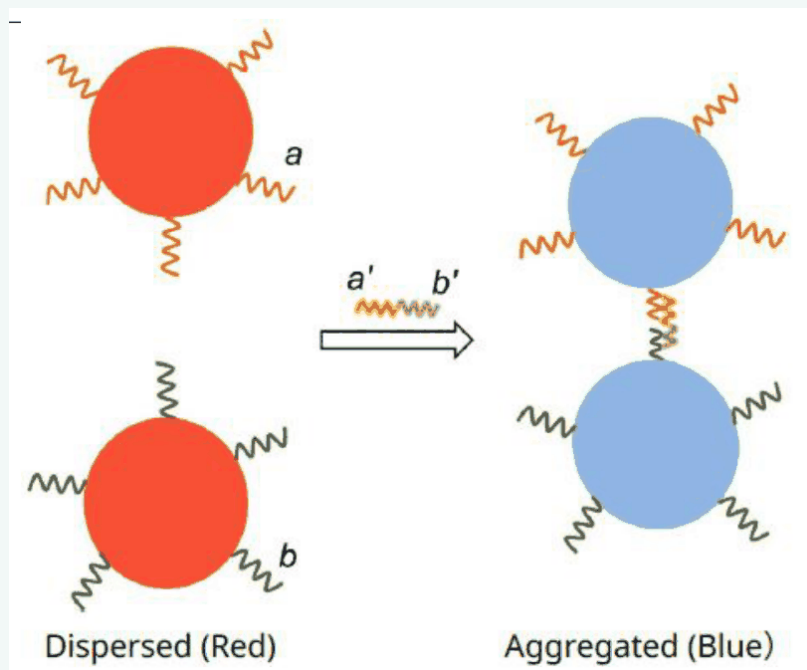


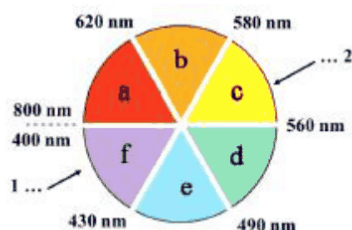
المسألة 1: الكشف السريع والبصري عن الأحماض النووية لتشخيص COVID-19

ثمة حاجة ملحة إلى طرائق سريعة وبسيطة للكشف المبكر عن COVID-19. ويُعدّ الكشف بمساعدة جسيمات الذهب النانوية إحدى الطرائق الواعدة. تُستخدم جسيمات الذهب النانوية على نطاق واسع لإظهار نتائج مرئية في شرائط الاختبار، نظرًا لارتفاع معاملات الانقراض المولارية (الامتصاصية المولارية) لها. ويرتبط اللون الظاهر لجسيمات الذهب النانوية ارتباطاً وثيقاً بأحجامها ودرجة تشتتها. وعموماً، كلما كبر حجم جسيمات الذهب النانوية، ازداد لونها احمراراً. وبمجرد أن تتجمع الجسيمات النانوية، يتحول اللون من الأحمر إلى الأزرق.

عندما يُعدّل سطح جسيمات الذهب النانوية بنوعين من قطع الأحماض النووية أحادية السلسلة a و b ، تتجمع جسيمات الذهب النانوية في وجود الحمض النووي المستهدف (a/b')، مما يؤدي إلى تغير لون المحلول من الأحمر إلى الأزرق خلال بضع دقائق (كما هو موضح أدناه). وبناءً على هذا المبدأ، يمكن الكشف عن الأحماض النووية المستهدفة المأخوذة من فيروس كورونا الموجود في عينة.



1.1 حدّد منطقة حزمة الامتصاص لجسيمات الذهب النانوية المشتتة باستخدام الحرف المناسب (a-f) في عجلة الألوان في الشكل 0.1 ضمن التعليمات العامة).



a: red b: orange c: yellow d: green e: blue f: violet
1: If a substance absorbs here 2: it appears as this color.

Figure 0.1

الشكل 0.1

1.2 حدّد التغير في طيف امتصاص جسيمات الذهب النانوية عند تجمعها. بالمقارنة مع الطول الموجي لامتصاص جسيمات الذهب النانوية المشتتة، فإن الطول الموجي لامتصاص الجسيمات النانوية المتجمعة

(a) يصبح أطول

(b) يصبح أقصر

(c) لا يتغير

تتكون جسيمات الذهب النانوية من ذرات ذهب متراسة بإحكام كما في الذهب الصلب (الكثافة $\rho = 19.3 \text{ g cm}^{-3}$).

1.3 احسب عدد ذرات الذهب (N) الموجودة في جسيم ذهب نانوي كروي قطره 30.0 nm.

يعتمد تحضير جسيمات الذهب النانوية على تفاعل الأكسدة والاختزال بين رباعي كلوروأورات (III) الهيدروجين ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ ، $MW = 394$) ومواد مختزلة (مثل سترات الصوديوم). حُوّلت كمية مقدارها 5.2 mg من $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ بالكامل إلى جسيمات ذهب نانوية كروية متجانسة بقطر 30.0 nm في محلول تفاعل حجمه 100.0 mL. وكانت امتصاصية المحلول الأحمر الناتج 0.800، مقيسة عند 530 nm باستخدام مطياف للأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

1.4 احسب معامل الانقراض المولاري (الامتصاصية المولارية) لمحلول جسيمات الذهب النانوية الناتج عند 530 nm لكل مول من جسيمات الذهب النانوية. يبلغ طول المسار الضوئي لخلية القياس المستخدمة 1 cm. إذا لم تتمكن من إيجاد عدد ذرات الذهب (N) في 1.3، فاستخدم $N = 1.00 \times 10^5$.

استُخدمت طريقة الإضافة القياسية للكشف اللوني عن الحمض النووي المستهدف. جُمعت عينة مسحة الحلق الأصلية وقُسمت بالتساوي إلى جزأين. وبعد إضافة محاليل المجسّات والماء (كما هو موضح أدناه)، قُيست امتصاصية كل من المحلولين الناتجين عند 600 nm على حدة.

الرقم	حجم عينة مسحة الحلق (mL)	حجم محلول جسيمات الذهب النانوية المعدلة بقطع الأحماض النووية (mL)	حجم المحلول القياسي المحتوي على $2.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ من الحمض النووي المستهدف (mL)	حجم الماء (mL)	الامتصاصية
1	0.10	0.80	0.00	0.10	0.400
2	0.10	0.80	0.10	0.00	0.900

1.5 احسب تركيز الأحماض النووية الفيروسيّة في عينة مسحة الحلق الأصلية.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 1.1: d، المنطقة الخضراء، نحو 490–560 nm.
- 1.2: (a) يصبح أطول: تنزاح حزمة الامتصاص نحو الأحمر.
- 1.3: $N = 8.34 \times 10^5$ ذرة ذهب لكل جسيم نانوي.
- 1.4: $\epsilon_{530} = 5.1 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ، لكل مول من الجسيمات النانوية.
- 1.5: $C_{\text{الأصلي}} = 1.6 \mu\text{g mL}^{-1}$.

الحل

1.1

اللون المشاهد مكمل للون الممتص. وفي عجلة الألوان المعطاة، يقع الأحمر مقابل الأخضر. لذلك، تمتص الجسيمات النانوية المشتتة، التي تبدو حمراء، في المنطقة الخضراء، d، أي نحو 490–560 nm. ويقع الطول الموجي المذكور للقياس، وهو 530 nm، ضمن هذه المنطقة.

1.2

تبدو الجسيمات النانوية المتجمعة زرقاء. وفي العجلة المعطاة، يُعدّ الأزرق مكملًا للبرتقالي، الذي يقابل تقريبًا 580–620 nm. وعليه، يُزيح التجمع الامتصاص من المنطقة الخضراء نحو أطوال موجية أطول:

$$\lambda_{\text{aggregated}} > \lambda_{\text{dispersed}}.$$

الإجابة هي (a) يصبح أطول.

1.3

نستخدم الثوابت القياسية

$$M(\text{Au}) = 197.0 \text{ g mol}^{-1}, \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

نصف قطر الجسيم النانوي هو

$$r = \frac{30.0}{2} \text{ nm} = 15.0 \text{ nm} = 1.50 \times 10^{-6} \text{ cm}.$$

وحجمه وكتلته هما

$$V_p = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi (1.50 \times 10^{-6} \text{ cm})^3 = 1.4137 \times 10^{-17} \text{ cm}^3,$$

$$m_p = \rho V_p = (19.3 \text{ g cm}^{-3})(1.4137 \times 10^{-17} \text{ cm}^3) = 2.7285 \times 10^{-16} \text{ g}.$$

إذن، عدد ذرات الذهب في جسيم نانوي واحد هو

$$N = \frac{m_p}{M(\text{Au})} N_A = \frac{2.7285 \times 10^{-16} \text{ g}}{197.0 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}).$$

$$N = 8.34 \times 10^5 \text{ ذرة لكل جسيم نانوي}.$$

1.4

تحتوي كل وحدة صيغة من المادة الأولية على ذرة ذهب واحدة. لذلك، يعطي التحول الكامل

$$n_{\text{Au}} = \frac{5.2 \times 10^{-3} \text{ g}}{394 \text{ g mol}^{-1}} = 1.3198 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

ولأن كل جسيم نانوي يحتوي على N من ذرات الذهب، فإن كمية مادة الجسيمات النانوية هي

$$n_{\text{NP}} = \frac{n_{\text{Au}}}{N} = \frac{1.3198 \times 10^{-5}}{8.34 \times 10^5} \approx 1.582 \times 10^{-11} \text{ mol.}$$

ومن ثم، يكون تركيزها المولاري في 100.0 mL هو

$$c_{\text{NP}} = \frac{1.582 \times 10^{-11} \text{ mol}}{0.1000 \text{ L}} = 1.582 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}.$$

باستخدام قانون بير-لامبرت،

$$A = \varepsilon c_{\text{NP}} l,$$

$$\varepsilon_{530} = \frac{0.800}{(1.582 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1})(1 \text{ cm})} \approx 5.06 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

وبالتقريب إلى رقمين معنويين، بما يتوافق مع كتلة المادة الأولية المعطاة،

$$\boxed{\varepsilon_{530} = 5.1 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}}.$$

يُعبّر عن هذا المعامل لكل مول من الجسيمات النانوية، لذا يجب أن يكون التركيز المستخدم محسوباً على أساس عدد الجسيمات.

1.5

للمحلولين المقيسين الحجم النهائي نفسه:

$$V_f = 1.00 \text{ mL}.$$

ليكن C_x هو التركيز في العينة الأصلية. يحتوي كل محلول على $V_x = 0.10 \text{ mL}$ من تلك العينة. ويحتوي المحلول الثاني أيضاً على $V_s = 0.10 \text{ mL}$ من محلول قياسي تركيزه $C_s = 2.0 \mu\text{g mL}^{-1}$.

باستخدام استجابة الامتصاصية الخطية المفترضة في هذا التعيين بطريقة الإضافة القياسية، مع ثابت تناسب مشترك k ،

$$A_1 = k \frac{C_x V_x}{V_f}, \quad A_2 = k \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_f}.$$

بالطرح ثم أخذ النسبة، يُحذف كلٌّ من k و V_f :

$$\frac{A_1}{A_2 - A_1} = \frac{C_x V_x}{C_s V_s}.$$

ومن ثم،

$$C_x = \frac{A_1}{A_2 - A_1} \frac{C_s V_s}{V_x} = \frac{0.400}{0.900 - 0.400} \frac{(2.0 \mu\text{g mL}^{-1})(0.10 \text{ mL})}{0.10 \text{ mL}}.$$

$$\boxed{C_x = 1.6 \mu\text{g mL}^{-1}}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: الكروم في العصور القديمة والحديثة



(الصورة من الموقع الإلكتروني لمتحف القصر)

الخزف ذو الطلاء الزجاجي الأسود نوع مميز من الخزف الصيني، وقد كان شائعاً في عهد أسرتي تانغ وسونغ (قبل نحو 1000 عام). كانت الأواني الخزفية تحتوي على أكاسيد الحديد بوصفها العامل الرئيسي لإكساب اللون، وكانت تُخلط بأكاسيد فلزات انتقالية أخرى لإظهار ألوان مختلفة، مثل البني المحمر أو البني الداكن أو الأسود. ولا يزال الخزف ذو الطلاء الزجاجي الأسود شائعاً في الصين حالياً.

يتكون الطلاء الزجاجي الأسود النموذجي من أكاسيد تحتوي على Fe ولها بنية الإسبينل. ولأكاسيد الإسبينل الصيغة العامة AB_2O_4 ، وتتكون بنيتها من ترتيب ذي تراص مكعب متراس لأيونات O^{2-} ، تشغل فيه الكاتيونات **A** ثُمن الفجوات رباعية السطوح، وتشغل الكاتيونات **B** نصف الفجوات ثمانية السطوح، كما هو موضح لخلية وحدة في الشكل 2.1(a).

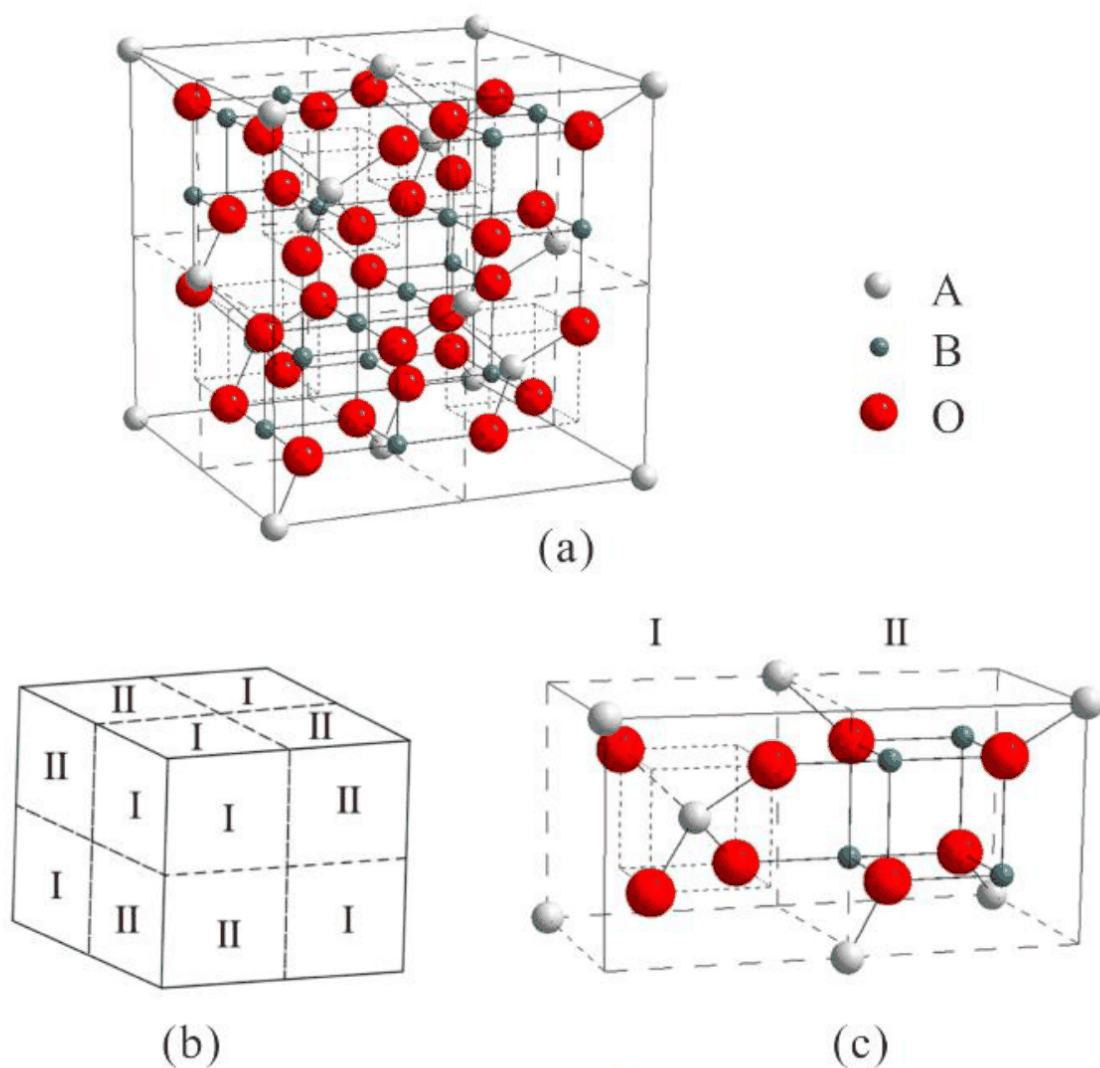


Figure 2.1 Illustration of spinel structure

الشكل 2.1 رسم توضيحي لبنية الإسبينيل

يمكن تقسيم خلية الوحدة المكعبة لبنية الإسبينيل إلى 8 وحدات فرعية مكعبة، وتمثل الخطوط المتقطعة الحواف الداخلية لهذه الوحدات الفرعية. تنتمي 4 وحدات فرعية إلى النوع I، وتنتمي الوحدات الفرعية الأربعة الأخرى إلى النوع II (الشكل 2.1(b)). وتُعرض تفاصيل وحدتين فرعيتين متجاورتين من النوعين I و II في الشكل 2.1(c).

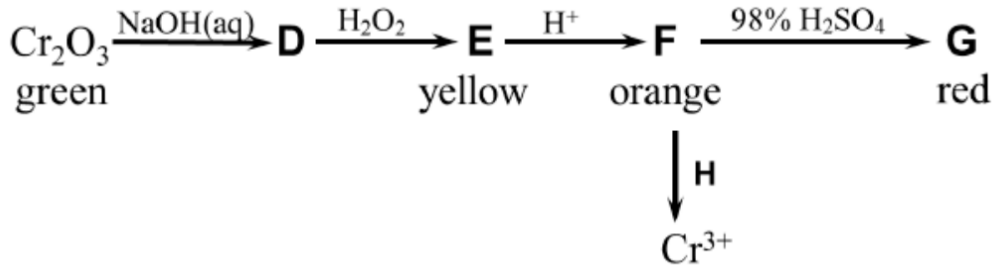
2.1 كم عدد الكاتيونات من النوعين A و B في خلية وحدة؟

يمكن إنتاج الطلاء الزجاجي الخزفي الأسود ذي بنية الإسبينيل بتحميم Cr_2O_3 و Fe_2O_3 بنسبة معينة في جو مختزل (التفاعل (I)). عندما يتفاعل Cr_2O_3 و Fe_2O_3 بنسبة كتلية مقدارها 63.6 : 36.4، يتحولان بالكامل إلى مركب نقي ذي تركيب ستوكيومترى. ويكون للنتائج بنية الإسبينيل، التي لا تشغل فيها المواقع A رباعية السطوح إلا كاتيونات الحديد.

2.2 أي عنصر يُختزل في التفاعل (I)؟

2.3 احسب عدد أيونات Fe^{3+} و Cr^{3+} في المواقع B لخلية وحدة واحدة.

إلى جانب استخدام الكروم في إشابة الطلاء الزجاجي الخزفي الأسود، تُستخدم الأصباغ المحتوية عليه في الرسم والطباعة، نظرًا إلى تنوع الألوان الناتج عن حالات أكسده المختلفة، مثل $2+$ و $3+$ و $6+$. ويمكن تحويل صباغ أخضر الكروم (Cr_2O_3) إلى سلسلة من المركبات الأخرى (D-G) وفق العملية الآتية، حيث تكون E و F و G صفراء وبرتقالية وحمراء، على الترتيب.



2.4 اكتب الصيغة الكيميائية للمركب E.

2.5 اكتب معادلة التفاعل $\text{F} \rightarrow \text{G}$.

2.6 اختر الكاشف الذي يمكن أن يكون H.

(A) FeSO_4

(B) FeCl_3

(C) ZnSO_4

(D) CuSO_4

لا تقتصر أهمية تكافؤ الكروم المتغير على إنتاج الأصباغ، بل إنه مفيد أيضاً في التحفيز. فعلى سبيل المثال، يتكون حفاز فيليبس النموذجي لبلمرة الإيثيلين من أنواع كيميائية من أكسيد الكروم مثبتة على مادة داعمة مسامية، مثل السيليكا غير المتبلورة. ويمثل النوع Cr(IV) رباعي التناسق المركز الأساسي في طليعة الحفاز (1)، ويُفترض أنه يُختزل سريعاً في البداية بفعل جزيئات الإيثيلين إلى نوع Cr(II) سداسي التناسق (2). ويُفترض أن 2 يحفز بعد ذلك بلمرة جزيئات الإيثيلين.

2.7 يمكن تتبع تفاعل 1 مع الإيثيلين باستخدام أطيااف الأشعة فوق البنفسجية والضوء المرئي، التي تُظهر امتصاص 1 للضوء عند 21500 cm^{-1} وامتصاص 2 للضوء عند 16700 cm^{-1} في المنطقة المرئية، على الترتيب. اختر التوليفة المناسبة للوني 1 و2.

(A) برتقالي وأبيض، على الترتيب

(B) برتقالي وأزرق، على الترتيب

(C) أزرق وبرتقالي، على الترتيب

(D) أزرق وأبيض، على الترتيب

2.8 بافتراض أن أيون Cr(II) في 2 يقع في مجال بلوري منتظم ثنائي السطوح، طاقة انقسامه Δ_o تساوي 16000 cm^{-1} ، ارسم توزيع إلكترونات d لأيون Cr(II) في 2، واحسب طاقة استقرار المجال البلوري (CFSE) لأيون Cr(II) في 2. (ملاحظة: طاقة الأزواج P لأيون Cr(II) في 2 تساوي 23500 cm^{-1}).

2.9 تُظهر المركبات/الأيونات التناسقية خاصة البارامغناطيسية عندما تحتوي على إلكترونات منفردة، ويُحسب العزم المغناطيسي (μ) الموافق لكاتيونات الفلزات الانتقالية باستخدام العلاقة $\mu = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$ ، حيث n عدد الإلكترونات المنفردة. احسب العزم المغناطيسي بوحدة μ_B لأيون Cr(II) في 2.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 2.1: 8 كاتيونات A و16 كاتيوناً B لكل خلية وحدة.
- 2.2: الحديد، الذي يُختزل من Fe^{3+} إلى Fe^{2+} .
- 2.3: 7 أيونات Fe^{3+} و9 أيونات Cr^{3+} في المواقع B، وفق توزيع الإسبينيل العادي.

• 2.4: كرومات الصوديوم، Na_2CrO_4 ؛ وأيونها الأصفر هو الكرومات، CrO_4^{2-} .

• 2.5: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{CrO}_3 (\text{s}) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ، باستخدام حمض الكبريتيك بتركيز

98%. المركب **G** هو أكسيد الكروم(VI).

• 2.6: **(A)** FeSO_4 ، كبريتات الحديد(II).

• 2.7: **(B)**: لون 1 برتقالي؛ ولون 2 أزرق.

• 2.8: d^4 عالي اللف المغزلي، $t_{2g}^3 e_g^1$ ، مع أربعة إلكترونات منفردة. $\text{CFSE} = -9600 \text{ cm}^{-1}$ ، وهو ما يقابل مقدار استقرار قدره 9600 cm^{-1} .

• 2.9: $\mu = \sqrt{24} \mu_B \approx 4.90 \mu_B$.

تُورد الأسماء وتمثيلات SMILES والتوضيحات البنوية مع تحديد الأنواع الكيميائية أدناه.

الحل

2.1 — أعداد الكاتيونات

تحتوي خلية الإسبينيل التقليدية على ثماني وحدات فرعية من ترتيب أكاسيد ذي تراص مكعب متراس. وتساهم كل وحدة منها بأربعة أيونات أكسيد، مما يعطي

$$N_O = 8 \times 4 = 32.$$

أيون الأكسيد هو O^{2-} ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $[O-2]$.

يحتوي الترتيب المتراس الذي يضم N أنيوناً على $2N$ فجوة رباعية السطوح و N فجوة ثمانية السطوح. ولذلك،

$$N_A = \frac{1}{8} (2 \times 32) = [8], \quad N_B = \frac{1}{2} (32) = [16].$$

إذن تحتوي الخلية على ثماني وحدات صيغة من AB_2O_4 . والإسبينيل بلورة ممتدة؛ ولا يمكن لتمثيل SMILES جزيئي أن يمثل الهندسة الدورية لخلية وحدته.

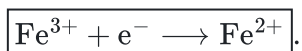
2.2 — العنصر المختزل

في البداية، تكون حالة أكسدة كلا الفلزين +3 في Fe_2O_3 و Cr_2O_3 .

وفق توزيع الإسبينيل العادي المقصود هنا، تكون أيونات المواقع B ثلاثية التكافؤ. وعندئذٍ يتطلب التعادل الكهربائي للصيغة AB_2O_4 أن يكون

$$q_A + 2(+3) + 4(-2) = 0,$$

ومن ثم $q_A = +2$. ولأن المواقع A لا تحتوي إلا على الحديد، فلا بد أن يخضع الحديد للاختزال:



النوعان الكيميائيان هما أيون الحديد(III)، $[Fe+3]$ ، وأيون الحديد(II)، $[Fe+2]$.

2.3 — الحديد(III) والكروم(III) في المواقع B

لنأخذ خليطاً كتلته 100.0 g. باستخدام الكتل المولية التقريبية

$$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159.7 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 152.0 \text{ g mol}^{-1},$$

تكون كميتا مادة ذرات الفلزين

$$n(\text{Fe}) = 2 \frac{63.6 \text{ g}}{159.7 \text{ g mol}^{-1}} \approx 0.796 \text{ mol},$$

$$n(\text{Cr}) = 2 \frac{36.4 \text{ g}}{152.0 \text{ g mol}^{-1}} \approx 0.479 \text{ mol}.$$

وعليه،

$$n(\text{Fe}) : n(\text{Cr}) \approx 1.66 : 1 \approx 5 : 3.$$

يوجد $24 = 16 + 8$ أيوناً فلزيّاً في كل خلية وحدة، لذا تكون الأعداد الصحيحة الموافقة

$$N_{\text{Fe}} = 24 \frac{5}{8} = 15, \quad N_{\text{Cr}} = 24 \frac{3}{8} = 9.$$

يجب أن تشغل أيونات الكروم التسعة جميعها المواقع B، لأن المواقع A لا تحتوي إلا على الحديد. ويبقى الكروم ثلاثي التكافؤ: تمثيل أيون الكروم(III) بصيغة SMILES هو $[\text{Cr}+3]$.

وفق توزيع الإسبينيل العادي، تكون الأيونات الثمانية في المواقع A من نوع Fe^{2+} . وتشغل أيونات الحديد السبعة المتبقية المواقع B على هيئة Fe^{3+} :

$$N_B(\text{Fe}^{3+}) = 15 - 8 = 7, \quad N_B(\text{Cr}^{3+}) = 9.$$

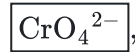
يتوافق كل من عدد المواقع وتوازن الشحنات:

$$7 + 9 = 16,$$

$$8(+2) + 7(+3) + 9(+3) + 32(-2) = 0.$$

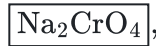
2.4 — تحديد هوية E

يؤكسد فوق أكسيد الهيدروجين، H_2O_2 ، وتمثيله بصيغة SMILES هو OO، الكروم(III) إلى الكروم(VI) في محلول قلوي. والنوع الكيميائي الأصفر للكروم(VI) هو أيون الكرومات:



وتمثيله بصيغة SMILES هو $[\text{Cr}][-\text{O}](=\text{O})(=\text{O})[-\text{O}]$.

ولأن المحلول يحتوي على أيونات الصوديوم الآتية من هيدروكسيد الصوديوم، فإن E هو كرومات الصوديوم:



وتمثيله بصيغة SMILES هو $[\text{Cr}][-\text{O}](=\text{O})(=\text{O})[-\text{O}].[+\text{Na}].[+\text{Na}]$.

يكون التناسق حول الكروم في الكرومات رباعي السطوح. ويقدم تمثيل SMILES وصفاً شكلياً للروابط؛ لكنه لا يظهر صراحةً الهندسة رباعية السطوح أو عدم تموضع الروابط بين ذرات الأكسجين.

2.5 — تحويل F إلى G

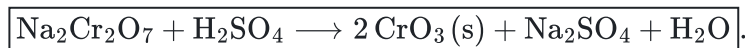
تؤدي زيادة الحموضة إلى إزاحة اتزان الكرومات نحو أيون ثنائي الكرومات البرتقالي، $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



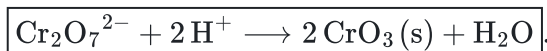
تمثيل ثنائي الكرومات بصيغة SMILES هو $[\text{Cr}][-\text{O}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-](=\text{O})(=\text{O})[\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})$ ؛ ومن الناحية البنوية، يتكون من وحدتين رباعيتي السطوح من الكروم والأكسجين تشتركان في ذرة أكسجين واحدة.

إن F هو ثنائي كرومات الصوديوم، $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $[\text{Cr}][-\text{O}].[+\text{Na}].[+\text{Na}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-](=\text{O})(=\text{O})$.

تنتج المعالجة بحمض الكبريتيك بتركيز 98% أكسيد الكروم(VI) الأحمر، الذي يُسمى أيضاً ثلاثي أكسيد الكروم، CrO_3 :



والمعادلة الأيونية الصافية الموافقة هي



يبقى الكروم في حالة الأكسدة +6. ويعزز حمض الكبريتيك المركز تكوّن الأكسيد من خلال التحميض ونزع الماء.

تمثيل وحدة الصيغة ثلاثي أكسيد الكروم بصيغة SMILES هو $\text{O}=[\text{Cr}](=\text{O})=\text{O}$. ولا يُظهر هذا التمثيل البنية الصلبة البوليمرية، التي تحتوي على وحدات رباعية السطوح مترابطة من الكروم والأكسجين.

الأنواع الكيميائية الأخرى في هذه المعادلات هي:

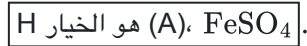
- حمض الكبريتيك، H_2SO_4 : $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$.
- كبريتات الصوديوم، Na_2SO_4 : $[\text{O}^-][-\text{O}]\cdot[\text{+Na}]\cdot[\text{+Na}]$.
- أيون الهيدروجين، H^+ : $[\text{+H}]$.
- الماء، H_2O : O .

2.6 — تحديد هوية H

يجب اختزال الكروم في ثنائي الكرومات من الكروم(VI) إلى الكروم(III). ويوفر الحديد(II) الإلكترونات بأكسده إلى الحديد(III)، لذا فإن الكاشف المناسب هو كبريتات الحديد(II)، FeSO_4 ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $[\text{Fe}+2][\text{O}^-][-\text{O}]\cdot\text{S}(=\text{O})(=\text{O})$.
تكتسب كل من ذرتي الكروم ثلاثة إلكترونات، مما يتطلب ستة أيونات من الحديد(II):



لذلك،



2.7 — لون 1 و 2

يرتبط الطول الموجي بالعدد الموجي بالعلاقة

$$\lambda(\text{nm}) = \frac{10^7}{\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})}.$$

بالنسبة إلى 1،

$$\lambda_1 = \frac{10^7}{21500} \text{ nm} \approx 465 \text{ nm}.$$

يقع هذا الطول الموجي في المنطقة الزرقاء. ويؤدي امتصاص الضوء الأزرق إلى ظهور اللون المكمل، وهو البرتقالي.

بالنسبة إلى 2،

$$\lambda_2 = \frac{10^7}{16700} \text{ nm} \approx 599 \text{ nm}.$$

يقع هذا الطول الموجي في المنطقة البرتقالية، مما يعطي اللون المكمل المرصود، وهو الأزرق.

