

IChO 2018

المسائل النظرية والحلول · براتيسلافا وبراغ، سلوفاكيا وجمهورية التشيك · 8 مسائل نظرية مع حلول كاملة

eulersolve.org/icho/2018/

المسألة 1: DNA

التسلسلات المتناظرة فئة مثيرة للاهتمام من DNA. في جزيء DNA متناظر مزدوج السلسلة (dsDNA)، يطابق تسلسل إحدى السلسلتين عند قراءته في الاتجاه $3' \rightarrow 5'$ تسلسل السلسلة المتممة عند قراءته في الاتجاه $5' \rightarrow 3'$. ومن ثم، يتكون dsDNA المتناظر من سلسلتين متماثلتين ومتممتين إحداهما للأخرى. ومن أمثلته ما يُسمى باثني عشري النوكليوتيد (1) Drew–Dickerson:



1.1 كم عدد جزيئات DNA المتناظرة المختلفة المزدوجة السلسلة المكوّنة من اثني عشر نوكليوتيداً في كل سلسلة (أي جزيئات dsDNA التي تحتوي على اثني عشر زوجاً قاعدياً)؟

1.2 كم عدد جزيئات DNA المتناظرة المختلفة المزدوجة السلسلة المكوّنة من أحد عشر نوكليوتيداً في كل سلسلة (أي جزيئات dsDNA التي تحتوي على أحد عشر زوجاً قاعدياً)؟

تُعرّف درجة حرارة انصهار dsDNA، T_m ، بأنها درجة الحرارة التي يتفكك عندها 50% من الكمية الأصلية من سلاسل DNA المزدوجة إلى سلاسل منفصلة.

1.3 انظر إلى اثني عشري النوكليوتيد (1) Drew–Dickerson. افترض أن زوج القواعد النيتروجينية G–C يساهم في استقرار لولب DNA المزدوج بدرجة أكبر من زوج A–T.

ما احتمال ارتفاع T_m له عند استبدال زوج قاعدي واحد مختار عشوائياً بزوج G–C؟

لنحلل الديناميكا الحرارية لتكوّن DNA ذي اللولب المزدوج من سلاسل مفردة، واعتمادها على طول DNA وعلى درجة الحرارة. يختلف ثابت اتزان ترابط السلاسل المفردة لتكوين dsDNA بين dsDNA المتناظر وغير المتناظر.

سُخّن محلول من dsDNA تركيزه الابتدائي $1.00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ إلى T_m ، ووصل إلى حالة الاتزان.

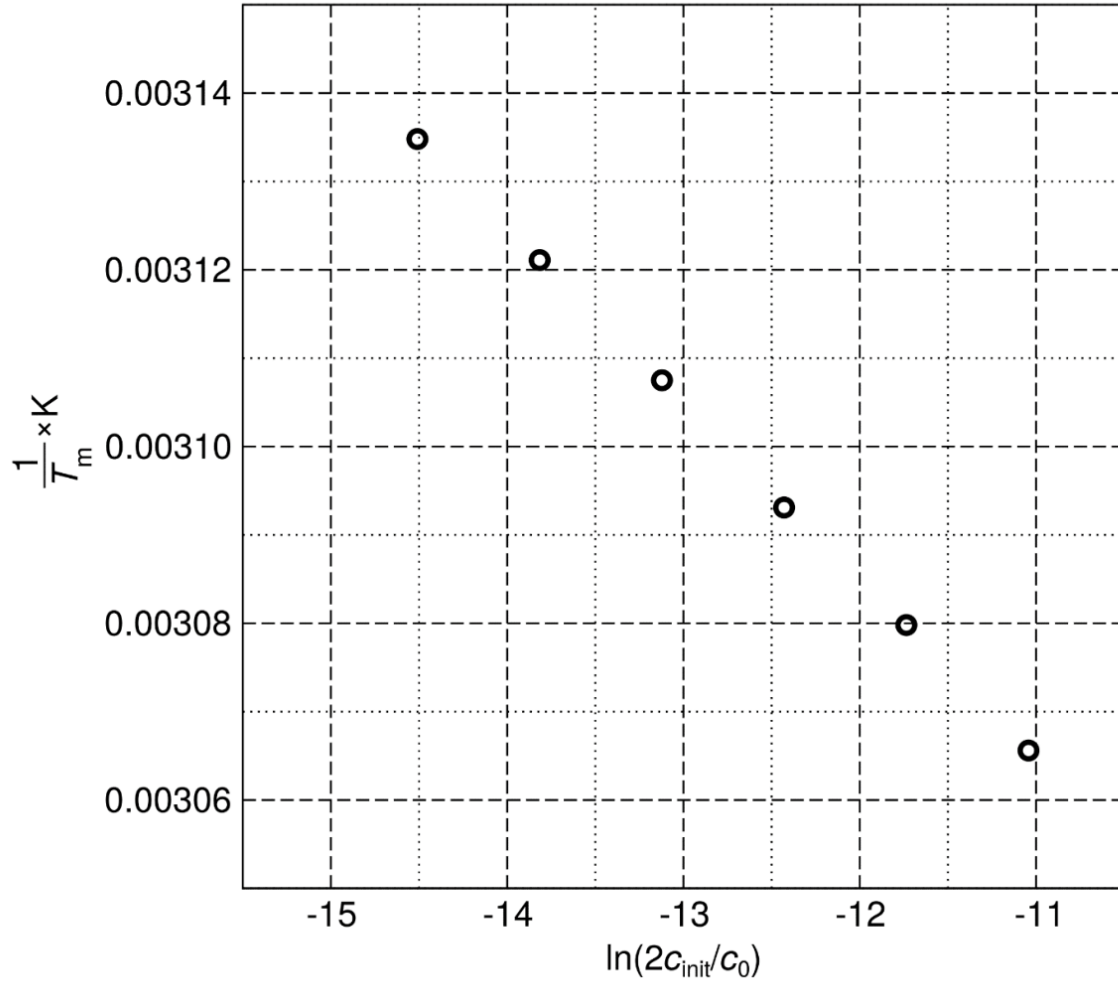
1.4 احسب ثابت اتزان ترابط السلاسل المفردة عند T_m لكل من DNA غير المتناظر و DNA المتناظر.

قُدّرت متوسطات المساهمات في طاقة غيبس لترابط سلسلتين مفردتين لتكوين dsDNA ضمن نطاق معين من الظروف التجريبية، وبلغت $-6.07 \text{ kJ mol}^{-1}$ لكل زوج G–C واحد، و $-1.30 \text{ kJ mol}^{-1}$ لكل زوج A–T واحد موجود في dsDNA.

1.5 كم عدد الأزواج القاعدية في أقصر قليل نوكليوتيد من dsDNA تكون T_m له أعلى من 330 K؟ عند هذه T_m ، اعتبر القيم الآتية لثابت اتزان ترابط السلاسل المفردة لتكوين dsDNA: $K_{np} = 1.00 \times 10^6$ لجزيء dsDNA غير متناظر، و $K_p = 1.00 \times 10^5$ لجزيء dsDNA متناظر. هل أقصر قليل نوكليوتيد متناظر أم غير متناظر؟

أخيراً، لنتخلّ عن التصور المبسط الذي يفترض أن الأزواج القاعدية تساهم كلّ على حدة في ترابط سلاسل DNA. يمكن اعتبار طاقة غيبس لهذه العملية معتمدة صراحةً على درجة الحرارة. يوضح ما يأتي اعتماد مقلوب T_m لاثني عشري النوكليوتيد Drew–Dickerson (1) على لوغاريتم التركيز الابتدائي للجزيء المزدوج c_{init} . (ملاحظة: يُستحدث تركيز قياسي $c_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$).

8.0	4.0	2.0	1.00	0.50	0.25	$c_{\text{init}}/10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$
326.2	324.7	323.3	321.8	320.4	319.0	T_m/K



1.6 احسب الإنتالبي القياسي ΔH° والإنتروبي القياسية ΔS° لترباط سلاسل DNA المفردة لتكوين اثني عشري النوكليوتيد (1) Drew–Dickerson المتناظر المزدوج السلسلة. افترض أن ΔH° و ΔS° لا يتغيران مع درجة الحرارة.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

1.1 : 4096 .

1.2 : 0 .

1.3 : $\frac{1}{3} \approx 33.3\%$.

1.4 : $K_{c,p} = 5.00 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ و $K_{c,np} = 2.00 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. ثوابت الحالة القياسية

اللابعدية القيم العددية نفسها عندما يكون $c_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$.

1.5 : G–C أزواج قاعدية؛ متناظر، وجميع أزواجه الستة 6 .

• 1.6: $\Delta H^\circ \approx -416 \text{ kJ mol}^{-1}$ و $\Delta S^\circ \approx -1.18 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ، لكل مول من الجزيء المزدوج المتكوّن.

الحل

1.1

تطابق سلسلة DNA المتناظرة متممتها المعكوسة. ومن ثم، إذا كانت قواعدها هي $b_1, \dots, b_{12}$ ، فإن

$$b_i = \bar{b}_{13-i},$$

حيث تشير الشرطة العلوية إلى القاعدة المتممة: تقترن A مع T، وتقترن G مع C.

يمكن أن يحتوي كل موضع من المواضع الستة الأولى على أيٍّ من القواعد الأربع. وعندئذٍ تتحدد المواضع الستة الأخيرة:

$$N = 4^6 = \boxed{4096}.$$

لا توجد قسمة على اثنين: فسلسلتا كل جزيء مزدوج متناظر لهما بالفعل تسلسلان متماثلان عند قراءتهما في الاتجاه $3' \rightarrow 5'$.

1.2

بالنسبة إلى سلسلة مكوّنة من إحدى عشرة قاعدة، ينبغي أن يحقق الموضع المركزي العلاقة

$$b_6 = \bar{b}_6.$$

ليست أيٌّ من قواعد DNA الأربع القياسية متممةً لنفسها. وبالتالي، لا يمكن أن يكون جزيء DNA المزدوج ذو الطول الفردي متناظرًا:

$$\boxed{N = 0}.$$

1.3

يحتوي جزيء Drew–Dickerson المزدوج على ثمانية أزواج G–C وأربعة أزواج A–T. وفق نموذج الاستقرار المذكور، يزيد استبدال زوج A–T بزوج G–C من الاستقرار، ومن ثم يرفع T_m ؛ أما استبدال زوج G–C موجود أصلاً فلا يزيد مساهمته.

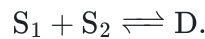
احتمالات اختيار المواضع الاثني عشر كلها متساوية، لذا

$$P(T_m \text{ تزداد}) = \frac{4}{12} = \boxed{\frac{1}{3} \approx 33.3\%}.$$

1.4

لنرمز إلى الجزيء المزدوج بـ D ، وإلى سلسلتيه المفردتين المتممتين بـ S_1, S_2 . هذه رموز لسلاسل DNA كاملة، وليست صيغاً عنصرية.

بالنسبة إلى DNA غير المتناظر، تكون السلسلتان مختلفتين:



عند T_m ، يكون نصف الجزيئات المزدوجة الأصلية قد تفككت:

$$[D] = \frac{c_{\text{init}}}{2}, \quad [S_1] = [S_2] = \frac{c_{\text{init}}}{2}.$$

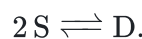
وعليه،

$$K_{c,\text{np}} = \frac{[D]}{[S_1][S_2]} = \frac{c_{\text{init}}/2}{(c_{\text{init}}/2)^2} = \frac{2}{c_{\text{init}}}.$$

بالتعويض نحصل على

$$\boxed{K_{c,\text{np}} = 2.00 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}.$$

بالنسبة إلى DNA المتناظر، تنتمي كلتا السلسلتين إلى النوع نفسه S :



ينتج عن كل جزيء مزدوج يتفكك جزيئان من S . ومن ثم،

$$[D] = \frac{c_{\text{init}}}{2}, \quad [S] = 2 \left(\frac{c_{\text{init}}}{2} \right) = c_{\text{init}}.$$

إذاً،

$$K_{c,p} = \frac{[D]}{[S]^2} = \frac{c_{\text{init}}/2}{c_{\text{init}}^2} = \frac{1}{2c_{\text{init}}},$$

فنحصل على

$$K_{c,p} = 5.00 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

ثوابت الاتزان اللابعدية المستخدمة داخل اللوغاريتمات في الديناميكا الحرارية هي

$$K_{np} = \frac{2c_0}{c_{\text{init}}}, \quad K_p = \frac{c_0}{2c_{\text{init}}}.$$

وهي تساوي $c_0 K_c$ ، لذا تتفق قيمها العددية مع القيم أعلاه عندما يكون $c_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$.

1.5

في النموذج الجمعي المذكور،

$$\Delta G^\circ = -(6.07n_{GC} + 1.30n_{AT}) \text{ kJ mol}^{-1}.$$

عند درجة حرارة الانصهار،

$$\Delta G^\circ = -RT_m \ln K.$$

عند تثبيت عدد الأزواج القاعدية، يتحقق أكبر تثبيت، وبالتالي أعلى T_m في هذا النموذج، عندما يكون كل زوج من نوع G-C. ولجزيء مزدوج مؤلف بالكامل من n زوجاً قاعدياً من نوع G-C،

$$T_m = \frac{6070n}{R \ln K},$$

باستخدام $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

بالنسبة إلى **DNA غير المتناظر**، نستخدم القيمة المحددة في هذا الجزء، $K_{np} = 10^6$:

$$T_m > 330 \text{ K} \implies n > \frac{(8.314)(330) \ln(10^6)}{6070} = 6.245.$$

إذاً، يحتوي أقصر جزيء مزدوج غير متناظر ممكن على **سبعة أزواج قاعدية**.

بالنسبة إلى **DNA المتناظر**، $K_p = 10^5$:

$$n > \frac{(8.314)(330) \ln(10^5)}{6070} = 5.204.$$

أصغر عدد صحيح زوجي مسموح به هو ستة. ويوجد تسلسل متناظر كهذا مؤلف بالكامل من G-C: نختار أي ثلاث قواعد من G/C لتكون النصف الأول من السلسلة، ثم نستخدم متمماتها المعكوسة لتكون النصف الثاني.

درجة حرارة انصهاره المتوقعة هي

$$T_m = \frac{6(6070)}{(8.314) \ln(10^5)} \approx 380 \text{ K} > 330 \text{ K}.$$

علاوةً على ذلك، يجب أن يحتوي أي تسلسل متناظر مكوّن من ستة أزواج قاعدية ويتضمن أزواج A-T على زوجين منها على الأقل، لأن المواضيع المتممة تظهر في أزواج. وعندئذ يكون أقصى تثبيت له

$$4(6.07) + 2(1.30) = 26.88 \text{ kJ mol}^{-1},$$

وهو أقل من القيمة المطلوبة

$$R(330) \ln(10^5) \approx 31.59 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

وعليه،

G-C. أقصر جزيء مزدوج متناظر ويحتوي على ستة أزواج قاعدية من نوع

1.6

بالنسبة إلى الجزيء المزدوج المتناظر عند درجة حرارة انصهاره، نحصل من الجزء 1.4 على

$$K_p = \frac{c_0}{2c_{\text{init}}}.$$

بدمج

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T_m \Delta S^\circ$$

مع

$$\Delta G^\circ = -RT_m \ln K_p = RT_m \ln \left(\frac{2c_{\text{init}}}{c_0} \right)$$

نحصل على

$$\frac{\Delta H^\circ}{T_m} - \Delta S^\circ = R \ln \left(\frac{2c_{\text{init}}}{c_0} \right).$$

وعليه،

$$\left[\frac{1}{T_m} = \frac{R}{\Delta H^\circ} \ln \left(\frac{2c_{\text{init}}}{c_0} \right) + \frac{\Delta S^\circ}{\Delta H^\circ} \right].$$

إذًا، بالنسبة إلى المتغيرين الممتئين بيانًا

$$x = \ln \left(\frac{2c_{\text{init}}}{c_0} \right), \quad y = \frac{1}{T_m},$$

يكون الميل والجزء المقطوع من المحور الرأسي

$$m = \frac{R}{\Delta H^\circ}, \quad b = \frac{\Delta S^\circ}{\Delta H^\circ}.$$

تعطي ملاءمة خط مستقيم بطريقة المربعات الصغرى للنقاط الست جميعها الواردة في الجدول

$$m = -1.99660 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}, \quad b = 2.84523 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}.$$

ومن ثم،

$$\Delta H^\circ = \frac{R}{m} = \frac{8.314}{-1.99660 \times 10^{-5}} \text{ J mol}^{-1} \approx -416.4 \text{ kJ mol}^{-1},$$

و

$$\Delta S^\circ = b \Delta H^\circ \approx (2.84523 \times 10^{-3})(-416.4 \times 10^3) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \approx -1184.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

وبدقة مناسبة،

$$\left[\Delta H^\circ \approx -416 \text{ kJ mol}^{-1} \right], \quad \left[\Delta S^\circ \approx -1.18 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \right].$$

يشير الإنثالبي السالب إلى أن تكون الجزيء المزدوج طارد للحرارة؛ وتتفق الإنتروبيا السالبة مع ترابط السلاسل وانتظامها.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

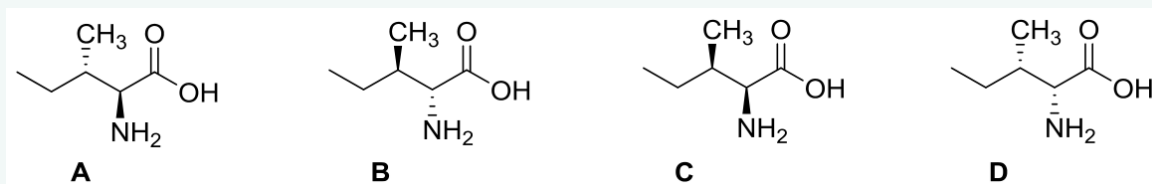
المسألة 2: إعادة الرفات إلى الوطن في العصور الوسطى

عند درجات حرارة الوسط المحيط، تُعدّ الراسمة تفاعلاً بطيئاً. ولذلك، يمكن استخدامها لتأريخ العينات البيولوجية، وكذلك لدراسة تاريخها الحراري. لنأخذ L-أيزوليوسين (L-Ile) (حمض (2*S*, 3*S*)-2-أمينو-3-ميثيل البنثانويك) مثالاً. فهو يتماكب عند ذرة الكربون α ، ويكوّن حمض (2*R*, 3*S*)-2-أمينو-3-ميثيل البنثانويك، المعروف أيضاً باسم D-أيزوليوسين. وبما أن التكوين يتغير عند مركز واحد فقط من المركزين المولدين للتصاوغ الفراغي، فإن هذه العملية تُسمى الإبيمرة بدلاً من الراسمة.

2.1 اختر جميع العبارات الصحيحة.

- ☐ للمركبين D-أيزوليوسين وL-أيزوليوسين القيم نفسها للدوران الضوئي النوعي، لكن درجتي انصهارهما مختلفتان.
- ☐ للمركب D-أيزوليوسين القيمة المطلقة نفسها للدوران الضوئي النوعي للمركب L-أيزوليوسين، لكن الإشارة معاكسة. ودرجة الانصهار واحدة لكلا المتماكبين.
- ☐ للمركبين D-أيزوليوسين وL-أيزوليوسين قيم مختلفة للدوران الضوئي النوعي، لكن درجتي انصهارهما متساويتان.
- ☐ للمركبين D-أيزوليوسين وL-أيزوليوسين قيم مختلفة للدوران الضوئي النوعي ودرجتا انصهار مختلفتان.
- ☐ المركب D-أيزوليوسين غير نشط ضوئياً.

2.2 عيّّن التكوينات المطلقة لكل متماكب فراغي للأيزوليوسين.



☐ 2*S*, 3*R* (L-أيزوليوسين)

☐ 2*R*, 3*S* (D-أيزوليوسين)

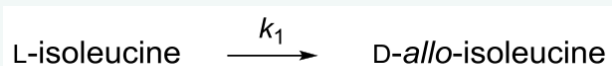
☐ 2*S*, 3*S* (L-أيزوليوسين)

☐ 2*R*, 3*R* (D-أيزوليوسين)

2.3 تبلغ قيمة ثابت الاتزان K_{ep} لإبيمرة L-أيزوليوسين 1.38 (عند 374 K). إذا وضعنا طاقة غيبس الحرة المولية للمركب L-أيزوليوسين مساوية لـ $G_m^\circ = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، فحدّد طاقات غيبس الحرة لجميع البنى A-D الواردة في السؤال 2.2 عند 374 K.

2.4 إذا أخذنا في الحسبان التصاوغ الفراغي عند جميع المراكز الفراغية، فما أقصى عدد ممكن من المتماكبات الفراغية لثلاثي الببتيد Ile-Ile-Ile

في بداية الإبيمرة، يمكننا إهمال التفاعل العكسي. وعندئذ تتبع الإبيمرة حركية الرتبة الأولى:



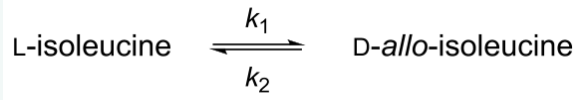
تبلغ قيمة ثابت السرعة عند 374 K مقدار $k_1(374 \text{ K}) = 9.02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ ، وتبلغ عند 421 K مقدار $k_1(421 \text{ K}) = 1.18 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$.

في الحساب التالي، اختصر تركيز L-أيزوليوسين بالرمز [L]، وتركيز D-أيزوليوسين بالرمز [D]. يمكننا تعريف الكمية *de* (الفائض الدياستيريومري):

$$de = \frac{[L] - [D]}{[L] + [D]} \times 100(\%).$$

2.5 لنغل L-أيزوليوسين مدة 1 943 ساعة عند 374 K. ما قيمة de (بثلاثة أرقام معنوية) للمركب L-أيزوليوسين (a) قبل الغلي و(b) بعد الغلي؟

2.6 ما الزمن اللازم لتحويل 10% من L-أيزوليوسين إلى D-ألو-أيزوليوسين عند 298 K؟
في الواقع، لا يمكن إهمال التفاعل العكسي. ويُعبّر عن المخطط الحركي الصحيح كما يلي:



لنعرف انحراف التركيز عن قيمته عند الاتزان $[L]_{eq}$

$$x = [L] - [L]_{eq}$$

يمكن اشتقاق أن x يتغير مع الزمن وفق المعادلة التالية:

$$x = x(0) \times e^{-(k_1+k_2)t},$$

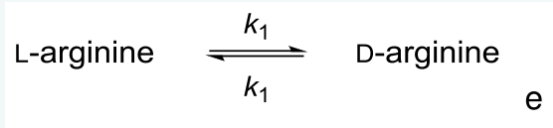
حيث $x(0)$ هو الانحراف عن الاتزان عند $t = 0$ h.

2.7 لنغل محلولاً من L-أيزوليوسين تركيزه 1.00 mol dm^{-3} مدة 1 943 ساعة عند 374 K. ثابت سرعة التفاعل الأمامي هو $k_1(374 \text{ K}) = 9.02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ ، وتبلغ قيمة K_{ep} لإيمرة L-أيزوليوسين 1.38 (عند 374 K). في الحساب التالي، اختصر تركيز L-أيزوليوسين بالرمز $[L]$ ، وتركيز D-ألو-أيزوليوسين بالرمز $[D]$. احسب (بثلاثة أرقام معنوية)

(a) $[L]_{eq}$

(b) الفائض الدياستيريومري (de) بعد الغلي.

تخضع الأحماض الأمينية ذات المركز الكيرالي الواحد للرسمية؛ فمثلاً، يخضع L-أرجينين للرسمية:



يحكم تغير التراكيز مع الزمن التعبير التالي:

$$\ln \frac{1 + \frac{[D]}{[L]}}{1 - \frac{[D]}{[L]}} = 2k_1 t + C$$

هنا، يمثل $[D]$ و $[L]$ تركيزي D-أرجينين و L-أرجينين عند الزمن t ، و k_1 ثابت السرعة، ويُحدّد الحد C وفقاً للتراكيز الابتدائية.

توفي لوثر الثالث، إمبراطور الإمبراطورية الرومانية المقدسة، أثناء رحلته إلى صقلية عام 1137. ولتسهيل إعادة رفاته إلى الوطن، غُلي جسده في الماء (373 K) مدةً معينة فور وفاته. لنحاول تقدير مدة الغلي بالاستعانة بالحركية الكيميائية. نعلم أن ثابت السرعة k_1 لرسمية الأرجينين داخل البروتين عند 373 K و $\text{pH} = 7$ تبلغ قيمته $5.10 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$.

لتحليل التركيب المتماكبي للأرجينين في عظام لوثر، نحتاج أولاً إلى نقل الأرجينين إلى المحلول. أُخضعت عظام لوثر للتحلل المائي في وسط شديد الحموضة مدة 4 ساعات عند 383 K. وكانت نسبة المتماكين الضوئيين $\frac{[D]}{[L]} = 0.090$. لم تُغل ريتشنزا، زوجة لوثر، بعد وفاتها. وأُخضعت عظامها للتحلل المائي بالطريقة نفسها، وكانت النسبة في هذه الحالة $\frac{[D]}{[L]} = 0.059$. (لاحظ أن الرسمية تحدث أيضاً أثناء التحلل المائي، بثابت سرعة k'_1 يختلف عن k_1).

2.8 ما المدة التي غُلي خلالها لوثر الثالث، إمبراطور الإمبراطورية الرومانية المقدسة، في الماء عام 1137؟

ملاحظة: راسمة الأرجينين عملية بطيئة للغاية عند درجات الحرارة المعتادة في القبور. وبما أن عمر الجثمانين لا يتجاوز نحو 880 سنة، فيمكننا إهمال الراسمة الطبيعية خلال هذه المدة.
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 2.1: اختر العبارة الرابعة فقط: دورانان ضوئيان نوعيان مختلفان ودرجتا انصهار مختلفتان.
- 2.2:

البنية	التكوين المطلق	الاسم	تمثيل SMILES الفراغي
A	(2S, 3S)	L-أيزوليوسين	<chem>CC[C@H](C)[C@H](N)C(=O)O</chem>
B	(2R, 3R)	D-أيزوليوسين	<chem>CC[C@@H](C)[C@@H](N)C(=O)O</chem>
C	(2S, 3R)	L-لو-أيزوليوسين	<chem>CC[C@H](C)[C@H](N)C(=O)O</chem>
D	(2R, 3S)	D-لو-أيزوليوسين	<chem>CC[C@H](C)[C@@H](N)C(=O)O</chem>

املاً مربعات الإجابة الأربعة، من الأعلى إلى الأسفل، بالترتيب **C, D, A, B**.

• 2.3: $G_m^\circ(C) = G_m^\circ(D) = -1.00 \text{ kJ mol}^{-1}$; $G_m^\circ(A) = G_m^\circ(B) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

• 2.4: 64 متماكباً فراغياً.

• 2.5: (a: $1.00 \times 10^{20}\%$ ؛ (b: 67.8%).

• 2.6: سنة $8.00 \times 10^7 \text{ h}$ $\approx 9.13 \times 10^3$.

• 2.7: (a: $0.420 \text{ mol dm}^{-3}$ ؛ (b: 69.7% ، مع الاحتفاظ بالقيم الوسيطة دون تقريب.

• 2.8: 6.1 h (القيمة المحسوبة 6.11286 h).

الحل

2.1 — العلاقة بين المتماكبين الفراغيين

تكوين L-أيزوليوسين هو (2S, 3S)، بينما تكوين D-لو-أيزوليوسين هو (2R, 3S). وهما يختلفان عند C2، لكن لهما التكوين نفسه عند C3. ولذلك فهما إبيمران، أي نوع خاص من المتماكبات الفراغية غير المرآتية (الدياستيريومرات).

