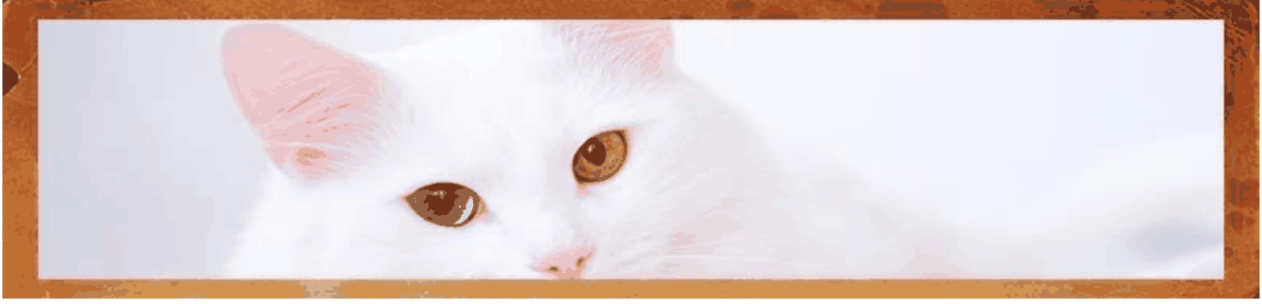


IChO 2020

المسائل النظرية والحلول · إسطنبول، تركيا (عقد عن بُعد) · 9 مسائل نظرية مع حلول كاملة

eulersolve.org/icho/2020/

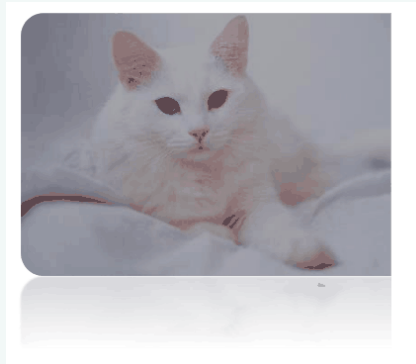
المسألة 1: جميلتان من تركيا: قطة فان وقطة أنقرة



قطة فان، أجمل القطط، سلالة نقية لا تعيش إلا في حوض بحيرة فان. ومن سلالات القطط المتوطنة أيضًا قطة أنقرة. وتُسمّى هذه القطط قطط الأنغورا. وأبرز سماتها اختلاف لونَي عينيها.



قطة فان



قطة أنقرة

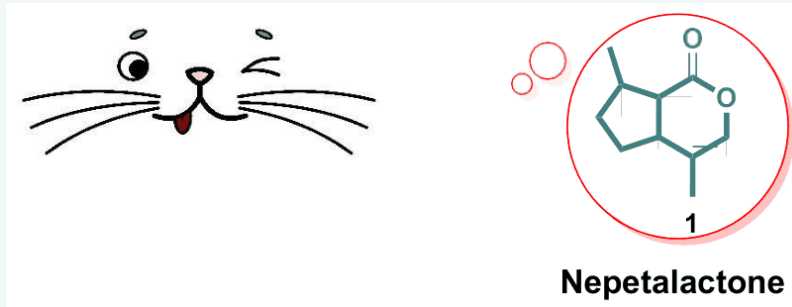


Nepeta cataria (النعناع البري)

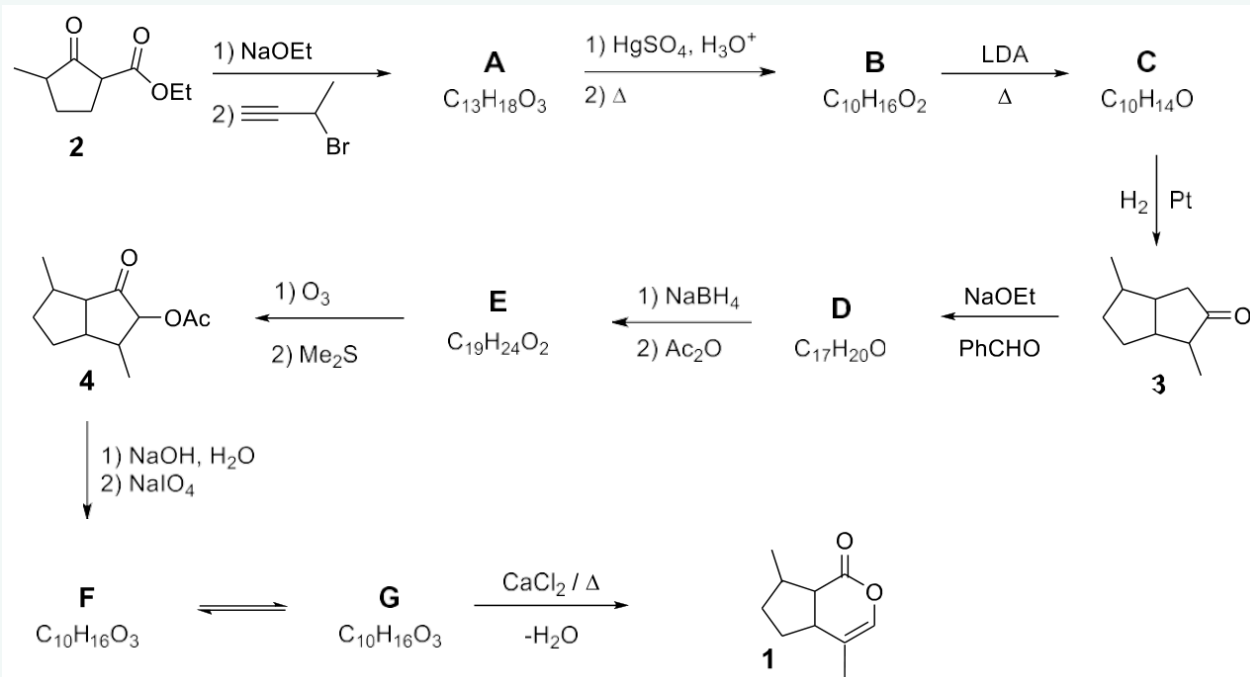
قد تشعر القطط أحياناً بالتوتر والغضب، تماماً مثل البشر. وكما يُسعد الميلاتونين البشر، يمكن تخفيف توتر القطط وإسعادها بفضل منتج طبيعي. النيبيتالكتون مركب عضوي يُعزل من نبات النعناع البري (*Nepeta cataria*)، وهو نبات يجذب القطط. والنيبيتالكتون مركب تربينويدي أحادي ثنائي الحلقة، يحتوي على عشر ذرات كربون، ومشتق من الأيزوبرين، وله حلقتان مندمجتان: حلقة سيكلوينتان وحلقة لكتون.



القطّة eCat تأكل النعناع البري في الحديقة



حلم قطّة

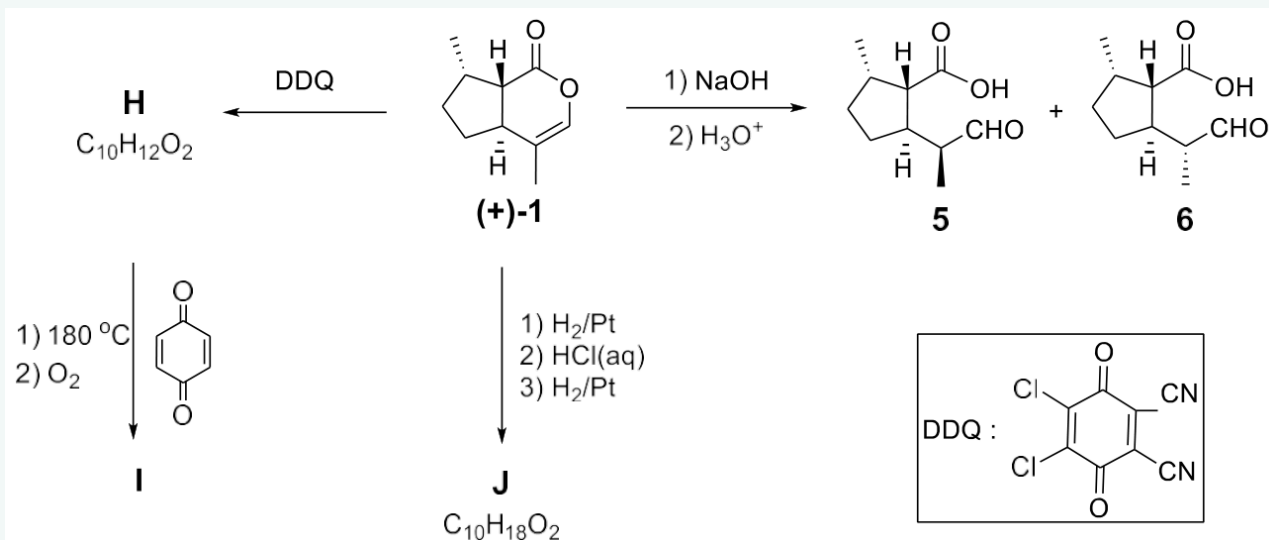


1.1 يصف المخطط أعلاه الاصطناع الكلي للنيبيبتالاكتون. ارسم بُنى **A–G**، دون تفاصيل الكيمياء الفراغية.

تلميحات:

- للمركب **A** حزمة قوية وحادة عند 3300 cm^{-1} في طيف الأشعة تحت الحمراء.
- المركبات **A, B** و **F** أحادية الحلقة، بينما المركبات **C, D, E** و **G** ثنائية الحلقة.
- للمركب **F** إشارة مزدوجة واحدة عند نحو 9.8 ppm في طيف الرنين المغناطيسي النووي ^1H .

تفاعلات النيبيبتالاكتون:



يتضمن المخطط أعلاه بعض تفاعلات أحد متماكبات النيبيبتالاكتون **1** النقية إنانتيومريًا. وتُستخدم ثلاثة من نواتج التفاعل (**5, 6, J**) صناعيًا بوصفها مواد طاردة للحشرات.

1.2 فيما يتعلق بالعلاقة بين **5** و **6**، أي مما يأتي صحيح؟ ضع علامة في المربع بجوار الإجابة الصحيحة أو الإجابات الصحيحة في أوراق إجابتك.

متماكب مرآتيان ☐

☐	متماكباً فراغياً غير مرآتيين
☐	متطابقان
☐	متماكباً فراغياً

يؤدي تفاعل 1 مع DDQ إلى إعطاء المركب H ذي الترافق الممتد. كما يؤدي التفاعل الحراري للمركب H مع *p*-كينون إلى إعطاء I ذي الكتلة المولية 226.28 g/mol.

1.3 ارسم بُنى I, H, و J مع توضيح الكيمياء الفراغية.

تلميحات:

- أثناء تكوّن I، تحدث تفاعلات حول حلقة متتابة وتفاعل أكسدة (بسبب وجود O₂)، ويتكوّن غاز معروف جيداً أثناء التفاعل.
- للمركب J حزمة قوية وعريضة جداً بين 3300 و 2500 cm⁻¹ في طيف الأشعة تحت الحمراء.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

1.1 •

تُركت الكيمياء الفراغية دون تحديد عمداً.

المركب	الاسم	SMILES
A	1-(بيوت-3-اين-2-يل)-3-ميثيل-2-أوكسو سيكلوبنتان-1-كربوكسيلات الإيثيل	<chem>CCOC(=O)C1(C(C)C#C)CCC(C)C1=O</chem>
B	2-ميثيل-5-(3-أوكسو بيوتان-2-يل) سيكلوبنتان-1-ون	<chem>CC(=O)C(C)C1CCC(C)C1=O</chem>
C	4,8-ثنائي ميثيل ثنائي سيكلو[3.3.0]أوكس-1-ين-3-ون	<chem>CC1CCC2C(C)C(=O)C=C12</chem>
D	4-بنزليدين-2,6-ثنائي ميثيل ثنائي سيكلو[3.3.0]أوكس-3-ون	<chem>CC1CCC2C(C)C(=O)C(=Cc3ccccc3)C12</chem>
E	أستات 4-بنزليدين-2,6-ثنائي ميثيل ثنائي سيكلو[3.3.0]أوكس-3-يل	<chem>CC1CCC2C(C)C(OC(C)=O)C(=Cc3ccccc3)C12</chem>
F	حمض 2-(1-فورميل إيثيل)-5-ميثيل سيكلوبنتان-1-كربوكسيليك	<chem>CC1CCC(C(C)C=O)C1C(=O)O</chem>
G	4-هيدروكسي-5,9-ثنائي ميثيل-3-أوكسا ثنائي سيكلو[4.3.0]نونان-2-ون	<chem>CC1CCC2C(C)C(O)OC(=O)C12</chem>

1.2 •

ضع علامة أمام متماكباً فراغياً غير مرآتيين ومتماكباً فراغياً. المركبان 5 و 6 إيميران عند ذرة كربون السلسلة الجانبية المجاورة لمجموعة الألدهيد.

1.3 •

المركب	الاسم	SMILES مع تحديد الكيمياء الفراغية
H	(9S)-5,9-ثنائي ميثيل-3-أوكسا ثنائي سيكلو[4.3.0]نونان-4,6-ديين-2-ون، وهو α-بيرون المترافق	<chem>C[C@H]1CCC2=C1C(=O)OC=C2C</chem>
I	(3S)-3,7-ثنائي ميثيل ثلاثي سيكلو[7.4.0.0]تريديكا-1,2,9,11,7-تتراين-10,13-ديون، وهو 1,4-نفثوكينون مندمج مع حلقة سيكلوبنتان	<chem>C[C@H]1CCc2c1c1C(=O)C=CC(=O)c1cc2C</chem>

المركب	الاسم	SMILES مع تحديد الكيمياء الفراغية
J	حمض (1S,2S,5R)-2-ميثيل-5-(بروبان-2-يل)سيكلوبنتان-1-كربوكسيليك	<chem>C[C@H]1CC[C@H](C(C)C)[C@H]1C(=O)O</chem>

في رمسي H وA، أبق رابطة الميثيل المتقطعة عند المركز الفراغي المتبقي في حلقة السيكلوبنتان. في J، تكون مجموعة الكربوكسيل ومجموعة الميثيل على الحلقة في وضع مقرون (cis)، وتكون مجموعة الأيزوبروبيل في وضع مفروق (trans) بالنسبة إلى كليهما.

الحل

وردت أسماء A-J وصيغ SMILES الخاصة بها أعلاه. تشمل الجزيئات الصغيرة الواردة في المعادلات الموزونة الماء O، والهيدروجين [H]، والأكسجين O=O، وثاني أكسيد الكربون O=C=O، والإيثانول CCO. تُحذف الأيونات المتفرجة حيثما كان ذلك مناسباً.

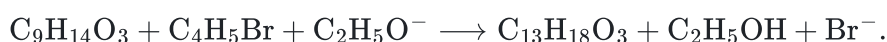
1.1 — تعيين A-G

تكون A: ألكلة إستر β-كيتوني.

المركب الابتدائي 2 هو 3-ميثيل-2-أوكسوسيكلوبنتان-1-كربوكسيلات الإيثيل، CCOC(=O)C1CCC(C)C1=O.

ينزع الإيثوكسيد، CC[O-]، البروتون من ذرة كربون الحلقة الواقعة بين مجموعتي كربونيل الكيتون والإستر. ويهاجم النيوكليوفيل الكربوني الناتج ذرة الكربون الحاملة للبروم في 3-بروموبيوت-1-اين، C#CC(C)Br، مع إزاحة البروميد، [Br-].

وبذلك تكتسب ذرة كربون الحلقة تلك مستبدل بيوت-3-اين-2-يل:



يبقى الألكاين الطرفي دون تغيير. ويُفسر اهتزاز التمدد للرابطة C\equiv C-H فيه الامتصاص القوي والحاد قرب 3300 cm^{-1} . والناتج أحادي الحلقة، كما هو مطلوب.

B → A: إمالة الألكاين، والتحلل المائي للإستر، ونزع الكربوكسيل.

تعطي إمالة الألكاين الطرفي المحفزة بالزئبق (II) الإينول الموافق لقاعدة ماركوفنيكوف، الذي يتحول توتومرياً إلى كيتون ميثيلي. وهكذا تتحول السلسلة الجانبية من مجموعة بيوت-3-اين-2-يل إلى مجموعة 3-أوكسوبيوتان-2-يل.

يعطي التحلل المائي الحمضي للإستر حمضاً β-كيتونياً، يفقد ثاني أكسيد الكربون عند التسخين. والمعادلة الإجمالية الموزونة هي



لذلك يحتوي الناتج B على حلقة سيكلوبنتانون تحمل مستبدل ميثيل واحداً وسلسلة جانبية واحدة من نوع -CH(CH_3)COCH_3. ويظل أحادي الحلقة.

C → B: تكاثف ألدولي داخل الجزيء.

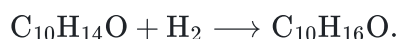
يُكون LDA، أي ثنائي أيزوبروبيل أميد الليثيوم، [Li+].[C-](C)C(=O)C(=O)C، الإينولات عند مجموعة الميثيل الطرفية لكيتون السلسلة الجانبية. وتهاجم ذرة كربون الإينولات هذه ذرة كربون كربونيل السيكلوبنتانون، فتتكون حلقة خماسية جديدة.

ينتج عن نزع الماء الكيتون C ذو الحلقتين المندمجتين وغير المشبع في الموضعين α,β:



عند الرسم، ضع الرابطة المزدوجة الجديدة بين ذرة الكربون التي كانت ذرة كربون كربونيل السيكلوبنتانون، وأصبحت الآن ذرة كربون عند ملتقى الحلقتين، وذرة الكربون المجاورة المشتقة من مجموعة الميثيل الطرفية.

تعطي الهدرجة بعد ذلك المركب 3، 2,6-ثنائي ميثيل ثنائي سيكلو [3.3.0]أوكتان-3-ون، CC1CCC2C(C)C(=O)CC12:



3 → D: التكاثف مع البنزالدهيد.

تخضع ذرة كربون مجموعة الميثيلين في الموضع α في 3 لتكاثف ألدولي مع البنزالدهيد، O=Cc1ccccc1. ويؤدي فقدان الماء إلى إعطاء مجموعة البنزليدين ذات الرابطة المزدوجة خارج الحلقة في D:

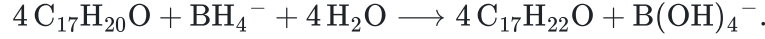


إذاً، تقع الرابطة المزدوجة بين ذرة كربون مجموعة الميثيلين الأصلية في الموضع α وذرة الكربون التي كانت في مجموعة الألهيد. وتبقى مجموعة كربونيل الكيتون دون تغيير.

D → E: اختزال الكربونيل والأستلة.

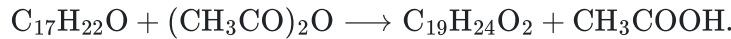
يختزل بوروهيدريد الصوديوم مجموعة كربونيل الكيتون مع الإبقاء على الرابطة المزدوجة للبنزليدين. والمركب الوسيط هو **4-بنزليدين-2,6-ثنائي ميثيل ثنائي سيكلو[3.3.0]أوكتان-3-ول**، $\text{CC1CCC2C(C)C(O)C(=Cc3ccccc3)C12}$.

التمثيل الموزون مع المعالجة النهائية المائية هو



هنا يكون البوروهيدريد هو $[\text{BH}_4^-]$ ، ورباعي هيدروكسي بورات هو $[\text{B}(\text{O})_4^-]$.

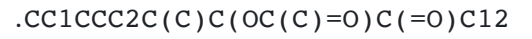
ثم يُؤسَل الكحول بواسطة أنهيدريد الأسيتيك، CC(=O)OC(C)=O ، فيعطي **E** وحمض الأسيتيك، CC(=O)O :



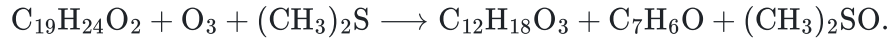
E → 4: التحلل الأوزوني الاختزالي.

يشطر التحلل الأوزوني الرابطة المزدوجة للبنزليدين الواقعة خارج الحلقة. وتتحول ذرة الكربون الحلقية فيها إلى مجموعة كربونيل كيتونية، بينما تعطي ذرة الكربون الحاملة للفينيل البنزالدهيد.

المركب **4** هو أسيتات **2,6-ثنائي ميثيل-4-أوكسو ثنائي سيكلو[3.3.0]أوكتان-3-يل**،



باستخدام الأوزون، $[\text{O}^-] [\text{O}^+]$ ، وكبريتيد ثنائي الميثيل، CSC، يكون التفاعل الموزون



النواتج المحتوي على الكبريت هو ثنائي ميثيل سلفوكسيد، CS(C)=O .

F → 4: نزع الأسيتيل والشطر بالبيريودات.

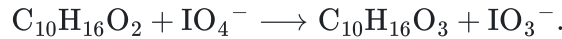
يُحلَّل الهيدروكسيد، $[\text{OH}^-]$ ، إستر الأسيتات مائياً:



النواتج هما **3-هيدروكسي-4,8-ثنائي ميثيل ثنائي سيكلو[3.3.0]أوكتان-2-ون**، $\text{CC1CCC2C(C)C(O)C(=O)C12}$ ،

والأسيتات، $[\text{O}^-] \text{C(=O)CC}$.

تشطر البيريودات بعد ذلك الرابطة بين ذرتي الكربون المتجاورتين في مجموعتي الكيتون والكحول. وتتحول ذرة كربون الكيتون إلى ذرة كربون كربوكسيلية؛ وتتحول ذرة كربون الكحول، التي تحمل هيدروجيناً، إلى ذرة كربون ألدهيدية. ويؤدي ذلك إلى فتح الحلقة الخماسية الثانية:



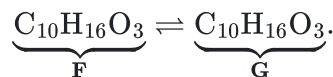
البيريودات هي $[\text{O}^-] \text{I(=O)=O}$ ؛ واليودات هي $[\text{O}^-] \text{I(=O)=O}$.

لذلك يكون المركب **F** الناتج حمضاً كربوكسلياً ألدهيدياً أحادي الحلقة. ويقترب بروتون الألهيد فيه بالبروتون الوحيد على ذرة كربون

$\text{CH}(\text{CH}_3)$ المجاورة، مما يفسر الإشارة المزدوجة قرب 9.8 ppm.

F → 1: إغلاق الحلقة ونزع الماء.

تهاجم ذرة أكسجين هيدروكسيل الكربوكسيل في **F** ذرة كربون الألهيد في الجزيء نفسه. ويؤدي انتقال البروتون إلى إعطاء الهيدروكسي لأكتون **G** ذي الحلقة السداسية، دون تغيير الصيغة الجزيئية:



عند رسم **G**، تحتوي الحلقة المتكوّنة حديثاً، بالترتيب، على:

• ذرة كربون السيكلوبنتان الحاملة للكربوكسيل؛

- ذرة كربون كربونيل الإستر؛
- ذرة أكسجين الحلقة؛
- ذرة الكربون التي كانت ألدهيدية، وأصبحت الآن تحمل الهيدروكسيل؛
- ذرة كربون السلسلة الجانبية الحاملة للميثيل؛
- ذرة كربون السيكلوبنتان المجاورة.

يعزز التسخين مع كلوريد الكالسيوم نزع الماء بين ذرة الكربون الحاملة للهيدروكسيل وجارتها الحاملة للميثيل:



يعطي ذلك **النيبييتا لاكتون 1**، مع ترك الكيمياء الفراغية دون تحديد في هذا الجزء: .CC1CCC2C(C)=COC(=O)C12.

نتائج التحقق من الصيغ وعدد الحلقات هي:

المركب	الصيغة	عدد الحلقات
A	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$	1
B	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$	1
C	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	2
D	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$	2
E	$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_2$	2
F	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$	1
G	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$	2

1.2 — العلاقة بين 5 و6

يفتح التحلل المائي حلقة الإينول-لاكتون. ويتحول الإينول الناتج توتومرياً إلى ألدهيد، مما يُنشئ مركزاً فراغياً عند ذرة كربون السلسلة الجانبية الحاملة للميثيل. ويمكن أن يتكوّن أيّ من التشكيلين هناك، بينما تحتفظ المراكز الفراغية الثلاثة الموجودة مسبقاً في السيكلوبنتان بتشكيلاتها الفراغية.

المعادلة الإجمالية الموزونة للتحلل المائي بصيغ متعادلة، لأيّ من الناتجين، هي



البنتان هما:

المركب	الاسم	SMILES مع تحديد الكيمياء الفراغية
5	حمض (1S,2R,5S)-2-[(1S)-1-فورميل إيثيل]-5-ميثيل سيكلوبنتان-1-كربوكسيليك	<chem>C[C@H]1CC[C@H]([C@H](C)C=O)[C@H]1C(=O)O</chem>
6	حمض (1S,2R,5S)-2-[(1R)-1-فورميل إيثيل]-5-ميثيل سيكلوبنتان-1-كربوكسيليك	<chem>C[C@H]1CC[C@H]([C@@H](C)C=O)[C@H]1C(=O)O</chem>

لهما الترابط الذري نفسه، ويختلفان عند مركز واحد فقط من المراكز الفراغية الأربعة. لذلك فهما **إبيمران**، ومن ثم **متماكبان فراغيان غير مرآتيين ومتماكبان فراغيان**. وهما ليسا متطابقين ولا متماكبين مرآتيين.

1.3 — تعيين H وA ول وكيميائهما الفراغية

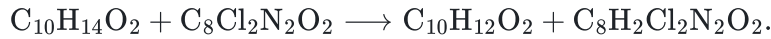
البنية الابتدائية المحددة فراغياً والموضحة في السؤال هي **(+)-نيبييتا لاكتون 1**:



تكوّن **H**.

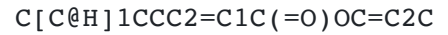
ينزع DDQ ذرتي الهيدروجين عند ملتقى الحلقتين، مُدخلًا رابطة مزدوجة على الحافة المشتركة بين الحلقتين الخماسية والسداسية. وتعطي هذه الرابطة، مع الألكين الموجود وكربونيل اللاكتون، **α-بيرون H** المترافق.

DDQ هو 2,3-ثنائي كلورو-5,6-ثنائي سيانو-1,4-بنزوكينون، N#CC1=C(C#N)C(=O)C(Cl)=C(Cl)C1=O، وناتج اختزاله هو 2,3-ثنائي كلورو-5,6-ثنائي سيانو هيدروكينون، N#Cc1c(C#N)c(O)c(Cl)c(Cl)c1O.
معادلة نزع الهيدروجين الموزونة هي



تصبح كلتا الذرتين عند ملتقى الحلقتين ذواتي هندسة مثلثية، ولا تعودان مركزيين فراغيين. ويحتفظ المركز الفراغي الحامل للميثيل في السيكلوبنتان بتشكيله S.

إذاً، يكون H:



تكون ا.

المتفاعل الآخر هو 1,4-بنزوكينون، O=C1C=CC(=O)C=C1.

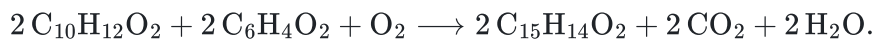
التسلسل هو:

1. إضافة ديلز-أlder الحلقية. يتفاعل الديين المترافق المكون من أربع ذرات كربون في α-بيرون مع إحدى الرابطين المزدوجتين للبنزوكينون.

2. التفكك بتفاعل ديلز-أlder العكسي. تُطرد وحدة اللاكتون الجسرية على هيئة ثاني أكسيد الكربون، O=C=O. وذرة الكربون فيه هي ذرة كربون كربونيل اللاكتون الأصلية، وذرتا الأكسجين فيه هما ذرتا أكسجين اللاكتون الأصليتان.

3. الأرملة التأكسدية. ينزع الأكسجين ذرتي هيدروجين من الحلقة السداسية المتكونة حديثاً، فيعطي الحلقة العطرية المدمجة في ا.

المعادلة الإجمالية الموزونة هي



يمكن أيضاً تتبع الصيغة مباشرةً:

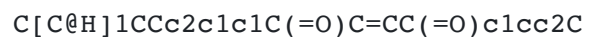


باستخدام الكتل المولية الذرية المتعارف عليها،

$$\begin{aligned} M(\text{I}) &= 15(12.011) + 14(1.008) + 2(15.999) \\ &= 226.275 \text{ g mol}^{-1} \\ &\approx \boxed{226.28 \text{ g mol}^{-1}}, \end{aligned}$$

وهو ما يطابق القيمة المعطاة.

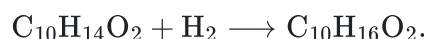
عند الرسم، أبق حلقة السيكلوبنتان وذرة الكربون المؤلدة للتصاوغ الفراغي والحاملة للميثيل فيها. وتُشكّل ذرات كربون الديين الأربع في H وذرتا كربون الألكين المتفاعلتان في البنزوكينون الحلقة العطرية الجديدة. وتبقى مجموعتا كربونيل الكينون ورابطته الألكينية الأخرى دون تغيير. البنية الدقيقة هي:



يبقى المركز الفراغي الأصلي ذو التشكيل S؛ وتختفي المراكز الفراغية المؤقتة التي أنشئت أثناء الإضافة الحلقية خلال التفكك والأرملة.

تكون ل.

تُشبع الدرجة الأولى الرابطة المزدوجة للإينول-لاكتون:



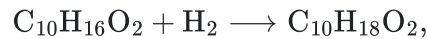
المركب الوسيط هو ثنائي هيدرو نيبيتا لاكتون:



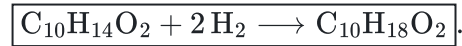
يترك المركز الفراغي الحامل للميثيل والمتكون حديثاً دون تحديد هنا، لأن تشكيله لا يؤثر في الناتج النهائي.

يؤدي فتح الحلقة المعزّز بالحمض والتحلل الهيدروجيني النهائي، في المحصلة، إلى شطر رابطة كربون الألكيل-الأكسجين في اللاكتون. وتتحوّل مجموعة كربونيل الإستر إلى مجموعة كربوكسيل، وتتحوّل ذرة الكربون الطرفية الحاملة للأكسجين إلى مجموعة ميثيل. وبذلك تصبح السلسلة الجانبية مجموعة أيزوبروبيل.

المعادلة الموزونة المجمّعة لهذه العمليات الأخيرة هي



وللتسلسل الكامل المعادلة الصافية الموزونة

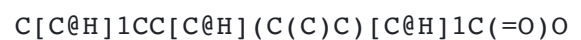


تدل الحزمة العريضة جداً عند $3300\text{--}2500 \text{ cm}^{-1}$ على مجموعة الهيدروكسيل المشاركة في روابط هيدروجينية في حمض كربوكسيلي. وتعطي الصيغة

$$\text{DBE} = \frac{2(10) + 2 - 18}{2} = 2,$$

وتُعرّض هاتان الدرجتان إلى حلقة السيكلوبنتان وكربونيل الكربوكسيل.

إذاً، **J** هو حمض (1S,2S,5R)-2-ميثيل-5-(بروبان-2-يل)سيكلوبنتان-1-كربوكسيليك:



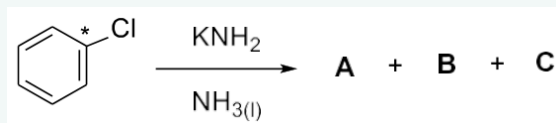
تحتفظ المراكز الفراغية الثلاثة جميعها في السيكلوبنتان بتشكيلاتها الفراغية. ولا تعود ذرة كربون السلسلة الجانبية مولدة للتصاوغ الفراغي، لأنها أصبحت تحمل مجموعتي ميثيل متطابقتين.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظّمون.