إذن،

لون 1 برتقالي ولون 2 أزرق: (B) الخيار

2.8 — التوزيع الإلكتروني وطاقة استقرار المجال البلوري CFSE

لأيون الكروم(II)، Cr^{2+} ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $[\text{Cr}+2]$ ، توزيع إلكتروني $3d^4$. ويمثل هذا الوصف بصيغة SMILES الأيون الفلزّي وحده؛ ويجب تحديد التناسق ثنائي السطوح المفترض بصورة منفصلة، لأن ربيطات الموقع المثبت على الدعامة غير معطاة.
في مجال ثنائي السطوح:

$$E(t_{2g}) = -0.4\Delta_o, \quad E(e_g) = +0.6\Delta_o.$$

بما أن

$$\Delta_o = 16000 \text{ cm}^{-1} < P = 23500 \text{ cm}^{-1},$$

فإن وضع الإلكترون الرابع في مدار e_g يتطلب طاقة أقل من إقرانه بالإلكترون في مدار t_{2g} . ولذلك يكون التوزيع عالي اللف المغزلي:

$$t_{2g}^3 e_g^1.$$

لإنجاز الرسم المطلوب: ارسم ثلاثة مدارات t_{2g} منخفضة ومتساوية الطاقة، يحتوي كل منها على إلكترون واحد له اللف المغزلي نفسه. وارسم فوقها مداري e_g متساويي الطاقة، يحتوي أحدهما على إلكترون واحد ذي اللف المغزلي نفسه، ويكون الآخر فارغاً. ويكون الفارق بين المستويين Δ_o .

لا توجد أزواج إلكترونية، لذا

$$\begin{aligned} \text{CFSE} &= 3(-0.4\Delta_o) + 1(+0.6\Delta_o) \\ &= -0.6\Delta_o \\ &= -0.6(16000 \text{ cm}^{-1}). \end{aligned}$$

إذن،

$$\boxed{\text{CFSE} = -9600 \text{ cm}^{-1}}.$$

مقدار الاستقرار هو 9600 cm^{-1} .

وللتحقق، فإن التوزيع البديل منخفض اللف المغزلي t_{2g}^4 يحتوي على زوج إلكترون واحد، وتكون طاقته الكلية

$$-1.6\Delta_o + P = -25600 + 23500 = -2100 \text{ cm}^{-1},$$

وهي أعلى من طاقة التوزيع عالي اللف المغزلي بمقدار 7500 cm^{-1} .

2.9 — العزم المغناطيسي

يحتوي التوزيع عالي اللف المغزلي $t_{2g}^3 e_g^1$ على أربعة إلكترونات منفردة. وبالتعويض في العلاقة المعطاة نحصل على

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_B = \sqrt{4(4+2)} \mu_B = \sqrt{24} \mu_B.$$

لذلك،

$$\boxed{\mu \approx 4.90 \mu_B}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: التقاط ثاني أكسيد الكربون وتحويله

يُعدّ تغيّر المناخ أحد أخطر التحديات العالمية في الوقت الحاضر. وقد اعتُبرت زيادة تركيز CO_2 في الغلاف الجوي المحرك الأساسي للاحتراق العالمي. وحظيت دراسة التقاط CO_2 وتحويله باهتمام كبير.

تُعدّ تقنية الالتقاط المباشر من الهواء (DAC)، التي تهدف إلى استخلاص CO_2 مباشرةً من الهواء المحيط، تقنيةً واعدة. والطريقة التقليدية للالتقاط المباشر من الهواء هي الغسل الرطب بمحاليل الهيدروكسيدات القلوية (عادةً NaOH)، حيث يُمتصّ CO_2 الموجود في الهواء حتى يصبح $\text{pH} \approx 10$ (الخطوة 1). وتُجدّد المادة الماصة المستهلكة بإضافة جرعة من هيدروكسيد الكالسيوم إلى النظام (الخطوة 2). ويتحلّل الراسب الأبيض **A** الناتج في الخطوة 2 عند 700°C ، منتجاً CO_2 ومركباً أبيض آخر **B** (الخطوة 3). وأخيراً، يمكن إنتاج هيدروكسيد الكالسيوم بإمهاء **B**. وتتطلّب هذه العملية قدرًا كبيرًا من الطاقة. $(\text{H}_2\text{CO}_3: K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}, K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11})$.

3.1 اكتب صيغتي **A** و **B**، على الترتيب.

3.2 اكتب المعادلات الموزونة لجميع التفاعلات الممكنة في الخطوات 1-3. يُستخدم محلول NaOH مادةً ماصةً.

طُوّرت حديثاً عملية كهروكيميائية لتجديد المحلول القلوي في عملية الغسل الرطب المستخدمة في الالتقاط المباشر من الهواء، ويمكن من خلالها استرجاع غاز CO_2 نقيّ مناسب للتخزين أو الاستخدام. وتعتمد العملية على نظام كهروكيميائي يعيد تدوير H_2 (HRES)، كما هو موضّح في الشكل 3.1.

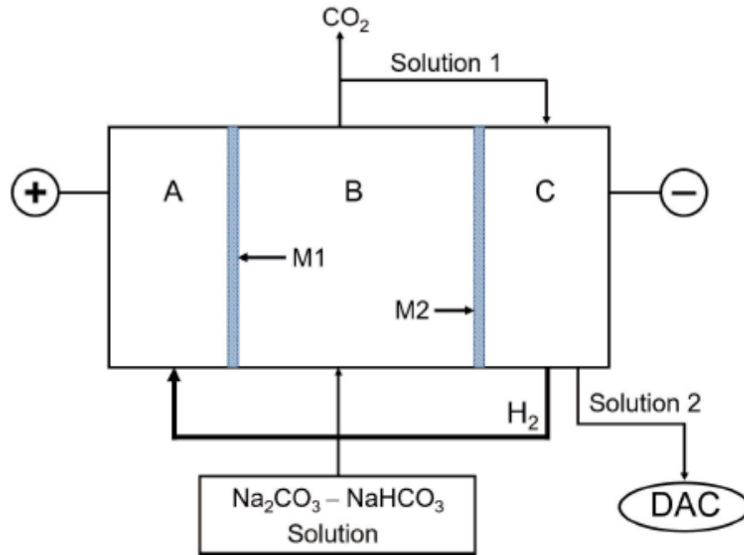


Figure 3.1 Schematic drawing of the experimental setup

الشكل 3.1 رسم تخطيطي للتجهيز التجريبي

تحتوي الخلية الكهروكيميائية على ثلاث حجرات: منطقة المصعد (A)، ومنطقة التحميض (B)، ومنطقة المهبط (C). وتفصل بينها أغشية انتقائية النفاذية للأيونات، M1 و M2. أثناء التشغيل، تنتقل البروتونات الناتجة عن أكسدة H_2 عند المصعد إلى حجرة التحميض، التي يُغذى إليها المحلول المستهلك ($NaHCO_3-Na_2CO_3$) القادم من وحدة التلامس مع الهواء. ويؤدي انخفاض pH المحلول إلى تحوّل الكربونات إلى هيدروجين كربونات (التفاعل 1)، وهيدروجين الكربونات إلى حمض الكربونيك (التفاعل 2). وعندما يتشبع المحلول بغاز CO_2 (الذوبانية: 0.033 mol L^{-1})، يؤدي مزيد من الانخفاض في pH إلى انطلاق غاز CO_2 (التفاعل 3). ويؤجّه H_2 المتولّد عند المهبط إلى المصعد، ويمكن إعادة استخدام المحلول الخارج من المهبط مادةً ماصةً في الالتقاط المباشر من الهواء.

3.3 اكتب تفاعلي القطب عند المصعد (A) والمهبط (C)، على الترتيب.

3.4 اكتب المعادلات الموزونة للتفاعلات 1-3 في منطقة التحميض (B).

3.5 حدّد جميع العبارات التي تصف حركة الكاتيونات أثناء تشغيل النظام وصفاً صحيحاً.

(a) تنفذ أيونات H^+ عبر M1 من A إلى B.

(b) تنفذ أيونات H^+ عبر M2 من B إلى C.

(c) تنفذ أيونات Na^+ عبر M1 من B إلى A.

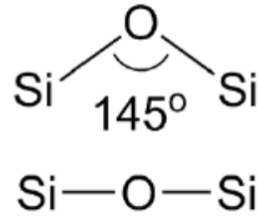
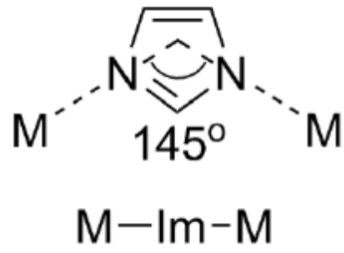
(d) تنفذ أيونات Na^+ عبر M2 من B إلى C.

(e) يمكن لكل من أيونات H^+ و Na^+ النفاذ عبر M1 و M2.

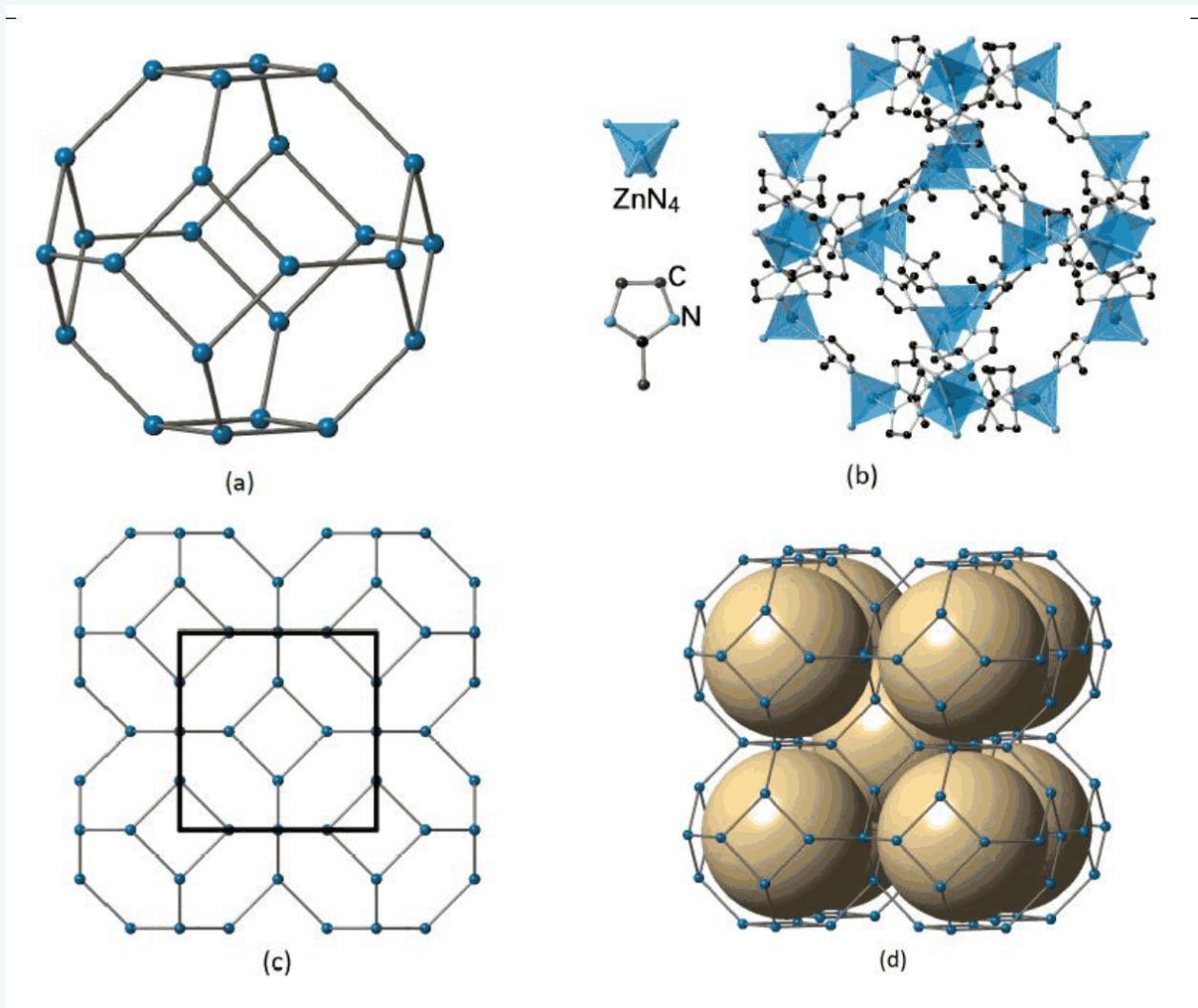
تعمل الخلية في حالة مستقرة عندما يكون التيار المارّ فيها 2.00 A ، ويكون معدل تدفق المحلول (Na_2CO_3 0.050 mol L^{-1} - $NaHCO_3$ 0.10 mol L^{-1}) الداخل إلى المنطقة B مساوياً لـ 10.0 mL min^{-1} . ويُحافظ على pH حجرة المصعد عند 1 في الحالة المستقرة.

3.6 احسب معدل تولّد غاز CO_2 (بوحدة mmol min^{-1}).

تُعدّ أطر الإيميدازولات الزيوليتية (ZIFs)، وهي فئة فرعية من الأطر الفلزية العضوية (MOFs)، موادّ وأداة لالتقاط CO_2 واستخدامه. وتشبه بنية أطر الإيميدازولات الزيوليتية بنية الزيوليتات. وهي تشكّل أطراً ثلاثية الأبعاد تتكوّن من أيونات فلزية ذات تناسق رباعي السطوح (مثل Zn^{2+} و Co^{2+}) تربط بينها جسور من الإيميدازولات (Im^-) ومشتقاته. وبوصفه القاعدة المرافقة للإيميدازول (HIm)، يرتبط أنيون الإيميدازولات بالكاتيونات الفلزية (M) عبر ذرتي N فيه. وقد أدّى تشابه زاوية $M-Im-M$ مع زاوية $Si-O-Si$ (145°) المفضّلة في الزيوليتات (كما هو موضح أدناه) إلى اصطناع عدد كبير من أطر الإيميدازولات الزيوليتية ذات طوبولوجيات رباعية السطوح من النمط الزيوليتي.



يُعدّ ZIF-8 أحد الأمثلة الممتلئة لأطر الإيميدازولات الزيوليتية، ويتخذ إطار السوداليت (SOD)، كما هو موضح في الشكل 3.2. وقد اصطنع العلماء الصينيون Xiao-Ming Chen وزملاؤه ZIF-8 لأول مرة (وسمّوه MAF-4) بتفاعل Zn^{2+} مع 2-ميثيل إيميدازول (HmIm ، $\text{CH}_3(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)$). ويتبلور في النظام المكعب، بمعامل خلية $a = 1.632 \text{ nm}$ لطور خالٍ من المذيب، ويبلغ قطر المسام الفعّال (الممثل بالكرة الافتراضية الداخلية في الشكل 3.2d) 1.16 nm .



الشكل 3.2 طوبولوجيا SOD وبنية ZIF-8

(a) طوبولوجيا قفص SOD؛

(b) قفص SOD في ZIF-8 المتشكّل من Zn^{2+} (عند مراكز رباعيات السطوح) والإيميدازولات (حُذفت ذرات H من أجل الوضوح)؛

(c) إطار SOD مع إظهار خلية الوحدة بواسطة المربع؛

(d) أُبرزت بعض المسام بواسطة كرات افتراضية في ZIF-8.

ملاحظة: إذا رغبت، يمكنك استخدام الرمزین "Hmlm" و "mlm" للدلالة على 2-ميثيل إيميدازول و 2-ميثيل إيميدازولات، على الترتيب، عند حلّ الأسئلة التالية.

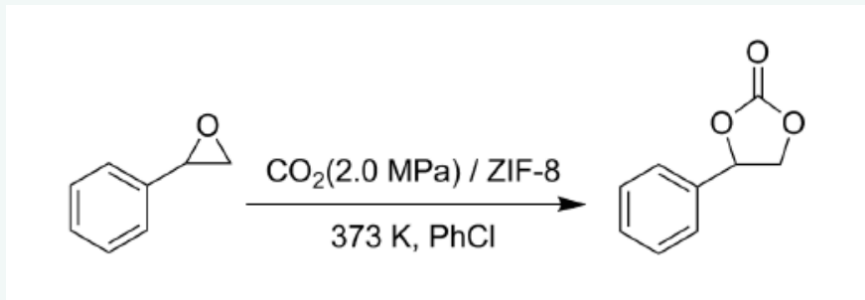
3.7 اكتب صيغة قفص سوداليت واحد.

3.8 اكتب تركيب خلية الوحدة لـ ZIF-8.

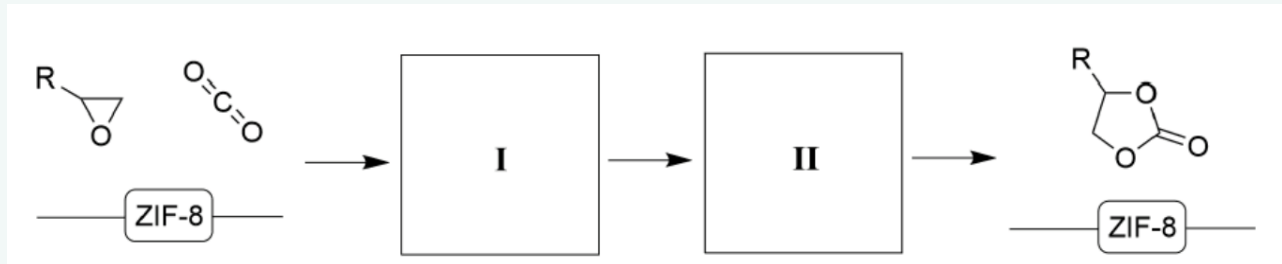
3.9 احسب مساحة السطح الداخلي (S) للمسام (المثّلة بكرات افتراضية) في 1 g من ZIF-8 (بوحدّة m^2). إذا لم تتّمكن من إيجاد تركيب خلية الوحدة، فاستخدم للوزن الصيغي لخلية الوحدة.

3.10 احسب مسامية ZIF-8، R (حيث R هي نسبة حجم المسام إلى الحجم الفعلي للمادّة)، وحجم المسام في 1 g من ZIF-8 (V_p ، بوحدّة cm^3).

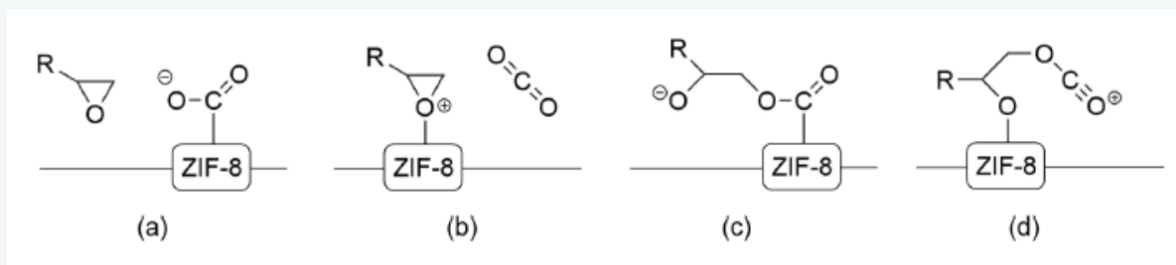
يمكن أن يعمل ZIF-8 أيضًا حفّازًا لتعزيز تحويل CO_2 إلى موادّ كيميائية ذات قيمة مضافة عالية. ومن أكثر المسارات الواعدة لتثبيت CO_2 تحضير الكربونات الحلقية عبر الإضافة الحلقية لـ CO_2 . ويرد مثال على ذلك أدناه:



اقترحت آلية للتحويل الحفزي لـ CO_2 إلى كربونات حلقية على حفّاز ZIF-8:



3.11 إذا كان ZIF-8 يوفّر مواقع حمضية في العملية الحفزية أعلاه، فأكمل الآلية باختيار الأنواع الوسيطة المعقولة من الأنواع التالية:



اختر النوعين الوسيطين الموافقين لـ I و II، على الترتيب.

يُظهر ZIF-8 ثباتًا حراريًا مرتفعًا نسبيًا. غير أنّ دراسة حديثة كشفت أنّ بنيته تتدّمر إذا استُخدم في بيئة حمضية رطبة. وقد أدّى وجود CO_2 و H_2O معًا مع ZIF-8 إلى تكوّن $ZnCO_3$.

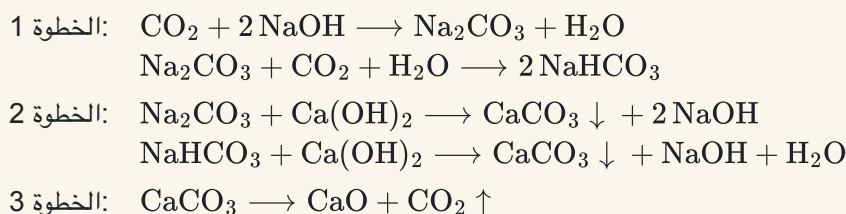
3.12 اكتب المعادلة الموزونة لتفاعل ZIF-8 مع CO_2 و H_2O .

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

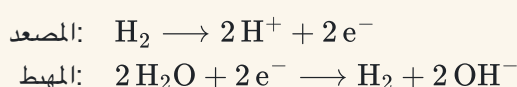
- **3.1 A:** كربونات الكالسيوم، CaCO_3 ، $[\text{Ca}+2]$ ، $\text{B}[-\text{O}]$ ، $\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$: أكسيد الكالسيوم، CaO ، $[\text{Ca}+2]$ ، $[\text{O}-2]$.

- **3.2** التفاعلات الرئيسية هي:

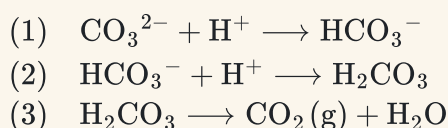


ترد في الحل التفاعلات الصافية المكافئة وتفاعل الإمالة النهائي.

- **3.3**



- **3.4**



- **3.5 (a) و (d)** وفق نموذج النقل المثالي المقصود.

- **3.6** $\dot{n}_{\text{CO}_2(\text{g})} \approx 0.41 \text{ mmol min}^{-1}$ ، والنتيجة الستوكيومترية قبل التقريب هي $0.4137 \text{ mmol min}^{-1}$.

- **3.7** يحتوي قفص هندسي واحد على $[\text{Zn}_{24}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2)_{36}]^{12+}$ ، ويكتب اصطلاحاً $[\text{Zn}_{24}(m \text{ Im})_{36}]^{12+}$.

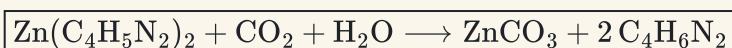
- **3.8** $[\text{Zn}_{12}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2)_{24}]$ ، أو $\text{Zn}_{12}\text{C}_{96}\text{H}_{120}\text{N}_{48}$ ، لكل خلية وحدة.

- **3.9** $S = 1.86 \times 10^3 \text{ m}^2$ لكل 1 g.

- **3.10** $R = 0.376 = 37.6\%$ و $V_p = 0.360 \text{ cm}^3$ لكل 1 g.

- **3.11** $\text{I} = (\text{b})$ ، $\text{II} = (\text{d})$. ترد الأسماء وتمثيلات SMILES التخطيطية أدناه.

- **3.12**



المركب العضوي المتحرر هو 2-ميثيل إيميدازول، Cc1ncc[nH]1 .

الحل

تُعرّف الأسماء وتمثيلات SMILES التالية الأنواع المستخدمة في المعادلات كلها. وتحدّد تمثيلات SMILES المفصولة بنقاط للأملح الأيونات المكوّنة لها؛ ولا تصف الشبكة البلورية.

النوع الكيميائي	SMILES
ثاني أكسيد الكربون، CO_2	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$
الماء، H_2O	O

النوع الكيميائي	SMILES
هيدروكسيد الصوديوم، NaOH	[-OH] . [+Na]
كربونات الصوديوم، Na ₂ CO ₃	C (=O) [O-] [-O] . [+Na] . [+Na]
هيدروجين كربونات الصوديوم، NaHCO ₃	O=C (O) [O-] . [+Na]
هيدروكسيد الكالسيوم، Ca(OH) ₂	[-OH] . [-OH] . [Ca+2]
كربونات الكالسيوم، CaCO ₃	C (=O) [O-] [-O] . [Ca+2]
أكسيد الكالسيوم، CaO	[O-2] . [Ca+2]
الهيدروجين، H ₂	[H] [H]
البروتون، H ⁺	[+H]
أيون الهيدروكسيد، OH ⁻	[-OH]
أيون الكربونات، CO ₃ ²⁻	C (=O) [O-] [-O]
أيون هيدروجين الكربونات، HCO ₃ ⁻	O=C (O) [O-]
حمض الكربونيك، H ₂ CO ₃	O=C (O) O
أيون الصوديوم، Na ⁺	[+Na]
أيون الزنك(II)، Zn ²⁺	[Zn+2]
2-ميثيل إيميدازولات، C ₄ H ₅ N ₂ ⁻ ، واختصاره m Im ⁻	Cc1ncc[n-] 1
2-ميثيل إيميدازول، C ₄ H ₆ N ₂ ، واختصاره HmIm	Cc1ncc[nH] 1
كربونات الزنك، ZnCO ₃	C (=O) [O-] [-O] . [Zn+2]

3.1

يحتوي الراسب على الكالسيوم الذي يوفره هيدروكسيد الكالسيوم، وعلى الكربونات الناتجة من ثاني أكسيد الكربون الممتص. ومن ثمّ فلنّ **A** هو كربونات الكالسيوم، CaCO₃.

يُطلق تحلّله الحراري ثاني أكسيد الكربون، ويترك أكسيد الكالسيوم، CaO، بوصفه **B**. وتُجدّد إمالة هذا الأكسيد هيدروكسيد الكالسيوم.

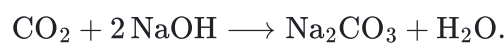
3.2

عند pH يساوي 10،

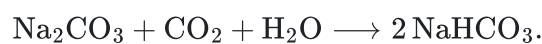
$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^{-}]} = \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} = \frac{4.7 \times 10^{-11}}{10^{-10}} = 0.47.$$

لذلك لا بدّ من أخذ كلّ من الكربونات وهيدروجين الكربونات في الحسبان.

في الخطوة 1، يتفاعل ثاني أكسيد الكربون في البداية مع المحلول الشديد القلوية:



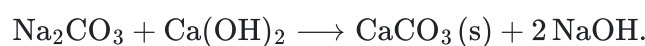
وينتج عن استمرار الامتصاص هيدروجين الكربونات:



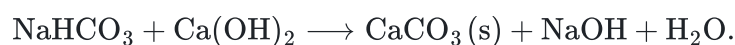
والمعادلة الإجمالية الموافقة لتكوّن هيدروجين الكربونات هي



في الخطوة 2، تترسّب كربونات الكالسيوم، ويتجدّد هيدروكسيد الصوديوم:



وتتفاعل هيدروجين الكربونات أيضًا:



هنا ينتزع الهيدروكسيد أولاً بروتون هيدروجين الكربونات،



وتترسب الكربونات الناتجة مع الكالسيوم.

وللتجديد الجزئي باستخدام كمية أقل من هيدروكسيد الكالسيوم، يكون أحد التفاعلات الصافية المكافئة الممكنة هو



ويمكن لكربونات الصوديوم المتبقية أن تخضع لاحقاً للتفاعل الأول في الخطوة 2.

في الخطوة 3، يسبب التسخين التكلّيس:



وأخيراً، تُغلق الإماهة المذكورة دورة الكالسيوم:

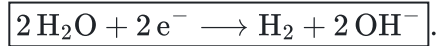


3.3

يتأكسد الهيدروجين عند المصعد، منتجاً بروتوناً واحداً لكل إلكترون منقول:

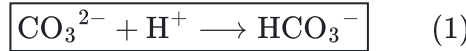


يُختزل الماء عند المهبط، منتجاً الهيدروجين لإعادة تدويره، والهيدروكسيد لتجديد المادة الماصة القلوية:

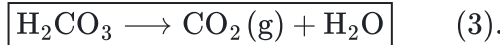


3.4

تعطي البروتنة المتعاقبة في B ما يلي:



يوفر حمض الكربونيك ثاني أكسيد الكربون المذاب؛ وعند بلوغ التشبع، ينطلق ثاني أكسيد الكربون على هيئة غاز:



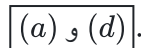
تمثل هذه التفاعلات عمليات الحمض-القاعدة وانطلاق الغاز وفق الاصطلاح المتبع في المسألة لحمض الكربونيك.

3.5

تدفقات الأيونات التي تسهم في العملية هي:

- تنتقل البروتونات عبر M1 من A إلى B، موفرة الحمض اللازم للتفاعلين 1 و2.
- تنتقل أيونات الصوديوم عبر M2 من B إلى C، حاملة شحنة موجبة نحو المهبط وموازنة الهيدروكسيد المتولد هناك.

وعليه، فالاختياران المقصودان هما



3.6

استخدم $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ معدل تولد البروتونات هو

$$\dot{n}_{\text{H}^+} = \frac{I}{F} = \frac{(2.00 \text{ C s}^{-1})(60 \text{ s min}^{-1})}{96485 \text{ C mol}^{-1}} = 1.2437 \text{ mmol min}^{-1}.$$

معدلاً دخول الكربونات وهيدروجين الكربونات هما

$$\dot{n}_{\text{CO}_3^{2-}, \text{in}} = (0.050)(0.0100) = 0.500 \text{ mmol min}^{-1},$$

$$\dot{n}_{\text{HCO}_3^-, \text{in}} = (0.10)(0.0100) = 1.00 \text{ mmol min}^{-1}.$$

أولاً، تحوّل البروتونات بمعدل يقارب $0.500 \text{ mmol min}^{-1}$ الكربونات إلى هيدروجين كربونات. ويحوّل ما يتبقى من إمداد البروتونات هيدروجين الكربونات إلى مجموع حمض الكربونيك وثاني أكسيد الكربون المذاب:

$$\dot{n}_{\text{CO}_2} = 1.2437 - 0.500 = 0.7437 \text{ mmol min}^{-1}.$$

يحمل السائل المشبع الخارج من B ثاني أكسيد الكربون المذاب بمعدل

$$\dot{n}_{\text{CO}_2(\text{aq}), \text{out}} = (0.033 \text{ mol L}^{-1})(0.0100 \text{ L min}^{-1}) = 0.330 \text{ mmol min}^{-1}.$$

وبالتالي،

$$\begin{aligned}\dot{n}_{\text{CO}_2(\text{g})} &= 0.7437 - 0.330 \\ &= 0.4137 \text{ mmol min}^{-1}.\end{aligned}$$

إذن، بدقة مناسبة،

$$\boxed{\dot{n}_{\text{CO}_2(\text{g})} \approx 0.41 \text{ mmol min}^{-1}}.$$

وللتحقّق من الاتّساق، فإنّ معدل هيدروجين الكربونات المتبقّيّة هو

$$0.500 + 1.00 - 0.7437 = 0.7563 \text{ mmol min}^{-1},$$

وهو ما يقابل نحو $0.0756 \text{ mol L}^{-1}$. وعندئذٍ يعطي ثابت تأيّن الحمض المعطى

$$[\text{H}^+]_{\text{B}} \approx K_{\text{a1}} \frac{0.033}{0.0756} = 1.96 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1},$$

أو $\text{pH}_{\text{B}} \approx 6.71$. وعند هذه القيمة من pH،

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \approx 2.4 \times 10^{-4},$$

لذا فإنّ إهمال الكربونات المتبقّيّة مبرّر. أمّا قيمة pH المحدّدة بـ 1 فتخصّ حجرة المصعد A.

