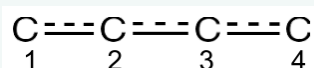


المسألة 1: البئر اللانهائية والبوتادين

غالبًا ما يُكتب جزيء بوتا-1,3-ديين على الصورة $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ، بروابط أحادية ومزدوجة متناوبة. ومع ذلك، فإن تفاعليته الكيميائية لا تتفق مع هذا الوصف، ويكون وصف إلكترونات π أدق باعتبارها موزعة على امتداد الروابط الثلاث:



يمكن نمذجة هذا النظام بصندوق أحادي البعد (أي بئر لانهائية) تكون فيه الإلكترونات حرة. طاقة إلكترون في بئر لانهائية طولها L هي:

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

حيث n عدد صحيح موجب غير صفري.

1.1 يُدرّس نموذجان مختلفان. ارسم تخطيطاً مستويات الطاقة E_n الثلاثة الأدنى على الأقل لكل نموذج في المخططات المقابلة، موضّحاً كيف تختلف مستويات الطاقة النسبية داخل كل نموذج وبين النموذجين.

1.2 وزّع إلكترونات π للنموذج 1 في المخططات السابقة، وعبر عن الطاقة الكلية لنظام π في النموذج 1 بدلالة m_e و h و d .

1.3 وزّع إلكترونات π للنموذج 2 في المخططات السابقة، وعبر عن الطاقة الكلية لنظام π في النموذج 2 بدلالة m_e و h و d .

طاقة الترافق هي الطاقة الكلية لنظام π الفعلي مطروحاً منها مجموع طاقات جزيئات الإيثيلين التي تضم العدد نفسه من الإلكترونات.

1.4 عبر عن طاقة الترافق ΔE_c للبوتادين بدلالة m_e و h و d .

النموذجان 1 و 2 مفرطان في التبسيط. سيُعرض نموذج جديد بالتفصيل فيما يلي.

1.5 ارسم ثلاث صيغ رنين أخرى للبوتادين باستخدام ترميز لويس.

لمراعاة حجم ذرات الكربون، يُعدّل النموذج 2 الآن ليصبح النموذج 3، على النحو الآتي:

- طول البئر الجديد هو L ، وهي تمتد بين الإحداثيين السينيين 0 و L ؛
- تقع ذرات الكربون عند الإحداثيات السينية $L/8$ ؛ $3L/8$ ؛ $5L/8$ و $7L/8$.

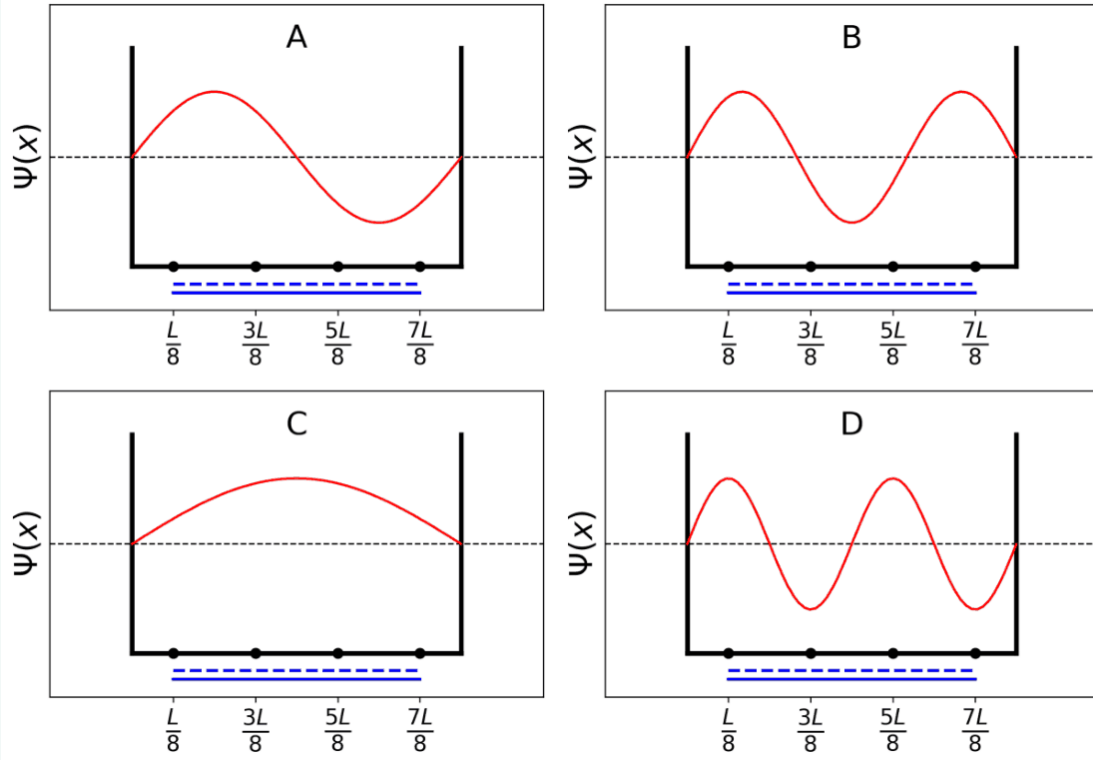
لكل مستوى n ، تكون الدالة الموجية π :

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

وتكون كثافة إلكترونات π لنظام يحوي N من إلكترونات π :

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\Psi_i(x)|^2$$

تُعرض أدناه الدوال الموجية الأربع π ، التي تقابل المدارات الجزيئية لنظام π ، بترتيب اعتباطي.



1.6 رتّب طاقات الدوال الموجية الأربعة (E_D, E_C, E_B, E_A) .

1.7 أعط رموز المدارات (A أو B أو C أو D) الممتلئة بالإلكترونات في البوتادين.

1.8 ضمن النموذج 3، أعط قيم الدوال الموجية π ، أي ψ_n ، للمستويات المشغولة عند المواضع 0 و $L/4$ و $L/2$ ، من أجل $n = 1$ و $n = 2$ ، بدلالة L .

1.9 ضمن النموذج 3، أعط قيمة كثافة إلكترونات π عند المواضع 0 و $L/4$ و $L/2$.

1.10 ارسم كثافة إلكترونات π بين 0 و L .

1.11 رتّب روابط CC الآتية (B1، B2، ...، B5) تصاعدياً حسب الطول، باستخدام الرمزين = أو >:

B1: C1–C2 في جزيء البوتادين

B2: C2–C3 في جزيء البوتادين

B3: C3–C4 في جزيء البوتادين

B4: C–C في جزيء الإيثان

B5: C–C في جزيء الإيثين

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

في 1.1–1.4، افترض أن النموذج 1 يتكون من بئرين مستقلتين، طول كل منهما d ، وأن النموذج 2 يتكون من بئر واحدة طولها $3d$. لا تعرّف المسألة بصيغتها المطبوعة هذين النموذجين. تعرّف

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8m_e d^2}.$$

- 1.1 تقع المستويات الثلاثة الأولى لكل بئر في النموذج 1 عند $9\varepsilon, 4\varepsilon, \varepsilon$. وتقع المستويات الثلاثة الأولى للنموذج 2 عند $\varepsilon, 4\varepsilon/9, 9\varepsilon/4$. استخدم مقياس طاقة مشتركاً؛ إذ يتطابق المستوى الثالث للنموذج 2 مع المستوى الأول للنموذج 1.

- 1.2 ضع إلكترونين متعاكسي اللف المغزلي في $n = 1$ لكل بئر منفصلة:

$$E_{\pi,1} = \frac{h^2}{2m_e d^2}.$$

- 1.3 ضع إلكترونين في $n = 1$ وإلكترونين في $n = 2$:

$$E_{\pi,2} = \frac{5h^2}{36m_e d^2}.$$

- 1.4

$$\Delta E_c = -\frac{13h^2}{36m_e d^2}.$$

- 1.5 ثلاث صيغ رنين مساهمة صحيحة لبوتا-1,3-دين ذات شحنات منفصلة هي: الصيغة التي تكون فيها C1 سالبة وC4 موجبة، $C=C[CH_2+][CH_2-]$ والصيغة التي تكون فيها C1 موجبة وC4 سالبة، $C=C[CH_2-][CH_2+]$ والصيغة التي تكون فيها C1 سالبة وC2 موجبة، $C=C[CH_2-][CH_2+]$. تحمل كل ذرة كربون سالبة الشحنة زوجاً إلكترونياً حراً واحداً.

- 1.6

$$E_C < E_A < E_B < E_D, \quad n_C = 1, n_A = 2, n_B = 3, n_D = 4.$$

- 1.7 A و C ، ويحتوي كل منهما على إلكترونين.

- 1.8 الأزواج (ψ_1, ψ_2) هي

$$\begin{aligned} x = 0 &: (0, 0), \\ x = L/4 &: \left(\frac{1}{\sqrt{L}}, \sqrt{\frac{2}{L}} \right), \\ x = L/2 &: \left(\sqrt{\frac{2}{L}}, 0 \right). \end{aligned}$$

- 1.9

$$\rho(0) = 0, \quad \rho(L/4) = \frac{6}{L}, \quad \rho(L/2) = \frac{4}{L}.$$

- 1.10

$$\rho(x) = \frac{4}{L} \left[\sin^2 \left(\frac{\pi x}{L} \right) + \sin^2 \left(\frac{2\pi x}{L} \right) \right].$$

- المنحنى متناظر حول $L/2$ ، وينعدم عند كلا الجدارين، وله قيمتان عظميان $25/(4L)$ عند نحو $0.290L$ و $0.710L$ ، وله قيمة صغرى محلية $4/L$ عند $L/2$.

- 1.11

$$B5 < B1 = B3 < B2 < B4.$$

الحل

لبوتا-1،3-دين، المعروف عادةً باسم البوتادين، ترميز SMILES هو C=CC=C. توفر ذرات الكربون الأربع ذات التهجين sp^2 أربعة إلكترونات π . داخل كل بئر، يمكن لمستوى طاقة مكاني أن يستوعب إلكترونين متعاكسي اللف المغزلي.

1.1

لبئر ذات طول ثابت أيًا كان،

$$E_1 : E_2 : E_3 = 1 : 4 : 9.$$

ومن ثم تتباعد مستويات الطاقة أكثر مع ازدياد n .

باستخدام الطولين المفترضين d و $3d$ ،

$$E_n^{(1)} = n^2 \varepsilon, \quad E_n^{(2)} = \frac{n^2}{9} \varepsilon.$$

المستوى	النموذج 1: كل بئر منفصلة	النموذج 2: بئر واحدة
$n = 1$	ε	$\varepsilon/9$
$n = 2$	4ε	$4\varepsilon/9$
$n = 3$	9ε	ε

لرسم، استخدم مقياس الطاقة الرأسي نفسه ونقطة الصفر نفسها لكلا النموذجين. ارسم سُلمين متطابقين للنموذج 1، واحدًا لكل زوج إلكتروني متمركز، وسُلمًا واحدًا للنموذج 2.

الفجوتان الأوليان في كل سُلم من سُلمي النموذج 1 هما 3ε و 5ε . أما الفجوتان المقابلتان في النموذج 2 فتساوي كل منهما تُسع نظيرتها. وعلى وجه الخصوص،

$$E_3^{(2)} = E_1^{(1)}.$$

1.2

تحتوي كل بئر متمركزة على إلكترونين. ويشغل كلاهما مستواها الأدنى، بلفين مغزليين متعاكسين. ارسم $\uparrow\downarrow$ عند $n = 1$ في كل بئر، واترك المستويات الأعلى فارغة.

بجمع طاقات الإلكترونات الأربعة، كلٌّ على حدة،

$$E_{\pi,1} = 2E_1^{(1)} + 2E_1^{(2)} = 4 \frac{h^2}{8m_e d^2} = \boxed{\frac{h^2}{2m_e d^2}}.$$

1.3

في البئر الواحدة، لا يمكن أن يشغل $n = 1$ سوى إلكترونين، لذا يشغل الإلكترونان المتبقيان $n = 2$. ارسم $\uparrow\downarrow$ عند كلٍّ من هذين المستويين؛ ويكون $n = 3$ فارغًا.

وعليه،

$$\begin{aligned} E_{\pi,2} &= 2E_1^{(2)} + 2E_2^{(2)} \\ &= 2(1^2 + 2^2) \frac{h^2}{8m_e (3d)^2} \\ &= \boxed{\frac{5h^2}{36m_e d^2}}. \end{aligned}$$

1.4

للإيثين، الذي يُسمَّى أيضًا الإيثيلين، ترميز SMILES هو C=C، ويحتوي على إلكترونين π . ولذلك يوفر جزيئان من الإيثين الحالة المرجعية ذات الإلكترونات الأربعة التي يمثلها النموذج 1.

باستخدام التعريف الوارد في السؤال،

$$\begin{aligned}\Delta E_c &= E_{\pi,2} - E_{\pi,1} \\ &= \frac{5h^2}{36m_e d^2} - \frac{h^2}{2m_e d^2} \\ &= \boxed{-\frac{13h^2}{36m_e d^2}}.\end{aligned}$$

تشير الإشارة السالبة إلى استقرار نظام π بفعل عدم التمرکز ضمن هذا النموذج.

تكون جميع هذه الطاقات بوحدة الجول عندما يُعبر عن h و m_e و d بوحدة النظام الدولي للوحدات.

وبصورة أعم، إذا كانت المخططات المفقودة تعطي طول كل بئر متمركزة ℓ_1 وطول البئر غير المتمركزة ℓ_2 ، فإن النتائج هي

$$E_{\pi,1} = \frac{h^2}{2m_e \ell_1^2}, \quad E_{\pi,2} = \frac{5h^2}{4m_e \ell_2^2},$$

و

$$\boxed{\Delta E_c = \frac{h^2}{8m_e} \left(\frac{10}{\ell_2^2} - \frac{4}{\ell_1^2} \right)}.$$

1.5

رقم ذرات الكربون من اليسار إلى اليمين كما في نص المسألة. ثلاث صيغ رنين مساهمة إضافية ممكنة بترميز لويس هي:

الصيغة المساهمة لبوتا-1,3-ديين	الهيكل بترميز لويس	SMILES
$R_1: C1$ سالبة/ $C4$ موجبة	$H_2C^- - CH=CH - CH_2^+$	<chem>C=C[CH2+][CH2-]</chem>
$R_2: C1$ موجبة/ $C4$ سالبة	$H_2C^+ - CH=CH - CH_2^-$	<chem>C=C[CH2-][CH2+]</chem>
$R_3: C1$ سالبة/ $C2$ موجبة	$H_2C^- - CH^+ - CH=CH_2$	<chem>C=C[CH+][CH2-]</chem>

في رسوم لويس، ضع زوجاً إلكترونياً حراً واحداً على كل ذرة كربون سالبة الشحنة. لكل ذرة كربون موجبة الشحنة ثلاث روابط، وليس لها أي زوج إلكتروني حر، ولها مدار p فارغ. اربط الصيغ المساهمة بالصيغة الأصلية باستخدام أسهم الرنين ذات الرأسين.

حركات أزواج الإلكترونات التي تولد هذه الصيغ انطلاقاً من البنية الأصلية $CH_2=CH-CH=CH_2$ هي:

- للحصول على R_1 ، انقل زوج π في $C1=C2$ إلى $C1$ ، وانقل زوج π في $C3=C4$ إلى الرابطة $C2-C3$.
- للحصول على R_2 ، نفذ الحركات المناظرة مرآتيًا: انقل زوج π في $C3=C4$ إلى $C4$ ، وزوج π في $C1=C2$ إلى $C2-C3$.
- للحصول على R_3 ، انقل زوج π في $C1=C2$ فقط إلى $C1$.

تحافظ كل صيغة على كيفية اتصال الذرات والشحنة الكلية والعدد الكلي للإلكترونات. وأوزان هذه الصيغ المساهمة ذات الشحنات المنفصلة أصغر من وزن الصيغة غير المشحونة.

تحدد ترميزات SMILES كيفية الاتصال والشحنات الصورية. في الرنين، حافظ على الهندسة النووية نفسها في جميع الصيغ؛ إذ لا يحدّد السؤال تشكلاً فراغياً بعينه.

1.6

الدالة الموجية

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

لها $1 - n$ عقدة داخلية. ويعطي عدد العقد في المخططات:

الرمز	العقد الداخلية	n	الطاقة بوحدات $h^2/(8m_e L^2)$
C	0	1	1
A	1	2	4
B	2	3	9
D	3	4	16

ومن ثم،

$$E_C < E_A < E_B < E_D.$$

1.7

تشغل الإلكترونات الأربعة المدارين الأدنى طاقةً، بواقع إلكترونين لكل مدار:

$$C : \uparrow\downarrow, \quad A : \uparrow\downarrow.$$

المداران B و D فارغان في الحالة الأرضية.

1.8

عوّض عن كل موضع في الدالة الموجية المعطاة. قيم الجيب المطلوبة هي

$$\sin 0 = 0, \quad \sin \frac{\pi}{4} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \sin \frac{\pi}{2} = 1, \quad \sin \pi = 0.$$

وبالتالي:

$x = L/2$	$x = L/4$	$x = 0$	الدالة الموجية
$\sqrt{\frac{2}{L}}$	$\frac{1}{\sqrt{L}}$	0	$\psi_1(x)$
0	$\sqrt{\frac{2}{L}}$	0	$\psi_2(x)$

أبعاد هذه الدوال الموجية هي الطول $^{-1/2}$.

1.9

لأربعة إلكترونات، $N/2 = 2$ ، لذا

$$\rho(x) = 2(|\psi_1(x)|^2 + |\psi_2(x)|^2).$$

وعليه،

$$\rho(0) = 0,$$

$$\rho(L/4) = 2 \left(\frac{1}{L} + \frac{2}{L} \right) = \boxed{\frac{6}{L}},$$

و

$$\rho(L/2) = 2 \left(\frac{2}{L} + 0 \right) = \boxed{\frac{4}{L}}.$$

هذه كثافة عددية للإلكترونات لكل وحدة طول؛ وتكون وحدتها m^{-1} عندما يكون L بالأمتار.

1.10

بالتعويض عن كلتا الدالتين الموجيتين المشغولتين نحصل على

$$\rho(x) = \frac{4}{L} \left[\sin^2 \left(\frac{\pi x}{L} \right) + \sin^2 \left(\frac{2\pi x}{L} \right) \right].$$

لرسم تخطيطي دقيق، سمِّ المحور الأفقي x ، من 0 إلى L ، والمحور الرأسي $\rho(x)$. ارسم منحنى أملس بالخصائص الآتية:

- يبدأ عند $(0, 0)$ وينتهي عند $(L, 0)$ ، وله مماسان أفقيان عند كلا الجدارين.
- هو متناظر حول $x = L/2$.
- يمر بالنقطتين $(L/4, 6/L)$ و $(3L/4, 6/L)$.
- له قيمة صغرى محلية عند $(L/2, 4/L)$ ، لذا تبقى الكثافة موجبة في المركز.
- له قيمتان عظميان متساويتان، واحدة على كل جانب من المركز.

لتحديد موضعي القيمتين العظميين،

$$\rho'(x) = \frac{4\pi}{L^2} \sin \left(\frac{2\pi x}{L} \right) \left[1 + 4 \cos \left(\frac{2\pi x}{L} \right) \right].$$

تحقق القيمتان العظميان الشرط

$$\cos \left(\frac{2\pi x}{L} \right) = -\frac{1}{4}.$$

وموضعاها هما

$$x_{\max,1} = \frac{L}{2\pi} \arccos \left(-\frac{1}{4} \right) \approx 0.290L, \quad x_{\max,2} = L - x_{\max,1} \approx 0.710L.$$

عند أيٍّ من القيمتين العظميين،

$$\sin^2 \left(\frac{\pi x}{L} \right) = \frac{5}{8}, \quad \sin^2 \left(\frac{2\pi x}{L} \right) = \frac{15}{16},$$

ومن ثم

$$\rho_{\max} = \frac{4}{L} \left(\frac{5}{8} + \frac{15}{16} \right) = \frac{25}{4L}.$$

تحقق الكثافة أيضاً شرط التطبيع المطلوب:

$$\int_0^L \rho(x) dx = \frac{4}{L} \left(\frac{L}{2} + \frac{L}{2} \right) = 4,$$

وهو ما يشمل إلكترونات π الأربعة جميعها.

1.11

الرابطتان الطرفيتان B1 و B3 متكافئتان بفعل التناظر. ويقع منتصفاهما عند $L/4$ و $3L/4$ ، حيث يعطي النموذج كثافة لإلكترونات π أكبر منها عند منتصف الرابطة المركزية $L/2$.

كيميائياً، يمنح الترافق الرابطة المركزية بعض طابع الرابطة المزدوجة، في حين تحتفظ الرابطتان الطرفيتان بطابع رابطة مزدوجة أكبر من الرابطة المركزية. ويكون طابع الرابطة المزدوجة في الرابطتين الطرفيتين أقل قليلاً منه في الرابطة المزدوجة المتمركزة في الإيثين، $C=C$. أما الرابطة المركزية فلها طابع ترابطي أكبر من الرابطة الأحادية في الإيثان، CC .

باستخدام العلاقة المعتادة بين زيادة رتبة الرابطة وقصر طولها،

$$B5 < B1 = B3 < B2 < B4.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: إنتاج الهيدروجين بشطر الماء

المعطيات:

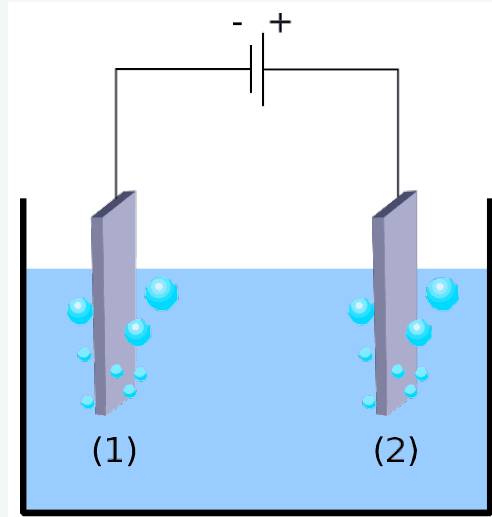
المركب	$H_2(g)$	$H_2O(l)$	$H_2O(g)$	$O_2(g)$
$(kJ\ mol^{-1}) \Delta_f H^\circ$	0	-285.8	-241.8	0
$(J\ mol^{-1}\ K^{-1}) S_m^\circ$	130.6	69.9	188.7	205.2

يمكن استخدام الهيدروجين الجزيئي (H_2) بديلاً لأنواع الوقود التي تُطلق ثاني أكسيد الكربون. ومن ثم، فإن خفض تكلفة إنتاجه وأثره البيئي يُعدّ تحدياً رئيسياً. وفي هذا المجال، يُعدّ شطر الماء تقنيةً واعدة.

2.1 اكتب المعادلة الموزونة لتفاعل شطر الماء السائل، مستخدماً معاملاً ستوكيومترياً مقداره 1 للماء.

2.2 باستخدام المعطيات الديناميكية الحرارية المقدّمة فقط، بين حسابياً ما إذا كان هذا التفاعل مفضلاً من الناحية الديناميكية الحرارية عند 298 K.

يمكن إجراء شطر الماء كهروكيميائياً باستخدام قطبين في حمام مائي حمضي، موصولين بمولد (الشكل 1). وتتشكّل فقاعات غازية عند كلا القطبين.



الشكل 1. خلية كهروكيميائية لشطر الماء.

2.3 اكتب المعادلتين الموزونتين الصافيتين لنصفي التفاعل الكهروكيميائي اللذين يحدثان عند كل قطب.

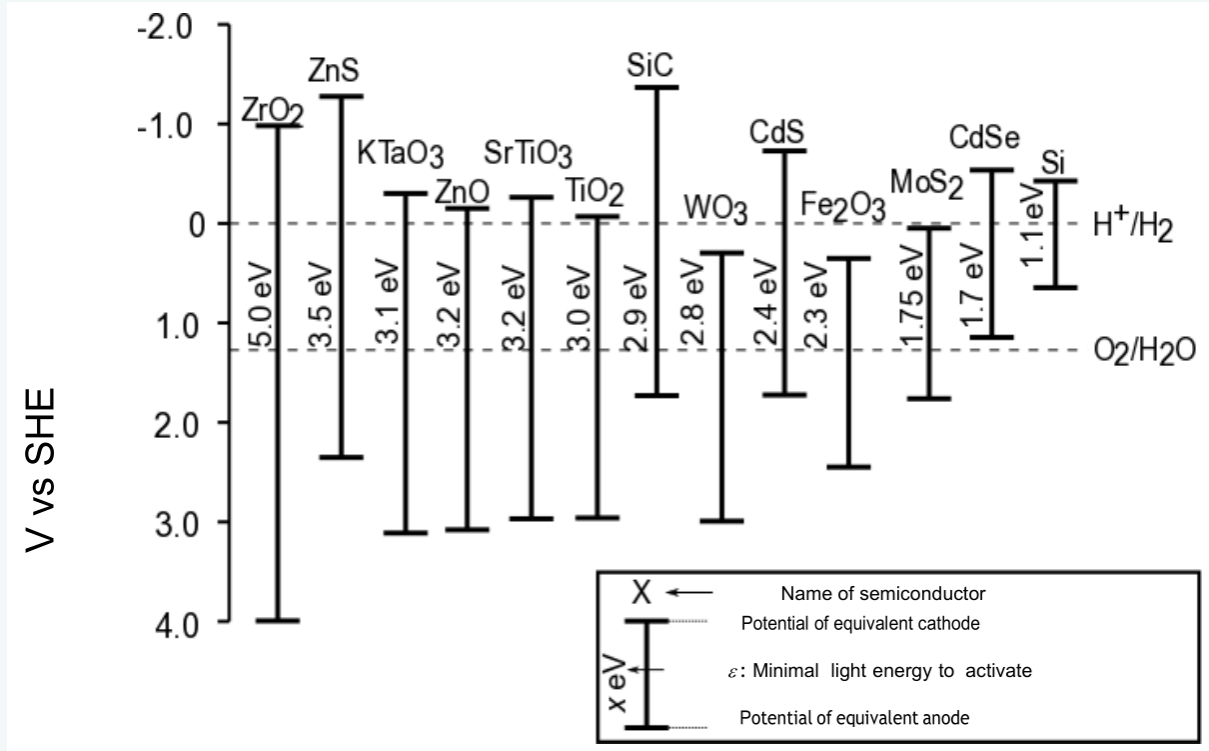
2.4 باستخدام المعطيات الديناميكية الحرارية المقدّمة فقط (أو السؤال 2)، استنتج الشرط الذي يجب أن يحققه فرق الجهد المطبّق $\Delta E_{\text{applied}}$ بين القطبين، مقارنةً بالقيمة ΔE_{th} (المطلوب تحديدها)، لكي تكون العملية مفضّلة من الناحية الديناميكية الحرارية عند 298 K، عندما تكون جميع المتفاعلات والنواتج في حالاتها القياسية. ضع علامة على الشرط الصحيح، وأعطِ القيمة العددية بثلاث منازل عشرية.

تجريبياً، يلزم فرق جهد أعلى لملاحظة شطر الماء. وعند استخدام مهبط معيّن من Pt، يعتمد أدنى فرق جهد لازم لملاحظة شطر الماء، ΔE_{min} ، على طبيعة المصعد، كما يبيّن الجدول أدناه:

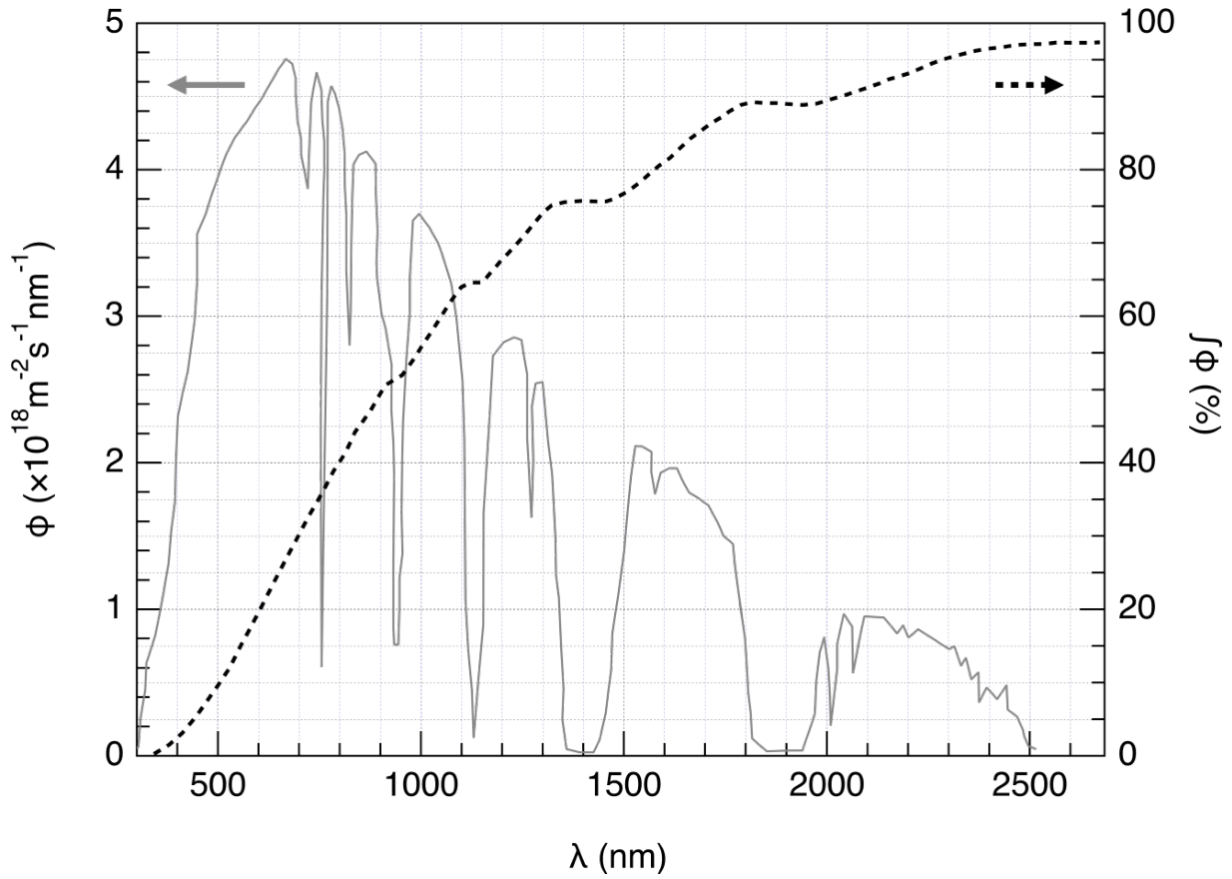
المصعد	$\Delta E_{\text{min}} (V)$
IrO_x	1.6
NiO_x	1.7
CoO_x	1.7
Fe_2O_3	1.9

الفرق بين $\Delta E_{\min}$ و ΔE_{th} هو المسؤول عن الفواقد في الجهاز.

2.5 أعط تعبير كفاءة القدرة للجهاز η_{elec} (نسبة القدرة المستخدمة في شطر الماء) بدلالة ΔE_{th} و $\Delta E_{\min}$. بافتراض تساوي قيمة التيار I ، احسب كفاءة القدرة للتحليل الكهربائي للماء عند استخدام مهبط من Pt ومصعد من Fe_2O_3 . وحدد المصعد الأعلى كفاءة. من البدائل للتحليل الكهربائي للماء شطر الماء المباشر بالتحفيز الضوئي. وتستخدم هذه الطريقة شبه موصل يمكن تنشيطه بامتصاص الضوء.



الشكل 2: شرط التنشيط وجهود الأقطاب المكافئة لأشباه موصلات مختلفة. تمثل الخطوط المنقطعة جهدي أكسدة الماء واختزاله. SHE = قطب الهيدروجين القياسي



الشكل 3 – المحور الأيسر: التوزيع الطيفي لتدفق الفوتونات الشمسية Φ . تدفق الفوتونات هو عدد الفوتونات التي تصل إلى شبه الموصل لكل وحدة مساحة في وحدة الزمن. المحور الأيمن والخط المتقطع: تدفق الفوتونات التراكمي (أي نسبة تدفق الفوتونات ذات الأطوال الموجية الأقصر).

2.6 قدر نسبة تدفق الفوتونات الشمسية التي يمكنها تنشيط أشباه الموصلات الآتية: Si , CdS , TiO_2 . اذكر صراحةً المعادلات والوحدات المستخدمة في الحساب.

يؤدي تنشيط شبه الموصل إلى تغيير جهود السطح، بحيث يمكن اعتباره قطبين ذوي جهدين مختلفين.

2.7 باستخدام المعطيات في الشكل 2، اختر من القائمة الآتية شبه الموصل أو أشباه الموصلات التي يمكنها، بعد تنشيطها، أن تؤدي دورَي المصعد والمهبط في تفاعل شطر الماء.

2.8 حدّد شبه الموصل الذي يُتَوَقَّع أن يكون الأعلى كفاءةً في شطر الماء عند تعرّضه لإشعاع شمسي معيّن، إذا استُخدم مهبطاً ومصعداً معاً.

دُرِس مؤخراً تصاعد O_2 و H_2 عند تعريض شبه موصل لضوء يحاكي ضوء الشمس عند $T = 25^\circ\text{C}$ وتحت ضغط p_{atm} . وباستخدام قدرة ضوئية ساقطة لكل وحدة مساحة مقدارها $P = 1.0 \text{ kW m}^{-2}$ وقطب ضوئي مساحة سطحه $S = 16 \text{ mm}^2$ ، قيس إنتاج حجم $V = 0.37 \text{ cm}^3$ من H_2 (g) بعد زمن تفاعل $\Delta t = 1$ ساعة.

2.9 احسب كفاءة القدرة للتحويل η_{direct} .

يمكن بذلك مقارنة طريقتين لتحويل الطاقة الشمسية إلى هيدروجين: التحفيز الضوئي المباشر، والتحليل الكهربائي الضوئي غير المباشر الذي يجمع بين لوح كهروضوئي ومحلّ كهربائي. وتبلغ كفاءة الألواح الكهروضوئية المتاحة في السوق نحو $\eta_{\text{panels}} = 20\%$.

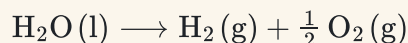
2.10 قارن كفاءتي القدرة للطريقتين، η_{direct} و η_{indirect} ، باستخدام قطبين من Pt و Fe_2O_3 للتحليل الكهربائي.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

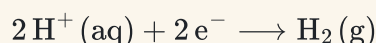
الأنواع الجزيئية والأيونية المستخدمة أدناه هي الماء، وتمثيله بصيغة SMILES هو O؛ وثنائي الهيدروجين، وتمثيله بصيغة SMILES هو [H][H]؛ وثنائي الأكسجين، وتمثيله بصيغة SMILES هو O=O؛ وأيون الهيدروجين (البروتون)، وتمثيله بصيغة SMILES هو [H+]. لا تحدّد تمثيلات SMILES هذه الطور الفيزيائي، أو الإذابة في الماء، أو الحالة الثلاثية للّف المغزلي لثنائي الأكسجين. أما مواد الأقطاب وأشباه الموصلات فهي مواد صلبة ذات بنى ممتدة، ولا يحدّد تمثيل SMILES جزيئي بنيتها البلورية.

• 2.1

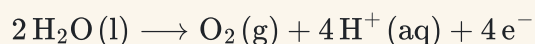


• 2.2 $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = +237.1 \text{ kJ mol}^{-1}$. التفاعل غير مفضّل من الناحية الديناميكية الحرارية في الظروف القياسية.

• 2.3 القطب (1) هو المهبط السالب:



القطب (2) هو المصعد الموجب:



• 2.4

$$\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}, \quad \Delta E_{\text{th}} = 1.229 \text{ V}$$

تمثّل المساواة الحدّ العكوس، حيث تنعدم القوة الدافعة الديناميكية الحرارية الصافية.

• 2.5

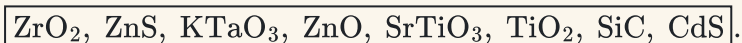
$$\eta_{\text{elec}} = \frac{\Delta E_{\text{th}}}{\Delta E_{\text{min}}}$$

بالنسبة إلى Pt/Fe₂O₃، فإن $\eta_{\text{elec}} \approx 64.7\%$ ، والمصعد الأعلى كفاءة هو أكسيد الإيريديوم، IrO_x، إذ يعطي كفاءة تقارب 76.8%.