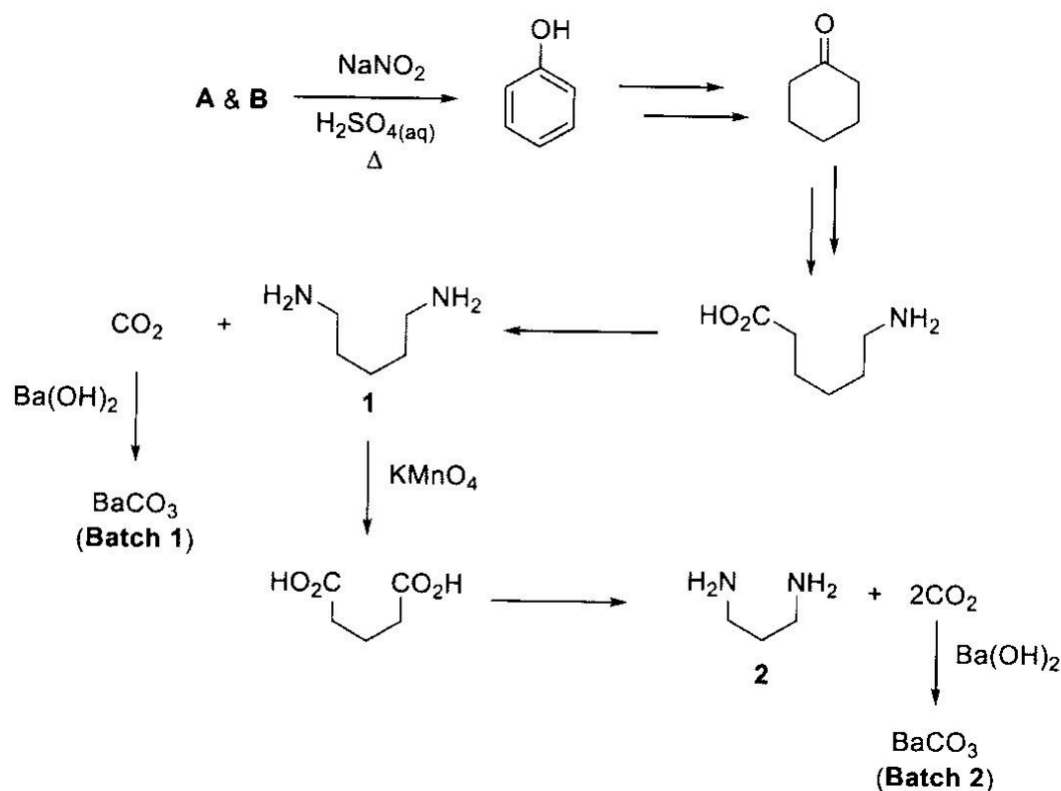
المسألة 2: حكاية وسيط تفاعلي

تشكّل الأراينات فئة خاصة من الوسائط التفاعلية. وقد قدّم John D. Roberts وزملاؤه أول دليل تجريبي على بنية أراين (البنزين) في عام 1953، من خلال تجارب وسم بارعة.

في إحدى هذه التجارب، جرى تفاعل كلوروبنزين، وُسّمت فيه ذرة الكربون في الموضع 1 بالنظير المشع ^{14}C ، مع KNH_2 في NH_3 السائلة، فأعطى كميتين متساويتين تقريباً من المتماكين النظائريين **A** و **B**، إلى جانب الملح غير العضوي **C**. يسير هذا التفاعل عبر تكوّن وسيط الأراين **D**.



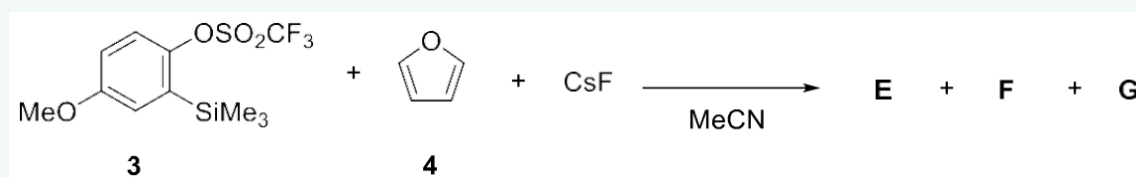
2.1 ارسم بني **A**, **B** و **D**، وأعطِ صيغة **C**. حدّد موضع (مواضع) ذرة (ذرات) الكربون الموسومة بـ ^{14}C بنجمة (*) حيثما ينطبق ذلك. «أجري تحليل الناتج (النواتج) الموسوم بـ ^{14}C بواسطة تجارب التفكيك (ذرات الكربون الموسومة بـ ^{14}C غير مبيّنة على البنى). وفحص النشاط الإشعاعي للوسائط والنواتج النهائية.



2.2 ضع علامة في المربعات المناسبة في ورقة الإجابة للوسائط والنواتج التي تتوقع أن تُظهر نشاطاً إشعاعياً.

بالنظر إلى A وحده:	بالنظر إلى B وحده:
☐ المركب 1	☐ المركب 1
☐ BaCO ₃ (الدفعة 1)	☐ BaCO ₃ (الدفعة 1)
☐ المركب 2	☐ المركب 2
☐ BaCO ₃ (الدفعة 2)	☐ BaCO ₃ (الدفعة 2)

بهدف تسهيل تكوّن الأراينات، طوّر Kobayashi وزملاؤه طريقة لتوليد الأراينات بتحفيز من الفلوريد. باستخدام هذه الطريقة، يتفاعل مشتق البنزين 3 مع الفوران (4) في وجود CsF، مما يؤدي إلى تكوّن E, F و G.

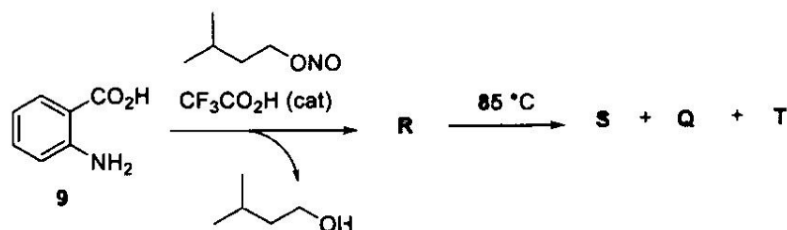
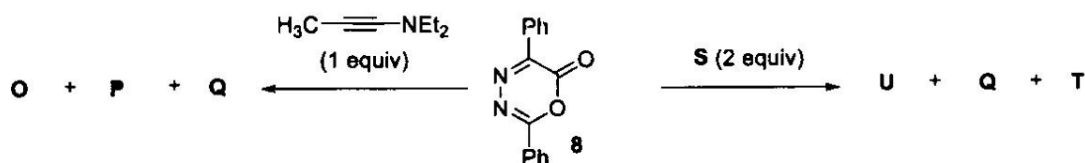
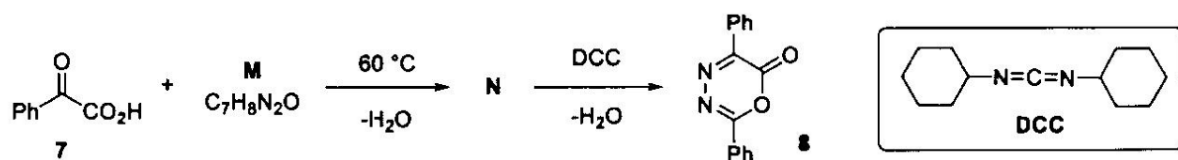


- كشف التحليل بالاحتراق للمركب E عن المحتوى العنصري الآتي: 75.8 % كربون، و 5.8 % هيدروجين، و 18.4 % أكسجين.
- لا يحتوي E على بروتون قابل للتبادل مع D₂O في مطيافية الرنين المغناطيسي النووي ¹H.
- F مركب أيوني.

2.3 حدّد بنى E, F و G (من دون تفاصيل الكيمياء الفراغية).

في غياب نيوكليوفيل أو عامل اصطياد، يمكن أن تخضع الأراينات لتفاعلات تنوّ حلقية من النمط [2+2] أو تنوّ حلقية من النمط [2+2+2] في ظروف مناسبة. ويمكن لمشتق الأراين الناتج من معالجة 3 بمكافئ واحد من CsF في MeCN أن يعطي، من حيث المبدأ، أربعة نواتج مختلفة للتثني والتثلاث (H – K).

- 11 / 72



ملاحظة:

equiv = مكافئ

cat = حفّاز

2.7 حدّد بنى M – U.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

2.1 •

يحدّد الاصطلاح الآتي A وB في جميع أجزاء هذا الحل.

النوع الكيميائي	التعريف وموضع النجمة	SMILES
A	أنيلين-1- ¹⁴ C: ضع * على ذرة الكربون الحاملة لـNH ₂ .	<chem>N[14c]1ccccc1</chem>
B	أنيلين-2- ¹⁴ C: ضع * على ذرة كربون مجاورة مباشرة لذرة الكربون الحاملة لـNH ₂ .	<chem>Nc1[14cH]cccc1</chem>
C	كلوريد البوتاسيوم، KCl.	<chem>[K+].[Cl-]</chem>
D	بنزين يحتوي على ذرة ¹⁴ C واحدة عند أحد طرفي رابطته الثلاثية الصورية؛ ضع * على ذلك الطرف.	<chem>1#CC=CC=C1[14C]</chem>

يحتوي كل جزئي موسوم على ذرة كربون مشعة واحدة. ويصح أيضاً تبادل الاسمين A وB إذا جرى كذلك تبادل عموديهما في 2.2.

2.2 •

الوسيط أو الناتج	انطلاقاً من A	انطلاقاً من B
المركب 1	☐	☒
BaCO ₃ ، الدفعة 1	☒	☐

الوسيط أو الناتج	انطلاقاً من A	انطلاقاً من B
المركب 2	☐	☐
BaCO ₃ ، الدفعة 2	☐	☒

1 هو بنتان-1,5-ثنائي الأمين، NCCCCCN؛ و2 هو بروبان-1,3-ثنائي الأمين، NCCCN. وصيغة SMILES لكاربونات الباريوم هي $C(=O)[O-][O-].[Ba+2]$.

• 2.3

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
E	6-ميثوكسي-1,4-إيبوكسي-1,4-ثنائي هيدرونفتالين، ناتج الإضافة الحلقية بين البنزائين والفوران ذو الجسر الأكسجيني	<chem>COc1ccc2c(c1)C1C=CC2O1</chem>
F	ثلاثي فلوروميثان سلفونات السيزيوم، CsCF ₃ SO ₃	<chem>S(=O)(=O)C(F)[O-].[+Cs](F)F</chem>
G	فلوروتريميثيل سيلان، Me ₃ SiF	<chem>C[Si](C)(C)F</chem>

في E، يصل الجسر الأكسجيني بين الموضعين 1 و4؛ وتصل الرابطة المزدوجة غير العطرية المتبقية بين الموضعين 2 و3. أُغفلت الكيمياء الفراغية وفقاً للمطلوب.

• 2.4

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
H	2,7-ثنائي ميثوكسي بيفينيلين	<chem>COc1ccc2c(c1)-c1cc(OC)ccc1-2</chem>
I	2,6,11-ثلاثي ميثوكسي تريفينيلين	<chem>COc1ccc2c(c1)c1cc(OC)ccc1c1ccc(OC)cc21</chem>
J	2,6,10-ثلاثي ميثوكسي تريفينيلين	<chem>COc1ccc2c(c1)c1ccc(OC)cc1c1ccc(OC)cc21</chem>
K	2,6-ثنائي ميثوكسي بيفينيلين	<chem>COc1ccc2c(c1)-c1ccc(OC)cc1-2</chem>

• 2.5

L هو 2-(2-أيسيتيل فينيل)أسيئات الميثيل، COC(=O)Cc1ccccc1C(C)=O. تشغل مجموعة الأستيل وCH₂CO₂Me موضعين متجاورين على حلقة البنزين.

• 2.6

ضع علامة أمام العبارتين 2 و3:

- يهاجم F⁻ مجموعة SiMe₃ - في 5.
- يعمل F⁻ بوصفه قاعدة لنزع بروتون من 6.

صيغة SMILES لأيون الفلوريد هي [F-].

• 2.7

يجوز تبادل O وP.

النوع الكيميائي	الاسم أو التعريف الدقيق	SMILES
M	بنزوهيدرازيد	<chem>NNC(=O)c1ccccc1</chem>

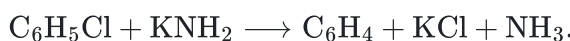
النوع الكيميائي	الاسم أو التعريف الدقيق	SMILES
N	بنزويل هيدرازون حمض فينيل غليكوسيليك؛ مبيّن بالهيئة الهندسية Z التي تتيح التحلّق	<chem>O=C(O)/C(=N\NC(=O)c1ccccc1)c1ccccc1</chem>
O	4-(ثنائي إيثيل أمينو)-5-ميثيل-3,6-ثنائي فينيل-2H-بيران-2-ون	<chem>O=C1OC(c2ccccc2)=C(C)C(N(CC)CC)=C1c1ccccc1</chem>
P	5-(ثنائي إيثيل أمينو)-4-ميثيل-3,6-ثنائي فينيل-2H-بيران-2-ون	<chem>O=C1OC(c2ccccc2)=C(N(CC)CC)C(C)=C1c1ccccc1</chem>
Q	ثنائي النيتروجين، N ₂	<chem>N#N</chem>
R	بنزين ديازونيوم-2-كربوكسيلات، ملح داخلي من الديازونيوم والكربوكسيلات	<chem>O=C([O-])c1ccccc1[N+](=O)[O-]</chem>
S	بنزاين	<chem>C1#CC=CC=C1</chem>
T	ثنائي أكسيد الكربون، CO ₂	<chem>O=C=O</chem>
U	9,10-ثنائي فينيل أنتراسين	<chem>c1ccc2c(c1)c(-c1ccccc1)c1ccccc1c2-c1ccccc1</chem>

الحل

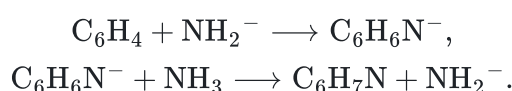
2.1 — تكوّن البنزاين الموسوم واصطياده

المادة الابتدائية هي كلوروبنزين-1-¹⁴C، Cl[14C]1ccccc1. ينتزع أميد البوتاسيوم، $[+K] \cdot [NH_2^-]$ ، ذرة هيدروجين في الموضع أورثو. ثم يؤدي حذف الكلوريد إلى تكوّن **D**، بحيث تكون ذرة الكربون التي كانت تحمل الكلور أحد طرفي رابطة الأراين.

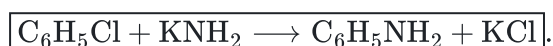
معادلة الحذف الموزونة هي



هنا، تشير C_6H_4 إلى البنزاين الموسوم **D**. ويمكن لأيون الأميد أن يهاجم أيًا من طرفي رابطة الأراين. ويأخذ الأنيون الكربوني الناتج بروتونًا من الأمونيا، N:



ومن ثم فإن تفاعل الاستبدال الكلي هو



يعطي الهجوم عند الطرف الموسوم **A**، حيث يكون الوسم على ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الأمينو. ويعطي الهجوم عند الطرف الآخر **B**، حيث يكون الوسم مجاورًا لتلك الذرة. ويتكافأ طرفا الأراين باستثناء الاختلاف النظائري، مما يفسّر الكميتين المتساويتين تقريبًا.

تمثّل الرابطة الثلاثية الصورية في SMILES **رابطة أراين منحنية ومجهدّة** مقيّدة داخل حلقة سداسية الأعضاء؛ ولا تعني الهيئة الهندسية الخطية لألكاين عادي غير حلقي.

2.2 — تتبّع الكربون المشع خلال التفكيك

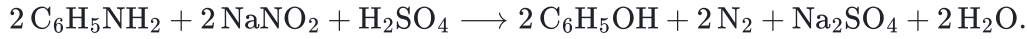
رقّم حلقة الأثيلين بحيث تحمل C_1 مجموعة الأمينو، وتجاورها C_2 و C_6 . وفقًا للاصطلاح الذي اعتمدها:

- يُوسم **A** عند C_1 .
- يُوسم **B** عند C_2 ، أو عند C_6 المكافئة لها بالانعكاس.

البنى ذات الصلة في تسلسل التفكيك هي:

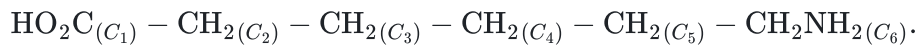
البنية	الاسم	SMILES
ناتج التحلل المائي العطري	فينول	Oc1ccccc1
الكيتون الحلقي	سيكلوهكسانون	O=C1CCCCC1
الحمض الأميني	حمض 6-أمينوهكسانويك	NCCCCC(=O)O
ناتج أكسدة 1	حمض الغلوتاريك، أو حمض البنتانديويك	O=C(O)CCCC(=O)O

تستبدل الديازتة والتحلل المائي مجموعة الأمينو بمجموعة هيدروكسيل من دون إزالة ذرة الكربون الحلقية التي تحملها. والمعادلة الكلية الموزونة باستخدام الكواشف المذكورة هي



تصبح ذرة الكربون الفينولية ذرة كربون الكربونيل في السيكلوهكسانون. ويحافظ تكوّن الأوكسيم، وإعادة ترتيب بكمال، والتحلل المائي على تلك الذرة بوصفها ذرة كربون الكربوكسيل في حمض 6-أمينوهكسانويك.

وعليه، فإن أحد اتجاهي السلسلة الكربونية المفتوحة هو



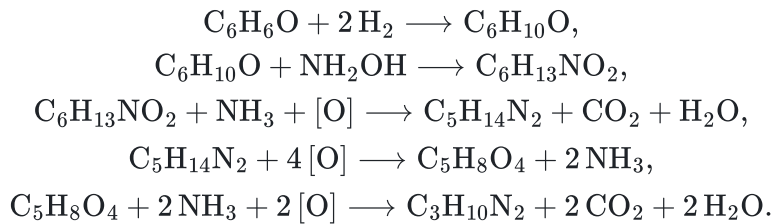
يؤدي الفتح في الاتجاه المعاكس إلى تبادل C_2 مع C_6 ، و C_3 مع C_5 ، من دون تغيير الاستنتاجات.

تزيل عملية التفكيك الأولى المقصورة للسلسلة ذرة كربون الكربوكسيل C_1 على هيئة ثنائي أكسيد الكربون، وتعطي **1**. وتؤدي أكسدة ذرتي الكربون الطرفيتين الحاملتين لمجموعتي الأمينو في **1** إلى ذرتي كربون الكربوكسيل في حمض الغلوتاريك. ثم يزيل تفكيكه اللاحق هاتين الذرتين، C_2 و C_6 ، ويعطي **2**.

المرحلة	ذرات كربون الحلقة الأصلية المحتفظ بها أو المجمعة
CO_2 ، ثم الدفعة 1	C_1
المركب 1	C_2, C_3, C_4, C_5, C_6
CO_2 ، ثم الدفعة 2	C_2, C_6
المركب 2	C_3, C_4, C_5

وبناءً على ذلك، يجعل **A** الدفعة 1 وحدها موسومة. ويجعل **B** المركب **1** والدفعة 2 موسومين. ولا يجعل أي من المتماكين النظائريين الابتدائيين المركب **2** موسوماً.

استكمالاً للعرض، يمكن تمثيل الأسهم متعددة الخطوات غير المفصلة بمعادلات الموازنة الكلية الموزونة الآتية. هنا، تمثل $[\text{O}]$ مكافئاً مؤكسداً مقداره ذرة أكسجين؛ ولا تحدّد هذه المعادلات الكواشف التجريبية المحذوفة. وصيغة SMILES للهيدروكسيل أمين هي NO.



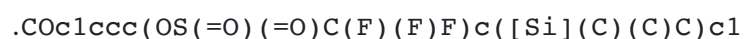
تتبع كل عملية جمع على هيئة كربونات المعادلة



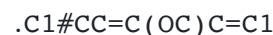
عند البدء بـ **B** النقي، تتوزع ذرة كربون مشعة واحدة بين جزيئي ثنائي أكسيد الكربون المنطلقين في التفكيك الثاني. لذلك تُظهر الدفعة المجمعة نشاطاً إشعاعياً، رغم أن أيونات الكربونات ليست جميعها موسومة.

2.3 — توليد الأرازين بفعل الفلوريد واصطياده بالفوران

المركب **3** هو تريفلات 4-ميثوكسي-2-(ثلاثي ميثيل سيليل)فينيل:



يهاجم الفلوريد السيليكون. ويؤدي انشطار رابطة الأريل-السيليكون، ثم حذف مجموعة التريفلات المجاورة، إلى توليد **4-ميثوكسي بنزين**:



الناتج المحتوي على السيليكون هو **G**، فلوروتريميثيل سيلان. وتتحد التريفلات المغادرة مع السيزيوم لتعطي **F** الأيوني.

معادلة توليد الأراين الموزونة هي



يصطاد الفوران، $c1ccoc1$ ، الأراين في إضافة حلقة $[2+4]$:



للتحقق من التركيب، نأخذ عينة مقدارها 100.0 g من **E**. باستخدام الكتل المولية الذرية المعتادة،

$$n_C = \frac{75.8}{12.01} = 6.31 \text{ mol}, \quad n_H = \frac{5.8}{1.008} = 5.75 \text{ mol}, \quad n_O = \frac{18.4}{16.00} = 1.15 \text{ mol}.$$

يعطي تطبيع النسب إلى ذرتي أكسجين

$$C : H : O = 10.98 : 10.01 : 2.00 \approx 11 : 10 : 2.$$

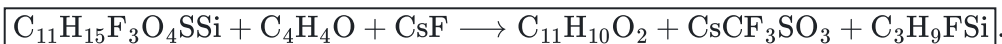
إذن يدعم التركيب الصيغة $C_{11}H_{10}O_2$ ، وهي تمامًا الصيغة الناتجة من إضافة الفوران إلى ميثوكسي بنزين. وتركيبه المحسوب هو

$$75.84\% \text{ C}, \quad 5.79\% \text{ H}, \quad 18.37\% \text{ O},$$

وهو متوافق مع النسب المئوية الثلاث الواردة.

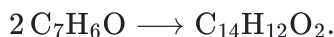
يحتوي الناتج على ذرة أكسجين ميثوكسية وذرة أكسجين إيثرية جسرية، **ولا يحتوي على مجموعة هيدروكسيل**، مما يفسر غياب بروتون قابل للتبادل مع D_2O .

التفاعل الكامل الموزون هو



2.4 — الثنائيان والثلاثيان

صيغة الميثوكسي أراين هي C_7H_6O . والبنيان الممكنتان لترباط وحداته في الثنائي هما مشتقان من البيفينيلين:



والبنيان الممكنتان لترباط وحداته في الثلاثي هما مشتقان من التريفينيلين:



تبلغ الكتلة أحادية النظير المحسوبة لـ $C_{21}H_{18}O_3$ نحو 318.126 Da، بما يتوافق مع قيمة الأيون الجزيئي المذكورة $m/z = 318.1$. لذلك فإن **I** و **J** هما الثلاثيان، بينما **H** و **K** هما الثنائيان.

بالنسبة إلى الثنائيين، ارسم هيكل بيفينيلين ذا حلقة مركزية رباعية الأعضاء وحلقة بنزينية على كل جانب:

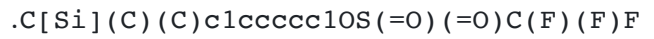
- في **H**، تقع مجموعتا الميثوكسي على **الجانب نفسه** من المحور الطويل للهيكل. وهذا هو 2,7-ثنائي ميثوكسي بيفينيلين. وتمتلك بنيته الهيكلية مستوى المرآة الجزيئي ومستوى ثانياً عمودياً عليه يبادل بين النصفين البنزينيين.
- في **K**، تشغل مجموعتا الميثوكسي موضعين متقابلين قطرياً. وهذا هو 2,6-ثنائي ميثوكسي بيفينيلين. وهو يفتقر إلى مستوى المرآة الثاني ذاك.

بالنسبة إلى الثلاثيين، يمكن أن تتخذ الوحدات الثلاث المشتقة من الأراين الاتجاه الدوري نفسه، أو أن ينعكس اتجاه إحداها:

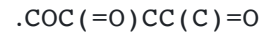
- يمتلك **L**، وهو 2,6,10-ثلاثي ميثوكسي تريفينيلين، تناظرًا دورانيًا ثلاثيًا. وتشكل ذرات الكربون البالغ عددها 21 سبع مجموعات، تضم كل منها ثلاث ذرات كربون متكافئة، مما يتنبأ بظهور **7** إشارات في طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^{13}C .
- يفتقر **I**، وهو 2,6,11-ثلاثي ميثوكسي تريفينيلين، إلى أي عملية تناظر تبادل بين ذرات كربونه. ولذلك يمتلك **21** بيئة كربونية متميزة، كما هو مطلوب.

2.5 — تعيين هوية L من أطياف الرنين المغناطيسي النووي الخاصة به

المركب 5 هو تريفلات 2-(ثلاثي ميثيل سيليل)فينيل:



المركب 6 هو أسيتوأسيتات الميثيل، أو 3-أوكسوبوتانات الميثيل:



يعطي تفاعلهم L، وهو 2-(2-أسيتيل فينيل)أسيتات الميثيل.

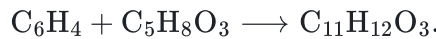
الإشارة المرصودة	تعيينها في L
أربعة بروتونات عطرية، من $\delta_H = 7.79$ إلى 7.20 ppm	حلقة بنزين ثنائية الاستبدال
$\delta_C = 40.2$ ppm؛ $2H$ ، $\delta_H = 3.91$ ppm	مجموعة CH_2CO_2Me البنزيلية
$\delta_C = 51.9$ ppm؛ $3H$ ، $\delta_H = 3.66$ ppm	مجموعة الميثوكسي في الإستر
$\delta_C = 28.8$ ppm؛ $3H$ ، $\delta_H = 2.56$ ppm	مجموعة الميثيل في الأسيتيل
$\delta_C = 201.3$ ppm	كربونيل الكيتون
$\delta_C = 172.0$ ppm	كربونيل الإستر
سنة رنينات من 127.5 إلى 137.1 ppm	ست ذرات كربون عطرية غير متكافئة

تفسر البنية رنينات الكربون الإحدى عشرة جميعها وذرات الهيدروجين الاثنتي عشرة جميعها.

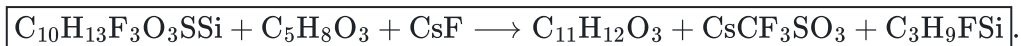
تفسر الآلية تجاوز المستبدلين:

1. يولد الفلوريد البنزين من 5، ويكون إينولات 6.
2. تهاجم ذرة كربون الإينولات إحدى ذرتي كربون الأراين، مما ينتج أنيوناً كربونياً عند ذرة الكربون العطرية المجاورة.
3. يهاجم ذلك الأنيون الكربوني كربونيل الكيتون داخل الجزيء، مكوناً وسيط ألكوكسيد رباعي الأعضاء.
4. تؤدي إعادة تكوين الكربونيل إلى كسر الرابطة الأصلية بين ذرة كربون كربونيل الكيتون وذرة الكربون الحاملة للإستر.
5. تعطي البروتنة L.

وهكذا يُدرج البنزين صورياً في رابطة الكربون-الكربون بين الكيتون والميثيلين في أسيتوأسيتات الميثيل:



بإدراج توليد الأراين، يكون التفاعل الصافي الموزون



يُستخدم مكافئان من CsF تجريبياً. يُستهلك أحدهما في توليد الأراين؛ أما الفلوريد المشارك في نزع البروتون فيتجدد في دورة انتقال البروتون الصورية، ولذلك يُحذف من المعادلة الصافية.

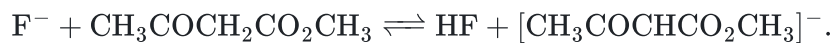
2.6 — وظيفتا الفلوريد

الوظيفة الأولى هي الهجوم النيوكليوفيلي على السيليكون، مما يولد الأراين من خلال نزع مجموعة السيليل وحذف التريفلات.

الوظيفة الثانية هي نزع بروتون من أسيتوأسيتات الميثيل. ويمكن تمثيل إينولاته ذات الشحنة المتمركزة على الكربون بالصيغة



اتزان الحمض-القاعدة الموزون هو



باستخدام قيم pK_a المعطاة،

$$K \approx 10^{pK_a(HF)-pK_a(6)} = 10^{15-14} \approx 10.$$

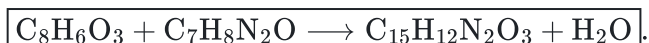
على مقياس DMSO المذكور، يرجَّح هذا تكوُّن الإينولات. وليست هذه القيمة العددية ثابت اتزان مثبتاً بصورة مستقلة في مذيب التفاعل، MeCN، لكنها تدعم الدور القاعدي المقصود للفلوريد.

لا يلزم التحلل المائي للتريفلات ولا الهجوم على كربونيل الإستر لتفسير التفاعل المرصود. لذلك فإن العبارتين **2** و **3** وحدهما صحيحتان.

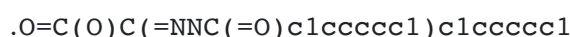
2.7 — تحضير الديازابايرون وتفاعلاته

تكوُّن M وN. يحتوي حمض فينيل غليوكسيليك **7**، O=C(O)C(=O)c1ccccc1، على مجموعة كيتون يمكن أن تتكاثف مع هيدرازيد. يجب أن يوفر الكاشف مجموعة الفينيل الثانية، وذرتي النيتروجين المتجاورتين كليهما، ووحدة الكربون-الأكسجين اللازمة للحلقة غير المتجانسة. ويؤدي بنزوهدرازيد **M** هذا الدور تماماً، وله الصيغة المطلوبة C7H8N2O.

تتكاثف مجموعة الأمينو الطرفية فيه مع كيتون **7**، فتعطي الهيدرازون **N**:



بنية ترابط ذرات الهيدرازون هي



يتطلب انغلاق الحلقة وجود مجموعة الكربوكسيل ومجموعة البنزويل المرتبطة بالنيتروجين على الجانب نفسه من الرابطة المزدوجة للهيدرازون. والهيئة الهندسية *Z* المقابلة التي تتيح التحلُّق ممثلة بصيغة SMILES الفراغية الواردة في الإجابات.

نزع الماء التحلُّقي لتكوين 8. المركب **8** هو 2,5-ثنائي فينيل-1,3,4-6H-أوكساديازين-6-ون:



يصل التحلُّق الأكسجين المشتق من البنزويل بذرة كربون الكربوكسيل، مع فقدان صوري للماء:



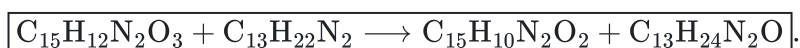
DCC هو *N, N'*-ثنائي سيكلوهكسيل كربودييميد،



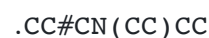
وهو يستقبل العناصر المكوَّنة للماء ليكون *N, N'*-ثنائي سيكلوهكسيل يوريا،



لذلك تكون المعادلة الموزونة، مع إدراج الكاشف النازع للماء،



تكوُّن O وP وQ. الألكاين هو *N, N'*-ثنائي إيثيل بروب-1-اين-1-أمين،

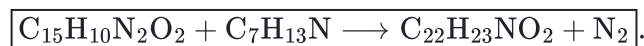


يخضع الجزء $C=N-N=C$ من **8** لإضافة حلقيّة مع هذا الألكاين غير المتناظر. ويؤدي طرد ذرتي النيتروجين المتجاورتين على هيئة **Q**، N_2 ، إلى إعطاء α -بيرون.

تصبح ذرتا كربون الألكاين الموضعين 4 و5 في البيرون. ويعطي اتجاههما الممكنان:

- **O**: ثنائي إيثيل أمينو في الموضع 4 وميثيل في الموضع 5؛
- **P**: ميثيل في الموضع 4 وثنائي إيثيل أمينو في الموضع 5.

يحتفظ كلاهما بمجموعتي الفينيل في الموضعين 3 و6. وتطبق المعادلة الموزونة على كل متماكب موضعي على حدة:



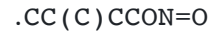
يشير الرمز **O + P** في المخطط إلى مزيج من نواتج بديلة، لا إلى تكوُّن جزئي من كل منهما من جزئي واحد من **8**.

يتوافق ثنائي النيتروجين مع ملاحظة الأشعة تحت الحمراء: فتمدد جزئي N_2 المتجانس النواتين لا يغيّر عزمه ثنائي القطب، ولذلك يكون اهتزازة الأساسي غير فعّال في الأشعة تحت الحمراء.

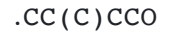
تكوّن **R** وتفكّكه. المركب **9** هو حمض الأثرانيليك، أو حمض 2-أمينوبنزويك،



نتريت الألكيل هو نتريت 3-ميثيل بيوتيل،



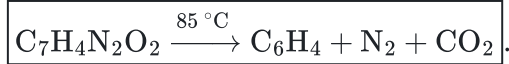
وهو يُحدث ديازتة لمجموعة الأمينو، منتجًا الملح الداخلي **R**. والكحول المبيّن هو 3-ميثيل بوتان-1-ول،



بإدراج الماء الذي تقتضيه موازنة الذرات،



عند التسخين، يفقد **R** مجموعة الديازونيوم وذرة كربون الكربوكسيلات كليهما:



إن **S** هو البنزين، و **Q** هو ثنائي النيتروجين، و **T** هو ثنائي أكسيد الكربون. وتعطي المعادلة مولاً واحداً بالضبط من **S** لكل مول من **R**، كما ورد.

تكوّن **U**. يبني التفاعل مع جزيئين من البنزين هيكل الأثراسين من خلال إضافات حلقة متعاقبة وفقدان N_2 و CO_2 .