3.7

قفص السوداليت هو ثمانيّ سطوح مبنو له ستة أوجه رباعية الأضلاع وثمانية أوجه سداسية الأضلاع. وينتمي كلّ حرف إلى وجهين، ممّا يعطي

$$E = \frac{6(4) + 8(6)}{2} = 36.$$

تلتقي ثلاثة أحرف من القفص عند كلّ رأس، لذا

$$V = \frac{2E}{3} = 24.$$

يوجد أيون زنك واحد عند كلّ رأس، ورابط واحد من 2-ميثيل إيميدازولات على كلّ حرف. ولذلك يحتوي القفص الهندسي على



أو $[\text{Zn}_{24}(\text{Im})_{36}]^{12+}$.

هذا تعداد للذرات والروابط التي تحدّد قفصاً واحداً داخل الإطار الممتدّ. ولكلّ ذرة زنك ثلاث وصلات على امتداد ذلك القفص، ووصلة رابعة تمتدّ إلى الشبكة المحيطة. ولو عوملت المكوّنات المحدودة وحدها بوصفها جزءاً منفصلاً، لكانت شحنتها الشكلية $12 - 36 = -24$ ؛ فالقفص ليس جزيئاً متعادلاً معزولاً.

تمثيلاً SMILES للأيونات المكوّنة هما $[\text{Zn}+2]$ و $[\text{N}-]$ 1. ويحدّد تناسق Zn-N الدوري وهندستها رباعية السطوح بوصف الإطار، لا بتمثيل SMILES جزيئي غير مترابط.

3.8

تحتوي خلية الوحدة المكعبة على مركزي قفص متكافئين:

$$8 \left(\frac{1}{8} \right) + 1 = 2.$$

في ترتيب SOD المائي للفراغ، ينتمي كل رأس زنك إلى أربعة أقفاص، وينتمي كل حرف رابط إلى ثلاثة أقفاص. ومن ثم فإن محتويات خلية الوحدة هي

$$N_{\text{Zn}} = \frac{2(24)}{4} = 12, \quad N_{\text{mIm}} = \frac{2(36)}{3} = 24.$$

وعليه،

$$\boxed{\text{Zn}_{12}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2)_{24} = \text{Zn}_{12}\text{C}_{96}\text{H}_{120}\text{N}_{48}}.$$

الصيغة الأولية هي $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2)_2$. وتمثيل SMILES لتركيبها الأيوني هو [Zn+2].[n-]1.Cc1ncc[n-]1.Cc1ncc[n-]1 ولا يرمز هذا التسلسل روابط التناسق الدورية.

3.9

باستخدام الكتل الذرية القياسية $C = 12.01$ ، $H = 1.008$ ، $N = 14.01$ ، و $Zn = 65.38$ ،

$$M_{\text{mIm}} = 4(12.01) + 5(1.008) + 2(14.01) = 81.10 \text{ g mol}^{-1}.$$

تكون الكتلة المولية لخلايا الوحدة إذن

$$M_{\text{cell}} = 12(65.38) + 24(81.10) = 2730.96 \text{ g mol}^{-1}.$$

تحتوي كل خلية على مسامين كرويين. وباستخدام

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

يكون عدد المسام في 1 g هو

$$N_{\text{pores}} = \frac{(1.00 \text{ g})(2N_A)}{M_{\text{cell}}} = 4.4103 \times 10^{20}.$$

نصف قطر المسام هو

$$r = \frac{1.16}{2} = 0.580 \text{ nm}.$$

ومن ثم،

$$\begin{aligned} S &= N_{\text{pores}} 4\pi r^2 \\ &= (4.4103 \times 10^{20}) 4\pi (0.580 \times 10^{-9} \text{ m})^2 \\ &= 1.8644 \times 10^3 \text{ m}^2. \end{aligned}$$

لذلك،

$$\boxed{S = 1.86 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ لكل } 1 \text{ g}}.$$

3.10

حجم مسام كروي واحد هو

$$V_{\text{sphere}} = \frac{4}{3} \pi (0.580)^3 = 0.817283 \text{ nm}^3.$$

حجم خلية الوحدة هو

$$V_{\text{cell}} = a^3 = (1.632)^3 = 4.346708 \text{ nm}^3.$$

بما أن كل خلية تحتوي على مسامين،

$$R = \frac{2V_{\text{sphere}}}{V_{\text{cell}}} = \frac{2(0.817283)}{4.346708} = 0.376047.$$

ومن ثم،

$$R = 0.376 = 37.6\%.$$

باستخدام $1 \text{ nm}^3 = 10^{-21} \text{ cm}^3$ ، يكون حجم المسام في 1 g هو

$$\begin{aligned} V_p &= N_{\text{pores}} V_{\text{sphere}} \\ &= (4.4103 \times 10^{20})(0.817283 \times 10^{-21} \text{ cm}^3) \\ &= 0.36044 \text{ cm}^3. \end{aligned}$$

لذلك،

$$V_p = 0.360 \text{ cm}^3 \text{ لكل } 1 \text{ g}.$$

3.11

يستقبل موقع حمض لويس زوجاً إلكترونياً من أكسجين الإيبوكسيد. وهذا ينشط الإيبوكسيد نحو فتح الحلقة، ويوافق النوع الوسطي (b).

ثمّ تهاجم ذرة أكسجين من ثاني أكسيد الكربون ذرة كربون الإيبوكسيد الطرفية المبيّنة في المخطّط. وتنكسر الرابطة بين ذرة الكربون التي تعرّضت للهجوم وأكسجين الإيبوكسيد، ممّا يعطي النوع الوسطي (d) ذا الحلقة المفتوحة والمرتبطة بالحفّاز.

وأخيراً، يهاجم أكسجين الإيبوكسيد الأصلي ذرة الكربون الآتية من ثاني أكسيد الكربون. وينتج عن انغلاق الحلقة والتحرّر من الموقع الحمضي الكربونات الحلقية الخماسية الأعضاء.

وعليه،

$$I = (b), \quad II = (d).$$

لإعطاء تمثيلات SMILES تخطيطية دقيقة، لنجعل [1:*] يرمز إلى الموقع الحمضي للحفّاز، و[2:*] يرمز إلى المستبدل R:

النوع الكيميائي	الاسم	تمثيل SMILES التخطيطي
الإيبوكسيد الابتدائي	أوكسيران مستبدل بـ R	C1C01[2:*]
I، الخيار (b)	إيبوكسيد مرتبط بالموقع الحمضي، مرسوم بوصفه ناتج إضافة أوكسونيومياً	1C([*:2])C1[+O][1:*]
II، الخيار (d)	كاتيون ألكوكسي كربونيل ذو حلقة مفتوحة ومرتبطة بالحفّاز	OC([*:2])COC#[O+][1:*]
الناتج	R-1,3,4-ديوكسولان-2-ون	O=C1OCC([*:2])O1

بالنسبة إلى II، يمكن كتابة صيغة الرنين لكاتيون الكربونيل بصورة مكافئة هكذا: $O=C1OCC([*:2])CO[C+]=O[1:*]$.

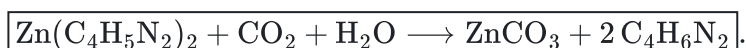
ترمز تمثيلات SMILES هذه الترابط التخطيطي والشحنات الشكلية. ولا يحدّد الرمز البديل للحفّاز ذرة بعينها، كما أنّ الرسوم لا تحدّد هندسة التناسق السطحي تحديداً كاملاً. والتبرّع بزوج إلكترون، وانشطار الرابطة، وانغلاق الحلقة هي خطوات انتقال الإلكترونات الموصوفة أعلاه.

في المثال المرسوم المستبدل بالفينيل، تكون الركيزة هي أكسيد الستايرين (2-فينيل أوكسيران)، c1ccccc1C1C01، ويكون الناتج هو 4-فينيل-1,3,4-ديوكسولان-2-ون، O=C1OCC(c2ccccc2)O1. ولا تحدّد المسألة أيّ كيمياء فراغية مطلقة.

3.12

تحتوي كلّ وحدة صيغة متعادلة من الإطار على أيون زنك واحد وأنيونين من 2-ميثيل إيميدازولات. ويوفّر ثاني أكسيد الكربون والماء مجموعة الكربونات والبروتونين اللّازمين لتحرير جزيئين متعادلين من 2-ميثيل إيميدازول.

لكلّ وحدة صيغة،



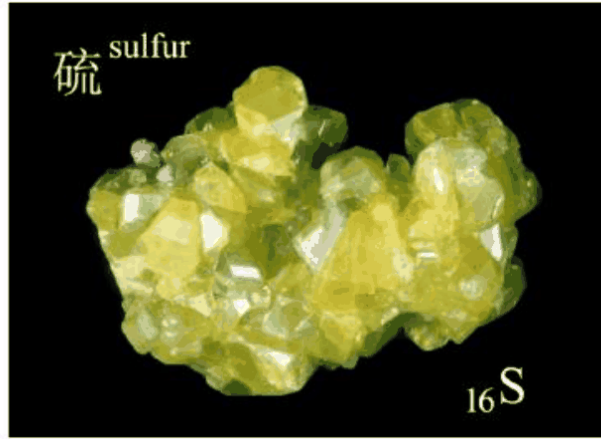
وبصورة مكافئة، باستخدام اختصارات الربيطات المسموح بها،



تترسب كربونات الزنك، بينما تكسر بروتنة الربيطات المتناسقة وصلات Zn-N في الإطار.

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

المسألة 4: رحلة جديدة للكبريت المعروف منذ القدم



عُرف الكبريت واستُخدم منذ العصور القديمة. واليوم، يُستخدم الكبريت على نطاق واسع في الإنتاج الكيميائي والصناعة الدوائية بوصفه مادة خام كيميائية منخفضة التكلفة.

يُستخدم البيريت (FeS_2) عادةً مادةً خاماً في الإنتاج الصناعي للكبريت العنصري. وعند تسخين البيريت في وجود إمداد محدود من الهواء، يبلغ المردود النظري للكبريت العنصري 100%، ويكون الناتج الآخر أكسيداً أسود مغناطيسياً (Fe_3O_4).

4.1 اكتب معادلة التفاعل الموزونة التي تصف التحول السابق.

إضافةً إلى الكبريت، تتولد كمية صغيرة من SO_2 بوصفها ناتجاً ثانوياً أثناء العملية الفعلية. ويمكن تتبّع هذا التفاعل بقياس كمية SO_2 . ويُستخدم الإجراء الآتي للتتبع:

يُسَخَّن مسحوق الخام في فرن أنبوبي مضبوط درجة الحرارة. ويُمتص SO_2 المتولد في محلول NaOH تركيزه 2 mol L^{-1} . وعند اكتمال التفاعل، يُنقل المحلول إلى دورق حجمي سعته 500 mL ويُخَفَّف بالماء المقطر حتى العلامة. ثم يُضاف 25.00 mL من هذا المحلول المخفّف إلى دورق يود يحتوي على 50.00 mL من محلول I_2 القياسي بتركيز $0.05122\text{ mol L}^{-1}$ ، و 5 mL من محلول H_2SO_4 بتركيز 20%. وبعد إبقاء دورق اليود في الظلام مدة 5 min، يُعايَر المحلول بمحلول $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ القياسي بتركيز 0.1012 mol L^{-1} . وعندما يتحول لون المحلول إلى البني الفاتح، يُضاف 3 mL من دليل النشا بتركيز 0.5%. تُستكمل المعايرة حتى يختفي اللون الأزرق.

4.2 اكتب معادلات التفاعلات الموزونة التي يشارك فيها I_2 في القياس السابق.

4.3 في تجربة اختبار من هذا النوع انطلاقاً من البيريت، جُمع 17.6 g من الكبريت العنصري. وأسفر تحليل الغازات الناتجة ثانوياً وفق الإجراء السابق عن استهلاك 18.47 mL من محلول $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ القياسي. بافتراض عدم تكوّن أي أنواع كيميائية أخرى تحتوي على الكبريت، احسب النسبة المئوية من كبريت البيريت التي فقدت على هيئة الناتج الثانوي.

تُعدّ بطارية الليثيوم-الكبريت نظاماً جذاباً لتخزين الطاقة، لأن كثافة طاقتها النظرية العالية تتجاوز كثافة طاقة بطاريات أيون الليثيوم التقليدية. ويمكن تبسيط التفاعل الصافي لبطارية الليثيوم-الكبريت على النحو الآتي: $16\text{Li} + \text{S}_8 \longrightarrow 8\text{Li}_2\text{S}$. ويكون الكبريت المادة الفعالة في المهبط، والليثيوم الفلزي المادة الفعالة في المصعد أثناء التفريغ.

4.4 اكتب المعادلات الموزونة للتفاعلات التي تحدث عند المهبط (a) والمصعد (b) أثناء التفريغ.

4.5 احسب نسبة كتلة المادة الفعالة في المهبط إلى كتلة المادة الفعالة في المصعد، وفق التفاعل الصافي للبطارية.

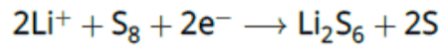
يمكن لبطارية أيون ليثيوم (LIB) متوسط جهد تشغيلها 3.8 V وسعتها القابلة للتسليم 3110 mAh أن تمدّ هاتفًا محمولًا بالطاقة لتشغيل مقاطع الفيديو باستمرار مدة 22 ساعة بعد شحنها بالكامل.

4.6 إذا استُبدلت بطارية LIB بحزمة بطاريات ليثيوم-كبريت مثالية، متوسط جهد تشغيلها 4.2 V وتحتوي على 23 g من الكبريت بوصفه المادة الفعالة في القطب، القدرة على التفاعل وفق النسب الستوكيومترية أثناء التفريغ، فاحسب عدد الساعات التي ستمدّ خلالها حزمة البطاريات الجديدة الهاتف بالطاقة لتشغيل مقاطع الفيديو باستمرار بعد شحنها بالكامل.

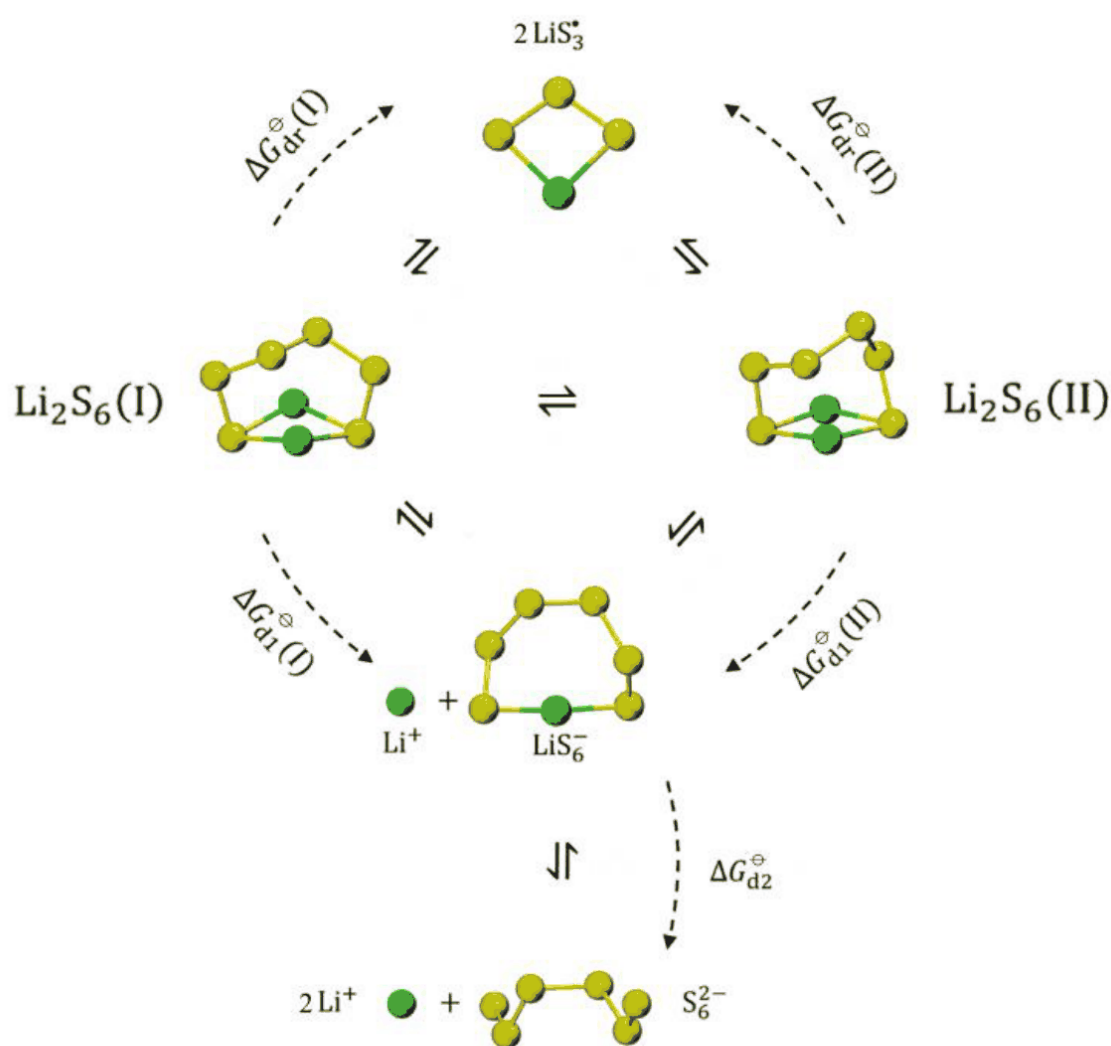
يوجد الكبريت العنصري عمومًا على هيئة جزيئات S_8 . وفي بطاريات الليثيوم-الكبريت الفعلية، لا يُختزل S_8 مباشرةً إلى Li_2S أثناء التفريغ، بل يخضع لتفاعلات متدرجة تولّد متعددات كبريتيد الليثيوم المختلفة القابلة للذوبان (Li_2S_n , $n = 3-8$). ويمكن لمتعددات كبريتيد الليثيوم هذه أن تنتشر إلى المصعد وتؤدي إلى تآكله، مما يسبب فقدان المواد الفعالة في الأقطاب. وتُسمّى هذه الظاهرة «تأثير المكوك».

4.7 اكتب معادلة التفاعل الموزونة لتآكل المصعد بفعل متعددات كبريتيد الليثيوم القابلة للذوبان (Li_2S_n)، الذي ينتج عنه Li_2S .

بغية الحد من «تأثير المكوك»، دُرست على نطاق واسع الأشكال التي توجد بها متعددات الكبريتيد في الإلكتروليت. ويُعدّ Li_2S_6 أحد أبرز النواتج الوسيطة الممثلة لها:



تُظهر دراسة نظرية أن متوافقين ذوي طاقتين متقاربتين، هما $Li_2S_6(I)$ و $Li_2S_6(II)$ ، يوجدان معًا في 1,2-ثنائي ميثوكسي الإيثان (DME)، وهو مذيب شائع للإلكتروليت في بطاريات الليثيوم-الكبريت. ويبيّن تفكك Li_2S_6 في DME أدناه:



Chemical equilibria of Li_2S_6 , LiS_6^- , S_6^{2-} and $\text{LiS}_3^\bullet$ in DME

الأتزانات الكيميائية لـ Li_2S_6 و LiS_6^- و S_6^{2-} و $\text{LiS}_3^\bullet$ في DME

الجدول 4.1 طاقات غيبس للتفكك (kJ mol^{-1}) لتفاعلات مختلفة في DME (298.15 K, 1 bar)

$\Delta G_{\text{dr}}^\ominus(II)$	$\Delta G_{\text{dr}}^\ominus(I)$	$\Delta G_{\text{d2}}^\ominus$	$\Delta G_{\text{d1}}^\ominus(II)$	$\Delta G_{\text{d1}}^\ominus(I)$
43.37	45.13	100.55	18.92	20.68

4.8 باستخدام بيانات الجدول 4.1، احسب نسبة تركيزي المتوافقين عند الأتزان في DME (298.15 K, 1 bar)، $\frac{\text{Li}_2\text{S}_6(II)}{\text{Li}_2\text{S}_6(I)}$.

4.9 باستخدام بيانات الجدول 4.1، احسب ثابت التفكك الظاهري للتفاعل $\text{Li}_2\text{S}_6 \rightarrow \text{Li}^+ + \text{LiS}_6^-$ في DME (298.15 K, 1 bar).

4.10 رتب تراكيز الأتزان الآتية ترتيباً تنازلياً: $[\text{Li}_2\text{S}_6]$ ، $[\text{LiS}_6^-]$ ، $[\text{S}_6^{2-}]$ ، $[\text{LiS}_3^\bullet]$ في DME.

4.11 جهد الاختزال القياسي لليثيوم الفلزي في الماء عند 298.15 K و 1 bar هو:

$$E^\ominus(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3.040 \text{ V}$$

طاقات غيبس القياسية للاستذواب من $\text{Li}^+(\text{g})$ الغازي إلى $\text{Li}^+(\text{sol})$ في مذيبات مختلفة.

$\text{Li}^+(\text{DME})$	$\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})$	
114.6–	116.9–	$\Delta G^\ominus/\text{kJ mol}^{-1}$

احسب جهد الاختزال القياسي لقطب الليثيوم الفلزي في DME.

أظهرت الدراسات أن القوة الدافعة الكهربائية لبطارية الليثيوم-الكبريت تزداد عند استبدال DME بثنائي ميثيل السلفوكسيد (DMSO). لذلك، تسترعي الأشكال التي توجد بها متعددات الكبريتيد في DMSO اهتمام الباحثين أيضاً.

في اختبار، أُضيفت كمية معينة من Li_2S و 4.81 mg من مسحوق الكبريت إلى 10.00 mL من DMSO، ثم سُخِّن المزيج وحُرِّك حتى الذوبان التام (مع إهمال التغير في الحجم). افترض أن متعددات الكبريتيد الآتية وحدها كانت موجودة في DMSO: $\text{S}_3^{\bullet-}$ ، S_4^{2-} ، S_5^{2-} ، S_6^{2-} ، S_7^{2-} ، S_8^{2-} . وكانت نسبة تراكيز الأنواع المحتوية على الكبريت عند الاتزان:

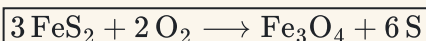
$$[\text{S}_3^{\bullet-}] : [\text{S}_4^{2-}] : [\text{S}_5^{2-}] : [\text{S}_6^{2-}] : [\text{S}_7^{2-}] : [\text{S}_8^{2-}] = 17.50 : 1.00 : 4.50 : 55.00 : 5.00 : 0.75$$

4.12 احسب الكتلة الأصلية m (بوحدة mg) من Li_2S المضافة إلى DMSO.

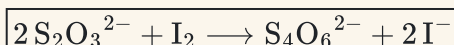
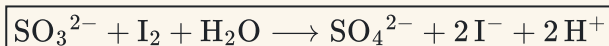
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 4.1

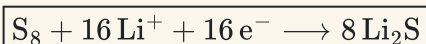


• 4.2

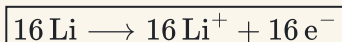


• 4.3 فُقد 5.59% من الكبريت الأصلي على هيئة SO_2 .

• 4.4 المهبط (a):



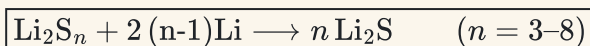
المصعد (b):



• 4.5 $m_{\text{cathode}} : m_{\text{anode}} = 2.31 : 1$.

• 4.6 $t \approx 3.0 \times 10^2 \text{ h}$ ، والنتيجة قبل التقريب هي 300.7 h.

• 4.7



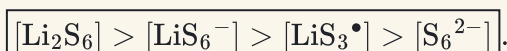
• 4.8

$$\frac{[\text{Li}_2\text{S}_6(II)]}{[\text{Li}_2\text{S}_6(I)]} = 0.492$$

• 4.9 $K_{\text{app}} = 1.60 \times 10^{-4}$ باستخدام فعاليات بلا أبعاد. ويكون حاصل قسمة التراكيز المقابل

$1.60 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ عندما يكون 1 mol L^{-1} $c^\ominus$.

• 4.10 الترتيب المقصود عند التراكيز المعتادة هو



لا تحدد البيانات المعطاة ترتيباً مستقلاً عن التركيز؛ انظر التوضيح المقيّد أدناه.

• 4.11 $E_{\text{DME}}^{\ominus} = -3.016 \text{ V}$ ، على المقياس المرجعي نفسه المستخدم للقيمة في الوسط المائي.

• 4.12 $m(\text{Li}_2\text{S}) = 1.38 \text{ mg}$

جُمعت أسماء الأنواع الكيميائية وتمثيلاتها بصيغة SMILES الواردة في هذه الإجابات في نهاية الحل.

الحل

تُستخدم في الحسابات العددية القيم

$$R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad F = 96485.33 \text{ C mol}^{-1},$$

$$M(\text{S}) = 32.06 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{Li}) = 6.94 \text{ g mol}^{-1}.$$

في حسابات الاتزان، تُقَرَّب الفعاليات بالعلاقة $a_i = [i]/c^{\ominus}$ حيث $c^{\ominus} = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

4.1

تحتوي وحدة صيغة واحدة من المغنيتيت على ثلاث ذرات حديد وأربع ذرات أكسجين. ولذلك يتطلب تكوينها ثلاث وحدات صيغة من البيريت وجزيئي أكسجين. وتتحول ذرات الكبريت الست في البيريت إلى كبريت عنصري:



يرمز S هنا إلى الكبريت العنصري محسوباً بعدد ذرات الكبريت. وعند كتابة المعادلة باستخدام شكله الجزيئي الشائع، ثماني الكبريت الحلقي، تكون المعادلة المكافئة

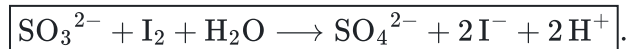


4.2

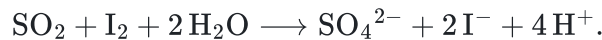
يحوّل المحلول الماصّ القلوي ثاني أكسيد الكبريت إلى كبريتيت:



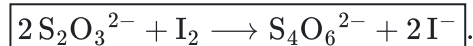
ثم يؤكسد اليود الكبريت من حالة الأكسدة +4 في الكبريتيت إلى +6 في الكبريتات. وتنقل كل ذرة كبريت إلكترونين، بينما يستقبل جزيء يود واحد إلكترونين:



وبصورة مكافئة، عند التعبير عن النوع الكيميائي للكبريت(IV) بثاني أكسيد الكبريت في المحلول الحمضي،



تُحدّد كمية اليود الزائد باستخدام الثيوكبريتات، التي تتأكسد إلى رباعي الثيونات:



إذن، يستهلك مول واحد من ثاني أكسيد الكبريت مولاً واحداً من اليود، ويستهلك كل مول من اليود المتبقي مولين من الثيوكبريتات.

4.3

كمية مادة اليود الابتدائية في الدورق هي

$$n_0(\text{I}_2) = (0.05000 \text{ L})(0.05122 \text{ mol L}^{-1}) = 2.5610 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

وكمية مادة الثيوكبريتات المستخدمة هي

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.01847 \text{ L})(0.1012 \text{ mol L}^{-1}) = 1.869164 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

لذلك، تكون كمية مادة اليود المتبقي

$$n_{\text{remaining}}(\text{I}_2) = \frac{1}{2}n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 9.34582 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

كمية مادة اليود التي استهلكها الكبريت (IV) في العينة المسحوبة ذات الحجم 25.00 mL هي

$$n_{\text{aliquot}}(\text{SO}_2) = 2.5610 \times 10^{-3} - 9.34582 \times 10^{-4} = 1.626418 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

وبالتحويل إلى كامل المحلول ذي الحجم 500 mL،

$$n_{\text{total}}(\text{SO}_2) = \frac{500}{25.00} (1.626418 \times 10^{-3}) = 0.03252836 \text{ mol.}$$

كتلة الكبريت المفقودة في ثاني أكسيد الكبريت هذا هي

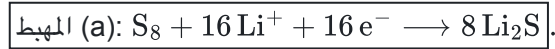
$$m_{\text{lost}}(\text{S}) = (0.03252836)(32.06) = 1.04286 \text{ g.}$$

بما أن الكبريت العنصري المجموع وثاني أكسيد الكبريت يمثلان كل الكبريت الأصلي، فإن

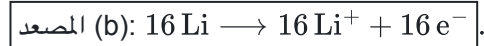
$$\text{النسبة المئوية المفقودة} = \frac{1.04286}{17.6 + 1.04286} \times 100\% = \boxed{5.59\%}.$$

4.4

أثناء التفريغ، يُخترَل الكبريت عند المهبط. وتكتسب كل ذرة كبريت إلكترونين، ولذلك يكتسب جزيء واحد من S_8 ستة عشر إلكترونًا:



يتأكسد الليثيوم عند المصعد:



بجمع نصفي التفاعل هذين، تُحذف أيونات الليثيوم والإلكترونات، فنحصل على التفاعل الكلي المذكور.

4.5

يستهلك التفاعل الكلي مولاً واحداً من S_8 لكل ستة عشر مولاً من الليثيوم:

$$\frac{m_{\text{cathode}}}{m_{\text{anode}}} = \frac{8M(\text{S})}{16M(\text{Li})} = \frac{32.06}{2(6.94)} = 2.3098.$$

لذلك،

$$\boxed{m_{\text{cathode}} : m_{\text{anode}} = 2.31 : 1}.$$

4.6

توفّر البطارية الأصلية طاقة مقدارها

$$E_{\text{LIB}} = (3.8 \text{ V})(3.110 \text{ Ah}) = 11.818 \text{ Wh.}$$

ومن ثم، فإن متوسط القدرة التي يستهلكها الهاتف هو

$$P = \frac{11.818 \text{ Wh}}{22 \text{ h}} = 0.53718 \text{ W.}$$

يستقبل كل مول من ذرات الكبريت مولين من الإلكترونات. ولذلك ينقل التفريغ الكامل لـ 23 g من الكبريت شحنة مقدارها

$$Q = 2F \frac{m(\text{S})}{M(\text{S})} = 2(96485.33) \frac{23}{32.06} = 1.38438 \times 10^5 \text{ C.}$$

باستخدام 1 Ah = 3600 C

$$Q = 38.455 \text{ Ah.}$$

توفّر البطارية البديلة المثالية

$$E_{\text{Li-S}} = (4.2 \text{ V})(38.455 \text{ Ah}) = 161.511 \text{ Wh.}$$

عند استهلاك الهاتف القدرة نفسها،

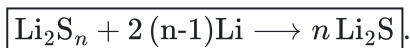
$$t = \frac{161.511 \text{ Wh}}{0.53718 \text{ W}} = 300.66 \text{ h.}$$

إذن، وفق دقة البيانات المعطاة،

$$t \approx 3.0 \times 10^2 \text{ h.}$$

4.7

تكوّن ذرات الكبريت البالغ عددها n في وحدة صيغة واحدة من Li_2S_n عددًا قدره n من وحدات صيغة كبريتيد الليثيوم. وتحتوي هذه النواتج على $2n$ من ذرات الليثيوم؛ توجد اثنتان منها أصلًا في متعدد الكبريتيد، ولذلك يجب أن تأتي $2n - 2$ ذرة من مصعد الليثيوم:



يستهلك هذا التفاعل الليثيوم الفلزي من دون تمرير إلكتروناته عبر الدائرة الخارجية، وهو ما يفسر فقدان المادة الفعالة.

4.8

يتفكك كلا المتوافقين إلى النواتج نفسها، $\text{Li}^+ + \text{LiS}_6^-$. وبناءً على ذلك،

$$G_{II}^\ominus - G_I^\ominus = \Delta G_{\text{d1}}^\ominus(I) - \Delta G_{\text{d1}}^\ominus(II) = 20.68 - 18.92 = 1.76 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

تعطي طاقات التفكك إلى جذور الفرق نفسه: $45.13 - 43.37 = 1.76 \text{ kJ mol}^{-1}$.

للتحول المتبادل بين المتوافقين،

$$\frac{[\text{Li}_2\text{S}_6(II)]}{[\text{Li}_2\text{S}_6(I)]} = \exp\left(-\frac{G_{II}^\ominus - G_I^\ominus}{RT}\right).$$

لذلك،

$$\frac{[\text{Li}_2\text{S}_6(II)]}{[\text{Li}_2\text{S}_6(I)]} = \exp\left[-\frac{1760}{(8.31446)(298.15)}\right] = \boxed{0.492}.$$

يملك المتوافق I طاقة غيبس قياسية أقل، ولذلك يكون أكثر وفرة.

4.9

ثابتا التفكك المنفصلان اللذان لا أبعاد لهما هما

$$K_I = \exp\left[-\frac{20680}{RT}\right] = 2.3824 \times 10^{-4},$$

$$K_{II} = \exp\left[-\frac{18920}{RT}\right] = 4.8457 \times 10^{-4}.$$

لنرمز إلى فعاليتي المتوافقين بـ a_I و a_{II} ، ولتكن $p = a_{\text{Li}} + a_{\text{LiS}_6^-}$ عندئذٍ

$$K_I = \frac{p}{a_I}, \quad K_{II} = \frac{p}{a_{II}}.$$

يُستخدم في الثابت الظاهري مجموع النوعين غير المتفككين:

$$K_{\text{app}} = \frac{p}{a_I + a_{II}} = \frac{1}{K_I^{-1} + K_{II}^{-1}} = \frac{K_I K_{II}}{K_I + K_{II}}.$$

عدديًا،

$$K_{\text{app}} = 1.5972 \times 10^{-4} \approx 1.60 \times 10^{-4}.$$

وبصيغة التراكيز،

$$\frac{[\text{Li}^+][\text{LiS}_6^-]}{[\text{Li}_2\text{S}_6(I)] + [\text{Li}_2\text{S}_6(II)]} = K_{\text{app}} c^\ominus = \boxed{1.60 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}}.$$

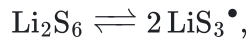
$$C_0 = [\text{Li}_2\text{S}_6(I)] + [\text{Li}_2\text{S}_6(II)].$$

للتفكك الأيوني الثاني،

$$\text{LiS}_6^- \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{S}_6^{2-},$$

$$K_{d2} = \exp\left[-\frac{100550}{RT}\right] = 2.42 \times 10^{-18}.$$

إذن، يكون تكوّن أنيون سداسي الكبريتيد الحر ثنائي الشحنة السالبة محدوداً جداً عند التراكيز المعتادة لأيون الليثيوم. لتكوّن الجذور،



يكون الثابت الظاهري لمجموع المتوافقين

$$K_{r,app} = \frac{\exp[-45130/(RT)]}{1 + 0.491656} = 8.32 \times 10^{-9}.$$

إذا كانت عمليات التفكك هذه المصدر الوحيد لأيونات الليثيوم الحرة، فإن التعادل الكهربائي يعطي

$$[\text{Li}^+] = [\text{LiS}_6^-] + 2[\text{S}_6^{2-}] \approx [\text{LiS}_6^-],$$

لأن التفكك الثاني مهمل عند التراكيز المعتادة. وبناءً على ذلك،

$$[\text{LiS}_6^-] \approx \sqrt{K_{app} C_0 c^\ominus},$$

$$[\text{LiS}_3^\bullet] = \sqrt{K_{r,app} C_0 c^\ominus}.$$

وتكون النسبة بين تركيزيهما تقريباً

$$\frac{[\text{LiS}_6^-]}{[\text{LiS}_3^\bullet]} \approx \sqrt{\frac{1.5972 \times 10^{-4}}{8.3157 \times 10^{-9}}} = 139.$$

إذن، يكون الترتيب المقصود

$$[\text{Li}_2\text{S}_6] > [\text{LiS}_6^-] > [\text{LiS}_3^\bullet] > [\text{S}_6^{2-}].$$

لكن المتباينة الأولى تتطلب تقريباً

$$C_0 > \sqrt{K_{app} C_0 c^\ominus} \iff C_0 > K_{app} c^\ominus = 1.60 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

عند تركيز منخفض بما يكفي، يصبح التفكك الأيوني واسع النطاق وتنعكس تلك المتباينة. لذلك، فإن الترتيب المذكور مشروط بالتركيز؛ وليس نتيجة عامة لطاقت غيبس القياسية وحدها.

لنقل أيون ليثيوم من DME إلى الماء طاقة غيبس قياسية مقدارها

$$\Delta G_{tr}^\ominus = \Delta G_{solv, H_2O}^\ominus - \Delta G_{solv, DME}^\ominus = -116.9 - (-114.6) = -2.3 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

يمكن تمثيل الاختزال في DME بالدورة الديناميكية الحرارية الآتية:

1. نقل Li^+ من DME إلى الماء.

2. اختزال أيون الليثيوم المائي إلى ليثيوم فلزي.

ومن ثم

$$\Delta G_{\text{red,DME}}^{\ominus} = \Delta G_{\text{tr}}^{\ominus} + \Delta G_{\text{red,H}_2\text{O}}^{\ominus}.$$

باستخدام $\Delta G^{\ominus} = -FE^{\ominus}$ لهذا التفاعل ذي الإلكترون الواحد،

$$-FE_{\text{DME}}^{\ominus} = -2300 - FE_{\text{H}_2\text{O}}^{\ominus},$$

إذن

$$E_{\text{DME}}^{\ominus} = E_{\text{H}_2\text{O}}^{\ominus} + \frac{2300}{F} = -3.040 + \frac{2300}{96485.33}.$$

لذلك،

$$\boxed{E_{\text{DME}}^{\ominus} = -3.016 \text{ V}}.$$

تتوافق الإشارة مع التثبيت الأضعف لأيون الليثيوم في DME: إذ يكون اختزاله أكثر ملاءمة بدرجة طفيفة.

4.12

لتكن التراكيز مساوية للنسب العددية المذكورة مضروبة في عامل مشترك x ، وحدته mol L^{-1} .

تركيز ذرات الكبريت النسبي هو

$$3(17.50) + 4(1.00) + 5(4.50) + 6(55.00) + 7(5.00) + 8(0.75) = 450.00.$$

إذن، تكون كمية المادة الكلية لذرات الكبريت $450xV$.

أيون جذر ثلاثي الكبريت أحادي الشحنة؛ أما جميع الأيونات الأخرى المدرجة فثنائية الشحنة. ولذلك يكون مجموع تركيز الشحنات السالبة

$$17.50 + 2(1.00 + 4.50 + 55.00 + 5.00 + 0.75) = 150.00.$$

لتكن n_0 كمية مادة كبريتيد الليثيوم الابتدائية. يوفر كل مول مولين من أيونات الليثيوم، ولذلك يعطي ميزان الشحنة

$$2n_0 = 150xV, \quad n_0 = 75xV.$$

ويعطي ميزان الكبريت

$$n_0 + n_{\text{powder}} = 450xV.$$

بطرح الكبريت الذي وفره كبريتيد الليثيوم ابتداءً،

$$n_{\text{powder}} = (450 - 75)xV = 375xV.$$

وبناءً على ذلك،

$$\frac{n_{\text{powder}}}{n_0} = \frac{375}{75} = 5.$$

يُختزل الحجم المشترك. لذلك،

$$n_0 = \frac{1}{5} \frac{4.81 \text{ mg}}{32.06 \text{ mg mmol}^{-1}} = 0.030006 \text{ mmol}.$$

بما أن

$$M(\text{Li}_2\text{S}) = 2(6.94) + 32.06 = 45.94 \text{ mg mmol}^{-1},$$

$$m(\text{Li}_2\text{S}) = (0.030006)(45.94) = \boxed{1.38 \text{ mg}}.$$

أسماء الأنواع الكيميائية وتمثيلاتها بصيغة SMILES

تُبين تمثيلات الأملاح أدناه المكوّنات الأيونية الشكلية. وهي لا ترمز الشبكات البلورية أو التناسق مع المذيب أو هندسة التناسق بين الليثيوم والكبريت. وعلى وجه الخصوص، يمتلك متوافقاً Li_2S_6 تمثيل SMILES نفسه لوحدة الصيغة؛ وتُبين ترتيباتهما الفراغية المختلفة في الشكل المعطى. ويحدّد تمثيل SMILES لـ S_8 حلقة ثمانية الأعضاء، لكنه لا يحدّد توافقها التاجي.

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
FeS ₂	البيريت؛ ثنائي كبريتيد الحديد(II)، تمثيل أيوني شكلي	[-S] [-S] . [Fe+2]
Fe ₃ O ₄	المغنيتيت؛ أكسيد الحديد(II,III)، تمثيل أيوني شكلي	O-] . [O-2] . [O-2] . [O-2] . [Fe+3] . [Fe+3] . [Fe+2] [2
S ₈	ثماني الكبريت الحلقي	S1SSSSSSS1
O ₂	ثنائي الأكسجين	O=O
SO ₂	ثاني أكسيد الكبريت	O=S=O
H ₂ O	الماء	O
OH ⁻	أيون الهيدروكسيد	[-OH]
H ⁺	أيون الهيدروجين؛ بروتون	[+H]
SO ₃ ²⁻	أيون الكبريتيت	S (=O) [O-] [-O]
SO ₄ ²⁻	أيون الكبريتات	S (=O) (=O) [O-] [-O]
I ₂	اليود	II
I ⁻	أيون اليوديد	[-I]
S ₂ O ₃ ²⁻	أيون الثيوكبريتات	S (=O) (=O) [S-] [-O]
S ₄ O ₆ ²⁻	أيون رباعي الثيونات	S (=O) (=O) SSS (=O) (=O) [O-] [-O]
Li	الليثيوم؛ تمثيل ذري للعنصر الفلزي	[Li]
Li ⁺	أيون الليثيوم	[+Li]
S ²⁻	أيون الكبريتيد	[S-2]
Li ₂ S	كبريتيد الليثيوم	[S-2] . [+Li] . [+Li]
LiS ₆ ⁻	أنيون سداسي كبريتيد الليثيوم أحادي الشحنة السالبة	SSSS [S-] [-S] . [+Li]
S ₃ ^{•-}	أنيون جذر ثلاثي الكبريت	S [S] [-S]
LiS ₃ [•]	جذر ثلاثي كبريتيد الليثيوم	S [S] [-S] . [+Li]
DME	1,2-ثنائي ميثوكسي الإيثان	COCCOC
DMSO	ثنائي ميثيل السلفوكسيد	CS (C) =O

تُظهر تمثيلات SMILES للجذور تمثيلاً واحداً تكون فيه الشحنة والجذر موضعين؛ ولا تصف عدم التوضع الفعلي للّف المغزلي والشحنة. لتعددات الكبريتيد في معادلة التاكل العامة وحساب الاتزان النهائي التمثيلات الشكلية الآتية:

n	S_n^{2-} : الاسم وتمثيل SMILES	Li_2S_n : الاسم وتمثيل SMILES
3	أيون ثلاثي الكبريتيد: S [S-] [-S]	ثلاثي كبريتيد الليثيوم: S [S-] [-S] . [+Li] . [+Li]
4	أيون رباعي الكبريتيد: SS [S-] [-S]	رباعي كبريتيد الليثيوم: SS [S-] [-S] . [+Li] . [+Li]
5	أيون خماسي الكبريتيد: SSS [S-] [-S]	خماسي كبريتيد الليثيوم: SSS [S-] [-S] . [+Li] . [+Li]
6	أيون سداسي الكبريتيد: SSSS [S-] [-S]	سداسي كبريتيد الليثيوم: SSSS [S-] [-S] . [+Li] . [+Li]
7	أيون سباعي الكبريتيد: SSSSS [S-] [-S]	سباعي كبريتيد الليثيوم: SSSSS [S-] [-S] . [+Li] . [+Li]

الاسم وتمثيل SMILES: Li_2S_n	الاسم وتمثيل SMILES: S_n^{2-}	n
ثمانى كبريتيد الليثيوم: $[\text{Li}] \cdot [\text{Li}] \cdot [\text{S}] \cdot [\text{S}] \cdot [\text{S}] \cdot [\text{S}] \cdot [\text{S}] \cdot [\text{S}]$	أيون ثمانى الكبريتيد: $[\text{S}] \cdot [\text{S}] \cdot [\text{S}] \cdot [\text{S}] \cdot [\text{S}] \cdot [\text{S}] \cdot [\text{S}] \cdot [\text{S}]$	8

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: التحولات المتبادلة بين أكاسيد النيتروجين

15% من المجموع

السؤال	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	المجموع
النقاط	4	4	2	4	3	8	4	6	4	6	45
الدرجة											

تُعدُّ أكاسيد النيتروجين (ومنها N_2O و NO و NO_2 و N_2O_4 وغيرها، ويُرمز إليها عادةً بـ NO_x) من ملوثات الهواء الرئيسية التي قد تسبب سلسلة من المشكلات، مثل استنزاف الأوزون، والأمطار الحمضية، والضباب الدخاني الكيميائي الضوئي، وتأثير الاحتباس الحراري. ولذلك، يجب التحكم في انبعاثات NO_x وتحولاتها لتحسين جودة الهواء. لندرس هنا أكسدة NO إلى NO_2 من خلال التفاعل $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$.

الجزء A

من المقبول عمومًا أن هذا التفاعل يجري في الغلاف الجوي وفق الآلية الآتية:



التفاعلات (1) و (2) والتفاعل العكسي للتفاعل (1) تفاعلات أولية. والتفاعل (1) تفاعل اتزان مسبق، ويُرمز إلى ثابت اتزانه بدلالة التراكيز بـ K_{c1} . أما التفاعل (2) فهو الخطوة المحددة لسرعة التفاعل الكلي، وثابت سرعته هو k_2 .

5.1 استنتج تعبير سرعة التفاعل الكلي $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ بدلالة $[\text{NO}]$ و $[\text{O}_2]$ و K_{c1} و k_2 . **4.0 نقاط**

يمكن وصف اعتماد K_{c1} على درجة الحرارة تقريبًا بالعلاقة $\ln K_{c1} = M - (N/T)$ (حيث M و N ثابتان). ويتبع تغير k_2 مع درجة الحرارة معادلة أرهينيوس، بعامل ما قبل أُسّي A_2 وطاقة تنشيط ظاهرية $E_{a,2}$. افترض أن A_2 و $E_{a,2}$ مستقلان عن درجة الحرارة.

5.2 استنتج تعبري عامل ما قبل الأُس (A_+) وطاقة التنشيط الظاهرية (E_{a+}) للتفاعل $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ بدلالة M و N و A_2 و $E_{a,2}$. **4.0 نقاط**

ثابت السرعة الظاهري (k_+) للتفاعل الكلي هو $6.63 \times 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$ عند 600 K، وطاقة تنشيطه الظاهرية هي 1.20 kJ mol^{-1} .

5.3 احسب ثابت سرعة هذا التفاعل (بوحدة $\text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$) عند 700 K. **2.0 نقطتان**

إنثالبيات التكوين القياسية ($\Delta_f H_m^\ominus$) والإنثروبيا القياسية ($S_m^\ominus$) عند 298.15 K هي كما يأتي:

$S_m^\ominus$	33.1	91.3	(kJ mol^{-1})	$\Delta_f H_m^\ominus$	NO ₂ (g)	O ₂ (g)	NO(g)
					240.1	205.2	210.8
							$(\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$

يمكن اعتبار التغيرين القياسيين في إنثالبي التفاعل وإنثروبيته للتفاعل $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ مستقلين عن درجة الحرارة. وتُعدُّ جميع الغازات مثالية في الأسئلة الآتية.

5.4 احسب ثابت الاتزان الديناميكي الحراري ($K_p^\ominus$) لهذا التفاعل عند 600 K. نقاط

5.5 احسب التغير القياسي في الطاقة الداخلية $\Delta_r U_m^\ominus$ (بوحدة kJ mol^{-1}) لهذا التفاعل عند 600 K. نقاط

تُظهر الملاحظة التجريبية أن سرعة التفاعل $2\text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ مستقلة عن تركيزي NO و O_2 .

5.6 استنتج تعبير سرعة هذا التفاعل (يمكن استخدام k_- مباشرةً للتعبير عن ثابت السرعة الظاهري)، واحسب قيمة ثابت السرعة الظاهري k_- عند 600 K.

(إذا لم تتمكن من إيجاد $K_p^\ominus(600\text{ K})$ في السؤال 5.4، فاستخدم $K_p^\ominus(600\text{ K}) = 350.0$ **نقاط 8.0**)

يُدخل غاز NO_2 إلى وعاء ثابت الحجم يُحافظ على درجة حرارته عند 600 K، ويُترك حتى يصل إلى الاتزان. ويتحول 20 بالمئة من المتفاعل إلى NO و O_2 . وتُعد جميع الغازات مثالية.

5.7 احسب الضغط الكلي لنظام التفاعل هذا عند الاتزان. (إذا لم تتمكن من إيجاد $K_p^\ominus(600\text{ K})$ في السؤال 5.4، فاستخدم $K_p^\ominus(600\text{ K}) = 350.0$ **نقاط 4.0**)

B الجزء

تُعد غازات العادم الصناعية مصدرًا رئيسيًا لـ NO_x . وتتمثل إحدى طرق خفض انبعاثات NO_x في أكسدة NO إلى NO_2 ، ثم امتصاص NO_2 المتكوّن بواسطة مواد ماصة. ولكن، بسبب انخفاض تركيز NO في غازات العادم، تكون أكسدته التلقائية في الغلاف الجوي بطيئة جدًا بحيث لا تلبي متطلبات الصناعة. وتُستخدم عادةً حفازات صلبة لتسريع هذا التفاعل. تجري أكسدة NO على سطح حفاز معيّن (**CatX**) وفق الآلية الآتية (يُرمز إلى موقع الامتزاز بـ Site):



$$r_{S+1} = k_{S+1} [\text{O}_2] \theta_v^2 \quad r_{S-1} = k_{S-1} \theta_{\text{O}}^2$$



$$r_{S+2} = k_{S+2} [\text{NO}] \theta_v \quad r_{S-2} = k_{S-2} \theta_{\text{NO}}$$



$$r_{S+3} = k_{S+3} [\text{NO}] \theta_{\text{O}}$$



$$r_{S+4} = k_{S+4} \theta_{\text{NO}_2} \quad r_{S-4} = k_{S-4} [\text{NO}_2] \theta_v$$

افترض أن امتزاز NO و NO₂ و O (الناتج من تفكك O₂) لا يمكن أن يتجاوز تغطية أحادية الطبقة، وأن هذه الأنواع الكيميائية تمتز على النوع نفسه من المواقع السطحية. ويُرمز إلى كسور تغطيتها السطحية (θ)، المُعرَّفة بأنها نسبة عدد مواقع الامتزاز المشغولة إلى العدد الكلي لمواقع الامتزاز) بـ θ_{NO} و θ_{NO_2} و θ_O ، على الترتيب. ومن ثم، فإن كسر مواقع الامتزاز غير المشغولة (θ_v) هو $\theta_v = 1 - \theta_{NO} - \theta_{NO_2} - \theta_O$. افترض أن جميع عمليات الامتزاز وإزالة الامتزاز أسرع بكثير من التفاعل (S3).

5.8 استنتج تعبير θ_v بدلالة [NO] و [O₂] و [NO₂] وثوابت السرعة الداخلة في التفاعلات (S1)–(S4). **6.0 نقاط**

5.9 اختر التعبير الصحيح لسرعة التفاعل $2 NO (g) + O_2 (g) \longrightarrow 2 NO_2 (g)$ في بداية التفاعل. افترض أن تركيز NO₂ وامتزازه كلاهما مهملاً. **4.0 نقاط**

- (A) $r_{S+} = \frac{k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[NO][O_2]^{0.5}}{1 + (k_{S+1}[O_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[NO]/k_{S-2}}$
- (B) $r_{S+} = \frac{0.5k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[NO][O_2]^{0.5}}{1 + (k_{S+1}[O_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[NO]/k_{S-2}}$
- (C) $r_{S+} = \frac{k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})[NO][O_2]^{0.5}}{1 + k_{S+1}[O_2]/k_{S-1} + k_{S+2}[NO]/k_{S-2}}$
- (D) $r_{S+} = \frac{k_{S+4}k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[NO][O_2]^{0.5}/k_{S-4}}{1 + k_{S+1}([O_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[NO]/k_{S-2}}$

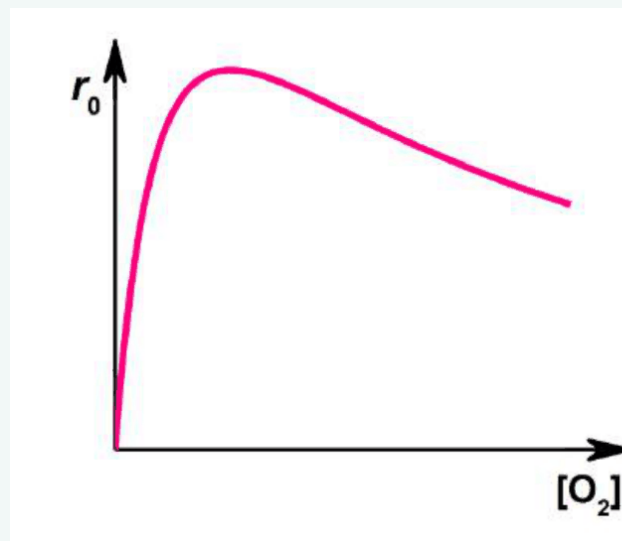
في بعض الحفازات، يجري التفاعل السطحي عبر مسار بديل عن التفاعل (S3):



$$r_{S+5} = k_{S+5}\theta_{NO}\theta_O$$

هذه الخطوة أيضاً هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل الكلي.

يُستخدم حفاز (CatY) لتعزيز التفاعل $2 NO + O_2 \longrightarrow 2 NO_2$. عندما تكون درجة الحرارة وتركيز NO ثابتين، تتغير السرعة الابتدائية للتفاعل مع تركيز O₂ كما يأتي:



5.10 اختر آلية تتفق مع هذا المنحنى. **6.0 نقاط**

S3 (A)

S5 (B)

(C) لا يمكن تحديدها

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 5.1: $k_+ = k_2 K_{c1}$ ومن ثم $r_+ = k_2 K_{c1} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$.
- 5.2: $A_+ = A_2 e^M$, $E_{a+} = E_{a,2} + RN$.
- 5.3: $k_+(700 \text{ K}) = 6.86 \times 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$.
- 5.4: $K_p^\ominus(600 \text{ K}) = 2.99 \times 10^2$ بلا أبعاد.
- 5.5: $\Delta_r U_m^\ominus(600 \text{ K}) = -111.4 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- 5.6: $r_- = k_- [\text{NO}_2]^2$, $k_-(600 \text{ K}) = 44.4 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.
- 5.7: $P_{\text{eq}} = 0.588 \text{ bar} = 58.8 \text{ kPa}$.
- 5.8:

$$\theta_v = \left[1 + \sqrt{\frac{k_{S+1}[\text{O}_2]}{k_{S-1}}} + \frac{k_{S+2}[\text{NO}]}{k_{S-2}} + \frac{k_{S-4}[\text{NO}_2]}{k_{S+4}} \right]^{-1}$$

- 5.9 (B): سرعة التفاعل الكلي هي $\frac{1}{2} r_{S+3}$.
- 5.10 (B)، الآلية (S5).

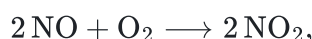
الحل

استخدم $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ والضغط القياسي $p^\ominus = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

أسماء الجزيئات وتمثيلات SMILES المستخدمة في المسألة هي:

الصيغة	الاسم	SMILES
NO	أكسيد النيتريك (أحادي أكسيد النيتروجين)	O=[N]
O ₂	ثنائي الأكسجين	O=O
NO ₂	ثنائي أكسيد النيتروجين	[O-] (O=) [+N]
N ₂ O ₂	ثنائي أكسيد ثنائي النيتروجين، ثنائي الوحدات من NO	O=NN=O
N ₂ O	أكسيد النيتروز (أحادي أكسيد ثنائي النيتروجين)	N#[N+] [O-]
N ₂ O ₄	رباعي أكسيد ثنائي النيتروجين	[O-] (O=) [+N] (O=) [+N] [O-]

يوضح تمثيل SMILES لثنائي الوحدات اتصالاً عبر رابطة N-N دون تحديد التشكل الفراغي. ولا يعبر التمثيل التقليدي O=O عن حالة اللف المغزلي الثلاثية لثنائي الأكسجين. ولم تُحدد هندسات الارتباط بالسطح، ولذلك لا يمكن تعيين بُنى كاملة للمادة المتزنة والحفاظ معاً. للتفاعل الكلي كما هو مكتوب،



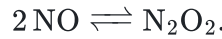
تكون السرعة المُطبَّعة وفق المعاملات الستوكيومترية هي

$$r = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}.$$

عندما يجري التفاعل في كلا الاتجاهين، فإن $r = r_+ - r_-$.

5.1

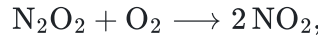
الاتزان المسبق هو



وبالتالي،

$$K_{c1} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2}, \quad [\text{N}_2\text{O}_2] = K_{c1}[\text{NO}]^2.$$

الخطوة الأولى المحددة للسرعة هي



وسرعتها

$$r_2 = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2].$$

ينتج عن حدوث هذه الخطوة مرة واحدة جزيئان من NO_2 ، تماماً كما في المعادلة الكلية. ولذلك فإن $r_+ = r_2$ ، مما يعطي

$$\boxed{r_+ = k_2 K_{c1} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}.$$

إذن ثابت السرعة الظاهري هو

$$\boxed{k_+ = k_2 K_{c1}}.$$

5.2

تعطي علاقتنا الاعتماد على درجة الحرارة المعطتان

$$K_{c1} = e^M e^{-N/T}, \quad k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_{a,2}}{RT}\right).$$

ومن ثم

$$\begin{aligned} k_+ &= A_2 e^M \exp\left(-\frac{N}{T} - \frac{E_{a,2}}{RT}\right) \\ &= A_2 e^M \exp\left[-\frac{E_{a,2} + RN}{RT}\right]. \end{aligned}$$

بالمقارنة مع $k_+ = A_+ \exp[-E_{a+}/(RT)]$ نحصل على

$$\boxed{A_+ = A_2 e^M}, \quad \boxed{E_{a+} = E_{a,2} + RN}.$$

5.3

علاقة أرهينيوس لدرجتي حرارة هي

$$\ln \frac{k_+(700)}{k_+(600)} = \frac{E_{a+}}{R} \left(\frac{1}{600} - \frac{1}{700} \right).$$

باستخدام $E_{a+} = 1.20 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

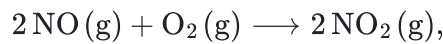
$$\ln \frac{k_+(700)}{6.63 \times 10^5} = \frac{1200}{8.314} \left(\frac{1}{600} - \frac{1}{700} \right) = 0.03437.$$

ولذلك،

$$\boxed{k_+(700 \text{ K}) = 6.63 \times 10^5 e^{0.03437} = 6.86 \times 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}}.$$

5.4

للتفاعل



تكون إنتالبيّة التكوين القياسية لـ $\text{O}_2(\text{g})$ في حالته العنصرية مساوية للصفر. ومن ثم

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} &= 2(33.1) - 2(91.3) - 0 \\ &= -116.4 \text{ kJ mol}^{-1},\end{aligned}$$

و

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}}^{\ominus} &= 2(240.1) - 2(210.8) - 205.2 \\ &= -146.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

عند 600 K،

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus} &= \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} - T\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}}^{\ominus} \\ &= -116.4 - 600(-0.1466) \\ &= -28.44 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

بما أن

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus} = -RT \ln K_p^{\ominus},$$

نحصل على

$$K_p^{\ominus} = \exp\left(\frac{28440}{8.314(600)}\right) = 299.234.$$

ولذلك،

$$\boxed{K_p^{\ominus}(600 \text{ K}) = 2.99 \times 10^2}.$$

ثابت الاتزان الديناميكي الحراري هذا بلا أبعاد.

5.5

للغازات المثالية،

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} = \Delta_{\text{r}}U_{\text{m}}^{\ominus} + \Delta n_g RT.$$

التغير في كمية المادة الغازية وفق المعاملات الستوكيومترية هو

$$\Delta n_g = 2 - (2 + 1) = -1.$$

ولذلك،

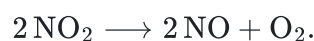
$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}U_{\text{m}}^{\ominus} &= \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} - \Delta n_g RT \\ &= -116.4 + \frac{8.314(600)}{1000} \\ &= -111.4116 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

إذن،

$$\boxed{\Delta_{\text{r}}U_{\text{m}}^{\ominus}(600 \text{ K}) = -111.4 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

5.6

التفاعل العكسي هو



نعرف نسبة التراكيز عند الاتزان

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2}{[\text{NO}]_{\text{eq}}^2 [\text{O}_2]_{\text{eq}}}.$$

عند الاتزان، تتساوى سرعتا التفاعل الأمامي والعكسي:

$$r_{-, \text{eq}} = k_+ [\text{NO}]_{\text{eq}}^2 [\text{O}_2]_{\text{eq}} = \frac{k_+}{K_c} [\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2.$$

بما أن سرعة التفاعل العكسي تعتمد فقط على $[\text{NO}_2]$ ، فإن الاتساق مع هذه العلاقة لمخاليط الاتزان يعطي

$$\boxed{r_- = k_- [\text{NO}_2]^2}, \quad \boxed{k_- = \frac{k_+}{K_c}}.$$

ثابت الاتزان بدلالة الضغوط، الخالي من الأبعاد، هو

$$K_p^\ominus = \frac{(p_{\text{NO}_2}/p^\ominus)^2}{(p_{\text{NO}}/p^\ominus)^2 (p_{\text{O}_2}/p^\ominus)}.$$

بالتعويض بـ $p_i = [i]RT$

$$K_p^\ominus = \frac{p^\ominus}{RT} K_c, \quad K_c = \frac{RT}{p^\ominus} K_p^\ominus.$$

باستخدام $R = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$K_c = \frac{(0.08314)(600)}{1} (299.234) = 1.4927 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}.$$

ولذلك،

$$\boxed{k_- = \frac{6.63 \times 10^5}{1.4927 \times 10^4} = 44.4 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}}.$$

بالنسبة إلى مساهمة التفاعل العكسي وحدها، تكون سرعة الاختفاء المقابلة

$$-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2r_- = 2k_- [\text{NO}_2]^2.$$

5.7

الاتزان هو



لتكن الكمية الابتدائية من NO_2 هي n_0 . عند تحوّل 20%:

النوع الكيميائي	الكمية عند الاتزان	الكسر المولي عند الاتزان
NO_2	$0.80n_0$	8/11
NO	$0.20n_0$	2/11
O_2	$0.10n_0$	1/11

الكمية الكلية هي $1.10n_0$. وباستخدام $p_i = y_i P$ ، يكون ثابت الاتزان لتفاعل الأكسدة الأمامي

$$\begin{aligned} K_p^\ominus &= \frac{y_{\text{NO}_2}^2}{y_{\text{NO}}^2 y_{\text{O}_2}} \frac{p^\ominus}{P} \\ &= \frac{(8/11)^2}{(2/11)^2 (1/11)} \frac{p^\ominus}{P} \\ &= 176 \frac{p^\ominus}{P}. \end{aligned}$$

ومن ثم

$$P = \frac{176p^{\ominus}}{K_p^{\ominus}} = \frac{176}{299.234} \text{ bar} = 0.588 \text{ bar} = 58.8 \text{ kPa}.$$

5.8

نرمز بـ * إلى موقع امتزاز شاغر، وبـ $O \cdot$ و $NO \cdot$ و $NO_2 \cdot$ إلى المواقع المشغولة.

تكون خطوات الامتزاز وإزالة الامتزاز السريعة في حالة اتزان تقريباً.

بالنسبة إلى (S1)،



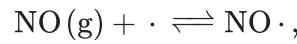
ومن ثم

$$k_{S+1}[O_2]\theta_v^2 = k_{S-1}\theta_O^2.$$

بأخذ الجذر غير السالب ذي المعنى الفيزيائي،

$$\theta_O = \sqrt{\frac{k_{S+1}[O_2]}{k_{S-1}}} \theta_v.$$

بالنسبة إلى (S2)،



ومن ثم

$$k_{S+2}[NO]\theta_v = k_{S-2}\theta_{NO},$$

مما يعطي

$$\theta_{NO} = \frac{k_{S+2}[NO]}{k_{S-2}} \theta_v.$$

بالنسبة إلى (S4)،



ومن ثم

$$k_{S+4}\theta_{NO_2} = k_{S-4}[NO_2]\theta_v,$$

مما يعطي

$$\theta_{NO_2} = \frac{k_{S-4}[NO_2]}{k_{S+4}} \theta_v.$$

بالتعويض في موازنة المواقع

$$1 = \theta_v + \theta_O + \theta_{NO} + \theta_{NO_2}$$

نحصل على

$$\theta_v = \frac{1}{1 + \sqrt{k_{S+1}[O_2]/k_{S-1}} + k_{S+2}[NO]/k_{S-2} + k_{S-4}[NO_2]/k_{S+4}}.$$

5.9

في البداية، يكون حد امتزاز NO_2 مهماً. ولذلك،

$$\theta_O = \frac{\sqrt{k_{S+1}[O_2]/k_{S-1}}}{1 + \sqrt{k_{S+1}[O_2]/k_{S-1}} + k_{S+2}[NO]/k_{S-2}}.$$

الخطوة البطيئة هي



حيث

$$r_{\text{S}+3} = k_{\text{S}+3}[\text{NO}]\theta_{\text{O}}.$$

ينتج عن كل حدوث لهذه الخطوة جزيء واحد ممتز من NO_2 ، يتحرر سريعاً من السطح بإزالة الامتزاز. ويلزم حدوث (S3) مرتين لكل حدوث واحد للتفاعل الكلي



إذن،

$$r_{\text{S}+} = \frac{1}{2}r_{\text{S}+3},$$

و

$$r_{\text{S}+} = \frac{0.5k_{\text{S}+3}(k_{\text{S}+1}/k_{\text{S}-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + (k_{\text{S}+1}[\text{O}_2]/k_{\text{S}-1})^{0.5} + k_{\text{S}+2}[\text{NO}]/k_{\text{S}-2}}.$$

الاختيار الصحيح هو (B).

5.10

بالنسبة إلى الخطوة البطيئة البديلة،



تكون السرعة الكلية

$$r_{\text{S}+} = \frac{1}{2}k_{\text{S}+5}\theta_{\text{NO}}\theta_{\text{O}}.$$

عند ثبات درجة الحرارة و $[\text{NO}]$ ، نعرّف

$$b = \frac{k_{\text{S}+2}[\text{NO}]}{k_{\text{S}-2}}, \quad a = 1 + b, \quad x = \sqrt{\frac{k_{\text{S}+1}[\text{O}_2]}{k_{\text{S}-1}}}.$$

هنا يكون a و b ثابتين، بينما يزداد x بزيادة $[\text{O}_2]$.

مع إهمال امتزاز NO_2 الابتدائي،

$$\theta_v = \frac{1}{a+x}, \quad \theta_{\text{O}} = \frac{x}{a+x}, \quad \theta_{\text{NO}} = \frac{b}{a+x}.$$

بالنسبة إلى الآلية (S3)،

$$r_{\text{S}+}^{(\text{S3})} = \frac{1}{2}k_{\text{S}+3}[\text{NO}]\frac{x}{a+x}.$$

مشتقتها هي

$$\frac{dr_{\text{S}+}^{(\text{S3})}}{dx} = \frac{1}{2}k_{\text{S}+3}[\text{NO}]\frac{a}{(a+x)^2} > 0.$$

إذن تزداد سرعتها بصورة رتيبة مقتربةً من قيمة ثابتة.

بالنسبة إلى الآلية (S5)،

$$r_{\text{S}+}^{(\text{S5})} = \frac{1}{2}k_{\text{S}+5}\frac{bx}{(a+x)^2},$$

و

$$\frac{dr_{S+}^{(S5)}}{dx} = \frac{1}{2} k_{S+5} b \frac{a-x}{(a+x)^3}.$$

هذه المشتقة موجبة عندما $x < a$ ، وتساوي صفراً عند $x = a$ ، وسالبة عندما $x > a$. ولذلك ترتفع السرعة إلى قيمة عظمى ثم تنخفض، كما هو موضح في الشكل. ويتحقق القيمة العظمى عند

$$\sqrt{\frac{k_{S+1}[\text{O}_2]}{k_{S-1}}} = 1 + \frac{k_{S+2}[\text{NO}]}{k_{S-2}}.$$

عند ارتفاع تركيز الأكسجين، يشغل الأكسجين معظم المواقع ويقلل التغطية السطحية لـ NO الممتز. وبما أن (S5) يتطلب كلا النوعين الممتزين، فإن سرعته تنخفض.

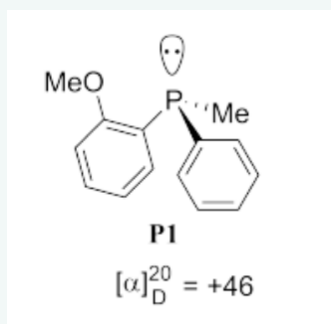
ولذلك فإن الاختيار المتسق هو

(S5) الآلية (B).

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: تسخير الفوسفينات

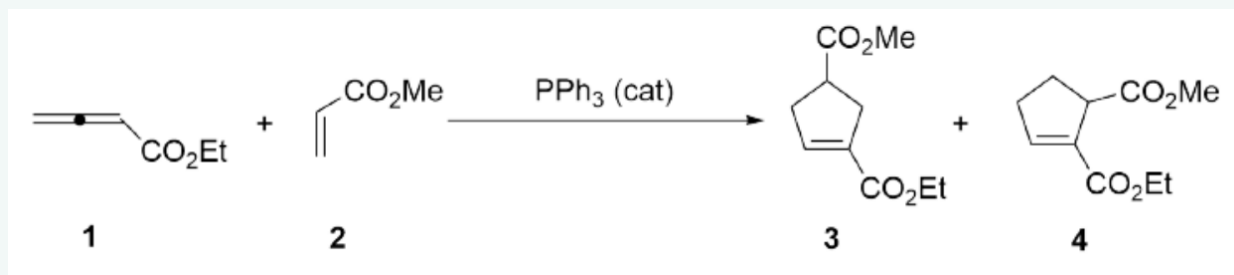
الفوسفينات هي النظائر الفوسفورية للأمينات. وهي تحمل أيضاً زوجاً إلكترونياً حراً على ذرة الفوسفور، ولذلك تُظهر قاعدية لويس أو صفة النوكليوفيل. ولكن، على خلاف الأمينات الثالثة، يمكن عزل الفوسفينات الكيرالية مثل **P1**، التي تحمل ثلاثة مستبدلات مختلفة، على هيئة متماكبات مرآتية منفردة. وكثيراً ما تُستخدم الفوسفينات الكيرالية بوصفها ربيطات كيرالية في التحفيز بالفلزات الانتقالية.



6.1 عيّن التشكيل المطلق للفوسفين **P1** باستخدام الرمز *R/S*.

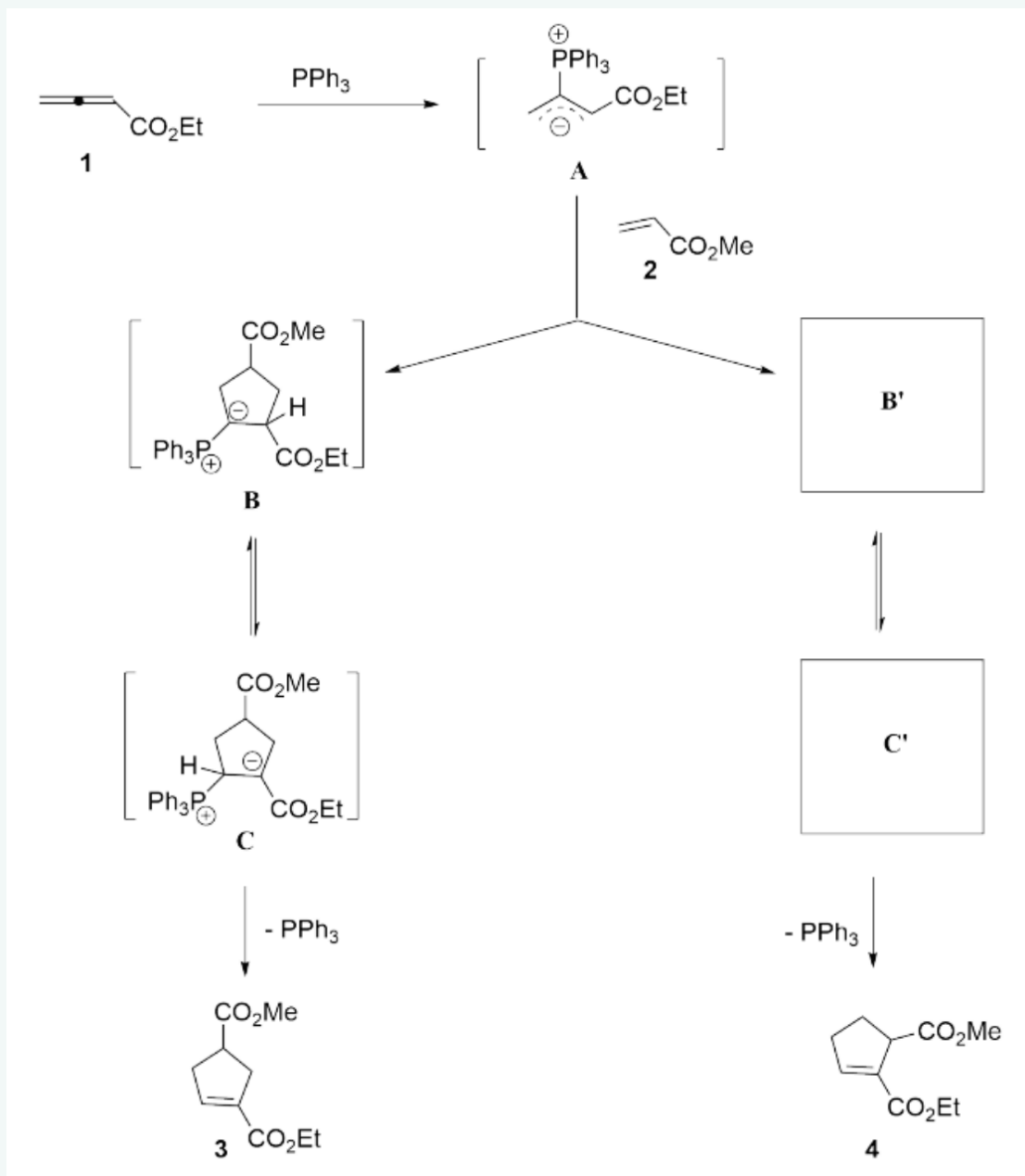
خلال العقدين الماضيين، ومع التطور السريع للتحفيز العضوي، ظهر عدد كبير من تفاعلات الاصطناع المحفزة بالفوسفينات النوكليوفيلية. ومن أشهر هذه التفاعلات تفاعل الإضافة الحلقية (2+3) لـ Lu، الذي طوّره لأول مرة العالم الصيني Xiyun Lu. فعلى سبيل المثال، بوجود ثلاثي فينيل الفوسفين حفّازاً، يتفاعل ألينوات الإيثيل **1** وأكريلات الميثيل **2** بسهولة ليعطيا مشتقين من السيكلوبنتين، هما **3** (الناتج الرئيسي) و **4** (الناتج الثانوي).

الإضافة الحلقية (2+3) لـ Lu:



وفقاً لآلية مقبولة عمومًا، يُعد تفاعل (3+2) LU تفاعل إضافة حلقية شكلياً. في البداية، يُجري الحفّاز ثلاثي فينيل الفوسفين إضافة نوكلوفيلية إلى ألينوات الإيثيل 1، مولدًا وسيطاً ثنائي القطب A، يخضع بعد ذلك لتفاعل تحلق مع أكريلات الميثيل 2 عبر مسارين. في المسار المؤدي إلى المركب 3، يتحول وسيط إيليد الفوسفور B المتولد في وسط التفاعل تحولاً عكوساً إلى الوسيط C عن طريق انتقال بروتون؛ ويخضع C لتفاعل حذف يعطي الناتج إيليد الفوسفور B'، الذي يتحول أيضاً تحولاً عكوساً إلى الوسيط C' عن طريق انتقال بروتون؛ ويخضع C' لتفاعل حذف يعطي الناتج الثاني 4 ويجدد حفّاز الفوسفين.

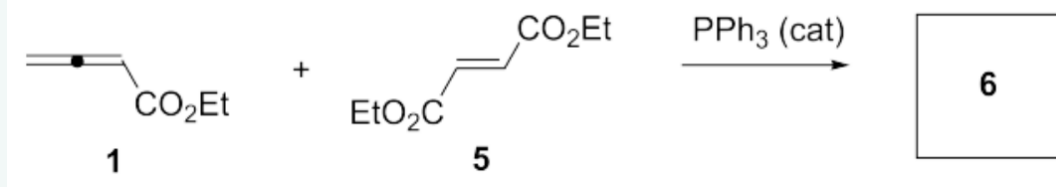
الآلية:



6.2 ارسم بنيّتي الرنين الرئيسيتين اللتين تسهمان في هجين الرنين A الموضّح (لا تؤخذ مساهمة مجموعة الإستر في الحساب، ولا يلزم بيان الكيمياء الفراغية).

6.3 ارسم بنيّتي الوسيطين B' و C' (لا يلزم بيان الكيمياء الفراغية).

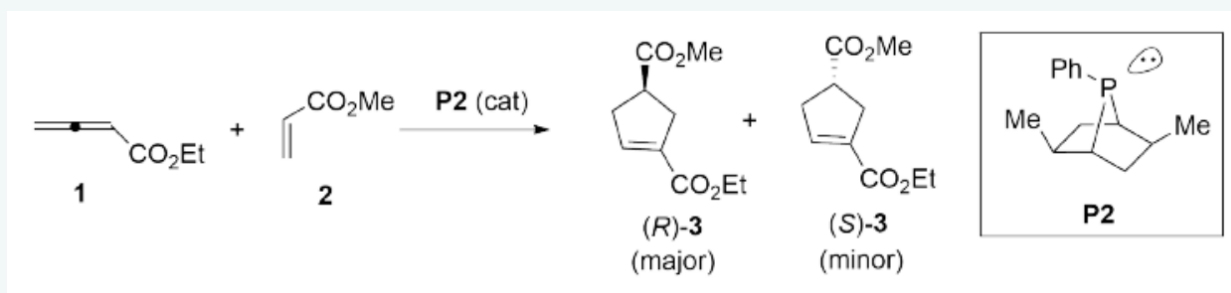
في ظروف مماثلة، يعطي ألينوات الإيثيل 1 وفومارات ثنائي الإيثيل 5 بسهولة ناتج الإضافة الحلقية الموافق 6.



6.4 ارسم بنية المركب 6 (لا يلزم بيان الكيمياء الفراغية).

يمكن إجراء الإضافة الحلقية غير المتناظرة (2+3) لـ LU بسهولة باستخدام حفّازات فوسفين كيرالية. فعلى سبيل المثال، بوجود الفوسفين الكيرالي ثنائي الحلقة P2 حفّازاً، أعطى ألينوات الإيثيل 1 وأكريلات الميثيل 2 بسهولة ناتج الإضافة الحلقية 3 المُغنى بأحد المتماكين المرآتين، بقيمة ee مقدارها 80% (الفائض المرآتي).

الإضافة الحلقية غير المتناظرة (2+3) لـ Lu:



معادلة حساب ee:

$$ee = \frac{n_{\text{major}} - n_{\text{minor}}}{n_{\text{major}} + n_{\text{minor}}} \times 100\%$$

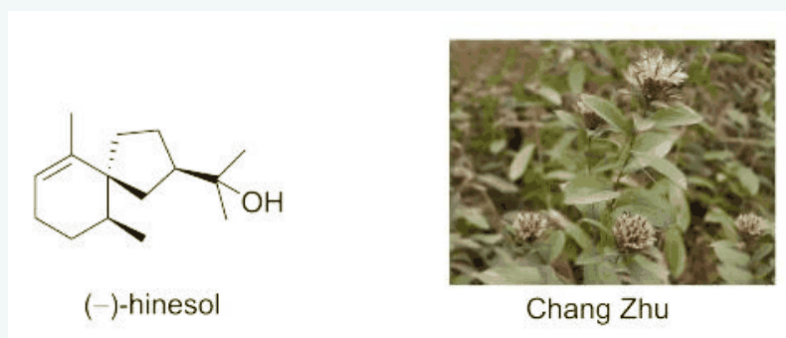
n_{major} = كمية المتماكب المرآتي الرئيسي

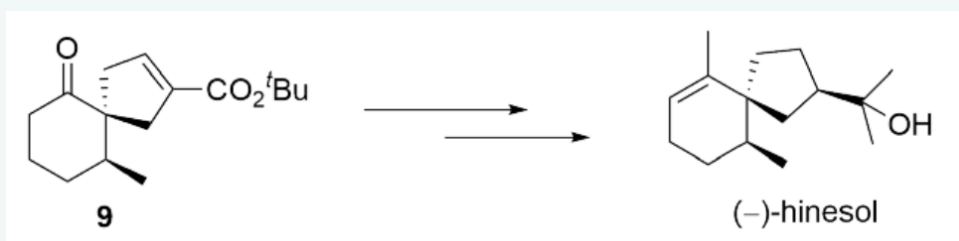
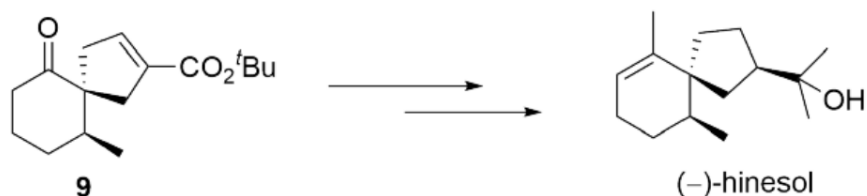
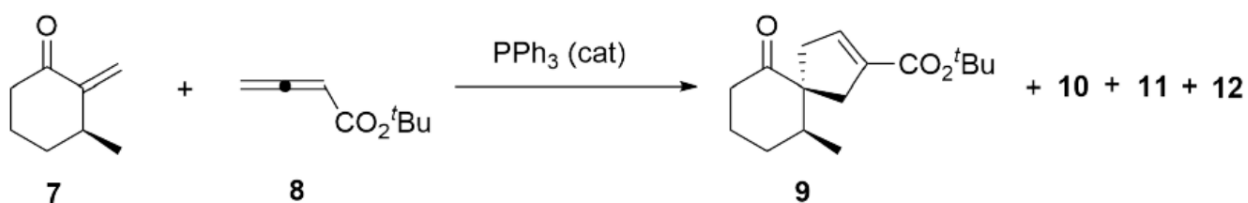
n_{minor} = كمية المتماكب المرآتي الثانوي

6.5 حدّد مراكز الكيرالية في الفوسفين الكيرالي P2 باستخدام علامات النجمة. (ملاحظة: تُخصم درجات عن كل نجمة موضوعة خطأً حتى بلوغ 0 درجة)

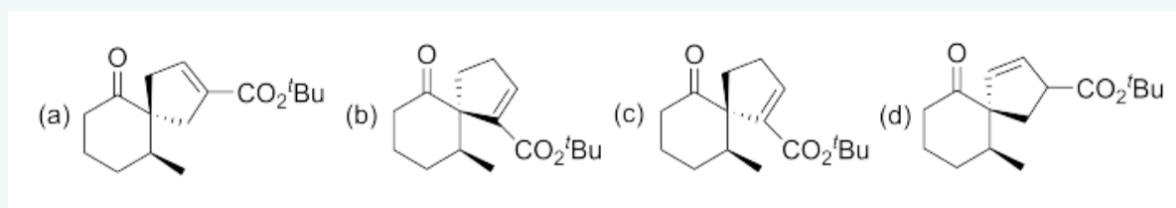
6.6 أعطِ النسبة $n_{\text{major}}/n_{\text{minor}}$ للناتج 3.

يُعدّ تفاعل الإضافة الحلقية (2+3) لـ LU أداة متعددة الاستخدامات في الاصطناع العضوي. فعلى سبيل المثال، استُخدم بنجاح لاصطناع (-)-هينيسول، وهو مكوّن مهم في العشبة الطبية الصينية تشانغ تشو (*Atractylodes lancea* var *Chinensis*). وبوجود PPh₃ حفّازاً، خضع السيكلوهكسانون الكيرالي 7 لتفاعل تحلّق مع ألينوات ثالثي البوتيل 8، فأعطى ناتجاً رئيسياً 9 وثلاثة نواتج ثانوية 10 و11 و12. وجميع النواتج الثانوية 10-12 متماكبات للمركب 9. ويمكن تحويل المركب 9 بسهولة إلى (-)-هينيسول بعملية متعددة الخطوات.





6.7 اختر، من بين المركبات الآتية، المركب الذي لا ينتمي إلى النواتج الثانوية 10-12.

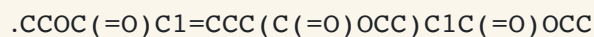


نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

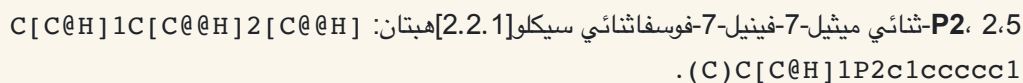
الإجابات

- 6.1: R . **P1** هو (R) -ميثيل-(2-ميثوكسي فينيل)(فينيل)فوسفين: COc1ccccc1[P@](C)(C)c1ccccc1.
- 6.2: البنيتان المساهمتان في رنين الأيون ثنائي القطب الأليلي β -ثلاثي فينيل الفوسفونيوم **A** هما:
- البنية المساهمة ذات الكربانيون عند α : $\text{C}=\text{C}([\text{P}^+](\text{c1ccccc1})(\text{c1ccccc1})\text{c1ccccc1})$ $[\text{CH}-]\text{C}(=\text{O})\text{OCC}$
- البنية المساهمة ذات الكربانيون عند γ : $[\text{CH}_2-]\text{C}([\text{P}^+](\text{c1ccccc1})(\text{c1ccccc1})\text{c1ccccc1})$ $(\text{c1ccccc1})\text{c1ccccc1}=\text{C}(=\text{O})\text{OCC}$
- 6.3:
- **B**، إيليد ثلاثي فينيل الفوسفونيوم الحلقي: $1([\text{P}^+](\text{c2ccccc2})[-\text{C}]$ $(\text{c2ccccc2})\text{c2ccccc2})\text{C}(\text{C}(=\text{O})\text{OCC})\text{C}(\text{C}(=\text{O})\text{OC})\text{CC1}$
- **C**، إينولات إستر الفوسفونيوم الناتجة عن انتقال البروتون: $\text{C1}([\text{P}^+](\text{c2ccccc2})(\text{c2ccccc2})\text{c2ccccc2})$ $[\text{C}-]\text{C}(=\text{O})\text{OCC})\text{C}(\text{C}(=\text{O})\text{OC})\text{CC1}$

- **6.4:** 6 هو سيكلوبنت-3-ين-2،3-1-ثلاثي كربوكسيالات ثلاثي الإيثيل:



- **6.5:** ضع العلامات على أربع ذرات كربون: ذرتي الكربون عند رأسي الجسر المرتبطتين بالفوسفور، وذرتي كربون الحلقة الحاملتين لمجموعتي الميثيل. وهذه هي **C1** و **C2** و **C4** و **C5** في هيكل 7-فوسفاثنائي سيكلو[2.2.1]هبتان. لا تضع علامة على الفوسفور.



- **6.6:** $n_{\text{major}}/n_{\text{minor}} = 9$ ، أو 1 : 9؛ ويحتوي المزيج على 90% من (*R*)-3 و 10% من (*S*)-3.

- **6.7:** (*d*) لا ينتمي إليها. وهو (5*S*,6*S*)-6-ميثيل-10-أوكسوسبيرو[4.5]ديس-3-ين-2-كربوكسيالات ثلاثي البوتيل، مع عدم تحديد التشكيل عند $C2: O=C1CCC[C@H](C)[C@]12CC(C(=O)OC(C)(C)C)C=C2$.

الحل

6.1

في الفوسفور ذي البنية الهرمية، يُعامل الزوج الإلكتروني الحر بوصفه المجموعة الأدنى أولوية. ويكون ترتيب الأولوية وفق قواعد CIP كما يأتي:

الزوج الإلكتروني الحر > ميثيل > فينيل > ميثوكسي فينيل-2

تبدأ المجموعات العضوية الثلاث جميعها بذرة كربون. وتتقدم المجموعتان العطريتان على الميثيل في المقارنة التالية، ويميز الأكسجين في الموضع أورثو مجموعة 2-ميثوكسي فينيل عن الفينيل.

في الرسم، تُمثل رابطة الفينيل بإسفين ممتلئ متجه نحو الناظر، بينما يقع الميثيل خلف مستوى الصفحة. وعند توجيه الزوج الإلكتروني الحر، الأدنى أولوية، بعيداً عن الناظر، يصبح التسلسل $3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ في اتجاه عقارب الساعة. ومن ثم فإن تشكيل **P1** هو *R*.

لا يثبت الدوران الضوئي الموجب الموضح في الشكل، في حد ذاته، أن التشكيل هو *R*؛ إذ يستند تعيين التشكيل إلى الهندسة الجزيئية وأولويات CIP.

6.2

المادتان الابتدائيتان المعنيتان هنا هما بوتا-2،3-ديينوات الإيثيل، أو ألينوات الإيثيل **1**، $C=C=CC(=O)OCC$ ، وثلاثي فينيل الفوسففين، $P(c1cccc1)(c1cccc1)c1cccc1$.

سمّ ذرة كربون الألينوات المجاورة للإستر α ، وذرة كربون الألين المركزية β ، وذرة كربون الميثيلين الطرفية γ . يهاجم الفوسفور الموضع β ، وتنتقل إلكترونات π للرابطة $\alpha-\beta$ إلى α . وينتج عن ذلك البنية المساهمة الأولى:



للحصول على البنية المساهمة الثانية، انقل الزوج الإلكتروني الحر على كربون α إلى الرابطة $\alpha-\beta$ ، وانقل إلكترونات π للرابطة $\gamma-\beta$ إلى γ . وعليه، في الرسوم المطلوبة:

- يكون الفوسفور موجب الشحنة ومرتباً بالموضع β في كلتا البنيتين المساهمتين.
- تحتوي إحدى البنيتين المساهمتين على رابطة مزدوجة $\gamma-\beta$ وشحنة سالبة على α .
- تحتوي الأخرى على رابطة مزدوجة $\alpha-\beta$ وشحنة سالبة على γ .
- تبقى مجموعة الإستر دون تغيير.

هذه بُنى مساهمة في رنين أيون ثنائي القطب واحد، وليست أنواعاً كيميائية يتحول بعضها إلى بعض بانتقال بروتون.

6.3

الشريك الألكيني هو أكريلات الميثيل **2**، أو بروب-2-ينوات الميثيل، $C=CC(=O)OC$.

الناتجان هما:

- 3، 4-(ميثوكسي كربونيل)سيكلوبنت-1-ين-1-كربوكسيلاات الإيثيل: $CCOC(=O)C1=CCC(C(=O)OC)C1$.
- 4، 5-(ميثوكسي كربونيل)سيكلوبنت-1-ين-1-كربوكسيلاات الإيثيل: $CCOC(=O)C1=CCCC1C(=O)OC$.

في المسار الثانوي، يرتبط الطرف γ من A بذرة الكربون الطرفية لأكريلات الميثيل. ويُغلق الكربانيون الناتج، المشتق من الأكريلات، الحلقة بارتباطه بكربون α في الأليينات، فينتج 'B'.

لرسم البنية بدقة، رُقم ذرات الحلقة الخماسية بالتتابع كما يأتي:

ذرة الحلقة	الأصل	المستبدلات في 'B'
1	كربون β في الأليينات	PPh_3^+ ، شحنة سالبة على الكربون، دون هيدروجين
2	كربون α في الأليينات	CO_2Et وذرة هيدروجين واحدة
3	كربون الأكريلات الحامل لمجموعة الإستر	CO_2Me وذرة هيدروجين واحدة
4	كربون الأكريلات الطرفي	ميثيلين
5	كربون γ في الأليينات	ميثيلين

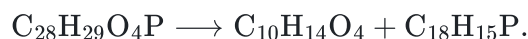
جميع روابط الحلقة في 'B' أحادية. وتُميز الشحنتان الشكليتان المتجاورتان على كربون الحلقة 1 والفوسفور إيليد الفوسفور.

لرسم 'C'، انقل الهيدروجين من كربون الحلقة 2 إلى كربون الحلقة 1:

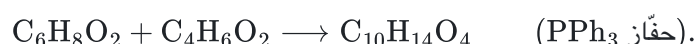
- يصبح الكربون 1 متعادلاً ويحمل هيدروجيناً و PPh_3^+ .
- يحمل الكربون 2 الشحنة السالبة و CO_2Et ، دون هيدروجين.
- يبقى نمط الترابط في بقية البنية دون تغيير.

أخيراً، يُكوّن الزوج الإلكتروني الحر على الكربون 2 الرابطة المزدوجة بين الكربون 1 والكربون 2. وتتكرر رابطة الكربون-الفوسفور، وتعود إلكتروناتها إلى الفوسفور، فيتحرر ثلاثي فينيل الفوسفين ويتكوّن 4.

تفاعل الحذف موزون من حيث الذرات:



وتكون معادلة الإضافة الحلقية الكلية، لأيٍّ من المتماكين الموضعيين، كما يأتي:



6.4

فومارات ثنائي الإيثيل 5، أي (E)-بوت-2-ينديوات ثنائي الإيثيل، هي $CCOC(=O)/C=C/C(=O)OCC$.

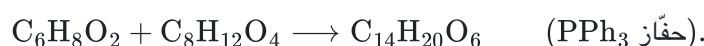
تحمل كلٌّ من ذرتي كربون الألكين فيها مجموعة إيثوكسي كربونيل. وتدخل كلتا الذرتين في الحلقة الخماسية الجديدة مع الاحتفاظ بهذين المستبدلين. ويوفّر الأليينات ذرات كربون الحلقة الثلاث الأخرى ومجموعة الإستر الثالثة.

وبناءً على ذلك، يحتوي 6 على:

- مجموعة CO_2Et واحدة على إحدى ذرات كربون الألكين.
- مجموعة CO_2Et واحدة على كلٍّ من ذرتي كربون متجاورتين مشبعتين في الحلقة.

يعطي الاتجاهان الممكنان للفومارات البنية الترابطية نفسها، لأن الفومارات متناظرة. ولا يلزم تحديد الكيمياء الفراغية.

المعادلة الكلية الموزونة هي:



6.5

توجد أربعة مراكز كيرالية في P2:

1. ذرتا كربون الحلقة الحاملتان لمجموعة الميثيل، **C2** و **C5**. ترتبط كل منهما بهيدروجين وميثيل ومسارين مختلفين عبر الهيكل ثنائي الحلقة.

2. ذرتا الكربون عند رأسي الجسر، **C1** و **C4**. ترتبط كل منهما بهيدروجين وفوسفور ومسارين كربونيين مختلفين؛ يمر أحد المسارين مباشرة بذرة كربون حاملة لمجموعة ميثيل، بينما يمر الآخر بذرة كربون ميثيلية.

ضع نجمة على كل من ذرات الكربون الأربع هذه.

الربطتان الكربونيتان المرتبطتان بالفوسفور متكافئتان ضمن البنية الفراغية. ولذلك لا يحمل الفوسفور ثلاثة مستبدلات عضوية يمكن تمييز بعضها عن بعض، وهو ليس مركز كيرالية إضافياً.

يسجل ترميز SMILES التماكيبي الوارد في الإجابة التشكيلات الأربعة لذرات الكربون؛ لكنه لا يعيد تمثيل منظور الرسم المحدد المستخدم لإظهار البنية القفصية.

6.6

لتكن:

$$r = \frac{n_{\text{major}}}{n_{\text{minor}}}.$$

باستخدام القيمة المعطاة للفائض المراتبي ee، وهي 80%،

$$\frac{r - 1}{r + 1} = 0.80,$$

إذن:

$$r - 1 = 0.80r + 0.80, \quad 0.20r = 1.80, \quad \boxed{r = 9}.$$

وبصورة مكافئة:

$$x_{\text{major}} = \frac{1 + 0.80}{2} = 0.90, \quad x_{\text{minor}} = \frac{1 - 0.80}{2} = 0.10.$$

النسبة عديمة الأبعاد. والمتماكيان المراتبان هما:

- الرئيسي (*R*)-3: (4*R*)-4-ميثوكسي كربونيل سيكلوبنت-1-ين-1-كربوكسيلات الإيثيل، CCOC(=O)C1=CC[C@@H](C)C1.
- الثانوي (*S*)-3: (4*S*)-4-ميثوكسي كربونيل سيكلوبنت-1-ين-1-كربوكسيلات الإيثيل، CCOC(=O)C1=CC[C@H](C)C1.

6.7

المركبان الابتدائيان هما:

- 7، (3*S*)-3-ميثيل-2-ميثيلدين سيكلوهكسان-1-ون: C=C1[C@@H](C)CCCC1=O.
- 8، بوتا-2،3-ديينوات ثالثي البوتيل: C=C=CC(=O)OC(C)(C)C.

تُمثل إضافتهما الحلقية بالمعادلة الجزيئية الموزونة:



يُحتفظ بالمركز الفراغي الموجود أصلاً والحامل لمجموعة الميثيل. ويمكن تكوين نمطي ترابط متماكين موضعياً، ويمكن لكل منهما أن يعطي أياً من التشكيلين عند مركز السيبرو الجديد. وينتج عن ذلك أربعة نواتج في المجموع: الناتج الرئيسي 9 والنواتج الثانوية الثلاثة الممتلئة بالبنى (a) و (b) و (c).

وهوياتها هي:

البنية	الاسم	SMILES
9	(5S,6S)-6-ميثيل-10-أوكسوسبيرو[4.5]ديس-2-ين-2-كربوكسيلات ثالثي البوتيل	<chem>O=C1CCC[C@H](C)[C@]12CC(C(=O)OC(C)(C)C)=CC2</chem>
(a)	(5R,6S)-6-ميثيل-10-أوكسوسبيرو[4.5]ديس-2-ين-2-كربوكسيلات ثالثي البوتيل	<chem>O=C1CCC[C@H](C)[C@]12CC(C(=O)OC(C)(C)C)=CC2</chem>
(b)	(5R,6S)-6-ميثيل-10-أوكسوسبيرو[4.5]ديس-1-ين-1-كربوكسيلات ثالثي البوتيل	<chem>O=C1CCC[C@H](C)[C@]12C(C(=O)OC(C)(C)C)=CCC2</chem>
(c)	(5S,6S)-6-ميثيل-10-أوكسوسبيرو[4.5]ديس-1-ين-1-كربوكسيلات ثالثي البوتيل	<chem>O=C1CCC[C@H](C)[C@@]12C(C(=O)OC(C)(C)C)=CCC2</chem>

ومن ثم فإن (a) هو إيمر 9 عند مركز السبيرو، بينما يمثل (b) و (c) التشكيلين عند مركز السبيرو للمتماكب الموضعي البديل. في كلٍّ من هذه النواتج، يُكوّن حذف الفوسفين رابطة مزدوجة تشارك فيها ذرة كربون α الحاملة لمجموعة الإستر في الأليونات. ولذلك تكون مجموعة الإستر مترافقة مع الرابطة المزدوجة في الحلقة. في (d)، ترتبط مجموعة الإستر بذرة كربون مشبعة في الحلقة، وتقع الرابطة المزدوجة في موضع آخر. ولا ينتج نمط الترابط هذا عن أيٍّ من مساري الإضافة الحلقية/الحذف الموضحين. ولذلك،

لا ينتمي إلى النواتج 10–12 (d).

لم يُحدّد في الرسم تشكيل المركز الفراغي الإضافي المشبع والحامل لمجموعة الإستر في (d).

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

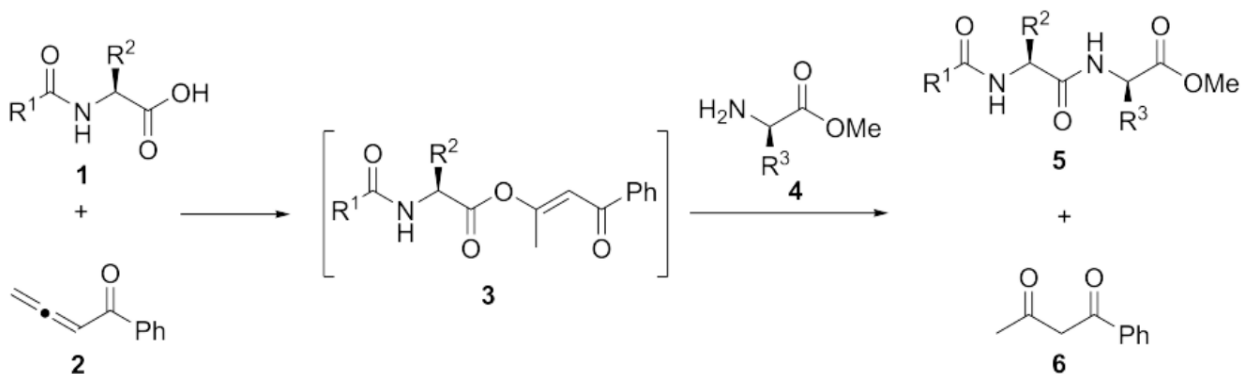
المسألة 7: الجزيئات العضوية في الحياة

يُعدّ تخليق الببتيدات والبروتينات المعقدة مهمةً صعبة. في 17 سبتمبر 1965، خلق علماء صينيون الأنسولين البقري البلوري اصطناعياً للمرة الأولى، مما مثّل خطوةً حاسمةً في رحلة استكشاف سرّ الحياة وافتتح عصر تخليق البروتينات.

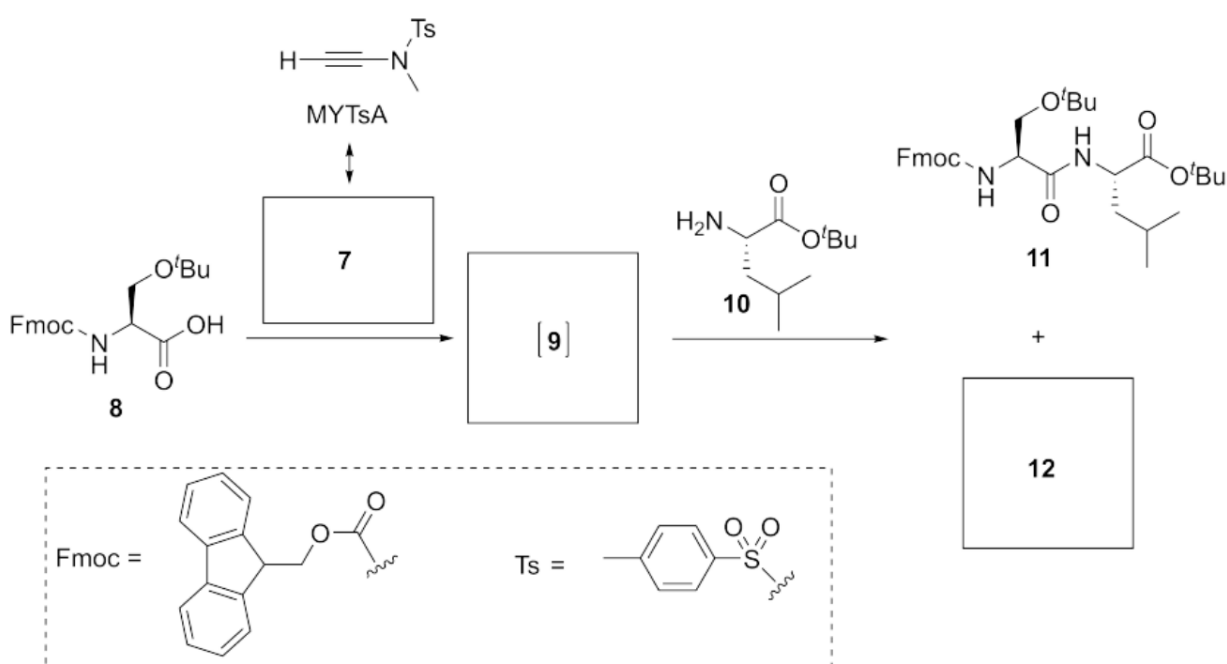


طابع صدر في الذكرى الخمسين (2015) لأول تخليق للأنسولين البقري البلوري.

يُعدّ اقتران مجموعات الحمض الكربوكسيلي بمجموعات الأمين لتكوين رابطة أميدية أبسط تفاعل في تخليق الببتيدات والبروتينات. وقد أُفيد بأن الأليون 2 يستطيع تنشيط الحمض الكربوكسيلي 1 في ظروف تفاعل معتدلة، مكوّناً الوسيط 3. ثم يتفاعل الوسيط 3 مع الأمين 4 ليعطي الأמיד 5 بمرود مرتفع، إلى جانب الناتج الثانوي 6.

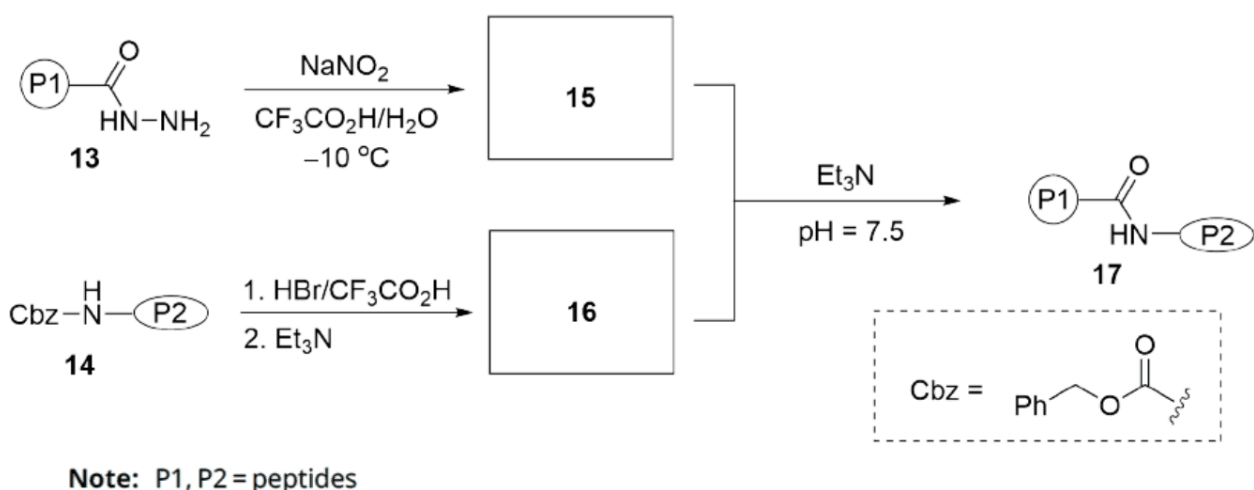


وبالمثل، يستطيع *N*-إيثاينيل-*N*-ميثيل-*p*-تولوين سلفوناميد (MYTsA)، ذو صيغة الرنين الرئيسية 7 (لا تؤخذ مساهمة مجموعة Ts في الحساب)، تنشيط الحمض الكربوكسيلي بالطريقة نفسها التي ينشط بها الألينون 2.



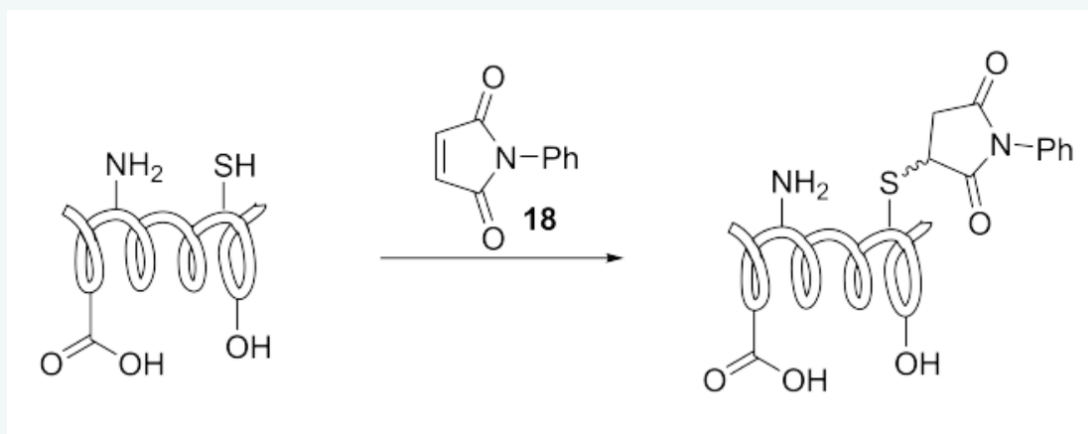
7.1 ارسم تراكيب 7 والوسيط 9 والمركب 12. يبين الكيمياء الفراغية لأي مراكز فراغية.

كلما ازداد طول السلسلة الببتيدية، أصبح تكوين الروابط الأميدية أكثر صعوبة، ولم تعد طرائق التكاثر التقليدية قابلةً للتطبيق في تخليق البروتينات. وفي أول تخليق للأنسولين البقري البلوري، طوّرت طريقة تعتمد على كيمياء أسيل الهيدرازين 13 لتحقيق الاقتران الأميدي الصعب بين ببتيدين. وكما توضح المعادلات الآتية، يتفاعل المركب 15 مع 16 بسهولة في وجود ثلاثي إيثيل أمين.

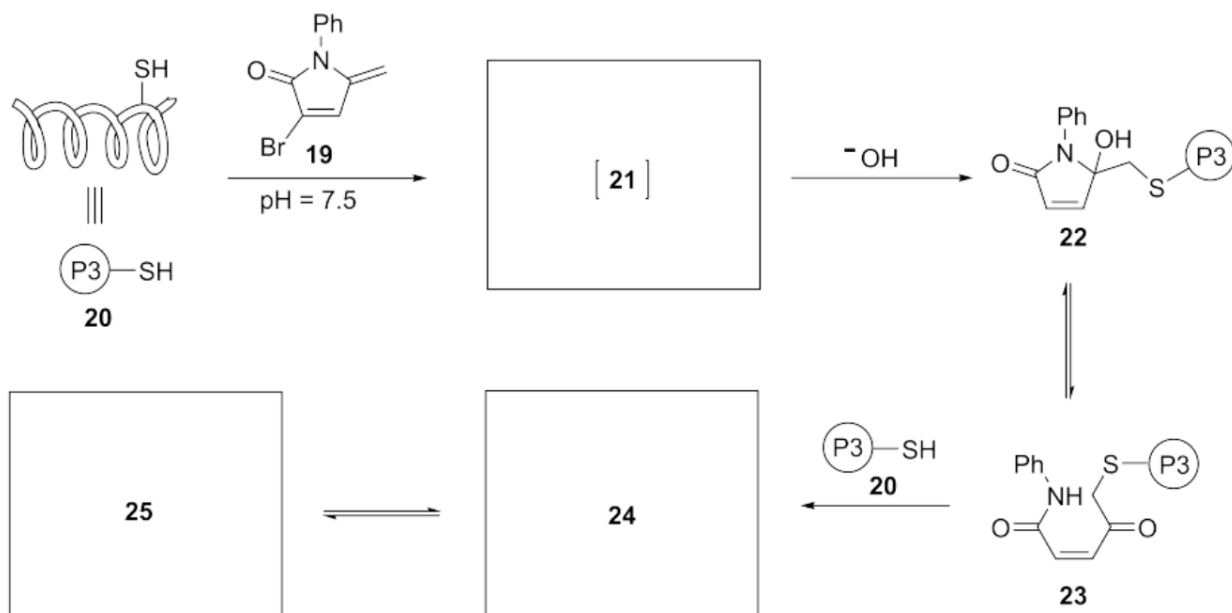


7.2 ارسم تركيبى المركبين 15 و16.

بالإضافة إلى التخليق من البداية، يستطيع العلماء تعديل البروتينات الموجودة. وعلى الرغم من وجود مواقع تفاعلية متعددة على سطح البروتين، مثل مجموعات الأمينو والثيول والكربوكسيل، فإن مجموعات الثيول، وهي الأكثر نوكلوفيلية، تكون الموقع المفضل عندما يُعالج البروتين بكواشف إلكتروفيلية مثل *N*-فينيل ماليميد **18** عن طريق إضافة مايكل.



في ظروف قاعدية معتدلة (pH = 7.5)، اقترح أن الكاشف **19** يتفاعل مع مجموعة الثيول في البروتين **20** ليعطي وسيطاً متعادلاً **21** يهاجمه الهيدروكسيد ليعطي المركب **22**. ويمكن للمركب **22** أن يكون في اتزان مع صيغة لاهلجية **23**، وأن يتفاعل لاحقاً مع جزيء آخر من البروتين **20**. ويمكن أن يوجد الناتج الرئيسي المتكون إما بالصيغة اللاهلجية **24** أو بالصيغة الحلقية **25**، على نحو مماثل للاتزان بين **22** و**23**.



7.3 ارسم تراكيب الوسيط 21 والمركبين 24 و 25. لا يُشترط بيان الكيمياء الفراغية.

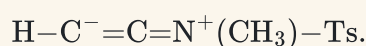
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

في تمثيلات SMILES أدناه، يمثل [1 : *] و [2 : *] الببتيد الببتيديتين غير المحددتين P1 و P2. ويمثل [3 : *] و [4 : *] نسختين منفصلتين من البقية البروتينية P3. ولا تُحدد تراكيبهما الداخلية في المسألة.

7.1 •

7: صيغة الزين المساهمة لـ MYTsA من نوع كيتينيميونيوم-كربانيون ذات الشحنات المنفصلة:



SMILES: [CH-]=C=[N+](C)S(=O)(=O)c1ccc(C)cc1

9: N-Fmoc-O-3-بيوتيل-L-سيرينات 1-ميثيل(توسيل)أمينوإيثينيل، وهو إستر الإينول المنشط. يبقى المركز الفراغي في السيرين ذا التشكيل S.

SMILES: O=C(OCC1c2cccc2-c2cccc21)N[C@@H](COC(C)

12: N - (C)C(=O)OC(=C)N(C)S(=O)(=O)c1ccc(C)cc1 - أسيتيل-N-ميثيل-4-ميثيل بنزين سلفوناميد، ويُسمى أيضًا N-ميثيل-N-توسيل أسيتاميد.

SMILES: CC(=O)N(C)S(=O)(=O)c1ccc(C)cc1

7.2 •

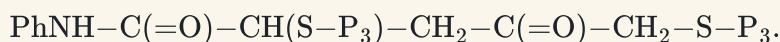
15: أزيد الأسيل للببتيد P1، P1-C(=O)-N3.

16: الببتيد P2 ذو مجموعة الأمينو الطرفية الحرة، H2N-P2. SMILES: [* : 1]C(=O)N=[N+]=[N-] -

SMILES: N[* : 2]

• **21:** 3-برومو-1-فينيل-5-[(P3-سلفانيل)ميثيل]-1,3-ثنائي هيدرو-2H-بيرو-2-ون، وهو لاكتام إيناميني مبروم متعادل.

24: N SMILES: O=C1C(Br)C=C(CS[*:3])N1c1cccc1 - **24: N** سلفانيل)بنتاناميد:



25: 5 SMILES: O=C(Nc1cccc1)C(S[*:4])CC(=O)CS[*:3] - **25: 5** سلفانيل)-5-[(P3-سلفانيل)ميثيل]بيروليدين-2-ون، وهو الهيمي أمينال الحلقي للمركب 24.

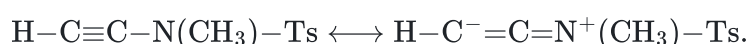
SMILES: O=C1C(S[*:4])CC(O)(CS[*:3])N1c1cccc1

الحل

7.1 — التنشيط بواسطة MYTsA وتكوين الرابطة الببتيدية

MYTsA هو **N-إيثانيل-N-ميثيل-4-ميثيل بنزين سلفوناميد**، وتمثيله بصيغة SMILES هو C#CN(C)S(=O)(=O)c1ccc(C)cc1.

يؤدي منح زوج الإلكترونات غير الرابط على النيتروجين إلى الألكاين المجاور، بالتزامن مع انتقال أحد زوجي إلكترونات π في الألكاين إلى ذرة الكربون الطرفية، إلى صيغة الرنين المساهمة 7:



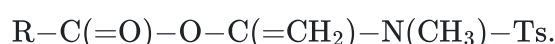
وبذلك تحمل ذرة الكربون الطرفية الشحنة الصورية السالبة، ويحمل النيتروجين الشحنة الصورية الموجبة. وهذه علاقة رنين، وليست اتزاناً بين مركبات منفصلة.

الحمض **8** هو **N-Fmoc-N-ثالثي-بيوتيل-L-سيرين**، وتمثيله بصيغة SMILES هو O=C(OCC1c2cccc2)N[C@@H](COC(C)(C)C)C(=O)O.

لنكتبه على الصورة RCO_2H ، مع اعتبار كيميائه الفراغية القائمة مفهومةً ضمناً. تضع الإضافة عبر الإيناميد بروتون الحمض على ذرة الكربون الطرفية، وأكسجين مجموعة الكربوكسيلات على ذرة الكربون المجاورة للنيتروجين:



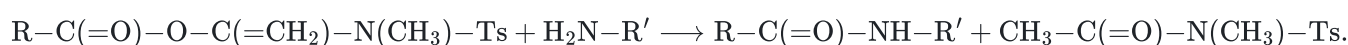
الناتج هو **9**. وتكون الوصلة الإستيرية المتكونة حديثاً فيه على وجه التحديد



تنتهي الرابطة المزدوجة بمجموعة ميثيلين، ولذلك ليست لها كيمياء فراغية من النوع E/Z .

عند المركز الفراغي في السيرين، يكون ترتيب الأولوية: نيتروجين مجموعة الأمينو، ثم كربون مجموعة الكربوكسيل، ثم كربون السلسلة الجانبية، ثم الهيدروجين. والتشكيل الموضح في **8** هو S ، ويحتفظ به في **9** لأنه لا تُكسر أي رابطة عند ذلك المركز الفراغي. ولذلك ينبغي أن يحافظ الرسم على الإسفين الممتلئ المتجه نحو السلسلة الجانبية للسيرين عند استخدام الاتجاه نفسه كما في **8**.

الأمين **10** هو **L-ليوسينات ثالثي-البيوتيل**، وتمثيله بصيغة SMILES هو N[C@@H](CC(C)C)C(=O)OC(C)(C)C وبكتابه على الصورة $\text{H}_2\text{N}-\text{R}'$ ، تهاجم ذرة النيتروجين فيه **كربونيل أسيل الحمض الأميني** في **9**. ويؤدي انهيار الوسيط رباعي السطوح إلى تكوين الرابطة الببتيدية:



يُبرتن الجزء المغادر في البداية ليعطي **1-ميثيل(توسيل)أمينو[إيثين-1-ول]**، وتمثيله بصيغة SMILES هو C=C(O)N(C)S(=O)(=O)c1ccc(C)cc1 ويتحول بالتوتومية إلى **12**:



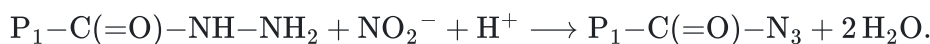
الناتج **11** هو إستر ثالثي-البوتيل لـ **N-Fmoc-O**-ثالثي-بيوتيل-**L-سيريل-L-ليوسين**، وتمثيله بصيغة SMILES هو
O=C(OCC1c2ccccc2-c2ccccc21)N[C@@H](COC(C)(C)C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)OC(C)(C)C).

يحفظ كلا المركزين الفراغين للحمضين الأمينيين بتشكيلهما *S*. ومعادلتا الاقتران أعلاه موزونتان من حيث الذرات؛ ولا يتحرر جزيء ماء منفصل في هذه الخطوات.

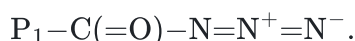
7.2 — اقتران الأجزاء الببتيدية بواسطة أزيد الأسيل

المركب **13** هو هيدرازيد الأسيل للببتيد **P1**، وتمثيله بصيغة SMILES هو C(=O)NN[1:*].

يحوّل النتريت المحمّض مجموعة الهيدرازيد فيه إلى أزيد أسيل من خلال النتروزة ونزع الماء. والمعادلة الأيونية الصافية الموزونة هي



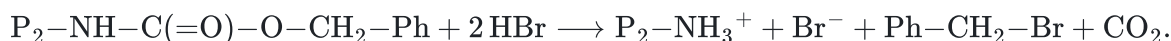
إذن، **15** هو أزيد الأسيل المحدّد أعلاه. وأحد التمثيلات الصحيحة التي تُظهر الشحنات صراحةً لمجموعة الأزيد فيه هو



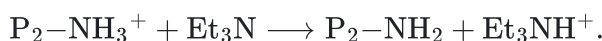
تتيح درجة الحرارة المنخفضة، $-10^\circ C$ ، استخدام أزيد الأسيل في الاقتران اللاحق.

المركب **14** هو الببتيد **P2** المحمي بمجموعة **N-Cbz**، وتمثيله بصيغة SMILES هو O=C(OCc1ccccc1)N[*:2].

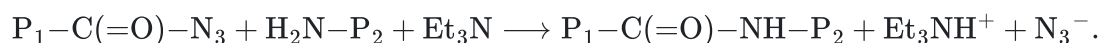
يشطر بروميد الهيدروجين مجموعة الحماية البنزيلية، وتفقد مجموعة الكربامات المتبقية ثاني أكسيد الكربون. وعند كتابة البروميد بوصفه الأيون المقابل للأمونيوم، يكون التفاعل الموزون هو



يكون تمثيل أيون أمونيوم الببتيد **P2** المتكوّن أولاً بصيغة SMILES هو [+NH3][2:*]. ويحرر ثلاثي إيثيل أمين الأمين الحر **16**:



ثم يهاجم الأمين **16** كربونيل الأسيل في **15**. ويؤدي خروج الأزيد ونزع بروتون إلى تكوين الرابطة الببتيدية الجديدة. وبإدراج القاعدة، يكون تفاعل الاقتران الموزون هو



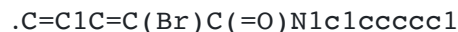
الناتج، **17**، هو الببتيد **P1-P2** المرتبط برابطة أميدية، وتمثيله بصيغة SMILES هو C(=O)N[*:2][1:*].

الأنواع الكيميائية الصغيرة المستخدمة في هذه المعادلات هي النتريت، N=O[O-]؛ والبروتون، [+H]؛ والماء، O؛ وبروميد الهيدروجين، Br[H]؛ والبروميد، [Br-]؛ وبروميد البنزيل، BrCc1ccccc1؛ وثاني أكسيد الكربون، O=C=O؛ وثلاثي إيثيل أمين، CCN(CC)CC؛ وثلاثي إيثيل أمونيوم، CC[NH+](CC)CC؛ والأزيد، [N-]=[N+]=[N-].

7.3 — تكوين مقترن البروتينين

في الحلقة الخماسية، رُقم النتروجين بالرقم **1**، وكربون الكربونيل بالرقم **2**، وذرات الكربون المتبقية في الحلقة بالأرقام **3** و**4** و**5** بالتتابع.

الكاشف **19** هو **3-برومو-5-ميثيلين-1-فينيل-1,5-ثنائي هيدرو-2H-بيرول-2-ون**، وتمثيله بصيغة SMILES هو



البروتين **20** هو ثيول **P3**، وتمثيله بصيغة SMILES هو S[3:*]؛ أما صيغته التفاعلية من الثيولات فتمثيلها بصيغة SMILES هو [-S][3:*].

يهاجم أيون الثيولات ذرة كربون الميثيلين الطرفية الواقعة خارج الحلقة في إضافة مترافقة من النوع **1,6**. وتؤدي إزاحة الإلكترونات عبر النظام المترافق إلى تكوين إينولات، وتنتج عن البرتنة عند الموضع **3** في الحلقة الصيغة المتعادلة **21**. وباستخدام أرقام المركبات المكتوبة بخط عريض رموزاً للجزيئات، تكون العلاقة الستوكيومترية هي



يتضمن الرسم الدقيق لـ **21** ما يأتي:

• ذرة نيتروجين مرتبطة بمجموعة فينيل عند الموضع **1**:

- مجموعة كربونيل عند الموضع 2؛
- مجموعة CHBr عند الموضع 3؛
- رابطة مزدوجة بين الموضعين 4 و5؛
- مستبدل $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{P}_3$ عند الموضع 5.

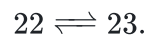
وعلى وجه الخصوص، يبقى البروم مرتبطاً في 21.

ثم يُحدث الهيدروكسيد استبدالاً أليلاً مصحوباً بانتقال الرابطة المزدوجة: يرتبط الأكسجين بالموضع 5، وتنتقل الرابطة المزدوجة إلى الموضعين 4-3، ويغادر البروميد الموضع 3. والمعادلة الموزونة هي



تمثيل الهيدروكسيد بصيغة SMILES هو $[\text{OH}^-]$. والناتج 22 هو 5-هيدروكسي-1-فينيل-5-(3-سلفانيل)ميثيل-1,5-ثنائي هيدرو-2H-بيرو-2-ون، وتمثيله بصيغة SMILES هو $\text{O}=\text{C1C}=\text{CC}(\text{O})(\text{CS}[* : 3])\text{N1c1cccc1}$.

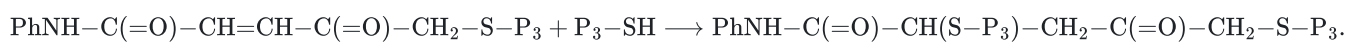
المركب 22 هيمي أمينال حلقي. ويؤدي كسر الرابطة فيه بين النيتروجين والموضع 5، وتكوين مجموعة كربونيل عند الموضع 5، ونقل بروتون الهيدروكسيل إلى النيتروجين، إلى إعطاء 23. ولا يُكتسب ماء ولا يُفقد:



المركب 23 هو N-فينيل-4-أوكسو-5-(3-سلفانيل)بنت-2-يناميد، وتمثيله بصيغة SMILES هو $\text{O}=\text{C}(\text{Nc1cccc1})\text{C}=\text{CC}(=\text{O})\text{CS}[* : 3]$ وتربط ذراته هو

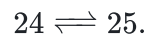


الألكين مترافق مع كلٍّ من كربونيل الأميد وكربونيل الكيتون. ويوفر الكيتون تنشيطاً أقوى بوصفه مستقبلاً في إضافة مايكل، لأن منح الإلكترونات من النيتروجين يقلل الأثر الساجب للإلكترونات لكربونيل الأميد. وبناءً على ذلك، يُضاف الثيول الثاني بصورة غالبية إلى ذرة كربون الألكين الواقعة في الموضع بيتا بالنسبة إلى الكيتون، وهي ذرة الكربون المجاورة لكربونيل الأميد:



وهذا يحدّد 24، حيث يرتبط البروتين الثاني عبر الكبريت بذرة الكربون المجاورة لكربونيل الأميد.

أخيراً، يهاجم نيتروجين الأميد الكيتون داخل الجزيء. ويعطي انتقال البروتون الهيمي أمينال الحلقي 25:

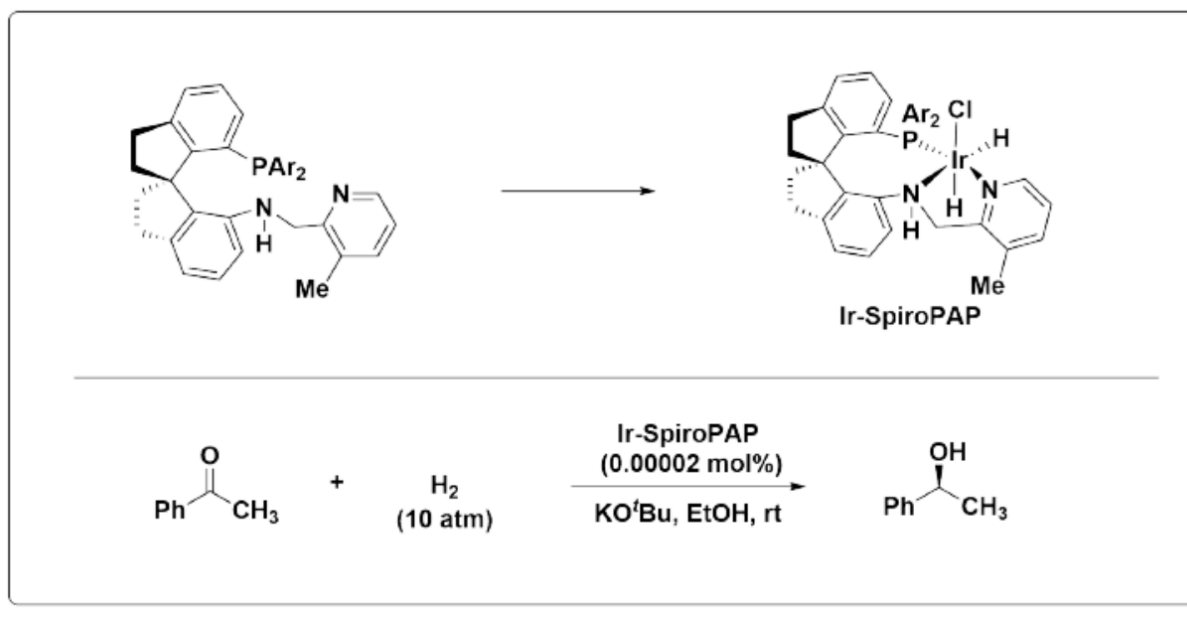


الرسم الدقيق لـ 25 هو حلقة خماسية تحتوي على ذرة نيتروجين مرتبطة بمجموعة فينيل عند الموضع 1، ومجموعة كربونيل عند الموضع 2، و $\text{CH}(\text{S}-\text{P}_3)$ عند الموضع 3، ومجموعة ميثيلين عند الموضع 4، وذرة كربون تحمل كلا من $-\text{OH}$ و $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{P}_3$ عند الموضع 5. وتمثّل مجموعة P_3 جزيئين بروتينيين منفصلين. ولا يُطرّد ماء أثناء انغلاق الحلقة هذا، ولا يلزم تحديد الكيمياء الفراغية.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظّمون.

المسألة 8: حفّاز سبيرو كيرالي مذهل

المركبات الكيرالية مهمة لصحة الإنسان؛ فعلى سبيل المثال، أكثر من 50% من الأدوية المستخدمة سريرياً في الوقت الحاضر هي تماكبات مرآتية منفردة لجزيئات كيرالية. غير أن اصطناع الجزيئات الكيرالية بصورة مُثَرّة بأحد المتماكين المرآتين يمثل تحدياً كبيراً. وقد طوّر فريق الأستاذ تشو في جامعة نانكا في الصين سلسلة من حفّازات السبيرو الكيرالية ذات النشاط العالي، مما ارتقى بكفاءة الاصطناع غير المتناظر إلى مستوى جديد، وأصبحت هذه الحفّازات واسعة الاستخدام في الصناعة الدوائية. ويمكن لهذه الحفّازات أن تعطي فائضاً مرآتياً يصل إلى (يبلغ حتى) 99.9% ee، وأن تُستخدم بتحميل حفّازي منخفض يصل إلى 0.00002 mol%. وقد فازت هذه النتيجة البحثية بالجائزة الأولى ضمن الجائزة الوطنية الصينية للعلوم الطبيعية لعام 2019.

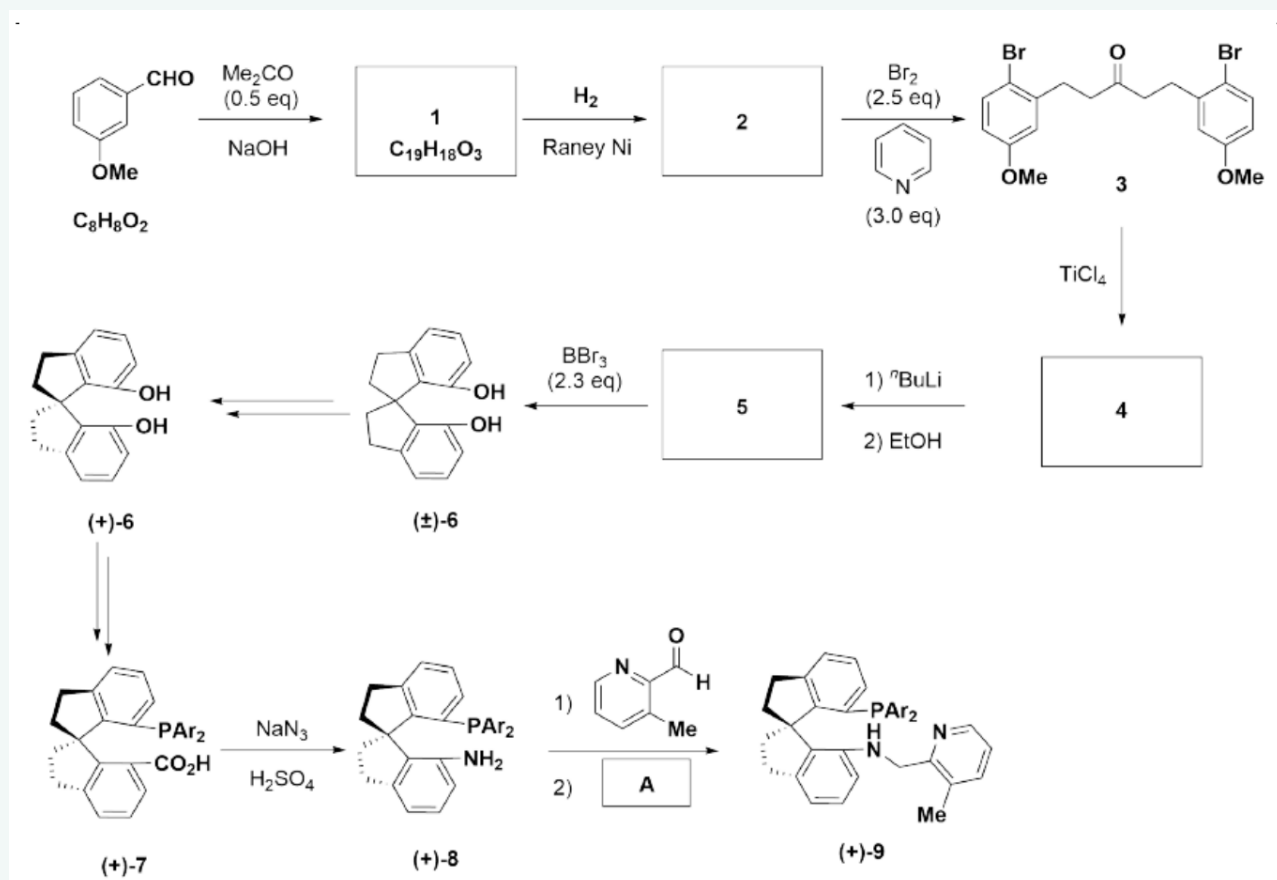


ملاحظة:

$\text{Ar} = 3, 5\text{-}(^t\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_3$

الجزء A

يُبين المخطط التالي مسار اصطناع الربيطة الكيرالية SpiroPAP.



ملاحظة:

eq = مكافئ

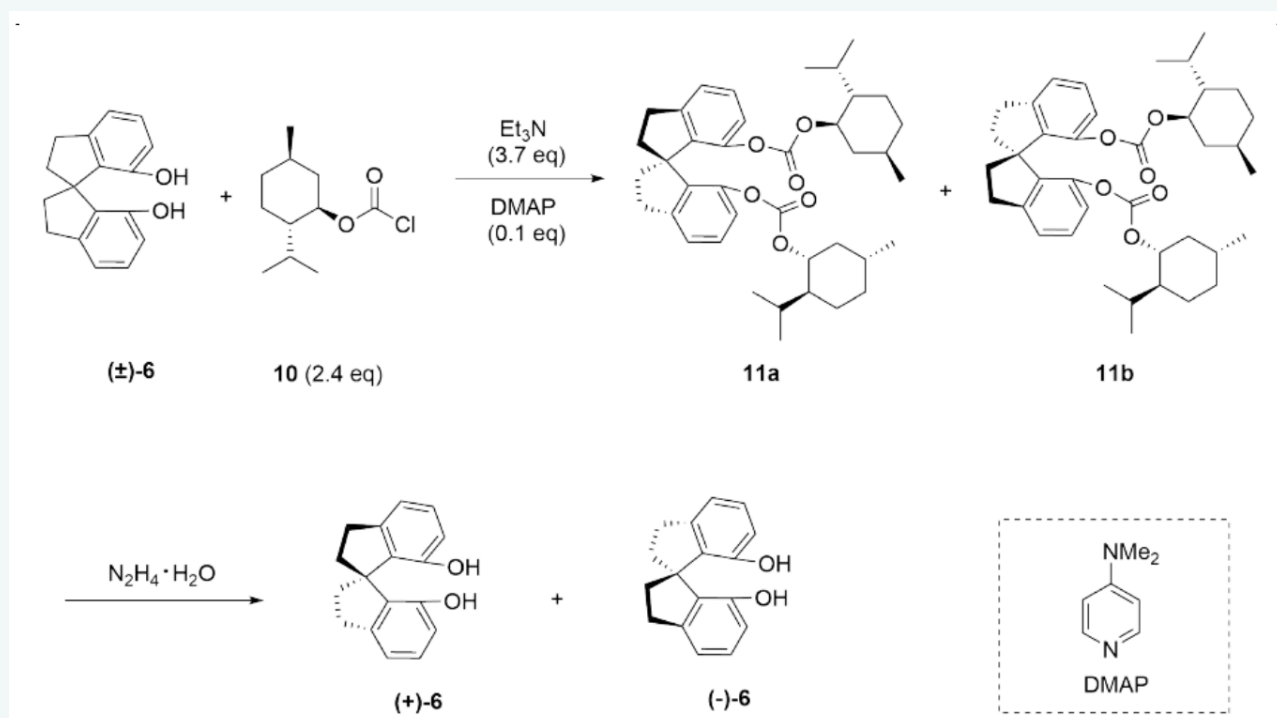
$$\text{Ar} = 3, 5\text{-}(^t\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_3$$

8.1 ارسم بُنى 1، 2، 4، 5. (لا تؤخذ الكيمياء الفراغية في الحسبان).

8.2 أُنِّي من الكواشف التالية لا يمكن استخدامه بوصفه الكاشف A لتحويل 8 إلى 9؟



يتفاعل مركب السبيرو الراسيمي 6 مع كلوروفورمات (-)-المنتيل (10) ليُنتج المركبين 11a و 11b، اللذين يمكن فصلهما باستشراب العمود، ثم إخضاعهما للتحلل بالهيدرازين للحصول على (+)-6 و (-)-6 النقيين ضوئياً.



ملاحظة:

eq = مكافئ

8.3 اختر العبارة الصحيحة أدناه.

(a) المركبان 11a و 11b زوج من المتماكبات المرآتية.

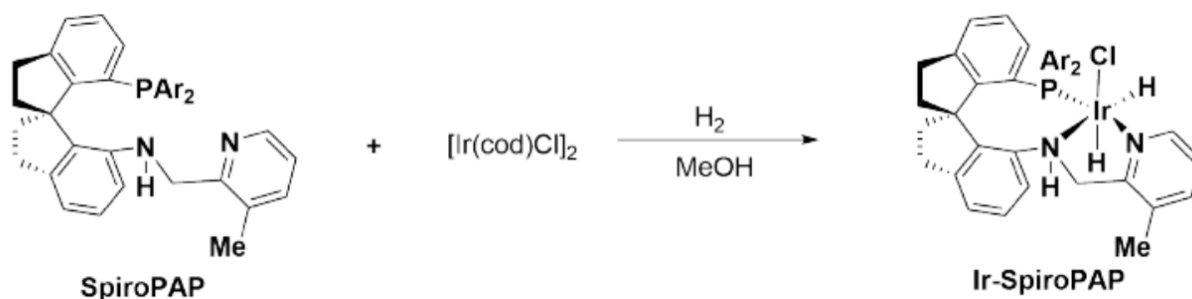
(b) المركبان 11a و 11b زوج من المتماكبات الفراغية غير المرآتية.

(c) المركبان 11a و 11b زوج من المتماكبات من نوع مقرون-مفروق.

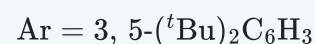
(d) المركبان 11a و 11b زوج من المتماكبات التشكيلة.

الجزء B

حُصِّر Ir-SpiroPAP بتفاعل SpiroPAP مع [Ir(cod)Cl]₂ (حيث cod هو سيكلوأوكتا-1,5-ديين) في MeOH تحت جو من الهيدروجين، كما هو مبين أدناه.



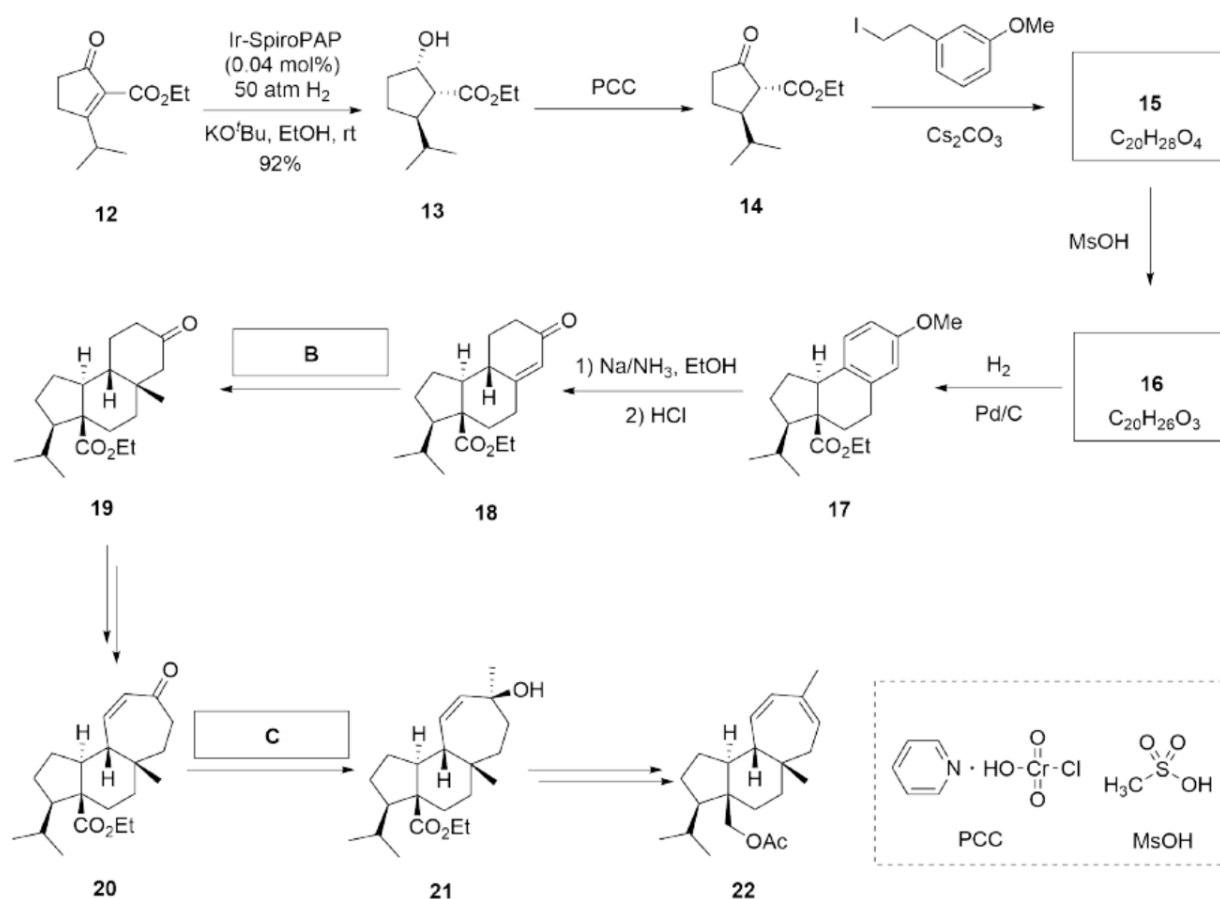
ملاحظة:



8.4 اكتب عدد أكسدة Ir في الحفّاز Ir-SpiroPAP.

8.5 اكتب عدد إلكترونات التكافؤ في المدارات d فلز Ir في الحفّاز Ir-SpiroPAP.

استخدم حفّاز السبيرو الكيرالي Ir-SpiroPAP في الاصطناع الكلي غير المتناظر للديتربين 22 من نوع المولينان، كما هو مبين أدناه.



8.6 ارسم بُنيّتي 15 و16، مع إظهار الكيمياء الفراغية المناسبة.

8.7 اختر أفضل كاشف لـ B من الكواشف التالية.

MeLi/CeCl₃ (a)

MeLi/CuI (b)

ⁿBuLi, MePh₃P⁺ I⁻ (c)

NaH, Me₃S⁺ I⁻ (d)

8.8 اختر أفضل كاشف لـ C من الكواشف التالية.

MeLi/CeCl₃ (a)

MeLi/CuI (b)

ⁿBuLi, MePh₃P⁺ I⁻ (c)

NaH, Me₃S⁺ I⁻ (d)

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

8.1 •

1: 1,5-بيس(3-ميثوكسي فينيل)بنتا-1,4-ديين-3-ون.

SMILES: COc1cccc(C=CC(=O)C=Cc2cccc(OC)c2)c1

2: 1,5-بيس(3-ميثوكسي فينيل)بنتان-3-ون.

SMILES: COc1cccc(CCC(=O)CCc2cccc(OC)c2)c1

4: 4',4'-ثنائي برومو-7,7'-ثنائي ميثوكسي-1,1'-سيبرو ثنائي الإندان.

SMILES: COc1ccc(Br)c2c1C1(CCc3c(Br)ccc(OC)c31)CC2

5: 7,7'-ثنائي ميثوكسي-1,1'-سيبرو ثنائي الإندان.

SMILES: COc1cccc2c1C1(CCc3cccc(OC)c31)CC2

8.2: (c) الهيدرازين، NN، مع هيدروكسيد الصوديوم، [Na⁺] . [OH⁻].

8.3: (b) متماكان فراغيان غير مرآتيين.

8.4: عدد أكسدة Ir هو +3.

8.5: ستة إلكترونات d، أي 5d⁶.

8.6 •

15: (1S,5R)-1-[2-(3-ميثوكسي فينيل)إيثيل]-2-أوكسو-5-(بروبان-2-يل)سيكلوبنتان-1-كربوكسيلاات الإيثيل.

SMILES: CCOC(=O)[C@]1(CCC2cccc(OC)c2)C(=O)CC[C@@H]1C(C)C

16: (3R,3aS)-7-ميثوكسي-3-(بروبان-2-يل)-2,3,4,5-رباعي هيدرو-3aH-سيكلوبنتا[a]نفثالين-3a-كربوكسيلاات الإيثيل.

SMILES: CCOC(=O)[C@]12CCc3cc(OC)ccc3C1=CC[C@@H]2C(C)C

في كلٍّ من 15 و 16، تكون مجموعتا الإيثوكسي كربونيل والأيزوبروبيل في وضع مقرون. وفي 16، تقع الرابطة المزدوجة غير العطرية في الحلقة الخماسية.

8.7: (b) ميثيل الليثيوم، [Li⁺] . [CH₃⁻]، مع يوديد النحاس(I)، [Cu⁺] . [I⁻].

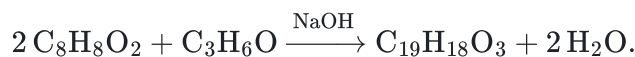
8.8: (a) ميثيل الليثيوم، [Li⁺] . [CH₃⁻]، مع كلوريد السيريوم(III)، [Ce³⁺] . [Cl⁻] . [Cl⁻] . [Cl⁻].

الحل

8.1 — بُنى 1 و 2 و 4 و 5

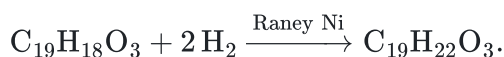
الأدهيد الابتدائي هو 3-ميثوكسي بنزالدهيد، COc1cccc(C=O)c1، والكاشف الكيتوني هو الأسيتون، CC(=O)C.

تكوّن 1. يحتوي الأسيتون على مجموعتي ميثيل قابلتين للتأول. لذلك تسمح كمية الأسيتون المحددة، وهي 0.5 مكافئ، بتكاثف جزيئي ألدهيد مع جزيء أسيتون واحد. وتؤدي إضافتان ألدوليتان، تتبع كلاً منهما إزالة الماء، إلى تكوّن الديينون المترافق **1**:



وعليه، ارسم كيتوناً مركباً يحمل مجموعة (3-methoxyphenyl) -CH=CH- على كل جانب. وتتفق صيغته مع الصيغة المعطاة $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3$. وتُحذف الكيمياء الفراغية للألكين وفقاً للتعليمات.

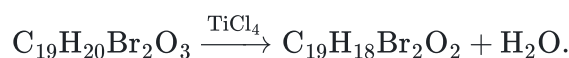
تكوّن 2. تختزل الهدرجة كلتا رابطتي الكربون-الكربون المزدوجتين. وتبقى مجموعة الكيتون، كما تؤكد بنية **3**:



وعليه، يحتوي **2** على كيتون مركزي يحمل مجموعتي (3-methoxyphenyl) -CH₂CH₂-.

تكوّن 4. في الكيتون ثنائي البرومة **3** المعطى، يشغل البروم أحد موضعي أورثو في كل حلقة أريل. وينشّط رباعي كلوريد التيتانيوم مجموعة الكربونيل، مما يتيح حدوث تفاعلي تحلّق متتاليين من نوع فريدل-كرافتس داخل الجزيء عند موضعي أورثو غير المشغولين.

تصبح ذرة كربون الكربونيل الأصلية ذرة كربون السبيرو المشتركة بين حلقتين خماسيتين. والموازنة العضوية الصافية هي:



ارسم وحدتي إندان تشتركان فقط في ذرة $\text{C}1$. وتحمل كل حلقة عطرية بروماً عند $\text{C}4$ وميثوكسي عند $\text{C}7$. وينتج بذلك **4**، وهو 4,4'-ثنائي برومو-7,7'-ثنائي ميثوكسي-1,1'-سبيرو ثنائي الإندان.

تكوّن 5. يحدث بوتيل الليثيوم تبادلاً بين البروم والليثيوم في كلتا مجموعتي بروميد الأريل. ثم يبرتن الإيثانول موضعي الكربون-الليثيوم، فيستبدل كلتا ذرتي البروم بالهيدروجين. والمعادلة الإجمالية الموزونة هي:

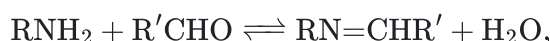


يبقى هيكل السبيرو وكلتا مجموعتي الميثوكسي دون تغيير، فينتج **5**. ويؤدي الشرط اللاحق لإيثارات الميثيل فيه باستخدام ثلاثي بروميد البورون إلى تكوّن المجموعتين الفينوليتين في **6**، مما يؤكد موضعي الميثوكسي.

8.2 — الكاشف A الذي لا يمكن استخدامه

التحول هو **أَمِينَة اختزالية**. تتكاثف مجموعة الأمينو الأولية في **8** أولاً مع **3-ميثيل بيريدين-2-كربالدهيد**، Cc1cccnc1C=O ، لتكوين إيمين. ثم يعطي الاختزال الأمين الثانوي **9**.

إذا رمزنا إلى جزء السبيروأريل بـ R ، وإلى مجموعة 3-ميثيل بيريدين-2-يل بـ R' :



يرمز $2[\text{H}]$ هنا إلى مكافئات الهيدروجين الشكلية التي يوفرها الاختزال والبروتنة.

يمكن للكواشف التالية اختزال الإيمين:

- ثلاثي أسيتوكسي بوروهيدريد الصوديوم: $[\text{OC}(\text{C})=\text{O}(\text{OC}(\text{C})=\text{O})(\text{OC}(\text{C})=\text{O})] \cdot [\text{Na}] \cdot [\text{BH}]$.
- سيانوبوروهيدريد الصوديوم: $[\text{C}\equiv\text{N}(\text{BH}_3)] \cdot [\text{Na}]$.
- بوروهيدريد الصوديوم: $[\text{BH}_4] \cdot [\text{Na}]$.

بوروهيدريد الصوديوم مناسب لأن المخطط يحدد إجراء التكاثف أولاً والاختزال ثانياً.

يوفر الهيدرازين مع هيدروكسيد الصوديوم **شروط وولف-كيشنر**. وتحول هذه الشروط مجموعة الكربونيل إلى مجموعة ميثيلين عبر هيدرازون؛ ولا تُجري الاختزال المطلوب للإيمين مع الاحتفاظ بالارتباط بمجموعة الأمينو في **8**.

لذلك، لا يمكن أن يكون **A** هو (c).

8.3 — العلاقة بين 11a و11b

يمتلك المشتقان:

- تشكيلين فراغيين متعاكسين لهيكل السبيرو.
- التشكيلات الفراغية نفسها عند جميع المراكز الفراغية في مجموعات المنثيل فيهما.

تقتضي الصورة المرآتية قلب كل من التشكيل الفراغي للسبيرو وجميع المراكز الفراغية للمنثيل. ولأن الاختلاف يقتصر على التشكيل الفراغي للسبيرو، فإن 11a و11b متماكبان فراغيان غير مرآتيين.

تتيح خواصهما الفيزيائية المختلفة فصلهما بالاستشراب. ثم تؤدي إزالة مجموعات الكربونات المشتقة من المنثيل إلى تحرير المتماكين المرآتيين المنفصلين للمركب 6.

وعليه، فإن (b) هو الاختيار الصحيح.

8.4 — عدد أكسدة Ir

المعقد المرسوم متعادل. وتتألف ربيطاته مما يلي:

- ربيطة فوسفين-أمين-بيريدين واحدة متعادلة ثلاثية السن.
- ربيطة كلوريد واحدة، [Cl⁻]، شحنتها -1.
- ربيطتا هيدريد، [H⁻]، شحنة كل منهما -1.

الهيدروجين المرتبط بنيتروجين الأمين جزء من الأمين المتعادل؛ وليس ربيطة هيدريد إضافية.

إذا كان عدد أكسدة Ir هو x ، فإن

$$x + 0 - 1 - 1 - 1 = 0,$$

ومن ثم

$$x = +3.$$

تعطي الذرات المانحة الثلاث في SpiroPAP والكلوريد والهيدريدان معقدًا سداسي التناسق ذا هندسة ثمانية السطوح تقريبًا.

8.5 — عدد إلكترونات d للفلز

ينتمي الإيريديوم إلى المجموعة 9. ولذلك فإن العدد الشكلي لإلكترونات d هو

$$n_d = 9 - \text{عدد الأكسدة} = 9 - 3 = 6.$$

ومن ثم يكون التوزيع الإلكتروني للفلز

$$5d^6.$$

وللتحقق من الاتساق، فإن إلكترونات d الستة مع الإلكترونات الاثني عشر التي تمنحها المواقع المانحة الستة تعطي معقدًا ذا 18 إلكترونًا.

8.6 — بُنى 15 و16 وكيمياؤهما الفراغية

لتتبع الذرات، رقم حلقة السيكلوبنتانون في 14 كما يلي:

- C1: الكربون الحامل لمجموعة الإيثوكسي كربونيل.
- C2: كربون الكربونيل الكيتوني.
- C3 وC4: ذرتا كربون الميثيلين.
- C5: الكربون الحامل لمجموعة الأيزوبروبيل.

وفي الحلقة العطرية الداخلة، تكن C1' حاملة للسلسلة الرابطة الإيثيلية، وC3' حاملة للميثوكسي.

تكون 15. كاشف الألكلة هو 1-(2-يودوإيثيل)-3-ميثوكسي بنزين، COc1cccc(CCI)c1.

يقع الهيدروجين عند C1 في 14 بين مجموعتي الكربونيل الكيتونية والإسترية. ويؤدي تكوّن الإينولات بمساعدة الكربونات، ثم الألكلة بآلية S_N2 ، إلى إدخال مجموعة $-CH_2CH_2-(3-methoxyphenyl)$ عند C1.

الموازنة الإجمالية، بما فيها تعادل الكربونات، هي:



الصيغة الناتجة هي الصيغة المعطاة $C_{20}H_{28}O_4$.

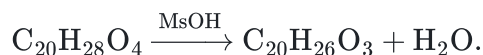
الكيمياء الفراغية للمركب 15. يزيل تكوّن الإينولات التشكيل الفراغي الأصلي عند C1: ويُنشأ ذلك المركز الفراغي مجدداً أثناء الألكلة. ويُحتفظ بالتشكيل الفراغي عند C5.

تحدد البنية اللاحقة 17 التشكيل الفراغي النسبي المطلوب: إذ تُرسم مجموعتا الإيثوكسي كربونيل والأيزوبروبيل فيها كلتاهما بأوتاد ممتلئة. لذلك يجب أن تكون هاتان المجموعتان في وضع **مقرون** بالفعل في 15. ويكون مستبدل الفينيثيل الجديد في وضع **مفروق** بالنسبة إلى مجموعة الأيزوبروبيل.

لرسم 15 بالاتجاه نفسه المرسوم به 14، احتفظ بمجموعة الأيزوبروبيل ذات الوند الممتلئ، وأظهر مجموعة الإيثوكسي كربونيل على الوجه نفسه، ومجموعة الفينيثيل الجديدة على الوجه المقابل. والتشكيل الفراغي المطلق هو (1S,5R)، كما هو مرمّز في SMILES الواردة في الإجابة.

تكوّن 16. ينشّط حمض الميثان سلفونيك الكيتون لهجوم فريدل-كرافتس داخل الجزيء. تهاجم ذرة الكربون العطرية C6' كربون الكربونيل C2، فتكوّن حلقة سداسية جديدة. وتقع C6' في موضع أورثو بالنسبة إلى السلسلة الرابطة، وبارا بالنسبة إلى الميثوكسي.

يفقد الكحول الناتج الماء. ولا تحمل C1 هيدروجيناً بعد الألكلة، لذلك تؤدي إزالة الماء إلى تكوّن الرابطة المزدوجة **C2=C3** في الحلقة الخماسية:



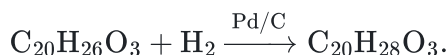
وهذا يطابق الصيغة المعطاة للمركب 16.

يبقى التشكيلان الفراغيان عند C1 وC5 الأصليتين دون تغيير. وفي تسمية الحلقات المندمجة المستخدمة في الإجابة، يقابل هذان التشكيلان **3aS** و**3R**، على الترتيب.

من الطرق الدقيقة لرسم 16 البدء من البنية المعطاة للمركب 17:

1. احتفظ بهيكلة الكربوني كاملاً، وبمجموعة الميثوكسي والإستر ومجموعة الأيزوبروبيل.
2. احتفظ بمستبدلي الإستر والأيزوبروبيل المرسومين بأوتاد ممتلئة.
3. أزل الهيدروجين المرسوم بوتد متقطع عند نقطة الالتحام العلوية للحقتين الخماسية والسداسية.
4. اجعل الرابطة بين نقطة الالتحام تلك وذرة الكربون المجاورة غير الواقعة عند الالتحام في الحلقة الخماسية رابطة مزدوجة.

ثم تعطي هدرجة هذا الألكين 17:



8.7 — أفضل كاشف لـ B

بمقارنة 18 مع 19، نجد أن التحول المطلوب:

- يضيف مجموعة ميثيل إلى **كربون β** في الإينون.
- يستهلك رابطة الكربون-الكربون المزدوجة في الإينون.
- يُبقي مجموعة الكيتون.

وهذا إضافة مترافقة من نوع 1,4.

يوفر ميثيل الليثيوم مع يوديد النحاس (I) كاشف ميثيل نحاسياً عضوياً. ومن الأنواع الممتلئة له ثنائي ميثيل كوبرات الليثيوم، $[C(Cu-)]C.[+Li]$ ، الذي يتكوّن شكلياً وفقاً للمعادلة:



الموازنة الشكلية للإضافة المترافقة، بما فيها البروتنة، هي:



تفضّل الكويرات العضوية هذه الإضافة المترافقة، فتنتج الكيتون المشبع المستبدل بالميثيل 19.

لذلك، **B هو (b)**، MeLi/CuI .

8.8 — أفضل كاشف لـ C

بمقارنة 20 مع 21، نجد أن التحول المطلوب:

- يضيف الميثيل مباشرة إلى كربون الكربونيل الكيتوني.
- يحوّل مجموعة الكربونيل تلك إلى كحول ثالثي.
- يُبقي رابطة الكربون-الكربون المزدوجة الموجودة مسبقاً.

وهذا إضافة من نوع 1,2 إلى الكربونيل، وموازنتها الشكلية:



يُؤدّ ميثيل الليثيوم مع كلوريد السيريوم(III) كاشفاً سيريومياً عضوياً يفضّل الإضافة إلى الكربونيل ويحدّ من السلوك القاعدي القوي المنافس. وتعطي بروتنة الألكوكسيد 21.

أما الكاشف المحتوي على النحاس فيفضّل الإضافة المترافقة. ولا تعطي خيارات إيليدات الفوسفور والكبريت الكحول الثلاثي المستبدل بالميثيل المطلوب.

لذلك، **C هو (a)**، MeLi/CeCl_3 .

تمّت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظّمون.

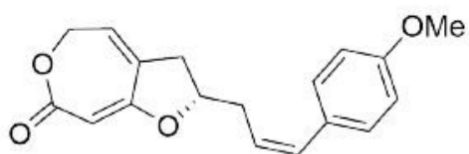
المسألة 9: التخليق الكلي للكابيتولاكتون

ينمو نبات *Curculigo capitulata* في جنوب الصين، وقد استُخدم منذ زمن طويل في طب الأعشاب الصيني التقليدي لعلاج العديد من الأمراض. عُزل الكابيتولاكتون (1) من جذور *Curculigo capitulata*. وقد حُدّت بنيته وتشكيله المطلق تحديداً قاطعاً بالجمع بين البيانات الطيفية والتخليق الكلي.



Curculigo capitulata

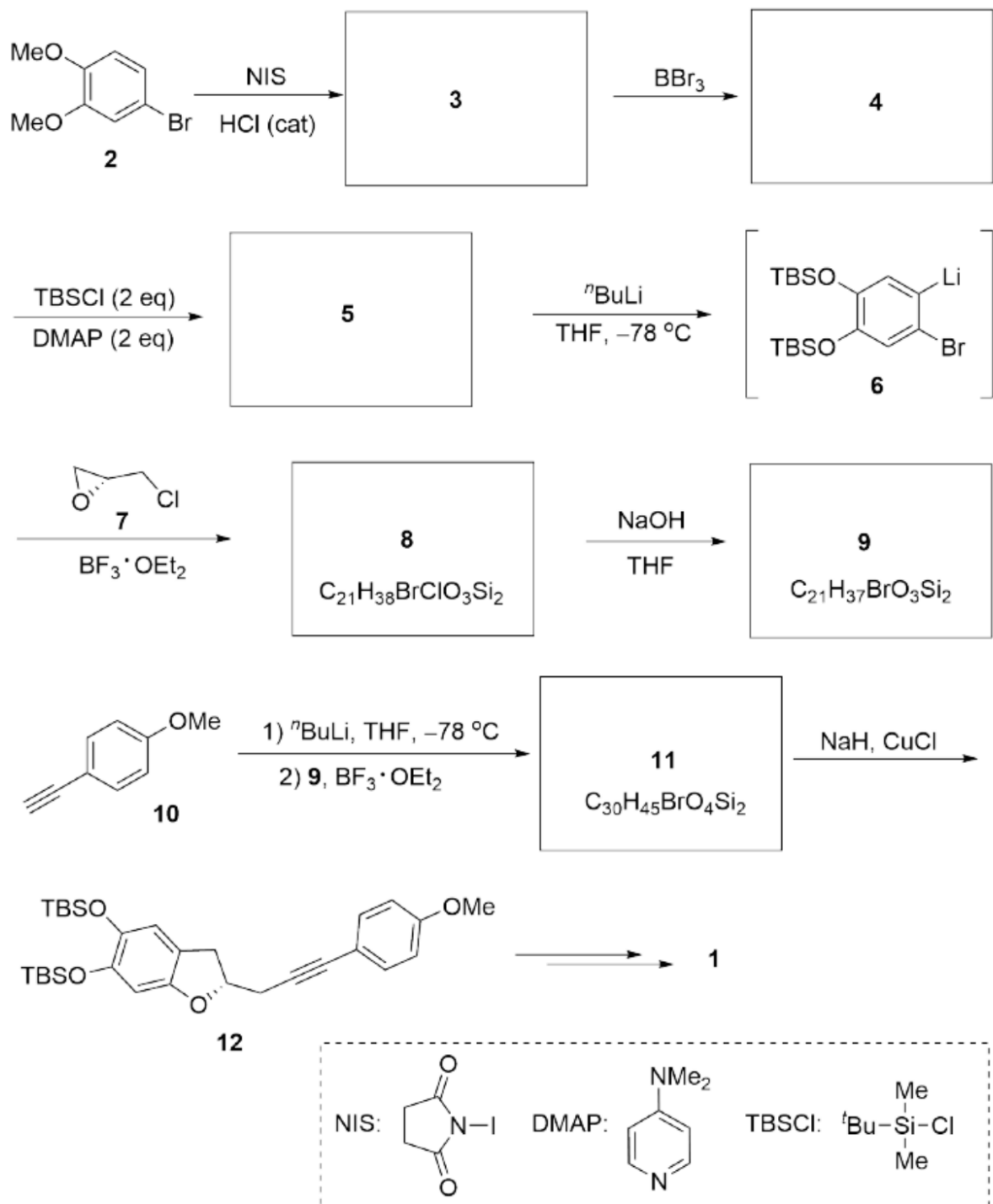
Curculigo capitulata



Capitulactone (1)

الكابيتولاكتون (1)

بدأ التخليق الكلي للمركب 1 بيودنة 4-بروموفيراترول 2 المتاح تجارياً، ومزّ بمركب وسيط رئيسي 12، كما هو موضح في المخطط الآتي.



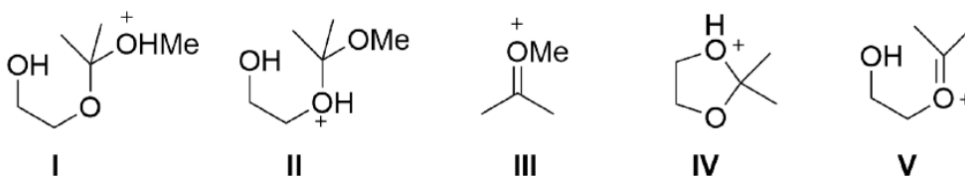
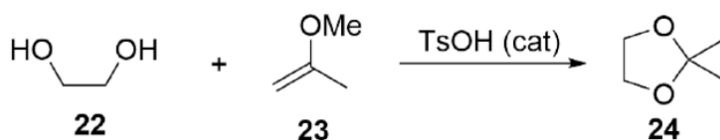
ملاحظة:

حفّاز = cat

مكافئ = eq

9.1 ارسم بُنى المركبات 3-5, 8, 9 و 11، وبيّن الكيمياء الفراغية لأي مراكز فراغية فيها.

حُصّر (R)-إبيكلوروهيدرين (7) من (+)-مانيتول (13) وفق المسار الموضح أدناه.



9.4 تتضمن الآلية المقترحة لهذا التفاعل الأنواع الوسيطة الرئيسية (I-V) الموضحة أعلاه؛ اختر الترتيب الصحيح لتكوّن هذه الأنواع الوسيطة الرئيسية أثناء سير التفاعل.

I, II, III, IV, V (a)

III, II, I, V, IV (b)

III, I, II, IV, V (c)

III, I, II, V, IV (d)

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 9.1. البنى هي:

المركب	الاسم والتشكيل المطلق	SMILES
3	4-برومو-5-يودو-1,2-ثنائي ميثوكسي بنزين	<chem>COc1cc(I)c(Br)cc1OC</chem>
4	4-برومو-5-يودوبنزين-1,2-ديول	<chem>Oc1cc(I)c(Br)cc1O</chem>
5	1-برومو-2-يودو-4,5-ثنائي[(ثالثي-بوتيل ثنائي ميثيل سيليل)أوكسي]بنزين	<chem>CC(C)(C)[Si](C)(C)Oc1cc(I)c(Br)cc1O[Si](C)(C)C(C)(C)C</chem>
8	(2R)-1-كلورو-3-(2-برومو-4,5-ثنائي[(ثالثي-بوتيل ثنائي ميثيل سيليل)أوكسي]فينيل)بروبان-2-ول	<chem>CC(C)(C)[Si](C)(C)Oc1cc(C[C@H](O)CC1)c(Br)cc1O[Si](C)(C)C(C)(C)C</chem>
9	(2R)-2-(2-برومو-4,5-ثنائي[(ثالثي-بوتيل ثنائي ميثيل سيليل)أوكسي]فينيل)ميثيل أوكسيران	<chem>CC(C)(C)[Si](C)(C)Oc1cc(C[C@H]2CO2)c(Br)cc1O[Si](C)(C)C(C)(C)C</chem>
11	(2S)-1-(2-برومو-4,5-ثنائي[(ثالثي-بوتيل ثنائي ميثيل سيليل)أوكسي]فينيل)-5-(4-ميثوكسي فينيل)بنز-4-اين-2-ول	<chem>CC(C)(C)[Si](C)(C)Oc1cc(C[C@H](O)CC#Cc2ccc(OC)cc2)c(Br)cc1O[Si](C)(C)C(C)(C)C</chem>

لا تحتوي المركبات 3-5 على مراكز فراغية. ويحتوي كل من المركبات 8 و 9 و 11 على مركز فراغي واحد.

• 9.2. (d) كلوريد الزنك اللامائي، $ZnCl_2$ ، $[Zn+2]$ ، $[-Cl]$ ، $[-Cl]$.

• 9.3. البنى هي:

المركب	الاسم والتشكيل المطلق	SMILES
15	2,2-(4R)-ثنائي ميثيل-1,3-ديوكسولان-4-كربالدهيد	<chem>CC1(C)OC[C@H](C=O)O1</chem>
16	2,2-(4S)-ثنائي ميثيل-1,3-ديوكسولان-4-يل[ميثانول، ويسمى أيضًا (S)-سولكيتال	<chem>CC1(C)OC[C@H](CO)O1</chem>
18	4-ميثيل بنزين سلفونات 2,3-(2R)-ثنائي هيدروكسي بروبيل	<chem>OC[C@@H](O)COS(=O)(=O)c1ccc(C)cc1</chem>
19	2,3-(2R)-أوكسيان-2-يل[ميثانول، ويسمى أيضًا (R)-غليسيدول	<chem>OC[C@@H]1CO1</chem>

• 9.4. (b): $IV \rightarrow V \rightarrow I \rightarrow II \rightarrow III$.

الحل

9.1 — تحديد هوية المركبات 3-5 و 8 و 9 و 11

في الشروح الآتية، لنرمز:

- ب Ar إلى مجموعة 2-برومو-4,5-ثنائي[الثاني-بوتيل ثنائي ميثيل سيليل]أوكسي[فينيل].
- ب An إلى مجموعة 4-ميثوكسي فينيل.

تحدّد صيغ SMILES الواردة في قسم الإجابات البنى الجزيئية الكاملة، بما فيها جميع مجموعات الحماية.

تكوّن 3: اليودنة العطرية الإلكتروفيلية.

المادة الابتدائية، 4-بروموفيراتول (2)، هي 4-برومو-1,2-ثنائي ميثوكسي بنزين، COc1ccc(Br)cc1OC.

تنشّط مجموعات الميثوكسي الحلقة تجاه الاستبدال العطري الإلكتروفيلي. ويوفّر N-يودوسكسينيميد اليود الإلكتروفيلي. تحدث اليودنة في الموضع المجاور للبروم والواقع في وضع بارا بالنسبة إلى إحدى مجموعتي الميثوكسي. كما يُحدّد هذا الموضع دون لبس من ذرة الكربون الحاملة لليثيوم في البنية المعطاة للمركب 6.

إذن، المركب 3 هو 4-برومو-5-يودو-1,2-ثنائي ميثوكسي بنزين.

يتحوّل N-يودوسكسينيميد، O=C1CCC(=O)N1I، إلى سكسينيميد، O=C1CCC(=O)N1، والمعادلة الصافية الموزونة هي



تكوّن 4: شطر كلا إيثري الميثيل.

يتناسق ثلاثي بروميد البورون مع ذرات أكسجين الإيثر، ويعزّز شطر روابط الأكسجين-الميثيل. وتعطي المعالجة النهائية بالتحلل المائي مجموعتي الفينول. وتبقى روابط الأريل-الأكسجين وكلتا رابطتي الأريل-الهالوجين سليمة.

لذلك فإن 4 هو 4-برومو-5-يودوبنزين-1,2-ديول.

يمكن تمثيل التفاعل بمعادلة موزونة تتضمن المعالجة النهائية بالتحلل المائي كما يأتي

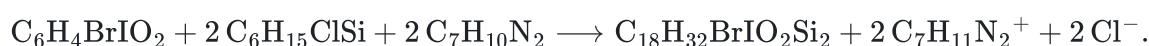


تكوّن 5: حماية مجموعتي الفينول.

يحوّل مكافئان من كلوريد ثنائي-بوتيل ثنائي ميثيل سيليل مجموعتي الفينول إلى إيثري TBS. ويساعد DMAP على السليطة ويستقبل البروتونات المتحررة.

وبناءً على ذلك، يحتوي 5 على الحلقة العطرية المستبدلة نفسها الموجودة في 4، مع استبدال كل OH بـ O-Si(CH_3)_2-C(CH_3)_3.

باستخدام الصيغ الجزيئية لـ TBSCl و DMAP، تكون المعادلة الصافية الموزونة

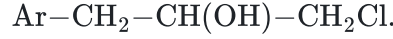


تكوّن 8: فتح حلقة (R)-إبيكلوروهيدرين.

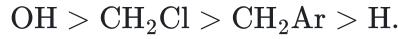
يحوّل تبادل اليود-الليثيوم المركب 5 إلى أريل الليثيوم 6 المرسوم، مع الإبقاء على بروميد الأريل.

الإلكتروفيل 7 هو (R)-إبيكلوروهيدرين، أو 2-(2R)-كلوروميثيل(أوكسيران، $\text{C1C}[\text{C@H}]1\text{CO1}$).

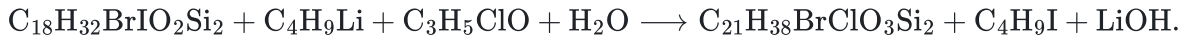
يهاجم نوكلوفيل الأريل ذرة كربون الإيبوكسيد الأقل استبدالاً، وهي مجموعة CH_2 الطرفية في الحلقة. ولا تُكسر رابطة الكربون-الأكسجين عند ذرة الكربون المولدة للتصاوغ الفراغي. وتعطي بروتنة الألكوكسيد الناتج



وهذا هو المركب 8، ذو التشكيل R. وترتيب الأولويات عند مركزه الفراغي هو



المعادلة الصافية الموزونة التي تجمع تبادل الليثيوم-اليود وفتح حلقة الإيبوكسيد والمعالجة النهائية المائية هي



تطابق صيغة الناتج الصيغة المعطاة $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{BrClO}_3\text{Si}_2$.

تكوّن 9: تكوّن الإيبوكسيد داخل الجزيء.

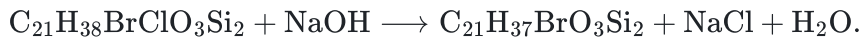
يحوّل الهيدروكسيد الكحول إلى ألكوكسيد. ويهجم الألكوكسيد ذرة الكربون الأولية المجاورة الحاملة للكلور بتفاعل $\text{S}_{\text{N}}2$ داخل الجزيء.

لذلك يحتوي الإيبوكسيد الجديد على ذرة الكربون التي كانت تحمل مجموعة الكحول أصلاً، وذرة الكربون التي كانت تنتمي سابقاً إلى CH_2Cl . والمستبدل المرتبط به هو $\text{Ar}-\text{CH}_2-$.

ذرة الكربون التي تتعرض للهجوم ليست المركز الفراغي، ولذلك يُحفظ الترتيب الفراغي القائم. وتشكيل 9 هو R:



المعادلة الموزونة هي

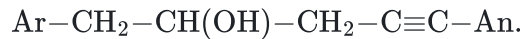


وهكذا تتغير الصيغة بفقدان HCl ، تماماً كما هو موضح في المسألة.

تكوّن 11: فتح حلقة الإيبوكسيد 9 بواسطة الأسيتيليد.

المركب 10 هو 1-إيثاينيل-4-ميثوكسي بنزين، $\text{COc1ccc}(\text{C}\equiv\text{C})\text{cc1}$.

يُنزع بروتون مجموعة الألكاين الطرفية فيه بواسطة n -بوتيل الليثيوم. ويهجم الأسيتيليد الناتج ذرة الكربون الأقل استبدالاً في الإيبوكسيد 9، ليعطي، بعد البروتنة،



وهذا يحدّد هوية 11.

ومرة أخرى، تُحفظ رابطة الكربون-الأكسجين عند المركز الفراغي القائم. ومع ذلك، يصبح واصف S، لأن ترتيب الأولويات أصبح الآن



تتبادل السلسلتان الكربونيتان في البداية عند المقارنة وفق قواعد CIP؛ لكن المسار عبر الحلقة العطرية المبرومة في موضع أورثو يصل في النهاية إلى البروم، فتكون له الأولوية على سلسلة الألكاينيل.

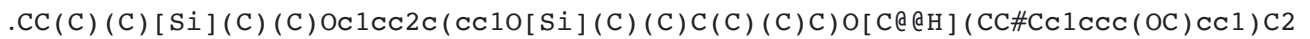
المعادلة الصافية الموزونة، بما فيها نزاع البروتون والمعالجة النهائية المائية، هي



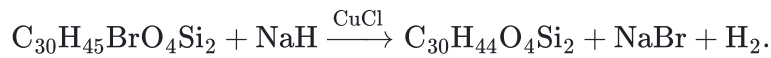
وهذا يعطي الصيغة المذكورة $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{BrO}_4\text{Si}_2$.

للتحقق من البنية، يمكن لمجموعة الكحول في 11 أن تخضع لتفاعل تكوين إيثر أريل داخل الجزيء عند موضع بروميد الأريل المجاور، بواسطة NaH/CuCl كما هو معطى. وينتج عن ذلك الحلقة الخماسية للمركب 12:

(2S)-5,6-ثنائي[(الثاني-بوتيل ثنائي ميثيل سيليل)أوكسي]-2-[3-(4-ميثوكسي فينيل)بروب-2-اين-1-يل]-2,3-ثنائي هيدروبنزوفوران،

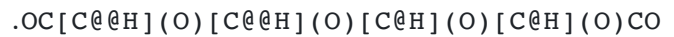


المعادلة الصافية للتخلُّق هي



9.2 — اختيار الشرط A

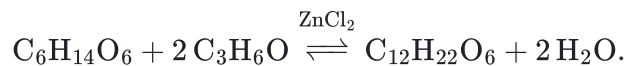
المادة الابتدائية 13 هي D-(+)-مانيتول،



يحمي التفاعل مع الأسيتون، $CC(=O)C$ ، زوجي الديول الطرفين 1,2 و 5,6 على هيئة كيتالات حلقية. والنتائج 14 هو 1,2:5,6-ثنائي-O-إيزوبروبيليدين-D-مانيتول،



معادلة الاتزان الموزونة هي



يمثل $ZnCl_2$ اللامائي، الخيار (d)، أنسب شرط. فهو يعمل بوصفه حمض لويس لتنشيط الأسيتون، كما ترجَّح الشروط اللامائية تكوُّن الكيتال.

لا يوفرُّ البيريدين ولا KOH المائي التنشيط الحمضي المطلوب. ويوفِّر HCl المائي الحمض، لكن كمية الماء الكبيرة تعاكس تكوُّن الكيتال وترجَّح تحلله المائي.

9.3 — تحديد هوية 15 و 16 و 18 و 19

تكوُّن 15: شطر الديول المركزي بالبيريودات.

في 14، يكون الديولان الطرفيان محمين، فلا تتاح لأكسدة البيريودات إلا مجموعتا الهيدروكسيل عند ذرتي الكربون 3 و 4 في المانيتول الأصلي.

تكوُّن البيريودات نوعاً وسيطاً حلقياً مع هذا الديول المتجاور، وتتشطر الرابطة بين ذرتي الكربون هاتين. وتصبح كل منهما ذرة كربون ألدهيدية. والنصفان متماثلان، ويعطيان جزيئين من أسيتونيد (R)-غليسرالدهيد، 15.

المعادلة الموزونة هي



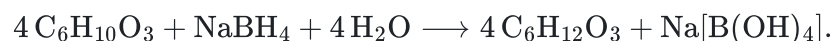
لرسم 15، أبقِ حلقة الأسيتونيد والترتيب الفراغي الموضحين في 17، لكن استبدل المستبدل CH_2OTs بـ CHO . وتشكيل المركز الفراغي في الحلقة هو R.

تكوُّن 16: اختزال الألدهيد.

يختزل بوروهيدريد الصوديوم مجموعة الألدهيد في 15 إلى كحول أولي. ولا يغيّر المركز الفراغي القائم أو الأسيتونيد.

إذن، 16 هو (S)-سولكيتال. ولرسمه، استبدل مجموعة CH_2OTs في 17 بـ CH_2OH ، مع الحفاظ على الهيئة الفراغية المرسومة.

معادلة اختزال شكلية موزونة تتضمن المعالجة النهائية المائية هي

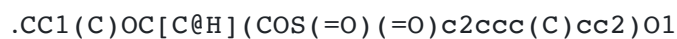


التغيّر من R في 15 إلى S في 16 هو تغيّر في الأولوية، وليس انقلاباً في التشكيل:

المركب	ترتيب الأولويات وفق قواعد CIP عند المركز الفراغي القائم
15	أكسجين الحلقة $O > CHO >$ مجموعة الحلقة $H > CH_2O$
16	أكسجين الحلقة $O >$ مجموعة الحلقة $H > CH_2OH > CH_2O$

في 15، تُقارَن ذرة كربون الألدريد بوصفها (O, O, H)، التي تتقدّم في الأولوية على (O, H, H) لذرة كربون الميثيلين في الحلقة. وبعد الاختزال، يتعادل فرعا الميثيلين في البداية، لكن أكسجين الحلقة مرتبط بالكربون، في حين أن أكسجين الهيدروكسيل مرتبط بالهيدروجين. تكون 18: التوسلة ثم التحلل المائي للأستونيد.

تعطي توسلة مجموعة الكحول الحرة الوحيدة في 16 المركب المعطى 17، وهو 4-ميثيل بنزين سلفونات [2,2-(4R)-ثنائي ميثيل-1,3-ديوكسولان-4-يل-ميثيل،

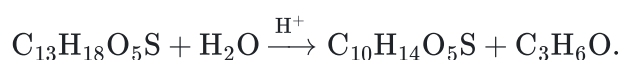


يزيل التحلل المائي الحمضي للأستونيد، فيعيد توليد مجموعتي الهيدروكسيل الأولية والثانوية، مع الإبقاء على التوسيلات الطرفية. ومن ثم يكون اتصال الذرات في 18 كما يأتي



ويكون تشكيله R.

معادلة التحلل المائي الموزونة هي



ولذلك فإن صيغته هي $C_{10}H_{14}O_5S$ ، كما هو مطلوب.

تكون 19: إحلال التوسيلات داخل الجزيء.

ينزع الميثوكسيد بروتون مجموعة الكحول الثانوية في 18. ويهاجم الألكوكسيد الناتج ذرة الكربون الأولية المجاورة في CH_2OTs ، طارداً التوسيلات ومكوناً إيبوكسيداً.

الناتج هو (R)-غليسيدول، 19: إيبوكسيد يحمل مستبدل هيدروكسي ميثيل. ويحدث الاستبدال عند ذرة كربون أولية، ولذلك يحتفظ المركز الفراغي القائم بترتيبه الفراغي.

المعادلة الصافية الموزونة هي



لرسم 19، استخدم الهيئة الفراغية للإيبوكسيد الموضحة في 20، مع استبدال MsO بـ HO . وهذا يعطي الصيغة المطلوبة $C_3H_6O_2$. تتيح التحولات اللاحقة المعطاة التحقق من الاتساق:

- ينتج 20، ميثان سلفونات [(2S)-أوكسيران-2-يل-ميثيل، $CC1(C)OC[C@H](CO)1$ ، عن مسيلة مجموعة الكحول الأولية.
- يعطي فتح حلقة الإيبوكسيد عند الطرف المركب 21، ميثان سلفونات (2R)-3-كلورو-2-هيدروكسي بروبيل، $CC1(C)OC[C@H](O)CC1$.
- ثم يعطي إحلال الميسيلات داخل الجزيء المركب المعطى (R)-إبيكلوروهيدرين، 7.

تحافظ هذه الخطوات على الهيئة الفراغية لذرة الكربون المولدة للتصاوغ الفراغي؛ وتنشأ التغيرات في الواصفات من تغير أولويات المستبدلات.

9.4 — ترتيب الأنواع الوسيطة لتكوين الكيتال

المتفاعلات هما الإيثيلين غليكول (22)، $OCCO$ ، و2-ميثوكسي بروب-1-ين (23)، $C=C(C)OC$.

التسلسل الصحيح هو $IV \rightarrow V \rightarrow I \rightarrow II \rightarrow III$ ، للأسباب الآتية.

1. III: أيون إيزوبروبيل أوكسوكربينيوم المثبت بمجموعة الميثوكسي، $C[O^+]=C(C)C$.

يُبرتن الألكين عند ذرة الكربون الطرفية، فتتحول هذه الذرة إلى مجموعة ميثيل. ويثبت التبرع الإلكتروني من أكسجين الميثوكسي الكاتيون الناتج. ويمثل الرسم الصيغة الرنينية المساهمة التي تحمل فيها ذرة الأكسجين الشحنة الموجبة وتوجد فيها رابطة مزدوجة بين الكربون والأكسجين.

2. II: الكيتال المختلط المبرتن عند ذرة أكسجين الإيثيلين غليكول الداخل، $\text{COC}(\text{C})(\text{C})[\text{OH}^+]\text{CCO}$.

تهاجم إحدى ذرتي أكسجين الهيدروكسيل في الإيثيلين غليكول ذرة الكربون الإلكتروليفية في III. وتنتقل إلكترونات π لرابطة الكربون-الأكسجين إلى أكسجين الميثوكسي. وتصبح للأكسجين المهاجم ثلاث روابط، ويحمل الشحنة الموجبة.

3. I: الكيتال المختلط المبرتن عند أكسجين الميثوكسي، $\text{C}[\text{OH}^+]\text{C}(\text{C})(\text{C})\text{OCCO}$.

ينتقل البروتون من أكسجين الغليكول الداخل إلى أكسجين الميثوكسي، وقد تتوسط جزيئات أخرى في مزيج التفاعل هذا الانتقال. ويحول ذلك مجموعة الميثوكسي إلى مجموعة مغادرة متعادلة مناسبة عند شطر الرابطة.

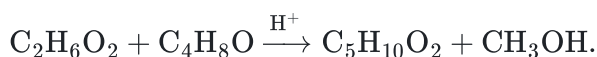
4. V: أيون إيزوبروبيل أوكسوكربينيوم المثبت بمجموعة 2-هيدروكسي إيثوكسي، $\text{CC}(\text{C})=[\text{O}^+]\text{CCO}$.

يفادر الميثانول، CO. وينتج عن التبرع الإلكتروني من أكسجين الإيثر المتبقي الشكل الرنيني للأوكسوكربينيوم الموضح بالرمز V.

5. 2,2-IV: ثنائي ميثيل-1,3-ديوكسولان المبرتن عند 1 $[\text{OH}^+]\text{OCC}(\text{C})\text{CC1}$ ، O.

تهاجم مجموعة الهيدروكسيل المتبقية ذرة الكربون الإلكتروليفية داخل الجزيء. ويؤدي ذلك إلى إغلاق الحلقة الخماسية، بينما تنتقل إلكترونات π لرابطة الكربون-الأكسجين إلى ذرة الأكسجين الأخرى.

أخيراً، يعيد نزع البروتون من IV توليد الحفاز الحمضي، ويعطي 2,2-ثنائي ميثيل-1,3-ديوكسولان (24)، $\text{CC1}(\text{C})\text{OCCO1}$. المعادلة الإجمالية الموزونة للتفاعل هي



تمثل صيغتا SMILES لـ III و V الصيغ الرنينية المساهمة المرسومة في السؤال: أما الشحنة الموجبة الفعلية فهي موزعة على وحدة الأكسجين-الكربون.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.