• 2.6

شبه الموصل	أقصى طول موجي قادر على التنشيط	نسبة تدفق الفوتونات القادرة على التنشيط
ثاني أكسيد التيتانيوم، TiO ₂	413 nm	نحو 4%
كبريتيد الكاديوم، CdS	517 nm	نحو 12%
السيليكون، Si	1127 nm	نحو 65%

• 2.7 من بين جميع المواد في الشكل 2، فإن المواد القادرة على إتمام كلا نصفي التفاعل هي



• 2.8 كبريتيد الكاديوم، CdS.

• 2.9

$$\eta_{\text{direct}} \approx 6.2\%$$

باستخدام $p_{\text{atm}} = 1 \text{ atm}$.

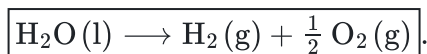
$$\eta_{\text{indirect}} = \eta_{\text{panels}} \eta_{\text{elec}} \approx 12.9\%$$

تبلغ كفاءة الطريقة غير المباشرة نحو 2.1 ضعف كفاءة الطريقة المباشرة المقيسة.

الحل

2.1 — التفاعل الكلي لشطر الماء

ينتج الماء السائل غازي الهيدروجين والأكسجين. وعند تثبيت معامل الماء عند الواحد، تعطي موازنة الذرات



تشير جميع الكميات المولية للتفاعل أدناه إلى هذه المعادلة: استهلاك مول واحد من الماء السائل وإنتاج مول واحد من الهيدروجين.

2.2 — مدى تفضيل التفاعل ديناميكياً حرارياً عند 298 K

إنثالبي التفاعل القياسي هو

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{H}_2(\text{g})) + \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) \\ &= 0 + \frac{1}{2}(0) - (-285.8) \\ &= +285.8 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

إنتروبي التفاعل القياسي هو

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= 130.6 + \frac{1}{2}(205.2) - 69.9 \\ &= +163.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= +0.1633 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

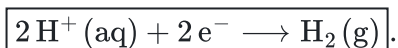
إذاً،

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= 285.8 - 298(0.1633) \\ &= +237.1366 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

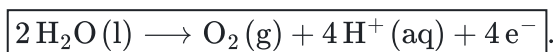
بما أن $\Delta_r G^\circ > 0$ ، فإن شطر الماء في الحالة القياسية غير مفضل من الناحية الديناميكية الحرارية عند 298 K. ولا بدّ من تزويده بالطاقة لدفعه إلى الحدوث.

2.3 — نصف التفاعل عند القطبين

في الشكل 1، يتصل القطب (1) بالطرف السالب للمولد. وهو يستقبل الإلكترونات ويمثّل المهبط، حيث تُختزل أيونات الهيدروجين:



يتصل القطب (2) بالطرف الموجب. وهو المصعد، حيث يتأكسد الماء:



بضرب تفاعل المهبط في اثنين ثم جمع التفاعلين، تُختزل الإلكترونات وأيونات الهيدروجين من طرفي المعادلة:



وبالقسمة على اثنين، نحصل مجدداً على المعادلة في 2.1.

2.4 — فرق جهد العتبة الديناميكية الحرارية

يتطلب إنتاج مول واحد من الهيدروجين انتقال مولين من الإلكترونات، وهو ما يقابل شحنة مقدارها

$$q = 2F,$$

حيث $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$.

ومن ثم، فإن الطاقة الكهربائية العكوسة اللازمة لكل مول تحقق

$$2F\Delta E_{\text{th}} = \Delta_r G^\circ.$$

وباستخدام $1 \text{ V} = 1 \text{ J C}^{-1}$

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{th}} &= \frac{237136.6 \text{ J mol}^{-1}}{2(96485 \text{ C mol}^{-1})} \\ &= 1.22888 \text{ V} \\ &= \boxed{1.229 \text{ V}}.\end{aligned}$$

عند تطبيق فرق جهد يوفر شغلاً كهربائياً، يكون التغير الصافي في الطاقة الحرة لكل مول

$$\Delta G_{\text{net}} = \Delta_r G^\circ - 2F\Delta E_{\text{applied}}.$$

لكي توجد قوة دافعة ديناميكية حرارية في اتجاه شطر الماء، يجب أن يكون

$$\Delta G_{\text{net}} < 0,$$

ومن ثم فإن الشرط الواجب اختياره هو

$$\boxed{\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}}.$$

عند المساواة، يكون التحليل الكهربائي عند عتبه العكوسة.

2.5 — كفاءة القدرة للمحلل الكهربائي

عند مرور تيار I ، تكون القدرة الكهربائية الداخلة عند أدنى فرق جهد ملاحظ

$$P_{\text{input}} = I\Delta E_{\text{min}}.$$

وتكون القدرة المفيدة المرتبطة بزيادة طاقة غيبس للنواتج

$$P_{\text{useful}} = I\Delta E_{\text{th}}.$$

وعليه،

$$\eta_{\text{elec}} = \frac{I\Delta E_{\text{th}}}{I\Delta E_{\text{min}}} = \frac{\Delta E_{\text{th}}}{\Delta E_{\text{min}}}.$$

عند استخدام مهبط من البلاتين ومصعد من أكسيد الحديد(III)،

$$\eta_{\text{elec}} = \frac{1.22888}{1.9} = 0.6468 \approx \boxed{64.7\%}.$$

المصعد الأعلى كفاءة هو الذي يحقق أدنى قيمة لـ ΔE_{min} . ويبين الجدول أن هذا المصعد هو أكسيد الإيريديوم، IrO_x :

$$\eta_{\text{elec}}(\text{IrO}_x) = \frac{1.22888}{1.6} = 0.7680 \approx \boxed{76.8\%}.$$

2.6 — نسبة ضوء الشمس القادرة على التنشيط

ينشط الفوتون شبه الموصل إذا بلغت طاقته الحد الأدنى لطاقة التنشيط ε :

$$E_\gamma = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \geq \varepsilon.$$

ومن ثم، فإن الأطوال الموجية القادرة على التنشيط تحقق

$$\lambda \leq \lambda_{\max} = \frac{hc}{\varepsilon}.$$

باستخدام

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1},$$

و

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J},$$

تكون الصيغة العددية الملائمة

$$\lambda_{\max} [\text{nm}] = \frac{1239.84}{\varepsilon [\text{eV}]}.$$

من الشكل 2:

$$\text{TiO}_2 : \quad \varepsilon = 3.0 \text{ eV}, \quad \lambda_{\max} = \frac{1239.84}{3.0} = 413 \text{ nm},$$

$$\text{CdS} : \quad \varepsilon = 2.4 \text{ eV}, \quad \lambda_{\max} = \frac{1239.84}{2.4} = 517 \text{ nm},$$

$$\text{Si} : \quad \varepsilon = 1.1 \text{ eV}, \quad \lambda_{\max} = \frac{1239.84}{1.1} = 1127 \text{ nm}.$$

إذا كان $\Phi(\lambda)$ هو تدفق الفوتونات الطيفي بوحدة $\text{photons m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ nm}^{-1}$ ، فإن النسبة القادرة على التنشيط هي

$$f = \frac{\int_0^{\lambda_{\max}} \Phi(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} \Phi(\lambda) d\lambda}.$$

لكلا التكاملين الوحدة $\text{photons m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ، ولذلك فإن f كمية بلا أبعاد. ويعطي المنحنى التراكمي المتقطع في الشكل 3 هذه النسبة مباشرةً.

تعطي قراءة ذلك المنحنى عند الأطوال الموجية الحدية الثلاثة القيم التقريبية

$$f_{\text{TiO}_2} \approx 4\%, \quad f_{\text{CdS}} \approx 12\%, \quad f_{\text{Si}} \approx 65\%.$$

هذه نسب من تدفق الفوتونات، وليست نسباً من القدرة الإشعاعية الساقطة.

2.7 — أشباه الموصلات القادرة على إتمام كلا نصفي التفاعل

لكي يتصاعد الهيدروجين، يجب أن يكون جهد المهبط المكافئ أكثر سلبية من جهد زوج أيون الهيدروجين/الهيدروجين:

$$E_{\text{cathode}} < E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0 \text{ V} \quad \text{SHE. بالنسبة إلى}$$

ولكي يتصاعد الأكسجين، يجب أن يكون جهد المصعد المكافئ أكثر إيجابية من جهد زوج الأكسجين/الماء:

$$E_{\text{anode}} > E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ \approx +1.229 \text{ V} \quad \text{SHE. بالنسبة إلى}$$

لذلك يجب أن يمتد مجال جهود شبه الموصل عبر كلا الخطين المتقطعين في الشكل 2. ولأن القيمة العددية للجهد تزداد باتجاه الأسفل في الشكل، يجب أن تقع نهايته العليا فوق خط الهيدروجين ونهايته السفلى تحت خط الأكسجين.

هل كلاهما ممكن؟	هل يمكن تصاعد الأكسجين؟	هل يمكن تصاعد الهيدروجين؟	المواد في الشكل 2
نعم	نعم	نعم	$\text{SrTiO}_3, \text{ZnO}, \text{KTaO}_3, \text{ZnS}, \text{ZrO}_2, \text{CdS}, \text{SiC}, \text{TiO}_2$
لا	نعم	لا: جهد المهبط المكافئ موجب أكثر من اللازم	$\text{MoS}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{WO}_3$

هل كلاهما ممكن؟	هل يمكن تصاعد الأكسجين؟	هل يمكن تصاعد الهيدروجين؟	المواد في الشكل 2
لا	لا: جهد المصعد المكافئ ليس موجباً بالقدر الكافي	نعم	Si ، CdSe

وعليه، فإن المجموعة الكاملة للمواد المستوفية للشروط هي ثاني أكسيد الزرنيوم، وكبريتيد الزنك، وتنتلات البوتاسيوم، وأكسيد الزنك، وتيتانات السترونشيوم، وثاني أكسيد التيتانيوم، وكبريد السيليكون، وكبريتيد الكاديوم.

2.8 — شبه الموصل الأعلى كفاءة وفق النموذج المذكور

يجب أن يستوفي شبه الموصل أولاً شرطي الجهد في 2.7. ومن بين المواد المستوفية للشروط، يمتلك كبريتيد الكاديوم أقل طاقة تنشيط:

$$\varepsilon_{\text{CdS}} = 2.4 \text{ eV}.$$

لذلك يمتلك أطول طول موجي حدي للتنشيط، ويمكنه استخدام أكبر نسبة من تدفق الفوتونات الشمسية الساقطة بين تلك المواد. ووفق المقارنة التي تنطوي عليها المسألة،

CdS. شبه الموصل المتوقع أن يكون الأعلى كفاءة هو

على الرغم من أن السيليكون يمتص نسبة أكبر من الفوتونات الشمسية، فإن جهد مصعده المكافئ لا يسمح بأكسدة الماء، ولذلك لا يمكنه أداء كلا الدورين.

2.9 — كفاءة التحويل المباشر للطاقة الشمسية إلى هيدروجين

اتساقاً مع تعريف الكفاءة في 2.5، فإن الطاقة الكيميائية المفيدة هي الزيادة في طاقة غيبس، $\Delta_r G^\circ$ ، لكل مول من الهيدروجين الناتج.

نعتبر الهيدروجين غازاً مثالياً. وباستخدام

$$p_{\text{atm}} = 101325 \text{ Pa}, \quad T = 298.15 \text{ K}, \quad R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

وتحويل الحجم،

$$V = 0.37 \text{ cm}^3 = 3.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3,$$

نحصل على

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2) &= \frac{p_{\text{atm}} V}{RT} \\ &= \frac{(101325)(3.7 \times 10^{-7})}{(8.314)(298.15)} \\ &= 1.51 \times 10^{-5} \text{ mol}. \end{aligned}$$

الطاقة الكيميائية المفيدة الناتجة هي

$$\begin{aligned} E_{\text{chemical}} &= n(\text{H}_2) \Delta_r G^\circ \\ &= (1.512 \times 10^{-5})(237136.6) \\ &\approx 3.59 \text{ J}. \end{aligned}$$

الاستضاءة الإشعاعية الساقطة والمساحة وزمن التعرض هي

$$P = 1.0 \times 10^3 \text{ W m}^{-2}, \quad S = 16 \times 10^{-6} \text{ m}^2, \quad \Delta t = 3600 \text{ s}.$$

ومن ثم،

$$E_{\text{incident}} = PS\Delta t = (1.0 \times 10^3)(16 \times 10^{-6})(3600) = 57.6 \text{ J}.$$

تساوي نسبة القدرتين المتوسطتين نسبة الطاقتين خلال الفترة الزمنية نفسها:

$$\begin{aligned}\eta_{\text{direct}} &= \frac{n(\text{H}_2)\Delta_r G^\circ}{PS\Delta t} \\ &= \frac{3.59}{57.6} \\ &= 0.0623.\end{aligned}$$

وعليه،

$$\boxed{\eta_{\text{direct}} \approx 6.2\%}.$$

2.10 — المقارنة مع التحليل الكهربائي المغذّي بالطاقة الكهروضوئية

تتكون الطريقة غير المباشرة من تحويلين متتاليين: تحويل ضوء الشمس إلى كهرباء، ثم تحويل الكهرباء إلى طاقة كيميائية. وتساوي كفاءتها الكلية حاصل الضرب:

$$\eta_{\text{indirect}} = \eta_{\text{panels}}\eta_{\text{elec}}.$$

بالنسبة إلى الألواح الكهروضوئية المذكورة والمحلّل الكهربائي ذي قطبيّ البلاتين/أكسيد الحديد(III)،

$$\begin{aligned}\eta_{\text{indirect}} &= 0.20 \left(\frac{1.22888}{1.9} \right) \\ &= 0.1294 \\ &\approx \boxed{12.9\%}.\end{aligned}$$

وبالتالي،

$$\frac{\eta_{\text{indirect}}}{\eta_{\text{direct}}} = \frac{0.1294}{0.0623} \approx 2.1.$$

في الظروف المعطاة، تبلغ كفاءة الطريقة غير المباشرة نحو ضعف كفاءة طريقة التحفيز الضوئي المباشر المقيسة.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: حول كلوريد الفضة

المعطيات عند 298 K:

$$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9.7 ; \quad pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$$

$$\beta_n = 10^{7.2} : [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$$

الجهود بالنسبة إلى قطب الهيدروجين القياسي:

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0.80 \text{ V} : \text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$$

$$E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0.75 \text{ V} : (\text{في ماء البحر}) : \text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})$$

الجزء A: اقتباسات من درس في الكيمياء ألقاه لويس جوزيف غاي-لوساك

تتناول الاقتباسات الآتية من درس في الكيمياء ألقاه لويس جوزيف غاي-لوساك (كيميائي وفيزيائي فرنسي، 1778–1850) بعض خواص كلوريد الفضة.

الاقتباس A: «سأحدث الآن عن كلوريد الفضة، وهو مادة صلبة بيضاء حلّية. ويمكن الحصول عليه بسهولة بصب حمض الهيدروكلوريك في محلول مائي من نترات الفضة».

الاقتباس B: «ليس لهذا الملح طعم لأنه غير قابل للذوبان».

الاقتباس C: «هذا المركّب غير قابل للذوبان إطلاقاً في الكحول، بل حتى في الأحماض، باستثناء حمض الهيدروكلوريك المركّز الذي يذيبه بسهولة».

الاقتباس D: «من ناحية أخرى، يذوب كلوريد الفضة بدرجة كبيرة في محلول مائي من الأمونيا».

الاقتباس E: «يمكننا بعد ذلك إظهار كلوريد الفضة من جديد بإضافة حمض يتفاعل مع الأمونيا».

الاقتباس F: «إذا أخذت وعاءً مصنوعاً من الفضة لتبخير ماء البحر المالح، فستحصل على كلوريد صوديوم غير نقي، مختلط بمادة صلبة بيضاء حليبية».

3.1 الاقتباس A: اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة لتحضير AgCl(s) .

3.2 الاقتباس B: احسب ذوبانية s لكلوريد الفضة AgCl(s) في الماء عند 298 K بوحدة mol dm^{-3} .

3.3 الاقتباس C: في محلول شديد التركيز من أيونات الكلوريد، يتكوّن معقدّ ذو نسبة ستوكيومترية 1:2. على المحور النوعي الآتي (حيث تزداد $p\text{Cl}$ من اليسار إلى اليمين)، ضع في كل مجال النوع الكيميائي المحتوي على الفضة الذي يكون سائداً (أو موجوداً، في حالة المواد الصلبة). لا يُطلب تحديد قيم $p\text{Cl}$ عند الحدود الفاصلة.

الاقتباس D: عند إضافة الأمونيا إلى كلوريد الفضة، يتكوّن معقدّ محدّد ذو معامل ستوكيومتري n .

3.4 اكتب المعادلة الموزونة الموافقة لتحضير المعقدّ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ من كلوريد الفضة، واحسب ثابت الاتزان الموافق.

3.5 تُضاف الأمونيا إلى 0.1 mol من كلوريد الفضة في 1 dm^3 من الماء حتى تختفي آخر حبيبة من المادة الصلبة. في هذه اللحظة، يكون $[\text{NH}_3] = 1.78 \text{ mol dm}^{-3}$. حدّد المعامل الستوكيومتري للمعقدّ مع إهمال آثار التخفيف.

3.6 اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة الموافقة للاقتباس E.

3.7 بافتراض أن ماء البحر قاعدي قليلاً وغني بثنائي الأكسجين، وأن فلز الفضة يستطيع اختزال ثنائي الأكسجين في هذه الظروف، اكتب معادلة كيميائية موزونة لتكوّن المادة الصلبة المذكورة في الاقتباس F. اختر معاملاً ستوكيومترياً مقداره 1 لثنائي الأكسجين. احسب ثابت اتزانها عند 298 K .

الجزء B: طريقة موهر

تعتمد طريقة موهر على المعايرة اللونية لأيونات Cl^- بأيونات Ag^+ بوجود كرومات البوتاسيوم (2 K^+ , CrO_4^{2-}). تُضاف ثلاث قطرات ($\sim 0.5 \text{ cm}^3$) من محلول K_2CrO_4 تركيزه نحو $c = 7.76 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ إلى $V_0 = 20.00 \text{ cm}^3$ من محلول كلوريد الصوديوم ذي التركيز المجهول c_{Cl} . ثم يُعاير هذا المحلول بنترات الفضة (Ag^+ , NO_3^-) بتركيز $c = 0.050 \text{ mol dm}^{-3}$ ، مما يؤدي فوراً إلى تكوّن المادة الصلبة A. ويظهر راسب أحمر (المادة الصلبة B) عند $V_{\text{Ag}} = 4.30 \text{ cm}^3$.

3.8 اكتب المعادلتين الموزونتين للتفاعلين اللذين يحدثان خلال التجربة. احسب ثابتي الاتزان الموافقين.

3.9 حدّد المادتين الصلبتين.

3.10 احسب التركيز المجهول $c(\text{Cl}^-)$ لأيونات الكلوريد في محلول كلوريد الصوديوم.

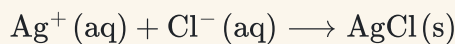
3.11 احسب الحجم الأدنى $V_{\text{Ag}}(\text{min})$ الذي يترسّب عنده AgCl(s) .

3.12 احسب التركيز المتبقي $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ لأيونات الكلوريد عندما تبدأ كرومات الفضة بالترسّب. علّل، بمقارنة قيمتين، لماذا يُعدّ CrO_4^{2-} دليلاً جيداً لنقطة نهاية المعايرة.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 3.1



• 3.2 $s = 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

- 3.3 من اليسار إلى اليمين، مع ازدياد pCl: ثنائي كلوريدوأرجنتات(I)، $[AgCl_2]^-$ ؛ كلوريد الفضة الصلب، $AgCl(s)$ ؛ أيون الفضة(I)، Ag^+ .

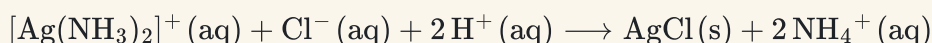
• 3.4



$$K = K_{s1}\beta_n = 10^{-2.5} = 3.2 \times 10^{-3}.$$

- 3.5 $n = 2$: المعقد هو ثنائي أمين الفضة(I)، $[Ag(NH_3)_2]^+$.

• 3.6

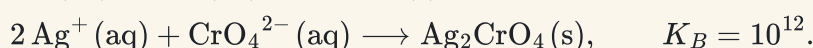
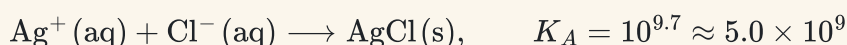


• 3.7



باستخدام الجهد الظاهري المعطى، $K \approx 2.6 \times 10^{35}$.

• 3.8



- 3.9 المادة A هي كلوريد الفضة، $AgCl$ ، ولونها أبيض؛ والمادة B هي كرومات الفضة، Ag_2CrO_4 ، ولونها أحمر.

- 3.10 يعطي الحساب المعتاد، الذي يعدّ نقطة النهاية نقطة التكافؤ،

$$c(Cl^-) \approx 0.01075 \text{ mol dm}^{-3} \approx 1.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

ويعطي أخذ الأيونات المذابة عند نقطة النهاية في الحسابان قيمة اسمية مصحّحة مقدارها $0.01065 \text{ mol dm}^{-3}$.

- 3.11 $V_{Ag}(\text{min}) \approx 8 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ ، أي نحو 8 nL.

- 3.12 $[Cl^-]_{\text{res}} \approx 2.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. يعادل هذا نحو 2.9×10^{-4} من تركيز الكلوريد الذي كان سيبقى عند الحجم الكلي نفسه دون ترسيب: أي إن نحو 99.97% من الكلوريد قد ترسّب.

الحل

في الحسابات، تُقرَّب الفعاليات بالتركيزات مقسومة على $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. وتُحذف عوامل التطبيع هذه من نسب التراكيز أدناه. فعالية كل من المواد الصلبة النقية والماء السائل تساوي الواحد، وثابت الاتزان عديمة الأبعاد.

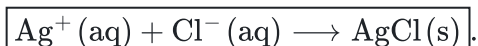
جُمعت هنا أسماء الأنواع الكيميائية المستخدمة في الإجابات وتمثيلاتها بصيغة SMILES. تستخدم تمثيلات SMILES للروابط التناسقية - <-> للدلالة على منح الرابطة زوجاً إلكترونياً. كلا معقدي الفضة خطّي، والكرومات رباعية السطوح. ولا تحدّد هذه السلاسل النصية تلك الأشكال الهندسية. وتسرد تمثيلات الأملاح الأيونات المكوّنة لها، ولا تصف شبكتها البلورية.

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
Ag^+	أيون الفضة(I)	[+Ag]
Cl^-	أيون الكلوريد	[-Cl]
$[AgCl_2]^-$	أيون ثنائي كلوريدوأرجنتات(I)	[-Cl] -> [+Ag] <- [-Cl]
NH_3	الأمونيا	N
$[Ag(NH_3)_2]^+$	أيون ثنائي أمين الفضة(I)	[NH3] -> [+Ag] <- [NH3]
H^+	أيون الهيدروجين، أو البروتون	[+H]
NH_4^+	أيون الأمونيوم	[+NH4]

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
H ₂ O	الماء	O
HO ⁻	أيون الهيدروكسيد	[-OH]
O ₂	ثنائي الأكسجين	O=O
CrO ₄ ²⁻	أيون الكرومات	[-O] (O=) (O=) [Cr] [-O]
AgCl	كلوريد الفضة	[-Cl] . [+Ag]
Ag ₂ CrO ₄	كرومات الفضة	[-O] (O=) (O=) [Cr] [-O] . [+Ag] . [+Ag]
Ag	ذرة الفضة؛ والمادة الصلبة هي الفضة الفلزية	[Ag]

3.1

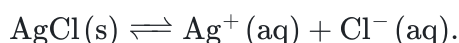
توفّر نترات الفضة أيونات الفضة (I)، بينما يوفّر حمض الهيدروكلوريك أيونات الكلوريد. ويكون تفاعل ترسيبها



وتبقى الأيونات الأخرى في المحلول بوصفها أيونات متفرّجة.

3.2

اتزان الذوبان هو



في الماء النقي، ينتج عن الذوبان تركيزان متساويان للأيونين:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = s.$$

ومن ثم،

$$K_{s1} = 10^{-9.7}, \quad s = c^\circ \sqrt{K_{s1}} = 10^{-4.85} \text{ mol dm}^{-3}.$$

وعليه،

$$s = 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

تعني عبارة «غير قابل للذوبان» هنا شحيح الذوبان، لا أن الذوبانية تساوي صفرًا تمامًا.

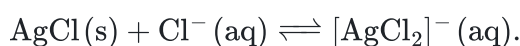
3.3

بحسب التعريف،

$$\text{pCl} = -\log_{10} a_{\text{Cl}^-}.$$

وبالتالي، يمثّل الجانب الأيسر من المحور تركيزًا مرتفعًا للكلوريد، ويمثّل الجانب الأيمن تركيزًا منخفضًا له.

عند التركيز المرتفع للكلوريد، يعزّز تكوّن المعقد ذي النسبة 1:2 الذوبان:



عند تركيز متوسط للكلوريد، يوجد كلوريد الفضة الصلب. وعند تركيز منخفض بما يكفي للكلوريد، يسمح حاصل الإذابة ببقاء الفضة مذابة، أساسًا على هيئة Ag^+ .

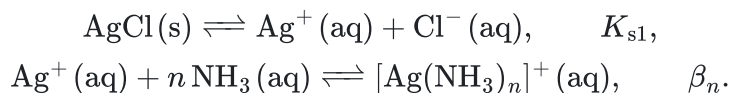
لذلك يجب تسمية المجالات الثلاثة، من اليسار إلى اليمين، كما يأتي:



لا تُطلب قيم عددية للحدود الفاصلة.

3.4

نجمع اتزان الذوبان واتزان تكوّن المعقد:



ومجموعهما هو



تُضرب ثوابت الاتزان عند جمع التفاعلات:

$$K = K_{s1}\beta_n = 10^{-9.7}10^{7.2} = 10^{-2.5}.$$

ومن ثم،

$$\boxed{K = 3.2 \times 10^{-3}}.$$

على الرغم من أن هذا الثابت أصغر من الواحد، فإن تركيزاً مرتفعاً بما يكفي للأمونيا يزيح الاتزان نحو الذوبان.

3.5

عندما تختفي آخر حبيبة، يكون المحلول عند حدّ الإشباع بكلوريد الفضة. وبإهمال التخفيف، يكون التركيزان التحليليان للفضة المذابة والكلوريد كلاهما

$$\frac{0.1 \text{ mol}}{1 \text{ dm}^3} = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}.$$

تركيز الفضة الحرة هو

$$[\text{Ag}^+] = \frac{10^{-9.7}}{0.1} \approx 2.0 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3},$$

لذا تكون الفضة المذابة كلها تقريباً في صورة معقد:

$$[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+] \approx 0.1 \text{ mol dm}^{-3}.$$

باستخدام ثابت الاتزان من 3.4،

$$10^{-2.5} = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^n} = \frac{(0.1)^2}{1.78^n}.$$

وعليه،

$$1.78^n = 10^{0.5}, \quad n = \frac{0.5}{\log_{10}(1.78)} = 1.997 \approx 2.$$

إذن،

$$\boxed{n = 2, \quad [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}.$$

3.6

يُبرتن الحمض الأمونيا:

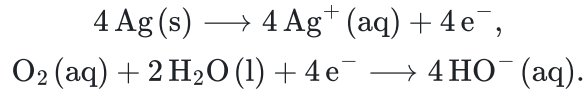


تؤدي إزالة الأمونيا الحرة إلى زعزعة استقرار معقدّ الفضة-الأمونيا. وتترسّب الفضة (I) المتحرّرة مع الكلوريد. والمعادلة الإجمالية الموزونة هي

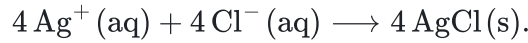


3.7

نصفا تفاعل الأكسدة والاختزال هما



ثم تترسب أيونات الفضة(I):



يعطي الجمع المعادلة المطلوبة، بمعامل مقداره 1 لثنائي الأكسجين:



قبل الاقتران بالترسيب، يكون فرق الجهد المحسوب من الجهود المعطاة

$$\Delta E' = 0.75 - 0.80 = -0.05 \text{ V}.$$

لانتقال أربعة إلكترونات،

$$\log_{10} K_{\text{redox}} = \frac{4\Delta E'}{RT \ln(10)/F}.$$

عند 298 K، يكون $RT \ln(10)/F \approx 0.0592 \text{ V}$. ويسهم ترسيب أربع وحدات صيغية بالعامل K_{s1}^{-4} ، لذا

$$\begin{aligned} \log_{10} K &= \frac{4(0.75 - 0.80)}{0.0592} - 4 \log_{10} K_{s1} \\ &= -3.38 + 4(9.7) \\ &= 35.42. \end{aligned}$$

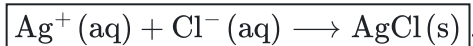
وعليه،

$$K \approx 2.6 \times 10^{35}.$$

يزيل الترسيب أيونات الفضة(I) ويعزز بشدة الأكسدة المقترنة به. ولأن جهد الأكسجين معطى بوصفه جهداً ظاهرياً في ماء البحر، فإن تفسير الثابت المحسوب يرتبط بالوسط الموافق لذلك.

3.8

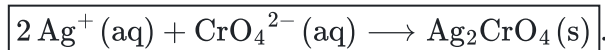
تفاعل الترسيب الأول هو



وهو عكس ذوبان كلوريد الفضة، لذا

$$K_A = \frac{1}{K_{s1}} = 10^{9.7} \approx 5.0 \times 10^9.$$

تفاعل الترسيب الثاني هو



وبالمثل،

$$K_B = \frac{1}{K_{s2}} = 10^{12}.$$

3.9

المادة الصلبة A هي **كلوريد الفضة**، AgCl ، وهو الراسب الأبيض المتكوّن عندما تلتقي أيونات الفضة(I) بأيونات الكلوريد الوفيرة في البداية.

المادة الصلبة B هي **كرومات الفضة**، Ag_2CrO_4 ، وهي الراسب الأحمر. ومع استهلاك الكلوريد، يرتفع تركيز الفضة الحرة حتى

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = K_{s2}.$$

عندئذ تبدأ كرومات الفضة بالترسب، فتُظهر لون نقطة النهاية.

3.10

باعتبار أول ظهور للراسب الأحمر نقطة التكافؤ، تعطي النسبة الستوكيومترية 1:1 للفضة إلى الكلوريد

$$n_{\text{Cl}^-,0} \approx cV_{\text{Ag}}.$$

ومن ثم،

$$n_{\text{Cl}^-,0} \approx (0.050 \text{ mol dm}^{-3})(4.30 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 2.15 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

لذلك يكون تركيز العينة الأصلية

$$c_{\text{Cl}} \approx \frac{2.15 \times 10^{-4}}{20.00 \times 10^{-3}} = 0.01075 \text{ mol dm}^{-3}.$$

وعليه، بالدقة التي تبررها المعطيات،

$$\boxed{c_{\text{Cl}} \approx 1.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

يغير محلول الدليل الحجم الكلي، لكنه لا يغير كمية الكلوريد الأصلية. ويُحسب في 3.12 تصحيح صغير يأخذ الأيونات المذابة عند نقطة النهاية في الحسبان.

3.11

باحتراب الدليل، يكون الحجم الابتدائي للمحلول تقريباً

$$V_i = 20.00 + 0.5 = 20.5 \text{ cm}^3.$$

ولذلك يكون تركيز الكلوريد قبل الترسيب تقريباً

$$[\text{Cl}^-]_i = \frac{2.15 \times 10^{-4} \text{ mol}}{20.5 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 1.05 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

يبدأ كلوريد الفضة بالترسب عندما يبلغ حاصله الأيوني حاصل إذابته:

$$[\text{Ag}^+]_{\min} = \frac{K_{\text{sl}}}{[\text{Cl}^-]_i} \approx 1.90 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

حجم المحلول المعايير المطلوب صغير جداً بحيث يمكن إهمال أثره في التخفيف:

$$\begin{aligned} V_{\text{Ag}}(\min) &\approx \frac{[\text{Ag}^+]_{\min} V_i}{c} \\ &= \frac{(1.90 \times 10^{-8})(20.5 \times 10^{-3})}{0.050} \text{ dm}^3 \\ &= 7.8 \times 10^{-9} \text{ dm}^3 \\ &= 7.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^3. \end{aligned}$$

إذن،

$$\boxed{V_{\text{Ag}}(\min) \approx 8 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \approx 8 \text{ nL}}.$$

وهذا يفسر وصف الترسيب بأنه فوري.

3.12

في اللحظة التي تبدأ فيها كرومات الفضة بالترسب، تكون كميتها المترسبة مهملة، لذا تبقى كل الكرومات المضافة تقريباً مذابة.

كمية الكرومات هي

$$n_{\text{CrO}_4^{2-}} = (7.76 \times 10^{-3})(0.5 \times 10^{-3}) = 3.88 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

والحجم الكلي هو

$$V_{\text{tot}} = 20.00 + 0.5 + 4.30 = 24.8 \text{ cm}^3.$$

ومن ثم،

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{3.88 \times 10^{-6}}{24.8 \times 10^{-3}} = 1.56 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

عند بدء ترسب كرومات الفضة،

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_{s2}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{10^{-12}}{1.56 \times 10^{-4}}} \approx 8.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

يوجد كلوريد الفضة أيضًا، لذا

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} = \frac{K_{s1}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{10^{-9.7}}{8.0 \times 10^{-5}}.$$

وعليه،

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} \approx 2.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

لإجراء مقارنة تأخذ التخفيف في الحسبان، فإن تركيز الكلوريد عند هذا الحجم الكلي دون ترسيب سيكون

$$c_{\text{Cl,diluted}} = \frac{2.15 \times 10^{-4}}{24.8 \times 10^{-3}} = 8.67 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

والكسر المتبقي مذابًا هو تقريبًا

$$\frac{[\text{Cl}^-]_{\text{res}}}{c_{\text{Cl,diluted}}} = \frac{2.50 \times 10^{-6}}{8.67 \times 10^{-3}} = 2.9 \times 10^{-4}.$$

إذن، يكون نحو **99.97% من الكلوريد قد ترسب** عند أول ظهور للمادة الصلبة الحمراء. وهذا يجعل الكرومات دليلاً مناسباً لنقطة النهاية.

ومع ذلك، تقع نقطة النهاية بعد نقطة التكافؤ الدقيقة بقليل. وعند بدء ترسب الكرومات، تعطي موازننا كمية الفضة والكلوريد

$$cV_{\text{Ag}} - c_{\text{Cl}}V_0 = ([\text{Ag}^+] - [\text{Cl}^-]_{\text{res}})V_{\text{tot}}.$$

كمية الفضة الزائدة هي تقريبًا

$$(8.0 \times 10^{-5} - 2.5 \times 10^{-6})(24.8 \times 10^{-3}) = 1.92 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

وهذا يعادل نحو 0.038 cm^3 من المحلول المعيار، أو خطأً في نقطة النهاية مقداره نحو 0.9%. وبإدراج هذا التصحيح نحصل على

$$c_{\text{Cl}} = \frac{2.15 \times 10^{-4} - 1.92 \times 10^{-6}}{20.00 \times 10^{-3}} \approx 0.01065 \text{ mol dm}^{-3},$$

وهي قيمة لا تزال تُقرب إلى $1.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ وفق دقة التركيز المذكور للمحلول المعيار.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: من البارود إلى اكتشاف اليود

في القرن التاسع عشر، تخصص رائد الأعمال الفرنسي B. Courtois في إنتاج النترات **A** ($M_A(\text{NO}_3)_m$)، المستخدمة في صناعة البارود. كانت **A** تُستورد في البداية من آسيا، ثم أُنتجت لاحقًا من النترات **B** ($M_B(\text{NO}_3)_n$) باستخدام تفاعل تبادل مع المركب **C**، المستخلص من الطحالب.