يسهم كل بنزين بحلقة بنزينية خارجية واحدة. وتصبح ذرتا الكربون الحاملتان للفينيل في **8** الموضعين 9 و 10 في حلقة الأثراسين المركزية. وبناءً على ذلك، فإن **U** هو **9,10-ثنائي فينيل أنثراسين**.

المعادلة الكاملة الموزونة هي

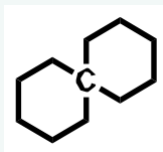


تكتسب موازنة الكربون أهمية تشخيصية خاصة: تبقى $26 = 15 + 2(6) - 1$ ذرة كربون في **U**، بينما تبقى ذرات الهيدروجين الثماني عشرة جميعها في الناتج العضوي.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

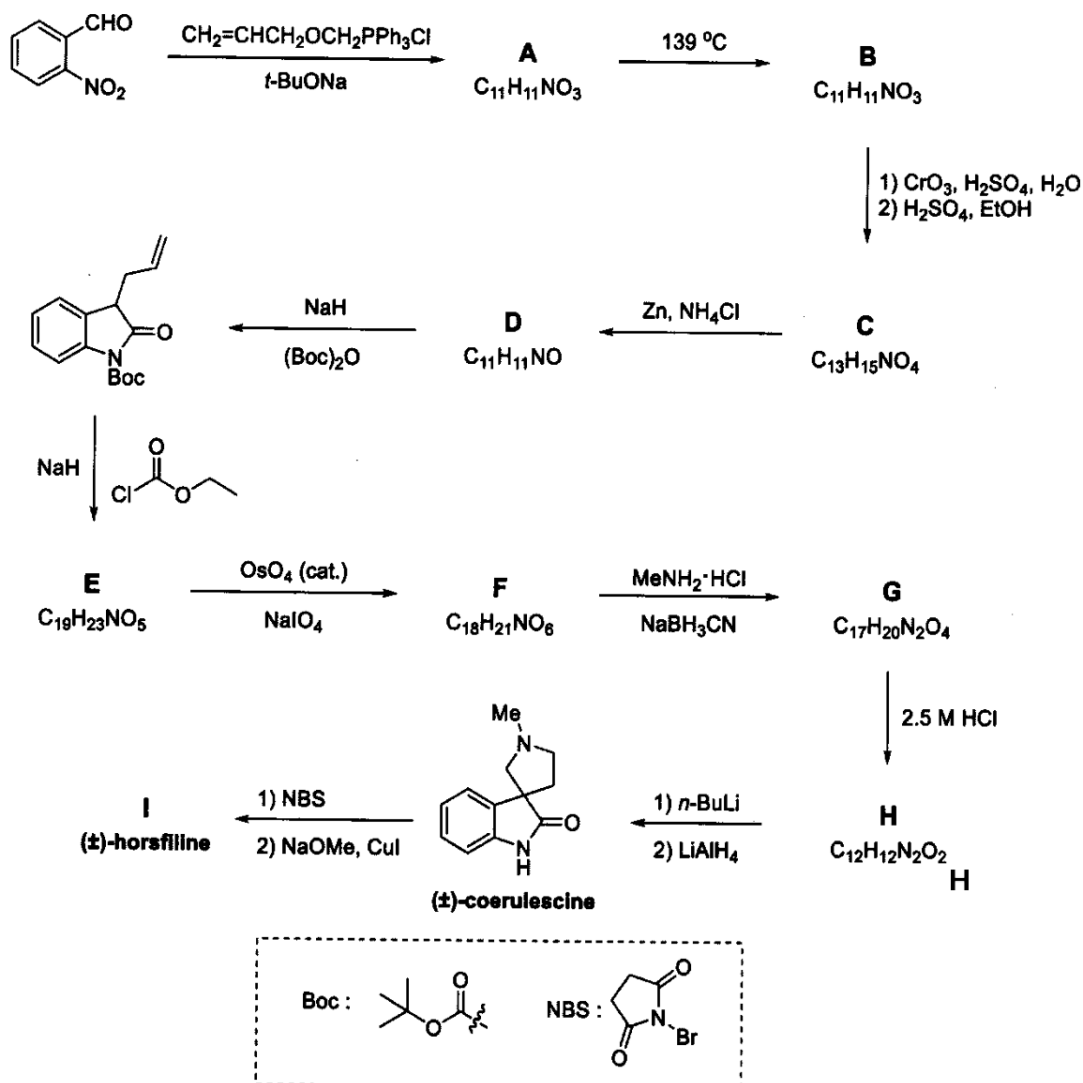
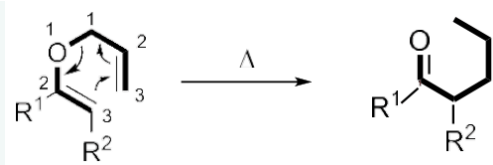
المسألة 3: (±)-الكويروليسين

المركّب السبيراني هو عادةً مركّب عضوي يحتوي على حلقات ترتبط بعضها ببعض بذرة مشتركة واحدة (ذرة سبيرانية)، مثل ذرة الكربون المبيّنة بخط عريض في الشكل أدناه. ويُعدّ النظام الحلقي سيبرو[بيروليدين-3,3'-أوكسيندول] إطاراً بنيوياً يدخل في تركيب عدد من القلويدات المثبّطة لتكاثر الخلايا والمركّبات غير الطبيعية. ويُعدّ الكويروليسين (1) والهوسفيلين أبسط الأعضاء النموذجية لهذه الفئة الفرعية، ويمكن اصطناعهما بالمسار الموضّح أدناه.



إعادة ترتيب كلايزن، وهي إعادة ترتيب سيغماتروبية من النمط [3,3]، تفاعل فعّال لتكوين رابطة كربون-كربون، يتحوّل فيه إيثر الأليل والفينيل حراريّاً إلى مركّب كربونيل غير مشبع، كما هو موضّح في المخطّط أدناه. عند تسخين المركّب **A**، يخضع لإعادة ترتيب كلايزن ليعطي مركّب الكربونيل **B**.

يمكن تقديم إجاباتكم في هذه المسألة بأكملها دون أي تفاصيل تتعلق بالكيمياء الفراغية.



3.1 ارسم بنيتي A و B.

- A مزيج غير قابل للفصل من المتماكبات مقرون/مفروق.
- B يُظهر امتصاصاً في طيف الأشعة تحت الحمراء عند 1726 cm^{-1} .

3.2 ارسم بُنى C و D و E و F.

- تمتلك المركبات D-F بنية ثنائية الحلقة.

3.3 اختر الترتيب الصحيح للخطوات اللازمة لتحويل F إلى G.

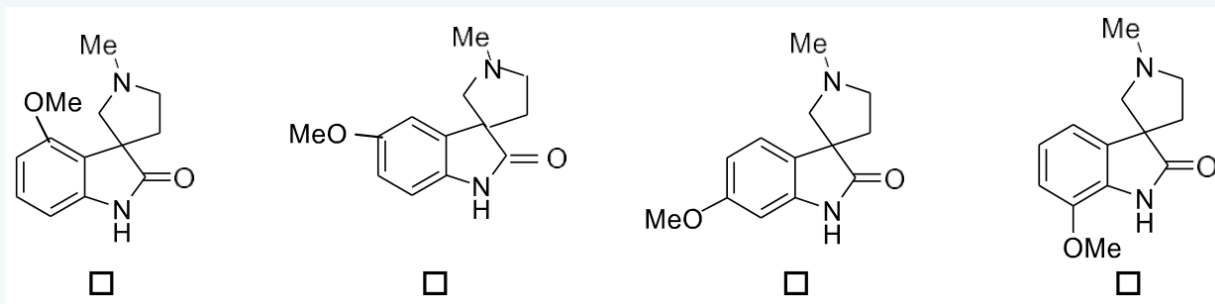
- ☐ تكوين الإيمين، ثم الاختزال، ثم تكوين الأميد
- ☐ تكوين الأميد، ثم تكوين الإيمين، ثم الاختزال
- ☐ الاختزال، ثم تكوين الأميد، ثم تكوين الإيمين

3.4 ارسم بنيتي G و H (كلاهما مركب سبيراني).

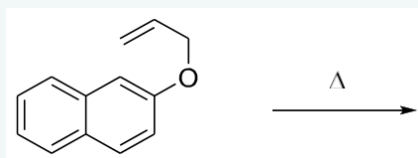
3.5 ارسم بنية الوسيط الناتج عن المعالجة بـ $n\text{-BuLi}$ في الخطوة H $\rightarrow$ الكويروليسين (1).

عند معالجة الكويروليسين (1) بـ N -بروموسكسينيميد (NBS)، يعطي المشتق البرومي الذي يعطي، عند تسخينه مع ميثوكسيد الصوديوم بوجود يوديد النحاس الأحادي، الهورسفيلين (II) بمرود 60%.

3.6 اختر البنية الصحيحة للمركب I المتوافقة مع بيانات الرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H المختارة الآتية: δ 7.05 (d, $J = 1.4 \text{ Hz}$), 6.78 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 1H), 6.72 (dd, $J = 8.0, 1.4 \text{ Hz}$, 1H) ppm, (1H).



3.7 عند تسخين إيثر الأليل لـ 2-نفثول، تبدأ إعادة ترتيب سيغماتروبية. اكتب بنية الناتج الرئيسي المعزول من هذا التفاعل.



نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

تنتمي المواضع غير الموسومة بشرطة علوية أدناه إلى حلقة الأوكسيندول؛ وتنتمي المواضع الموسومة بشرطة علوية إلى الحلقة الثانية المحتوية على النيتروجين. تُحذف تفاصيل الكيمياء الفراغية حيثما تسمح المسألة بذلك.

3.1 •

• A: إيثر الأليل و2-(2-نيتروفينيل)فينيل، وهو مزيج E/Z .

$E: \text{C}=\text{CCO}/\text{C}=\text{C}/\text{c1ccccc1} [\text{N}+] (=O) [\text{O}-]$

$Z: \text{C}=\text{CCO}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{c1ccccc1} [\text{N}+] (=O) [\text{O}-]$

• 2: B-2-(2-نيتروفينيل)بنت-4-ينال.

$\text{O}=\text{CC}(\text{CC}=\text{C})\text{c1ccccc1} [\text{N}+] (=O) [\text{O}-]$

3.2 •

• 2: C-2-(2-نيتروفينيل)بنت-4-ينوات الإيثيل.

$\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}(\text{CC}=\text{C})\text{c1ccccc1} [\text{N}+] (=O) [\text{O}-]$

• 3: D-أليل إندولين-2-ون.

$\text{O}=\text{C1Nc2ccccc2C1CC}=\text{C}$

• 2: E-أوكسو-3-(بروب-2-ين-1-يل)إندولين-1,3-ثنائي كربوكسيلات 1-ثلاثي بيوتيل و3-إيثيل.

$\text{CCOC}(=\text{O})\text{C1}(\text{CC}=\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{C}(=\text{O})\text{OC}(\text{C})(\text{C})\text{C})\text{c2ccccc21}$

• 2: F-أوكسو-3-(2-أوكسوإيثيل)إندولين-1,3-ثنائي كربوكسيلات 1-ثلاثي بيوتيل و3-إيثيل.

$\text{CCOC}(=\text{O})\text{C1}(\text{CC}=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{C}(=\text{O})\text{OC}(\text{C})(\text{C})\text{C})\text{c2ccccc21}$

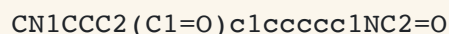
• 3.3 ضع علامة في المربع الأول: تكوين الإيمين، ثم الاختزال، ثم تكوين الأميد.

• 3.4

• G: مشتق الأوكسيندول-Boc-N للمركب 1'-ميثيل سبيرو[[ندولين-3,3'-بيروليدين]-2,2'-ديون].



• 1' H: ميثيل سبيرو[[ندولين-3,3'-بيروليدين]-2,2'-ديون].



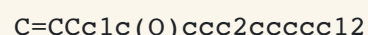
• 3.5 ملح الليثيوم للمركب H الناتج عن نزع بروتون من نيتروجين الأوكسيندول فيه.



• 3.6 ضع علامة عند البنية الثانية من اليسار: الهورسفيلين، وهو مشتق 5-ميثوكسي الكويروليسين.



• 3.7 1-أليل نفتالين-2-ول، ويُسمى أيضاً 1-أليل-2-نفتول.



الحل

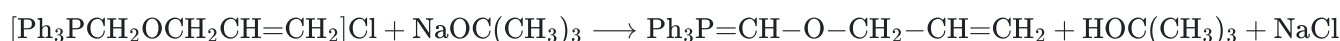
يرمز Ar في جميع أجزاء الحل إلى مجموعة 2-نيتروفينيل. وفي معادلات الاختزال، يرمز [H] إلى مكافئ صوري واحد من الهيدروجين المختزل توفره الكواشف المذكورة.

3.1 — تفاعل فيتيج وإعادة ترتيب كلايزن

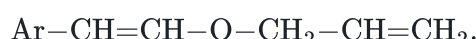
ينزع ثالثي بيوتوكسيد الصوديوم بروتوناً من ذرة الكربون المجاورة للفسفور في ملح الفوسفونيوم. وينتج عن ذلك إيليد أيلوكسي ميثيلين ثلاثي فينيل الفوسفور، الممثل بصيغة SMILES ذات الشحنات المنفصلة:



يمكن كتابة تفاعلي التنشيط وفيتيج كما يأتي:

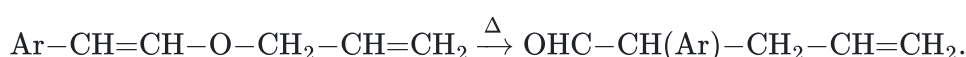


تصبح ذرة كربون الألدهيد ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الأريل في الرابطة المزدوجة الجديدة. وتصبح ذرة كربون الإليد ذرة الكربون المرتبطة بالأكسجين. ومن ثم يكون ترابط الذرات في A كما يأتي:



تحمل كل ذرة كربون في الألكين مستبدلين مختلفين، لذا يمكن وجود الشكلين E و Z، وهو ما يفسر مزيج المقرون/المفروق غير القابل للفصل المذكور في نص المسألة.

عند 139 °C، يخضع A لإعادة ترتيب كلايزن المتزامنة:



ينتج عن ترتيب الحالة الانتقالية السداسي الأعضاء ثلاثة تغيّرات متزامنة:

1. تنكسر الرابطة بين الأكسجين وكربون الأليل.

2. تتكوّن رابطة كربون-كربون جديدة بين كربون الأليل الطرفي وكربون الفينيل الحامل لمجموعة الأريل.

3. يتحوّل إيثر الفينيل إلى مجموعة كربونيل، مع انتقال الرابطة المزدوجة في مجموعة الأليل.

تحمل ذرة كربون الفينيل المرتبطة بالأكسجين هيدروجيناً في الأصل، لذا يكون ناتج الكربونيل هو الألدهيد B، وليس كيتوناً. وتتوافق مجموعة الكربونيل الألدهيدية فيه مع الامتصاص عند 1726 cm⁻¹.

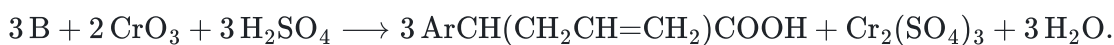
لكل من A و B الصيغة C₁₁H₁₁NO₃، كما يقتضي تفاعل التماكب.

3.2 — تحديد C وD وE وF

تكوين C. تحوّل أكسدة جونز مجموعة الألدهيد في **B** إلى حمض **2-(2-نيتروفينيل)بنت-4-ينويك**:



معادلة الأكسدة الموزونة هي:



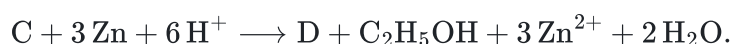
ثم تعطي الأسترة بالإيثانول، المحفّزة بالحمض، المركّب **C**:



الصيغة الجزيئية لإستر الإيثيل هي $C_{13}H_{15}NO_4$ ، وهي مطابقة لما في المخطّط.

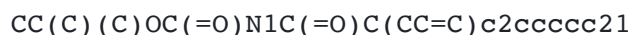
تكوين D. يختزل الزنك/كلوريد الأمونيوم مجموعة النيترو في الموضع أورثو إلى مجموعة أمينية. وتهاجم المجموعة الأمينية الناتجة كربونيل الإستر داخل الجزيء. ويؤدّي فقدان الإيثانول إلى إغلاق حلقة اللاكتام الخماسية الأعضاء، معطياً **3-أليل إندولين-2-ون**، **D**.

المعادلة الأيونية الصافية الموزونة، التي تجمع بين الاختزال والتحلّق، هي:



تشكّل حلقة البنزين وحلقة اللاكتام المتكوّنة حديثاً البنية ثنائية الحلقة المطلوبة. والصيغة الجزيئية للناتج هي $C_{11}H_{11}NO$.

تكوين E. أولاً، تُحمى ذرة نيتروجين الأوكسيندول بمجموعة Boc. ولنسمّ الوسيط المحمي المرسوم صراحةً **P**، وهو **3-أليل-2-أوكسوإندولين-1-كربوكسيالات ثالثي البيوتيل**:



المعادلة الصافية الموزونة للحماية في شروط هيدريد الصوديوم المذكورة هي:

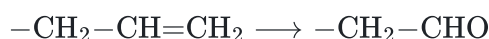


تنزع معالجة ثانية بهيدريد الصوديوم الهيدروجين المتبقّي عند **C3** في الأوكسيندول. وتهاجم الإينولات الناتجة كلوروفورمات الإيثيل، $CCOC(=O)C1$ ، فتُدخل مجموعة إيثوكسي كربونيل عند **C3**:



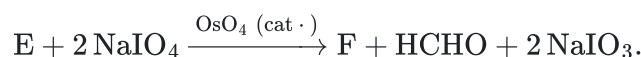
وهكذا يحمل **E** مجموعة ألّيل ومجموعة إيثوكسي كربونيل، كلتاهما مرتبطة بـ **C3**، بينما يحمل نيتروجينه مجموعة Boc. وصيغته الجزيئية هي $C_{19}H_{23}NO_5$.

تكوين F. يشطر رباعي أكسيد الأوزميوم بكمية حفزية وبيريودات الصوديوم الألكين الطرفي:



في الجزء الجزيئي المحتفّظ به. وتتحوّل ذرة الكربون الطرفية للألكين إلى ميثانال (فورمالدهيد)، $C=O$.

معادلة الأكسدة الصافية الموزونة هي:



وبناءً على ذلك، يتحوّل مستبدل الألّيل في **E** إلى مستبدل **2-أوكسوإيثيل** في **F**. وتتغيّر الصيغة من $C_{19}H_{23}NO_5$ إلى $C_{18}H_{21}NO_6$ ، تماماً كما ورد في النص المطبوع.

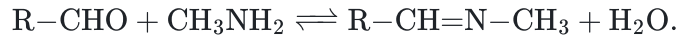
3.3 — ترتيب الخطوات من F إلى G

التسلسل الصحيح هو تكوين الإيمين → الاختزال → تكوين الأميد.

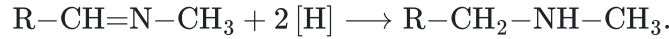
1. تكوين الإيمين. يتفاعل ميثيل أمين مع مجموعة الألدهيد في **F**، مع خروج الماء. ويكون إيمين **F** المستبدل بمجموعة ميثيل على **N** كما يأتي:



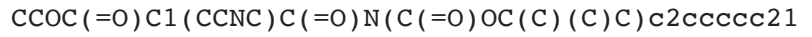
بالنسبة إلى الجزء المحتوي على الألدهيد، تكون معادلة التكاثر الموزونة:



2. الاختزال. يختزل سيانوبوروهيدريد الصوديوم المجموعة الوظيفية الإيمينية/الإيمينومية إلى أمين ثانوي:

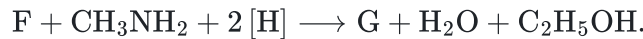


ويكون مشتق 2-(ميثيل أمينو)إيثيل الناتج من F كما يأتي:



3. تكوين الأميد. يهاجم الأمين الثانوي كربونيل إستر الإيثيل داخل الجزيء. ويُطرد الإيثانول، ويتكوّن لاكتام خماسي الأعضاء مستبدل بمجموعة ميثيل على N.

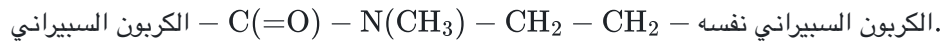
التحوّل الصافي الكامل الموزون من حيث الذرات هو:



يتكاثر الألدهيد بسهولة مع ميثيل أمين. أمّا تكوين الأميد أولاً فينتج عنه نيتروجين أميدي أضعف بكثير في محبته للنواة، ممّا يجعل تكوين الإيمين المقترح في الخطوة اللاحقة غير ملائم.

3.4 — بنيتا G وH

تتبع الحلقة المتكوّنة أثناء تكوين الأميد التسلسل الآتي:

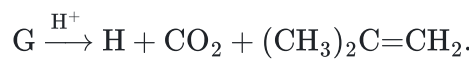


ولا تشترك مع حلقة الأوكسيندول إلا في ذرة C3 الأصلية للأوكسيندول، لذا يُعدّ G مركباً سبيرانياً. وهو يحتوي على:

- مجموعة كربونيل الأوكسيندول الأصلية؛
- مجموعة كربونيل اللاكتام المتكوّن حديثاً والمستبدل بمجموعة ميثيل على N؛
- مجموعة Boc على نيتروجين الأوكسيندول.

وصيغته الجزيئية هي $C_{17}H_{20}N_2O_4$.

تزيل المعالجة بحمض الهيدروكلوريك بتركيز 2.5 M مجموعة Boc، وتعطي مركب الأوكسيندول H المحتوي على N-H. ويمكن كتابة التفكك الصافي لمجموعة Boc كما يأتي:



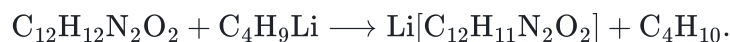
الناتج الهيدروكربوني المرافق هنا هو 2-ميثيل بروبين، $C=C(C)C$. وتتغيّر الصيغة الجزيئية بفقدان $C_5H_8O_2$:



توجد مجموعتا كربونيل اللاكتام كلتاهما في H.

3.5 — الوسيط المتكوّن باستخدام n-BuLi

يحمل نيتروجين الأوكسيندول في H هيدروجيناً حمضياً. وينزع n-بيوتيل الليثيوم هذا الهيدروجين، منتجاً أميدات الليثيوم للمركب H والبيوتان:

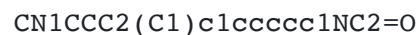


لرسم الوسيط، استبدل N-H في جزء الأوكسيندول من H بـ N^- وأيون Li^+ المصاحب له. وتبقى مجموعتا الكربونيل كلتاهما موجودتين.

تُسجّل صيغة SMILES الأيونية في قسم الإجابات هذه البنية الصورية المنزوعة البروتون من N. وتتوزّع شحنة الأميدات على وحدة النيتروجين-الكربونيل؛ ولا تحدّد صيغة SMILES تلك تناسق الليثيوم أو تجمّعه.

يجعل نزع البروتون كربونيل الأوكسيندول أقلّ محبةً للإلكترونات. ثم يختزل هيدريد ألومنيوم الليثيوم مجموعة الكربونيل الأخرى، أي كربونيل اللاكتام المستبدل بمجموعة ميثيل على N، إلى مجموعة ميثيلين. وتُعِيد المعالجة النهائية N-H في الأوكسيندول، لتعطي الكويروليسين، وهو

1'-ميثيل سبيرو[إندولين-3,3'-بيروليدين]-2-ون:



يكون التوازن الصوري للاختزال الكلي، بما فيه المعالجة النهائية، كما يأتي:



3.6 — تحديد الهورسفيلين

الإجابة هي البنية الثانية من اليسار، التي تحمل مجموعة ميثوكسي عند **C5** في الأوكسيندول.

بروتونات العطرية الثلاثة هي H4 و H6 و H7:

البروتون	الإشارة المعطاة	تعيين الاقتران
H4	$J = 1.4 \text{ Hz, d, } \delta 7.05$	اقتران ميتا مع H6
H7	$J = 8.0 \text{ Hz, d, } \delta 6.78$	اقتران أورثو مع H6
H6	$J = 8.0, 1.4 \text{ Hz, dd, } \delta 6.72$	اقتران أورثو مع H7 و اقتران ميتا مع H4

يحدّد الاقتران الكبير زوجاً واحداً من البروتونات المتجاورة، H6–H7. ويحدّد الاقتران الصغير الزوج الواقع في وضع ميتا، H4–H6.

يترك كل من البديلين 4-ميثوكسي و 7-ميثوكسي ثلاثة بروتونات عطرية متتالية، ومن ثمّ يتطلّب اقترانين كبيرين من نوع أورثو. وهما لا يتوافقان مع النمط المرصود.

يسمح نمط ترابط الاقترانات وحده أيضاً بترتيب 6-ميثوكسي. وتحدّد تعيينات الإزاحات الكيميائية والانتقائية الموضعية للتفاعل الموضع **C5**: إذ يوجّه نيتروجين اللاكتام البرومة العطرية تفضيلاً إلى موضع بارا، أي **C5**. ثمّ تحلّ مجموعة الميثوكسي محل البروم عند ذرة الكربون نفسها، بمساعدة النحاس.

الوسيط هو **5-بروموكويروليسين**:

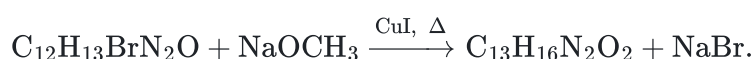


معادلة البرومة الموزونة هي:



حيث كاشف البرومة هو **N-بروموسكسينيميد**، $\text{O}=\text{C1CCC(=O)N1Br}$ ، وناتجه المرافق هو **السكسينيميد**، $\text{O}=\text{C1CCC(=O)N1}$.

يعطي إدخال مجموعة الميثوكسي الهورسفيلين:



المردود المذكور، 60%، هو مردود الناتج المعزول؛ ولا يغيّر تعيين البنية.

3.7 — إعادة ترتيب كلايزن لإيثر الأليل لـ 2-نفثول

المادة الابتدائية هي **2-(أيلوكسي)نفثالين**:

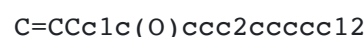


تُنشئ إعادة ترتيب كلايزن العطرية المفضّلة لها رابطة كربون-كربون جديدة عند **C1** في النفثالين، المجاورة لـ **C2** المرتبطة بالأكسجين. ويحافظ هذا المسار على حلقة بنزينويدية أثناء إعادة الترتيب.

الوسيط الكيتوني المتكوّن مباشرةً هو **1-أليل نفثالين-2(1H)-ون**:

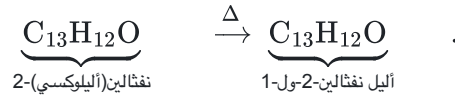


يُعيد انتقال البروتون والتوتومرية الكيتونية-الإينولية العطرية، معطين **1-أليل نفثالين-2-ول**:



إذن فالناتج المطلوب رسمه هو حلقة نفثالين تحمل **OH** عند **C2** و $\text{CH}_2=\text{CH}-$ عند **C1**. وتبقى الرابطة المزدوجة طرفية.

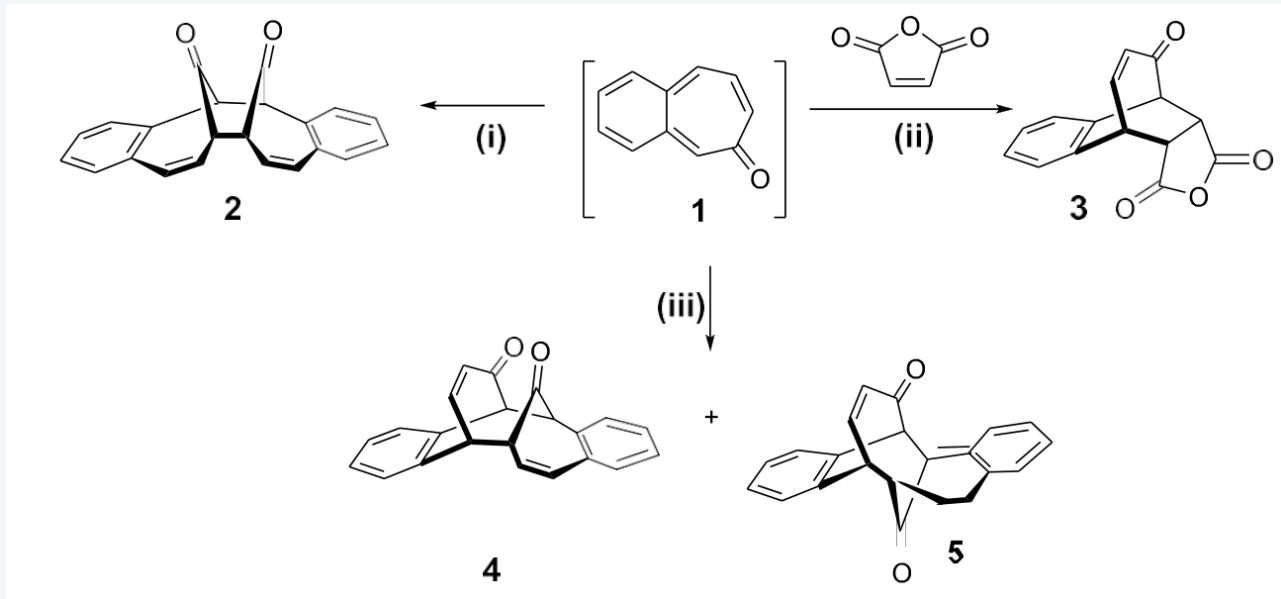
التفاعل الكلي هو تماكب يحافظ على الذرات:



تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 4: التناظر مهمٌ حقاً!

توجد تفاعلات عديدة في الكيمياء العضوية تجري عبر حالات انتقالية حلقية، وتُصنّف هذه التفاعلات ضمن التفاعلات حول حلقية. وتُستخدم قواعد وودوارد-هوفمان، التي وضعها روبرت ب. وودوارد ورولد هوفمان، لتفسير الجوانب الكيميائية الفراغية وطاقة التنشيط للتفاعلات حول حلقية.



قواعد وودوارد-هوفمان

عدد الإلكترونات	التفاعلات الكهروحلقية: حرارية (Δ)	التفاعلات الكهروحلقية: ضوئية كيميائية ($h\nu$)	الإضافات الحلقية: حرارية (Δ)	الإضافات الحلقية: ضوئية كيميائية ($h\nu$)
$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)	دوران في الاتجاه نفسه (con)	دوران في اتجاهين متعاكسين	غير مفضّلة	مفضّلة
$4n + 2$ ($n = 1, 2, \dots$)	دوران في اتجاهين متعاكسين (dis)	دوران في الاتجاه نفسه	مفضّلة	غير مفضّلة

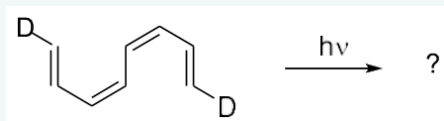
4.1 أكمل الجدول للتفاعلات (i)–(iii) أو النواتج 2–5:

التفاعل	النتائج	إضافة حلقية [? + ?]	Δ أو $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

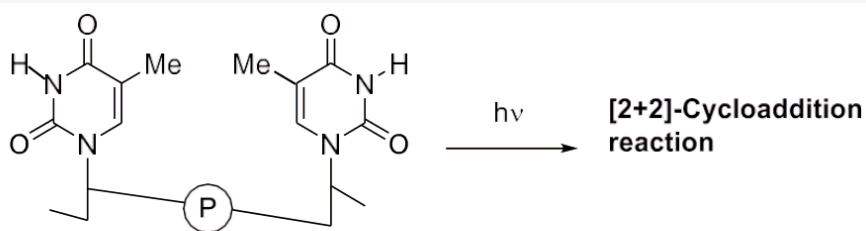
توجد ثلاثة تماكبات ممكنة للبنزوتروبون. وعلى الرغم من عزل اثنين من تماكبات البنزوتروبون، لم يُعزل 3,4-بنزوتروبون (1). ويُعزى عدم استقراره إلى البنية الكينونويدية من النمط O للمركب 1، إذ لا تحتوي حلقة البنزين فيه على منظومة سداسية الإلكترونات.

4.2 ارسم بنيتي متماكبي البنزوتروبون المستقرين **A** (الذي يعطي 6 إشارات في طيف الرنين المغناطيسي النووي ^{13}C -NMR) و **B** (الذي يعطي 11 إشارة في طيف الرنين المغناطيسي النووي ^{13}C -NMR).

4.3 عند إخضاع التتراين الآتي للتفاعل في ظروف ضوئية كيميائية، يمكن أن تتكوّن نواتج مسموح بها تناظرياً، ذات ثلاثة أحجام حلقيّة مختلفة، وفقاً لقواعد وودوارد-هوفمان. ضع علامة على الإجابة الصحيحة في كل صف.