تختلف الدياستيريومرات عمومًا في خواصها الفيزيائية، بما في ذلك الدوران الضوئي النوعي ودرجة الانصهار. ولا تنطبق هنا خاصية الدورانين الضوئيين المتساويين مقدارًا والمتعاكسين إشارةً، ولا خاصية تساوي درجتي الانصهار، اللتان تميزان زوجًا من المتماكبات المرآتية. والمركب D-لو-أيزوليوسين كيرالي ونشط ضوئيًا.

إذن، اختر العبارة الرابعة فقط. ولا تحدد التسمية D/L في حد ذاتها إشارة الدوران الضوئي.

2.2 — التكوينات المطلقة

رقم كربون مجموعة الكربوكسيل C1، والكربون الحامل لمجموعة الأمينو C2، والكربون الحامل لمجموعة الميثيل C3.

عند C2، تكون الأولويات وفق قواعد كان-إنغولد-بريلوغ كما يلي:



للتبرجين أولوية على الكربون. وللتمييز بين المستبدلين الكربونيين، يُعامل كربون الكربوكسيل على أنه مرتبط بـ (O, O, O)، بينما يرتبط C3 بـ (C, C, H).

عند C3، تكون الأولويات كما يلي:



قوائم الذرات التالية للمستبدلات الكربونية الثلاثة هي (N, C, H)، و (C, H, H)، و (H, H, H)، على الترتيب.

عندما تتجه المجموعة ذات الأولوية الأدنى بعيداً عن الناظر، فإن المسار $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ باتجاه عقارب الساعة يعطي R، وبالعكس اتجاه عقارب الساعة يعطي S. يشير الإسفين المصمت نحو الناظر، بينما يشير الإسفين المتقطع بعيداً عنه.

بالنسبة إلى الاتجاهات المرسومة:

- عند C2، تعطي رابطة الأمينو المصمتة S، وتعطي رابطة الأمينو المتقطعة R.
- عند C3، تعطي رابطة الميثيل المصمتة R، وتعطي رابطة الميثيل المتقطعة S.

وعليه،

$$\boxed{A = (2S, 3S), \quad B = (2R, 3R), \quad C = (2S, 3R), \quad D = (2R, 3S).}$$

أسمائها وتمثيلات SMILES الفراغية لها واردة في جدول الإجابات. والترتيب المطلوب للمربعات هو **C, D, A, B**.

2.3 — طاقات غيبس المولية القياسية النسبية

لإيمرة L-أيزوليوسين إلى D-أو-أيزوليوسين،

$$\Delta_r G^\circ = G_m^\circ(\text{D-أيزوليوسين}) - G_m^\circ(\text{L-أيزوليوسين}) = -RT \ln K_{ep}.$$

باستخدام $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$\Delta_r G^\circ = -(8.314)(374) \ln(1.38) = -1.00 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} = -1.00 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

البنية A هي L-أيزوليوسين، وقيمتها المرجعية صفر. والبنية D هي D-أو-أيزوليوسين، ولذلك تبلغ قيمتها $-1.00 \text{ kJ mol}^{-1}$.

للمتماكبات المراتية طاقات غيبس مولية قياسية متساوية في وسط غير كيرالي. يشكّل A و B زوجاً من المتماكبات المراتية، ويشكّل C و D الزوج الآخر. ولذلك،

$$\boxed{G_m^\circ(A) = G_m^\circ(B) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

و

$$\boxed{G_m^\circ(C) = G_m^\circ(D) = -1.00 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

هذه قيم الحالة القياسية؛ ويؤخذ تركيب المزيج عند الاتزان في الحسابان على نحو منفصل بواسطة الفعاليات في K_{ep} .

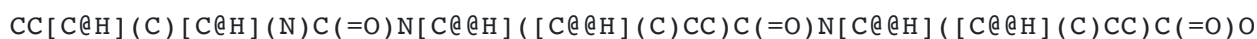
2.4 — المتماكبات الفراغية للمركب Ile-Ile-Ile

تسهم كل بقية أيزوليوسين بذرتي كربون مولدتين للتصاوغ الفراغي. ويحافظ تكوّن الرابطين الببتيديتين على هذه المراكز، فيكون لدينا

$$n = 3 \times 2 = 6$$

مراكز فراغية.

فعلى سبيل المثال، المتماكب الذي تكون جميع بقاياها من النمط L، وهو L-أيزوليوسيل-L-أيزوليوسيل-L-أيزوليوسين، له تمثيل SMILES التالي:



يمكن لكل مركز من المراكز الستة أن يتخذ أيّاً من التكوينين بصورة مستقلة. ويمنع اختلاف الطرف الأميني عن الطرف الكربوكسيلي وجود تناظر داخلي يجعل تعيينات مختلفة متطابقة. ومن ثم،

$$\boxed{N = 2^6 = 64}.$$

2.5 — الفائض الدياستيريومري عند إهمال التفاعل العكسي

في البداية، تحتوي العينة على L-أيزوليوسين فقط:

$$[D]_0 = 0, \quad [L]_0 = C_T,$$

حيث يبقى $C_T = [L] + [D]$ ثابتاً.

للتحول غير العكوس من الرتبة الأولى،

$$[L](t) = C_T e^{-k_1 t}, \quad [D](t) = C_T (1 - e^{-k_1 t}).$$

إذن،

$$de(t) = (2e^{-k_1 t} - 1) \times 100\%.$$

(a) قبل الغلي:

$$de(0) = (2 - 1) \times 100\% = \boxed{1.00 \times 10^2\%}.$$

(b) بعد الغلي:

$$k_1 t = (9.02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1})(1943 \text{ h}) = 0.1752586.$$

ولذلك،

$$de = (2e^{-0.1752586} - 1) \times 100\% = 67.847993 \dots \%$$

بثلاثة أرقام معنوية،

$$\boxed{de = 67.8\%}.$$

2.6 — الزمن اللازم لتحويل 10% عند 298 K

نحدد أولاً طاقة التنشيط باستخدام معادلة أرهينيوس:

$$\ln \frac{k_1(421)}{k_1(374)} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{374} - \frac{1}{421} \right).$$

ومن ثم،

$$E_a = \frac{R \ln \left(\frac{1.18 \times 10^{-2}}{9.02 \times 10^{-5}} \right)}{\frac{1}{374 \text{ K}} - \frac{1}{421 \text{ K}}} = 1.3575 \dots \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} \approx 136 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

بافتراض استمرار الاعتماد نفسه وفق معادلة أرهينيوس حتى 298 K، ومع الاحتفاظ بطاقة التنشيط دون تقريب،

$$k_1(298) = k_1(374) \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{374 \text{ K}} \right) \right].$$

نحصل على

$$k_1(298) = 1.31755 \dots \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}.$$

وفق تقريب عدم العكسية المستخدم في هذا الجزء، يعني تحول 10% أن

$$\frac{[L](t)}{[L]_0} = 0.900 = e^{-k_1 t}.$$

ولذلك،

$$t = \frac{-\ln(0.900)}{1.31755 \dots \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}} = 7.99668 \dots \times 10^7 \text{ h}.$$

باعتبار السنة 365 يوماً،

$$t = 8.00 \times 10^7 \text{ h} \approx 9.13 \times 10^3 \text{ سنة.}$$

2.7 — الإبيمرة العكوسة

(a) التركيز عند الاتزان

عند الاتزان، تتساوى سرعتا التفاعل الأمامي والتفاعل العكسي:

$$k_1[\text{L}]_{\text{eq}} = k_2[\text{D}]_{\text{eq}}.$$

وعليه،

$$K_{\text{ep}} = \frac{[\text{D}]_{\text{eq}}}{[\text{L}]_{\text{eq}}} = \frac{k_1}{k_2}.$$

يبقى التركيز الكلي

$$C_{\text{T}} = [\text{L}]_{\text{eq}} + [\text{D}]_{\text{eq}} = 1.00 \text{ mol dm}^{-3}.$$

إذن،

$$[\text{L}]_{\text{eq}} = \frac{C_{\text{T}}}{1 + K_{\text{ep}}} = \frac{1.00}{2.38} \text{ mol dm}^{-3} = 0.420168 \dots \text{ mol dm}^{-3},$$

وبالتالي

$$[\text{L}]_{\text{eq}} = 0.420 \text{ mol dm}^{-3}.$$

(b) الفائض الدياستيريومري بعد الغلي

ثابت سرعة التفاعل العكسي هو

$$k_2 = \frac{k_1}{K_{\text{ep}}} = \frac{9.02 \times 10^{-5}}{1.38} = 6.53623 \dots \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}.$$

تعطي معادلة الاسترخاء المعطاة

$$[\text{L}](t) = [\text{L}]_{\text{eq}} + ([\text{L}]_0 - [\text{L}]_{\text{eq}})e^{-(k_1+k_2)t}.$$

باستخدام $t = 1943 \text{ h}$ ، مع إبقاء الكميات الوسيطة دون تقريب،

$$[\text{L}](t) = 0.8487494758 \dots \text{ mol dm}^{-3},$$

و

$$[\text{D}](t) = C_{\text{T}} - [\text{L}](t) = 0.1512505242 \dots \text{ mol dm}^{-3}.$$

ولذلك،

$$de = \frac{0.8487494758 \dots - 0.1512505242 \dots}{1.00} \times 100\% = 69.749895 \dots \%.$$

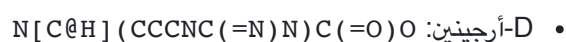
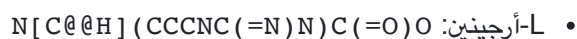
تقع القيمة غير المقربة أدنى بقليل من حد التقريب 69.75%. وبثلاثة أرقام معنوية،

$$de = 69.7\%.$$

يُبقى التفاعل العكسي كمية أكبر من L-أيزوليوسين مقارنةً بالحساب غير العكوس، مما يفسر القيمة الأكبر لـ de .

2.8 — مدة غلي لوثار الثالث

المتماكب المراتبان اللذان يتحول كل منهما إلى الآخر هما L-أرجينين، ذو التكوين S ، وD-أرجينين، ذو التكوين R . وتمثيلاً SMILES لهما بصيغة الحمض الأميني الحر المتعادلة هما:



$$r = \frac{[D]}{[L]}, \quad F(r) = \ln \frac{1+r}{1-r}.$$

يعني القانون الحركي المعطى أن انقضاء مدة t عند معامل سرعة ثابت k يزيد F بمقدار $2kt$. ولذلك، تُجمع مساهمتا الغلي والتحلل المائي المتعاقبتين في F .

نفترض أن للجثمانين التركيب الفراغي الابتدائي نفسه، الموافق للأرجينين الموجود طبيعياً من النمط L ، ونهمل الراسمة أثناء الدفن كما طُلب. إذا رمزنا بـ F_0 إلى قيمتهما الابتدائية المشتركة، فإننا نحصل للوثر على

$$F(0.090) = F_0 + 2k_1 t_b + 2k'_1(4 \text{ h}),$$

حيث t_b مدة الغلي. أما لريتشنزا، التي لم تُغلّ،

$$F(0.059) = F_0 + 2k'_1(4 \text{ h}).$$

بالطرح، تُحذف المساهمة الابتدائية والراسمة الناتجة عن التحلل المائي معاً:

$$F(0.090) - F(0.059) = 2k_1 t_b.$$

ولذلك،

$$t_b = \frac{\ln\left(\frac{1.090}{0.910}\right) - \ln\left(\frac{1.059}{0.941}\right)}{2(5.10 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1})}.$$

عددياً،

$$t_b = \frac{0.1804883757 - 0.1181372060}{0.0102 \text{ h}^{-1}} = 6.11286 \dots \text{ h}.$$

بالدقة التي تسمح بها النسب المقيسة،

$$t_b \approx 6.1 \text{ h}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: التنقل الكهربائي الناشئ

تعتمد وسائل النقل المعاصرة على حرق الوقود الأحفوري، مع أن كفاءة محركات الاحتراق الفعلية محدودة بطبيعتها، وتتراوح عادةً بين 40% و20%.

3.1 ضع علامة أمام العوامل التي يمكن أن تزيد كفاءة المحرك الحراري:

- زيادة الاحتكاك في الأجزاء الميكانيكية للمحرك
- زيادة درجة حرارة احتراق الوقود في المحرك
- تضيق مجال درجات حرارة تشغيل المحرك
- زيادة ضغط تشغيل الغاز

تمثل خلايا الوقود وسيلة لتحسين كفاءة محركات مركبات المستقبل. ويمكن تحسين كفاءة المحرك باستخدام خلايا الوقود القائمة على الهيدروجين.

3.2 إن إنثالبي التكوين القياسي للماء السائل هو $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) = -285.84 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، وإنثالبي الاحتراق القياسي للأيزوأوكتان هو $\Delta_c H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}, l) = -5065.08 \text{ kJ mol}^{-1}$ (كلاهما عند 323.15 K). احسب قيم إنثالبي الاحتراق النوعي (لكل وحدة كتلة) عند 323.15 K لكل من الأيزوأوكتان السائل النقي والهيدروجين الغازي النقي.

3.3 احسب القوة الدافعة الكهربائية القياسية (EMF) لخلية وقود تستخدم الأكسجين والهيدروجين الغازيين، باعتبار كليهما غازاً مثاليًا عند 100 kPa و 323.15 K، لإنتاج الماء السائل.

استخدم بيانات الإنتروبيا التالية عند 323.15 K: $S^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) = 70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$S^\circ(\text{H}_2, g) = 131 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{O}_2, g) = 205 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

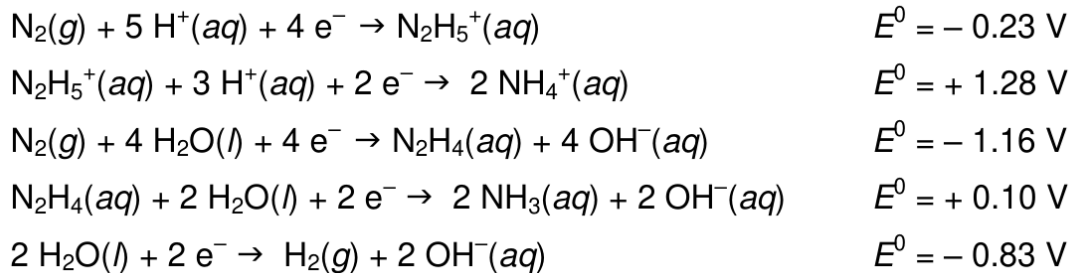
3.4 حدّد الكفاءة الديناميكية الحرارية المثالية (η) لخلية وقود تنتج الماء السائل عند 353.15 K. عند درجة الحرارة هذه، يكون إنثالبي تكوين الماء $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) = -281.64 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، ويكون التغيّر المقابل في طاقة غيبس للتفاعل $\Delta_r G^\circ = -225.85 \text{ kJ mol}^{-1}$.

3.5 تعمل منشأة للتحليل الكهربائي ذات غشاء بوليمري بجهد 2.00 V، وتستمد طاقتها من محطة توربينات رياح بقدرة 10.0 MW عملت بكامل قدرتها من الساعة 10 مساءً إلى الساعة 6 صباحًا. وقد أنتج التحليل الكهربائي 1 kg 090 من الهيدروجين النقي. احسب مردود التحليل الكهربائي، المعرّف بأنه كتلة الهيدروجين المنتج مقسومة على كتلته النظرية المنتجة.

3.6 احسب كتلة الهيدروجين اللازمة لقطع المسافة بين براغ وبراتيسلافا (330 km) بسرعة متوسطة قدرها 100 km h^{-1} ، باستخدام سيارة مجهزة بمحرك كهربائي قدرته 310 kW يعمل في المتوسط بنسبة 15% من قدرته القصوى. افترض أن كفاءة خلية الهيدروجين المنتجة للطاقة الكهربائية هي 75%، وكفاءة المحرك الكهربائي هي 95%، وأن التغيّر في طاقة غيبس لاحتراق وقود الهيدروجين هو $\Delta_r G^\circ = -226 \text{ kJ mol}^{-1}$.

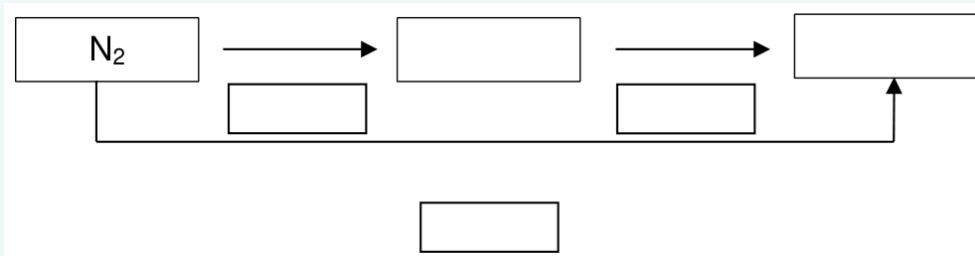
تعيق الكفاءة المنخفضة لإنتاج الهيدروجين ومشكلات السلامة المرتبطة بتخزينه انتشار تقنية النقل القائمة على الهيدروجين. وقد تكون خلايا وقود الهيدرازين (N_2H_4) بديلًا مناسبًا.

تتوفر جهود الاختزال القياسية التالية لأنظمة الهيدرازين المائية:

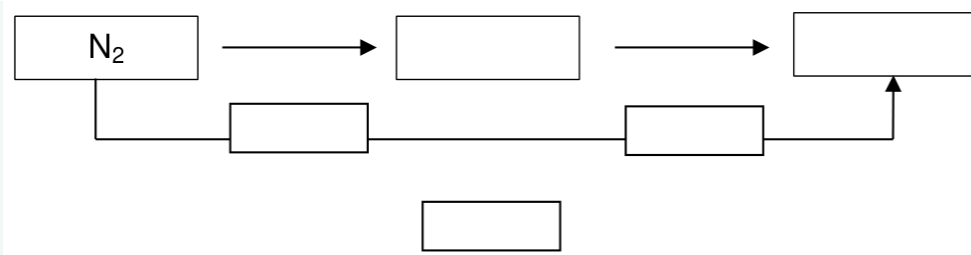


3.7 أكمل مخططات لاتيمر التالية بصور الهيدرازين والأمونيا السائدة في الظروف المعطاة، واكتب قيمة جهد الأكسدة والاختزال لكل سهم يمثل نصف تفاعل كهروكيميائي. دوّن جميع الحسابات اللازمة.

(a) وسط حمضي (pH = 0)



(b) وسط قاعدي (pH = 14)



نظراً إلى سمية الأمونيا ورائحتها وتأثيرها البيئي، فإن إنتاجها في خلايا الوقود غير مرغوب فيه إطلاقاً.

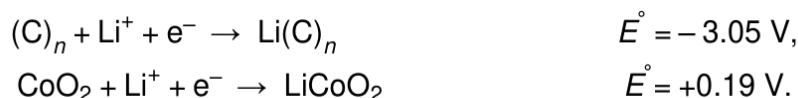
3.8 اكتب التفاعل الصافي لتحلل الهيدرازين في ظروف قاعدية إلى:

(i) الأمونيا والنيروجين،

(ii) النيتروجين والهيدروجين.

احسب ثوابت الاتزان المقابلة عند $T = 298.15 \text{ K}$.

تُعدّ البطاريات القابلة لإعادة الشحن القائمة على الليثيوم بديلاً لخلايا الوقود. تستخدم بطاريات أيونات الليثيوم عادةً الغرافيت في أحد القطبين، حيث تتداخل تجمعات الليثيوم بين طبقات الغرافيت. أما القطب الآخر فمصنوع من أكسيد الليثيوم والكوبالت، الذي يمكنه استيعاب أيونات الليثيوم بصورة عكوسة أثناء انتقالها من قطب إلى الآخر خلال عمليتي الشحن والتفريغ. ويمكن كتابة أنصاف التفاعلات المتعلقة بهذا النظام صورياً كما يلي:



3.9 باستخدام التمثيل الصوري المعطى أعلاه، اكتب التفاعل الكيميائي الكلي الذي يحدث في البطارية أثناء عملية التفريغ. حدّد حالات أكسدة ذرة الكوبالت.

3.10 ضع علامات في المربعات للحصول على العبارات الصحيحة التي تنطبق على تفريغ البطارية القائمة على الليثيوم والموصوفة في 3.9:

قطب $\text{Li}(\text{C})_n$ هو	☐ المهبط	☐ لأن أيونات الليثيوم تُخترَل هنا.
	☐ المصعد	☐ لأن ذرات الليثيوم تتأكسد هنا.
قطب LiCoO_2 هو	☐ المهبط	☐ لأن أيونات الكوبالت تُخترَل هنا.
	☐ المصعد	☐ لأن أيونات الكوبالت تتأكسد هنا.

3.11 افترض أن وحدة C_6 ووحدة CoO_2 وذرة Li تشكّل كتلة البطارية الفعّالة اللازمة لنقل إلكترون واحد بين القطبين. باستخدام القوة الدافعة الكهربائية القياسية المقابلة، احسب سعة الشحنة النوعية العكوسة النظرية (بوحدة mAh g^{-1}) وكثافة الطاقة (بوحدة kWh kg^{-1}) لبطارية أيونات الليثيوم النموذجية هذه، منسوبيتين إلى كتلة البطارية الفعّالة بأكملها.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 3.1:** ضع علامة أمام زيادة درجة حرارة الاحتراق وزيادة ضغط تشغيل الغاز، وتحقق الأخيرة بزيادة الانضغاط.
- 3.2:** الأيزوأوكتان: $-44.34 \text{ MJ kg}^{-1}$ ؛ الهيدروجين: $-141.8 \text{ MJ kg}^{-1}$ ، باستخدام البيانات المعطاة عند **323.15 K**. لا يمكن تحديد القيم الدقيقة عند درجة الحرارة المطبوعة **232.15 K** من المعلومات المعطاة.
- 3.3:** $E^\circ = 1.207 \text{ V} \approx 1.21 \text{ V}$.

- **3.4:** $\eta = 80.2\%$.
- **3.5:** كتلة الهيدروجين النظرية $1.504 \times 10^3 \text{ kg}$ ؛ $72.5\% = \text{مردود التحليل الكهربائي}$.
- **3.6:** $m(\text{H}_2) = 6.92 \text{ kg}$.
- **3.7(a):** المربع الأوسط: الهيدرازينيوم، N_2H_5^+ ، المربع الأيمن: الأمونيوم، NH_4^+ ، $[\text{+NH}_4]$. جهد السهمين المتتاليين: -0.23 V ، $+1.28 \text{ V}$ ؛ السهم الكلي: $+0.273 \text{ V}$.
- **3.7(b):** المربع الأوسط: الهيدرازين، N_2H_4 ، المربع الأيمن: الأمونيا، NH_3 ، N . جهد السهمين المتتاليين: -1.16 V ، $+0.10 \text{ V}$ ؛ السهم الكلي: -0.740 V .
- **3.8(i):** $3 \text{ N}_2\text{H}_4 (\text{aq}) \longrightarrow 4 \text{ NH}_3 (\text{aq}) + \text{N}_2 (\text{g})$ ، حيث $K \approx 1.6 \times 10^{85}$.
- **3.8(ii):** $\text{N}_2\text{H}_4 (\text{aq}) \longrightarrow \text{N}_2 (\text{g}) + 2 \text{ H}_2 (\text{g})$ ، حيث $K \approx 2.1 \times 10^{22}$.
- **3.9:** $\text{Li}(\text{C})_n + \text{CoO}_2 \longrightarrow (\text{C})_n + \text{LiCoO}_2$. تتغير حالة أكسدة الكوبالت من +4 في CoO_2 إلى +3 في LiCoO_2 .
- **3.10:** $\text{Li}(\text{C})_n$: **المصدر**، لأن ذرات الليثيوم تتأكسد وفق التمثيل الصوري المذكور. LiCoO_2 : **المهبط**، لأن أيونات الكوبالت تُختزل.
- **3.11:** $E^\circ = 3.24 \text{ V}$ ؛ سعة الشحنة النوعية النظرية $157.7 \text{ mAh g}^{-1} \approx 158 \text{ mAh g}^{-1}$ ؛ كثافة الطاقة $0.511 \text{ kWh kg}^{-1}$.

الحل

أستخدم $F = 96485.3 \text{ C mol}^{-1}$ و $R = 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ، والكتل المولية الذرية المتعارف عليها. تُعرّف الأنواع الجزيئية والأيونية المستخدمة في الحل أدناه. تحدّد سلاسل SMILES هذه ترابط الذرات والشحنة؛ أما الحالات الفيزيائية وانتقال الإلكترونات فتُحدّد على نحو منفصل في المعادلات.

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
C_8H_{18}	الأيزوأوكتان، 2,2,4-ثلاثي ميثيل البننتان	<chem>CC(C)(C)CC(C)C</chem>
H_2	الهيدروجين	<chem>[H][H]</chem>
O_2	الأكسجين	<chem>O=O</chem>
H_2O	الماء	<chem>O</chem>
CO_2	ثاني أكسيد الكربون	<chem>O=C=O</chem>
N_2	النيتروجين	<chem>N\#N</chem>
N_2H_4	الهيدرازين	<chem>NN</chem>
N_2H_5^+	أيون الهيدرازينيوم	<chem>N[NH3+]</chem>
NH_3	الأمونيا	<chem>N</chem>
NH_4^+	أيون الأمونيوم	<chem>[+NH4]</chem>
H^+	أيون الهيدروجين، البروتون	<chem>[+H]</chem>
OH^-	أيون الهيدروكسيد	<chem>[-OH]</chem>
Li^+	أيون الليثيوم	<chem>[+Li]</chem>
Li	ذرة الليثيوم	<chem>[Li]</chem>
Co^{4+}	أيون الكوبالت(IV)، تمثيل صوري لحالة الأكسدة	<chem>[Co+4]</chem>
Co^{3+}	أيون الكوبالت(III)، تمثيل صوري لحالة الأكسدة	<chem>[Co+3]</chem>

الغرافيت، $(C)_n$ ؛ والغرافيت المُدخَّل فيه الليثيوم، $Li(C)_n$ ؛ وأكسيد الكوبالت(IV)، CoO_2 ؛ وأكسيد الليثيوم والكوبالت(III)، $LiCoO_2$ ، مواد صلبة ذات بنى ممتدة. ولا يمكن لسلسلة SMILES جزيئية محدودة أن تصف شبكاتها البلورية كاملةً أو تداخل الليثيوم بين طبقاتها. ولا تصف تمثيلات أيونات الكوبالت أعلاه هندسة التناسق في الحالة الصلبة، ولا تفترض وجود أيونات كوبالت حرة في المحلول.

3.1 — العوامل المؤثرة في كفاءة المحرك الحراري

لمحرك حراري عكوس يعمل بين خزانين حراريين ساخن وبارد،

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_c}{T_h},$$

حيث تُقاس درجتا الحرارة بالكلفن.

الخيار	الاختيار	السبب
زيادة الاحتكاك	لا تضع علامة	يبدد الاحتكاك الشغل الميكانيكي المفيد.
زيادة درجة حرارة الاحتراق	ضع علامة	يمكن أن تؤدي زيادة درجة حرارة الجانب الساخن إلى زيادة الكفاءة الممكنة بلوغها.
تضييق مجال درجات حرارة التشغيل	لا تضع علامة	يؤدي تقريب درجتَي الحرارة الساخنة والباردة إحداها من الأخرى إلى خفض الكفاءة الممكنة بلوغها.
زيادة ضغط التشغيل	ضع علامة	تؤدي زيادة الانضغاط إلى رفع ضغط غاز التشغيل، ويمكن أن تزيد كفاءة محرك الاحتراق.

يمكن توضيح أثر الانضغاط بعلاقة دورة أوتو المثالية

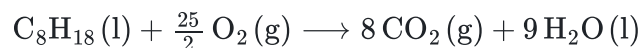
$$\eta_{\text{Otto}} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}},$$

حيث $r = V_{\text{max}}/V_{\text{min}}$ هي نسبة الانضغاط، و $\gamma = C_p/C_v > 1$. تؤدي زيادة r إلى زيادة الكفاءة. ولذلك يُختار خيار الضغط، بمعنى زيادة انضغاط غاز التشغيل.

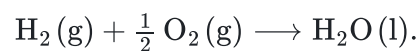
3.2 — إنتالبيات الاحتراق النوعية

تتعارض درجتا الحرارة المطبوعتان: أُعطيت الإنتالبيات عند 323.15 K، لكن درجة الحرارة المطلوبة هي 232.15 K. يستخدم الحساب العددي أدناه البيانات المعطاة عند 323.15 K.

معادلتا الاحتراق الموزونتان، مع تكوّن الماء السائل ناتجًا، هما



و



التفاعل الثاني هو أيضًا تفاعل تكوين مول واحد من الماء السائل من عناصره. لذلك،

$$\Delta_c H^\circ(H_2) = \Delta_f H^\circ(H_2O, l) = -285.84 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

إنتالبي الاحتراق النوعي هو إنتالبي الاحتراق المولي مقسومًا على الكتلة المولية.

للأيزوأوكتان،

$$M(C_8H_{18}) = 8(12.011) + 18(1.008) = 114.232 \text{ g mol}^{-1},$$

$$h_c^\circ = \frac{-5065.08}{114.232} = -44.3403 \text{ kJ g}^{-1} = \boxed{-44.34 \text{ MJ kg}^{-1}}.$$

للهيدروجين،

$$M(H_2) = 2.016 \text{ g mol}^{-1},$$

$$h_c^\circ = \frac{-285.84}{2.016} = -141.786 \text{ kJ g}^{-1} = \boxed{-141.8 \text{ MJ kg}^{-1}}.$$

تدل الإشارات السالبة على أن الاحتراق طارد للحرارة؛ أما مقادير الطاقة المنطلقة المقابلة فموجبة.

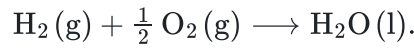
يتطلب إجراء تصحيح دقيق لدرجة الحرارة استخدام قانون كيرشوف،

$$\Delta_c H^\circ(232.15) = \Delta_c H^\circ(323.15) + \int_{323.15}^{232.15} \Delta_r C_p^\circ(T) dT,$$

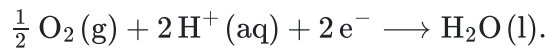
إلى جانب أي تصحيحات لازمة لتغير الطور. وهذه البيانات غير معطاة.

3.3 — القوة الدافعة الكهربائية القياسية لخلية وقود الهيدروجين والأكسجين

لمول واحد من الهيدروجين، يكون التفاعل الصافي



ويمكن، على سبيل المثال، تفكيكه إلى نصفَي التفاعل الموزونين



إذن ينتقل $n = 2$ مول من الإلكترونات لكل مول من الهيدروجين.

إنتروبيا التفاعل هي

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) - \frac{1}{2} S^\circ(\text{O}_2, \text{g}) \\ &= 70 - 131 - \frac{205}{2} \\ &= -163.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

وبالتالي،

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= -285.84 - (323.15)(-0.1635) \\ &= -233.005 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

باستخدام $\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ$

$$E^\circ = \frac{233005 \text{ J mol}^{-1}}{2(96485.3 \text{ C mol}^{-1})} = \boxed{1.207 \text{ V}}.$$

يوجد كل غاز عند الضغط القياسي 100 kPa، وفعالية الماء السائل النقي تساوي واحداً، لذلك لا يلزم إجراء تصحيح نرنست.

3.4 — الكفاءة الديناميكية الحرارية المثالية لخلية الوقود

الشغل الكهربائي الأقصى هو $-\Delta_r G^\circ$ ، بينما طاقة الاحتراق الداخلة، على الأساس المذكور الذي يكون فيه الماء سائلاً، هي $-\Delta_r H^\circ$. لذلك،

$$\eta = \frac{-\Delta_r G^\circ}{-\Delta_r H^\circ} = \frac{225.85}{281.64} = 0.80191.$$

ومن ثم،

$$\boxed{\eta = 80.2\%}.$$

3.5 — مردود التحليل الكهربائي

التفاعل الصافي للتحليل الكهربائي هو



يتطلب إنتاج مول واحد من الهيدروجين مولين من الإلكترونات.

زمن التشغيل هو

$$t = 8.00 \text{ h} = 28800 \text{ s}.$$

الطاقة الكهربائية المزودة هي

$$W_{\text{el}} = Pt = (10.0 \times 10^6 \text{ W})(28800 \text{ s}) = 2.88 \times 10^{11} \text{ J}.$$

$$W_{\text{el}} = UQ \text{ بما أن}$$

$$Q = \frac{W_{\text{el}}}{U} = \frac{2.88 \times 10^{11}}{2.00} = 1.44 \times 10^{11} \text{ C}.$$

كمية مادة الهيدروجين النظرية هي

$$n_{\text{theor}}(\text{H}_2) = \frac{Q}{2F} = \frac{1.44 \times 10^{11}}{2(96485.3)} = 7.4623 \times 10^5 \text{ mol}.$$

إن،

$$m_{\text{theor}} = (7.4623 \times 10^5)(2.016 \times 10^{-3}) = 1504.4 \text{ kg}.$$

المردود الكتلي المطلوب هو

$$Y = \frac{m_{\text{actual}}}{m_{\text{theor}}} = \frac{1090}{1504.4} = 0.72454,$$

أو

$$\boxed{Y = 72.5\%}.$$

3.6 — الهيدروجين اللازم للرحلة

زمن الرحلة هو

$$t = \frac{330 \text{ km}}{100 \text{ km h}^{-1}} = 3.30 \text{ h} = 11880 \text{ s}.$$

متوسط القدرة الميكانيكية الناتجة هو

$$P_{\text{mech}} = 0.15(310) = 46.5 \text{ kW}.$$

وبالتالي فإن الشغل الميكانيكي المطلوب هو

$$W_{\text{mech}} = (46.5 \text{ kJ s}^{-1})(11880 \text{ s}) = 552420 \text{ kJ}.$$

باستخدام طاقة غيبس المعطاة بوصفها الطاقة الكهربائية العكوسة لكل مول، تكون الطاقة الميكانيكية المفيدة المستحصلة من كل مول من الهيدروجين

$$w_{\text{mech,m}} = \eta_{\text{cell}}\eta_{\text{motor}} |\Delta_r G| = (0.75)(0.95)(226) = 161.025 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

ومن ثم،

$$n(\text{H}_2) = \frac{552420}{161.025} = 3430.65 \text{ mol},$$

$$m(\text{H}_2) = (3430.65)(2.016 \times 10^{-3}) = \boxed{6.92 \text{ kg}}.$$

تمثل قيمة طاقة غيبس بالفعل الشغل الكهربائي العكوس؛ ولذلك لا يُطبَّق العامل الديناميكي الحراري الوارد في 3.4 مرة أخرى.

3.7 — مخططات لاتيمر

عند جمع أنصاف تفاعلات اختزال متتالية، تُجمع طاقات غيبس الخاصة بها. وبما أن

$$\Delta G_i^\circ = -n_i F E_i^\circ,$$

فإن الجهد الناتج عن جمعها هو

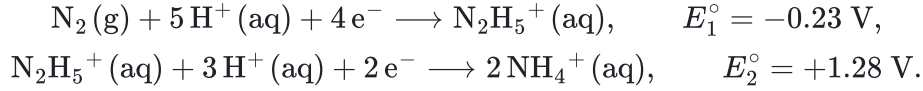
$$E_{\text{overall}}^\circ = \frac{n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ}{n_1 + n_2}.$$

لذلك يجب ترجيح الجهود بأعداد الإلكترونات.

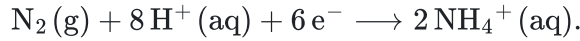
(a) وسط حمضي، pH = 0

الصورتان السائدتان اللتان تمثلهما أنصاف التفاعلات الحمضية المعطاة هما الهيدرازينيوم، $N_2H_5^+$ ، والأمونيوم، NH_4^+ . ويُفضّل وجودهما في هاتين الصورتين المُبرطنتين في المحلول شديد الحموضة.

نصفا التفاعل هما



بجمعهما نحصل على



إذن،

$$E_{\text{overall}}^\circ = \frac{4(-0.23) + 2(+1.28)}{6} = \boxed{+0.273 \text{ V}}.$$

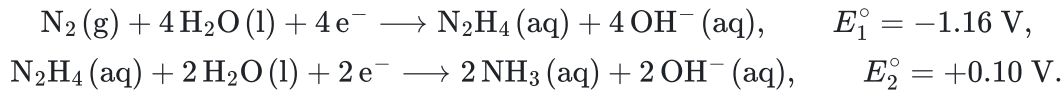
أكمل المخطط بدقة كما يلي:

- المربع الأيسر: النيتروجين، N_2 ، المطبوع مسبقاً.
- المربع الأوسط: $N_2H_5^+$.
- المربع الأيمن: NH_4^+ .
- السهم الأفقي الأول: -0.23 V .
- السهم الأفقي الثاني: $+1.28 \text{ V}$.
- السهم السفلي المتجاوز للمربع الأوسط من المربع الأيسر إلى المربع الأيمن: $+0.273 \text{ V}$.

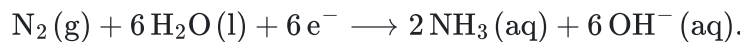
(b) وسط قاعدي، pH = 14

في الظروف شديدة القاعدية، تكون الصورتان السائدتان المقابلتان هما الهيدرازين المتعادل، N_2H_4 ، والأمونيا، NH_3 .

نصفا التفاعل هما



بجمعهما نحصل على



لذلك،

$$E_{\text{overall}}^\circ = \frac{4(-1.16) + 2(+0.10)}{6} = \boxed{-0.740 \text{ V}}.$$

أكمل المخطط كما يلي:

- المربع الأيسر: النيتروجين، N_2 ، المطبوع مسبقاً.
- المربع الأوسط: N_2H_4 .
- المربع الأيمن: NH_3 .
- السهم الأفقي الأول: -1.16 V .
- السهم الأفقي الثاني: $+0.10 \text{ V}$.
- السهم السفلي المتجاوز للمربع الأوسط: -0.740 V .

3.8 — تحليل الهيدرازين وثوابت الاتزان

لتفاعل ناتج عن جمع نصفَي تفاعل أكسدة واختزال،

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode,red}}^{\circ} - E_{\text{anode,red}}^{\circ}.$$

بدمج

$$\Delta_r G^{\circ} = -nFE_{\text{cell}}^{\circ}$$

مع

$$\Delta_r G^{\circ} = -RT \ln K$$

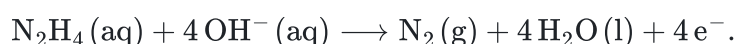
نحصل على

$$\boxed{\ln K = \frac{nFE_{\text{cell}}^{\circ}}{RT}}.$$

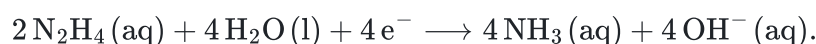
تتعلق قيمة n ، وبالتالي K ، بالتفاعل الموزون كما هو مكتوب بالضبط.

(i) التحلل إلى الأمونيا والنيتروجين

اعكس نصف تفاعل اختزال النيتروجين إلى الهيدرازين:



اضرب نصف تفاعل اختزال الهيدرازين إلى الأمونيا في اثنين:



بعد حذف الحدود المشتركة،



هذا تفاعل عدم تناسب: يتأكسد بعض نيتروجين الهيدرازين من حالة الأكسدة -2 إلى 0، بينما يُختزل الباقي من -2 إلى -3.

للتفاعل الموزون بمعاملات صحيحة أعلاه، $n = 4$ ، و

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.10 - (-1.16) = 1.26 \text{ V}.$$

عند 298.15 K

$$\ln K = \frac{4(96485.3)(1.26)}{(8.31446)(298.15)} = 196.166.$$

وبصورة مكافئة،

$$\log_{10} K = 85.194,$$

ومن ثم

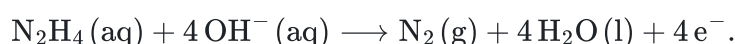
$$\boxed{K \approx 1.6 \times 10^{85}}.$$

بالنسبة إلى الغازات المثالية، يكون تعبيره اللابُعدي بدلالة الفعاليات

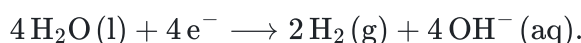
$$K = \frac{a_{\text{NH}_3}^4(p_{\text{N}_2}/p^{\circ})}{a_{\text{N}_2\text{H}_4}^3}.$$

(ii) التحلل إلى النيتروجين والهيدروجين

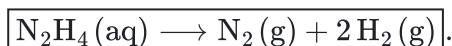
استخدم نصف تفاعل أكسدة الهيدرازين نفسه:



اضرب نصف تفاعل اختزال الماء إلى الهيدروجين المعطى في اثنين:



التفاعل الصافي هو



مرة أخرى، $n = 4$ ، بينما

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.83 - (-1.16) = 0.33 \text{ V.}$$

لذلك،

$$\ln K = \frac{4(96485.3)(0.33)}{(8.31446)(298.15)} = 51.3767,$$

$$\log_{10} K = 22.3126,$$

و

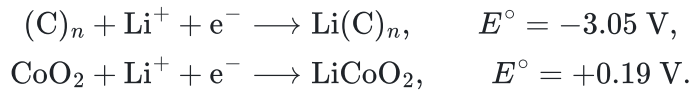
$$\boxed{K \approx 2.1 \times 10^{22}}.$$

تعبير الفعالية اللابعدية المقابل هو

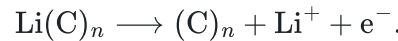
$$K = \frac{(p_{\text{N}_2}/p^{\circ})(p_{\text{H}_2}/p^{\circ})^2}{a_{\text{N}_2\text{H}_4}}.$$

3.9 — تفاعل تفريغ البطارية وحالات أكسدة الكوبالت

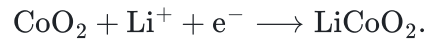
جهد الاختزال المعطيان هما



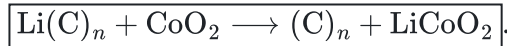
أثناء التفريغ التلقائي، يجري نصف التفاعل ذي جهد الاختزال الأعلى في اتجاه الاختزال. ويُعكس نصف تفاعل الغرافيت. الأكسدة:



الاختزال:



بجمعهما وحذف أيون الليثيوم والإلكترون نحصل على



للكوبالت في CoO_2 ،

$$x + 2(-2) = 0 \implies x = +4.$$

للكوبالت في LiCoO_2 ،

$$(+1) + x + 2(-2) = 0 \implies x = +3.$$

إذن يُختزل الكوبالت من الكوبالت(IV) إلى الكوبالت(III) أثناء التفريغ.

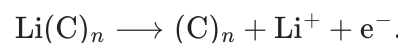
3.10 — تحديد القطبين

تحدث الأكسدة عند المصعد، ويحدث الاختزال عند المهبط.

بالنسبة إلى قطب $\text{Li}(\text{C})_n$ ، ضع علامة أمام:

- المصعد؛
- لأن ذرات الليثيوم تتأكسد هنا.

تتبع هذه الاختيارات التمثيل الصوري الوارد في المسألة



بالنسبة إلى قطب LiCoO_2 ، ضع علامة أمام:

- المهبط؛
- لأن أيونات الكوبالت تُختزل هنا.

تتغير حالة أكسدة الكوبالت من +4 إلى +3 عند إدخال الليثيوم في قطب أكسيد الكوبالت. وتتدفق الإلكترونات عبر الدارة الخارجية من قطب الغرافيت المُدخل فيه الليثيوم إلى قطب أكسيد الكوبالت.

3.11 — سعة الشحنة النوعية وكثافة الطاقة

القوة الدافعة الكهربائية القياسية للتفريغ هي

$$E^{\circ} = E_{\text{cathode,red}}^{\circ} - E_{\text{anode,red}}^{\circ} = 0.19 - (-3.05) = \boxed{3.24 \text{ V}}.$$

تحتوي الكتلة الفعالة المرتبطة بنقل مول واحد من الإلكترونات على مول واحد من كلٍّ من C_6 و CoO_2 ، وذرات الليثيوم:

$$\begin{aligned} M_{\text{active}} &= 6(12.011) + 58.933 + 2(15.999) + 6.94 \\ &= 169.937 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

تُحسب كتلة الليثيوم مرة واحدة، وتُدرج المواد الفعالة لكلا القطبين.

يحمل مول واحد من الإلكترونات شحنة F . وبما أن

$$1 \text{ mAh} = 3.6 \text{ C},$$

فإن سعة الشحنة النوعية العكوسة النظرية هي

$$\begin{aligned} q_{\text{sp}} &= \frac{F}{M_{\text{active}}} \frac{1 \text{ mAh}}{3.6 \text{ C}} \\ &= \frac{96485.3}{3.6(169.937)} \\ &= \boxed{157.7 \text{ mAh g}^{-1}}. \end{aligned}$$

عدياً، يساوي هذا أيضاً 157.7 Ah kg^{-1} . ومن ثم فإن الطاقة النوعية العكوسة هي

$$\begin{aligned} w_{\text{sp}} &= E^{\circ} q_{\text{sp}} \\ &= (3.24 \text{ V})(157.7 \text{ Ah kg}^{-1}) \\ &= 511.0 \text{ Wh kg}^{-1} \\ &= \boxed{0.511 \text{ kWh kg}^{-1}}. \end{aligned}$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: الاستشراب العمودي للنحاس المشع

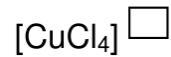
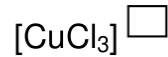
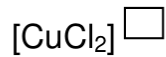
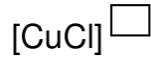
يُحضّر ^{64}Cu المستخدم في التصوير المقطعي بالإصدار البوزيتروني بقذف هدف من الزنك بنوى الديوتيريوم (ويُشار إليه فيما يلي باسم الهدف المنشط).

4.1 اكتب المعادلة الموزونة لقذف نواة ^{64}Zn بنوى الديوتيريوم، مما يعطي ^{64}Cu . حدّد العددين الذري والكتلي لكل نوع. أهمل الشحنات.

يُذاب الهدف المنشط في حمض الهيدروكلوريك المركز (HCl(aq)) للحصول على مزيج يحتوي على أيونات Cu^{2+} و Zn^{2+} ومعقدات الكلوريد الخاصة بكل منهما.

4.2 احسب الكسر المولي لأنواع النحاس سالبة الشحنة بالنسبة إلى كمية النحاس المحضرة بتنشيط هدف الزنك. افترض أن $[\text{Cl}^{-}] = 4 \text{ mol dm}^{-3}$. للاطلاع على ثوابت تكوين المعقدات الكلية، β ، انظر الجدول 1.

قبل بدء الحساب، اكتب الشحنات في المربعات العلوية اليمنى:



الجدول 1. ثوابت تكوين المعقدات الكلية β لأنواع Cu (حُذفت الشحنات من الصيغة).

$$\beta_i = \frac{[\text{CuCl}_i]}{[\text{Cu}] \times [\text{Cl}]^i}$$

i في [CuCl _i]	1	2	3	4
β_i	2.36	1.49	0.690	0.055

فُصل المزيغ المحتوي على أيونات Cu^{2+} و Zn^{2+} ومعقدات الكلوريد الخاصة بكل منهما باستخدام راتنج لتبادل الأيونات. بُعثر الراتنج الجاف في صورة OH^- في الماء، ونُقل المعلق إلى عمود. ولإشغال جميع المواقع بأيونات Cl^- (أي للحصول على راتنج في صورة Cl^-)، غُسل الراتنج بحمض الهيدروكلوريك ثم بالماء منزوع الأيونات لإزالة جميع أيونات Cl^- غير المرتبطة.

4.3 كان كل شيء في البداية عند درجة حرارة المختبر قبل الغسل بحمض الهيدروكلوريك. هل تتغير درجة حرارة العمود أثناء الغسل بحمض الهيدروكلوريك؟

☐ لا.

☐ نعم، تنخفض درجة الحرارة.

☐ نعم، ترتفع درجة الحرارة.

نُقل المزيغ المحتوي على أيونات Cu^{2+} و Zn^{2+} ومعقدات الكلوريد الخاصة بكل منهما إلى العمود المملوء بالراتنج. واستُخدم محلول حمض الهيدروكلوريك بوصفه سائل إزاحة.

باستخدام الصيغة التجريبية البسيطة أدناه، يمكنك حساب كميات تحدّد خصائص الإزاحة المتوسطة لكل من أنواع النحاس وأنواع الزنك على العمود.

يمكن حساب حجم الاحتجاز V_R (حجم الطور المتحرك الذي يكون عنده 50% من المركّب قد أُزيح من العمود) كما يلي:

$$V_R = D_g \times m_{\text{resin,dry,OH form}} + V_0$$

4.4 باستخدام معاملي التوزيع الكتلي المتوسطين D_g ($D_g(\text{أنواع Cu}) = 17.4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)، احسب حجمي الاحتجاز V_R بوحدة cm^3 لكل من أنواع النحاس وأنواع الزنك. كتلة الراتنج الجاف في صورة OH^- هي $m_{\text{resin,dry,OH form}} = 3.72 \text{ g}$ ، والحجم الخالي للعمود هو $V_0 = 4.93 \text{ cm}^3$.

(إذا لم تتمكن من إيجاد الإجابة، فاستخدم $V_R(\text{أنواع Cu}) = 49.9 \text{ cm}^3$ و $V_R(\text{أنواع Zn}) = 324 \text{ cm}^3$ في الحسابات اللاحقة.)

باستخدام الصيغة التجريبية البسيطة، يمكن اعتبار فصل مجموعتين من الأنواع، **A** و **B**، تاماً إذا كان

$$V_{0.001}(\mathbf{A}) - V_{0.999}(\mathbf{B}) > 10V_c$$

حيث $V_{0.001}$ هو حجم الطور المتحرك الذي يكون عنده 0.1% من **A** قد أُزيح من العمود، و $V_{0.999}$ هو حجم الطور المتحرك الذي يكون عنده 99.9% من **B** قد أُزيح من العمود.

$$V_{0.001}(\mathbf{A}) = V_R(\mathbf{A}) \times \left(1 - 6.91\sqrt{d_p/L_c}\right)$$

$$V_{0.001}(\mathbf{B}) = V_R(\mathbf{B}) \times \left(1 - 6.91\sqrt{d_p/L_c}\right)$$

$$V_{0.999}(\mathbf{B}) = 2V_R(\mathbf{B}) - V_{0.001}(\mathbf{B})$$

4.5 قرّر، بناءً على حساب، ما إذا كانت أنواع النحاس قد فُصلت تماماً عن أنواع الزنك. حجم العمود المملوء بالراتنج المنتفخ هو $V_c = 10.21 \text{ cm}^3$ ، وقطر جسيمات الراتنج هو $d_p = 0.125 \text{ mm}$ ، وارتفاع الراتنج الرطب في حالته المنتفخة في العمود هو $L_c = 13.0 \text{ cm}$.

4.6 احسب القيمة النظرية للسعة الكتلية الكلية للتبادل الأيوني للراتنج الجاف المستخدم في هذه المسألة، $Q_{m,theor}$ ، بوحدة mmol g^{-1} . اعتبر أن مجموعات رباعي ألكيل الأمونيوم وحدها مسؤولة عن التبادل الأيوني في الراتنج. لم توجد أي مجموعات أخرى تحتوي على النيتروجين. كان الكسر الكتلي للنيتروجين في الراتنج الجاف 4.83%.

(إذا لم تتمكن من إيجاد الإجابة، فاستخدم $Q_{m,theor} = 4.83 \text{ mmol g}^{-1}$ في الحسابات اللاحقة.)

في الواقع، لا تشارك جميع مجموعات رباعي ألكيل الأمونيوم في التبادل الأيوني. ولتحديد السعة الحجمية الكلية للتبادل الأيوني، Q_v ، غُسل العمود المملوء بـ 3.72 g من الراتنج الجاف المحوّل إلى صورة Cl^- بفائض من محلول كبريتات الصوديوم. جُمع السائل الخارج في دورق حجمي سعته 500 cm^3 ، ثم أُكمل حجمه بالماء حتى العلامة. عُوِيِرَت عَيِّنة مأخوذة منه حجمها 100 cm^3 معايرة جهدية بنترات الفضة ذات التركيز $0.1027 \text{ mol dm}^{-3}$. كان حجم محلول نترات الفضة عند نقطة التكافؤ 22.20 cm^3 . وكان حجم العمود المملوء بالراتنج المنتفخ، V_c ، يساوي 10.21 cm^3 .

4.7 احسب Q_v للراتنج المنتفخ بوحدة mmol من مجموعات رباعي ألكيل الأمونيوم الفعّالة لكل cm^3 من الراتنج المنتفخ.

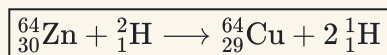
(إذا لم تتمكن من إيجاد الإجابة، فاستخدم $Q_v = 1.00 \text{ mmol cm}^{-3}$ في الحسابات اللاحقة.)

4.8 احسب الكسر المولي (x) لمجموعات رباعي ألكيل الأمونيوم المشاركة فعلياً في التبادل الأيوني.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 4.1



ينبعث بروتونان.

• 4.2 املأ المربعات، من اليسار إلى اليمين، بـ -2 ، $-$ ، 0 ، $+$ ، $+2$. الكسر المولي لأنواع النحاس سالبة الشحنة هو

$$x_- = 0.629 \quad (62.9\%).$$

• 4.3 اختر «نعم، ترتفع درجة الحرارة».

• 4.4

$$V_R(\text{Cu}) = 69.7 \text{ cm}^3, \quad V_R(\text{Zn}) = 297 \text{ cm}^3.$$

• 4.5 نعم، الفصل تام وفقاً للمعيار المعطى:

$$V_{0.001}(\text{Zn}) - V_{0.999}(\text{Cu}) = 148.7 \text{ cm}^3 > 102.1 \text{ cm}^3.$$

• 4.6

$$Q_{m,theor} = 3.45 \text{ mmol g}^{-1}.$$

• 4.7

$$Q_v = 1.117 \text{ mmol cm}^{-3}.$$

• 4.8

$$x = 0.889 \quad (88.9\%).$$

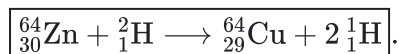
الحل

4.1

يجب أن يتوازن كل من العدد الكتلي A والعدد الذري Z . وللمتفاعلات:

$$A_{\text{total}} = 64 + 2 = 66, \quad Z_{\text{total}} = 30 + 1 = 31.$$

بعد تكون $^{64}_{29}\text{Cu}$ ، يجب إذن أن تحمل الجسيمات المتبقية عدداً كتلياً كلياً مقداره 2 وعدداً ذرياً مقداره 2. وهذه الجسيمات هي بروتونان:



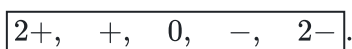
النوع	الاسم	العدد الذري Z	العدد الكتلي A
$^{64}_{30}\text{Zn}$	نواة الزنك-64	30	64
^2_1H	ديوترون	1	2
$^{64}_{29}\text{Cu}$	نواة النحاس-64	29	64
^1_1H	بروتون	1	1

تمثيلاً SMILES لذرتي النظيرين هما $[64\text{Zn}]$ للزنك-64 و $[64\text{Cu}]$ للنحاس-64؛ ويمكن تمثيل الديوترون والبروتون بـ $[+2\text{H}]$ و $[+1\text{H}]$. تُعرّف تمثيلات SMILES للفلزات النظائر بوصفها ذرات؛ ولا تمثل النوى العارية أو ترمز التفاعل النووي.

4.2

يبقى النحاس في حالة الأكسدة +2. ويسهم كل ربيط كلوريدو بشحنة -1، لذا فإن شحنة المعقد المحتوي على i من ربيطات الكلوريدو هي $2 - i$.

وعليه، ينبغي أن تحتوي المربعات، من اليسار إلى اليمين، على



الأنواع وتراكيزها النسبية هي:

النوع	الاسم	SMILES	التركيز بالنسبة إلى $[\text{Cu}^{2+}]$
Cu^{2+}	أيون النحاس(II)	$[\text{Cu}+2]$	1
$[\text{CuCl}]^+$	أيون كلوريدو النحاس(II)	$[-\text{Cl}]->[\text{Cu}+2]$	$2.36(4) = 9.44$
$[\text{CuCl}_2]$	ثنائي كلوريدو النحاس(II)	$[-\text{Cl}]->([-\text{Cl}]->)[\text{Cu}+2]$	$1.49(4)^2 = 23.84$
$[\text{CuCl}_3]^-$	أيون ثلاثي كلوريدو النحاسات(II)	$[-\text{Cl}]->([-\text{Cl}]->)([-\text{Cl}]->)[\text{Cu}+2]$	$0.690(4)^3 = 44.16$
$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	أيون رباعي كلوريدو النحاسات(II)	$->([-\text{Cl}]->)([-\text{Cl}]->)([-\text{Cl}]->)[\text{Cu}+2]$ $[-\text{Cl}]$	$0.055(4)^4 = 14.08$

الكلوريد هنا هو Cl^- ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $[-\text{Cl}]$. تشير الأسهم في تمثيلات SMILES الموسعة هذه إلى روابط تناسقية من الربيط إلى الفلز. وقد حُذفت ربيطات المذيب، كما في المسألة؛ ولا تحدّد هذه التمثيلات الأشكال الهندسية للتناسق. والأيون الفلزي الآخر غير المعقد في المزيج هو الزنك(II)، Zn^{2+} ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $[\text{Zn}+2]$.

بما أن الثوابت المعطاة هي ثوابت تكوين معقدات كلية، فإن

$$c_{\text{Cu},\text{total}} = [\text{Cu}^{2+}] \left(1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [\text{Cl}^-]^i \right).$$

يحتوي كل نوع على ذرة نحاس واحدة. ولذلك، فإن الكسر المولي المطلوب هو مجموع تركيزي المعقدين الأنيونيين مقسوماً على التركيز الكلي للنحاس:

$$\begin{aligned}
x_- &= \frac{[[\text{CuCl}_3]^-] + [[\text{CuCl}_4]^{2-}]}{C_{\text{Cu,total}}} \\
&= \frac{0.690(4)^3 + 0.055(4)^4}{1 + 2.36(4) + 1.49(4)^2 + 0.690(4)^3 + 0.055(4)^4} \\
&= \frac{44.16 + 14.08}{1 + 9.44 + 23.84 + 44.16 + 14.08} \\
&= \frac{58.24}{92.52} = 0.6294855.
\end{aligned}$$

وعليه،

$$x_- = 0.629 \approx 62.9\%.$$

4.3

أثناء تحويل الراتنج إلى صورته الكلوريدية، يصبح الكلوريد الأيون المقابل عند مواقع التبادل. وتُعادِل أيونات الهيدروجين الآتية من حمض الهيدروكلوريك أيونات الهيدروكسيد المقابلة:



هذا التعادل طارد للحرارة، لذا ترتفع درجة حرارة العمود.

الأنواع المعنية هي أيون الهيدروجين $[\text{H}^+]$ ، وأيون الهيدروكسيد $[\text{OH}^-]$ ، والماء O . ويُمثِّل حمض الهيدروكلوريك المائي بأيوناته المتفككة، $[\text{H}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$.

اختر «نعم، ترتفع درجة الحرارة.»

4.4

طبَّق العلاقة المعطاة على أنواع النحاس وأنواع الزنك كلٌّ على حدة:

$$V_R = D_g m_{\text{resin,dry,OH form}} + V_0.$$

للنحاس،

$$\begin{aligned}
V_R(\text{Cu}) &= (17.4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1})(3.72 \text{ g}) + 4.93 \text{ cm}^3 \\
&= 69.658 \text{ cm}^3 \\
&\approx \boxed{69.7 \text{ cm}^3}.
\end{aligned}$$

للزنك،

$$\begin{aligned}
V_R(\text{Zn}) &= (78.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1})(3.72 \text{ g}) + 4.93 \text{ cm}^3 \\
&= 296.95 \text{ cm}^3 \\
&\approx \boxed{297 \text{ cm}^3}.
\end{aligned}$$

إذن يُزاح النحاس أولاً والزنك لاحقاً.

4.5

يجب تعيين الأنواع التي تُزاح لاحقاً على أنها **A**، ومن ثم

A = أنواع الزنك، **B** = أنواع النحاس.

عبر أولاً عن قطر الجسيمات وارتفاع العمود بالوحدات نفسها:

$$d_p = 0.125 \text{ mm} = 0.0125 \text{ cm}, \quad L_c = 13.0 \text{ cm}.$$

عرّف العامل العديم الأبعاد

$$f = 6.91 \sqrt{\frac{d_p}{L_c}} = 6.91 \sqrt{\frac{0.0125}{13.0}} = 0.214270.$$

باستخدام حجمي الاحتجاز غير المقرَّين من 4.4،

$$\begin{aligned} V_{0.001}(\text{Zn}) &= 296.95(1 - 0.214270) \text{ cm}^3 \\ &= 233.3225 \text{ cm}^3, \end{aligned}$$

و

$$\begin{aligned} V_{0.001}(\text{Cu}) &= 69.658(1 - 0.214270) \text{ cm}^3 \\ &= 54.7324 \text{ cm}^3. \end{aligned}$$

وعليه،

$$\begin{aligned} V_{0.999}(\text{Cu}) &= 2V_R(\text{Cu}) - V_{0.001}(\text{Cu}) \\ &= 2(69.658) - 54.7324 \\ &= 84.5836 \text{ cm}^3. \end{aligned}$$

فارق الفصل هو

$$V_{0.001}(\text{Zn}) - V_{0.999}(\text{Cu}) = 233.3225 - 84.5836 = 148.7389 \text{ cm}^3.$$

الحد الأدنى المطلوب هو

$$10V_c = 10(10.21) = 102.1 \text{ cm}^3.$$

وبما أن

$$148.7 \text{ cm}^3 > 102.1 \text{ cm}^3,$$

فإن الفصل تام وفقاً للمعيار التجريبي المعطى.

4.6

يحتوي موقع تبادل من رباعي ألكيل الأمونيوم، R_4N^+ ، على ذرة نيتروجين واحدة ويحمل شحنة موجبة واحدة. وتمثيله البنيوي العام بصيغة SMILES هو $[*]([*])([*])([*])[+N][*]$ ، حيث يدل كل رمز بدل على مستبدل ألكيلي غير محدد؛ وتشمل المستبدلات الارتباط بالراتنج. ولم تُعطَ البنية الدقيقة للبوليمر.

بما أن كل النيتروجين ينتمي إلى هذه المجموعات، فإن مولاً واحداً من النيتروجين يقابل مولاً واحداً من مواقع التبادل النظرية.

باستخدام الكتلة المولية القياسية للنيتروجين $M(\text{N}) = 14.01 \text{ g mol}^{-1}$ ،

$$\begin{aligned} Q_{\text{m,theor}} &= \frac{w_{\text{N}}}{M(\text{N})} \\ &= \frac{0.0483}{14.01 \text{ g mol}^{-1}} \\ &= 0.00344754 \text{ mol g}^{-1} \\ &= 3.45 \text{ mmol g}^{-1}. \end{aligned}$$

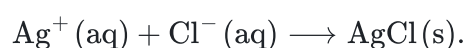
هذه هي السعة إذا شاركت كل مجموعة من رباعي ألكيل الأمونيوم في التبادل الأيوني.

4.7

يُزيج فائض الكبريتات أيونات الكلوريد المقابلة القابلة للتبادل. وتحتفظ كل مجموعة فعالة من رباعي ألكيل الأمونيوم في البداية بأيون كلوريد واحد، لذا فإن

$$n_{\text{active groups}} = n_{\text{displaced chloride}}.$$

يُحدد الكلوريد بالترسيب باستخدام الفضة(I):



النسبة الستوكيومترية هي 1 : 1.

الأنواع المعنية هي أيون الكبريتات $[O-][O-](=O)=O$ ، وأيون الفضة $[Ag+]$ ، وكلوريد الفضة $[Ag+].[Cl-]$. والكاشفان هما كبريتات الصوديوم $[Na+].[Na+].[O-][O-](=O)=O$ ونترات الفضة $[Ag+].[O-][O-](=O)=O$. تُعرّف تمثيلات SMILES المفصلة بنقاط هذه المكونات الأيونية: ويشكل كلوريد الفضة شبكة صلبة ممتدة.

كمية الكلوريد في العينة المأخوذة ذات الحجم 100 cm^3 هي

$$\begin{aligned} n_{\text{aliquot}}(\text{Cl}^-) &= c(\text{AgNO}_3)V_{\text{eq}} \\ &= (0.1027\text{ mol dm}^{-3})(22.20 \times 10^{-3}\text{ dm}^3) \\ &= 2.27994 \times 10^{-3}\text{ mol} \\ &= 2.27994\text{ mmol}. \end{aligned}$$

يحتوي المحلول بأكمله، البالغ حجمه 500 cm^3 ، على خمسة أمثال هذه الكمية:

$$n_{\text{active groups}} = \frac{500}{100}(2.27994) = 11.3997\text{ mmol}.$$

ومن ثم فإن السعة لكل وحدة حجم من الراتنج المنتفخ هي

$$\begin{aligned} Q_v &= \frac{n_{\text{active groups}}}{V_c} \\ &= \frac{11.3997\text{ mmol}}{10.21\text{ cm}^3} \\ &= \boxed{1.117\text{ mmol cm}^{-3}}. \end{aligned}$$

4.8

الكمية الكلية لمجموعات رباعي ألكيل الأمونيوم في الكمية الأصلية من الراتنج الجاف البالغة 3.72 g هي

$$\begin{aligned} n_{\text{total groups}} &= m_{\text{resin}}Q_{\text{m,theor}} \\ &= (3.72\text{ g})(3.447537\text{ mmol g}^{-1}) \\ &= 12.82484\text{ mmol}. \end{aligned}$$

إذن الكسر الفعّال هو

$$\begin{aligned} x &= \frac{n_{\text{active groups}}}{n_{\text{total groups}}} \\ &= \frac{Q_v V_c}{Q_{\text{m,theor}} m_{\text{resin}}} \\ &= \frac{11.3997}{12.82484} \\ &= 0.8888766. \end{aligned}$$

وعليه،

$$x = 0.889, \quad \text{أي } 88.9\%.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: العقيق البوهيمي

مخطط الانتشار في المجال الاثنى عشري الأوجه المشار إليه في 5.4 والصيغة التي تعرّف x, y في 5.13 غير مطبوعين في هذه النسخة من المسألة.

العقيق البوهيمي

العقيق البوهيمي (البيروب) حجر تشيكي شهير شبه كريم ذو لون دموي. يُعبر عن التركيب الكيميائي للعقيق الطبيعي بالصيغة الستوكيومترية العامة $A_3B_2(SiO_4)_3$ ، حيث A^{II} كاتيون ثنائي التكافؤ و B^{III} كاتيون ثلاثي التكافؤ. للعقيق خلية وحدة مكعبة تحتوي على 8 وحدات صيغة. ويتألف تركيبه من 3 أنواع من متعددات الأوجه: يشغل الكاتيون A^{II} موقعاً اثني عشري الأوجه (تحيط به ثماني ذرات O)، ويشغل الكاتيون B^{III} موقعاً ثماني الأوجه (تحيط به ست ذرات O)، وتحيط بـ Si^{IV} أربع ذرات O مرتبة على هيئة رباعي أوجه.

أكثر معادن العقيق شيوعاً هو الألماندين، وصيغته $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$. وثابت خلية الوحدة له هو $a = 11.50 \text{ \AA}$.

5.1 احسب الكثافة النظرية للألماندين.

للعقيق البوهيمي التركيب $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$. والمركب النقي عديم اللون، أما لون العقيق الطبيعي فينشأ عن مراكز لونية، وهي كاتيونات فلزات انتقالية تحل محل كاتيونات المادة المضيفة. وينشأ اللون الأحمر للعقيق البوهيمي عن كميات ضئيلة من أيونات Cr^{III} في المواقع ثمانية الأوجه وأيونات Fe^{II} في المواقع الاثني عشرية الأوجه.

5.2 ارسم مخطط انشطار مدارات d في $[Cr^{III}O_6]^{oct}$ ، ووزع الإلكترونات عليه.

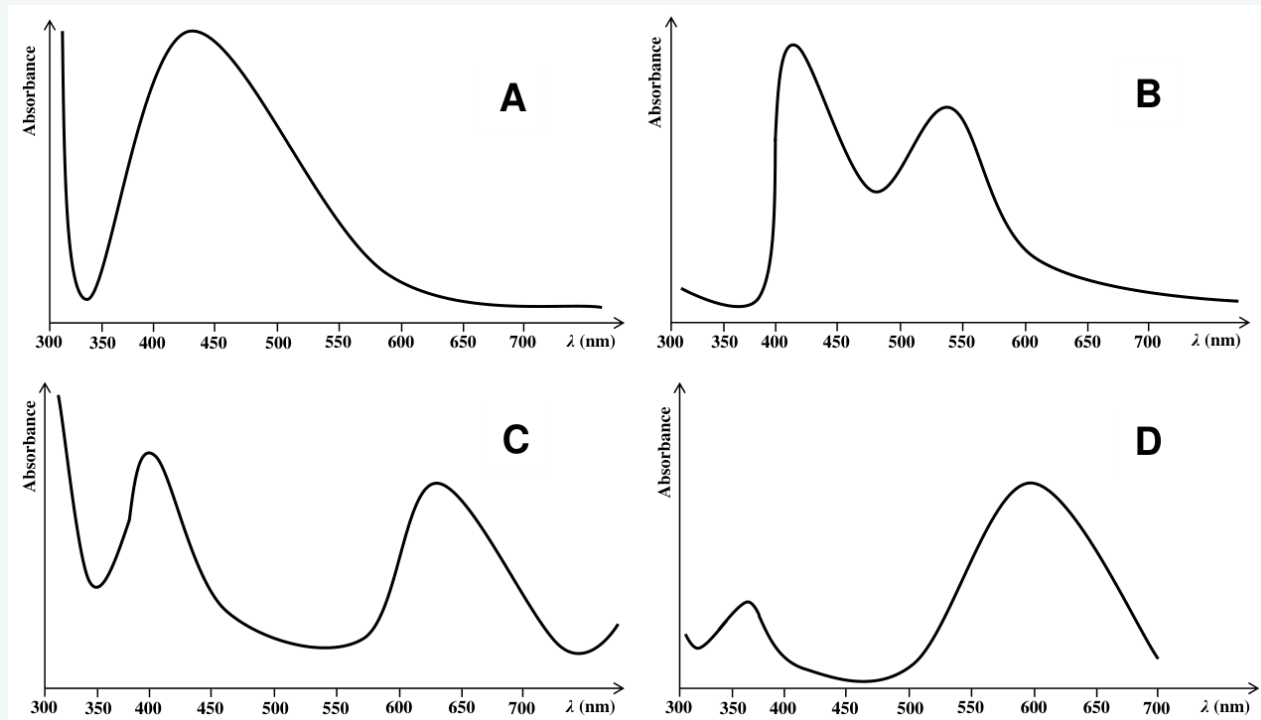
5.3 حدّد عنصراً أو عناصر من الصف الانتقالي الأول تكون كاتيوناتها ثلاثية التكافؤ M^{III} ، عند وضعها في موقع ثماني الأوجه، دايامغناطيسية في الترتيب منخفض اللف المغزلي وبارامغناطيسية في الترتيب مرتفع اللف المغزلي.

5.4 يبيّن الشكل أدناه انشطار مدارات d في المجال البلوري الاثني عشري الأوجه. وزّع إلكترونات المركز اللوني $[Fe^{II}O_8]^{dod}$ في كلا الترتيبين الموجودين.

5.5 اشتق المتباينات (مثل $P < E_1 + E_2 + E_3$) التي تحدد مقدار طاقة الازدواج (P) بالنسبة إلى الطاقات E_1 و E_2 و E_3 في كلا الترتيبين.

5.6 بافتراض أن $P > E_3$ ، حدّد عنصراً أو عناصر من الصف الانتقالي الأول يكون كاتيونها ثنائي التكافؤ M^{II} ، عند وضعه في موقع اثني عشري الأوجه، دايامغناطيسياً في الترتيب منخفض اللف المغزلي وبارامغناطيسياً في الترتيب مرتفع اللف المغزلي.

تبيّن الأشكال أدناه أطيايف امتصاص مبسطة لأربعة معادن ملوّنة: العقيق البوهيمي ذي اللون الدموي، والأوفاروفيت الأخضر، والياقوت الأزرق، والسيترين الأصفر البرتقالي.



5.7 طابق الأطياف مع المعادن.

5.8 كيف سيبدو العقيق البوهيمي إذا أُضيء بضوء أزرق مخضر أحادي اللون؟

- ☐ أحمر ☐ أزرق ☐ أصفر برتقالي ☐ أسود
☐ أصفر ☐ أزرق مخضر ☐ بنفسجي ☐ أبيض

الأندرايت معدن آخر من معادن العقيق؛ وتركيبه الكيميائي هو $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$. ويؤدي إحلال كاتيني مزدوج، يتمثل في إحلال Ti^{IV} محل Fe^{III} في الموقع ثماني الأوجه وإحلال Fe^{III} محل Si^{IV} في الموقع رباعي الأوجه، إلى تكوّن الشورلوميت الأسود. ويمكن التعبير عن تركيبه الكيميائي بالصيغة $\text{Ca}_3[\text{Fe}, \text{Ti}]_2^{\text{oct}}([\text{Si}, \text{Fe}]^{\text{tet}}\text{O}_4)_3$.

5.9 احسب النسبة المئوية لأيونات Si^{IV} في عينة من الشورلوميت التي يجب أن تحل محلها أيونات Fe^{III} ، إذا علمنا أن أيونات Ti^{IV} تحل محل 5% من أيونات Fe^{III} في المواقع ثمانية الأوجه.

ينشأ لون المعدن عن مركزين لونيين: $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6]^{\text{oct}}$ و $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]^{\text{tet}}$. وللايونين المركزيين في كلا المركزين اللونيين العدد نفسه من الإلكترونات غير المزدوجة.

5.10 ارسم مخططي انشطار مدارات d لكلا المركزين اللونيين ووزّع الإلكترونات عليهما.

يسبب المجال رباعي الأوجه انشطاراً أصغر من المجال ثماني الأوجه ($\Delta_{\text{tet}} = \frac{4}{9}\Delta_{\text{oct}}$). ومن المثير للدهشة، بالنسبة إلى أيون Fe^{III} ، أن طاقة أول انتقال d-d (على الرغم من ضعفه الشديد) في المركز اللوني ثماني الأوجه أصغر ($11\,000\text{ cm}^{-1}$) منها في المركز اللوني رباعي الأوجه ($22\,000\text{ cm}^{-1}$).

5.11 احسب مقدار طاقة الازدواج (P) ومقداري الانشطار Δ_{tet} و Δ_{oct} . افترض أن طاقة الازدواج متساوية في كلا المركزين اللونيين.

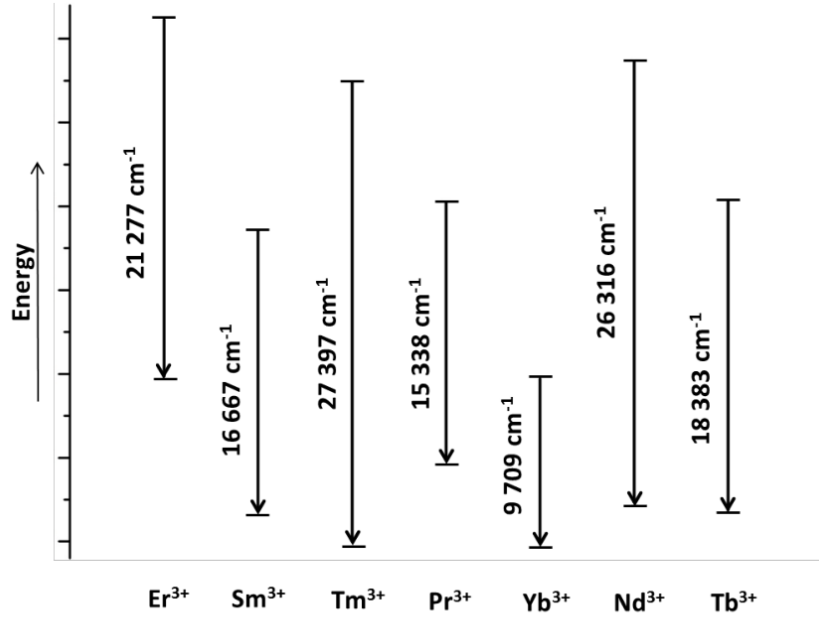
العقيق الاصطناعي YAG (عقيق الإيتريوم والألمنيوم)، المستخدم في الإلكترونيات الضوئية، له التركيب $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. ويشتق تركيبه من البنية العامة للعقيق $\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$ بوضع أيونات Y^{III} و Al^{III} في المواقع A و B و Si.

5.12 استناداً إلى معرفتك بأنصاف الأقطار النسبية لأيونات، حدّد الكاتيون الذي يشغل كل موقع.

5.13 يُشَوَّب YAG بـ Ce^{III} لاستخدامه في تقنية LED. حدّد قيمتي x و y في صيغة YAG الذي يحل فيه السيريوم محل 5% من ذرات الإيتريوم. (إذا لم تتوصل إلى نتيجة، فاستخدم $x = 2.25$ و $y = 0.75$).

5.14 يُحَضَّر YAG المشوَّب بـ Ce^{III} بتلدين مزيج من Y_2O_3 و Al_2O_3 و CeO_2 في جو من H_2 . باستخدام الصيغة الواردة في 5.13، اكتب معادلة موازنة لهذا التفاعل بأصغر معاملات ستوكيومترية صحيحة.

يتيح تشويب بنية YAG بأيونات العناصر الأرضية النادرة إنتاج ليزرات بأطوال موجية للانبعاث تمتد من منطقة الأشعة فوق البنفسجية إلى منطقة الأشعة تحت الحمراء المتوسطة. يبيّن المخطط أدناه انتقالات طاقة f-f مبسطة لأيونات مختارة من العناصر الأرضية النادرة.



5.15 أي كاتيون له انتقال يقابل انبعاث ضوء أزرق؟

- ☐ Er³⁺ ☐ Tm³⁺ ☐ Sm³⁺ ☐ Pr³⁺
☐ Yb³⁺ ☐ Nd³⁺ ☐ Tb³⁺

5.16 احسب الطول الموجي لانبعاث هذا الضوء.

5.17 وفقاً لإحدى الأساطير، استخدم نوح عصاً عليها حجر عقيق للإضاءة أثناء رحلته. بافتراض الاقتصار على تأثير التآلق الضوئي، حدّد لون ضوء الليزر المنبعث من عصاه لو كان الحجر هو العقيق البوهيمي ذا اللون الدموي.

- ☐ أحمر ☐ أزرق ☐ أصفر برتقالي ☐ أسود
☐ أصفر ☐ أزرق مخضر ☐ بنفسجي ☐ أبيض

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

في 5.4-5.6، استخدم الترتيب المعتاد للمستويات في المجال الاثني عشري الأوجه

$$\varepsilon_a < \varepsilon_b < \varepsilon_c = \varepsilon_d < \varepsilon_e,$$

بفجوات بين المستويات المتجاورة مقدارها g_L, g_M, g_H ، من الأسفل إلى الأعلى. ويحول غياب المخطط دون التأكد من مطابقتها لـ E_1, E_2, E_3 .

• 5.1: $\rho = 4.348 \text{ g cm}^{-3}$.

• 5.2: الكروم(III)، Cr^{3+} ، d^3 ، والتوزيع الإلكتروني $t_{2g}^3 e_g^0$ ، مع ثلاثة إلكترونات غير مزدوجة.

• 5.3: الكوبالت، من خلال الكوبالت(III)، Co^{3+} ، $[\text{Co}+3]$: منخفض اللف المغزلي t_{2g}^6 ، ومرتفع اللف المغزلي $t_{2g}^4 e_g^2$.

• 5.4: الحديد(II)، Fe^{2+} ، $[\text{Fe}+2]$ ، توزيعه d^6 . الأقل لفاً مغزلياً: $a^2 b^2 c^1 d^1 e^0$ ، بإلكترونين غير مزدوجين. مرتفع اللف المغزلي: $a^2 b^1 c^1 d^1 e^1$ ، بأربعة إلكترونات غير مزدوجة.

• 5.5: يكون الترتيب أقل لفاً مغزلياً عندما $P < g_M + g_H$ ؛ ويكون مرتفع اللف المغزلي عندما $P > g_M + g_H$. إذا كانت E_1, E_2, E_3 مرتبة من الأسفل إلى الأعلى، فالعتبة هي $E_2 + E_3$ ؛ وإذا كانت مرتبة من الأعلى إلى الأسفل، فهي $E_1 + E_2$.

- **5.6:** الأيونات الممكنة ذات الترتيب الأقل لمغزلياً والديامغناطيسي هي التيتانيوم(II)، [Ti+2]، والكروم(II)، [Cr+2]، والنيكل(II)، [Ni+2]، وتتطلب $P < g_L$ و $P < g_M$ و $P < g_H$ ، على الترتيب. ويستبعد الشرط $P > E_3$ الأيون المرتبط بتلك الفجوة. إذا كانت E_1, E_2, E_3 مرتبة من الأسفل إلى الأعلى، فالإجابة هي التيتانيوم والكروم؛ وإذا كان الترتيب من الأعلى إلى الأسفل، فهي الكروم والنيكل.

• **5.7:** الياقوت الأزرق D: الأوفاروفيت؛ C: العقيق البوهيمي؛ B: السيترين؛ A:

• **5.8:** أسود، وفق نموذج الامتصاص المقصود.

• **5.9:** 3.33% من مواقع السيليكون(IV).

• **5.10:** الحديد(III)، Fe^{3+} ، [Fe+3]، توزيعه d^5 مرتفع اللف المغزلي في كلا الموقعين: ثماني الأوجه $t_{2g}^3 e_g^2$ ، ورباعي الأوجه $e^2 t_2^3$. ولكل منهما خمسة إلكترونات غير مزدوجة.

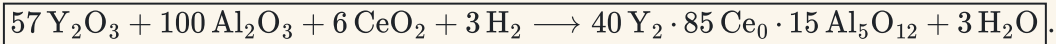
• **5.11:** بالوحدات الطيفية،

$$\frac{P}{hc} = 30\,800\text{ cm}^{-1}, \quad \frac{\Delta_{\text{oct}}}{hc} = 19\,800\text{ cm}^{-1}, \quad \frac{\Delta_{\text{tet}}}{hc} = 8\,800\text{ cm}^{-1}.$$

• **5.12:** يشغل الإيتريوم(III)، [Y+3]، المواقع A ذات عدد التناسق ثمانية. ويشغل الألومنيوم(III)، [Al+3]، كلاً من المواقع B ذات عدد التناسق ستة والمواقع Si ذات عدد التناسق أربعة.

• **5.13:** باعتماد الصيغة $Y_x Ce_y Al_5 O_{12}$ ، تكون $x = 2.85, y = 0.15$. والأيون الذي يحل محل الإيتريوم هو السيريوم(III)، [Ce+3].

• **5.14:**



المتفاعل الجزيئي والناتج الجزيئي هما الهيدروجين [H] [H] والماء O.

• **5.15:** Er^{3+} ، الإربيوم(III)، [Er+3].

• **5.16:** $\lambda = 470.0\text{ nm}$.

• **5.17:** أزرق مخضر، بافتراض أن الضوء المنبعث يقابل الانتقال الإلكتروني نفسه الذي يمتصه العقيق.

الحل

العقيق وأكاسيد الفلزات مواد صلبة بلورية ممتدة، ولذلك لا تصف صيغة SMILES جزيئية تراكيبها. وتعرف صيغة SMILES للأيونات الذرية أعلاه الأيونات المعنية، لكنها لا ترمز هندسة تناسقها أو شبكة الأكسجين المشتركة. وتمثل مواقع الأكسجين صورياً أيونات أكسيد، O^{2-} ، [O-] 2].

5.1 — كثافة الألماندين

باستخدام الكتل الذرية القياسية،

$$M(Fe_3 Al_2 (SiO_4)_3) = 3M(Fe) + 2M(Al) + 3M(Si) + 12M(O) \\ = 497.74\text{ g mol}^{-1}.$$

تحتوي كل خلية وحدة على ثماني وحدات صيغة، ومن ثم

$$m_{\text{cell}} = \frac{8M}{N_A}.$$

حجم الخلية هو

$$V_{\text{cell}} = a^3 = (11.50 \times 10^{-8}\text{ cm})^3 = 1.520875 \times 10^{-21}\text{ cm}^3.$$

وعليه،

$$\rho = \frac{8(497.74 \text{ g mol}^{-1})}{(6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(1.520875 \times 10^{-21} \text{ cm}^3)} = \boxed{4.348 \text{ g cm}^{-3}}.$$

5.2 — الكروم (III) ثماني الأوجه

للكروم (III) ثلاثة إلكترونات d . في المجال ثماني الأوجه، تقع مدارات t_{2g} الثلاثة أدنى من مداري e_g . وبحسب قاعدة هوند، يشغل إلكترون واحد كل مدار من المدارات الدنيا.

يتضمن الرسم المطلوب ما يلي:

المستوى	المدارات	توزيع الإلكترونات
العلوي e_g	$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	كلاهما فارغ
السفلي t_{2g}	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	$\uparrow, \uparrow, \uparrow$

إذن،

$$\boxed{t_{2g}^3 e_g^0}, \quad S = \frac{3}{2}.$$

تقع ذرات الأكسجين الست المجاورة على امتداد محاور التناسق الثلاثة المتعامدة بعضها مع بعض. ولا تمثل صيغة SMILES لأيون المركزي هذه الهندسة.

5.3 — أيون ثلاثي التكافؤ ثماني الأوجه ذو حالة دايامغناطيسية منخفضة اللف المغزلي

التوزيع الإلكتروني المطلوب هو d^6 :

- منخفض اللف المغزلي: تشغل الإلكترونات الستة جميعها t_{2g} ، فتكون ثلاثة أزواج.
- مرتفع اللف المغزلي: $t_{2g}^4 e_g^2$ ، ويعطي أربعة إلكترونات غير مزدوجة.

بالنسبة إلى أيون ثلاثي التكافؤ من الصف الأول، يقابل d^6 الكوبالت (III):



أما الأيون ذو التوزيع d^0 فيكون دايامغناطيسيًا في كلا الترتيبين، ولذلك لا يحقق شروط السؤال.

5.4 — الحديد (II) الاثنا عشري الأوجه

للهديد (II) ستة إلكترونات d .

نظرًا إلى غياب مخطط ورقة الإجابة، نصف المخطط المعتاد للمجال الاثني عشري الأوجه بحسب ترتيب الطاقة: مستوى مفرد أدنى a ، ومستوى مفرد ثاني b ، وزوج متساوي الطاقة c, d ، ومستوى مفرد أعلى e .

التوزيعات المطلوبة هي:

المستوى، بدءًا بالأعلى	الترتيب الأقل لفاً مغزلياً	الترتيب مرتفع اللف المغزلي
e	فارغ	$\uparrow$
c, d	$\uparrow, \uparrow$	$\uparrow, \uparrow$
b	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$
a	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$

وبالتالي،

$$a^2 b^2 c^1 d^1, \quad S = 1, \quad \text{الأقل لفاً مغزلياً}$$

$$a^2 b^1 c^1 d^1 e^1, \quad S = 2, \quad \text{مرتفع اللف المغزلي}$$

كلاهما بارامغناطيسي. إن ازدواج الإلكترونين داخل مدار واحد فقط من المدارين المتساويين في الطاقة c, d يضيف طاقة ازدواج دون خفض طاقتهم المدارية، ولذلك فهو غير مفضل.

5.5 — متباينات طاقة الازدواج

نعرف

$$g_L = \varepsilon_b - \varepsilon_a, \quad g_M = \varepsilon_c - \varepsilon_b, \quad g_H = \varepsilon_e - \varepsilon_c.$$

باحساب كلفة ازدواج واحدة P لكل مدار مشغول بالإلكترونين، نحصل على

$$U_{LS} = 2\varepsilon_a + 2\varepsilon_b + 2\varepsilon_c + 2P$$

و

$$U_{HS} = 2\varepsilon_a + \varepsilon_b + 2\varepsilon_c + \varepsilon_e + P.$$

الفرق بينهما هو

$$U_{HS} - U_{LS} = \varepsilon_e - \varepsilon_b - P = g_M + g_H - P.$$

إذن،

$P < g_M + g_H$: الترتيب الأقل لفًا مغزليًا، $P > g_M + g_H$: الترتيب مرتفع اللف المغزلي.
--

عند المساواة، تتساوى طاقتا الترتيبين في هذا النموذج.

وعليه، فإن العتبة الفيزيائية هي فرق الطاقة بين المدار الأعلى والمدار الثاني من الأسفل. ويُعبّر عنها برموز المخطط المفقود كما يلي:

تسمية الفجوات، من الأسفل إلى الأعلى	شرط الترتيب الأقل لفًا مغزليًا	شرط الترتيب مرتفع اللف المغزلي
E_1, E_2, E_3	$P < E_2 + E_3$	$P > E_2 + E_3$
E_3, E_2, E_1	$P < E_1 + E_2$	$P > E_1 + E_2$

5.6 — الأيونات ثنائية التكافؤ الدايمغناطيسية في المجال الاثنى عشري الأوجه

لا يمكن لعدد فردي من الإلكترونات أن يعطي أيونًا دايمغناطيسيًا. أما عند الأعداد الزوجية من الإلكترونات، فالحالات الممكنة التي تكون فيها المستويات الدنيا مكتملة الإشغال هي:

الأيون	عدد إلكترونات d	التوزيع الدايمغناطيسي	شرط هذا التوزيع
التيتانيوم(II)، Ti^{2+}	d^2	a^2	$P < g_L$
الكروم(II)، Cr^{2+}	d^4	a^2b^2	$P < g_M$
النيكل(II)، Ni^{2+}	d^8	$a^2b^2c^2d^2$	$P < g_H$

لكل منها ترتيب مرتفع اللف المغزلي وبارامغناطيسي. ويظل الأيون ذو التوزيع d^6 بارامغناطيسيًا في ترتيبه الأقل لفًا مغزليًا، كما ثبت في 5.4: بينما يظل الأيون ذو التوزيع d^{10} دايمغناطيسيًا.

يستبعد الشرط المذكور $P > E_3$ أي ترتيب ذي غلاف مغلق يتطلب $P < E_3$:

- إذا كان $E_3 = g_H$ ، فالإجابة هي التيتانيوم والكروم.
- إذا كان $E_3 = g_L$ ، فالإجابة هي الكروم والنيكل.
- إذا كان $E_3 = g_M$ ، فالإجابة هي التيتانيوم والنيكل.

يلزم المخطط الأصلي لاختيار الحالة المقصودة دون افتراض تسميات مستوياته.

5.7 — إسناد أطيااف الامتصاص

ينشأ اللون المشاهد عن الأطوال الموجية المرئية التي تُمتص بدرجة ضعيفة نسبيًا.

الطيف	المعدن	السبب
A	السيترين	يترك الامتصاص القوي في المنطقة البنفسجية-الزرقاء ضوءًا يغلب عليه اللون الأصفر البرتقالي.
B	العقيق البوهيمي	يؤدي الامتصاص القوي للأزرق والأخضر، مع امتصاص أضعف بكثير للأحمر، إلى مظهر أحمر.

الطيف	المعدن	السبب
C	الأوفاروفيت	يترك الامتصاص في منطقتي البنفسجي/الأزرق والأحمر نافذة نفاذ في المنطقة الخضراء.
D	الياقوت الأزرق	يترك الامتصاص القوي حول منطقة الأصفر-البرتقالي/الأحمر الضوء الأزرق دون امتصاص نسبياً.

5.8 — العقيق تحت إضاءة أحادية اللون زرقاء مخضرة

يقع الضوء الأزرق المخضر في منطقة شديدة الامتصاص من طيف العقيق. وفي نموذج اللون الاعتيادي المقصود، لا يخرج إلا القليل من الضوء، ولا يوجد مكوّن أحمر ساقط يعطي المظهر الأحمر المعتاد. لذلك فالإجابة هي

أسود.

5.9 — الإحلال المقترن في الشورلوميت

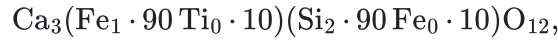
يؤدي إحلال التيتانيوم(IV)، Ti^{4+} ، [Ti+4]، محل الحديد(III)، Fe^{3+} ، إلى زيادة الشحنة الموجبة بمقدار واحد لكل إحلال. ويؤدي إحلال الحديد(III) محل السيليكون(IV)، Si^{4+} ، [Si+4]، إلى خفضها بمقدار واحد. لذلك يتطلب التعادل الكهربائي تساوي عددي هذين الإحلالين.

توجد في كل وحدة صيغة موقعان للحديد ثمانية الأوجه وثلاثة مواقع للسيليكون رباعية الأوجه. ومن ثم، $n(الإحلال في المواقع ثمانية الأوجه) = 0.05 \times 2 = 0.10$.

يجب أن يحدث الإحلال في العدد نفسه، أي 0.10، من المواقع رباعية الأوجه، مما يعطي

$$\frac{0.10}{3} \times 100\% = 3.33\%.$$

يمكن كتابة التركيب الموافق للمواقع كما يلي



حيث يصف القوس الأول المواقع ثمانية الأوجه، ويصف الثاني المواقع رباعية الأوجه.

5.10 — الحديد(III) في المواقع ثمانية الأوجه ورباعية الأوجه

توزيع الحديد(III) هو d^5 . ويعطي المجال الضعيف لربيطات الأكسجين، خصوصاً في التناسق رباعي الأوجه، الترتيب مرتفع اللف المغزلي. ونتيجة لذلك، يمتلك كلا المركزين اللونيين خمسة إلكترونات غير مزدوجة، بما يتفق مع نص المسألة.

بالنسبة إلى المركز اللوني ثماني الأوجه، ارسم:

المستوى	التوزيع
العلوي e_g ، مداران	$\uparrow, \uparrow$
السفلي t_{2g} ، ثلاثة مدارات	$\uparrow, \uparrow, \uparrow$

ومن ثم،

$$t_{2g}^3 e_g^2.$$

أما بالنسبة إلى المركز اللوني رباعي الأوجه، فينعكس الترتيب: يكون مدارا e أدنى، وتكون مدارات t_2 الثلاثة أعلى.

المستوى	التوزيع
العلوي t_2 ، ثلاثة مدارات	$\uparrow, \uparrow, \uparrow$
السفلي e ، مداران	$\uparrow, \uparrow$

ومن ثم،

$$e^2 t_2^3.$$

لكليهما $S = 5/2$. يمثل الرسم رباعي الأوجه أربع ذرات أكسجين مجاورة عند رؤوس رباعي أوجه؛ ويمثل الرسم ثماني الأوجه ست ذرات مجاورة على امتداد محاور التناسق.

5.11 — طاقة الازدواج وانشطارات المجال البلوري

في كل حالة أساسية ذات توزيع d^5 مرتفع اللف المغزلي، يحتوي كل مدار على إلكترون واحد. وتنقل الإثارة المعنية إلكترونًا من مدار علوي إلى مدار سفلي، حيث لا بد له من تكوين زوج.

يخفض ذلك الطاقة المدارية لإلكترون واحد بمقدار Δ ، لكنه يتطلب طاقة ازدواج P . لذلك تكون طاقته الصافية

$$E_{\text{transition}} = P - \Delta.$$

بالنسبة إلى الأيون ثماني الأوجه، يتغير التوزيع كما يلي

$$t_{2g}^3 e_g^2 \longrightarrow t_{2g}^4 e_g^1.$$

وبالنسبة إلى الأيون رباعي الأوجه،

$$e^2 t_2^3 \longrightarrow e^3 t_2^2.$$

لكل توزيع مثار ثلاثة إلكترونات غير مزدوجة بدلاً من خمسة. ويفسر التغير في اللف المغزلي الكلي سبب ضعف هذه الانتقالات.

نعرف الطاقات الطيفية

$$\tilde{P} = \frac{P}{hc}, \quad \tilde{\Delta} = \frac{\Delta}{hc}.$$

تقتضي الانتقالات المعطاة

$$\tilde{P} - \tilde{\Delta}_{\text{oct}} = 11\,000 \text{ cm}^{-1},$$

$$\tilde{P} - \tilde{\Delta}_{\text{tet}} = 22\,000 \text{ cm}^{-1},$$

حيث

$$\tilde{\Delta}_{\text{tet}} = \frac{4}{9} \tilde{\Delta}_{\text{oct}}.$$

ب طرح المعادلة الأولى من الثانية،

$$\left(1 - \frac{4}{9}\right) \tilde{\Delta}_{\text{oct}} = 11\,000 \text{ cm}^{-1}.$$

وعليه،

$$\boxed{\tilde{\Delta}_{\text{oct}} = 19\,800 \text{ cm}^{-1}},$$

$$\boxed{\tilde{\Delta}_{\text{tet}} = 8\,800 \text{ cm}^{-1}},$$

و

$$\boxed{\tilde{P} = 11\,000 + 19\,800 = 30\,800 \text{ cm}^{-1}}.$$

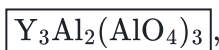
بما أن P يتجاوز كلا مقدارَي الانشطار، فإن افتراض الحالتين الأساسيتين مرتفعتي اللف المغزلي متسق.

5.12 — مواقع الكاتيونات في YAG

الإيتريوم(III) أكبر بكثير من الألومنيوم(III). ولذلك يشغل المواقع A الاثني عشرية الأوجه الأكبر حجمًا، ذات عدد التناسق ثمانية.

يشغل الألومنيوم(III) كلاً من المواقع B ثمانية الأوجه ذات عدد التناسق ستة والمواقع رباعية الأوجه ذات عدد التناسق أربعة، التي يشغلها السيليكون عادةً.

يكون توزيع الأيونات على المواقع



وهو مكافئ لـ $Y_3Al_5O_{12}$.

5.13 — إحلال السيريوم بنسبة خمسة بالمئة

بتفسير الصيغة المفقودة على أنها $Y_xCe_yAl_5O_{12}$ ، توجد ثلاثة مواقع من نوع مواقع الإيتريوم في كل وحدة صيغة:

$$x + y = 3.$$

يؤدي إحلال السيريوم (III) محل 5% منها إلى

$$y = 0.05(3) = 0.15, \quad x = 3 - 0.15 = 2.85.$$

إن،

$$x = 2.85, \quad y = 0.15,$$

ويكون التركيب

$$Y_{2.85}Ce_{0.15}Al_5O_{12}.$$

الإحلال متساوي التكافؤ، ولذلك لا يتطلب عيباً لتعويض الشحنة.

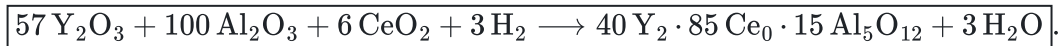
5.14 — تحضير YAG المشوب بالسيريوم

المتفاعلات هي أكسيد الإيتريوم (III)، وأكسيد الألومنيوم، وأكسيد السيريوم (IV)، والهيدروجين. يُختزل السيريوم من +4 في CeO_2 إلى +3 في العقيق، بينما يكون الهيدروجين الماء.

لوحدة صيغة واحدة، تكون المعادلة الموزونة



بالضرب في 40 نحصل على



يحتوي كل طرف على 114 ذرة Y، و200 ذرة Al، و6 ذرات Ce، و483 ذرة O، و6 ذرات H. وليس للمعاملات قاسم مشترك. وعلى وجه الخصوص، فإن معامل أكسيد الإيتريوم يساوي 57/40 من معامل الناتج، ولذلك فإن 40 هو أصغر عدد صحيح موجب مسموح به لمعامل الناتج.

الأنواع الجزيئية هي الهيدروجين، H_2 ، $[H][H]$ ، والماء، H_2O ، O.

5.15 — الكاتيون الباعث للضوء الأزرق

يقابل الضوء الأزرق قرب 450–495 nm تقريباً

$$20\,200\text{--}22\,200\text{ cm}^{-1}.$$

يقع الانتقال ذو القيمة $21\,277\text{ cm}^{-1}$ في المخطط ضمن هذا المجال، ويخص



5.16 — الطول الموجي للانبعاش

الطول الموجي والعدد الموجي مقلوبان أحدهما للآخر:

$$\lambda = \frac{1}{\nu}.$$

إن،

$$\lambda = \frac{1}{21\,277\text{ cm}^{-1}} = 4.69991 \times 10^{-5}\text{ cm} = 469.991\text{ nm}.$$

وعليه،

$$\lambda \approx 470.0\text{ nm}.$$

5.17 — لون التألق الضوئي

في التفسير المقصود، يعكس الانبعاث اتجاه الانتقال الإلكتروني المسؤول عن الامتصاص.

يبدو العقيق أحمر دموياً تحت الإضاءة البيضاء لأنه يمتص بقوة المكون الأزرق المخضر المكمل. ويؤدي عكس انتقال الامتصاص هذا إلى انبعاث فوتونات ذات الطاقة الموافقة للأزرق المخضر.

لذلك فالإجابة المقصودة هي

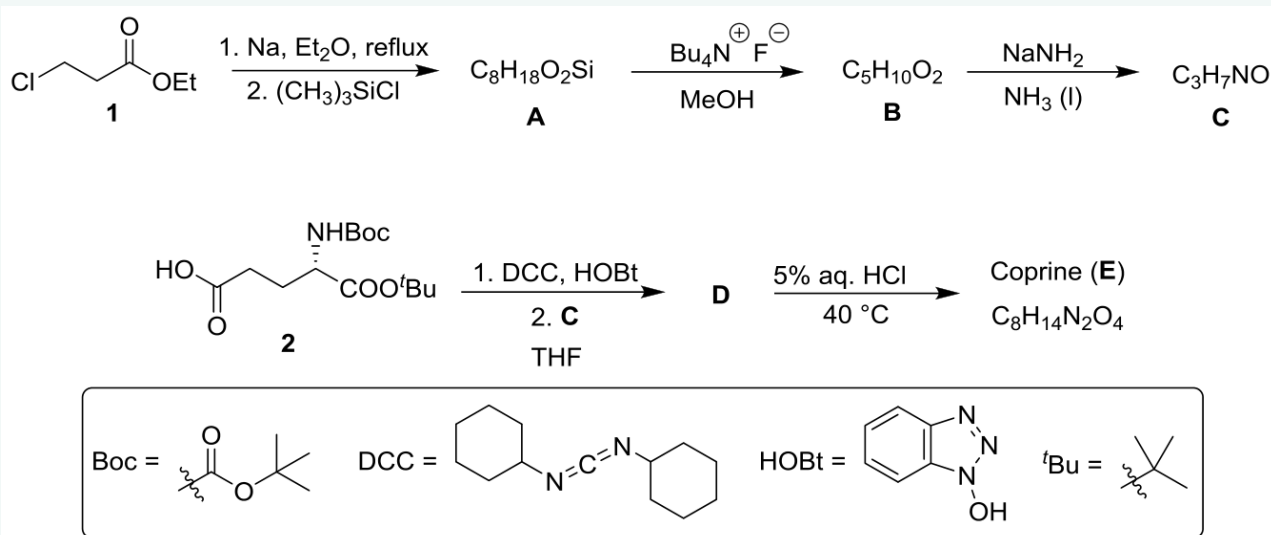
أزرق مخضر

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: لنذهب لجمع الفطر

يُعدّ جمع الفطر من وسائل التسلية التقليدية لدى التشيك والسلوفاك. وبينما تكون بعض أنواع الفطر لدينا صالحة للأكل، تكون أنواع أخرى غير صالحة للأكل أو حتى سامة.

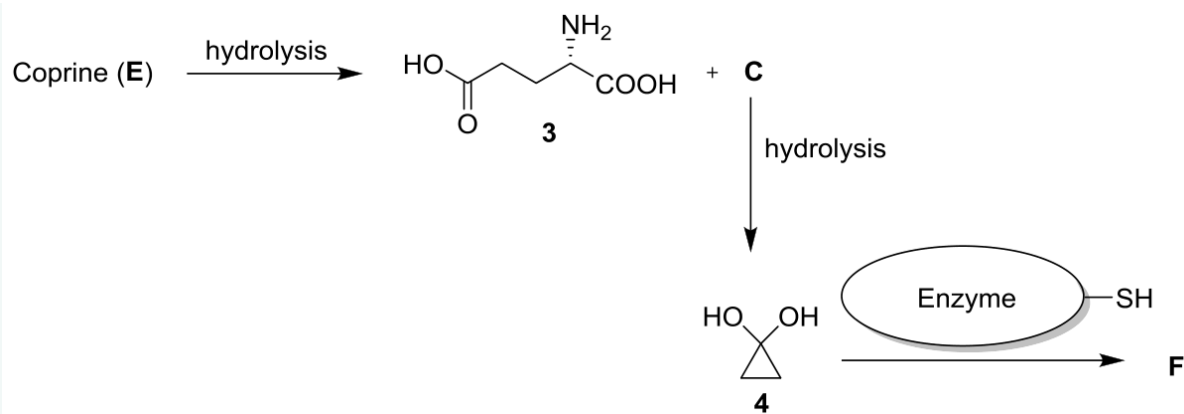
يُعدّ فطر القبة الحبرية (*Coprinopsis atramentaria*) صالحاً للأكل ولذيذاً. وهو يحتوي على مركب طبيعي يُسمّى الكوبرين (E)، يمكن اصطناعه بسهولة انطلاقاً من 3-كلوروبروبانات الإيثيل (1).



6.1 ارسم صيغ المركبات **A-E**، مبيّناً الكيمياء الفراغية عند الضرورة.

تلميح: يجري التفاعل الأول الذي يُنتج المركب **A** عبر مركب عضوي فلزي، يتعرّض بعد ذلك لتفاعل تحلّق.

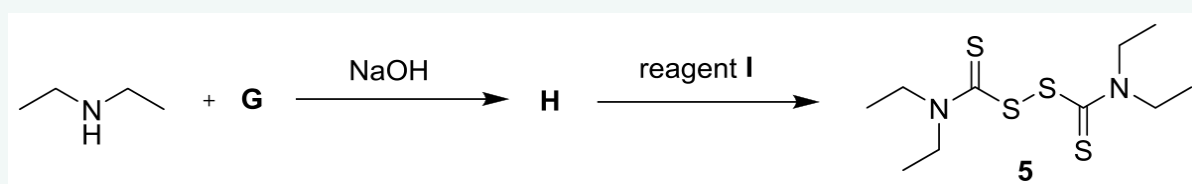
في جسم الإنسان، يخضع الكوبرين للتحلل المائي ليعطي حمض L-الغلوتاميك (3) والمركبين **C** و**4**، المسؤولين عن الآثار الجانبية الضارة للكوبرين. وهما يثبطان إنزيم نازعة هيدروجين الأسيتالدهيد، الذي يشارك في استقلاب الكحول. وعند تثبيط هذا الإنزيم، يتراكم في الجسم الأسيتالدهيد المتكوّن بفعل نازعة هيدروجين الكحول، مسبباً أعراضاً شديدة لخُمّار الكحول (ما يُسمّى تأثير أنتابيزوز). يحتوي الموقع الفعّال للإنزيم على مجموعة SH تابعة للسيستئين، تُحجّب بفعل المركب **C** أو **4**.



الإنزيم = نازعة هيدروجين الأسيتالدهيد

6.2 باستخدام الرسم الرمزي لنازعة هيدروجين الأسيتالدهيد أعلاه، ارسم البنية F للإنزيم المثبط بالمركب 4.

استمد تأثير أنتابايوز اسمه من أنتابايوز (5)، أشهر دواء يُستخدم في علاج إدمان الكحول. ويمكن اصطناع هذا الدواء وفق المخطط الآتي.



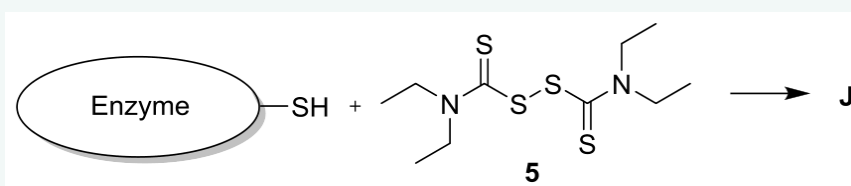
6.3 ارسم صيغتي المركبين G و H.

تلميح: يحتوي المركب H على خمس ذرات كربون.

6.4 حدّد جميع الكواشف الممكن استخدامها في I من القائمة الآتية.

☐ حمض <i>m</i> -كلوروبيربازيك (mCPBA)	☐ H_2O_2 المخفف
☐ $\text{Zn} / \text{CH}_3\text{COOH}$	☐ NaBH_4
☐ I_2	☐ H_2SO_4 المركز الساخن
☐ $\text{K}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$	☐ AlCl_3

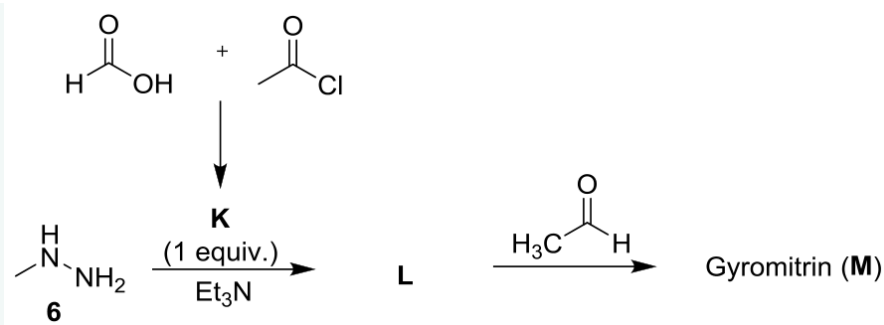
تشبه طريقة تثبيط أنتابايوز لنازعة هيدروجين الأسيتالدهيد تأثير المركب C و 4.



الإنزيم = نازعة هيدروجين الأسيتالدهيد

6.5 باستخدام الرسم الرمزي لنازعة هيدروجين الأسيتالدهيد أعلاه، ارسم البنية J للإنزيم المثبط بأنتابايوز (5). تلميح: ينبغي أن تحتوي البنية على ثلاث ذرات كبريت.

فطر الموريل الكاذب (*Gyromitra esculenta*) نوع آخر مثير للاهتمام من الفطر. وعلى الرغم من أنه كان يُعدّ صالحاً للأكل في الماضي (تعني كلمة *esculentus* صالحاً للأكل باللاتينية)، فإن هناك أدلة واضحة على أن هذا الفطر سامّ بسبب احتوائه على الجيروميترين (M). ويمكن تحضير هذا المركب الطبيعي انطلاقاً من *N*-ميثيل هيدرازين (6):



6.6 ارسم صيغ المركبات K – M.

في جسم الإنسان، يتحلل الجيروميترين (M) مائياً ليعطي *N*-ميثيل هيدرازين (6)، وهو شديد السمية للكبد. ويبدأ التحلل المائي للجيروميترين (M) بمجرد دخوله الوسط الحمضي في معدة الإنسان، حيث تخضع مجموعتا الأميد والإيمين فيه للتحلل المائي. لنركز على التحلل المائي لجزء الأميد ضمن جزيء الجيروميترين. يبلغ العدد الموجي الاهتزازي لنمط الاستطالة للرابطة C–N المعنوية 1293.0 cm^{-1} ، ولا يتغير شكل سطح طاقة الوضع تغيراً ملحوظاً بتأثير الاستبدال النظائري.

6.7 احسب أعلى تأثير نظائري حركي افتراضي ممكن عند درجة حرارة جسم الإنسان، 37°C ، لتفاعل التحلل المائي المعطى، بافتراض استبدال ذرتي النيتروجين والكربون المعنيتين في الوقت نفسه، بحيث يُستبدل ^{14}N بالنظير ^{15}N ، ويُستبدل ^{12}C بالنظير ^{13}C . اعتبر أن طاقة الاهتزاز عند النقطة الصفرية وحدها تؤثر في ثوابت السرعة. وافترض أن الكتل المولية لجميع النظائر أعداد صحيحة. استخدم خمسة أرقام معنوية في جميع الخطوات.

6.8 بعد إجراء هذه التغييرات النظائرية، لا تختلف سرعات التحلل المائي اختلافاً ملحوظاً. أي مما يأتي هو الخطوة المحددة للسرعة على الأرجح؟

- هجوم نوكلئوفيلي للماء على جزء أميدي مُبرتن
- انشطار الرابطة C–N
- برتنة جزيء الجيروميترين

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

في تمثيلات SMILES لنواتج الإضافة إلى الإنزيم، يمثّل * بقية الإنزيم المرتبطة بكبريت السيستئين في الموقع الفعّال.

6.1 •

المركّب	التعريف	SMILES
A	1-إيثوكسي-1-(ثلاثي ميثيل سيليلوكسي)سيكلوبروبان	<chem>CCOC1(O[Si](C)(C)C)CC1</chem>
B	1-إيثوكسي سيكلوبروبان-1-ول	<chem>CCOC1(O)CC1</chem>
C	1-أمينو سيكلوبروبان-1-ول	<chem>NC1(O)CC1</chem>
D	إستر α-ثلاثي بيوتيل للكوبرين المحمي بمجموعة Boc عند N^α : مركز الحمض الأميني ذو التشكيل S	<chem>CC(C)(C)OC(=O)N[C@@H](CCC(=O)NC1(O)CC1)C(=O)OC(C)(C)C</chem>
E	الكوبرين، N^5 -(1-هيدروكسي سيكلوبروبيل)-L-غلوتامين؛ مركز الحمض الأميني ذو التشكيل S	<chem>N[C@@H](CCC(=O)NC1(O)CC1)C(=O)O</chem>

6.2 F هو هيميثيوكتال السيكلوبروبانون المرتبط بالإنزيم، SC1(O)CC1*. وتحمل ذرة الكربون نفسها في السيكلوبروبان المجموعتين OH و S–Enzyme.

- **6.3 G** هو ثنائي كبريتيد الكربون، $S=C=S$. **H** هو N, N -ثنائي إيثيل ثنائي ثيوكربامات الصوديوم، $CCN(CC)C(=S)$.
[Na+]. [S-].

• **6.4** اختر:

- حمض m -كلوروبيرينزويك، $O=C(O)c1cccc(Cl)c1$ ؛
- بيروكسيد الهيدروجين المخفف، OO ؛
- اليود، II .

لا تختار حمض الكبريتيك المركز الساخن: فهو يعزّز تفكك ثنائي الثيوكربامات.

- **6.5 J** هو ثنائي الكبريتيد المختلط بين الإنزيم وثنائي إيثيل ثنائي الثيوكربامات، $SSC(=S)N(CC)CC^*$. ارسم $Enzyme-S-S-C(=S)-N(Et)_2$.

• **6.6**

المركّب	التعريف	SMILES
K	أنهيدريد الأسيتيك والفورميك، وهو الأنهيدريد المختلط لحمضَي الأسيتيك والفورميك	$CC(=O)OC=O$
L	N -أمينو- N -ميثيل فورماميد	$CN(N)C=O$
M	الجيروميترين، N -ميثيل- N -فورميل هيدرازون الأسيتالدهيد	$CC=NN(C)C=O$

لا يحدّد المخطّط المعطى التشكيل الهندسي E/Z للهيدرازون.

• **6.7**

$$\left(\frac{k_{\text{light}}}{k_{\text{heavy}}} \right)_{\text{max}} \approx 1.12$$

يعطي تقريب النتائج الوسيطة إلى خمسة أرقام معنوية **1.1165**؛ أمّا الاحتفاظ بأرقام إضافية لتجنّب أخطاء التقريب فيعطي **1.1166**.

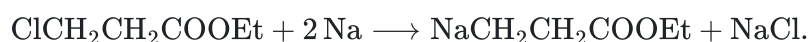
- **6.8** اختر الهجوم النوكليوفيلي للماء على جزء أميدي مُبرتن.

الحل

في جميع المعادلات، ترمز Et إلى الإيثيل، وترمز Enz إلى بقية الإنزيم المرتبطة بالكبريت في موقعه الفعّال. وتُستخدم البنى العضوية المتعادلة في موازنات التحلل المائي ونزع مجموعات الحماية؛ ولا تغيّر البرتنة في المحلول الحمضي ترابط الذرّات المحدّد.

6.1 — اصطناع الكوبرين

تكوّن **A**. مادة البدء **1** هي 3-كلوروبروبانات الإيثيل، $CCOC(=O)CCC1$. ويولّد الصوديوم مشتقّها العضوي الصوديومي:



للمركّب الوسيط، 3-صوديوبروبانات الإيثيل، تمثيل SMILES الأيوني $[Na+].[CH_2-]C(=O)OCC$. ويهاجم أنيون الكربون الطرفي فيه كربونيل الإستر داخل الجزيء نفسه. وتنتقل إلكترونات π في الكربونيل إلى الأكسجين، فتكوّن حلقة ثلاثية الأعضاء: 1-إيثوكسي سيكلوبروبان-1-ولات الصوديوم، $[Na+].[O-]CC1$.

يلتقط كلورو ثلاثي ميثيل سيلان، $Cl[Si](C)(C)C1$ ، هذا الألكوكسيد عند الأكسجين، فيعطي **A**. وتكون الموازنة الكلية



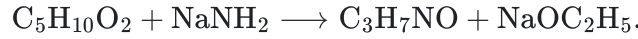
كلوريد الصوديوم هو $[Na+].[Cl-]$. وتحتوي بنية **A** على ذرّات الكربون الثماني المطلوبة: ثلاث في الحلقة، واثنين في الإيثوكسي، وثلاث مرتبطة بالسيليكون.

تكوّن B. يهاجم الفلوريد، $[F^-]$ ، السيليكون ويزيل مجموعة الحماية ثلاثي ميثيل سيليل. ويوفّر الميثانول، CO، البروتون للأكسجين المتحرّر. ويكون التمثيل الأيوني الصافي الموزون



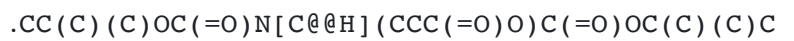
الناتج المحتوي على السيليكون هو فلورو ثلاثي ميثيل سيلان، $C[Si](C)(C)F$ ؛ والميثوكسيد هو $C[O^-]$. ومن ثمّ، فإن **B** هو الهيميكتال الإيثيلي للسيكلوبروبانون، حيث تقع المجموعتان OH و OEt على ذرّة الكربون نفسها في الحلقة.

تكوّن C. يستبدل أميد الصوديوم، $[Na^+][NH_2^-]$ ، في الأمونيا السائلة، N، مجموعة الإيثوكسي بمجموعة أمينية. وتكون الموازنة الكليّة الشكلية



إيثوكسيد الصوديوم هو $[Na^+][O^-]$. ويمكن أن يجري التحوّل عبر السيكلوبروبانون، $O=C1CC1$ ، يليه إضافة النيتروجين وانتقال بروتون. وبالتالي، فإن **C** هو الهيمي أمينال المقابل، 1-أمينو سيكلوبروبان-1-ول.

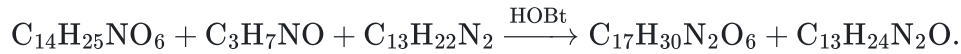
تكوّن D. المركّب 2 هو إستر α -ثلاثي بيوتيل لحمض Boc-L-N-الغلوتاميك:



مجموعة الكربوكسيل في سلسلته الجانبية حرّة، في حين أن مجموعتي α -أمينو و α -كربوكسيل محميّتان. ولذلك يربط الاقتران مجموعة كربوكسيل السلسلة الجانبية بالمجموعة الأمينية في **C**، ليعطي **D**.

يتحوّل ثنائي سيكلوهكسيل كربودي إيميد، $C1CCCCC1N=C=NC1CCCCC1$ ، DCC، إلى 1,3-ثنائي سيكلوهكسيل يوريا، $O=C(NC1CCCCC1)NC1CCCCC1$. ويساعد HOBT، وهو 1-هيدروكسي بنزوتريازول، $On1nnc2cccc21$ ، على تنشيط الأسيل؛ ويكون رباعي هيدرو الفوران، $C1CCOC1$ ، هو المذيب.

يكون تفاعل الاقتران الكليّ الموزون، بالصيغ الجزيئية، كما يأتي



المتفاعلات هي **2** و **C** و DCC؛ والناتج هي **D** وثنائي سيكلوهكسيل يوريا. ويتقبّل DCC، من الناحية الشكلية، عناصر الماء المتحرّر أثناء تكوّن الأميد.

تكوّن E. يزيل كلوريد الهيدروجين المائي، $C1$ ، كلتا مجموعتي الحماية القابلتين للإزالة بالحمض. وتحرّر مجموعة Boc ثنائي أكسيد الكربون، $O=C=O$ ؛ ويمكن موازنة انشطار ثلاثي البوتيل باستخدام 2-ميثيل بروبين، $C=C(C)C$ ؛

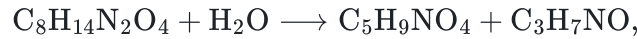


يعطي ذلك الكوبرين **E**، وفيه مجموعة α -أمينو حرّة ومجموعة α -كربوكسيل حرّة.

يحتفظ المركز الفراغي للحمض الأميني بالتشكيل *S* الموجود في **2**. ولا تتطلّب أيّ من هذه الخطوات كسر رابطة عند ذلك المركز الفراغي. ولا تُعدّ ذرّة الكربون المستبدلة في السيكلوبروبان مولدةً للتساوغ الفراغي، لأنّ مساري الحلقة انطلاقاً منها متماثلان.

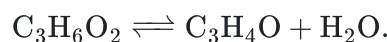
6.2 — التثبيط بالمركّب 4

توازن تفاعلات التحلل المائي المذكورة على النحو الآتي:



ناتجا المعادلة الأولى هما حمض L-الغلوتاميك 3، $N[C@@H](CCC(=O)O)C(=O)O$ ، والمركّب **C**. وتنتج الثانية سيكلوبروبان-1,1-ديول 4، $OC1(O)CC1$ ، والأمونيا. والماء هو O.

المركّب 4 هو هيدرات السيكلوبروبانون:



تُضاف مجموعة الثيول في الإنزيم، الممثّلة بـ S^* ، إلى السيكلوبروبانون. ويشكّل الكبريت رابطة مع كربون الكربونيل، وتفتّح رابطة π في الكربونيل باتجاه الأكسجين، ويعطي انتقال البروتون الهيميثيوكيتال **F**.

تكون الموازنة الصافية انطلاقاً من الهيدرات



تشير صيغة الناتج هنا إلى *SC1(O)CC1، ولرسم المطلوب، أبقِ الشكل البيضوي للإنزيم وصله عبر الكبريت بأحد رؤوس مثلث السيكلوبروبان. وأضف مجموعة OH إلى الرأس نفسه. وتبقى حلقة السيكلوبروبان سليمة.

6.3 — تحديد G و H

يحتوي ثنائي إيثيل أمين، CCNCC، أصلاً على أربع ذرات كربون. ويوفر ثنائي كبريتيد الكربون G ذرة الكربون الخامسة المطلوبة في H. يهاجم الأمين ذرة الكربون الإلكتروليلية في ثنائي كبريتيد الكربون، ويزيل هيدروكسيد الصوديوم، [Na⁺]. [OH⁻]، البروتون المرتبط بالنيتروجين:



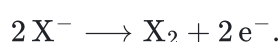
ومن ثم، فإن H هو N، N-ثنائي إيثيل ثنائي ثيوكربامات الصوديوم. وتفسر ذرات الكربون الأربع في مجموعتي الإيثيل وذرة كربون الثيوكربونيل الواحدة التلميح المتعلق بذرات الكربون الخمس.

6.4 — المؤكسدات المناسبة

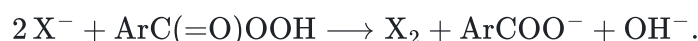
أنتايبوز 5 هو ديسلفيرام، ثنائي كبريتيد رباعي إيثيل الثيورام:



لنرمز بـ X^- إلى أنيون N، N-ثنائي إيثيل ثنائي الثيوكربامات، CCN(CC)C(=S)[S-]، وبـ X_2 إلى الديسلفيرام، الذي ترتبط وحدته برابطة S-S. ويكون نصف تفاعل الأكسدة المطلوب

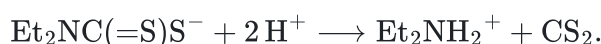


تعطي الكواشف الثلاثة المناسبة المعادلات الأيونية الصافية الموزونة الآتية:



في المعادلة الأخيرة، تمثل Ar مجموعة 3-كلوروفينيل، ولذلك يكون المؤكسد هو mCPBA. والناتج الأيوني الجانبية هي اليوديد، [I⁻]؛ والهيدروكسيد، [OH⁻]؛ و3-كلوروبنزوات، O=C([O-])c1cccc(Cl)c1.

حمض الكبريتيك المركز الساخن غير مناسب. يجعل حمض الكبريتيك، OS(=O)(=O)، وسط ثنائي الثيوكربامات شديد الحموضة. ويكون حمض N، N-ثنائي إيثيل ثنائي الثيوكرباميك الناتج، CCN(CC)C(=S)S، عرضةً للانحطاط إلى ثنائي إيثيل أمين وثنائي كبريتيد الكربون؛ ويعزز التسخين هذا التفكك. وبإدراج برتنة الأمين المتحرر نحصل على



الأمين المبرتن هو ثنائي إيثيل أمونيوم، CC[NH2+]CC. ولذلك لا تجعل الصفة المؤكسدة لحمض الكبريتيك من حمض الكبريتيك المركز الساخن كاشفاً مناسباً للحفاظ على هذه الركيزة وإجراء اقترانها.

كما أن الكواشف الأخرى غير المختارة لا تُنجز الأكسدة المطلوبة:

الكاشف	الاسم و SMILES	السبب
Zn / CH ₃ COOH	الزنك [Zn]؛ حمض الأسيتيك <chem>CC(=O)O</chem>	نظام مختزل
NaBH ₄	بروهيدريد الصوديوم <chem>[Na+].[BH4-]</chem>	عامل مختزل
K ₂ CO ₃ , H ₂ O	كربونات البوتاسيوم <chem>[K+].[K+].[O-].[O-]C(=O)O</chem> الماء	يوفر شروطاً قاعدية، ولا يحقق الأكسدة المطلوبة
AlCl ₃	كلوريد الألومنيوم <chem>Cl[Al](Cl)Cl</chem>	حمض لويس، وليس المؤكسد المطلوب

6.5 — التثبيط بالديسلفيرام

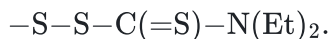
يهاجم كبريت السيستئين في الإنزيم إحدى ذرتي الكبريت في رابطة ثنائي الكبريتيد للديسلفيرام. ويحرر انشطار تلك الرابطة وحدة ثنائي إيثيل ثنائي ثيوكرامات، ويُبقى الإنزيم في صورة ثنائي كبريتيد مختلط.

تكون المعادلة الموزونة باستخدام الصيغ المتعادلة



الناتج الثاني هو حمض ثنائي الثيوكراميك الذي جرى تحديده أعلاه.

لتمثيل **J**، ارسم الشكل البيضوي للإنزيم متبوعاً بـ



ذرات الكبريت الثلاث فيه هي كبريت السيستئين الأصلي، والكبريت الذي يصله بكاربون الثيوكربونيل، وكبريت الثيوكربونيل. وهذا يطابق SSC(=S)N(CC)CC^* .

6.6 — اصطناع الجيروميترين

تكوّن **K**. يتفاعل حمض الفورميك، O=CO ، مع كلوريد الأسيتيل، CC(=O)Cl ، لإنتاج الأنهيدريد المختلط **K**:



يوفر هذا الأنهيدريد المختلط مجموعة فورميل منشطة.

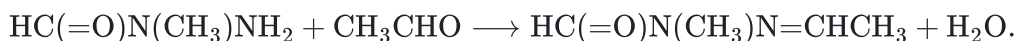
تكوّن **L**. يخضع *N*-ميثيل هيدرازين **6**، CNN ، للفورملة عند ذرة النيتروجين الحاملة للميثيل، فيعطي **L**. ويجب أن تبقى مجموعة NH_2 الطرفية متاحة لتفاعل التكاثف اللاحق مع الألدهيد.

يلتقط ثلاثي إيثيل أمين، CCN(CC)CC ، الحمض المتكوّن. وتكون الموازنة المجمعة



الناتج الملحي الجانبي هو أسيتات ثلاثي إيثيل أمونيوم، $\text{CC[NH}^+\text{](CC)CC} \cdot \text{CC(=O)[O}^-\text{]}$.

تكوّن **M**. تتكاثف المجموعة الأمينية الطرفية المتبقية مع الأسيتالدهيد، الذي يُسمّى أيضاً الإيثانال، CC=O ، مع حذف الماء:



الناتج هو الجيروميترين **M**. وهو يحتوي على كل من مجموعة الفورماميد ومجموعة الهيدرازون C=N الموصوفتين في النص. ويحدّد مخطّط التفاعل ترابط ذراته، لكنه لا يحدّد تشكيكه *E/Z*.

للتحلّل المائي لكلتا المجموعتين الموازنة الكلية الآتية



ومن ثمّ، فإنّ النواتج هي حمض الفورميك و *N*-ميثيل هيدرازين والأسيتالدهيد.

6.7 — أقصى تأثير نظائري حركي افتراضي

لاهتزاز توافقي من نوع استطالة الرابطة،

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}},$$

حيث f هو ثابت القوة و μ هي الكتلة المختزلة. ويعني عدم تغير سطح طاقة الوضع أنّ f لا يتغير بالاستبدال النظائري.

الكتلتان المختزلتان هما

$$\begin{aligned} \mu_{\text{light}} &= \frac{12 \times 14}{12 + 14} \text{ u} = 6.4615 \text{ u}, \\ \mu_{\text{heavy}} &= \frac{13 \times 15}{13 + 15} \text{ u} = 6.9643 \text{ u}. \end{aligned}$$

وعليه،

$$\frac{\tilde{\nu}_{\text{heavy}}}{\tilde{\nu}_{\text{light}}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{light}}}{\mu_{\text{heavy}}}} = 0.96323,$$

و

$$\tilde{\nu}_{\text{heavy}} = (1293.0)(0.96323) = 1245.5 \text{ cm}^{-1}.$$

طاقة النقطة الصفريّة المولية لهذا النمط هي

$$E_0 = \frac{1}{2} N_A h c \tilde{\nu}.$$

يحدث التأثير الأقصى عندما يختفي اهتزاز الاستطالة المعنيّ تماماً في الحالة الانتقالية. وعندئذٍ يسهم فرق طاقة النقطة الصفريّة الناجم عن اختلاف النظائر بكامله في فرق طاقتي التنشيط:

$$\Delta E_{\text{heavy}}^{\ddagger} - \Delta E_{\text{light}}^{\ddagger} = E_{0,\text{light}} - E_{0,\text{heavy}}.$$

باستخدام الثوابت القياسية إلى خمسة أرقام معنوية،

$$\begin{aligned} h &= 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}, \\ c &= 2.9979 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, \\ N_A &= 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \\ R &= 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \end{aligned}$$

يكون الفرق، باستخدام العدد الموجي الوسيط المقرَّب،

$$\begin{aligned} \Delta E_0 &= \frac{1}{2} N_A h c (1293.0 - 1245.5) \text{ cm}^{-1} \\ &= 284.11 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

درجة الحرارة هي

$$T = 37 + 273.15 = 310.15 \text{ K},$$

ومن ثمّ

$$RT = 2578.7 \text{ J mol}^{-1}.$$

بما أن طاقات النقطة الصفريّة وحدها هي التي يُفترض أن تؤثر في ثوابت السرعة،

$$\begin{aligned} \left(\frac{k_{\text{light}}}{k_{\text{heavy}}} \right)_{\text{max}} &= \exp \left(\frac{\Delta E_0}{RT} \right) \\ &= \exp(0.11018) \\ &= \boxed{1.1165}. \end{aligned}$$

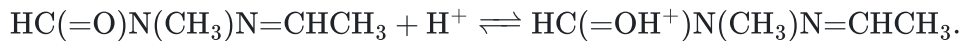
وبذلك يمكن للجزيء الخفيف أن يتحلّل مائياً بسرعة أكبر بنحو 12% في هذا النموذج الحدّي.

أمّا الاحتفاظ بأرقام إضافية لتجنّب أخطاء التقريب طوال الحساب فيعطي بدلاً من ذلك $\Delta E_0 = 284.38 \text{ J mol}^{-1}$ ونسبةً إلى خمسة أرقام معنوية مقدارها 1.1166. وينشأ الفرق من تقريب النتائج الوسيطة وحده.

6.8 — الخطوة الأرجح أن تكون المحدّدة للسرعة

الخيار الأفضل هو الهجوم النوكليوفيلي للماء على الأמיד المُبرتن.

تكون برتنة الكربونيل عادةً اتزاناً تهديدياً سريعاً. والنوع المُبرتن المعنيّ هو الجيروميترين المُبرتن عند الأكسجين، $\text{CC}=\text{NN}(\text{C})\text{C}=[\text{OH}^+]$:



ثم يهاجم الماء ذرّة كربون الكربونيل المنشّطة:



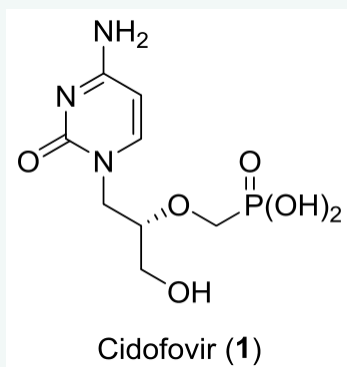
ناتج هذه الإضافة هو المركّب الوسيط رباعي السطوح المُبرتن، $\text{CC}=\text{NN}(\text{C})\text{C}(\text{O})[\text{OH}_2^+]$.

خلال هذه الإضافة، تبقى رابطة C–N الأميدية سليمة. ولذلك يتسبب التأثير النظائري الصغير مع كون الإضافة هي الخطوة المحددة للسرعة. ومن المتوقع أن يؤدي انشطار كبير للرابطة C–N في الخطوة المحددة للسرعة إلى تأثير نظائري أولي أكثر وضوحاً. وبالتالي، فمن بين الخيارات، تكون إضافة الماء هي الخطوة البطيئة الأرجح.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

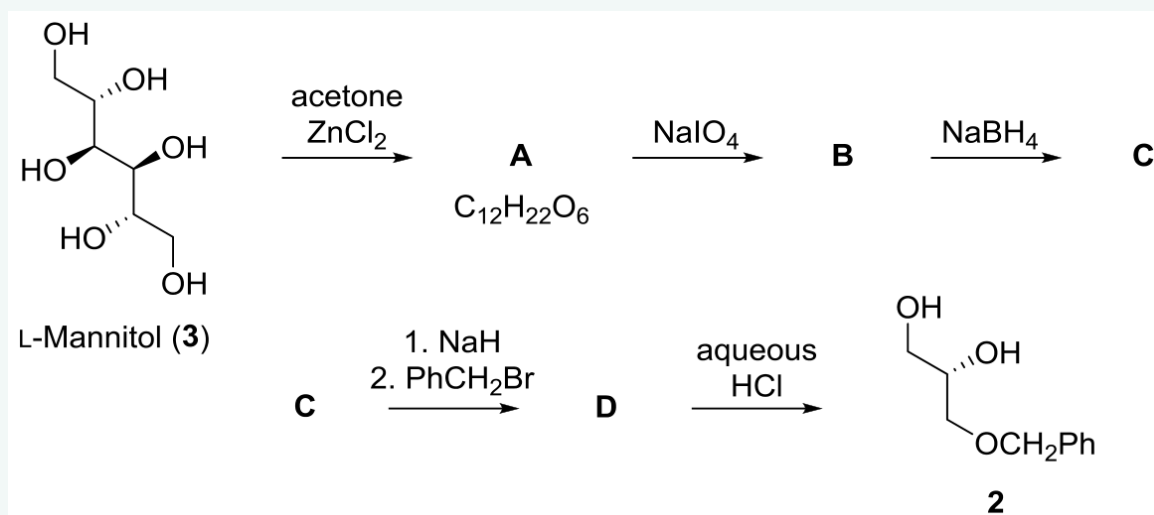
المسألة 7: سيدوفوفير

سيدوفوفير (1)، الذي صمّمته وحضّرتة أصلاً مجموعة الأستاذ Holy في تشيكوسلوفاكيا السابقة، هو نظير للنيكليوتيدات ذو فعالية مضادة للفيروسات. ويستخدم لعلاج العدوى الفيروسية، غالباً لدى مرضى الإيدز.



سيدوفوفير (1)

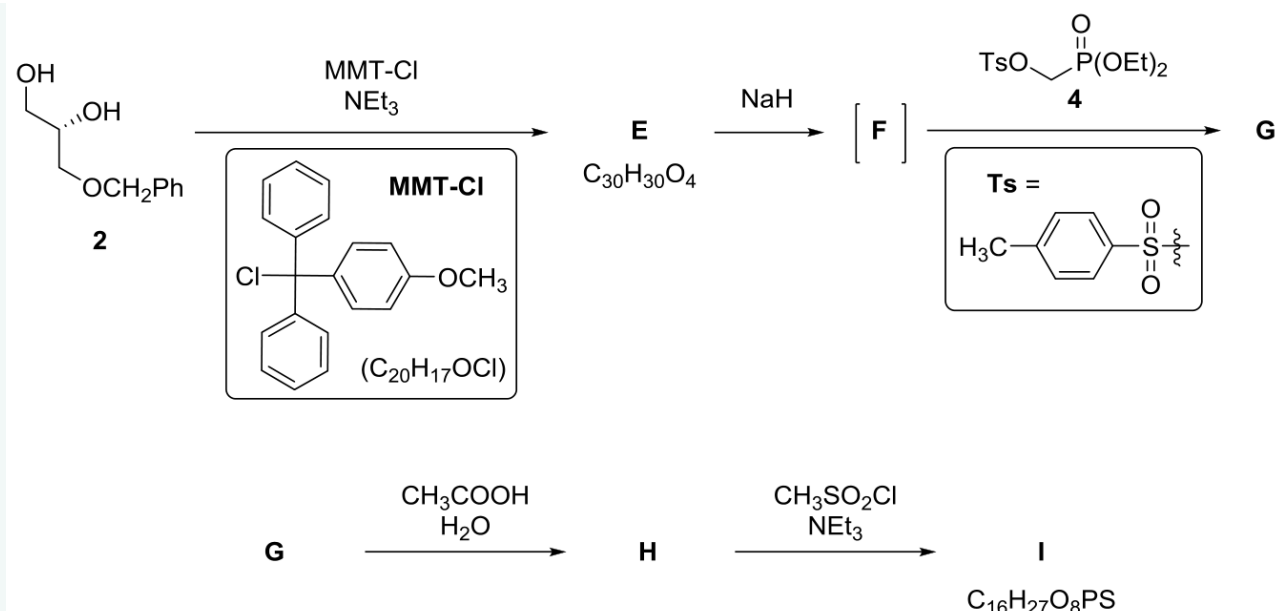
المركّب الوسيط الرئيسي في اصطناع سيدوفوفير هو الديول النقي ضوئياً 2، الذي يمكن تحضيره من L-مانيتول (3).



7.1 ارسم بُنى المركّبات A–D، مع بيان الكيمياء الفراغية. يُنتج جزيء واحد من A جزيئين من B.

7.2 ارسم الصيغ البنائية لجميع المتماكبات الفراغية البديلة للمركّب 3 التي يمكن استخدامها في تسلسل التفاعلات نفسه للحصول على الناتج نفسه 2 فقط.

يُعدّل الديول 2 بعد ذلك للحصول على المركّب I. وسيُناقش لاحقاً اصطناع الفوسفونات 4 المستخدمة لتحويل المركّب F إلى G.



7.3 ارسم بُنى المركّبات **E-I**، مع بيان الكيمياء الفراغية. استخدم الاختصار MMT للدلالة على مجموعة (4-ميثوكسي فينيل)ثنائي فينيل ميثيل.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **7.1** المركّبات الأربعة هي:

المركّب	الاسم	صيغة SMILES المبيّنة للكيمياء الفراغية
A	1,2:5,6-ثنائي-O-إيزوبروبيلايدين-L-مانيتول	<chem>CC1(C)OC[C@@H]([C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]2COC(C)(C)O2)O1</chem>
B	2,2-(4S)-ثنائي ميثيل-1,3-ديوكسولان-4-كربالدهيد	<chem>CC1(C)OC[C@@H](C=O)O1</chem>
C	[2,2-(4R)-ثنائي ميثيل-1,3-ديوكسولان-4-يل]ميثانول، أو (R)-سولكيتال	<chem>CC1(C)OC[C@@H](CO)O1</chem>
D	4-(4R)-[بنزيل أوكسي(ميثيل)-2,2-ثنائي ميثيل-1,3-ديوكسولان]	<chem>CC1(C)OC[C@@H](COCc2ccccc2)O1</chem>

• **7.2** يوجد متماكببان فراغيان بديلان متميّزان:

الاسم	التشكيل المطلق على امتداد سلسلة الهكسيتول	صيغة SMILES المبيّنة للكيمياء الفراغية
L-التريتول	(2S, 3R, 4S, 5S)	<chem>OC[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)CO</chem>
L-إيديتول	(2S, 3R, 4R, 5S)	<chem>OC[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)CO</chem>

لرسم مسقطيّ فيشر لهما، ضع CH₂OH عند طرفيّ سلسلة رأسية. ومن C2 إلى C5، ضع مجموعات الهيدروكسيل **يميناً-يساراً-يساراً-يساراً** في L-التريتول و**يميناً-يساراً-يميناً-يساراً** في L-إيديتول. وضع الهيدروجين في الجهة المقابلة لكل مجموعة هيدروكسيل.

• **7.3** يرمز MMT إلى مجموعة (4-ميثوكسي فينيل)ثنائي فينيل ميثيل. وقد كُتبت المجموعة كاملةً في صيغ SMILES للحفاظ على صحتها الكيميائية.

المركَّب	الاسم	صيغة SMILES المبيَّنة للكيمياء الفراغية
E	(2R)-3-(بنزيل أوكسي)-1-(MMT-أوكسي)بروبان-2-ول	<chem>COc1ccc(C(OC[C@H](O)COCc2ccccc2)(c2ccccc2)c2ccccc2)cc1</chem>
F	(2R)-3-(بنزيل أوكسي)-1-(MMT-أوكسي)بروبان-2-ولات الصوديوم	<chem>COc1ccc(C(OC[C@H]([O-])COCc2ccccc2)(c2ccccc2)c2ccccc2)cc1.[Na+]</chem>
G	{(2R)-3-(بنزيل أوكسي)-1-(MMT-أوكسي)بروبان-2-يل}[أوكسي ميثيل]فوسفونات ثنائي الإيثيل	<chem>COc1ccc(C(OC[C@H](OCP(=O)(OCC)OCC)COCc2ccccc2)(c2ccccc2)c2ccccc2)cc1</chem>
H	{(2S)-3-(بنزيل أوكسي)-1-هيدروكسي بروبان-2-يل}[أوكسي ميثيل]فوسفونات ثنائي الإيثيل	<chem>OC[C@H](OCP(=O)(OCC)OCC)COCc1ccccc1</chem>
I	{(2R)-3-(بنزيل أوكسي)-1-ميثان سلفونيل أوكسي)بروبان-2-يل}[أوكسي ميثيل]فوسفونات ثنائي الإيثيل	<chem>CS(=O)(=O)OC[C@H](OCP(=O)(OCC)OCC)COCc1ccccc1</chem>

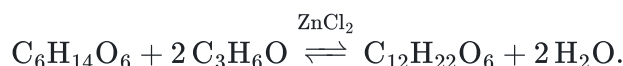
الحل

7.1. تعيين المركَّبات A-D

رَقْم سلسلة الهكسيتول الأصلية من C1 إلى C6. إنَّ L-مانيتول (3) هو (2S, 3S, 4S, 5S)-هكسان-1,2,3,4,5,6-هكسول، وصيغة SMILES له هي OC[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)CO.

تكوين A: حماية مجموعتي الديول الطرفيتين.

يُشكِّل الأسيتون، C(=O)CC، كيتالات حلقيّة مع الديولات المتجاورة. وتتوافق الصيغة الجزيئية للمركَّب A مع إدخال جزيئين من الأسيتون وفقد جزيئين من الماء:



للإبقاء على مجموعة ديول مركزية قابلة للشطر، ثم إنتاج شطرين متماثلين يحتوي كل منهما على ثلاث ذرات كربون، يجب أن يكون الزوجان المحميَّان هما O1/O2 و O5/O6. ومن ثمَّ يحتوي A على حلقتي أسيتونيد خماسيتي الأعضاء، في كل منهما جسر O-C(CH_3)_2-O. وتبقى مجموعتا الهيدروكسيل عند C3 و C4 حرّتين.

لا تخضع أي ذرة كربون مولّدة للتصاوغ الفراغي لاستبدال أو تحوّل إبيميري. وتُحَفَظ التشكيلات الفراغية الأصلية.

تكوين B: الشطر بالبيريودات.

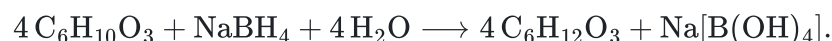
تُشكِّل مجموعة الديول المتجاورة الحرّة عند C3-C4 إستراً للبيريودات، وتخضع لشطر تأكسدي للرابطة C3-C4. وتتحوّل كل من ذرتي الكربون هاتين إلى ذرة كربون ألدهيدية:



لنصفين التشكيل المطلق نفسه، ولذلك يعطي جزيء واحد من A جزيئين من B، وهو أسيتونيد (S)-غليسرالدهيد المذكور أعلاه. وتبقى مجموعة CH_2OH الطرفية الأصلية وذرة الأكسجين المجاورة لها جزءاً من حلقة الأسيتونيد.

تكوين C: اختزال الألدهيد.

يختزل بوروهيدريد الصوديوم المستبدل الألدهيدي في B إلى CH_2OH، مع إبقاء الأسيتونيد سليماً. والمعادلة الصافية الموزونة، بما يشمل البروتنة والمعالجة اللاحقة في وسط مائي، هي



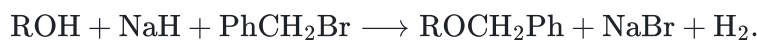
ينتج عن ذلك C، وهو (R)-سولكيتال. ولا يتكوّن مركز فراغي جديد؛ إذ تتحوّل ذرة كربون الألدهيد إلى ذرة كربون ميثيلينية.

يتغيّر الواسف من S في B إلى R في C لأن الاختزال يغيّر ترتيب أولوية المستبدلين الكربونيين وفق قواعد CIP. وهذا لا يمثّل انقلاباً عند المركز الفراغي الموجود.

تكوين D: بنزلة الكحول الحرّ.

ينزع هيدريد الصوديوم بروتون مجموعة الهيدروكسيل الحرّة الوحيدة في **C**، مطلقاً الهيدروجين. ويهاجم الألكوكسيد الناتج بروميد البنزيل، BrCc1ccccc1، عند ذرة الكربون البنزيلية بتفاعل S_N2 .

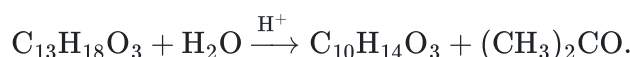
باستخدام R للدلالة على بقية الغليسول المحمية، تكون المعادلة الكلية الموزونة



وبناءً على ذلك، يُحصَل على **D** باستبدال مجموعة CH_2OH الواقعة خارج الحلقة في **C** بمجموعة CH_2OCH_2Ph. ويبقى الأسيتونيد والترتيب الفراغي فيه دون تغيير.

التحلل المائي للمركب D للتحقق من الناتج 2.

يُحلل حمض الهيدروكلوريك المائي الأسيتونيد مائياً، فيُعِيد مجموعتي الهيدروكسيل الأولية والثانوية:



يبقى إيثر البنزيل في موضعه. والناتج هو **(2S)-3-(بنزيل أوكسي)بروبان-1,2-ديول (2)**، وصيغة SMILES له هي OC[C@H](O)CCc1ccccc1، وهو المتماكب الفراغي المبيّن في السؤال تماماً.

لرسمه بالاتجاه المطابق للرسم المعطى، ضع ذراع CH_2OH فوق المركز الفراغي وذراع CH_2OCH_2Ph تحته؛ وارسم رابطة الهيدروكسيل المركزية على هيئة إسفين مخطّط يتجه إلى خلف مستوى الصفحة.

7.2. المتماكبات الفراغية البديلة للبدء

لا يبقى خلال التسلسل من المراكز الفراغية الأصلية إلا **المركزان عند C2 وC5**. ويزول المركزان عند C3 وC4 عندما تحوّل البيريدات ذرتي الكربون هاتين إلى مجموعتي ألدهيد.

ولكي يعطي كلا النصفين الناتج المحدّد **2** حصراً، يجب أن يحتفظ كل من C2 وC5 بالتشكيل الموجود في L-مانيتول: $2S$ و $5S$. ويمكن اختيار التشكيلين عند C3 وC4 على نحو مستقل:

الهوية	C5	C4	C3	C2
L-مانيتول الأصلي	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>
L-ألتريتول	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>R</i>	<i>S</i>
L-ألتريتول نفسه، مرّقماً من الطرف المقابل	<i>S</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>S</i>
L-إيديتول	<i>S</i>	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>S</i>

يصف التشكيلان المختلطان في الصّفين الأوسطين **الجزئي نفسه**، لأن المجموعتين الطرفيتين متماثلتان، ويمكن ترقيم السلسلة بدءاً من أيّ من الطرفين.

إذاً يوجد بالضبط **متماكبان فراغيان إضافيان للبدء**، هما L-ألتريتول وL-إيديتول. وتصبح شطراهما الطرفيان المحميّان بالأسيتونيد مطابقين للمركب **B** بعد الشطر، بغضّ النظر عن تشكيليّ ذرتي الكربون اللتين تُشطرّ الرابطة بينهما.

7.3. تعيين المركبات E-I

يُحفظ الهيكل الكربوني والترتيب الفراغي عند مركزه الفراغي طوال هذا التسلسل. ولرسم كل مركب بسيط بالاتجاه المستخدم للمركب **2**، أبقِ الذراع الكربونية الأولية العلوية والذراع الكربونية السفلية المحمية بالبنزيل في المستوى، وأبقِ الرابطة من ذرة الكربون المركزية إلى الأكسجين متجهاً إلى خلف المستوى.

تكوين E: الحماية الانتقائية لمجموعة الهيدروكسيل الأولية.

تحمي مجموعة MMT الضخمة **مجموعة الهيدروكسيل الأولية الأقلّ إعاقَةً فراغية**. وتبقى مجموعة الهيدروكسيل الثانوية حرّة.

كلوريد MMT هو كلوريد (4-ميثوكسي فينيل)ثنائي فينيل ميثيل، وصيغة SMILES له هي Coc1ccc(C(C1)C(C2)CCCCC2)CCCCC2. ويلتقط ثلاثي إيثيل الأمين كلوريد الهيدروجين الناتج:



لذلك يكون ترابط الذرات في **E** كما يلي



مع الكيمياء الفراغية المحددة في صيغة SMILES الخاصة به.

ويكون التحقق من الصيغة كما يلي



وهو ما يتوافق مع الصيغة المذكورة للمركب **E**.

تكوين F: تكوين الألكوكسيد الثانوي.

ينزع هيدريد الصوديوم بروتون مجموعة الهيدروكسيل الثانوية المتبقية:

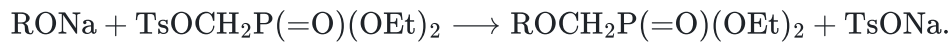


ومن ثم فإن **F** هو ألكوكسيد الصوديوم المشتق من **E**. ومستبدله المركزي هو O^- ، مع Na^+ بوصفه الأيون المقابل. ولا تحدّد صيغة SMILES الأيونية حالة معينة لتناسق الصوديوم أو استنوابه أو تجمعه.

تكوين G: إدخال مجموعة فوسفونوميثيل عند الأكسجين.

الكاشف **4** هو (توسيل أوكسي ميثيل)فوسفونات ثنائي الإيثيل، وصيغة SMILES له هي $\text{CCOP}(=\text{O})(\text{CO})$ (CCOP(=O)(CO)CCC(C)CC1=O).

يهاجم أكسجين الألكوكسيد في **F** ذرة الكربون الميثيلية التي تحمل مجموعة التوسيلات المغادرة:



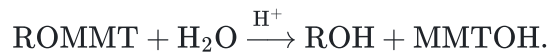
يؤدي ذلك إلى إدخال المستبدل المركزي



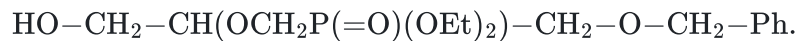
ويعطي **G**. وتتكوّن الرابطة الجديدة بين أكسجين الألكوكسيد وذرة الكربون الميثيلية في الكاشف. ولا يحدث استبدال لأي رابطة عند ذرة الكربون المولدة للتصاوغ الفراغي الموجودة أصلاً.

تكوين H: إزالة MMT.

يشطر حمض الأسيتيك المائي إيثر MMT الحساس للحمض، فيعيد الكحول الأولي:



تبقى مجموعتا إيثر البنزيل وفوسفونات ثنائي الإيثيل سليمتين. ومن ثمّ يكون ترابط الذرات في **H** كما يلي

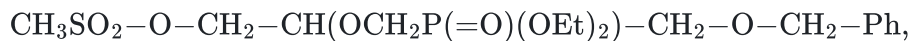


تكوين I: مسيلة الكحول الأولي.

يحوّل كلوريد الميثان سلفونيل، $\text{CS}(=\text{O})(=\text{O})\text{Cl}$ ، مجموعة الهيدروكسيل الأولية في **H** إلى إيستر الميثان سلفونات الخاص بها. ويلتقط ثلاثي إيثيل الأمين كلوريد الهيدروجين:



ولذلك يكون ترابط الذرات في الناتج كما يلي



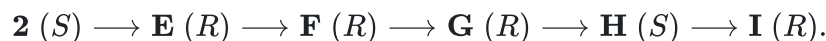
مع الكيمياء الفراغية للمركب **I** الواردة في جدول الإجابات.

انطلاقاً من $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{P}$ للمركب **H**، فإن استبدال هيدروجين الهيدروكسيل بمجموعة SO_2CH_3 يعطي



وهو ما يطابق الصيغة المعطاة.

الواصفات المطلقة على امتداد هذا التسلسل هي



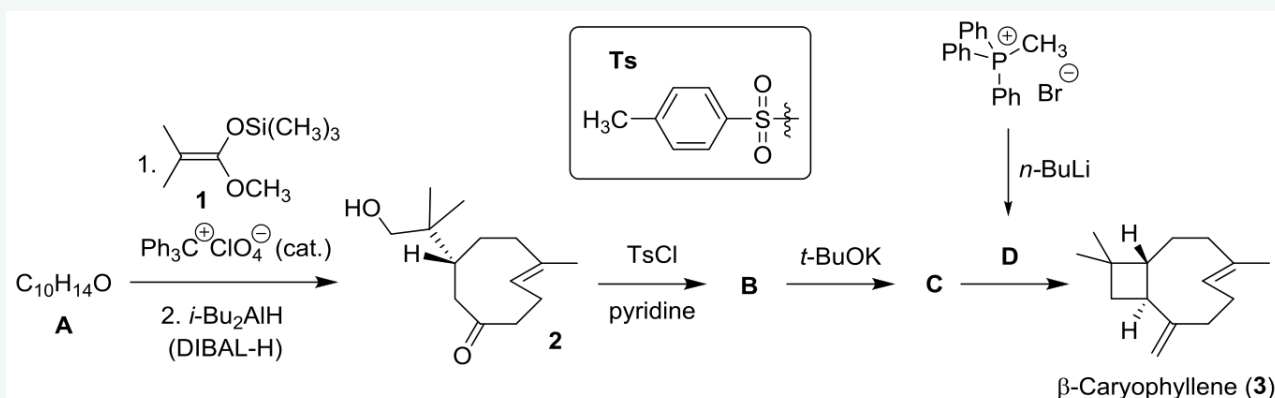
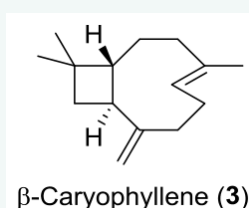
تنشأ هذه التغيرات في واصفات R/S حصراً من تغيرات أولويات CIP. لا يحدث أي انقلاب أو فقدان للتشكيل عند المركز الفراغي الباقي.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 8: الكاريوفيلين

β -كاريوفيلين (3) سيسكويتربين يوجد طبيعياً في شجرة القرنفل وفي بعض النباتات التقليدية التشيكية والسلوفاكية، مثل نبات الجنجل أو الزيزفون صغير الأوراق.

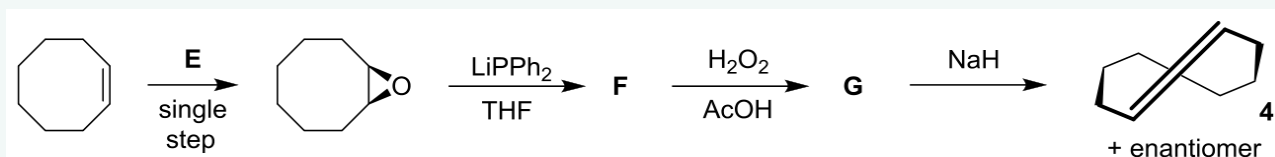
يبدأ اصطناع β -كاريوفيلين من متماكب مرآتي واحد للدينون **A**. ويؤدي تفاعل **A** مع أسيتال الكيتين السيليلي **1**، متبوعاً باختزال فوري ومعالجة مائية، إلى الكيتون **2**. ثم يتفاعل هذا الوسيط مع كلوريد التوسيل ليعطي **B**. وتؤدي حلقة هذا المركب في وسط قاعدي إلى **C**. وأخيراً، يعطي تفاعل **C** مع الإليد **D** مركب β -كاريوفيلين.



8.1 ارسم بُنى المركبات **A-D**، مع بيان الكيمياء الفراغية المناسبة.

تلميح: في التحول $A \rightarrow 2$ ، يعمل أسيتال الكيتين السيليلي بوصفه نيوكليوفيلًا.

نظراً إلى كبر حجم الحلقة، فإن كلا المركبين **2** و**3** مستقر، على الرغم من احتوائهما على رابطة مزدوجة ذات تشكيل ترانس. ويُعدّ سيكلوأوكتين ترانس (**4**) أصغر حلقة يمكنها استيعاب رابطة مزدوجة من نوع ترانس. ويمكن تحضيره وفق المخطط الآتي:

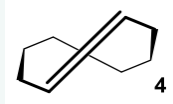


8.2 ارسم بُنى الكاشف **E** والوسيطين **F** و**G**، مع بيان الكيمياء الفراغية المناسبة. وبالنسبة إلى **F** و**G**، ضع علامة في المربع الذي يبيّن النتيجة الفراغية.

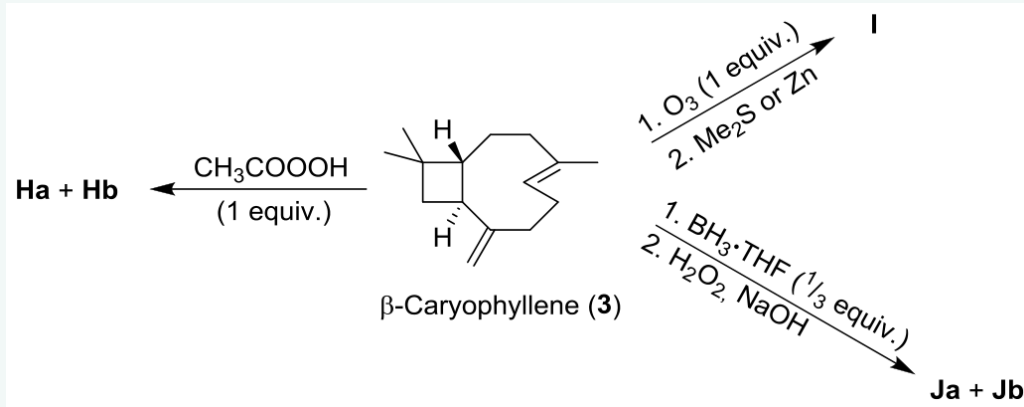
حدّد الإجابة الصحيحة:

□ غير كيرالي، □ متماكب مرآتي واحد، □ مزيج راسيمي، □ مزيج من المتماكبات الفراغية غير المرآتية

8.3 ارسم بنية المتماكب المرآتي للألكين الحلقي 4.

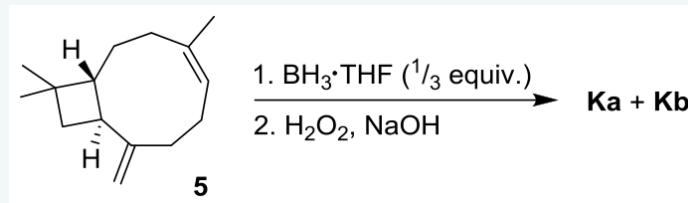


تُظهر الرابطتان المزدوجتان في β -كاريو فيلين تفاعلية مختلفة: فالرابطة المزدوجة داخل الحلقة أكثر تفاعلية من الأخرى خارج الحلقة، بسبب إجهاد الحلقة.



8.4 ارسم بُنى المركبات $Ha + Hb$ و $Ja + Jb$ ، مع بيان الكيمياء الفراغية المناسبة. تلميح: كلٌّ من $Ha + Hb$ و $Ja + Jb$ زوج من المتماكبات الفراغية غير المرآتية.

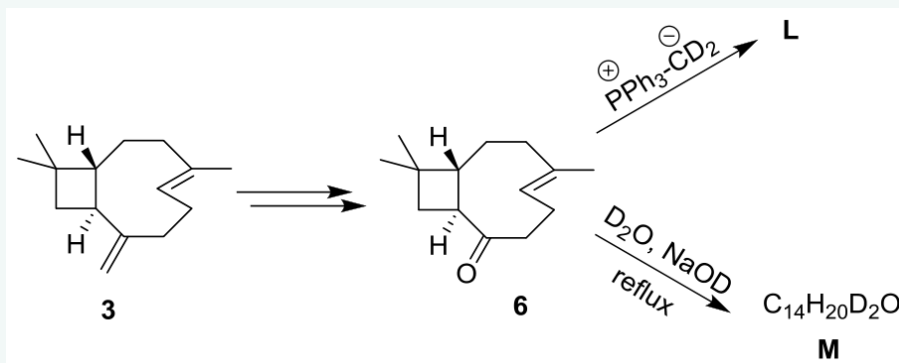
ومن المثير للاهتمام أن تفاعلية الرابطتين المزدوجتين تنعكس عند استخدام إيزوكاريو فيلين (5) بدلاً من β -كاريو فيلين (3).



8.5 ارسم بُنيتي المركبين Ka و Kb.

تلميح: زوج من المتماكبات الفراغية غير المرآتية.

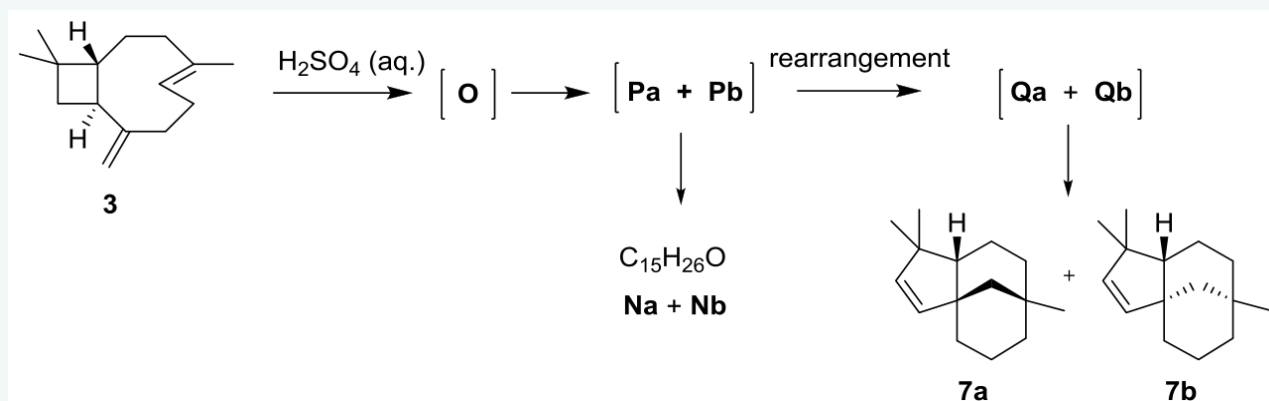
تُعدُّ المركبات الموسومة بالنظائر أدوات بالغة القيمة في دراسة آليات التفاعلات، وتعيين البنية، ودراسات مطيافية الكتلة أو مطيافية الرنين المغناطيسي النووي. فلنلقِ نظرة على اصطناع بعض النظائر البنيوية الموسومة لمركب β -كاريو فيلين.



8.6 ارسم بُنيتي المركبين L و M، مع بيان الكيمياء الفراغية المناسبة.

يخضع β -كاريو فيلين (3) لحقنة محفزة بالحمض تؤدي إلى مزيج معقد من النواتج. ومن بينها، يكون زوج المتماكبات الفراغية غير المرآتية $Na + Nb$ وزوج المتماكبات الفراغية غير المرآتية $7a + 7b$ الأكثر وفرة. يبدأ التفاعل ببرتنة الرابطة المزدوجة الداخلية الأكثر تفاعلية، فينتج الكاتيون O. ويتحلق هذا الكاتيون من دون شطر رابطة أحادية بين ذرتي كربون، ليعطي الكاتيونين ثلاثيي الحلقات

المتماكين فراغياً غير المرآتين **Pa** و **Pb**، اللذين يخضعان للإمالة ليعطيا الكحولين المستهدفين **Na** و **Nb**. وبدلاً من ذلك، يُعاد ترتيب الكاتيونين **Pa** و **Pb** مع شطر رابطة أحادية بين ذرتي كربون ليعطيا الكاتيونين **Qa** و **Qb**، اللذين يفقدان بروتوناً ليعطيا المركبين **7a** و **7b**.



8.7 ارسم البُنى، مع بيان الكيمياء الفراغية المناسبة، للوسائط الثلاثة **O** و **Pa** و **Qa** المؤدية إلى المتماكب الفراغي غير المرآتي **7a**، مع بيان الكيمياء الفراغية المناسبة.

8.8 ارسم بُنيتي المتماكين الفراغيين غير المرآتين **Na + Nb**.

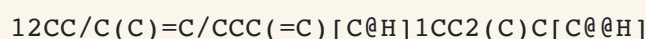
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

للحصول على أوصاف بنيوية دقيقة، استخدم ترميزات ذرات الكربون الآتية، بصورة مستقلة عن أرقام المركبات المكتوبة بخط عريض:

- الحلقة التساعية هي $C1 - C2 - C3 - C4 - C5 - C6 - C7 - C8 - C9 - C1$.
- حلقة السيكلوبوتان هي $C1 - C9 - C10 - C11 - C1$.
- $C12$ هو كربون مجموعة الميثيل على $C4$ ؛ و $C13$ هو كربون الميثيلين خارج الحلقة على $C8$ ؛ و $C14$ ، $C15$ هما كربونا مجموعتي الميثيل على $C11$.

وعليه، فإن **3**، أي β -كاربوفيلين، هو المركب ذو التشكيل $(1R, 4E, 9S)$:



تحتفظ الأسماء والأوصاف أدناه بهذه الترميزات لذرات الكربون ما لم يُعط اسم نظامي كامل للمركب ثلاثي الحلقات. والترميزان a/b ضمن زوجي الإبوكسيد والهيدروبويرة اختياريان.

• 8.1

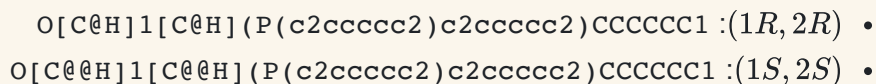
المركب	التعريف	SMILES
A	$(2Z, 6E)$ -6-ميثيل سيكلونونا-2,6-ديين-1-ون، في صورة المتماكب المرآتي المستوي الواحد الموافق للاصطناع المرسوم	<chem>O=C1/C=C\CC/C(C)=C/CC1</chem>
B	توسيلات O الأولية للمركب 2 ، مع الاحتفاظ بكيميائه الفراغية الموجودة	<chem>1(C(C)(C)COS(=O)[C@@H](=O)c2ccc(C)cc2)CC/C(C)=C/CCC(=O)C1</chem>
C	كيتون عند $C8$ مشتق من الكاربوفيلين؛ مطابق للمركب 6	<chem>12CC/C(C)=C/CCC(=O)[C@H]1CC2(C)C[C@@H]</chem>
D	ميثيلين ثلاثي فينيل الفوسفوران، ممثلاً بصيغته الإليدية	<chem>c1ccccc1(c1ccccc1)(c1ccccc1)[+P](-CH2)</chem>

تحدد صيغة SMILES العادية الشكلين الهندسيين للألكينين في **A**، لكنها لا تميز بين متماكبيه المرآتيين المستويين. ويرد وصف الرسم المطلوب في الحل 8.1.

• 8.2

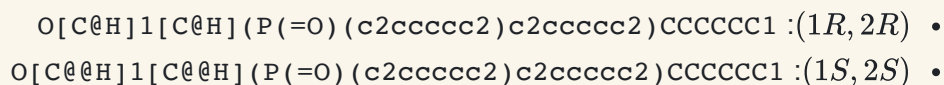
E: حمض البيروكسيك، وهو حمض بيروكسي مقبول بوصفه كاشفاً للإكسدة: CC(=O)OO.

F: ترانس-2-(ثنائي فينيل فوسفينيل)سيكلوأوكتان-1-ول، مزيج راسيمي:



في THF الجاف، وقبل البروتنة، يوجد **F** في صورة ألكوكسيد الليثيوم الخاص به؛ انظر الحل 8.2.

G: ترانس-2-(ثنائي فينيل فوسفوريل)سيكلوأوكتان-1-ول، مزيج راسيمي:



• 8.3

الإجابة هي المتماكب المرآتي المستوي المقابل لسيكلوأوكتين ذي التشكيل (*E*)، ويُحصل عليه بعكس الرسم الكامل للمركب **4** من اليسار إلى اليمين، بما في ذلك روابطه المنظورية.

SMILES: C1CC/C=C/CCC1

لكل من المتماكين المرآتيين المستويين صيغة SMILES العادية هذه. ويجب إظهار التوجّه الفراغي المتعاكس لحلقتيهما هندسيًا.

• 8.4

المركب	التعريف	SMILES
Ha	إيبوكسيد β-كاربوفيلين عند <i>C4, C5</i> : التشكيلان الجديدان <i>4S, 5S</i>	<chem>12CC[C@@]3(C)[C@H](CCC(=C)[C@@H][C@H]1CC2(C)C)O3</chem>
Hb	الإيبوكسيد الآخر عند <i>C4, C5</i> : التشكيلان الجديدان <i>4R, 5R</i>	<chem>12CC[C@]3(C)[C@H](CCC(=C)[C@@H][C@H]1CC2(C)C)O3</chem>
I	4-[3,3-(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)-ثنائي ميثيل-2-(3-أوكسوبوتيل)سيكلوبوتيل]بن-4-ينال، ناتج التحلل بالأوزون للرابطة داخل الحلقة	<chem>1(CCC(C)=O)[C@@H][C@@H](C(CCC=O)=C)CC1(C)C</chem>
Ja	كحول عند <i>C5</i> ناتج من الهيدروبويرة-الأكسدة الداخلية: التشكيلان الجديدان <i>4R, 5S</i>	<chem>12CC[C@@H](C)[C@@H][C@@H](O)CCC(=C)[C@H]1CC2(C)C</chem>
Jb	الكحول الآخر عند <i>C5</i> : التشكيلان الجديدان <i>4S, 5R</i>	<chem>12CC[C@H](C)[C@H][C@@H](O)CCC(=C)[C@H]1CC2(C)C</chem>

تحتفظ جميعها بالتشكيلين الأصليين عند *C1, C9*. وتبقى مجموعة الميثيلين خارج الحلقة دون تغيير في التفاعلات الثلاثة جميعها.

• 8.5

Ka و **Kb** هما الإبيمران عند *C8* للكحول الأولي الناتج من تحويل مجموعة $\text{CH}_2 =$ خارج الحلقة في إيزوكاربوفيلين إلى CH_2OH -. ويبقى الألكين الداخلي ذو التشكيل *Z* دون تغيير.

المركب	التشكيل الجديد	SMILES
Ka , كحول عند C13 مشتق من إيزوكاربوفيلين	$C8 = S$	<chem>12CC/C(C)=C\CC[C@H](CO)[C@H]1CC2(C)C[C@@H]</chem>
Kb , إبيمره عند C8	$C8 = R$	<chem>12CC/C(C)=C\CC[C@@H](CO)[C@@H][C@H]1CC2(C)C</chem>

• 8.6

المركب	التعريف	SMILES
L	β -كاربوفيلين يحوي $CD_2 =$ خارج الحلقة، صيغته $C_{15}H_{22}D_2$	<chem>12CC/C(C)=C/CCC(=C([2H])([2H])[C@@H][C@H]1CC2(C)C</chem>
M	الكيتون 6 المستبدل بذرتي ديوتيريوم عند C7, C7', صيغته $C_{14}H_{20}D_2O$	<chem>12CC/C(C)=C/CC([2H])([2H])C(=O)[C@@H][C@H]1CC2(C)C</chem>

• 8.7

الوسيط	التعريف	SMILES
O	كاتيون كربوني عند C4 يتكوّن بالبروتنة عند C5: (1R,9S)-4,11,11-ثلاثي ميثيل-8-ميثيلدين ثنائي سيكلو[7.2.0]أونديكان-4-يليوم	<chem>12CC[C+](C)CCCC(=C)[C@@H][C@H]1CC2(C)C</chem>
Pa	كاتيون كربوني عند C8 ناتج من الحلقة بتكوين C13 - C4: (2R,5R,8S)-4,4,8-ثلاثي ميثيل ثلاثي سيكلو[6.3.1.0 ^{2,5}]دوديكان-1-يليوم	<chem>12CC[C@]3(C)CCC[C+](C3)[C@@H][C@H]1CC2(C)C</chem>
Qa	كاتيون كربوني عند C9 ناتج من إعادة الترتيب: (1S,5S,8S)-4,4,8-ثلاثي ميثيل ثلاثي سيكلو[6.3.1.0 ^{1,5}]دوديكان-2-يليوم	<chem>12CC[C@]3(C)CCC[C@]1(C3)[C@@H][CH+]CC2(C)C</chem>

• 8.8

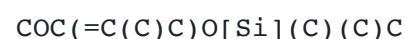
كلا الناتجين متماكبان فراغيان لمركب **4,4,8-ثلاثي ميثيل ثلاثي سيكلو[6.3.1.0^{2,5}]دوديكان-1-ول**، ذي الهيكل الكاربولان-1-ول.

المركب	التشكيلات وفق هذا الاسم ثلاثي الحلقات	SMILES
Na	(1R,2S,5R,8S)	<chem>12CC[C@]3(C)CCC[C@@](O)(C3)[C@H]1CC2(C)C[C@@H]</chem>
Nb	(1S,2S,5R,8R)	<chem>12CC[C@@]3(C)CCC[C@](O)(C3)[C@H]1CC2(C)C[C@@H]</chem>

الحل

8.1 — الإضافة المترافقة، وتكوين السيكلوبوتان، وإدخال مجموعة الميثيلين

أسيتال الكيتين السيليلي **1** هو أسيتال الكيتين ثلاثي ميثيل السيليل المشتق من إيزوبيوتيرات الميثيل:



تتصف ذرة الكربون التي تحمل مجموعتي الميثيل بخاصية نيوكليوفيلية. وفي **2**، تصبح هذه الذرة C11، وترتبط بـ C1 ومجموعتي ميثيل ومجموعة هيدروكسي ميثيل.

وبناءً على ذلك، فإن فصل الرابطة $C1 - C11$ يحدد **A** بوصفه كيتوناً غير مشبع في الموضعين α و β ، رابطته المزدوجة المترافقة هي $C9 = C1$. أما الألكين الآخر، $C4 = C5$ ، فهو موجود أصلاً.

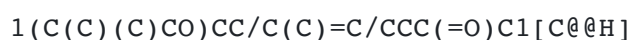
لرسم **A** المطلوب:

1. ابدأ بالحلقة التساعية المرسومة في 2.
2. أزل المستبدل $-C(CH_3)_2CH_2OH$ كاملاً من $C1$.
3. استبدل بـ $C9 - C1$ رابطة مزدوجة من نوع سيس، أي ذات تشكيل Z .
4. احتفظ بالألكين الداخلي ذي التشكيل E وبالتوجّه الفراغي للحلقة الموافق لسلسلة التماكبات المرآتية المرسومة.

يعطي ترقيم الكيتون أحادي الحلقة بدءاً من مجموعة الكربونيل الاسم $(2Z, 6E)$ -6-ميثيل سيكلونونا-2,6-ديين-1-ون. وصيغته هي $C_{10}H_{14}O$ ، كما هو مطلوب. وترتبط كيراليته بحلقة الألكين الحلقي المطوية من نوع ترانس، وليس بذرة كربون مولدة للتصاوغ الفراغي ذات هندسة رباعية السطوح.

التفاعل الأول هو إضافة موكايماما-مايكل. يهاجم أسيتال الكيتين كربون β ، أي $C1$ ؛ ويوجد الأكسجين المشتق من الكيتون في البداية ضمن وسيط إينولي مُسَيَّل. ويحوّل الاختزال الفوري باستخدام DIBAL-H المجموعة المشتقة من الإستر إلى $-CH_2OH$. وتُعِيد المعالجة المائية تكوين الكيتون.

الهيدروكسي كيتون الناتج 2 هو:



المعادلة العضوية الصافية الموزونة، باستخدام $[H]$ للدلالة على مكافئ صوري من الهيدروجين المختزل، هي



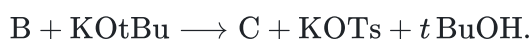
تقابل مكافئات الهيدروجين المختزل الأربعة عمليتي انتقال الهيدريد وخطوات البروتنة اللازمة لاختزال إستر إلى كحول أولي.

يحوّل كلوريد التوسيل الكحول الأولي إلى **B**. ولا تُكسر أي رابطة متصلة بذرة كربون مولدة للتصاوغ الفراغي، ولذلك يُحتَفَظ بالتشكيل الموجود:



هنا يمثّل ROH المركب 2، ويمثّل ROTs المركب **B**.

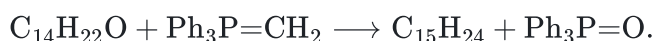
ثم ينتزع ثالثي بيوتوكسيد البوتاسيوم هيدروجيناً في الموضع α من $C9$. ويهاجم الإينولات الناتج الكربون الأولي $C10$ داخل الجزيء، طارداً التوسيلات ومكوّنات الرابطة $C9 - C10$. ويؤدي ذلك إلى إغلاق الحلقة الرباعية $C11 - C10 - C9 - C1$ ، فيعطي **C** ذا الكيمياء الفراغية من نوع ترانس عند التحام الحلقتين، كما هو موضح في الناتج النهائي:



وأخيراً، يعطي نزع بروتون من بروميد ميثيل ثلاثي فينيل الفوسفونيوم المركب **D**:



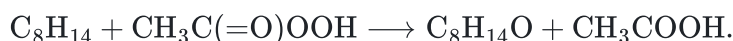
يستبدل تفاعل فيتينغ بأكسجين الكربونيل عند $C8$ مجموعة CH_2 :



الناتج المحتوي على الفوسفور هو أكسيد ثلاثي فينيل الفوسفين، $O=P(c1cccc1)(c1cccc1)c1cccc1$.

8.2 — فتح الإيبوكسيد والحذف النوعي فراغياً

الألكين الابتدائي هو سيكلوأكتين-سيس، $C1CC/C=C\CCC1$. ويحوّله حمض بيروكسي، مثل حمض البيروكسيك **E**، إلى إيبوكسيد في خطوة واحدة:



الناتج هو ميزو-1,2-إيبوكسي سيكلوأوكتان:



يفتح ثنائي فينيل فوسفيد الليثيوم حلقة الإيبوكسيد بهجوم خلفي. وتنكسر رابطة الكربون-الأكسجين عند ذرة الكربون التي تتعرض للهجوم، ولذلك تكون مجموعة الفوسفور والمستبدل الأكسجيني المتبقي في وضع **ترانس**.

نرتا الكربون في الإيبوكسيد متكافئتان مرآتياً. ويعطي الهجوم على أيٍّ منهما أحد فردي الزوج $(R, R)/(S, S)$. ولأن الكواشف غير كيرالية، فإن **F مزيج راسيمي**.

وبصورة أدق، فإن الناتج المباشر في THF الجاف هو ترانس-2-(ثنائي فينيل فوسفينيل)سيكلوأوكتان-1-ولات الليثيوم. وأحد متماكيه المرآتين هو



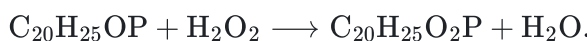
وفي الآخر يُستبدل بكلٍّ من رمزي @ الرمز @. وتُوزَن عملية تكوّنه بالمعادلة



وتعطي البروتنة، المتاحة في الوسط اللاحق المحتوي على حمض الأسيتيك، الكحول **F**:



يؤكسد فوق أكسيد الهيدروجين الفوسفين إلى أكسيد الفوسفين **G**، من دون تغيير تشكيلات ذرات الكربون:

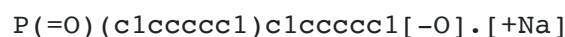


إذاً، **G** أيضاً **مزيج راسيمي**. ولا يُدخل الفوسفور مركزاً إضافياً مولّداً للتصاوغ الفراغي، لأن مستبدلي الفينيل المرتبطين به متطابقان.

ينزع هيدريد الصوديوم بروتون الكحول. ويهاجم الألوكسيد الفوسفور، ثم يتفكك الترتيب الحلقي الناتج اللازم للحذف ليعطي الألكين ذا التشكيل *E*. والمعادلة الصافية هي



الناتج الفوسفوري هو ثنائي فينيل فوسفينات الصوديوم:



يعطي المتماكبان المرآتيان للمركب **G** المتماكين المرآتين المستويين لسيكلوأوكتين-ترانس.

8.3 — المتماكب المرآتي لسيكلوأوكتين-ترانس

تبقى الرابطة المزدوجة ذات تشكيل *E*. وما يتغير هو التوجّه الفراغي للحلقة الممتدة حول تلك الرابطة المزدوجة.

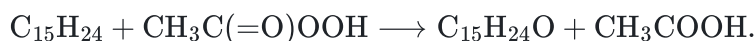
والتعليمة الدقيقة للرسم هي **عكس كل تفصيل من تفاصيل الرسم المعطى حول خط مرآة رأسي**، بما في ذلك الروابط المنظورية العريضة. وينتج عن ذلك المتماكب المرآتي المستوي المقابل.

تُرمّز صيغة SMILES العادية $C1CC/C=C/CCC1$ كيفية اتصال الذرات والهندسة *E*، لكنها لا تُرمّز هذا التوجّه الفراغي التوافقي.

8.4 — التفاعلات الانتقائية للرابطة المزدوجة الداخلية

تنص المسألة على أن الرابطة المزدوجة الداخلية المجهدة $C4 = C5$ تتفاعل تفضيلاً.

الإبكسدة. ينقل حمض البيروكسيتيك الأكسجين إلى الألكين في تفاعل متزامن ونوعي فراغياً:



يؤدي الاقتراب من الوجهين إلى **Ha** و **Hb**. وتتكوّن الرابطتان مع الأكسجين المدخل حديثاً من الوجه نفسه. ولذلك تُحفظ العلاقة الأصلية للألكين ذي التشكيل *E* في الإيبوكسيد: إذ يبقى امتدادا الحلقة في وضع ترانس عبر الإيبوكسيد.

التشكيلان الجديدان هما $4S, 5S$ في **Ha** المدرج و $4R, 5R$ في **Hb**. ولأن التشكيلين الموجودين مسبقاً عند $C1, C9$ يظان ثابتين، فإن الناتجين متماكبان فراغيان غير مرآتين.

التحلل بالأوزون. يعطي شطر $C4 = C5$:

- كيتوناً عند $C4$ ، لأن ذرة الكربون الألكينية تلك تحمل مجموعة ميثيل؛
- ألدهيداً عند $C5$ ، لأن ذرة الكربون الألكينية تلك تحمل هيدروجيناً.

تنتفح الحلقة التساعية، بينما تبقى حلقة السيكلوبوتان ومجموعة الميثيلين خارج الحلقة دون تغيير. وينتج عن ذلك **I**. وباستخدام كبريتيد ثنائي الميثيل عاملاً مختزلاً، تكون المعادلة الصافية الموزونة



الهيدروبورة-الأكسدة. يرتبط البورون تفضيلاً بذرة الكربون الأقل استبدالاً $\text{C}5$ ، ويرتبط الهيدروجين بـ $\text{C}4$. وتكون الإضافة من الوجه نفسه (سين). وتستبدل الأكسدة برابطة الكربون-البورون رابطة كربون-أكسجين، مع الاحتفاظ بالتشكيل عند الكربون.

وعليه، فإن الهيدروجين المضاف إلى $\text{C}4$ ومجموعة OH المضافة إلى $\text{C}5$ يقعان على الوجه نفسه (سين). وتعطي الإضافة من وجهي الألكين **Ja** و **Jb**، بالتشكيلات المدرجة أعلاه.

يحتوي جزيء البوران الواحد على ثلاث روابط B-H، ولذلك يوفر $\frac{1}{3}$ مكافئ عملية هيدروبورة واحدة لكل جزيء من الركيزة. والمعادلة الصافية الموزونة في محلول مائي قاعدي هي



8.5 — هيدروبورة إيزوكاريوفيلين

يحتوي إيزوكاريوفيلين **5** على الألكين الداخلي ذي التشكيل Z :



هنا تتفاعل الرابطة المزدوجة خارج الحلقة تفضيلاً. ويضاف البورون إلى $\text{C}13$ الطرفي، ويضاف الهيدروجين إلى $\text{C}8$. ولذلك تعطي الأكسدة **مجموعة هيدروكسي ميثيل أولية**، $-\text{CH}_2\text{OH}$ ، مرتبطة بـ $\text{C}8$.

يصبح $\text{C}8$ وحده مركزاً جديداً مولداً للتصاوغ الفراغي. وتعطي الإضافة من وجهيه **Ka** و **Kb**، اللذين لهما تشكيلان متعاكسان عند $\text{C}8$ ، مع الاحتفاظ بالتشكيلات الأصلية عند التحام الحلقتين وبالألكين الداخلي ذي التشكيل Z .

وتكون الموازنة الصافية مرة أخرى



حيث تكون **5** الآن هي الركيزة و **Ka/Kb** هما الناتجان.

8.6 — إدخال الديوتيريوم

تكوين L. الكاشف هو ثنائي ديوتيريوم ميثيلين ثلاثي فينيل الفوسفوران:



تصبح ذرة الكربون فيه ذرة الكربون خارج الحلقة في ناتج فيتيج. ولذلك تظهر ذرتا الديوتيريوم كلتاهما على $\text{C}13$:

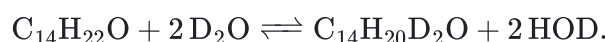


تبقى هندسة الألكين الموجودة والكيمياء الفراغية عند التحام الحلقتين دون تغيير.

تكوين M. يؤدي تكوّن الإينول المحفّز بقاعدة إلى تبادل هيدروجيني α على مجموعة الميثيلين $\text{C}7$. ويعطي تكرار نزع البروتون وإدخال الديوتيريوم في فائض من الماء الثقيل $\text{C}7\text{D}_2$.

الموضع α الآخر، $\text{C}9$ ، هو موضع التحام الحلقتين المقيّد هندسياً. ويتطلب تكوّن الإينول هناك هندسة شديدة الإجهاد عند الالتحام؛ لذا يُحتفظ بهيدروجينه في الناتج المحدد. وعليه، توجد ذرتا الديوتيريوم كلتاهما على $\text{C}7$ ، بدلاً من توزيعهما على ذرتي الكربون α .

موازنة التبادل هي

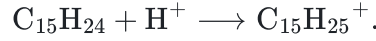


ويعطي ذلك الصيغة المطبوعة للمركب **M** تماماً.

8.7 — حلقة الكاتيون الكربوني وإعادة ترتيبه

للكاتيونات الثلاثة المطلوبة جميعاً الصيغة $\text{C}_{15}\text{H}_{25}^+$.

تكوين O. تحدث البروتنة عند C5 من الألكين الداخلي، فتضع الشحنة الموجبة على C4 المستبدل بمجموعة ميثيل. ويعطي ذلك الكاتيون الكربوني الثلاثي O:



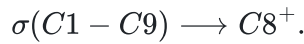
تبقى الرابطة المزدوجة خارج الحلقة C8 = C13 متاحة للهجوم داخل الجزيء.

تكوين Pa. يهاجم الألكين خارج الحلقة الكاتيون الكربوني عند C4 عبر ذرة كربونه الطرفية C13:

- الرابطة الجديدة هي C4 – C13؛
- تتحول C8 = C13 إلى رابطة أحادية؛
- تنتقل الشحنة الموجبة إلى C8.

لا تنكسر أي رابطة أحادية بين ذرتي كربون في هذه الخطوة. ويعطي جسر الميثيلين المتكون حديثاً هيكل الكاريولان ثلاثي الحلقات. يعطي التشكيلان الممكنان عند C4، الذي أصبح حديثاً رباعي السطوح، Pa و Pb. ويختار تشكيل Pa وفقاً لشرط أن تعطي إعادة الترتيب اللاحقة الجسر المتجه إلى الأمام المرسوم في 7a.

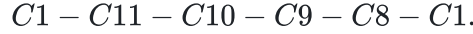
تكوين Qa. تخضع حلقة السيكلوبوتان المجاورة لإعادة ترتيب فاغنر-ميرفاين:



وبالتحديد:

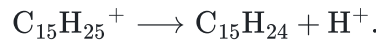
- تنكسر C1 – C9؛
- تتكون C1 – C8؛
- تنتقل الشحنة الموجبة من C8 إلى C9.

يوسع ذلك حلقة السيكلوبوتان إلى الحلقة الخماسية

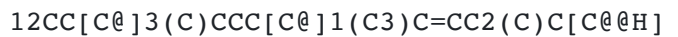


تحتفظ الهجرة بالتشكيل الفراغي عند الطرف المهاجر. وتتغير بعض واصفات R/S لأن أولويات CIP تتغير، من دون انقلاب في الكيمياء الفراغية المحفوظة خلال التحول.

وأخيراً، يؤدي فقد بروتون من C10 إلى تكوين C9 = C10، فيعطي 7a ويجدد الحمض:



المركب 7a الناتج، (4,8-(1S,5S,8S)-ثلاثي ميثيل ثلاثي سيكلو^[6.3.1.0^{1,5}]دودي-2-ين، هو



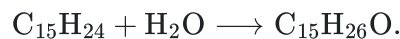
وهذا يعيد إنتاج موضع الألكين وجسر الميثيلين المتجه إلى الأمام في الرسم المعطى.

8.8 — إمالة Pa و Pb

يهاجم الماء الكاتيون الكربوني عند C8 في Pa أو Pb. ويعطي نزع بروتون من أيون الأوكسونيوم الناتج Na أو Nb:



وعليه، فإن الإمالة الكلية المحفزة بالحمض هي



تبقى حلقة السيكلوبوتان الأصلية دون تغيير. ويحتوي كلا الناتجين على:

- الرابطة الجديدة C4 – C13؛
- جسر الميثيلين C4 – C13 – C8؛
- OH على C8؛
- الترتيب الفراغي الأصلي عند C1, C9.

في الزوج المطلوب، ينعكس التشكيان الجديدان عند رأسي الجسر $C4, C8$ معاً. وفي رسم تخطيطي للحلقة الكبيرة، يشغل جسر الميثيلين أحد الوجهين، بينما تتجه مجموعة الميثيل عند $C4$ ومجموعة OH عند $C8$ نحو الوجه المقابل. ويعطي عكس هذه السمات الفراغية الجديدة المتماكب الفراغي غير المرآتي الآخر، مع الاحتفاظ بالكمياء الفراغية الأصلية عند التحام الحلقتين.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.