4.1 أوجد صيغتي النترات **A** و **B**، علمًا بأنهما ملحان لامائيان لفلز قلوي أو قلوي ترابي (M_B و M_A). تحتوي إحدى النترات على شوائب غير فلزية لا تتجاوز نسبتها 1% كتليًا، بينما تحتوي الأخرى على $3 \pm 9\%$ كتليًا من الشوائب. تبلغ النسبتان الكتلتان للفلزين M_B و M_A في العينتين 38.4% و 22.4%، على الترتيب. ادعم إجابتك بالحسابات.

للحصول على **A**، أُضيف 262.2 g من المركب الصلب **C** إلى المحلول المحتوي على 442.8 g من **B**. ومن المعلوم أن **B** موجود بكمية فائضة. ونتيجة لذلك، تكون 190.0 g من راسب أبيض **D**، وأُزيل بالترشيح. بُخِّرَت الرشاحة، وسُخِّن المزيج الصلب الناتج **E** حتى ثبتت كتلة العينة (التي لا تحتوي إلا على النتريت، NO_2^-). وكان الناتج الغازي الوحيد هو ثنائي الأكسجين: 60.48 dm³ عند 0 °C و 1 atm (يمكن اعتبار ثنائي الأكسجين غازاً مثالياً).

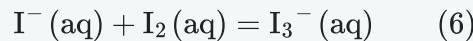
4.2 احسب تركيب المزيج **E** (بالنسبة المئوية الكتلية)، باعتبار أنه لا يحتوي إلا على المركبين **A** و **B** دون أي شوائب أخرى، وأن **C** استُخدم في حالة نقية لامائية.

4.3 حدد صيغتي المركبين **C** و **D**، واكتب معادلة التفاعل الموزونة بين **B** و **C**.

في عام 1811، لاحظ كورتوا، أثناء عمله على رماد الطحالب، أن الأوعية النحاسية كانت تتآكل أسرع من المعتاد. وبينما كان يدرس هذه الظاهرة، دخلت قطته المختبر وسكبت محلول حمض الكبريتيك المركز على رماد الطحالب الجاف: فانبعثت على الفور أبخرة بنفسجية من الوعاء (1، حمض الكبريتيك هو العامل المؤكسد): وهكذا اكتُشف اليود (I_2)! وكان اليود سبب تآكل النحاس (2). غير أن التطبيقات الطبية لليود دفعت كورتوا إلى افتتاح مصنع جديد لإنتاجه بتفاعل الطحالب مع الكلور (3). وفي الوقت الحاضر، يُحضَّر اليود من مجموعة المتفاعلات (H^+ ، I^- ، NO_3^-) (4) أو (H^+ ، I^- ، IO_3^-) (5).

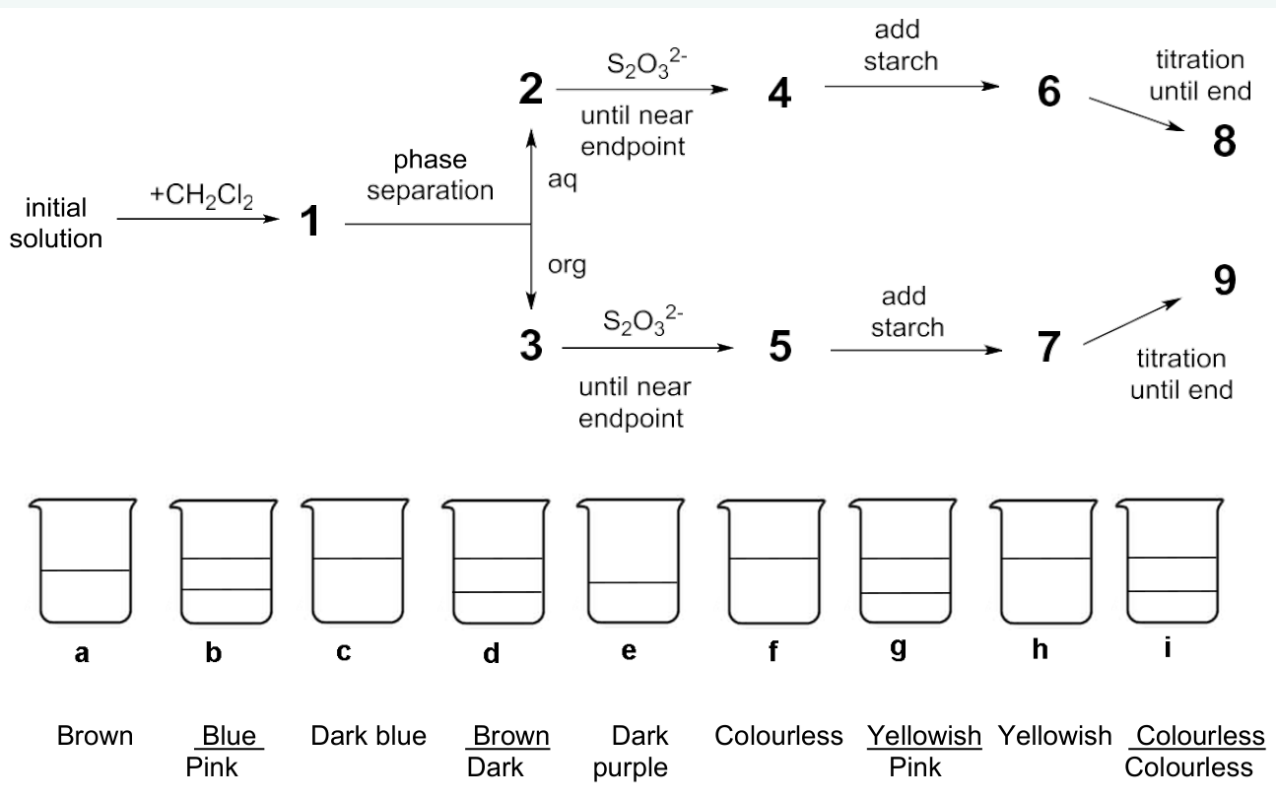
4.4 اكتب معادلات موزونة للتفاعلات 1 – 5.

ذوبانية اليود في الماء منخفضة جداً، لكنها تزداد زيادة ملحوظة عند إضافة أيونات اليوديد. ويكونان معاً أيونات مثل ثلاثي اليوديد، I_3^- :



يمكن دراسة الاتزان (6) باستخلاص I_2 باستخدام ثنائي كلورو الميثان. فالأيونات I^- و I_3^- لا يذوبان في المذيبات العضوية، بينما يذوب فيها I_2 ، ويكون تركيزه عند استخلاصه في ثنائي كلورو الميثان أكبر من تركيزه في الماء بمقدار 15 مرة.

أُجريت التجربة الآتية. لتحضير المحلول الابتدائي، أُذيبت بضع بلورات من اليود الصلب في 50.0 cm³ من محلول مائي ليوديد البوتاسيوم (0.1112 g). ثم أُضيف 50.0 cm³ من ثنائي كلورو الميثان، ورُجَّ المزيج بقوة حتى بلوغ الاتزان. وبعد فصل الطورين، عُوِّير كل طور باستخدام 16.20 cm³ (للطور العضوي) و 8.00 cm³ (للطور المائي) من محلول مائي قياسي لثيوكبريتات الصوديوم خماسية الماء (14.9080 g في 1.000 dm³ من المحلول) بوجود النشا. ويُمثَّل الإجراء التخطيطي فيما يأتي:



4.5 أوجد المطابقة بين المراحل في المخطط (1–9) والصور التخطيطية التي تمثلها (a–i).

المرحلة	الصورة
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

4.6 اكتب معادلتين موزونتين للتفاعلين الكيميائيين الممكنين في الطور المائي أثناء المعايرة، اللذين تشاركا فيهما الأنواع الكيميائية لليود وثيوكبريتات الصوديوم.

4.7 احسب كتلة اليود المستخدمة لتحضير المحلول الابتدائي.

4.8 احسب ثابت الاتزان K° لاتزان التفاعل (6).

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

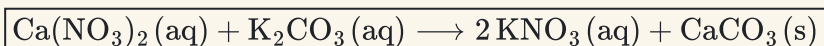
• **4.1 A** هي نترات البوتاسيوم، KNO_3 ، وتمثيلها بصيغة SMILES هو $[\text{O}^-] (\text{O} =) [\text{N}^+] [-\text{O}] \cdot [\text{K}^+]$ هي نترات الكالسيوم، $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ، وتمثيلها بصيغة SMILES هو $(\text{O} =) [\text{N}^+] [-\text{O}] \cdot [-\text{O}] (\text{O} =) [\text{N}^+] [-\text{O}] \cdot [\text{Ca}^{+2}]$ $[-\text{O}]$. تبلغ نسبتا الشوائب المحسوبتان فيهما نحو 0.70% و 8.29%، على الترتيب.

• **4.2** باستخدام الكتل الذرية القياسية وقانون الغاز المثالي،

$$w(\text{A}) = 74.4\%, \quad w(\text{B}) = 25.6\%.$$

أما اعتماد كتل مولية بأعداد صحيحة، مع $V_m = 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ، فيعطي 74.5% و 25.5%؛ انظر الحساب أدناه.

• **4.3 C** هي كربونات البوتاسيوم، K_2CO_3 ، وتمثيلها بصيغة SMILES هو $\text{C}(=\text{O}) [\text{O}^-] \cdot \text{D} [-\text{O}] \cdot [\text{K}^+] \cdot [\text{K}^+]$ هي كربونات الكالسيوم، CaCO_3 ، وتمثيلها بصيغة SMILES هو $\text{C}(=\text{O}) [\text{O}^-] [-\text{O}] \cdot [\text{Ca}^{+2}]$.



• **4.4** إحدى مجموعات المعادلات الموزونة، بافتراض اختزال حمض الكبريتيك إلى كبريتيد الهيدروجين في التفاعل (1)، هي

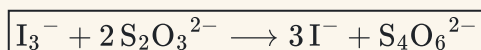
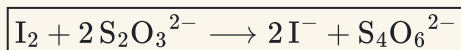
- (1) $\text{H}_2\text{SO}_4 + 8 \text{H}^+ + 8 \text{I}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + 4 \text{I}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$
- (2) $2 \text{Cu} + \text{I}_2 \longrightarrow 2 \text{CuI}$
- (3) $\text{Cl}_2 + 2 \text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2 + 2 \text{Cl}^-$
- (4) $2 \text{NO}_3^- + 6 \text{I}^- + 8 \text{H}^+ \longrightarrow 3 \text{I}_2 + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$
- (5) $\text{IO}_3^- + 5 \text{I}^- + 6 \text{H}^+ \longrightarrow 3 \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}.$

تُرد في الحل النواتج البديلة لاختزال الكبريت في (1)، والمعادلة البديلة التي ينتج فيها ثنائي أكسيد النيتروجين في (4).

• **4.5**

$$1 \rightarrow d, \quad 2 \rightarrow a, \quad 3 \rightarrow e, \quad 4 \rightarrow h, \quad 5 \rightarrow g, \quad 6 \rightarrow c, \quad 7 \rightarrow b, \quad 8 \rightarrow f, \quad 9 \rightarrow i.$$

4.6 •



4.7 •

$$m(\text{I}_2) = 0.1845 \text{ g.}$$

4.8 • وفق تقريب الفعالية للمحاليل المخففة،

$$K^\circ \approx 6.9 \times 10^2$$

وهو مقدار بلا أبعاد؛ ويعطي الحساب دون تقريب قيمة تقارب 693.

الحل

تعطي صيغة SMILES للأملح الأيونية أدناه الأيونات المكوّنة لها، لا بُدّها البلورية. كذلك لا تصف صيغة SMILES المعتادة وصفاً كاملاً عدم تمركز الإلكترونات الناتج عن الرنين، أو اللف المغزلي الإلكتروني، أو هندسة التناسق والهندسة الجزيئية.

4.1 — تحديد هوية النترات

لتكن z شحنة الفلز، و M كتلته المولية الذرية، و p الكسر الكتلي للنترات النقية في العينة. لأيون النترات، NO_3^- ، صيغة SMILES هي $[\text{O}^-][\text{O}=\text{N}][\text{O}]$ ، وكتلة مولية مقدارها 62.01 g mol^{-1} .

بما أن الشوائب لا تسهم بأي فلز، فإن الكسر الكتلي المقاس للفلز هو

$$w = p \frac{M}{M + 62.01z}.$$

وعليه،

$$\frac{M}{z} = \frac{62.01w}{p - w}.$$

مجالا النقاوة المسموح بهما هما $0.99 \leq p \leq 1$ و $0.88 \leq p \leq 0.94$.

الاستنتاج	قيمة M/z المطلوبة، g mol^{-1}	العينة والنقاوة المفترضة
لا ينطبق ذلك على أي فلز قلوي أو قلوي ترابي	18.13–17.90	$0.99 \leq p \leq 1$, B
ينطبق ذلك على الكالسيوم: $40.08/2 = 20.04$	21.17–19.40	$0.88 \leq p \leq 0.94$, B
ينطبق ذلك على البوتاسيوم: $39.10/1 = 39.10$	39.29–38.66	$0.99 \leq p \leq 1$ ومن ثم A

إذن الكاتيونان هما البوتاسيوم، K^+ ، وصيغته SMILES هي $[\text{K}]$ ، والكالسيوم، Ca^{2+} ، وصيغته SMILES هي $[\text{Ca}+2]$ ، فنحصل على

$$\mathbf{A} = \text{KNO}_3, \quad \mathbf{B} = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2.$$

وتؤكد نسبتا الشوائب هذا التحديد بصورة مستقلة:

$$100(1 - p_A) = 100 \left(1 - \frac{0.384}{39.10/101.11} \right) = 0.700\%,$$

$$100(1 - p_B) = 100 \left(1 - \frac{0.224}{40.08/164.10} \right) = 8.29\%.$$

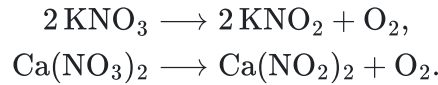
وهاتان القيمتان تحققان الحدود المذكورة.

4.2 — تركيب المزيج E

وفق افتراضات النقاوة المذكورة، تكون كتلة مزيج النترات الجاف

$$m_E = 442.8 + 262.2 - 190.0 = \boxed{515.0 \text{ g}}.$$

باستخدام التحلل المشروط بإنتاج النتريت فقط،



النواتج هي نتريت البوتاسيوم، KNO_2 ، وصيغته SMILES هي $[\text{K}] \cdot [\text{O}-]\text{N}=\text{O}$ ؛ ونتريت الكالسيوم، $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ ، وصيغته SMILES هي $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{O}-]\text{N}=\text{O}$ ؛ وثنائي الأكسجين، O_2 ، وصيغته SMILES هي $\text{O}=\text{O}$. أما أيون النتريت نفسه فصيغته $\text{N}=\text{O}[\text{O}-]$.

عند 273.15 K و 101325 Pa،

$$n(\text{O}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{101325(60.48 \times 10^{-3})}{8.3144626(273.15)} = 2.69832 \text{ mol}.$$

لتكن $a = n(\text{KNO}_3)$ و $b = n(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$ في E. تعطي موازنات الأكسجين والكتلة

$$\begin{aligned} \frac{a}{2} + b &= 2.69832, \\ 101.11a + 164.10b &= 515.0. \end{aligned}$$

بالحل دون تقريب القيم الوسيطة،

$$a = 3.78836 \text{ mol}, \quad b = 0.804137 \text{ mol}.$$

وبالتالي،

$$m_A = 383.041 \text{ g}, \quad m_B = 131.959 \text{ g},$$

و

$$\boxed{w_A = 74.4\%, \quad w_B = 25.6\%}.$$

تستدعي المعطيات العددية أيضًا التصريح باتفاقية التقريب المستخدمة. فعند استخدام الكتلتين الموليتين المقربتين $M_A = 101$ و $M_B = 164 \text{ g mol}^{-1}$ ، و $V_m = 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ، تصبح المعادلتان بدلاً من ذلك

$$a + 2b = 5.400, \quad 101a + 164b = 515.0.$$

وتعطيان بالضبط

$$a = 3.800, \quad b = 0.8000 \text{ mol},$$

ومن ثم

$$w_A = \frac{383.8}{515.0}(100) = 74.5\%, \quad w_B = \frac{131.2}{515.0}(100) = 25.5\%.$$

ويؤدي اعتماد هذه القيم المقربة أيضًا إلى الحصول على كتل الكربونات في 4.3 بالضبط.

4.3 — تحديد هوية C و D

في البداية،

$$n_{B,0} = \frac{442.8}{164.10} = 2.69835 \text{ mol}.$$

وعليه فإن كمية الكالسيوم التي أُزيلت على هيئة D هي

$$n_{\text{Ca, precipitated}} = 2.69835 - 0.804137 = 1.89422 \text{ mol}.$$

كتلة الراسب لكل مول من الكالسيوم هي

$$\frac{190.0}{1.89422} \approx 100.3 \text{ g mol}^{-1}.$$

ب طرح مساهمة الكالسيوم، يتبقى نحو

$$100.3 - 40.08 \approx 60.2 \text{ g}$$

من الأتيون لكل مول من الكالسيوم. وهذا يحدد الأتيون بأنه الكربونات، CO_3^{2-} ، وصيغته SMILES هي $\text{C}(=\text{O})[\text{O}-][\text{O}-]$ ، وتبلغ كتلته المولية نحو 60.01 g mol^{-1} . وكربونات الكالسيوم راسب أبيض شحيح الذوبان.

ملح البوتاسيوم المقابل هو كربونات البوتاسيوم. وكتلته المولية المستنتجة هي

$$M_C = \frac{262.2}{a/2} = \frac{262.2}{3.78836/2} \approx 138.4 \text{ g mol}^{-1},$$

وهي متوافقة مع K_2CO_3 ، ذي الكتلة المولية $M = 138.21 \text{ g mol}^{-1}$ ، ضمن الاتفاقية العددية التي نوقشت أعلاه.

عند استخدام كتل مولية بأعداد صحيحة، يكون التحديد دقيقاً تماماً:

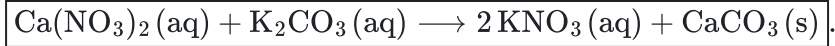
$$n_C = n_D = 1.900 \text{ mol},$$

$$M_C = \frac{262.2}{1.900} = 138.0 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_D = \frac{190.0}{1.900} = 100.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

إذن

$$\boxed{\text{C} = \text{K}_2\text{CO}_3, \quad \text{D} = \text{CaCO}_3}$$

و



4.4 — التفاعلات المنتجة لليود والمسببة لتآكل النحاس

تُعرّف الأنواع الكيميائية الإضافية المستخدمة في هذه المعادلات أدناه.

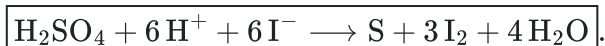
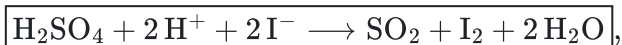
الاسم	الصيغة	SMILES
حمض الكبريتيك	H_2SO_4	$\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$
أيون الهيدروجين	H^+	$[\text{+H}]$
أيون اليوديد	I^-	$[\text{-I}]$
اليود	I_2	II
كبريتيد الهيدروجين	H_2S	S
الماء	H_2O	O
ثنائي أكسيد الكبريت	SO_2	$\text{O}=\text{S}=\text{O}$
الكبريت العنصري، في صورته الجزيئية الحلقية	S_8	S1SSSSSSS1
النحاس	Cu	$[\text{Cu}]$
يوديد النحاس(I)	CuI	$[\text{-I}] \cdot [\text{+Cu}]$
الكلور	Cl_2	ClCl
أيون الكلوريد	Cl^-	$[\text{-Cl}]$
أحادي أكسيد النيتروجين	NO	$\text{O}=[\text{N}]$
ثنائي أكسيد النيتروجين	NO_2	$\text{O}=[\text{N+}][\text{O-}]$
أيون اليودات	IO_3^-	$\text{I}(=\text{O})=\text{O}[\text{-O}]$

تمثل صيغة SMILES للنحاس ذرة، لا الشبكة الفلزية. ولا تحدد صيغة SMILES حلقة الكبريت هيئتها التاجية؛ ويكتب الكبريت العنصري بصيغة S لأغراض الحساب الستوكيومترى أدناه.

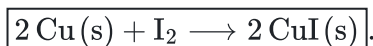
التفاعل (1). يتأكسد اليوديد من -1 إلى 0 . وإذا اختزل الكبريت من $+6$ إلى -2 ، فإن ثمانية أيونات يوديد توفر الإلكترونات الثمانية اللازمة:



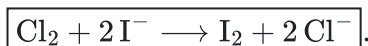
لا يحدد نص المسألة ناتج اختزال الكبريت. ويمكن أن ينتج عن تفاعل حمض الكبريتيك المركز مع اليوديد أيضاً ثنائي أكسيد الكبريت أو الكبريت العنصري؛ ومعادلتا التفاعل الموزونتان هما



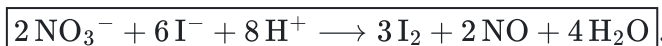
التفاعل (2). يتأكسد النحاس إلى النحاس(I)، بينما يُختزل اليود إلى اليوديد:



التفاعل (3). يؤكسد الكلور اليوديد إلى اليود، ويُختزل هو نفسه إلى الكلوريد:



التفاعل (4). بافتراض أن ناتج اختزال النترات هو أحادي أكسيد النيتروجين، تتغير حالة تأكسد النيتروجين من $+5$ إلى $+2$ ، مع اكتساب ثلاثة إلكترونات لكل ذرة نيتروجين:



أما إذا كان ناتج الاختزال هو ثنائي أكسيد النيتروجين، فإن المعادلة الموزونة المقابلة هي



التفاعل (5). تتغير حالة تأكسد اليود في اليودات من $+5$ إلى 0 ؛ وتوفر خمسة أيونات يوديد الإلكترونات الخمسة. وتكون ذرات اليود الست ثلاثة جزيئات يود:



4.5 — المطابقة بين المراحل والصور

ثنائي كلورو الميثان، CH_2Cl_2 ، وصيغته SMILES هي ClCCl ، أعلى كثافة من الماء، ولذلك يكون الطور العضوي هو الطبقة السفلى. وتؤدي إضافة محلول الثيوكبريتات المائي إلى الطور العضوي المفصول إلى تكوين طبقة مائية علوية جديدة.

المرحلة	الصورة	الوصف
1	d	طبقتان: طور مائي بني فوق الطور العضوي الداكن
2	a	الطور المائي المفصول، بني اللون
3	e	الطور العضوي المفصول، أرجواني داكن
4	h	الطور المائي قرب نقطة النهاية، مائل إلى الصفرة
5	g	معايرة الطور العضوي قرب نقطة النهاية: طبقة مائية علوية مائلة إلى الصفرة وطبقة عضوية سفلية وردية
6	c	إضافة النشا إلى العينة المائية: أزرق داكن
7	b	إضافة النشا أثناء معايرة الطور العضوي: طبقة مائية علوية زرقاء وطبقة عضوية سفلية وردية
8	f	اكتمال معايرة الطور المائي: عديم اللون
9	i	اكتمال معايرة الطور العضوي: كلتا الطبقتين عديمتا اللون

ينشأ اللون الأزرق من اليود/متعدد اليوديد المرتبط بسلاسل النشا الحلزونية. وليس للنشا ولا لمعقدته المستخدم دليلاً تركيب جزيئي واحد محدد، ولذلك لا توجد لهما صيغة SMILES جزيئية وحيدة.

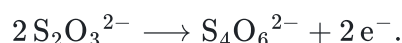
4.6 — تفاعلات المعايرة

الأيونات المعنية هي:

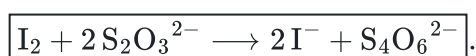
الاسم	الصيغة	SMILES
ثلاثي اليوديد	I_3^-	<chem>I [I -] I</chem>
الثيوكبريتات	$S_2O_3^{2-}$	<chem>S (=O) (=O) [S -] [-O]</chem>
رباعي الثيونات	$S_4O_6^{2-}$	<chem>S (=O) (=O) SSS (=O) (=O) [O -] [-O]</chem>

ثلاثي اليوديد خطي، وله ترابط ثلاثي المراكز رباعي الإلكترونات. وصيغته SMILES تمثيل صوري لاتصال الذرات، ولا ترمز إلى وصف الترابط هذا أو إلى هندسته.

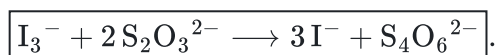
تتأكسد الثيوكبريتات إلى رباعي الثيونات:



بدمج ذلك مع اختزال اليود المذاب نحصل على



أما لثلاثي اليوديد،



إذن يستهلك مول واحد من أيٍّ من I_2 أو I_3^- مولين من الثيوكبريتات. ويحتوي كل أيون ثلاثي يوديد على ما يكافئ جزئي يود واحد قابل للمعايرة.

4.7 — كتلة اليود المضافة في البداية

لثيوكبريتات الصوديوم خماسية الماء، $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$ ، صيغة SMILES هي [+Na] . [+Na] . S (=O) (=O) [-O] . [-O]، وكتلة مولية تقارب $248.18 \text{ g mol}^{-1}$.

تركيز محلول المعايرة هو

$$c_T = \frac{14.9080 \text{ g}}{(248.18 \text{ g mol}^{-1})(1.000 \text{ dm}^3)} = 0.0600693 \text{ mol dm}^{-3}.$$

تقيس معايرتنا الطورين معاً كامل كمية اليود الجزيئي المضافة في البداية، بما فيها الجزء المتحول إلى ثلاثي اليوديد:

$$n_0(I_2) = \frac{c_T}{2} (V_{\text{org}} + V_{\text{aq}}).$$

وعليه،

$$n_0(I_2) = \frac{0.0600693}{2} (0.01620 + 0.00800) = 7.26839 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

باستخدام $M(I_2) = 253.80 \text{ g mol}^{-1}$ ،

$$m_0(I_2) = (7.26839 \times 10^{-4})(253.80) = \boxed{0.1845 \text{ g}}.$$

لا يُحسب اليوديد الذي وفره يوديد البوتاسيوم أصلاً ضمن اليود الجزيئي المضاف، ولا يستهلك الثيوكبريتات بنفسه.

4.8 — ثابت الاتزان

ليوديد البوتاسيوم، KI، صيغة SMILES هي [+K] . [-I]، وكتلة مولية مقدارها $166.00 \text{ g mol}^{-1}$.

نحدد أولاً الأنواع الكيميائية الموجودة بعد الاستخلاص وقبل المعايرة.

لا يحتوي الطور العضوي، من بين الأنواع الكيميائية لليود، إلا على اليود الجزيئي. ومن ثم

$$n_{\text{I}_2, \text{org}} = \frac{c_T V_{\text{org, titrant}}}{2} = \frac{(0.0600693)(0.01620)}{2} = 4.86561 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

تركيزه في الطور العضوي ذي الحجم 0.0500 dm^3 هو

$$[\text{I}_2]_{\text{org}} = \frac{4.86561 \times 10^{-4}}{0.0500} = 9.73123 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

تنطبق نسبة التوزع على اليود الجزيئي الحر:

$$\frac{[\text{I}_2]_{\text{org}}}{[\text{I}_2]_{\text{aq}}} = 15.$$

إذن

$$[\text{I}_2]_{\text{aq}} = 6.48748 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

تقيس معايرة الطور المائي مجموع اليود الجزيئي وثلاثي اليوديد:

$$n_{\text{I}_2, \text{aq}} + n_{\text{I}_3^-, \text{aq}} = \frac{(0.0600693)(0.00800)}{2} = 2.40277 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

وبالتالي،

$$[\text{I}_3^-] = \frac{2.40277 \times 10^{-4}}{0.0500} - 6.48748 \times 10^{-4} = 4.15680 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

الكمية الابتدائية من يوديد البوتاسيوم هي

$$n_{\text{KI}} = \frac{0.1112}{166.00} = 6.69880 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

يستهلك تكوّن كل أيون ثلاثي يوديد أيون يوديد واحدًا. وبما أن أيًا من النوعين الأيونيّين لا يدخل الطور العضوي،

$$[\text{I}^-] + [\text{I}_3^-] = \frac{6.69880 \times 10^{-4}}{0.0500} = 0.0133976 \text{ mol dm}^{-3}.$$

وعليه،

$$[\text{I}^-] = 0.0133976 - 0.00415680 = 9.24079 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

ثابت الاتزان الديناميكي الحراري هو

$$K^\circ = \frac{a_{\text{I}_3^-}}{a_{\text{I}^-} a_{\text{I}_2}}.$$

بأخذ $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ حيث $a_i \simeq [i]/c^\circ$

$$K^\circ \simeq \frac{[\text{I}_3^-] c^\circ}{[\text{I}^-][\text{I}_2]_{\text{aq}}}.$$

بالتعويض نحصل على

$$K^\circ \simeq \frac{(4.15680 \times 10^{-3})(1)}{(9.24079 \times 10^{-3})(6.48748 \times 10^{-4})} = 693.4.$$

ومن ثم

$$K^\circ \approx 6.9 \times 10^2$$

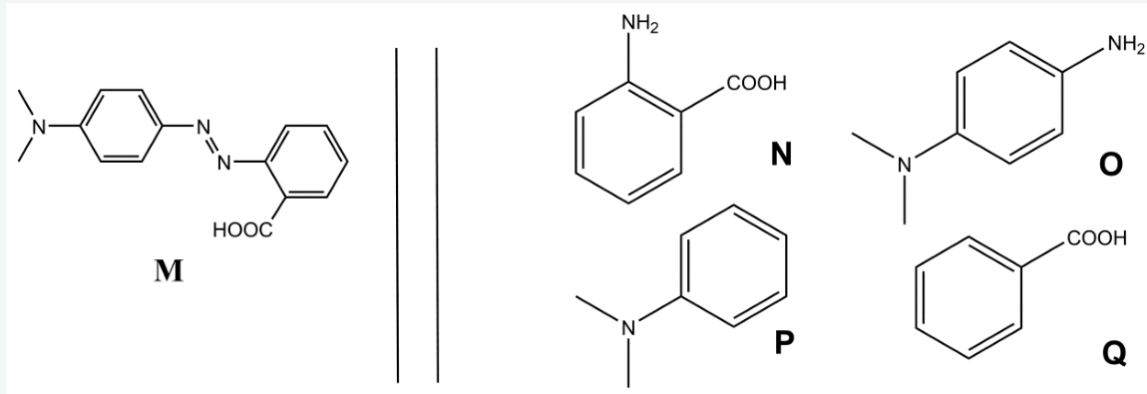
بلا وحدات.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: معقدات الأزوبنزين-β-سيكلودكسترين لتكوين آلات نانوية

الآلات النانوية تجمعات جزيئية تتيح تحويل الطاقة من مصدر ما إلى حركة نانوية لاستخدامها في تطبيقات مثل إيصال الأدوية. وتستفيد آلات نانوية عديدة من تصاوغ مركبات الأزو ($R-N=N-R'$) عند تعريضها للإشعاع.

5.1 ارسم المتصاوغات الفراغية للأزوبنزين ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$)، وارسم خطأ يصل بين ذرتي الكربون الأبعد إحداها عن الأخرى. قارن بين هاتين المسافتين (d_{cis} و d_{trans}).

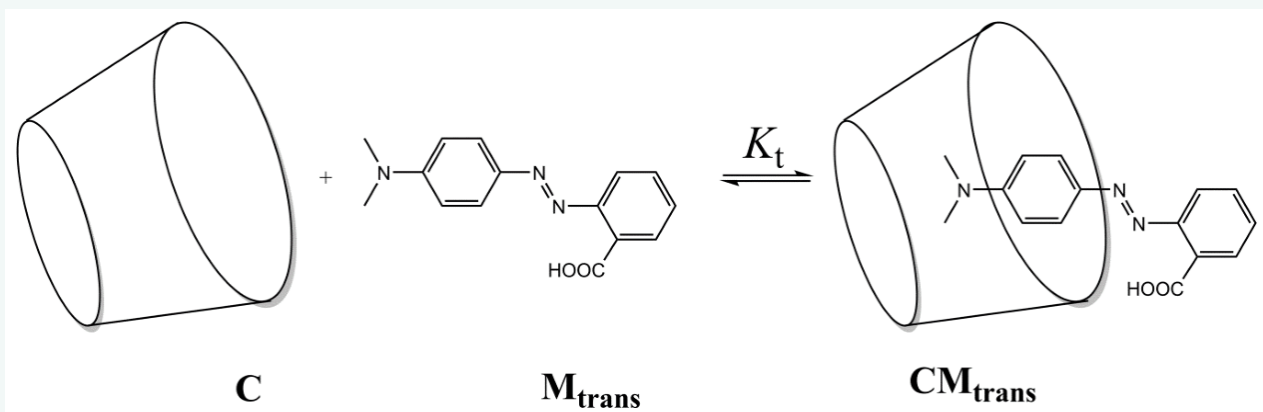


الشكل 1. المتفاعلات الممكنة لتحضير M.

5.2 يمكن تحضير M في خطوتين انطلاقاً من متفاعلات بسيطة (الشكل 1). اختر من بين المتفاعلات المقترحة (من N إلى Q) تلك التي تتيح الحصول على M بانتقائية موضعية عالية جداً. يُستخدم نترات الصوديوم ($NaNO_2$) في حمض الهيدروكلوريك المائي البارد كاشفاً للخطوة الأولى من التحضير.

تعيين ثابت الارتباط K_t

β-سيكلودكسترين (C، الشكل 2) جزيء حلقي مكوّن من سبع وحدات غلوكوز، ويمكنه تكوين معقدات احتواء مع مركبات الأزو. في المهام من 3 إلى 6، سنعيّن بالتحليل الطيفي ثابت الارتباط K_t ، الموافق لتكوّن معقد الاحتواء CM_{trans} كما هو موضّح في الشكل 2.



الشكل 2 - تكوّن معقد الاحتواء CM_{trans} .

تُحضّر عدة محاليل بمزج C و M_{trans} بنسب مختلفة للوصول إلى التركيزين الابتدائيين $[C]_0$ و $[M_{trans}]_0$. وبينما يكون $[M_{trans}]_0$ متماثلاً في جميع المحاليل، يتغيّر $[C]_0$. نتابع، عند طول موجي ثابت، تغيّر فرق الامتصاصية ΔA بين امتصاصية كل محلول وامتصاصية محلول M_{trans} النقي. نرمز إلى معاملي الامتصاص الموليين لكل من CM_{trans} و M_{trans} بالرمزين $\epsilon_{CM_{trans}}$ و $\epsilon_{M_{trans}}$ ، على الترتيب. و L هو طول مسار الحزمة الضوئية عبر العيّنة. وامتصاصية C (ϵ_C) مهملة.

5.3 أثبت أن $\Delta A = \alpha [CM_{trans}]$ ، وعبر عن α بدلالة الثابت أو الثوابت المعروفة.

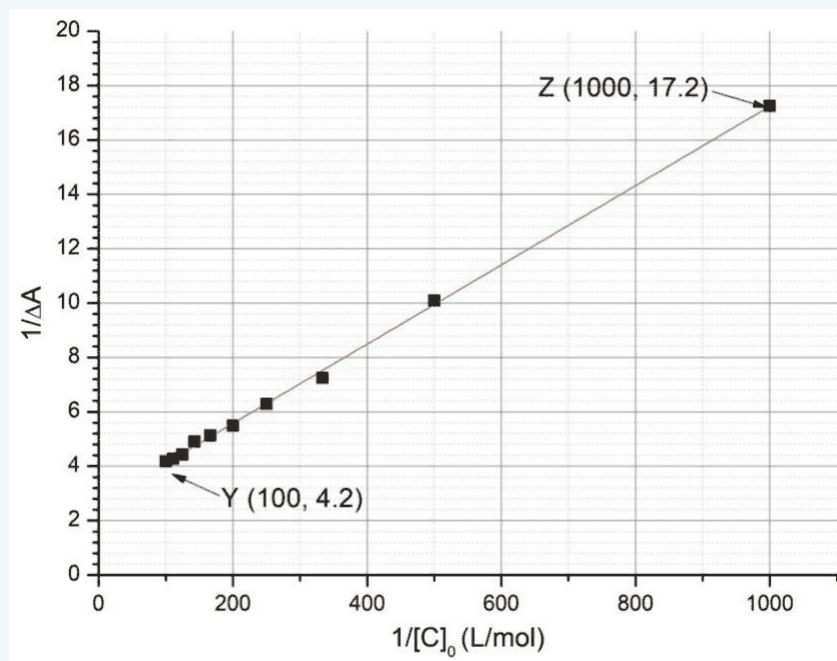
5.4 أثبت أنه عندما يكون C بوفرة كبيرة بالنسبة إلى M_{trans} (أي $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$)، يمكن اعتبار تركيز C ثابتاً، $[C] \simeq [C]_0$.