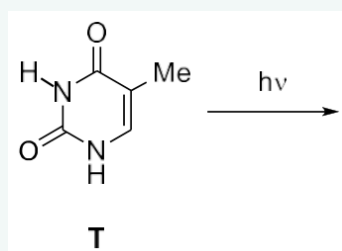
☐		☐	
☐		☐	
☐		☐	



الأستاذ الدكتور عزيز سنجار

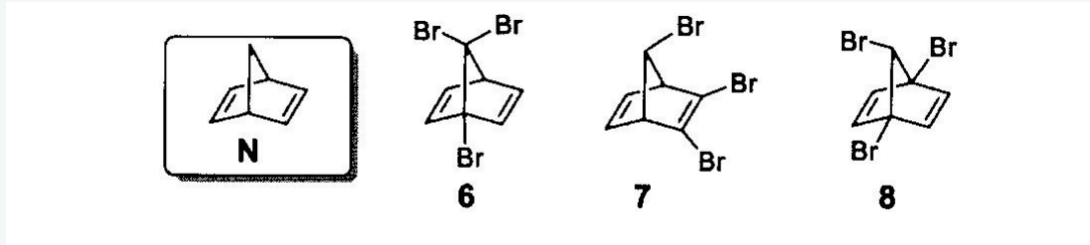
مُنحت جائزة نوبل في الكيمياء لعام 2015 بالاشتراك للعالم التركي عزيز سنجار، والعالم السويدي توماس ليندال، والعالم الأمريكي بول مودريتش، عن «دراساتهم لآليات إصلاح الحمض النووي DNA». قد تخضع القواعد البيريميدينية الموجودة في DNA لتفاعل إضافة حلقيّة ضوئي كيميائي **[2+2]** (انظر الشكل أعلاه) بفعل الأشعة فوق البنفسجية التي تصل إلى جلد الإنسان، مما يتسبّب في تلف DNA، وهو ما قد يؤدي في نهاية المطاف إلى سرطان الجلد. وقد ركّزت أبحاث الأستاذ عزيز سنجار على آلية إصلاح DNA من هذا النوع من التلف.

الثايمين (**T**) إحدى القواعد النووية التي يمكن أن تخضع لمثل هذا التفاعل الضوئي الكيميائي بفعل الأشعة فوق البنفسجية. لنفترض أن لدينا محلولاً من الثايمين الحرّ عُرض للأشعة فوق البنفسجية.

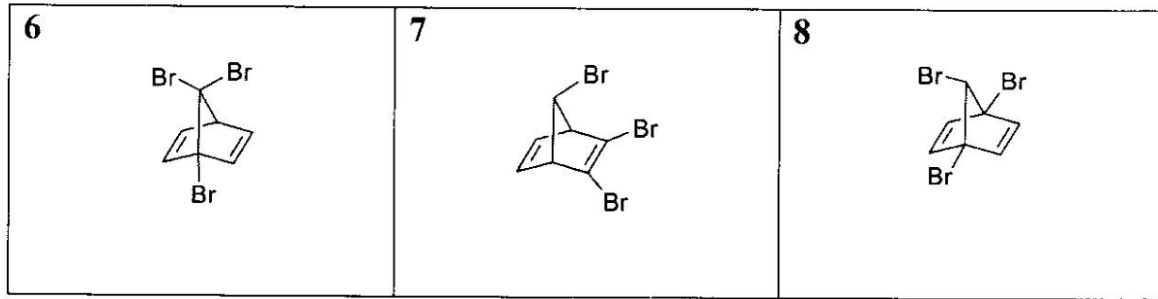


4.4 مع مراعاة الكيمياء الفراغية، ارسم بُنى جميع النواتج الممكنة لهذا التفاعل بين جزيئين من التايمين الحر (T). ضع دائرة حول المركب أو المركبات الكيرالية. يكفي رسم أحد المتقابلين الضوئيين من كل زوج. يُرجى ملاحظة أن روابط $C=C$ وحدها تشارك في هذا التفاعل.

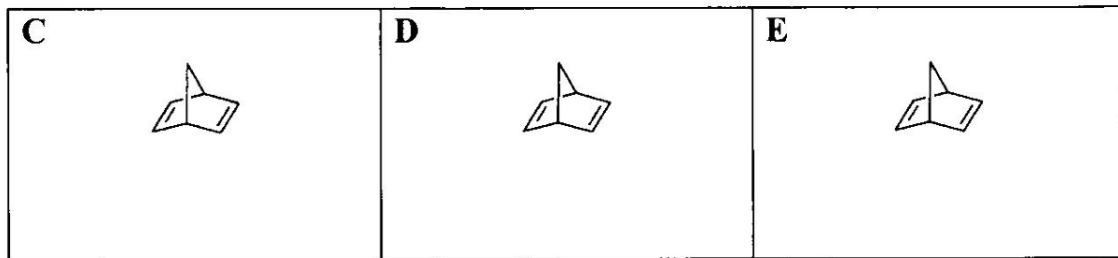
تُعرف في الأدبيات العلمية مجموعة واسعة من المشتقات المهلجنة للنوربورناديين (N). ولثلاثي برومو نوربورناديين ($C_7H_5Br_3$) ستة متماكبات غير كيرالية (ميزو). وترد أدناه ثلاثة من هذه المتماكبات (6 و 7 و 8).



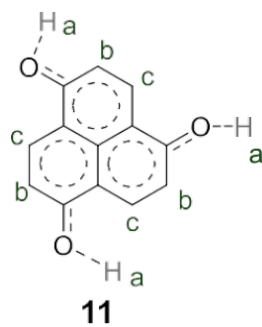
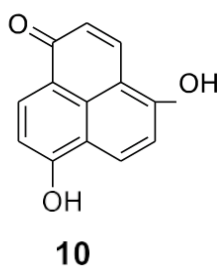
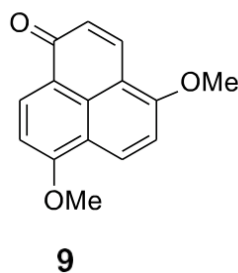
4.5 كم إشارة تتوقع في أطياف ^{13}C -NMR للمركبات 6 و 7 و 8؟ املأ المربعات الآتية.



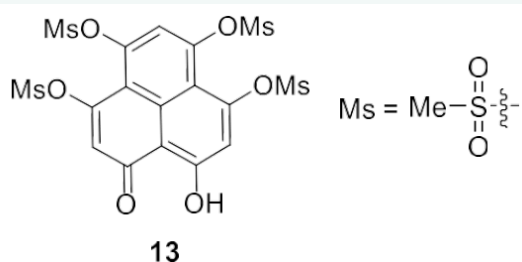
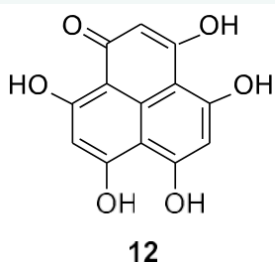
4.6 ارسم بُنى متماكبات ثلاثي برومو نوربورناديين ($C_7H_5Br_3$) غير الكيرالية (ميزو) المتبقية (C و D و E)، إضافةً إلى 6 - 8، على الأشكال المعطاة داخل المربعات.



طيف الرنين المغناطيسي النووي للإيثر **9** معقّد. فمجموعتا MeO^- مختلفتان، وكذلك جميع ذرات الهيدروجين على الحلقات. لكن ثنائي الفينول **10** له طيف رنين مغناطيسي نووي بسيط جداً، ولا توجد فيه سوى ثلاثة أنواع من البروتونات (موسومة بالرموز a و b و c). وتُعرض في **11** بنية متوسطة معقولة تراعي جميع بُنى الرنين وتتناظرها.



4.7 كم إشارة تتوقع في أطياف ^1H -NMR و ^{13}C -NMR للمركبين 12 و 13؟



نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

4.1 •

التفاعل	الناتج	الإضافة الحلقية	الشرط
i	2	[6 + 6]	$h\nu$
ii	3	[4 + 2]	Δ
iii	4	[6 + 4]	Δ
iii	5	[6 + 4]	Δ

4.2 •

4,5 **A**: بنزوتروبون — $\text{O}=\text{C}1\text{C}=\text{Cc}2\text{cccc}2\text{C}=\text{C}1$

2,3 **B**: بنزوتروبون — $\text{O}=\text{C}1\text{c}2\text{cccc}2\text{C}=\text{CC}=\text{C}1$

4.3 • ضع علامة على اليمين، اليسار، اليسار، من الأعلى إلى الأسفل. المستبدلات المشار إليها في وضع مقرون (cis) في البنى الثلاث المختارة جميعها. وترد أدناه سلاسل SMILES التي تحدّد كيميائها الفراغية.

4.4 • يلزم رسم أربعة ثنائيات للتأيين: cis-syn و trans-syn و cis-anti و trans-anti. ضع دائرة حول trans-syn و cis-anti. وباحتساب كلا المتقابلين الضوئيين في كل زوج، يوجد ستة متمكبات فراغية.

4.5 • 6: 5 إشارات؛ 7: 4 إشارات؛ 8: 4 إشارات.

4.6 • أحد التعيينات الصحيحة هو C = 1,2,6 ثلاثي برومو نوربورناديين، و D = 1,3,5 ثلاثي برومو نوربورناديين، و E = التشكيل الفراغي الآخر عند الموضع 7 في 2,3,7-ثلاثي برومو نوربورناديين. وترد أدناه البنى الدقيقة وسلاسل SMILES التي تحدّد كيميائها الفراغية.

المركب	إشارات ^{13}C NMR	إشارات ^1H NMR
12	4	2
13	10	5

الحل

4.1

رقم حلقة التروبون بحيث تكون ذرة كربون الكربونيل هي C1. المادة الابتدائية، 3,4-بنزوتروبون (1)، هي $\text{O}=\text{C1C}=\text{C2C}(\text{=CC}=\text{C1})\text{C}=\text{CC}=\text{C2}$.

مقاطعها المترافقة ذات الصلة هي:

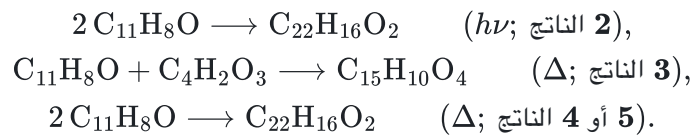
$$\underbrace{\text{C2} = \text{C3} - \text{C4} = \text{C5}}_{\text{إلكترونات } 4\pi \text{ دايين}}, \quad \underbrace{\text{C2} = \text{C3} - \text{C4} = \text{C5} - \text{C6} = \text{C7}}_{\text{إلكترونات } 6\pi \text{ ترايين}}$$

تبقى مجموعة الكربونيل دون تغيير في هذه الإضافات الحلقية.

- **النتائج 2:** يتفاعل كلا الجزيئين عبر مقطعي الترايين ذوي الإلكترونات الستة فيهما. ولذلك، فهذه إضافة حلقية $[6 + 6]$ يشارك فيها $12 = 4(3)$ إلكترونًا، وهي مفضلة ضوئيًا كيميائيًا.
- **النتائج 3:** يتفاعل مقطع الدايين ذي الإلكترونات الأربعة مع الألكين ذي الإلكترونين في أنهيدريد الماليك، $\text{O}=\text{C1OC}(\text{=O})\text{C}=\text{C1}$ ، وهذه إضافة حلقية حرارية $[4 + 2]$ ، لأن $6 = 4(1) + 2$.
- **النتائج 4 و 5:** يجمع كل منهما مقطع الدايين ذي الإلكترونات الأربعة في أحد الجزيئين مع مقطع الترايين ذي الإلكترونات الستة في جزيء آخر. ولذلك، فكلهما ناتج إضافة حلقية حرارية $[6 + 4]$ ، يشارك فيها $10 = 4(2) + 2$ إلكترونات.

تُعد مجموعة الكيتون الجسرية علامة مميزة بوجه خاص للمكون ذي الإلكترونات الستة: إذ يترك انغلاق الحلقة عند C2 و C7 ذرة C1، وهي كربون الكربونيل، جسرًا من ذرة كربون واحدة بين هذين الطرفين. وللنتائج 4 و 5 ترتيبان فراغيان مختلفان، لكن عدد الإلكترونات المشاركة في الإضافة الحلقية واحد.

المعادلات الجزيئية الموزونة للمسارات المنفردة هي:



تصف كل معادلة لتكوين الثنائي مسار تكون ناتج واحد؛ ولا يغير تكون مزيج النسب الستوكيومترية.

4.2

مواضع الاندماج الثلاثة الممكنة، بعد أخذ اتجاهات الترقيم المتكافئة في الحسبان، هي 2,3- و 3,4- و 4,5-. ويحدد السؤال 3,4-بنزوتروبون بوصفه المتماكب غير المستقر، فيبقى المتماكب الآخران.

بالنسبة إلى A، وهو 4,5-بنزوتروبون، ارسم حلقة البنزين مندمجة مع رابطة التروبون المقابلة لمجموعة الكربونيل. وتبادل إحدى عمليات التناظر بين جانبي الجزيء:

- ذرة كربون الكربونيل فريدة.
- تشكل ذرات الكربون العشر المتبقية خمسة أزواج متكافئة.

ومن ثم،

$$N_{13\text{C}}(\text{A}) = 1 + 5 = \boxed{6}.$$

بالنسبة إلى **B**، وهو **2,3-بنزوتروبون**، ارسم حلقة البنزين مندمجةً مع الرابطة المجاورة لذرة كربون الكربونيل. لا توجد عملية تناظر تبادل بين مواضع كربونية متميزة مع الحفاظ على البنية الكاملة، ولذلك

$$N_{13C}(B) = [11].$$

ورد اسماهما وسلسلتا SMILES لهما في قسم الإجابات. وتحفظ كلتا البنيتين بسداسية إلكترونية عطرية بنزينويدية.

4.3

المادة الابتدائية هي **1,8-(1E,3Z,5Z,7E)-ثنائي ديوتيريو أوكتا-1,3,5,7-نترايين**، $C=C/C=C\backslash C=C/C=C/[2H]/[2H]$.

رقم ذرات الكربون المترافقة فيها من C1 إلى C8 من اليسار إلى اليمين. بالنسبة إلى المسارات المبينة في خيارات الإجابة:

الصف	المقطع المتفاعل	الإلكترونات	الحركة المطلوبة ضوئياً كيميائياً	الكيمياء الفراغية المختارة
الحلقة الثمانية الأعضاء	C1–C8	8	دوران في اتجاهين متعاكسين	ذرتا D في وضع مقرون (cis): اليمين
الحلقة الرباعية الأعضاء	C3–C6	4	دوران في اتجاهين متعاكسين	مستبدلا الفينيل في وضع مقرون (cis): اليسار
الحلقة السداسية الأعضاء	C1–C6، أو الطرف المقابل المكافئ	6	دوران في الاتجاه نفسه	D ومستبدل الفينيل في وضع مقرون (cis): اليسار

تفسر التشكيلات الفراغية للروابط المزدوجة الطرفية هذه النتائج:

- للمقطع الكامل ذي الإلكترونات الثمانية تشكيلان طرفيان **E/E**؛ ويؤدي الدوران في اتجاهين متعاكسين إلى ذرتي D في وضع مقرون.
- للمقطع الأوسط ذي الإلكترونات الأربعة تشكيلان طرفيان **Z/Z**؛ ويؤدي الدوران في اتجاهين متعاكسين إلى مستبدلي فينيل في وضع مقرون.
- للمقطع ذي الإلكترونات الستة تشكيلان طرفيان **E/Z**؛ ويؤدي الدوران في الاتجاه نفسه إلى D ومستبدل فينيل في وضع مقرون.

البنى المختارة هي:

النتائج	الاسم	سلسلة SMILES المحددة للكيمياء الفراغية
الحلقة الثمانية الأعضاء	cis-7,8-ثنائي ديوتيريو سيكلوأوكتا-1,3,5-ترايين	$1/C=C\backslash C=C/C=C/[C@H]1[2H][C@H][2H]$
الحلقة الرباعية الأعضاء	cis-3,4-بيس[(E)-2-ديوتيريو فينيل]سيكلوبوت-1-ين	$C=C/[C@H]1C=C[C@H]1/C=C/[2H]/[2H]$
الحلقة السداسية الأعضاء	cis-6-ديوتيريو-5-(E)-2-ديوتيريو فينيل[سيكلوهكسا-1,3-دايين	$1C=CC=C[C@H]1/C=C/[2H][C@H][2H]$

عندما يكون الناتج كيرالياً، تحدّد سلسلة SMILES أحد فردي زوج المتقابلات الضوئية. ويؤدي عكس جميع الروابط الإسفينية والمتقطعة في آن واحد إلى الصورة المرآتية المسموح بها بالقدر نفسه.

يُنشئ كل تحلق كهروحلقي رابطة σ بين الطرفين، مع إزاحة روابط π المتبقية. ولا تُكتسب أي ذرات أو تُفقد:



4.4

النائمين، أو **5-ميثيل بيريميدين-2,4-(1H,3H)-ديون**، له سلسلة SMILES الآتية: $CC1=CNC(=O)NC1=O$.

تتفاعل رابطة $C5=C6$ فيه وحدها. وتخضع رابطتان من هذا النوع لإضافة حلقة ضوئية كيميائية $[2 + 2]$ ، فتنتج حلقة سيكلوبوتان:



توجد طريقتان لوصل الجزيئين:

- **Syn (متوافق):** تتكوّن رابطتا $C5-C5'$ و $C6-C6'$. وتكون ذرتا الكربون الحاملتان لمجموعتي الميثيل متجاورتين في حلقة السيكلوبوتان.

• **Anti (متعكس):** تتكوّن رابطتا C5–C6 و C6–C5. وتكون ذرتا الكربون الحاملتان لمجموعتي الميثيل متقابلتين في حلقة السيكلوبوتان.

في كلتا طريقتي الاتصال، يمكن أن تكون مجموعتا الميثيل في وضع مقرون (cis)، على الوجه نفسه من هيكل السيكلوبوتان، أو مفروق (trans)، على وجهين متقابلين. وتُحفظ الاتصالات الأصلية لحلقتي البيريميدين.

اسم الثنائي	سلسلة SMILES المحددة للكيمياء الفراغية	الكيرالية
ثنائي الثايمين السيكلوبوتاني cis-syn	<chem>C[C@]12[C@H](NC(=O)NC1=O)[C@H]1[C@]2(C)C(=O)NC(=O)N1</chem>	غير كيرالي
ثنائي الثايمين السيكلوبوتاني trans-syn	<chem>C[C@]12[C@H](NC(=O)NC1=O)[C@@H]1[C@@]2(C)C(=O)NC(=O)N1</chem>	كيرالي — ضع دائرة حوله
ثنائي الثايمين السيكلوبوتاني cis-anti	<chem>C[C@]12[C@H](NC(=O)NC1=O)[C@@]1(C)[C@@H]2NC(=O)NC1=O</chem>	كيرالي — ضع دائرة حوله
ثنائي الثايمين السيكلوبوتاني trans-anti	<chem>C[C@]12[C@H](NC(=O)NC1=O)[C@]1(C)[C@H]2NC(=O)NC1=O</chem>	غير كيرالي

يملك ترتيب **cis-syn** تناظرًا انعكاسيًا داخليًا يبادل بين وحدتي الثايمين. ويملك ترتيب **trans-anti** تناظر انقلاب في هيئة فراغية متناظرة مثالية. وكلاهما غير كيرالي.

لا يملك ترتيبا **cis-anti** و **trans-syn** أي عملية تناظر غير صحيحة تجعلهما منطبقين على صورتيهما المرآتيتين. ولذلك يوجد كل منهما على هيئة زوج من المتقابلات الضوئية.

وعليه، تمثل الرسومات الأربعة المطلوبة

$$1 + 2 + 2 + 1 = \boxed{6}$$

متماكبات فراغية منفردة.

4.5

استخدم التقييم القياسي للنوربورناديين، ثنائي سيكلو[2.2.1]هبتا-2,5-دايين، $C_1=CC_2C=CC_1C_2$:

- C1 و C4 هما رأسا الجسر.
- الرابطتان المزدوجتان هما C2=C3 و C5=C6.
- C7 هو الجسر المكوّن من ذرة كربون واحدة.

يمكن تحديد البنى المعطاة على النحو الآتي. بالنسبة إلى 7، تعني «syn» أن رابطة C7–Br تتجه نحو الجسر الألكيني المستبدل بذرتي بروم.

المركب	الاسم	سلسلة SMILES المحددة للكيمياء الفراغية
6	1,7,7-ثلاثي برومو ثنائي سيكلو[2.2.1]هبتا-2,5-دايين	<chem>12(Br)C=C[C@H](C=C1)C2(Br)Br[@C]</chem>
7	syn-2,3,7-7-ثلاثي برومو ثنائي سيكلو[2.2.1]هبتا-2,5-دايين	<chem>12C(Br)=C(Br)[C@H](C=C1)[C@H]2Br[C@H]</chem>
8	1,4,7-ثلاثي برومو ثنائي سيكلو[2.2.1]هبتا-2,5-دايين	<chem>12(Br)C=C[C@](Br)(C=C1)[C@H]2Br[@C]</chem>

فئات تكافؤ ذرات الكربون فيها هي:

المركب	مجموعات ذرات الكربون المتكافئة	عدد الإشارات
6	{1}, {4}, {7}, {2, 6}, {3, 5}	5
7	{1, 4}, {2, 3}, {5, 6}, {7}	4
8	{1, 4}, {2, 3}, {5, 6}, {7}	4

في 6، يبادل مستوى المرآة المار عبر C1 وC4 وC7 بين الجسرين الألكينيين، لكن رأسي الجسر يظلان مختلفين.

في 7 و8، يبادل مستوى مرآة مختلف بين رأسي الجسر وبين طرفي كل ألكين. وتبقى C7 فريدة.

4.6

التعيين الآتي للحروف C وD وE صحيح؛ ويمكن تبديل الحروف فيما بينها.

الرمز	الاسم	سلسلة SMILES المحددة للكيمياء الفراغية
C	1,2,6-ثلاثي برومو ثنائي سيكلو[2.2.1]هبتا-2,5-دايين	<chem>12(Br)C(Br)=C[C@H](C=C1Br)C2[@C]</chem>
D	1,3,5-ثلاثي برومو ثنائي سيكلو[2.2.1]هبتا-2,5-دايين	<chem>12(Br)C=C(Br)[C@H](C(Br)=C1)C2[@C]</chem>
E	anti-2,3,7-7-ثلاثي برومو ثنائي سيكلو[2.2.1]هبتا-2,5-دايين	<chem>12C(Br)=C(Br)[C@H](C=C1)[C@@H]2Br[C@H]</chem>

لرسم هذه البنى على الهياكل المعطاة:

- C: ضع Br على أحد رأسي الجسر، وعلى كلتا ذرتي الكربون الألكينيتين المرتبطتين مباشرةً بذلك الرأس.
- D: ضع Br على أحد رأسي الجسر، وعلى كلتا ذرتي الكربون الألكينيتين المرتبطتين مباشرةً برأس الجسر الآخر.
- E: أبقِ ذرتي Br على الرابطة المزدوجة نفسها كما في 7، لكن اعكس اتجاه الاستبدال عند C7. وتتجه رابطة C7-Br فيه بعيداً عن الجسر الألكيني المستبدل بذرتي بروم.

يحتفظ كل من C وD بمستوى المرآة المار عبر C1 وC4 وC7، الذي يبادل بين الجسرين الألكينيين. ويحتفظ E بالمستوى الذي يبادل C1 مع C4، وC2 مع C3، وC5 مع C6.

تُكمل هذه الأنماط المتماكبات الستة غير الكيرالية:

- متماكب واحد يحمل ذرتي Br عند C7: 6.
- متماكبان لا يحملان Br عند C7: C وD.
- ثلاثة متماكبات تحمل ذرة Br واحدة عند C7: 7 و8 وE.

4.7

يجب أخذ التوسيط الموضح في 10/11 في الحسبان. إن انتقال نواة هيدروجين بين ذرات الأكسجين هو **توتوميرية بروتونية**، وليس رنيناً وحده؛ فالتبادل السريع يجعل المواضع المرتبطة بالتناظر متكافئة على المقياس الزمني للرنين المغناطيسي النووي.

المركب المرجعي 10 هو 4,7-ثنائي هيدروكسي فينالين-1-ون، O=C1C=CC2=C(O)C=CC3=C(O)C=CC1=C23.

تمثل سلاسل SMILES الآتية توتومرات كيتو-إينول منفردة للمركبين 12 و13. ولا تستطيع سلاسل SMILES العادية ترميز رتب الروابط الكسرية أو إشغالات الهيدروجين المتوسطة زمنياً فيهما.

المركب	اسم التوتومر الممثل	SMILES
12	3,4,6,7,9-خماسي هيدروكسي فينالين-1-ون	<chem>O=C1C=C(O)C2=C(O)C=C(O)C3=C(O)C=C(O)C1=C23</chem>
13	9-هيدروكسي-3,4,6,7-تتراكس(ميثان سلفونيل أوكسي)فينالين-1-ون	<chem>O=C1C=C(OS(=O)(=O)C)C2=C(OS(=O)(=O)C)C=C(OS(=O)(=O)C)C3=C(OS(=O)(=O)C)C1=C23</chem>

بالنسبة إلى 12، يجعل التوسيط الناتج عن التوتوميرية ذرات الكربون المحيطة الست الحاملة للأكسجين متكافئة جميعاً. ويؤدي الدوران الثلاثي والانعكاس إلى أربع فئات من ذرات الكربون:

فئة ذرات الكربون	عدد ذرات الكربون في الفئة
ذرة الكربون المركزية المشتركة بين الحلقات الثلاث	1
ذرات الكربون الأخرى عند مواضع التقاء الحلقات	3
ذرات الكربون المحيطة الحاملة للأكسجين	6
ذرات كربون CH المحيطة	3

لذلك،

$$N_{13C}(12) = \boxed{4}.$$

وتتشكّل بروتونات هـنن:

- ثلاثة بروتونات CH حلقيّة متكافئة.
- خمسة بروتونات OH متكافئة ومتبادلة.

تتوزع بروتونات OH الخمسة على ستة مواضع أكسجينية في الوصف المتوسط؛ ولا يعني الرسم المتوسط وجود ستة بروتونات OH. ومن ثم،

$$N_{1H}(12) = \boxed{2}.$$

بالنسبة إلى **13**، تمنع ذرات الأكسجين المرتبطة بمجموعات الميسيل تحقّق التكافؤ الثلاثي الكامل. ويعيد التبادل بين موضع الكربونيل والهيدروكسيل المتبقين تناظر الانعكاس بين اليمين واليسار.

يحتوي الهيكل الحلقي المكوّن من 13 ذرة كربون على ثلاث ذرات كربون يبقى كلّ منها ثابتاً على حدة، وخمسة أزواج متكافئة:

$$N_{\text{بيئات كربون الحلقة}} = 3 + \frac{13 - 3}{2} = 8.$$

تشكّل ذرات كربون الميثيل الأربع في مجموعات الميسيل زوجين متكافئين، فتضيف إشارتين:

$$N_{13C}(13) = 8 + 2 = \boxed{10}.$$

فئات بروتونات هـي:

التكامل الكلي	فئة البروتونات
H 1	CH الحلقيّة الواقعة على محور الانعكاس
H 2	موضعا CH الحلقيان الآخران
H 1	بروتون OH المتبادل
H 6	الزوج المتكافئ الأول من مجموعات ميثيل الميسيل
H 6	الزوج المتكافئ الثاني من مجموعات ميثيل الميسيل

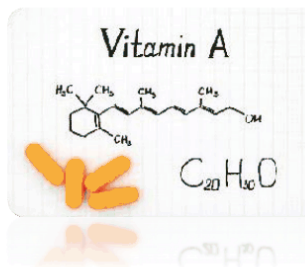
وعليه،

$$N_{1H}(13) = \boxed{5}.$$

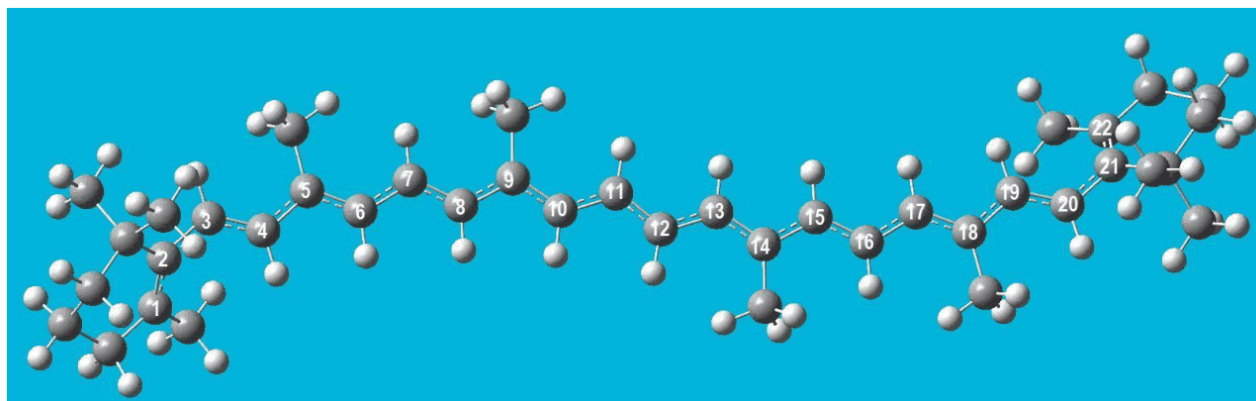
تشمل هذه الأعداد إشارات رنين OH، وتحسب الإزاحات الكيميائية المتميزة، لا الخطوط المنفردة للإشارات متعددة الخطوط.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظّمون.

المسألة 5: قونية، الجزر، بيتا-كاروتين، فيتامين A، الجهاز المناعي، الإبصار



كان مولانا (الرومي) متصوفاً وشاعراً صوفياً عظيماً عاش في قونية حتى نهاية حياته في القرن 13th. وتتمثل الصلة غير المباشرة بين قونية والكيمياء في أن المدينة توفر 65% من إنتاج البلاد من الجزر، الذي يُستخلص منه أحد الفيتامينات الأساسية (فيتامين A). يُعدّ الجزر مصدراً مهماً لبيتا-كاروتين، الذي يمنح هذه الخضراوات لونها البرتقالي. وهذا الجزء صبغة حمراء برتقالية توجد طبيعياً في النباتات والثمار، وهو كاروتينويد طليعة لفيتامين A. ويتحول إلى فيتامين A الضروري للنمو والتطور الطبيعيين، وللجهاز المناعي، ولوظيفة الإبصار.



الشكل 1. تمثيل بنية بيتا-كاروتين بنموذج الكرات والعصي. تمثل الكرات الرمادية والبيضاء ذرات الكربون والهيدروجين، على الترتيب. وتنتهي ذرات الكربون المرقّمة إلى الجزء الخطي المترافق π من الجزء.

يحتوي بيتا-كاروتين على سلسلة ممتدة متعددة الروابط المزدوجة تتألف من 22 ذرة كربون. وهي نظام π مترافق تتناوب فيه الروابط الأحادية والمزدوجة. ويبلغ الطول الموجي لأقصى امتصاص له تجريبياً ($\lambda_{\max}$) 455 nm. نفترض أن جميع الروابط بين C_{22} و C_1 روابط مترافقة. ويوجد في الجزء 22 إلكترونات من إلكترونات π (الشكل 1).

في تقريب أولي مبسّط، يُفترض أن الإلكترونات الموجودة في مدارات $C-2p_z$ ، العمودية على مستوى الجزء، تتحرك على امتداد الجزء كله دون أن تتفاعل بعضها مع بعض. وهي تشبه جسيمات مستقلة محصورة في جزء، تتحرك على طول المحور x في بُعد واحد. وتنتج هذه الخصائص لإلكترونات π معالجتها بأبسط نموذج يُسمى نموذج الجسيم في صندوق أحادي البعد.

تُعطى الدالة الموجية وطاقات المستويات الكمّية لإلكترون يتحرك في صندوق أحادي البعد ذي جدران ذات جهد لا نهائي كما يأتي:

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

حيث n هو العدد الكمّي، و L هو طول الصندوق. $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$

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

في نظام ثنائي البعد، وفي إطار تقريب الجسيمات المستقلة، تُعبّر الدالة الموجية بحاصل ضرب دوال موجية أحادية البعد، وتُعبّر الطاقة بمجموع الطاقات أحادية البعد. وتُعطى مستويات الطاقة في الصندوق المستطيل ثنائي البعد كما يأتي:

$$E_{n_x n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \left\{ \frac{h^2}{8m_e} \right\}$$

حيث n_x, n_y هما العددين الكمّيان، وهما عدنان صحيحان موجبان. و L_x, L_y هما بُعْدا الصندوق في النموذج ثنائي البعد، وهما عدنان موجبان.

