

IChO 2023

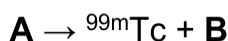
المسائل النظرية والحلول · زيورخ، سويسرا · 10 مسائل نظرية مع حلول كاملة

eulersolve.org/icho/2023/

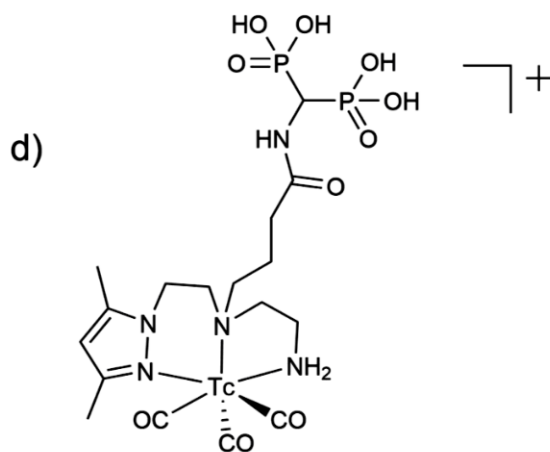
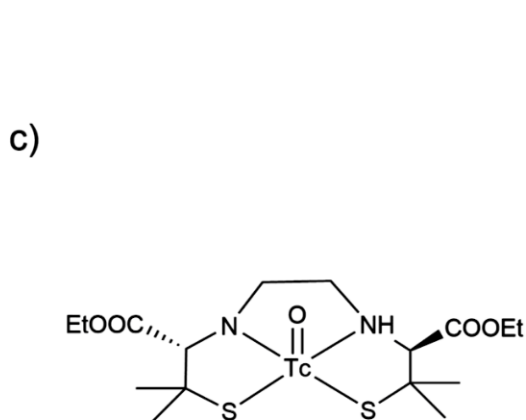
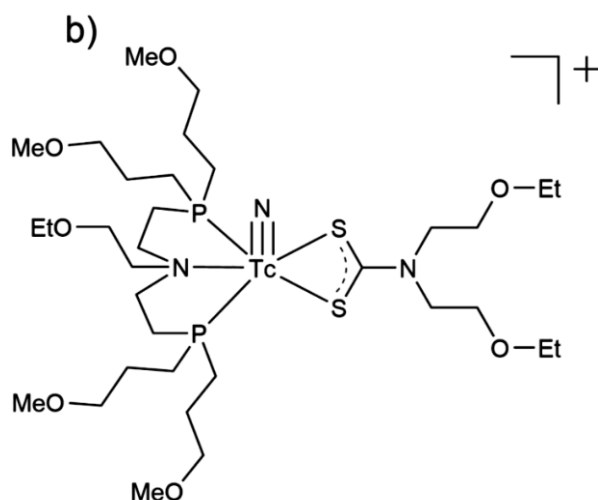
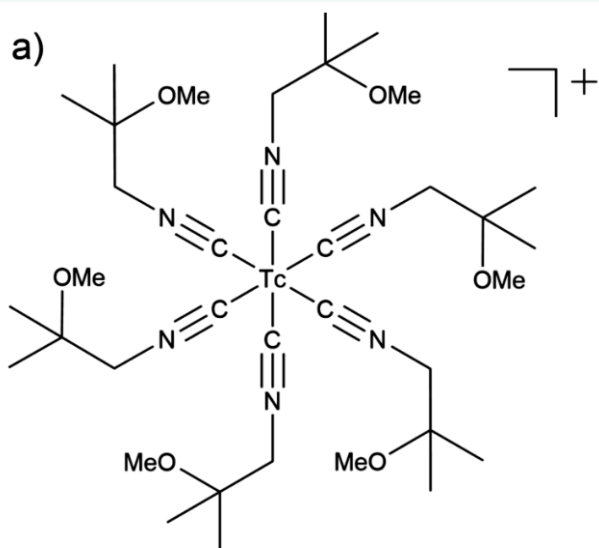
المسألة 1: التصوير الجزيئي

التصوير الجزيئي أداة فعّالة في التشخيص الطبي. يتمتع المتماكب النووي ^{99m}Tc (m = شبه مستقر) للنظير ^{99g}Tc (g = الحالة القاعية) بخصائص إشعاعية ممتازة (باعت لأشعة γ ، $t_{1/2} = 6.015 \text{ h}$) للتصوير الإشعاعي. يُحصل على ^{99m}Tc عن طريق اضمحلال β^- لنويدة أم في ما يُسمى مولّد التكنيشيوم، على هيئة بيرتكنيتات ^{99m}Tc ، أي $^{99m}\text{TcO}_4^-$.

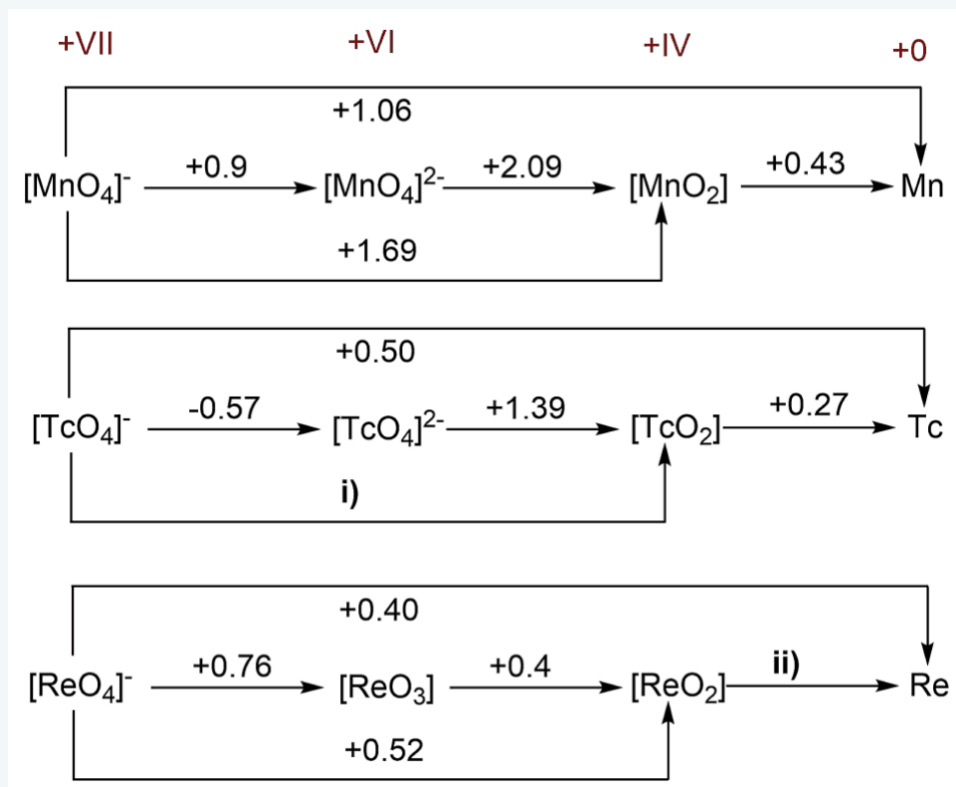
1.1 حدّد النويدة الأم (A) لـ ^{99m}Tc والجسيم المنبعث (B).



1.2 اذكر حالات تأكسد الفلز المشع في مجسّات ^{99m}Tc الآتية.



تتبع جهود الأكسدة والاختزال لعناصر المجموعة السابعة، المنغنيز (Mn) والتكنيشيوم (Tc) والرينيوم (Re)، الاتجاه العام في الجداول الدورية (انظر الشكل 2 أدناه).



الشكل 2

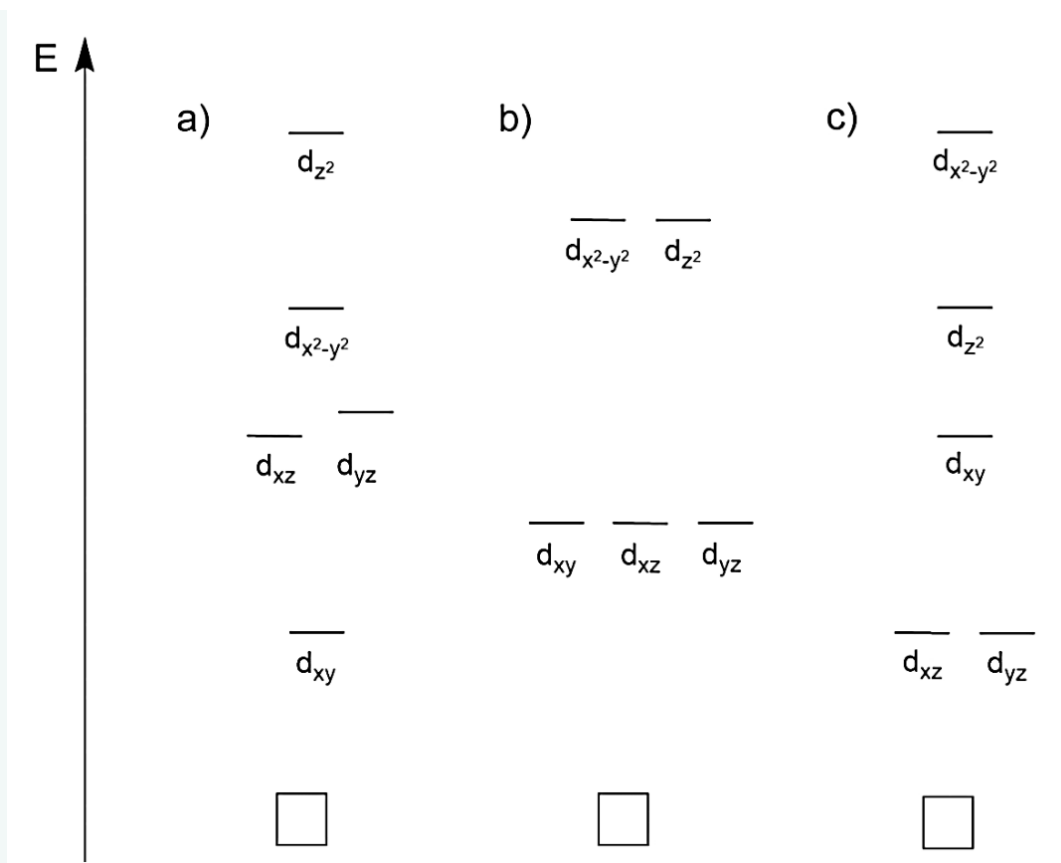
1.3 احسب جهدي الأكسدة والاختزال المفقودين i و ii.

1.4 قارن بين $[\text{MnO}_4]^-$ و $[\text{TcO}_4]^-$ و $[\text{ReO}_4]^-$. اختر أقوى عامل مؤكسد.

1.5 استناداً إلى القيم المبينة في الشكل 2 في ورقة الأسئلة، حدّد ما إذا كان TcO_2 سيخضع لتفاعل عدم تناسب إلى Tc و TcO_4^{2-} في وسط حمضي.

معقدات Tc و Re في حالة التأكسد $V+$ (أنظمة d^2)، التي تحتوي على ربيطة أوكسو طرفية ($\text{O}=\text{O}$) أو ربيطة نتريدو طرفية ($\text{N}\equiv\text{N}$)، هي معقدات دايامغناطيسية. يوضّح المخطط أدناه ثلاثة مخططات ممكنة لطاقات المدارات الجزيئية.

1.6 اختر مخطط طاقات المدارات الذي يفسّر الدايامغناطيسية الملحوظة. ارسم التوزيع الإلكتروني الموافق في المخطط الصحيح.



المركَّب $((C_4H_9)_4N)[^{99g}TcO_4]$ مسحوق عديم اللون. وبإضافة HCl المركز، يتحوَّل هذا المركَّب الابتدائي الشائع في كيمياء ^{99g}Tc إلى المعقَّد الأخضر $((C_4H_9)_4N)[^{99g}TcOCl_4]$.

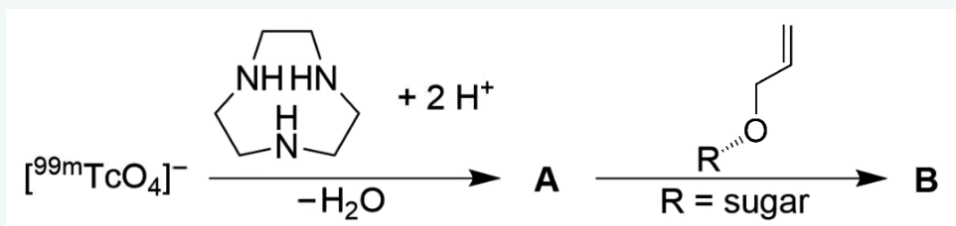
1.7 اكتب نصفَي تفاعل الأكسدة والاختزال باستخدام صيغ الأيونات أو الجزيئات المتعادلة، وكذلك تفاعل الأكسدة والاختزال الكامل. تُحضَّر جميع مقتنيات ^{99m}Tc الإشعاعية المستخدمة سريريًّا في تفاعلات «وعاء واحد»، باستخدام أطقم متاحة تجاريًّا. عادةً (^{99m}Tc $t_{1/2} = 6.015$ h)، يكون نشاط سائل الإزاحة من مولِّد ^{99m}Tc مقداره 12.5 GBq (1 GBq = غيغابكريل 10^9 اضمحلالات في الثانية).

1.8 احسب عدد مولات ^{99m}Tc الموجودة في مثل هذه العينات.

للتصوير المعتاد، يُعطى المريض نحو 200 MBq من ^{99m}Tc .

1.9 افترض عدم فقدان أي نشاط عن طريق الإطراح. احسب عدد الساعات التي يجب على المريض انتظارها حتى ينخفض النشاط المحقون إلى أقل من 1% من النشاط الابتدائي.

يمثِّل الاقتران الحيوي للفلزات المشعة تحديًّا كيميائيًّا. ومن الأمثلة الحديثة عليه الإضافة الحلقية $(2 + 3)$ للمعقَّد $[^{99m}TcO_3(tacn)]^+$ (A) $(tacn = 1,4,7\text{-tri-azacyclononane})$ مع الألكينات. وفي هذا السياق، تشير $(2 + 3)$ إلى عدد الذرات المشاركة، وليس إلى عدد الإلكترونات. يوضَّح المخطط الآتي مثالاً على هذا التفاعل بوسم كربوهيدرات محمية.



1.10 ارسم بنيَّتي المركَّبين A و B . واذكر أيضًا حالة تأكسد التكنيشيوم في هذين المركَّبين.

الإجابات

- 1.1: **A** هو الموليبدنوم-99، $^{99}_{42}\text{Mo}$ ، و **B** جسيم β^- ، أي إلكترون.
- 1.2: **a** : $+I$ ؛ **b** : $+V$ ؛ **c** : $+V$ ؛ **d** : $+I$.
- 1.3: **i** : $+0.74 \text{ V}$ ، باستخدام الخطوات المتجاورة: **ii** : $+0.31 \text{ V}$. يتضمّن مخطط التكنيشيوم تناقضاً: فالسهم الكلي ذي القيمة $+0.50 \text{ V}$ والخطوة النهائية ذات القيمة $+0.27 \text{ V}$ يعطيان بدلاً من ذلك $E_i^\circ = +0.81 \text{ V}$.
- 1.4: **أيون البرمنغنات**، $[\text{MnO}_4]^-$ ، $[\text{Mn}] [-\text{O}]$ (O=) (O=) O=، هو أقوى عامل مؤكسد.
- 1.5: **لا**، وفقاً للجهود المعطاة: $E_{\text{disproportionation}}^\circ = -1.12 \text{ V}$.
- 1.6: **المخطط a**. ضع إلكترونين متعاكسي اللف المغزلي، $\uparrow\downarrow$ ، في المدار d_{xy} الأدنى طاقة؛ وارك المدارات الأربعة الأخرى فارغة.
- 1.7: أنصاف التفاعلات الموزونة والتفاعل الأيوني الكلي هي:

الأكسدة: $2 \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$

الاختزال: $[\text{MnO}_4]^- + 6 \text{H}^+ + 4 \text{Cl}^- + 2 \text{e}^- \longrightarrow [\text{MnO}_2] + 3 \text{H}_2\text{O}$

الكلي: $[\text{MnO}_4]^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{Cl}^- \longrightarrow [\text{MnO}_2] + \text{Cl}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$.
- 1.8: $n = 6.48 \times 10^{-10} \text{ mol} = 0.648 \text{ nmol}$.
- 1.9: $t > 39.9628 \text{ h}$ ؛ نحو **40.0 ساعة**.
- 1.10:

A: كاتيون **fac**-ثلاثي أوكسو(1,4,7-تري أزابيسكلونونان)تكنيشيوم(VII)، $[\text{MnO}_3(\text{tacn})]^+$ ؛ **VII Tc** . =

SMILES: O=[Mn+](=O)(=O)[NH3]CC[NH]->1CC[NH]->2CC3

B: كاتيون أوكسو(tacn)-3(R-أوكسي)بروبان-1,2-ديولاتو[تكنيشيوم(V)]: **V Tc** . = يحتوي على حلقة خماسية الأعضاء **Tc-O-C-C-O**

SMILES: O=[Mn+](=O)(=O)[NH3]CC[NH]->1CC[NH]->2CC4)OCC(CO[*])O3

يمثل **[*]** هنا بقية السكر المحمي **R**؛ ولم يُحدّد التشكيل الفراغي للمركز الكربوني المتكوّن حديثاً.

الحل

تستخدم صيغ SMILES أدناه $<-$ و $>-$ للروابط التناسقية، و $[*]$ لمستبدل عضوي غير محدّد. **الشحنة الشكلية للفلز في SMILES ليست بالضرورة حالة تأكسده**. يمكن لصيغ SMILES ترميز العدد الكتلي 99، لكنها لا تستطيع التمييز بين الحالتين النوويتين شبه المستقرة والقاعية؛ وتُحدّد هاتان الحالتان في النص. ولا تصف تمثيلات وحدات الصيغة للأكاسيد الصلبة والفلات شبكات البلورية.

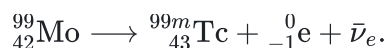
الأنواع الشائعة المستخدمة في المعادلات هي الماء، O؛ وأيون الهيدروجين، $[\text{H}^+]$ ؛ وأيون الكلوريد، $[\text{Cl}^-]$ ؛ والكلور، ClCl ؛ وكلوريد الهيدروجين، HCl . وليس للإلكترونات وضديدات النيوتريو صيغ SMILES جزيئية.

1.1 — النويذة الأم والجسيم المنبعث

في اضمحلال β^- ، يتحوّل نيوترون إلى بروتون. يبقى العدد الكتلي ثابتاً، بينما يزداد العدد الذري بمقدار واحد.

العدد الذري للتكنيشيوم هو 43، لذا يجب أن يكون العدد الذري للنويذة الأم 42 وعددها الكتلي 99: **الموليبدنوم-99**، $^{99}_{42}\text{Mo}$.

المعادلة النووية الكاملة، بما فيها ضديد نيوتريو والإلكترون المحذوف من المخطط المختصر في السؤال، هي



إذاً **B** هو **الإلكترون المنبعث**، أو جسيم β^- . والنوييدة البنت هي التكنيشيوم-99m، وصيغة SMILES لنظيرها هي [99Tc]، مع تحديد حالتها شبه المستقرة على نحو منفصل.

1.2 — حالات تأكسد المجسّات الأربعة

لتكن حالة تأكسد التكنيشيوم x . يجب أن يساوي مجموع حالة تأكسد الفلز والشحنات الشكلية للربيطات شحنة المعقّد.

المجسّ	حساب شحنات الربيطات	النتيجة
a	ربيطات الإيزوسيانيد الست جميعها متعادلة: $x + 6(0) = +1$.	$x = +I$
b	تسهم ربيطة النتريدو بشحنة -3، وربيطه ثنائي ثيوكرباماتو بشحنة -1، وربيطه الأمينو ثنائي الفوسفين متعادلة: $x - 3 - 1 = +1$.	$x = +V$
c	تسهم ربيطة الأوكسو بشحنة -2، وربيطتا الثيولات بشحنة إجمالية -2، والنيتروجين المنزوع البروتون بشحنة -1. المعقّد متعاد: $x - 2 - 2 - 1 = 0$.	$x = +V$
d	ربيطات الكربونيل الثلاث والربيطه المانحة عبر النيتروجين متعادلة. رُسمت مجموعات حمض الفوسفونيك في صورتها البروتونية: $x = +1$.	$x = +I$

لأنواع الربيطات المستخدمة في هذا الحساب تمثيلات SMILES الآتية:

الشحنة	SMILES	الربيطه أو الجزء
0	[-C]# [+N] [*]	إيزوسيانيد
-3	[N-3]	نتريدو، ممثّل بأيون النتريد
-1	N ([*]) C (=S) [S-] [*]	ثنائي ثيوكربامات
-2	[O-2]	أوكسو، ممثّل بأيون الأكسيد
-1	[-S] [*]	ثيولات
-1	[*] [-N] [*]	أميدو، أمين ثانوي منزوع البروتون
0	[+O]# [-C]	أحادي أكسيد الكربون

في **c**، لا تحمل ذرة النيتروجين اليسرى هيدروجيناً، وهي الذرة المانحة في ربيطة الأميدو. أما ذرة النيتروجين اليمنى فمرسومة صراحةً على هيئة NH، لذا فهي ذرة مانحة في أمين متعاد.

1.3 — جهود الأكسدة والاختزال المفقودة

لا يمكن جمع جهود الاختزال مباشرةً. وبدلاً من ذلك، تُستخدم قابلية طاقات غيبس للجمع:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ.$$

وعليه، فإن دمج عمليتي اختزال متتاليتين يعطي

$$E^\circ_{\text{overall}} = \frac{n_1 E^\circ_1 + n_2 E^\circ_2}{n_1 + n_2}.$$

الأنواع المشاركة هي:

النوع واسمه	SMILES
$[\text{TcO}_4]^-$ ، بيرتكنيتات(VII)	O= (O=) (O=) [Tc] [-O]
$[\text{TcO}_4]^{2-}$ ، رباعي أوكسو تكنيتات(VI)	[-O] (O=) (O=) [Tc] [-O]
TcO_2 ، أكسيد التكنيشيوم(IV)	O= [Tc] =O
Tc، فلز التكنيشيوم	[Tc]
$[\text{ReO}_4]^-$ ، بيررينات(VII)	O= (O=) (O=) [Re] [-O]

النوع واسمه	SMILES
ReO ₂ ، أكسيد الرينيوم (IV)	O=[Re]=O
Re، فلز الرينيوم	[Re]

بالنسبة إلى i، خطوتها اختزال التكنيشيوم المتجاورتان هما $+VII \rightarrow +VI$ ، وتتضمن إلكترونًا واحدًا، و $+VI \rightarrow +IV$ ، وتتضمن إلكترونين:

$$E_i^\circ = \frac{1(-0.57) + 2(1.39)}{3} = \frac{2.21}{3} = 0.7367 \text{ V}.$$

إذًا،

$$E_i^\circ = +0.74 \text{ V}.$$

بالنسبة إلى ii، يتضمن الاختزال الكلي للرينيوم $+VII \rightarrow 0$ سبعة إلكترونات. وتتضمن خطوته $+VII \rightarrow +IV$ ثلاثة إلكترونات، فيبقى أربعة إلكترونات للخطوة $+IV \rightarrow 0$:

$$7(0.40) = 3(0.52) + 4E_{ii}^\circ.$$

ومن ثم،

$$E_{ii}^\circ = \frac{7(0.40) - 3(0.52)}{4} = +0.31 \text{ V}.$$

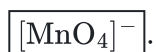
1.4 — أقوى عامل مؤكسد

يكتسب العامل المؤكسد إلكترونات. وعند مقارنة عمليات اختزال متكافئة، يشير جهد الاختزال الأكثر إيجابية إلى عامل مؤكسد أقوى.

لعمليات الاختزال $+VII \rightarrow +IV$ ، تكون الجهود المعطاة أو المحسوبة

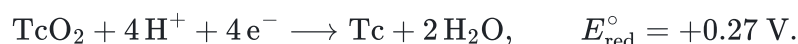
$$\begin{aligned} E_{\text{Mn}}^\circ &= +1.69 \text{ V}, \\ E_{\text{Tc}}^\circ &\approx +0.74 \text{ V}, \\ E_{\text{Re}}^\circ &= +0.52 \text{ V}. \end{aligned}$$

إذًا أقوى عامل مؤكسد هو أيون البرمنغنات:



1.5 — عدم تناسب أكسيد التكنيشيوم (IV)

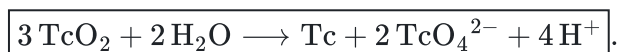
نصف تفاعل الاختزال هو



نصف تفاعل الأكسدة هو عكس تفاعل الاختزال المعطى $+VI \rightarrow +IV$:



بضرب نصف تفاعل الأكسدة في اثنين ثم الجمع، نحصل على



جهد الخلية لهذا التفاعل هو

$$E_{\text{cell}}^\circ = 0.27 - 1.39 = -1.12 \text{ V}.$$

ولأن أربعة إلكترونات تنتقل، فإن

$$\Delta G^\circ = -4FE_{\text{cell}}^\circ > 0.$$

لذلك، فإن تفاعل عدم التناسب المقترح غير ملائم ترموديناميكياً في الظروف التي تمثلها الجهود المعطاة. كما أن الوسط الحمضي يعاكس تفاعلاً يُنتج أيونات الهيدروجين.

1.6 — مخطط المدارات والدايامغناطيسية

لا يكون معقد d^2 دايامغناطيسيًا إلا إذا كان إلكتروناته مزدوجين.

في المخطط **a**، المدار d_{xy} هو مدار منفرد أدنى طاقةً من غيره. وإذا تجاوز فرق الطاقة بينه وبين المدارات التالية طاقة الازدواج، شغله كلا الإلكترونين:

$$\boxed{(d_{xy})^2 (d_{xz})^0 (d_{yz})^0 (d_{x^2-y^2})^0 (d_{z^2})^0}.$$

لإكمال الرسم، اختر **a**، وضع $\uparrow\downarrow$ على خط d_{xy} الأدنى، واترك جميع الخطوط الأخرى فارغة. اللف المغزلي الكلي هو $S = 0$.

ترفع ربيطة أوكسو أو نتريدو طرفية على امتداد المحور z طاقات المدارات المشاركة في تآثرات σ و π بين الفلز والربيطة بشدة، في حين يمكن أن تبقى طاقة d_{xy} منخفضة نسبيًا.

في المخططين **b** و **c**، يحتوي المستوى الأدنى على مدارات متساوية الطاقة. ووفقًا لقاعدة هوند، يشغل الإلكترونان مدارين منفصلين بلفين مغزليين متوازيين، مما يؤدي إلى البارامغناطيسية.

1.7 — تحويل البيرتكنيتات إلى معقد الأوكسوكلوريدو

الأنيونات المعنية هي:

- بيرتكنيتات(VII)، $[^{99g}\text{TcO}_4]^-$: $\text{O}=(\text{O})=(\text{O})=[^{99}\text{Tc}][-\text{O}]$.
- رباعي كلوريدوأوكسوتكنيتات(V)، $[^{99g}\text{TcOCl}_4]^-$: $\text{O}=[^{99}\text{Tc}-](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.

تُستنتج حالتا تأكسدهما من

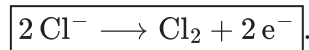
$$x - 4(2) = -1 \Rightarrow x = +VII$$

و

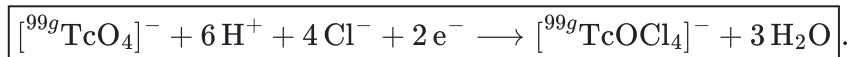
$$x - 2 - 4 = -1 \Rightarrow x = +V.$$

إذا يكتسب التكنيشيوم إلكترونين. ويوفر الكلوريد هذين الإلكترونين بتأكسده إلى الكلور.

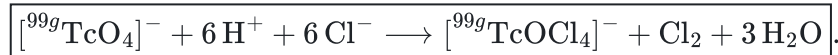
نصف تفاعل الأكسدة هو



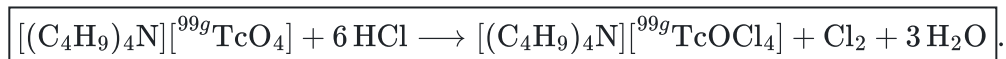
في الاختزال، تُزال ثلاث ذرات أكسجين على هيئة ماء، مما يتطلب ستة أيونات هيدروجين؛ وتصبح أربعة أيونات كلوريد ربيطات:



بالجمع وحذف الإلكترونات، نحصل على



أيون رباعي بيوتيل الأمونيوم، $\text{CCCC}[\text{N}^+](\text{CCCC})(\text{CCCC})(\text{CCCC})$ ، أيون متفرّج. وبإدراجه نحصل على المعادلة الكاملة للملح:



صيغ SMILES للأملاح الموافقة هي:

- بيرتكنيتات رباعي بيوتيل الأمونيوم: $\text{CCCC}[\text{N}^+](\text{CCCC})(\text{CCCC})(\text{CCCC})$. $\text{O}=(\text{O})=(\text{O})=[^{99}\text{Tc}][-\text{O}]$.
- رباعي كلوريدوأوكسوتكنيتات(V) رباعي بيوتيل الأمونيوم: $\text{O}=[^{99}\text{Tc}-](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.

1.8 — كمية التكنيشيوم-99m

يرتبط النشاط بعدد النوى المشعة بالعلاقة

$$A = \lambda N, \quad \lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}.$$

نحوّل عمر النصف إلى ثوانٍ:

$$t_{1/2} = 6.015 \times 3600 = 21654 \text{ s}.$$

إذاً

$$\lambda = \frac{\ln 2}{21654 \text{ s}} = 3.2010 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

لنشاط مقداره $12.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$.

$$N = \frac{12.5 \times 10^9}{3.2010 \times 10^{-5}} = 3.9050 \times 10^{14} \text{ نواة}.$$

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

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{3.9050 \times 10^{14}}{6.02214076 \times 10^{23}} = 6.4844 \times 10^{-10} \text{ mol}.$$

بالتقريب إلى ثلاثة أرقام معنوية،

$$n = 6.48 \times 10^{-10} \text{ mol} = 0.648 \text{ nmol}.$$

1.9 — الزمن اللازم للانخفاض إلى أقل من 1%

يعطي قانون الاضمحلال الإشعاعي

$$\frac{A(t)}{A_0} = e^{-\lambda t} = 2^{-t/t_{1/2}}.$$

الشرط المطلوب هو

$$2^{-t/t_{1/2}} < 0.01.$$

إذاً،

$$t > t_{1/2} \frac{\ln 100}{\ln 2} = (6.015 \text{ h})(6.643856) = 39.9628 \text{ h}.$$

ومن ثم يجب على المريض الانتظار نحو

$$40.0 \text{ h}.$$

عند 39.9628 h، يصل النشاط إلى 1%؛ ويلزم زمن أطول قليلاً ليصبح أقل من هذه النسبة تماماً. وبالنسبة إلى النشاط الابتدائي المذكور، فالهدف هو الوصول إلى أقل من 2.00 MBq.

1.10 — بنيتا A وB وحالتا تأكسدهما

الربطة المتعادلة 1,4,7-تري آزاسيكلونونان، tacn، لها صيغة SMILES N1CCNCCNCC1. وهي تتناسق عبر ذرات النيتروجين الثلاث فيها.

الألكين هو إيثر الأليل للكربوهيدرات المحمية، $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$ ، وصيغة SMILES العامة له هي $\text{C}=\text{CCO}$ [*].

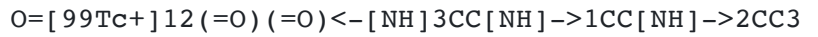
المركّب A

يتكوّن وفق التفاعل



ارسم مركز تكنيشيوم مرتبطاً بثلاث مجموعات $\text{Tc}=\text{O}$ طرفية وبثلاث روابط تناسقية مع ذرات النيتروجين في ربطة tacn واحدة. الهندسة ثمانية السطوح تقريباً: تشغل tacn وجهاً مثلثاً واحداً، وتشغل ربيطات الأوكسو الثلاث الوجه المقابل.

هذا هو كاتيون **fac-ثلاثي أوكسو (tacn) تكنيشيوم (VII)**:



بما أن tacn متعادلة، وأن كل ربيطة أوكسو تسهم بشحنة -2، فإن

$$x + 3(-2) = +1 \Rightarrow \boxed{x = +VII}.$$

المركب B

تتفاعل ربيطتا أوكسو من A مع ذرتي كربون الألكين. والوحدة الثلاثية الذرات هي O-Tc-O: أما الوحدة الثنائية الذرات فهي زوج ذرات C-C في الألكين.

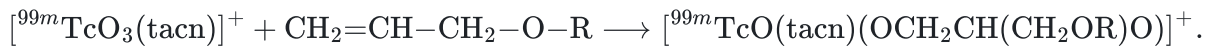
يحتوي الناتج على حلقة خماسية الأعضاء ذات التسلسل



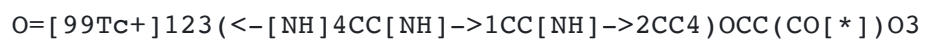
حيث ترتبط ذرة الأكسجين الأخيرة بذرة التكنيشيوم نفسها لتغلق الحلقة. وعليه:

- تتحول رابطة C=C في الألكين إلى رابطة C-C أحادية.
- تكوّن كل ذرة كربون في الألكين رابطة C-O جديدة.
- تتحول مجموعتا أوكسو طرفيتان إلى ربيطة ديولاتو مُخلّبة.
- تبقى مجموعة الأوكسو الطرفية الثالثة وروابط tacn المانحة الثلاث جميعها.

تفاعل الإضافة الحلقية الكلي هو



الناتج هو كاتيون أوكسو (tacn)-3(R-أوكسي)بروبان-1,2-ديولاتو [تكنيشيوم (V)]:



ارسم tacn متناسقةً على وجه واحد، مع شغل مواضع التناسق الثلاثة المتبقية بربيطة الأوكسو الطرفية وذرتي الأكسجين المانحتين في ربيطة الديولاتو المُخلّبة.

شحنة ربيطة الأوكسو المتبقية هي -2، وشحنة ربيطة الديولاتو هي -2:

$$x - 2 - 2 = +1 \Rightarrow \boxed{x = +V}.$$

إذاً يُختزل التكنيشيوم من $+VII$ إلى $+V$ ، بينما يخضع الألكين لإضافة تأكسدية لذرتي الأكسجين.

تؤدي الإضافة الحلقية إلى ارتباط ذرتي الأكسجين بالألكين من الجهة نفسها (syn). ولا تصبح مركزاً كربونياً فراغياً جديداً إلا ذرة كربون الألكين الحاملة للمستبدل. ولا يحدّد المخطط أيّ تشكيل مطلق يُحصل عليه، لذلك تُركّ تشكيل هذا المركز دون تعيين عمداً في صيغة SMILES.

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

المسألة 2: الاختزال الكهروكيميائي لثاني أكسيد الكربون

الاختزال الكهروكيميائي لـ CO₂

في السنوات الأخيرة، عُدّ التحويل الكهروكيميائي لـ CO₂ إلى منتجات أعلى قيمةً نهجاً واعداً وقابلاً للتطبيق تقنياً للتخفيف من الآثار المناخية السلبية الناجمة عن تزايد مستوياته في الغلاف الجوي. وقد طُوّرت عدة تقنيات لتحقيق هذا الهدف. ومن بينها، يستحق اختزال CO₂ بالوسائل الكهروكيميائية (RRCO₂) اهتماماً خاصاً لإمكانية تشغيله بالطاقة المتجددة لتحويل CO₂ الضار بالبيئة إلى مواد كيميائية أساسية تُستخدم في تصنيع منتجات أخرى. وتُعدّ المحفزات الكهروكيميائية ضرورية ليس فقط لتسريع تفاعل RRCO₂ البطيء بطبيعته، بل أيضاً لتوجيه تفاعل التحليل الكهربائي نحو نواتج التفاعل المرغوبة. وفي هذا السياق، لا تقتصر العوامل التي تتحكم في توزيع نواتج RRCO₂ على الطبيعة الكيميائية للمحفز نفسه، بل تشمل أيضاً خصائصه المورفولوجية على مقاييس طولية

مختلفة. ويعتمد مفهوم جديد لتصميم محفزات RRCO_2 على الترسيب الكهربائي لمواد ذات بنية رغوية، توفر مساحة سطحية كبيرة يمكن للمفاعلات الوصول إليها (مثل H_2O و H_2 و CO_2). وتُعدّ المواد القائمة على النحاس المحفزات الفلزية الوحيدة المعروفة لتفاعل RRCO_2 التي تستطيع إنتاج الهيدروكربونات والكحولات بكميات كبيرة عن طريق التحليل الكهربائي لـ CO_2 .

فيما يلي بيانات ديناميكية حرارية لمواد مختارة:

$S^\ominus$ ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	$\Delta_f H^\ominus$ (kJ mol^{-1})	
69.95	285.83-	$\text{H}_2\text{O} (l)$
205.15	0	$\text{O}_2 (g)$
130.68	0	$\text{H}_2 (g)$
213.79	393.52-	$\text{CO}_2 (g)$
159.86	276.00-	إيثانول (l)
192.80	302.54-	n-بروبانول (l)

الجدول 1. إنثالبي التكوين القياسي $\Delta_f H^\ominus$ والإنتروبيا القياسية $S^\ominus$ لبعض المواد في الظروف القياسية ($T = 298.15 \text{ K}$ ، $p^\ominus = 1 \text{ bar}$)

تفاعل الخلية	$E^\ominus$ بالنسبة إلى قطب الهيدروجين القياسي (V) SHE
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0.34+
$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0.00

الجدول 2. تفاعلات مختارة لأنصاف الخلايا وجهودها القياسية في الظروف القياسية

2.1 اكتب ووازن المعادلات الكيميائية لتفاعلات أنصاف الخلايا لعمليتي الاختزال الكهروكيميائي التاليتين في وسط حمضي: (i) تحويل CO_2 إلى إيثانول؛ (ii) تحويل CO_2 إلى n-بروبانول.

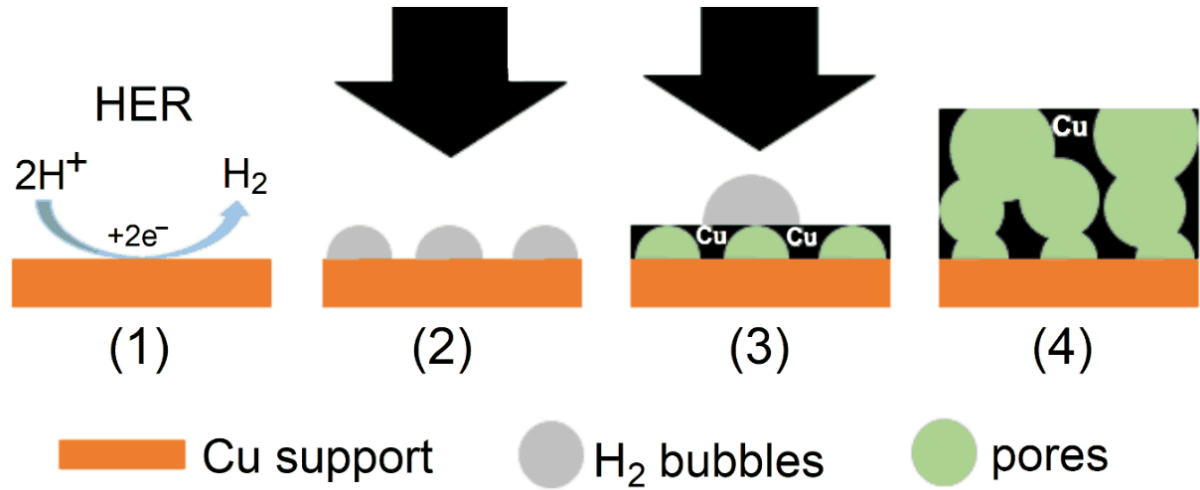
2.2 اقرن نصف خلية عملية الاختزال بنصف خلية $\text{H}_2/2\text{H}^+$ ، بحيث يعمل الأخير بوصفه المصعد. احسب قيمة جهد الخلية القياسي لاختزال CO_2 إلى إيثانول.

2.3 اكتب جميع تفاعلات أنصاف الخلايا للاختزال والأكسدة التي تحدث عند المهبط والمصعد، على الترتيب.

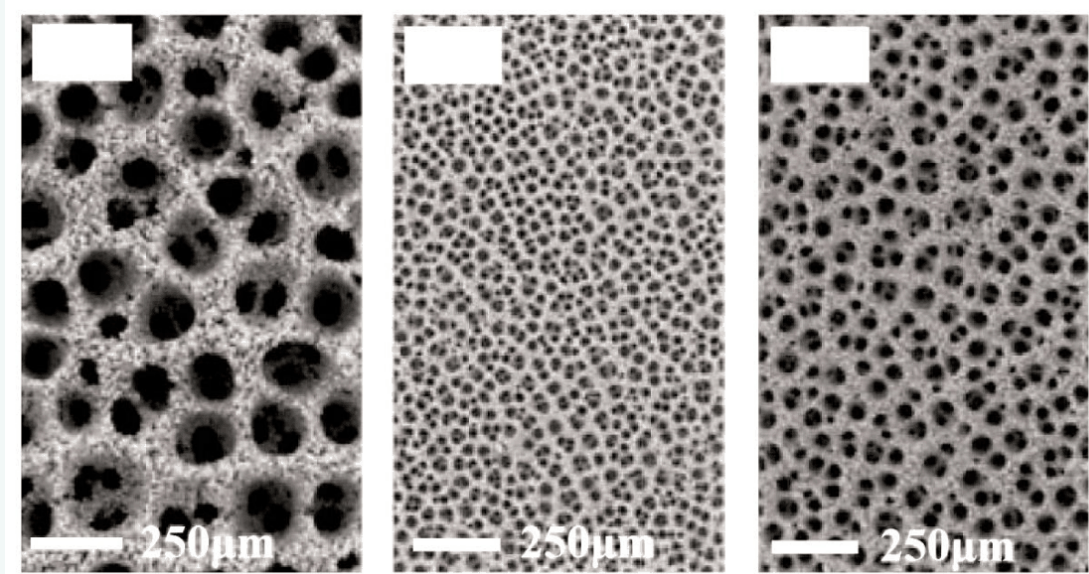
يوضح **الشكل 1** مبدأ ترسيب الفلز باستخدام فقااعات الهيدروجين الديناميكية قوالب للترسيب.

يعرض **الشكل 2** صوراً بالمجهر الإلكتروني الماسح، مأخوذة من أعلى، لخمس رغوات مختلفة من Cu جرى الحصول عليها بإيقاف ترسيب الفلز عند أزمنة مختلفة: 5 s و 20 s و 80 s.

أُجريت عمليات الترسيب الكهربائي لرغوة Cu (انظر **الشكل 1**) في محلول مائي من حمض الكبريتيك بتركيز 1.5 M يحتوي على كبريتات النحاس ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) بتركيز 0.2 M بوصفها مصدرًا للنحاس. واستُخدم قرص من Cu (1 cm^2) ورقيقة من Pt بوصفهما المهبط والمصعد، على الترتيب.



الشكل 1. تمثيل لترسيب الكهربائي لمواد ذات بنية رغوية. أثناء الترسيب الكهروكيميائي للفلز (الأسهم السوداء) عند كثافات تيار مرتفعة في أوساط مائية، يحدث تفاعل انطلاق الهيدروجين (HER) على الدعامات الفلزية (Cu) (1). وبذلك يصبح السطح مغطى جزئياً بفقااعات H_2 (2). وتعمل فقاعات H_2 قوالب لترسيب الفلز (3). ونتيجة لذلك تتكون رغوة فلزية عالية المسامية (4)



الشكل 2. رغوات Cu الناتجة عن الترسيب الكهربائي لـ Cu بتيار ثابت عند كثافة تيار $j = -3 \text{ A cm}^{-2}$. أُوقِف الترسيب في كل حالة بعد مدة مختلفة: 5 s و 20 s و 80 s. شريط المقياس متماثل في جميع اللوحات

2.4 بالنظر إلى هذه الآلية، عيّن زمن الترسيب الصحيح لرغوات Cu الموضحة في **الشكل 2** على ورقة الإجابة (المربعات البيضاء في الزاوية العلوية اليسرى).

تُعدّ أنظمة CuAg ثنائية الفلز محفزات ممتازة للتخليق الكهربائي للكحولات من CO_2 . رُسِبَت كتلة مقدارها 5.4 mg من محفز رغوي ثنائي الفلز من Ag-Cu (90 % كتلياً من Cu، $M_{Cu} = 63.546 \text{ g mol}^{-1}$ ؛ و 10 % كتلياً من Ag، $M_{Ag} = 107.868 \text{ g mol}^{-1}$) بتيار ثابت على رقيقة من Cu (1 cm^2) عند كثافة تيار $j = -3 \text{ A cm}^{-2}$ لمدة 20 s (تشير الإشارة السالبة إلى عملية اختزال/عملية مهبطية).

2.5 احسب الكفاءة الفارادية (FE بوحدة %) لعملية ترسيب الفلز هذه. تُعرّف FE بالعلاقة $(Q_{\text{product}}/Q_{\text{total}}) \times 100\%$ ، حيث يرمز Q إلى الشحنة.

ننظر في تجربة التحليل الكهربائي لـ CO_2 أُجريت في 35 mL من محلول إلكتروليت $KHCO_3$ بتركيز 0.5 M مشبع بـ CO_2 ، باستخدام المحفز الرغوي ثنائي الفلز Ag-Cu (90 % كتلياً من Cu؛ و 10 % كتلياً من Ag). أُجري التحليل الكهربائي لـ CO_2 عند كثافة تيار (كلية) ثابتة مقدارها $j(\text{tot}) = -30 \text{ mA cm}^{-2}$ لمدة 3600 s (لاحظ أن كثافة التيار محسوبة بالنسبة إلى

المساحة السطحية الهندسية البالغة 1 cm^2 ؛ وتشير الإشارة السالبة إلى عملية اختزال/عملية مهبطية). أظهر تحليل النواتج، الذي أُجري بعد التحليل الكهربائي، تركيزين كتليين مقدارهما 41.3 mg L^{-1} و 7.4 mg L^{-1} للإيثانول و n -بروبانول، على الترتيب. كلا الكحولين من نواتج التفاعل السائلة، ويتراكمان في الإلكتروليت أثناء تفاعل التحليل الكهربائي. نفترض أن الهيدروجين الغازي (H_2) يتكون بوصفه الناتج الجانبي الوحيد للعملية.

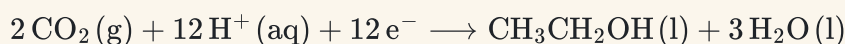
2.6 احسب كثافتَي التيار اللازمتين لتكوين (a) الإيثانول ($M_{\text{EtOH}} = 46.08 \text{ g mol}^{-1}$) و (b) n -بروبانول ($M_{\text{PrOH}} = 60.10 \text{ g mol}^{-1}$)، بافتراض أن كثافتَي التيار لا تتغيران مع زمن التحليل الكهربائي.

2.7 احسب حجم الهيدروجين المتكوّن على مساحة المحفز البالغة 1 cm^2 عند 298.15 K و 1 bar ، بافتراض السلوك المثالي للهيدروجين المتكوّن وانطلاقه بالكامل إلى الطور الغازي. إذا لم تحصل على نتيجة في المهمة 2.6، فتابع باستخدام $FE(\text{EtOH}) = 45.1\%$ و $FE(\text{PrOH}) = 4.8\%$.

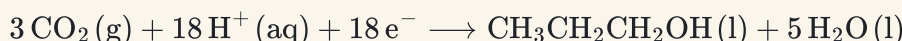
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

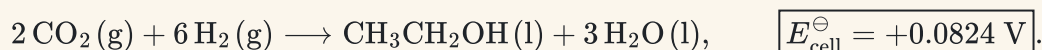
• **2.1 (i)** الإيثانول، CCO :



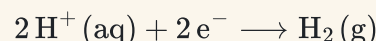
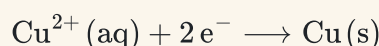
• **(ii)** n -بروبانول (بروبان-1-ول)، CCCO :



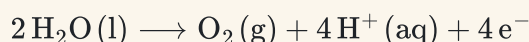
• **2.2** تفاعل الخلية الناتج عن الجمع هو



• **2.3** المهبط:



المصعد:



• **2.4** املأ المربعات البيضاء من اليسار إلى اليمين بالقيم **80 s** و **5 s** و **20 s**.

• **2.5** $FE_{\text{metal}} = 25.4\%$.

• **2.6 (a)** $j_{\text{EtOH}} = -10.1 \text{ mA cm}^{-2}$ ؛ **(b)** $j_{\text{PrOH}} = -2.08 \text{ mA cm}^{-2}$.

• **2.7** الهيدروجين، $[\text{H}] [\text{H}]$: $V_{\text{H}_2} = 8.25 \text{ mL}$ ، باستخدام النتائج المحسوبة في 2.6.

الحل

للأنواع الجزيئية والأيونية المستخدمة في الحل الأسماء وتمثيلات SMILES التالية. تُحدّد الحالات الفيزيائية وانتقال الإلكترونات في معادلات التفاعل.

النوع الكيميائي	SMILES
ثاني أكسيد الكربون	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$
الماء	O
الهيدروجين	$[\text{H}] [\text{H}]$

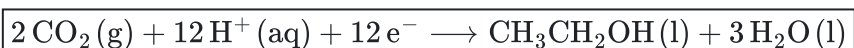
النوع الكيميائي	SMILES
الأكسجين	O=O
الإيثانول	CCO
n -بروبانول (بروبان-1-ول)	CCCCO
أيون الهيدروجين (بروتون)	[+H]
أيون النحاس(II)	[Cu+2]
أيون الفضة(I)	[+Ag]

لا توجد الصفحات المرفقة قيماً للتوابل الفيزيائية. أستخدم

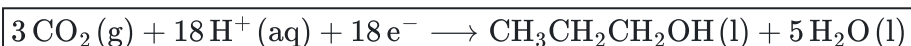
$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}, \quad R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

2.1 — تفاعلات الاختزال النصفية

في حالة الإيثانول، يوفر جزيئان من ثاني أكسيد الكربون ذرتي الكربون. وتتطلب موازنة الأكسجين ثلاثة جزيئات ماء في طرف النواتج. وعندئذ تحتوي النواتج على اثنتي عشرة ذرة هيدروجين، مما يستلزم اثني عشر بروتوناً في طرف المتفاعلات. وتوازن اثنا عشر إلكترونًا الشحنة:



في حالة n -بروبانول، توفر ثلاثة جزيئات من ثاني أكسيد الكربون ذرات الكربون الثلاث. وتوازن خمسة جزيئات ماء الأكسجين، وثمانية عشر بروتوناً الهيدروجين، وثمانية عشر إلكترونًا الشحنة:



إذن يلزم 12 mol من الإلكترونات لكل مول من الإيثانول، و 18 mol لكل مول من n -بروبانول.

2.2 — جهد الخلية القياسي

يتأكسد الهيدروجين عند المصعد:



بضرب هذه المعادلة في ستة وجمعها مع التفاعل النصفى للإيثانول نحصل على



إنثالبي التفاعل القياسي لهذا التفاعل هو

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus &= \sum \nu \Delta_f H^\ominus_{\text{products}} - \sum \nu \Delta_f H^\ominus_{\text{reactants}} \\ &= [-276.00 + 3(-285.83)] - [2(-393.52) + 6(0)] \\ &= -346.45 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

إنتروبيا التفاعل القياسية هي

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\ominus &= [159.86 + 3(69.95)] - [2(213.79) + 6(130.68)] \\ &= -841.95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= -0.84195 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

عند 298.15 K،

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\ominus &= \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus \\ &= -346.45 - 298.15(-0.84195) \\ &= -95.4226 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

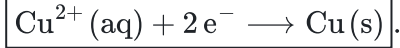
ينقل تفاعل الخلية اثني عشر إلكترونًا، لذا

$$E_{\text{cell}}^\ominus = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{12F} = \frac{95422.6 \text{ J mol}^{-1}}{12(96485 \text{ C mol}^{-1})} = \boxed{+0.0824 \text{ V}}.$$

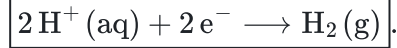
بما أن جهد اختزال قطب الهيدروجين القياسي يساوي 0.00 V، فإن هذه القيمة هي أيضاً جهد الاختزال القياسي لنصف خلية ثاني أكسيد الكربون/الإيثانول بالنسبة إلى SHE.

2.3 — تفاعلات الأقطاب أثناء ترسيب رغوة النحاس

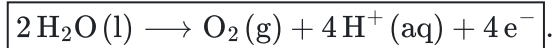
يتعلق هذا الجزء بالترسيب الكهربائي لرغوة النحاس الموصوف مباشرة بعد السؤال. عند المهبط، تكتسب أيونات النحاس (II) إلكترونات وتترسب على هيئة نحاس فلزي:



تُختزل البروتونات أيضاً، فتننتج فقاعات الهيدروجين التي تعمل قوالب للمسام:



عند مصعد البلاتين، يتأكسد الماء إلى الأكسجين:



تعمل رقيقة البلاتين بوصفها مصعداً موصلاً دون أن تُستهلك في هذا التفاعل.

2.4 — تعيين أزمدة الترسيب

يترسب النحاس حول فقاعات الهيدروجين، تاركاً مساماً عند مغادرة الفقاعات. ومع استمرار الترسيب، يؤدي نمو الفقاعات واندماجها إلى تكوّن مسام أكبر.

بما أن شريط المقياس متماثل في اللوحات الثلاث جميعها، يمكن مقارنة أحجام مسامها مباشرة:

- تحتوي اللوحة اليسرى على أكبر المسام: 80 s.
- تحتوي اللوحة الوسطى على أصغر المسام: 5 s.
- تحتوي اللوحة اليمنى على مسام متوسطة الحجم: 20 s.

لذلك، ينبغي أن تُكتب في المربعات البيضاء القيم التالية

$$20\text{ s: اليمين} \quad 5\text{ s: الوسط} \quad 80\text{ s: اليسار}.$$

2.5 — الكفاءة الفارادية لترسيب الفلز

استخدم المقادير الموجبة للشحنة عند حساب الكفاءة الفارادية. الشحنة الكلية المارة هي

$$Q_{\text{total}} = |j|At = (3\text{ A cm}^{-2})(1\text{ cm}^2)(20\text{ s}) = 60\text{ C}.$$

كتلتا الفلزين المترسبين هما

$$m_{\text{Cu}} = 0.90(5.4\text{ mg}) = 4.86\text{ mg},$$

$$m_{\text{Ag}} = 0.10(5.4\text{ mg}) = 0.54\text{ mg}.$$

وكميتا مادتهما هما

$$n_{\text{Cu}} = \frac{4.86 \times 10^{-3}\text{ g}}{63.546\text{ g mol}^{-1}} = 7.6480 \times 10^{-5}\text{ mol},$$

$$n_{\text{Ag}} = \frac{0.54 \times 10^{-3}\text{ g}}{107.868\text{ g mol}^{-1}} = 5.0061 \times 10^{-6}\text{ mol}.$$

يتطلب ترسيب النحاس إلكترونين لكل ذرة. وبافتراض أن الفضة تترسب من الفضة (I)، فإن ترسيبها يتطلب إلكترونًا واحدًا:



ومن ثم

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{metal}} &= F(2n_{\text{Cu}} + n_{\text{Ag}}) \\
 &= (96485) [2(7.6480 \times 10^{-5}) + 5.0061 \times 10^{-6}] \\
 &= 15.2414 \text{ C}.
 \end{aligned}$$

وعليه،

$$\text{FE}_{\text{metal}} = \frac{15.2414}{60} \times 100\% = 25.4\%.$$

يفسر تفاعل انطلاق الهيدروجين المنافس انخفاض كفاءة ترسيب الفلز في عملية استخدام الفقاعات قوالب للتريسيب.

2.6 — كثافات التيار الجزئية لتكوين الكحولات

حجم الإلكتروليت هو 0.035 L. لناتج يتطلب z إلكترونات لكل جزيء،

$$n = \frac{c_m V_{\text{el}}}{M}, \quad Q = zFn, \quad j = -\frac{Q}{At}.$$

تشير الإشارة السالبة إلى تيار مهبطي. والمساحة المعنية هي المساحة الهندسية المذكورة، $A = 1 \text{ cm}^2$.

(a) الإيثانول

كمية المادة الناتجة هي

$$\begin{aligned}
 n_{\text{EtOH}} &= \frac{(41.3 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1})(0.035 \text{ L})}{46.08 \text{ g mol}^{-1}} \\
 &= 3.13694 \times 10^{-5} \text{ mol}.
 \end{aligned}$$

باستخدام $z = 12$ ،

$$Q_{\text{EtOH}} = 12Fn_{\text{EtOH}} = 36.3201 \text{ C}.$$

إذن

$$\begin{aligned}
 j_{\text{EtOH}} &= -\frac{36.3201 \text{ C}}{(1 \text{ cm}^2)(3600 \text{ s})} = -0.0100889 \text{ A cm}^{-2}, \\
 j_{\text{EtOH}} &= -10.1 \text{ mA cm}^{-2}.
 \end{aligned}$$

(b) n -بروبانول

كمية المادة الناتجة هي

$$\begin{aligned}
 n_{\text{PrOH}} &= \frac{(7.4 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1})(0.035 \text{ L})}{60.10 \text{ g mol}^{-1}} \\
 &= 4.30948 \times 10^{-6} \text{ mol}.
 \end{aligned}$$

باستخدام $z = 18$ ،

$$Q_{\text{PrOH}} = 18Fn_{\text{PrOH}} = 7.48441 \text{ C}.$$

وعليه،

$$\begin{aligned}
 j_{\text{PrOH}} &= -\frac{7.48441 \text{ C}}{(1 \text{ cm}^2)(3600 \text{ s})} = -0.00207900 \text{ A cm}^{-2}, \\
 j_{\text{PrOH}} &= -2.08 \text{ mA cm}^{-2}
 \end{aligned}$$

(أو -2.1 mA cm^{-2} برقمين معنويين).

الكفاءتان الفاراديتان المقابلتان، مع الاحتفاظ بقيم التيار غير المقرّبة، هما

$$\text{FE}_{\text{EtOH}} = \frac{10.0889}{30} \times 100\% = 33.63\%,$$

$$FE_{\text{PrOH}} = \frac{2.07900}{30} \times 100\% = 6.930\%.$$

2.7 — حجم الهيدروجين

الشحنة الكلية للتحليل الكهربائي هي

$$Q_{\text{total}} = (0.030 \text{ A cm}^{-2})(1 \text{ cm}^2)(3600 \text{ s}) = 108 \text{ C}.$$

بما أن الهيدروجين هو الناتج الجانبي الوحيد، فإن تكوّنه يستهلك كل الشحنة المتبقية بعد تكوين الكحولات:

$$\begin{aligned} Q_{\text{H}_2} &= Q_{\text{total}} - Q_{\text{EtOH}} - Q_{\text{PrOH}} \\ &= 108 - 36.3201 - 7.48441 \\ &= 64.1955 \text{ C}. \end{aligned}$$

يتطلب تكوين جزيء واحد من الهيدروجين إلكترونين. وبالتالي،

$$n_{\text{H}_2} = \frac{Q_{\text{H}_2}}{2F} = \frac{64.1955}{2(96485)} = 3.32671 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

باستخدام قانون الغاز المثالي عند $p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

$$\begin{aligned} V_{\text{H}_2} &= \frac{n_{\text{H}_2} RT}{p} \\ &= \frac{(3.32671 \times 10^{-4} \text{ mol})(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})}{10^5 \text{ Pa}} \\ &= 8.24631 \times 10^{-6} \text{ m}^3. \end{aligned}$$

وعليه،

$$V_{\text{H}_2} = 8.25 \text{ mL}.$$

أما استخدام الكفاءتين البديلتين الاختياريتين الواردتين في السؤال فيعطي

$$FE_{\text{H}_2} = 100\% - 45.1\% - 4.8\% = 50.1\%$$

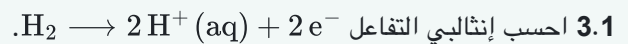
و $V_{\text{H}_2} = 6.95 \text{ mL}$. تستخدم الإجابة الأساسية الكفاءتين المحسويتين مباشرة من تراكيز النواتج المعطاة.

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

المسألة 3: البناء الضوئي الاصطناعي

يهدف مجال أبحاث البناء الضوئي الاصطناعي إلى تخزين الطاقة الشمسية في الروابط الكيميائية. تُمتص الفوتونات بإثارة مواد مُحسّسة، مما يؤدي إلى تكوين حالة انفصال للشحنات. يُنقل الإلكترون المثار إلى حفاز (حفاز توليد الهيدروجين، HEC)، يُختزل مرتين ثم يُنتج H_2 . وغالبًا ما يكون المُحسّس الضوئي أو ماصّ الضوء هو $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -ثنائي البيريدين، وغالبًا ما تكون حفازات توليد الهيدروجين معقدات للكوبالت.

الجوانب الطاقية لشطر الماء



إنتالبي استنواب البروتون: $\Delta_{\text{aq}} H(\text{H}^+) = -1190 \text{ kJ mol}^{-1}$

طاقة تأين الهيدروجين: $IE_1 = 13.6 \text{ eV}$

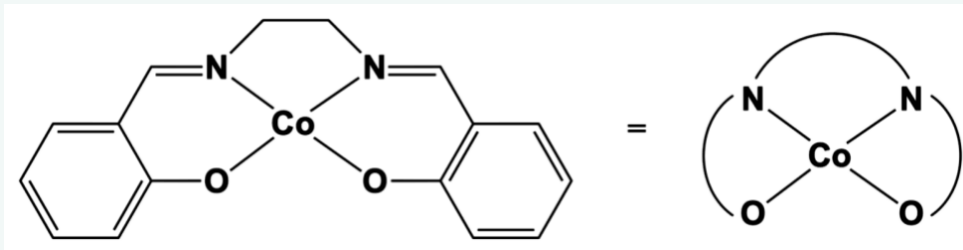
إنتالبي تفكك H_2 : $\Delta_{\text{diss}} H(\text{H}_2) = 432 \text{ kJ mol}^{-1}$

في الحالة المثالية، يجري الشطر الكهروكيميائي للماء إلى H_2 و O_2 عند جهد 1.23 V. وبما أن $T\Delta S$ لهذه العملية موجب، فإنها تحتاج إلى حرارة من الوسط المحيط. وإذا وُلد جهد إضافي الحرارة اللازمة لتعويض الانخفاض في درجة الحرارة، تُسمى العملية **متعادلة حرارياً**. إن إنتالبي تكوّن H_2O ، أي $\Delta_f H^\circ(H_2O)$ ، يساوي -285 kJ mol^{-1} .

3.2 احسب (a) إنتروبي تفاعل شطر الماء $\Delta_r S^\circ$ عند 25°C لمقدار 1 mol من H_2O ، و (b) الجهد الذي يكون عنده شطر الماء متعادلاً حرارياً.

الحفازات

تُعدّ المعقدّات من نوع كوبالت-سالين (سالكومين) حفازات محتملة لتكوين H_2 من البروتونات والإلكترونات. تُعطى بنية السالكومين أدناه:



الشكل 1. بنية السالكومين

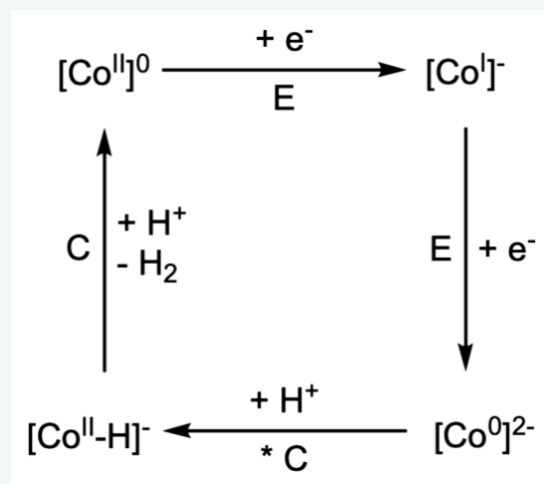
3.3 حدّد حالة أكسدة ذرة الكوبالت في السالكومين. وحدّد البنية الهندسية حول مركز الكوبالت في السالكومين، باختيار أحد الاحتمالات الثلاثة الآتية: رباعية السطوح، أو مربعة مستوية، أو ثمانية السطوح.

في المحلول، يستطيع السالكومين الارتباط بـ O_2 ؛ فيربط الأخير وحدتي سالكومين من خلال التناسق مع مركزي Co. وتصبح حالة أكسدة كلا مركزي Co عندئذٍ $+III$.

3.4 ارسم البنية الناتجة.

يحدث تكوّن H_2 حصراً عند مركز الكوبالت. ويوصف التفاعل بدورة حفزية مؤلفة من 4 خطوات، تبدأ بـ Co^{2+} وتستخدم $2 H^+$ وإلكترونين. وخلال إحدى الخطوات، يتكوّن هيدريد بانتقال إلكتروني داخل الجزيء.

3.5 اكتب مسارين محتملين للدورة الحفزية، مع بيان شحنات المعقدّ وحالات أكسدة مركز Co. يجب ألا تتجاوز حالة أكسدة مركز Co القيمة $+III$. علّم خطوة تكوّن الهيدريد بنجمة، ورمّز إلى اكتساب H^+ بالحرف C (تفاعل كيميائي)، وإلى اكتساب الإلكترون بالحرف E (تفاعل كهروكيميائي)؛ انظر الدورة النموذجية في الشكل 2 أدناه. يرمز $[Co^{II}]$ إلى معقدّ كوبالت-سالين.



الشكل 2. دورة نموذجية للمطلوب 3.5

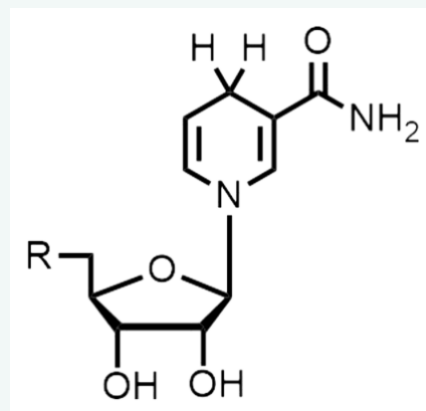
3.6 باستخدام قيم جهود الأكسدة والاختزال لمعقدات الكوبالت المختلفة المعطاة في الجدول 1، اكتب أي المعقدات مناسب لـ (a) أكسدة الماء عند pH متعادل، و (b) اختزال الماء عند pH متعادل. اكتب التفاعل الكلي الموافق لكلتا العمليتين (للمعقدات القادرة على إجرائه فقط)، واحسب جهد الخلية عند pH متعادل. جهد نصف الخلية لاختزال البروتون عند $T = 298 \text{ K}$ و $\text{pH} = 7$ هو -0.41 V .

زوج الأكسدة والاختزال Co(III/II)	E° بالنسبة إلى قطب الهيدروجين العادي
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+/2+}$	$+1.92 \text{ V}$
$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-/4-}$	$+0.55 \text{ V}$
$[\text{Co}(\text{EDTA})]^{1-/2-}$	$+0.38 \text{ V}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$	$+0.06 \text{ V}$
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+/2+}$	-0.18 V
$[\text{Co}(\text{CN})_5]^{2-/3-}$	-0.60 V

الجدول 1. أزواج الأكسدة والاختزال الممكنة للمطلوب 3.6: $[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$ = أكسالات، $\text{en} = 1,2$ -إيثيلين ثنائي الأمين.

لمحة عن العملية الطبيعية

المخزن الطبيعي لمكافئات H_2 الحيوية هو NADPH، الذي يُنتج من NADP^+ بإضافة أيون هيدريد. وتُعرض بنية NADPH في الشكل 3.



الشكل 3. بنية NADPH

3.7 ارسم بنية NADP^+ .

للكلوروفيل معامل انطفاء يبلغ نحو $\epsilon = 8 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ عند 680 nm .

3.8 بافتراض كفاءة (من الفوتون إلى ذرة الهيدروجين) مقدارها $\phi = 20\%$ عند تدفق فوتوني بطول موجي 680 nm مقداره $100 \text{ nE s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ($E = 1 \text{ mol}$ من الفوتونات)، احسب (a) عدد الفوتونات في الثانية، و (b) تركيز الكلوروفيل في خلية أبعادها $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ اللازم للحصول على تواتر دوران حفزي مقداره $1 \text{ nmol (H}_2\text{) s}^{-1}$.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

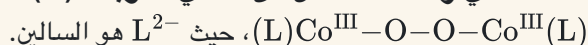
الإجابات

3.1: $\Delta_r H = +676 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، لكل مول من H_2 .

3.2: (a) $\Delta_r S^\circ = +160 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ؛ (b) $U_{\text{tn}} = 1.48 \text{ V}$.

3.3: حالة أكسدة الكوبالت هي II^+ ؛ والهندسة التناسقية مربعة مستوية.

• **3.4: ثنائي وحدات متعادل من ثنائي الكوبالت(III)–ساليين ذي جسر بيروكسيدي**، تتربط مكوثاته وفق



• **3.5: المساران البديلان هما $E-C^*-E-C$ و $E-C^*-C-E$** . وتُعطى أدناه خطواتهما الموزونة بالكامل، والشحنات وحالات الأكسدة.

• **3.6: (a) سداسي أكوا الكوبالت(III)، $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ ، يؤكسد الماء:** $E_{cell} = +1.10 \text{ V}$. (b) خماسي سيانيدو

كوبالتات(II)، $[Co(CN)_5]^{3-}$ ، يختزل الماء: $E_{cell} = +0.19 \text{ V}$.

• **3.7: يحتوي $NADP^+$ على حلقة بيريدينيوم عطرية في جزء النيكوتيناميد**، مع شحنة موجبة على نيتروجين الحلقة وذرة هيدروجين واحدة عند C4. وتبقى الكيمياء الفراغية للريبوز والمجموعة R دون تغيير.

• **3.8: (a) معدل الفوتونات الممتصة المطلوب:** $6.02 \times 10^{15} \text{ photons s}^{-1}$. معدل الفوتونات الساقطة عبر الوجه ذي

المساحة 1 cm^2 : (b) $6.02 \times 10^{16} \text{ photons s}^{-1}$. (c) $c = 5.7 \times 10^{-7} \text{ M} = 0.57 \mu\text{M}$

الحل

تستخدم الحسابات العددية

$$F = 96485.3 \text{ C mol}^{-1}, \quad N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

و

$$1 \text{ eV per particle} = 96.4853 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

للأنواع الكيميائية الصغيرة المستخدمة أدناه الأسماء وتمثيلات SMILES الآتية:

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
H ₂ O	الماء	O
H ₂	ثنائي الهيدروجين	[H][H]
O ₂	ثنائي الأكسجين	O=O
H	ذرة الهيدروجين	[H]
H ⁺	البروتون	[+H]
H ⁻	أيون الهيدريد	[-H]
OH ⁻	أيون الهيدروكسيد	[-OH]
O ₂ ²⁻	أيون البيروكسيد	[-O][-O]

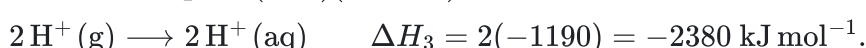
تستخدم تمثيلات SMILES التناسقية أدناه الرمز < للروابط المتجهة من الذرة المانحة إلى الفلز. وتُحدّد الهندسة التناسقية بالكلمات.

3.1 — إنثاليبي أكسدة الهيدروجين

نطبق قانون هس باستخدام التفكك والتأين والاستذواب:



$$\Delta H_2 = 2(13.6)(96.4853) = +2624.4 \text{ kJ mol}^{-1}.$$



يعطي الجمع التفاعل المطلوب:

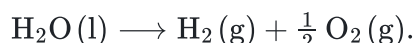


حيث

$$\Delta_r H = 432 + 2624.4 - 2380 = +676.4 \approx +676 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

3.2 — الإنتروبي والجهد المتعادل حرارياً

لمول واحد من الماء السائل،



ينقل التفاعل مولين من الإلكترونات لكل مول من الماء. وإنتالبيه هو سالب إنتالبي التكوّن المعطى:

$$\Delta_r H^\circ = +285 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

(a) الشغل الكهربائي الأدنى هو طاقة غيبس للتفاعل:

$$\Delta_r G^\circ = 2FU_{\text{rev}} = 2(96485.3)(1.23) = 237.354 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

باستخدام $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ عند $T = 298.15 \text{ K}$

$$\Delta_r S^\circ = \frac{(285 - 237.354) \times 10^3}{298.15}.$$

إذاً،

$$\Delta_r S^\circ = +159.8 \approx +160 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

يفسر التغير الموجب في الإنتروبي الحاجة إلى نحو 47.6 kJ mol^{-1} من حرارة الوسط المحيط أثناء التحليل الكهربائي العكوس.

(b) عند الجهد المتعادل حرارياً، توفر الطاقة الكهربائية كامل إنتالبي التفاعل:

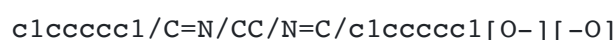
$$2FU_{\text{tn}} = \Delta_r H^\circ.$$

ومن ثم،

$$U_{\text{tn}} = \frac{285000}{2(96485.3)} = 1.4769 \approx 1.48 \text{ V}.$$

3.3 — حالة أكسدة السالكومين وهندسته

لنرمز بـ L^{2-} إلى أنيون السالين ثنائي الشحنة، وهو ربيطة رباعية السن من نوع قواعد شيف نزع منها بروتونان:



تسهم كل من ذرتي الأكسجين المانحتين في مجموعتي الفينولات بشحنة -1 ، بينما تكون ذرتا النيتروجين المانحتان في مجموعتي الإيمين متعادلتين. والسالكومين متعادل، لذا

$$x + (-2) = 0,$$

مما يعطي

$$x = +II.$$

تُبقى الربيطة ذرتي النيتروجين وذرتي الأكسجين المانحة فيها ضمن مستوى واحد تقريباً حول الكوبالت. لذلك فالاختيار الصحيح هو مربعة مستوية.

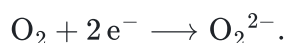
لكوبالت(II)–سالين (سالكومين) تمثيل SMILES التناسقي الآتي:



يجب بيان الترتيب المربع المستوي على نحو منفصل؛ فهو غير مشفر في تمثيل SMILES هذا.

3.4 — ثنائي الوحدات المرتبط بالأكسجين

يتغير كل مركز كوبالت من $II+$ إلى $III+$ ، لذا يوفر المركزان معاً إلكترونين:



وعليه، فإن ربيطة الأكسجين هي **بيروكسيد**، برابطة أكسجين-أكسجين أحادية وحالة أكسدة $I-$ لكل ذرة أكسجين.

تفاعل الارتباط الكلي هو



شحنة الناتج هي

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

الرسم المطلوب هو ثنائي الوحدات μ -بيروكسيدو-بيس[(ساليين)كوبالت(III)] المرتبط طرفياً: ارسم سلسلة $\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}$ ، مع ربط كل ذرة كوبالت أيضاً بذرتي النيتروجين وذرتي الأكسجين المانحة في ربيطة السالين الخاصة بها. تتناسق كل ذرة أكسجين في البيروكسيد مع ذرة كوبالت واحدة، وتشغل موضعاً إضافياً محورياً تقريباً بالنسبة إلى مستوى الذرات المانحة في السالين المرتبط بتلك الذرة من الكوبالت.

تمثيل SMILES التناسقي له هو:

123<- [O-] [O-] -> [Co+3] 456<- [O-] c7cccc7 /C=N->4 /CC/N->5=C /c7cccc7 [O-] ->6) [Co+3] <- [O-] c4cccc4 /C=N->1 /CC/N->2=C /c4cccc4 [O-] ->3

3.5 — دورتان حفزيتان

تبقى ربيطة السالين على الصورة L^{2-} . والهيدروجين المرتبط في معقد هيدريد هو H^- ، لذا

$$q([\text{CoL}]) = \text{OS}(\text{Co}) - 2,$$

و

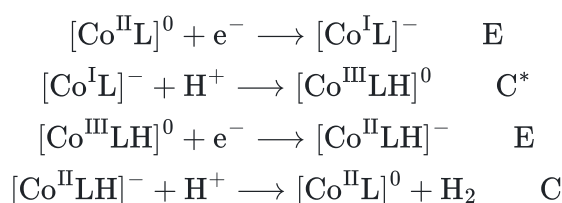
$$q([\text{CoLH}]) = \text{OS}(\text{Co}) - 3.$$

الأنواع الكيميائية الإضافية اللازمة للدورتين هي:

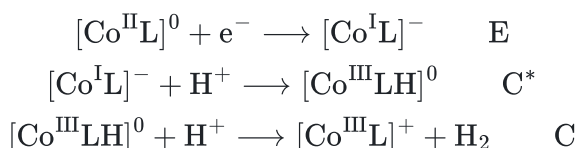
الاسم	النوع الكيميائي	SMILES التناسقي
أنيون كوبالت(إ)-ساليين	$[\text{Co}^{\text{I}}\text{L}]^-$	<chem>123<- [O-] c4cccc4 /C=N->1 /CC/N->2=C /c4cccc4 [O-] ->3 [+Co]</chem>
هيدريدوكوبالت(III)-ساليين	$[\text{Co}^{\text{III}}\text{LH}]^0$	<chem>123<- [O-] c4cccc4 /C=N->1 /CC/N- [Co+3] <- [-H] >2=C /c4cccc4 [O-] ->3</chem>
أنيون هيدريدوكوبالت(II)-ساليين	$[\text{Co}^{\text{II}}\text{LH}]^-$	<chem>123<- [O-] c4cccc4 /C=N->1 /CC/N- [Co+2] <- [-H] >2=C /c4cccc4 [O-] ->3</chem>
كاتيون كوبالت(III)-ساليين	$[\text{Co}^{\text{III}}\text{L}]^+$	<chem>123<- [O-] c4cccc4 /C=N->1 /CC/N->2=C /c4cccc4 [O-] - [Co+3] >3</chem>

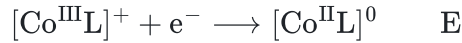
يرتبط الهيدريد مباشرةً بالكوبالت. ويوفر ترميز الروابط التناسقية حصراً صريحاً للشحنات؛ لكنه لا يحدد هندسة ثلاثية الأبعاد مفصلة.

المسار الأول: $\text{E}-\text{C}^*-\text{E}-\text{C}$



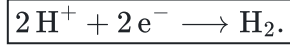
المسار الثاني: $\text{E}-\text{C}^*-\text{C}-\text{E}$





في كل خطوة معلّمة بنجمة، ينقل الكوبالت (I) إلكترونين داخلياً إلى البروتون الوارد. تتغير حالة أكسدة الهيدروجين من I إلى $-I$ ، فيتكوّن الهيدريد، بينما تتغير حالة أكسدة الكوبالت من I إلى III .

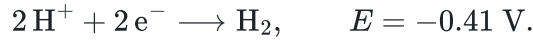
ثم تؤدي بروتنة الهيدريد إلى إنتاج ثنائي الهيدروجين. وتُعيد كل دورة تكوين معقد الكوبالت (II) الأصلي، ويكون مجموع خطواتها



لا تتجاوز أي حالة أكسدة للكوبالت III .

3.6 — أكسدة الماء واختزاله

عند pH 7، يكون نصف تفاعل الاختزال المنتج للهيدروجين



يختلف جهدا اختزال زوجي الأكسجين/الماء والبروتون/الهيدروجين بمقدار جهد شطر الماء العكوس، وهو 1.23 V. ومن ثمّ



يكون التفاعل ملائماً ترموديناميكياً عندما

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} > 0,$$

حيث يُكتب جهدا القطبين كلاهما بوصفهما جهدي اختزال.

(a) أكسدة الماء

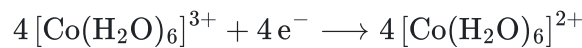
يجب أن يكون جهد اختزال العامل المؤكسد من الكوبالت (III) أكبر من +0.82 V. ولا يحقق هذا الشرط إلا زوج سداسي الأكوا، الذي يبلغ جهده +1.92 V.

النوعان الكيميائيان هما:

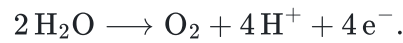
- سداسي أكوا الكوبالت (III)، $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: $[\text{Co}+3] \text{ (O} \rightarrow \text{) (O} \rightarrow \text{) (O} \rightarrow \text{) (O} \rightarrow \text{) (O} \rightarrow \text{)}$
- سداسي أكوا الكوبالت (II)، $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: $[\text{Co}+2] \text{ (O} \rightarrow \text{) (O} \rightarrow \text{) (O} \rightarrow \text{) (O} \rightarrow \text{) (O} \rightarrow \text{)}$

لكليهما ست ربيطات ماء متناسقة في ترتيب ثماني السطوح.

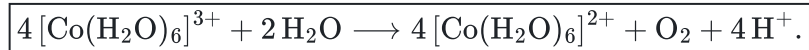
نجمع



مع



التفاعل الكلي هو



عند pH 7،

$$E_{\text{cell}} = 1.92 - 0.82 = +1.10 \text{ V}.$$

(b) اختزال الماء

يجب أن ينتمي العامل المختزل من الكوبالت (II) إلى زوج جهد اختزاله أدنى من -0.41 V. ولا يحقق هذا الشرط إلا زوج خماسي السيانيدو، الذي يبلغ جهده -0.60 V.

النوعان الكيميائيان هما:

- خماسي سيانيدو كوبالتات (II)، $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$: $[\text{Co}+2] \text{ (N} \# \text{[-C]} \rightarrow \text{) (N} \# \text{[-C]} \rightarrow \text{) (N} \# \text{[-C]} \rightarrow \text{) (N} \# \text{[-C]} \rightarrow \text{) (N} \# \text{[-C]} \rightarrow \text{)}$



3.8 — متطلبات الفوتونات وتركيز الكلوروفيل

نستخدم الوجه المضاء ذا المساحة 1 cm^2 ، وطول مسار ضوئي مقداره 1 cm .

(a) معدلات الفوتونات

معدل الفوتونات الساقطة بالمول هو

$$\dot{n}_{\gamma,\text{in}} = (100 \text{ nE s}^{-1} \text{ cm}^{-2})(1 \text{ cm}^2) = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1}.$$

ومن ثم،

$$\dot{N}_{\gamma,\text{in}} = (1.00 \times 10^{-7})N_A = 6.02 \times 10^{16} \text{ photons s}^{-1}.$$

معدل الإنتاج المستهدف هو

$$\dot{n}_{\text{H}_2} = 1.00 \times 10^{-9} \text{ mol s}^{-1}.$$

يتطلب كل جزيء من ثنائي الهيدروجين مكافئين من ذرات الهيدروجين. وعند كفاءة تحويل من الفوتون إلى ذرة الهيدروجين مقدارها 0.20، يكون معدل الفوتونات الممتصة المطلوب

$$\dot{n}_{\gamma,\text{abs}} = \frac{2\dot{n}_{\text{H}_2}}{\phi} = \frac{2(1.00 \times 10^{-9})}{0.20} = 1.00 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}.$$

إذاً،

$$\dot{N}_{\gamma,\text{abs}} = (1.00 \times 10^{-8})N_A = 6.02 \times 10^{15} \text{ photons s}^{-1}.$$

(b) تركيز الكلوروفيل

الكسر المطلوب امتصاصه هو

$$f_{\text{abs}} = \frac{\dot{n}_{\gamma,\text{abs}}}{\dot{n}_{\gamma,\text{in}}} = \frac{10}{100} = 0.10.$$

وعليه، فإن الكسر النافذ يساوي 0.90، وتكون الامتصاصية العشرية

$$A = -\log_{10}(0.90) = 0.045757.$$

وفق قانون بير-لامبرت،

$$A = \epsilon cl.$$

ومن ثم،

$$c = \frac{0.045757}{(8 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1 \text{ cm})} = 5.72 \times 10^{-7} \text{ M}.$$

وبالتالي،

$$c \approx 5.7 \times 10^{-7} \text{ M} = 0.57 \mu\text{M}.$$

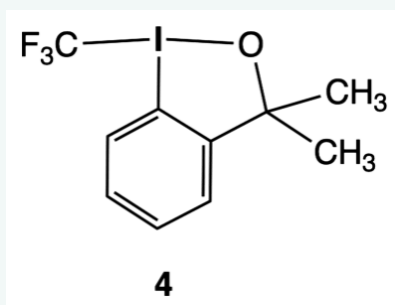
يستخدم هذا الحساب الكفاءة المذكورة بوصفها المردود الكمي لكل فوتون ممتص.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: المركبات المفلورة وفائقة التكافؤ

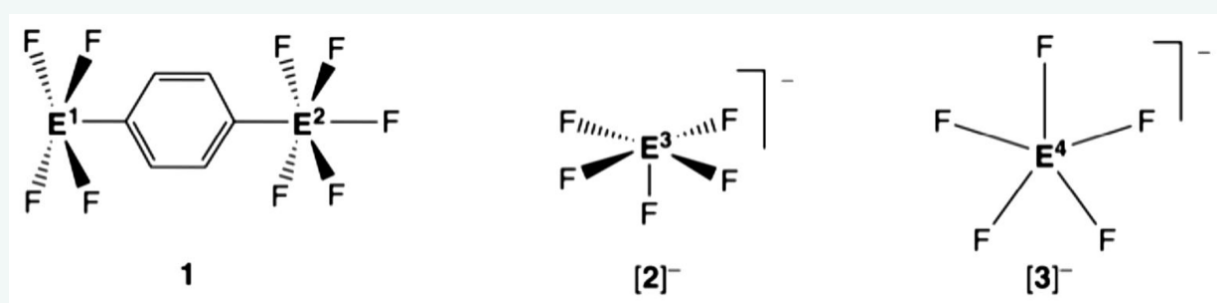
يُكوّن الفلور مركبات مستقرة وقابلة للعزل مع جميع العناصر تقريباً، بما فيها الغازان النبيلان Kr وXe. وغالباً ما تتسم الجزيئات المحتوية على الفلور ببنى غير مألوفة. ولذلك، كثيراً ما يشارك الفلور في تكوين مركبات مع عناصر المجموعات 14–18، تُعرّف بأنها فائقة التكافؤ. ويعتمد اصطلاح المركبات العضوية المفلورة حالياً اعتماداً كبيراً على توافر كواشف مصممة خصيصاً، ومنها المركب 4

تلميح: قد يظهر أي عنصر E في السلسلة E^8-E^1 أكثر من مرة.



الجزء ا. الهندسة الجزيئية

4.1 حدد العناصر E^1 ، و E^2 ، و E^3 ، و E^4 في الأنواع الكيميائية الثلاثة 1، و $[2]^-$ ، و $[3]^-$.



1: جزيء متعادل، وليس أيوناً مزدوجاً، هندسة E^1 هرمية مربعة، وهندسة E^2 ثمانية السطوح، متوسط $d(E^1-F) = 1.91 \text{ Å}$
متوسط $d(E^2-F) = 1.58 \text{ Å}$

$[2]^-$: أنيون، هرمي مربع، متوسط $d(E^3-F) = 1.96 \text{ Å}$

$[3]^-$: أنيون، خماسي مستوي، متوسط $d(E^4-F) = 1.98 \text{ Å}$

تلميحان:

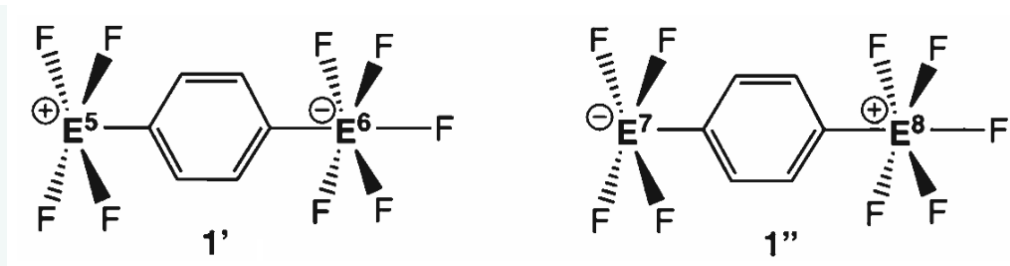
1. تشير الهندسات الجزيئية إلى ترتيب الذرات المرتبطة بـ E^4-E^1

2. يعطي التحليل العنصري للمركب 1 محتوى كربون مقداره 17.75 % كتلياً.

المجموعة 18	المجموعة 17	المجموعة 16	المجموعة 15
	$d(\text{Cl}-\text{F}) = 1.63-1.85 \text{ Å}$	$d(\text{S}-\text{F}) = 1.52-1.60 \text{ Å}$	$d(\text{P}-\text{F}) = 1.50-1.68 \text{ Å}$
$d(\text{Kr}-\text{F}) = 1.77-1.89 \text{ Å}$	$d(\text{Br}-\text{F}) = 1.77-1.97 \text{ Å}$	$d(\text{Se}-\text{F}) = 1.75-1.80 \text{ Å}$	$d(\text{As}-\text{F}) = 1.68-1.72 \text{ Å}$
$d(\text{Xe}-\text{F}) = 1.77-2.00 \text{ Å}$	$d(\text{I}-\text{F}) = 1.90-2.00 \text{ Å}$	$d(\text{Te}-\text{F}) = 1.80-2.00 \text{ Å}$	$d(\text{Sb}-\text{F}) = 1.85-2.05 \text{ Å}$

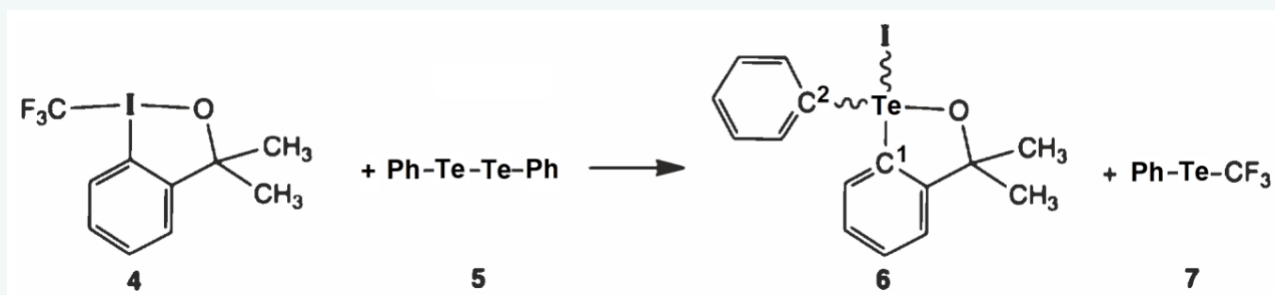
الجدول 1. النطاقات النموذجية لأطوال روابط $E-F$ لمجموعة مختارة من عناصر المجموعات 15-18

4.2 اختر العنصرين E^5/E^6 والعنصرين E^7/E^8 ، على الترتيب، اللذين يُظهران الهندسة المعطاة، مع أطوال روابط $E-F$ قريبة من تلك الموجودة في 1 (انظر الجدول 1).



الجزء II. التفاعلية والبنية

تأمل التفاعل الموضح أدناه:



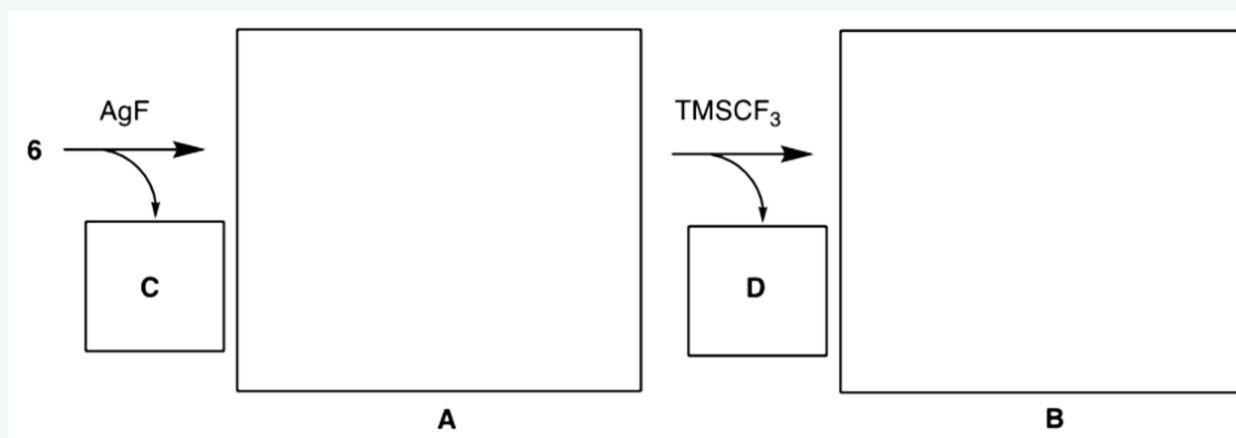
4.3 اختر الهندسة المثالية للمركب **6** من حيث ترتيب مجالات أزواج إلكترونات غلاف التكافؤ حول ذرة Te:

- مربعة مستوية
- هرمية مربعة
- ثنائية الهرم ثلاثية القاعدة
- رباعية السطوح
- ثمانية السطوح

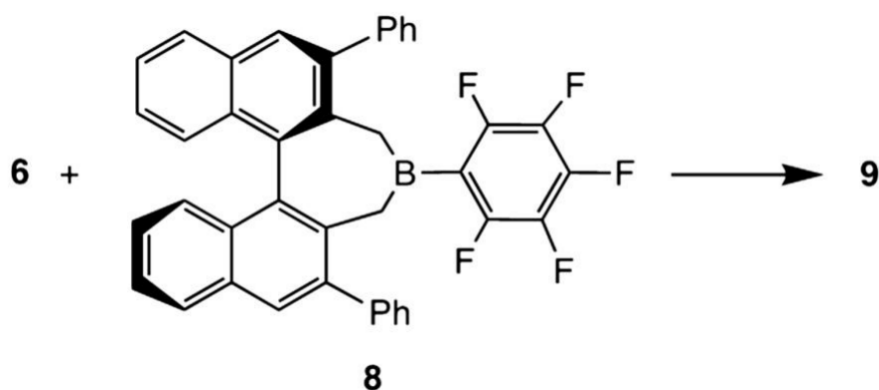
أعطِ زوايا الروابط المثالية المتوقعة C^1-Te-C^2 ، $I-Te-O$ ، C^2-Te-I ، C^1-Te-I .

4.4 اكتب عدد إشارات الرنين المغناطيسي النووي $NMR-^1H$ التي تتوقعها لمجموعتي الميثيل في المركبين **4** و **6**، على الترتيب.

4.5 يتفاعل المركب **6** بالتتابع مع AgF و $(H_3C)_3SiCF_3$ (TMS CF_3). اكتب صيغتي الوسيط **A** والنتائج النهائيين **B** المحتويين على Te، مع بيان هندستهما الصحيحة، وكذلك الناتجين الثانويين **C** و **D**. ارسم **A** و **B** و اكتب الناتجين الثانويين **C** و **D**. تلميح: الكتلة الجزيئية لـ **D** هي 92.08 g mol^{-1} .

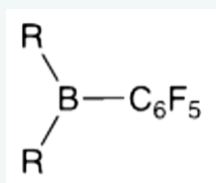


افترض أن المركب **6** يتفاعل مع حمض لويس ذي ضخامة فراغية، كيرالي ونقي إنانتيومرياً، مثل مشتق البورون المعروف **8**، كما هو موضح أدناه. يُفترض أن يؤدي هذا التفاعل إلى تكون ناتج جديد **9**، يقابل تركيبه مجموع **6** و **8**. وافترض أيضاً أن **9** ملح، يُشتق كانيونه من **6** وأنيونه من **8**.



4.6 ارسم بنية كل من الكاتيون المحتوي على Te والأنيون المحتوي على البورون، واختر الهندسة المثالية للكاتيون من حيث ترتيب مجالات أزواج إلكترونات غلاف التكافؤ حول ذرة Te.

تلميح: استخدم التمثيل التخطيطي التالي للمركب 8 (الكيرالي والنقي إنانتيومرياً):



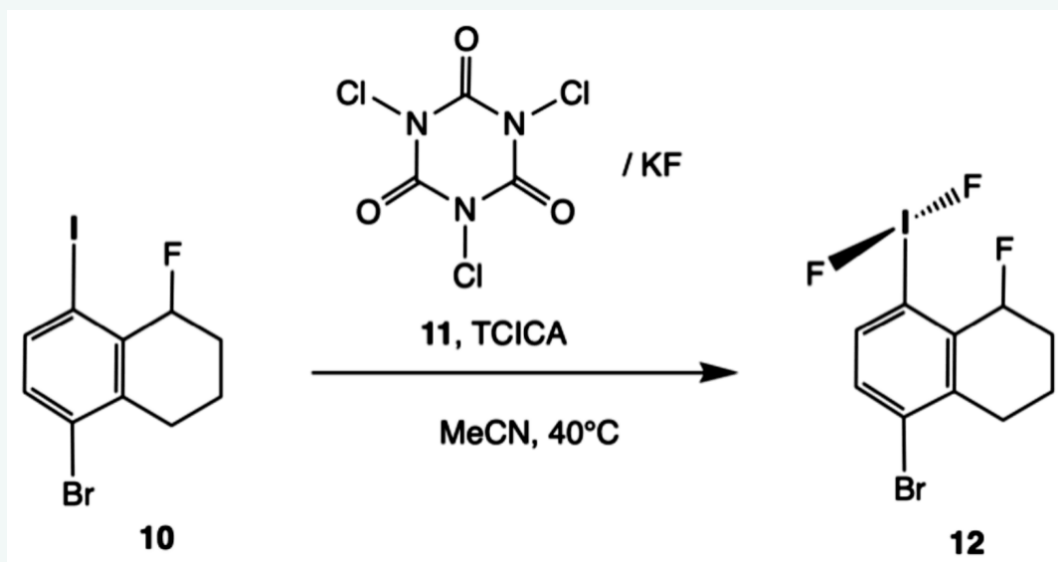
اختر الهندسة الجزيئية المثالية للكاتيون:

- مربعة مستوية
- مثلثية مستوية
- هرمية ثلاثية
- ثنائية الهرم ثلاثية القاعدة
- رباعية السطوح

4.7 اذكر عدد الأملاح 9 الممكنة المختلفة كيميائياً فراغياً.

الجزء III. اصطناع ثنائي فلورو يودان من النمط λ^3 والدوران حول رابطة أحادية

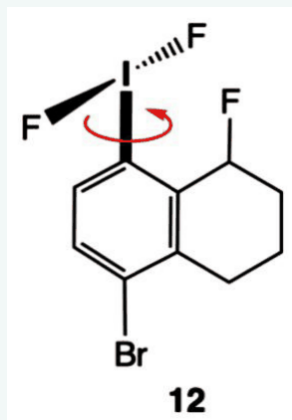
يُحضّر المركب 10 من المادة الابتدائية 8 بالأكسدة بحمض ثلاثي كلورو إيزوسيانوريك (9، TCICA) بوجود فائض من KF في أسيتونتريل جاف، كما هو موضح أدناه.



4.8 اكتب تفاعلي نصفى الخلية الموزونين وتفاعلاً كلياً موزوناً لهذه العملية.

تلميح: اختصر 10 بالصيغة $R-I$ ، و11 بالصيغة IF_2 ، و $TCICA$ بالصيغة $C_3Cl_3N_3O_3$. تبقى الحلقة السادسة لـ $TCICA$ سليمة عند الاختزال.

يمكن لمجموعة IF_2 في 12 أن تدور حول رابطة $I-C$ (تخيّل مروحة جزيئية). وقد قيس حاجز الدوران المقابل تجريبياً، $E_a = 30 \text{ kJ mol}^{-1}$. علاوة على ذلك، يبلغ ثابت سرعة الدوران $k = 2500 \text{ s}^{-1}$ عند 228 K .



4.9 حدّد مدى سرعة دوران مجموعة IF_2 من حيث المبدأ عند درجة حرارة الغرفة (298 K). تعامل مع هذه العملية كما لو كانت تفاعلاً كيميائياً تحدّد ثابت سرعته. اكتب إجابتك في ورقة الإجابة. ينبغي التعبير عن وحدة الثابت بـ s^{-1} .

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

ترد الأسماء وصيغ SMILES والأوصاف الفراغية الدقيقة للبنى في البنود المقابلة من الحل.

• **4.1:** $E^4 = \text{Xe}$, $E^3 = \text{Te}$, $E^2 = \text{S}$, $E^1 = \text{I}$

• **4.2:** $E^8 = \text{Cl}$, $E^7 = \text{Te}$, $E^6 = \text{P}$, $E^5 = \text{Xe}$

• **4.3:** هندسة مجالات إلكترونية ثنائية الهرم ثلاثية القاعدة، مع شكل جزيئي أرجوحي. الزوايا المطلوبة، بالترتيب، هي 90° , 90° , 180° , 120° .

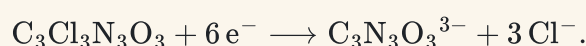
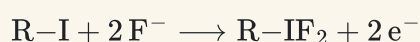
• **4.4:** إشارة واحدة لبروتونات الميثيل الستة؛ 6: إشارتان، تمثل كل منهما ثلاثة بروتونات ميثيل.

• **4.5:** A هو 6 مع استبدال اليود بالفلور؛ B هو 6 مع استبدال اليود بـ CF_3 . لكليهما هندسة أرجوحية، يشغل فيها الأكسجين والربيطلة البديلة الموضعين المحوريين. C هو يوديد الفضة، AgI ؛ و D هو فلوريد ثلاثي ميثيل السيليل، $(CH_3)_3SiF$.

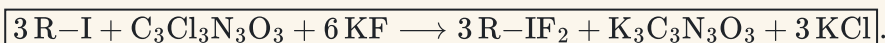
• **4.6:** ينتقل اليوديد من 6 إلى البوران 8، فيعطي كاتيون التيلورونيوم الحلقي و $[R_2B(I)(C_6F_5)]^-$. للكاتيون هندسة مجالات إلكترونية رباعية السطوح وهندسة جزيئية هرمية ثلاثية.

• **4.7:** ملحان متماكباً فراغياً غير مرآتيين.

• **4.8:** نصف التفاعل الموزونان هما



والتفاعل الكلي مع فلوريد البوتاسيوم هو



$$k(298 \text{ K}) \approx 1.03 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$$

أو $1.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ برقمين معنويين.

الحل

4.1 — تحديد E^4-E^1

لذرة مركزية لها v من إلكترونات التكافؤ، و b من الروابط الأحادية، و l من الأزواج المنفردة، تكون شحنتها الصورية

$$q = v - b - 2l.$$

المركز الهرمي المربع من النمط AX_5E : خمس روابط وزوج منفرد واحد. والمركز ثماني السطوح من النمط AX_6 . أما المركز الخماسي المستوي فمن النمط AX_5E_2 ، وله زوجان منفردان محوريان ضمن ترتيب للمجالات الإلكترونية ثنائي الهرم خماسي القاعدة.

المركز	الروابط	الأزواج المنفردة	الشحنة الصورية	إلكترونات التكافؤ المطلوبة	المجموعة
E^1	5	1	0	7	17
E^2	6	0	0	6	16
E^3	5	1	-1	6	16
E^4	5	2	-1	8	18

بالنسبة إلى E^2 ، فإن عنصر المجموعة 16 الذي يبلغ متوسط طول رابطة 1.58 Å هو الكبريت.

إذاً الصيغة الجزيئية للمركب 1 هي $C_6H_4F_9E^1S$. ويعطي الكسر الكتلي للكربون فيه

$$M(1) = \frac{6M(C)}{0.1775} = \frac{6(12.011)}{0.1775} \approx 406.01 \text{ g mol}^{-1}.$$

وبالتالي،

$$M(E^1) = M(1) - 6M(C) - 4M(H) - 9M(F) - M(S) \\ \approx 126.86 \text{ g mol}^{-1},$$

مما يحدد العنصر بأنه اليود. ويتوافق ذلك أيضاً مع طول الرابطة 1.91 Å . وتعطي الصيغة الكاملة $C_6H_4F_9IS$

$$w_C = \frac{72.066}{406.048} \times 100\% = 17.748\% \approx 17.75\%.$$

بالنسبة إلى E^3 ، فإن نطاق أطوال الروابط لعنصر من المجموعة 16 الذي يشمل 1.96 Å هو نطاق التيلوريوم. وبالنسبة إلى E^4 ، فإن نطاق المجموعة 18 الذي يشمل 1.98 Å هو نطاق الزينون.

البنى المحددة هي:

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
1	رباعي فلورو[4-خماسي فلورو سلفانيل]فينيل يودان	<chem>c1ccc(S(F)(F)(F)(F)F)cc1(F)(F)(F)(F)[I]</chem>
$[2]^-$	أيون خماسي فلورو تيلورات(IV)	<chem>F(F)(F)(F)(F)[Te]</chem>
$[3]^-$	أيون خماسي فلورو زينونات(IV)	<chem>F(F)(F)(F)(F)[Xe]</chem>

تحدد صيغ SMILES اتصال الذرات والشحنة. أما الترتيبات الفراغية فهي هرمية مربعة عند اليود في 1، وثمانية السطوح عند الكبريت في 1، وهرمية مربعة في $[TeF_5]^-$ ، وخماسية مستوية في $[XeF_5]^-$.

4.2 — النظائر المشحونة

تبقى الهندسات دون تغيير، لذا تحدد معادلة الشحنة الصورية المجموعات المطلوبة.

المركز	الحساب المطلوب	المجموعة	العنصر المختار من أطوال الروابط
E^5	$v = 5 + 2 + 1 = 8$	18	Xe
E^6	$v = 6 - 1 = 5$	15	P
E^7	$v = 5 + 2 - 1 = 6$	16	Te
E^8	$v = 6 + 1 = 7$	17	Cl

وعليه، فإن العناصر البديلة متساوية الإلكترونات مع المراكز المقابلة في 1. للزينون والتيلوريوم نطاقا أطوال روابط يشملان 1.91 Å. وللفسفور نطاق يشمل 1.58 Å؛ أما الكلور فيوفر أقصر أطوال روابط هالوجين-فلور مدرجة، وهو أقرب الهالوجينات إلى تلك القيمة.

النوع الكيميائي	الاسم الوصفي	SMILES
1'	أيون مزدوج من الزينون/الفسفور موصول بمجموعة بارافينيلين	<chem>c1ccc([P-](F)(F)(F)(F)(F)(F)(F)(F)[Xe](F)F)cc1</chem>
1''	أيون مزدوج من التيلوريوم/الكلور موصول بمجموعة بارافينيلين	<chem>c1ccc([Cl+](F)(F)(F)(F)(F)(F)(F)(F)[-Te](F)F)cc1</chem>

في كل بنية، يكون المركز الأيسر هرمياً مربعاً والمركز الأيمن ثماني السطوح.

4.3 — هندسة المركب 6 وزواياه

المركب 6، وهو يودو(فينيل)تيلوران الحلقي، له صيغة SMILES التالية

.CC1(C)O[Te](I)(c2ccccc2)c2ccccc21

للتيلوريوم أربع روابط أحادية وزوج منفرد واحد:

$$6 - 4 = 2$$

من الإلكترونات غير الرابطة. لذا فهو من النمط AX_4E ، وله خمسة مجالات إلكترونية.

الترتيب المثالي للمجالات الإلكترونية ثنائي الهرم ثلاثي القاعدة. ضع:

- اليود والأكسجين في الموضعين المحوريين؛
- C^1 ، و C^2 ، والزوج المنفرد في المواضع الاستوائية الثلاثة.

يشغل الزوج المنفرد موضعاً استوائياً، حيث تكون تأثراته بزوايا 90° أقل. وتشغل الربيطات الكهروسالبة الموضعين المحوريين. ويعطي حذف موضع الزوج المنفرد من الرسم الشكل الجزيئي الأرجوح.

ومن ثم

$$\begin{aligned}\angle(C^1 - \text{Te} - \text{I}) &= 90^\circ, \\ \angle(C^2 - \text{Te} - \text{I}) &= 90^\circ, \\ \angle(\text{I} - \text{Te} - \text{O}) &= 180^\circ, \\ \angle(C^1 - \text{Te} - C^2) &= 120^\circ.\end{aligned}$$

تترك صيغة SMILES التي تصف اتصال الذرات التشكيل الفراغي عند Te غير محدد، كما يفعل رسم المسألة.

4.4 — إشارات الرنين المغناطيسي النووي لمجموعتي الميثيل

المركب 4 هو كاشف توغني I، وصيغة SMILES له هي

.CC1(C)O[I](C(F)(F)F)c2ccccc21

لمركز اليود فيه ثلاث روابط وزوجان منفردان، مما يعطي ترتيباً جزيئياً على شكل حرف T. ترتبط مجموعتا الميثيل بتناظر الانعكاس الجزيئي، وهما متكافئتان إنانتيومرياً. وفي وسط رنين مغناطيسي نووي غير كيرالي، تكون لهما الإزاحة الكيميائية نفسها:

6H. المركب 4: إشارة رنين ميثيل واحدة، يقابل تكاملها

في 6، تختلف الربيطتان المحوريتان وتختلف الربيطتان الكربونيتان الاستوائيتان. ويكون الترتيب الأرجوحي الناتج كيراليًا عند التيلوريوم. ولذلك تكون مجموعتا الميثيل غير متكافئتين دياستيريومريًا:

3H. المركب 6: إشارتا رنين ميثيل، يقابل تكامل كل منهما

تظل العينة الراسيمية من 6 تعطي هاتين الإشارتين في وسط غير كيرالي، لأن تماكبيها المرآتين لهما طيفا رنين مغناطيسي نووي متطابقان.

4.5 — بنيتا A وB؛ والناتجان الثانويان C وD

يستبدل فلوريد الفضة (I)، ذو صيغة $[F^-] \cdot [Ag^+]$ SMILES، ربيطة اليود بالفلور. ويرافق هذا الاستبدال ترسب يوديد الفضة.

ثلاثي ميثيل(ثلاثي فلورو ميثيل)سيلان — كاشف روبرت-براكاش — له صيغة $CC1(C)O[Te](C)(C)C(F)(F)F$ SMILES. ويستبدل لاحقًا الفلور المرتبط بـ Te بمجموعة ثلاثي فلورو ميثيل، مكونًا رابطة سيليكون-فلور قوية.

ليكن L رمزًا لهيكل الكربون-الأكسجين المخلّب في 6 الذي يبقى دون تغيير. تفاعلا الاستبدال الموزنان هما



و



الرمز	الاسم	SMILES
A	فلورو(فينيل)تيلوران الحلقي	<chem>CC1(C)O[Te](F)(c2ccccc2)c2ccccc21</chem>
B	فينيل(ثلاثي فلورو ميثيل)تيلوران الحلقي	<chem>CC1(C)O[Te](C(F)(F)F)(c2ccccc2)c2ccccc21</chem>
C	يوديد الفضة (I)	<chem>[I-].[Ag+]</chem>
D	فلوريد ثلاثي ميثيل السيليل، أو فلورو ثلاثي ميثيل سيلان	<chem>C[Si](C)(C)F</chem>

لرسم A، أبقي الهيكل الحلقي ومجموعة الفينيل في 6، وضع الأكسجين والفلور متقابلين محوريًا، وضع رابطتي كربون الأريل والزوج المنفرد في المواضع الاستوائية.

لرسم B، استبدل ذلك الفلور المحوري بذرة الكربون في CF_3 . يكون الأكسجين و CF_3 محوريين؛ وتكون C^1 ، و C^2 ، والزوج المنفرد استوائية. وبالتالي، لكلا الناتجين هندسة مجالات إلكترونية ثنائية الهرم ثلاثية القاعدة وهندسة جزيئية أرجوحية. وتترك صيغتا SMILES لهما اتجاه الكيرالية عند Te غير محدد.

بالنسبة إلى D،

$$M(C_3H_9FSi) = 3(12.011) + 9(1.008) + 18.998 + 28.085 \\ = 92.19 \text{ g mol}^{-1}.$$

يكشف هذا عن تعارض مع القيمة 92.08 g mol^{-1} المطبوعة في التلميح.

4.6 — الأيونات في الملح 9

يستقبل البوران اليوديد، $[I^-]$ ، من 6:



يغادر زوج إلكترونات رابطة Te—I مع اليود، ويتبرع اليوديد بزوج منفرد إلى البورون. وتبقى رابطة Te—O وكلتا رابطتي Te—C سليمة.

لـ كاتيون فينيل تيلورونيوم الحلقي صيغتا SMILES الكيمائيتان الفراغيتان الممكنتان CC1(C)O[Te@+](c2ccccc2)c2ccccc21 و CC1(C)O[Te@@+](c2ccccc2)c2ccccc21.

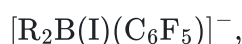
تمثل هاتان الصيغتان تشكيلين فراغيين متعاكسين عند التيلوريوم. وتعطي روابطه الثلاث وزوجه المنفرد النمط AX_3E :

هندسة المجالات الإلكترونية: رباعية السطوح

الهندسة الجزيئية: هرمية ثلاثية

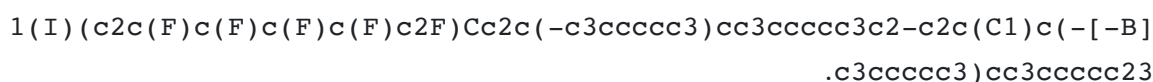
لرسمه، أبقى الحلقة الخماسية، وأزل اليود، وضع علامة الشحنة الموجبة، وأظهر روابط Te الثلاث مكوّنةً هرمًا مع زوج منفرد يشغل الاتجاه الرابع من ترتيب رباعي السطوح تقريبًا.

أنيون اليودوبورات المشتق من 8 هو

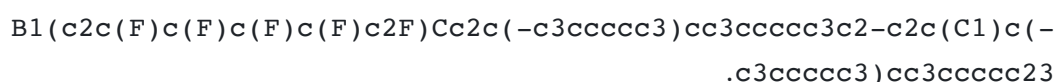


وفيه بورون رباعي السطوح مرتبط باليود، وخماسي فلورو فينيل، وذراعي الهيكل الأصليتين.

صيغة SMILES الكاملة التي تصف اتصال ذراته هي



للمرجعية، فإن 8، وهو خماسي فلورو فينيل بوران ذو جسر ثنائي النفثيل، له صيغة SMILES التالية التي تصف اتصال الذرات



لا تحدد صيغة SMILES العادية هنا التشكيل الفراغي الأتروبي لثنائي النفثيل: فهو في كلتا البنيتين التشكيل المحوري الثابت المرسوم للمركب 8 النقي إنانتيومريًا. ويحافظ تناسق اليوديد على ذلك التشكيل.

4.7 — عدد الأملاح المختلفة كيميائيًا فراغيًا

للكاتيون الهرمي تشكيان فراغيان متماكبان مرآتيًا عند Te. وللبورات التشكيل المحوري الوحيد الموروث من 8 النقي إنانتيومريًا.

لا تضيف ذراعا الهيكل المتكافئتان في 8 خيارًا كيميائيًا فراغيًا مستقلًا إضافيًا عند البورون. وبالتالي، فإن الاحتمالين هما



حيث إن χ_{borate} ثابت.

هذان المحان متماكبان فراغيًا غير مرآتيين، مما يعطي

[2].

4.8 — تفاعلات الأكسدة والاختزال الموزونة

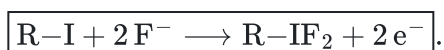
وفقًا لرسم التفاعل، فإن 10 هو يوديد الأريل الابتدائي، و 11 هو TCICA، و 12 هو ثنائي فلورو يودان.

البنى العضوية هي:

المركب	الاسم	SMILES
10	5-برومو-1-فلورو-8-يودو-1,2,3,4-رباعي هيدرو النفثالين	FC1CCCc2c(Br)ccc(I)c21
12	5-برومو-8-(ثنائي فلورو- λ^3 -يودانيل)-1-فلورو-1,2,3,4-رباعي هيدرو النفثالين	FC1CCCc2c(Br)ccc(I(F)F)c21

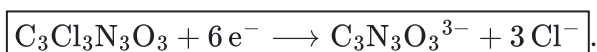
التشكيل الفراغي لذرة الكربون المشبعة المفلورة غير محدد في الرسم المعطى وفي صيغتي SMILES هاتين. وعند اليود في 12، تشغل ذرتا الفلور موضعين محوريين متقابلين في ترتيب جزيئي على شكل حرف T.

تكوّن رابطتي يود-فلور هو أكسدة بالكترونين:



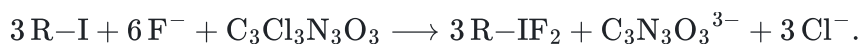
لكل من الطرفين شحنة صافية مقدارها 2-.

تستقبل كل وحدة N-Cl في TCICA إلكترونين عند انشطارها إلى نيتروجين حلقي سالب الشحنة وكلوريد. ولذلك يستهلك اختزال الوحدات الثلاث جميعها ستة إلكترونات. وفي الظروف الجافة المذكورة، تُكتب الحلقة المختزلة السليمة بصيغة السيانونات(3-):

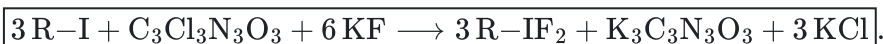


لكل من الطرفين شحنة صافية مقدارها 6-.

بضرب نصف تفاعل الأكسدة في ثلاثة وجمعه نحصل على



بإدراج أيونات البوتاسيوم المضادة:



هويات الجزيئات والأيونات المتبقية هي:

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
$\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_3$	حمض ثلاثي كلورو إيزوسيانوريك، TCICA	<chem>O=C1N(C1)C(=O)N(C1)C(=O)N1C1</chem>
$\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3^{3-}$	أيون السيانورات(-3)	<chem>O=C1[N-]C(=O)[N-]C(=O)[N-]1</chem>
$\text{K}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$	سيانورات ثلاثي البوتاسيوم	<chem>O=C1[N-]C(=O)[N-]C(=O)[N-]1.[+K].[+K].[+K]</chem>
KF	فلوريد البوتاسيوم	<chem>[-F].[+K]</chem>
KCl	كلوريد البوتاسيوم	<chem>[-Cl].[+K]</chem>
F^-	أيون الفلوريد	<chem>[-F]</chem>
Cl^-	أيون الكلوريد	<chem>[-Cl]</chem>

تُظهر صيغة SMILES للسيانورات تمثيلاً رنينياً واحداً؛ وشحنتها غير متمركزة.

4.9 — ثابت سرعة الدوران عند 298 K

نستخدم معادلة أرهينيوس مع عامل سابق للأس مستقل عن درجة الحرارة ضمن المجال المذكور:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

بأخذ النسبة عند درجتَي حرارة يُحذف A :

$$\ln\left(\frac{k_{298}}{k_{228}}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{228 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}}\right).$$

باستخدام $E_a = 3.0 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ و $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$\ln\left(\frac{k_{298}}{2500 \text{ s}^{-1}}\right) = \frac{30000}{8.314} \left(\frac{1}{228} - \frac{1}{298}\right) = 3.71756.$$

وعليه،

$$\begin{aligned} k_{298} &= 2500 e^{3.71756} \text{ s}^{-1} \\ &= 1.0291 \times 10^5 \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

إذاً

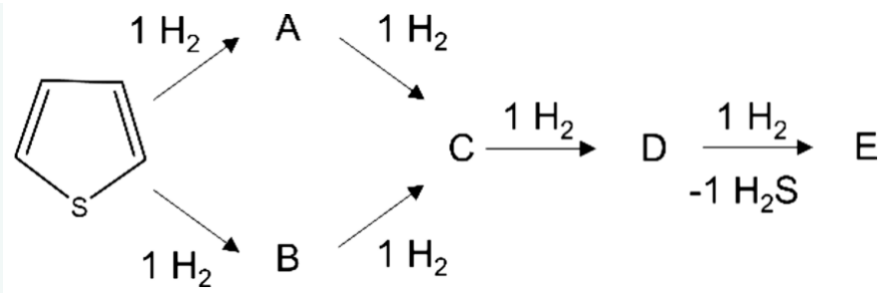
$$k(298 \text{ K}) \approx 1.03 \times 10^5 \text{ s}^{-1}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: نزع الكبريت بالهدرجة

يُعدّ إنتاج وقود خالٍ من الكبريت التوجّه العام نحو خفض انبعاثات المركّبات المحتوية على الكبريت والسامّة للبيئة. ولإزالة الكبريت، تُستخدم في المصافي عملية نزع الكبريت بالهدرجة بمساعدة الهيدروجين.

5.1 ارسم بُنى نواتج نزع الكبريت من الشيوفين بالهدرجة من **A** إلى **E**، علماً بأن **A** و **B** متماكبان موضعيان حلقيان وأن **C** حلقي.



الشكل 1. عملية نزع الكبريت من الثيوفين بالهدرجة

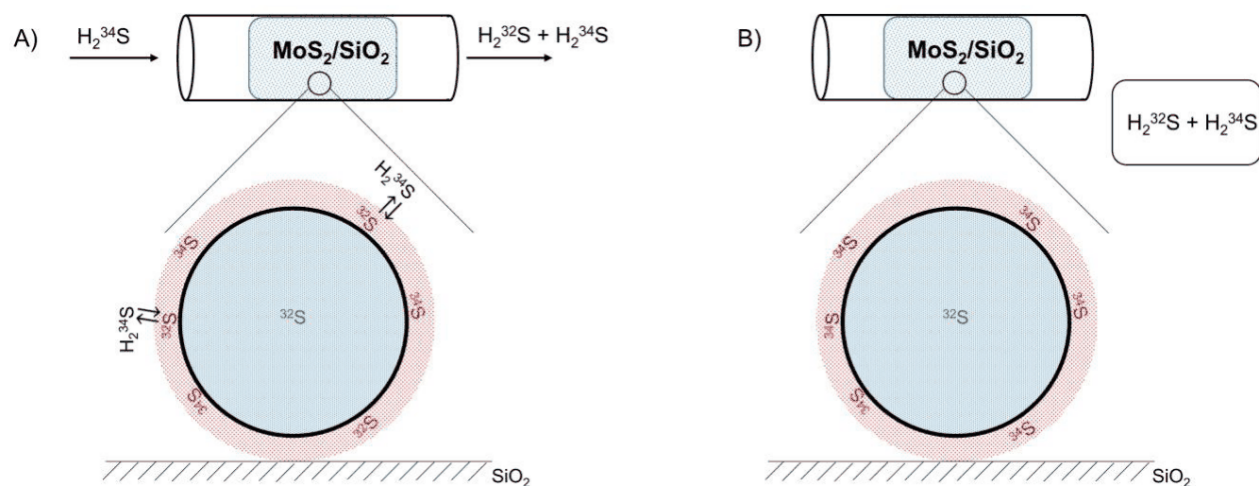
للكبريت نظيران طبيعيين مستقران هما الأكثر شيوعاً، ^{34}S و ^{32}S ، بوفرة مولية نسبية تبلغ $x(^{32}\text{S}) = 94.8\%$ و $x(^{34}\text{S}) = 4.37\%$ ، على الترتيب. أما الهيدروجين، فنظيراه الطبيعيان المستقران هما ^1H و ^2H (D)، بوفرة مولية نسبية تبلغ $x(^1\text{H}) = 99.986\%$ و $x(^2\text{H}) = 0.014\%$ ، على الترتيب.

5.2 مع الاختصار على النظائر المذكورة أعلاه، اذكر جميع الأنواع الجزيئية النظرية لـ H_2S .

5.3 مع الاختصار على النظائر المذكورة أعلاه، اذكر جميع الأنواع الجزيئية النظرية لـ H_2S التي تحتوي في الوقت نفسه على نوى D و ^{34}S ، واحسب الوفرة المولية النسبية لكل منها بوحدة %.

نزع الكبريت عملية حفزية تُجرى عادةً باستخدام حفّاز MoS_2 المحمول على SiO_2 ($\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$). ولدراسة سطح الحفّاز، يمكن استخدام طرائق التبادل النظائري. يحدث تفاعل التبادل النظائري عند السطح البيني بين الغاز والصلب، مما يؤدي إلى تبادل ذرات السطح وحدها. وفي التقريب الأول، لا تشارك الذرات في داخل المادة في التبادل (الشكل 2).

في التجربة، دُرس التبادل النظائري بين حفّاز $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ (الكسر الكتلي لـ Mo هو $w_{\text{Mo}} = 4.280\%$ ، ويحتوي في البداية على ^{32}S فقط) وغاز H_2 الموسوم نظائرياً، في مفاعل جريان (الشكل 2). أُبقي حفّاز $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ ($m_{\text{cat}} = 1.2350 \text{ g}$) في تيار ($T = 23.0^\circ\text{C}$, $v = 20.0 \text{ mL min}^{-1}$, $p = 1.00 \text{ bar}$) من مزيج غازي يحتوي على H_2 ^{34}S ويُستكمل ببقية غاز Ar (الكسر الحجمي $\phi(\text{H}_2^{34}\text{S}) = 1.00\%$ ، والنقاوة النظرية لـ ^{34}S هي $\alpha = 99.95 \text{ mol. \%}$). كانت مدة التجربة $t = 10.0 \text{ min}$ ، وجمع الغاز الخارج طوال مدة التجربة. وكان الكسر المقاس لنظير ^{34}S بين ذرات الكبريت (γ) في الطور الغازي المجمّع هو $\gamma = 87.3 \text{ mol. \%}$. افترض سلوك الغاز المثالي، وأن التركيب العنصري (وليس النظائري!) لـ MoS_2 على السطح وفي الداخل متماثل، وأن جميع ذرات الكبريت على السطح قد تبادلت مع الطور الغازي بحلول نهاية التجربة.



الشكل 2. تمثيل تخطيطي للتجربة في أثنائها (A) وفي مرحلتها النهائية (B). تظهر ذرات الكبريت على السطح باللون الأحمر، وتظهر ذرات الكبريت في الداخل باللون الأزرق. لم تُرسم ذرات الموليبدنوم.

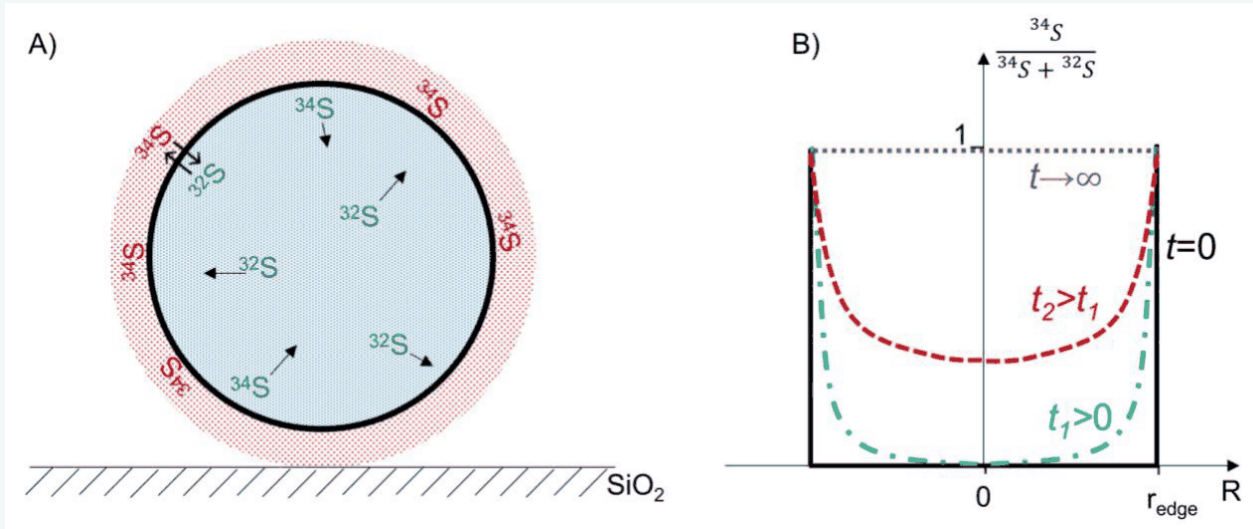
5.4 احسب كمية ذرات الكبريت المتبادلة $n(\text{S})_{\text{surface}}$ بوحدة mol.

إذا لم تتمكن من حساب كمية ذرات الكبريت المتبادلة، فاستخدم القيمة $1.53 \times 10^{-5} \text{ mol}$ في جميع الحسابات التالية.

افترض أن طور MoS_2 يتكوّن من جسيمات كروية متماثلة، وأن جميع ذرات الكبريت الموجودة على السطح قد تبادلت في نهاية التجربة، بينما لم تشارك الذرات الداخلية في تفاعل التبادل. كثافة MoS_2 هي $\rho = 5.06 \text{ g cm}^{-3}$ ، ومتوسط المساحة التي تشغلها ذرات S و Mo على السطح يساوي $A_S = 3.00 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ و $A_{\text{Mo}} = 5.00 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ ، على الترتيب. يمكن حساب مساحة سطح كرة نصف قطرها R بالعلاقة $S = 4\pi R^2$ ، وحجمها بالعلاقة $V = (4/3)\pi R^3$. افترض أن التركيب النظائري لا يؤثر في كثافة MoS_2 .

5.5 احسب نصف قطر جسيمات MoS_2 ، أي R . أعط إجابتك بوحدة nm.

في الواقع، تنتشر الذرات الموسومة نظائرياً من السطح إلى الداخل، وتنتقل الذرات غير الموسومة من الداخل إلى السطح، فتخضع لتبادل تدريجي (الشكل 3A). لذلك، في لحظة معيّنة، يتناقص كسر الذرات الموسومة داخل الجسيم من سطحه إلى مركزه. وفي الوقت نفسه، تزداد مشاركة الذرات الداخلية في تفاعل التبادل مع زيادة زمن التبادل، كما هو موضّح تخطيطياً في الشكل 3B.



الشكل 3. A) تمثيل تخطيطي لانتشار نظائر الكبريت من السطح إلى الداخل في جسيم من MoS_2 . تظهر ذرات الكبريت على السطح باللون الأحمر، وتظهر ذرات الكبريت في الداخل باللون الأزرق. لم تُرسم ذرات الموليبدنوم. **B)** كسر ذرات ^{34}S في الداخل بدلالة الزمن والمسافة من مركز الجسيم؛ يمثل r_{edge} نصف قطر جسيم MoS_2 .

في نهاية التجربة، تكون ذرات السطح قد تبادلت بالكامل، ويكون جزء من الذرات الداخلية قد تبادلت أيضاً بفعل الانتشار. يمكن حساب نسبة الذرات الداخلية المتبادلة، $n(S)_{\text{bulk}}^{\text{ex}}$ ، إلى مجموع ذرات الكبريت الداخلية، $n(S)_{\text{bulk}}^{\text{total}}$ ، كما يأتي:

$$F = n(S)_{\text{bulk}}^{\text{ex}} / n(S)_{\text{bulk}}^{\text{total}} = 1 - \exp(-Dt/R^2)$$

حيث t هو زمن تجربة التبادل (الموصوفة أعلاه)، و R نصف قطر الجسيم، و D معامل الانتشار. دُرِس الحفّاز الموصوف أعلاه بصورة مستقلة باستخدام المجهر الإلكتروني، الذي أظهر أن جسيمات MoS_2 كرات موزّعة بانتظام يبلغ نصف قطرها 35.0 nm.

5.6 باستخدام $R = 35.0 \text{ nm}$ وبيانات تجربة التبادل الموصوفة أعلاه، احسب معامل الانتشار D (بوحدة $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$) لانتشار ذرات الكبريت في MoS_2 . استخدم في حساباتك التقريب $e^x \approx 1 + x$ عندما يكون $x \ll 1$.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **5.1:** 2,3 -ثنائي هيدروثيوفين S1CCC=C1؛ **2,5:** B-ثنائي هيدروثيوفين S1CC=CC1؛ **C:** ثيولان (رباعي هيدروثيوفين) S1CCCC1؛ **D:** بوتان-1-ثيول CCCCC؛ **E:** بوتان CCCC. **يجوز تبديل A و B.**

- **5.2:** ستة أنواع جزيئية نظيرية: كبريتيد الهيدروجين المحتوي على الكبريت-32 $[1H][32S][1H]$ ، وصورته المستبدلة بذرة ديوتيريوم واحدة $[2H][32S][1H]$ ، وصورته المستبدلة بذرتي ديوتيريوم $[2H][32S][2H]$ ؛ وكبريتيد الهيدروجين المحتوي على الكبريت-34 $[1H][34S][1H]$ ، وصورته المستبدلة بذرة ديوتيريوم واحدة $[2H][34S][1H]$ ، وصورته المستبدلة بذرتي ديوتيريوم $[2H][34S][2H]$.
- **5.3:** كبريتيد الهيدروجين المحتوي على الكبريت-34 والمستبدل بذرة ديوتيريوم واحدة، $HD^{34}S$ ، $[2H][34S][1H]$: $1.2 \times 10^{-3} \%$ كبريتيد الهيدروجين المحتوي على الكبريت-34 والمستبدل بذرتي ديوتيريوم، $D_2^{34}S$ ، $[2H][34S][2H]$: $8.6 \times 10^{-8} \%$.
- **5.4:** $n(S)_{\text{surface}} = 1.03 \times 10^{-5} \text{ mol}$.
- **5.5:** $R \approx 15.4 \text{ nm}$.
- **5.6:** $D \approx 1.07 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

الحل

5.1 — النواتج والتفاعلات الموزونة

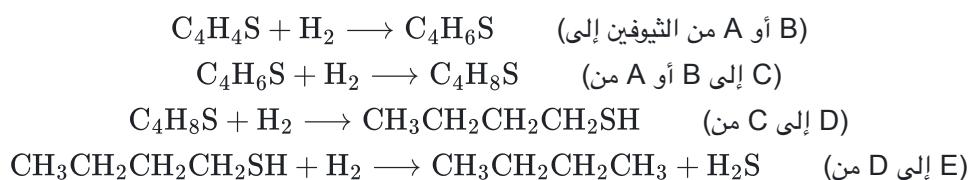
المادة الابتدائية هي الثيوفين، $c1ccsc1$. والجزيئات الصغيرة الأخرى في مخطط التفاعل هي الهيدروجين، $[H][H]$ ، وكبريتيد الهيدروجين، $[SH_2]$.

تُبقى إضافة جزيء واحد من الهيدروجين رابطة مزدوجة واحدة في الحلقة الخماسية المحتوية على الكبريت. ولهذه الرابطة المزدوجة موضعان مختلفان:

النتائج	الاسم و SMILES	الوصف الدقيق للرسم المطلوب
A	2,3-ثنائي هيدروثيوفين <chem>S1CCC=C1</chem>	حلقة خماسية ذات التسلسل $S-CH_2-CH_2-CH=CH$ ، تنغلق بالاتصال مجدداً بالكبريت. تشمل الرابطة المزدوجة ذرة كربون مجاورة للكبريت.
B	2,5-ثنائي هيدروثيوفين <chem>S1CC=CC1</chem>	حلقة خماسية ذات التسلسل $S-CH_2-CH=CH-CH_2$ ، تنغلق بالاتصال مجدداً بالكبريت. تصل الرابطة المزدوجة بين ذرتي الكربون غير المرتبطتين مباشرة بالكبريت.
C	ثيولان (رباعي هيدروثيوفين) <chem>S1CCCC1</chem>	حلقة خماسية مشبعة تحتوي على ذرة كبريت واحدة وأربع مجموعات CH_2 .
D	بوتان-1-ثيول <chem>CCCCS</chem>	سلسلة مفتوحة غير متفرعة، $CH_3CH_2CH_2CH_2SH$.
E	بوتان <chem>CCCC</chem>	سلسلة مفتوحة غير متفرعة، $CH_3CH_2CH_2CH_3$.

لا يميّز المخطط بين المسارين، لذا فإن إسناد **A** و **B** بالعكس صحيح بالقدر نفسه.

تؤدي هدرجة الرابطة المزدوجة المتبقية في أيٍّ منهما إلى الحلقة المشبعة نفسها **C** . ثم يؤدي التحلل الهيدروجيني لإحدى روابط الكربون-الكبريت في الحلقة إلى فتحها وإعطاء **D** . ويؤدي التحلل الهيدروجيني لرابطة الكربون-الكبريت المتبقية إلى إنتاج **E** وكبريتيد الهيدروجين. التفاعلات الموزونة لكلا المسارين هي:



ومن ثم يكون التفاعل الإجمالي لنزع الكبريت بالهدرجة:



5.2 — جميع الأنواع الجزيئية النظرية

موضعا الهيدروجين متكافئان. لذلك، تكون تراكيب نظائر الهيدروجين الممكنة ذرتي بروتيوم، أو ذرة بروتيوم وذرة ديوتيريوم، أو ذرتي ديوتيريوم. ويؤدي الجمع بين هذه الاحتمالات الثلاثة وكل من نظيري الكبريت إلى $6 = 3 \times 2$ أنواع جزيئية نظيرية.

هنا وفيما يلي، يرمز H في الصيغة المحددة للنظائر إلى ^1H .

الصيغة	الاسم	SMILES مع تحديد النظائر صراحةً
H_2^{32}S	كبريتيد الهيدروجين المحتوي على الكبريت-32	[1H] [32S] [1H]
HD^{32}S	كبريتيد الهيدروجين المحتوي على الكبريت-32 والمستبدل بذرة ديوتيريوم واحدة	[2H] [32S] [1H]
D_2^{32}S	كبريتيد الهيدروجين المحتوي على الكبريت-32 والمستبدل بذرتي ديوتيريوم	[2H] [32S] [2H]
H_2^{34}S	كبريتيد الهيدروجين المحتوي على الكبريت-34	[1H] [34S] [1H]
HD^{34}S	كبريتيد الهيدروجين المحتوي على الكبريت-34 والمستبدل بذرة ديوتيريوم واحدة	[2H] [34S] [1H]
D_2^{34}S	كبريتيد الهيدروجين المحتوي على الكبريت-34 والمستبدل بذرتي ديوتيريوم	[2H] [34S] [2H]

لا يؤدي تبديل موضعي الهيدروجين إلى نوع جزيئي نظيري آخر.

5.3 — وفرة الأنواع الجزيئية النظرية المحتوية على كل من الديوتيريوم والكبريت-34

نستخدم الكسور الطبيعية للنظائر المعطاة:

$$p_{\text{H}} = 0.99986, \quad p_{\text{D}} = 0.00014, \quad p_{34} = 0.0437.$$

إن توجيه الاختصار على النظائر المذكورة يحدّد الأنواع المطلوب تعدادها؛ أمّا قيم الوفرة الطبيعية للكبريت المعطاة فتُستخدم دون إعادة تطبيق.

في كبريتيد الهيدروجين المحتوي على الكبريت-34 والمستبدل بذرة ديوتيريوم واحدة، HD^{34}S ، [2H] [34S] [1H]، يمكن لأيّ من موضعي الهيدروجين أن يحتوي على الديوتيريوم. ومن هنا يأتي العامل اثنان:

$$\begin{aligned} x(\text{HD}^{34}\text{S}) &= 2p_{\text{H}}p_{\text{D}}p_{34} \\ &= 2(0.99986)(0.00014)(0.0437) \\ &= 1.223428696 \times 10^{-5}. \end{aligned}$$

بتحويل الكسر المولي إلى نسبة مئوية،

$$x(\text{HD}^{34}\text{S}) = 0.001223428696 \% \approx \boxed{1.2 \times 10^{-3} \%}.$$

أمّا لكبريتيد الهيدروجين المحتوي على الكبريت-34 والمستبدل بذرتي ديوتيريوم، D_2^{34}S ، [2H] [34S] [2H]،

$$\begin{aligned} x(\text{D}_2^{34}\text{S}) &= p_{\text{D}}^2 p_{34} \\ &= (0.00014)^2 (0.0437) \\ &= 8.5652 \times 10^{-10}, \end{aligned}$$

ومن ثمّ

$$x(\text{D}_2^{34}\text{S}) = 8.5652 \times 10^{-8} \% \approx \boxed{8.6 \times 10^{-8} \%}.$$

تُقرَّب النسب المئوية النهائية إلى رقمين معنويين، بما يتوافق مع وفرة الديوتيريوم المعطاة.

5.4 — كمية الكبريت المتبادل

نستخدم في الحسابات العددية الثابتين القياسيين

$$R_g = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad N_A = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

الحجم الكلي للغاز المارّ عبر المفاعل هو

$$V_{\text{gas}} = vt = (20.0 \text{ mL min}^{-1})(10.0 \text{ min}) = 200 \text{ mL} = 2.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3.$$

يحتوي كل جزيء من كبريتيد الهيدروجين على ذرة كبريت واحدة. ويساوي كسره الحجمي كسره المولي في حالة الغاز المثالي، لذا فإن كمية الكبريت المارّة عبر المفاعل هي

$$\begin{aligned}
n_{\text{gas}}(\text{S}) &= \frac{pV_{\text{gas}}\varphi}{R_g T} \\
&= \frac{(1.00 \times 10^5 \text{ Pa})(2.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3)(0.0100)}{(8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(296.15 \text{ K})} \\
&= 8.1224 \times 10^{-5} \text{ mol}.
\end{aligned}$$

يستبدل التبادل ذرة كبريت واحدة في الصلب بذرة واحدة من الغاز، فتبقى الكمية الكلية للكبريت في الطور الغازي دون تغيير. وبما أن الحفّاز لا يحتوي في البداية على الكبريت-34، فإن صافي كمية الكبريت-34 المحتجزة هو

$$\begin{aligned}
n_{\text{retained}}(^{34}\text{S}) &= (\alpha - \gamma)n_{\text{gas}}(\text{S}) \\
&= (0.9995 - 0.873)(8.1224 \times 10^{-5}) \\
&= 1.02748 \times 10^{-5} \text{ mol}.
\end{aligned}$$

وفق تقريب السطح الموسوم بالكامل الموضّح في الشكل 2، تمثّل هذه كمية كبريت السطح:

$$n(\text{S})_{\text{surface}} \approx 1.03 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

إذا اعتمد الكسر النظائري النهائي على السطح مساوياً لـ 0.9995 بدلاً من الواحد، تُقسم هذه الكمية على 0.9995، وهو تصحيح لا يتجاوز 0.050%. تستخدم الحسابات التالية تقريب السطح الموسوم بالكامل.

5.5 — نصف القطر المستنتج عندما يحدث التبادل على السطح فقط

نستخدم $M(\text{Mo}) = 95.95 \text{ g mol}^{-1}$ و $M(^{32}\text{S}) \approx 32.00 \text{ g mol}^{-1}$. كتلة الموليبدنوم وكميته هما

$$m(\text{Mo}) = m_{\text{cat}} w_{\text{Mo}} = (1.2350)(0.04280) = 0.052858 \text{ g},$$

$$n(\text{Mo}) = \frac{0.052858}{95.95} = 5.50891 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

ومن ثمّ فإن كتلة طور ثنائي كبريتيد الموليبدنوم المحمول تساوي تقريباً

$$\begin{aligned}
m(\text{MoS}_2) &= n(\text{Mo}) [M(\text{Mo}) + 2M(^{32}\text{S})] \\
&= (5.50891 \times 10^{-4})(159.95) \\
&= 0.0881150 \text{ g}.
\end{aligned}$$

لذلك يكون حجمه الكلي

$$V_{\text{solid}} = \frac{0.0881150 \text{ g}}{5.06 \text{ g cm}^{-3}} = 0.0174140 \text{ cm}^3 = 1.74140 \times 10^{-8} \text{ m}^3.$$

يمكن إهمال الزيادة الصغيرة في الكتلة الناتجة عن الاستبدال النظائري ضمن دقة التجربة.

للسطح التركيب العنصري نفسه الذي للداخل، لذا

$$n(\text{Mo})_{\text{surface}} = \frac{1}{2} n(\text{S})_{\text{surface}}.$$

يشغل كلّ من الكبريت والموليبدنوم مساحةً على السطح. وبناءً على ذلك،

$$\begin{aligned}
S_{\text{total}} &= N_A [n(\text{S})_{\text{surface}} A_{\text{S}} + n(\text{Mo})_{\text{surface}} A_{\text{Mo}}] \\
&= N_A n(\text{S})_{\text{surface}} \left(A_{\text{S}} + \frac{1}{2} A_{\text{Mo}} \right).
\end{aligned}$$

المساحة لكل ذرة كبريت سطحية، بما فيها نصف ذرة الموليبدنوم المقابل لها، هي

$$A_{\text{S}} + \frac{1}{2} A_{\text{Mo}} = 3.00 \times 10^{-19} + \frac{1}{2} (5.00 \times 10^{-19}) = 5.50 \times 10^{-19} \text{ m}^2.$$

وعليه

$$S_{\text{total}} = (6.02214 \times 10^{23})(1.02748 \times 10^{-5})(5.50 \times 10^{-19}) = 3.4032 \text{ m}^2.$$

لأي عدد من الكرات المتماثلة،

$$\frac{S_{\text{total}}}{V_{\text{solid}}} = \frac{4\pi R^2}{(4/3)\pi R^3} = \frac{3}{R}.$$

لذلك،

$$R = \frac{3V_{\text{solid}}}{S_{\text{total}}} = \frac{3(1.74140 \times 10^{-8})}{3.4032} = 1.5351 \times 10^{-8} \text{ m},$$

$$\boxed{R \approx 15.4 \text{ nm}}.$$

5.6 — معامل الانتشار باستخدام نصف القطر المقاس

نستخدم الآن نصف القطر المقاس بصورة مستقلة

$$R = 35.0 \text{ nm} = 3.50 \times 10^{-8} \text{ m}.$$

يجب الآن تقسيم التبادل المرصود في الجزء 5.4 إلى تبادل سطحي وتبادل داخلي.

مساحة السطح الكلية الفعلية هي

$$S_{\text{actual}} = \frac{3V_{\text{solid}}}{R} = \frac{3(1.74140 \times 10^{-8})}{3.50 \times 10^{-8}} = 1.49263 \text{ m}^2.$$

ومن ثم فإن الكمية الفعلية لكبريت السطح هي

$$\begin{aligned} n(\text{S})_{\text{surface,actual}} &= \frac{S_{\text{actual}}}{N_A(A_S + A_{\text{Mo}}/2)} \\ &= \frac{1.49263}{(6.02214 \times 10^{23})(5.50 \times 10^{-19})} \\ &= 4.50650 \times 10^{-6} \text{ mol}. \end{aligned}$$

كمية الكبريت الداخلي المتبادل هي التبادل المرصود مطروحاً منه هذه المساهمة السطحية:

$$\begin{aligned} n(\text{S})_{\text{bulk}}^{\text{ex}} &= 1.02748 \times 10^{-5} - 4.50650 \times 10^{-6} \\ &= 5.76833 \times 10^{-6} \text{ mol}. \end{aligned}$$

الكمية الكلية للكبريت في الجسيمات هي

$$n(\text{S})_{\text{total}} = 2n(\text{Mo}) = 1.10178 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

المقام في تعريف F هو الكبريت الداخلي، لذا يجب طرح كبريت السطح هنا أيضاً:

$$\begin{aligned} n(\text{S})_{\text{bulk}}^{\text{total}} &= 1.10178 \times 10^{-3} - 4.50650 \times 10^{-6} \\ &= 1.09728 \times 10^{-3} \text{ mol}. \end{aligned}$$

لذلك،

$$F = \frac{5.76833 \times 10^{-6}}{1.09728 \times 10^{-3}} = 5.25696 \times 10^{-3}.$$

باستخدام التقريب المطلوب،

$$\exp\left(-\frac{Dt}{R^2}\right) \approx 1 - \frac{Dt}{R^2},$$

ومن ثم

$$F = 1 - \exp\left(-\frac{Dt}{R^2}\right) \approx \frac{Dt}{R^2}.$$

عند $t = 10.0 \text{ min} = 600 \text{ s}$

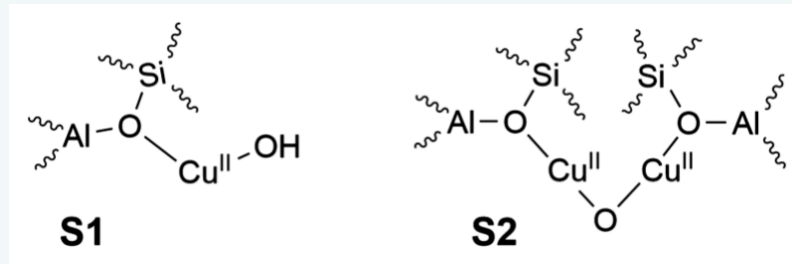
$$\begin{aligned}
D &\approx \frac{FR^2}{t} \\
&= \frac{(5.25696 \times 10^{-3})(3.50 \times 10^{-8} \text{ m})^2}{600 \text{ s}} \\
&= 1.0733 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}. \\
\boxed{D \approx 1.07 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}.
\end{aligned}$$

الأسّ المستنتج $Dt/R^2 \approx 0.00526$ أصغر بكثير من الواحد، بما يتوافق مع التقريب. كما يفسّر التبادل الداخلي سبب إعطاء الحساب الذي يقتصر على السطح في الجزء 5.5 نصف قطر أصغر: فهو ينسب قدرًا أكبر مما ينبغي من التبادل المرصود إلى مساحة السطح.

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

المسألة 6: التحويل المباشر للميثان إلى ميثانول

يتوافر الميثان على نطاق واسع في صورة غاز طبيعي، مما يجعله مادة أولية جذابة للصناعة الكيميائية، مثل إنتاج الميثانول. غير أن التحكم في هذه العملية يمثل تحديًا، إذ يتأكسد الميثانول بسهولة أكبر من الميثان. ويُتجنب الإفراط في الأكسدة باستخدام عملية التدوير الكيميائي، حيث توفر المواقع النشطة في حفازات الزيوليت المتبادلة أيونيًا بالنحاس ذرة الأكسجين الوحيدة اللازمة للأكسدة إلى الميثانول، وتُستهلك هذه المواقع. وفي خطوة ثانية، يُجدد الحفاز بالأكسجين في غياب الميثان. يوضح المخطط أدناه موقعين محتملين للنحاس ذوي نشاط حفزي. وخلال التفاعل، يُختزل Cu(II) إلى Cu(I).



6.1 أعط عدد مواقع **S1** وعدد مواقع **S2** اللازمين لأكسدة جزيء ميثان واحد إلى ميثانول.

في غياب الأكسجين، لا يتحرر الميثانول المتكوّن من الزيوليت بإزالة الامتزاز. وإذا أُجري التفاعل في وعاء ثابت الحجم ودرجة الحرارة (أوتوكلاف)، فإن انخفاض الضغط ينتج فقط عن استهلاك الميثان، الذي يمكن اعتباره غازًا مثاليًا. في أوتوكلاف حجمه 1 L يحتوي على 200 mg من الزيوليت المحمّل بالنحاس بنسبة كتلية 4.3 %، انخفض ضغط الميثان الابتدائي $p_0 = 933 \text{ Pa}$ إلى $p_\infty = 925 \text{ Pa}$ بعد اكتمال التفاعل عند 528 K.

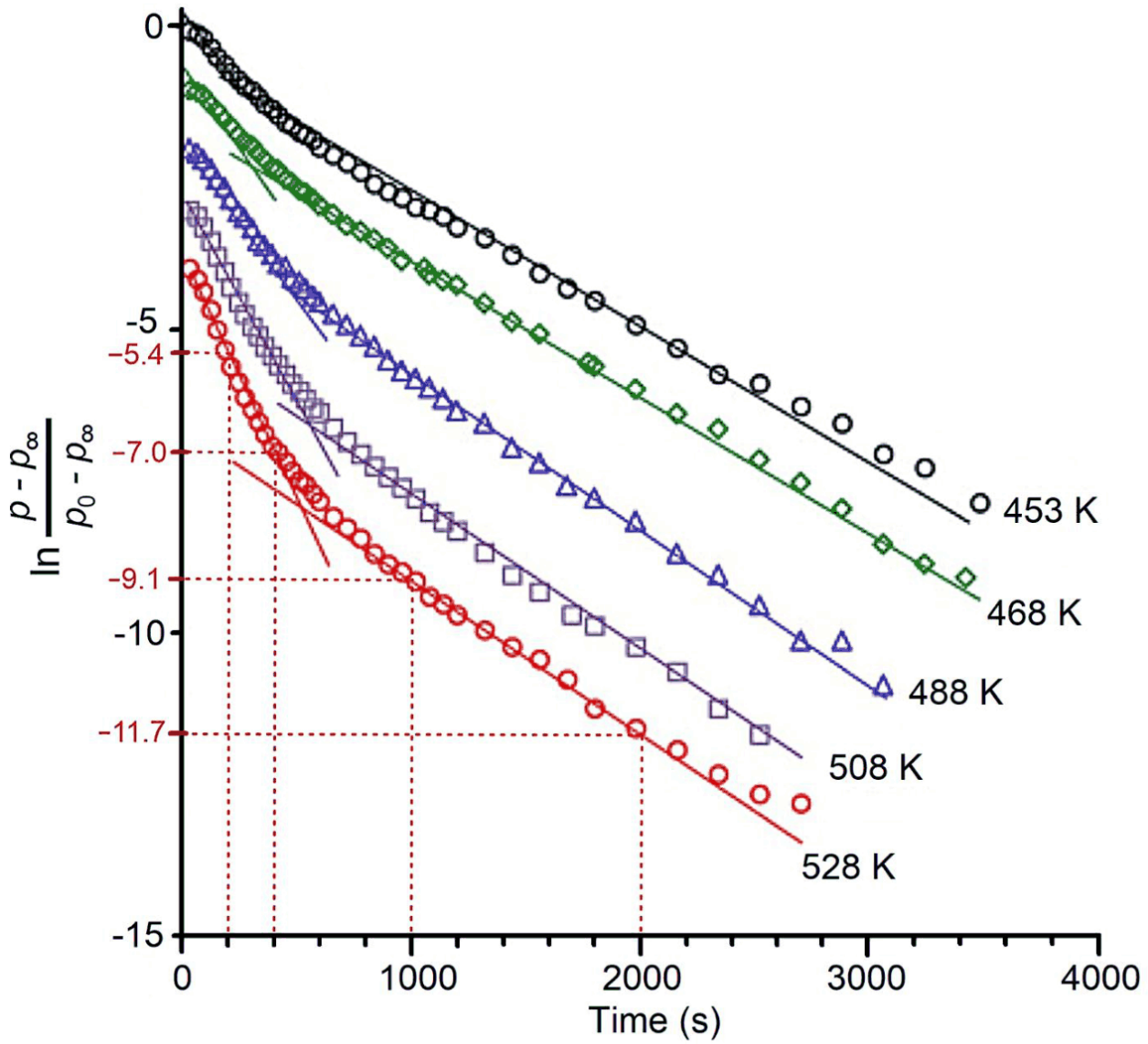
6.2 احسب النسبة المئوية للنحاس الذي تفاعل.

6.3 رُسمت البيانات التجريبية في الشكل 1. استنادًا إليها، حدّد الرتبة (الظاهرية) لأكسدة CH_4 .

(a) التفاعل من الرتبة الصفرية (الظاهرية).

(b) التفاعل من الرتبة الأولى (الظاهرية).

(c) التفاعل من الرتبة الثانية (الظاهرية).



الشكل 1. رسم بياني شبه لوغاريتمي لضغط الميثان المُطَبَّع بدلالة الزمن للتفاعل مع الزيوليت المحمّل بالنحاس والمحتوي على مواقع **S1** و **S2** في أوتوكلاف عند درجات حرارة مختلفة. تشير الرموز إلى نقاط البيانات التجريبية. والخطوط المتصلة هي ملاءمات خطية لنطاقات زمنية مناسبة. أما الخطوط المنقطعة فهي أدلة بصرية

6.4 اكتب قانون السرعة (الظاهري) لأكسدة CH_4 المتوافق مع البيانات التجريبية في الظروف المعطاة. لاحظ أنه قد يعتمد على تراكيز CH_4 وكذلك مواقع **S1** و **S2** وعلى ثوابت السرعة.

6.5 اختر العبارة أو العبارات الصحيحة.

- (a) يتفاعل نوعان على الأقل من مواقع النحاس، ولكل منهما ثابت سرعة مختلف.
- (b) تكون الأكسدة الكلية للميثان بواسطة الزيوليت أسرع عند درجة حرارة أعلى.
- (c) عند درجة حرارة أعلى، يكون جزء أكبر من مواقع النحاس قد تفاعل مع الميثان بعد اكتمال التفاعل.
- (d) يصبح أحد التفاعلات أبطأ عند درجة حرارة أعلى.

يمكن رصد مواقع **S1** البارامغناطيسية باستخدام مطيافية الرنين البارامغناطيسي الإلكتروني (EPR)، في حين أن مواقع **S2** الديامغناطيسية لا تعطي إشارة EPR. تقيس مطيافية EPR عدد اللغات المغزلية الإلكترونية. ومن ثم، فإن عدد مواقع **S1** يتناسب طردياً مع التكامل المزدوج I_2 لطيف EPR، أي $[S1] \propto I_2$. قيس الأطياف عند درجات حرارة مختلفة T ، وعند كل درجة حرارة في أزمنة مختلفة، t ، بعد بدء التفاعل.

6.6 اشتق المعادلة الخطية بدلالة الزمن التي تربط $I_2(t)$ بثابت سرعة اختفاء مواقع **S1**.

6.7 ضع علامة في المربعات على ورقة الإجابة لكل قياس يحتاج إلى معايرة باستخدام معيار معلوم من Cu(II).

(a) العدد الكلي لمواقع Cu(II) البارامغناطيسية في العينة.

(b) تركيز مواقع Cu(II) البارامغناطيسية في العينة.

(c) ثابت السرعة.

(d) أنواع أصناف Cu(II) البارامغناطيسية المختلفة في العينة.

من قياسات EPR، يُعلم أن ثابت سرعة التفاعل مع مواقع **S1** عند K 528 هو $2.604 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

6.8 بالنظر إلى الشكل 1 وبالإستناد إلى حساب، حدّد ما إذا كان الميثان يتفاعل مع مواقع **S2** أسرع أم أبطأ من تفاعله مع مواقع **S1**.

(a) يتفاعل الميثان أسرع مع **S1**.

(b) سرعتا التفاعلين متساويتان.

(c) يتفاعل الميثان أسرع مع **S2**.

يمكن تحويل الميثانول لاحقاً إلى أوليفينات قيّمة باستخدام حفازات زيوليت مختلفة. وفي هذه العملية، يُلاحظ ناتج وسيط كتلته المولية 86.09 g mol^{-1} ، وتحليله العنصري (55.8 % كتلياً من C، و 7.0 % كتلياً من H)، وله طيف رنين مغناطيسي نووي (NMR) ل- ^1H يتألف من إشارات عند أربع إزاحات كيميائية مختلفة:

a: 12.2 ppm (1H, s) عريضة، تختفي عند إضافة D_2O

b: 6.3 ppm (1H, d)

c: 5.7 ppm (1H, d)

d: 2.0 ppm (3H, s)

6.9 ارسم بنية الناتج الوسيط وعيّن البروتونات **a** و **d**.

صنّفت وزارة الطاقة الأمريكية اثني عشر مركباً كيميائياً لا تحتوي إلا على C و H و O بوصفها مواد كيميائية منصّة. وهذه أكثر المواد المرشحة الواعدة، إذ يسهل تحضيرها من موارد متجددة، ويمكن تحضير مشتقات مستهدفة متعددة منها. أحدها هو المركب **A**، الذي يمكن إما تحضير مشتقات أخرى منه أو استخدامه، على سبيل المثال، في التطبيقات الطبية أو في المنظفات.

• طيف ^1H ل- NMR في DMSO : 7.81 ppm (**a**)، أحادية، و 13.0 ppm (**b**)، أحادية، عريضة، تختفي عند إضافة D_2O ، ولإشارتين التكاملي نفسه.

• طيف ^{13}C ل- NMR: 165.1 ppm (**1**)، و 150.6 ppm (**2**)، و 120.6 ppm (**3**).

• $M = 156.03 \text{ g mol}^{-1}$. التحليل العنصري: 46.15 % كتلياً من C، و 2.56 % كتلياً من H.

6.10 أعط بنية ممكنة للمركب **A** وعيّن جميع البروتونات والكربون **1**.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **6.1:** موقعان من **S1** أو موقع واحد من **S2** لكل جزيء ميثان.

• **6.2:** تفاعل 2.7% من النحاس.

• **6.3:** (**b**) — الرتبة الأولى (الظاهرية).

• 6.4: بتعريف k_i على أنه ثابت اختفاء مجموعة المواقع i من الرتبة الأولى،

$$-\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = \frac{k_1}{2}[\text{S1}] + k_2[\text{S2}].$$

• 6.5: (a) و (b).

• 6.6:

$$\ln\left(\frac{I_2(t)}{I_2(0)}\right) = -k_1 t.$$

• 6.7: (a) و (b).

• 6.8: (c) — يتفاعل الميثان أسرع مع S2 . ثابتا الاضمحلال البطيء والسريع المستخرجان بيانياً يساويان تقريباً 2.6×10^{-3} و $8.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ، على الترتيب.

• 6.9: حمض الميثاكريليك (حمض 2-ميثيل بروب-2-ينويك)، $\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{O}$. البروتون **a** هو بروتون الحمض الكربوكسيلي؛ وتشير **d** إلى بروتونات الميثيل الثلاثة.

• 6.10: حمض الفوران-2,5-ثنائي الكربوكسيليك، $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{c1ccc}(\text{C}(=\text{O})\text{O})\text{o1}$. البروتونات **a** هي ذرتا هيدروجين الحلقة في الموضعين 3 و 4؛ و **b** هما بروتونا الحمض الكربوكسيلي. تمثل إشارة الكربون **1** كلتا ذرتي كربون الكربونيل في مجموعتي الكربوكسيل.

الحل

6.1

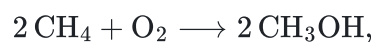
يتأكسد الميثان، C ، إلى الميثانول، CO . يتغير عدد تأكسد الكربون من -4 في CH_4 إلى -2 في CH_3OH ، وهو ما يقابل فقد إلكترونين لكل جزيء ميثان.

تستقبل كل ذرة نحاس إلكترونًا واحدًا عندما يُختزل Cu(II) إلى Cu(I) . لذلك، يجب اختزال ذرتي نحاس لكل جزيء ميثان:

• يحتوي **S1** على ذرة نحاس واحدة، لذا يلزم موقعان من **S1**.

• يحتوي **S2** على ذرتي نحاس، لذا يلزم موقع واحد من **S2**.

بعد تضمين تجديد الحفاز، تكون معادلة التحويل الكلية الموزونة



حيث يكون تمثيل SMILES للاكسجين الجزيئي هو $\text{O}=\text{O}$.

6.2

لأن الميثانول يبقى ممتزجًا، فإن النقص في كمية الغاز يساوي كمية الميثان المستهلكة. باستخدام $R = 8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ،

$$\begin{aligned} n_{\text{CH}_4, \text{reacted}} &= \frac{(p_0 - p_\infty)V}{RT} \\ &= \frac{(933 - 925) \text{ Pa} \times 1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 528 \text{ K}} \\ &= 1.82 \times 10^{-6} \text{ mol}. \end{aligned}$$

كتلة النحاس الابتدائية هي

$$m_{\text{Cu}} = 200 \text{ mg} \times 0.043 = 8.6 \text{ mg}.$$

باستخدام $M(\text{Cu}) = 63.55 \text{ g mol}^{-1}$

$$n_{\text{Cu},0} = \frac{8.6 \times 10^{-3} \text{ g}}{63.55 \text{ g mol}^{-1}} = 1.35 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

تتفاعل ذرتا نحاس لكل جزيء ميثان، بصرف النظر عن نوع الموقع المشارك:

$$n_{\text{Cu,reacted}} = 2n_{\text{CH}_4,\text{reacted}} = 3.64 \times 10^{-6} \text{ mol.}$$

إذاً،

$$\text{النحاس المتفاعل} = \frac{3.64 \times 10^{-6}}{1.35 \times 10^{-4}} \times 100\% \approx 2.7\%.$$

6.3

نعرّف التغير المتبقي المُطبّع في الضغط كما يأتي

$$q(t) = \frac{p(t) - p_{\infty}}{p_0 - p_{\infty}}.$$

لمساهمة واحدة من الرتبة الأولى،

$$q(t) = e^{-kt}, \quad \ln q(t) = -kt.$$

إذن، ينتج عن السلوك من الرتبة الأولى خط مستقيم على الرسم شبه اللوغاريتمي المعطى. ويشير نطاقا الميل إلى مساهمتين حركيتين، تتوافق كل منهما مع اضمحلال من الرتبة الأولى الظاهرية.

الخيار الصحيح هو (b).

6.4

لا يتغير تركيز الميثان إلا بمقدار

$$\frac{933 - 925}{933} \times 100\% = 0.86\%.$$

ولذلك يمكن اعتباره ثابتاً تقريباً في أثناء استهلاك مواقع النحاس المتفاعلة.

نعرّف k_1 و k_2 من خلال اخفاء مجموعتي المواقع المعنيتين:

$$-\frac{d[\text{S1}]}{dt} = k_1[\text{S1}], \quad -\frac{d[\text{S2}]}{dt} = k_2[\text{S2}].$$

بالتعبير عن الكميات بالنسبة إلى حجم ثابت مشترك، تعطي العلاقات الستوكيومترية من 6.1

$$-\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{S1}]}{dt} - \frac{d[\text{S2}]}{dt}.$$

ومن ثم،

$$-\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = \frac{1}{2} k_1[\text{S1}] + k_2[\text{S2}].$$

يأخذ العامل 1/2 في الحسبان استهلاك موقعين من S1 لكل جزيء ميثان. وبصورة مكافئة، إذا عُرفت الثوابت مباشرة لاستهلاك الميثان،

$$v = k'_1[\text{S1}] + k'_2[\text{S2}], \quad k'_1 = \frac{k_1}{2}, \quad k'_2 = k_2.$$

يُضْمَن أي اعتماد على تركيز الميثان الثابت تقريباً في ثوابت الرتبة الأولى الظاهرية هذه. فعلى سبيل المثال، يعطي قانون أساسي لاختفاء المواقع من الصورة $K_i[\text{CH}_4][\text{Si}]$ العلاقة $K_i[\text{CH}_4]_0$. ولا تثبت التجربة الحالية بصورة مستقلة الرتبة الحقيقية بالنسبة إلى الميثان.

لربط هذا القانون بالشكل 1، لنجعل $S_{1,0}$ و $S_{2,0}$ يرمزان إلى التراكيز الابتدائية للمواقع المتفاعلة. تكون السعة المتبقية لاستهلاك الميثان

$$[\text{CH}_4](t) - [\text{CH}_4]_{\infty} = \frac{1}{2} S_{1,0} e^{-k_1 t} + S_{2,0} e^{-k_2 t}.$$

وبالتالي،

$$q(t) = \frac{\frac{1}{2}S_{1,0}e^{-k_1t} + S_{2,0}e^{-k_2t}}{\frac{1}{2}S_{1,0} + S_{2,0}}.$$

يفسر مجموع الدالتين الأسيتين هذا تغير الميل وهيمنة مجموعة المواقع الأبطأ في النهاية.

6.5

- (a) صحيحة. يتوافق نطاقا الميل مع مجموعتين من المواقع لهما ثابتا سرعة مختلفان.
- (b) صحيحة. تصبح ميلو الملاءمة أكثر سلبية عند درجة حرارة أعلى، مما يدل على استهلاك أسرع للمواقع المتفاعلة والميثان.
- (c) غير مدعومة. يُطَبَّع تغير الضغط بقسمته على مقداره النهائي. وهذا يزيل المعلومات اللازمة لمقارنة الكسور المطلقة من النحاس التي تتفاعل في النهاية عند درجات حرارة مختلفة.
- (d) غير صحيحة. يصبح كلا النطاقين الحركيين اللذين أُجريت لهما الملاءمة أسرع مع ارتفاع درجة الحرارة.

لذلك، اختر (a) و(b).

6.6

عند درجة حرارة ثابتة وفي ظروف قياس ثابتة،

$$I_2(t) = \alpha[S1](t),$$

حيث α عامل تناسب ثابت خاص بالجهاز.

يعطي تكامل معادلة اختفاء المواقع من الرتبة الأولى

$$\int_{[S1]_0}^{[S1](t)} \frac{d[S1]}{[S1]} = -k_1 \int_0^t dt,$$

ومن ثم

$$\ln\left(\frac{[S1](t)}{[S1]_0}\right) = -k_1 t.$$

بالتعويض بشدات EPR يُختزل α :

$$\ln\left(\frac{I_2(t)}{I_2(0)}\right) = -k_1 t.$$

يعطي رسم هذه النسبة اللوغاريتمية بدلالة الزمن خطاً مستقيماً ميله $-k_1$.

6.7

يحدد معيار معلوم من Cu(II) التحويل بين شدة إشارة EPR المتكاملة والعدد المطلق للآفات المغزلية.

لذلك، تلزم المعايرة من أجل:

- (a) العدد الكلي لمواقع Cu(II) البارامغناطيسية؛
- (b) تركيزها.

بالنسبة إلى (c)، يُختزل عامل معايرة الشدة المجهول في $I_2(t)/I_2(0)$ ، لذا يمكن الحصول على ثابت السرعة دون معايرة مطلقة.

بالنسبة إلى (d)، تُمَيِّز الأصناف البارامغناطيسية المختلفة من خلال الخصائص الطيفية، مثل مواضع الرنين وأنماط البنية فائقة الدقة؛ ولا تلزم معايرة العدد المطلق للآفات المغزلية.

اختر (a) و(b).

6.8

عند K 528، يمر مقطع الملاءمة عند الأزمنة المتأخرة تقريباً بالنقطتين

$$(t, y) = (1000 \text{ s}, -9.1) \text{ و } (2000 \text{ s}, -11.7),$$

حيث $y = \ln q$ ويكون ثابت اضمحلاله

$$\begin{aligned} k_{\text{slow}} &\simeq -\frac{(-11.7) - (-9.1)}{(2000 - 1000) \text{ s}} \\ &= 2.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

وهذا يتفق مع قيمة EPR

$$k_1 = 2.604 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1},$$

لذا فإن مجموعة المواقع البطيئة هي **S1**.

بالنسبة إلى المقطع المبكر الأشد انحدارًا، تعطي الخطوط المنقطة الإرشادية تقريبًا

$$(t, y) = (200 \text{ s}, -5.4) \text{ و } (400 \text{ s}, -7.0).$$

إذًا،

$$\begin{aligned} k_{\text{fast,app}} &\simeq -\frac{(-7.0) - (-5.4)}{(400 - 200) \text{ s}} \\ &= 8.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

ولذلك لا بد أن تكون مجموعة المواقع الثانية أسرع من S1:

(c) الخيار S2: يتفاعل الميثان أسرع مع

إذا كانت S2 تهيمن على مقطع الملاءمة المبكر، فإن ذلك يعطي $k_2 \approx 8.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ، أي نحو $3.1k_1$. ولا يلزم الفصل الدقيق بين المساهمتين لتحديد أيهما أسرع.

6.9

الكسر الكتلي للأكسجين هو

$$100.0 - 55.8 - 7.0 = 37.2\%.$$

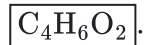
يعطي الجمع بين التحليل العنصري والكتلة المولية الأعداد التقريبية للذرات في كل جزيء:

$$N_C = \frac{0.558(86.09)}{12.01} \approx 4,$$

$$N_H = \frac{0.070(86.09)}{1.008} \approx 6,$$

$$N_O = \frac{0.372(86.09)}{16.00} \approx 2.$$

إذن، الصيغة الجزيئية هي



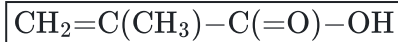
درجة عدم الإشباع هي

$$\text{DBE} = \frac{2(4) + 2 - 6}{2} = 2.$$

تدل الإشارة العريضة القابلة للتبادل عند 12.2 ppm على بروتون حمض كربوكسيلي. وتمثل مجموعة الكربونيل في الكربوكسيل درجة واحدة من عدم الإشباع.

تشير الإشارتان عند 6.3 و 5.7 ppm، اللتان يقابل تكامل كل منهما بروتونًا واحدًا، إلى ذرتي هيدروجين غير متكافئتين في ألكين طرفي. أما الإشارة الأحادية عند 2.0 ppm التي يقابل تكاملها ثلاثة بروتونات فهي لمجموعة ميثيل مرتبطة بذرة كربون الألكين المستبدلة.

تعطي هذه السمات حمض الميثاكريليك (حمض 2-ميثيل بروب-2-ينويك):



تمثيل SMILES: C=C(C)C(=O)O.

لرسمه، ضع مجموعة ميثيلين طرفية مرتبطة برابطة مزدوجة بذرة كربون تحمل مجموعة ميثيل ومجموعة حمض كربوكسيلي معًا. التعيينات هي:

- **a, 12.2 ppm:** بروتون O—H في الحمض الكربوكسيلي.
- **d, 2.0 ppm:** البروتونات الثلاثة لمجموعة الميثيل المرتبطة بذرة كربون الألكين.

ذرتا هيدروجين الميثيلين الطرفية غير متكافئتين كيميائيًا، ويمكن أن تشطر كل منهما إشارة الأخرى من خلال الاقتران التوأمي، وهو ما يفسر الإشارتين **b** و **c**. ولا يوجد للألكين الطرفي تشكيل *E/Z*.

6.10

الكسر الكتلي للأكسجين هو

$$100.00 - 46.15 - 2.56 = 51.29\%.$$

الأعداد التقريبية للذرات هي

$$\begin{aligned} N_{\text{C}} &= \frac{0.4615(156.03)}{12.01} \approx 6, \\ N_{\text{H}} &= \frac{0.0256(156.03)}{1.008} \approx 4, \\ N_{\text{O}} &= \frac{0.5129(156.03)}{16.00} \approx 5. \end{aligned}$$

إذًا،

$$\boxed{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5}, \quad \text{DBE} = \frac{2(6) + 2 - 4}{2} = 5.$$

للإشارتين البروتونيتين تكاملان متساويان. ومع وجود أربع ذرات هيدروجين إجمالاً، تمثل كل إشارة ذرتي هيدروجين.

تشير الإشارة العريضة عند 13.0 ppm إلى بروتونين متكافئين لحمض كربوكسيلي. وتمثل مجموعتا الكربوكسيل أربع ذرات أكسجين، وذرتي كربون، ودرجتين من عدم الإشباع. ويحتوي الجزء المتبقي على أربع ذرات كربون وذرة أكسجين واحدة، وله ثلاث درجات من عدم الإشباع: حلقة ورابطتان مزدوجتان.

تستوفي هذه المتطلبات حلقة فوران متناظرة تحمل مجموعتي كربوكسيل متكافئتين. والبنية المناسبة هي **حمض الفوران-2,5-ثنائي الكربوكسيليك**:

تمثيل SMILES: O=C(O)c1ccc(C(=O)O)o1.

ارسم حلقة فوران عطرية خماسية الأعضاء، ورقم ذرة الأكسجين فيها بالموضع 1. أضف مجموعة حمض كربوكسيلي إلى كل ذرة كربون مجاورة لها، أي في الموضعين 2 و 5. وتحمل كل من ذرتي كربون الحلقة المتبقيتين، في الموضعين 3 و 4، ذرة هيدروجين واحدة.

التعيينات المطلوبة هي:

- **a, 7.81 ppm:** ذرتا هيدروجين الحلقة المتكافئتان في الموضعين 3 و 4. لا تشطر ذرات الهيدروجين المتكافئة إشارات بعضها بعضًا، وهو ما يتوافق مع الإشارة الأحادية.
- **b, 13.0 ppm:** بروتونا O—H المتكافئان في الحمض الكربوكسيلي.
- **إشارة الكربون 1, 165.1 ppm:** ذرتا كربون الكربونيل المتكافئتان في مجموعتي الكربوكسيل.

إشارات الكربون المتبقية متوافقة أيضًا:

- **ppm 150.6، الإشارة 2:** ذرتا كربون الحلقة 2 و 5، المرتبطتان مباشرة بأكسجين الحلقة والتان تحملان مستبدلي الكربوكسيل.

المسألة 7: حركية الإنزيمات

تصف آلية ميكائيليس-منتن (MM)، التي طُرحت عام 1913، حركية التحفيز الإنزيمي. في هذه الآلية، يحفز الإنزيم E تحوّل الركيزة S إلى الناتج P:



تُعطي السرعة الابتدائية لتفاعل إنزيمي يتبع آلية MM بالعلاقة

$$v_0 = v_{\max} \frac{[\text{S}]_0}{K_M + [\text{S}]_0} \quad (1)$$

عندما يكون التركيز الابتدائي لـ E أقل بكثير من التركيز الابتدائي لـ S، أي $[\text{E}]_0 \ll [\text{S}]_0$ ، ويُعرّف ثابت ميكائيليس بأنه $K_M = (k_2 + k_3)/k_1$. ويمكن أيضًا التعبير عن السرعة الابتدائية بحاصل ضرب التدفق النسبي j في $[\text{E}]_0$:

$$v_0 = j[\text{E}]_0 \quad (2)$$

ملاحظة: قد يكون لكل من السؤالين 7.1 و7.2 إجابة صحيحة واحدة أو عدة إجابات صحيحة، أو قد لا تكون له أي إجابة صحيحة.

7.1 اختر الصيغة أو الصيغ البديلة الصحيحة لتعبري السرعة الابتدائية (v_0)، (1) و(2).

يمثل $[\text{ES}]_{\max}$ التركيز الأقصى للمعقد ES.

$$v_0 = \frac{k_3[\text{E}]_0[\text{S}]_0}{K_M + [\text{S}]_0} \quad (\text{a}) \bullet$$

$$v_0 = \frac{k_3[\text{E}]}{K_M/[\text{S}]_0 + 1} \quad (\text{b}) \bullet$$

$$v_0 = j[\text{ES}]_{\max} \quad (\text{c}) \bullet$$

$$v_0 = \frac{k_3[\text{E}]_0[\text{ES}]_{\max}}{K_M + [\text{S}]_0} \quad (\text{d}) \bullet$$

$$v_0 = \frac{k_3[\text{E}]_0}{K_M/[\text{S}]_0 + 1} \quad (\text{e}) \bullet$$

$$v_0 = \frac{j[\text{E}]_0}{K_M + [\text{S}]_0} \quad (\text{f}) \bullet$$

7.2 اختر زوج المحورين أو أزواج المحاور (y مقابل x) التي يُتوقع أن تعطي رسمًا بيانيًا خطيًا.

$$1/[\text{S}]_0 \text{ مقابل } v_0 \quad (\text{a}) \bullet$$

$$v_0/K_M \text{ مقابل } v_0 \quad (\text{b}) \bullet$$

$$K_M/v_0 \text{ مقابل } v_0 \quad (\text{c}) \bullet$$

$$1/v_0 \text{ مقابل } 1/[\text{S}]_0 \quad (\text{d}) \bullet$$

$$1/v_0 \text{ مقابل } v_0/K_M \quad (\text{e}) \bullet$$

$$[\text{S}]_0/v_0 \text{ مقابل } [\text{S}]_0 \quad (\text{f}) \bullet$$

تحفز إنزيمات كثيرة تحولات متعددة الركائز بدلاً من تحولات أحادية الركيزة. ومع ذلك، إذا كان تركيز إحدى الركيزتين أعلى بكثير من تركيز الركيزة الأخرى، أو إذا أُبقي ثابتاً، فإن حركية MM تظل صالحة أيضاً. سنتناول هنا نظامين إنزيمين مستقلين يتبعان حركية MM.

النظام الإنزيمي I

يحول الإنزيم E الركيزتين A و B إلى الناتجين P_A و P_B . عند تحقق اتزان مسبق سريع بين الإنزيم الحر وجميع معقدات الإنزيم-الركيزة، تنطبق المعادلة الآتية:

$$v_0 = \frac{k[E]_0[A]_0[B]_0}{(K + [A]_0)(K + [B]_0)} \quad (3)$$

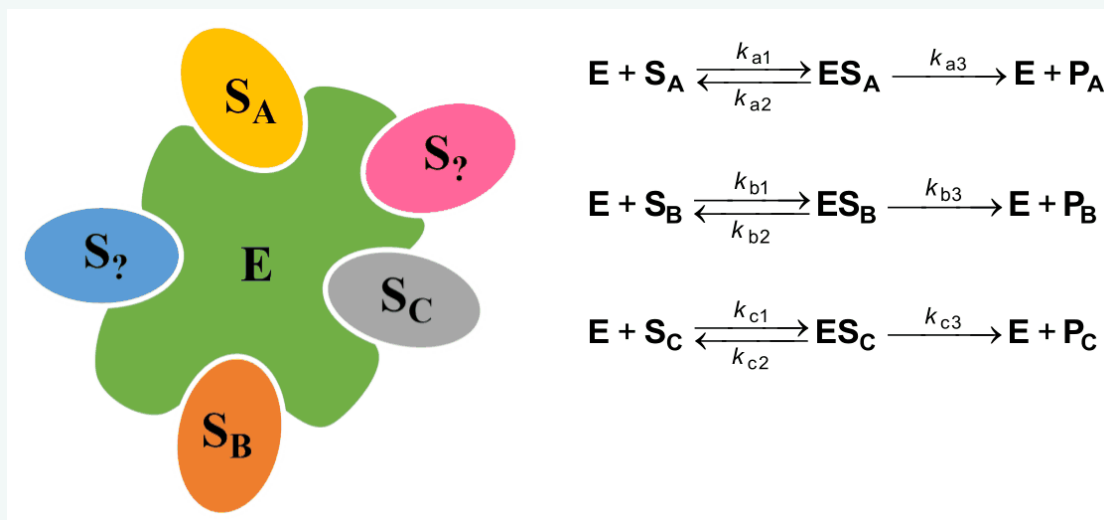
حيث k هو ثابت سرعة أحد التفاعلات. ويصف ثابت الاتزان نفسه K تفكك أي من الركيزتين عن الموقع النشط الموافق لها في E.

7.3 بين أن المعادلة (3) تأخذ صيغة MM الواردة في (1) إذا أُبقي تركيز الركيزة B عند قيمة ثابتة c_0 . أعط تعبير $v_{\max}$ في هذه الحالة.

7.4 اقترح مخططاً حركياً لـ /النظام/ الإنزيمي I يتوافق مع المعادلة (3)، مع إظهار جميع المركبات الوسيطة والناتج. حدّد التفاعل الذي ثابت سرعته k .

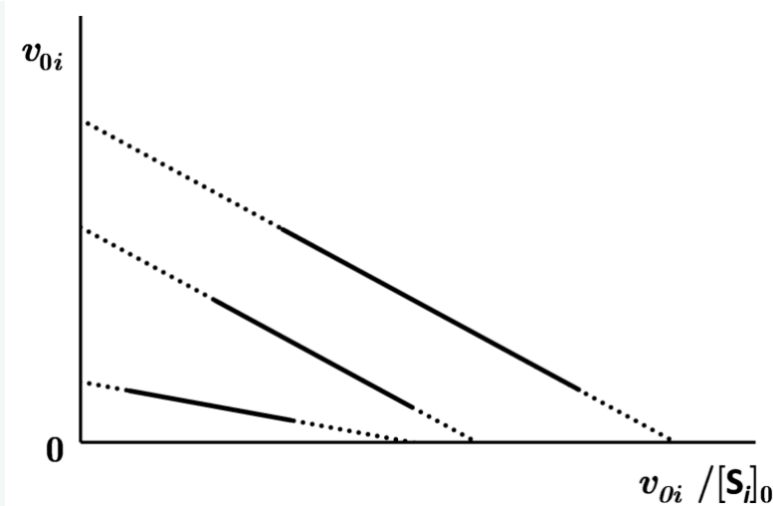
النظام الإنزيمي II

للإنزيم E خمسة مواقع نشطة، يختص كل منها بإحدى الركائز S_A أو S_B أو S_C ، التي تتحول انتقائياً إلى النواتج P_A أو P_B أو P_C ، على الترتيب. ويوجد موقع نشط واحد على الأقل لكل ركيزة. وكل موقع نشط مستقل عن المواقع الأخرى.



بالنسبة إلى E، تُعرف المعلومات الآتية:

1. الألفة تجاه S_C أعلى من الألفة تجاه S_B .
2. يرد أدناه الرسم البياني لـ v_{0i} مقابل $v_{0i}/[S_i]_0$ ، المعروف باسم مخطط إيدي-هوفستي، للركائز S_A و S_B و S_C ، حيث تُعطى السرعة لكل موقع نشط (v_{0i}) ، ولكن حُذف مقياس الرسم ومفتاحه.



3. عندما يكون E مشبعًا بالركائز S_A و S_B و S_C ، يكون عدد الدورات التحفيزية (TON) للركيزة S_C لكل موقع هو 10200 min^{-1} ، ويُصنَّع ما مجموعه 2023 جزيئاً من النواتج P_A و P_B و P_C في الثانية. وفي الوقت نفسه، يُرصد تكوّن ما لا يزيد على 5.94×10^6 جزيئاً من P_B و P_A في الساعة.
4. عند تراكيز متساوية مولارياً للركائز S_A و S_B و S_C ، تقل عن قيم $K_{M,i}$ الموافقة بمعامل لا يقل عن 1000، تصبح تراكيز P_A و P_B و P_C متناسبة مع الكفاءة التحفيزية ($\epsilon_i = k_{i3}/K_{M,i}$)، وتكون نسبتها 5 : 2 : 3، على الترتيب.
5. لمُعقّدين من معقّلات ES_i ثابتا سرعة متساويان لتفككهما إلى E و S_i . ويزيد حاجز التنشيط لتفاعل ES_C الذي يعيد تكوين المركّبات الابتدائية بمقدار 1266 J mol^{-1} على حاجز التنشيط لتفاعله الذي يُكوّن النواتج النهائية. افترض أن العاملين السابقين للأس متساويان في كلا التفاعلين، وأن $T = 25^\circ \text{C}$.
6. لتفاعل $E + S_i$: $k_{a1} = k_{b1}$ و $k_{c1} = 1.57 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

7.5 أكمل الجدول أدناه وقَدِّم حساباتك. تلميحات:

- استخدم المعلومات الواردة في النقطتين 1 و 2 لإيجاد العلاقة ($<$ ، $>$ ، $=$) بين الثوابت $K_{M,A}$ و $K_{M,B}$ و $K_{M,C}$.
- تتيح لك المعلومات الواردة في النقطتين 3 و 5 إكمال العمود الأول (عدد المواقع النشطة لكل ركيزة) والصف الأخير (جميع الثوابت للركيزة S_C) من الجدول. تحقّق من أن مجموع المواقع النشطة يساوي 5.

K_M	k_3	k_2	k_1	عدد المواقع النشطة	
					S_A
					S_B
			$1.57 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$		S_C

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 7.1: (a), (c), (e).
 - 7.2: (b), (f).
 - 7.3: $v_{\max} = \frac{k[E]_0 c_0}{K + c_0}$ ، حيث $K_{M,A} = K$.
 - 7.4: اتزانات ارتباط سريعة $EA \rightleftharpoons E + A$ و $EB \rightleftharpoons E + B$ و $EAB \rightleftharpoons EA + B$ و $EAB \rightleftharpoons EB + A$.
- لكل منها ثابت تفكك K ، يليها $EAB \xrightarrow{k} E + P_A + P_B$.

• **7.5:** $K_{M,A} = K_{M,B} > K_{M,C}$. تمثل الخطوط العلوي والأوسط والأقل انحدارًا الركائز S_A و S_B و S_C ، على الترتيب. والجدول المكتمل هو:

الركيزة	عدد المواقع النشطة	k_1 ($M^{-1} s^{-1}$)	k_2 (s^{-1})	k_3 (s^{-1})	K_M (M)
S_A	1	1.96×10^7	1.02×10^2	9.08×10^2	5.14×10^{-5}
S_B	1	1.96×10^7	4.05×10^2	6.05×10^2	5.14×10^{-5}
S_C	3	1.57×10^7	1.02×10^2	1.70×10^2	1.73×10^{-5}

الحل

7.1

في آلية MM، يعطي انحفاظ كمية الإنزيم

$$[E]_0 = [E] + [ES].$$

عند الإشباع بالركيزة، يكون كل الإنزيم تقريبًا موجودًا على هيئة المعقد، لذا

$$[ES]_{\max} = [E]_0, \quad v_{\max} = k_3[E]_0.$$

بالتعويض في المعادلة (1) نحصل على

$$v_0 = \frac{k_3[E]_0[S]_0}{K_M + [S]_0} = \frac{k_3[E]_0}{K_M/[S]_0 + 1}.$$

إن (a) و (e) صحيحتان. كذلك، تصبح المعادلة (2)

$$v_0 = j[E]_0 = j[ES]_{\max},$$

ومن ثم فإن (c) صحيحة.

في (b)، يمثل $[E]$ تركيز الإنزيم الحر، الذي يختلف عمومًا عن التركيز الكلي $[E]_0$. وفي (d)، لا يحافظ استبدال تركيز الركيزة في البسط بـ $[ES]_{\max}$ على تعبير MM. وفي (f)، فإن عامل التركيز الإضافي في المقام غير صحيح؛ كما أنه يعطي وحدات s^{-1} ، في حين أن وحدات v_0 هي تركيز لكل وحدة زمن.

وعليه،

7.1: (a), (c), (e).

7.2

لنكتب $s = [S]_0$ و $V = v_{\max}$ و $K = K_M$ ، مع ثبات V و K :

$$v_0 = \frac{Vs}{K + s}.$$

يعطي كل خيار مقترح العلاقة الآتية بين y و x المحددين فيه:

الخيار	العلاقة	هل هي خطية؟
(a)	$y = \frac{V}{1 + Kx}$	لا
(b)	$y = Kx$	نعم
(c)	$y = \frac{K}{x}$	لا
(d)	$y = \frac{1}{V - Kx}$	لا
(e)	$y = \frac{1}{Kx}$	لا

الخيار	العلاقة	هل هي خطية؟
(f)	$y = \frac{K}{V} + \frac{x}{V}$	نعم

بالنسبة إلى **(b)**، تنتج الخطية مباشرةً من $x = v_0/K_M$: يمر الخط بنقطة الأصل وميله K_M .

بالنسبة إلى **(f)**، تعطي إعادة ترتيب معادلة MM صيغة هينز-وولف:

$$\frac{[S]_0}{v_0} = \frac{K_M}{v_{\max}} + \frac{[S]_0}{v_{\max}}.$$

ميلها هو $1/v_{\max}$ ، ومقطعها على المحور الرأسي هو $K_M/v_{\max}$.

وعليه،

7.2: (b), (f).

7.3

نضع $[B]_0 = c_0$ في المعادلة (3):

$$v_0 = \frac{k[E]_0[A]_0c_0}{(K + [A]_0)(K + c_0)}.$$

بتجميع العوامل المستقلة عن $[A]_0$ ،

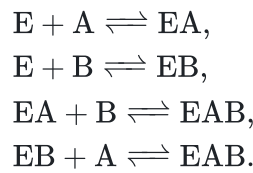
$$v_0 = \underbrace{\frac{k[E]_0c_0}{K + c_0}}_{v_{\max}} \frac{[A]_0}{K + [A]_0}.$$

هذه هي صيغة MM، حيث

$$v_{\max} = \frac{k[E]_0c_0}{K + c_0}, \quad K_{M,A} = K.$$

7.4

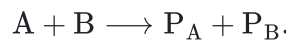
يسمح المخطط المناسب بارتباط الركيزتين بصورة مستقلة، بأي من الترتيبين. والمعقدان المرتبطان بركيزة واحدة هما EA وEB؛ ويؤدي كلا المسارين إلى المعقد المرتبط بالركيزتين EAB:



لكل اتزان ارتباط ثابت تفكك K . ولا يخضع لخطوة تكوين النواتج إلا المعقد المرتبط بالركيزتين:



التحول الكلي للركيزتين هو



وعليه، سيُظهر الرسم مربعاً للارتباط تقع E وEA وEB وEAB عند رؤوسه، وسهماً غير عكوس موسوماً بـ k من EAB إلى $E + P_A + P_B$.

للتحقق من قانون السرعة، نضع $a = [A]_0$ و $b = [B]_0$. يعطي الاتزان المسبق السريع

$$[EA] = \frac{[E]a}{K}, \quad [EB] = \frac{[E]b}{K}, \quad [EAB] = \frac{[E]ab}{K^2}.$$

ومن ثم فإن موازنة الإنزيم هي

$$\begin{aligned} 0 &= [\text{E}] + [\text{EA}] + [\text{EB}] + [\text{EAB}] \\ &= [\text{E}] \left(1 + \frac{a}{K}\right) \left(1 + \frac{b}{K}\right). \end{aligned}$$

وبالتالي،

$$[\text{EAB}] = \frac{[\text{E}]_0 ab}{(K + a)(K + b)},$$

وتكون سرعة التفاعل

$$v_0 = k[\text{EAB}] = \frac{k[\text{E}]_0 [\text{A}]_0 [\text{B}]_0}{(K + [\text{A}]_0)(K + [\text{B}]_0)},$$

كما هو مطلوب. ويتكوّن كل من الناتجين بهذه السرعة.

7.5

لتكن n_A, n_B, n_C أعداد المواقع المختصة بالركائز الثلاث. وهي أعداد صحيحة موجبة تحقق

$$n_A + n_B + n_C = 5.$$

أولاً، نعيد ترتيب معادلة MM للحصول على صيغة إيدي-هوفستي:

$$v_{0i} = v_{\max,i} - K_{M,i} \frac{v_{0i}}{[\text{S}_i]_0}.$$

الميل هو $-K_{M,i}$ ، والمقطع على المحور الرأسى هو السرعة القصوى لكل موقع، وهي متناسبة مع k_{i3} .

يحتوي الرسم البياني على خطين متوازيين أشد انحداراً وخط واحد أقل انحداراً. باستخدام المقارنة المذكورة للألفة، يكون $K_{M,C} < K_{M,B}$. لذلك، لا بد أن يقابل الخط الأقل انحداراً S_C ، وأن يقابل الخطان المتوازيان S_A و S_B :

$$\boxed{K_{M,A} = K_{M,B} > K_{M,C}.}$$

ثابت الدوران التحفيزي لموقع C هو

$$k_{c3} = 10200 \text{ min}^{-1} \left(\frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \right) = 170 \text{ s}^{-1}.$$

أقصى معدل مسموح به لإنتاج A و B مجتمعين هو

$$\frac{5.94 \times 10^6}{3600} = 1650 \text{ جزيئاً في الثانية}.$$

لذلك، يجب أن تنتج مواقع C ما لا يقل عن

$$2023 - 1650 = 373 \text{ جزيئاً في الثانية}.$$

لجزيء إنزيم واحد،

$$170n_C \geq 373, \quad n_C \geq 2.194.$$

بما أن n_C عدد صحيح، فإن $n_C \geq 3$. ويلزم موقع واحد على الأقل لكل من A و B، لذا $n_C \leq 3$. ومن ثم

$$\boxed{n_A = 1, \quad n_B = 1, \quad n_C = 3.}$$

وبالفعل، فإن عدد المواقع هو $1 + 1 + 3 = 5$.

بعد ذلك، يكون تفاعلاً معقّداً C هما



يعطي تساوي العاملين السابقين للأس في معادلة أرهينيوس لهذين التفاعلين

$$\frac{k_{c2}}{k_{c3}} = \exp \left[-\frac{E_{a,c2} - E_{a,c3}}{RT} \right].$$

باستخدام $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ و $T = 298.15 \text{ K}$

$$\frac{k_{c2}}{k_{c3}} = \exp \left[-\frac{1266}{8.314(298.15)} \right] \approx 0.6001.$$

وعليه،

$$k_{c2} \approx 102.0 \text{ s}^{-1}.$$

ينتج عن ذلك أن

$$K_{M,C} = \frac{k_{c2} + k_{c3}}{k_{c1}} = \frac{102.0 + 170}{1.57 \times 10^7} \approx 1.7326 \times 10^{-5} \text{ M},$$

ومن ثم

$$K_{M,C} = 1.73 \times 10^{-5} \text{ M}.$$

لاستخدام نسبة النواتج عند التراكيز المنخفضة، يجب أخذ عدد المواقع في الحسبان. عند تركيز مشترك للركائز $s \ll K_{M,i}$

$$v_i = n_i[E]_0 \frac{k_{i3}s}{K_{M,i} + s} \approx n_i[E]_0 \frac{k_{i3}}{K_{M,i}} s = n_i[E]_0 \varepsilon_i s.$$

يبرّر الشرط المعطى $s/K_{M,i} \leq 10^{-3}$ هذا التقريب. وبالتالي،

$$n_A \varepsilon_A : n_B \varepsilon_B : n_C \varepsilon_C = 3 : 2 : 5.$$

باستخدام أعداد المواقع التي وجدناها،

$$\varepsilon_A : \varepsilon_B : 3\varepsilon_C = 3 : 2 : 5,$$

أو، بصورة مكافئة،

$$\varepsilon_A : \varepsilon_B : \varepsilon_C = 9 : 6 : 5.$$

بما أن $K_{M,A} = K_{M,B}$

$$\frac{k_{a3}}{k_{b3}} = \frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_B} = \frac{3}{2}.$$

عند الإشباع، يعطي معدل الإنتاج الكلي

$$k_{a3} + k_{b3} + 3k_{c3} = 2023 \text{ s}^{-1},$$

ومن ثم

$$k_{a3} + k_{b3} = 2023 - 3(170) = 1513 \text{ s}^{-1}.$$

بالجمع بين المجموع والنسبة،

$$k_{a3} = \frac{3}{5}(1513) = 907.8 \text{ s}^{-1},$$

$$k_{b3} = \frac{2}{5}(1513) = 605.2 \text{ s}^{-1}.$$

إذن الخط الأعلى من الخطين المتوازيين هو A، والأدنى هو B.

تحدّد النسبة $\varepsilon_A/\varepsilon_C = 9/5$ الآن ثابت ميكائيليس المشترك لـ A و B:

$$\frac{k_{a3}/K_{M,A}}{k_{c3}/K_{M,C}} = \frac{9}{5},$$

ومن ثم

$$\begin{aligned}
 K_{M,A} &= \frac{5k_{a3}}{9k_{c3}} K_{M,C} \\
 &= \frac{5(907.8)}{9(170)} (1.7326 \times 10^{-5}) \text{ M} \\
 &\approx 5.1399 \times 10^{-5} \text{ M}.
 \end{aligned}$$

وعليه،

$$K_{M,A} = K_{M,B} = 5.14 \times 10^{-5} \text{ M}.$$

أخيراً، يقتضي $K_{M,A} = K_{M,B}$ و $k_{a1} = k_{b1}$ أن

$$k_{a2} + k_{a3} = k_{b2} + k_{b3}.$$

إذن،

$$k_{b2} - k_{a2} = k_{a3} - k_{b3} = 302.6 \text{ s}^{-1}.$$

لا يمكن أن يكون ثابتاً سرعة التفكك لـ A و B هما الزوج المتساوي. وإذا كان بدلاً من ذلك $k_{b2} = k_{c2} \approx 102.0 \text{ s}^{-1}$ ، فإن

$$k_{a2} \approx 102.0 - 302.6 = -200.6 \text{ s}^{-1},$$

وهذا مستحيل. لذلك لا بد أن يكون الزوج المتساوي هو A و C:

$$k_{a2} = k_{c2} \approx 102.0 \text{ s}^{-1},$$

$$k_{b2} \approx 102.0 + 302.6 = 404.6 \text{ s}^{-1}.$$

ثابت سرعة الارتباط المشترك هو

$$\begin{aligned}
 k_{a1} = k_{b1} &= \frac{k_{a2} + k_{a3}}{K_{M,A}} \\
 &\approx \frac{102.0 + 907.8}{5.1399 \times 10^{-5}} \\
 &= 1.9646 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}.
 \end{aligned}$$

بالتقريب إلى ثلاثة أرقام معنوية،

$$k_{a1} = k_{b1} = 1.96 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

تحقق القيم غير المقربة القيدتين عند الإشباع:

$$907.8 + 605.2 + 3(170) = 2023 \text{ في الثانية}$$

$$(907.8 + 605.2)(3600) = 5.4468 \times 10^6 < 5.94 \times 10^6 \text{ في الساعة A و B من نواتج}$$

كما أنها تعطي النسبة المطلوبة لإجمالي النواتج عند التراكيز المنخفضة:

$$n_A \varepsilon_A : n_B \varepsilon_B : n_C \varepsilon_C = 9 : 6 : 15 = 3 : 2 : 5.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 8: تفاعل نازاروف

تفاعل نازاروف هو تفاعل يُستخدم كثيراً لتحويل كيتونات ثنائي الفينيل إلى سيكلوبنتينونات. ويجري إما ضوئياً أو بالتحفيز الحمضي، وهو تفاعل كهروحلقي يعقبه انتقال بروتون.



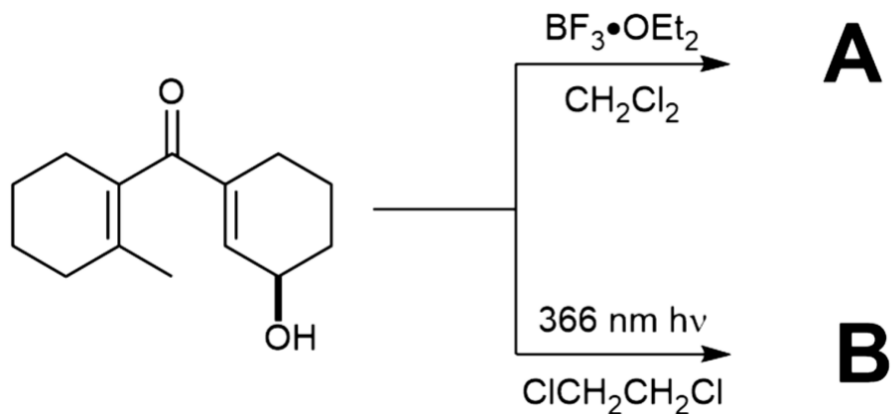
8.1 ارسم المدارات الجزيئية π لوصف تفاعل نازاروف. وزّع الإلكترونات على مستويات الطاقة المناسبة. ضع علامة X على (i) المدار HOMO (أعلى مدار جزيئي مشغول) و(ii) المدار LUMO (أدنى مدار جزيئي غير مشغول). في هذا التمرين، يمكنك اعتبار كيتون ثنائي الفينيل كاتيون بنتاداينيل ذي خمسة مدارات p.

			i)	ii)
ψ_5	_____	_____	☐	☐
ψ_4	_____	_____	☐	☐
ψ_3	_____	_____	☐	☐
ψ_2	_____	_____	☐	☐
ψ_1	_____	_____	☐	☐

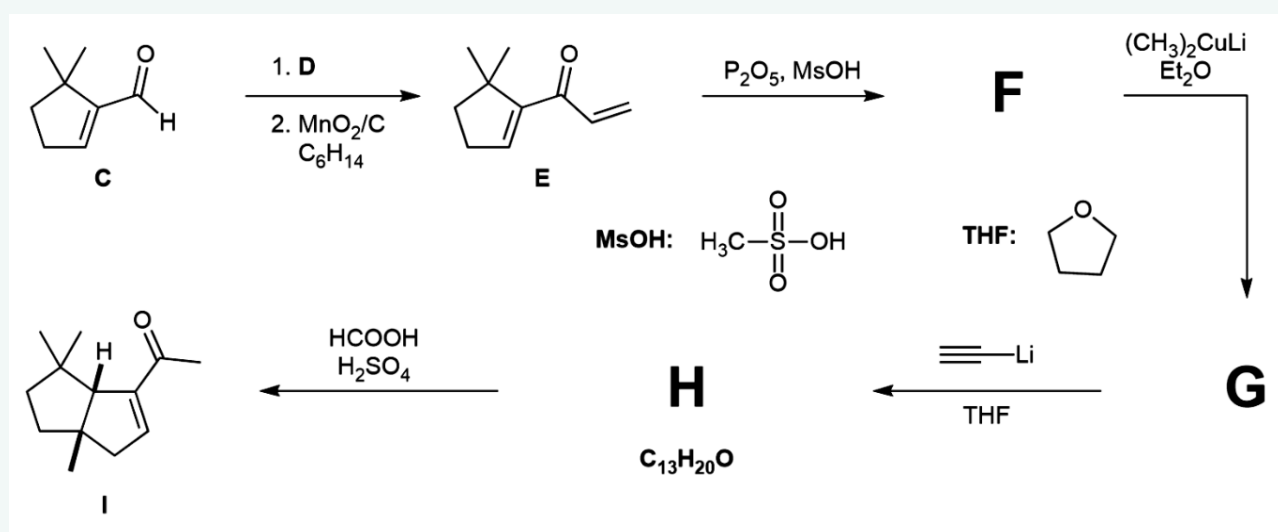
8.2 انطلاقاً من المدارات الجزيئية π التي اشتقتها في المهمة 8.1، توقّع الظروف التي يجري فيها تفاعل نازاروف لكيتون ثنائي الفينيل بدوران متعاكس الاتجاه أو بدوران متوافق الاتجاه. ضع علامة X في الجدول عند الظروف التي يكون فيها التفاعل مسموحاً.

دوران متوافق الاتجاه	دوران متعاكس الاتجاه	
		حراري
		ضوئي كيميائي

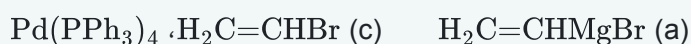
8.3 استُخدم تفاعل نازاروف بوصفه التفاعل الرئيسي في اصطناع الفارنيسين. لكلٍّ من الطرفين أدناه، ارسم بنية ممكنة لكلٍّ من **A** و**B**، مع توضيح الكيمياء الفراغية. لاحظ أن نواتج كلا التفاعلين تُظهر إشارة عند 6.73–6.70 ppm في طيف الرنين المغناطيسي النووي ^1H .



يبدأ اصطناع الكابنيلين بالألدهيد غير المشبع **C** الموضح أدناه. أدت معالجته بـ **D**، ثم تفاعله مع MnO_2 المحمول على الكربون، إلى كيتون ثنائي الفينيل **E** الموضح أدناه. وأدّت معالجته بمزيج من P_2O_5 و MsOH إلى **F**، الذي حوّل عبر سلسلة من التفاعلات إلى الكيتون غير المشبع **I**.

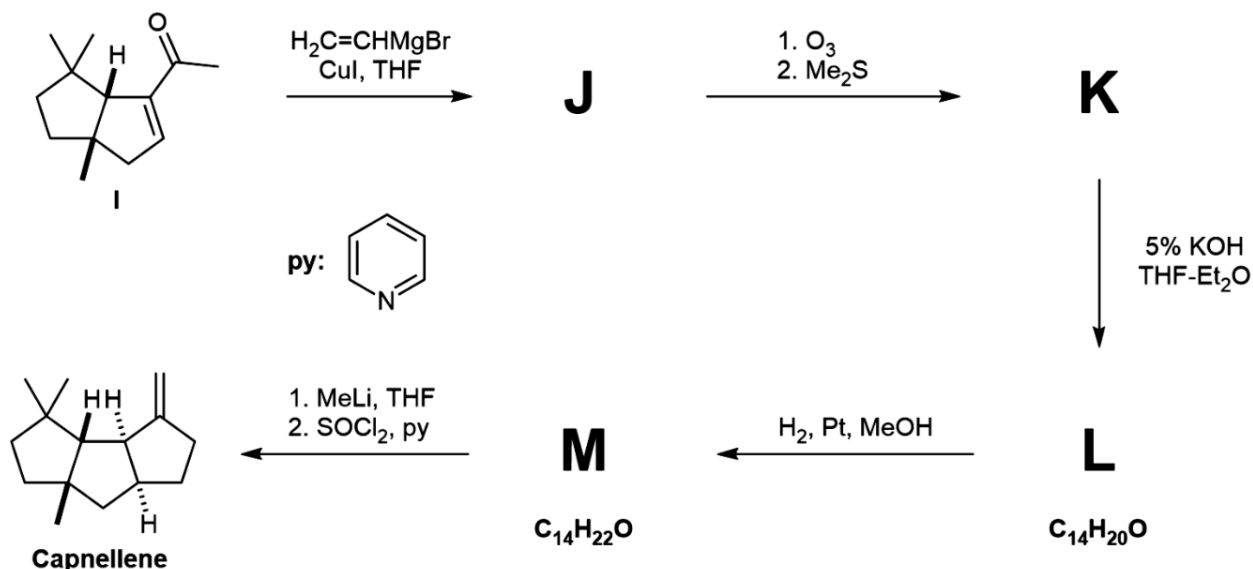


8.4 اختر من القائمة الكاشف أو الكواشف المناسبة لتكون **D**.



8.5 أعط بنية المركبات الوسيطة **F** و **G** و **H**، مع توضيح كيميائها الفراغية.

عولج الإينون **I** بعد ذلك بـ $\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$ و CuI في THF لإعطاء المركب الوسيط **J**، ثم أُجري له تحليل بالأوزون لإعطاء المركب الوسيط **K**، الذي يُظهر إشارة عند 9.61 ppm في طيف الرنين المغناطيسي النووي ^1H . وأدّت المعالجة بـ KOH بتركيز 5% في مزيج من THF والإيثر إلى المركب الوسيط **L**. وأعطت الهدرجة باستخدام حفّاز Pt وتحت جوّ من H_2 المركب **M**، الذي أنتج منه الكابنيلين في النهاية.



8.6 أعط بنية **J** و **K** و **L** و **M**، مع توضيح كيميائها الفراغية.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 8.1 يحتوي كاتيون البنتاداينيل على أربعة إلكترونات π ، مما يعطي

$$(\psi_1)^2(\psi_2)^2.$$

ومن ثم فإن ψ_2 HOMO و ψ_3 LUMO. وأنماط أطوار الفصوص العلوية، بترتيب تزايد الطاقة، هي

$$++++, \quad ++0--, \quad +0-0+, \quad +-0+-, \quad +-+-+.$$

ترد المعاملات وتعليمات الرسم في الحل.

• 8.2

دوران متعاكس الاتجاه	دوران متوافق الاتجاه	
	x	حراري
x		ضوئي كيميائي

• 8.3 يتكوّن أحد الأزواج الممكنة من المتماكين الفراغيين التاليين لـ 13-هيدروكسي-2-ميثيل ثلاثي

سيكلو[7.4.0.0^{2,7}] تريديس-6-ين-8-ون:

النتائج	التشكيل الفراغي	SMILES المتماكبي
A	(1R, 2S, 9S, 13R)	C[C@@]12CCCC=C1C(=O)[C@H]1CCC[C@@H](O)[C@H]12
B	(1S, 2S, 9R, 13R)	C[C@@]12CCCC=C1C(=O)[C@@H]1CCC[C@@H](O)[C@@H]12

تحتوي هاتان البنيتان المختارتان على رابطة الإينون المزدوجة في الحلقة السداسية اليسرى الأصلية. وتكون مجموعة الميثيل الطرفية الأصلية وذرة الهيدروجين الطرفية الأصلية في الوضع trans في **A**، ولكنهما في الوضع cis في **B**.

• 8.4 (a) فقط: بروميد فينيل المغنيسيوم، $\text{C}=\text{C}[\text{Mg}]\text{Br}$.

• 8.5 تستخدم البنية أدناه المتماكب المرآتي الموافق للرسم المعطى لـ **A**.

المركب الوسيط	الاسم	SMILES المتماكبي
F	8,8-ثنائي ميثيل ثنائي سيكلو[3.3.0]أوكس-1(5)-ين-2-ون	<chem>O=C1CCC2=C1C(C)(C)CC2</chem>
G	5,8,8-(1S,5S)-ثلاثي ميثيل ثنائي سيكلو[3.3.0]أوكس-2-ون	<chem>CC1(C)CC[C@@]2(C)CCC(=O)[C@@H]12</chem>
H	2-(1S,2R,5S)-إيثاينيل-5,8,8-ثلاثي ميثيل ثنائي سيكلو[3.3.0]أوكس-2-ول	<chem>C#C[C@@]1(O)CC[C@]2(C)CCC(C)(C)[C@@H]21</chem>

يُعرض **H** بحيث تكون مجموعة الإيثاينيل على الوجه نفسه الذي تقع عليه مجموعة الميثيل عند رأس الجسر. كما أن إيمره عند المركز الكحولي يتوافق مع إعادة الترتيب اللاحقة؛ انظر الحل.

• 8.6

المركب الوسيط	الاسم	SMILES المتماكبي
J	1-[3-إيثاينيل-5,8,8-ثلاثي ميثيل ثنائي سيكلو[3.3.0]أوكس-2-يل]إيثان-1-ون	<chem>C=C[C@H]1C[C@]2(C)CCC(C)(C)[C@@H]2[C@H]1C(C)=O</chem>
K	4-(1S,3S,4R,5S)-أسيثيل-1,6,6-ثلاثي ميثيل ثنائي سيكلو[3.3.0]أوكس-3-كربالدهيد	<chem>CC(=O)[C@H]1[C@@H](C=O)C[C@]2(C)CCC(C)(C)[C@H]12</chem>
L	8,11,11-(1S,2S,6R,8S)-ثلاثي ميثيل ثلاثي سيكلو[6.3.0.0 ^{2,6}]أونديس-4-ين-3-ون	<chem>CC1(C)CC[C@@]2(C)C[C@@H]3C=CC(=O)[C@@H]3[C@@H]12</chem>
M	8,11,11-(1S,2S,6S,8S)-ثلاثي ميثيل ثلاثي سيكلو[6.3.0.0 ^{2,6}]أونديكان-3-ون	<chem>CC1(C)CC[C@@]2(C)C[C@@H]3CCC(=O)[C@@H]3[C@@H]12</chem>

يُمثل **J** و **K** بالتشكيل cis المؤدي إلى الكيمياء الفراغية المرسومة للكابنيلين. في **L** و **M**، يكون كلا موضعَي التحام الحلقات الخماسية من النمط cis، وتكون ذرات هيدروجين الالتحام على وجهين متقابلين عند موضعَي الالتحام. ويعطي الاصطناع غير الكيرالي أيضاً سلسلة الصور المرآتية المقابلة.

الحل

8.1 — المدارات الجزيئية وإشغالها بالإلكترونات

النوع الكيميائي المستخدم في النموذج هو **كاتيون البنناداينيل**، $C=C[CH^+]C=C$. تحتوي مداراته p الخمسة المتجاورة على أربعة إلكترونات. إذ تُسهم كل من الرابطتين المزدوجتين بالإلكترونين، بينما يُسهم المركز الكاتيوني بمدار p فارغ.

رَقَم المدارات الذرية p بالتتابع على طول السلسلة، $p_1, \dots, p_5$. في نموذج هوكل البسيط،

$$\psi_k = \sum_{j=1}^5 c_{jk} p_j, \quad c_{jk} = \sqrt{\frac{1}{3}} \sin\left(\frac{jk\pi}{6}\right),$$

وتكون الطاقات

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{k\pi}{6}\right), \quad \beta < 0.$$

يحدّد الجدول التالي رسوم المدارات تحديداً كاملاً. وتتناسب المعاملات في العمود الثالث مع سعات المدارات.

المدار، الأعلى أولاً	الطاقة	المعاملات على p_1, p_2, p_3, p_4, p_5	العقد على طول السلسلة	الإلكترونات	العلامة
ψ_5	$\alpha - \sqrt{3}\beta$	$1, -\sqrt{3}, 2, -\sqrt{3}, 1$	4	فارغ	
ψ_4	$\alpha - \beta$	$1, -1, 0, 1, -1$	3	فارغ	

المدار، الأعلى أولاً	الطاقة	المعاملات على p_1, p_2, p_3, p_4, p_5	العقد على طول السلسلة	الإلكترونات	العلامة
ψ_3	α	$1, 0, -1, 0, 1$	2	فارغ	x تحت LUMO
ψ_2	$\alpha + \beta$	$1, 1, 0, -1, -1$	1	$\uparrow\downarrow$	x تحت HOMO
ψ_1	$\alpha + \sqrt{3}\beta$	$1, \sqrt{3}, 2, \sqrt{3}, 1$	0	$\uparrow\downarrow$	

لرسم هذه المدارات:

- ارسم زوج فصوص مدار p عند كل ذرة كربون ذات معامل غير صفري.
- أعطِ الفص العلوي الطور الذي تشير إليه إشارة المعامل، والفص السفلي الطور المعاكس.
- اجعل أحجام الفصوص متناسبة مع القيم المطلقة للمعاملات.
- عند المعامل الصفري، بين عقدة تمر بتلك الذرة. يظل المدار الذري p موجداً، لكن مساهمته في ذلك المدار الجزيئي بعينه تساوي صفراً.

يؤدي عكس جميع الإشارات في صفٍّ ما إلى المدار الفيزيائي نفسه.

8.2 — قواعد الاختيار للتفاعلات الكهروحلقة

هذا تحلق كهروحلقي بأربعة إلكترونات، أي من نمط $4n$.

في المدار HOMO للحالة الأرضية، ψ_2 ، تكون إشارتا المعاملين الطرفيين متعاكستين. ويجمع الدوران المتوافق الاتجاه الأطوار المتطابقة لتكوين رابطة σ الجديدة بين ذرتي الكربون الطرفيتين.

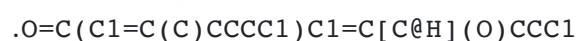
ترقّي الإثارة الضوئية إلكترونًا من ψ_2 إلى ψ_3 . وللمعاملين الطرفيين في ψ_3 الإشارة نفسها، ومن ثم يكون النمط المسموح به ضوئياً هو الدوران المتعاكس الاتجاه.

إذن:

ضوئي كيميائي: دوران متعاكس الاتجاه | حراري: دوران متوافق الاتجاه

8.3 — بنى A وB وكيميائهما الفراغية

المادة الابتدائية هي (3R)-3-هيدروكسي سيكلوهكس-1-ين-1-يلميثانون،



تصل رابطة σ الجديدة بين ذرتي كربون الألكين السفليتين في الرسم المعطى. تحمل إحداها مستبدل الميثيل؛ وتحمل الأخرى في الأصل ذرة هيدروجين.

بالنسبة إلى النواتج المختارة في الإجابات، يكون ترقيم الذرات كما يلي:

- C2: ذرة الكربون الطرفية الأصلية الحاملة للميثيل؛
- C1: ذرة الكربون الطرفية الأصلية الحاملة للهيدروجين؛
- C7 و C9: ذرتا كربون الألكين الأصليتان اليسرى واليمنى المجاورتان للكربونيل؛
- C8: ذرة كربون الكربونيل؛
- C13: ذرة الكربون الأصلية الحاملة للمجموعة الكحولية.

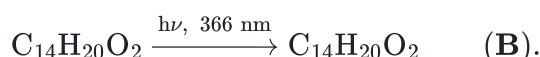
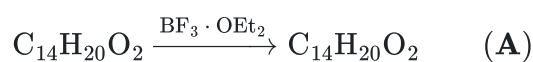
الرابطة المزدوجة في الناتج هي $C6=C7$ ، وتقع في الحلقة السداسية اليسرى الأصلية. وتحمل C6 ذرة هيدروجين فينيلية، وهي البروتون الذي يتوافق مع الإشارة عند $6.73\text{--}6.70\text{ ppm}$.

تكتسب هذه القرينة من طيف الرنين المغناطيسي النووي أهميتها لأن ناتجاً بديلاً تكون فيه الرابطة المزدوجة بين ذرتي كربون الألكين الأصليتين على اليمين سيحتوي على رابطة إينون مزدوجة مستبدلة بالكامل، ولن يحتوي على بروتون فينيلي مقابل.

تعليمات رسم الكيمياء الفراغية للزوج المختار هي:

الرابطة أو ذرة الهيدروجين، مع توجيه الهيكل الحلقي كما في السؤال	A	B
C2-ميثيل	إسفين ممتلئ	إسفين ممتلئ
C1-H	إسفين متقطع	إسفين ممتلئ
C9-H	إسفين متقطع	إسفين ممتلئ
C13-OH	إسفين ممتلئ	إسفين ممتلئ

يُحتفظ بالتشكيل الفراغي للمركز الكحولي C13. ويُختار موضع التحام الحلقتين الأيمن من النمط Cis في كلتا البنيتين. عند التنشيط بحمض لويس، يضع الدوران المتوافق الاتجاه مجموعة الميثيل الطرفية الأصلية وذرة الهيدروجين الطرفية الأصلية على وجهين متقابلين: A. وعند التشيع، يضعهما الدوران المتعكس الاتجاه على الوجه نفسه: B. كلا التحولين تماكب يحافظ على الذرات:



تفسر المسارات المختلفة الممكنة لانتقال البروتون واختيارات الوجه سبب طلب السؤال بنية ممكنة واحدة تحت كل ظرف.

8.4 — تحديد D

الألدهيد الابتدائي C هو 5,5-ثنائي ميثيل سيكلوبنت-1-ين-1-كربالدهيد،
 $O=CC1=CCCC1(C)C$.

الناتج المطلوب E هو 1-(5,5-ثنائي ميثيل سيكلوبنت-1-ين-1-يل)بروب-2-ين-1-ون،
 $C=CC(=O)C1=CCCC1(C)C$.

للحصول على E، يجب أولاً أن تُضاف مجموعة فينيل إلى ذرة كربون كربونيل الألدهيد، فتُعطى كحولاً أليلاً ثانوياً. ثم تحوّل الأكسدة ذلك الكحول إلى كيتون ثنائي الفينيل.

إذن D هو بروميد فينيل المغنيسيوم، $C=C[Mg]Br$ ، الخيار (a).

المركب الكحولي الوسيط هو 1-(5,5-ثنائي ميثيل سيكلوبنت-1-ين-1-يل)بروب-2-ين-1-ول،
 $C=CC(O)C1=CCCC1(C)C$. ويتكوّن على هيئة مزيج راسيمي؛ ويزول التشكيل الفراغي لمركزه الكحولي أثناء الأكسدة. بإدراج المعالجة النهائية المائية، تُوازن الإضافة بالمعادلة



باستخدام MnO بوصفه ناتج اختزال المنغنيز الصوري، تكون معادلة الأكسدة الموزونة



لا تعطي الخيارات الأخرى التحول المطلوب:

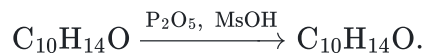
- (b): يختزل $NaBH_4$ الألدهيد أولاً؛ ثم يواجه مركب الليثيوم العضوي كحولاً بدلاً من الكربونيل الإلكتروفيلي المطلوب.
- (c): لا يوفر بروميد الفينيل وحفّاز البلاديوم الإضافة التوكليوفيلية المطلوبة لمجموعة الفينيل.
- (d): يعزّز النحاس الإضافة المترافقة إلى الألدهيد غير المشبع، مما يعطي ترابطاً خاطئاً لذرات الكربون.

8.5 — F و G و H

لناقشة هذا التسلسل، احتفظ بترقيم ثنائي سيكلو[3.3.0]أوكتان المستخدم في اسم F: رأسا الجسر هما C1 وC5، وتقع مجموعة الكيتون عند C2، ومجموعتا الميثيل التوأمتان عند C8.

تكوّن F. يُنتج التنشيط الحمضي لـ E منظومة كاتيون البنتادايثيل. ويصل الانغلاق الحراري بدوران متوافق الاتجاه بين ذرة الكربون β في السيكلوبنتين وذرة كربون الفينيل الطرفية، منشئاً الحلقة الخماسية الثانية.

يعطي انتقال البروتون F، الذي تقع رابطته المزدوجة C1=C5 عند موضع التحام الحلقين المشترك. والخطوة التالية تقتضي هذا الموضع أيضاً بصورة مستقلة: إذ يجب أن تُدخل الإضافة المترافقة للميثيل مجموعة الميثيل الزاوية الموجودة في A. يحافظ التحلُّق على الصيغة الجزيئية:



تكوّن G. يُجري ثنائي ميثيل كوبرات الليثيوم إضافة 1,4 إلى F. وترتبط مجموعة الميثيل بذرة الكربون β، أي C5، وتُعطي البروتنة ذرة الهيدروجين عند C1.

التشكيل الفراغي الذي يُحتفظ به وصولاً إلى A المعطى هو **cis**: تقع C1-H وC5-ميثيل على الوجه نفسه. ومن ثم فإن G هو الكيتون ثنائي الحلقة ثلاثي الميثيل ذو الالتحام cis المدرج أعلاه.

المعادلة الصورية الموزونة، مع إدراج المعالجة النهائية المائية، هي



تكوّن H. يُضاف أسيتيليد الليثيوم بإضافة 1,2 إلى مجموعة الكيتون في G. وتُعطي بروتنة الألكوكسيد الكحول البروبارجيلي الثلاثي H:

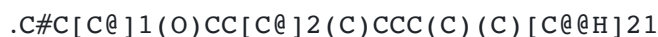


تتفق الصيغة الجزيئية مع الصيغة المعطاة C₁₃H₂₀O. ودرجة عدم الإشباع فيه هي

$$\text{DBE} = \frac{2(13) + 2 - 20}{2} = 4,$$

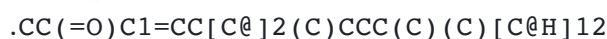
وتُعزى إلى حلقين ورابطة ثلاثية واحدة.

تحتوي البنية المختارة لـ H في الإجابات على مجموعة الإيثانيل على الوجه نفسه الذي تقع عليه مجموعة الميثيل عند رأس الجسر، وعلى OH على الوجه المقابل. وإببمره عند C2 هو (1S,2S,5S)-2-إيثانيل-5,8,8-ثلاثي ميثيل ثنائي سيكلو[3.3.0]أوكتان-2-ول،

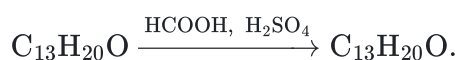


الاتساق مع A. في الظروف الحمضية، يخضع الكحول الإيثانيلي الثلاثي إلى إعادة ترتيب روبي: إذ يُنتج نزع الماء والإماهة كيتوناً ميثيلاً غير مشبع عند α,β. وتصبح الرابطة المزدوجة في الحلقة C2=C3، وتتحول مجموعة الإيثانيل إلى مستبدل الأسيتيل.

الناتج هو 1-(5S,8,8-ثلاثي ميثيل ثنائي سيكلو[3.3.0]أوكت-2-ين-2-يل)إيثان-1-ون، A،



إجمالاً،



تصبح ذرة الكربون الحاملة للمجموعة الكحولية مثثية في A، لذا تزيل إعادة الترتيب هذه الاختلاف الفراغي بين إببيري H عند C2.

8.6 — J و K و L و M

J → I: إضافة مترافقة للفينيل. يُضاف كاشف الفينيل المحتوي على النحاس إلى ذرة الكربون β في إينون A. وتبقى مجموعة كربونيل الأسيتيل دون تغيير، بينما ترتبط مجموعة فينيل بذرة الكربون المجاورة في الحلقة.

في المتماكب الفراغي المرسوم المؤدي إلى الناتج المطلوب، يكون مستبدلا الأسيتيل والفينيل في الوضع **cis**، على الوجه الحامل لمجموعة الميثيل الزاوية. وتقع ذرتا هيدروجين الحلقة المقابلتان لهما على الوجه الآخر.

بإدراج المعالجة النهائية المائية،



K → J: التحلل الاختزالي بالأوزون. يشطر التحلل بالأوزون مجموعة الفينيل الطرفية. وتتحول ذرة كربونها المرتبطة بالحلقة إلى ذرة كربون ألدهيد، بينما تُعطي ذرة كربونها الطرفية الميثانال (الفورمالدهيد)، C=O.

يفسّر الألدهيد الإشارة عند 9.61 ppm. ويُحتفظ بالكيتون الميثيلي الموجود مسبقاً، مما يعطي K ذا الصيغة C₁₄H₂₂O₂.

معادلة التحلل بالأوزون والمعالجة النهائية الاختزالية الموزونة من حيث الذرات هي

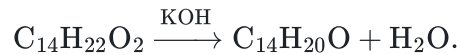


K → L: تكافئ الدولي داخل الجزيء. تنتزع القاعدة بروتوناً من مجموعة ميثيل الأسيتيل. ويهاجم الإينولات الناتج الألدهيد داخل الجزيء، فيغلق حلقة خماسية.

تحتوي الحلقة الجديدة، بالتتابع، على:

1. ذرة كربون الحلقة الأصلية الحاملة للكيون؛
2. ذرة كربون كربونيل الكيتون؛
3. ذرة الكربون التي كانت ميثيل الأسيتيل؛
4. ذرة الكربون التي كانت كربون الألدهيد؛
5. ذرة كربون الحلقة الأصلية المجاورة.

يعطي نزع الماء السيكلوبنتينون المترافق L:

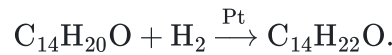


إذن يحتوي L على ثلاث حلقات ومجموعة كربونيل واحدة ورابطة ألكين واحدة:

$$\text{DBE}(L) = \frac{2(14) + 2 - 20}{2} = 5.$$

لرسمه، احتفظ بذرة H الأصلية عند رأس الجسر ومجموعة الميثيل الزاوية بإسفينين ممثلين. وعند موضع التحام الحلقتين الأيمن المتكون حديثاً، ارسم كلتا ذرتي هيدروجين الالتحام بإسفينين متقطعين، بما يطابق الرسم النهائي للكابنيلين.

L → M: الهدرجة. تُشبع الهدرجة رابطة الكربون-الكربون المزدوجة في الإينون مع الإبقاء على الكيتون:



تتحول كلتا ذرتي كربون الألكين إلى مجموعتي ميثيلين، لذا لا تنشأ مراكز فراغية إضافية. ويُحتفظ بالهندسة الفراغية الموجودة لمواقع الالتحام.

تعطي الصيغة

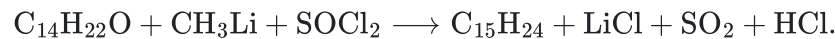
$$\text{DBE}(M) = \frac{2(14) + 2 - 22}{2} = 4,$$

وهو ما يقابل ثلاث حلقات ومجموعة كربونيل واحدة. ويعكس التغير من 6R في اسم L إلى 6S في اسم M تغيراً في أولويات CIP، وليس انقلاباً في ذلك المركز.

الاتساق مع الكابنيلين. يُضاف ميثيل الليثيوم إلى مجموعة الكيتون في M. ويعطي نزع الماء اللاحق مجموعة الميثيلين خارج الحلقة في الكابنيلين،



المعادلة الإجمالية الصورية الموزونة، مع إغفال احتجاز البيريدين للحمض، هي

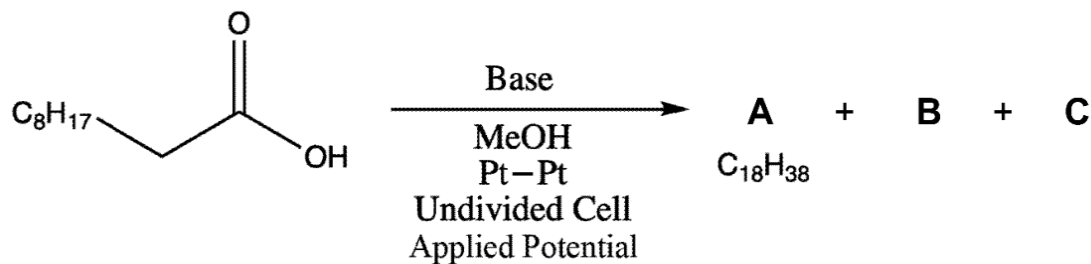


يحافظ هذا على التشكيلات الفراغية الأربعة جميعها عند مواضع التحام الحلقات الموضحة في المركب المستهدف النهائي.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 9: التحليل الكهربائي في الاصطناع العضوي

يصف تحليل كوله الكهربائي ازدواج حمضين كربوكسيليين بنزع الكربوكسيل، ولا يحدث إلا إذا نُزع بروتون الحمض. وتُعرض هنا المعادلة غير الموزونة.

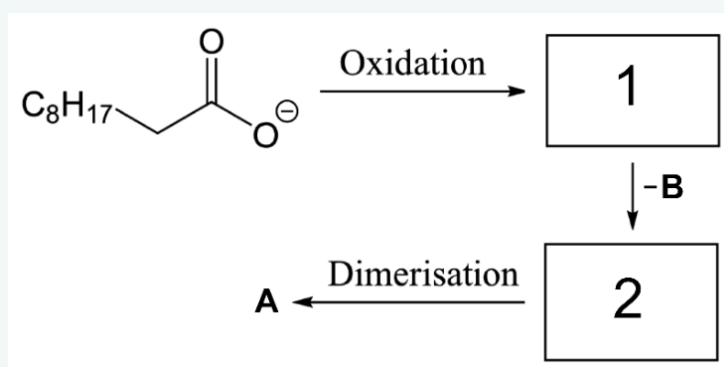


ينتج غازان (B و C) أثناء التفاعل. يتفاعل B مع $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ، بينما يكون C شديد الاشتعال.

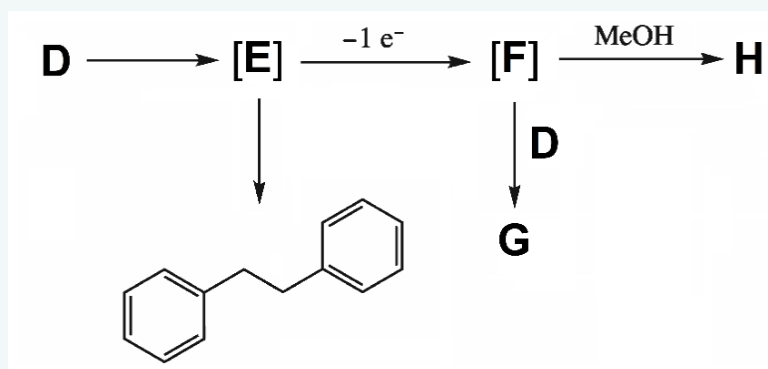
9.1 أعط الصيغ البنائية لكل من A و B و C.

9.2 يُعدّ هذا الاصطناع صورياً تفاعل أكسدة واختزال، تتأكسد فيه الكربوكسيلات ويُختزل المذيب. اكتب نصفي تفاعل الأكسدة والاختزال وتفاعل الأكسدة والاختزال الكلي.

9.3 أعط الوسيطين 1 و 2 في آلية نزع الكربوكسيل التأكسدي وتكوّن الناتج.

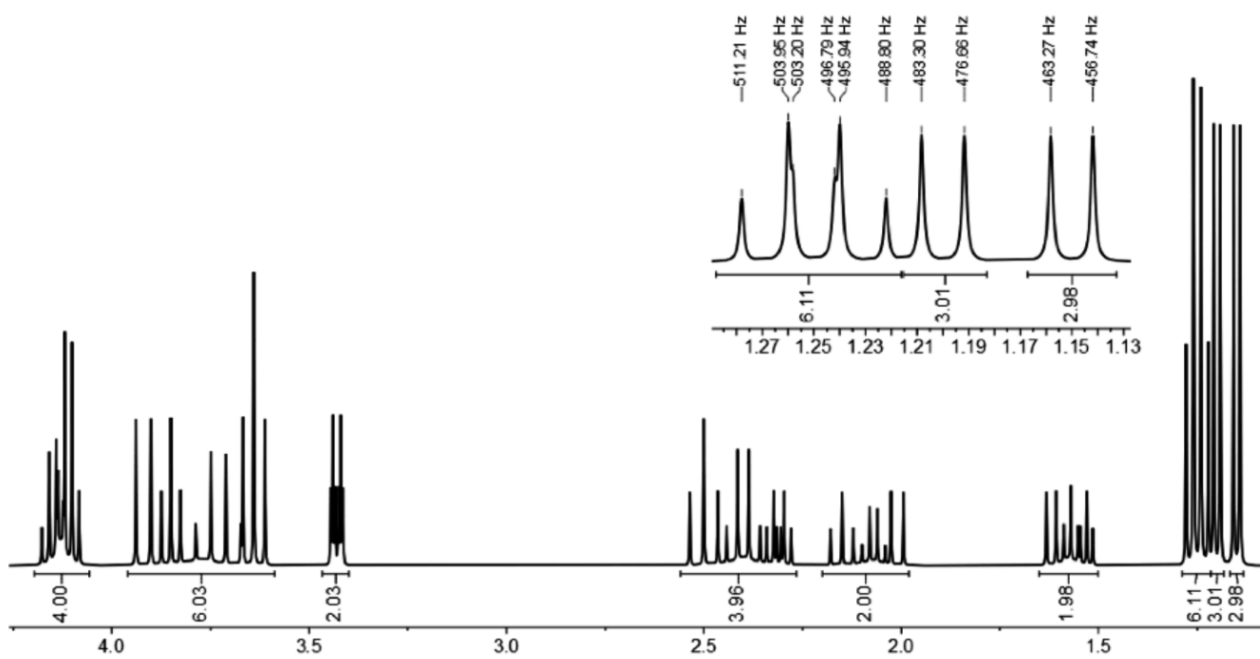


عادةً لا يكون تحليل كولبه الكهربائي فعالاً إلا مع الأحماض الكربوكسيلية المشبعة طويلة السلسلة، ولا يكون كذلك مع بعض الأحماض الكربوكسيلية، مثل D. ففي هذه الحالة، تتيسر الأكسدة الإضافية للوسيط الجذري E إلى نوع كيميائي موجب الشحنة F. ويمكن للوسيط F أن يتفاعل مع النيوكليوفيلات ليكون نواتج جانبية مختلفة؛ فهو يتفاعل، مثلاً، مع D ليكون الإستر G، ومع MeOH ليكون H.



9.4 أعط بُنى D–H.

يؤدي التحليل الكهربائي للحمض الكربوكسيلي I بوجود فائض من الحمض المشارك J إلى ناتجين رئيسيين (وفقاً لتحليل الرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H) لا يمكن فصلهما باستشراب هلام السيليكا. وبياناتهما الطيفية متطابقة تقريباً. وفي طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H ، لا يمكن التمييز بين النوعين إلا بإشارتين تختلف إزاحتهما الكيميائيتان اختلافاً طفيفاً.



يبدو طيف الرنين المغناطيسي النووي ^1H كما يلي (مزيج بنسبة 1:1 من الناتجين **K** و **L**):

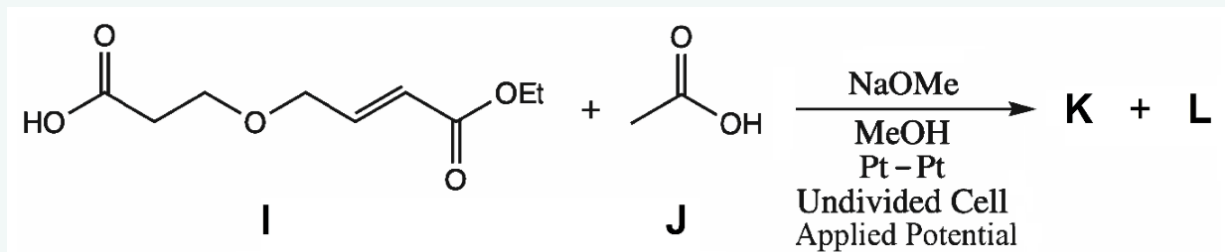
4.08–4.18 (m, 4 H), 3.43 (dt, 2 H, $J = 7.8, 2.2$ Hz), 3.95–3.60 (m, 6 H), 2.25–2.55 (m, 4 H), 1.65–1.50 (m, 2 H), 2.20–1.95 (m, 2 H)

الإشارات الخاصة بـ **K**:

1.20 (d, 3 H, $J = 6.6$ Hz), 1.26 (t, 3 H, $J = 7.2$ Hz)

الإشارات الخاصة بـ **L**:

1.15 (d, 3 H, $J = 6.6$ Hz), 1.24 (t, 3 H, $J = 7.2$ Hz)

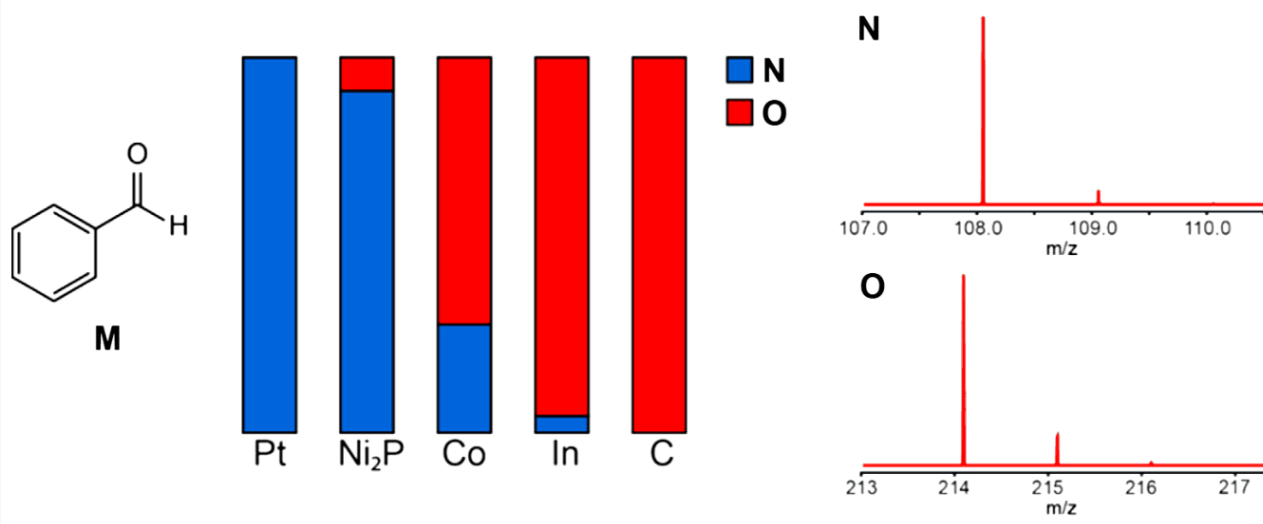


9.5 أعط بُنيّتي الناتجين **K** و **L**. وبيّن العلاقة بينهما.

(a) إبيمرات (b) متماكبات مرآتية

(c) متماكبات فراغية غير مرآتية (d) متماكبات بنائية

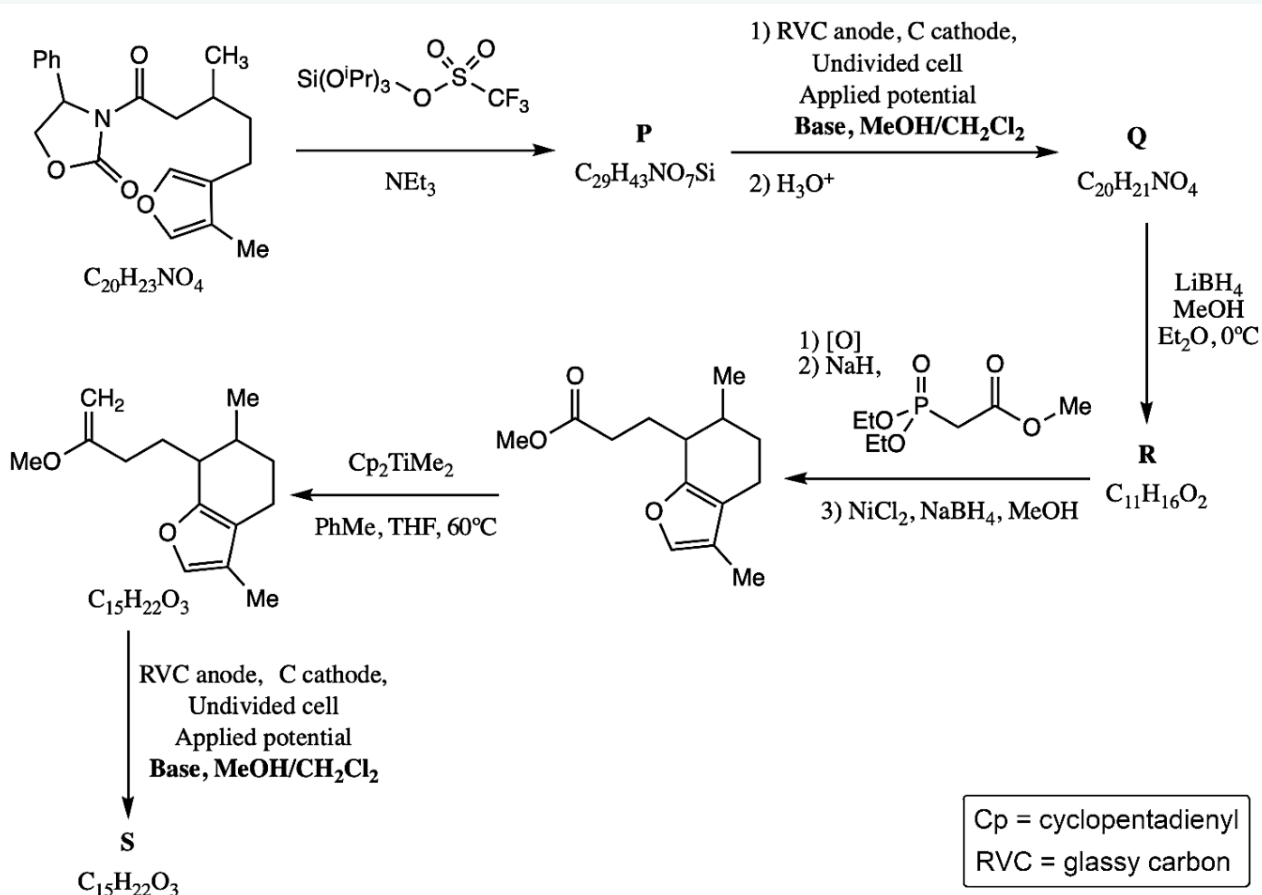
يمكن أن يؤثر اختيار مادة القطب في انتقائية تفاعل اصطناع عضوي كهربائي. ويعطي التحليل الكهربائي الاختزالي للبنزالدهيد (**M**) (بتركيز 16 mM في محلول مائي من KOH بتركيز 1 M، ويمصعد من Pt، وعند -1.3 V بالنسبة إلى Ag/AgCl) نواتج مختلفة بحسب مادة المهبط المستخدمة. ويعزّز الارتباط القوي بالسطح التفاعلات بين الجزيئات. ويظهر الشكل أدناه توزيع النواتج لمواد مهبطية مختلفة وأطياف الكتلة للنواتج.



9.6 أعط بُنيّتي N و O.

يمكن إجراء اقتران تأكسدي للألكينات، مثل إيثرات الإينول. ويتضمن ذلك عادةً الأكسدة المصعدية للجزء الألكيني لتوليد كاتيون جذري يمكن أن يلتقطه نيوكليوفيل.

9.7 أعط الصيغ البنائية لكل من P و Q و R في المخطط أدناه. لا يلزم بيان الكيمياء الفراغية. تلميح: S ناتج ثلاثي الحلقات.



نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

9.1 •

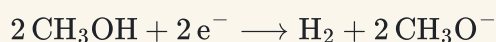
الرمز	الهوية والصيغة البنائية	SMILES
A	أوكتاديكان، $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$	CCCCCCCCCCCCCCCC
B	ثنائي أكسيد الكربون، $\text{O}=\text{C}=\text{O}$	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$
C	الهيدروجين، $\text{H}-\text{H}$	$[\text{H}][\text{H}]$

9.2 •

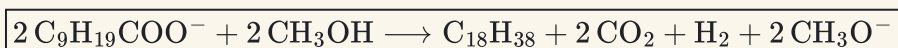
الأكسدة:



الاختزال:



التفاعل الكلي:



9.3 •

الوسيط	الهوية	SMILES
1	جذر الديكانويلوكسي، $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}^\bullet$	CCCCCCCCC(=O)[O]
2	جذر النونان-1-يل، $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}_2^\bullet$	CCCCCCCC[CH2]

9.4 •

الرمز	الهوية	SMILES
D	حمض فينيل الأسيتيك	$\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{Cc1ccccc1}$
E	جذر البنزيل	$\text{c1ccccc1}[\text{CH}_2]$
F	كاتيون البنزيل	$\text{c1ccccc1}[\text{+CH}_2]$
G	فينيل أسيتات البنزيل	$\text{O}=\text{C}(\text{Cc1ccccc1})\text{OCc1ccccc1}$
H	إيثر البنزيل والميثيل، ويُسمى أيضاً ميثوكسي ميثيل بنزين	COCc1ccccc1

9.5 •

K و L هما الشكلان المتماكان فراغياً غير المرآتيين لـ 2-(أوكسولان-3-يل)بروبانوات الإيثيل، ويحصل على كلٍّ منهما في صورة مزيج راسيمي:

الشكل المتماكان فراغياً غير المرآتي	التشكيلات الفراغية: C2 في البروبانوات، و C3 في الأوكسولان	صيغ SMILES لمتماكبيه المرآتيين
المزيج الراسيمي الأول	$(2R, 3R)$ و $(2S, 3S)$	$\text{CCOC}(=\text{O})$ و $\text{CCOC}(=\text{O})[\text{C@H}](\text{C})[\text{C@H}]1\text{CCOC}1$ $[\text{C@@H}](\text{C})[\text{C@@H}]1\text{CCOC}1$
المزيج الراسيمي الثاني	$(2R, 3S)$ و $(2S, 3R)$	$\text{CCOC}(=\text{O})[\text{C@@H}](\text{C})[\text{C@H}]1\text{CCOC}1$ و $\text{CCOC}(=\text{O})[\text{C@H}](\text{C})[\text{C@@H}]1\text{CCOC}1$

العلاقة هي (c) متماكبات فراغية غير مرآتية، وبصورة أدق (a) إبيمرات عند مقارنة ممثلين لهما التشكيل الفراغي نفسه في الأوكسولان. ولا تحدّد الإزاحات المعطاة أيّ المزيجين الراسيمين هو K وأيّهما هو L.

• 9.6

الرمز	الهوية	SMILES
N	كحول البنزيل، C_7H_8O	<chem>OCc1ccccc1</chem>
O	الهيدروبنزون، أو 1,2-ثنائي فينيل إيثان-1,2-ديول، $C_{14}H_{14}O_2$	<chem>OC(c1ccccc1)C(O)c1ccccc1</chem>

لا يحدّد طيف الكتلة المعطى الكيمياء الفراغية لـ O.

• 9.7

P: أسيتال الكيتين N,O المحتوي على مجموعة ثلاثي(أيزوبروبوكسي)سيليل المشتق من الإيميد الابتدائي؛ تتحول مجموعة الكربونيل في سلسلته الجانبية إلى $N-C(OSi(OiPr)_3)=CH^-$.
 SMILES: CC(C)O[Si](OC(C)C)(OC(C)C)OC(=CC(C)CCc1cccc1C)N1C(c2ccccc2)COC1=O

3-Q: (3,6-ثنائي ميثيل-4,5,6,7-رباعي هيدروبنزوفوران-7-كربونيل)-4-فينيل-1,3-أوكسازوليدين-2-ون.
 SMILES: CC1CCc2c(C)coc2C1C(=O)N1C(c2ccccc2)COC1=O

R: (3,6-ثنائي ميثيل-4,5,6,7-رباعي هيدروبنزوفوران-7-يل)ميثانول.
 SMILES: CC1CCc2c(C)coc2C1CO

S: تعيين مقترح متوافق مع الصيغة: كيتون ثلاثي الحلقات المندجة مستبدل بمجموعة ميثوكسي، ويمكن وصفه باسم 3-ميثوكسي-4,8-ثنائي ميثيل-2-أوكساتريسيكلو[1,5^{7.4.0.0}] تريديك-4-ين-12-ون.
 SMILES: CC1CCC2=C(C)C(OC)OC23C1CCC(=O)C3

يحتوي S على حلقات مندجة سداسية وسداسية وخماسية الأعضاء.

الحل

الأنواع الكيميائية الشائعة المستخدمة في المعادلات هي الميثانول CO، والميثوكسيد $[O-C]$ ، والماء O، والهيدروكسيد $[OH-]$ ، والبروتون $[H+]$. وتمثّل الإلكترونات الجذرية في صيغ SMILES للجذور بعدم اكتمال تكافؤ الذرات المحاطة بأقواس مربعة.

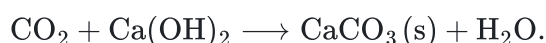
9.1 — نواتج تحليل كوله

الحمض الابتدائي هو حمض الديكانويك، $O(=O)CCCCCCCC$. وتؤدي إزالة كربون مجموعة الكربوكسيل منه في صورة ثنائي أكسيد الكربون إلى بقاء جزء من تسع ذرات كربون. ولذلك يعطي اقتران جزأين من هذا النوع ألكاناً من ثماني عشرة ذرة كربون:



إذاً A هو الأوكتاديكان.

الغاز B هو ثنائي أكسيد الكربون. ويتفاعل مع هيدروكسيد الكالسيوم، $[Ca+2] \cdot [OH-] \cdot [OH-]$ ، لترسيب كربونات الكالسيوم، $[Ca+2] \cdot [O-] [O-] :C(=O)$



الغاز القابل للاشتعال C هو الهيدروجين، الذي ينتج عند المهبط.

9.2 — نصف التفاعل والتفاعل الكلي

الأيون المتفاعل هو الديكانوات، $[O-] (O=)CCCCCCCC$. ويفقد كل أنيون ديكانات إلكترونًا واحدًا وجزئيًا واحدًا من ثنائي أكسيد الكربون. ويتحد جذران ناتجان، ولذلك يحرّر تكوّن جزيء واحد من الأوكتاديكان إلكترونين:



يوفر الميثانول الهيدروجين المتصاعد عند المهبط:

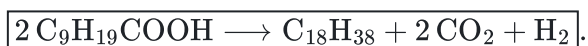


يعطي جمع هاتين المعادلتين المعادلة الأيونية الكلية المذكورة في الإجابات. وتبلغ شحنة كلٍّ من الطرفين 2−، كما تتوازن جميع الذرات.

وينزع الميثوكسيد أيضاً بروتون الحمض الابتدائي:



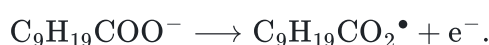
بإضافة نسختين من تفاعل الحمض والقاعدة هذا إلى معادلة التحليل الكهربائي، نحصل على المعادلة الصافية الصورية المكتوبة انطلاقاً من الحمض المتعادل:



لا تلغي هذه المعادلة الصافية اشتراط الآلية نزع بروتون الحمض أولاً.

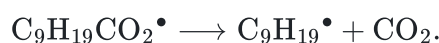
9.3 — الوسائط الجذرية

تعطي الأكسدة المصعدية بالإلكترون واحد جذر الكربوكسيل المتعادل 1:



في الرسم البنائي، يوضع الإلكترون المنفرد على ذرة الأكسجين المرتبطة برابطة أحادية في مجموعة الكربوكسيل.

ثم يعطي نزع الكربوكسيل الجذر الكربوني الأولي 2:



يُكوّن جذرا نونان-1-يل رابطة كربون-كربون باقتران إلكترونيهما المنفردين:



9.4 — الأكسدة الإضافية عند الموضع البنزيلي

التنائي المرسوم في المخطط هو ثنائي البنزيل، أو 1,2-ثنائي فينيل إيثان، c1ccccc1CCc2ccccc2. ويظهر قطع رابطة الكربون-الكربون المركزية فيه أن الجذرين السلفين هما جذرا بنزيل. ولذلك لا بد أن يكون الحمض الذي يفقد ثنائي أكسيد الكربون ليولد جذر بنزيل هو حمض فينيل الأسيتيك، **D**.

قاعدته المرافقة هي فينيل الأسيتات، O=C([O-])Cc1ccccc1:



يمكن لجذر البنزيل **E** أن يفقد إلكترونًا آخر:

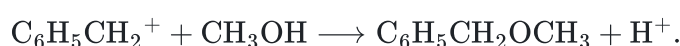


ينتج عن ذلك **F**، وهو كاتيون بنزيل مستقر بالرنين. ويجعل استقرار هذا الكاتيون الأكسدة الإضافية أيسر مما هي عليه في حالة جذر الألكيل الأولي في المثال الأول.

يعطي التقاطه بواسطة فينيل الأسيتات الإستر **G**:



ويعطي التقاطه بواسطة الميثانول، ثم فقد بروتون، الإيثر **H**:



9.5 — التحلّق الجذري والكيمياء الفراغية

المركبان الابتدائيان هما:

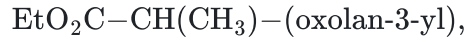
• **I**: (2E)-4: (2-كربوكسي إيثوكسي) بوت-2-ينوات الإيثيل، CCOC(=O)/C=C/COCCC(=O)O.

• **J**: حمض الأسيتيك، CC(=O)O.

يولّد نزع الكربوكسيل من **I** الجذر الأولي الطرفي الممثل بالصيغة $CCOC(=O)/C=C/COC[CH_2]$. ويخضع هذا الجذر إلى تحلّق من نمط **exo-trig-5**: إذ ترتبط ذرة الكربون الحاملة للجذر بذرة كربون الألكين الأقرب إلى الوصلة الإيثرية.

تحتوي الحلقة الخماسية الناتجة على ذرة أكسجين واحدة وأربع ذرات كربون. ويقع الجذر المتبقي على ذرة الكربون المجاورة لكربونيل الإستر، حيث يستقر. وهذا الوسيط هو الجذر **α** لـ **2-(أوكسولان-3-يل)أسيتات الإيثيل**، $CCOC(=O)[CH]C1CCOC1$.

تنتج الأسيتات جذور الميثيل، $[CH_3]$ ، بنزع الكربوكسيل التأكسدي. ويعطي اقتران جذر ميثيل بالجذر المستقر بفعل الإستر



أي **2-(أوكسولان-3-يل)بروبانوات الإيثيل**.

يدعم تعداد البروتونات هذه البنية:

السمة	البروتونات المتوقعة لكل جزيء	الملاحظات الموافقة
مجموعة الإيثوكسي في الإستر	H 2 في OCH_2 ، و H 3 في CH_3	4.08–4.18 ppm؛ إشارة ميثيل ثلاثية
مجموعتا الميثيلين الحلقيتان المجاورتان للأكسجين	H 4	3.60–3.95 و 3.43 ppm
مجموعتا الميثين	H 2	2.25–2.55 ppm
مجموعة الميثيلين الحلقية المتبقية	H 2	1.95–2.20 و 1.50–1.65 ppm
ميثيل مرتبط بمجموعة ميثين	H 3	إشارة ميثيل مزدوجة

قيم التكامل المشتركة المطبوعة للمزيج هي ضعف هذه القيم لكل جزيء. ولذلك يحتوي كل ناتج على ست عشرة ذرة هيدروجين، بما يتوافق مع $C_9H_{16}O_3$.

يتكوّن مركزان مولّدان للتصاوغ الفراغي: C3 في الأوكسولان و C2 في البروبانوات. وباستخدام مواد ابتدائية وظروف غير كيرالية، تظهر النواتج في صورة زوجين راسميين:



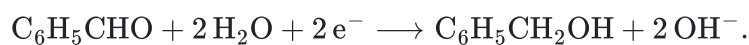
الزوجان متماكان فراغياً غير مرآتيين. وتُظهر مقارنة المثلين (R, R) و (S, R) ، مثلاً، أنهما يختلفان فقط عند المركز الفراغي في البروبانوات؛ ولذلك فهما إبيمران أيضاً.

تميّز الفروق الصغيرة في الإزاحة الكيميائية بين النواتج المتماكة فراغياً غير المرآتية، لكنها لا تعيّن تشكيلاتها الفراغية.

9.6 — اختزال الكربونيل مقابل الاقتران الاختزالي

للبنزالدهيد $M, O=Cc1ccccc1$ ، الصيغة C_7H_6O .

تقابل قمة الأيون الجزيئي عند $m/z = 108$ كحول البنزيل، **N**، ذي الصيغة C_7H_8O . ويمثّل تكوّنه الاختزال المعتاد للألدهيد بالإلكترونين:



تقابل قمة الأيون الجزيئي عند $m/z = 214$ الهيدروبنزون، **O**، ذا الصيغة $C_{14}H_{14}O_2$. وكتلته الجزيئية الاسمية تساوي كتلة جزيئين من البنزالدهيد مضافاً إليها كتلة ذرتي هيدروجين:

$$2(106) + 2 = 214 \text{ Da}.$$

وينتج من الاقتران الاختزالي لمجموعتي كربونيل:

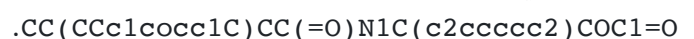


من حيث الآلية، ينتج الاختزال بالإلكترون واحد وسائط من نوع الكيتيل، تقتزن عبر ذرات كربون الكربونيل فيها قبل أن تعطي البرتنة الديول.

يتوافق توزيع النواتج مع التأثير السطحي المذكور: فالمهابط التي تعزّز الاقتران بين الجزيئات تعطي كمية أكبر من **O**، بينما يعطي البلاتين **N** بصورة رئيسية. ولا تميّز أطيف الكتلة وحدها بين الشكل ميزو للهيدروبنزون وأشكاله المتماكة فراغياً الأخرى.

9.7 — تكوين الإينول، وبناء الحلقات، والاختزال، والتحلق النهائي

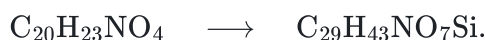
الإيميد الابتدائي هو **3-[3-ميثيل-5-(4-ميثيل فوران-3-يل)بنتانويل]-4-فينيل-1,3-أوكسانوليدين-2-ون**،



تكوّن P. تنزع القاعدة بروتوناً في الموضع α بالنسبة إلى كربونيل الأسيل الخارجي، وتنبّت السلسلة الإينولات عند الأكسجين. والتحول المعني هو



المستبدلات المرتبطة بالسيليكون هي **مجموعات أيزوبروبوكسي**، وليست مجموعات أيزوبروبيل. ويؤدي إدخال $Si(OiPr)_3$ مع استبدال ذرة هيدروجين واحدة إلى تغيير الصيغة الابتدائية بمقدار $C_9H_{20}O_3Si$:



وهذا يطابق الصيغة المطبوعة لـ **P**.

تكوّن Q. تنشّط الأكسدة المصعدية الرابطة المزدوجة الإينولية. وتهاجم ذرة كربون الفوران المجاورة في الموضع α ، التي كانت غير مستبدلة في البداية، ذرة الكربون التي كانت في الموضع α بالنسبة إلى الكربونيل، فتُغلق حلقة سداسية الأعضاء.

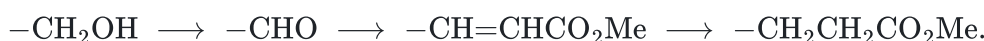
تتبع الحلقة الجديدة التسلسل الآتي:

α . ذرة كربون الفوران المهاجمة في الموضع - ذرة كربون الفوران الحاملة للوصلة - $CH(CH_3) - CH_2 - CH_2$ - بالنسبة إلى الكربونيل α ذرة الكربون التي كانت في الموضع تعيد الأكسدة الإضافية وفقد البروتون والمعالجة الحمضية اللاحقة نظام π للفوران والكربونيل الخارجي. وبالمقارنة مع الإيميد الابتدائي، تحل رابطة كربون-كربون جديدة محل رابطة كربون-هيدروجين. وبالتالي تكون صيغة **Q** هي $C_{20}H_{21}NO_4$ ، أي أقل بذرتي هيدروجين من المادة الابتدائية.

جزؤه ثنائي الحلقة هو 3,6-ثنائي ميثيل-4,5,6,7-رباعي هيدروبنزوفوران، مع مستبدل كربونيل حامل للمجموعة المساعدة عند C7.

تكوّن R. يفصل الاختزال بالهيدريد مجموعة N-أسيل الخارجية عن المجموعة المساعدة أوكسازوليدينون، ويحوّل ذرة كربون الأسيل تلك إلى كحول أولي. وبذلك يصبح المستبدل عند C7 في البنزوفوران - CH_2OH ، معطياً **R**، $C_{11}H_{16}O_2$.

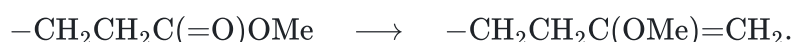
تؤكد الخطوات التالية هذا التعيين بصورة مستقلة. فهي تحوّل ذلك المستبدل على التوالي كما يلي:



هذه التحولات هي أكسدة الكحول، وتكوين الأوليفين بتفاعل هورنر-وادسورث-إيمونز، واختزال الألكين.

إستر الميثيل الناتج هو 3-(3,6-ثنائي ميثيل-4,5,6,7-رباعي هيدروبنزوفوران-7-يل)بروبانوات الميثيل، $CC1CCC2c(C)coc2C1CCC(=O)OC$.

تحوّل المثيلة كربونيل الإستر إلى إيثر الإينول المرسوم:



هذا المركب هو 7-(3-ميثوكسي بوت-3-ين-1-يل)-3,6-ثنائي ميثيل-4,5,6,7-رباعي هيدروبنزوفوران،

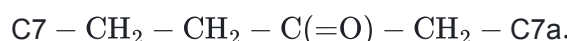
$CC1CCC2c(C)coc2C1CCC(=C)OC$. وصيغة بنيته المرسومة هي $C_{15}H_{22}O_2$ ، وليست الصيغة المطبوعة $C_{15}H_{22}O_3$.

التكوّن المقترح لـ S. رَقْم المادة الابتدائية ثنائية الحلقة بوصفها بنزوفوراناً: يقع الأكسجين في الموضع 1؛ وذرة كربون الفوران المستبدلة بالميثيل هي C3؛ وذرتا كربون الاندماج هما C3a و C7a؛ وتتصل السلسلة الجانبية عند C7.

يوصّف بناء الحلقة المتوافق مع الصيغة بدقة بالتغييرات التالية:

1. كوّن رابطة بين ذرة كربون الميثيلين الطرفية في إيثر الإينول و C7a في الفوران. وهذا يُغلق حلقة سداسية الأعضاء أخرى.
2. تصبح C7a مشبعة ولا تحمل أي هيدروجين. وتقع الرابطة المزدوجة المتبقية المشتقة من الفوران بين C3 و C3a.
3. يلتقط الميثانول مركز الأوكسوكربينيوم المشتق من الفوران عند C2، مضيفاً مجموعة ميثوكسي هناك.
4. حوّل ذرة كربون إيثر الإينول الأصلية في السلسلة الجانبية إلى مجموعة كيتون.

وعليه، تكون الحلقة السداسية الجديدة



ومع الحلقة السداسية الأصلية والحلقة الخماسية غير المتجانسة المحتوية على الأكسجين، التي أصبحت الآن غير عطرية، يعطي ذلك المركب ثلاثي الحلقات المقترح **S**.

لصيغة SMILES المعينة الصيغة الجزيئية $C_{15}H_{22}O_3$. وتبلغ درجة عدم الإشباع فيها

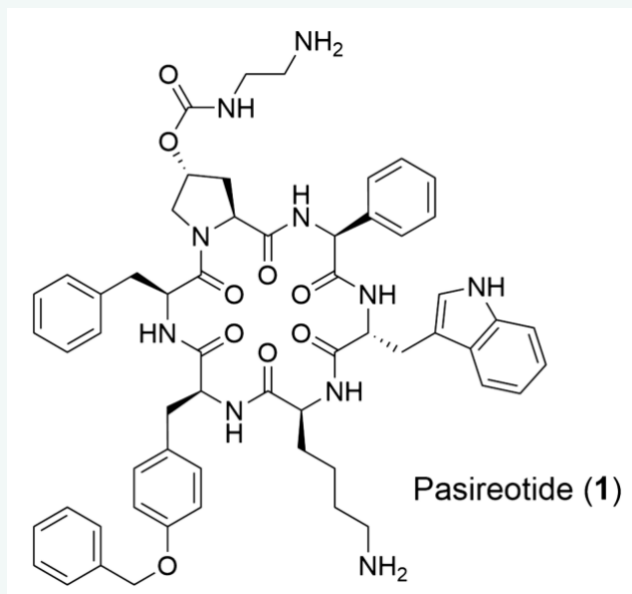
$$DBE = \frac{2(15) + 2 - 22}{2} = 5,$$

وتفسرُها ثلاث حلقات ورابطة كربون-كربون مزدوجة واحدة ورابطة كربونيل مزدوجة واحدة. وهذا يتفق مع كلٍّ من الصيغة المذكورة والتلميح إلى البنية ثلاثية الحلقات.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظّمون.

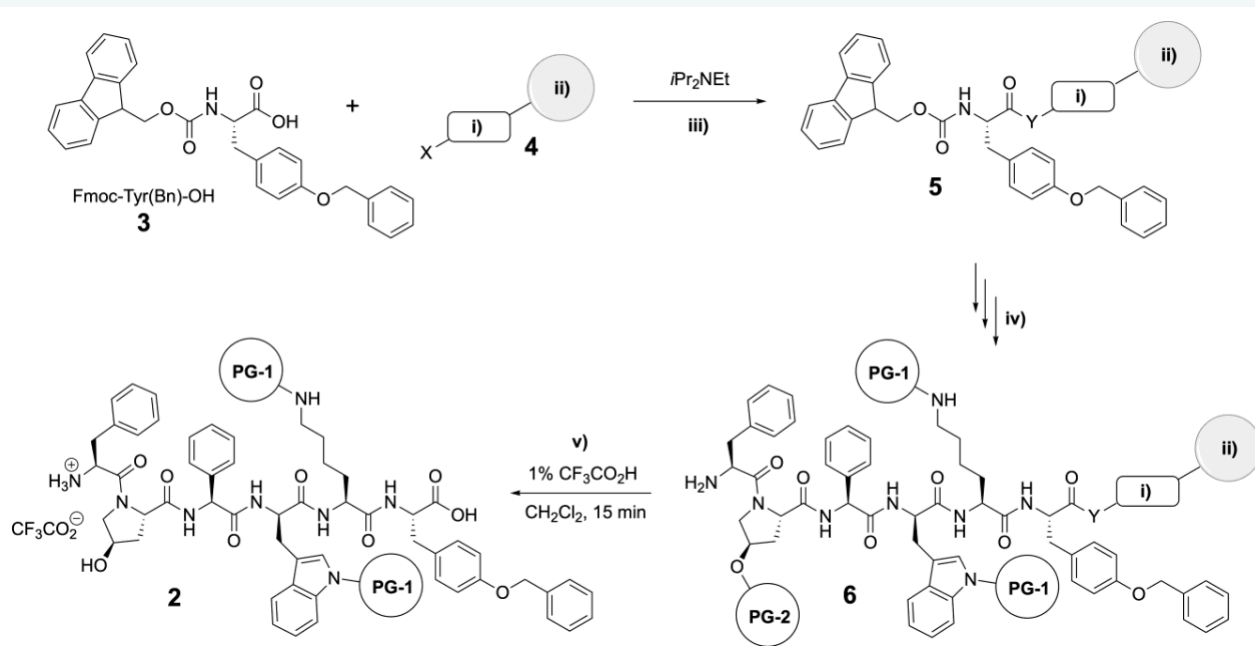
المسألة 10: سويسرا — بلد المستحضرات الصيدلانية

باسيريوتيد (1) دواء قائم على الببتيدات طوّرتَه شركة نوفارتس السويسرية للأدوية لعلاج داء كوشينغ.



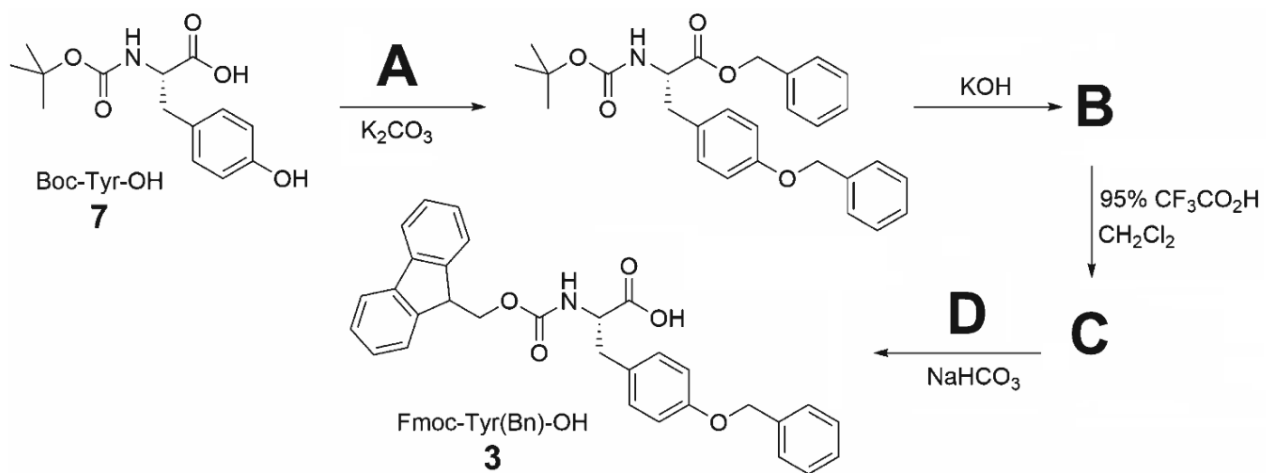
10.1 حدّد عدد المراكز المولّدة للتصاوغ الفراغي (n) في باسيريوتيد (1). احسب العدد الكلي لجميع المتصاوغات الفراغية الممكنة (t).

باسيريوتيد (1) ببتيّد حلقي. ويمكن تحضير وسيط متقدّم في اصطناعه (الببتيّد الخطّي 2) بواسطة اصطناع الببتيدات في الطور الصلب (SPPS) باستخدام استراتيجية Fmoc/tBu كما هو موضح في المخطط 1.



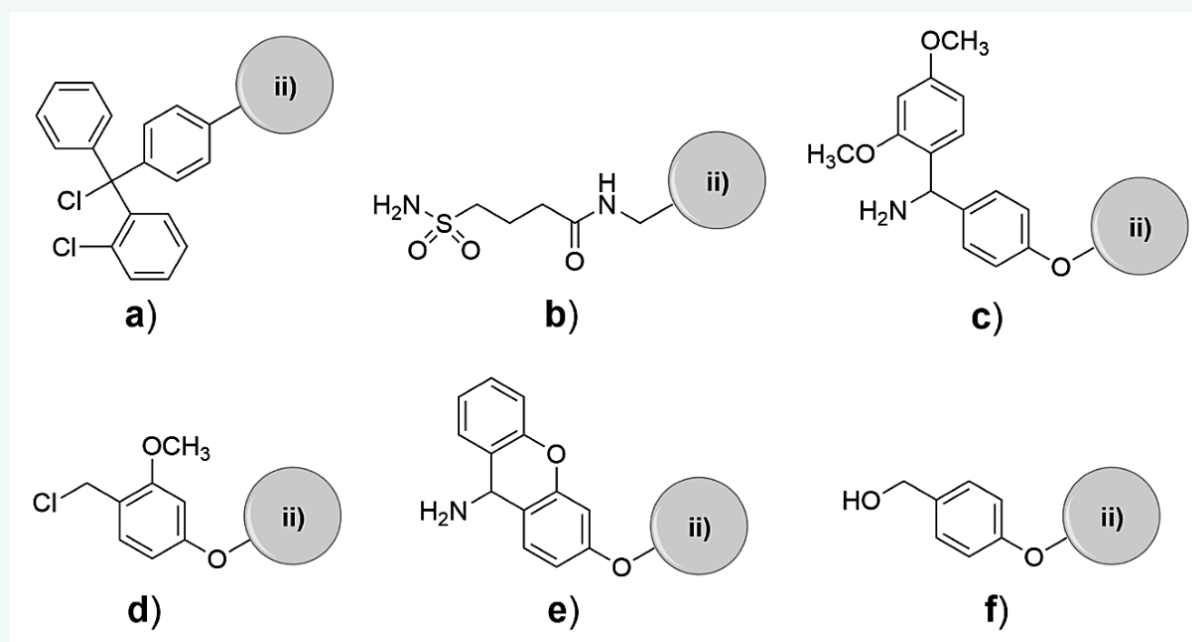
المخطط 1. اصطناع الببتيد 2 في طور الصلب. (i) الرابط؛ (ii) الراتنج؛ (iii) التحميل على الراتنج؛ (iv) اصطناع الببتيدات في طور الصلب: تكرار 1. نزع حماية Fmoc 2. اقتران الحمض الأميني + نزع حماية Fmoc النهائي؛ (v) فصل الببتيد عن الراتنج ونزع حماية PG-2.

يبدأ الاصطناع بتحضير Fmoc-Tyr(Bn)-OH (3) من Boc-Tyr-OH (7).



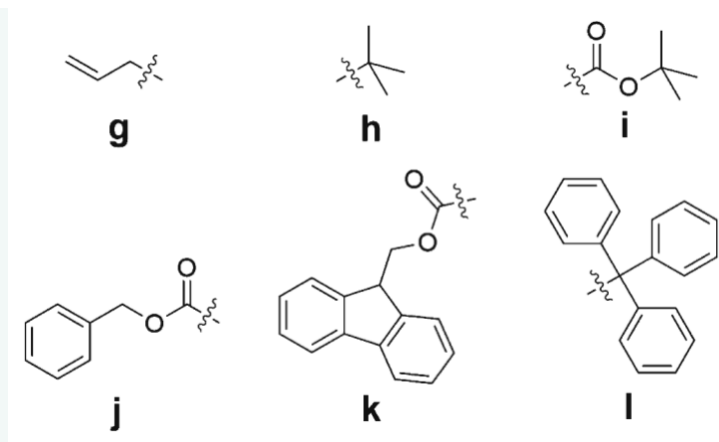
10.2 ارسم الكاشفين A وD والوسيطين B وC في اصطناع Fmoc-Tyr(Bn)-OH (3) كما هو موضح أعلاه.

يبدأ اصطناع الوسيط 2 في طور الصلب بربط Fmoc-Tyr(Bn)-OH (3) برابط مناسب مرتبط بالراتنج.



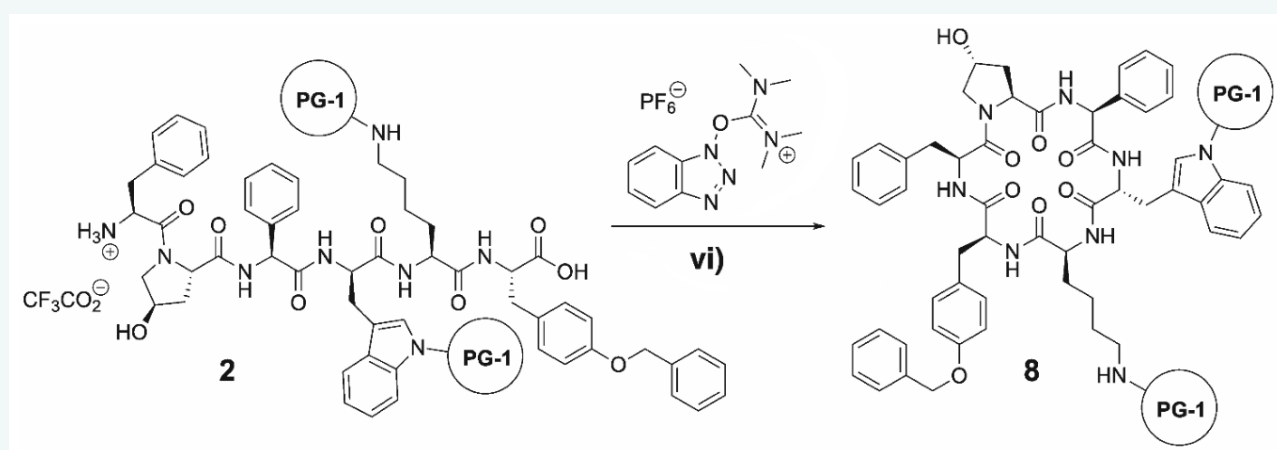
المخطط 2. (ii) الراتنج؛ (a) رابط كلوريد 2-كلوروتريتيل؛ (b) رابط قفل الأمان؛ (c) رابط رينك الأميدي؛ (d) رابط كلوريد SASRIN؛ (e) رابط سيبر الأميدي؛ (f) رابط وانغ

10.3 اختر الرابط أو الروابط 4 من المخطط 2 المناسبة لاصطناع الببتيد 2 في طور الصلب وفقاً للمخطط 1.



10.4 اختر من g-مجموعتي حماية السلاسل الجانبية PG-1 و PG-2 الأنسب لاصطناع 2 في الطور الصلب وفقاً للمخطط 1، بحيث يمكن نزعهما بصورة متعامدة في وجود جميع المجموعات الوظيفية الأخرى الموجودة في باسيريوتيد. توجد إجابة صحيحة واحدة فقط لكل مجموعة من مجموعتي الحماية.

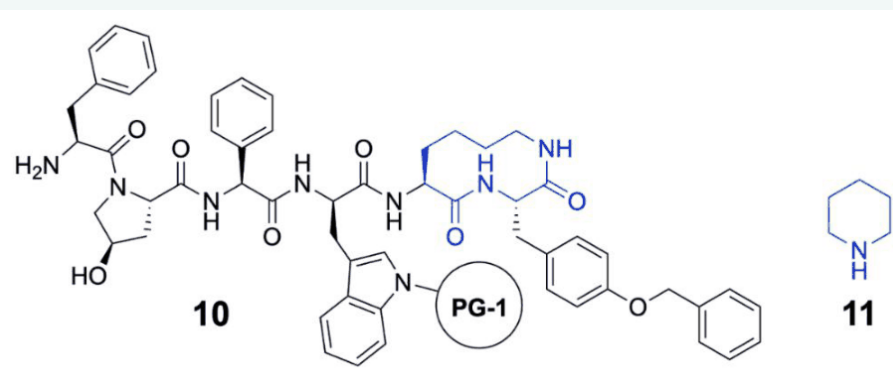
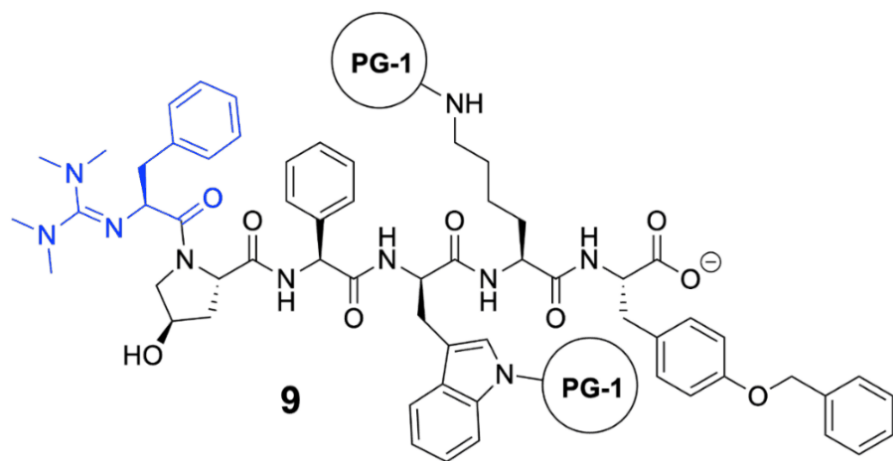
بعد ذلك، يخضع الببتيد الخطي 2 لتفاعل اقتران داخل الجزيء لتكوين الببتيد الحلقي 8 وفقاً للمخطط التالي:



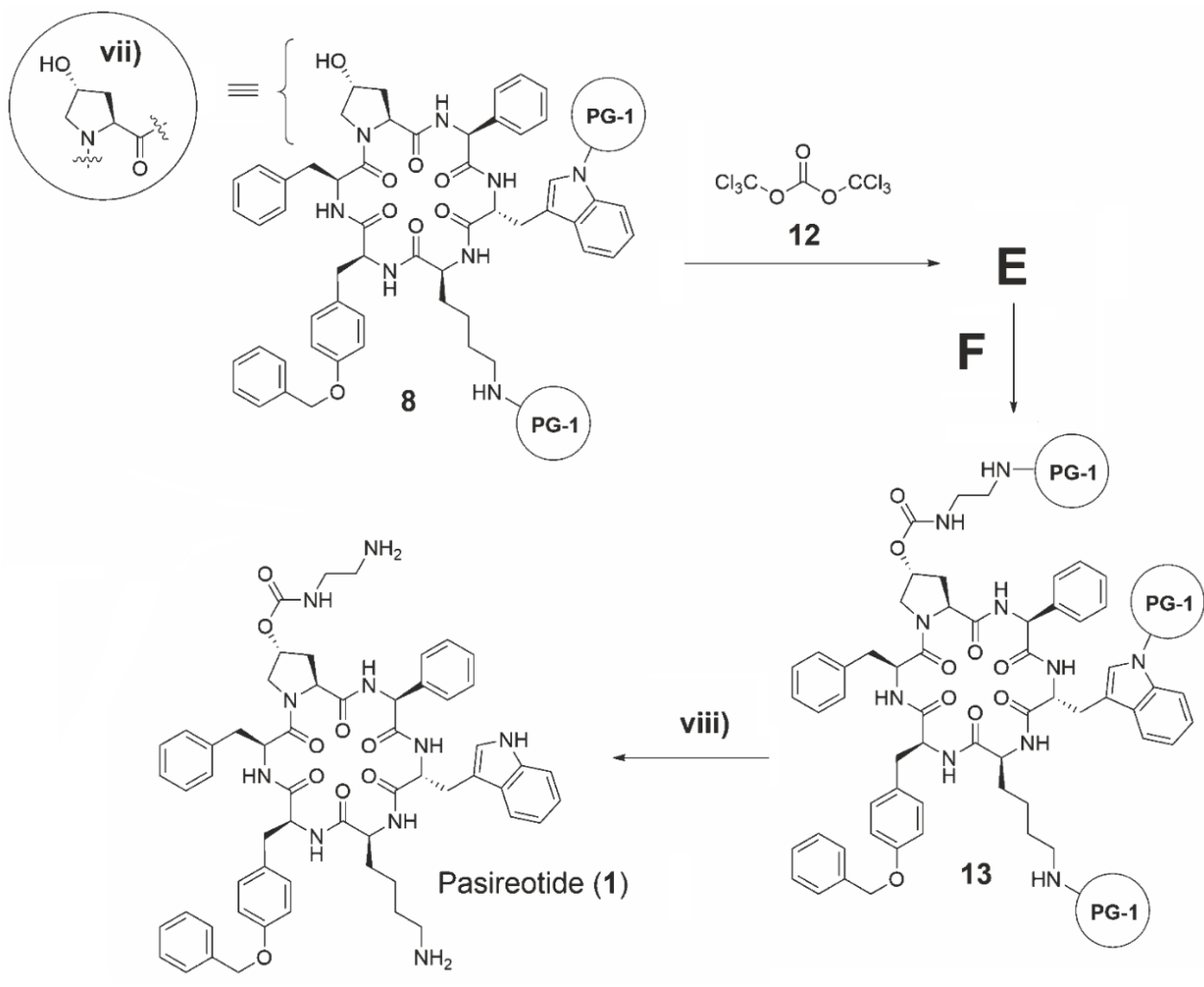
المخطط 3. (vi) قاعدة

10.5 اختر العبارة أو العبارات الصحيحة بشأن تعلق الببتيد 2 إلى 8.

- من النواتج الجانبية المحتملة للتفاعل إضافة مجموعة رباعي ميثيل غوانيديل إلى وحدة الفينيل ألانين عند النهاية N، مما ينتج المركب 9 الموضح أدناه.
- من النواتج الجانبية المحتملة للتفاعل نزع مجموعة الحماية PG-1 والتعلق عبر المجموعة الأمينية لوحدة الليسين لإعطاء المركب 10 الموضح أدناه.
- يجب إجراء التفاعل عند تركيز مرتفع للببتيد لتحقيق سرعة تفاعل كافية.
- يجب إجراء التفاعل عند تركيز منخفض للببتيد لمنع التكاثر المتعدد.
- الببيريدين (11) أدناه قاعدة مناسبة للتفاعل.



تتضمن الخطوات الأخيرة من الاصطناع تعديل مجموعة OH في وحدة 4-هيدروكسي برولين في 8 وظيفيًا، ثم نزع جميع مجموعات الحماية لإعطاء باسيريوتيد (1).



المخطط 4. (vii) يمكن استخدامه تمثيلاً مبسطاً لـ 8؛ (viii) نزع مجموعات الحماية

10.6 ارسم بنيتي الوسيط E (بما في ذلك الكيمياء الفراغية) والكاشف F. اختصر الوسيط 8 بالتمثيل (vii) ومجموعة الحماية بالرمز PG-1 في البنيتين E و F كما هو مبين في المخطط 5.

10.7 حدّد أقل عدد ممكن من المكافئات المولية للمركب 12 اللازمة لتمكين التحويل الكامل لـ 8 إلى 13.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

تشير العلامات النجمية في صيغ SMILES أدناه إلى نقاط الارتباط المحددة صراحةً براتنج أو ببتييد أو مجموعة حماية محذوفة من التمثيل.

$$\cdot \text{10.1: } n = 7, \quad t = 2^7 = 128$$

• **10.2:** الكواشف المناسبة والوسائط المقابلة هي:

الرمز	التعريف	SMILES
A	بروميد البنزيل، يُستخدم لإدخال مجموعتي البنزيل كليهما	<chem>BrCc1ccccc1</chem>
B	<i>O</i> -Boc- <i>N</i> -بنزيل-L-تيروزين، ممثلاً في صورة حمضه الحر بعد المعالجة اللاحقة	<chem>CC(C)(C)OC(=O)N[C@@H](Cc1ccc(OCc2ccccc2)cc1)C(=O)O</chem>

الرمز	التعريف	SMILES
	للتفاعل	
C	ثلاثي فلورو أسيتات <i>O</i> -بنزيل-L-تيروزينوم	<chem>[C@@H](+NH3)C(=O)O.O=C([O-])C(F)(F)F(Cc1ccc(OCc2ccccc2)cc1)</chem>
D	كلوروفورمات 9-فلورينيل ميثيل، Fmoc-Cl	<chem>O=C(Cl)OCC1c2ccccc2-c2ccccc21</chem>

- **10.3:** a و d : رابطا كلوريد 2-كلوروتريتيل وكلوريد **SASRIN**. والجزآن المرتبطان بالراتنج هما، على الترتيب، $COC1cc(O[*:1])ccc1CC1$ و $c1ccc(C(Cl)(c2ccccc2)c2ccccc2Cl)cc1[1:*]$ حيث تمثل $[1:*]$ نقطة الارتباط بالراتنج.
- **10.4:** تريثيل، $PG-1 = i, Boc; \quad PG-2 = I$. جزأ مجموعتي الحماية المرتبطان هما **ثلاثي-بوتوكسي كربونيل**، $C(c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1[*]$ ، و **ثلاثي فينيل ميثيل**، $C(=O)OC(C)(C)C[*]$.
- **10.5:** (a) و (d) .
- **10.6:** **E** هو **4-O-كلوروفورمات الببتيد 8**، مع احتفاظ الهيدروكسي برولين بالتشكيل $(2S, 4R)$: $N1C[C@H](OC(=O)Cl)C[C@H]1C(=O)[*:2][1:*]$ المبيّنتين في التمثيل المختصر (vii). **F** هو **Boc-*N*-إيثان-1,2-ثنائي أمين**، $C(NCCNC(=O)OC(C)(C)C)$ وباستخدام الاختصار المطلوب $PG-1$ يصبح $NCCN[*:3]$ ، حيث تشير $[3:*]$ إلى $PG-1$.
- **10.7:** مكافئ مولي من $\frac{1}{3} 12$ ، أو 0.333 mol من ثلاثي الفوسجين لكل 1.00 mol من الببتيد 8.

الحل

10.1 — المراكز المولدة للتصاوغ الفراغي والمتصاوغات الفراغية

تحتوي كل وحدة من وحدات الأحماض الأمينية الست على ذرة كربون α مولدة للتصاوغ الفراغي:

1. فينيل ألانين.
2. 4-هيدروكسي برولين.
3. فينيل غليسين.
4. تريبتوفان.
5. ليسين.
6. *O*-بنزيل تيروزين.

توفر ذرة الكربون الحاملة للأكسجين في الموضع 4 من حلقة الهيدروكسي برولين مركزاً إضافياً مولداً للتصاوغ الفراغي. ومن ثم،

$$n = 6 + 1 = \boxed{7}.$$

ذرات نيتروجين الأמיד مستوية تقريباً، ولا توفر مراكز إضافية مولدة للتصاوغ الفراغي وثابتة من حيث التشكيل. وتحمل كل مجموعة أمينية أولية مستبدلين هيدروجينيين متماثلين.

لا يوجد تناظر جزئي يجعل التعيينات المختلفة لهذه المراكز السبعة متكافئة أو ينشئ أشكالاً ميزو. لذلك،

$$t = 2^n = 2^7 = \boxed{128}.$$

لا تُحتسب التغيرات التوافقية المعتادة، بما فيها توافقات الروابط الببتيدية، على نحو منفصل في هذا الحساب القائم على المراكز المولدة للتصاوغ الفراغي.

صيغة SMILES الكيمائية الفراغية لـ **باسيريوتيد** المرسوم هي:

N1[C@@H](C2CCCCC2)C(=O)N2C[C@H](OC(=O)NCCN)C[C@H]2C(=O)N[C@@H](C2CCCCC2)C(=O)N[C@H](Cc2c[nH]c3cccc23)C(=O)N[C@@H](CCCCN)C(=O)N[C@@H](Cc2ccc(OCc3cccc3)cc2)C1=O

تحدد هذه الصيغة ترابط الذرات والتشكيل، لكنها لا تحدد توافقاً معيناً للحلقة الكبيرة.

10.2 — تحضير Fmoc-Tyr(Bn)-OH

يحمي هذا التسلسل كلتا الوظيفتين الأكسجينيتين بمجموعتي بنزيل، ثم يحلّل إستر البنزيل مائياً بصورة انتقائية، وينزع Boc، ويدخل Fmoc. ويحتفظ المركز الفراغي في التيروسين بتشكيله *S* طوال التسلسل.

يمكن تمثيل البنى المرسومة بالفعل في هذا التسلسل كما يلي:

المركب	الاسم	SMILES
7	Boc-L-Tyrosine	<chem>CC(C)(C)OC(=O)N[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(=O)O</chem>
الناتج مباشرةً بعد A	O-Boc-L-Tyrosine تيروزينات البنزيل	<chem>CC(C)(C)OC(=O)N[C@@H](Cc1ccc(OCc2cccc2)cc1)C(=O)OCc1cccc1</chem>
3	O-Fmoc-L-Tyrosine	<chem>O=C(O)[C@@H](NC(=O)OCc1c2cccc2-c2cccc21)Cc1ccc(OCc2cccc2)cc1</chem>

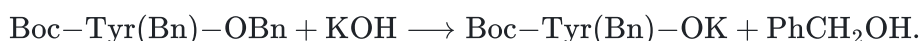
A: بنزلة كلتا الوظيفتين الأكسجينيتين. تولّد كربونات البوتاسيوم أيوني الكربوكسيلات والفينوكسيد المحبين للنواة. ويهاجم كل منهما بروميد البنزيل عند ذرة الكربون البنزيلية باستبدال من نوع S_N2 . والناتجان هما إستر بنزيلي وإيثر بنزيلي.

باستخدام الترميز المختصر للأحماض الأمينية الوارد في المسألة، تكون المعادلة الإجمالية الموزونة



إن **A** هو بروميد البنزيل، ويلزم مكافئان لإتمام البنزلة المزدوجة. وكلوريد البنزيل كاشف بنزلة آخر مناسب كيميائياً.

B: التحلل المائي الانتقائي للإستر. يحلّل هيدروكسيد البوتاسيوم إستر البنزيل مائياً باستبدال أسيل محب للنواة. ويبقى إيثر الأريل البنزيلي ومجموعة Boc دون تأثر بهذه الظروف القاعدية:



يشير «OK» هنا إلى كربوكسيلات البوتاسيوم. ويعطي التحميض الحمض الحر:



لذلك **B** هو O-Boc-L-Tyrosine. وعلى وجه الدقة، يحتوي المزيج القلوي قبل المعالجة الحمضية اللاحقة للتفاعل على ملح

كربوكسيلات البوتاسيوم لهذا المركب، $\text{CC(C)(C)OC(=O)N[C@@H](Cc1ccc(OCc2cccc2)cc1)C(=O)[O-]}$. $[\text{K}^+]$.

الكحول المتحرر هو الكحول البنزيلي، OCc1cccc1 .

C: نزع Boc. ينزع حمض ثلاثي فلورو الأسيتيك المركز مجموعة Boc مع الحفاظ على الإيثر البنزيلي. وينتج عن نزع Boc ثاني أكسيد الكربون، ووفق معادلة صافية صورية، 2-ميثيل بروبين. وتتبرتن المجموعة الأمينية المنكشفة حديثاً بفعل الحمض.

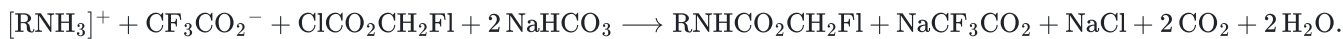
ليرمز *R* إلى الهيكل الكربوني للتيروزين المرتبط بالنيتروجين، بما في ذلك مجموعة الفينول المحمية بالبنزيل ومجموعة الكربوكسيل الحرة. عندئذٍ



وعليه، **C** هو ثلاثي فلورو أسيتات O-بنزيل-L-تيروزينوم. والأنواع العضوية الصغيرة ذات الصلة هي حمض ثلاثي فلورو الأسيتيك، $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F}$ ، و2-ميثيل بروبين، $\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}$.

D: إدخال Fmoc. يتفاعل Fmoc-Cl مع المجموعة الأمينية المتحررة باستبدال أسيل محب للنواة. وتحرر البيكربونات الأمين من ملح الأمونيوم الخاص به وتعادل الحمض المتولد أثناء تكوّن الكربامات.

إذا رمزنا بـ *Fl* إلى مجموعة فلورين-9-يل، فإن معادلة موزونة لتحويل ملح ثلاثي فلورو الأسيتات إلى الحمض الأميني المحمي المعزول هي



إذن **D هو Fmoc-Cl**، والناتج هو **3**، **Fmoc-Tyr(Bn)-OH**.

10.3 — اختيار الرابط

ينتج شرطان مباشرةً من المخطط 1:

- يجب أن ينتج عن الفصل حمض الكربوكسيل عند النهاية **C** اللازم للتعلق اللاحق.
- يجب أن يحدث الفصل باستخدام حمض ثلاثي فلورو الأسيتيك بتركيز 1% لمدة 15 دقيقة، مع بقاء PG-1 مرتبطة.

الرابط	التقييم
a: كلوريد 2-كلوروترينيل	مناسب. يعطي ارتباطاً إسترياً سهل الانشطار بالحمض، ويحرر حمض الكربوكسيل الببتيدي في ظروف حمضية لطيفة.
b: قفل الأمان	غير مناسب. يتطلب فصله المقصود تنشيطاً، ثم تفاعلات فصل لاحقة غير متاحة في المخطط 1.
c: رينك الأميدي	غير مناسب. يحرر أميداً عند النهاية C بدلاً من حمض الكربوكسيل المطلوب.
d: كلوريد SASRIN	مناسب. يحرر إستره الشديد القابلية للانشطار بالحمض حمض الكربوكسيل الببتيدي في الظروف اللطيفة المحددة.
e: سيبر الأميدي	غير مناسب. رغم سهولة فصله بالحمض، فإنه يعطي أميداً عند النهاية C .
f: وانغ	غير مناسب للظروف المحددة. يتطلب إستره عادةً معالجة حمضية أشد بكثير.

في كلا الرابطين الكلوريدين المختارين، تحل كربوكسيلات الحمض الأميني محل كلوريد الرابط. ومن ثم فإن ذرة الارتباط **Y** في المخطط 1 هي الأكسجين.

a و d الرابطان

10.4 — اختيار مجموعتي الحماية

يجب أن تكون PG-1 هي **Boc**، الخيار **i**.

يجب أن تظل المجموعة الأمينية في السلسلة الجانبية لليسين ونيتروجين الإندول في التريبتوفان محميين أثناء:

- عمليات نزع Fmoc القاعدية المتكررة.
- اقتران الببتيد.
- الفصل عن الراتنج بالمعالجة القصيرة بالحمض المخفف.
- تكوين الحلقة الكبيرة والتعديل الوظيفي للهيدروكسي بربولين.

توفر Boc التوافق المطلوب. ويحافظ نزعها لاحقاً بواسطة الحمض على الإيثر البنزيلي الذي يشكل جزءاً من الدواء النهائي.

توضح البدائل قيود التعامد بين مجموعات الحماية. فستنزع Fmoc أثناء خطوات نزع حماية Fmoc المتكررة. كما أن نزع Cbz بالتحلل الهيدروجيني سيهدد الإيثر البنزيلي المطلوب في التيروزين. وستنزع التريتيل أثناء المعالجة الحمضية اللطيفة المخصصة لنزع PG-2.

يجب أن تكون PG-2 هي التريتيل، الخيار **l**.

يجب أن يظل أكسجين الهيدروكسي بربولين محمياً أثناء اصطناع الببتيدات في الطور الصلب، ولكنه يجب أن يتحول إلى كحول حر أثناء المعالجة بحمض ثلاثي فلورو الأسيتيك بتركيز 1%. وإيثر التريتيل قابل للانشطار بالحمض بما يكفي لهذا النزع الانتقائي، لأن كاتيون ثلاثي فينيل ميثيل المغادر مثبت بقوة بالرنين.

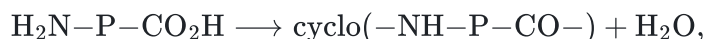
إيثر ثلاثي-البوتيل غير قابل للانشطار بالقدر الكافي في ظروف المعالجة القصيرة بالحمض المخفف المحددة؛ أما الظروف الشديدة بما يكفي لنزعه فستحل أيضاً بالاحتفاظ المطلوب بمجموعة Boc.

لذلك،

$$\text{PG-1} = \text{Boc (i)}, \text{PG-2} = \text{Trt (l)}.$$

10.5 — التعلق

يربط التفاعل المقصود مجموعتي الأمين والكربوكسيل الطرفيتين. ومعادلة التكاثر الصورية الموزونة هي



حيث يرمز P إلى الهيكل الببتيدي الواقع بينهما. ويعبر هذا عن التغير البنيوي الصافي؛ إذ يتوسط كاشف الاقتران التنشيط ويولد نواتجه الجانبية الخاصة.

الكاشف المرسوم هو **HBTU**، سداسي فلوروفوسفات O -(بنزوتريازول-1-يل)- N, N', N' -رباعي ميثيل يورونيوم:



العبارة	الحكم	السبب
(a)	صحيحة	يمكن للأمين الطرفي أن يهاجم مباشرة ذرة كربون اليورونيوم المحبة للإلكترونات في HBTU، فيدخل مجموعة رباعي ميثيل غوانيدينو ويعطي الناتج الجانبي ذا ترابط الذرات المين في 9.
(b)	غير صحيحة	PG-1 هي Boc، وهي ثابتة في ظروف الاقتران القاعدية. وتظل المجموعة الأمينية في السلسلة الجانبية لليسين محمية.
(c)	غير صحيحة	يزيد التركيز المرتفع اقتران الببتيدات بين الجزيئات، ولذلك يرجح تكون قليلات الوحدات.
(d)	صحيحة	يثبط التخفيف الاقتران بين الجزيئات مقارنةً بالتحقق داخل الجزيء.
(e)	غير صحيحة	البيريدين أمين ثانوي محب للنواة ويمكنه منافسة المجموعة الأمينية للببتيد على مجموعة الكربوكسيل المنشطة.

يُمثل **مستبدل رباعي ميثيل غوانيدينو** في صورته المتعادلة بالجزء $\text{N}=\text{C}(\text{N}(\text{C})\text{C})\text{N}(\text{C})\text{C}[*]$ ، حيث تشير العلامة النجمية إلى نقطة الارتباط بذرة كربون α في الببتيد؛ وتغير البرتنة توزيع شحنته دون تغيير هذا الترابط بين الذرات.

يستند الاستدلال المتعلق بالتركيز إلى قانوني السرعة التقريبيين

$$v_{\text{cyclization}} = k_{\text{intra}}[P], \quad v_{\text{intermolecular}} = k_{\text{inter}}[P]^2.$$

ومن ثم

$$\frac{v_{\text{intermolecular}}}{v_{\text{cyclization}}} = \frac{k_{\text{inter}}}{k_{\text{intra}}}[P].$$

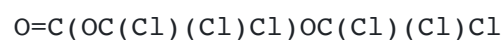
يقلل خفض تركيز الببتيد الأهمية النسبية للتفاعلات بين الجزيئات.

لذلك، فإن **البيريدين**، N1CCCCC1 ، غير مناسب ليكون قاعدة الاقتران. ومن الخيارات المناسبة الأمين الثلاثي المعاق فراغياً N, N -ثنائي إيزوبروبيل إيثيل أمين، $\text{CCN}(\text{C}(\text{C})\text{C})\text{C}(\text{C})\text{C}$.

(a) و (d): العبارتان الصحيحتان

10.6 — الوسيط E والكاشف F

المركب **12** هو ثلاثي الفوسجين، أو كربونات ثنائي (ثلاثي كلوروميثيل):



وهو يزود التفاعل بمكافئات من **الفوسجين**، $\text{O}=\text{C}(\text{Cl})\text{Cl}$.

ليرمز $\text{R}-\text{OH}$ إلى الببتيد الحلقي المحمي 8، حيث ينتمي الأكسجين إلى مجموعة الهيدروكسيل في الهيدروكسي بولين. ويكون التحويل إلى الكلوروفورمات كما يلي



لذلك **E** هو O -كلوروفورمات الهيدروكسي بولين.

لرسم **E** باستخدام التمثيل المختصر (vii)، استبدل هيدروجين الهيدروكسيل بـ $\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$ ، لتعطي المستبدل $\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$. حافظ على الرابطة المتقطعة من C4 في الهيدروكسي بولين إلى الأكسجين، وعلى الرابطة الإسفينية المصمتة المبينة في حلقة البيروليدين. ويظل التشكيل $(2S, 4R)$.

صيغة SMILES الكيميائية الفراغية المختصرة له هي



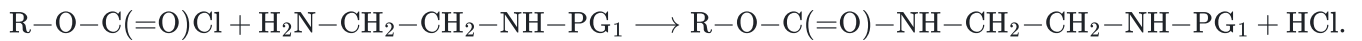
تتصل كلتا علامتي النجمتين بالجزء المتبقي المحذوف من الببتيد الحلقي نفسه.

تتطلب السلسلة الجانبية في 13 مجموعة أمينية حرة واحدة لمهاجمة الكلوروفورمات، ومجموعة أمينية ثانية محمية بـ PG-1. ومن ثم فإن **F** هو إيثان-1,2-ثنائي أمين المحمي بمجموعة Boc واحدة:



صيغة SMILES المختصرة له هي $NCCN[*:3]$ ، حيث $PG-1 = [3:*]$ ؛ وصيغة SMILES الكاملة له هي $NCCNC(=O)OC(C)$ (C)C.

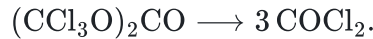
تهاجم المجموعة الأمينية الحرة كربونيل الكلوروفورمات، ويغادر الكلوريد:



يعطي ذلك الكربامات في 13. ولا تكسر أي من الخطوتين رابطة عند ذرة كربون مولدة للتصاوغ الفراغي، لذا يُحتفظ بتشكيلات الهيدروكسي بروتين. ويمكن لقاعدة أن تلتقط كلوريد الهيدروجين المتولد في هذه التفاعلات.

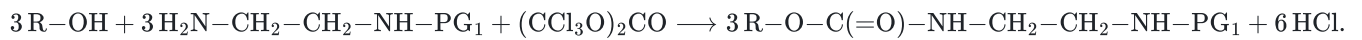
10.7 — الكمية الدنيا من ثلاثي الفوسجين

يحتوي جزيء واحد من ثلاثي الفوسجين على ثلاث ذرات كربون يمكنها توفير ثلاثة مكافئات من الفوسجين:



يتطلب كل تحويل لـ 8 إلى 13 مجموعة كربونيل كربامات جديدة واحدة. ولذلك يمكن لمول واحد من ثلاثي الفوسجين، من حيث المبدأ، أن يُجري التعديل الوظيفي لثلاثة مولات من الببتيد 8.

المعادلة الإجمالية الموزونة للتعديل الوظيفي هي



ومن ثم،

$$3n_{12} \geq n_8,$$

والحد الأدنى النظري هو

$$\left(\frac{n_{12}}{n_8} \right)_{\min} = \frac{1}{3} = 0.333 \text{ mol mol}^{-1}.$$

وهذا يساوي بالضبط ثلث مكافئ مولي، بافتراض الاستفادة الكاملة من مكافئات الفوسجين الثلاثة جميعها.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.