5.5 أثبت أنه عندما يكون C بوفرة كبيرة بالنسبة إلى M_{trans} ، (أي $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$)، فإن

$$\Delta A = \alpha \frac{\beta [C]_0}{1 + K_t [C]_0}$$

وعبر عن β بدلالة الثابت أو الثوابت والتركيز أو التراكيز الابتدائية.

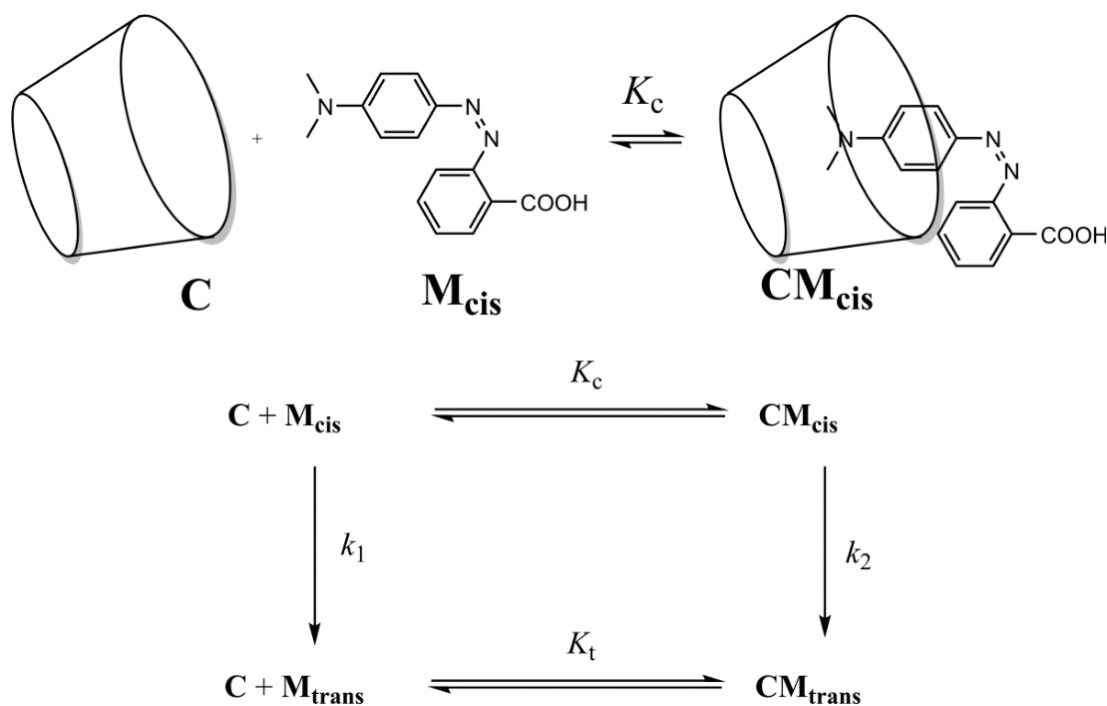
5.6 عيّن K_t باستخدام المنحنى التجريبي الآتي (الشكل 3).



الشكل 3 – تغيير $1/\Delta A$ بدلالة $1/[C]_0$.

تعيين ثابت الارتباط K_c

في المهام من 7 إلى 9، سنعيّن من خلال دراسات حركية ثابت الارتباط K_c ، الموافق لتكوّن معقد الاحتواء مع M_{cis} ، وهو CM_{cis} . تُعرض عيّنة لا تحتوي إلا على M_{trans} للإشعاع، فتنتج كمية معلومة من M_{cis} ، وهي $[M_{cis}]_0$. ثم يتصاوغ M_{cis} (حرّاً أو ضمن معقد الاحتواء) حرارياً إلى M_{trans} . في غياب C، يتبع التصاوغ حركية من الرتبة الأولى بثابت سرعة k_1 . وجميع اتزانات تكوين المعقدات أسرع من عمليات التصاوغ. ويرد المخطط الحركي الموافق لهذه التجربة في الشكل 4.



الشكل 4 - المخطط الحركي لتساوغ **M_{cis}** في وجود **C**.

تُعرف سرعة الاختفاء r للكمية الكلية من **M_{cis}** (الحر والمُعقد) بالعلاقة

$$r = k_1[\text{M}_{\text{cis}}] + k_2[\text{CM}_{\text{cis}}].$$

تجريبياً، تتبع r قانون سرعة ظاهرياً من الرتبة الأولى، بثابت سرعة ظاهري k_{obs} :

$$r = k_{\text{obs}}([\text{M}_{\text{cis}}] + [\text{CM}_{\text{cis}}]).$$

5.7 أثبت أن

$$k_{\text{obs}} = \frac{\gamma + \delta k_2[\text{C}]}{1 + K_c[\text{C}]}$$

وعبر عن γ و δ بدلالة الثابت أو الثوابت المعروفة.

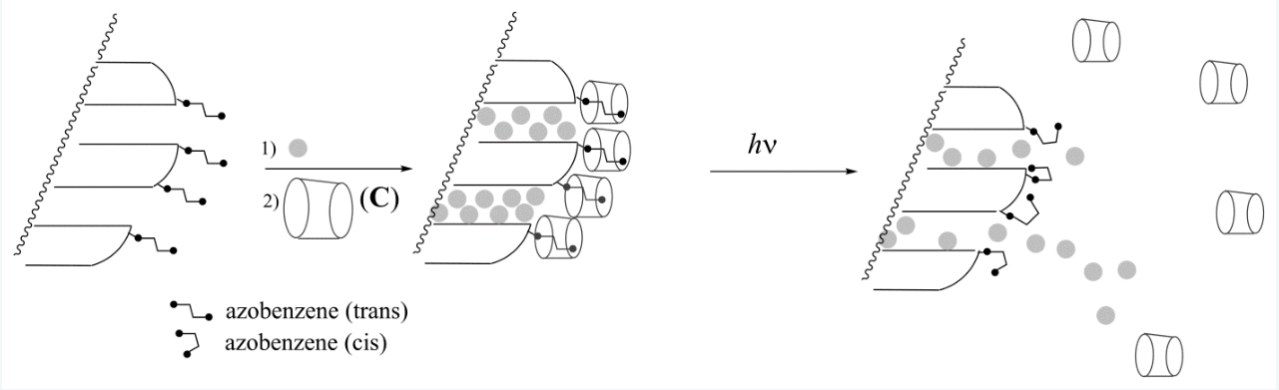
5.8 اختر الشرط أو الشروط التي يمكن عند تحققها التعبير عن عمر النصف $t_{1/2}$ الموافق لـ k_{obs} بالعلاقة

$$t_{1/2} = \ln(2/\gamma)(1 + K_c[\text{C}]_0) \quad \text{علمًا بأن } [\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{cis}}]_0. \text{ برّر إجابتك رياضياً.}$$

5.9 بافتراض تحقق الشرط أو الشروط الواردة في المهمة 8، عيّن K_c بإجراء انحدار خطي باستخدام البيانات أدناه. يمكنك

استخدام آلة حاسبة أو رسم مخطط بياني.

(s) $t_{1/2}$	(mol dm ⁻³) $[\text{C}]_0$	(s) $t_{1/2}$	(mol dm ⁻³) $[\text{C}]_0$
5.9	$3.0 \cdot 10^{-3}$	3.0	0
7.7	$5.0 \cdot 10^{-3}$	3.2	$1.0 \cdot 10^{-4}$
9.9	$7.5 \cdot 10^{-3}$	3.6	$5.0 \cdot 10^{-4}$
12.6	$1.0 \cdot 10^{-2}$	4.1	$1.0 \cdot 10^{-3}$

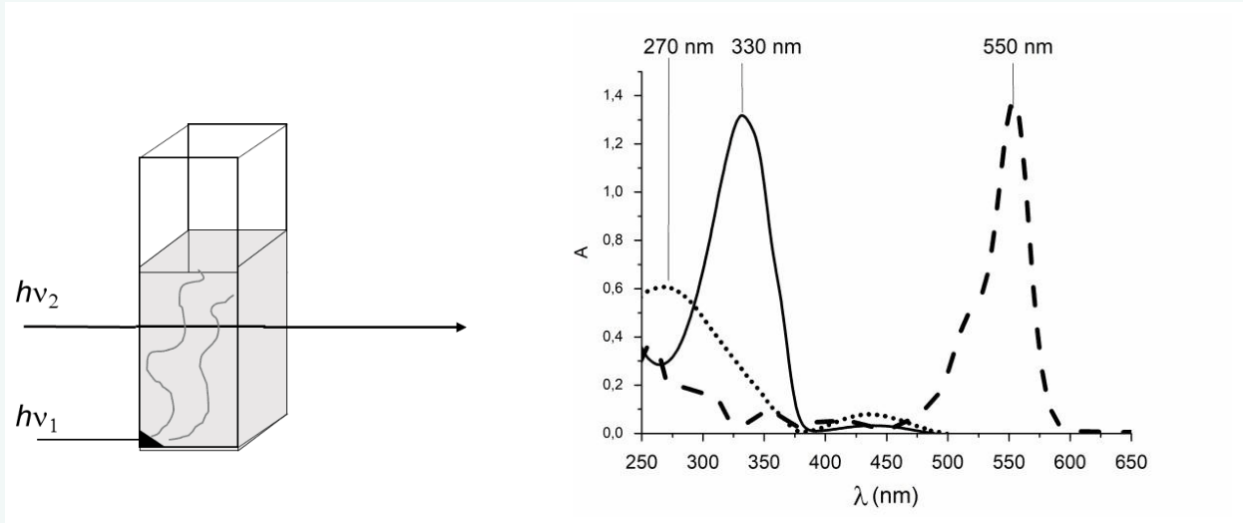


الشكل 5 - تفكك معقد احتواء من الأزوبنزين-السيكلودكسترين بفعل تصاوغ محفّز بالضوء، مما يتيح إطلاق صبغة (الدوائر الرمادية).

يُطعم مركّب آخر من الأزوبنزين (يكون فيه $K_c \ll K_t$)، موجود في البداية بالشكل ترانس، على السيليكا بروابط تساهمية (الشكل 5). وتُملأ مسام السيليكا بصبغة (رودامين B، الدوائر الرمادية في الشكل 5). وعند إضافة C، يتكوّن معقد احتواء يسدّ المسام ويمنع تحرّر الصبغة.

5.10 اختر الشرط الأنسب (اختيار واحد فقط) بحيث تكون المسام مسدودة في البداية في وجود C، ويمكن أن تتحرّر الصبغة عند التعريض للإشعاع.

يوضع مسحوق الأزوبنزين-السيليكا المحمل بصبغة في زاوية خلية قياس طيفي (الشكل 6)، بحيث لا يتمكّن المسحوق من الانتقال إلى المحلول. ويُعرّض المسحوق للإشعاع عند طول موجي λ_1 لتحفيز تحرّر الصبغة من المسام (الشكل 5). ولتابعة هذا التحرّر بمطيافية الامتصاص، نقيس امتصاصية المحلول عند الطول الموجي λ_2 .



الشكل 6 - يساراً: التجهيز التجريبي المستخدم لمتابعة تحرّر الصبغة؛ يميناً: أطياف امتصاص ترانس-أزوبنزين (الخط المتصل)، وسيس-أزوبنزين (الخط المنقط)، ورودامين B (الخط المتقطع).

5.11 عيّن λ_1 .

5.12 عيّن λ_2 .

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- **5.1:** ترانس-(*E*)-أزوبنزين، c1ccc(/N=N/c2ccccc2)cc1، وسييس-(*Z*)-أزوبنزين، c1ccc(/N=N\c2ccccc2)cc1. وتحقق المسافتان القصويان بين ذرات الكربون فيهما العلاقة $d_{\text{trans}} > d_{\text{cis}}$.
- **5.2:** نختار **N**، حمض الأثرانيك، O=C1C=CC=CC=C1، و **P**، *N*، ثنائي ميثيل الأثيلين، CN(C)c1ccccc1. نُجري ديازنة **N**، ثم نُجري ازدواجه مع **P** في موضع بارا فيه.
- **5.3:** $\alpha = L(\varepsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}} - \varepsilon_{\text{M}_{\text{trans}}})$.
- **5.4:** $0 \leq [\text{C}]_0 - [\text{C}] \leq [\text{M}_{\text{trans}}]_0 \ll [\text{C}]_0$ ، ومن ثم $[\text{C}] \simeq [\text{C}]_0$.
- **5.5:** $\beta = K_t[\text{M}_{\text{trans}}]_0$.
- **5.6:** $K_t \approx 1.9 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}$.
- **5.7:** $\gamma = k_1$ ، $\delta = K_c$.
- **5.8:** مع ثبات تركيز المضيف الحر، يلزم تحقق $k_2 K_c [\text{C}]_0 \ll k_1$ ، بما في ذلك الحالة الحدية $k_2 = 0$. والتعبير المصحح هو $t_{1/2} \simeq \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [\text{C}]_0)$.
- **5.9:** يعطي الانحدار $[C]_0 = (3.0804 \text{ s}) + (935.675 \text{ s L mol}^{-1})[C]_0$ ، ومن ثم $K_c \approx 3.0 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}$.
- **5.10:** $K_c [\text{C}] \ll 1 \ll K_t [\text{C}]$ ، أو بصورة مكافئة $1/K_t \ll [\text{C}] \ll 1/K_c$. وعند وجود المضيف بوفرة، نستخدم $[\text{C}] \simeq [\text{C}]_0$.
- **5.11:** $\lambda_1 = 330 \text{ nm}$.
- **5.12:** $\lambda_2 = 550 \text{ nm}$.

الحل

5.1 — المتصاوغات الفراغية للأزوبنزين والمسافات

للأزوبنزين متصاوغان هندسيان حول رابطته المزدوجة $\text{N}=\text{N}$:

المتصاوغ	الاسم	تمثيل SMILES المتصاوفي
ترانس	(<i>E</i>)-أزوبنزين، أو (<i>E</i>)-ثنائي فينيل ديازين	<chem>c1ccc(/N=N/c2ccccc2)cc1</chem>
سييس	(<i>Z</i>)-أزوبنزين، أو (<i>Z</i>)-ثنائي فينيل ديازين	<chem>c1ccc(/N=N\c2ccccc2)cc1</chem>

لإعداد الرسمين المطلوبين، ضع الرابطة $\text{N}=\text{N}$ أفقياً:

- في رسم ترانس، ضع إحدى حلقتي الفينيل أعلى اليسار والأخرى أسفل اليمين. صل بين ذرتي الكربون البعديتين في موضعي بارا، واحدة في كل حلقة، وسم القطعة المستقيمة d_{trans} .
- في رسم سييس، ضع حلقتي الفينيل على الجانب نفسه، أعلى اليسار وأعلى اليمين. في الرسم التخطيطي المستوي المعتاد، حيث تبلغ زوايا الروابط عند النيتروجين نحو 120° ، صل ذرة الكربون الواقعة أقصى يسار الحلقة اليسرى بذرة الكربون الواقعة أقصى يمين الحلقة اليمنى — وهما موضعا ميتا المتجهان إلى الخارج — وسم القطعة المستقيمة d_{cis} .

يكون الشكل ترانس ممتداً، بينما يكون الشكل سييس مطوياً:

$$d_{\text{trans}} > d_{\text{cis}}.$$

هذه رسوم تخطيطية. أما سييس-أزوبنزين الفعلي فغير مستوٍ؛ ويحدد تمثيل SMILES الكيمياء الفراغية للرابطة المزدوجة، لكنه لا يحدد زوايا التواء حلقتي الفينيل ولا القيم العددية للمسافات بين الذرات.

5.2 — تحضير M

المتفاعلات المقترحة هي:

الرمز	الاسم	SMILES
N	حمض الأثرانيليك، أو حمض 2-أمينوبنزويك	<chem>Nc1ccccc1C(=O)O</chem>
O	4-أمينو- <i>N,N</i> -ثنائي ميثيل الأنيلين	<chem>CN(C)c1ccc(N)cc1</chem>
P	<i>N,N</i> -ثنائي ميثيل الأنيلين	<chem>CN(C)c1ccccc1</chem>
Q	حمض البنزويك	<chem>O=C(O)c1ccccc1</chem>

نختار **N و P**.

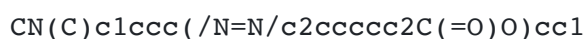
أولاً، نُجري ديازتة مجموعة الأمينو العطرية الأولية في N باستخدام نترات الصوديوم البارد، $[+Na]$ ، $N=O[-O]$ ، في حمض الهيدروكلوريك المائي. وينتج عن ذلك أيون 2-كربوكسي بنزين ديازونيوم، $O=C(O)c1ccccc1[N+]\equiv N$. المعادلة الأيونية الصافية الموزونة هي



تظل مجموعة الأمينو/الديازونيوم ومجموعة الكربوكسيل في موضعين متجاورين طوال العملية. وهنا يمثّل $N=O[-O]$ أيون النترت، ويمثّل $[+H]$ أيون الهيدروجين، ويمثّل O الماء؛ أما أيون الصوديوم، $[+Na]$ ، وأيون الكلوريد، $[-Cl]$ ، فهما أيونان متفرجان. بعد ذلك، نُجري ازدواج الأزو مع P:



النتيجة هو **M**، أحمر الميثيل، والمبيّن على هيئة حمض (*E*)-2-[(4-ثنائي ميثيل أمينو)فينيل]ديازينيل[بنزويك]:



تنشأ الانتقائية الموضعية من خاصيتين:

1. يحدّد N مسبقاً موضع مجموعة الكربوكسيل أورثو بالنسبة إلى رابطة الأزو التي ستتكوّن.
2. تُنشّط مجموعة ثنائي ميثيل الأمينو في P حلقة العطرية بقوة تجاه ازدواج الأزو الإلكتروفيلي. ويُفضّل موضع بارا الأقل إعاقة فراغية على موضعي أورثو.

من حيث الآلية، تهاجم الحلقة العطرية المنشّطة في P ذرة النيتروجين الطرفية لمجموعة الديازونيوم؛ ويؤدّي فقدان البروتون من ذرة الكربون المهاجمة إلى استعادة العطرية.

الاقتران البديل O/Q غير مناسب: إذ تُشبّط مجموعة الكربوكسيل في Q حلقة وتوجّه الاستبدال الإلكتروفيلي إلى موضع ميتا، بينما يتطلّب M حدوث الازدواج في موضع أورثو بالنسبة إلى تلك المجموعة.

5.3 — تغيير الامتصاصية

لنضع

$$m_0 = [M_{\text{trans}}]_0, \quad x = [CM_{\text{trans}}].$$

بما أن تكوين المعقد يتم بنسبة 1:1، فإن

$$[M_{\text{trans}}] = m_0 - x.$$

وفق قانون بير-لامبرت، وبإهمال امتصاص المضيف،

$$A = L [\varepsilon_{M_{\text{trans}}} (m_0 - x) + \varepsilon_{CM_{\text{trans}}} x].$$

بالنسبة إلى المحلول المرجعي الذي يحتوي على التركيز الكلي نفسه من المضيف غير المعقد،

$$A_0 = L \varepsilon_{M_{\text{trans}}} m_0.$$

وبناءً عليه،

$$\Delta A = A - A_0 = L(\varepsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}} - \varepsilon_{\text{M}_{\text{trans}}})x.$$

إذن

$$\Delta A = \alpha[\text{CM}_{\text{trans}}], \quad \alpha = L(\varepsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}} - \varepsilon_{\text{M}_{\text{trans}}}).$$

عند التعبير عن التراكيز بوحدة mol L^{-1} ، تكون وحدة α هي L mol^{-1} .

5.4 — تركيز المضيف عند وجوده بوفرة كبيرة

ميزان مادة المضيف هو

$$[\text{C}]_0 = [\text{C}] + [\text{CM}_{\text{trans}}].$$

يمكن، في أقصى الحالات، أن يتحوّل المضيف كله إلى معقد، ولذلك

$$0 \leq [\text{CM}_{\text{trans}}] \leq [\text{M}_{\text{trans}}]_0.$$

ومن ثم،

$$0 \leq \frac{[\text{C}]_0 - [\text{C}]}{[\text{C}]_0} \leq \frac{[\text{M}_{\text{trans}}]_0}{[\text{C}]_0} \ll 1.$$

يكون النقص النسبي في تركيز المضيف الحر مهملاً:

$$[\text{C}] \simeq [\text{C}]_0.$$

5.5 — اعتماد الامتصاصية على تركيز المضيف

ثابت الارتباط هو

$$K_t = \frac{[\text{CM}_{\text{trans}}]}{[\text{C}][\text{M}_{\text{trans}}]}.$$

بوضع $c_0 = [\text{C}]_0$ ، واستخدام التقريب المثبت أعلاه،

$$K_t = \frac{x}{c_0(m_0 - x)}.$$

بإعادة الترتيب،

$$x = K_t c_0 (m_0 - x),$$

$$x(1 + K_t c_0) = K_t c_0 m_0,$$

$$x = \frac{K_t m_0 c_0}{1 + K_t c_0}.$$

بالتعويض في $\Delta A = \alpha x$ نحصل على

$$\Delta A = \alpha \frac{K_t [\text{M}_{\text{trans}}]_0 [\text{C}]_0}{1 + K_t [\text{C}]_0}.$$

وبالمقارنة مع التعبير المطلوب نحصل على

$$\beta = K_t [\text{M}_{\text{trans}}]_0.$$

بما أن وحدة K_t هي مقلوب وحدة التركيز، فإن β بلا أبعاد.

5.6 — تعيين K_t

بأخذ مقلوب التعبير الوارد في 5.5،

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{\alpha \beta} \frac{1}{[\text{C}]_0} + \frac{K_t}{\alpha \beta}.$$

إذن، عند رسم $y = 1/\Delta A$ مقابل $X = 1/[C]_0$

$$s = \frac{1}{\alpha\beta}, \quad b = \frac{K_t}{\alpha\beta},$$

ومن ثم

$$\boxed{K_t = \frac{b}{s}}.$$

باستخدام النقطتين المعلّمتين $Y = (100, 4.2)$ و $Z = (1000, 17.2)$

$$s = \frac{17.2 - 4.2}{(1000 - 100) \text{ L mol}^{-1}} = 0.014444 \text{ mol L}^{-1}.$$

المقطع هو

$$b = 4.2 - (0.014444 \text{ mol L}^{-1})(100 \text{ L mol}^{-1}) = 2.7556.$$

وعليه

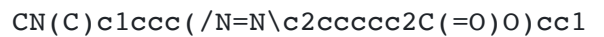
$$K_t = \frac{2.7556}{0.014444 \text{ mol L}^{-1}} = 190.77 \text{ L mol}^{-1},$$

أو، بدقة ملائمة،

$$\boxed{K_t \approx 1.9 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}}.$$

5.7 — ثابت سرعة التصادم الظاهري

الضيف سيس هو (Z) -أحمر الميثيل، أو حمض (Z) -2-[-4-(ثنائي ميثيل أمينو)فينيل]ديازينيل[بنزويك:



يحتوي معقد احتوائه على هذا الضيف داخل β -سيكلودكسترين دون ارتباط تساهمي. ولا يرمز تمثيل SMILES للضيف موضعه داخل تجويف المضيف.

يعطي اتزان تكوين المعقد السريع

$$K_c = \frac{[\text{CM}_{\text{cis}}]}{[\text{C}][\text{M}_{\text{cis}}]},$$

ومن ثم

$$[\text{CM}_{\text{cis}}] = K_c[\text{C}][\text{M}_{\text{cis}}].$$

وعليه تكون سرعة الاختفاء

$$r = (k_1 + k_2 K_c [\text{C}])[\text{M}_{\text{cis}}].$$

التركيز الكلي للضيف سيس هو

$$[\text{M}_{\text{cis}}] + [\text{CM}_{\text{cis}}] = (1 + K_c [\text{C}])[\text{M}_{\text{cis}}].$$

بقسمة السرعة على التركيز الكلي لسييس،

$$\boxed{k_{\text{obs}} = \frac{k_1 + k_2 K_c [\text{C}]}{1 + K_c [\text{C}]}.$$

بالمقارنة مع التعبير المعطى نحصل على

$$\boxed{\gamma = k_1, \quad \delta = K_c}.$$

الأبعاد متسقة: وحدة γ هي s^{-1} ، بينما وحدة δ هي L mol^{-1} .

5.8 — شروط تعبير عمر النصف

أولاً، يجب تصحيح العامل المطبوع $\ln(2/\gamma)$ إلى $(\ln 2)/\gamma$. فلا يجوز أن تكون حُجّة اللوغاريتم ذات أبعاد، و $\gamma = k_1$ له وحدة s^{-1} .

ليكن التركيز الكلي لسياس

$$u = [\mathbf{M}_{\text{cis}}] + [\mathbf{CM}_{\text{cis}}].$$

عندما يظل تركيز المضيف الحر ثابتاً،

$$-\frac{du}{dt} = k_{\text{obs}}u,$$

وبالتكامل نحصل على

$$u(t) = u(0)e^{-k_{\text{obs}}t}.$$

إذن

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\text{obs}}}.$$

مع $[\mathbf{C}] \simeq [\mathbf{C}]_0$ ، يصبح التعبير الوارد في 5.7

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2 (1 + K_c[\mathbf{C}]_0)}{k_1 + k_2 K_c[\mathbf{C}]_0}.$$

للحصول على الاعتماد الخطي المطلوب على تركيز المضيف، يجب أن يكون الحد الثاني في المقام مهملاً:

$$k_2 K_c[\mathbf{C}]_0 \ll k_1.$$

وبصورة مكافئة، يجب أن تكون مساهمة تصاوغ الجزيئات المعقدة في السرعة الكلية مهمة:

$$k_2[\mathbf{CM}_{\text{cis}}] \ll k_1[\mathbf{M}_{\text{cis}}].$$

عندئذٍ

$$t_{1/2} \simeq \frac{\ln 2}{k_1} (1 + K_c[\mathbf{C}]_0) = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[\mathbf{C}]_0).$$

يكون التعبير دقيقاً ضمن نموذج ثبات تركيز المضيف عندما يكون $k_2 = 0$. ولا يكفي مجرد اشتراط $k_2 \ll k_1$ إذا كان $K_c[\mathbf{C}]_0$ كبيراً جداً.

يجب أيضاً أن يشمل تقريب وفرة المضيف الارتباط بالناتج ترانس. فإذا بقيت كمية معتبرة من المضيف ترانس غير المتحول بعد التعريض للإشعاع، فيجب أن تتحقق وفرة المضيف بالنسبة إلى مجموع المضيف القادر على الارتباط، بما في ذلك جزيئات ترانس المتبقية.

5.9 — الانحدار الخطي و K_c

في ظل الشروط السابقة،

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} + \frac{\ln 2}{k_1} K_c[\mathbf{C}]_0.$$

بكتابة

$$t_{1/2} = a + b[\mathbf{C}]_0,$$

نجد أن

$$a = \frac{\ln 2}{k_1}, \quad b = aK_c,$$

ومن ثم

$$K_c = \frac{b}{a}.$$

بالنسبة إلى النقاط الثماني المدرجة في الجدول، لنضع $[C]_{0,i}$ و $x_i = t_{1/2,i}$ و y_i . تعطي طريقة المربعات الصغرى العادية

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - (\sum x_i)(\sum y_i)}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}, \quad a = \frac{\sum y_i - b \sum x_i}{n}.$$

باستخدام البيانات المعطاة،

$$a = 3.0804004 \text{ s}, \quad b = 935.67515 \text{ s L mol}^{-1}.$$

إذن الرسم المطلوب هو خط مستقيم متزايد لـ $t_{1/2}$ مقابل $[C]_0$ ، بهذا المقطع وهذا الميل. وتبلغ قيمة R^2 له نحو 0.9990. ثابت الارتباط هو

$$K_c = \frac{935.67515 \text{ s L mol}^{-1}}{3.0804004 \text{ s}} = 303.75 \text{ L mol}^{-1}.$$

ومن ثم،

$$K_c \approx 3.0 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}.$$

باستخدام المعاملين المقربين من الرسم، $a = 3.1 \text{ s}$ و $b = 936 \text{ s L mol}^{-1}$ ، نحصل على 302 L mol^{-1} ، وهو ما يتفق مع هذه النتيجة.

5.10 — شروط فتح المسام المحفّز بالضوء

لضيف ثابت ارتباطه K ، يكون الكسر الموجود في صورة معقّدة عند تركيز للمضيف الحر $[C]$ هو

$$f_{\text{bound}} = \frac{K[C]}{1 + K[C]}.$$

لسدّ المسام في البداية، ينبغي أن تكون معظم جزيئات الضيف ترانس معقّدة:

$$f_{\text{trans}} \simeq 1 \quad \implies \quad K_t[C] \gg 1.$$

بعد التعريض للإشعاع، ينبغي أن تكون معظم جزيئات الضيف سيس غير معقّدة:

$$f_{\text{cis}} \simeq 0 \quad \implies \quad K_c[C] \ll 1.$$

وعليه فالشرط المناسب هو

$$K_c[C] \ll 1 \ll K_t[C],$$

أو بصورة مكافئة،

$$\frac{1}{K_t} \ll [C] \ll \frac{1}{K_c}.$$

إذا كان استنزاف المضيف مهماً، أمكن التعبير عن ذلك باستخدام $[C]_0$.

يتناول هذا الجزء صراحةً مركّباً آخر من الأزوبنزين، يتحقق فيه $K_c \ll K_t$. ولا تنطبق الثوابت العددية المعيّنة لـ M في 5.6 و 5.9 على هذا المركّب المطعّم.

5.11 — الطول الموجي للتشيع

تكون قمة الامتصاص الشديدة لمنحنى ترانس-أزوبنزين المرسوم بخط متصل عند 330 nm. وعند هذا الطول الموجي، يكون امتصاص سيس-أزوبنزين أقل شدة.

لذلك تتحقق الإثارة التفضيلية للضيف الموجود في البداية بالشكل ترانس باستخدام

$$\lambda_1 = 330 \text{ nm}.$$

يُضعف التصاوغ الناتج من ترانس إلى سيس الارتباط بالمضيف، ويزيل أغلبية السيكلوكسترين، ويسمح بتحرّر الصبغة.

5.12 — الطول الموجي للمتابعة

تكون قمة الامتصاص الشديدة للروdamين B عند 550 nm، حيث يكون امتصاص كلا متصاوغَي الأزوبنزين مهماً.

إذن

$$\lambda_2 = 550 \text{ nm}.$$

عند هذا الطول الموجي، تتبع امتصاصية المحلول تركيز الصبغة المتحررة وفق قانون بير-لامبرت:

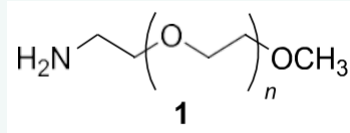
$$A_{550} = \varepsilon_{\text{RhB},550} L [\text{RhB}]_{\text{solution}}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: توصيف بوليمر مشترك كتلي

تتمتع البوليمرات المشتركة الكتلية، التي تُحضّر بربط بوليمرات مختلفة (كتل)، بخواص فريدة، مثل القدرة على التجمع الذاتي. تُدرس في هذه المسألة عملية اصطناع هذه الجزيئات الضخمة وتوصيفها.

دراسة الكتلة الأولى

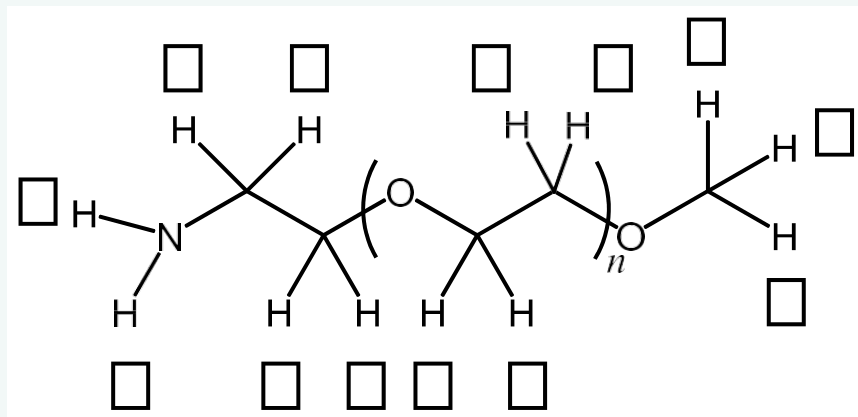


في هذا الجزء الأول، سندرس البوليمر المتجانس 1 القابل للذوبان في الماء (α-ميثوكسي-ω-أمينو بولي إيثيلين غليكول). يتضمن طيف الرنين المغناطيسي النووي ^1H للمركب 1 (DMSO- d_6 , 60 °C, 500 MHz) الإشارات الآتية:

الرمز	δ (ppm)	مساحة القمة
a	2.7*	0.6
b	3.3	0.9
c	3.4	0.6
d	~ 3.5	133.7

الجدول 1، *بوجود D_2O ، تختفي الإشارة عند 2.7 ppm.

6.1 طابق إشارات الرنين المغناطيسي النووي ^1H (a, b, c, d) الواردة في الجدول 1 مع كل بروتون من البروتونات المقابلة لها.

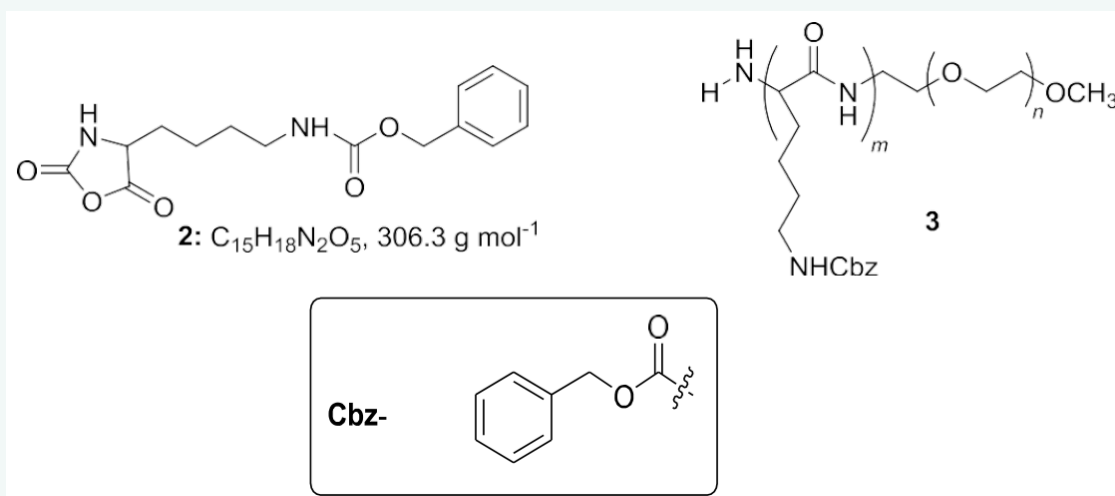


6.2 عبّر عن متوسط درجة البلمرة n بدلالة مساحة A_{OCH_3} قمة الرنين المغناطيسي النووي لوحدة التكرار ومساحة A_{OCH_2} قمة الرنين المغناطيسي النووي لمجموعة الميثيل الطرفية. احسب n .

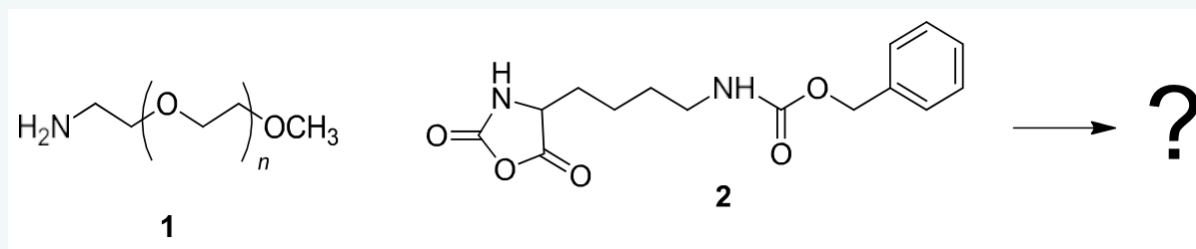
دراسة بوليمر مشترك ثنائي الكتل

تُصنع الكتلة الثانية من البوليمر المشترك بتفاعل 1 مع 2 (أنهيدريد *N*-كربوكسي ليسين المحمي بمجموعة *ε*-(بنزيل أوكسي كربونيل)).

