت الموجود خارج الحلقة شحنة سالبة.

3. **انتقال البروتون:** ارسم سهماً من الكبريت ذي الشحنة السالبة إلى الهيدروجين المرتبط بالأكسجين، وسهماً من رابطة $O-H$ عائداً

إلى الأكسجين. وقد يتوسط ناقل بروتون هذا الانتقال. والناتج هو أوكساديازول-2-ثيول المتعادل C.

يضع التشكيل الفراغي المحدّد للمركب "B" أكسجين الهيدروكسيل وامتداد سلسلة النيتروجين على الجانب نفسه من رابطة $C=N$ الإيميدية، مما يسمح بهذا الانغلاق الخماسي.

التكوّن المباشر من "B" ممكن أيضاً. يهاجم أكسجين الكربونيل C_b ، بينما تنتقل إلكترونات π للرابطة $C_b=S$ إلى الكبريت. ويكون

الأوكسونيوم-الثيولات الحلقي المشتق من الكربونيل الناتج هو $CN(C)C(=S)Nc1ccc(C2=[O+][C([S-])=NN2])cc1$.

يؤدي انتقال بروتون $N-H$ الأسيلي إلى الكبريت، متبوعاً بمنح الزوج الإلكتروني الحر على النيتروجين إلى رابطة $C_a - N_a$ وانتقال

إلكترونات π للرابطة $C_a = O$ إلى الأكسجين، إلى إعطاء C نفسه.

الصورة الثيولية للمركب **C** هي توتومر لـ **5-[4-(3,3-ثنائي ميثيل ثيوبيوريدو)فينيل]-1,3,4-أوكساديازول-2-(3H)-ثيون**،
CN(C)C(=S)Nc1ccc(C2=NNC(=S)O2)cc1. في ذلك التمثيل، يكون البروتون على نيتروجين الحلقة، ويرتبط الكبريت الموجود خارج الحلقة بالكربون برابطة مزدوجة.

9.3 — تعيين E و F

ابتداءً من هذه النقطة، نرمز بـ **Ar** إلى مجموعة **R-4**-فينيل. وفي التمثيل الثيولي المستخدم أعلاه، تكون **R** هي مستبدل **5**-سلفانيل-**1,3,4**-أوكساديازول-**2**-يل.

يعزّز كلوريد الهيدروجين، **Cl**، شطر مجموعة ثنائي ميثيل ثيوبيوريا في **C**. وتحتجز البروتنة ثنائي ميثيل أمين المغادر على هيئة كلوريد ثنائي ميثيل الأمونيوم، $[C-NH_2]^+ [Cl]^-$:



ومن ثم فإن **D** هو **5-(4-إيزوثيوسياناتوفينيل)-1,3,4-أوكساديازول-2-ثيول**، S=C=Nc1ccc(-c2nnc(S)O2)cc1.

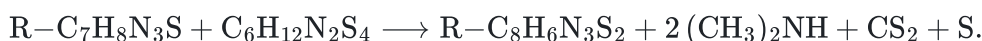
يهاجم الهيدرازين الكربون المحب للإلكترونات في الإيزوثيوسيانات. ويعطي انتقال البروتون الثيوسيميكاربازيد **E**، دون حذف جزيء صغير:



تؤدي معالجة **E** باستخدام TMTD إلى تحويل مجموعة $-NH_2$ الطرفية فيه إلى $-N=C=S$. والوسيط هو **N-إيزوثيوسياناتو-4'-R-فينيل(ثيوبيوريا)**، c1ccc(NC(=S)NN=C(S)cc1)*.

يتحلّق هذا الوسيط على نحو مماثل للمركب **B'**، لكن كبريت الثيوكربونيل الأصلي يصبح الآن الذرة غير المتجانسة في الحلقة. ولذلك يحتوي الناتج على حلقة **1,3,4-ثياديازول**، فيعطي **F**.

المعادلة الصافية الموزونة ذرياً، مع كتابة حمض ثنائي ميثيل ثنائي ثيوكرباميك المتولّد في صورة نواتج تحلله، هي



صيغة **F**، باستثناء **R** التي لم تتغير، هي

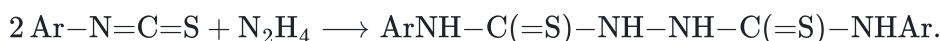


كما هو مطلوب.