5.1 يكون جزء بيتا-كاروتين برتقالي اللون لأنه:

(i) يمتص في المنطقة المرئية من الطيف الكهرومغناطيسي.

(ii) يحدث الانتقال $HOMO \rightarrow LUMO$ بامتصاص فوتون من الأشعة تحت الحمراء.

(iii) يساوي الفرق بين مستويي الطاقة 22^{nd} و 23^{rd} طاقة فوتون الأشعة تحت الحمراء عند الطول الموجي للون البرتقالي.

(iv) يمتص الضوء الأخضر/الأزرق ويسمح بنفاذ اللون الأحمر/الأصفر.

(v) يمتص في منطقة الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لأن الجزيء ليس له عزم ثنائي قطب صافٍ.

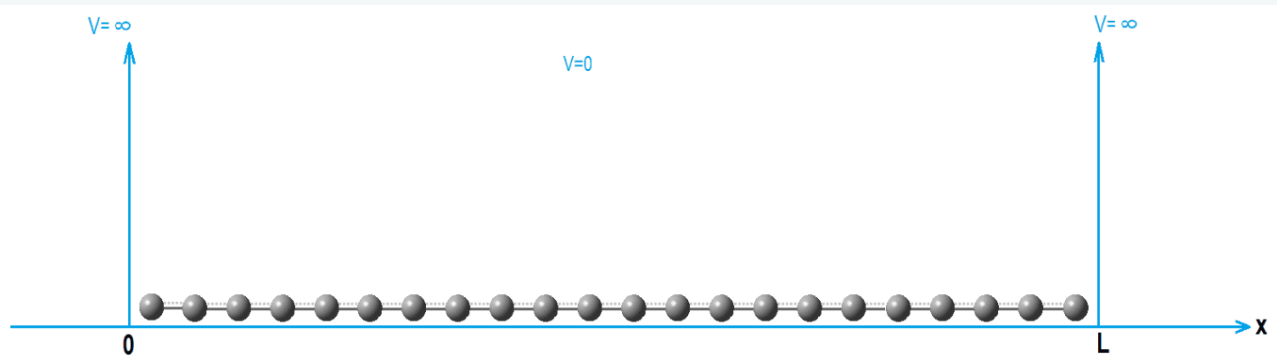
اختر زوج العبارات الصحيحة من العبارات السابقة.

أزواج العبارات هي كما يأتي:

v و d) i □	iv و c) i □	iii و b) i □	ii و a) i □
iv و h) iii □	v و g) ii □	iv و f) ii □	iii و e) ii □
		v و k) iv □	v و j) iii □

على الرغم من أن هذا الافتراض بعيد جداً عن الواقع، لنفترض أن الجزء المترافق من الجزيء خطي، وأنه يُعالج بنموذج الجسيم في صندوق أحادي البعد، كما هو موضح في الشكل 2. في هذه الحالة، يمكن تقريب طول الصندوق بالعلاقة $L = 1.40 \times n_C$ (بوحدة Å)، حيث n_C هو عدد ذرات الكربون في الجزء المترافق.

استخدم هذه المعلومات للإجابة عن الأسئلة 5.2–5.6.



الشكل 2. تمثيل تخطيطي للجزء الخطي المترافق المكوّن من ذرات الكربون في بيتا-كاروتين داخل صندوق أحادي البعد طوله L .

5.2 احسب طاقتي أدنى مستويين للطاقة (بوحدة J).

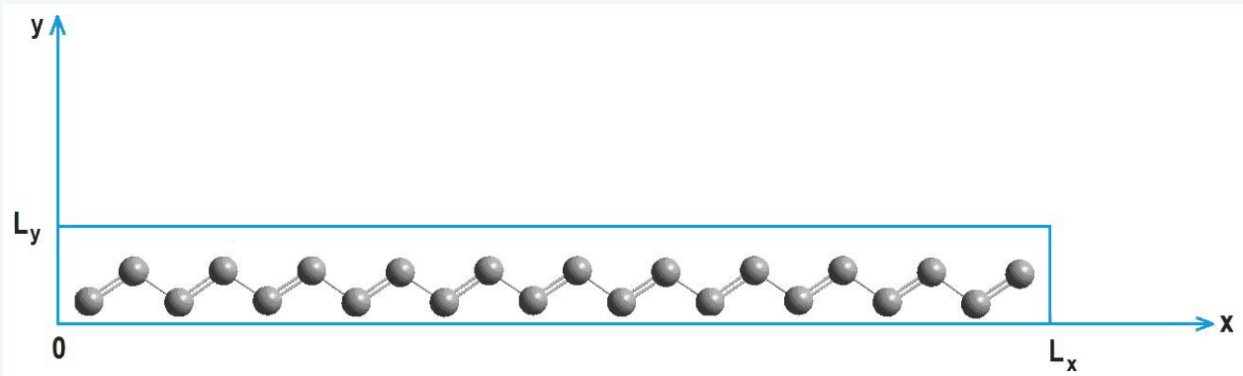
5.3 ارسم الدالتين الموجيتين لأدنى مستويين للطاقة، مع وضع العلامات المناسبة على المحور x .

5.4 ارسم مخططاً لمستويات الطاقة حتى $n = 4$ ، موضعاً التباعد النسبي بينها.

5.5 ما طاقة π الكلية للجزيء (بوحدة J)؟

5.6 احسب الطول الموجي (بوحدة nm) الذي يحدث عنده الانتقال بين أعلى مستويات الطاقة المشغولة وأدنى مستويات الطاقة غير المشغولة.

استخدم نموذج الجسيم في صندوق ثنائي البعد للإجابة عن السؤالين 5.7 – 5.8.



الشكل 3. تمثيل تخطيطي لذرات الكربون المترافقة في بيتا-كاروتين داخل صندوق ثنائي البعد.

افترض أن الجزء المترافق يتكون من روابط مترافقة جميعها في الوضعية المتقابلة (ترانس) بعضها بالنسبة إلى بعض. تُدرس حركة إلكترونات π في الصندوق المستطيل ثنائي البُعد الذي أبعاده $L_x = 26.0 \text{ \AA}$ و $L_y = 3.0 \text{ \AA}$ (الشكل 3).

5.7 احسب طاقتي أعلى مستويات الطاقة المشغولة وأدنى مستويات الطاقة غير المشغولة (بوحدة J)، والطول الموجي (بوحدة nm) الذي يحدث عنده الانتقال بين هذين المستويين.

5.8 ما قيمة L_x المطلوبة (بوحدة $\text{\AA}$) لكي يمتص الجزيء الضوء عند القيمة التجريبية $\lambda_{\max} = 455 \text{ nm}$ إذا أُبقي L_y ثابتاً عند $3.0 \text{ \AA}$ ؟ (افترض أن الأعداد الكمية لكل من homo و lumo هي نفسها في السؤال 5.7).

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 5.1 i c iv.

• 5.2 $E_1 = 6.35 \times 10^{-21} \text{ J}$; $E_2 = 2.54 \times 10^{-20} \text{ J}$

• 5.3 عندما $0 \leq x \leq L$ ، مع $L = 30.8 \text{ \AA}$

$$\Psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi x}{L}, \quad \Psi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{2\pi x}{L}.$$

الأولى نصف موجة موجب واحد؛ أما الثانية فلها فص موجب يليه فص سالب، مع عقدة داخلية عند $x = L/2 = 15.4 \text{ \AA}$.

• 5.4 ارسم مستويات أفقية عند $E/E_1 = 1, 4, 9, 16$ ، وضع عليها التسميات $n = 1, 2, 3, 4$. وتكون نسبة الفروق المتتالية $3 : 5 : 7$.

• 5.5 $E_{\pi, \text{total}} = 6.43 \times 10^{-18} \text{ J}$ لكل جزيء.

• 5.6 HOMO عند $n = 11$ ، و LUMO عند $n = 12$ ؛ $\lambda = 1.36 \times 10^3 \text{ nm}$.

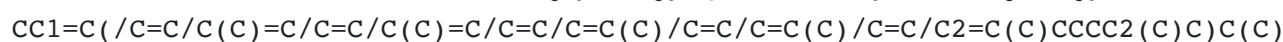
• 5.7 HOMO عند $(n_x, n_y) = (11, 1)$ ، وطاقته $E_H = 1.75 \times 10^{-18} \text{ J}$ ؛ و LUMO عند $(12, 1)$ ، وطاقته

$E_L = 1.95 \times 10^{-18} \text{ J}$ ؛ $\lambda = 969 \text{ nm}$.

• 5.8 وفقاً لشرط بقاء الأعداد الكمية دون تغيير، $L_x = 17.8 \text{ \AA}$.

الحل

الجزيء هو بيتا-كاروتين ذو التشكيل ترانس عند جميع الروابط المزدوجة، $C_{40}H_{56}$ ، وتمثله بصيغة SMILES هو



1(C)CCC1. يحدد هذا التمثيل الكيميائي الفراغي للروابط المزدوجة غير الحلقية؛ لكنه لا يحدد الهيئة الفراغية ثلاثية الأبعاد أو هندسة الصندوق المفروضة.

لا يورد نص المسألة الثوابت الفيزيائية. نستخدم

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

يتسع كل مدار مكاني لإلكترونين متعاكسي اللف المغزلي. ولذلك، تشغل إلكترونات π البالغ عددها 22 أدنى أحد عشر مداراً مكانياً في الحالة القاعية.

5.1 — منشأ اللون البرتقالي

تقع قمة الامتصاص المقاسة، 455 nm ، في الجزء الأزرق من الطيف المرئي. ويؤدي امتصاص الضوء الأزرق/الأخضر إلى زيادة النسبة النسبية للأطوال الموجية الحمراء/الصفراء في الضوء النافذ أو المنعكس، مما يعطي المظهر البرتقالي. ولذلك فإن **i** و **iv** صحيحان، وهو ما يقابل **c**.

العبارات الأخرى غير صحيحة:

- ii: يتضمن الانتقال المرصود فوتوناً مرئياً، وليس فوتوناً من الأشعة تحت الحمراء.
- iii: مع وجود إلكترونين في كل مستوى، يكون HOMO و LUMO في النموذج أحادي البعد هما المستويين 11 و 12. وعلاوة على ذلك، ينتمي الضوء البرتقالي إلى الطيف المرئي، وليس إلى الأشعة تحت الحمراء.
- v: لا يثبت انعدام عزم ثنائي القطب الدائم أن الجزيء يمتص في منطقة الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. فالامتصاص الإلكتروني يعتمد على طاقة الانتقال وعزم ثنائي القطب الانتقالي.

5.2 — أدنى مستويين للطاقة في بُعد واحد

طول الصندوق المحدد هو

$$L = (1.40 \text{ Å})(22) = 30.8 \text{ Å} = 3.08 \times 10^{-9} \text{ m}.$$

إن،

$$E_1 = \frac{h^2}{8m_e L^2} = \frac{(6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s})^2}{8(9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg})(3.08 \times 10^{-9} \text{ m})^2} = \boxed{6.35 \times 10^{-21} \text{ J}}.$$

بما أن $E_n = n^2 E_1$

$$E_2 = 4E_1 = \boxed{2.54 \times 10^{-20} \text{ J}}.$$

5.3 — الرسوم التخطيطية للدالتين الموجيتين

لتكن $A = \sqrt{2/L}$ داخل الصندوق،

$$\Psi_1(x) = A \sin \frac{\pi x}{L}, \quad \Psi_2(x) = A \sin \frac{2\pi x}{L}.$$

تتعدم كلتا الدالتين الموجيتين عند الجدران وخارج الصندوق. سمّ المحور الأفقي x ، مستخدماً المواضع الآتية:

x	0	$L/4$	$L/2$	$3L/4$	L
x ، بوحدة Å	0	7.70	15.4	23.1	30.8
Ψ_1/A	0	$1/\sqrt{2}$	1	$1/\sqrt{2}$	0
Ψ_2/A	0	1	0	-1	0

عند $n = 1$ ، ارسم نصف موجة جيبية موجبة أملس من $x = 0$ إلى $x = L$ ، تبلغ قيمته العظمى A عند $L/2$. وليس له أي عقدة داخلية.

عند $n = 2$ ، ارسم موجة جيبية كاملة: قيمة عظمى موجبة A عند $L/4$ ، وعقدة عند $L/2$ ، وقيمة صغرى سالبة $-A$ عند $3L/4$.

يمكن عكس الإشارة الكلية لأيٍّ من الدالتين الموجيتين دون تغيير معناها الفيزيائي.

5.4 — مخطط مستويات الطاقة

تخضع المستويات للعلاقة $E_n = n^2 E_1$:

n	E_n/E_1	E_n ، بوحدة J
1	1	6.35×10^{-21}
2	4	2.54×10^{-20}
3	9	5.72×10^{-20}
4	16	1.02×10^{-19}

ارسم محوراً للطاقة يشير إلى الأعلى، مع خطوط أفقية عند هذه الارتفاعات. تزداد الفواصل صعوداً:

$$E_2 - E_1 = 3E_1, \quad E_3 - E_2 = 5E_1, \quad E_4 - E_3 = 7E_1.$$

ومن ثم تكون نسبة الفروق المتتالية $\boxed{3 : 5 : 7}$.

5.5 — الطاقة الكلية لإلكترونات π

تملأ الإلكترونات البالغ عددها 22 المستويات $n = 1, \dots, 11$ ، بإلكترونين لكل مستوى. وفق تقريب الإلكترونات المستقلة،

$$E_{\pi, \text{total}} = 2 \sum_{n=1}^{11} E_n = 2E_1 \sum_{n=1}^{11} n^2.$$

باستخدام

$$\sum_{n=1}^{11} n^2 = \frac{11(12)(23)}{6} = 506,$$

نحصل على

$$E_{\pi, \text{total}} = 1012E_1 = 1012(6.3508469 \times 10^{-21} \text{ J}) = \boxed{6.43 \times 10^{-18} \text{ J}}.$$

هذه الطاقة الكلية لكل جزيء بالنسبة إلى الجهد الصفري داخل الصندوق.

5.6 — الطول الموجي للانتقال HOMO-LUMO في بُعد واحد

أعلى مستوى مشغول هو $n = 11$ ، وأدنى مستوى غير مشغول هو $n = 12$. لذلك،

$$\Delta E = E_{12} - E_{11} = (12^2 - 11^2)E_1 = 23E_1 = 1.4606948 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

بمساواة هذا الفرق بطاقة الفوتون نحصل على

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{(6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s})(2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{1.4606948 \times 10^{-19} \text{ J}}.$$

إذن،

$$\lambda = 1.35993 \times 10^{-6} \text{ m} = \boxed{1.36 \times 10^3 \text{ nm}}.$$

تختلف هذه القيمة المتنبأ بها، الواقعة في نطاق الأشعة تحت الحمراء، اختلافاً كبيراً عن القيمة التجريبية 455 nm، مما يعكس محدودية النموذج أحادي البعد المحدد.

5.7 — HOMO و LUMO والطول الموجي في بُعدين

نكتب الطاقة على الصورة

$$E_{n_x, n_y} = A_x n_x^2 + A_y n_y^2,$$

حيث

$$A_x = \frac{h^2}{8m_e L_x^2} = 8.91223 \times 10^{-21} \text{ J}, \quad A_y = \frac{h^2}{8m_e L_y^2} = 6.69407 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

$$\text{هنا } L_y = 3.0 \times 10^{-10} \text{ m و } L_x = 2.60 \times 10^{-9} \text{ m}$$

يجب أن نتحقق من ترتيب الحالات ثنائية البعد. أدنى حالة تحقق $n_y \geq 2$ هي $(1, 2)$:

$$E_{1,2} = A_x + 4A_y = 2.68654 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

وبالمقارنة،

$$E_{12,1} = 144A_x + A_y = 1.95277 \times 10^{-18} \text{ J} < E_{1,2}.$$

لذلك، فإن المدارات المكانية الاثني عشر الأولى جميعها لها $n_y = 1$ ، مع $n_x = 1, \dots, 12$. وبملء أحد عشر مدارًا نحصل على

$$\boxed{\text{HOMO} = (11, 1)}, \quad \boxed{\text{LUMO} = (12, 1)}.$$

وطاقتاهما هما

$$E_H = 121A_x + A_y = 1.7477873 \times 10^{-18} \text{ J} \approx \boxed{1.75 \times 10^{-18} \text{ J}},$$

$$E_L = 144A_x + A_y = 1.9527686 \times 10^{-18} \text{ J} \approx \boxed{1.95 \times 10^{-18} \text{ J}}.$$

تُلغى مساهمتا الاتجاه y المتطابقتان عند حساب الفرق:

$$\Delta E = E_L - E_H = 23A_x = 2.0498129 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

باستخدام هذا الفرق دون تقريب،

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = 9.69086 \times 10^{-7} \text{ m} = \boxed{969 \text{ nm}}.$$

5.8 — الطول المطلوب للامتصاص عند 455 nm

وفقاً للشرط المحدد، نُبقي الأعداد الكمية لكل من HOMO و LUMO مساوية لـ (11, 1) و (12, 1). وتُلغى مجدداً طاقتهم المشتركة في الاتجاه y :

$$\Delta E = \frac{23h^2}{8m_e L_x^2}.$$

للامتصاص عند $\lambda = 455 \times 10^{-9} \text{ m}$ ،

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{23h^2}{8m_e L_x^2}.$$

بحل المعادلة لإيجاد الطول الموجب،

$$L_x = \sqrt{\frac{23h\lambda}{8m_e c}} = \sqrt{\frac{23(6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s})(455 \times 10^{-9} \text{ m})}{8(9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg})(2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}}.$$

ومن ثم،

$$L_x = 1.78155 \times 10^{-9} \text{ m} = \boxed{17.8 \text{ Å}}.$$

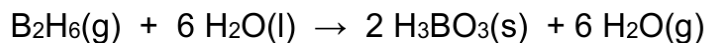
تستند هذه النتيجة إلى افتراض ثبات الأعداد الكمية المنصوص عليه صراحةً في السؤال. وإذا أُعيد ترتيب جميع المستويات ثنائية البعد وملؤها عند هذا الطول الأقصر، فستدخل حالات لها $n_y = 2$ ضمن مجموعة الحالات المشغولة.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: الديناميكا الحرارية عبر رحلة بين النجوم

الجزء 1

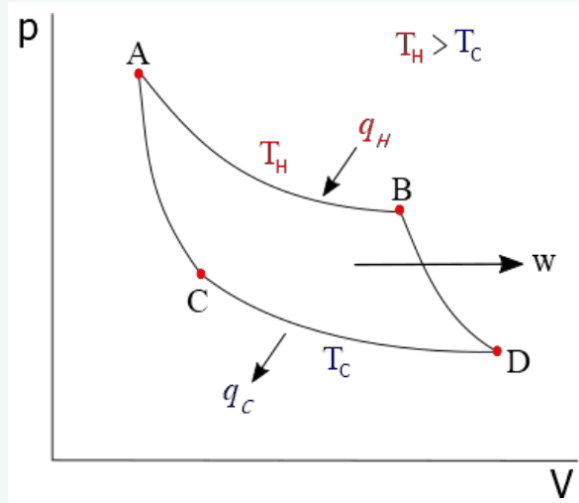
في كون افتراضي، تشارك كمية مجهولة من ثنائي البوران في التفاعل الآتي:



افتراض أنه في هذا الكون الافتراضي، جرى تسامي كامل كمية $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ الناتجة من هذا التفاعل عند 300 K. وقد وُفّرت الطاقة اللازمة للتسامي من الشغل الناتج عن دورة واحدة لمحرك حراري مثالي، يمر فيه مول واحد من غاز مثالي أحادي الذرة بالدورة الموضحة في مخطط الضغط (p) – الحجم (V) أدناه:

- $A \rightarrow B$: تمدد عكوس متساوي درجة الحرارة، يتلقى 250 J عن طريق انتقال الحرارة (q_H) عند درجة حرارة 1000 K (T_H) من مصدر ساخن.
- $B \rightarrow D$: تمدد عكوس كظومي.
- $D \rightarrow C$: انضغاط عكوس متساوي درجة الحرارة عند درجة حرارة 300 K (T_C)، يطرح كمية من الحرارة (q_C) إلى مستودع بارد.

• C→A: انضغاط عكوس كظومبي.



بعد انتقالات الحرارة، تتحرر الطاقة المتبقية على هيئة شغل (w). كذلك، ترتبط q_C و q_H بكل من T_H و T_C كما يأتي:

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

يمكن إيجاد كفاءة الدورة بقسمة الشغل الناتج عنها (w) على الحرارة التي تمتصها (q_H).

أُعطيت لك تغيرات الإنثالبي للتفاعلات الآتية عند 300 K.

(1) $B_2H_6(g) + 6 Cl_2 \rightarrow 2 BCl_3(g) + 6 HCl(g)$	$\Delta_r H(1) = -1326 \text{ kJ mol}^{-1}$
(2) $BCl_3(g) + 3 H_2O(l) \rightarrow H_3BO_3(g) + 3 HCl(g)$	$\Delta_r H(2) = -112.5 \text{ kJ mol}^{-1}$
(3) $B_2H_6(g) + 6 H_2O(l) \rightarrow 2 H_3BO_3(s) + 6 H_2(g)$	$\Delta_r H(3) = -493.4 \text{ kJ mol}^{-1}$
(4) $\frac{1}{2} H_2(g) + \frac{1}{2} Cl_2(g) \rightarrow HCl(g)$	$\Delta_r H(4) = -92.3 \text{ kJ mol}^{-1}$

6.1 احسب إنثالبي التسامي المولي (بوحدة kJ mol^{-1}) للمادة H_3BO_3 عند 300 K.

6.2 احسب $\Delta_r U$ (الطاقة الداخلية) بوحدة kJ mol^{-1} عند 300 K للتفاعلين (2) و(4) المعطيين أعلاه (افتراض سلوك الغاز المثالي لكل نوع غازي في كل تفاعل).

6.3 احسب مقدار الشغل الكلي الذي ينتجه المحرك الحراري ($|w|$) بوحدة J، ومقدار الحرارة الكلية المطروحة إلى المستودع البارد ($|q_C|$) بوحدة J.

6.4 احسب كفاءة المحرك الحراري الموصوف أعلاه.

6.5 احسب تغير الإنتروبيا (ΔS) للعمليات $A \rightarrow B$ و $D \rightarrow C$ في المحرك الحراري بوحدة J K^{-1} .

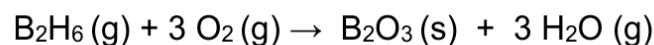
6.6 احسب تغير طاقة غيبس (ΔG) بوحدة J للعمليات $A \rightarrow B$ و $D \rightarrow C$ في المحرك الحراري.

6.7 احسب نسبة الضغط عند النقطة A إلى الضغط عند النقطة B في الدورة (الضغط القياسي: 1 bar).

6.8 احسب كمية $H_2(g)$ (بالمول) الناتجة وفقاً للتفاعل المعطى في بداية المسألة لدورة واحدة من المحرك.

الجزء 2

يمكن القيام برحلات بين النجوم باستخدام ثنائي البوران وقوداً للصواريخ. ويُنَّي احتراق ثنائي البوران أدناه:



أُجريت تجربة احتراق ثنائي البوران في وعاء مغلق (100 dm^3) عند درجات حرارة مختلفة، وسُجِّلَت الكميات عند الاتزان.

درجة الحرارة	K 8930	K 9005
$\text{B}_2\text{H}_6 (\text{g})$	mol 0.38	mol 0.49
$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	mol 0.20	mol 0.20

ضُبط الضغط الجزئي للمادة $\text{O}_2 (\text{g})$ عند 1 bar، وأُبقي ثابتاً في جميع الظروف.

افترض أنه في هذا الكون الافتراضي، لا تعتمد $\Delta_r S^\circ$ و $\Delta_r H^\circ$ على درجة الحرارة، ولا تتغير الإنتروبيا المولية القياسية (S°) للمادة $\text{B}_2\text{O}_3 (\text{s})$ بتغير الضغط، وأن جميع الأنواع الغازية تسلك سلوك الغاز المثالي، وأن جميع الأنواع تبقى في الطور نفسه، من دون أي تفكك إضافي قبل التفاعل أو بعده، عند جميع درجات الحرارة؛ عندئذٍ:

6.9 احسب K_p (ثابت الاتزان المعتمد على الضغط) عند K 8930 و K 9005.

6.10 احسب $\Delta_r G^\circ$ للتفاعل بوحدة kJ mol^{-1} عند K 8930 و K 9005. (إذا لم تتمكن من إيجاد K_p ، فاستخدم K_p (8930) K_p (9005) = 2، K_p (9005) = 0.5).

6.11 احسب $\Delta_r G^\circ$ (بوحدة kJ mol^{-1})، و $\Delta_r H^\circ$ (بوحدة kJ mol^{-1})، و $\Delta_r S^\circ$ (بوحدة $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) لتفاعل الاحتراق عند K 298. (إذا لم تتمكن من إيجاد K_p ، فاستخدم K_p (8930) = 2، و K_p (9005) = 0.5).

6.12 ضع علامة في خانة الإجابة الصحيحة في الجدول بتحديد ما إذا كانت تفاعلات الاحتراق مفضلة أم غير مفضلة عند درجة الحرارة T المعطاة أدناه وتحت الضغط القياسي (1 bar).

درجة الحرارة	مفضلة	غير مفضلة
K 298	☐	☐
K 8930	☐	☐
K 9005	☐	☐
K 9100	☐	☐

6.13 احسب $\Delta_f H^\circ$ (kJ mol^{-1}) و S° ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) للمادة $\text{H}_2\text{O} (\text{g})$ باستخدام القيم المعطاة في الجدول أدناه. $\Delta_f H^\circ =$ إنثالبي التكوين، $S^\circ =$ الإنتروبيا القياسية)

(إذا لم تتمكن من إيجاد $\Delta_r H^\circ$ و $\Delta_r S^\circ$ للاحتراق، فاستخدم $\Delta H^\circ = 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$ و $\Delta S^\circ = 150 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

المركب	ΔH_f° (K 298)	S° (K 298)
$\text{B}_2\text{H}_6 (\text{g})$	$36.40 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0.23 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{O}_2 (\text{g})$	0.00 kJ mol^{-1}	$0.16 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{B}_2\text{O}_3 (\text{s})$	$-1273 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0.05 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **6.1** حمض البوريك، H_3BO_3 ، SMILES: OB(O)O : $\Delta_{\text{sub}} H = +25.0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

• **6.2** : $\Delta_r U(2) = -120.0 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_r U(4) = -92.3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

• **6.3** : $|w| = 175 \text{ J}$; $|q_c| = 75 \text{ J}$.

• **6.4** : $\eta = 0.700 = 70.0\%$.

• **6.5** : $\Delta S_{A \rightarrow B} = +0.250 \text{ J K}^{-1}$; $\Delta S_{D \rightarrow C} = -0.250 \text{ J K}^{-1}$.

- 6.6 : $\Delta G_{D \rightarrow C} = +75 \text{ J}$: $\Delta G_{A \rightarrow B} = -250 \text{ J}$
- 6.7 : $p_A/p_B = 1.0305 \approx 1.031$
- 6.8 : الهيدروجين، H_2 ، SMILES [H][H] : $n = 2.10 \times 10^{-2} \text{ mol}$
- 6.9 : $K_p(8930 \text{ K}) = 1.16$: $K_p(9005 \text{ K}) = 0.915$ ، باستخدام ثوابت عديمة الأبعاد مُطَبَّعة بالنسبة إلى الحالة القياسية.
- 6.10 : $\Delta_r G^\circ(8930 \text{ K}) \approx -11.0 \text{ kJ mol}^{-1}$: $\Delta_r G^\circ(9005 \text{ K}) \approx +6.64 \text{ kJ mol}^{-1}$
- 6.11 : عند 298 K، $\Delta_r G^\circ \approx -2.05 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، و $\Delta_r H^\circ \approx -2.12 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، و $\Delta_r S^\circ \approx -236 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- 6.12 : مفضلة: 298 K و 8930 K. غير مفضلة: 9005 K و 9100 K.
- 6.13 : بخار الماء، $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ، SMILES o : $\Delta_f H^\circ \approx -269 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، و $S^\circ \approx 0.141 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

الحل

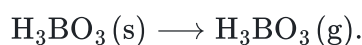
نستخدم ثابت الغاز

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

بالنسبة إلى الغاز العامل، تكون الحرارة الداخلة موجبة، ويرمز w إلى الشغل المبذول **على** الغاز، لذا فإن $\Delta U = q + w$. والشغل الناتج من المحرك هو $|w|$. نحتفظ بأرقام إضافية في الحسابات الوسيطة.

6.1

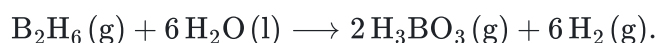
عملية تسامي حمض البوريك المطلوبة هي



نجمع التفاعلات المعطاة على النحو الآتي:

$$(1) + 2(2) - 12(4).$$

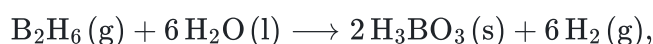
تُختزل حدود الكلور وثلاثي كلوريد البورون وكلوريد الهيدروجين، فنحصل على



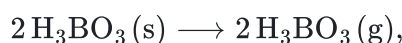
إنتالبي هذا التفاعل هو

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{\text{gas}} &= -1326 + 2(-112.5) - 12(-92.3) \\ &= -443.4 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

نطرح التفاعل (3)،



الذي يبلغ إنتالبيه $-493.4 \text{ kJ mol}^{-1}$. فتكون العملية الصافية



بتغير في الإنتالبي قدره

$$-443.4 - (-493.4) = +50.0 \text{ kJ}$$

لتسامي مولين. ومن ثم

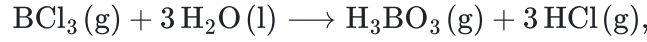
$$\Delta_{\text{sub}} H(300 \text{ K}) = +25.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

6.2

بالنسبة إلى الغازات المثالية، مع إهمال مساهمات pV الصغيرة للأطوار المكثفة،

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n_g RT,$$

حيث تمثل Δn_g مجموع المعاملات الستوكيومترية للنواتج الغازية مطروحاً منه مجموع المعاملات الستوكيومترية للمتفاعلات الغازية. بالنسبة إلى التفاعل (2)،



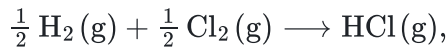
لا يساهم الماء السائل في Δn_g ، لذا

$$\Delta n_g = (1 + 3) - 1 = 3.$$

وعليه

$$\begin{aligned} \Delta_r U(2) &= -112.5 - \frac{3(8.314)(300)}{1000} \\ &= -119.9826 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\boxed{\approx -120.0 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

بالنسبة إلى التفاعل (4)،



$$\Delta n_g = 1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0.$$

إذن

$$\boxed{\Delta_r U(4) = \Delta_r H(4) = -92.3 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

6.3

تعطي العلاقة المعطاة للمحرك العكوس

$$|q_C| = |q_H| \frac{T_C}{T_H} = 250 \frac{300}{1000} = \boxed{75 \text{ J}}.$$

يعود الغاز إلى حالته الابتدائية بعد دورة، لذا فإن $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$. وصافي الحرارة الداخلة إليه هو

$$q_{\text{net}} = 250 - 75 = 175 \text{ J}.$$

وبالتالي، $w = -175 \text{ J}$ ، ويكون الشغل الناتج

$$\boxed{|w| = 175 \text{ J}}.$$

6.4

$$\eta = \frac{|w|}{q_H} = \frac{175}{250} = 1 - \frac{300}{1000} = \boxed{0.700 = 70.0\%}.$$

6.5

لعملية عكوسة متساوية درجة الحرارة،

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}.$$

خلال $A \rightarrow B$ ، يمتص الغاز حرارة:

$$\boxed{\Delta S_{A \rightarrow B} = \frac{250}{1000} = +0.250 \text{ J K}^{-1}}.$$

خلال $D \rightarrow C$ ، يطرح الغاز حرارة:

$$\boxed{\Delta S_{D \rightarrow C} = \frac{-75}{300} = -0.250 \text{ J K}^{-1}}.$$

يكون تغير الإنتروپيا في كل من الخطوتين العكستين الكظوميتين صفرًا، لذا فإن التغير الكلي في إنتروپيا الغاز العامل على امتداد الدورة يساوي صفرًا.

6.6

يعتمد إنتالبي الغاز المثالي على درجة الحرارة فقط. لذلك، في كل خطوة متساوية درجة الحرارة، تكون $\Delta H = 0$ ، و

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

إذن

$$\Delta G_{A \rightarrow B} = -1000(0.250) = -250 \text{ J},$$

و

$$\Delta G_{D \rightarrow C} = -300(-0.250) = +75 \text{ J}.$$

6.7

للتمدد العكس المتساوي درجة الحرارة لمول واحد،

$$q_H = nRT_H \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right).$$

وبما أن $p_A V_A = p_B V_B$ ، فإن

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{p_A}{p_B}.$$

وعليه

$$\ln\left(\frac{p_A}{p_B}\right) = \frac{250}{(1)(8.314)(1000)},$$

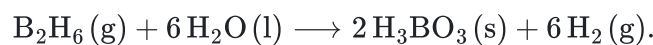
و

$$\frac{p_A}{p_B} = \exp\left(\frac{250}{8314}\right) = 1.030526 \approx 1.031.$$

يُختزل الضغط القياسي من نسبة الضغط هذه.

6.8

التفاعل الموزون، المتوافق مع التفاعل (3)، هو



يُستخدم كامل الشغل الناتج، البالغ 175 J، لتوفير طاقة التسامي. ومن ثم

$$n(\text{H}_3\text{BO}_3) = \frac{175 \text{ J}}{25.0 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}} = 7.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

ينتج التفاعل ستة مولات من الهيدروجين مقابل كل مولين من حمض البوريك:

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2) &= \frac{6}{2} n(\text{H}_3\text{BO}_3) \\ &= 3(7.00 \times 10^{-3}) \\ &= \boxed{2.10 \times 10^{-2} \text{ mol}}. \end{aligned}$$

6.9

تفاعل الاحتراق الموزون هو



باعتبار نشاط المادة الصلبة النقية B_2O_3 مساوياً للواحد،

$$K_p = \frac{(p_{H_2O}/p^\circ)^3}{(p_{B_2H_6}/p^\circ)(p_{O_2}/p^\circ)^3}, \quad p^\circ = 1 \text{ bar}.$$

وبما أن $p_{O_2} = p^\circ$ ، فإن العامل الخاص به يساوي واحداً.

باستخدام $p_i = n_i RT/V$ مع $V = 100 \text{ dm}^3$:

درجة الحرارة	bar / $p_{B_2H_6}$	bar / p_{H_2O}
K 8930	$\frac{0.38(0.08314)(8930)}{100} = 2.82127276$	$\frac{0.20(0.08314)(8930)}{100} = 1.48488040$
K 9005	$\frac{0.49(0.08314)(9005)}{100} = 3.66851093$	$\frac{0.20(0.08314)(9005)}{100} = 1.49735140$

نسب الضغط عديمة الأبعاد، فنحصل على

$$K_p(8930 \text{ K}) = \frac{(1.48488040)^3}{2.82127276} = 1.16045779 \approx 1.16,$$

و

$$K_p(9005 \text{ K}) = \frac{(1.49735140)^3}{3.66851093} = 0.91512703 \approx 0.915.$$

6.10

طاقة غيبس القياسية للتفاعل هي

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p.$$

عند 8930 K،

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= -\frac{(8.314)(8930) \ln(1.16045779)}{1000} \\ &= -11.04859 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\approx -11.0 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

عند 9005 K،

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= -\frac{(8.314)(9005) \ln(0.91512703)}{1000} \\ &= +6.64018 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\approx +6.64 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

هذه قيم طاقة غيبس القياسية للتفاعل. أما طاقة غيبس الفعلية للتفاعل عند كل تركيب اتزان فتساوي صفراً.

6.11

وفقاً للافتراض، لا تعتمد $\Delta_r H^\circ$ و $\Delta_r S^\circ$ على درجة الحرارة. لذلك

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ.$$

ب طرح هذه المعادلة عند درجتَي الحرارة،

$$\Delta_r S^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ(9005) - \Delta_r G^\circ(8930)}{9005 - 8930}.$$

وباستخدام القيم غير المدوّرة،

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= -\frac{6.640184 - (-11.048592)}{75} \\ &= -0.23585035 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= \boxed{-235.85035 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \approx -236 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}.\end{aligned}$$

ثم

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta_r G^\circ(8930) + 8930\Delta_r S^\circ \\ &= -11.048592 + 8930(-0.23585035) \\ &= -2117.19224 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= \boxed{\approx -2.12 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

تنطبق قيمتا الإنتالبي والإنتروبيا هاتان أيضاً عند 298 K. ومن ثم

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ(298) &= -2117.19224 - 298(-0.23585035) \\ &= -2046.90884 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= \boxed{\approx -2.05 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

للتحقق بصورة مستقلة، تعطي معادلة فانت هوف في صورتها المتكاملة،

$$\ln\left(\frac{K_{p,2}}{K_{p,1}}\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

القيمة نفسها لإنثالبي التفاعل.

6.12

في ظروف الحالة القياسية، يكون الاحتراق مفضلاً عندما تكون $\Delta_r G^\circ < 0$.

هنا،

$$\Delta_r G^\circ(T) = -2117.19224 + 0.23585035T \text{ kJ mol}^{-1},$$

حيث T بالكلفن. وعليه:

درجة الحرارة	$\text{kJ mol}^{-1} / \Delta_r G^\circ$	مفضل	غير مفضل
K 298	-2046.91	✓	
K 8930	-11.05	✓	
K 9005	+6.64		✓
K 9100	+29.05		✓

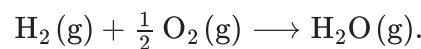
درجة الحرارة الفاصلة هي

$$T_* = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{-2117.19224}{-0.23585035} \approx 8977 \text{ K}.$$

بما أن كلاً من $\Delta_r H^\circ$ و $\Delta_r S^\circ$ سالب، فإن الاحتراق يكون مفضلاً دون درجة الحرارة هذه.

6.13

تفاعل التكوين القياسي لبخار الماء هو



لنضع

$$h = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})).$$

بالنسبة إلى تفاعل الاحتراق، يعطي مجموع إنتالبيات تكوين النواتج مطروحاً منه مجموع إنتالبيات تكوين المتفاعلات

$$\Delta_r H^\circ = [-1273 + 3h] - [36.40 + 3(0.00)].$$

وعليه

$$-2117.19224 = 3h - 1309.40,$$

ومن ثم

$$h = \frac{-2117.19224 + 1309.40}{3} = -269.26408 \approx -269 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

وبالمثل، لنضع

$$s = S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$$

بوحدة $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$. عندئذٍ

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= [0.05 + 3s] - [0.23 + 3(0.16)] \\ &= 3s - 0.66.\end{aligned}$$

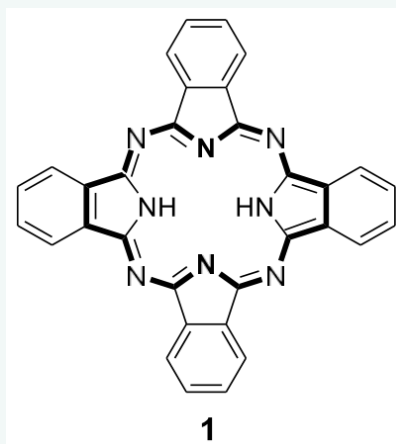
وباستخدام $\Delta_r S^\circ = -0.23585035 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

$$s = \frac{-0.23585035 + 0.66}{3} = 0.14138322 \approx 0.141 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}.$$

تنتج هذه القيم من المعطيات المفترضة لهذا الكون الافتراضي.

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

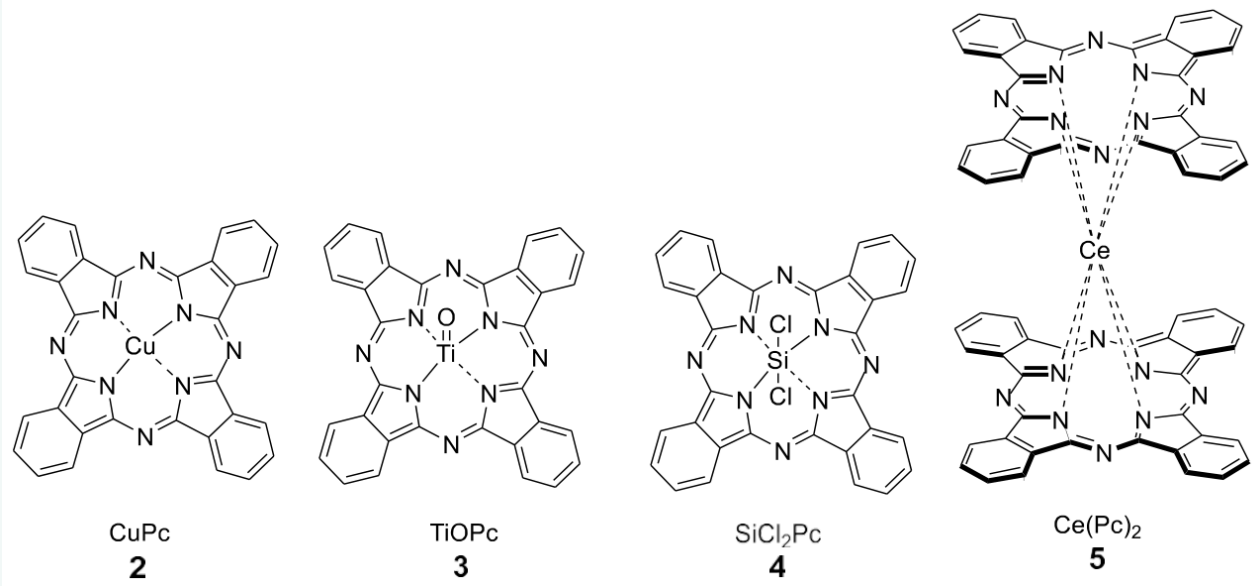
المسألة 7: الفثالوسيانينات



يعود أصل مصطلح الفثالوسيانين (Pc) إلى الكلمتين اليونانيتين «naphtha»، التي تعني زيت الصخر، و«cyanine»، التي تعني الأزرق الداكن. ويمكن اعتبار العالم التركي Özer Bekaroğlu رائد كيمياء الفثالوسيانينات في تركيا.

الفثالوسيانين الخالي من الفلز (1، H_2Pc) مركب حلقي كبير مستوي، صيغته $(C_8H_4N_2)_4H_2$.

7.1 كم عدد إلكترونات π في المنطقة المرسومة بخط غليظ من جزيء H_2Pc في المركب 1 الموضح أعلاه؟



تُسمى الفثالوسيانينات التي تحتوي على أيون فلزي واحد أو أيونين فلزيين بالفثالوسيانينات الفلزية (MPcS)، ولها أشكال هندسية مختلفة كما هو موضح أعلاه.

7.2 أكمل الجدول في ورقة إجابتك بتحديد عدد التناسق للأيونات المركزية في 2-5.

الأيون المركزي	أيون النحاس	أيون التيتانيوم	أيون السيليكون	أيون السيريوم
عدد التناسق				

7.3 أكمل الجدول في ورقة إجابتك بتحديد عدد التأكسد لكل فلز (Cu و Ti و Ce) في 2 و 3 و 5.

الفلز في المركبات	2	3	5
عدد التأكسد			

7.4 أكمل الجدول في ورقة إجابتك بتحديد الشكل الهندسي للمركبات 2-5.

الشكل الهندسي	المركب
ثمانى السطوح	
منشور مربع	
هرمي مربع	
مربع مستوي	

7.5 أكمل الجدول في ورقة إجابتك بتحديد الخاصية المغناطيسية للمركبات 2-5.

• استخدم الحرف «p» للخاصية البارامغناطيسية والحرف «d» للخاصية الديامغناطيسية.

المركب	الخاصية المغناطيسية
2	

المركب	الخاصية المغناطيسية
3	
4	
5	

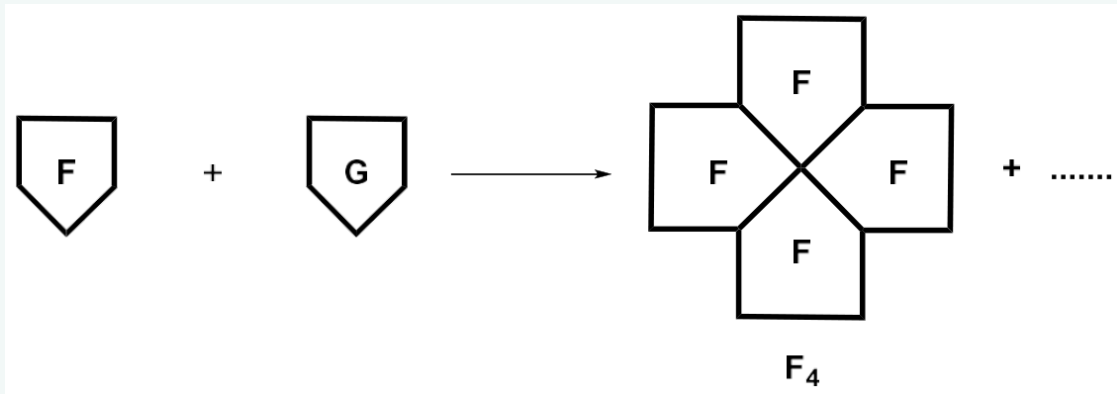
7.6 اكتب التوزيع الإلكتروني في الحالة الأرضية لأيون السيليكون (Si) في المركب 4، وأوجد جميع أعداد الكم لإلكترونات 2p في حالته الأرضية.

التوزيع الإلكتروني:	n	l	m_l	m_s
أعداد الكم لإلكترونات 2p:				

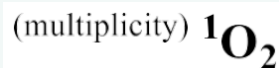
يتكوّن الفثالوسيانين الخالي من الفلز (1, H₂Pc) عادةً عن طريق البلمرة الرباعية الحلقية للفثالونتريلات. ومن ناحية أخرى، تُسمّى الفثالوسيانينات ذات المستبدلات المختلفة غير متناظرة، ويمكن تحضيرها بالتحلق الإحصائي لفثالونتريلين مختلفين. وهذه الطريقة غير انتقائية، ويكون الناتج مزيجاً من جميع التماكبات الممكنة.

7.7 ارسم النواتج الممكنة التي قد تتكوّن بطريقة التحلق الإحصائي باستخدام F و G. وإذا وُجدت تماكبات فراغية، فسمّها *cis*- أو *trans*-.

- يمثّل F و G فثالونتريلين متناظرين مختلفين.
- أحد النواتج هو F₄ كما هو موضح أدناه.
- ارسم النواتج الأخرى بتنسيق مشابه لتنسيق F₄.



تُستخدم الفثالوسيانينات بوصفها محسّسات ضوئية في العلاج الديناميكي الضوئي (PDT) للسرطان، بسبب امتصاصها القوي في الطيف المرئي وارتفاع معاملات امتصاصها المولية. ويتألف العلاج الديناميكي الضوئي من ثلاثة مكونات أساسية: المحسّس الضوئي والضوء والأكسجين. ولا يكون أيّ منها ساماً بمفرده، لكنها تُطلق مجتمعةً تفاعلاً كيميائياً ضوئياً يؤدي إلى توليد الأكسجين الأحادي السام للخلايا ($^1\text{O}_2$)، الذي يمكنه تدمير الخلايا السرطانية.



- تُعرّف تعددية مستوى الطاقة بأنها $2S + 1$
- إذا كان اللفّان المغزليان متوازيين ($\uparrow\uparrow$)، فإن $S = 1$ ، وإذا كان اللفّان المغزليان متعاكسين ($\uparrow\downarrow$)، فإن $S = 0$.

7.8 ارسم مخطط المدارات الجزيئية (MO) للحالة الأحادية الأدنى طاقةً لجزيء الأكسجين ($^1\text{O}_2$)، واحسب رتبة الرابطة.

- لا توجد إلكترونات منفردة في تلك الحالة!

7.9 إذا كان الطول الموجي للضوء اللازم لإثارة الأكسجين الثلاثي إلى الأكسجين الأحادي هو 1270 nm، فاحسب الطاقة (بوحدة kJ/mol) اللازمة لعملية الانتقال هذه.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- **7.1:** 18 إلكترونًا من إلكترونات π .
- **7.2:** أعداد التناسق: النحاس 4، التيتانيوم 5، السيليكون 6، السيريوم 8.
- **7.3:** أعداد التأكسد: 2: +2؛ 3: +4؛ 5: +4.
- **7.4:** ثماني السطوح: 4؛ منشور مربع: 5؛ هرمي مربع: 3؛ مربع مستوي: 2.
- **7.5:** 2: p؛ 3: d؛ 4: d؛ 5: d.
- **7.6:** $1s^2 2s^2 2p^6$: Si^{4+} . مجموعات أعداد الكم الست هي $(2, 1, -1, \pm \frac{1}{2})$ و $(2, 1, 0, \pm \frac{1}{2})$ و $(2, 1, +1, \pm \frac{1}{2})$ ، مع أخذ كلتا الإشارتين في كل حالة.
- **7.7:** ستة نواتج، بما فيها المثال المعطى: F_4 و F_3G و $\text{F}_2\text{G}_2\text{-cis}$ و $\text{F}_2\text{G}_2\text{-trans}$ و FG_3 و G_4 .
- **7.8:** زواج الإلكترونين الأعلى طاقةً بين الإلكترونات الشاغلة للمدارات في أحد مداري π^* المتساويين في الطاقة، واطرك الآخر فارغًا. رتبة الرابطة: 2.
- **7.9:** 94.2 kJ mol^{-1} .

الحل

7.1 — الإلكترونات في المسار الحلقي المبرز

المركب 1 هو الفثالوسيانين الخالي من الفلز، H_2Pc ، وصيغته الجزيئية $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{N}_8$.

SMILES: c12[nH]c(c3cccc32)nc2nc(c3cccc32)nc2[nH]c(c3cccc32)nc2nc(c3cccc32)n1

يحتوي المسار الحلقي المترافق المرسوم بخط غليظ على تسع روابط مزدوجة. وتساهم كل منها بالإلكترونين من إلكترونات π :

$$N_{\pi} = 9(2) = 18.$$

وهذا يحقق أيضًا عدد هوكل $4n + 2$ عند $n = 4$. ويتعلق العدّ بالمسار الحلقي المبرز، لذا لا تُضاف الروابط البنزينويدية المتبقية.

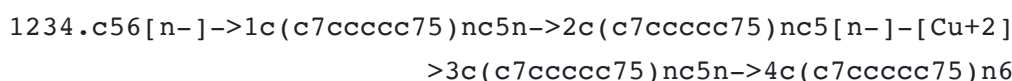
7.2 — أعداد التناسق

تتناسق كل ربيطة فثالوسيانين عبر ذرات النيتروجين الأربع المتجهة نحو الداخل. ويحصى عدد التناسق الذرات المانحة المرتبطة مباشرة؛ أما الرابطة المتعددة مع ذرة مانحة واحدة فلا تزال تُحسب مساهمةً واحدة فقط.

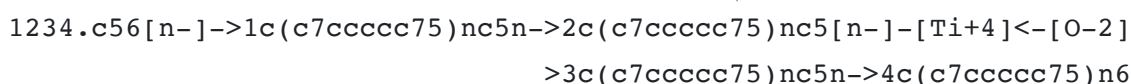
المركب	الذرات المانحة المحيطة بالذرة المركزية	عدد التناسق
2، فثالوسيانين النحاس(II)	أربع ذرات نيتروجين	4
3، فثالوسيانين أوكسو التيتانيوم(IV)	أربع ذرات نيتروجين وذرة أكسجين واحدة	5
4، فثالوسيانين ثنائي كلوريد السيليكون(IV)	أربع ذرات نيتروجين وذرتا كلور	6
5، بيس(فثالوسيانيناتو) السيريوم(IV)	أربع ذرات نيتروجين من كل واحدة من ربيطتين	8

تحدد سلاسل SMILES التالية البنى وكيفية اتصالها التناسقي. وتشير الأسهم -> إلى روابط تناسقية من الذرة المانحة إلى الذرة المركزية. وتُحدد أشكالها الهندسية الفراغية في 7.4.

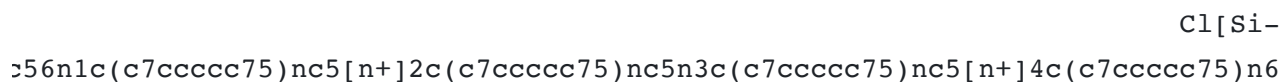
2 — فثالوسيانين النحاس(II)، CuPc :



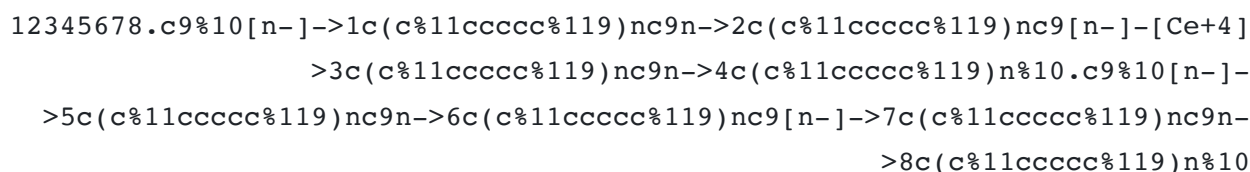
• 3 — فتالوسيانين أوكسو التيتانيوم (IV) (فتالوسيانين التيتانيل)، TiOPc :



• 4 — فتالوسيانين ثنائي كلوريدو السيليكون (IV)، SiCl_2Pc :



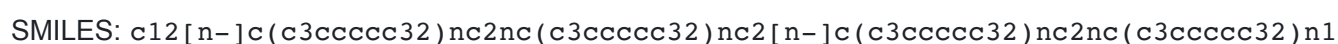
• 5 — بيس(فتالوسيانيناتو) السيريوم (IV)، Ce(Pc)_2 :



بالنسبة إلى 4، تستخدم سلسلة SMILES ذات الروابط العادية فصل الشحنات الشكلية لتمثيل السيليكون سداسي التناسق. وتختلف الشحنات الشكلية $\text{Si}-2$ وشحنات $[+n]$ عن أعداد التأكسد؛ فعدد تأكسد السيليكون هو $+4$. وبالنسبة إلى 3، يحدّد التمثيل الأيوني بالروابط التناسقية اتصال مجموعة الأوكسو الطرفية دون محاولة التعبير عن كامل طابع الرابطة المتعددة بين التيتانيوم والأكسجين.

7.3 — أعداد التأكسد

تؤدي إزالة بروتوني N-H الداخليين من الفتالوسيانين الخالي من الفلز إلى إعطاء ربيطة الفتالوسيانينات (-2) ، Pc^{2-} ، ذات الصيغة $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8^{2-}$.



الأكسجين الطرفي في 3 ربيطة أكسيد، O^{2-} ، وتمثيلها بصيغة SMILES هو $[O-2]$. والمعدّات الثلاثة جميعها متعادلة، لذا تعطي شحناتها ما يلي:

المركب	موازنة الشحنة	الأيون المركزي وتمثيله بصيغة SMILES	عدد التأكسد
2	$x - 2 = 0$	النحاس(II)، Cu^{2+} ، $[Cu+2]$	2+
3	$x - 2 - 2 = 0$	التيتانيوم(IV)، Ti^{4+} ، $[Ti+4]$	4+
5	$x + 2(-2) = 0$	السيريوم(IV)، Ce^{4+} ، $[Ce+4]$	4+

7.4 — الأشكال الهندسية التناسقية

الشكل الهندسي	المركب	وصف الرسم المطلوب
ثمانني السطوح	4	تشكّل ذرات النيتروجين المانحة الأربع المربع الاستوائي؛ وتشغل ربيطة الكلوريد موضعين محوريين متقابلين.
منشور مربع	5	تشكّل ذرات النيتروجين المانحة الثماني مربعين متوازيين ومتراصّين، ويقع السيريوم بين ربيطتي الفتالوسيانين.
هرمي مربع	3	تشكّل ذرات النيتروجين المانحة الأربع القاعدة المربعة، ويشغل الأكسجين الطرفي موضع القمة.
مربع مستوٍ	2	يقع النحاس وذرات النيتروجين المانحة الأربع في مستوى واحد، وتحيط الذرات المانحة بالنحاس عند رؤوس مربع تقريباً.

وعليه، فإن ربيطتي الكلوريد المحوريّين في 4 في وضع *trans*. ولا تحدّد سلاسل SMILES وحدها هذه الترتيبات الفراغية.

7.5 — الخواص المغناطيسية

النوع الكيميائي الذي يحتوي على إلكترون منفرد يكون بارامغناطيسياً؛ أما النوع الذي تكون جميع إلكتروناته مزدوجة فيكون ديامغناطيسياً. وربيطات الفتالوسيانينات هنا أنيونات ثنائية الشحنة ذات أغلفة إلكترونية مغلقة.

المركب	التوزيع الإلكتروني للأيون المركزي	عدد الإلكترونات المنفردة	الخاصية المغناطيسية
2	$\text{Cu}^{2+} : [\text{Ar}] 3d^9$	1	p
3	$3d^0, \text{Ti}^{4+} : [\text{Ar}]$	0	d

المركب	التوزيع الإلكتروني للأيون المركزي	عدد الإلكترونات المنفردة	الخاصية المغناطيسية
4	$\text{Si}^{4+} : [\text{Ne}]$	0	d
5	$4f^0, \text{Ce}^{4+} : [\text{Xe}]$	0	d

بالنسبة إلى النحاس (II)، فإن توزيع تسعة إلكترونات على خمسة مدارات d يترك بالضرورة إلكترونًا منفردًا واحدًا.

7.6 — التوزيع الإلكتروني للسيليكون وأعداد الكم

في 4، تحمل ربيطة الفثالوسيانينات شحنة -2 ، ويحمل كل أيون كلوريد، Cl^- ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $[\text{Cl}]^-$ ، شحنة -1 . ولذلك،

$$x - 2 - 1 - 1 = 0 \implies x = +4.$$

الأيون المركزي هو السيليكون (IV)، Si^{4+} ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $[\text{Si}+4]$. العدد الذري للسيليكون هو 14، لذا يحتوي هذا الأيون على $14 - 4 = 10$ إلكترونات:

$$1s^2 2s^2 2p^6 = [\text{Ne}].$$

لكل إلكترون $2p$ ، يكون $n = 2$ و $l = 1$. والقيم الثلاث الممكنة لعدد الكم المغناطيسي المداري هي $m_l = -1, 0, +1$. ويحتوي كل مدار على إلكترونين بلفين مغزليين متعاكسين:

الإلكترون	n	l	m_l	m_s
1	2	1	-1	$+\frac{1}{2}$
2	2	1	-1	$-\frac{1}{2}$
3	2	1	0	$+\frac{1}{2}$
4	2	1	0	$-\frac{1}{2}$
5	2	1	+1	$+\frac{1}{2}$
6	2	1	+1	$-\frac{1}{2}$

7.7 — نواتج التحقّق الإحصائي

تشغل وحدات البناء الأربع أربعة مواضع متتالية حول الحلقة الكبيرة. ولأن كلاً من **F** و **G** متناظر، فإن اتجاهاتهما الفردية لا تُدخل احتمالات إضافية.

ارسم كل ناتج باستخدام المخطط ذي الأذرع الأربعة الوارد في السؤال، مع ملء قطاعاته العلوية واليمنى والسفلية واليسرى على النحو التالي:

الناتج	أعلى	يمين	أسفل	يسار	الوصف
F_4 ، المعطى	F	F	F	F	أربع وحدات F
F_3G	F	F	F	G	ثلاث وحدات F ووحدة G واحدة
$F_2G_2\text{-cis}$	F	F	G	G	تشغل الوحدات المتطابقة قطاعات متجاورة
$F_2G_2\text{-trans}$	F	G	F	G	تشغل الوحدات المتطابقة قطاعات متقابلة
FG_3	F	G	G	G	وحدة F واحدة وثلاث وحدات G
G_4	G	G	G	G	أربع وحدات G

وبذلك، يجب رسم خمسة نواتج إضافية إلى جانب F_4 المعطى.

لإثبات اكتمال الحصر، نصنّف النواتج بحسب عدد وحدات G:

- انعدام وحدات G أو وجود أربع وحدات منها يعطي ترتيباً واحداً لكل حالة.
- وجود وحدة G واحدة أو ثلاث وحدات منها يعطي ترتيباً واحداً لكل حالة، لأن الدورانات تجعل جميع المواضع متكافئة.
- وجود وحدتي G يعطي ترتيبين: متجاورتين أو متقابلتين.

ومن ثم،

$$N_{\text{الناتج المتميزة}} = 1 + 1 + 2 + 1 + 1 = \boxed{6}.$$

تتبع التسميتان *cis/trans* أعلاه مصطلحات السؤال. والمستبدلات الفعلية التي تعرّف **F** و **G** غير محدّدة، لذا ليس لهذه النواتج المجرّدة أسماء جزيئية فريدة أو سلاسل SMILES كيميائية تتجاوز أوصاف وحدات بنائها.

7.8 — مخطط المدارات الجزيئية للأكسجين الأحادي ورتبة الرابطة

الجزيء هو الأكسجين الثنائي الذرة الأحادي، O_2 ، وتمثّل اتصاله بصيغة SMILES هو $O=O$. ولا تحدّد صيغة SMILES العادية تعدديته المغزلية أو إشغال مداراته؛ بل يجب بيان ذلك على نحو منفصل.

يوجد 12 إلكترون تكافؤ. ووفقاً لتمثيل الإلكترونات المزدوجة الوارد في السؤال، املاً المدارات كما هو موضح أدناه. تزداد الطاقة نحو الأعلى؛ ويمثّل المربعان في كل صف π مدارين متساويين في الطاقة.

الإشغال	مستوى المدار الجزيئي، بدءاً بالأعلى
$[\]$	$\sigma^*(2p_z)$
$[\uparrow\downarrow] [\]$	$\pi^*(2p)$ ، مداران متساويان في الطاقة
$[\uparrow\downarrow] [\uparrow\downarrow]$	$\pi(2p)$ ، مداران متساويان في الطاقة
$[\uparrow\downarrow]$	$\sigma(2p_z)$
$[\uparrow\downarrow]$	$\sigma^*(2s)$
$[\uparrow\downarrow]$	$\sigma(2s)$

يمكن إظهار أيّ من مربعي π^* المتساويين في الطاقة مشغولاً. وقد حُذفت المدارات الداخلية الممتلئة، $\sigma(1s)^2\sigma^*(1s)^2$ ، من الجدول؛ إذ تتلاشى مساهماتها الرابطة والمضادة للترابط بعضها مع بعض.

جميع الإلكترونات مزدوجة في المخطط المطلوب، مما يعطي

$$S = 0, \quad 2S + 1 = 1.$$

عددا إلكترونات التكافؤ الرابطة والمضادة للترابط هما

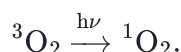
$$N_b = 2 + 2 + 4 = 8, \quad N_{ab} = 2 + 2 = 4.$$

لذلك،

$$\boxed{\text{رتبة الرابطة} = \frac{N_b - N_{ab}}{2} = \frac{8 - 4}{2} = 2.}$$

7.9 — طاقة الإثارة من الحالة الثلاثية إلى الحالة الأحادية

للأكسجين الثنائي الذرة الثلاثي، $^3O_2$ ، تمثّل الاتصال نفسه بصيغة SMILES، وهو $O=O$ ؛ ويجب تحديد حالته الإلكترونية الثلاثية على نحو منفصل. وتكون الإثارة كما يلي



عند امتصاص فوتون واحد لكل جزيء،

$$E_{\text{الفوتون}} = \frac{hc}{\lambda}, \quad E_{\text{المولية}} = \frac{N_A hc}{\lambda}.$$

باستخدام الثوابت القياسية في النظام الدولي للوحدات

$$\begin{aligned} h &= 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, \\ c &= 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \\ N_A &= 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \end{aligned}$$

و

$$\lambda = 1270 \text{ nm} = 1.270 \times 10^{-6} \text{ m},$$

$$E_{\text{الفوتون}} = \frac{(6.62607015 \times 10^{-34})(2.99792458 \times 10^8)}{1.270 \times 10^{-6}} = 1.56413 \times 10^{-19} \text{ J.}$$

وعليه،

$$E_{\text{المولية}} = (1.56413 \times 10^{-19})(6.02214076 \times 10^{23}) = 9.41941 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1},$$

أو

$$E_{\text{المولية}} = 94.2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

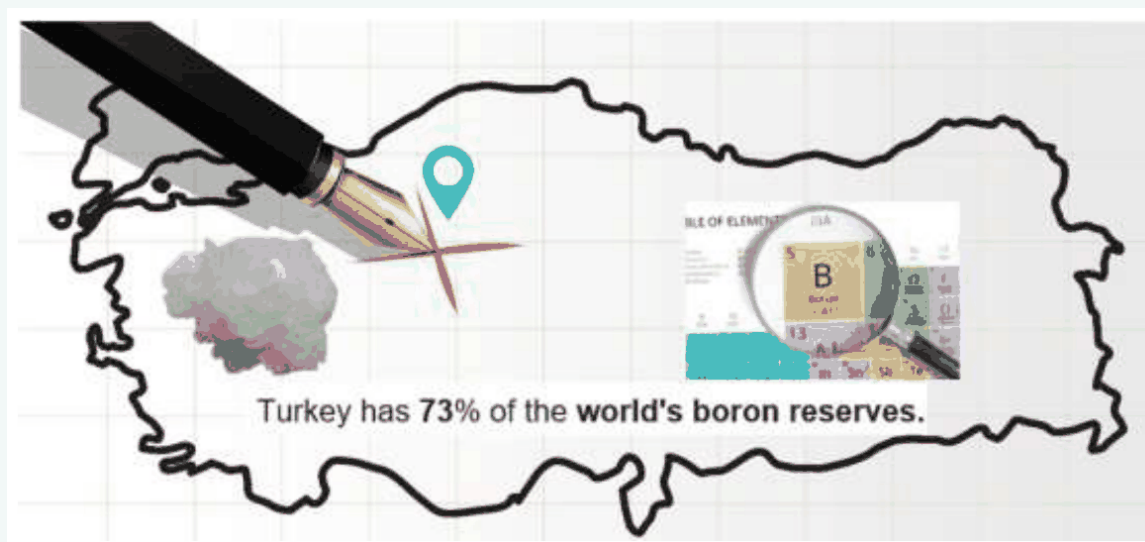
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 8: مركبات البورون وتخزين الهيدروجين

14% من المجموع

السؤال	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	المجموع
النقاط	3	3	4	4	4	4	6	3	58
السؤال	8.9	8.10	8.11	8.12	8.13	8.14	8.15	8.16	
النقاط	2	3	2	4	4	4	2	2	
السؤال	8.17								
النقاط	4								

المسألة 8. مركبات البورون وتخزين الهيدروجين



يُعدّ بوروهيدريد الصوديوم (NaBH_4) وبوران الأمونيا (BNH_6) أكثر مواد التخزين الكيميائي للهيدروجين دراسةً. ستستكشف في هذا السؤال كيمياء البورون واستخدام مركبات البورون موادّ لتخزين الهيدروجين.

البوراكس ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) معدن من معادن البورون تنتجه شركة ETI للتعدين في تركيا. يمكن تحضير NaBH_4 باختزال البوراكس اللامائي بالصوديوم الفلزي تحت غاز الهيدروجين ذي الضغط المرتفع، بوجود ثنائي أكسيد السيليكون (السيليكا) عند 700 °C، وتُسمّى هذه العملية عملية باير. في هذه العملية، يُخزّن الهيدروجين كله في NaBH_4 . ومن جهة أخرى، تبين أنه يمكن تحضير

بوران الأمونيا (BNH_6) يتفاعل NaBH_4 وكبريتات الأمونيوم في رباعي هيدرو الفوران (THF) الجاف عند 40°C (تلميح: يجب إجراء تحضير BNH_6 داخل خزانة شطف أبخرة جيدة التهوية، لأن غازاً قابلاً للاشتعال يتولد بوصفه أحد النواتج الثانوية). وبينما يُعدّ NaBH_4 مركباً أيونياً، فإن بوران الأمونيا ناتج إضافة حمض-قاعدة لويس.

8.1. اكتب معادلة كيميائية موزونة لتحضير NaBH_4 من البوراكس اللامائي.

8.2. اكتب معادلة كيميائية موزونة لتحضير بوران الأمونيا من NaBH_4 .

8.3. ارسم الهندسة الجزيئية لأيون BH_4^- وجزيء BNH_6 .

8.4. احسب محتوى الهيدروجين في NaBH_4 و BNH_6 كنسبة مئوية كتلية (%wt).

يمكن تحرير الهيدروجين المخزن في كلا المركبين بتفاعلات التحلل المائي بوجود حفّاز مناسب عند درجة حرارة الغرفة. وعند إجراء تفاعلات التحلل المائي، تتحرر 4 و3 مولات من غاز H_2 من التحلل المائي لمول واحد من NaBH_4 و BNH_6 ، على الترتيب، إلى جانب أنيون الميتابورات الذي يتضمن روابط B-O.

8.5. اكتب المعادلات الكيميائية الموزونة للتحلل المائي لكل من NaBH_4 و BNH_6 .

من أبسط البورات المستقرة ثلاثي أكسيد ثنائي البورون (B_2O_3). ويمكن تكوين بورات أعلى مثل $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ ذات بُنى حلقية تتضمن روابط B-O. ولأن B_2O_3 مركب حمضي، فإنه يتفاعل بسهولة مع الماء لينتج حمض البوريك (H_3BO_3). ومن جهة أخرى، يُنتج تفاعل B_2O_3 مع الأمونيا عند درجة حرارة وضغط مرتفعين نتريد البورون ثنائي الأبعاد، الذي يتكون من صفائح مستوية شبيهة بالرافيت، تتعاقب فيها ذرات B وN.

8.6. اكتب المعادلات الكيميائية الموزونة لتحضير حمض البوريك ونتريد البورون.

8.7. ارسم البنى الجزيئية لأيون $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ وحمض البوريك وصفحة واحدة ثنائية الأبعاد من نتريد البورون. تلميح: أظهر 10 ذرات B على الأقل في بنية نتريد البورون.

كذلك تُعدّ مركبات B-H، التي تُسمّى البورانات، فئة مهمة من مركبات البورون. وأبسط بوران مستقر هو ثنائي البوران (B_2H_6)، ويمكن تحضير العديد من البورانات الأعلى بالتحلل الحراري لثنائي البوران. ويمكن تحضير ثنائي البوران بتفاعل تبادل مزدوج بين هاليد بورون ومصدر للهيدريد.

8.8. اكتب معادلة كيميائية موزونة لتحضير ثنائي البوران من تفاعل BF_3 و LiBH_4 . تلميح: كلا الناتجين من مركبات البورون.

8.9. ارسم الهندسة الجزيئية لجزيء ثنائي البوران. تلميح: لا توجد رابطة B-B في البنية.

إن BH_3 (البوران) جزيء غير مستقر وشديد التفاعل. لذلك لا يمكن عزله على هيئة BH_3 في الظروف العادية. لكن يمكن تثبيته بتفاعله مع أحادي أكسيد الكربون لينتج مركب كربونيل البوران (BH_3CO)، وهو ناتج إضافة للبوران. ويؤدي تحضير BH_3CO دوراً مهماً في استكشاف كيمياء البورانات، إذ يشير إلى احتمال وجود جزيء البوران.

8.10. ارسم بنية لويس النقطية لجزيء $\text{BH}_3\text{—CO}$ ، مع إظهار الشحنات الصورية.

8.11. أجيّ العبارات الواردة في ورقة إجابتك يُلاحظ على رابطة C—O في جزيء CO عند تكوّن الرابطة بين BH_3 و CO؟ ضع علامة في المربع الصحيح.

- □ تصبح أطول، لأنه سيحدث منح خلفي من نوع π من BH_3 إلى CO.
- □ تصبح أطول، لأن CO يمنح إلكترونات رابطة π إلى BH_3 .
- □ لا تتغير أو تتغير قليلاً، لأن CO يمنح إلكتروناته ذات الطبيعة غير الرابطة أساساً إلى BH_3 .
- □ تصبح أقصر، لأن CO يمنح إلكترونات π^* المضادة للترابط إلى BH_3 .

يتكون البورازين من وحدات B—N حلقية مرتبطة بروابط أحادية ومزدوجة، ومن ذرات هيدروجين متصلة بهذه الذرات، وصيغته الجزيئية $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ ، وهو مماثل للبنزين بنيوياً. يمكن تحضير البورازين بإجراء من خطوتين يتضمن تحضير مشتقات البورازين الكلورية ثلاثية الاستبدال المتناظرة ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$) من تفاعل كلوريد الأمونيوم وثلاثي كلوريد البورون، ثم اختزال $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ باستخدام LiBH_4 في THF.

8.12. اكتب المعادلات الكيميائية الموزونة لتحضير البورازين في خطوتين انطلاقاً من كلوريد الأمونيوم في THF (رباعي هيدرو الفوران). **تلميح:** يثبّت THF أحد النواتج بتكوين ناتج إضافة حمض-قاعدة لويس.

8.13. ارسم البنى الجزيئية للبورازين ومشتقه الكلوري ثلاثي الاستبدال المتناظر.

الحفّازات مواد تزيد سرعة التفاعلات بإتاحة حدوثها عبر مسار أقل طاقة. وتُحدّد الفعالية الحفزية للحفّازات عمومًا بواسطة تواتر الدوران الحفزي (TOF)، الذي يُحسب بقسمة كمية الناتج بالمولات على عدد مولات الحفّاز الفعّال والزمن (TOF = مولات الناتج/مولات الحفّاز x الزمن)). أُجري تحليل مائي نموذجي لـ BNH₆ في 10.0 mL من الماء باستخدام BNH₆ بتركيز 100.0 mM و 5.0 mg من حفّاز CuPt/C (جسيمات نانوية من سبيكة CuPt محمولة على أسود الكربون وتحتوي على ذرات Pt بنسبة كتلية 8.2 %wt). تولّد 67.25 mL من غاز الهيدروجين خلال 5 دقائق.

8.14. بافتراض أن التفاعل الحفزي يُجرى في الظروف القياسية (1 atm و 273.15 K)، احسب TOF (min⁻¹) لحفّاز CuPt/C بدلالة ذرات Pt فقط في التحلل المائي لـ BNH₆، مع الأخذ في الحسبان حجم غاز الهيدروجين المتولّد.

نتيجة تحليل بلوري مفصّل لجسيمات نانوية مُحضّرة من سبيكة Cu_xPt_y (تشير الأدلة السفلية إلى النسب المئوية المولية للذرات في بنية السبيكة)، تبيّن أن خلية الوحدة المكعبة متمركزة الوجوه (fcc) تتكون من ذرات Pt، ويُفترض أن تُستبدل ذرات Pt الموجودة على وجوه خلية الوحدة fcc بذرات Cu لتكوين جسيمات نانوية من سبيكة إحلالية Cu_xPt_y. أجب عن الأسئلة الآتية وفقاً لهذه المعلومات.

8.15. حدّد تركيب الجسيمات النانوية للسبيكة بإيجاد x و y في Cu_xPt_y.

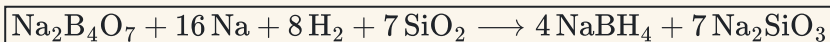
8.16. ارسم شكل خلية الوحدة البلورية الموصوفة للجسيمات النانوية لسبيكة Cu_xPt_y، مع إظهار مواضع جميع الذرات على خلية الوحدة.

8.17. لسبيكة أخرى تركيب Cu₂Pt₁. افترض أن لهذه السبيكة أيضاً خلية وحدة fcc بطول حرف 380 pm، لكن ذرات Cu و Pt موزعة عشوائياً على المواقع الذرية. احسب كثافة هذه السبيكة بوحدة g/cm³.

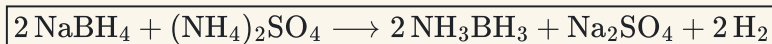
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 8.1



• 8.2



• 8.3. أيون البوروهيدريد، [BH₄⁻]: **رباعي السطوح**. بوران الأمونيا، [NH₃⁺] [BH₃⁻]: **تناسق رباعي السطوح**
تقريباً حول كل من B و N، مع ثلاث ذرات H على كل مركز ورابطة B-N أحادية.

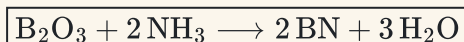
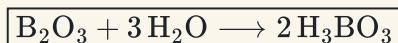
• 8.4

$$w_{\text{H}}(\text{NaBH}_4) = 10.66\%, \quad w_{\text{H}}(\text{BNH}_6) = 19.59\%$$

• 8.5

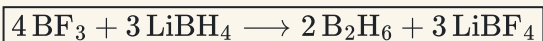


• 8.6



- **8.7.** أيون ثلاثي الميتابورات الحلقي، $[O-]OB([O-])OB([O-])OB([O-])$: حلقة سداسية الأعضاء تتعاقب فيها ذرات $B-O$ ، مع ذرة O^- طرفية واحدة على كل B . حمض البوريك، $OB(O)O_3$: ذو هندسة مثلثية مستوية. نتريد البورون السداسي: صفيحة مستوية على هيئة قرص العسل تتعاقب فيها رؤوس B و N ؛ تحتوي رقعة من سبعة أشكال سداسية مدمجة على 12 ذرة B و 12 ذرة N . لا توجد للصفحة الممتدة صيغة SMILES جزيئية محدودة.

• **8.8.**

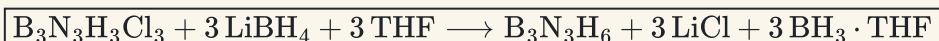
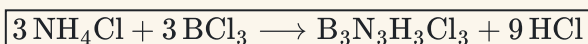


- **8.9.** يحتوي ثنائي البوران على أربع ذرات H طرفية وذرتي H جسريتين، مع رابطتي $B-H-B$ ثلاثيتي المركز ثنائيي الإلكترون، ومن دون رابطة $B-B$ مباشرة. سلسلة الاتصال التخطيطية له هي $[BH_2][H][BH_2][H][BH_2][H]$ ؛ ويوضح أدناه قصور هذا الترميز في تمثيل الروابط متعددة المراكز.

- **8.10.** كربونيل البوران، $[BH_3][O+]\equiv C$: ثلاث روابط $B-H$ أحادية، ورابطة $B-C$ أحادية واحدة، ورابطة $C\equiv O$ ثلاثية. على O زوج إلكترون منفرد واحد. الشحنات الصورية: $B = -1$ ، $C = 0$ ، $O = +1$ ؛ وجميع ذرات $H = 0$.

- **8.11.** العبارة الثالثة: «لا تتغير أو تتغير قليلاً، لأن CO يمنح إلكتروناته ذات الطبيعة غير الرابطة أساساً إلى BH_3 ».

• **8.12.**



- **8.13.** البورازين: حلقة سداسية الأعضاء مستوية تتعاقب فيها ذرات B/N ، مع ذرة H واحدة على كل ذرة. إحدى صيغ كيكلوه المساهمة لها صيغة $[BH-]_1[NH+]_1$ SMILES $[BH-][NH+][BH-][NH+][BH-][NH+]$. ويحمل مشتقه B, B', B'' ثلاثي الكلور ذرات Cl على ذرات B الثلاث جميعها، وذرات H على ذرات N الثلاث جميعها: $[Cl][NH+][B-]$ 1 $[Cl][NH+][B-]$ 1 .

• **8.14.**

$$TOF = 285.5 \text{ min}^{-1} \approx 2.9 \times 10^2 \text{ min}^{-1}$$

• **8.15.**

$$x = 75, \quad y = 25$$

إذن التركيب الذري هو $Cu_{75}Pt_{25}$ ، وأبسط نسبة ذرية هي Cu_3Pt .

- **8.16.** ارسم مكعباً توجد فيه ذرات Pt عند الزوايا الثماني جميعها وذرات Cu عند مراكز الوجوه الستة جميعها.

• **8.17.**

$$\rho = 13.0 \text{ g cm}^{-3}$$

الحل

لا تتضمن المسألة جدولاً للكتل الذرية أو الثوابت. تستخدم الحسابات العددية القيم القياسية الآتية:

العنصر	H	B	N	Na	Cu	Pt
الكتلة المولية الذرية / g mol^{-1}	1.008	10.81	14.01	22.99	63.55	195.08

$$R = 0.0820574 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

الجزيئات الصغيرة الواردة أدناه هي ثنائي الهيدروجين $[H][H]$ ، والماء O ، والأمونيا N ، وكلوريد الهيدروجين Cl ، ورباعي هيدرو الفوران $C1CCOC1$ (THF) في صيغ SMILES للأملح، تفصل نقطة بين المكونات الأيونية. لا توجد للمواد الصلبة ذات الشبكات الممتدة صيغة SMILES جزيئية محدودة وحيدة؛ لذا تُحدد صيغها وبُناها مباشرة.

8.1. تحضير بوروهيدريد الصوديوم

الناتج الثانوي المحتوي على الأكسجين هو ميتاسيليكاات الصوديوم، Na_2SiO_3 . تتحول ذرات B الأربع جميعها في وحدة صيغة واحدة من البوراكس اللامائي إلى بوروهيدريد الصوديوم، $[\text{Na}^+][\text{BH}_4^-]$.

ليكن معامل السيليكا، ومن ثم معامل ميتاسيليكاات الصوديوم، هو s . تعطي موازنة الأكسجين

$$7 + 2s = 3s \Rightarrow s = 7.$$

تتطلب أربع وحدات صيغة من NaBH_4 عددًا قدره 16 ذرة H، توفرها ثمانية جزيئات هيدروجين. وعندئذٍ تتطلب موازنة الصوديوم

$$2 + n_{\text{Na}} = 4 + 2(7) \Rightarrow n_{\text{Na}} = 16.$$

لذلك، عند 700°C تحت الهيدروجين ذي الضغط المرتفع،

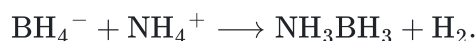


رباعي بورات الصوديوم اللامائي والسيليكا وميتاسيليكاات الصوديوم مواد صلبة شبكية؛ ولن تصف صيغة SMILES جزيئية محدودة بُناها الصلبة.

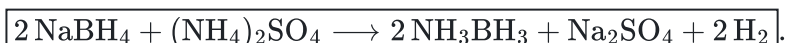
8.2. تحضير بوران الأمونيا

تتحد ذرة هيدروجين واحدة مرتبطة بـ B مع ذرة هيدروجين واحدة من أيون أمونيوم لتكوين غاز الهيدروجين. وتكوّن وحدتا الأمونيا والبوران المتبقيتان ناتج إضافة حمض-قاعدة لويس، وهو بوران الأمونيا، $[\text{NH}_3^+][\text{BH}_3^-]$.

المعادلة الأيونية الصافية هي



أيون الأمونيوم هو $[\text{NH}_4^+]$. وبما أن كبريتات الأمونيوم تحتوي على أيوني أمونيوم، فإن



يُجرى التفاعل في THF الجاف عند 40°C . والناتج الثانوي الغازي القابل للاشتعال هو ثنائي الهيدروجين.

الأملاح هي كبريتات الأمونيوم، $[\text{NH}_4^+][\text{NH}_4^+][\text{O}^-][\text{O}^-](=\text{O})(=\text{O})\text{S}$ ، وكبريتات الصوديوم، $[\text{Na}^+][\text{Na}^+][\text{O}^-][\text{O}^-](=\text{O})(=\text{O})\text{S}$.

8.3. الهندسة الجزيئية للبوروهيدريد وبوران الأمونيا

في أيون البوروهيدريد، $[\text{BH}_4^-]$ ، تمتلك B أربعة أزواج إلكترونات رابطة، ولا تمتلك أي زوج منفرد. لذلك تعطي نظرية تنافر أزواج إلكترونات غلاف التكافؤ VSEPR ترتيباً رباعي السطوح:

$$\angle \text{H}-\text{B}-\text{H} \approx 109.5^\circ.$$

لرسمه، ضع B في المركز، مع رابطتي B-H في مستوى الصفحة، وإسفين ممتلئ باتجاه الناظر، وإسفين منقطع بعيداً عنه. أخط البنية بقوسين مع شحنة سالبة كلية.

في بوران الأمونيا، $[\text{NH}_3^+][\text{BH}_3^-]$ ، يمنح النيتروجين وزجه المنفرد إلى البورون الناقص إلكترونياً. وعندئذٍ تصبح لكل مركز أربع روابط: ثلاث مع H وواحدة مع الذرة المركزية الأخرى. ولكلا المركزين تناسق رباعي السطوح تقريباً.

ارسم رابطة B-N أحادية، مع ثلاث ذرات H مرتبة ترتيباً رباعي السطوح حول كل طرف. ويُعدّ الشكل التوافقي المتناوب حول هذه الرابطة رسماً مناسباً. تحدّد صيغة SMILES الاتصال والشحنات الصورية، لكنها لا تثبّت ذلك الشكل التوافقي.

8.4. النسب المئوية الكتلية للهيدروجين

النسبة المئوية الكتلية للهيدروجين هي

$$w_{\text{H}} = \frac{\text{في مول واحد من المركب H كتلة}}{\text{الكتلة المولية للمركب}} \times 100\%.$$

بالنسبة إلى بوروهيدريد الصوديوم،

$$M(\text{NaBH}_4) = 22.99 + 10.81 + 4(1.008) = 37.832 \text{ g mol}^{-1},$$

ومن ثم

$$w_{\text{H}}(\text{NaBH}_4) = \frac{4(1.008)}{37.832} \times 100\% = 10.66\%.$$

بالنسبة إلى بوران الأمونيا،

$$M(\text{BNH}_6) = 10.81 + 14.01 + 6(1.008) = 30.868 \text{ g mol}^{-1},$$

و

$$w_{\text{H}}(\text{BNH}_6) = \frac{6(1.008)}{30.868} \times 100\% = 19.59\%.$$

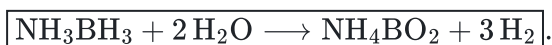
هذه هي محتويات الهيدروجين في المركبين نفسيهما.

8.5. تفاعلات التحلل المائي

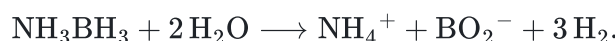
باستخدام نواتج المیتابورات المحددة فی المسألة،



9



يمكن كتابة المعادلة الثانية بصورة مكافئة على النحو الآتي

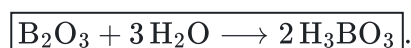


الناتجان هما ميتابورات الصوديوم وميتابورات الأمونيوم. والتمثيل الصوري الأحادي الوحدة وفق لويس لـ **أيون الميتابورات** هو $[B-O=O=O]^-$ وصيغتها SMILES المقابلتان لوحدي الصيغة هما $[O=O=O]^-$ و $[O=O=O]^-$. $[O=O=O]^-$ ولا تصف تمثيلات وحدات الصيغة هذه الاماهة أو بُنى البورات المتكثفة.

تُحافظ كلتا المعادلتين على عدد ذرات كل عنصر، وتعطيان المكافئات الأربعة والثلاثة المذكورة من الهيدروجين. يوفر الماء جزءًا من الهيدروجين المنطلق غازًا، ولذلك فإن مردود الغاز ليس مجرد المحتوى الكتلي الأصلي للهيدروجين المحسوب في 8.4.

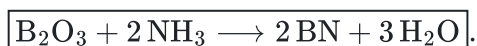
8.6. تكوين حمض البوريك ونتريد البورون

تعطي إمالة الأكسيد الحمضي حمض اليوريك، $\text{O}(\text{O})\text{OB}$:



صيفته البنائية هي $B(OH)_3$.

عند درجة حرارة وضغط مرتفعين، يعطي التفاعل مع الأمونيا نتريد البورون والماء:



تصبح ذرتا B كلتاهما جزءاً من النتريد، بينما تغادر ذرات O الثلاث ضمن ثلاثة جزيئات ماء.

8.7. بُنى أيون البورات وحمض البوريك وتتريد البورون

بالنسبة إلى أيون ثلاثي الميتابورات الحلقى، $B_3O_6^{3-}$ ، ذي صيغة [O-]B1OB([O-])OB([O-])O1: SMILES

- ارسم حلقة سداسية الأعضاء بالتتابع B-O-B-O-B-O.
- اربط ذرة O طرفية إضافية واحدة بكل B.
- أعط كل O طرفية شحنة صورية مقدارها 1-؛ أما ذرات O الجسرية الثلاث فهي متعادلة.
- ترتبط كل B بثلاث ذرات O، ويكون تناسقها مثلثًا مستويًا تقريبًا.

يعطى هذا ثلاث ذرات B وست ذرات O وشحنة كلية مقدارها 3-.

بالنسبة إلى حمض البوريك، $O(O)OB$ ، ارسم B مركزية مرتبطة بثلاث مجموعات هيدروكسيل:



تقع ذرة B وذرات O الثلاث المتصلة بها مباشرة في مستوى واحد، وتكون زوايا $O-B-O$ نحو 120° . تحمل كل ذرة O ذرة H واحدة.

لرسم صفيحة نتريد البورون السداسي، ارسم شبكة مستوية على هيئة قرص العسل من أشكال سداسية مندمجة. سمّ الرؤوس المتتالية بالتناوب B وN، بحيث تصل كل رابطة بين ذرتين مختلفتين. لكل B ثلاثة جيران من N، ولكل N ثلاثة جيران من B.

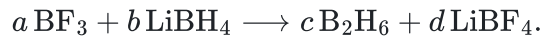
يمكن الحصول على رقعة محددة تستوفي الحجم المطلوب يرسم شكل سداسي مركزي واحد ودمج شكل سداسي واحد مع كل ضلع من أضلاعه الستة. تحتوي الرقعة الناتجة المكوّنة من سبعة أشكال سداسية على 24 رأساً: 12 ذرة B و12 ذرة N. أشر إلى استمرار الشبكة عند محيطها. لا يمكن ترميز صفيحة لانهائية بصيغة SMILES جزيئية محدودة.

8.8. تحضير ثنائي البوران

المتفاعلات هما ثلاثي فلوريد البورون، $F(F)FB$ ، وبوروهيدريد الليثيوم، $[Li^+].[BH_4^-]$.

يحدّد التلميح الناتج المحتوي على الليثيوم بأنه رباعي فلوروبورات الليثيوم، $[Li^+].[B(F)(F)(F)(F)]^-$ ، وليس ناتجاً خالياً من البورون.

نكتب

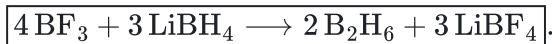


تعطي موازنات الليثيوم والفلور والهيدروجين

$$b = d, \quad 3a = 4d, \quad 4b = 6c.$$

أصغر معاملات صحيحة هي $c = 2$, $b = d = 3$, $a = 4$. وتحقق موازنة البورون أيضاً: $4 + 3 = 2(2) + 3$.

إذن،



8.9. الهندسة الجزيئية والترابط في ثنائي البوران

يحتوي ثنائي البوران، B_2H_6 ، على أربع ذرات H طرفية وذرتي H جسريتين.

لرسمه بدقة:

1. ضع ذرتي B متباعدتين أفقياً.

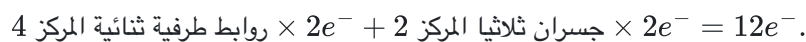
2. اربط ذرتي H طرفيتين بكل B. تقع ذرتا B وجميع ذرات H الطرفية الأربع في مستوى واحد.

3. ضع ذرة H جسرية واحدة فوق هذا المستوى والأخرى تحته، بصورة متناظرة بين ذرتي B.

4. صل كل H جسرية بذرتي B كليهما للإشارة إلى جسر ثلاثي المركز. لا ترسم رابطة B-B مباشرة.

المستوى الذي يحتوي على ذرتي B وذرتي H الجسريتين عمودي على المستوى الذي يحتوي على ذرات H الطرفية الأربع. للجزيء المثالي تناظر D_{2h} .

تتوزع إلكترونات التكافؤ الاثنا عشر فيه كما يأتي:



سلسلة الاتصال التخطيطية هي $[BH_2]1[H][BH_2][H]1$. هذا ليس تمثيل SMILES عادياً أميناً للترابط ومستوفياً لقواعد التكافؤ: إذ لا تستطيع صيغة SMILES القياسية التعبير مباشرة عن رابطة ثلاثية المركز ثنائية الإلكترون. وعلى وجه الخصوص، يجب ألا يُفسّر كل H جسري على أنه يكون رابطتين تساهميتين عاديتين مستقلتين.

8.10. بنية لويس لكربونيل البوران

المتفاعلات هما البوران، $[BH_3]$ ، وأحادي أكسيد الكربون، $[C \equiv O]$. يكون الزوج المنفرد المتمركز على الكربون في أحادي أكسيد الكربون الرابطة مع B.

الناتج هو كربونيل البوران، $[BH_3][O \equiv C]$ ، باتصال



ارسم ثلاث روابط B—H أحادية، ورابطة B—C أحادية واحدة، ورابطة C≡O ثلاثية، وزوجاً منفرداً واحداً على O. لا توجد أزواج منفردة على B أو C في بنية لويس هذه.

باستخدام

$$\text{FC} = (\text{الإلكترونات الرابطة}) - \frac{1}{2} (\text{الإلكترونات غير الرابطة}) - (\text{إلكترونات التكافؤ}),$$

تكون الشحنات الصورية

$$\text{FC}(B) = 3 - 0 - 4 = -1,$$

$$\text{FC}(C) = 4 - 0 - 4 = 0,$$

$$\text{FC}(O) = 6 - 2 - 3 = +1,$$

$$\text{FC}(H) = 1 - 0 - 1 = 0.$$

الشحنة الكلية تساوي صفراً. تكون الهندسة حول B رباعية السطوح تقريباً، ويكون ترتيب B—C—O خطياً تقريباً.

8.11. التأثير في رابطة الكربون-الأكسجين

الخيار الصحيح هو:

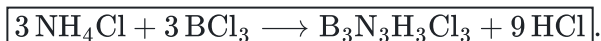
لا تتغير أو تتغير قليلاً، لأن CO يمنح إلكتروناته ذات الطبيعة غير الرابطة أساساً إلى BH₃.

يأتي المنح من مدار σ في أحادي أكسيد الكربون، وهو مدار متمركز أساساً على الكربون وغير رابط تقريباً. لذلك لا يُحدث إلا تغييراً طفيفاً في رابطة C—O. ولا يوفر البوران الناقص إلكترونياً المنح الخلفي الكبير من نوع π الذي يفترضه الخيار الأول.

8.12. تحضير البورازين في خطوتين

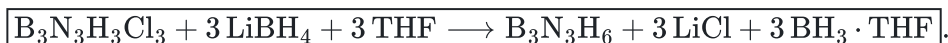
المادتان الابتدائيتان هما كلوريد الأمونيوم، [NH₄]⁺ . [Cl]⁻، وثلاثي كلوريد البورون، Cl₃B(Cl)Cl.

في الخطوة الأولى، تكوّن ثلاث ذرات B وثلاث ذرات N الحلقة السداسية الأعضاء. تحتفظ كل B بذرة Cl واحدة، وتحتفظ كل N بذرة H واحدة. وتكوّن ذرات H وCl المتبقية كلوريد الهيدروجين:



توجد 12 ذرة H و12 ذرة Cl في كل طرف.

في الخطوة الثانية، تُستبدل ذرات Cl الثلاث المرتبطة بـB بذرات H. يوفر كل بوروهيدريد هيدريداً واحداً لهذا الاستبدال، ويترك وحدة بوران يحتجزها THF:



الناتجان الثانويان هما كلوريد الليثيوم، [Li]⁺ . [Cl]⁻، وناتج إضافة البوران-رباعي هيدرو الفوران، [BH₃] . 1CCCC1[+O]

في الأخير، يكوّن زوج منفرد على الأكسجين في THF الرابطة مع B. وهذا هو التثبيت بحمض-قاعدة لويس المشار إليه في التلميح.

8.13. بُنى البورازين ومشتقه الكلوري

للبورازين، B₃N₃H₆، حلقة سداسية الأعضاء مستوية تتعاقب فيها ذرات B وN. ارسم روابط أحادية ومزدوجة بالتناوب حول الحلقة، واربط ذرة H واحدة بكل ذرة في الحلقة.

تُرمز إحدى صيغ لويس المساهمة من نوع كيكوله بالصيغة

$$1 = [\text{NH}^+] [\text{BH}^-] = [\text{NH}^+] [\text{BH}^-] = [\text{NH}^+] 1 [\text{BH}^-]$$

تكون الهندسة حول كل B وN مثلثية مستوية تقريباً. والترابط الفعلي في الحلقة غير متمركز؛ وتختار صيغة SMILES إحدى صيغ لويس المساهمة ذات الروابط المتمركزة.

بالنسبة إلى **"B,B',B"**-ثلاثي كلوروبورازين، $B_3N_3H_3Cl_3$ ، احتفظ بالحلقة نفسها واستبدل H المتصل بكل B بذرة Cl. تحتفظ ذرات N الثلاث جميعها بذرات H الخاصة بها:

$$1 (Cl) = [NH+] [B-] (Cl) = [NH+] [B-] (Cl) = [NH+] 1 [-B]$$

شحنات B السالبة و N الموجبة في هاتين السلسلتين هي الشحنات الصورية للصيغ المساهمة المختارة ذات الروابط المزدوجة المتناوبة. وتنتج لأن مجموع رتب الروابط لكل B و N من هذا النوع يساوي أربعة.

تشغل بدائل الكلور مواضع B لأن خطوة التحضير الأولى تُبقي روابط B-Cl، وتختزل الخطوة الثانية تلك الروابط إلى B-H.

8.14. تواتر الدوران الحفزي

تُستنتج كمية الهيدروجين من معادلة الغاز المثالي:

$$n_{H_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.000 \text{ atm})(0.06725 \text{ L})}{(0.0820574 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(273.15 \text{ K})} = 3.00036 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

كتلة Pt في الحفّاز هي

$$m_{Pt} = (5.0 \times 10^{-3} \text{ g})(0.082) = 4.10 \times 10^{-4} \text{ g.}$$

ومن ثم

$$n_{Pt} = \frac{4.10 \times 10^{-4} \text{ g}}{195.08 \text{ g mol}^{-1}} = 2.10170 \times 10^{-6} \text{ mol.}$$

يستخدم التعريف المذكور مولات الهيدروجين الناتج ومولات ذرات Pt:

$$TOF = \frac{n_{H_2}}{n_{Pt} t} = \frac{3.00036 \times 10^{-3}}{(2.10170 \times 10^{-6})(5)} = 285.5 \text{ min}^{-1}.$$

إذن، وفقاً لدقة كتلة الحفّاز والنسبة المئوية لـ Pt،

$$[TOF \approx 2.9 \times 10^2 \text{ min}^{-1}].$$

للتحقق من الاتساق، كمية بوران الأمونيا الابتدائية هي

$$(0.1000 \text{ mol L}^{-1})(0.0100 \text{ L}) = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

يعطي التحلل المائي الكامل نحو $3.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ من الهيدروجين، بما يتوافق مع الحجم المقاس.

8.15. تركيب السبيكة

تسهم الذرة الواقعة عند زاوية المكعب بمقدار $1/8$ في خلية الوحدة؛ وتسهم الذرة الواقعة عند مركز الوجه بمقدار $1/2$.

مع وجود Pt عند الزوايا،

$$N_{Pt} = 8 \left(\frac{1}{8} \right) = 1.$$

ومع وجود Cu عند مراكز الوجوه،

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

المجموع أربع ذرات لكل خلية، لذا فإن النسب المئوية الذرية هي

$$x = \frac{3}{4}(100) = 75, \quad y = \frac{1}{4}(100) = 25.$$

وعليه،

$$[Cu_{75}Pt_{25}, \quad x = 75, \quad y = 25].$$

أبسط نسبة ذرية فيها هي Cu_3Pt .

8.16. رسم خلية الوحدة

ارسم مكعباً يحتوي على:

- ثمانني ذرات Pt: واحدة عند كل زاوية.
- ست ذرات Cu: واحدة عند مركز كل وجه.

بالإحداثيات الكسرية، تشغل ذرات Pt جميع الزوايا (i, j, k) ، حيث $i, j, k \in \{0, 1\}$. وتشغل ذرات Cu المواضع

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1\right), \\ & \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \quad \left(\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}\right), \\ & \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \quad \left(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right). \end{aligned}$$

لا توجد في المكعب ذرة عند مركز الجسم. يُظهر الرسم 14 موقعاً ذرياً على الحدود، ويعطي اشتراكها بين الخلايا محتوى فعلاً مقداره ثلاث ذرات Cu وذرة Pt واحدة لكل خلية.

8.17. كثافة السبيكة ذات الإشغال العشوائي

تحتوي خلية الوحدة التقليدية fcc على أربعة مواقع ذرية. وللتركيب Cu_2Pt_1 ، يكون متوسط إشغال المواقع $2/3$ من Cu و $1/3$ من Pt. لذا فإن متوسطي عدد الذرات لكل خلية هما

$$N_{\text{Cu}} = \frac{8}{3}, \quad N_{\text{Pt}} = \frac{4}{3}.$$

هذه القيم الكسرية هي متوسطات على عدد كبير من الخلايا المشغولة عشوائياً.

متوسط الكتلة المولية لكل مول من المواقع الذرية هو

$$\overline{M} = \frac{2M_{\text{Cu}} + M_{\text{Pt}}}{3} = \frac{2(63.55) + 195.08}{3} = 107.3933 \text{ g mol}^{-1}.$$

وعليه، فإن كتلة خلية الوحدة هي

$$m_{\text{cell}} = \frac{4\overline{M}}{N_A} = \frac{4(107.3933)}{6.02214076 \times 10^{23}} = 7.13323 \times 10^{-22} \text{ g}.$$

نحوّل طول الحرف إلى سنتيمترات:

$$a = 380 \text{ pm} = 3.80 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

ثم

$$V_{\text{cell}} = a^3 = (3.80 \times 10^{-8})^3 = 5.4872 \times 10^{-23} \text{ cm}^3.$$

وأخيراً،

$$\rho = \frac{m_{\text{cell}}}{V_{\text{cell}}} = \frac{7.13323 \times 10^{-22}}{5.4872 \times 10^{-23}} = 13.0 \text{ g cm}^{-3}.$$

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

المسألة 9: التقدير الكمي لأيونات الفلزات الثقيلة

| 100 | 30 | 25 | 6 | 5 | 16 | 8 | 5 | 5 | النقاط | الكل | 12% من المجموع الكلي |

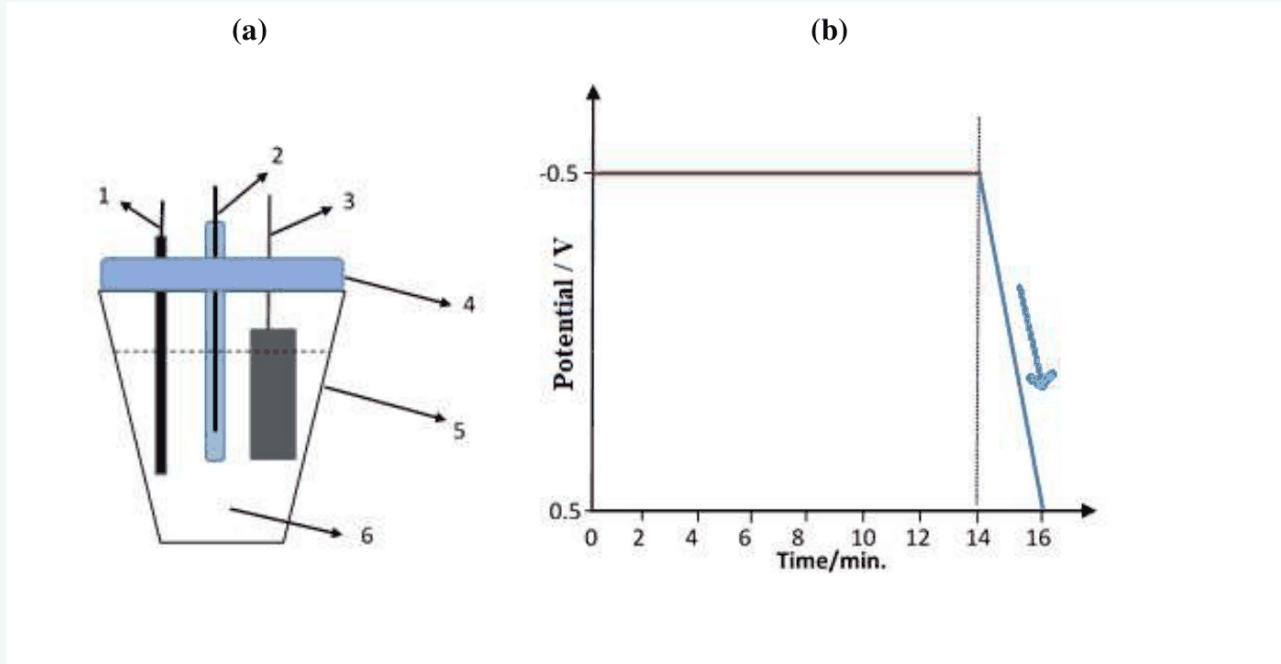
المسألة 9. التقدير الكمي لأيونات الفلزات الثقيلة

لإجراء التحليل الكمي لأيونات الفلزات الثقيلة في حوض مياه الصرف لأحد المصانع، نفذ محلّل الخطوات الآتية عند K 298:

الخطوة 1) أُخذت عينات حجم كل منها 10 mL من خمس مناطق مختلفة في حوض مياه الصرف، ومُزجت في كأس سعتها 100 mL، ثم حُرِّكت لمدة 5 دقائق باستخدام محرك مغناطيسي.

الخطوة 2) أُخذ 10 mL من محلول العينة من الكأس ذات السعة 100 mL، وأُضيف إليه 142 mg من Na_2SO_4 مع التحريك، ثم نُقل إلى خلية ذات ثلاثة أقطاب كما يظهر في الشكل 1a. في هذه الخلية الكهروكيميائية، استُخدم سلك من Pt، وقطب Ag/AgCl (3 M KCl)، ورقيقة من Pt بوصفها قطب العمل والقطب المرجعي والقطب المقابل، على الترتيب.

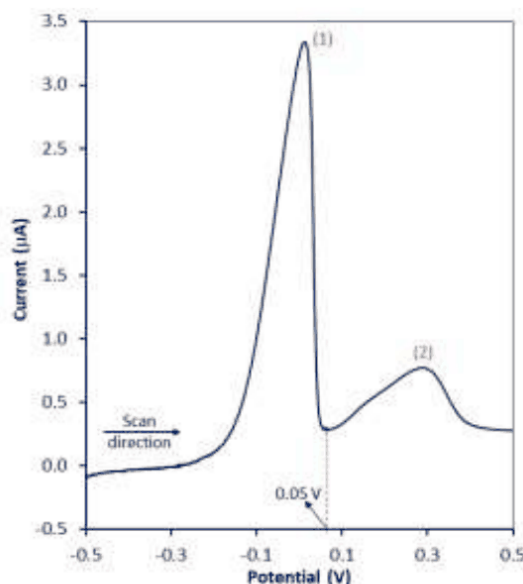
الخطوة 3) وُصلت هذه الأقطاب بجهاز تثبيت الجهد، وطُبِّق جهد ثابت مقداره -0.50 V بالنسبة إلى Ag/AgCl لمدة 14 دقيقة، كما يظهر في الشكل 1b (الخط الأفقي). يُفترض أن 14 دقيقة كافية لإتمام التفاعلات الكهروكيميائية المتوقعة.



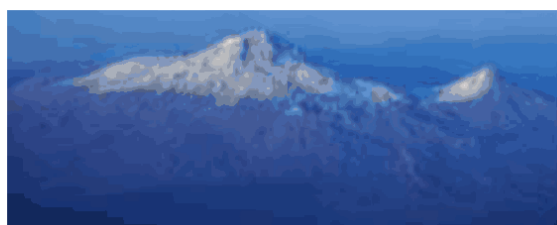
الشكل 1. a) تصميم الخلية الكهروكيميائية؛ 1) قطب العمل (سلك Pt)، 2) القطب المرجعي (Ag/AgCl ، 3 M KCl)، 3) القطب المقابل (رقيقة Pt)، 4) صنوبر الخلية، 5) الخلية الكهروكيميائية، 6) 10 mL من محلول العينة. **b)** تغيّر جهد قطب العمل بدلالة الزمن. المحور y: الجهد/V بالنسبة إلى Ag/AgCl ، المحور x: الزمن/min.

الخطوة 4) شُطفت الأقطاب بالماء المقطر، ووُضعت في خلية كهروكيميائية أخرى تحتوي على 10 mL من محلول H_2SO_4 بتركيز 0.1 M، وأُجري مسح للجهد بين -0.50 و+0.50 V كما يظهر في الشكل 1b (الخط المنحدر إلى أسفل خلال دقيقتين). تُعرض بيانات التيار مقابل الجهد لهذه الخطوة في الشكل 2a، الذي يشبه منظرًا رائعًا لجبل أَرارات (*Ağrı Dağı*)، أعلى جبل في تركيا (الشكل 2b).

(a)



(b)

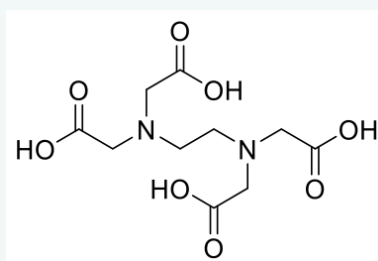


الشكل 2. (a) مسح جهد قطب العمل بدلالة التيار في محلول H_2SO_4 بتركيز 0.1 M بعد تثبيته عند جهد -0.50 V في 10 mL من عينة مياه الصرف كما يظهر في الشكل 1b (الخط الأفقي). المحور y: التيار μA ، المحور x: الجهد V بالنسبة إلى $Ag/AgCl$. **(b)** منظر لقمتي أرقام الكبرى والصغرى.

الخطوة 5) أخذ 10 mL أخرى من محلول العينة المحضّر في الخطوة 1، وطُبقت العمليات الموضّحة في الخطوتين 2 و3 بهذا الترتيب. شُطفت الأقطاب بالماء المقطر ووُضعت في 10 mL من محلول H_2SO_4 بتركيز 0.1 M. ثم نُبِت جهد قطب العمل عند +0.05 V لمدة 14 دقيقة. يُفترض أن 14 دقيقة كافية لإتمام التفاعلات الكهروكيميائية المتوقعة.

الخطوة 6) بعد تنفيذ الخطوة 5، وُضع المحلول الموجود في الخلية الكهروكيميائية في فرن مناسب لتبخيره عند $150^\circ C$ حتى الحصول على مادة صلبة جافة.

الخطوة 7) أُضيف 5 mL من محلول حمض الإيثيلين ثنائي الأمين رباعي الأسيتيك (H_4Y , EDTA) (الشكل 3) إلى المادة الصلبة الناتجة في الخطوة 6، ورُجّ المزيج لإذابتها. من المعلوم أن 1 mL من محلول EDTA يكافئ 3.85 mg/mL من $BaCO_3$. ثم ضُبط الأس الهيدروجيني للمحلول عند 10.0. عُوِر فائض EDTA بمحلول قياسي من $Ni(NO_3)_2$ بتركيز 0.0010 M، ولوحظ استهلاك 95.60 mL من محلول $Ni(NO_3)_2$ حتى نقطة النهاية.



الشكل 3. البنية الكيميائية لـ $EDTA$ (H_4Y).

- في الماء المشبع بـ H_2S ، يكون تركيز الاتزان $[H_2S]$ مساوياً لـ 0.1 M.
- $K_{sp}(CuS) = 1.0 \times 10^{-36}$; $K_{sp}(NiS) = 4.0 \times 10^{-20}$

$$K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 1.3 \times 10^{-14}; K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 9.6 \times 10^{-8} \cdot$$

التفاعل	E° / V (عند K 298)
$2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq})$	0.83-
$\text{Ni}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Ni} (\text{s})$	0.24-
$2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 (\text{g})$	0.00
$\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu} (\text{s})$	0.34+
$\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag} (\text{s})$	0.80+
$\text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ (\text{aq}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	1.23+

9.1. أي مما يأتي يمكن أن يمثل القمة 1 والقمة 2 في الشكل 2a، على الترتيب؟ ضع علامة في المربع الصحيح في ورقة الإجابة.

- ☐ القمة 1: الاختزال الكهروكيميائي لـ Ni / القمة 2: الاختزال الكهروكيميائي لـ Cu
- ☐ القمة 1: الاختزال الكهروكيميائي لـ Cu / القمة 2: الاختزال الكهروكيميائي لـ Ni
- ☐ القمة 1: الاختزال الكهروكيميائي لـ Ni / القمة 2: الأكسدة الكهروكيميائية لـ Cu
- ☐ القمة 1: الأكسدة الكهروكيميائية لـ Ni / القمة 2: الأكسدة الكهروكيميائية لـ Cu
- ☐ القمة 1: الأكسدة الكهروكيميائية لـ Cu / القمة 2: الأكسدة الكهروكيميائية لـ Ni

9.2. أي مما يأتي يُتوقع حدوثه إذا طُبّق جهد -1.2 V بدلاً من -0.5 V في الخطوة الأولى (الخط الأفقي) في الشكل 1b؟ ضع علامة في المربع الصحيح في ورقة الإجابة.

- ☐ تصاعد NO
- ☐ تصاعد NO₂
- ☐ تصاعد النيتروجين
- ☐ تصاعد الأكسجين
- ☐ تصاعد الهيدروجين

9.3. احسب معدل المسح للبيانات المعروضة في الشكل 2a بوحدة mV/s عند K 298.

قيس جهد الخلية الآتية فكان 0.437 V.



9.4. احسب قيمة جهد القطب القياسي (V) لنصف الخلية $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$ عند K 298. ملاحظة: يجب إظهار جميع خطوات الحساب.

9.5. أي مما يأتي يمثل الغرض الرئيسي من الخطوة 5 في هذا التحليل؟ ضع علامة في المربع الصحيح في ورقة الإجابة.

- ☐ تعديل سلك Pt بغشاء من سبيكة Cu-Ni
- ☐ تعديل سلك Pt بغشاء من Ni
- ☐ التجريد الكهروكيميائي لكل من Cu و Ni من سلك Pt المعدّل بـ Ni-Cu إلى المحلول
- ☐ التجريد الكهروكيميائي لـ Cu من سلك Pt المعدّل بـ Ni-Cu إلى المحلول
- ☐ التجريد الكهروكيميائي لـ Ni من سلك Pt المعدّل بـ Ni-Cu إلى المحلول

9.6. اكتب المعادلات الأيونية الصافية لتفاعل تكوين المعقد وتفاعل المعايرة الراجعة في الخطوة 7 في ورقة الإجابة.

9.7. احسب تركيز Ni^{2+} بوحدة mg/L في مياه صرف المصنع. ملاحظة: يجب إظهار جميع خطوات الحساب.

9.8. احسب أدنى قيمة للأس الهيدروجيني يبدأ عندها ترسيب أيونات Ni^{2+} في المحلول الناتج في الخطوة 5، عند تمرير غاز H_2S في المحلول حتى الإشباع. إذا لم تتمكن من حل السؤال 9.7، فاستخدم عينة بتركيز 20 mg/L من Ni^{2+} لهذا السؤال. ملاحظة: يجب إظهار جميع خطوات الحساب.

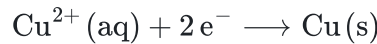
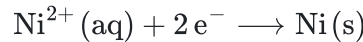
الإجابات

- 9.1. المربع الرابع: القمة 1 هي أكسدة النيكل؛ والقمة 2 هي أكسدة النحاس.
- 9.2. المربع الخامس: تصاعد الهيدروجين، H_2 ، وصيغة SMILES هي $[H][H]$.
- 9.3. $v = +8.33 \text{ mV s}^{-1}$.
- 9.4. $E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} = +0.222 \text{ V}$ ، بالنسبة إلى قطب الهيدروجين القياسي.
- 9.5. المربع الخامس: التجريد الكهروكيميائي الانتقائي للنيكل من راسب النحاس-النيكل إلى المحلول.
- 9.6. تكوين المعقد: $Ni^{2+} + H_4Y \rightarrow [NiY]^{2-} + 4H^{+}$. المعايرة الراجعة، باستخدام ترميز EDTA المنزوع البروتونات بالكامل: $Ni^{2+} + Y^{4-} \rightarrow [NiY]^{2-}$. ترد أسماء الأنواع الكيميائية وصيغ SMILES أدناه.
- 9.7. $c_{\text{mass}}(Ni^{2+}) \approx 11.4 \text{ mg L}^{-1}$ ، أو نحو 11 mg L^{-1} برقمين معنويين.
- 9.8. $pH_{\text{min}} \approx 3.11$.

الحل

9.1. تعيين قمتي التجريد

أثناء خطوة الترسيب، تُختزل أيونات النيكل(II)، Ni^{2+} ، ذات صيغة SMILES $[Ni+2]$ ، وأيونات النحاس(II)، Cu^{2+} ، ذات صيغة SMILES $[Cu+2]$ ، وتترسب على قطب العمل:

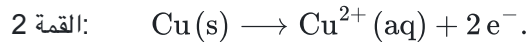


يمتد المسح اللاحق من -0.50 إلى +0.50 V: أي إنه يتجه نحو جهد أكثر إيجابية، على الرغم من ظهور الخط منحدرًا إلى أسفل في الشكل 1b. لذلك تتأكسد الفلزات المترسبة وتُجرّد إلى المحلول.

للنيكل جهد اختزال قياسي أقل:

$$E_{Ni^{2+}/Ni}^{\circ} = -0.24 \text{ V} < E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = +0.34 \text{ V}.$$

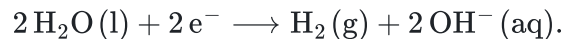
وعليه، يتأكسد النيكل عند قمة التجريد الأسبق والأقل إيجابية، ثم يليه النحاس:



إذن، ضع علامة في المربع الرابع.

9.2. أثر تطبيق -1.2 V

يعزّز جهد قطب العمل الأكثر سلبية بكثير اختزال الماء وتصاعد الهيدروجين:



الأنواع الكيميائية هي الماء، وصيغة SMILES له O؛ والهيدروجين، وصيغة SMILES له $[H][H]$ ؛ وأيون الهيدروكسيد، وصيغة SMILES له $[OH]^{-}$.

إذن، ضع علامة في المربع الخامس: تصاعد الهيدروجين.

9.3. معدل المسح

يتغيّر الجهد بمقدار 1.00 V خلال 120 s = 2 min:

$$v = \frac{\Delta E}{\Delta t} = \frac{(+0.50) - (-0.50)}{120} = 8.333 \times 10^{-3} \text{ V s}^{-1}.$$

ومن ثم،

$$v = +8.33 \text{ mV s}^{-1}.$$

تشير الإشارة الموجبة إلى ازدياد الجهد.

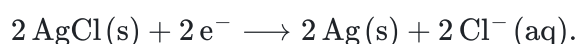
9.4. الجهد القياسي لقطب الفضة/كلوريد الفضة

يوفر حمض الهيدروكلوريك أيونات الهيدروجين، H^+ ، ذات صيغة $\text{SMILES} [\text{H}^+]$ ، وأيونات الكلوريد، Cl^- ، ذات صيغة $\text{SMILES} [\text{Cl}^-]$. صيغة SMILES للمكونات الأيونية لكلوريد الفضة (I) هي $[\text{Cl}^-] \cdot [\text{Ag}^+]$ ؛ وهي تحدّد مكوناته، لا شبكته البلورية.

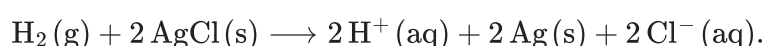
تحدث الأكسدة عند القطب الأيسر:



ويحدث الاختزال عند القطب الأيمن:



ومن ثم يكون التفاعل الكلي للخلية



ينتقل إلكترونان، ويكون حاصل التفاعل

$$Q = \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2}{p_{\text{H}_2}/p^\circ}.$$

باعتبار فعاليات الأنواع في المحلول مساوية لتراكيزها مقسومة على التركيز القياسي، وبإهمال المساهمة الصغيرة لكلوريد الفضة الذائب في تركيز الكلوريد،

$$a_{\text{H}^+} = a_{\text{Cl}^-} = 1.50 \times 10^{-2}, \quad \frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ} = 0.92.$$

إذن،

$$Q = \frac{(1.50 \times 10^{-2})^4}{0.92} = 5.5027 \times 10^{-8}.$$

بما أن قطب الهيدروجين القياسي له $E^\circ = 0$ ،

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{AgCl/Ag}}^\circ.$$

تعطي معادلة نرنست

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln Q,$$

ومن ثم، باستخدام $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ و $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

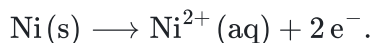
$$\begin{aligned} E_{\text{AgCl/Ag}}^\circ &= 0.437 + \frac{(8.314)(298)}{2(96485)} \ln(5.5027 \times 10^{-8}) \\ &= 0.437 - 0.2146 \\ &= 0.2224 \text{ V}. \end{aligned}$$

ومن ثم،

$$E_{\text{AgCl/Ag}}^\circ = +0.222 \text{ V} \text{ إلى SHE بالنسبة إلى}.$$

9.5. الغرض من الخطوة 5

في الشكل 2a، يقع الجهد $V_{0.05+}$ بعد قمة تجريد النيكل وقبل قمة تجريد النحاس. يؤدي تثبيت القطب عند هذا الجهد إلى أكسدة النيكل المترسب بصورة انتقائية:



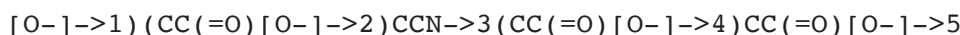
وفقاً لافتراض اكتمال التفاعل الوارد في المسألة، ينتقل النيكل إلى المحلول الحمضي الجديد، بينما يبقى النحاس على القطب. وبذلك يُفصل النيكل لتقديره لاحقاً.

إذن، ضع علامة في المربع الخامس.

9.6. معادلات تكوين المعقد والمعايرة الراجعة

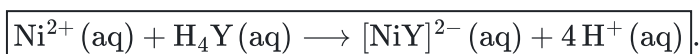
الربطة والمعقد هما:

- حمض الإيثيلين ثنائي الأمين رباعي الأسيتيك، H_4Y : $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CN}(\text{CC}(=\text{O})\text{O})\text{CCN}(\text{CC}(=\text{O})\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$
- أيون الإيثيلين ثنائي الأمين رباعي الأسيتات، Y^{4-} : $\text{O}=\text{C}([\text{O}-])\text{CN}(\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-])\text{CCN}(\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-])\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-]$
- معقد النيكل(II)-EDTA، $[\text{NiY}]^{2-}$ ، باستخدام صيغة SMILES للروابط التناسقية: $12345<-N(\text{CC}(=\text{O})[\text{Ni}+2])$

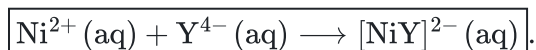


يتناسق EDTA من خلال ذرتي النيتروجين الأمينيتين وذرة أكسجين واحدة من كل مجموعة من مجموعات الكربوكسيلات الأربع فيه. وينتج عن ذلك محيط تناسقي حول النيكل يقارب الشكل ثماني السطوح. تحدّد صيغة SMILES كيفية اتصال الذرات المانحة؛ ولا تحدّد متمكناً فراغياً تناسقياً أو هيئة فراغية بعينها.

لتكوين معقد النيكل الموجود في العينة، مع كتابة المعادلة باستخدام الحمض المحدّد في المسألة،



وللمعايرة الراجعة لفائض EDTA، مع كتابة المعادلة باستخدام الربطة المنزوعة البروتونات بالكامل،



هاتان طريقتان بديلتان لتمثيل حالة البروتنة في عملية تكوين المعقد نفسها. لا تشترط المعادلة الثانية وجود كل EDTA غير المرتبط بمعقد على صورة Y^{4-} عند أس هيدروجيني 10؛ إذ ترافق اتزان البروتنة عملية تكوين المعقد.

والأمر الحاسم هو أن مولاً واحداً من النيكل(II) يستهلك مولاً واحداً من EDTA في كلتا المرحلتين.

9.7. تركيز النيكل في مياه الصرف

تُقَسَّر معايرة محلول EDTA لتحديد تركيزه على أن كل مليلتر من محلوله يكافئ 3.85 mg من كربونات الباريوم.

صيغة SMILES للمكوّنات الأيونية لكربونات الباريوم، BaCO_3 ، هي $[\text{Ba}+2] \cdot [\text{O}][\text{O}][\text{O}]\text{C}(=\text{O})$. يحتوي كل مول منها على مول واحد من أيون الباريوم(II)، $[\text{Ba}+2]$ ، يقابله مول واحد من EDTA في معقد فلز-EDTA بنسبة 1:1.

باستخدام

$$M(\text{BaCO}_3) = 197.34 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{Ni}) = 58.69 \text{ g mol}^{-1},$$

يكون تركيز EDTA

$$c_{\text{EDTA}} = \frac{3.85 \times 10^{-3} \text{ g}/(197.34 \text{ g mol}^{-1})}{1.00 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.0195095 \text{ mol L}^{-1}.$$

وكمية المادة المضافة في 5 mL هي

$$n_{\text{EDTA,added}} = (0.005 \text{ L})(0.0195095 \text{ mol L}^{-1}) = 9.75474 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

تقيس المعايرة الراجعة كمية EDTA غير المستهلكة:

$$\begin{aligned}
 n_{\text{EDTA,excess}} &= n_{\text{Ni,titrant}} \\
 &= (0.09560 \text{ L})(0.0010 \text{ mol L}^{-1}) \\
 &= 9.560 \times 10^{-5} \text{ mol.}
 \end{aligned}$$

مع الاحتفاظ بأرقام إضافية في عملية الطرح لتجنب خطأ التقريب، تكون كمية النيكل المستخلصة من الجزء المأخوذ من عينة مياه الصرف

$$\begin{aligned}
 n_{\text{Ni,sample}} &= n_{\text{EDTA,added}} - n_{\text{EDTA,excess}} \\
 &= 9.75474 \times 10^{-5} - 9.560 \times 10^{-5} \\
 &= 1.9474 \times 10^{-6} \text{ mol.}
 \end{aligned}$$

جاء هذا النيكل من $10 \text{ mL} = 0.010 \text{ L}$ من مياه الصرف. وعليه،

$$\begin{aligned}
 c_{\text{mass}}(\text{Ni}^{2+}) &= \frac{(1.9474 \times 10^{-6} \text{ mol})(58.69 \text{ g mol}^{-1})(10^3 \text{ mg g}^{-1})}{0.010 \text{ L}} \\
 &= 11.429 \text{ mg L}^{-1}.
 \end{aligned}$$

إذن، النتيجة الاسمية المحسوبة هي

$$c_{\text{mass}}(\text{Ni}^{2+}) \approx 11.4 \text{ mg L}^{-1},$$

أو نحو 11 mg L^{-1} برقمين معنويين.

الكأس ذات السعة 100 mL لا تُدخل عامل تخفيف: فقد مُزجت خمسة أجزاء حجم كل منها 10 mL، من دون أي تعليمات بتخفيفها إلى 100 mL. وتمثل النتيجة عينة مياه الصرف المجمعة.

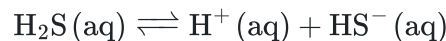
9.8. أدنى أس هيدروجيني لترسيب كبريتيد النيكل

يوجد النيكل المستخلص في الخطوة 5 في حجم 10 mL، لذا يكون تركيزه قبل الترسيب

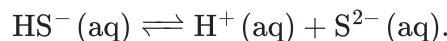
$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{1.9474 \times 10^{-6} \text{ mol}}{0.010 \text{ L}} = 1.9474 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

الأنواع الكيميائية للكبريت هي كبريتيد الهيدروجين، H_2S ، وصيغة SMILES له S؛ وأيون الهيدروجين كبريتيد، HS^- ، وصيغة SMILES له [S-2]؛ وأيون الكبريتيد، S^{2-} ، وصيغة SMILES له [S-2].

اتزان التفكك الحمضي لها هما



و



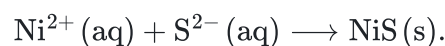
بضرب تعبيرَي الاتزان نحصل على

$$K_{a1}K_{a2} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}.$$

ومن ثم،

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}.$$

صيغة SMILES للمكونات الأيونية لكبريتيد النيكل(II)، NiS ، هي $[\text{Ni}+2].[S-2]$ ؛ وتفاعل ترسيبه هو



عند بدء الترسيب،

$$[\text{Ni}^{2+}][\text{S}^{2-}] = K_{\text{sp}}.$$

إذن، تركيز الكبريتيد المطلوب هو

$$[S^{2-}]_{\text{crit}} = \frac{4.0 \times 10^{-20}}{1.9474 \times 10^{-4}} = 2.0540 \times 10^{-16} \text{ mol L}^{-1}.$$

باستخدام تركيز الإشباع المحدد $[H_2S] = 0.1 \text{ M}$ ،

$$\begin{aligned} &= \sqrt{\frac{K_{a1} K_{a2} [H_2S]}{[S^{2-}]_{\text{crit}}}} \\ &= \sqrt{\frac{(9.6 \times 10^{-8})(1.3 \times 10^{-14})(0.1)}{2.0540 \times 10^{-16}}} \\ &= 7.7948 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

وبالتالي،

$$\boxed{\text{pH}_{\text{min}} = -\log_{10}(7.7948 \times 10^{-4}) = 3.108 \approx 3.11}.$$

تؤدي زيادة الأس الهيدروجيني إلى زيادة تركيز الكبريتيد، ولذلك يصبح الترسيب مفضلاً فوق هذه العتبة. لا حاجة إلى إذابة كبريتيد النحاس، لأن الخطوة 5 تنقل النيكل انتقائياً إلى المحلول.

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