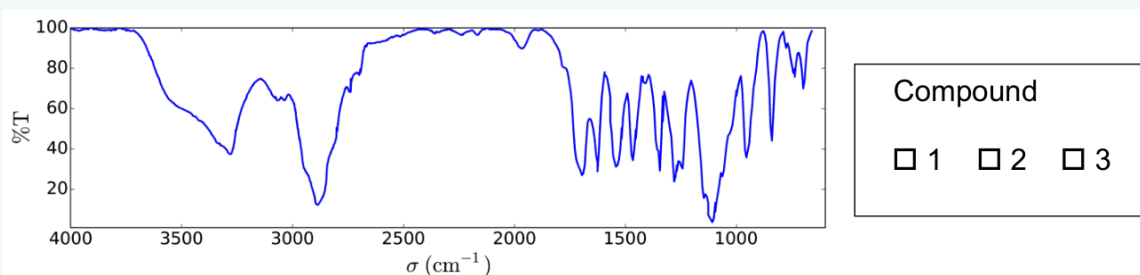
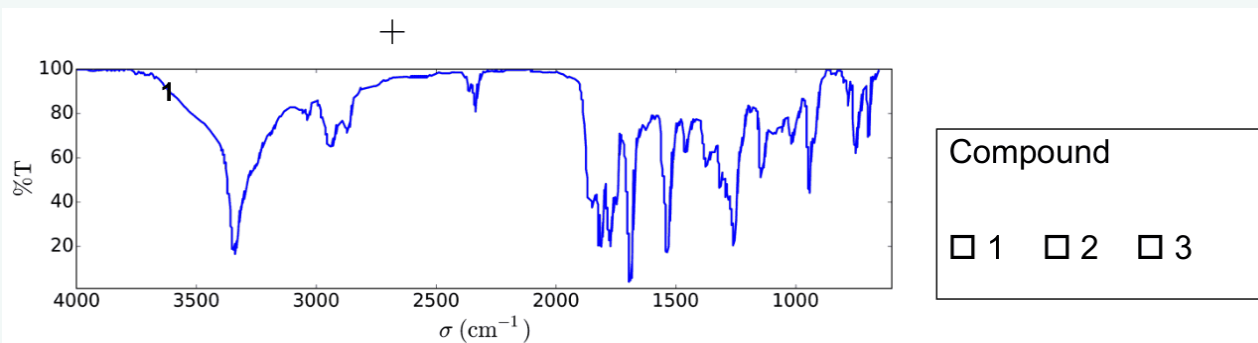
ينتج عن ذلك البوليمر المشترك الكتلي 3.

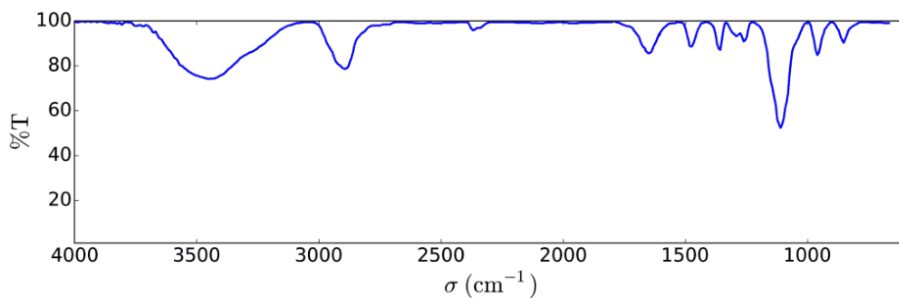


6.3 ارسم الوسيط التفاعلي المتكوّن في الخطوة الأولى من إضافة 1 إلى 2. تؤدي الخطوة الثانية من الآلية إلى تكوّن جزيء غازي، G. ارسم بنيته.



6.4 تُجرى قياسات بالأشعة تحت الحمراء (IR) لتوصيف المركبات. طابق أطياف الأشعة تحت الحمراء الثلاثة مع المركبات 1 و 2 و 3.





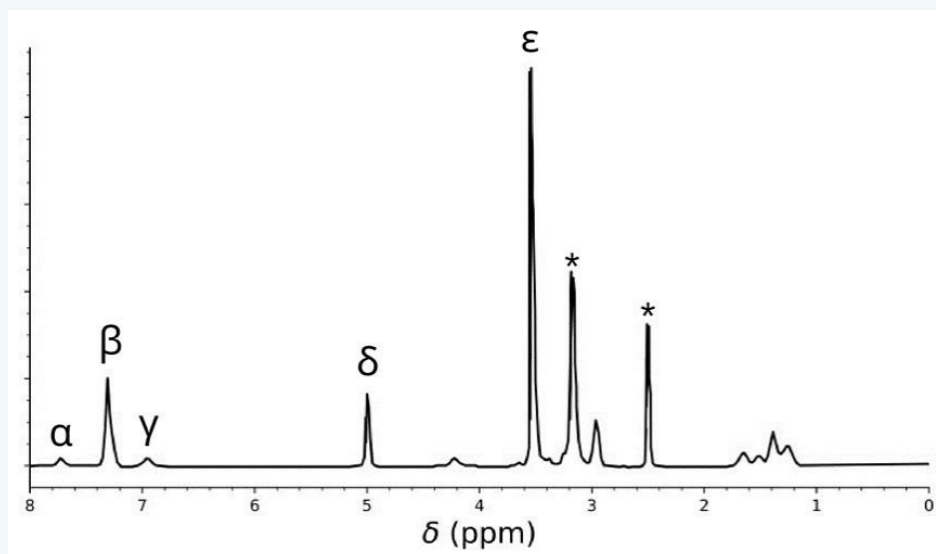
Compound

□ 1 □ 2 □ 3

6.5 يُعرض طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H للبولىمر المشترك 3 (في $d_6\text{-DMSO}$ ، عند 60°C ، و 500 MHz) في الشكل 1. باستخدام بعض إشارات الرنين المغناطيسي النووي أو جميعها، التي ترد مساحتها في الجدول 2، احسب متوسط كتلته المولية العددي M_n ، مع اعتماد n من السؤال 2. لأغراض حساباتك، ارسم دائرة حول مجموعة (مجموعات) الذرات التي استخدمتها، وأعط رموزها (رموزها) المقابل ($\alpha, \beta, \dots$).

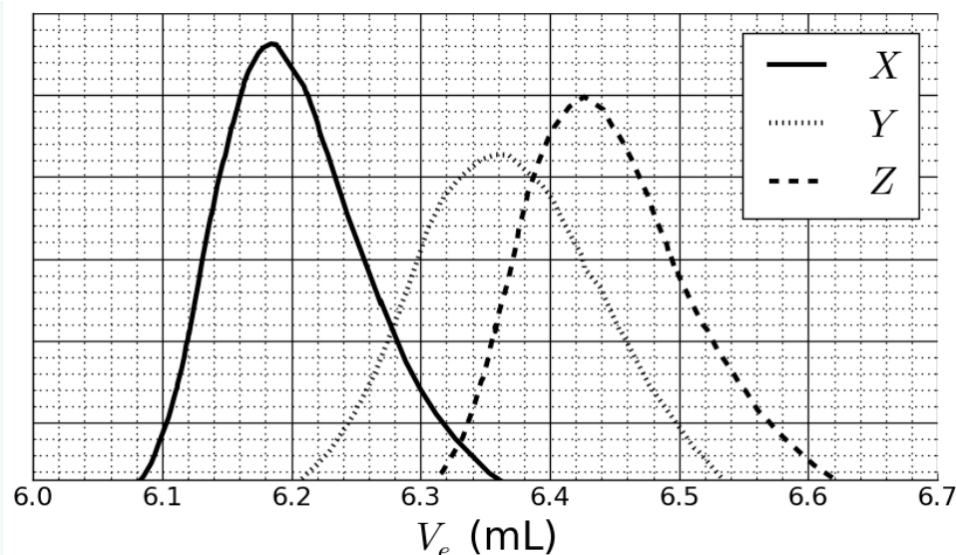
الجدول 2

القيمة	المساحة
α	22.4
β	119
γ	23.8
δ	47.6
ϵ	622



الشكل 1 – تعود الإشارات المعلّمة بالرمز * إلى المذيب والماء.

أنتج تفاعل 1 مع 2 البولىمرات المشتركة 3a بعد 20 h، و 3b بعد 25 h، و 3c بعد 30 h من التفاعل عند 40°C . تُعرض نتائج تجارب كروماتوغرافيا الاستبعاد الحجمي (SEC) في الشكل 2.



الشكل 2 - مخططات كروماتوغرافيا الاستبعاد الحجمي للبوليمرات 3a و 3b و 3c بدلالة حجم الإزاحة، V_e .

6.6 طابق الإشارات في الشكل 2 مع البوليمرات المشتركة 3a و 3b و 3c.

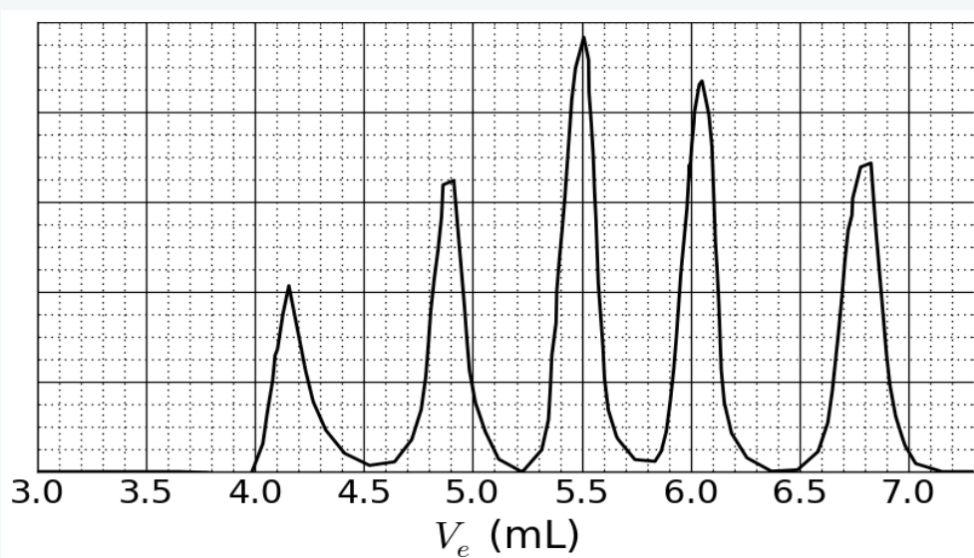
3a: ☐ X ☐ Y ☐ Z

3b: ☐ X ☐ Y ☐ Z

3c: ☐ X ☐ Y ☐ Z

لمعايرة المخطط الكروماتوغرافي، دُرِس مزيج من بوليمرات معيارية ذات كتل معلومة (3، 30، 130، 700 و 7000 kg mol^{-1}) (الشكل 3).

القيمة اللوغاريتمية للكتلة المولية دالة خطية في حجم الإزاحة، V_e .

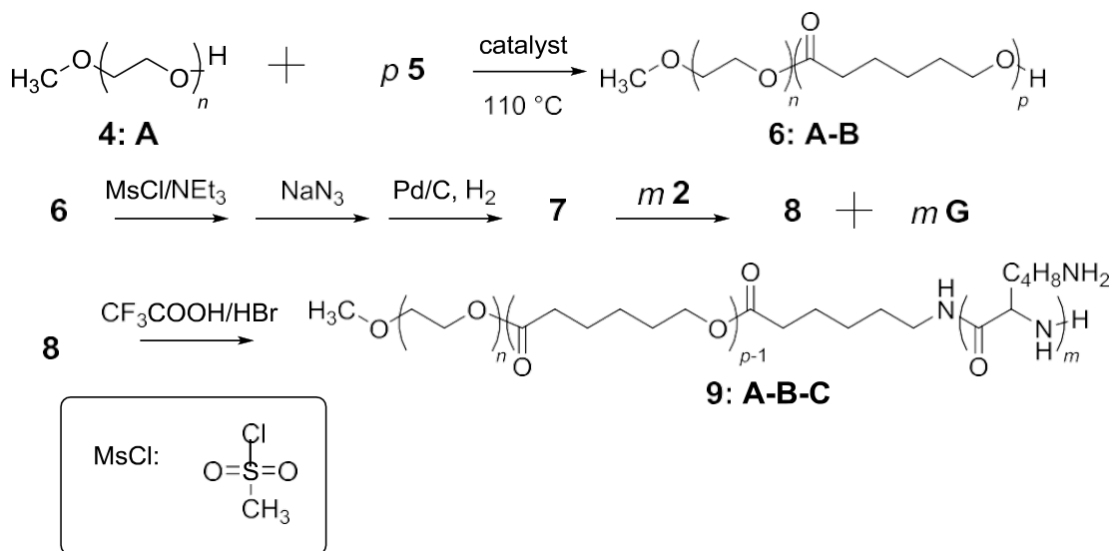


الشكل 3 - مخطط كروماتوغرافيا الاستبعاد الحجمي لمزيج المواد المعيارية.

6.7 استناداً إلى منحنيات كروماتوغرافيا الاستبعاد الحجمي في الشكلين 2 و 3، حدّد V_e للبوليمر المقابل للمنحنى X، واستخدمه لتقدير درجة البلمرة m لكتلته الثانية. فصلّ حساباتك؛ يمكنك استخدام آلة حاسبة أو رسم منحنى بياني.

اصطناع بوليمر مشترك ثلاثي الكتل

للتطبيقات البيولوجية التي تتضمن تكوّن المذيلات، يمكن اصطناع بوليمر مشترك ثلاثي الكتل 9 بإدخال كتلة وسطى، B، باستخدام المونومر 5.



6.8 ارسم بُنى 5 و 7 و 8.

6.9 يمكن استخدام البوليمرات المشتركة الكتلية مزدوجة الألفة، مثل 9: A-B-C، في التطبيقات الطبية، إذ تتجمع ذاتياً في الماء (pH = 7) لتشكّل مذيلات يمكن استخدامها حوامل للأدوية. عيّن خاصية لكل كتلة من البوليمر المشترك. ارسم مخططاً للمذيلة يتضمن 4 سلاسل بوليمرية فقط.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

في الأجزاء البنيوية أدناه، يدل [*] على بقية السلسلة، التي تُعرّف صراحةً في الحل.

- 6.1: **a**: بروتونا المجموعة الأمينية؛ **b**: بروتونات الميثوكسي الثلاثة؛ **c**: البروتونات الموجودان على الكربون المرتبط مباشرةً بنيتروجين المجموعة الأمينية؛ **d**: جميع بروتونات الميثيلين المتبقية.
- 6.2: باستخدام القمة d المرصودة بكاملها،

$$n = \frac{3A_{\text{OC}_2\text{H}_4}}{4A_{\text{OCH}_3}} - \frac{1}{2} = 110.9 \approx 111.$$

- 6.3: الوسيط الناتج عن فتح الحلقة هو ناتج إضافة حمض N^α -الكرباميك، $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{NC}(\text{CCCCNC}(\text{O})\text{OCc1cccc1})\text{C}(\text{O})\text{N}$ ، ويفقد ثنائي أكسيد الكربون، $G = \text{CO}_2$.

- 6.4: تقابل الأطياف الثلاثة، بحسب ترتيب قراءتها،

$$2, \quad 3, \quad 1.$$

- 6.5: تحتوي كتلة الليسين المحمي على نحو 17 بقية:

$$M_n(3) \approx 9.4 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}.$$

استخدم β ، أي بروتونات الفينيل في Cbz، و ϵ ، أي بروتونات الميثيلين في PEG؛ وتعطي δ ، أي مجموعة الميثيلين البنزيلية في Cbz، النتيجة نفسها.

$$3a = Z, \quad 3b = Y, \quad 3c = X. \quad \text{6.6}$$

$$V_e(X) \approx 6.18 \text{ mL}, \quad \text{مما يعطي } M_X \approx 1.9 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1} \text{ و } m \approx 52, \quad \text{تقريباً.} \quad \text{6.7}$$

- **6.8: 5** -ε-كابرولاكتون، PEG **7**: O=C10CCCCC1-بولي(ε-كابرولاكتون) ذو نهاية أمينية، ينتهي بـ $\text{C}(=O)\text{CCCCCN}$. **8**: PEG [*] -بولي(ε-كابرولاكتون)-بولي(Cbz-N^ε-ليسين)، يتكوّن بإضافة m من بقايا الليسين الحمضي إلى النيتروجين الطرفي في 7؛ ووحدة تكراره الببتيدية هي $\text{C}(=O)\text{C}(\text{CCCCNC}(=O)\text{OCc1cccc1})\text{N}$ [*].
- **6.9: A**: PEG متعادل محب للماء. **B**: بولي(ε-كابرولاكتون) كاره للماء. **C**: بولي ليسين محب للماء وموجب الشحنة. ارسم أربعة مقاطع B متجمعة في لب الذيلة، مع أربعة أذرع A وأربعة أذرع C ممتدة إلى الماء.

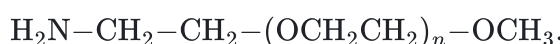
الحل

في البوليمرات متغيرة الطول، لا يمكن لسلسلة SMILES عادية واحدة أن تحدد التوزيع كاملاً. فيما يلي، يُقصد بـ **بناء SMILES** وصل السلاسل النصية المذكورة، مع تكرار جزء منها العدد الصحيح المحدد من المرات. وتحدد الصيغ المصاحبة كيفية اتصال الذرات ومتوسط أعداد وحدات التكرار.

لا تحدد البنى المعطاة الكيمياء الفراغية المطلقة عند ذرات كربون α في الليسين. لذلك، تترك سلاسل SMILES هذه المراكز الفراغية غير محددة؛ وتحافظ التفاعلات المبينة على تكوينها الفراغي.

6.1 — تعيين إشارات البروتونات

للمركب **1**، α-ميثوكسي-ω-أمينو بولي إيثيلين غليكول، بنية الاتصال الآتية:



يُبنى SMILES الخاص به من CO + n نسخ من CCO + CCN، عند القراءة بدءاً من نهاية الميثوكسي.

الإشارة	التعيين	عدد البروتونات في كل سلسلة	السبب
a, 2.7 ppm	NH ₂ الطرفية	2	تختفي هذه البروتونات القابلة للتبادل بعد إضافة أكسيد الديوتيريوم.
b, 3.3 ppm	OCH ₃ الطرفية	3	تكاملها يساوي 3/2 من تكامل أيٍّ من المجموعتين الطرفيتين ذواتي البروتونين.
c, 3.4 ppm	NH ₂ -CH ₂	2	هذه مجموعة الميثيلين الطرفية المتبقية ذات البروتونين والإشارة المتميزة.
d, نحو 3.5 ppm	جميع مجموعات الميثيلين الأخرى	$4n + 2$	هذه هي بروتونات الميثيلين المجاورة للأكسجين في سلسلة PEG.

في الرسم المطلوب، ضع **a** في كلا المربعين المجاورين لذرتي الهيدروجين المرتبطتين بالنيتروجين، و**b** في المربعات الثلاثة المجاورة لذرات هيدروجين الميثيل الطرفي، و**c** في كلا المربعين على مجموعة الميثيلين المرتبطة مباشرةً بالنيتروجين، و**d** في كل مربع آخر خاص ببروتون ميثيلين.

أكسيد الديوتيريوم هو الماء الثقيل، و SMILES الخاص به هو $\text{O}[2\text{H}][2\text{H}]$ ؛ ويؤدي إحلال الديوتيريوم محل هيدروجين المجموعة الأمينية إلى إزالة تلك النوى من طيف الرنين المغناطيسي النووي للبروتون.

6.2 — درجة بلمرة الكتلة الأولى

ليكن q التكامل المقابل لبروتون واحد في كل سلسلة. تعطي مجموعة الميثوكسي

$$A_{\text{OCH}_3} = 3q.$$

تحتوي البنية المرسومة على مجموعة ميثيلين طرفية واحدة مجاورة للأكسجين خارج القوسين، إضافةً إلى n من وحدات الأوكسي إيثيلين. لذلك، يكون تكامل القمة d بكاملها

$$A_d = (4n + 2)q.$$

وبناءً على ذلك،

$$\frac{A_d}{A_{\text{OCH}_3}} = \frac{4n+2}{3},$$

و

$$n = \frac{1}{4} \left(\frac{3A_d}{A_{\text{OCH}_3}} - 2 \right).$$

عددياً،

$$n = \frac{1}{4} \left(\frac{3(133.7)}{0.9} - 2 \right) = 110.9167 \approx 111.$$

إذا كان $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ يعني تكاملاً صُحِّح مسبقاً ليشمل فقط وحدات التكرار داخل القوسين، فإن

$$A_{\text{OC}_2\text{H}_4}^{\text{repeat}} = A_d - \frac{2}{3} A_{\text{OCH}_3}, \quad n = \frac{3A_{\text{OC}_2\text{H}_4}^{\text{repeat}}}{4A_{\text{OCH}_3}}.$$

وهكذا تتوافق النسبة المألوفة بين وحدات التكرار والمجموعة الطرفية مع التعبير المصحح لمساهمة النهاية.

6.3 — فتح الحلقة وتحرير الغاز

نعرف

$$P = \text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3, \quad R = (\text{CH}_2)_4\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5.$$

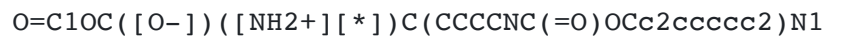
إذن، الأمين البادئ هو $\text{P}-\text{NH}_2$. مجموعة الحماية بنزيل أوكسي كربونيل، أو **Cbz**، لها جزء ارتباط بصيغة SMILES هو $\text{C}(=\text{O})\text{OCc1ccccc1}[*]$

للمركب 2، أنهيدريد N -كربوكسي لـ N^ϵ -Cbz-ليسين، صيغة SMILES الآتية:



يهاجم الأمين مجموعة الكربونيل المشتقة من مجموعة الكربوكسيل في الحمض الأميني، أي مجموعة كربونيل الحلقة المجاورة لكربون α . وتنتقل إلكترونات π للكربونيل إلى الأكسجين.

عند تفصيل الآلية إلى خطوات أولية، يكون وسيط الإضافة رباعي السطوح ثنائي الشحنة المتكون مباشرة هو:

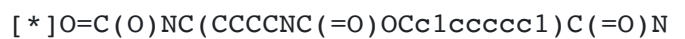


هنا يمثل $[*]$ المجموعة P . لرسمه، أبقي الحلقة الخماسية، واستبدل بالكربونيل الذي تعرّض للهجوم ذرة كربون رباعية السطوح تحمل O^- ، واربط مجموعة $\text{P}-\text{NH}_2^+$ المهاجمة بتلك الذرة.

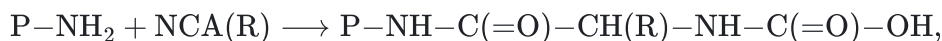
يؤدي انهيار هذا الوسيط إلى كسر رابطة الأسيل-الأكسجين في الحلقة. ويعطي انتقال البروتون ناتج إضافة حمض N^α -الكرباميك ذي الحلقة المفتوحة:



وصيغة SMILES الخاصة به هي:



هذا هو الوسيط الذي يسبق مباشرة خطوة إنتاج الغاز. ويمكن كتابة تكوينه وتفككه كما يلي:



حيث يدل $\text{NCA}(\text{R})$ على المونومر 2.

لناتج الإدراج الأول، أميد PEG لـ N^ϵ -Cbz-ليسين، صيغة SMILES الآتية:



يمكن لمجموعته الأمينية المتكوّنة حديثاً أن تهاجم مونومراً آخر، فتتّمي الكتلة الببتيدية. ويتحرر جزيء غاز واحد لكل مونومر يُدمج. إذن **G هو ثنائي أكسيد الكربون**، CO_2 ، وصيغة SMILES له هي $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. ارسمه جزيئاً خطياً بزاوية $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ تساوي 180° . تفاعل البلمرة الكلي هو



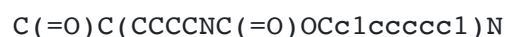
6.4 — تحديد أطياف الأشعة تحت الحمراء

السمات المميّزة	المركب	الطيف بحسب ترتيب القراءة
حزم كربونيل قوية عالية التردد للأنتهيدريد الحلقي، تقع تقريباً في المجال $1850-1780 \text{ cm}^{-1}$ ، إلى جانب كربونيل الكربامات في Cbz.	2	الطيف الأول
حزم كربونيل الببتيد/الكربامات وحزم الأميد، إلى جانب امتصاص قوي لإيثير PEG قرب 1100 cm^{-1} .	3	الطيف الثاني
امتصاص قوي للإيثير وامتصاص للمجموعة الأمينية، دون حزمة كربونيل قوية.	1	الطيف الثالث

يستهلك فتح الحلقة المجموعة الوظيفية للأنتهيدريد الحلقي في 2، ويُنشئ روابط أميدية ببتيدية في 3. ولا يحتوي المركب 1 على مجموعات كربونيل.

6.5 — متوسط الكتلة المولية العددي من الرنين المغناطيسي النووي

المركب 3 هو PEG-كتلة-بولي($\text{Cbz}-N^\epsilon$ -ليسين). وتُحصل صيغة SMILES الخاصة به بإلحاق m نسخ من



ببناء SMILES للمركب 1.

تكفي الإشارات الآتية للبروتونات غير القابلة للتبادل:

الإشارة	المجموعة	عدد البروتونات في كل سلسلة
β ، نحو 7.3 ppm	مجموعات الفينيل في Cbz	$5m$
δ ، نحو 5.0 ppm	مجموعات $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ البنزيلية في Cbz	$2m$
ϵ ، نحو 3.5 ppm	مجموعات الميثيلين المجاورة للأكسجين في PEG	$4n + 2$

تتوافق إشارتا Cbz تماماً بعد التطبيع:

$$\frac{A_\beta}{5} = \frac{119}{5} = 23.8, \quad \frac{A_\delta}{2} = \frac{47.6}{2} = 23.8.$$

باستخدام $n \approx 111$ ،

$$m = \frac{A_\beta/5}{A_\epsilon/(4n+2)} = \frac{119/5}{622/446} = 17.07 \approx 17.$$

إن استخدام وحدات تكرار PEG داخل القوسين فقط، وإهمال بروتوني الميثيلين الطرفيين، يعطي $m = 16.99$ ، مع بقاء النتيجة المذكورة نفسها.

بالنسبة إلى الدوائر المطلوبة، علم حلقات الفينيل في Cbz وذرات الهيدروجين العطرية الخمس فيها بالرمز β ، ومجموعات الميثيلين في PEG التي تسهم في الإشارة عند 3.5 ppm بالرمز ϵ . ويمكن أيضاً إحاطة مجموعات الميثيلين البنزيلية في Cbz بدوائر وتسميتها δ .

الصيغة الجزيئية للبادئ 1 هي



ومن ثم فإن كتلته المولية هي

$$M(1) = nM(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) + M(\text{C}_3\text{H}_9\text{NO}) \approx 44.05n + 75.11.$$

عند $n = 111$ ،

$$M(1) \approx 4965 \text{ g mol}^{-1}.$$

يفقد كل مونومر يُدمج جزيئاً واحداً من ثنائي أكسيد الكربون. لذلك، تكون صيغة بقية الليسين المحمي $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ ، وتكون كتلتها المولية

$$M_{\text{residue}} = M(2) - M(\text{CO}_2) = 306.3 - 44.0 = 262.3 \text{ g mol}^{-1}.$$

وعليه،

$$M_n(3) = M(1) + m M_{\text{residue}},$$

$$M_n(3) \approx 4965 + 17.07(262.3) \approx 9.44 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}.$$

بدقة مناسبة،

$$M_n(3) \approx 9.4 \text{ kg mol}^{-1}.$$

6.6 — تعيين منحنيات كروماتوغرافيا الاستبعاد الحجمي

في كروماتوغرافيا الاستبعاد الحجمي، تدخل لفائف البوليمر الأكبر حجماً عدداً أقل من المسام، ويُزاح عند أحجام أصغر.

مع تقدم البلمرة، تنمو الكتلة الثانية. لذلك، في إطار المقارنة المذكورة،

$$M(3c) > M(3b) > M(3a),$$

وتكون أحجام الإزاحة مرتبة بالترتيب المعاكس.

بما أن X يُزاح أولاً، ثم Y ، وأخيراً Z ، فإن

$$3a = Z, \quad 3b = Y, \quad 3c = X.$$

6.7 — تقدير طول الكتلة الثانية بكروماتوغرافيا الاستبعاد الحجمي

تقع قمة المنحنى X تقريباً عند

$$V_e(X) \approx 6.18 \text{ mL}.$$

عُيِّن المواد المعيارية بدءاً من أكبر كتلة عند أصغر حجم إزاحة، وصولاً إلى أصغر كتلة عند أكبر حجم. القراءات التقريبية من الشكل 3 هي:

$\text{kg mol}^{-1} / M$	mL / V_e
7000	4.15
700	4.90
130	5.50
30	6.05
3	6.80

تعطي الملاءمة الخطية لهذه النقاط الخمس

$$\log_{10} \left(\frac{M}{\text{kg mol}^{-1}} \right) \approx 9.046 - 1.258 \frac{V_e}{\text{mL}}.$$

عند $V_e = 6.18 \text{ mL}$ ،

$$M_X \approx 10^{9.046 - 1.258(6.18)} \approx 18.7 \text{ kg mol}^{-1}.$$

ب طرح مساهمة بادئ PEG والقسمة على كتلة بقية الليسين المحمي، نحصل على

$$m_X = \frac{M_X - M(1)}{M_{\text{residue}}},$$

$$m_X \approx \frac{18\,700 - 4965}{262.3} \approx 52.$$

$$m_X \approx 5.2 \times 10^1.$$

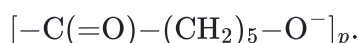
هذا تقدير مستند إلى الرسم البياني ومرتبطة بقيمة كروماتوغرافيا الاستبعاد الحجمي. ودقته أقل مما قد توحي به الأرقام المعروضة في الحسابات الوسيطة.

6.8 — بنى 5 و7 و8

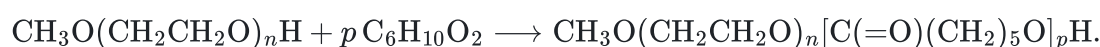
المركب 5 هو ϵ -كابرولاكتون، ويُسمى أيضًا أوكسيان-2-ون:



ارسم إسترًا حلقيًا سباعي الأعضاء يحتوي على ذرة كربون كربونيلية واحدة، وذرة أكسجين واحدة في الحلقة، وخمس ذرات كربون ميثيلينية. وتعطي بلمرته بفتح الحلقة كتلة البولي إستر

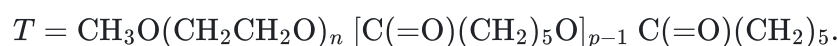


يُدمج اللاكتون دون فقدان جزيء صغير:



هذا هو تفاعل 4 مع p جزيئات من 5 لتكوين 6.

لاختصار الصيغ البنيوية، نعرّف



وعندئذ يكون المركب 6 هو $T-\text{OH}$.

المركب 7 هو PEG-بولي(ϵ -كابرولاكتون) المقابل ذو النهاية الأمينية:

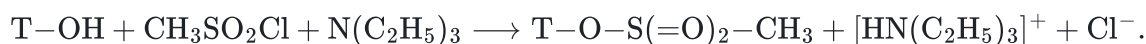


يُبنى SMILES الخاص به كما يلي:

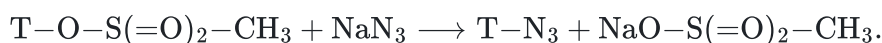
- CO ؛
- يتبعه n نسخ من CCO ؛
- يتبعها $p - 1$ نسخ من $\text{C}(=\text{O})\text{CCCCO}$ ؛
- يتبعها $\text{C}(=\text{O})\text{CCCCN}$.

تُحلّ التحويلات الثلاثة مجموعة أمينية محل مجموعة الهيدروكسيل الطرفية.

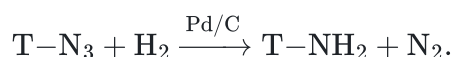
أولاً، تؤدي المسيلة إلى تنشيط الكحول:



ثم يحل الأزيد محل الميثان سلفونات:



أخيراً، تختزل الهدرجة الحفزية الأزيد العضوي:



الأنواع الكيميائية ذات الصلة وصيغ SMILES الخاصة بها هي:

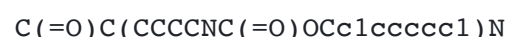
النوع الكيميائي	SMILES
كلوريد الميثان سلفونيل	$\text{CS}(=\text{O})(=\text{O})\text{Cl}$
ثلاثي إيثيل أمين	$\text{CCN}(\text{CC})\text{CC}$
كلوريد ثلاثي إيثيل الأمونيوم	$\text{CC}[\text{NH}^+](\text{CC})\text{CC} . [\text{Cl}^-]$

النوع الكيميائي	SMILES
ميثان سلفونات البوليمر، حيث $T = [*]$	<chem>OS(=O)(=O)C[*]</chem>
أزيد الصوديوم	<chem>[-N] = [+N] = [-N] . [+Na]</chem>
أزيد البوليمر، حيث $T = [*]$	<chem>N = [N+] = [N-] [*]</chem>
ميثان سلفونات الصوديوم	<chem>CS(=O)(=O)[O-].[+Na]</chem>
الهيدروجين	<chem>[H][H]</chem>
النيتروجين	<chem>N#N</chem>

المركب 8 هو PEG-بولي(ε-كابرولاكتون)-بولي(N^{ϵ} -Cbz-ليسسين):



يُبنى SMILES الخاص به باستخدام البناء الكامل للمركب 7 متبوعاً بـ m نسخ من



وهكذا يصبح النيتروجين الطرفي في 7 نيتروجين الأميد الذي يصل الكتلتين B و C. وتبقى النهاية البعيدة للكتلة الببتيدية مجموعة أمينية.

تفاعل نمو السلسلة الموزون هو



لرسم 8، خذ البنية 9 الواردة في السؤال، واستبدل بكل مجموعة NH_2 في السلاسل الجانبية لليسين المجموعة



تزيل المعالجة الحمضية النهائية مجموعات Cbz هذه. وعند كتابتها للمجموعات الأمينية المتعادلة المبينة في البنية 9، تكون معادلة شطر مجموعة الحماية الموزونة هي



صيغة SMILES لبروميد الهيدروجين هي Br؛ وللمذيب الحمضي، حمض ثلاثي فلورو الأسيتيك، هي $O=C(O)C(F)(F)F$ ؛ وللنتائج الجانبية بروميد البنزيل هي BrCc1ccccc1. وفي مزيج التفاعل الحمضي، تُبرتن الأميئات المتحررة بفعل كمية إضافية من الحمض.

تُحصل بنية الاتصال المتعادلة للمركب 9، PEG-بولي(ε-كابرولاكتون)-بولي ليسين، بإلحاق m نسخ من



بالبناء الخاص بالمركب 7.

6.9 — خواص الكتل والمذيلة ذات السلاسل الأربع

الكتلة	الهوية الكيميائية	صيغة SMILES تمثيلية لوحدة التكرار	الخاصية عند pH 7
A	بولي إيثيلين غليكول	<chem>[*]CCO[*]</chem>	محب للماء ومتعادل كهربائياً
B	بولي(ε-كابرولاكتون)	<chem>[*]C(=O)CCCCCO[*]</chem>	كاره للماء ومتعادل كهربائياً
C	بولي ليسين	<chem>[*]C(=O)C(CCCC[NH3+])N[*]</chem>	محب للماء وموجب الشحنة

تُماهى سلاسل PEG عبر ذرات الأكسجين الإيثيرية فيها. وتحتوي كتلة الكابرولاكتون على تتابعات طويلة من مجموعات الميثيلين، وتفضّل لب المذيلة الكاره للماء. وتكون غالبية المجموعات الأمينية في السلاسل الجانبية لليسين مبرتنة عند pH 7، مما يعطي مجموعات NH_3^+ وكتلة كاتيونية مميّهة. ويمكن أيضاً أن تُبرتن المجموعة الأمينية الطرفية الحرة.

لرسم المذيلة ذات السلاسل الأربع المطلوبة، ارسم الترتيب الآتي:

1. ارسم دائرة تمثل اللب الكاره للماء.

2. ضع داخلها أربعة مقاطع B مطوية بالضبط، وسمّها من B_1 إلى B_4 .

3. لكل سلسلة i ، ضع وصلتي A-B و B-C الخاصتين بها قرب سطح اللب.
4. مدد ذراعاً مميّهة واحدة A_i وذراعاً موجبة الشحنة واحدة C_i إلى الخارج داخل الماء.

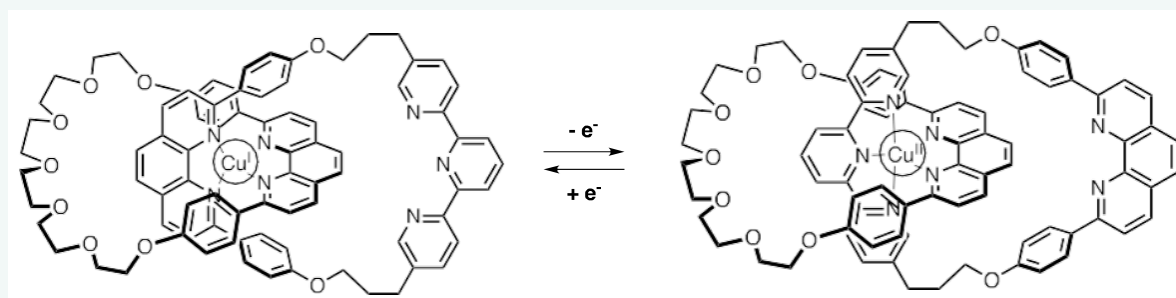
إذن تمتد كل سلسلة متصلة من ذراع A خارجية، مروراً بمقطع B مدفون، ثم تعود إلى الخارج عبر ذراع C خارجية. ويحتوي الرسم على أربعة مقاطع B في اللب وثمانية أذرع خارجية محبة للماء: أربعة A وأربعة C. ضع علامات الشحنات الموجبة على امتداد الأذرع C.

يصف SMILES الاتصال التساهمي لكل سلسلة؛ ولا يمثل هذه الهيئة المطوية أو تجمع المذيلة غير التساهمي.

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

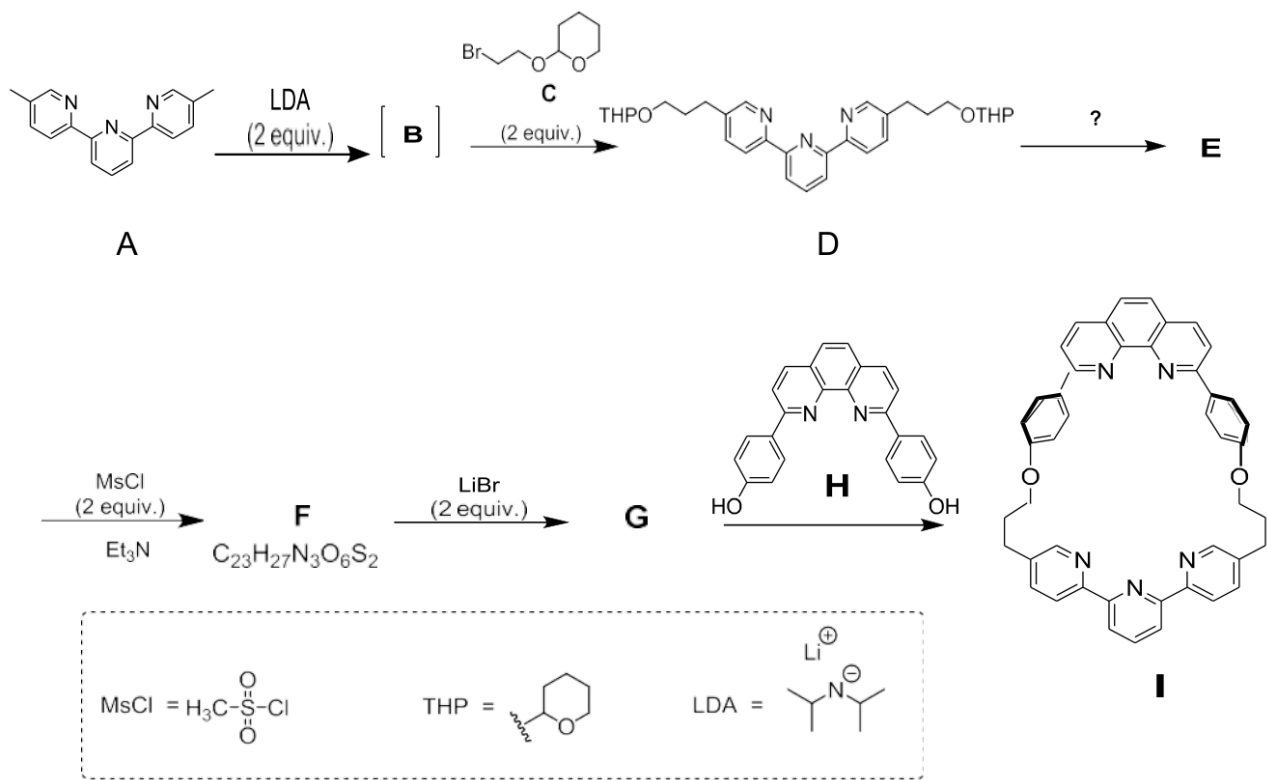
المسألة 7: حركة الحلقات في [2]كاتينان

في عام 2016، مُنحت جائزة نوبل في الكيمياء إلى B. L. Feringa و Sir J. F. Stoddart و J.-P. Sauvage «لتصميم الآلات الجزيئية واصطناعها». ومن أمثلتها [2]كاتينان، وهو جزيء يتكوّن من حلقتين متشابكتين. في هذا النظام، تحتوي إحدى الحلقتين الكبيرتين على ربيطة فينانثرولين واحدة (ثنائية السن)، وتحتوي الثانية على ربيطتين: ربيطة فينانثرولين وربطة تيربيريدين (ثلاثية السن). يتناسق أيون نحاس مع ربيطة واحدة من كل حلقة كبيرة. وبحسب حالة أكسدة النحاس ($I+$ أو $II+$)، يُحصل على ترتيبين (الشكل 1).



الشكل 1 – تعدّد حالات الاستقرار لحلقة في [2]كاتينان.

يُجرى اصطناع الحلقة الكبيرة كما يأتي:



7.1 ارسم بنية **B**.

7.2 ارسم بُنى **E** و **F** و **G**.

7.3 اختر من شروط التفاعل الآتية الشرط أو الشروط التي يمكن أن تُنتج **E** من **D**.

- ☐ H^+ , H_2O
- ☐ OH^- , H_2O
- ☐ NaBH_4 , CH_3OH
- ☐ Pd/C , THF , H_2

ضع علامة في المربع المناسب.

7.4 في استراتيجية الاصطناع، يُستخدم MsCl للحصول على:

- ☐ مجموعة مغادرة
- ☐ مجموعة حماية
- ☐ مجموعة معطّلة
- ☐ مجموعة موجّهة

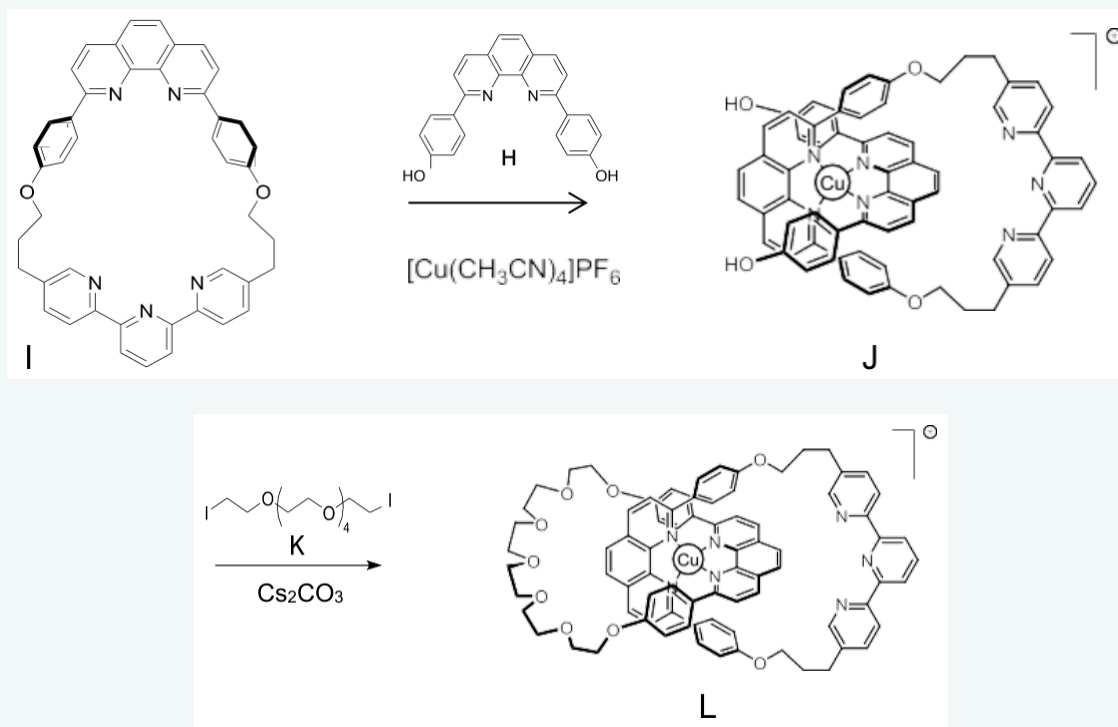
ضع علامة في المربع المناسب.

7.5 يُحصل على **G** بتفاعل **F** مع LiBr في الأسيتون. هذا التفاعل هو:

- ☐ استبدال عطري إلكتروفيلي،
- ☐ استبدال عطري نوكلئوفيلي،
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}1$
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}2$

ضع علامة في المربعات المناسبة.

7.6 ارسم الحالة الانتقالية للخطوة المحددة لسرعة التفاعل $G \rightarrow F$ ، موضحاً هندستها ثلاثية الأبعاد. مثل مركز تفاعل واحد فقط. يمكن تمثيل السلسلة الكربونية الرئيسية بمجموعة R. يعتمد اصطناع [2]كاتينان L على تأثير القالب لمعقد نحاس:



7.7 اكتب التوزيع الإلكتروني الكامل لـ Cu(0) في حالته الأرضية. حدد حالة أكسدة Cu في المعقد J، واكتب التوزيع الإلكتروني لـ Cu في الأيون الحر الموافق لـ J.

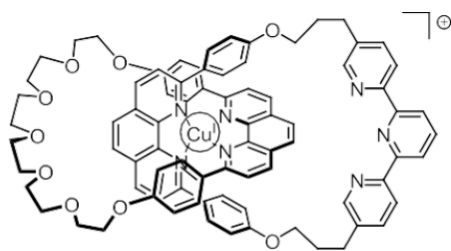
7.8 اختر هندسة أيون النحاس في L. بافتراض هندسة مثالية للربيطات حول مركز النحاس، ارسم مستويات الطاقة الإلكترونية للمدارات d وفقاً لنظرية المجال البلوري. املأ مخطط المدارات. حدد القيمة القصوى للـ S المغزلي (S) لهذا المعقد. هندسة Cu في L هي:

- ☐ ثمانية السطوح،
- ☐ رباعية السطوح،
- ☐ مربعة مستوية،
- ☐ ثنائية الهرم ثلاثية القاعدة.

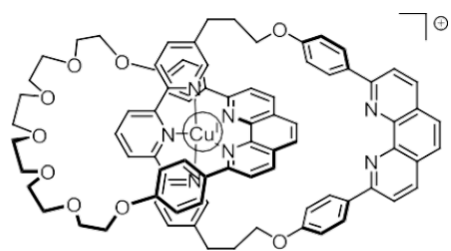
7.9 اختر من المركبات الآتية المركب أو المركبات التي يمكن أن تزيل أيون النحاس من L للحصول على [2]كاتينان الحر (ضع علامة في المربعات المناسبة):

- ☐ CH_3CN
- ☐ NH_4PF_6
- ☐ KCN
- ☐ tren

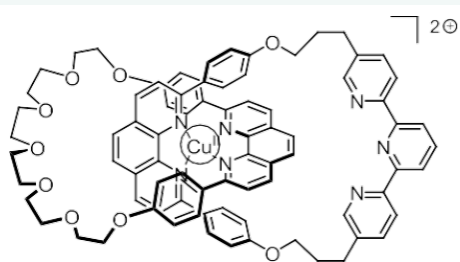
في [2]كاتينان L، يمكن أن يوجد أيون النحاس في حالتي أكسدة (+I) أو (+II)، ولكل منهما كرة تناسق مختلفة (رباعية التناسق أو خماسية التناسق، على الترتيب).



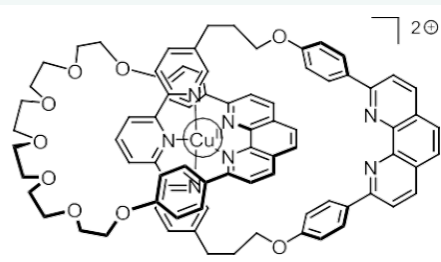
Cu^IN₄



Cu^IN₅



Cu^{II}N₄



Cu^{II}N₅

الشكل 2 – حالات [2]كاتينات L

يمكن الاستدلال على استقرار معقدات Cu(I) بمقارنة بُناها الإلكترونية ببنية غاز نبيل.

7.10 املأ الفراغات بعدد أو بعلامة:

- يحتوي معقد Cu^IN₄ على □ (عدد إلكترونات في كرة تناسق الفلز).
- يحتوي معقد Cu^IN₅ على □ (عدد إلكترونات في كرة تناسق الفلز).
- معقد Cu^IN₄ هو (ضع علامة):

□ أكثر استقرارًا من معقد Cu^IN₅ أو

□ أقل استقرارًا من معقد Cu^IN₅.

7.11 املأ المربعات ذات الحدود المتصلة بتسميات المعقدات المعنية في الشكل 2، وأكمل التسلسل لتحقيق التحكم الكهروكيميائي في النظام باستخدام الترميز الآتي للمربعات ذات الحدود المتقطعة:



(دوران) ؛ +e⁻ ؛ -e⁻.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

يُقصَد بـ **التيربيريدين** هنا هيكل 2', 6' : 2, 2'-تيربيريدين. تُعطى صيغة SMILES عند التعريف الأول بكل بنية مطلوبة؛ وتشير الرموز الحرفية اللاحقة إلى تلك البنى.

- **7.1 — B:** مشتق ثنائي الليثيوم من **A**، تتحول فيه مجموعتا الميثيل المستبدلتان إلى أنيونين كربونيين من نوع -CH₂-: **5,5-بيس(ليثيوميثيل)-2,2':6,6'-تيربيريدين**.

SMILES: [Li+].[Li+].[CH2-]c1ccc(-c2cccc(-c3ccc([CH2-])cn3)n2)nc1

• 7.2 — E و F و G:

- **E: 5,5"** -بيس(3-هيدروكسي بروبيل)-2,2,6,6'-تيربيريدين.
SMILES: OCCCC1CCC(-C2CCCC(-C3CCC(CCCO)CN3)N2)NC1
- **F: 5,5"** -بيس(3-ميثان سلفونيل أوكسي) بروبيل]-2,2,6,6'-تيربيريدين.
SMILES: CS(=O)(=O)OCCCC1CCC(-C2CCCC(-C3CCC(CCCOS(=O)(=O)C)CN3)N2)NC1
- **G: 5,5"** -بيس(3-بروموبروبيل)-2,2,6,6'-تيربيريدين.
SMILES: BrCCCC1CCC(-C2CCCC(-C3CCC(CCCBr)CN3)N2)NC1

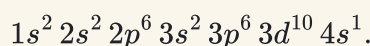
• **7.3:** اختر H^+ , H_2O فقط: يزيل الحمض المائي مجموعات الحماية THP.

• **7.4:** اختر مجموعة مغادرة.

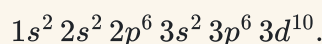
• **7.5:** اختر S_N2 فقط.

• **7.6:** ارسم حالة انتقالية من نوع S_N2 تكون فيها $Br \cdots C \cdots O$ على استقامة واحدة، مع رابطة $C-Br$ متكونة جزئياً ورابطة $C-O$ مكسورة جزئياً. تقع مستبدلات الكربون R و H و H في مستوى عمودي على ذلك المحور.

• **7.7:** ذرة النحاس، $[Cu]$:



حالة أكسدة النحاس في **J** هي **I+**. ولأيون النحاس(I) الحر، $[+Cu]$ ، التوزيع الآتي:



• **7.8:** رباعية السطوح؛ مدارات e أدنى ومدارات t_2 أعلى، وتشغلها الإلكترونات وفقاً للتوزيع $e^4 t_2^6$. كل مدار d مشغول بالإلكترونين؛ $S_{\max} = 0$.

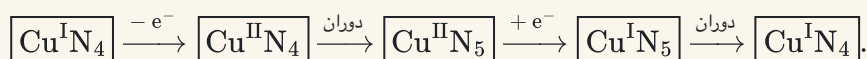
• **7.9:** اختر **KCN** و **tren**:

• سيانيد البوتاسيوم: $N\#[-C] \cdot [+K]$

• تريس(2-أمينوإيثيل)أمين، $tren: NCCN(CCN)CCN$

• **7.10:** 18 إلكترونًا، و 20 إلكترونًا، و $Cu^I N_4$ أكثر استقرارًا. العدان الذريان الفعّالان الموافقان، بما يشمل إلكترونات اللبّ للفلز، هما 36 و 38.

• **7.11:** الدورة هي



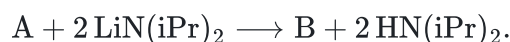
الحل

7.1 — تكون B وبنيته

المركب **A** هو **5,5"-ثنائي ميثيل-2,2,6,6'-تيربيريدين**، وصيغة SMILES له
.Cc1ccc(-c2cccc(-c3ccc(C)cn3)n2)nc1

ثنائي إيزوبروبيل أميد الليثيوم، **LDA**، قاعدة قوية ذات إعاقه فراغية كبيرة:
.CC(C)[N-]C(C)C.[+Li]

ينتزع كل مكافئ بروتوناً واحداً من إحدى مجموعتي الميثيل المستبدلتين. وباستخدام مكافئين، تتحوّل مجموعتا الميثيل كلتاهما إلى أنيونات بيريديل ميثيل الكربونية:



الحمض المرافق هو ثنائي إيزوبروبيل أمين، .CC(C)NC(C)C.

لرسم **B**، أبقِ حلقات البيريدين الثلاث وروابطها كما هي تمامًا في **A**، واستبدل كل مجموعة CH_3 - بمجموعة CH_2^- - . أدرج أيوني Li^+ مقابلين. لا تحدّد صيغة SMILES الأيونية في الإجابات تناسق الليثيوم أو تجمّعه.

الإلكتروفيل **C** هو **2-(2-بروموايثوكسي)رباعي هيدرو-2H-بيران**،
BrCCOC1CCCCO1.

يهاجم كل أنيون كربوني ذرة الكربون الأولية المرتبطة بالبروم فيه:



وبالتالي، يكون كل ذراع في **D** كما يأتي



توفّر ذرة كربون الميثيل الأصلية مجموعة الميثيلين الأولى؛ ويوفّر **C** مجموعتي الميثيلين التاليتين.

7.2 — بُنى E و F و G

يبقى هيكل التيربيريدين والسلسلتان الجانبيتان المؤلفتان من ثلاث ذرات كربون دون تغيير خلال هذه التحوّلات. ولا تتغيّر إلا المجموعات الوظيفية الطرفية:

المركّب	كل مستبدل في الموضعين 5 و 5"	الصيغة الجزيئية
E	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$
F	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OS}(=\text{O})_2\text{CH}_3$	$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2$
G	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{N}_3$

وعليه:

1. تؤدي إزالة مجموعات THP إلى ثنائي الكحول **E**.
2. تؤدي مسيلة مجموعتي الكحول إلى ثنائي الميسيلات **F**.
3. يؤدي استبدال مجموعتي الميسيلات بالبروميد إلى ثنائي البروميد **G**.

للتحقّق من الاتساق، يضيف تحويل كل كحول إلى ميسيلات مقدارًا صافيًا قدره $\text{CH}_2\text{O}_2\text{S}$. لذلك،



وهو ما يطابق الصيغة المطبوعة لـ **F**.

7.3 — شروط $\text{D} \rightarrow \text{E}$

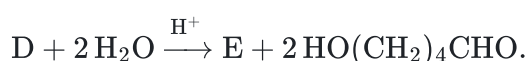
المركّب **D** هو **5,5-بيس[3-(رباعي هيدرو-2H-بيران-2-يل أوكسي)بروبيل]-2,2,6,6-تيربيريدين**، وصيغة SMILES له
c1cc(-c2ccc(CCCOC3CCCCO3)cn2)nc(-c2ccc(CCCOC3CCCCO3)cn2)c1.

إيثرات THP فيه هي أسيتالات. تخضع الأسيتالات للتحلل المائي المحفّز بالحمض، فتُستعاد الكحولات المحمية. اختر:



هنا يُمثّل البروتون بـ $[\text{H}^+]$ والماء بـ O .

المعادلة الموزونة، مع كتابة الناتج المشتق من THP بصورته مفتوحة السلسلة، هي



الناتج المرافق هو **5-هيدروكسي بنتانال**، $\text{O}=\text{CCCCCO}$ ، الذي يمكن أن يكون في اتزان مع نصف الأسيتال الحلقي الموافق له.

لا تؤدي الشروط الأخرى المدرجة إلى نزع الحماية المطلوب:

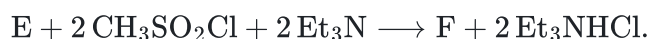
- لا يُحلّل الهيدروكسيد المائي الأسيتال مائيًا في الظروف المعتادة.

- لا يشطر بوروهيدريد الصوديوم في الميثانول أسياتلات THP هذه.
- لا يُعد الهيدروجين مع Pd/C طريقة التحلل الهيدروجيني المناسبة لإيثرات THP.

لا تُحدّد في المسألة هيئة مطلقة عند ذرات كربون الأسياتال في THP، ولذلك تترك صيغ SMILES الموافقة تلك الكيمياء الفراغية غير محدّدة.

7.4 — دور MsCl

كلوريد الميثان سلفونيل، أو كلوريد الميسيل، هو $\text{Cl}(\text{=O})(\text{=O})\text{CS}$. وهو يحوّل كل كحول إلى إستر ميثان سلفونات:



يستقبل ثلاثي إيثيل أمين، $\text{CC}(\text{CN})(\text{CC})(\text{CC})$ ، البروتونات ويعطي **كلوريد ثلاثي إيثيل الأمونيوم**، $[\text{C1-}][\text{CC}(\text{NH}^+)(\text{CC})(\text{CC})]$. يستبدل هذا التحويل مجموعة مغادرة ضعيفة، هي الهيدروكسيد، بمجموعة مغادرة جيدة، هي **الميثان سلفونات**، وتُسمّى أيضًا **الميسيلات**، $[\text{O-}](\text{=O})(\text{=O})\text{CS}$.

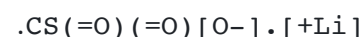
إذن فالاختيار الصحيح هو **مجموعة مغادرة**.

7.5 — آلية $\text{F} \rightarrow \text{G}$

يوفّر **بروميد الليثيوم**، $[\text{Li}^+][\text{Br}^-]$ ، أيونات **البروميد**، $[\text{Br}^-]$. يهاجم البروميد ذرة الكربون الأولية الحاملة لمجموعة الميسيلات ويُزيح الميسيلات:



النتج الملحي الجانبي هو **ميثان سلفونات الليثيوم**،



هذا تفاعل $\text{S}_{\text{N}}2$ لأن:

- الاستبدال يحدث عند ذرة كربون أولية مشبعة؛
- البروميد نوكلوفيل؛
- الميسيلات مجموعة مغادرة جيدة؛
- **الأسيتون**، $\text{CC}(\text{=O})\text{C}$ ، مذيب قطبي لابروتوني ملائم لهذا الاستبدال.

ذرة الكربون المتفاعلة ليست عطرية، ولا يلزم تكوّن كاتيون كربوني أولي.

7.6 — الحالة الانتقالية وهندستها ثلاثية الأبعاد

لمركز تفاعل واحد، اكتب الركيزة على الصورة RCH_2OMs ، وهي **ميثان سلفونات ألكيل أولي**، وصيغة SMILES العامة لها $\text{C}^*(\text{=O})(\text{=O})\text{COS}$. تمثّل النجمة بقية الجزيء.

خطوة الاستبدال الوحيدة المتزامنة هي



وصيغة SMILES العامة لـ **بروميد الألكيل الأولي** الموافق هي CBr^* .

يمكن تمثيل الحالة الانتقالية تخطيطيًا كما يأتي



ينبغي أن يوضّح الرسم المطلوب:

- البروميد المهاجم والأكسجين المغادر على جانبيين متقابلين من الكربون، بحيث $\angle \text{Br}-\text{C}-\text{O} = 180^\circ$.
- روابط محورية متقطعة أو منقطة لتمثيل رابطة $\text{C}-\text{Br}$ التي تتكوّن ورابطة $\text{C}-\text{O}$ التي تنكسر.

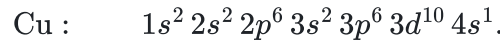
- المستبدلات الثلاثة المتبقية، R و H و H، تفصل بينها زوايا تقارب 120° في مستوى عمودي على محور الهجوم.
- شحنة كلية قدرها -1 وعلامة الخنجر المزدوج الدالة على الحالة الانتقالية.

لرسم المنظوري، ضع محور الهجوم أفقيًا، واستخدم رابطة عادية إلى R، وإسفينًا ممثلًا وإسفينًا مخططًا للرابطين مع الهيدروجين.

يكون انتقال الإلكترونات من زوج وحيد على البروميد إلى الكربون، بينما ينتقل الزوج الرابط في C—O إلى الأكسجين المغادر. لا يمكن لصيغ SMILES العادية ترميز الروابط الجزئية لهذه الحالة الانتقالية. يؤدي الهجوم من الخلف إلى انقلاب الترتيب المحلي رباعي السطوح، مع أن ذرة الكربون هذه تحديدًا ليست مركزًا مولدًا للتصاوغ الفراغي لأنها تحمل ذرتي هيدروجين.

7.7 — التوزيعات الإلكترونية للنحاس وحالة أكسدته في ل

العدد الذري للنحاس هو 29. وتوزيعه الإلكتروني في الحالة الأرضية هو



إذن فالحالة الأرضية هي $3d^{10}4s^1$ [Ar]، وليست $3d^94s^2$ [Ar].

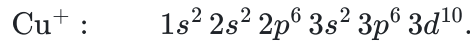
ذرات النيتروجين المانحة في ل متعادلة، ويحمل المعقد شحنة موجبة واحدة. لذلك،

$$+I = \text{ل حالة أكسدة النحاس في}$$

يزيل التأين إلكترون $4s$:



وبالتالي يكون لأيون النحاس (I) الحر التوزيع الآتي



7.8 — الهندسة وانشطار المجال البلوري واللف المغزلي

في L، يرتبط النحاس (I) بموقعي فينانثرولين ثنائي السن، مما يوفر أربع ذرات نيتروجين مانحة. ويمثل تناسقه رباعي السطوح تقريبًا بالهندسة المثالية T_d في مخطط المدارات المطلوب.

في مجال رباعي السطوح، يقع الزوج e أدنى من المجموعة الثلاثية t_2 :

المستوى	المدارات	الطاقة بالنسبة إلى مركز الثقل	الإشغال
الأعلى t_2	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	$+\frac{2}{5}\Delta_t$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
الأدنى e	$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	$-\frac{3}{5}\Delta_t$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$

لرسم المخطط، ضع خطين أفقيين متساويين في الطاقة أسفل ثلاثة خطوط أفقية متساوية في الطاقة، وضع إلكترونين متعاكسي اللف المغزلي على كل خط:

$$d^{10} = e^4 t_2^6.$$

جميع الإلكترونات مزدوجة، ومن ثم

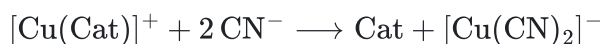
$$S_{\max} = 0.$$

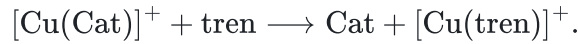
7.9 — إزالة النحاس

اختر سيانيد البوتاسيوم و tren.

يُكوّن السيانييد معقدات نحاس (I) شديدة الاستقرار، وينافس بفعالية ذرات النيتروجين المانحة في الكاتينان. أما tren، أي تريس(2-أمينوإيثيل)أمين، فهو ربيطة رباعية السن يمكنها احتجاز النحاس عن طريق الاستخلاص.

ليرمز Cat إلى الكاتينان المتعادل المتشابه ميكانيكيًا. من المعادلات التمثيلية لإزاحة الربيطات





يمكن أن يعتمد عدد تناسق السيانيد الدقيق على تركيز السيانيد؛ وتوضَّح المعادلة الأولى تكوُّن ثنائي سيانيد النحاسات (I). وصيغة SMILES لمكوّناته هي $[\text{Cu}] \cdot [\text{C}] \cdot [\text{N}] \cdot [\text{C}] \cdot [\text{N}]$ ، مع ربيطتي سيانيد مرتبطتين عبر الكربون.

وصيغة SMILES لمكوّنات معقّد النحاس (I)-tren هي $[\text{Cu}] \cdot [\text{NCCN}(\text{CCN})\text{CCN}]$ ، حيث يوفّر tren التناسق عبر النيتروجين.

لا يمتلك الأسيتونتريل، $\text{CC}\# \text{N}$ ، قدرة كافية على منافسة الكاتينان المخلّب في الظروف المقصودة. ولا يوفّر سداسي فلوروفوسفات الأمونيوم، $[\text{NH}_4] \cdot (\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})$ ، ربيطة مناسبة لاحتجاز النحاس.

لا تفصل إزالة النحاس الحلقتين المغلقتين: إذ يبقى تشابكهما الميكانيكي قائماً.

7.10 — أعداد الإلكترونات والاستقرار النسبي

يوفّر النحاس (I) عشرة إلكترونات d. وتساهم كل ذرة نيتروجين مانحة متعادلة بزواج وحيد، أي بإلكترونين.

للحالة رباعية التناسق،

$$N_e(\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4) = 10 + 4(2) = \boxed{18}.$$

وللحالة خماسية التناسق،

$$N_e(\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5) = 10 + 5(2) = \boxed{20}.$$

بإضافة إلكترونات اللبّ الثمانية عشر للفلز، نحصل على العددين الذريين الفعّالين

$$18 + 18 = 36$$

و

$$18 + 20 = 38,$$

على الترتيب. ويوافق الأول الكريبتون.

في إطار الاستدلال بعدّ الإلكترونات المطلوب في المسألة، تبلغ حالة النحاس (I) رباعية التناسق العدد الملائم البالغ 18 إلكترونًا. ومن ثم،

$$\boxed{\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5 \text{ أكثر استقرارًا من } \text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4}.$$

7.11 — دورة متحكّم فيها كهروكيميائيًا

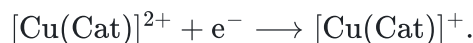
يغيّر انتقال الإلكترون حالة الأكسدة أولاً. ثم يغيّر الدوران النسبي اللاحق للحلقتين موقع الارتباط الذي يتناسق مع النحاس.

الخطوة	الحالة الابتدائية	العملية	النتيجة
1	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$	إزالة إلكترون واحد	$\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_4$
2	$\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_4$	دوران الحلقة	$\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_5$
3	$\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_5$	إضافة إلكترون واحد	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$
4	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$	دوران الحلقة	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$

خطوتنا انتقال الإلكترون الموزونتان، حيث يرمز Cat إلى هيكل الكاتينان الذي لا يتغيّر، هما



و



مجموعتا الذرات المانحة هما:

• **N4**: فينانثرولين واحد من كل حلقة كبيرة، مما يوفّر $4 = 2 + 2$ ذرات نيتروجين مانحة.

• **N5**: فينانثرولين الحلقة الكبيرة الأصغر وتيريريدين الحلقة الكبيرة الأكبر، مما يوفر $5 = 3 + 2$ ذرات نيتروجين مانحة.

يعدّ الرمز $N4$ و $N5$ ذرات النيتروجين المتناسقة؛ ولا يكتسب الهيكل الجزيئي نيتروجيناً ولا يفقده أثناء الدوران.

لتحديد المعقدات المطلوبة، تحدّد صيغ **SMILES للمكوّنات** الآتية البنى التساهمية الكاملة للحلقتين وشحنة النحاس. ويحدّد تناسق Cu-N بأوصاف الذرات المانحة أعلاه. ولا تُرمز هذه السلاسل التشابك الميكانيكي أو التشكيلات النسبية للحلقتين.

[2] كاتينان النحاس (I)، الذي يشمل حالتي التناسق $Cu^I N_4$ و $Cu^I N_5$:

$[+Cu] - (-c3cccc(-c4ccc(CCCOc5ccc(-c6ccc7ccc8ccc(-c9ccc1ccc9)nc8c7n6)cc5)cn4)n3)nc2.O1CCOCCOCCOCCOCCOCCO2ccc(-c3ccc4ccc5ccc(-c6ccc1ccc6)nc5c4n3)cc2$

[2] كاتينان النحاس (II)، الذي يشمل حالتي التناسق $Cu^{II} N_4$ و $Cu^{II} N_5$:

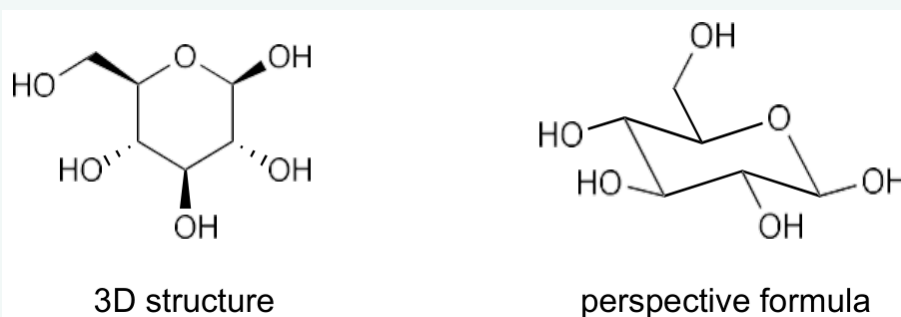
$[+Cu2] - (-c3cccc(-c4ccc(CCCOc5ccc(-c6ccc7ccc8ccc(-c9ccc1ccc9)nc8c7n6)cc5)cn4)n3)nc2.O1CCOCCOCCOCCOCCOCCO2ccc(-c3ccc4ccc5ccc(-c6ccc1ccc6)nc5c4n3)cc2$

في كل حالة، يجب فهم المكوّن العضويين على أنهما متشابكان ميكانيكياً، لا على أنهما جزيئان منفصلان يمكن فصلهما بحرية.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظّمون.

المسألة 8: تحديد هوية الإينوزيتولات واصطناعها

في هذه المسألة، نعرّف «البنية ثلاثية الأبعاد» و«الصيغة المنظورية» كما هو موضح للغلوكوز β في الشكل الآتي.



الإينوزيتولات هي سيكلوهكسان-1,2,3,4,5,6-هكسولات. وتشارك بعض هذه المركبات ذات الحلقات الكربونية السداسية، ولا سيما ميو-إينوزيتول، في عدد من العمليات الحيوية.

بنية ميو-إينوزيتول

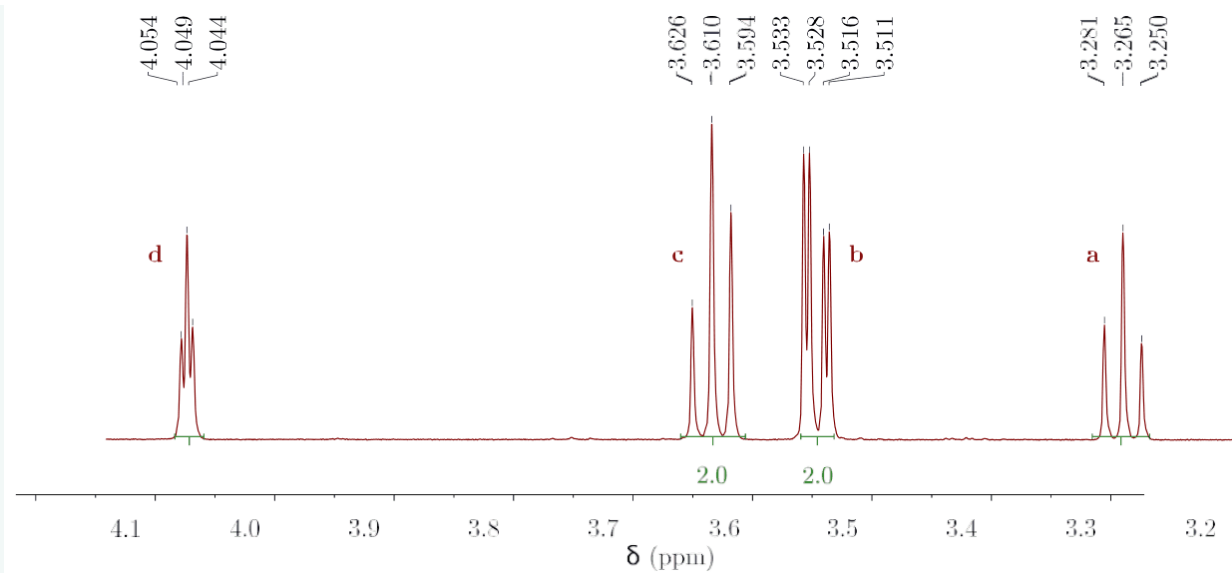
8.1 ارسم الصيغة البنائية للإينوزيتولات، دون تفاصيل الكيمياء الفراغية.

تحتوي هذه العائلة من الجزيئات على 9 متماكبات فراغية مختلفة، بما فيها المتماكبات المرآتية.

8.2 ارسم جميع البنى ثلاثية الأبعاد للمتماكبات الفراغية النشطة ضوئياً.

ندرس هنا بنية إينوزيتول معين يُسمّى ميو-إينوزيتول. يسود واحد فقط من متوافقاته الكرسيّة، ويمكن استنتاج بنيته من طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H . سجّل الطيف أدناه (في الصفحة التالية) عند 600 MHz في D_2O . ولم تُرصد في الطيف أي إشارة أخرى من ذلك المركب. ويبيّن التكامل في الطيف أسفل كل إشارة.

8.3 أعط الصيغة الجزيئية للمركب السائد المشتق من ميو-إينوزيتول في هذه العينة، والمتوافقة مع عدد البروتونات المرصودة في طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H .

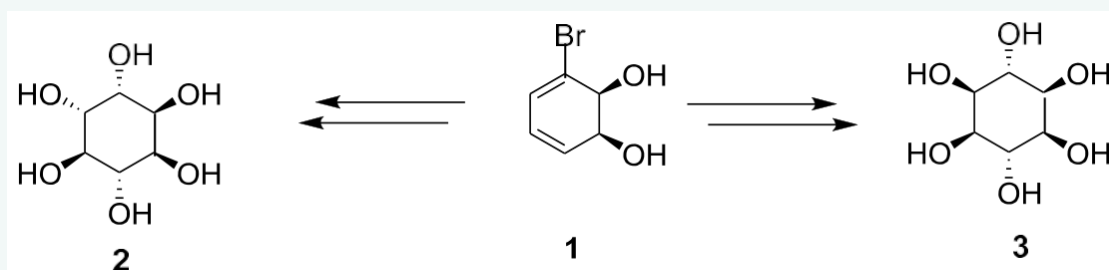


8.4 استناداً إلى عدد إشارات البروتونات وتكاملاتها، أعطِ عدد مستويات التناظر الموجودة في هذا الجزيء.

8.5 أكمل الرسم المنظوري الآتي للتوافق الأكثر استقراراً لـ ميو-إينوزيتول. ثم ضع على كل هيدروجين الحرف الموافق (a) أو (b) أو (c) أو (d) وفقاً لطيف الرنين المغناطيسي النووي أعلاه. يجب أن يكون البروتون a على الكربون a في التمثيل الآتي. ارسم بنيته ثلاثية الأبعاد.

اصطناع الإينوزيتولات

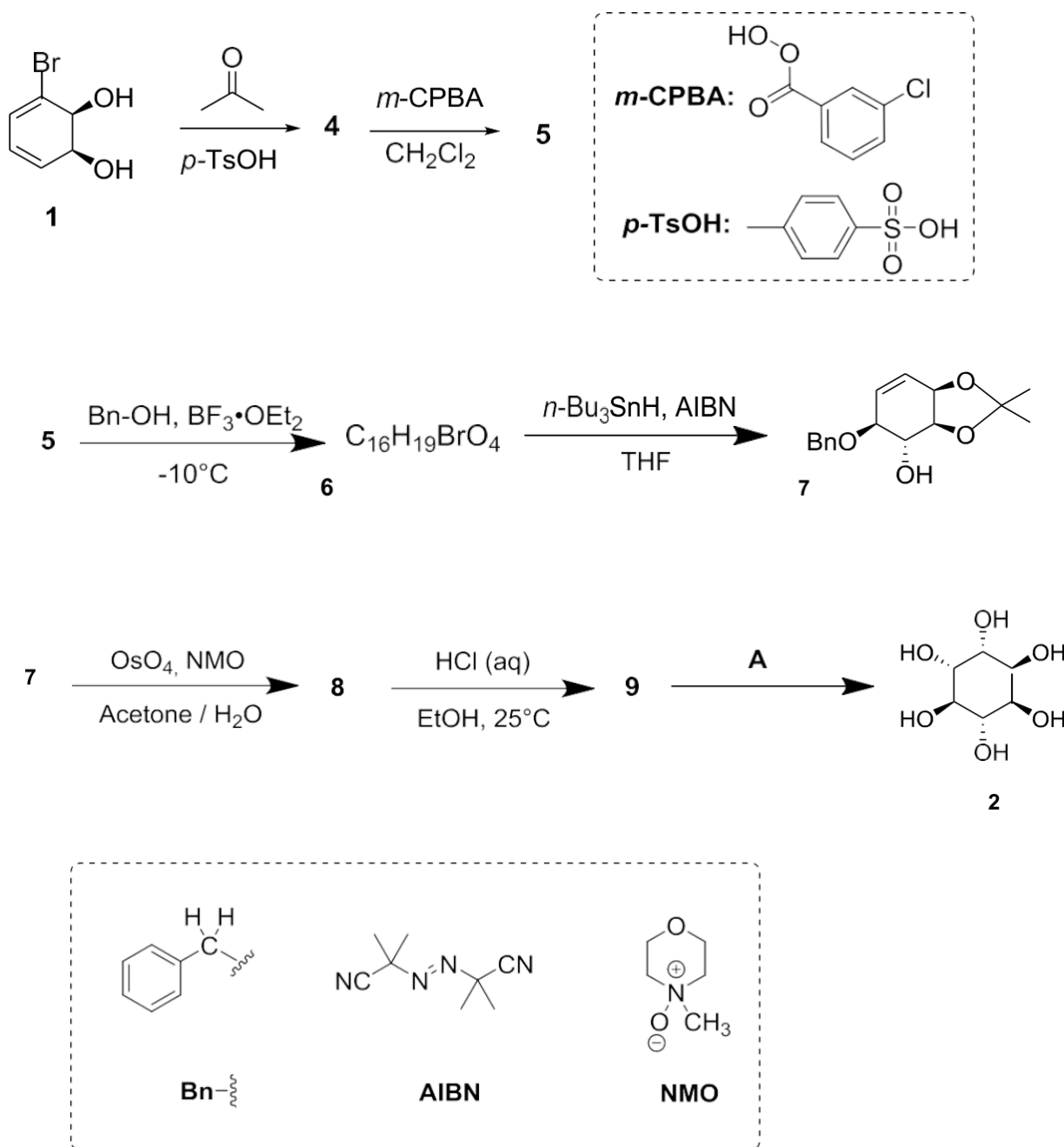
للتطبيقات الدوائية، من المفيد اصطناع بعض فوسفات الإينوزيتول على نطاق واسع. سندرس اصطناع الإينوزيتول **2** انطلاقاً من البروموديول **1**.



8.6 اختر العلاقة أو العلاقات البنوية الصحيحة بين **2** و **3**. ضع علامة في المربعات المناسبة.

- ☐ متمكبان مرآتيان
- ☐ إبيمران
- ☐ متمكبان فراغيان غير مرآتيان
- ☐ متمكبان أتروبيان

يمكن الحصول على الإينوزيتول **2** من المركب **1** في 7 خطوات.



8.7 ارسم البنية ثلاثية الأبعاد لـ 4.

8.8 يحدث التفاعل المؤدي إلى 5 على الرابطة المزدوجة ذات الكثافة الإلكترونية الأعلى. تأمل بنية 1-برومو-1,3-سيكلوهكساديول أدناه، وهي بنية جزئية من 4. ضع دائرة حول الرابطة المزدوجة ذات الكثافة الإلكترونية الأعلى. مثل جميع التأثيرات الإلكترونية الناجمة عن البروم.

8.9 ارسم البنية ثلاثية الأبعاد للمتماكبات الفراغية غير المرآتية الرئيس 5.

8.10 أعط العدد الكلي للمتماكبات الفراغية لـ 5 التي يمكن الحصول عليها بهذا الاصطناع انطلاقاً من المركب 1 النقي مرآتيًا.

8.11 في الخطوة 5 $\rightarrow$ 6، يمكن أن يتكوّن ناتج آخر له الصيغة الجزيئية نفسها، يُرمز إليه بـ 6'. ارسم البنيتين ثلاثيتي الأبعاد لـ 6 و6'.

8.12 ارسم البنيتين ثلاثيتي الأبعاد للمتماكبات الفراغية غير المرآتيتين الرئيسين 8 و9.

8.13 اختر مجموعة أو مجموعات الشروط الصحيحة A للحصول على 2. ضع علامة في المربعات المناسبة.

Pd/C, H_2 ☐ •

- $\text{HF}, \text{K}_2\text{CO}_3$ □
- $\text{H}_2\text{O}, \text{HCOOH}$ □
- $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ □

8.14 إذا لم يكن البروم موجوداً في المركب 1، فسيُحصل على متماكب فراغي آخر بالإضافة إلى 2. باعتبار أن الانتقائية الفراغية للتفاعلات التي تجري في الاصطناع تبقى دون تغيير، وأن الخطوات التالية تستخدم عدد المكافئات نفسه المستخدم للحصول على 2، ارسم البنية ثلاثية الأبعاد لهذا المتماكب الفراغي وأعطِ علاقته بـ 2 (ضع علامة في المربعات المناسبة).

- □ متماكبان مرآتيان
- □ إيميران
- □ متماكبان فراغيان غير مرآتيان
- □ متماكبان أتروبيان

8.15 اختر خطوات إزالة مجموعات الحماية أو التوجيه أثناء اصطناع 2 من 1.

8 → 7 □	4 → 1 □
9 → 8 □	5 → 4 □
2 → 9 □	6 → 5 □
	7 → 6 □

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

للحصول على أوصاف دقيقة للرسوم، رُقم شكلاً سداسياً باتجاه عقارب الساعة بدءاً من رأسه العلوي: C1 في الأعلى، وC2 أعلى اليمين، وC3 أسفل اليمين، وC4 في الأسفل، وC5 أسفل اليسار، وC6 أعلى اليسار. هذا ترقيم عملي يُستخدم على نحو متسق فيما يلي.

تشير + إلى إسفين ممتلئ متجه نحو القارئ؛ وتشير - إلى إسفين مخطّط متجه بعيداً عنه. ويعطي تسلسل من ست إشارات اتجاهات روابط الكربون-الأكسجين عند C1-C6. وعند كل ذرة كربون مشبعة في الحلقة، يكون هيدروجينها على الوجه المقابل.

• **8.1** الإينوزيتول، سيكلوهكسان-1,2,3,4,5,6-هكسول: حلقة كربونية سداسية تحمل مجموعة هيدروكسي واحدة على كل ذرة كربون.

ترميز SMILES دون كيمياء فراغية: OC1C(O)C(O)C(O)C(O)C1O.

• **8.2** وحدهما المتماكبان المرآتيان لكايرو-إينوزيتول، أي الزوج D/L، نشطان ضوئياً. والرسمان اللذان يشكلان صورتين مرآتيتين هما:

المتماكب المرآتي I لكايرو-إينوزيتول، وهو أيضاً المركب 2: $(-, +, +, -, +, -)$.
O[C@@H]1[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O

المتماكب المرآتي II لكايرو-إينوزيتول، صورته المرآتية: $(+, -, -, +, -, +)$.
O[C@H]1[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]1O

- 8.3 ميو-إينوزيتول المستبدلة هيدروجينات مجموعات الهيدروكسي فيه بالديوتيريوم، وصيغته الجزيئية

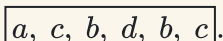


تكون مجموعات الهيدروكسي الست فيه في معظمها على هيئة OD.

ترميز SMILES: [2H]O[C@@H]1[C@@H](O[2H])[C@H](O[2H])[C@H](O[2H])[C@H](O[2H])[C@H]1O[2H].

- 8.4 مستوى تناظر واحد.

- 8.5 يحتوي ميو-إينوزيتول على خمس مجموعات هيدروكسي استوائية ومجموعة هيدروكسي محورية واحدة في توافقه الكرسي السائد. الهيدروجين d استوائي؛ أما هيدروجينات الحلقة الخمسة الأخرى فمحورية. بدءاً من الكربون a المحدد، تكون تسميات الهيدروجينات حول الحلقة



في الرسم السداسي الموافق، تكون اتجاهات مجموعات الهيدروكسي (+, -, -, -, +).

ترميز SMILES: O[C@@H]1[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@H]1O.

- 8.6 ضع علامة عند إيمران ومتماكان فراغيان غير مرآتيان.

- 8.7 أسيتونيد البروموديول 4: صل ذرتي الأكسجين الأصليتين عند C2 وC3 عبر مجموعة $C(CH_3)_2$ مشتركة. تبقى رابطتا كربون الحلقة-الأكسجين ممثليين بإسفينين ممثليين. أبق البروم عند C1 والرابطين المزدوجتين C1=C6 وC4=C5. ترميز SMILES: BrC1[C@@H](O2)[C@@H](OC2(C)C)C=CC=1.

- 8.8 ضع دائرة حول $C4=C5$ ، وهي الرابطة المزدوجة التي لا تحمل البروم. يُحدث البروم تأثيراً حثياً سالباً، $-I$ ، وتأثيراً رنينياً موجباً، $+M$.

- 8.9 الإيبوكسيد 5: أجر إيبوكسيد $C4=C5$ ، بحيث تقع رابطتا كربون الإيبوكسيد-الأكسجين كلاهما على الوجه المخطط، المقابل للأسيتونيد.

ترميز SMILES: BrC1[C@@H](O2)[C@@H](OC2(C)C)[C@H]3[C@H](O3)C=1.

- 8.10 [2] من المتماكات الفراغية: متماكان فراغيان غير مرآتيان.

- 8.11 ناتجا فتح الحلقة بكحول البنزيل المتماكان موضعياً هما:

6: يحمل C4 مجموعة OH بإسفين مخطّط؛ ويحمل C5 مجموعة OBn بإسفين ممثلي.

BrC1[C@@H](O2)[C@@H](OC2(C)C)[C@H](O)[C@@H](OCc2ccccc2)C=1

6': يحمل C4 مجموعة OBn بإسفين ممثلي؛ ويحمل C5 مجموعة OH بإسفين مخطّط.

BrC1[C@@H](O2)[C@@H](OC2(C)C)[C@@H](OCc2ccccc2)[C@H](O)C=1

يحفظ كلاهما بالأسيتونيد الأصلي وبالرابطة المزدوجة $C1=C6$ الحاملة للبروم.

- 8.12 كايرو-إينوزيتول المحمي 8: أضف مجموعتي هيدروكسي بإسفينين مخطّطين عند كل من C1 وC6 في 7، مع الإبقاء على الأسيتونيد وإيثر البنزيل فيه.

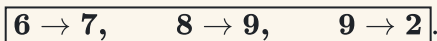
O[C@@H]1[C@@H](O2)[C@@H](OC2(C)C)[C@H](O)[C@@H](OCc2ccccc2)[C@H]1O

- كايرو-إينوزيتول المحمي بمجموعة بنزيل واحدة 9: حلّ أسيتونيد 8 مائياً، لتحرير مجموعتي الهيدروكسي الممثلتين بإسفينين ممثليين عند C2 وC3. أبق إيثر البنزيل عند C5.

O[C@@H]1[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](OCc2ccccc2)[C@H]1O

- 8.13 ضع علامة عند H_2 ، Pd/C فقط.

- **8.14** الناتج الإضافي هو **المتماكب المرآتي لـ 2**، أو **ent-2**. في الاتجاه الأصلي للحلقة، تكون اتجاهات مجموعات الهيدروكسي فيه $(-, +, +, -, -, +)$.
ترميز SMILES: O[C@@H]1[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@H]1O.
ضع علامة عند متماكبان مرآتيان فقط.
- **8.15** ضع علامة عند



الحل

8.1 — ترابط الذرات في الإينوزيتول

يتكون سيكلوهكسان-1,2,3,4,5,6-هكسول من ست وحدات $\text{CH}(\text{OH})$ متصلة لتشكّل حلقة. لذا ارسم شكلاً سداسياً تتصل عند كل رأس فيه مجموعة هيدروكسي برابطة أحادية عادية، دون أسافين ممثلة أو مخططة.
الصيغة الجزيئية هي $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. ويمثل ترميز SMILES الخالي من المعلومات الفراغية الوارد في 8.1 بنيته الاتصالية.

8.2 — المتماكبات الفراغية النشطة ضوئياً

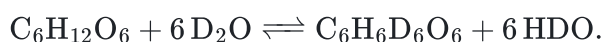
تضم المتماكبات الفراغية التكوينية التسعة سبعة أشكال غير كيرالية وزوجاً واحداً من المتماكبات المرآتية: **D- و L-كايرو-إينوزيتول**.
يمكن التحقق من ذلك مباشرةً بإسناد كل مجموعة هيدروكسي إلى أحد وجهي الحلقة. يحافظ تدوير الشكل السداسي دورياً على تسلسل إشارات الوجوه. ويؤدي قلب الشكل السداسي إلى عكس ترتيبها وتغيير كل إشارة. أما الصورة المرآتية فتغير كل إشارة دون عكس ترتيبها.
يعطي تصنيف أنماط الوجوه تحت تأثير الدورانات الفعلية تسعة تكوينات متميزة. يتكافأ سبعة منها مع صورها المرآتية؛ أما تكوينا كايرو فلا يتكافأ مع صورتيهما المرآتيين.
وعليه فإن الزوج المحدد في الإجابات،



يعطي الرسمين المطلوبين. يتحول كل إسفين ممثلي إلى إسفين مخطط في الصورة المرآتية. ويُرمز تكويناهما في ترميز SMILES الفراغيين؛ ولا يرمز SMILES توافقاً كرسياً بعينه.

8.3 — تبادل هيدروجينات مجموعات الهيدروكسي

يحتوي كل جزيء إينوزيتول على ست ذرات هيدروجين مرتبطة بالكربون وست ذرات هيدروجين في مجموعات الهيدروكسي. في الماء الثقيل، تتبادل هيدروجينات مجموعات الهيدروكسي مع الديوتيريوم:



الماء الثقيل هو أكسيد الديوتيريوم، $[\text{2H}][\text{2H}]\text{O}$ ؛ والماء المستبدل فيه هيدروجين واحد بالديوتيريوم هو $[\text{2H}]\text{O}$.

تبقى الهيدروجينات الستة المرتبطة بالكربون قابلة للرصد بالرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H . ولا تسهم ذرات الديوتيريوم الست في مجموعات OD في ذلك الطيف. ومن ثم فإن النظير الجزيئي السائد هو



8.4 — التناظر الجزيئي

تمثل إشارات الرنين الأربع مجموعات بروتونات بأعداد نسبية



إذاً، يوجد هيدروجينان في الحلقة يتميز كل منهما على حدة، بينما تشكّل الهيدروجينات الأربعة الأخرى زوجين متكافئين.

يُبقى مستوى مرآة يمر بذرتي الكربون الحاملتين لـ **a** و **d** هذين الهيدروجينين كلاً على حدة دون تغيير، ويبادل بين هيدروجيني **b** وبين هيدروجيني **c**. ولذلك يمتلك التوافق الكرسي السائد مستوى مرآة واحداً.

وفق الترتيب العملي، يمر هذا المستوى عبر C1 وC4 وC2 مع C6 وC3 مع C5.

8.5 — إسناد إشارات الرنين المغناطيسي النووي والتوافق الكرسي السائد

عند تردد مطياف قدره 600 MHz.

$$J \text{ (Hz)} = 600 \text{ (Hz ppm}^{-1}) \times \Delta\delta \text{ (ppm)}.$$

على سبيل المثال، يعطي الفصل بين الخطوط المتجاورة للإشارة **d**

$$J_d = 600(4.054 - 4.049) = 3.0 \text{ Hz}.$$

وللإشارة **c**،

$$J_c \approx 600(3.626 - 3.610) = 9.6 \text{ Hz}.$$

أما للإشارة **b**، وهي مزدوجة من مزدوجتين، فإن ثابتَي الاقتران الظاهريين هما

$$J_{\text{small}} = 600(3.533 - 3.528) = 3.0 \text{ Hz},$$

$$J_{\text{large}} = 600(3.533 - 3.516) = 10.2 \text{ Hz}.$$

يمكن بالتالي تلخيص الطيف كما يلي. والقيم هي انشقاقات ظاهرية مقروءة من القيم المدوّرة المكتوبة عند القمم.

الإشارة	δ التقريبية / ppm	عدد الهيدروجينات	المظهر	معلومات الاقتران
a	3.265	1	ثلاثية	اقترانان كبيران، نحو 9–10 Hz
b	3.522	2	مزدوجة من مزدوجتين	اقتران كبير، نحو 10.2 Hz، واقتران صغير، 3.0 Hz
c	3.610	2	ثلاثية ظاهرية	اقترانان كبيران متشابهان، نحو 9.6 Hz
d	4.049	1	ثلاثية	اقترانان صغيران، 3.0 Hz

في التوافق الكرسي للسيكلوهكسان، تكون الهيدروجينات المحورية المتجاورة في وضعية متضادة مستوية تقريباً، ويكون اقترانها المتجاور كبيراً. أما الزوج المحوري-الاستوائي فيعطي اقتراناً أصغر بكثير.

لذلك:

- **a** محوري، ويجاوره هيدروجينا **c** محوريان.
- كل **c** محوري، ويقع بين **a** محوري و**b** محوري.
- كل **b** محوري، ويقع بين **c** محوري و**d** استوائي.
- **d** استوائي، ويجاوره هيدروجينا **b** محوريان متكافئان.

وعليه يكون التسلسل حول الحلقة

$$[a - c - b - d - b - c].$$

لإكمال قالب الكرسي الناقص، عيّن الكربون **a** المطلوب فيه بوصفه C1، واتبع هذا التسلسل حول الحلقة. وفيما يلي وصف دقيق للكرسي:

الكربون	تسمية الهيدروجين	اتجاه الهيدروجين	اتجاه الهيدروكسي
C1	a	محوري، إلى الأعلى	استوائي، إلى الأسفل
C2	c	محوري، إلى الأسفل	استوائي، إلى الأعلى
C3	b	محوري، إلى الأعلى	استوائي، إلى الأسفل
C4	d	استوائي، إلى الأعلى	محوري، إلى الأسفل
C5	b	محوري، إلى الأعلى	استوائي، إلى الأسفل
C6	c	محوري، إلى الأسفل	استوائي، إلى الأعلى

في الرسم السداسي الموافق باستخدام الأسافين المثلثة والمخططة، تكون اتجاهات مجموعات الهيدروكسي

$$(-, +, -, -, -, +).$$

يحتوي هذا الكرسي على مجموعة هيدروكسي محورية واحدة فقط. وسيؤدي انقلاب الحلقة إلى خمس مجموعات هيدروكسي محورية، مما يزيد التأثيرات المحورية غير الملائمة، ولذلك يسود الكرسي المرسوم.

8.6 — العلاقة بين 2 و 3

المركب 2 هو المتماكب المرآتي لكارو-إينوزيتول المحدد في 8.2.

المركب 3، وهو إبيمره عند C6، متماكب فراغي لسيكلوهكسان-1,2,3,4,5,6-هكسول، وترميز SMILES له هو O[C@@H]1[C@@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O.

تكويننا مجموعات الهيدروكسي فيهما هما

$$2: (-, +, +, -, +, -),$$

$$3: (-, +, +, -, +, +).$$

يتغير التكوين عند C6 فقط. لذا فهما إبيمران، ومن ثم فهما أيضاً متماكبان فراغيان غير مرآتيان. وهما ليسا صورتين مرآتيتين ولا متماكبين أتروبيين.

8.7 — تكون الأسيتونيد 4

المادة الابتدائية 1 هي المتماكب المرآتي المرسوم لـ سيس-3-بروموسيكلووهكسا-3,5-ديين-1,2-ديول:



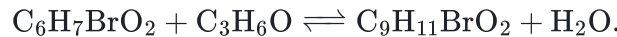
يتفاعل الأسيتون، أو بروبان-2-ون، CC(=O)C، مع الديول سيس بتحفيز حمض بارا-تولوين سلفونيك، Cc1ccc(S(=O)(=O)cc1.

تصبح ذرتا أكسجين الديول متصلتين عبر ذرة الكربون التي كانت في الأصل تابعة لمجموعة كربونيل الأسيتون. والجسر الناتج هو



وهذا يشكل أسيتالاً حلقيًا خماسي الأعضاء، يُسمى عادةً أسيتونيداً. تُحفظ رابطتا كربون الحلقة-الأكسجين الأصلتان، لذلك تبقىان ممثلتين بإسفينين ممثليين.

التفاعل الصافي الموزون هو



ترميز SMILES للماء هو O. صيغة المركب 4 هي C9H11BrO2، ويرد ترميز SMILES الفراغي الكامل له في الإجابات.

8.8 — التأثيرات الإلكترونية للبروم

البنية الجزيئية النموذجية هي 1-بروموسيكلووهكسا-1,3-ديين، BrC1=CC=CCC1. وفق الترقيم العملي، تمتد سلسلتها المترافقة على النحو الآتي



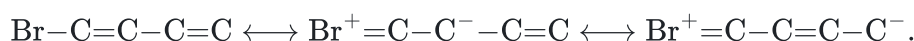
للبروم تأثيران إلكترونيان ذوا صلة:

1. تأثير حثي سالب، $-I$. يسحب الكثافة الإلكترونية عبر رابطة سيغما بين الكربون والبروم. ارسم سهم استقطاب الرابطة باتجاه البروم. ويكون هذا السحب أشدّ قرب الرابطة المزدوجة الحاملة للبروم.

2. تأثير رنيني موجب، $+M$. يمكن لزوج إلكتروني غير رابط على البروم أن يهب إلكترونات إلى النظام المترافق.

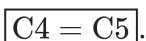
لرسم أسهم الرنين، ارسم سهمًا منحنيًا من زوج غير رابط على البروم إلى رابطة Br-C1، وانقل إلكترونات π للرابطة C1=C6 إلى C6. يمكن عندئذٍ أن تتوزع الشحنة السالبة الناتجة بالرنين: انقل الزوج غير الرابط على C6 إلى رابطة C6-C5، وانقل إلكترونات π للرابطة C5=C4 إلى C4.

بإغفال بقية الحلقة، تكون الصيغ المساهمة هذه



يمكن ترميز الصيغ المساهمة الموافقة ذات الشحنات المنفصلة للجزيء النموذجي على هيئة $C1[CH-]C=CCC1=[+Br]$ و $C1C=C[CH-]CC1=[+Br]$. وهذه صيغ مساهمة في الرنين، وليست نواتج تفاعل منفصلة.

تتعرض الرابطة المزدوجة الحاملة للبروم مباشرةً لاستنزاف إلكتروني أشد بفعل تأثيره الحثي. والرابطة المزدوجة الأغنى بالإلكترونات، وبالتالي التي ينبغي وضع دائرة حولها، هي



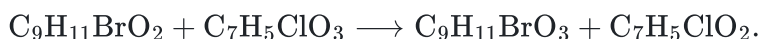
8.9 — تكون الإيبوكسيد 5 وتكوينه الفراغي

الكاشف هو حمض ميتا-كلوروبيروكسي بنزويك، أو $m\text{-CPBA}$ ، $OO=C(=O)c1ccccc(C1)c1$.

تنقل إيبوكسيد الألكين بحمض بيروكسي ذرة أكسجين واحدة إلى كلتا ذرتي الكربون فيه بتفاعل متزامن. ومن ثم تتكون رابطتا الكربون-الأكسجين الجديدتان على الوجه نفسه.

يشغل الأستونيد الوجه الممثل بالأسافين الممتلئة. ويعطي الهجوم على $C4=C5$ من الوجه المقابل الأقل إعاقةً فراغيةً للإيبوكسيد الرئيس 5، مع تمثيل رابطتي كربون الإيبوكسيد-الأكسجين بإسفينين مخططين. وتبقى التكوينات الأصلية عند $C2$ و $C3$ دون تغيير.

التفاعل الموزون هو



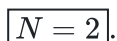
النتائج الثانوي هو حمض ميتا-كلوروبنزويك، $O=C(O)c1ccccc(C1)c1$ ، والمذيب، ثنائي كلوروميثان، هو $C1CC1$.

8.10 — عدد المتماكبات الفراغية الممكنة لـ 5

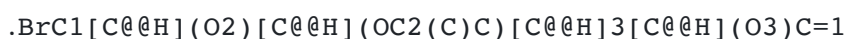
يمكن أن تحدث الإيبوكسيد من أي من وجهي الرابطة المزدوجة المختارة.

تبقى المراكز الفراغية الأصلية في 1 النقي مرآتيًا ثابتة، ولذلك يختلف الناتجان فقط في الوجه الذي يشغله الإيبوكسيد. وهما متماكبان فراغيان غير مرآتيان.

يتكون مركزا الإيبوكسيد الجديدان معًا بتكوين نسبي ثابت؛ ولا يمكن اختيار تكوين كل منهما على نحو مستقل. لذا،



للإيبوكسيد الثانوي، الذي تقع فيه رابطتا الإيبوكسيد على الوجه الممثل بالأسافين الممتلئة، ترميز SMILES الآتي



8.11 — فتح الإيبوكسيد لتكوين 6 و6'

يفتح كحول البنزيل، $OCc1ccccc1$ ، الإيبوكسيد المنشط بحمض لويس.

يمكن تمثيل إثيرات ثنائي الإيثيل لثلاثي فلوريد البورون بمكوناته على هيئة $FB(F)F.CCOCC$ ؛ وفي معقد الإضافة الفعلي، تتناسق ذرة أكسجين الإيثر مع البورون. ولا يرمز SMILES المنفصل تلك الرابطة التناسقية.

يكسر الهجوم من الجهة الخلفية رابطة كربون الإيبوكسيد-الأكسجين عند ذرة الكربون المهاجمة. ومن ثم تكون مجموعة البنزيلوكسي الداخلة ومجموعة الهيدروكسي المتبقية في وضعية متضادة.

بالنسبة إلى 6:

- يهاجم كحول البنزيل $C5$.
- تتغير عند $C5$ رابطة الإيبوكسيد الممتلئة بإسفين مخطط إلى رابطة بنزيلوكسي ممثلة بإسفين ممتلئ.
- يبقى الأكسجين عند $C4$ على الوجه المخطط ويصبح مجموعة هيدروكسي.

بالنسبة إلى 6':

- يهاجم كحول البنزيل $C4$.
- يكتسب $C4$ مجموعة بنزيلوكسي ممثلة بإسفين ممتلئ.
- يحتفظ $C5$ بالأكسجين الممثل بإسفين مخطط، والذي يصبح مجموعة هيدروكسي.

يتوافق كلا الناتجين مع الصيغة الجزيئية المعطاة:



تُحدّد البنية المعروضة لـ **7** أن **6** هو الناتج الذي يحمل البنزيلوكسي عند **C5** والهيدروكسي عند **C4**.

يستبدل التفاعل الجذري اللاحق البروم بالهيدروجين دون تغيير هذه المراكز الفراغية. ولـ **سيكلوهكسين تترول المحمي 7** ترميز SMILES الآتي



معادلة نزع البروم الموزونة هي



مجموعات البوتيل هنا مجموعات بوتيل نظامية. **هيدريد ثلاثي-n-بوتيل القصدير** هو $CCCC(CCCC)[SnH]$ و **بروميد ثلاثي-n-بوتيل القصدير** هو $CCCC(CCCC)CCCC.Br[Sn](CCCC)(CCCC)CCCC$.

بادئ التفاعل الجذري **AIBN**، أي 2,2'-أزوبيس(2-ميثيل بروبان نتريل)، هو $C(C)(C)C\#N$ و $CC(C)(C\#N)N=NC(C)(C)C\#N$. والمذيب **رباعي هيدروفران** هو $C1CCOC1$.

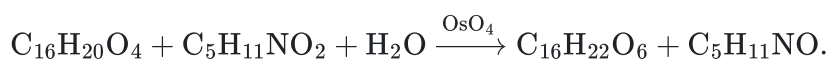
8.12 — إضافة مجموعتي هيدروكسي وإزالة الأسيتونيد

تكوّن 8. يُضاف رباعي أكسيد الأوزميوم، $O=[Os](=O)=O$ ، إلى الرابطة المزدوجة المتبقية $C1=C6$ عن طريق إضافة مجموعتي هيدروكسي على الوجه نفسه.

الوجه الأقل إعاقة فراغية هو المقابل لمستبدلات الأسيتونيد والبنزيلوكسي الممتلئة بالأسافين الممتلئة. ولذلك تشغل مجموعتا الهيدروكسي الجديدتان الوجه المخطّط عند **C1** و **C6**. وتبقى التكوينات الموجودة مسبقاً دون تغيير.

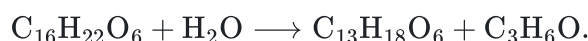
عامل إعادة الأكسدة هو **أكسيد-N-ميثيل مورفولين عند N**، أو $C[N+](1([O-])CCOCC1$ ، و **NMO**، وناتج اختزاله هو **N-ميثيل مورفولين**، $CN1CCOCC1$.

المعادلة الصافية الموزونة للأكسدة الحفزية هي



إذاً **8** هو كايرو-إينوزيتول المحمي بالبنزيل والأسيتونيد والمحدد في الإجابات.

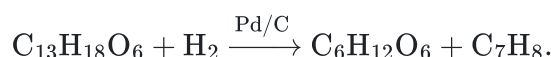
تكوّن 9. يحلّل الحمض المائي الأسيتونيد مائياً، فيعيد تكوين مجموعتي الهيدروكسي عند **C2** و **C3** ويحرر الأسيتون. تُحفظ رابطتا كربون الحلقة-الأكسجين الأصليتان، ولذلك تبقى مجموعتا الهيدروكسي هاتان ممثلتين بإسفينين ممثلتين.



يبقى إيثر البنزيل دون تأثر بهذه المعالجة. لذلك فإن **9** هو إيثر أحادي البنزيل للمركب **2** عند **C5**، وتكون التكوينات الستة للحلقة فيه بالفعل هي المطلوبة في الناتج النهائي.

8.13 — شروط إزالة إيثر البنزيل

يشطر الهيدروجين، $[H][H]$ ، بوجود الباديوم المحمول على الكربون، إيثر البنزيل بالتحلل الهيدروجيني:



الناتج الثانوي العضوي هو **التولوين**، $Cc1ccccc1$.

يحدث الشطر عند رابطة البنزيل-الأكسجين؛ وتبقى الرابطة بين كربون الإينوزيتول والأكسجين سليمة. ومن ثم يُحفظ التكوين عند **C5**. ولذلك فالاختيار الصحيح هو



لا توفر الشروط الأخرى الدرجة التحلل الهيدروجيني المطلوب لإيثر البنزيل.

8.14 — الناتج الذي يُحصل عليه دون البروم

دون البروم، يصبح الديول سيس الابتدائي دينياً غير كيرالي ذا تناظر، يُمثَّل بالترميز $C1[C@@H](O)[C@@H](O)C=CC=1$.

الرابطتان المزدوجتان متكافئتان مرآتياً. لذلك يمكن للتفضيل نفسه لأحد الوجهين في الإيبوكسدة أن يؤدي إلى أيٍّ من سلسلتي تفاعلات تربط بينهما علاقة مرآتية.

تُجرى الإيبوكسدة في إحدى السلسلتين عند $C4=C5$ وتعطي 2. أما في الأخرى:

1. تُجرى إيبوكسدة $C1=C6$ على الوجه المخطّط.
2. يعطي فتح الإيبوكسيد الموافق هيدروكسي بإسفين مخطّط عند $C1$ وبنزيلوكسي بإسفين ممتلئ عند $C6$.
3. تعطي إضافة مجموعتي هيدروكسي على الوجه نفسه مجموعتي هيدروكسي بإسفنين مخطّطين عند $C4$ و $C5$.
4. تحرّر إزالة الحماية مجموعات الهيدروكسي الست جميعها.

يكون تسلسل الوجوه النهائي في الاتجاه الأصلي

$(-, +, +, -, -, +)$.

وهذه هي الصورة المرآتية لـ 2 بعد تدوير الرسم. ويرد ترميز SMILES الفراغي لها في 8.14.

على الرغم من أن موضعين يبدو أن مختلفين عند الإبقاء على تسميات الذرات الأصلية ثابتة، فإن العلاقة الصحيحة بين الجزئين بكاملهما هي التماكب المرآتي، لا التماكب الإيميري. ضع علامة عند متماكب مرآتيان فقط.

8.15 — إزالة مجموعات الحماية أو التوجيه

الخطوة	المجموعة المُزالة	وظيفتها في الاصطناع
7 → 6	البروم	يميّز مؤقتاً بين الرابطتين المزدوجتين إلكترونياً
9 → 8	الأسيتونيد	يحمي الديول سيس الأصلي
2 → 9	مجموعة البنزيل	تحمي مجموعة الهيدروكسي المدخلة عن طريق فتح الإيبوكسيد

إذاً خطوات الإزالة المطلوبة هي

$6 \rightarrow 7, 8 \rightarrow 9, 9 \rightarrow 2$.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظّمون.

المسألة 9: اصطناع الليفوبوبيفاكايين

الجزء أ.

يُدرج المخدّر الموضعي بوبيفاكايين (المسوّق باسم Marcaine) في قائمة منظمة الصحة العالمية للأدوية الأساسية. وعلى الرغم من أن الدواء يُستخدم حالياً على هيئة مزيج راسيمي، فقد ثبت أن أحد المتماكين المرآتيين للبوبيفاكايين، وهو الليفوبوبيفاكايين، أقل سميّة للقلب، ومن ثم أكثر أماناً من المزيج الراسيمي. ويمكن اصطناع الليفوبوبيفاكايين انطلاقاً من الحمض الأميني الطبيعي L-ليسين.

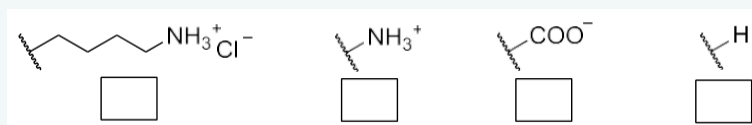


هيدروكلوريد L-ليسين

9.1 عيّن التشكيل المطلق للمركز المولد للتصاوغ الفراغي في هيدروكلوريد L-ليسين، وعلّل إجابتك بترتيب المستبدلات بحسب أولويتها.

التشكيل: $S \square \quad R \square$

الأولوية $4 > 2 > 3 > 1$:



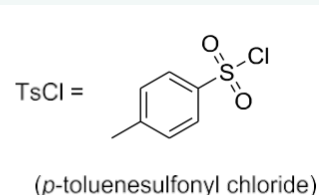
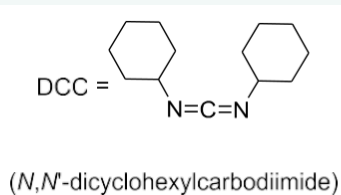
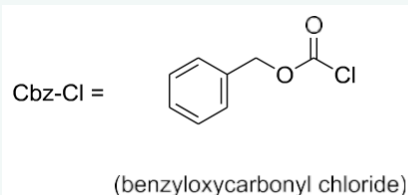
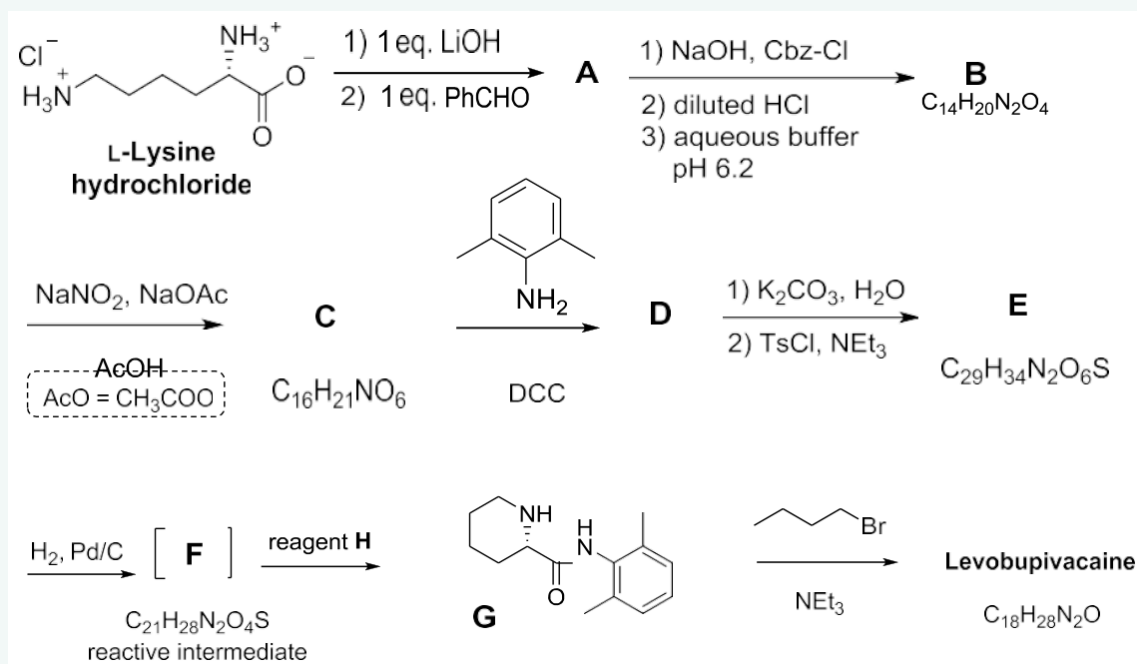
9.2 تشير السابقة L في L-ليسين إلى التشكيل النسبي. اختر جميع العبارات الصحيحة:

- ☐ الأحماض الأمينية الطبيعية من النمط L يسارية التدوير.
- ☐ يمكن أن تكون الأحماض الأمينية الطبيعية من النمط L يسارية التدوير أو يمينية التدوير.
- ☐ جميع الأحماض الأمينية الطبيعية من النمط L ذات تشكيل (S).
- ☐ جميع الأحماض الأمينية الطبيعية من النمط L ذات تشكيل (R).

نرغب غالباً في أن تتفاعل واحدة فقط من مجموعتي الأمين في L-ليسين. ويمكن ملح Cu^{2+} بوجود فائض من الهيدروكسيد في محلول مائي أن يحجب تفاعلية إحدى مجموعتي الأمين بصورة انتقائية. وبعد تشكّل المعقد، لا تكون متاحة للتفاعل إلا مجموعة NH_2 غير المتناسقة.

9.3 بالنظر إلى أن L-ليسين يعمل ربيطة ثنائية السن، وأن جزيئين من L-ليسين يتناسقان مع أيون واحد من Cu^{2+} بوجود الهيدروكسيد المائي، ارسم بنية المعقد الوسيط.

لحسن الحظ، تتفاعل مجموعة الأمين نفسها في اصطناع الليفوبوبيفاكابين الموضّح أدناه حتى في غياب ملح Cu^{2+} .



اعتباراً من هذه النقطة، يمكنك استخدام الاختصارات المقترحة في المخطط أعلاه.

9.4 ارسم بنية المركب A، مع إظهار الكيمياء الفراغية المناسبة.

9.5 تحوّل L-ليسين إلى **A** هو (اختر الإجابة أو الإجابات المناسبة):

- ☐ تفاعل انتقائي مرآتيًا
- ☐ تفاعل نوعي مرآتيًا
- ☐ تفاعل انتقائي موضعياً

9.6 ارسم بُنى المركّبات **F – B**، مع إظهار الكيمياء الفراغية المناسبة.

9.7 ما دور DCC في التحوّل **D → C**؟ ضع علامة في المربعات المناسبة.

- ☐ مجموعة حماية لمجموعة الأمين.
- ☐ مجموعة حماية لمجموعة الهيدروكسيل.
- ☐ عامل تنشيط لتكوين الرابطة الأميدية.

9.8 يُستخدم TsCl في الاصطناع لتمكين (ضع علامة في المربعات المناسبة):

- ☐ الاستبدال النوكليوفيلي لمجموعة أمين.
- ☐ الاستبدال الإلكتروفيلي لمجموعة أمين.
- ☐ الاستبدال النوكليوفيلي لمجموعة هيدروكسيل.
- ☐ الاستبدال الإلكتروفيلي لمجموعة هيدروكسيل.

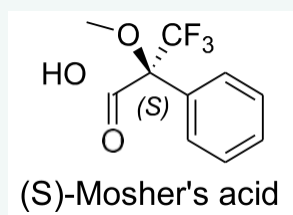
9.9 حدّد جميع الكواشف الممكن استخدامها بوصفها الكاشف **H**:

Zn/HCl ☐	HCl المخفّف ☐
H ₂ SO ₄ ☐	K ₂ CO ₃ ☐
NaOH المخفّف ☐	KMnO ₄ المخفّف ☐
PCl ₅ ☐	SOCl ₂ ☐

9.10 ارسم بنية الليفوبوييفاكاين، مع إظهار الكيمياء الفراغية المناسبة.

الجزء II.

يتطلّب اصطناع الليفوبوييفاكاين استخدام L-ليسين نقي مرآتيًا. ومن الطرق الشائعة للتحقّق من النقاوة المرآتية للأحماض الأمينية تحويلها إلى أميد باستخدام حمض موشر (انظر بنية المتماكب (*S*) أدناه).



حمض موشر- (*S*)

9.11 ارسم بنية الأميد المتشكّل عند اشتقاق مجموعة الأمين α في L-ليسين بحمض موشر- (*S*). أظهر بوضوح الكيمياء الفراغية لكل مركز كيرالي.

9.12 كم عدد النواتج التي ستتشكّل من الليسين الراسيمي وحمض موشر- (*S*) (افترض أنّ الاشتقاق يقتصر على مجموعة الأمين α في الليسين)؟ ضع علامة في المربعات المناسبة.

- ☐ متماكبان فراغيان غير مرآتيين.
- ☐ أربعة تماكبات فراغية غير مرآتية.
- ☐ مزيج راسيمي من تماكبين مرآتيين.

- أربعة مركّبات: متماكبان مرآتيان ومتماكبان فراغيان غير مرآتيين.

9.13 اختر الطريقة أو الطرق التي يمكن استخدامها لتحديد النقاوة المرآتية لليسين كمياً بعد اشتقاقه بحمض موشر-(S). ضع علامة في المربعات المناسبة:

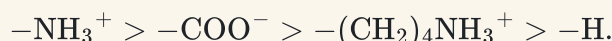
- ☐ مطيافية الرنين المغناطيسي النووي
- ☐ الاستشراب السائل
- ☐ مطيافية الرنين المغناطيسي النووي
- ☐ الاستشراب السائل

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

يرمز Cbz إلى بنزيل أوكسي كربونيل؛ ويرمز Ts إلى *p*-تولوين سلفونيل. تحدّد سلاسل SMILES الفراغية أدناه التشكيلات بصرف النظر عن اتجاه أي رسم.

- **9.1: S.** الأولويات:



املاً المربعات الأربعة، من اليسار إلى اليمين، بالأعداد 4, 2, 1, 3.

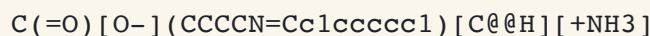
- **9.2:** ضع علامة فقط أمام «يمكن أن تكون الأحماض الأمينية الطبيعية من النمط L يسارية التدوير أو يمينية التدوير».

- **9.3:** ثنائي (L-ليسيناتو) النحاس(II)، حيث تتناسق كل ربيطة عبر نيتروجين مجموعة الأمين α وإحدى ذرتي أكسجين الكربوكسيلات. وتبقى مجموعتا الأمين الطرفيتان حرّتين.

سلسلة SMILES ذات الروابط التناسقية: 12(<-N[C@@H](CCCCN)C(=O)[O-]>->1)<-N[C@@H](Cu+2)[O-]>2

ارسم لباً من CuN_2O_2 ذا هندسة مربعة مستوية، مع حلقتين مغلبيتين خماسيتي الأعضاء؛ ويصلح ترتيب تكون فيه ذرتا النيتروجين المانحان متقابلتين. ترمّز سلسلة SMILES اتصال الذرات بروابط التناسق، ولا ترمّز هذه الهندسة.

- **9.4: A:** N^ϵ -بنزيليدين-L-ليسين، ممثلاً في صورته الأيونية المزدوجة؛ ويحتفظ المركز الفراغي الأصلي بالتشكيل S.



- **9.5:** ضع علامة أمام «تفاعل انتقائي موضعياً».

- **9.6:** تحتفظ المركّبات الخمسة جميعها بالتشكيل 2S.

المركّب	الاسم	سلسلة SMILES الفراغية
B	N^α -Cbz-L-ليسين، في الصورة الأيونية المزدوجة	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N[C@@H](CCCC[NH3+])C(=O)[O-]</chem>
C	حمض 6-(2S)-أسييتوكسي-Cbz-أمينو(الهكسانويك)	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N[C@@H](CCCCOC(C)=O)C(=O)O</chem>
D	ثنائي ميثيل فينيل(هكساناميد) 6-(2S)-أسييتوكسي-2-(Cbz-أمينو)-N-(2,6)	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N[C@@H](CCCCOC(C)=O)C(=O)Nc1c(C)cccc1C</chem>

المركَّب	الاسم	سلسلة SMILES الفراغية
E	2-(2S)-N-(Cbz)-2,6-ثنائي ميثيل فينيل)-6-(توسيل أوكسي)هكساناميد	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N[C@@H](CCCC(=O)(=O)c1ccc(C)cc1)C(=O)Nc1c(C)cccc1C</chem>
F	2-(2S)-N-أمينو-2,6-ثنائي ميثيل فينيل)-6-(توسيل أوكسي)هكساناميد	<chem>N[C@@H](CCCC(=O)(=O)c1ccc(C)cc1)C(=O)Nc1c(C)cccc1C</chem>

• 9.7: ضع علامة أمام «عامل تنشيط لتكوين الرابطة الأميدية».

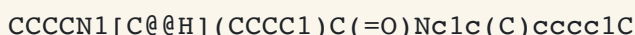
DCC هو N,N-ثنائي سيكلوهكسيل كربودي إيميد، C1CCCCC1N=C=NC1CCCCC1.

• 9.8: ضع علامة أمام «الاستبدال النوكليوفيلي لمجموعة هيدروكسيل».

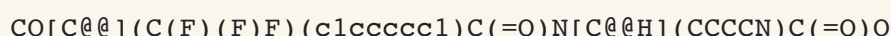
TsCl هو كلوريد *p*-تولوين سلفونيل، Cc1ccc(S(=O)(=O)Cl)cc1.

• 9.9: ضع علامة أمام كربونات البوتاسيوم، K_2CO_3 ، $[+K] \cdot [+K] \cdot [O-] [O-] C(=O)$ ، وهيدروكسيد الصوديوم المخفف، NaOH، $[+Na] \cdot [-OH]$.

• 9.10: الليفوبوبيفاكايين: 1-بوتيل-N-(2,6-ثنائي ميثيل فينيل)بيبيردين-2-كربوكساميد.



• 9.11: مشتق α -N-(S)-أسيل موشر] لحمض L-ليسين. كلٌّ من مركز موشر ومركز الليسين ذو تشكيل S.



• 9.12: ضع علامة أمام «متماكبان فراغيان غير مرآتيين» تشكيلاتهما، بالترتيب (مركز موشر، مركز الليسين)، هي (S, S) و (S, R) .

• 9.13: كلٌّ من مطيافية الرنين المغناطيسي النووي والاستشراب السائل. بما أن المسألة المطبوعة تكرر الخيارين كليهما دون أي قيد، فإن الخيارات الأربعة المطبوعة تصف جميعها طرقاً قابلة للتطبيق.

الحل

9.1 — التشكيل المطلق لحمض L-ليسين

هيدروكلوريد L-ليسين المرسوم هو هيدروكلوريد حمض (S)-2,6-ثنائي أمينو الهكسانويك:



بالنسبة إلى ذرة الكربون المولدة للتصاوغ الفراغي، نقارن الذرات المرتبطة بها مباشرة. للنيروجين عدد ذري أعلى من الكربون، في حين أن للهيدروجين أدنى عدد ذري:

$$N > C > H.$$

للتمييز بين المستبدلين الكربونيين، نقارن الذرات المرتبطة بذرتي الكربون هاتين، مع احتساب الرابطة المزدوجة وفق اصطلاح الذرات المكررة في قواعد CIP:

كربون الكربوكسيلات: (O, O, O),
كربون السلسلة الجانبية: (C, H, H).

وعليه،

$$1 = -NH_3^+, \quad 2 = -COO^-, \quad 3 = -(CH_2)_4NH_3^+, \quad 4 = -H.$$

في الرسم المعطى، تتجه مجموعة الأمين بعيداً عن الناظر، وتتجه ذرة الهيدروجين غير المرسومة نحوه. لذلك يجب عكس التسلسل الظاهر $3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ الموافق لاتجاه عقارب الساعة، مما يعطي S . ولا يدخل أيون الكلوريد المقابل في مقارنة الأولويات.

9.2 — التشكيل النسبي والدوران الضوئي

تصف التسمية L علاقة فراغية نسبية؛ ولا تحدّد إشارة الدوران الضوئي. وبناءً على ذلك، يمكن أن يكون الحمض الأميني من النمط L يساري التدوير أو يميني التدوير.

كما أن L لا تعني دائماً S . فمثلاً، L -سيسستئين، $O=C(=O)C(CS)N$ ، له التشكيل R : إذ تتقدّم سلسلته الجانبية المحتوية على الكبريت على مجموعة الكربوكسيل في مقارنة CIP.

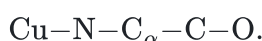
إذن، العبارة الثانية وحدها صحيحة.

9.3 — معقد النحاس

في فائض من الهيدروكسيد، تفقد مجموعة الكربوكسيل بروتونها، ويمكن أن توجد مجموعتا الأمين كلتاهما على هيئة أمينين متعادلين. وترتبط كل ربيطة ليسينات عبر:

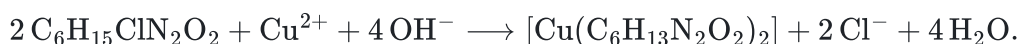
1. الزوج الإلكتروني الحر على نيتروجين مجموعة الأمين α ؛
2. إحدى ذرتي أكسجين الكربوكسيلات.

ينتج عن ذلك حلقة مخرّبة خماسية الأعضاء مفضّلة، ذات التسلسل



تعطي ربيطتان من هذا النوع ثنائي(L-ليسيناتو)النحاس(II)، الذي ترد سلسلة SMILES التناسقية الخاصة به في الإجابات. تحمل كل ربيطة الشحنة -1 ، لذا يكون المعقد مع Cu^{2+} متعادلاً.

المعادلة الموزونة انطلاقاً من الهيدروكلوريد المبين في السؤال هي



ينبغي أن يُظهر الرسم حلقتين مخرّبتين خماسيتي الأعضاء حول النحاس. ويحتفظ المركزان الفراغيان بالتشكيل S ، وتتجه مجموعتا الأمين ε الطرفيتان نحو الخارج دون تناسق. وتبقى مجموعتا الأمين الطرفيتان هاتان متاحيتين للتفاعل.

9.4 — تعيين A

يتكاثف البنزالدهيد، $O=Cc1ccccc1$ ، انتقائياً مع مجموعة الأمين ε الطرفية لتكوين قاعدة شيف، أو إيمين.

التسلسل هو:

- يعادل هيدروكسيد الليثيوم مكافئاً واحداً من الحمض؛
- تتفاعل مجموعة الأمين الطرفية مع البنزالدهيد؛
- يؤدي فقدان الماء إلى تكوّن إيمين البنزليدين الطرفي.

المعادلة الإجمالية الموزونة هي



إذن **A** هو N^{ε} -بنزليدين-L-ليسين. مجموعته الطرفية هي $N=CHPh$ ، بينما تبقى مجموعة الأمين α متاحة للحماية اللاحقة.

لا تُكسر أي رابطة عند ذرة الكربون المولدة للتصاوغ الفراغي. ارسم مستبدلاتها بالترتيب المكاني نفسه الموجود في الليسين الابتدائي: S . وتترك سلسلة SMILES هندسة الإيمين E/Z غير محدّدة لأن المخطط لا يحدّدها.

9.5 — تصنيف التحول

يُميّز التفاعل بين مجموعتي أمين في موضعين مختلفين، ويكوّن الإيمين عند مجموعة الأمين ε الطرفية. لذا فهو انتقائي موضعياً.

لا يتولّد مركز جديد مولّد للتصاوغ الفراغي، ولا ينتقي التفاعل أحد المتماكين المرآتين. بل يُحافظ ببساطة على المركز S الموجود. وعليه، لا يصح وصفه بأنه «انتقائي مرآتياً».

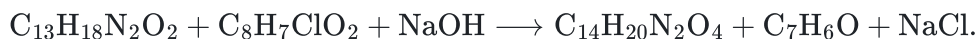
9.6 — تعيين B-F

يستخدم تسلسل التفاعلات الإيمين الطرفي مجموعة حماية مؤقتة، مما يتيح حماية مجموعة الأمين α بصورة مستقلة.

A → B: حماية مجموعة الأمين α ، ثم إزالة الإيمين.

يحوّل كلوروفورمات البنزيل، أو O=C(C1)OCc1ccccc1، Cbz-Cl، مجموعة الأمين α الحرة إلى كربامات Cbz. ثم يحلّل حمض الهيدروكلوريك المخفف الإيمين الطرفي مائياً، محرّراً البنزالدهيد ومعيداً مجموعة الأمين الطرفية.

المعادلة الصافية الموزونة للحماية المتبوعة بالتحلل المائي للإيمين هي



تحدّد المعالجة الحمضية/القاعدية النهائية حالة البروتنة النهائية. وعند pH 6.2، يُمثّل **B**، وهو α -Cbz-L-*N*-ليسين، أساساً بمجموعة كربوكسيلات ومجموعة أمونيوم طرفية، كما هو موضّح في سلسلة SMILES الخاصة به.

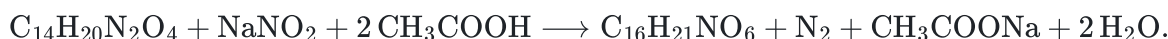
صيغته الجزيئية هي الصيغة المعطاة C_{14}H_{20}N_2O_4.

B → C: إحلال الأسيتات محل مجموعة الأمين الطرفية.

يولّد النتريت المحمّض حمض النتروز، ON=O. ويخضع الأمين الأولي الطرفي غير المحمي للنترة ونزع الأمين، مطلقاً النتروجين. وفي وسط حمض الأسيتيك/الأسيتات، تكتسب ذرة الكربون الطرفية مجموعة أسيتوكسي.

حمض الأسيتيك هو CC(=O)O؛ ويكون اتصال الذرات في مستبدل الأسيتوكسي على الصورة -O-C(=O)-CH_3.

المعادلة الصافية الموزونة المتوافقة مع الكواشف هي



يبقى نيتروجين α المحمي دون تغيير. إذن **C** هو الأسيتات الطرفي، وصيغته C_{16}H_{21}NO_6. وتميّزه هذه الصيغة عن الكحول الطرفي المناظر.

C → D: تكوين الأميد العطري.

يتفاعل الحمض الكربوكسيلي مع **2,6-ثنائي ميثيل أنيلين**، Nc1c(C)cccc1C، باستخدام DCC كاشف اقتران. ويبقى الأسيتات الطرفي ومجموعة Cbz دون تغيير.

يتحوّل DCC إلى **N,N'-ثنائي سيكلوهكسيل يوريا**، O=C(NC1CCCCC1)NC1CCCCC1.

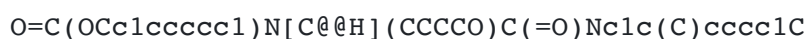
معادلة الاقتران الموزونة هي



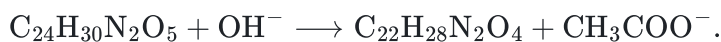
وعليه، فإن **D** هو كربوكساميد **N-(2,6-ثنائي ميثيل فينيل)**، وصيغته C_{24}H_{30}N_2O_5.

D → E: التحلل المائي للأسيتات، ثم تكوين التوسيلات.

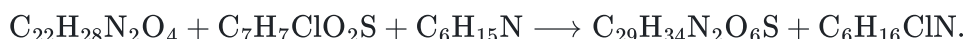
يزيل محلول كربونات البوتاسيوم المائي مجموعة حماية الأسيتيل الطرفية. والمركّب الوسيط هو **(2S)-(2-Cbz-أمينو)-N-(2,6-ثنائي ميثيل فينيل)-6-هيدروكسي هكساناميد**:



صيغته هي C_{22}H_{28}N_2O_4. ويمكن موازنة التحلل المائي في الصورة الأيونية:



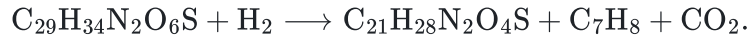
يتفاعل الكحول الناتج مع TsCl وثلاثي إيثيل أمين، CCN(CC)CC، ليعطي التوسيلات الطرفية **E**:



تتوافق صيغة الناتج مع الصيغة المعطاة C_{29}H_{34}N_2O_6S.

F → E: إزالة مجموعة Cbz بالتحلل الهيدروجيني.

يزيل الهيدروجين بوجود البالاديوم المحمول على الكربون مجموعة الحماية Cbz. والناتجان المصاحبان للأمين الحر هما **التولوين**، Cc1ccccc1 ، و**ثاني أكسيد الكربون**، O=C=O :



إذن يحتوي **F** على مجموعة أمين α حرة وتوسيلات طرفي. وصيغته هي الصيغة المعطاة $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$.

على امتداد **B-F**، تحتفظ الروابط عند ذرة الكربون الأصلية المولدة للتصاوغ الفراغي بترتيبها المكاني. ويظل النيتروجين المستبدل الأعلى أولوية، وتبقى المجموعة المشتقة من الكربوكسيل في المرتبة الثانية، والسلسلة الجانبية في المرتبة الثالثة. لذلك تحتفظ جميع المركبات بالتشكيل **2S**.

9.7 — دور DCC

ينشط DCC مجموعة الكربوكسيل في **C** لتكوين الأميد.

تتفاعل مجموعة الكربوكسيل مع الكربودي إيميد لتكوين وسيط أسيل منشط، يوصف اصطلاحاً بأنه **O-أسيل إيزويوريا**. ويهاجم نيتروجين الأثيلين كربون الأسيل، ويؤدي تفكك الوسيط إلى تكوّن الأميد **D** وثنائي سيكلوهكسيل يوريا.

إذن DCC هو عامل تنشيط لتكوين الرابطة الأميدية، وليس مجموعة حماية للأمين أو الهيدروكسيل.

9.8 — دور TsCl

مجموعة الهيدروكسيل غير المعدلة مجموعة مغادرة ضعيفة. ويحولها إدخال مجموعة التوسيل إلى إستر سلفونات، OTs —.

خلال انغلاق الحلقة اللاحق، يهاجم نيتروجين الأمين ذرة الكربون الحاملة لتلك المجموعة، ويطرّد أنيون *p*-تولوين سلفونات، $\text{Cc1ccc(S(=O)(=O)[O-])cc1}$.

وبناءً على ذلك، يتيح TsCl الاستبدال النوكليوفيلي لمجموعة الهيدروكسيل، بعد تحويلها إلى توسيلات.

9.9 — الكاشف H وانغلاق الحلقة

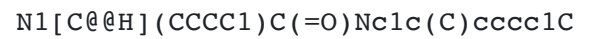
تهاجم مجموعة الأمين α الحرة في **F** ذرة الكربون الطرفية الحاملة للتوسيلات من خلال تفاعل $\text{S}_{\text{N}}2$ داخل الجزيء. وتحتوي الحلقة الناتجة على:

- نيتروجين الأمين؛
- ذرة الكربون الأصلية المولدة للتصاوغ الفراغي؛
- ذرات كربون الميثيلين الأربع الواقعة بينهما.

لذلك فهي حلقة بيبيريدين سداسية الأعضاء.

الناتج المباشر للتلقّ نوع كيميائي أمونيومي؛ وتزيل القاعدة بروتوناً لتعطي الأمين الثانوي المتعادل. كما تبقى القاعدة الأمين الابتدائي متاحاً في صورته غير المبرّنة النوكليوفيلية. والخياران المناسبان هما كربونات البوتاسيوم وهيدروكسيد الصوديوم المخفف.

الناتج **G** هو **(2S)-N-(2,6-ثنائي ميثيل فينيل)بيبيريدين-2-كربوكساميد**:



المعادلتان الموزونتان للقاعدتين المقبولتين هما



و



تبرتن الأحماض مجموعة الأمين وتثبط نوكليوفيليتها. ولا توفر البدائل المؤكسدة والمختزلة والمكلورة المذكورة شروط التلقّ القاعدية المطلوبة.

يحدث الاستبدال عند ذرة كربون ميثيلين طرفية، وليس عند المركز الفراغي الأصلي. ويُحتفظ بتشكيله **S**.

9.10 — الليفوبوبيفاكايين

يتفاعل نيتروجين الحلقة الثانوي في **G** مع **1-بروموبوتان**، CCCCBr، باستبدال نوكلوفيلي، فتُضاف مجموعة *n*-بوتيل. ويتقبل ثلاثي إيثيل أمين البروتون المتحرر عند تكوّن الأمين الثالثي المتعادل.

المعادلة الموزونة هي

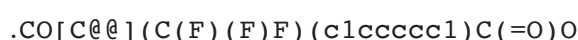


الليفوبوبيفاكايين الناتج هو **(2S)-1-بوتيل-N-(2,6-ثنائي ميثيل فينيل)بيبيريدين-2-كربوكساميد**، وترد سلسلة SMILES الخاصة به في الإجابات.

الرسم المطلوب، استخدم حلقة بيبيريدين تحمل مجموعة *n*-بوتيل على النيتروجين ومستبدل $\text{C}(=\text{O})-\text{NH}$ -(2,6-ثنائي ميثيل فينيل) عند C2. أظهر C2 بالتشكيل *S*. ولا يُشترط تشكّل كرسي معيّن.

9.11 — أميد موشر لحمض L-ليسين

حمض موشر-(S)، أو **حمض (S)-3,3,3-ثلاثي فلورو-2-ميثوكسي-2-فينيل بروبانويك**، هو

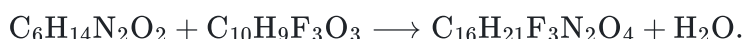


تمثيل اتصال الذرات في الصورة المتعادلة لحمض **L-ليسين** هو



تكوّن مجموعة كربوكسيل موشر أميداً مع **نيتروجين مجموعة الأمين α** في الليسين. وتبقى مجموعة الكربوكسيل ومجموعة الأمين الطرفية في الليسين دون تغيير.

معادلة التكاثر الشكلية الموزونة هي



يمثّل ذلك المحصلة الصافية لتكوين الأميد؛ ويتطلّب تكوين الأميد تجريبياً تنشيطاً مناسباً للكربوكسيل.

لا تخضع أي من ذرتي الكربون المولّدتين للتصاوغ الفراغي للاستبدال. وتحفظ كلتاها بالتشكيل *S*. ويكون ترتيب الأولويات عند مركز موشر في الأميد كما يأتي

كربون الفينيل > كربون كربونيل الأميد > كربون ثلاثي فلورو ميثيل > أكسجين الميثوكسي.

إذن يحافظ تكوين الأميد أيضاً على الوصف *S* لمركز موشر.

في الرسم، صل كربون كربونيل موشر بنيتروجين α في الليسين، وضع الرمز *S* عند كلا المركزين المولّدين للتصاوغ الفراغي. وترد سلسلة SMILES الكاملة للناتج في الإجابة 9.11: وهي تستخدم تمثيل الحمض/الأمين المتعادل.

9.12 — النواتج المتشكّلة من الليسين الراسيمي

يحتوي الليسين الراسيمي على كلا التشكيلين عند كربون α . ويعطي التفاعل مع متماكب مرآتي واحد لحمض موشر:

الناتج	التشكيل: (موشر، الليسين)
أميد موشر-(S) لحمض L-ليسين	(<i>S</i> , <i>S</i>)
أميد موشر-(S) لحمض D-ليسين	(<i>S</i> , <i>R</i>)

الناتج الثاني، مشتق **α -N-(S)-أسيل موشر** لحمض **D-ليسين**، له سلسلة SMILES



يختلف هذان الناتجان عند مركز واحد فقط من مركزيهما المولّدين للتصاوغ الفراغي، لذا فهما متماكبان فراغيان غير مرآتيين. وهما ليسا صورتين مرآتيين: إذ إن مركز موشر له التشكيل نفسه في كليهما.

إذن يتشكّل متماكبان فراغيان غير مرآتيين.

9.13 — التحديد الكمي للنقاوة المرآتية

يحوّل الاشتقاق المتماكين المرآتين الأصليين إلى متماكين فراغيين غير مرآتين. ويمكن أن تختلف خواصهما حتى في بيئة تحليلية غير كيرالية.

مطيافية الرنين المغناطيسي النووي: يمكن أن يعطي المشتقان إزاحات كيميائية متميزة. ويعطي تكامل الإشارات المناسبة المفصلة، تحت شروط قياس كمي، نسبتهما المولية. وتفيد رنينات ^{19}F لمجموعتي ثلاثي فلورو ميثيل بصورة خاصة، لأن كل مشتق يسهم بثلاث نوى فلور متكافئة.

لقيمتي التكامل I_L, I_D اللتين تمثلان p_L, p_D نواة لكل جزيء،

$$\frac{n_L}{n_D} = \frac{I_L/p_L}{I_D/p_D}.$$

الاستشراب السائل: يمكن أن يكون للمتماكين الفراغيين غير المرآتين زمنا احتجاز مختلفان، بما في ذلك على طور ثابت مناسب غير كيرالي. وتعطي مساحتا القمتين المفصولتين نسبتهما المولية بعد مراعاة معاملي استجابة الكاشف:

$$\frac{n_L}{n_D} = \frac{A_L/r_L}{A_D/r_D},$$

حيث A_i مساحة القمة، و r_i الاستجابة لكل كمية من المادة.

يُستنتج تركيب الـ ليسين الأصلي من

$$\%L = 100 \frac{n_L}{n_L + n_D},$$

ويكون مقدار الفائض المرآتي

$$ee(\%) = 100 \frac{|n_L - n_D|}{n_L + n_D}.$$

يتطلب ذلك إجراء الاشتقاق دون حدوث رسمنة، ودون تفاوت غير مصحح في تحويل متماكبي الـ ليسين المرآتين. ولذلك فإن كلتا الطريقتين التحليليتين المذكورتين مناسبتان.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.