التوتومر الثيوني الموافق هو **5-[4-(R-فينيل)أمينو]-1,3,4-ثياديازول-2-(3H)-ثيون**، c1ccc(NC2=NNC(=S)S2)cc1*.

9.4 — تعيين 'D' وتأثير ترتيب الإضافة

يمكن لكتا ذرتي النيتروجين في الهيدرازين أن تتفاعلا مع جزيئات الإيزوثيوسيانات. وتعطي إضافة مكافئين من **D**



هذا هو **D'**، ناتج الإضافة المزدوج المحدّد في الإجابات.

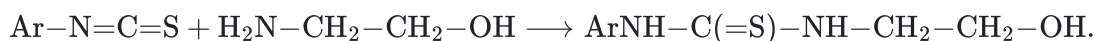
تحتوي صيغته على مجموعتي فينيل ثنائيتي الاستبدال في الوضع بارا، وذرتي كربون ثيوكربونيل، وأربع مجموعات $:NH$:



عندما يُضاف **D** ببطء إلى فائض من الهيدرازين، يصادف جزيء **D** المضاف الهيدرازين الحر على نحو تفضيلي، فيتكوّن **E**. وعندما يُضاف الهيدرازين إلى محلول غني بالمركب **D**، يمكن للمركب **E** المتكوّن أولاً أن يتفاعل مجدداً عبر مجموعة الأمينو الطرفية المتبقية فيه، فينتج **D'**.

9.5 — تعيين G

للإيثانول أمين، **2-أمينوايثان-1-ول**، صيغة SMILES التالية: NCCO. تهاجم مجموعة الأمينو فيه كربون الإيزوثيوسيانات بسهولة أكبر من مجموعة الهيدروكسيل. وتعطي الإضافة وانتقال البروتون **G**:



لا تُفقد أي ذرات. ومن ثم تكون الصيغة، باستثناء **R**،



9.6 — تصنيف النواتج الحلقية غير المتجانسة

للحفار، حمض *p*-تولوين سلفونيك، صيغة SMILES التالية: Cc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1.

يمكن موازنة تكوّن النواتج المختارة المحتوية على الكبريت بوصفه نزاعاً للماء:



أما تكوّن الناتج المحتوي على الأكسجين H_3 فيقابل فقدان كبريتيد الهيدروجين:



9.6(i): صيغتان جزيئيتان مختلفتان — H_3 و H_1 .

يحتوي H_1 على الكبريت وصيغته $R-C_9H_9N_2S$. ويحتوي H_3 على الأكسجين بدلاً منه وصيغته $R-C_9H_9N_2O$. ولذلك تختلف صيغتهما الجزيئيتان.

9.6(ii): متماكبان بنائيان — H_2 و H_1 .

لكليهما الصيغة $R-C_9H_9N_2S$ ، لكنهما يختلفان في كيفية ترابط الذرات:

- في H_1 ، تكون كلتا ذرتي النيتروجين ضمن الحلقة، ويكون الكبريت كبريت ثيون خارج الحلقة.
- في H_2 ، يكون الكبريت وإحدى ذرتي النيتروجين ضمن الحلقة، بينما يكون النيتروجين المرتبط بمجموعة الأريل خارج الحلقة.

ولذلك فهما متماكبان بنائيان.

9.6(iii): متماكبان فراغيان — H_5 و H_7 .

لكليهما الترابط الذري نفسه لحلقة الثيازوليدين ورابطة $C=N-Ar$ خارج الحلقة. ويختلفان في التشكيل الفراغي حول تلك الرابطة المزدوجة. عند كربون الإيمين، تكون أولوية الكبريت وفق قواعد CIP أعلى من أولوية النيتروجين. وعند نيتروجين الإيمين، تكون أولوية مجموعة الأريل أعلى من أولوية موضع الزوج الإلكتروني الحر. في الرسوم المعطاة:

- H_5 : تقع مجموعة الأريل وكبريت الحلقة على الجانب نفسه من الرابطة المزدوجة خارج الحلقة، مما يعطي التشكيل **Z**.
- H_7 : يقعان على جانبيين متقابلين، مما يعطي التشكيل **E**.

ترمز الروابط الاتجاهية في صيغ SMILES الواردة في الإجابات هذا الاختلاف.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظّمون.