

المسألة 1: الأمونيا

تُعدّ عملية هابر-بوش لإنتاج الأمونيا من النيتروجين والهيدروجين من أكثر العمليات الصناعية تأثيراً في التاريخ، ويُقدَّر أنها تسهم في إغالة نحو نصف سكان العالم اليوم. وتُجرى هذه العملية عادةً عند درجة حرارة وضغط ثابتين، هما 400 °C و 100 bar، على الترتيب. ويتحقق الاتزان بين المتفاعلات والناتج على حفازات أساسها Fe داخل المفاعل.

ترد أدناه البيانات الثرموكيميائية القياسية في الطور الغازي لكل من N_2 و H_2 و NH_3 . افترض أن إنثالبي التفاعل وإنثروبيته لا يعتمدان على درجة الحرارة.

NH_3 (g)	H_2 (g)	N_2 (g)	
45.9–	0	0	$\Delta_f H^\circ / (kJ \text{ mol}^{-1})$
192.8	130.7	191.6	$S^\circ / (J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$

1.1 — 7 درجات

أوجد نسبة التحول المولي للنيتروجين إلى أمونيا (بالنسبة المئوية) في ظروف الإنتاج، انطلاقاً من مزيج ستوكيومترى من النيتروجين والهيدروجين. بين حساباتك للحصول على درجات جزئية. إذا لم تتمكن من إيجاد نتيجة، فاستخدم 66% في الحسابات اللاحقة. الهيدروجين أحد المتفاعلات في عملية هابر-بوش، ويُنتج أساساً بالإصلاح البخاري للميثان. تبدأ هذه العملية، المؤلفة من خطوتين، بتفاعل CH_4 مع الماء لإنتاج H_2 و CO . وفي خطوة لاحقة، يتفاعل CO مع الماء لتكوين CO_2 وكمية إضافية من الهيدروجين.

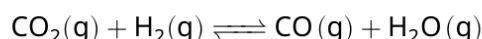
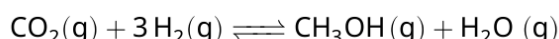
1.2 — درجتان

اكتب معادلة التفاعل الإجمالية للعملية المجمعة. حدّد كتلة CO_2 الناتجة في التفاعل لكل 1.0 kg من H_2 (m_{CO_2}). في الواقع، ينتج 7.0 kg من ثاني أكسيد الكربون لكل 1.0 kg من الهيدروجين في الإصلاح البخاري. وتُصنّف الأمونيا الناتجة وفقاً لكيفية التعامل مع CO_2 . ففي حالة الأمونيا «الرمادية»، يُطلق CO_2 إلى الغلاف الجوي؛ أما في حالة الأمونيا «الزرقاء»، فيُحتجز ويُخزن. وتُصنّع الأمونيا «الخضراء» من هيدروجين يُنتج دون انبعاثات كربونية.

1.3 — 3 درجات

احسب كتلة ثاني أكسيد الكربون ($m_{CO_2, \text{blue}}$) التي يجب احتجازها لإنتاج 40,000 kg من الأمونيا «الزرقاء». افترض أن ثاني أكسيد الكربون يأتي فقط من عملية إصلاح بخاري فعلية. وافترض أيضاً أن الأمونيا تُنتج عند الاتزان من مزيج ستوكيومترى من النيتروجين والهيدروجين.

عند استخدام هيدروجين متجدد منخفض التكلفة، تبدو آفاق تحويله مع CO_2 المحتجز إلى ميثانول واعدة. إلا أن هذه العملية تتضمن تفاعلاً منافساً يُنتج CO :



يُغذَّى مفاعل محفوظ عند 250°C و 50 bar بمزيج يحتوي على $\text{H}_2 : \text{CO}_2$ بنسبة مولية مقدارها 4 : 1. وقد وُجد أن نسبة تحول CO_2 تبلغ 30% ونسبة تحول H_2 تبلغ 18.5% عندما يكون هذان التفاعلات عند الاتزان. ولا يلزم أخذ أي عمليات أخرى في الحسبان.

1.4 — 5 درجات

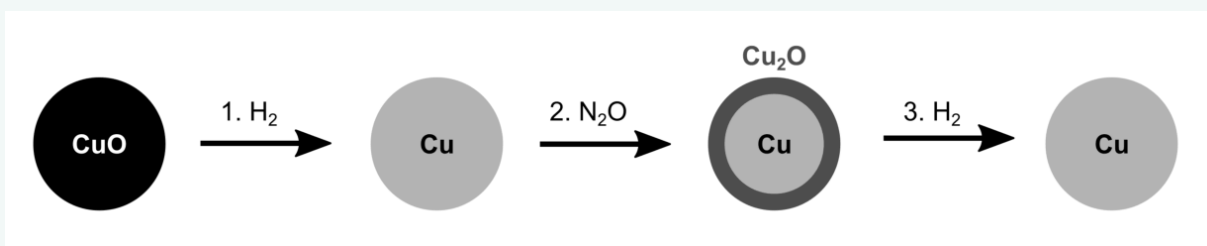
احسب ثابتي الاتزان الديناميكي الحراري (عند 250°C) للتفاعلين.

تُستخدَم الحفازات غير المتجانسة المحتوية على النحاس عادةً لهدرجة CO_2 . وقد أظهر حفازان محددان يحتويان على Cu (A و B) نتائج واعدة في تحويل CO_2 إلى ميثانول. ولا يختلف هذان الحفازان في معدلات التحفيز فحسب، بل أيضاً في مساحة السطح، ومحتوى Cu ، وتشنت Cu (نسبة Cu السطحي إلى إجمالي Cu في الحفاز).

يُعدّ تشنت Cu مهماً لأن أنواع Cu الموجودة على السطح وحدها هي الفعالة في هدرجة CO_2 . وبناءً على هذا الافتراض، يقابل مول واحد من المواقع الفعالة مولاً واحداً من Cu السطحي. وتُعبّر عن كفاءة هذه المواقع الفعالة بترددات الدوران التحفيزي (TOF ، عدد مولات الناتج المتكوّنة لكل عدد مولات المواقع الفعالة خلال زمن معين).

يعرض الجدول أدناه أداء الحفازين (معبّراً عنه بكتلة الميثانول الناتج لكل كتلة كلية من الحفاز خلال زمن معين) ومساحتي سطحيهما النوعيتين. كما قيس محتوى Cu وتشنته في الحفازين وسُجِّلا على النحو الآتي:

1. في البداية، يكون كل النحاس في الحفازين (الذين أُكسدا مسبقاً) موجوداً في صورة Cu(II) : وقد اختُزل بالكامل إلى Cu(0) باستخدام الهيدروجين. ولم تتفاعل أي أنواع أخرى في الحفازين مع الهيدروجين باستثناء أكاسيد النحاس.
2. أُدخل N_2O إلى العينات المختزلة عند درجة حرارة الغرفة. وعند هذه الدرجة، يؤكسد N_2O المواقع السطحية الفعالة وحدها إلى Cu(I) .
3. اختُزلت المواقع السطحية الفعالة من Cu(I) مجدداً إلى Cu(0) باستخدام الهيدروجين.



المستهلَك في الخطوة 3 H_2 (mmol g _{cat} ⁻¹)	المستهلَك في الخطوة 1 H_2 (mmol g _{cat} ⁻¹)	مساحة السطح النوعية (m ² g _{cat} ⁻¹)	أداء الحفاز (g _{MeOH} g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	
0.30	5.0	100	0.80	الحفاز A
0.70	4.0	120	0.90	الحفاز B

1.5 — 3 درجات

أوجد معدل إنتاج الميثانول لكل كتلة كلية من Cu (بوحدة g_{MeOH} g_{Cu}⁻¹ h⁻¹) للحفازين A و B .

1.6 — 3 درجات

أوجد TOF (بوحدة h⁻¹) للحفازين A و B .

إذا لم تتمكن من إيجاد نتائج، فاستخدم $\text{TOF}_{\text{Catalyst A}} = 100\text{ h}^{-1}$ و $\text{TOF}_{\text{Catalyst B}} = 1\text{ h}^{-1}$ في الحسابات اللاحقة.

1.7 — درجة واحدة

حدّد العبارة الصحيحة في ورقة الإجابة.

- a. يمتلك الحفاز A مواقع فعالة أكثر كفاءة.
- b. يمتلك الحفاز B مواقع فعالة أكثر كفاءة.
- c. يمتلك الحفازان مواقع فعالة ذات كفاءة متساوية.

$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	ثابت الغازات:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	ثابت أفوجادرو:
$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$	صفر مقياس سلسيوس:	$K_w = 10^{-14}$	الحاصل الأيوني للماء عند 298.15 K:
$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	ثابت بلانك:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	ثابت فاراداي:
$p^\circ = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$	الضغط القياسي:	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	سرعة الضوء:
$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon \cdot l \cdot c$	قانون بير-لامبرت:	$pV = nRT$	قانون الغاز المثالي:
$G = H - TS$	طاقة غيبس:	$H = U + pV$	الإنتالبي:
$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$	معادلة هندرسون-هاسلبالغ:		$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{cell}}$
$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$	قانون السرعة المتكامل للرتبة الصفرية:	$k = A \exp \left(-\frac{E_A}{RT} \right)$	معادلة أرهينيوس:
$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$	قانون السرعة المتكامل للرتبة الأولى:	$A = 4\pi R^2$	مساحة سطح الكرة:
	$\sum_{k=0}^{\infty} ar^k = \frac{a}{1-r}$ عندما $ r < 1$	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$	حجم الكرة:

الجدول الدوري

1																	18
1 H 1.008	2															2 He 4.003	
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -
			57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
			89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- **1.1:** نسبة تحول النيتروجين $51.0\% =$.
- **1.2:** $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$; $m_{\text{CO}_2} = 5.46 \text{ kg} \approx 5.5 \text{ kg}$ لكل 1.0 kg من الهيدروجين. الأنواع الكيميائية هي الميثان C ، والماء O ، وثاني أكسيد الكربون $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ، والهيدروجين $[\text{H}][\text{H}]$.
- **1.3:** $m_{\text{CO}_2, \text{blue}} = 9.74 \times 10^4 \text{ kg} \approx 9.7 \times 10^4 \text{ kg}$.
- **1.4:** تخليق الميثانول: $K = 2.26 \times 10^{-5}$. تكون أول أكسيد الكربون: $K = 1.05 \times 10^{-2}$. كلاهما بلا أبعاد وينطبق عند 250°C .
- **1.5:** الحفاز A : 2.52 ; الحفاز B : 3.54 ، بوحدة $\text{g}_{\text{MeOH}} \text{g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ، أو 2.5 و 3.5 برقمين معنويين.
- **1.6:** $\text{TOF}_A = 41.6 \text{ h}^{-1}$ و $\text{TOF}_B = 20.1 \text{ h}^{-1}$ ، أو 42 و 20 h^{-1} برقمين معنويين.
- **1.7:** a . يمتلك الحفاز A مواقع فعالة أكثر كفاءة.

الحل

للأنواع الجزيئية المستخدمة في الحل الأسماء وتمثيلات SMILES الآتية:

الصيغة	الاسم	SMILES
N_2	النيتروجين	$\text{N}\#\text{N}$
H_2	الهيدروجين	$[\text{H}][\text{H}]$
NH_3	الأمونيا	N
CH_4	الميثان	C
H_2O	الماء	O
CO	أول أكسيد الكربون	$[\text{+O}]\#[\text{-C}]$
CO_2	ثاني أكسيد الكربون	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$
CH_3OH	الميثانول	CO
N_2O	أكسيد النيتروز	$\text{N}\#[\text{N+}][\text{O-}]$

التمثيل الذري لـ SMILES للنحاس الفلزي هو $[\text{Cu}]$. ويمكن ترميز أكسيد النحاس (II)، CuO ، وأكسيد النحاس (I)، Cu_2O ، بوصفهما وحدتي صيغة أيونيتين شكليتين بالتمثيلين $[\text{Cu}+2]$ و $[\text{O-2}]$ و $[\text{Cu+}]$ و $[\text{O-2}]$ و $[\text{Cu+}]$ و $[\text{O-2}]$ ، على الترتيب. هذه المواد الصلبة ذات بُنى ممتدة؛ ولا تحدد هذه الترميزات شبكاتها البلورية أو التناسق على أسطحها.

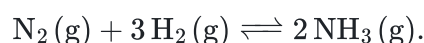
لاتزانات الغازات، استخدم فعاليات الغاز المثالي،

$$a_i = \frac{p_i}{p^\circ}, \quad p^\circ = 1 \text{ bar}.$$

وهذا يجعل ثوابت الاتزان الديناميكي الحراري بلا أبعاد.

1.1 — نسبة تحول النيتروجين عند الاتزان

معادلة تفاعل تخليق الأمونيا الموزونة هي



من البيانات الترموكيميائية المعطاة،

$$\Delta_r H^\circ = 2(-45.9) = -91.8 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= 2(192.8) - 191.6 - 3(130.7) \\ &= -198.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

$$T = 400 + 273.15 = 673.15 \text{ K عند}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ &= -91800 - (673.15)(-198.1) \\ &= 41551 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

إن،

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{41551}{8.314(673.15)}\right) = 5.96535 \times 10^{-4}.$$

لنأخذ مزيجاً ابتدائياً من 1 mol من النيتروجين و3 mol من الهيدروجين. ولتكن x الكسر المتحول من النيتروجين.

النوع الكيميائي	الكمية الابتدائية / mol	الكمية عند الاتزان / mol
N ₂	1	1 - x
H ₂	3	3(1 - x)
NH ₃	0	2 x
المجموع	4	4 - 2 x

$$p_i = y_i P \text{ بما أن}$$

$$\begin{aligned}K &= \frac{(p_{\text{NH}_3}/p^\circ)^2}{(p_{\text{N}_2}/p^\circ)(p_{\text{H}_2}/p^\circ)^3} \\ &= \frac{4x^2(4-2x)^2}{27(1-x)^4} \left(\frac{p^\circ}{P}\right)^2.\end{aligned}$$

عند $P/p^\circ = 100$ ، نحصل بأخذ الجذر التربيعي الموجب على

$$\frac{x(2-x)}{(1-x)^2} = \frac{\sqrt{27}}{4}(100)\sqrt{K} = 3.17278.$$

$$\text{باستخدام } x(2-x) = 1 - (1-x)^2$$

$$\frac{1}{(1-x)^2} - 1 = 3.17278,$$

ومن ثم فإن الجذر المقبول فيزيائياً هو

$$x = 1 - \frac{1}{\sqrt{4.17278}} = 0.510461.$$

وعليه،

$$\boxed{\text{نسبة تحول النيتروجين} = 100x = 51.0\%}.$$

1.2 — ثاني أكسيد الكربون الناتج من عملية الإصلاح المجمعة

الخطوتان الموزونتان هما الإصلاح البخاري،



وتفاعل إزاحة غاز الماء،



بجمعهما وحذف أول أكسيد الكربون الوسيط، نحصل على



$$M_{H_2} = 2(1.008) = 2.016 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M_{CO_2} = 12.01 + 2(16.00) = 44.01 \text{ g mol}^{-1}.$$

يترافق مول واحد من ثاني أكسيد الكربون مع أربعة مولات من الهيدروجين. ومن ثم

$$m_{CO_2} = (1.0 \text{ kg}) \frac{44.01}{4(2.016)}$$

$$= 5.4576 \text{ kg}.$$

إن،

$$m_{CO_2} \approx 5.5 \text{ kg لكل } 1.0 \text{ kg of hydrogen.}$$

1.3 — احتجاز ثاني أكسيد الكربون لإنتاج الأمونيا الزرقاء

اعتبر مروراً واحداً للتغذية الستوكيومترية وصولاً إلى الاتزان. وللنيتروجين والهيدروجين الكسر المتحول نفسه x ، لأنهما يُزودان ويُستهلكان بنسبة 1 : 3.

لكل $2x \text{ mol}$ من الأمونيا المتكوّنة، تحتوي التغذية الابتدائية على 3 mol من الهيدروجين. لذلك،

$$n_{H_2, \text{ feed}} = \frac{3}{2x} n_{NH_3}.$$

الكتلة المولية للأمونيا هي

$$M_{NH_3} = 14.01 + 3(1.008) = 17.034 \text{ g mol}^{-1}.$$

وعليه،

$$m_{H_2, \text{ feed}} = m_{NH_3} \frac{3M_{H_2}}{2xM_{NH_3}}$$

$$= (40000 \text{ kg}) \frac{3(2.016)}{2(0.510461)(17.034)}$$

$$= 13911.1 \text{ kg}.$$

تنتج عملية الإصلاح الفعلية 7.0 kg من ثاني أكسيد الكربون لكل كيلوغرام من الهيدروجين المزود. وبالتالي،

$$m_{CO_2, \text{ blue}} = 7.0 m_{H_2, \text{ feed}}$$

$$= 97377.9 \text{ kg}.$$

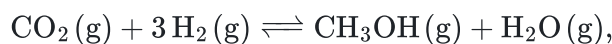
يجب احتجاز كل هذه الكمية من ثاني أكسيد الكربون:

$$m_{CO_2, \text{ blue}} \approx 9.7 \times 10^4 \text{ kg}.$$

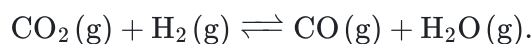
يلزم استخدام عامل التحول لأن جزءاً من الهيدروجين المزود يبقى دون تفاعل عند الاتزان.

1.4 — ثابتا الاتزان لتكوّن الميثانول وأول أكسيد الكربون

التفاعلان هما تخليق الميثانول،



وتفاعل إزاحة غاز الماء العكسي،



لنأخذ تغذية تحتوي على 1.000 mol من ثاني أكسيد الكربون و 4.000 mol من الهيدروجين. ولتكن ξ_M و ξ_{CO} مقدارَي تقدم تفاعلي تخليق الميثانول وتكوّن أول أكسيد الكربون.

تعطي نسبة تحول ثاني أكسيد الكربون

$$\xi_M + \xi_{CO} = 0.300 \text{ mol}.$$

وتعطي نسبة تحول الهيدروجين

$$3\xi_M + \xi_{CO} = (0.185)(4.000) = 0.740 \text{ mol.}$$

بالطرح،

$$2\xi_M = 0.440 \text{ mol,}$$

ومن ثم

$$\xi_M = 0.220 \text{ mol,} \quad \xi_{CO} = 0.080 \text{ mol.}$$

التركيب عند الاتزان والضغط الجزئية عند $P = 50 \text{ bar}$ هي:

النوع الكيميائي	الكمية عند الاتزان / mol	الضغط الجزئي / bar
CO ₂	$1 - 0.220 - 0.080 = 0.700$	7.6754
H ₂	$4 - 3(0.220) - 0.080 = 3.260$	35.7456
CH ₃ OH	0.220	2.4123
H ₂ O	$0.220 + 0.080 = 0.300$	3.2895
CO	0.080	0.87719
المجموع	4.560	50.000

لتخليق الميثانول، $\Delta\nu = -2$. لذلك،

$$K_M = \frac{a_{CH_3OH}a_{H_2O}}{a_{CO_2}a_{H_2}^3}.$$

بالتعويض بـ $a_i = (n_i/n_{\text{tot}})(P/p^\circ)$ ،

$$K_M = \frac{(0.220)(0.300)(4.560)^2}{(0.700)(3.260)^3} \left(\frac{1}{50} \right)^2$$

$$= 2.26351 \times 10^{-5}.$$

وعليه،

$$K_M = 2.26 \times 10^{-5}.$$

لتكوّن أول أكسيد الكربون، $\Delta\nu = 0$ ، ولذلك يُختزل كلٌّ من الضغط الكلي والكمية الكلية:

$$K_{CO} = \frac{a_{CO}a_{H_2O}}{a_{CO_2}a_{H_2}}$$

$$= \frac{(0.080)(0.300)}{(0.700)(3.260)}$$

$$= 0.0105171.$$

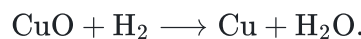
ومن ثم،

$$K_{CO} = 1.05 \times 10^{-2}.$$

كلا الثابتين بلا أبعاد ويوافقان $250^\circ\text{C} = 523.15 \text{ K}$.

1.5 — إنتاج الميثانول لكل كتلة كلية من النحاس

في الخطوة 1، يُختزل أكسيد النحاس (II) بالكامل:



يختزل مول واحد من الهيدروجين مولاً واحداً من النحاس. وعليه،

$$n_{\text{Cu, total}} = n_{\text{H}_2, \text{ step 1}}.$$

باستخدام $M_{\text{Cu}} = 63.55 \text{ g mol}^{-1}$ ، يكون محتوى النحاس في الحفازين

$$\left(\frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{cat}}}\right)_A = (5.0 \times 10^{-3})(63.55) = 0.31775 \text{ g}_{\text{Cu}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1},$$
$$\left(\frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{cat}}}\right)_B = (4.0 \times 10^{-3})(63.55) = 0.25420 \text{ g}_{\text{Cu}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}.$$

اقسم كل معدل إنتاج مسجل على الكسر الكتلي للنحاس في الحفاز المقابل:

$$r_{A,\text{Cu}} = \frac{0.80}{0.31775} = 2.5177 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{ h}^{-1},$$
$$r_{B,\text{Cu}} = \frac{0.90}{0.25420} = 3.5405 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{ h}^{-1}.$$

إذن، برقمين معنويين،

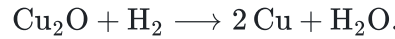
$$r_{A,\text{Cu}} = 2.5, \quad r_{B,\text{Cu}} = 3.5 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{ h}^{-1}.$$

1.6 — ترددات الدوران التحفيزي

الأكسدة الانتقائية للنحاس السطحي في الخطوة 2 هي



في الخطوة 3، يُختزل أكسيد النحاس (I) الناتج:



وعليه، يقابل مول واحد من الهيدروجين المستهلك في الخطوة 3 مولين من النحاس السطحي، ومن ثم مولين من المواقع الفعالة:

$$n_{\text{sites}} = 2n_{\text{H}_2, \text{ step } 3}.$$

لكل غرام من الحفاز،

$$n_{\text{sites},A} = 2(0.30) = 0.60 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1},$$
$$n_{\text{sites},B} = 2(0.70) = 1.40 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1}.$$

وتقابل هاتان القيمتان نسبتي تشتت النحاس الآتيتين:

$$D_A = \frac{0.60}{5.0} = 12\%, \quad D_B = \frac{1.40}{4.0} = 35\%.$$

الكتلة المولية للميثانول هي

$$M_{\text{CH}_3\text{OH}} = 12.01 + 4(1.008) + 16.00 = 32.042 \text{ g mol}^{-1}.$$

حسب التعريف،

$$TOF = \frac{\text{عدد مولات الميثانول المنتجة في الساعة}}{\text{عدد مولات المواقع الفعالة}}.$$

للحفاز A،

$$TOF_A = \frac{0.80/32.042}{0.60 \times 10^{-3}} = 41.612 \text{ h}^{-1}.$$

للحفاز B،

$$TOF_B = \frac{0.90/32.042}{1.40 \times 10^{-3}} = 20.063 \text{ h}^{-1}.$$

إذن،

$$TOF_A \approx 42 \text{ h}^{-1}, \quad TOF_B \approx 20 \text{ h}^{-1}.$$

لا تلزم مساحتا السطح النوعيتان لهذا الحساب، لأن استهلاك الهيدروجين يقيس مباشرة كمية النحاس السطحي الفعال.

1.7 — كفاءة المواقع الفعالة

تُقاس كفاءة المواقع الفعالة بتردد الدوران التحفيزي. وهنا،

$$\frac{TOF_A}{TOF_B} = \frac{41.612}{20.063} \approx 2.07.$$

لذلك ينتج كل موقع فعال على الحفاز A ، في وحدة الزمن، نحو ضعفي كمية الميثانول التي ينتجها موقع فعال على الحفاز B . اختر:

مواقع فعالة أكثر كفاءة A يمتلك الحفاز a.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: الأنف الإلكتروني

تزداد شعبية مستشعرات الغازات المقاومة، ولا سيما تلك التي تستخدم أكاسيد الفلزات شبه الموصلة (SMOX). فهي قادرة على كشف كميات ضئيلة من الشوائب، وصغيرة الحجم ومستقرة، ويسهل تصنيعها واستخدامها. وهذه الخصائص تجعل مستشعرات SMOX متميزة بين الأنواع العديدة من مستشعرات الغازات التي تعمل وفق مبادئ فيزيائية وكيميائية مختلفة.

يمثل الأكسيد المختلط X ، الذي يمتلك البنية البلورية للإسبينيل العادي، $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$ ، مثالاً على إحدى مواد SMOX هذه. ويمكن الحصول على X بتحلل أكسالات الفلز Z المميّهة البلورية $ZC_2O_4 \cdot kH_2O$ في الهواء. وعند تسخين الهيدرات البلورية إلى $140^\circ C$ ، فإنها تفقد 19.7% من كتلتها. ويؤدي استمرار التسخين في الهواء إلى تكوّن 2.407 g من X الأسود اللون عند $500^\circ C$ ، و 3.8 dm^3 من ثنائي أكسيد الكربون عند ضغط 101325 Pa.

2.1 حدّد صيغة X وقيمة k في $ZC_2O_4 \cdot kH_2O$. 4 نقاط

في بنى الإسبينيل، تشكّل ذرات الأكسجين شبكة مكعبة متمركزة الوجوه (FCC). وفي الإسبينيلات العادية، تشغل كاتيونات A^{2+} جزءاً من المواقع الشبكية رباعية السطوح، وتشغل كاتيونات B^{3+} جزءاً من المواقع الشبكية ثمانية السطوح.

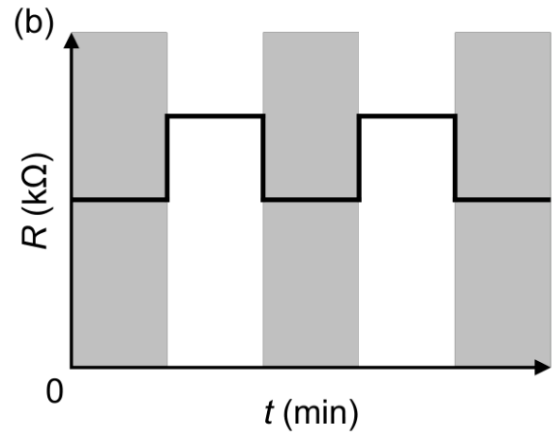
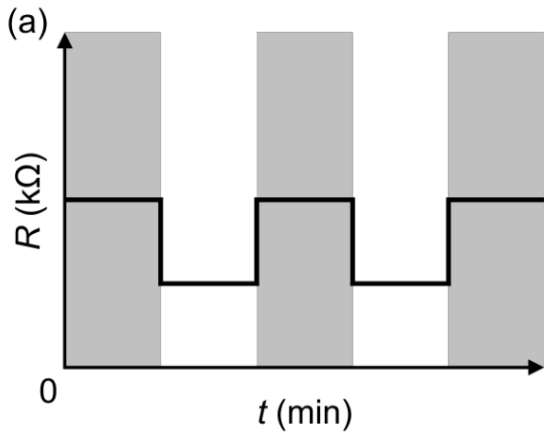
2.2 احسب النسبة المئوية للمواقع رباعية السطوح المشغولة في حالة إسبينيل عادي $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$. نقطتان

إضافة إلى الإسبينيلات العادية، تصف الصيغة العامة MM'_2O_4 أيضاً بنى الإسبينيل المعكوس والمختلط. وهنا تمثل M الكاتيونات ذات التناسق رباعي السطوح، وتمثل M' الكاتيونات ذات التناسق ثماني السطوح، ولكن، خلافاً للإسبينيلات العادية، لا تقتصر كاتيونات بعينها على موقع شبكي واحد. ومن خصائص بنى الإسبينيل المعكوس أن التوزيع الإلكتروني لكاتيونات المواقع M' هو d^0 أو d^5 أو d^{10} .

2.3 اختر في ورقة الإجابة صيغتين من الصيغ المعطاة تتوافقان مع بنية الإسبينيل المعكوس: Mn_3O_4 ، $NiFe_2O_4$ ، Fe_3O_4 ، $FeCr_2O_4$. نقطة واحدة

أشباه الموصلات مواد تحتوي مداراتها على فائض صغير أو نقص صغير من الإلكترونات، مما يؤدي إلى شحنات سالبة أو موجبة (فجوات)، على الترتيب. ويمكن لهذه الشحنات أن تتحرك عبر شبه الموصل وتتيح له توصيل الكهرباء. ويمكن للتفاعلات الكيميائية أن تزيد الشحنة على شبه الموصل أو تقللها، فتغيّر موصليته.

يمثل X مثالاً على شبه موصل تحمل فيه الشحنات الموجبة (الفجوات) التيار الكهربائي. وفي مستشعر غازات مقاوم قائم على X ، تُقاس المقاومة R مع الزمن t ، أثناء تمرير غاز فوق المستشعر. ويتيح ذلك حدوث تفاعلات أكسدة واختزال بين الغاز وسطح شبه الموصل، فتتغير مقاومة المستشعر تبعاً لخصائص الغاز المانحة أو المستقبلية للإلكترونات. يبيّن الشكل 1 نوعي الإشارة المختلفين اللذين يُحصل عليهما بهذه الطريقة.



الشكل 1: رسم بياني للمقاومة بدلالة الزمن لنوعين محتملين من الإشارات، (a) و (b).

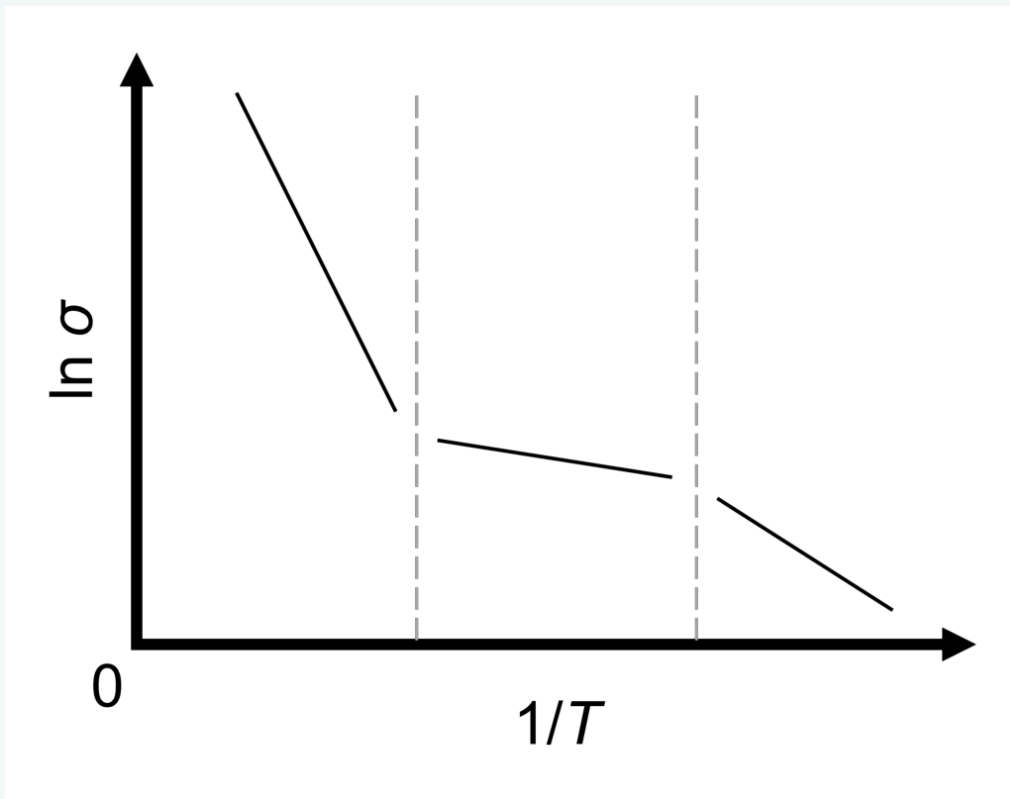
الأشرطة الرمادية = هواء، والأشرطة البيضاء = هواء + الغاز المراد تحليله.

2.4 اربط نوع الإشارة (a أو b) الناتجة من المستشعر القائم على **X** بالغازات المراد تحليلها (NH_3 , NO_2 , O_3 , H_2S) أثناء الكشف عنها بتراكيز منخفضة. **نقطتان**

يصف قانون أرهينيوس اعتماد الموصلية النوعية (σ) للمادة **X** على درجة الحرارة: $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a/(RT))$ ، حيث تمثل E_a طاقة تنشيط التوصيل. ويمكن تمييز ثلاثة أنواع من التوصيل في نطاقات مختلفة من درجات الحرارة:

التأين (I): 444–570 K، والشوائب (II): 585–765 K، والتوصيل الذاتي (III): 800–905 K.

يوضح الرسم التخطيطي أدناه العلاقة بين الموصلية ودرجة الحرارة في نطاقات درجات الحرارة الثلاثة.



2.5 استناداً إلى الرسم التخطيطي أعلاه، رتب طاقات التنشيط المرتبطة بأنواع التوصيل المختلفة، $E_a(I)$ و $E_a(II)$ و $E_a(III)$ ، من الأكبر إلى الأصغر. **3 نقاط**

ثابت أفوغادرو:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	ثابت الغازات:	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
----------------	--	---------------	---

• 2.4: (a) الأوزون، O_3 ، $O=[+O] [-O]$ ، وثنائي أكسيد النيتروجين، NO_2 ، $O=[+N] [-O]$ ؛ (b) كبريتيد الهيدروجين، H_2S ، S ، والأمونيا، NH_3 ، N .

• 2.5: $E_a(III) > E_a(I) > E_a(II)$.

الحل

2.1 — تحديد هوية الأكسيد والهيدرات

بما أن المادة السلفية تحتوي على فلز واحد فقط، فلا بد أن يحتوي الإسبينيل على ذلك الفلز في حالتي أكسدة، وأن تكون صيغته Z_3O_4 . وتكون الأكسدة الكلية للأكسالات اللامائية في الهواء كما يأتي:



وعليه،

$$n(Z_3O_4) = \frac{n(CO_2)}{6}.$$

باعتبار درجة حرارة الغاز هي درجة حرارة التحلل المذكورة،

$$T = 500 + 273.15 = 773.15 \text{ K}, \quad V = 3.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3.$$

يعطي قانون الغاز المثالي، مع الاحتفاظ بخانات إضافية لتقادي أخطاء التقريب،

$$\begin{aligned} n(CO_2) &= \frac{pV}{RT} \\ &= \frac{(101325 \text{ Pa})(3.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(773.15 \text{ K})} \\ &= 0.0598999 \dots \text{ mol} \approx 0.060 \text{ mol}. \end{aligned}$$

ومن ثم تكون الكتلة المولية للفلز:

$$\begin{aligned} M(Z) &= \frac{M(Z_3O_4) - 4M(O)}{3} \\ &= \frac{1}{3} \left[\frac{6(2.407 \text{ g})}{0.0598999 \dots \text{ mol}} - 4(16.00 \text{ g mol}^{-1}) \right] \\ &\approx 59 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

يتوافق ذلك مع الكوبالت، الذي تبلغ كتلته المولية المعطاة 58.93 g mol^{-1} . ومع أكسيده الأسود ذي بنية الإسبينيل العادي، أكسيد الكوبالت(II,III):



وتكون كتلته المولية:

$$M(Co_3O_4) = 3(58.93) + 4(16.00) = 240.79 \text{ g mol}^{-1}.$$

في الإسبينيل العادي، تشغل أيونات الكوبالت(II)، Co^{2+} ، $[Co+2]$ ، المواقع رباعية السطوح؛ وتشغل أيونات الكوبالت(III)، Co^{3+} ، $[Co+3]$ ، المواقع ثمانية السطوح. وتتكون شبكة الأنيونات من أيونات الأكسيد، O^{2-} ، $[O-2]$. ولا ترمز تمثيلات SMILES هذه للأيونات المنفردة الشبكة البلورية الممتدة أو أشكالها الهندسية التناسقية.

الكتلة المفقودة عند $140^\circ C$ هي ماء التبلور. باستخدام

$$M(CoC_2O_4) = 58.93 + 2(12.01) + 4(16.00) = 146.95 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{و} M(H_2O) = 18.016 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\frac{18.016k}{146.95 + 18.016k} = 0.197.$$

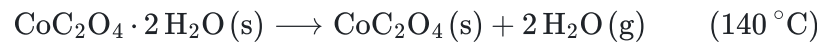
إذن،

$$k = \frac{0.197(146.95)}{(1 - 0.197)(18.016)} = 2.001 \dots,$$

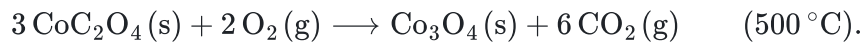
ومن ثم

$$\boxed{k = 2}.$$

خطوتنا التفاعل الموزونتان هما:



و



بالنسبة إلى ثنائي الهيدرات، يكون المحتوى المائي المحسوب:

$$\frac{2(18.016)}{146.95 + 2(18.016)} \times 100\% = 19.69 \dots \% \approx 19.7\%.$$

الأنواع الجزيئية في هذه المعادلات هي الماء O، وثنائي الأكسجين O=O، وثنائي أكسيد الكربون O=C=O. ولأيون الأكسالات، $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ، تمثيل SMILES هو $\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})[\text{O}-][\text{O}-]$. والتمثيل الأيوني بنظام SMILES لأكسالات الكوبالت(II) ثنائية الهيدرات، الذي يعبر عن التركيب فقط، هو $[\text{Co}+2].[\text{O}].[\text{O}].[\text{O}-].[\text{O}-]$. وهو لا يحدد البنية التناسقية للمادة الصلبة. ولا يحدد تمثيل SMILES لثنائي الأكسجين حالته القاعية الثلاثية.

2.2 — إشغال المواقع رباعية السطوح

يحتوي ترتيب مكعب متمركز الوجوه يضم N من أيونات الأكسيد على $2N$ من الفجوات رباعية السطوح.

تحتوي كل وحدة صيغة من الإسبينيل العادي على أربعة أيونات أكسيد، يقابلها

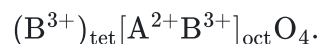
$$2 \times 4 = 8$$

فجوات رباعية السطوح. ولا يشغل فجوة رباعية السطوح سوى كاتيون A^{2+} الوحيد فيها؛ أما كاتيون B^{3+} فيشغلان فجوات ثمانية السطوح. وعليه،

$$\boxed{\text{نسبة إشغال المواقع رباعية السطوح} = \frac{1}{8} \times 100\% = 12.5\%}.$$

2.3 — اختيار الإسبينيلات المعكوسة

في الإسبينيل العادي، يشغل الكاتيون ثنائي التكافؤ المواقع رباعية السطوح، وتشغل الكاتيونات ثلاثية التكافؤ المواقع ثمانية السطوح. أما الإسبينيل المعكوس فله التوزيع الآتي:

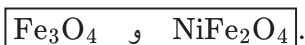


الأيونات المعنية هي الحديد(II) $[\text{Fe}+2]$ ، والحديد(III) $[\text{Fe}+3]$ ، والنيكل(II) $[\text{Ni}+2]$ ، والمنغنيز(II) $[\text{Mn}+2]$ ، والمنغنيز(III) $[\text{Mn}+3]$ ، والكروم(III) $[\text{Cr}+3]$.

وتوزيعاتها في الأكاسيد الأربعة المرشحة هي:

النوع	الكاتيونات ثمانية السطوح لكل وحدة صيغة	الكاتيونات رباعية السطوح لكل وحدة صيغة	الأكسيد
معكوس	d^5, Fe^{3+} ، و d^6, Fe^{2+}	d^5, Fe^{3+}	Fe_3O_4 ، أكسيد الحديد(II,III) (المغنيتيت)
معكوس	d^5, Fe^{3+} ، و d^8, Ni^{2+}	d^5, Fe^{3+}	NiFe_2O_4 ، فيريت النيكل(II)
عادي	أيونان من Mn^{3+} ، لكل منهما d^4	d^5, Mn^{2+}	Mn_3O_4 ، أكسيد المنغنيز(II,III)
عادي	أيونان من Cr^{3+} ، لكل منهما d^3	d^6, Fe^{2+}	FeCr_2O_4 ، كروميت الحديد(II)

تساوي طاقة استقرار المجال البلوري لأيون Fe^{3+} عالي اللف المغزلي، ذي التوزيع d^5 ، صفراً في كل من التناسق رباعي السطوح والتناسق ثماني السطوح. ولذلك فإن تفضيل Fe^{2+} ، ولا سيما Ni^{2+} ، للتناسق ثماني السطوح يرجح الترتيب المعكوس في الفيريتين. أما في المركبين المرشحين الآخرين، فإن Mn^{3+} و Cr^{3+} يفضلان التناسق ثماني السطوح، مما يدعم الترتيب العادي. إذن الصيغتان اللتان ينبغي اختيارهما هما:



يبدو أن المعيار الوارد في نص المسألة، الذي ينص على أن كاتيونات M' (ثمانية السطوح) في الإسبينيل المعكوس لها توزيع إلكتروني d^0 أو d^5 أو d^{10} ، يتضمّن خطأً في تسمية المواقع: ففي كلتا بنيتي الإسبينيل المعكوس المختارتين، تشغل المواقع ثمانية السطوح أيونات Fe^{2+} ذات التوزيع d^6 أو أيونات Ni^{2+} ذات التوزيع d^8 إلى جانب أيونات Fe^{3+} ذات التوزيع d^5 ، بينما لا تشغل المواقع رباعية السطوح إلا أيونات Fe^{3+} ذات التوزيع d^5 .

2.4 — استجابة المستشعر للغازات

الأكسيد هو شبه موصل من النوع **p**: حاملات الشحنة المتحركة فيه هي الفجوات. يسحب الغاز المؤكسد المستقبل للإلكترونات إلكترونات من سطح شبه الموصل، فيزيد تركيز الفجوات. وتزداد الموصلية وتنخفض المقاومة، فتنتج الإشارة **(a)** خلال الفترات البيضاء. ويؤدّ الغاز المختزل المانح للإلكترونات السطح بالإلكترونات تتحد مجدداً مع الفجوات. فتتخفض الموصلية وتزداد المقاومة، وتنتج الإشارة **(b)**.

المادة المراد تحليلها	سلوك الأكسدة والاختزال	التأثير في تركيز الفجوات	المقاومة أثناء التعرض	الإشارة
كبريتيد الهيدروجين، H_2S ، S	مختزل؛ مانح للإلكترونات	ينخفض	تزداد	b
الأوزون، O_3 ، $\text{O}=[+\text{O}][-\text{O}]$	مؤكسد؛ مستقبل للإلكترونات	يزداد	تنخفض	a
ثنائي أكسيد النيتروجين، NO_2 ، $[\text{O}-]$	مؤكسد؛ مستقبل للإلكترونات	يزداد	تنخفض	a
الأمونيا، NH_3 ، N	مختزل؛ مانح للإلكترونات	ينخفض	تزداد	b

يُظهر تمثيلاً SMILES للأوزون وثنائي أكسيد النيتروجين صيغة رنين واحدة لكل منهما. وكلا الجزيئين منحني، وثنائي أكسيد النيتروجين جذر حر. وقد وُصف أعلاه انتقال الإلكترونات عند السطح والتغيرات الناتجة عنه في تركيز حاملات الشحنة؛ ولا تُظهر تمثيلات SMILES الجزيئية وحدها هذه الظواهر.

2.5 — ترتيب طاقات التنشيط

بأخذ لوغاريتم طرفي تعبير أرهينيوس،

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}.$$

إذن ميل الرسم البياني لـ $\ln \sigma$ بدلالة $1/T$ هو:

$$\boxed{\text{الميل} = -\frac{E_a}{R}}.$$

تقابل القيمة المطلقة الأكبر للميل السالب طاقة تنشيط أكبر.

بما أن الإحداثي الأفقي هو $1/T$ ، فإن درجة الحرارة تنخفض من اليسار إلى اليمين. ولذلك تمثل المقاطع الثلاثة ما يأتي:

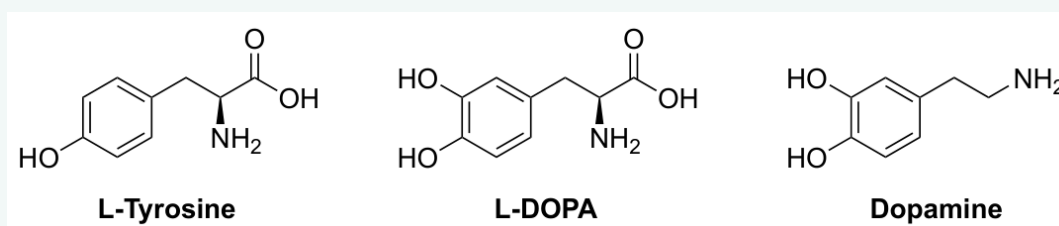
الموضع في الرسم البياني	نطاق درجات الحرارة	نوع التوصيل	القيمة المطلقة للميل
اليسار	K 905–800	ذاتي، III	الأكبر
الوسط	K 765–585	الشوائب، II	الأصغر
اليمن	K 570–444	التأين، I	متوسطة

$$E_a(\text{III}) > E_a(\text{I}) > E_a(\text{II}).$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: التيروسيناز

يؤدي إنزيم التيروسيناز 3-أحادي الأكسجيناز دوراً بيولوجياً مهماً لأنه يحفز الخطوة الأولى والمحددة للسرعة في التخليق الحيوي للناقل العصبي الدوبامين. في هذه الخطوة الأولى، يُنتج L-DOPA من الحمض الأميني L-تيروزين (Tyr) بوجود الأكسجين المذاب وحمض رباعي هيدروفوليك وأيونات الحديد الثنائي. وفي خطوة لاحقة، يحول إنزيم آخر L-DOPA إلى دوبامين.

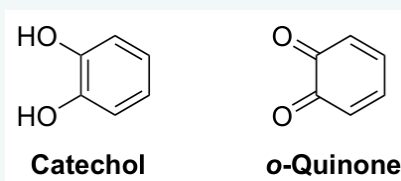


يُوصف نشاط إنزيم التيروسيناز 3-أحادي الأكسجيناز وصفاً جيداً بأبسط نموذج لعمل الإنزيمات، وهو معادلة ميكائيليس-منتن. وتعطي هذه المعادلة سرعة تكون L-DOPA (r) بدلالة تركيز الإنزيم (E) والركيزة Tyr (S) كما يأتي:

$$r = \frac{k[E][S]}{K_M + [S]}$$

يمكن استخدام القيم الآتية لتردد الدوران التحفيزي للإنزيم ($k = 250 \text{ min}^{-1}$) وثابت ميكائيليس ($K_M = 0.49 \text{ mmol dm}^{-3}$) في هذه المسألة عند الحاجة.

يُعطل الكاتيكول (1,2-ثنائي هيدروكسي بنزين) إنزيم التيروسيناز 3-أحادي الأكسجيناز بصورة غير عكوسة بتحويله إلى صورة غير نشطة. وعند مزج عينة من الكاتيكول منقاة بعناية مع الإنزيم في غياب الأكسجين المذاب، لا يُلاحظ أي تغيير على الإطلاق. ولذلك، لا بد أن يكون لتفاعل الكاتيكول مع الأكسجين المذاب، الذي يُنتج o -كينون، أهمية في ذلك.



يمكن دراسة هذه العملية في غياب الإنزيم. وقد أعطت تجربة اختبارية في مفاعل غير متصل بالهواء المحيط، عند 37°C وعند pH يساوي 7.5، البيانات الحركية الآتية:

الزمن (min)	تركيز الكاتيكول (mmol dm^{-3})	تركيز الأكسجين (mmol dm^{-3})	تركيز o -كينون ($\mu\text{mol dm}^{-3}$)
0	2.00	0.200	0
20.0	1.97	0.170	30
40.0	1.94	0.140	60
60.0	1.91	0.111	89
80.0	1.88	0.083	117
100.0	1.85	0.054	146

3.1 — 5.0 نقاط

حدّد الناتج الثانوي الوحيد (وهو ليس أحد الجزيئات المبيّنة في الجدول أعلاه)، واكتب المعادلة الموزونة للعملية باستخدام الصيغ الجزيئية، استناداً إلى البيانات الحركية.

3.2 — 2.0 نقطتان

احسب السرعة الابتدائية (r_0) لتكوّن *o*-كينون في هذه التجربة، بوحدة مناسبة.

حدّد قانون سرعة العملية بتغيير التراكيز الابتدائية للمتفاعلات. ولم يؤثر تغيير تركيز الأكسجين في السرعة الابتدائية للعملية. وأعطى استخدام تراكيز مختلفة من الكاتيكول السرعات الابتدائية الآتية لتكوّن *o*-كينون:

تركيز الكاتيكول (mmol dm^{-3})	السرعة الابتدائية لتكوّن <i>o</i> -كينون ($\mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$)
1.0	0.75
4.0	3.0
6.0	4.5
8.0	6.0
10.0	7.5

3.3 — 5.0 نقاط

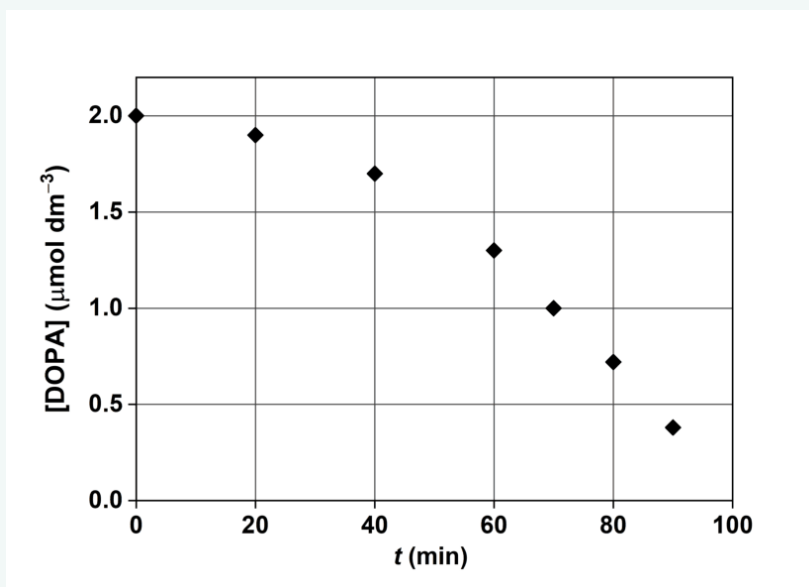
حدّد قانون سرعة التفاعل بين الكاتيكول والأكسجين الذي يُنتج *o*-كينون. احسب ثابت سرعة هذه العملية (k_{catechol}) بوحدة مناسبة.

في تجارب منفصلة، تأكّد أن لا *o*-كينون ولا الناتج الثانوي يُعطّل الإنزيم بمفرده، ولا حتى عند اجتماعهما معاً.

لكن تجربة جرى فيها تفاعل الإنزيم مع الكاتيكول بوجود الأكسجين المذاب أظهرت حدوث التعطيل.

أُجريت التجربة في وعاء مفتوح بحيث يمكن تعويض أي أكسجين يُستهلك في العملية باستمرار من الهواء. وكان التركيز الابتدائي للإنزيم 4.2 nmol dm^{-3} ، والتركيز الابتدائي للكاتيكول $2.00 \text{ mmol dm}^{-3}$ ، عند 37°C وعند pH يساوي 7.5.

أُخذت عينات بانتظام من مزيج تفاعل الإنزيم والكاتيكول، وقيس نشاط الإنزيم بإضافة L-تيروزين وحامض رباعي هيدروفوليك وأيونات الحديد الثنائي. وأثناء قياسات نشاط الإنزيم، كان تركيز L-تيروزين المضاف $10.0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ، وقيس تركيز L-DOPA في كل عينة من عينات اختبار النشاط بعد 2.0 دقيقة. وحُصل على النتائج الآتية:



زمن تفاعل التعطيل t (min)	تركيز L-DOPA بعد 2.0 دقيقة من بدء اختبار النشاط ($\mu\text{mol dm}^{-3}$) [DOPA]
0	2.0
20.0	1.9

زمن تفاعل التعطيل t (min)	تركيز L-DOPA بعد 2.0 دقيقة من بدء اختبار النشاط [DOPA] ($\mu\text{mol dm}^{-3}$)
40.0	1.7
60.0	1.3
70.0	1.00
80.0	0.72
90.0	0.38

3.4 — 4.0 نقاط

اشتق صيغة تتيح لك حساب التركيز الفعلي للإنزيم النشط ($[E]$) من بيانات هذه التجارب بدلالة k ($= 250 \text{ min}^{-1}$)، و K_M ($= 0.49 \text{ mmol dm}^{-3}$)، و/أو تراكيز الكواشف.

يُوصف تغير تركيز الإنزيم النشط بدلالة الزمن وصفاً جيداً بقطع مكافئ ($[E] = [E]_0 - k_{\text{obs}} t^2$)، حيث k_{obs} ثابت سرعة مرصود (أي ثابت يمكن كتابته لاحقاً على هيئة تركيب من ثوابت سرعات الخطوات الأولية والتراكيز الابتدائية)، و $[E]_0$ هو التركيز الابتدائي للإنزيم.

3.5 — 3.0 نقاط

أعط قيمة k_{obs} بوحدة مناسبة.

3.6 — 3.0 نقاط

حدّد عمر النصف الأول لتفاعل تعطيل الإنزيم. اشتق صيغة تعطي عمر النصف الأول بدلالة التركيز الابتدائي للإنزيم و k_{obs} . حدّد أعمار النصف الأولى لتعطيل الإنزيم باستخدام تراكيز ابتدائية أخرى من الكاتيكول. وكانت تبعية تراكيز الإنزيم النشط للزمن موصوفة جيداً جداً بقطع مكافئ في هذه الحالات أيضاً.

تركيز الكاتيكول (mmol dm^{-3})	عمر النصف الأول (min)
1.0	140
4.0	35
6.0	23
8.0	17.5
10.0	14

3.7 — 6.0 نقاط

اشتق معادلة سرعة لعملية تعطيل الإنزيم تتفق مع جميع الملاحظات التجريبية.

3.8 — 3.0 نقاط

ما المتفاعلات في الخطوة المحددة للسرعة في عملية تعطيل الإنزيم؟ اختر الخيار الصحيح الوحيد في ورقة الإجابة.

(A) $\text{O}_2 + \text{كاتيكول} \rightarrow \dots$

(B) $\text{كينون-o} + \text{كاتيكول} \rightarrow \dots$

(C) $\text{O}_2 + \text{كينون-o} \rightarrow \dots$

(D) $\text{كاتيكول} + 2 \text{إنزيم} \rightarrow \dots$

(E) $\text{O}_2 + \text{إنزيم} \rightarrow \dots$

(F) $\text{O}_2 + \text{كاتيكول} + 2 \text{إنزيم} \rightarrow \dots$

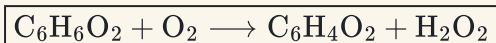
(G) $\text{كاتيكول} + \text{إنزيم} \rightarrow \dots$

(H) $\text{ناتج ثانوي} + \text{إنزيم} \rightarrow \dots$

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 3.1: فوق أكسيد الهيدروجين، H_2O_2 ، وصيغة SMILES هي .00.



$$r_0 = 1.5 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1} \quad \bullet 3.2$$

- 3.3: [كاتيكول] $r = k_{\text{catechol}}$ ، من الرتبة الأولى بالنسبة إلى الكاتيكول ومن الرتبة الصفريّة بالنسبة إلى الأكسجين ضمن المجال المدروس، حيث

$$k_{\text{catechol}} = 7.5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}.$$

- 3.4: لمدة اختبار نشاط $\tau = 2.0 \text{ min}$ ،

$$[E] = \frac{[\text{DOPA}](K_M + [S])}{k\tau[S]}.$$

- 3.5:

$$k_{\text{obs}} \approx 4.2 \times 10^{-4} \text{ nmol dm}^{-3} \text{ min}^{-2} = 4.2 \times 10^{-13} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-2}.$$

- 3.6: نحو 70 min ، حيث

$$t_{1/2} = \sqrt{\frac{[E]_0}{2k_{\text{obs}}}}.$$

- 3.7: بكتابة [كاتيكول] C ، و[كينون- o] Q ، و $C_0 = C(0)$ ، تكون معادلة سرعة متسقة مع المعطيات هي

$$-\frac{d[E]}{dt} = k_I C Q \simeq k_I k_{\text{catechol}} C_0^2 t, \quad k_{\text{obs}} = \frac{1}{2} k_I k_{\text{catechol}} C_0^2.$$

- 3.8: B — الكاتيكول + o -كينون. الكاتيكول: Oc1ccccc1O; o -كينون: O=C1C=CC=CC1=O.

الحل

3.1 — تحديد الناتج الثانوي والتفاعل الموزون

الجزئيات المعنية هي الكاتيكول (بنزين-1,2-ديول)، Oc1ccccc1O، وصيغته C6H6O2؛ وثنائي الأكسجين، O=O؛ و o -كينون (1,2-بنزوكينون)، O=C1C=CC=CC1=O، وصيغته C6H4O2.

خلال أول 20.0 min ،

$$-\Delta[\text{كاتيكول}] = 2.00 - 1.97 = 0.030 \text{ mmol dm}^{-3},$$

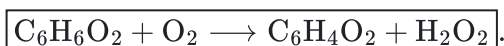
$$-\Delta[O_2] = 0.200 - 0.170 = 0.030 \text{ mmol dm}^{-3},$$

و

$$\Delta[o\text{-كينون}] = 30 \mu\text{mol dm}^{-3} = 0.030 \text{ mmol dm}^{-3}.$$

إذًا يحدث استهلاك الكاتيكول واستهلاك الأكسجين وتكوّن الكينون بنسبة مولية 1 : 1 : 1.

يؤدي تحويل جزيء واحد من الكاتيكول إلى جزيء واحد من الكينون إلى نزع ذرتي هيدروجين. ومع استهلاك جزيء واحد من الأكسجين، يقتضي توازن الذرات أن يكون الناتج المتبقي هو فوق أكسيد الهيدروجين، H2O2، .00:



يحتوي كلا الطرفين على ست ذرات كربون، وست ذرات هيدروجين، وأربع ذرات أكسجين.

3.2 — السرعة الابتدائية لتكوّن الكينون

تعطي الفترة الزمنية الأولى الميل الابتدائي:

$$r_0 \simeq \frac{[\text{كينون}]_{20} - [\text{كينون}]_0}{20.0 - 0} = \frac{30 - 0}{20.0}.$$

وعليه،

$$r_0 = 1.5 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

تعطي الفترة التالية الميل نفسه ضمن دقة البيانات.

3.3 — قانون السرعة وثابت سرعة أكسدة الكاتيكول

نكتب قانون السرعة التجريبي على الصورة

$$r = k_{\text{catechol}} [\text{كاتيكول}]^a [\text{O}_2]^b.$$

لا يغيّر تغيير تركيز الأكسجين السرعة الابتدائية، لذا فإن $b = 0$ ضمن مجال التراكيز المدروس.

تؤدي زيادة تركيز الكاتيكول من 1.0 إلى 4.0 mmol dm^{-3} إلى زيادة السرعة من 0.75 إلى $3.0 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ ، أي إلى أربعة أمثالها أيضًا. ونُظهر جميع القياسات الأخرى التناسب نفسه. ومن ثم فإن $a = 1$ ، و

$$r = k_{\text{catechol}} [\text{كاتيكول}].$$

بتحويل البسط والمقام إلى وحدات تركيز متطابقة،

$$k_{\text{catechol}} = \frac{0.75 \times 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}}{1.0 \text{ mmol dm}^{-3}} = 7.5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}.$$

تنطبق الرتبة الصفرية بالنسبة إلى الأكسجين ما دام الأكسجين متاحًا تحت الظروف التجريبية؛ ولا يعني ذلك أن الأكسدة يمكن أن تستمر دون أكسجين.

3.4 — تركيز الإنزيم النشط من اختبار النشاط

ركيزة اختبار النشاط هي L-تيروزين، N[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(=O)O، والناجم المقيس هو L-DOPA، N[C@@H](Cc1ccc(O)c(O)c1)C(=O)O. تمثّل صيغة SMILES هذه البنى المتعادلة المبينة في ورقة المسألة، ذات التشكيل S لكلا الحمضين الأمينيين من النمط L .

لتكن $\tau = 2.0 \text{ min}$ مدة اختبار النشاط، وهي تختلف عن زمن التعطيل t . لا يتجاوز التركيز الأقصى للناجم $2.0 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ، مقارنةً بتركيز الركيزة البالغ $10.0 \text{ mmol dm}^{-3}$. ولذلك فإن نسبة استنزاف الركيزة لا تتجاوز

$$\frac{2.0 \times 10^{-3}}{10.0} \times 100\% = 0.020\%,$$

ويمكن التعامل مع $[S]$ على أنه ثابت.

باستخدام تقريب الاختبار القصير، الذي يفترض أن تركيز الإنزيم النشط في العينة يبقى ثابتًا عمليًا،

$$\frac{[\text{DOPA}]}{\tau} = r = \frac{k[E][S]}{K_M + [S]}.$$

بإعادة الترتيب نحصل على

$$[E] = \frac{[\text{DOPA}]}{k\tau} \left(1 + \frac{K_M}{[S]} \right).$$

عدديًا،

$$[E] = [\text{DOPA}] \frac{0.49 + 10.0}{250(2.0)(10.0)} = 0.002098[\text{DOPA}],$$

عندما يُعبّر عن كلا التركيزين بالوحدات نفسها. وبصورة مكافئة،

$$\boxed{\frac{[E]}{\text{nmol dm}^{-3}} = 2.098 \frac{[\text{DOPA}]}{\mu\text{mol dm}^{-3}}}.$$

بالنسبة إلى العينة الابتدائية، يعطي ذلك $2.098(2.0) = 4.196 \text{ nmol dm}^{-3}$ ، وهو ما يتفق مع القيمة المعطاة 4.2 nmol dm^{-3} .

3.5 — ثابت السرعة المرصود

من

$$[E] = [E]_0 - k_{\text{obs}} t^2,$$

نحصل على

$$k_{\text{obs}} = \frac{[E]_0 - [E](t)}{t^2}.$$

عند $t = 90.0 \text{ min}$

$$[E](90) = 2.098(0.38) = 0.79724 \text{ nmol dm}^{-3}.$$

وعليه،

$$k_{\text{obs}} = \frac{4.2 - 0.79724}{(90.0)^2} = 4.2009 \times 10^{-4} \text{ nmol dm}^{-3} \text{ min}^{-2}.$$

وبدقة مناسبة،

$$\boxed{k_{\text{obs}} \approx 4.2 \times 10^{-4} \text{ nmol dm}^{-3} \text{ min}^{-2}}.$$

تعطي الملاءمة باستخدام جميع القياسات قيمة تقارب 4.20×10^{-4} بالوحدات نفسها. ووحداته هي التركيز مقسومًا على مربع الزمن، كما تقتضي معادلة القطع المكافئ.

3.6 — عمر النصف الأول

يتناسب تركيز DOPA المقيس مع تركيز الإنزيم النشط. وينخفض من 2.0 إلى $1.00 \mu\text{mol dm}^{-3}$ عند $t = 70.0 \text{ min}$ ، لذا فإن عمر النصف الأول التجريبي يساوي تقريباً

$$\boxed{t_{1/2} \approx 70 \text{ min}}.$$

بوجه عام، يعطي التعويض بـ $[E]_0/2$

$$\frac{[E]_0}{2} = [E]_0 - k_{\text{obs}} t_{1/2}^2.$$

إذاً،

$$\boxed{t_{1/2} = \sqrt{\frac{[E]_0}{2k_{\text{obs}}}}}.$$

وباستخدام المعامل من 3.5 نحصل على

$$t_{1/2} = \sqrt{\frac{4.2}{2(4.2 \times 10^{-4})}} = 70.7 \text{ min},$$

وهو ما يتفق مع القيمة التقريبية 70 min المستخلصة من البيانات التجريبية المقرّبة.

3.7 — معادلة سرعة تعطيل الإنزيم

لتكن

$$C = [\text{كاتيكول}], \quad Q = [\text{كينون-}o], \quad C_0 = C(0).$$

أولاً، باشتقاق معادلة القطع المكافئ المرصود نحصل على

$$r_I \equiv -\frac{d[E]}{dt} = 2k_{\text{obs}}t.$$

إذاً تزداد سرعة فقد الإنزيم خطياً تقريباً مع الزمن.

بعد ذلك، تُظهر بيانات عمر النصف أن

$$C_0 t_{1/2} \approx 140 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}.$$

فعلى سبيل المثال، $10.0(14) = 140$ ، $8.0(17.5) = 140$ ، $4.0(35) = 140$ ، $1.0(140) = 140$ ؛ وتعطي القيمة المقابلة لـ 6.0 حاصلًا يساوي 138، وهو ما يتفق مع التقريب. وعليه،

$$t_{1/2} \propto C_0^{-1}.$$

عند ثبات التركيز الابتدائي للإنزيم، تقتضي العلاقة الواردة في 3.6 عندئذٍ أن

$$k_{\text{obs}} \propto t_{1/2}^{-2} \propto C_0^2.$$

بكتابة $k_{\text{obs}} = aC_0^2$ تكون معادلة السرعة المعتمدة على الزمن والمستنتجة مباشرة هي

$$r_I = 2aC_0^2 t.$$

للتعبير عن ذلك بدلالة الأنواع الكيميائية المتفاعلة، نستخدم تكوّن الكينون:

$$\frac{dQ}{dt} = k_{\text{catechol}}C.$$

في نموذج القطع المكافئ التقريبي، نأخذ $C \simeq C_0$. وهذا معقول خلال التجربة الميَّنة: فأكسدة الكاتيكول المستقلة لا تغيّر تركيزه إلا بنحو 6.5% خلال 90 min. ومع كون تركيز الكينون الابتدائي مهملاً،

$$Q(t) \simeq k_{\text{catechol}}C_0 t.$$

لذلك فإن قانون سرعة من الرتبة الأولى بالنسبة إلى كلٍّ من الكاتيكول والكينون يعطي

$$r_I = k_I C Q \simeq k_I k_{\text{catechol}} C_0^2 t,$$

وهو ما يُظهر تمامًا التبعية المطلوبة للزمن وللتركيز الابتدائي للكاتيكول. ومن ثم تكون معادلة سرعة متسقة مع المعطيات هي

$$-\frac{d[E]}{dt} = k_I [\text{كاتيكول}] [\text{كينون-}o].$$

بالتكامل في ظل التقريبات نفسها،

$$[E](t) \simeq [E]_0 - \frac{1}{2} k_I k_{\text{catechol}} C_0^2 t^2,$$

بحيث

$$k_{\text{obs}} = \frac{1}{2} k_I k_{\text{catechol}} C_0^2.$$

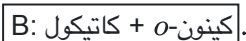
يُعرّف k_I هنا لسرعة فقد الإنزيم النشط، متضمناً أي مردود ثابت للتعطيل لكل حدث من أحداث التفاعل البطيء. وقيمتها المستخلصة من الملاءمة هي

$$k_I = \frac{2(4.2 \times 10^{-13})}{(7.5 \times 10^{-4})(2.00 \times 10^{-3})^2} \approx 2.8 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

يفسر هذا النموذج الملاحظات من خلال التولد البطيء لنوع كيميائي مُعطّل من الكاتيكول والكينون، يتبعه تفاعل سريع مع الإنزيم. والأكسجين ضروري لتوليد الكينون؛ أما الكينون وفوق أكسيد الهيدروجين في غياب الكاتيكول فلا يتيحان هذا المسار. ولا يظهر تركيز الإنزيم في السرعة المحددة ما دام يبقى إنزيم نشط كافٍ لالتقاط النوع الكيميائي المتولد.

3.8 — متفاعلات الخطوة المحددة للسرعة

يتناسب قانون السرعة المشتق أعلاه مع حاصل ضرب تركيز الكاتيكول في تركيز الكينون. ولذلك فإن المتفاعلات الموافقة من بين الخيارات المذكورة هي



صيغة الكاتيكول هي Oc1ccccc1O ، وصيغة o -كينون هي O=C1C=CC=CC1=O .

يتراكم الكينون خطئاً تقريباً مع الزمن، ولذلك فإن تفاعله البطيء مع الكاتيكول ذي التركيز شبه الثابت يولد النوع الكيميائي المُعطّل بسرعة متزايدة. وينتج عن ذلك الفقد التريبيعي المرصود للإنزيم النشط.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: البوتاسيوم

كان البوتاسيوم العنصري أول فلز يُحضّر بالتحليل الكهربائي (1807). استخدم همفري ديفي خلايا فولتية وأقطاباً مغمورة في مصهور KOH.

4.1 أعطِ المعادلتين الموزونتين للعمليتين اللتين تحدثان عند المهبط (1) والمصعد (2). درجات

قلماً يُعرف أن كيميائيين فرنسيين أنتجوا البوتاسيوم بالاختزال الكيميائي بعد ديفي بعام واحد فقط. تضمنت إحدى الطرق استخدام مزيج من كربونات البوتاسيوم والكربون المسحوق ناعماً. سُخِّن هذا المزيج إلى درجات حرارة مرتفعة جداً في سبطانة بندقية. وكان أحادي أكسيد الكربون وأبخرة البوتاسيوم يخرجان من طرف السبطانة، حيث أمكن تكثيف الفلز إلى مادة صلبة.

4.2 اكتب المعادلة الموزونة للتفاعل الذي يعطي هذين الناتجين فقط. درجة واحدة

كان مردود الإنتاج الكيميائي للبوتاسيوم منخفضاً. وتبعاً للظروف، كانت تبقى كمية كبيرة من عجينة مائلة إلى الحمرة في سبطانة البندقية. عزل غميلين مركباً مثيراً للاهتمام (X) من هذه البقايا عام 1825 بإعادة التبلور في الماء. ولم تُحدد البنية الدقيقة للناتج الثانوي X إلا بعد أكثر من قرن ونصف.

X ملح مميّه (2 مول ماء : 1 مول من الملح) يُكوّن بلورات صفراء ذهبية. ولأنّيونه بنية حلقيّة مستوية مستقرة ذات تناظر استثنائي (تُظهره الأطياف الاهتزازية).

للحمض ثنائي البروتون (Y) الذي يمكن تكوينه من الملح X قيمتان منخفضتان على نحو مفاجئ (على الأقل لمن ينظر إلى الأمر نظرة سطحية) لـ pK_a ، هما: 0.8 و 2.2.

4.3 أعطِ قيمة pH التي يكون عندها 95% من مجمل الحمض Y المذاب في صورة الحمض المتعادل. 3 درجات

4.4 احسب قيمة pH لمحلول من الملح X تركيزه 0.01 mol dm^{-3} في الماء النقي. 4 درجات

كانت الخطوة الأساسية في تعيين بنية X هي معالجة الملح اللامائي بيوريد الميثيل. تفاعل الملح مع مكافئين من بيوريد الميثيل. وكانت الكتلة المولية للمركب المتطاير إلى حد ما الذي حُصل عليه 170.12 g/mol (قيست بمطياف الكتلة).

عُثِر أيضاً في المزيج على عدد من الأملاح المماثلة بكميات أقل. وأعطت أملاح البوتاسيوم المعنية، عند معالجتها بمكافئين من MeI، مشتقات كتلتها المولية: 142.11 g/mol ، 114.10 g/mol ، 198.13 g/mol .

4.5 أعطِ الصيغة الأولية لمركب غميلين 4. X درجات

4.6 ارسم بنية الحمض الحر 3. Y درجات

يمكن أن يُعزى الثبات الاستثنائي لسلسلة الأنيونات في الأملاح المماثلة لـ X إلى عدم تمركز الإلكترونات.

4.7 ارسم بنية رنين واحدة ذات إسهام كبير للأنيون في كل من الأملاح الأربعة. 4 درجات

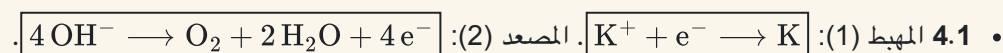
$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	ثابت الغازات:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	ثابت أفوغادرو:
$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$	صفر مقياس سلسيوس:	$K_w = 10^{-14}$	الحاصل الأيوني للماء عند 298.15 K:
$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	ثابت بلانك:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	ثابت فاراداي:
$p^\circ = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$	الضغط القياسي:	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	سرعة الضوء:
$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot c$	قانون بير-لامبرت:	$pV = nRT$	قانون الغاز المثالي:
$G = H - TS$	طاقة غيبس:	$H = U + pV$	الإنثالبي:
$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$	معادلة هندرسون-هاسلباخ:		$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{cell}}$
$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$	قانون السرعة المتكامل للرتبة الصفرية:	$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$	معادلة أرهينيوس:
$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$	قانون السرعة المتكامل للرتبة الأولى:	$A = 4\pi R^2$	مساحة سطح الكرة:
	$\sum_{k=0}^{\infty} ar^k = \frac{a}{1-r} \quad \text{عندما } r < 1$	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$	حجم الكرة:

الجدول الدوري

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -
		57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0	
		89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -	

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات



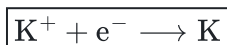
- 4.3. $\text{pH} = -0.48$.
- 4.4. $\text{pH} = 7.21$ ، مع أخذ التأين الذاتي للماء عند 298.15 K في الحسبان.
- 4.5. **X هو كروكونات البوتاسيوم ثنائي الهيدرات**، $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ، أو $\text{C}_5\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_7$ بوصفها صيغة أولية عنصرية. ترميز [K+].[K+].[O-]C1=C([O-])C(=O)C(=O)C1=O.O.O. SMILES:
- 4.6. **Y هو حمض الكروكونيك**، $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_5$ ، ويُسمى أيضًا 4,5-ثنائي هيدروكسي سيكلوبنت-4-ين-1,2,3-تريون. ترميز OC1=C(O)C(=O)C(=O)C1=O. SMILES:
- 4.7. ترد أدناه بنية رنين مساهمة ذات أهمية لكل أنيون. وتحتوي كل منها على ذرتي أكسجين متجاورتين سالبتي الشحنة مرتبطتين بروابط أحادية، ورابطة مزدوجة بين ذرتي كربون الحلقة المرتبطتين بهما، ومجموعات كربونيل على جميع ذرات كربون الحلقة المتبقية.

الأيون	الصيغة	ترميز SMILES لإحدى بنى الرنين المساهمة
الكروكونات	$C_5O_5^{2-}$	<chem>C1=C([O-])C(=O)C(=O)C1=O[O-]</chem>
السكويرات	$C_4O_4^{2-}$	<chem>C1=C([O-])C(=O)C1=O[O-]</chem>
الدلتات	$C_3O_3^{2-}$	<chem>C1=C([O-])C1=O[O-]</chem>
الروديزونات	$C_6O_6^{2-}$	<chem>C1=C([O-])C(=O)C(=O)C(=O)C1=O[O-]</chem>

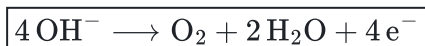
الحل

4.1

في مصهور هيدروكسيد البوتاسيوم، تكتسب كاتيونات البوتاسيوم إلكترونات عند المهبط:



تفقد أيونات الهيدروكسيد إلكترونات عند المصعد، مُكوِّنة الأكسجين والماء:



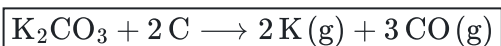
كل من الذرات والشحنة موزون. ويضرب معادلة المهبط في أربعة ثم الجمع، نحصل على التفاعل الكلي:



الأنواع الكيميائية هي هيدروكسيد البوتاسيوم، $[K] \cdot [OH^-]$ ؛ وكاتيون البوتاسيوم، $[K^+]$ ؛ والبوتاسيوم، $[K]$ ؛ وأيون الهيدروكسيد، $[OH^-]$ ؛ وثنائى الأكسجين، $O=O$ ؛ والماء، O . ولا يصف ترميز SMILES لذرة البوتاسيوم الترابط الفلز في المادة الكتلة.

4.2

توفّر وحدة صيغة واحدة من كربونات البوتاسيوم ذرتي بوتاسيوم وثلاث ذرات أكسجين. ولأن أحادي أكسيد الكربون هو الناتج الوحيد المحتوي على الأكسجين، فلا بد أن تتكوّن ثلاثة جزيئات من أحادي أكسيد الكربون. وتتطلب هذه الجزيئات ذرتي كربون بالإضافة إلى ذرة كربون الكربونات:



ترميز SMILES لكاربونات البوتاسيوم هو [O-].[O-].[K+].[K+].C(=O) وترميز SMILES لأحادي أكسيد الكربون هو [C-] [O+] . والكربون العنصري مادة صلبة ذات بنية ممتدة، وليس له ترميز SMILES جزئي منفرد.

4.3

لنكتب الحمض ثنائي البروتون على الصورة H_2A ، مع اتزان التفكك



يمثِّل H^+ هنا، الذي يُكتب البروتون بترميز SMILES له $[+H]$ ، الرمز المختصر الاصطلاحي في كيمياء الأحماض والقواعد المائية. ويُحدّد الحمض والأنيونات المعنية أدناه.

باستخدام المعالجة المعتادة القائمة على التراكيز للمحاليل المثالية،

$$K_{a1} = 10^{-0.8} = 0.158489, \quad K_{a2} = 10^{-2.2} = 0.00630957.$$

ليكن $h = [\text{H}^+]$ ، مع التعبير عن التراكيز بوحدة mol dm^{-3} . تكون نسب الاتزان

$$\frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{K_{a1}}{h}, \quad \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2}.$$

وعليه، فإن الكسر الموجود في صورة الحمض المتعادل هو

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]} = \frac{h^2}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}}.$$

بوضع $\alpha_0 = 0.95$ نحصل على

$$h^2 - 19K_{a1}h - 19K_{a1}K_{a2} = 0.$$

الجزء الموجب هو

$$h = \frac{19K_{a1} + \sqrt{(19K_{a1})^2 + 76K_{a1}K_{a2}}}{2} = 3.01759 \text{ mol dm}^{-3}.$$

إذن

$$\boxed{\text{pH} = -\log_{10}(3.01759) = -0.47966 \approx -0.48}.$$

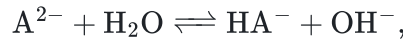
الكسور المقابلة هي 0.950000، و0.049896، و0.000104 للحمض المتعادل، والأنيون أحادي الشحنة، والأنيون ثنائي الشحنة، على الترتيب. ويمكن أن تكون قيمة pH سالبة.

4.4

يوفر ملح ثنائي البوتاسيوم الأنيون ثنائي الشحنة بتركيز تحليلي

$$C = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}, \quad [\text{K}^+] = 2C.$$

اتزان التحلل المائي الرئيسي له هو



حيث

$$K_b = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-2.2}} = 1.58489 \times 10^{-12}.$$

القيمة التقديرية $\sqrt{K_b C} = 1.26 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ مقارنة لتركيز الهيدروكسيد في الماء النقي. لذلك لا بد من إبقاء التآين الذاتي للماء في الحساب.

ميزان المادة وميزان الشحنة هما

$$C = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

و

$$2C + h = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-].$$

بحذف C ،

$$[\text{OH}^-] = h + [\text{HA}^-] + 2[\text{H}_2\text{A}].$$

عند قيمة pH قريبة من التعادل، يكون كلا ثابتي تفكك الحمض أكبر بكثير من h . ولذلك تبقى المادة المشتقة من الحمض كلها تقريباً في صورة الأنيون ثنائي الشحنة:

$$[\text{A}^{2-}] \simeq C, \quad [\text{HA}^-] \simeq \frac{Ch}{K_{a2}}, \quad [\text{H}_2\text{A}] \ll [\text{HA}^-].$$

باستخدام $[OH^-] = K_w/h$ ،

$$\frac{K_w}{h} \simeq h + \frac{Ch}{K_{a2}},$$

ومن ثم

$$h \simeq \sqrt{\frac{K_w}{1 + C/K_{a2}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1 + 0.010/0.00630957}} = 6.22 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

وعليه،

$$\boxed{\text{pH} = 7.2062 \approx 7.21}.$$

للتحقق،

$$[OH^-] \approx 1.61 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}, \quad [HA^-] \approx 9.86 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

لا يمثل الأنيون أحادي الشحنة سوى نحو 9.86×10^{-6} من التركيز التحليلي للحمض، مما يؤكد صحة التقريب $C \simeq [A^{2-}]$. ويعطي حل معادلات الاتزان الكاملة وميزان الشحنة قيمة pH نفسها ضمن الدقة المذكورة.

4.5

يؤدي التفاعل مع مكافئين من يوديد الميثيل إلى إدخال مجموعتي ميثيل في الأنيون ثنائي الشحنة. وباستخدام الكتل الذرية المعطاة،

$$M(\text{CH}_3) = 12.01 + 3(1.008) = 15.034 \text{ g mol}^{-1}.$$

وعليه، فإن كتلة الهيكل الأنيوني في **X** هي

$$170.12 - 2(15.034) = 140.052 \text{ g mol}^{-1}.$$

تختلف كتل المشتقات بمضاعفات

$$28.01 \text{ g mol}^{-1} = 12.01 + 16.00,$$

وهي كتلة وحدة كربون-أكسجين واحدة. ويعطي حذف مجموعتي الميثيل من كل مشتق:

الأنيون	عدد وحدات الكربون-الأكسجين	الكتلة المولية للهيكل / g mol^{-1}	الكتلة المولية للمشتق / g mol^{-1}
الكروونات، $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$	5	140.05	170.12
السكويرات، $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$	4	112.04	142.11
الدلتات، $\text{C}_3\text{O}_3^{2-}$	3	84.03	114.10
الروديزونات، $\text{C}_6\text{O}_6^{2-}$	6	168.06	198.13

تُعَيَّن هذه الكتل، مع التناظر الحلقي المستوي المذكور، أنيونات الأوكسوكربون الحلقية ثنائية الشحنة. وهي حلقات من ذرات الكربون تحمل كل ذرة كربون فيها ذرة أكسجين واحدة خارج الحلقة.

في **X**، يكون الهيكل هو $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$. ويعادل كاتيونان من البوتاسيوم شحنته، وتضيف الإماهة المذكورة جزيئي ماء:



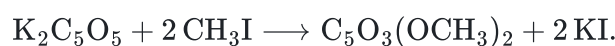
وتُكتب صيغته الأولية العنصرية بصورة مكافئة



المركب هو كروونات البوتاسيوم ثنائي الهيدرات، وترميز SMILES له $[+K] \cdot [+K]$.

ويحدّد هذا الترميز المكونات وإحدى بنى الرنين المساهمة للأنيون؛ ولا يحدّد الشبكة البلورية أو تناسق الماء.

تفاعل المثيلة هو



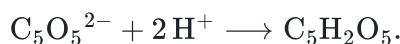
الناتج العضوي هو **كروكونات ثنائي الميثيل**، وترميز SMILES له COC1=C(OC)C(=O)C(=O)C1=O ويُرمز إلى يوديد الميثيل بـ CI، وإلى يوديد البوتاسيوم بـ $[+K] \cdot [-I]$. والكتلة المحسوبة للناتج هي

$$M(C_7H_6O_5) = 7(12.01) + 6(1.008) + 5(16.00) = 170.118 \text{ g mol}^{-1},$$

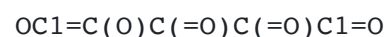
وهي تُقرب إلى القيمة المعطاة $170.12 \text{ g mol}^{-1}$.

4.6

تؤدي بروتنة ذرتي الأكسجين سالبتَي الشحنة في إحدى بنى الرنين المساهمة للكروكونات إلى إعطاء **حمض الكروكونيك**، C5H2O5:



اسمه **4,5-ثنائي هيدروكسي سيكلوبنت-4-ين-1,2,3-تريون**، وترميز SMILES له هو:



لرسمه بدقة:

1. ارسم حلقة من خمس ذرات كربون مرقمة بالتتابع 1-5.
2. ضع ذرة أكسجين كربونيلية خارج الحلقة على كل من ذرات الكربون 1 و 2 و 3.
3. ضع رابطة مزدوجة بين ذرتي الكربون 4 و 5.
4. اربط مجموعة هيدروكسيل واحدة بذرة الكربون 4 وأخرى بذرة الكربون 5.
5. جميع روابط الحلقة المتبقية أحادية؛ ولا ترتبط أي ذرة هيدروجين مباشرةً بذرة كربون في الحلقة.

إذن، الأنواع الحمضية والقاعدية المستخدمة في 4.3-4.4 هي حمض الكروكونيك، وهيدروجين كروكونات، والكروكونات. ولـ **هيدروجين كروكونات**، C5HO5^-، ترميز SMILES تمثيلي هو C1=C(O)C(=O)C(=O)C1=O[O-].

تتفق قيم pK_a المنخفضة مع استقرار القواعد المرافقة بفعل عدم تركز الإلكترونات عبر هيكل الكربون-الأكسجين المترافق.

4.7

يمكن رسم بنية مساهمة ذات أهمية لكل أنيون باتباع طريقة البناء نفسها:

- ارسم حلقة من n ذرة كربون.
- اختر ذرتي كربون متجاورتين في الحلقة وصلهما برابطة مزدوجة.
- اربط O^- برابطة أحادية بكل من هاتين الذرتين.
- اربط ذرة أكسجين كربونيلية خارج الحلقة بكل ذرة كربون متبقية في الحلقة.
- اجعل جميع روابط الحلقة الأخرى أحادية.

ينتج عن ذلك الرسوم الدقيقة التالية:

الأنيون	حلقة الكربون	المجموعات على ذرتي الكربون الحلقة المرتبطتين برابطة مزدوجة	المجموعات على ذرات كربون الحلقة المتبقية
الكروكونات	خماسية الأعضاء	ذرتا O^- مرتبطتان بروابط أحادية	ثلاث مجموعات كربونيل
السكويرات	رباعية الأعضاء	ذرتا O^- مرتبطتان بروابط أحادية	مجموعتا كربونيل
الدلتات	ثلاثية الأعضاء	ذرتا O^- مرتبطتان بروابط أحادية	مجموعة كربونيل واحدة
الروديزونات	سداسية الأعضاء	ذرتا O^- مرتبطتان بروابط أحادية	أربع مجموعات كربونيل

ترد الأسماء والصيغ وترميزات SMILES الصريحة المقابلة في **الإجابات، 4.7**. وفي كل بنية مساهمة، تحيط بكل ذرة كربون وأكسجين ثمانية إلكترونات، وتكون الشحنة الصافية 2-، وتقع كلتا الشحنتين السالبتين الصورتين على الأكسجين.

تولد انتقالات أزواج الإلكترونات بنى رنين مساهمة أخرى دون تحريك الذرات. فمثلاً، يمكن لزوج إلكتروني حر على ذرة أكسجين أنيونية أن يُكوّن رابطة كربونيل، بينما تنتقل الرابطة المزدوجة المجاورة في الحلقة وينتقل زوج من إلكترونات π في مجموعة كربونيل أخرى إلى الأكسجين. ويؤدي ذلك إلى تغيير مواضع الشحنات السالبة الصورية حول الهيكل المترافق.

الأيونات الفعلية هجائن رنينية. ولا تُظهر ترميزات SMILES ذات الروابط المتمركزة هندستها المستوية، أو شحنتها غير المتمركزة، أو تكافؤ الروابط فيها؛ وعلى وجه الخصوص، لا تُظهر بنية مساهمة متمركزة واحدة التناظر الكامل للكروكونات.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: المجهول

يمكن تحضير الملح المحتوي على فلز **A** بتفاعل تبادل بسيط عند مزج المحلولين المائيين المشبعين الباردتين للمركبين ذوي اللونين المتميزين **B** و **C** بنسبة ستوكيومترية. إن مزج محلول يحتوي على 10.00 g من **B** بمحلول يحتوي على 12.86 g من **C**، ثم تبريده فوراً إلى 2°C ، يعطي 4.90 g من المادة الصلبة **A**. ويبلغ مردود **A** مقدار 32.6 %.

لتحديد تركيب **A**، تُجرى أولاً معايرة يودومترية. تُضاف كتلة معلومة من **A** إلى ورق معايرة، ويُحمّض المزيج بحمض الكبريتيك، ثم تُضاف كمية فائضة من **KI** فيتكوّن راسب. وبعد بضع دقائق، يُضاف محلول سترات الصوديوم حتى يخلو المحلول من الراسب. تكوّن أيونات السترات معقداً قوياً مع أحد أيونات الفلزات الموجودة في المزيج، مما يعكس تماماً التفاعل المؤدي إلى تكوّن الراسب. يُعاير المزيج الناتج بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم (المعايرة I وفق التفاعل 1). وتُضاف إلى المحلول الأزرق الذي تمت معايرته كمية أخرى من حمض الكبريتيك (أكبر بكثير من الكمية الأولى) لبروتنة السترات. ويتكوّن الراسب الصلب السابق مرة أخرى [التفاعل 2]. يُعاير المزيج بمحلول الثيوكبريتات نفسه (المعايرة II وفق التفاعل 1).

متوسطا الحجم اللازمين لمعايرة 100.0 mg من **A** بمحلول ثيوكبريتات تركيزه $5.000 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ هما 54.12 cm^3 في المعايرة I و 5.41 cm^3 في المعايرة II.

عند تسخين المحلول المائي للمركب **A**، يمكن ملاحظة الراسب الأزرق **D** [التفاعل 3]. ويمكن بلورة المركب **E** من السائل الموجود فوق **D**. وتكمن أهمية درجة الحرارة المنخفضة أثناء تحضير **A** في تجنب تلوثه بالمركب **E**.

5.1 اكتب معادلتين موزونتين للتفاعلين [1] و[2]. 4.0 نقطة

دُرس التحلل الحراري للمركب **A** بالتفصيل. فعند تسخين **A** النقي ببطء، ينفجر عند درجة حرارة لا تتجاوز نحو 75°C . وعند تشتيت المركب في أكسيد الألومنيوم وتسخين المزيج، تمتص المادة الحاضنة الحرارة الزائدة، ويمكن تجنب الانفجار. ويمكن ملاحظة مرحلتين للتحلل. في المرحلة الأولى (عند 65°C)، تتكوّن بقية صلبة ذات مكوّنين، إلى جانب انخفاض الكتلة بنسبة 14.1 % [التفاعل 4]. ويمكن فصل مكوّن هذه البقية بسهولة، إذ إن **F** جيد الذوبان في الماء، بينما لا يذوب **G** إطلاقاً. وتبلغ النسبة الكتلية **F**:**G** مقدار 1.00 : 2.97. وعند مواصلة التسخين، يتحلل **F** دون أن يترك بقية صلبة [التفاعل 5]. وهذا يعني أن **G** النقي هو الناتج الصلب النهائي لتحلل **A**. يحتوي **G** على عنصرين آخرين بالإضافة إلى الأكسجين الذي تبلغ نسبته الكتلية 27.0 %. ويمكن تعيين كمية أحد مكوّني المزيج الغازي المتكوّن في مرحلة التحلل الأولى بسهولة إذا امتصّ في محلول حمضي.

بعض التلميحات

- يتحلل المركب **A** دون إطلاق الأكسجين.
- يحتوي المركب **A** على فلزين مختلفين.
- يحتوي كل من المركبين **A** و **B** على أيون معقد.
- يُعدّ **C** مركباً معروفاً لأي طالب كيمياء.
- لا يحتوي المركب **F** على أي فلز.

5.2 أعطِ الصيغ الكيميائية للمركبات **A—G**. ليس عليك إظهار حساباتك، ولكن إذا كانت المركبات التي حددتها غير صحيحة، فقد تحصل على درجات جزئية مقابل الحسابات الصحيحة. 28.0 نقطة

الجدول الدوري

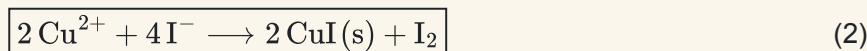
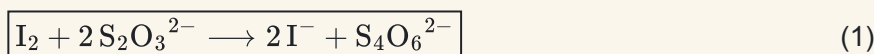
1 1 H 1.008																	18 2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 5.1 — التفاعلات [1] و [2]



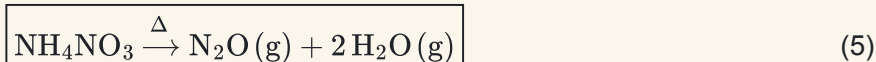
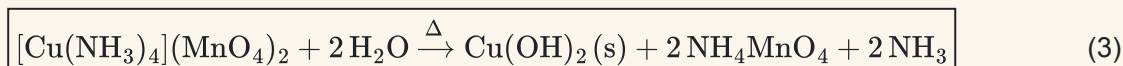
• 5.2 — صيغ المركبات A-G

المركب	الصيغة	الاسم	SMILES أو تمثيل صوري لوحدة الصيغة
A	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$	برمنغنات رباعي أمين النحاس (II)	$\rightarrow ([\text{NH}_3] \rightarrow) ([\text{NH}_3] \rightarrow) ([\text{NH}_3] \rightarrow) [\text{Cu}+2] \text{O} \cdot [\text{O}-] [\text{Mn}] (= \text{O}) (= \text{O}) (= \text{O}) [\text{Mn}] [-\text{O}] \cdot [\text{NH}_3] (= \text{O}) = \text{O}$
B	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	كبريتات رباعي أمين النحاس (II) أحادية الماء	$\rightarrow ([\text{NH}_3] \rightarrow) ([\text{NH}_3] \rightarrow) ([\text{NH}_3] \rightarrow) [\text{Cu}+2] \text{S} (= \text{O}) (= \text{O}) [\text{O}-] \cdot \text{O} [-\text{O}] \cdot [\text{NH}_3]$
C	KMnO_4	برمنغنات البوتاسيوم	$\text{O} = (\text{O} =) (\text{O} =) [\text{Mn}] [-\text{O}] \cdot [+K]$
D	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	هيدروكسيد النحاس (II)	$[-\text{OH}] \cdot [-\text{OH}] \cdot [\text{Cu}+2]$

المركب	الصيغة	الاسم	SMILES أو تمثيل صوري لوحدة الصيغة
E	NH_4MnO_4	برمنغنات الأمونيوم	$\text{O}=(\text{O}) (\text{O}) [\text{Mn}] [-\text{O}] \cdot [+ \text{NH}_4]$
F	NH_4NO_3	نترات الأمونيوم	$[-\text{O}] (\text{O}) [+ \text{N}] [-\text{O}] \cdot [+ \text{NH}_4]$
G	CuMn_2O_4	أكسيد النحاس والمنغنيز، أو منغنيت النحاس	بيان صوري للمكونات الأيونية: $[\text{Mn}+3] \cdot [\text{Mn}+3] \cdot [\text{Cu}+2]$ $[\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2]$

تستخدم صيغ SMILES للروابط التناسقية الرمز $\rightarrow$ للدلالة على منح زوج إلكتروني من الأمونيا إلى النحاس. وتشكل ذرات النيتروجين المانحة الأربع وحدة CuN_4 ذات هندسة مربعة مستوية تقريباً؛ ولا تحدد هذه السلاسل التلامسات البلورية المحورية. وتبين التمثيلات المفصلة بنقاط التركيب الأيوني. ويُعدّ **D** و **G** مادتين صلبتين ذواتي بنيتين ممتدتين، لذا تحدد خانتاهما مكونات وحدة الصيغة بدلاً من بُنى جزيئية منفصلة.

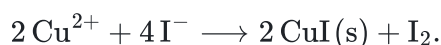
• 5.3 — التفاعلات [3]–[5]



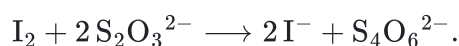
الحل

5.1 — تحديد تفاعلات المعايرة اليودومترية

يدلّ المحلول الأزرق وتكوّن يوديد غير ذائب على وجود النحاس(II). يختزل اليوديد النحاس(II) إلى النحاس(I)، الذي يترسب على هيئة يوديد النحاس(I):



يُعاير اليود بالثيوكبريتات، وينتج عن ذلك رباعي الثيونات:



الأنواع الجزيئية والأيونية في هذه المعادلات هي:

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
Cu^{2+}	أيون النحاس(II)	$[\text{Cu}+2]$
CuI	يوديد النحاس(I)	$[-\text{I}] \cdot [+ \text{Cu}]$
I^-	أيون اليوديد	$[-\text{I}]$
I_2	اليود	II
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	أيون الثيوكبريتات	$\text{S}(\text{=O})(\text{=O})[\text{S}-][-\text{O}]$
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	أيون رباعي الثيونات	$\text{S}(\text{=O})(\text{=O})\text{SSS}(\text{=O})(\text{=O})[\text{O}-][-\text{O}]$

تكوّن السترات، $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ ، ذات صيغة $[\text{O}-]\text{C}(\text{=O})\text{CC}(\text{O})(\text{CC}(\text{=O})[\text{O}-])\text{C}(\text{=O})[\text{O}-]$ SMILES، معقّداً قوياً مع النحاس(II). وتؤدي إزالة النحاس(II) الحر إلى إزاحة التفاعل [2] في الاتجاه العكسي: فيذوب يوديد النحاس(I)، ويُستهلك اليود الذي ولّده النحاس(II) في البداية.

وبناءً على ذلك، تقيس المعايرة **I** المكوّن المؤكسد الآخر في **A**. وتؤدي عملية التحميض اللاحقة إلى بروتنة السترات وتحرير النحاس(II)، مما يسمح بحدوث التفاعل [2] مرة أخرى. لذلك تقيس المعايرة **II** النحاس وحده.

يبين جمع التفاعلين [1] و [2] أن مولاً واحداً من النحاس(II) يقابل مولاً واحداً من الثيوكبريتات في المعايرة II.

5.2 — تحديد المركبات A-G

تستخدم الحسابات أدناه الكتل الذرية المعطاة؛ وتُحتفظ بأرقام إضافية في النتائج الوسيطة لتفادي أخطاء التقريب.

محتوى النحاس وتركيب G.

بالنسبة إلى العينة ذات الكتلة 100.0 mg،

$$\begin{aligned} n_{\text{I}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) &= (5.000 \times 10^{-2})(54.12 \times 10^{-3}) \\ &= 2.706 \times 10^{-3} \text{ mol}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_{\text{II}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) &= (5.000 \times 10^{-2})(5.41 \times 10^{-3}) \\ &= 2.705 \times 10^{-4} \text{ mol}. \end{aligned}$$

إن،

$$n(\text{Cu}) = 2.705 \times 10^{-4} \text{ mol}, \quad m(\text{Cu}) = 17.19 \text{ mg}.$$

تُبقى مرحلة التحلل الأولى 85.9% من الكتلة الأصلية. وباستخدام النسبة الكتلية المعطاة **F:G**، تكون كمية **G** الناتجة من 100.0 mg من **A** هي

$$m(\text{G}) = (100.0 \text{ mg})(0.859) \frac{2.97}{1.00 + 2.97} = 64.26 \text{ mg}.$$

ويكون محتواه من الأكسجين

$$m(\text{O}) = (0.270)(64.26) = 17.35 \text{ mg}.$$

وعليه،

$$\frac{n(\text{O})}{n(\text{Cu})} = \frac{0.01735/16.00}{2.705 \times 10^{-4}} = 4.009 \approx 4.$$

تعود الكتلة المتبقية إلى الفلز الثاني:

$$m(\text{الفلز الثاني}) = 64.26 - 17.35 - 17.19 = 29.72 \text{ mg}.$$

وتعادل هذه الكتلة، لكل مول من النحاس،

$$\frac{0.02972}{2.705 \times 10^{-4}} = 109.88 \text{ g mol}^{-1} = 2(54.94) \text{ g mol}^{-1}.$$

وهذا يحدد وجود ذرتي منغنيز لكل ذرة نحاس، مما يعطي

$$\boxed{\text{G} = \text{CuMn}_2\text{O}_4}.$$

وتؤكد النسبة المئوية المحسوبة للأكسجين هذا التحديد:

$$M(\text{G}) = 63.55 + 2(54.94) + 4(16.00) = 237.43 \text{ g mol}^{-1},$$

$$w_{\text{O}}(\text{G}) = \frac{64.00}{237.43} \times 100\% = 26.955\% \approx 27.0\%.$$

الأنيون المؤكسد والمُعَد في A.

نسبة حجمي المعايرة هي

$$\frac{n_{\text{I}}}{n_{\text{II}}} = \frac{54.12}{5.41} = 10.00.$$

إن، يستقبل المؤكسد غير النحاسي عشرة إلكترونات لكل ذرة نحاس. وبما أن هناك ذرتي منغنيز لكل ذرة نحاس، فإن كل ذرة منغنيز تستقبل خمسة إلكترونات. وهذا يحدد تفاعل اختزال البرمنغنات إلى المنغنيز(II) في الوسط الحمضي:



أيون البرمنغنات هنا هو MnO_4^- ، وصيغة SMILES له هي $[\text{O}=\text{O}=\text{O}=\text{Mn}][\text{O}^-]$ ؛ ويُمثل المنغنيز(II) بالصيغة $[\text{Mn}+2]$ ، والبروتون بالصيغة $[\text{H}+]$. تتميز البرمنغنات بتناسق رباعي السطوح حول المنغنيز؛ وتعطي صيغة SMILES لها تمثيلاً واحداً للرنين ذي روابط متموضعة.

يُولد أيون برمنغنات واحد كمية من اليود تتطلب خمسة أيونات ثيوكبريتات. وبحساب مستقل،

$$n(\text{MnO}_4^-) = \frac{2.706 \times 10^{-3}}{5} = 5.412 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

$$\frac{n(\text{MnO}_4^-)}{n(\text{Cu})} = \frac{5.412 \times 10^{-4}}{2.705 \times 10^{-4}} = 2.001 \approx 2.$$

كتلة **A** لكل مول من النحاس هي

$$\frac{0.1000 \text{ g}}{2.705 \times 10^{-4} \text{ mol}} = 369.7 \text{ g mol}^{-1}.$$

وبطرح مساهمة ذرة نحاس واحدة وأيوني برمنغنات، يتبقى تقريباً

$$369.7 - 63.55 - 2(54.94 + 64.00) = 68.3 \text{ g mol}^{-1}.$$

يشير الغاز القابل للامتصاص في الحمض إلى الأمونيا، NH_3 ، ذات صيغة SMILES N. وتسهم أربع ربيطات أمونيا بكتلة

$$4M(\text{NH}_3) = 4[14.01 + 3(1.008)] = 68.136 \text{ g mol}^{-1}.$$

ومن ثم فإن الأيون المعقد هو رباعي أمين النحاس(II)،



وصيغة SMILES له هي $[\text{Cu}+2][\text{NH}_3]->([\text{NH}_3]->)([\text{NH}_3]->)([\text{NH}_3]->)([\text{NH}_3]->)$ ، وبالتالي

$$\boxed{\text{A} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2}.$$

كتلته المولية المحسوبة هي

$$M(\text{A}) = 369.566 \text{ g mol}^{-1}.$$

تتنبأ هذه الصيغة بالقيمتين

$$V_{\text{I}} = \frac{10(0.1000/369.566)}{0.05000} = 0.0541175 \text{ dm}^3 = 54.12 \text{ cm}^3,$$

$$V_{\text{II}} = \frac{0.1000/369.566}{0.05000} = 0.00541175 \text{ dm}^3 = 5.41 \text{ cm}^3,$$

وهما تتوافقان مع كلتا المعاييرتين.

تحديد B و C من عملية التحضير.

الكتلة النظرية للمركب **A** هي

$$m_{\text{theor}}(\text{A}) = \frac{4.90}{0.326} = 15.0307 \text{ g},$$

وهي تقابل

$$n_{\text{theor}}(\text{A}) = \frac{15.0307}{369.566} = 0.0406712 \text{ mol}.$$

في تفاعل التبادل، يزود **B** التفاعل بأيون واحد من رباعي أمين النحاس(II) لكل وحدة صيغة من **A**، في حين تلزم وحدتا صيغة من ملح البرمنغنات ذي الكاتيون أحادي التكافؤ **C**. ولذلك تكون الكتلتان الموليتان المستنتجتان

$$M(\text{B}) \approx \frac{10.00}{0.0406712} = 245.9 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(\text{C}) \approx \frac{12.86}{2(0.0406712)} = 158.1 \text{ g mol}^{-1}.$$

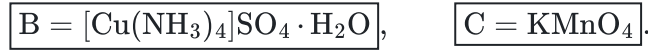
المركب البنفسجي المألوف **C** هو برمنغنات البوتاسيوم:

$$M(\text{KMnO}_4) = 39.10 + 54.94 + 64.00 = 158.04 \text{ g mol}^{-1}.$$

ملح معقد النحاس الأميني ذو اللون الأزرق الداكن المطابق للمركب **B** هو كبريتات رباعي أمين النحاس(II) أحادية الماء:

$$M([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 63.55 + 4(17.034) + 96.06 + 18.016 \\ = 245.762 \text{ g mol}^{-1}.$$

إن،



وتفاعل التحضير هو



الملح الآخر هو كبريتات البوتاسيوم، K_2SO_4 ، وصيغة SMILES له هي $[\text{O}^-] \cdot [\text{O}^-] \cdot [\text{K}] \cdot [\text{K}]$. وصيغة SMILES للماء هي O.

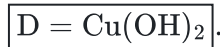
للتحقق من الكميات المعطاة:

$$m(\text{C}) = \frac{10.00}{245.762} (2)(158.04) = 12.861 \text{ g}, \\ m_{\text{isolated}}(\text{A}) = \frac{10.00}{245.762} (369.566)(0.326) = 4.902 \text{ g},$$

وتقرباً إلى 12.86 g و 4.90 g.

تحديد D و E.

يعزز تسخين المعقد الأميني المائي فقدان الأمونيا. والراسب الأزرق المحتوي على النحاس هو هيدروكسيد النحاس(II):



يستهلك تكوّن وحدة صيغة واحدة من الهيدروكسيد جزيئي ماء. وتتحول ربيطتا أمونيا إلى أيوني أمونيوم، بينما تتحرر الربيطتان الأخريان على هيئة أمونيا. وبذلك يبقى أيونا البرمنغنات مع الأمونيوم:



أيون الأمونيوم، NH_4^+ ، له صيغة SMILES $[\text{NH}_4^+]$. وهذا يفسر كيف يمكن أن يؤدي تدفئة مزيج التحضير إلى ظهور **E** بوصفه شائبة.

تحديد F.

تعطي وحدة صيغة واحدة من **A** وحدة صيغة واحدة من **G**. ومن النسبة الكتلية لمكوّن البقية، تكون كتلة **F** المصاحبة لمول واحد من **G** هي

$$\frac{237.43}{2.97} = 79.94 \text{ g}.$$

وهذا يطابق مولاً واحداً من نترات الأمونيوم:

$$M(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 2(14.01) + 4(1.008) + 3(16.00) = 80.052 \text{ g mol}^{-1}.$$

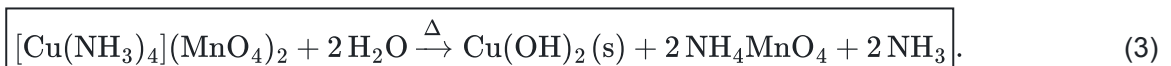
نترات الأمونيوم قابلة للذوبان في الماء، ولا تحتوي على أي فلز، وتتحلل إلى نواتج غازية. لذلك،



أيون النترات فيها، NO_3^- ، له صيغة SMILES $[\text{O}^-] [\text{N}^+] (= \text{O}) [\text{O}^-]$: ولهذا الأيون هندسة مثلثية مستوية وروابط غير متموضعة.

5.3 — معادلات التحلل المائي والحراري

بالنسبة إلى التحلل في الوسط المائي، يعطي تحديد **D** و **E** المعادلة



بالنسبة إلى التحلل الحراري الأول، يترك طرح CuMn_2O_4 و NH_4NO_3 من تركيب **A** جزيئي أمونيا وجزيئاً واحداً من الماء بالضبط:



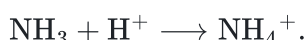
الانخفاض المتوقع في الكتلة هو

$$\frac{2M(\text{NH}_3) + M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{A})} \times 100\% = \frac{2(17.034) + 18.016}{369.566} \times 100\% = 14.093\% \approx 14.1\%.$$

النسبة الكتلية المتوقعة للمادتين الصلبتين هي

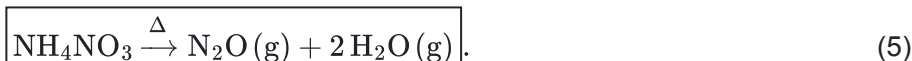
$$m(\text{F}) : m(\text{G}) = 80.052 : 237.43 = 1.00 : 2.966 \approx 1.00 : 2.97.$$

الغاز الذي يسهل تعيين كميته بالامتصاص في الحمض هو الأمونيا:



يتوافق التفاعل [4] أيضاً مع انتقال داخلي للإلكترونات: إذ تُختزل ذرتا منغنيز من +7 إلى حالة الأكسدة الصورية +3، فتستقبلان ثمانية إلكترونات إجمالاً، بينما تتأكسد ذرة نيتروجين واحدة في ربيطة أمونيا من -3 إلى +5 في النترات، مطلقةً ثمانية إلكترونات.

وأخيراً، تتحلل نترات الأمونيوم دون بقية صلبة أو انطلاقاً للأكسجين:

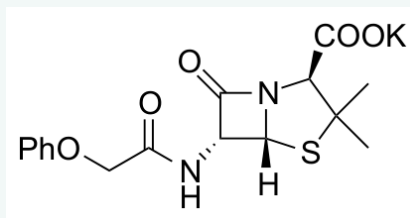


الغاز المحتوي على النيتروجين هو أكسيد النيتروز، N_2O ، وصيغة SMILES له هي $\text{N}\#[\text{N}+][\text{O}-]$. وله ترتيب خطي N–N–O؛ وتمثل صيغة SMILES إحدى صيغ الرنين.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: البنسلين

البنسلينات مجموعة من المضادات الحيوية أدّت دوراً بالغ الأهمية في الطب منذ اكتشافها.



البنسلين VK

6.1 حدّد المراكز الكربونية المولدة للتصاوغ الفراغي على بنية البنسلين VK في ورقة الإجابة. اكتب الواصفات الفراغية R/S الموافقة بجوار المراكز في ورقة الإجابة. **6 درجات**

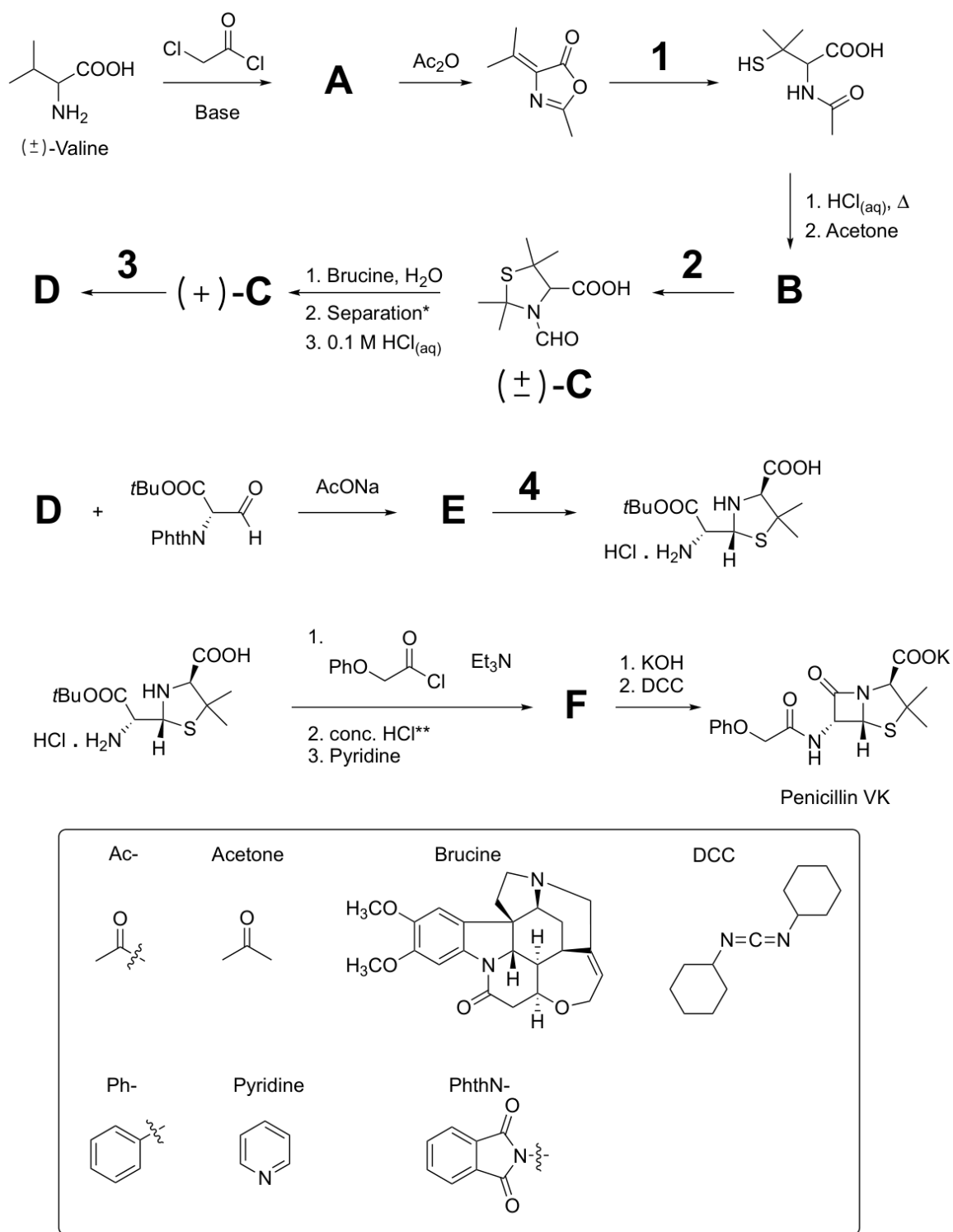
6.2 اذكر العدد الكلي للمتصاوغات الفراغية الممكنة للبنسلين VK. **درجتان**

تبدأ إحدى طرائق الاصطناع العديدة للحصول على البنسلين VK من الحمض الأميني فالين، كما هو موضّح في المخطط في الصفحة التالية من هذه المسألة.

تلميحات:

- يتضمن طيف الرنين المغناطيسي النووي $^1\text{H NMR}$ للمركب **A**، من بين إشارات أخرى، إشارتين يكافئ تكامل كلٍّ منهما 3H. وكلتا الإشارتين مزدوجتان.
- المركبان **A** و **D** مركبان مفتوحا السلسلة، في حين يحتوي كل من **B** و **E** على حلقة خماسية الأعضاء (إضافة إلى أي حلقات في مجموعة PhthN).

• يُستخدم البروسين لفصل المتصاوغات المرآتية.



*يرجى ملاحظة أنه عند تكوين **C-(+)**، تعني كلمة «Separation» الفصل.

**تعني Conc. HCl حمض HCl المركز.

6.3 اختر الكاشف المناسب للخطوات المرقمة (1-4) في ورقة الإجابة. 8 درجات

$\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 2 M (a)

SO_3 , H_2SO_4 (b)

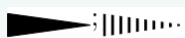
$\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ (c)

HCO₂H, Ac₂O (d

HCl_(aq), AcOH (e) i) N₂H₄ ii

H₂O (f) i) H₂S, Na, CH₃OH ii

6.4. ارسـم بُنى A, B, (+)-C, D, E و F في ورقة الإجابة. وضح البنية الفراغية باستخدام ترميز الروابط الإسفينية والمتقطعة (



(حيثما كان ذلك مناسباً. 18 درجة

6.5. اختر دور الأسيتون في الخطوة المؤدية إلى B في ورقة الإجابة. درجتان

(a) مذيب

(b) حفّاز

(c) محبّ للإلكترونات

(d) محبّ للنواة

6.6. اختر دور DCC في الخطوة المؤدية من F إلى البنسلين VK في ورقة الإجابة. درجتان

(a) كاشف مؤكسِد

(b) حفّاز

(c) كاشف اقتران

(d) بادئ جذري

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 6.1. توجد ثلاثة مراكز كربونية مولدة للتصاوغ الفراغي، ذات التشكيل (2*S*, 5*R*, 6*R*) وفق الترفيم القياسي للبنام:
 - ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الكربوكسيلات: *S*.
 - ذرة الكربون المشتركة بين الحلقتين المندمجتين والحاملة لذرة الهيدروجين المرسومة صراحةً: *R*.
 - ذرة كربون حلقة β-لاكتام الحاملة لمستبدل الفينوكسي أسيتاميدو: *R*.
- 6.2. 8 متصاوغات فراغية.
- 6.3. 1 → e → 4 → a; 3 → d; 2 → f.
- 6.4. ترد البنى أدناه. A و B مزيجان راسميان؛ وتحدّد صيغ SMILES الخاصة بهما ترابط الذرات دون تعيين أحد المتصاوغين المرآتيين.

المركب	الاسم	SMILES
A	(±)- <i>N</i> -(2-كلوروأستيل)فالين	<chem>CC(C)C(NC(=O)CC1)C(=O)O</chem>
B	حمض (±)-2,2,5,5-رباعي ميثيل-1,3-ثيازوليدين-4-كربوكسيليك	<chem>CC1(C)NC(C(=O)O)C(C)(C)S1</chem>
(+)-C	حمض (4 <i>S</i>)-3-فورميل-2,2,5,5-رباعي ميثيل-1,3-ثيازوليدين-4-كربوكسيليك	<chem>CC1(C)N(C=O)[C@@H](C(=O)O)C(C)(C)S1</chem>
D	حمض (2 <i>S</i>)-2-أمينو-3-ميثيل-3-سلفانيل بوتانويك، D-بنسيلامين	<chem>CC(C)(S)[C@@H](N)C(=O)O</chem>

المركب	الاسم	SMILES
E	حمض (2 <i>R</i> , 4 <i>S</i>)-2-(1 <i>R</i>)-2-ثالثي-بوتوكسي-1-3-ديوكسو إيزوإندولين-2-يل-2-أوكسوإيثيل-5,5-ثنائي ميثيل-1,3-ثيازوليدين-4-كربوكسيليك	<chem>CC(C)(C)OC(=O)[C@@H](N1C(=O)c2ccccc2C1=O)[C@H]1SC(C)(C)[C@H](C(=O)O)N1</chem>
F	حمض البنسيلويك V: حمض (2 <i>R</i> , 4 <i>S</i>)-2-(<i>R</i>)-كربوكسي-2-فينوكسي أسيتاميدو(ميثيل-5,5-ثنائي ميثيل-1,3-ثيازوليدين-4-كربوكسيليك	<chem>O=C(O)[C@@H](NC(=O)COC1CCCCC1)[C@H]1SC(C)(C)[C@H](C(=O)O)N1</chem>

يظهر **D** أعلاه بصورته الأم المتعادلة. أمّا في المزيج الحمضي الناتج من الخطوة 3، فهو **هيدروكلوريد D-بنسيلامين**، CC(C)([Cl-])O.[C@H]1([NH3+])C(=O)O(S).

- 6.5. c محبّ للإلكترونات.
- 6.6. c كاشف اقتران.

الحل

6.1. المراكز المولدة للتصاوغ الفراغي والتشكيلات المطلقة

البنسلين VK هو (2*S*, 5*R*, 6*R*)-6-(2-فينوكسي أسيتاميدو)-3,3-ثنائي ميثيل-7-أوكسو-4-ثيا-1-أزائثاني سيكلو[3.2.0]هبتان-2-كربوكسيالات البوتاسيوم:



ذرات الكربون الثلاث المولدة للتصاوغ الفراغي وأولوياتها وفق قواعد CIP هي:

المركز	الموضع في الرسم المعطى	الأولويات، من الأعلى إلى الأدنى	التشكيل
C_2	ذرة الكربون في أعلى اليمين الحاملة لمجموعة الكربوكسيالات	نيتروجين الحلقة؛ ذرة الكربون الحاملة لمجموعتي ميثيل توأمتين؛ كربون الكربوكسيالات؛ الهيدروجين	<i>S</i>
C_5	ذرة الكربون المشتركة بين الحلقين المندمجتين والحاملة للهيدروجين ذي الرابطة الإسفينية المثلثة	الكبريت؛ نيتروجين الحلقة؛ C_6 ؛ الهيدروجين	<i>R</i>
C_6	ذرة كربون حلقة β-لاكتام الحاملة لمستبدل الأميد ذي الرابطة المتقطعة	نيتروجين السلسلة الجانبية؛ C_5 ؛ كربون كربونيل حلقة β-لاكتام؛ الهيدروجين	<i>R</i>

تستحق مقارنة بين ذرات الكربون الانتباه:

- عند C_2 ، تكون ذرات المستوى التالي لذرة الكربون الحاملة لمجموعتي ميثيل توأمتين هي (*S*, *C*, *C*)، بينما تكون الذرات المرتبطة بكربون الكربوكسيالات ذرات أكسجين. ويمنح الكبريت الأولوية الأعلى للأولى.
- عند C_6 ، يقدم فرع C_5 الذرات (*S*, *N*, *H*)، بينما يقدم فرع الكربونيل الذرات (*O*, *O*, *N*). ومرة أخرى، تكون الأولوية الأعلى للفرع المحتوي على الكبريت.

يؤدي تطبيق هذه الأولويات على الروابط الإسفينية والمتقطعة المبينة إلى (2*S*, 5*R*, 6*R*). وذرة الكربون الحاملة لمجموعتي ميثيل ليست مولدة للتصاوغ الفراغي لأن هذين المستبدلين متماثلان.

6.2. عدد المتصاوغات الفراغية

توجد ثلاثة مراكز كربونية مولدة للتصاوغ الفراغي، ولا يوجد تناظر داخلي يُنتج شكلاً ميزو. لذلك،

$$N_{\text{المتصاوغات الفراغية}} = 2^3 = \boxed{8}.$$

وهي تشكل أربعة أزواج من المتصاوغات المرآتية.

6.3. تعيين الكواشف

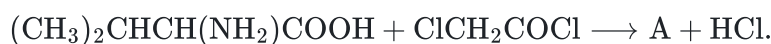
الخطوة	الاختبار والكواشف، مع صيغ SMILES	السبب
1	f: كبريتيد الهيدروجين S، الصوديوم [Na]، الميثانول CO؛ ثم الماء O	يُدخل مجموعة الثيول إلى ذرة الكربون الحاملة لمجموعتي ميثيل؛ ثم يفتح التحلل المائي اللاحق حلقة الأوكسازولون.
2	d: حمض الفورميك O=CO، أنهيدريد الأسيتيك CC(=O)OC(C)=O	يُجري فرملة نيتروجين الثيازوليدين، منتجاً مركب N-فورميل C المبيّن.
3	a: حمض الهيدروكلوريك المائي بتركيز 2 M؛ كلوريد الهيروجين Cl	يحلل مائياً مجموعة N-فورميل وأسيثال S، N، الحلقي المشتق من الأسيتون، محرراً البنسيلامين مفتوح السلسلة.
4	e: الهيدرازين NN؛ ثم حمض الهيدروكلوريك Cl وحمض الأسيتيك O=CC	يزيل مجموعة الفثالويل الواقية بالتحلل بالهيدرازين، ويعطي هيدروكلوريد الإستر الأميني.

ترمز صيغة SMILES الجزيئية Cl1 إلى كلوريد الهيدروجين. وتمثيله المتأين في الماء هو كلوريد الهيدرونيوم، [OH3+]. [Cl-].

6.4. البنى وتسلسل التفاعلات

المعادلات أدناه معادلات إجمالية موزونة. تُستخدم البنى الأم المتعادلة ما لم يُذكر الهيدروكلوريد صراحةً.

تكوين A والأوكسازولون. يخضع الفالين الراسييمي، وهو حمض 2-أمينو-3-ميثيل بوتانويك، CC(C)C(N)C(=O)O، لأسيلة ذرة النيتروجين بكلوريد الكلوروأسيثيل، O=C(Cl)CC1،



تلتقط القاعدة المضافة لكلوريد الهيدروجين. ومن ثم فإن A هو N-(2-كلوروأسيثيل)فالين.

تبقى مجموعة الإيزوبروبيل دون تغيير. وتقترب كل مجموعة ميثيل بروتون الميثين المجاور، فتعطي إشارة مزدوجة يكافئ تكاملها ثلاث ذرات هيدروجين. وقد تختلف الإزاحتان الكيميائيتان لمجموعتي الميثيل لأن الجزيء يحتوي على ذرة كربون α مجاورة مولدة للتصاوغ الفراغي. وهذا يتفق مع التلميح المتعلق بطيف NMR.

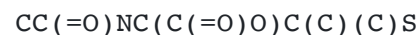
لنرمز بـ U إلى الأوكسازولون المرسوم، 2-ميثيل-4-(بروبان-2-يليدين)-1,3-أوكسازول-5(4H)-ون:



يتضمن تكوّنه تحللاً مع نزع الماء وفقدان كلوريد الهيدروجين. وبإدراج أنهيدريد الأسيتيك بوصفه كاشف نزع الماء، نحصل على المعادلة الإجمالية الموزونة



إدخال الكبريت وتكوين B. في الخطوة 1، يضاف أيون الهيدروكبريتيد، [SH-]، إلى الرابطة المزدوجة خارج الحلقة عند ذرة الكربون الحاملة لمجموعتي الميثيل. ثم يفتح التحلل المائي حلقة الأوكسازولون، معطياً X، وهو N-أسيثيل-DL-بنسيلامين:



التفاعل الإجمالي هو



يحلل حمض الهيدروكلوريك المائي الساخن مجموعة الأسيتيل الواقية مائياً. وإذا رمزنا إلى البنسيلامين الراسييمي الناتج بـ CC(C)، P، CC(C)C(N)C(=O)O، فإن المعادلة الموزونة للصورة الأم المتعادلة هي



ثم تتكاثف مجموعتا الأمينو والثيول في P مع الأسيتون، بروبان-2-ون، CC(=O)C:

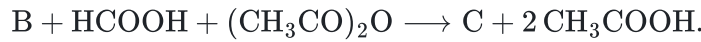


يكون تسلسل الذرات في الحلقة الخماسية الأعضاء الناتجة كما يلي

ذرة الكربون الحاملة لمجموعتي ميثيل توأمتين - ذرة الكربون الحاملة للكربوكسيل - N - ذرة الكربون المشتقة من الأسيتون - S

وبناءً على ذلك، فإن **B** هو حمض 2,2,5,5-رباعي ميثيل-1,3-ثيازوليدين-4-كربوكسيليك الراسيمي. ولا تكون ذرة الكربون المشتقة من الأسيتون مولدة للتصاوغ الفراغي لأنها تحمل مجموعتي ميثيل متماثلتين.

تكوين C وفصل متصاوغيه المرآتيتين. يُجري حمض الفورميك، المنشط بواسطة أنهيدريد الأسيتيك، فرملة ذرة النيتروجين الثانوية في الحلقة:



في هذه المرحلة يكون **C** راسيمياً. ويكوّن البروسين أملاحاً متصاوعة فراغياً غير مرآتية مع متصاوغيه المرآتيتين، مما يتيح الفصل الفيزيائي. وتحرّر المعالجة اللاحقة بحمض مخفف **C-(+)**.

إشارة الدوران الضوئي لا تحدّد واصف R/S . ويُسْتَدَل على التشكيل المطلوب من الاصطناع: فهذا المركز المولّد للتصاوغ الفراغي والحامل للكربوكسيل يصبح المركز الحامل للكربوكسيل ذي التشكيل S في البنسلين VK. وعليه، فإن تشكيل **C-(+)** هو $4S$.

تكوين D. تحلّل الخطوة 3 مائياً كلاً من الفورماميد وأسييتال S , N المشتق من الأسيتون:

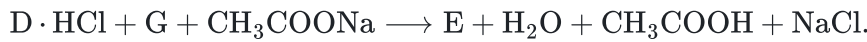


إن **D** هو (S)-بنسيلامين، الذي يُحصل عليه في هذه الظروف في صورة هيدروكلوريد. وتحتفظ ذرته الكربونية المولدة للتصاوغ الفراغي بتشكيلها.

تكوين E. لنرمز بـ **G** إلى الألدهيد المعطى في المخطط: ($2S$)-2-(1,3-ديوكسو إيزوإندولين-2-يل)-3-أوكسوبروبانونات ثالثي-البوتيل:



تتكاثف مجموعة الأمين في **D** مع الألدهيد، وتؤدي إضافة الثيول داخل الجزيء إلى إغلاق حلقة ثيازوليدين خماسية الأعضاء. وتتيح أسيئات الصوديوم، $[\text{Na}^+][\text{O}^-] \cdot \text{C}(=\text{O})\text{CC}$ ، تكاثف ملح الهيدروكلوريد. وتكون المعادلة الإجمالية الموزونة



كلوريد الصوديوم هنا هو $[\text{Na}^+][\text{Cl}^-]$.

في **E**:

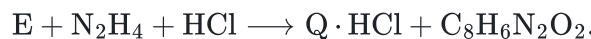
- يصبح مركز البنسيلامين المولّد للتصاوغ الفراغي ذرة C_4 في الثيازوليدين، بتشكيل S .
- تصبح ذرة كربون الألدهيد السابقة ذرة C_2 الجديدة في الثيازوليدين، بتشكيل R للنتاج الذي تُستكمل به خطوات الاصطناع المبين.
- يكون تشكيل ذرة الكربون الخارجية الحاملة لمجموعة الفثاليميدو هو R .

يتضمن التعيين الأخير تغييراً في الواصف دون انقلاب. ففي **G**، تتقدّم ذرة كربون الإستر في الأولوية على ذرة كربون الألدهيد لأن ذرات المستوى التالي لهما هي على الترتيب ($\text{O}, \text{O}, \text{O}$) و ($\text{O}, \text{O}, \text{H}$). وبعد التخلّق، تصبح ذرة كربون الألدهيد السابقة مرتبطة بالكبريت والنيتروجين والهيدروجين. ويتقدّم هذا الفرع الآن في الأولوية على فرع الإستر، مما يغيّر واصف المركز الفراغي الذي احتفظ بتشكيله من S إلى R .

إزالة مجموعة الفثالويل. لنرمز بـ $\text{Q} \cdot \text{HCl}$ إلى هيدروكلوريد الإستر الأميني المرسوم بعد الخطوة 4: هيدروكلوريد حمض ($2R, 4S$)-2-(1 R)-1-أمينو-2-ثالثي-بوتوكسي-2-أوكسوإيثيل-5,5-ثنائي ميثيل-1,3-ثيازوليدين-4-كربوكسيليك:



يزيل الهيدرازين مجموعة الفثالويل، منتجاً الفثالهيديرازيد، $\text{O}=\text{C1NNC}(=\text{O})\text{c2ccccc21}$ ، ذا الصيغة $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$. وبإدراج تكوّن الهيدروكلوريد،



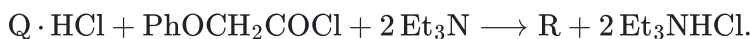
يبقى إستر ثالثي-البوتيل موجوداً.

تكوين F. يُجري كلوريد الفينوكسي أسيتيل، $\text{O}=\text{C}(\text{Cl})\text{COC1ccccc1}$ ، أسيلة مجموعة الأمينو التي كُشف عنها حديثاً. ويتقبّل ثلاثي إيثيل أمين، $\text{CCN}(\text{CC})\text{CC}$ ، الحمض.

ليكن **R** إستر ثالثي-البوتيل الناتج عند السلسلة الجانبية لحمض البنسيلويك V:

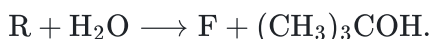


بأخذ الهيدروكلوريد الابتدائي والحمض المتولد أثناء الأسيلة في الحساب،



كلوريد ثلاثي إيثيل الأمونيوم هو $[\text{C}_1 -] \cdot \text{CC}[\text{NH}^+](\text{CC})\text{CC}$.

يزيل حمض الهيدروكلوريك المركز إستر ثالثي-البوتيل؛ ويوفّر البيريدين، n1cccc1 ، المعالجة القاعدية اللاحقة. وعند كتابتها بوصفها تحللًا مائيًا إجماليًا للإستر،



الكحول في هذه المعادلة الموزونة هو ثالثي-البوتانول، $\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{O}$. ولذلك يحتوي **F** على مجموعتي حمض كربوكسيلي حرّتين، وذرة نيتروجين ثيازوليدين حرّة، وسلسلة الفينوكسي أسيتاميدو الجانبية التي أُدخلت.

أوصاف دقيقة للروابط الإسفينية والمتقطعة في ورقة الإجابة:

- **A وB:** أظهر البنى الراسيمية باستخدام روابط غير محدّدة الاتجاه الفراغي أو برسم كلا المتصاوغين المرآتيين.
- **C-(+):** احتفظ باتجاه **C** الراسيمي المرسوم. اجعل الرابطة من ذرة كربون الحلقة المولّدة للتصاوغ الفراغي إلى مجموعة الكربوكسيل الواقعة إلى اليمين إسفينيًا مخطّطًا، بحيث يكون الهيدروجين الموافق متجهًا نحو الناظر. وهذا يعطي $4S$.
- **D:** ارسم الهيكل بحيث تكون ذرة الكربون الحاملة لمجموعتي ميثيل توأمتين وللمجموعة الثقيل إلى اليسار، وذرة كربون الكربوكسيل إلى اليمين. ارسم مجموعة الأمينو أسفل المركز المولّد للتصاوغ الفراغي على إسفين مخطّط، بحيث يكون الهيدروجين متجهًا نحو الناظر. وهذا يعطي $2S$.
- **E وF:** استخدم اتجاه الإستر الأميني المبين بعد الخطوة 4. أبقِ رابطة C_4 في الحلقة مع الكربوكسيل على هيئة إسفين ممتلئ، ورابطة C_2 في الحلقة مع الهيدروجين على هيئة إسفين ممتلئ، ورابطة المركز الفراغي الخارجي مع مستبدله النيتروجيني على هيئة إسفين مخطّط. في **E**، تنتمي ذرة النيتروجين تلك إلى مجموعة الفثاليميد؛ وفي **F**، تنتمي إلى مجموعة الفينوكسي أسيتاميدو. يحتوي **E** على إستر ثالثي-البوتيل، بينما يحتوي **F** على الحمض الكربوكسيلي الحر الموافق.

6.5. دور الأسيتون

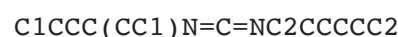
يعمل الأسيتون، $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$ ، بوصفه محبًا للإلكترونات.

تتقبّل ذرة كربون الكربونيل فيه هجومًا محبًا للنواة من مجموعة الأمينو. ثم ينتج أسيتال N, S الحلقي من التكاثر وهجوم الكبريت داخل الجزيء. وتصبح ذرة كربون الكربونيل في الأسيتون ذرة الكربون الحلقية الواقعة بين النيتروجين والكبريت، مع احتفاظها بكلتا مجموعتي الميثيل.

إنّ الاختيار الصحيح هو **C**.

6.6. دور DCC

DCC هو N, N' -ثنائي سيكلوهكسيل كربودي إيميد:

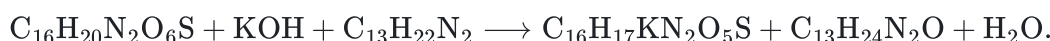


يعمل بوصفه كاشف اقتران، فينشّط مجموعة الكربوكسيل في السلسلة الجانبية للمركب **F** كي تتعرّض لهجوم داخل الجزيء من نيتروجين الثيازوليدين. ويؤدي تكوّن هذه الرابطة الأמידية إلى إغلاق حلقة β -لاكتام رباعية الأعضاء.

يُستهلك DCC، ويتكوّن N, N' -ثنائي سيكلوهكسيل يوريا، **DCU**:



بإدراج هيدروكسيد البوتاسيوم، $[\text{K}^+][\text{OH}^-]$ ، يكون التفاعل الكلي الموزون من حيث الذرات



المتفاعلات العضويان هما **F** وDCC؛ والنواتجان العضويان هما البنسلين **VK** وDCU. وتبقى مجموعة الكربوكسيل التي لم تدخل في حلقة β -لاكتام في صورة كربوكسيلات البوتاسيوم.

المسألة 7: SABIC

تأسست الشركة السعودية للصناعات الأساسية (SABIC) في منتصف سبعينيات القرن العشرين في إطار خطة المملكة العربية السعودية لتنويع اقتصادها. واليوم، تُعدّ SABIC عملاقاً عالمياً في الصناعات الكيماوية، إذ تنتج 69 مليون طن من المنتجات سنوياً.

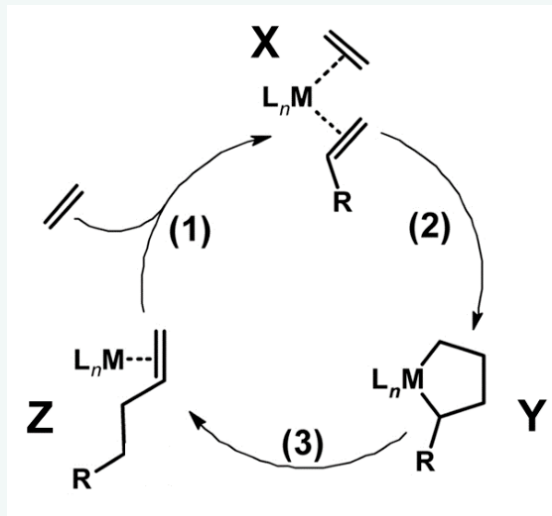
الجزء A

تنتج تقنية SABIC الخاصة والفريدة لبلمرة الإيثين إلى قليات الوحدات (قليات الوحدات هي بوليمرات تحتوي على عدد قليل من وحدات المونومر) أوليفينات ألفا الخطية (1-ألكينات)، التي تُستخدم في تطبيقات صناعية عديدة.

تُنتج أوليفينات ألفا الخطية بالبلمرة الحفزية للإيثين إلى قليات الوحدات، مما ينتج عنه نطاق من أطوال السلاسل وفق توزيع معين. ويمكن أن تعطي الحفازات المختلفة توزيعات متنوعة للنواتج.

في التوزيع الهندسي، أو توزيع شولتس-فلوري، يرتبط كل جزء من قليات الوحدات بالجزء السابق وفق المعادلة $T_{n+1} = \alpha T_n$ ، حيث يمثل T_n الكمية المولية لقليل الوحدات الذي يحتوي على n وحدات إيثين، و α ثابت يُسمّى احتمال نمو السلسلة. ولا يُعدّ الإيثين، وهو المونومر، عضواً في هذه المتسلسلة ($n \geq 2$).

يمكن وصف إحدى عمليات البلمرة الحفزية إلى قليات الوحدات بألية بسيطة نسبياً:



على الرغم من أن هذه الآلية ليست تفاعلاً متسلسلاً تقليدياً، لأن الناتج النهائي لا يتكوّن داخل الدورة، فإن المعالجة الحركية المعتادة للتفاعلات المتسلسلة يمكن تطبيقها عليها. والعمليات الثلاث الموضّحة (3-1) كلّها خطوات لنمو السلسلة. وتزداد R طولاً مع كل دورة. التفاعلات الثلاثة جميعها من الرتبة الأولى بالنسبة إلى حوامل السلسلة. أما بالنسبة إلى الإيثين، فاستخدم رتبة مجهولة ρ ، تُحدّد لاحقاً.

7.1 اكتب معادلات السرعة للتفاعلات 3-1 باستخدام k_1 و k_2 و k_3 بوصفها ثوابت السرعة المقابلة، وهي مستقلة عن طول السلسلة الكربونية. **1 نقطة**

خطوة إنهاء السلسلة، التي تنتج قليات الوحدات، هي تفاعل من الرتبة الأولى ينافس التفاعل 1.

7.2 اكتب (i) المعادلة الكيماوية (ii) معادلة سرعة الإنهاء. استخدم k_t بوصفه ثابت السرعة المقابل. **2 نقطتان**

7.3 أوجد قيمة ρ التي تضمن أن يُظهر مزيج نواتج الأوليفينات النسبة المطلوبة بين النواتج وفق توزيع شولتس-فلوري عند إجراء التفاعل في نظام مغلق. اشتقّ صيغة لهذه الحالة تعطي α بدلالة ثوابت السرعة. **4 نقاط**

تُستخدم ألكيلات الألومنيوم حفازات مساعدة في عملية بلمرة الإيثين إلى قليات الوحدات. وقد وُجد أنها تحفز أيضًا ألكلة فريدل-كرافتس للمزيئات العطرية المستخدمة في هذه البلمرة.

في تفاعل نموذجي للبلمرة إلى قليات الوحدات، عُزل مركب عطري مؤلّك **Q** من المزيج التفاعلي المعقّد لبلمرة الإيثين إلى قليات الوحدات باستخدام التولوين مذيّبًا. وللمركب العطري المؤلّك **Q** الصيغة الجزيئية $C_{11}H_{16}$ ، ويحتوي طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H الخاص به على القيم الآتية.

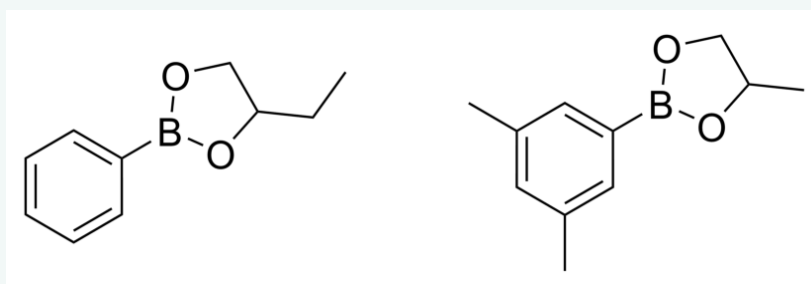
طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H للمركب ^1H δ 0.9 (t, 3H) 1.35 (2H, m) 1.59 (2H, m) 2.34 (3H, s) 2.60 (2H, d) 7.18 (2H, d) 7.22 (2H, d).

7.4 ارسم بنية 3 Q. نقاط

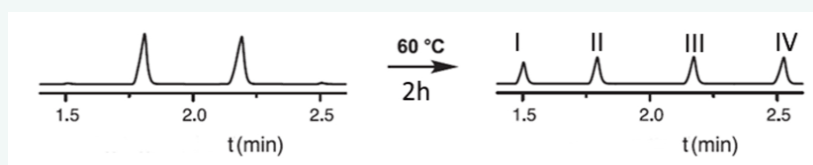
الجزء B

الفيتريمرات بوليمرات قابلة للتكيف ذات روابط تساهمية «عكوسة»، مما يتيح تغيير شكلها والتنامها ذاتيًا في ظروف محددة. يستكشف هذا الجزء مبادئ كيمياء الفيتريمرات، وهي موضوع مهم في أبحاث SABIC المتعلقة بالبوليمرات.

يمكن لتفاعل سريع وعكوس يشارك فيه الديوكسابورولان، وقد كُشف عنه مؤخرًا، أن يشكّل الأساس الكيميائي لشبكة بوليمرية قابلة للتكيف من هذا النوع. حُصّر مركب الديوكسابورولان أدناه بتفاعل حمض فينيل البورونيك مع بوتان-1,2-ديول، وحمض 3,5-ثنائي ميثيل فينيل البورونيك مع بروبان-1,2-ديول، على الترتيب.



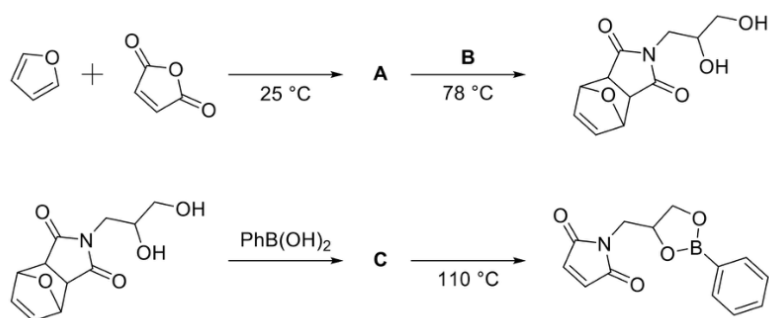
يشارك المركبان في تفاعل نموذجي للتبادل. مُزج المركبان المنقّيان بعناية في غياب المذيب، وحُفظ المزيج عند $60^\circ C$ لمدة ساعتين. ومن المثير للاهتمام أن مخططي الاستشراب الغازي للمزيج في بداية فترة الحضانة ونهايتها أظهرتا القمم أدناه فقط، مع كميات متساوية المولات من المكونات. تنفصل القمم في هذا النظام على نحو يرتبط بالكتلة المولية: فالمركبات ذات الكتلة الأقل تظهر عند أزمنة شطف أبكر.



لم يُكشف في المزيج عن أي حفاز أو ماء أو ديول أو حمض.

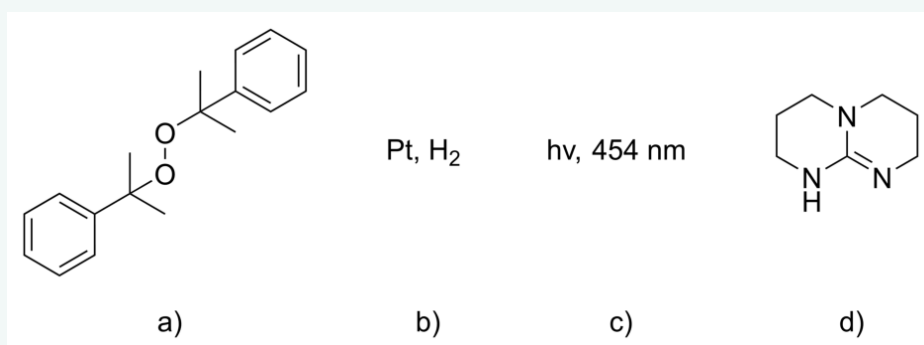
7.5 ارسم المركبات المقابلة للقمم I–IV في مخطط الاستشراب. 2 نقطتان

يُعرف ربط وحدات وظيفية بسلسلة بوليمرية بالتطعيم، وتُسمّى الوحدات الوظيفية عوامل التطعيم. في هذه الحالة، تُربط وحدات الديوكسابورولان بالسلاسل البوليمرية بواسطة مجموعات المالميد عبر عملية جذرية، تقتزن فيها مجموعة مالميد واحدة بالسلسلة البوليمرية عند ذرة كربون عشوائية. يوضّح المخطط أدناه مسارًا مرئيًا لاصطناع عامل التطعيم ديوكسابورولان مالميد المستخدم في الفيتريمرات.



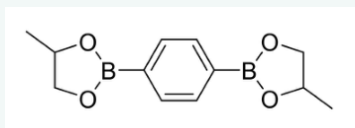
7.6 ارسم بُنى 3 A-C نقاط

7.7 حدّد في ورقة الإجابة الكاشف أو الكواشف و/أو الشرط الملائم لربط وحدات ديوكسابورولان ماليميد بالبولي إيثيلين. 1 نقطة



حُضِر الفيتريمر كما يأتّي:

- يُطعّم البولّي إيثيلين بديوكسابورولان ماليميد. افترض عدم حدوث تفاعلات جانبية بين مركبات ديوكسابورولان ماليميد.
- تُزال الكواشف من الجزيئات الضخمة.
- يُضاف ثنائي الديوكسابورولان المعدّل وظيفياً بالبروبانديول لإتاحة التشابك.



- يُسخّن المزيج بعناية لإجراء تفاعل التبادل.

لتحديد مدى التطعيم والتشابك في الفيتريمر، استُخدم التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR) عند درجة حرارة الغرفة، حيث يكون تفاعل التبادل بطيئاً للغاية. افترض أن الفيتريمر متجانس.

- تُزال جميع الجزيئات الصغيرة من البوليمر.
- يُقاس طيف الأشعة تحت الحمراء لغشاء بوليمري رقيق.
- يحتوي طيف الأشعة تحت الحمراء على قيم امتصاص تقابل مجموعات وظيفية محددة.
- يمكن استخدام قانون بير-لامبرت لتحديد تراكيز هذه المجموعات الوظيفية كمياً.

يعطي جدول البيانات المقدّم الأطوال الموجية ومعاملات الامتصاص المولية المقابلة (المنسوبة إلى المجموعات الوظيفية المحددة) للقمم المميزة ذات الصلة، إلى جانب قيم امتصاصية عينة الفيتريمر.

العدد الموجي للاهتزاز، مع بيان المجموعة الوظيفية	معامل الامتصاص المولي، ϵ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$)	امتصاصية العينة عند هذا العدد الموجي، A
حزمة مجموعة الإيميد عند 1710 cm^{-1}	2.67	0.451

العدد الموجي للاهتزاز، مع بيان المجموعة الوظيفية	معامل الامتصاص المولي، ϵ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$)	امتصاصية العينة عند هذا العدد الموجي، A
حزمة حلقة البنزين أحادية الاستبدال عند 1600 cm^{-1}	0.28	0.022
حزمة حلقة البنزين ثنائية الاستبدال عند 1520 cm^{-1}	0.68	0.042
مجموعات CH_2 في البولي إيثيلين، حزمة عند 1470 cm^{-1}	0.021	0.904

7.8 احسب كثافة التطعيم (X_g) للبولي إيثيلين استناداً إلى القياسات. وهي نسبة المجموعات المطعمة إلى وحدات الإيثيلين. 3 نقاط

7.9 احسب النسبة المئوية للمجموعات المطعمة التي لا تشكل جزءاً من رابطة تشابك (p_{nc}). 4 نقاط

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 7.1

$$v_1 = k_1[Z][\text{C}_2\text{H}_4]^\rho, \quad v_2 = k_2[X], \quad v_3 = k_3[Y].$$

• 7.2



الناتج المتحرر ألكين طرفي خطي، وتمثيله العام بصيغة SMILES هو $\text{C}=\text{CCC}[*]$ ، حيث تمثل * المجموعة R.

• 7.3

$$\rho = 0, \quad \alpha = \frac{k_1}{k_1 + k_t}.$$

• 7.4 المركب Q هو 1-بوتيل-4-ميثيل بنزين، ويُسمى أيضاً n - p -بوتيل تولوين: CCCCc1ccc(C)cc1.

• 7.5 المركبات، بترتيب تزايد زمن الشطف، هي:

4 I-ميثيل-2-فينيل-1,3,2-ديوكسابورولان: CC1COB(c2ccccc2)O1.

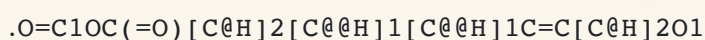
4 II-إيثيل-2-فينيل-1,3,2-ديوكسابورولان: CCC1COB(c2ccccc2)O1.

2 III-(3,5-ثنائي ميثيل فينيل)-4-ميثيل-1,3,2-ديوكسابورولان: CC1COB(c2cc(C)cc(C)c2)O1.

2 IV-(3,5-ثنائي ميثيل فينيل)-4-إيثيل-1,3,2-ديوكسابورولان: CCC1COB(c2cc(C)cc(C)c2)O1.

• 7.6

A: ناتج إضافة ديلز-ألدر للفوران وأنهيدريد الماليك، الممثل بالصيغة أنهيدريد إكسو-7-أوكسابايسيكلو[2.2.1]هبت-5-ين-2,3-ثنائي الكربوكسيليك:



3 B: أمينوبروبان-1,2-ديول: NCC(O)CO.

C: N [(2-فينيل-1,3,2-ديوكسابورولان-4-يل)ميثيل]ماليميد المحمي بالفوران، مع الاحتفاظ بالهيكل ثنائي الحلقة للمركب A:



• 7.7 اختر a فقط، بيروكسيد ثنائي الكوميل: .CC(C)(OOC(C)(C)ClCCCCC1)ClCCCCC1.

• 7.8

$$X_g \approx 7.8 \times 10^{-3} = 0.78\%.$$

• 7.9

$$p_{nc} \approx 66\%$$

(يعطي الحساب الاسمي 66.2%).

الحل

7.1 — معادلات سرعة النمو

يدخل الإيثين، الذي تُمثَّله صيغة SMILES C=C، في التفاعل 1، حيث يتفاعل مع حامل السلسلة Z. ويحوَّل التفاعلان 2 و3 المركب X إلى Y والمركب Y إلى Z، على الترتيب، دون استهلاك إيثين حر إضافي.

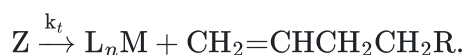
وعليه،

$$v_1 = k_1[Z][C_2H_4]^\rho, \quad v_2 = k_2[X], \quad v_3 = k_3[Y].$$

عند التعبير عن السرعات بوحدة $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ، تكون وحدة كل من k_2 و k_3 هي s^{-1} ، بينما تكون وحدة k_1 $(\text{mol dm}^{-3})^{-\rho} \text{s}^{-1}$.

7.2 — الإنهاء

ينافس الإنهاء التقاط الإيثين بواسطة Z. ولذلك فهو يحرر الألكين الطرفي المتناسق بالفعل مع الفلز:



هذه عملية تفكك: لا تُضاف فيها ذرات ولا تُزال. وللالكين الطرفي الخطي المتحرر تمثيل عام بصيغة SMILES هو C=CCC[*]، حيث تمثل المجموعة R.

في Z، يتناسق الألكين عبر رابطة مزدوجة، وهو ما يوصف اصطلاحاً بأنه تناسق η^2 . ولا تُظهر صيغة SMILES الجزيئية العادية هذا التناسق على نحو كافٍ، كما أن الجزء غير المحدد المكوّن من الفلز والربيطات L_nM ليس له تمثيل جزيئي وحيد بصيغة SMILES. بما أن الإنهاء من الرتبة الأولى،

$$v_t = k_t[Z],$$

حيث تكون وحدة k_t هي s^{-1} .

7.3 — شرط توزيع شولتس-فلوري

في كل مرة تصل فيها السلسلة إلى Z، يمكن أن تنمو عبر التفاعل 1 أو أن تنتهي. ولذلك فإن احتمال نموها هو

$$\alpha = \frac{v_1}{v_1 + v_t} = \frac{k_1[C_2H_4]^\rho}{k_1[C_2H_4]^\rho + k_t}.$$

إذا كان هذا الاحتمال ثابتاً، فإن إنتاج قليل وحدات يحتوي على وحدة إيثين إضافية واحدة يتطلب خطوة نمو ناجحة إضافية واحدة. ومن ثم،

$$T_{n+1} = \alpha T_n,$$

وبالبدء بأصغر قليل وحدات عند $n = 2$ ،

$$T_n = T_2 \alpha^{n-2}.$$

في نظام مغلق، ينخفض تركيز الإيثين مع تقدّم التفاعل. وعندما تكون ثوابت سرعة النمو والإنهاء موجبة، لا يكون احتمال اختيار المسار أعلاه مستقلاً عن هذا التركيز المتغير إلا عندما

$$\rho = 0.$$

وعندئذ يصبح

$$\alpha = \frac{k_1}{k_1 + k_t}.$$

يحدّد الثابتان k_2 و k_3 مدى سرعة مرور السلسلة عبر X و Y . ولا يؤثران في الاختيار بين النمو والإنهاء، لأنّ أيّاً من هذين الوسيطين لا يملك خطوة إنهاء منافسة في الآلية المعطاة.

7.4 — تحديد هوية Q

بالنسبة إلى $C_{11}H_{16}$ ، تكون درجة عدم الإشباع

$$DBE = \frac{2(11) + 2 - 16}{2} = 4,$$

وهو ما يتوافق مع وجود حلقة بنزين واحدة.

إسنادات إشارات الرنين المغناطيسي النووي هي:

الإشارة	الإسناد
0.9δ، ثلاثية، 3H	الميثيل الطرفي لمجموعة n -بوتيل
1.35δ، متعددة، 2H	ميثيلين البوتيل المجاور للميثيل الطرفي
1.59δ، متعددة، 2H	الميثيلين الأوسط الأقرب إلى الحلقة العطرية
2.34δ، أحادية، 3H	ميثيل مرتبط مباشرة بالحلقة العطرية
2.60δ، ثلاثية، 2H	الميثيلين البنزيلي لمجموعة n -بوتيل
7.18δ و 7.22δ، إشارتان ثنائيتان، 2H لكل منهما	زوجان متكافئان من ذرات الهيدروجين العطرية في حلقة ثنائية الاستبدال في موضعي بارا

لذلك، ارسم حلقة بنزين تحمل مجموعتي ميثيل وبوتيل مستقيم السلسلة في موضعين متقابلين:

$$Q = 1\text{-ميثيل بنزين-4-بوتيل}$$

صيغة SMILES: CCCCc1ccc(C)cc1.

7.5 — إسناد قمم الاستشراب

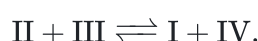
ينتج تفاعل التبادل جميع التوليفات الأربع بين مجموعتي الأريل المرتبطتين بالبورون وبقيتي الديول. ويحتفظ كل ناتج بحلقة ديوكسابورولان خماسية الأعضاء.

القيمة	مجموعة الأريل المرتبطة بالبورون	المستبدل المشتق من الديول على الحلقة	الصيغة الجزيئية
I	فينيل	ميثيل	$C_9H_{11}BO_2$
II	فينيل	إيثيل	$C_{10}H_{13}BO_2$
III	3,5-ثنائي ميثيل فينيل	ميثيل	$C_{11}H_{15}BO_2$
IV	3,5-ثنائي ميثيل فينيل	إيثيل	$C_{12}H_{17}BO_2$

ترد أسماءها وصيغ SMILES الخاصة بها في الإجابات 7.5. لرسم كل بنية، ضع مجموعة الأريل المذكورة على البورون، ومستبدل الميثيل أو الإيثيل على إحدى ذرات الكربون في الحلقة خماسية الأعضاء.

تختلف الصيغ المتتالية في الجدول بمقدار CH_2 ، ولذلك تزداد كتلتها المولية بالترتيب I–IV تماماً. وهذا يحدّد ترتيب الشطف باستخدام العلاقة بين الكتلة والاحتجاز المذكورة في المسألة.

المادتان الابتدائيتان هما II و III؛ وينتج التبادل I و IV:

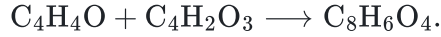


لا يتطلب هذا التبادل الصافي ماءً أو ديولاً حراً أو حمضاً حراً.

لم تُحدّد في السؤال التشكيلات الفراغية للمراكز الفراغية المشتقة من الديول؛ ولذلك تُركت غير محددة في صيغ SMILES.

7.6 — بُنى A-C

A: الحماية بتفاعل ديلز-ألدر. يتفاعل الفوران، c1ccoc1، بوصفه الداين مع أنهيدريد الماليك، O=C1OC(=O)C=C1، وتعطي بالإضافة الحلقية الأنهيدريد ثنائي الحلقة ذا الجسر الأكسجيني A:



ارسم الهيكل ثنائي الحلقة الموضّح في الإيميد المحمي اللاحق، ولكن مع استبدال نيتروجين الإيميد بأكسجين الأنهيدريد. احتفظ بالجسر الأكسجيني، وبالرابطة المزدوجة المتبقية بين ذرتي الكربون، وبالعلاقة المقرونة (سيس) الموروثة من أنهيدريد الماليك.

تمثيل إكسو المستخدم هنا هو:

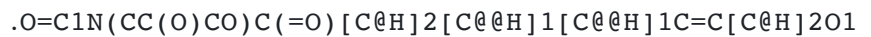


B: إدخال الأمينوديول. يحتوي الناتج الموضّح بعد خطوة $78^\circ C$ على ذرة نيتروجين إيميد تحمل السلسلة الجانبية -CH2CH(OH)CH2OH. ولذلك لا بد أن يكون B هو **3-أمينوبروبان-1,2-ديول**، NCC(O)CO.

تفتح مجموعة الأمين فيه حلقة الأنهيدريد؛ ثم يُشكّل نزع الماء اللاحق الإيميد:



الإيميد الهيدروكسيلي المحمي هو **N-(2,3-ثنائي هيدروكسي بروبيل)ماليميد المحمي بالفوران**:



الناتج المرافق هو الماء، O.

C: تكوين إستر البورونيك الحلقي. يتكاثف حمض فينيل البورونيك، OB(O)c1ccccc1، مع مجموعتي الهيدروكسيل المتجاورتين، مع طرح جزيئين من الماء:

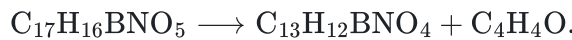


إن C هو **N-[(2-فينيل-1,3,2-ديوكسابورولان-4-يل)ميثيل]ماليميد المحمي بالفوران**:



لرسم C، أبقِ الإيميد المحمي دون تغيير، واربط ذرتي الأكسجين في سلسلته الجانبية بذرة بورون مشتركة تحمل مجموعة فينيل. وهذا يغلق حلقة الديوكسابورولان خماسية الأعضاء.

أخيراً، يؤدي التسخين إلى $110^\circ C$ إلى حدوث تفاعل ديلز-ألدر العكسي:



الناتجان هما الفوران وعامل التطعيم المطلوب، **N-[(2-فينيل-1,3,2-ديوكسابورولان-4-يل)ميثيل]ماليميد**:



7.7 — التطعيم الجذري على البولي إيثيلين

اختر **a فقط**.

يتعرض بيروكسيد ثنائي الكوميل، CC(C)(OOC(C)(C)c1ccccc1)c1ccccc1، لانشطار متماثل لرابطته البيروكسيدية عند التسخين. ويمكن للجذور الناتجة أن تنتزع الهيدروجين من البولي إيثيلين، مولّدة جذراً بوليمرياً. وتُنشئ إضافة ذلك الجذر عبر الرابطة المزدوجة في المالميد الرابطة التي تصل عامل التطعيم بالبوليمر.

لا توفّر الخيارات الأخرى عملية التطعيم المطلوبة:

- b:** يوفّر البلاتين، [Pt]، مع ثنائي الهيدروجين، [H][H]، ظروف الهدرجة.
- c:** لا يوفّر الضوء عند 454 nm، دون نظام بدء ضوئي ملائم، البدء الجذري المطلوب.

• **d:** قاعدة الغوانيديين ثنائية الحلقة 1,5,7، **TBD** -تريازابيسيكول[4.4.0]ديس-5-ين، C1CN2CCCN=C2NC1، ليست بادئاً ملائماً لهذا التطعيم الجذري.

7.8 — كثافة التطعيم

قانون بير-لامبرت هو

$$A = \epsilon c \ell,$$

حيث يُعبر عن c بوحدة mol dm^{-3} ، وعن سُمك الغشاء ℓ بوحدة μm . وعليه، فإن $A/\epsilon = c\ell$ ، ويُختزل السُمك المشترك من نسب التراكيز. تحتوي كل مجموعة مطعمة على مجموعة إيميد واحدة. والمعامل محدد لكل مجموعة إيميد، لذا يجب عدم عد مجموعتي الكربونيل فيها كلاً على حدة.

وبالنسبة إلى المجموعات المطعمة،

$$c_g \ell = \frac{0.451}{2.67} = 0.168914 \text{ mol dm}^{-3} \mu\text{m}.$$

وبالنسبة إلى مجموعات الميثيلين في البولي إيثيلين،

$$c_{\text{CH}_2} \ell = \frac{0.904}{0.021} = 43.0476 \text{ mol dm}^{-3} \mu\text{m}.$$

تحتوي كل وحدة إيثيلين متكررة على ذرتي كربون في السلسلة الرئيسية، ويمثلها جزء وحدة التكرار للبولي إيثيلين $[\text{CC}]^*$. وباستخدام مجموعتي ميثيلين لكل وحدة تكرار،

$$X_g = \frac{c_g}{c_{\text{CH}_2}/2} = \frac{2(0.451/2.67)}{0.904/0.021} = 0.00784777.$$

ومن ثم،

$$X_g \approx 7.8 \times 10^{-3} = 0.78\%.$$

يعطي التصحيح الطفيف لتحوّل مجموعة ميثيلين واحدة في السلسلة الرئيسية إلى مجموعة ميثين لكل مجموعة مطعمة

$$X_g = \frac{2c_g}{c_{\text{CH}_2} + c_g} = 0.00781709,$$

وهي قيمة تُقرب إلى النتيجة نفسها.

7.9 — المجموعات المطعمة التي لا تشكل جزءاً من رابطة تشابك

عامل التشابك المضاف هو **1,4-ثنائي(4-ميثيل-1,3,2-ديوكسابورولان-2-يل)بنزين**:



يمكن لعامل التشابك المحتفظ به أن يرتبط إما بمجموعة مطعمة واحدة أو بمجموعتين مطعمتين. والحالة الأخيرة فقط هي التي تُشكل جسراً بين المجموعات المطعمة. أما عوامل التشابك غير المرتبطة بأي مجموعة مطعمة فهي جزيئات صغيرة وقد أُزيلت لتكن:

- g : التركيز الكلي للمجموعات المطعمة، المقاس من خلال مجموعات الإيميد؛
- m : تركيز حلقات البنزين أحادية الاستبدال؛
- d : تركيز حلقات البنزين ثنائية الاستبدال؛
- s : تركيز جزيئات عامل التشابك المرتبطة بمجموعة مطعمة واحدة؛
- b : تركيز جزيئات عامل التشابك المرتبطة بمجموعتين مطعمتين.

تتنمي كل حلقة بنزين أحادية الاستبدال متبقية إلى فينيل بورونات أصلية مرتبطة بمجموعة مطعمة واحدة. وتنتمي كل حلقة ثنائية الاستبدال محتفظ بها إلى جزيء واحد من عامل التشابك. لذلك،

$$g = m + s + 2b, \quad d = s + b.$$

وبالحل،

$$b = g - m - d, \quad s = 2d - g + m.$$

تشمل المجموعات المطعمة غير المتشابكة تلك التي تحتفظ بفينيل البورونات الأصلية فيها، وتلك المرتبطة بعامل تشابك متصل بمجموعة مطعمة واحدة فقط:

$$g_{nc} = m + s = 2m + 2d - g.$$

الكميات المقاسة هي

$$\begin{aligned} gl &= \frac{0.451}{2.67} = 0.168914, \\ ml &= \frac{0.022}{0.28} = 0.0785714, \\ dl &= \frac{0.042}{0.68} = 0.0617647, \end{aligned}$$

وجميعها بوحدة $\mu\text{m mol dm}^{-3}$.

وتعطي هذه القيم

$$bl = 0.0285777, \quad sl = 0.0331870.$$

ومن ثم،

$$\begin{aligned} p_{nc} &= 100 \frac{m + s}{g} \\ &= 100 \left[\frac{2(0.022/0.28) + 2(0.042/0.68)}{0.451/2.67} - 1 \right] \\ &= 66.16 \dots \%. \end{aligned}$$

لذلك،

$$p_{nc} \approx 66\%.$$

إن عدّ مجموعات البنزين أحادية الاستبدال وحدها من شأنه أن يُغفل المجموعات المطعمة التي تحمل جزيئات عامل تشابك مرتبطة بمجموعة مطعمة واحدة فقط.

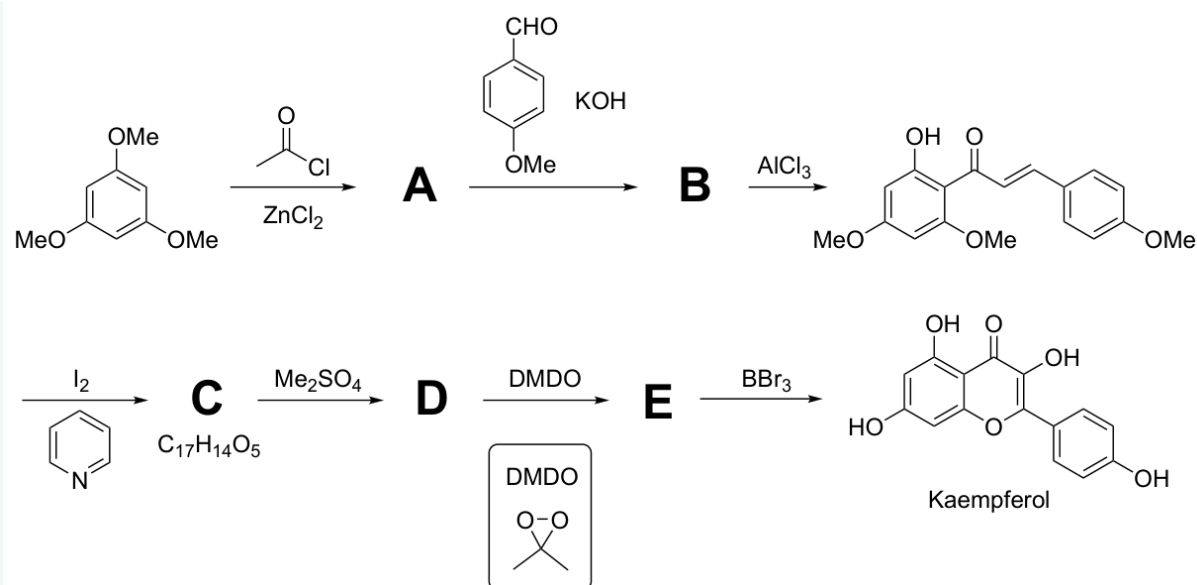
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 8: العصفر

في الثقافة السعودية، يُستخدم مشروب العصفر علاجًا تقليديًا لما له من تأثيرات مهدئة.



من مكوناته ذات الفوائد الصحية الكامفيرول. يوضّح المخطط الآتي اصطناعه الكلي.

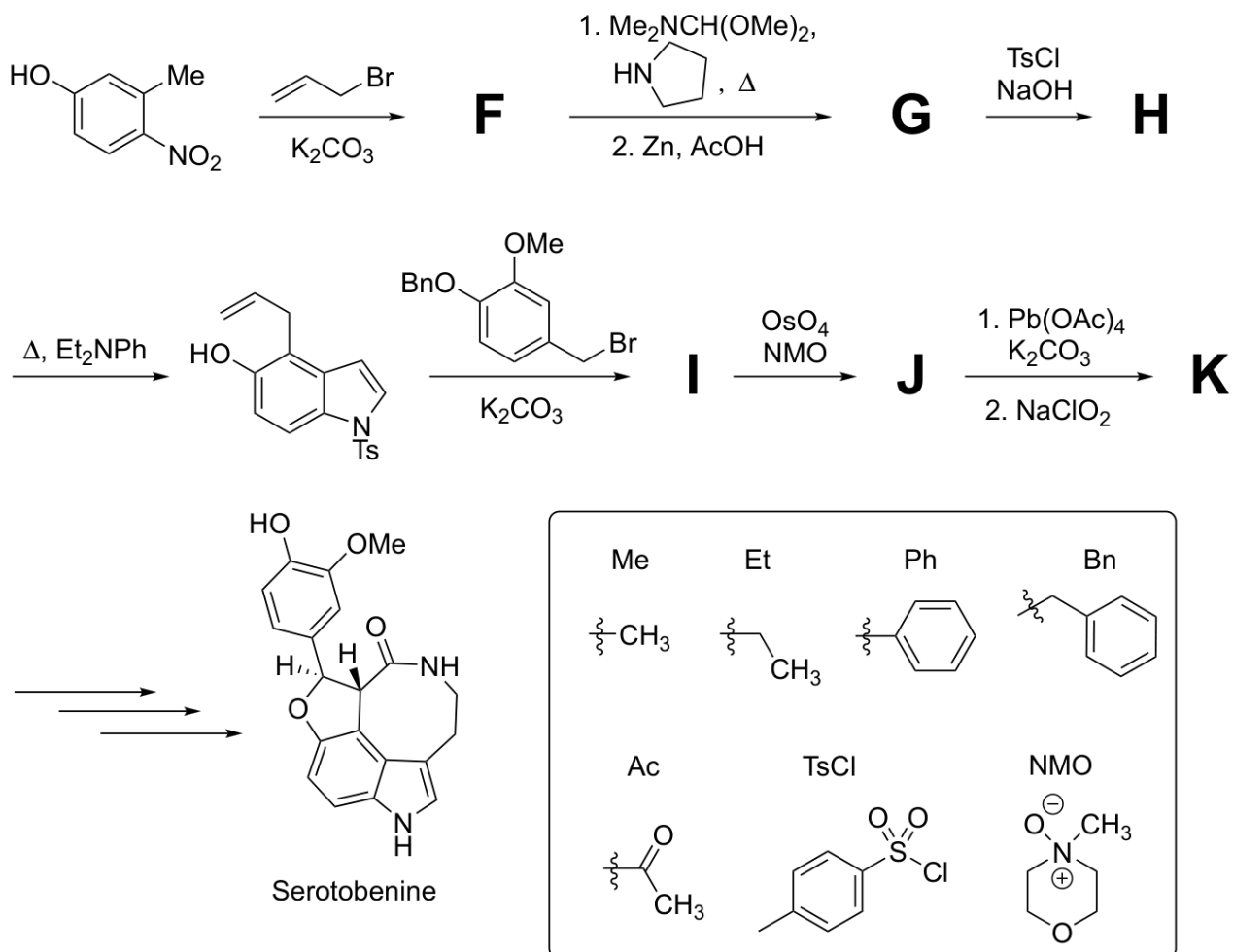


تلميحات:

- يحتوي **C** على نظام ثلاثي الحلقات. كما يحتوي على العدد نفسه من مجموعات الهيدروكسيل الذي يحتوي عليه المركب السابق له.
- الخطوة من **C** إلى **D** ضرورية لتجنب أي تفاعلية غير مرغوبة مع DMDO.
- DMDO عامل هيدروكسلة.

8.1. ارسم بُنى المركبات 15 A-E. نقطة

السيروتوبينين، وهو قلويد إندولي فريد خماسي الحلقات موجود في العصفور، له خصائص مضادة للميكروبات. ويُعرض اصطناعه الكلي أدناه:

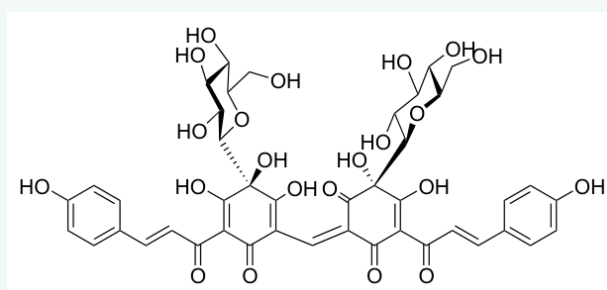


تلميحات:

- G** مركب ثنائي الحلقات، إحدى حلقتيه غير متجانسة.
- H** يخضع للتصاوغ عند تسخينه بوجود القاعدة الأمينية.
- K** ناتج انشطار تأكسدي للمجموعة الوظيفية المتشكلة حديثاً في **J**. وللمركب **K** إشارة في طيف الرنين المغناطيسي النووي ¹H عند 12 ppm.

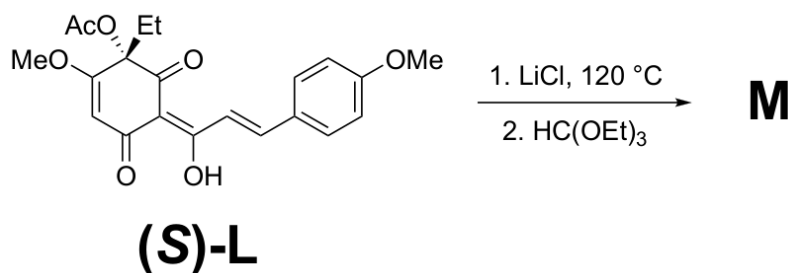
8.2. ارسـم بُنى المركبات 18 **F-K** نقطة

يمنح الكارثامين العصفـر لونه الأحمر.



الكارثامين

في الاصطناع الكلي للكارثامين، اختُبرت عملية التجميع على ركيزة نموذجية **L**. لاحظ أن **M** يشبه البنية الأساسية للكارثامين.



8.3. ارسم بنية المركب **M**، بما في ذلك كيميائوه الفراغية. (تلميح: في الميثانول- d_4 ، تظهر للمركب **L** 11 إشارة بروتونية متميزة، وللمركب **M** 10 إشارات بروتونية متميزة في طيفي الرنين المغناطيسي النووي ^1H لهما). 5 نقاط

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

8.1

- 1 — **A**-(2,4,6-ثلاثي ميثوكسي فينيل)إيثان-1-ون، أو 2,4,6-ثلاثي ميثوكسي أسيتوفينون.
SMILES: CC(=O)c1c(OC)cc(OC)cc1OC
- 3-(2E)-**B**-(4-ميثوكسي فينيل)-1-(2,4,6-ثلاثي ميثوكسي فينيل)بروب-2-ين-1-ون.
SMILES: COc1ccc(/C=C/C(=O)c2c(OC)cc(OC)cc2OC)cc1
- 5 — **C**-هيدروكسي-7,4'-ثنائي ميثوكسي فلافون.
SMILES: O=c1cc(-c2ccc(OC)cc2)oc2cc(OC)cc(O)c12
- 5,7,4'-**D** — ثلاثي ميثوكسي فلافون.
SMILES: O=c1cc(-c2ccc(OC)cc2)oc2cc(OC)cc(OC)c12
- 3 — **E**-هيدروكسي-5,7,4'-ثلاثي ميثوكسي فلافون، أو إيثر الكامفيرول 5,7,4'-ثلاثي الميثيل.
SMILES: O=c1c(O)c(-c2ccc(OC)cc2)oc2cc(OC)cc(OC)c12

8.2

- **F** — إيثر الأليل و3-ميثيل-4-نيتروفينيل.
SMILES: C=CCOc1cc(C)c([N+](=O)[O-])cc1
 - 5 — **G**-(أليوكسي)-1H-إندول.
SMILES: C=CCOc1ccc2[nH]ccc2c1
 - 5 — **H**-(أليوكسي)-1-توسيل-1H-إندول.
SMILES: C=CCOc1ccc2n(S(=O)(=O)c3ccc(C)cc3)ccc2c1
 - 4 — **I**-أليل-5-[4-بنزيلوكسي-3-ميثوكسي بنزيل)أوكسي]-1-توسيل-1H-إندول.
SMILES: C=CCc1c(OCc2cc(OC)c(OCc3cccc3)cc2)ccc2n(S(=O)(=O)c3ccc(C)cc3)ccc12
 - 3 — **J**-5-[4-بنزيلوكسي-3-ميثوكسي بنزيل)أوكسي]-1-توسيل-1H-إندول-4-يل}بروبان-1,2-ديول الراسيمي.
SMILES: OCC(O)Cc1c(OCc2cc(OC)c(OCc3cccc3)cc2)ccc2n(S(=O)(=O)c3ccc(C)cc3)ccc12
- يمثل المركز الفراغي الكحولي غير المحدد التكوين الناتج الراسيمي.

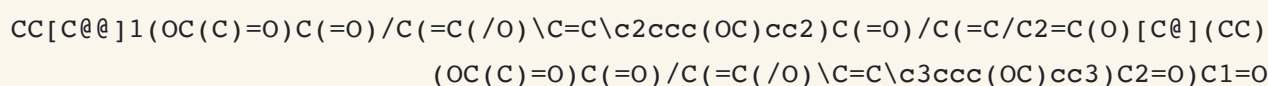
- K — حمض 2-5-[(4-بنزيلوكسي-3-ميثوكسي بنزيل)أوكسي]-1-توسيل-1H-إندول-4-يل{الأسيتيك.

SMILES: O=C(O)Cc1c(OCc2cc(OC)c(OCc3cccc3)cc2)ccc2n(S(=O)(=O)c3ccc(C)cc3)ccc12

8.3.

- M — ثنائي الوحدات المتجانس الكيرالية، المرتبط بمجموعة ميثين، المستخدم نموذجًا للكارثامين، والمشتق من L-(S) بعد نزع الميثيل من أكسجين الإينول، وصيغته الجزيئية $C_{41}H_{38}O_{14}$. يحتفظ كلا المركزين الفراغيين الأصليين بتكوينهما.

يُحدد أحد التوتومرات المتعادلة من نوع كيتو-إينول، الذي يكون فيه كلا المركزين الفراغيين S في هذا التمثيل، كما يأتي:



لرسمه، انزع الميثيل من إيثر الإينول الحلقي في كلٍّ من نسختين من L، ثم صل ذرتي كربون الألكين الحلقي اللتين كانتا تحملان بروتوناً في الأصل، عبر ذرة كربون ميثينية واحدة. مثل الجزء المترافق المركزي بالصيغة $\text{CH}=\text{C}$ الحلقة C، مع ترتيب الكربونيل/الإينول المجاور المرمز أعلاه. أبقِ مجموعتي الأسيتوكسي، ومجموعتي الإيثيل، ومجموعتي الميثوكسي الأريليتين جميعها.

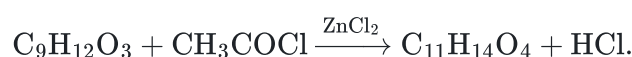
الحل

8.1. تحديد هوية A-E

A: أسيلة فريدل-كرافتس.

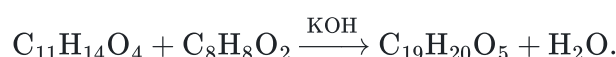
المواضع الثلاثة غير المستبدلة في مادة البدء، 1,3,5-ثلاثي ميثوكسي بنزين، متكافئة. تُدخل الأسئلة مجموعة أسيتيل في أحدها، لتعطي **A**، وهو 2,4,6-ثلاثي ميثوكسي أسيتوفينون.

التحول العضوي الموزون هو



B: تكاثف كلايزن-شميدت.

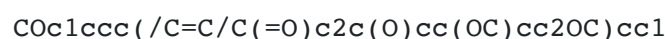
تُكوّن القاعدة إينولات **A**، التي تُضاف إلى كربونيل الألدهيد. ويعطي نزع الماء الشالكون المترافق **B**، بتكوين *E* في الغالب:



يبقى الكربونيل مرتبطاً بحلقة ثلاثي ميثوكسي فينيل.

C: تحلّق مصحوب بنزع ميثيل إضافي.

الناتج المبيّن لخطوة $AlCl_3$ هو (2E)-1-(2-هيدروكسي-4,6-ثنائي ميثوكسي فينيل)-3-(4-ميثوكسي فينيل)بروب-2-ين-1-ون:



تصبح ذرة الأكسجين الفينولية في موضع أورثو ذرة الأكسجين في الحلقة غير المتجانسة أثناء التحلّق التأكسدي. ويصبح كربون الكربونيل وكربون α وكربون β في الشالكون ذرات الكربون C4 و C3 و C2 في الفلافون، على الترتيب.

التحلّق وحده سيعطي ثلاثي ميثوكسي فلافون ذا الصيغة $C_{18}H_{16}O_5$ ، لا يحتوي على أي مجموعة هيدروكسيل حرة. لكن يجب أن تكون صيغة **C** هي $C_{17}H_{14}O_5$ ، وأن يحتوي على مجموعة هيدروكسيل واحدة. لذلك، لا بدّ من نزع الميثيل من مجموعة ميثوكسي إضافية واحدة.

تصبح مجموعة الميثوكسي المتبقية في موضع أورثو بالنسبة إلى الكربونيل مجموعة 5-هيدروكسيل في الفلافون. وبذلك يكون **C** هو 5-هيدروكسي-7,4'-ثنائي ميثوكسي فلافون. وهذا يفسّر صيغته وحلقاته الثلاث جميعها.

D: حماية مجموعة الهيدروكسيل الفينولية.

تُمدّل كبريتات ثنائي الميثيل مجموعة 5-هيدروكسيل، لتعطي **D**، وهو 4,7,5-ثلاثي ميثوكسي فلافون. تمنع الحماية الأكسدة غير المرغوبة للفينول الحر أثناء الخطوة التالية.

E: الهيدروكسلة عند C3.

يُدخل DMDO مجموعة الهيدروكسيل عند C3 في الفلافون، ليعطي **E**، وهو 3-هيدروكسي-4,7,5-ثلاثي ميثوكسي فلافون. معادلة نقل الأكسجين الموزونة هي



مانح الأكسجين هنا هو ثنائي ميثيل ديوكسيران، CC1(C)OO1 ، وناتج اختزاله هو الأسيتون، C(=O)CC .

أخيراً، يشطر BBR_3 إيثرات الميثيل الثلاثة. وتبقى مجموعة 3-هيدروكسيل الموجودة أصلاً، فينتج **الكامفيرول**، أو 4,7,5,3-رباعي هيدروكسي فلافون:



8.2. تحديد هوية F-K

F: الأليّة على الأكسجين الفينولي O.

تُولّد كربونات البوتاسيوم الفينوكسيد، الذي يحل محل البروميد في بروميد الأليل. وينتج عن ذلك إيثر الأليل **F**. وتبقى مجموعتا الميثيل والنيترو دون تغيير.

G: اصطناع الإندول بطريقة لايمغروير-باتشو.

توفّر مجموعتا الميثيل والنيترو المتجاورتان ترتيب أورثو-نيتروتولين المطلوب.

تحول المعالجة بالأسيتال/البيروليدين مستبدل الميثيل إلى سلسلة جانبية ثنائية الكربون تحتوي على إينامين. ثم يختزل الزنك في حمض الأسيتيك مجموعة النيترو، مما يتيح انغلاق الحلقة داخل الجزيء وتشكّل الإندول العطري.

تصبح ذرة الكربون العطرية التي كانت تحمل النيترو في الأصل C7a في الإندول، بينما تصبح ذرة الكربون العطرية التي كانت تحمل الميثيل في الأصل C3a. ومن ثمّ، يكون مستبدل الأليلوكسي عند **C5**، وهو ما يحدّد **G** على أنه 5-(أليلوكسي)-1H-إندول.

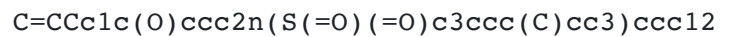
H: حماية نيتروجين الإندول N.

يستبدل كلوريد التوسيل هيدروجين N-H في الإندول بمجموعة توسيل. والأكسجين محمي أصلاً على هيئة إيثر أليل، لذا فإن **H** هو مشتق N-توسيل من **G**.

تشكّل I: إعادة ترتيب كلايزن تليها البئرلة على الأكسجين O.

يسبّب تسخين **H** إعادة ترتيب كلايزن العطرية: تنتقل مجموعة الأليل المرتبطة بالأكسجين إلى الموضع المجاور **C4**، وتُستعاد مجموعة الهيدروكسيل الفينولية.

ناتج إعادة الترتيب المبيّن هو 4-أليل-5-هيدروكسي-1-توسيل-1H-إندول:



ثم يحلّ أكسجينه الفينولي محل البروميد في بروميد البنزيل المستبدل المعطى. وتحمل حلقة البنزيل ميثوكسي في الموضع 3 وبنزيلوكسي في الموضع 4، لتعطي **I**.

J: الهيدروكسلة الثنائية للألكين.

يحوّل نظام NMO/OsO_4 الرابطة المزدوجة الطرفية في الأليل إلى ديول متجاور. وهكذا يتغيّر المستبدل من مجموعة أليل إلى مجموعة 2,3-ثنائي هيدروكسي بروبيل:

• في **I**، تكون السلسلة الجانبية حلقة- $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

• في **J**، تكون حلقة- $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$.

تحدث الإضافة من الجانب نفسه (syn). وبما أن الركيزة والكواشف غير كيرالية، ولا يتكوّن سوى مركز فراغي واحد، فإن **J** راسيمي.

K: انشطار تأكسدي تليه أكسدة الأدهيد.

تشطر رباعي أسيتات الرصاص الرابطة بين ذرتي الكربون الحاملتين للهيدروكسيل في J. وتُزال ذرة الكربون الطرفية من السلسلة الجانبية المحتفظ بها، فيتبقى أدهيد مرتبط عبر مجموعة الميثيلين البنزيلية الأصلية.

تؤكسد كلوريت الصوديوم هذا الأدهيد إلى الحمض الكربوكسيلي K. لذلك، يكون المستبدل في K هو حلقة-CH₂CO₂H، وليس مجموعة كربوكسيل مرتبطة مباشرة بالحلقة.

تتوافق الإشارة عند 12 ppm مع بروتون حمض كربوكسيلي.

8.3. بنية M وكيمياؤه الفراغية

لأغراض هذا الشرح، رُقِّم كل حلقة من L ترقيمًا محليًا، بدءًا من المركز الفراغي الحامل للإيثيل/الأسيتوكسي بوصفه C1، ثم تابع باتجاه عقارب الساعة في الرسم المعطى. عندئذٍ:

- تكون C2 وC4 ذرتي كربون كربونيل.
- تحمل C3 السلسلة الجانبية الإينولية خارج الحلقة.
- تكون الرابطة المزدوجة في الجانب الأيسر من الحلقة C5=C6، مع ميثوكسي عند C6.

نزع الميثيل.

يشطر التسخين مع LiCl مجموعة الميثيل من إيثر الإينول المنشط عند C6. ويحتفظ بمجموعة الميثوكسي الأريلية ومجموعة الأسيتوكسي.

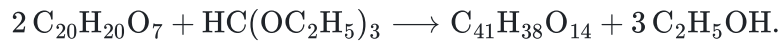
يكون تمثيل SMILES لنظير L-(S) ذي مجموعة 6-هيدروكسي الناتج، بعد البروتنة، كما يأتي:

CC[C@@]1(OC(C)=O)C(=O)/C(=C(/O)\C=C\c2ccc(OC)cc2)C(=O)C=C1O

وصيغته هي C₂₀H₂₀O₇.

تشكل جسر الميثين.

يوفر أورثوفورمات ثلاثي الإيثيل ذرة كربون واحدة تربط C5 في وحدتين من هذا النوع. وينتج عن حذف الإيثانول ثنائي الوحدات المترافق المرتبط بمجموعة ميثين:



في التوتومر المحدد في الإجابة:

- تحتوي الحلقة الأولى على رابطة C5=CH مع الجسر، وعلى كربونيل عند C6.
- ترتبط الحلقة الثانية بالجسر برابطة أحادية من C5'، وتحتفظ بـ C5'=C6'-OH.
- تبقى السلسلتان الجانبيتان الإينوليتان الأصليتان خارج الحلقيتين ممثلتين كما في L.
- تتخذ الرابطة المزدوجة المركزية الترتيب Z المرمز في SMILES.

ينتج عن ذلك الهيكل الحلقي المترافق نفسه، المرتبط بمجموعة ميثين، الموجود في الكارثامين.

الكيمياء الفراغية.

لا يكسر أي من التحوّلين رابطة عند أي من المركزين الفراغيين الحاملين للأسيتوكسي/الإيثيل. لذلك يحتفظ كلا المركزين بتكوينهما المطلق. وفي التوتومر المحدد المستخدم في الإجابة، يكون كلاهما S. ويحتفظ أيضًا بالهيئات الهندسية الأصلية E لألكينات السلاسل الجانبية.

التحقّق بالاستناد إلى تلميح الرنين المغناطيسي النووي.

تُسَبِّدُ بروتونات الهيدروكسيل القابلة للتبادل في الميثانول-d₄. ويكون هيدروجينا الميثيلين في مجموعة الإيثيل دياستيريوتوبيين بسبب المركز الفراغي المجاور.

بالنسبة إلى M، يجعل التبادل السريع بين صيغتي الكيتو والإينول البيئات المتناظرة في نصفه متكافئة على المقياس الزمني للرنين المغناطيسي النووي.

البيئة البروتونية	الإشارات في L	الإشارات في M
حلقة فينيل ثنائية الاستبدال في موضعي بارا	2	2

البيئة البروتونية	الإشارات في L	الإشارات في M
هيدروجينات الألكين في السلسلة الجانبية	2	2
مجموعة الميثوكسي الأريلية	1	1
مجموعة الميثوكسي في إيثر الإينول الحلقي	1	0
مجموعة الميثيل في الأسيتوكسي	1	1
مجموعة الميثيل في الإيثيل	1	1
هيدروجينا الميثيلين الدياستيريوتوبيان في الإيثيل	2	2
C5-H الأصلية في الحلقة	1	0
هيدروجين الميثين الجسري الجديد	0	1
المجموع	11	10

تتفق الأعداد المتوقعة مع القيمتين المعطتين في المسألة.

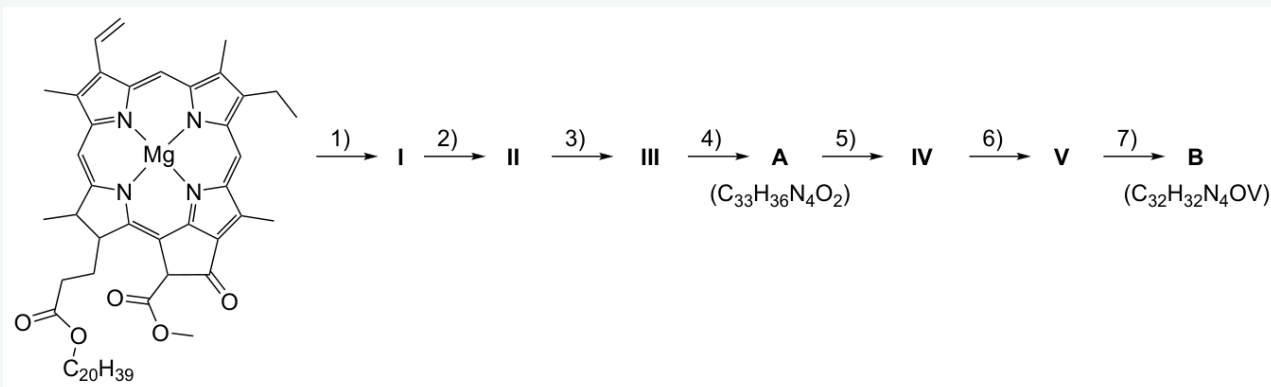
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 9: معقدات البورفيرين

الجزء A. الفلزات في النفط

يحتوي النفط السعودي، الذي يتكوّن أساساً من الهيدروكربونات، على عناصر مثل الفاناديوم في معقدات بورفيرينية، مما يشير إلى أصوله الحيوية.

يُفترض أن معقد الفاناديوم **B** يتكوّن في النفط من الكلوروفيل وفقاً للمخطط الآتي:

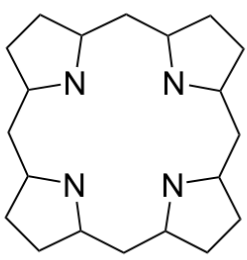
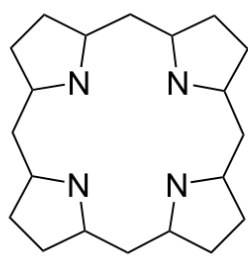


الخطوة	الاسم
(1)	نزع الفلز
(2)	التحلل المائي
(3)	نزع مجموعة الميثوكسي كربونيل
(4)	الاختزال
(5)	الأرتمة
(6)	نزع الكربوكسيل
(7)	تكوين معقد مخلبي مع الفلز

9.1 أسند الصيغ الجزيئية **a-e** (المعطاة في ورقة الإجابة) إلى المركبات الوسيطة 4.0 **I-V** نقاط

a	b	c	d	e
$C_{32}H_{34}N_4$	$C_{55}H_{74}N_4O_5$	$C_{33}H_{34}N_4O_3$	$C_{33}H_{34}N_4O_2$	$C_{35}H_{36}N_4O_5$

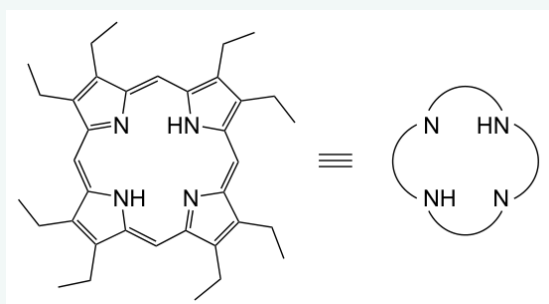
9.2 ارسم بنيتي المركب الوسيط **A** ومعقد الفاناديوم **B** باستخدام هيكل البورفيرين المرسوم مسبقاً. (إذا احتجت إلى قالب جديد لإعادة رسم بنيتك أو بُناك، فيُرجى طلبه من المشرف.) **7.0 نقاط**

	
A ($C_{33}H_{36}N_4O_2$)	B ($C_{32}H_{32}N_4OV$)

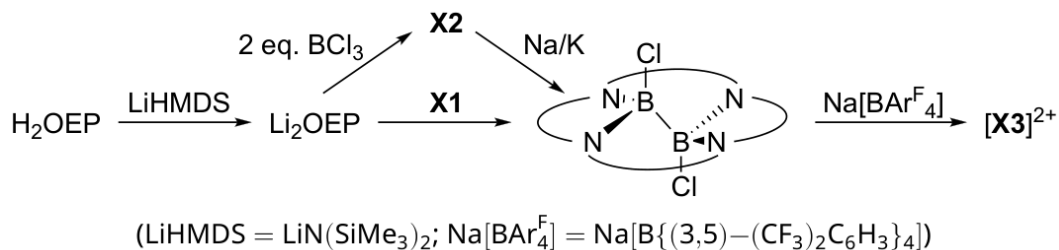
9.3 حدّد حالة أكسدة الفاناديوم في **B. 1.0 نقطة**

الجزء B. معقدات البورفيرين مع الالفلزات

من المعروف أن البورفيرينات تتكوّن معقدات من النوع المخلبي ليس مع الفلزات فحسب، بل مع بعض الالفلزات أيضاً، مثل البورون والفسفور. يُستخدم ثماني إيثيل البورفيرين (H_2OEP) كثيراً لنمذجة البورفيرينات الطبيعية ولدراسة معقدات البورفيرين. وله البنية الآتية ويمكن تمثيله كما يأتي:

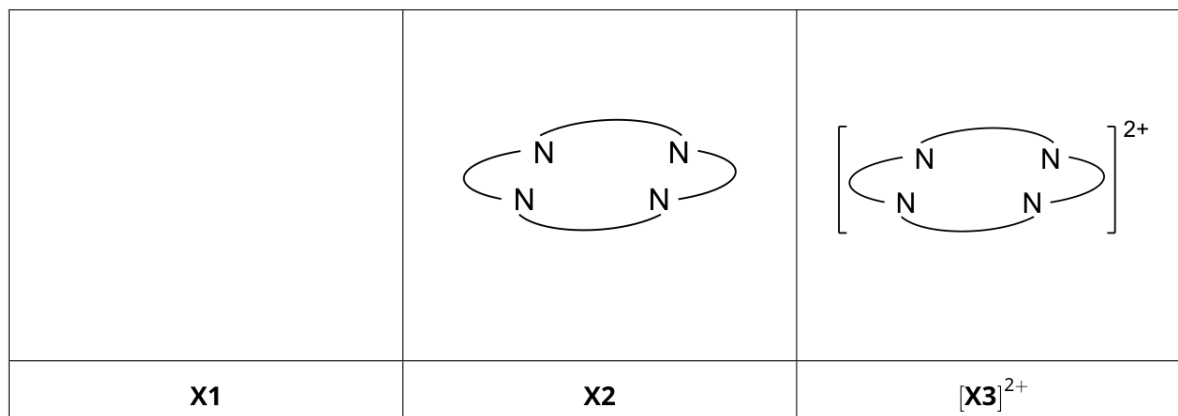


لإنتاج معقد بورفيرين البورون المستوي ثنائي الشحنة الموجبة $[X_3]^2+$ ، يمكن استخدام إما BCl_3 أو مركب ثنائي آخر **X1** بوصفه مادة بادئة:

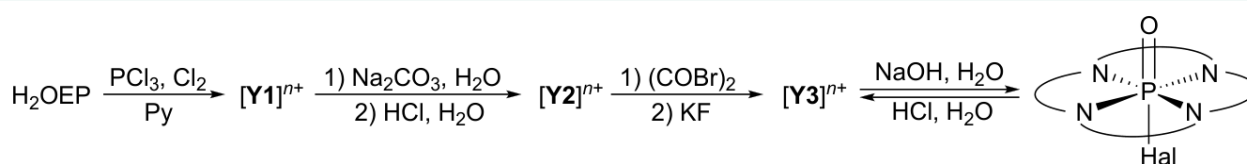


9.4 ارسم بُنى **X1** والمعدّد الوسيط **X2** والنتائج $[\text{X}_3]^{2+}$. 3.0 نقاط

9.4 (3.0 pt)



يكون الفوسفور معدّات بورفيرينية كاتيونية $[\text{Y}_1]^{n+}$ و $[\text{Y}_2]^{n+}$ و $[\text{Y}_3]^{n+}$. للمعدّد $[\text{Y}_3]^{n+}$ مستوى تناظر أقل بواحد مقارنةً بكلٍّ من $[\text{Y}_2]^{n+}$ و $[\text{Y}_1]^{n+}$ (تجاهل مستبدلات الإيثيل في ربيطة OEP عند دراسة التناظر). يُستخدم البيريدين (Py) هنا مذيبياً قاعدياً، و«Hal» أحد الهالوجينات: F أو Cl أو Br:



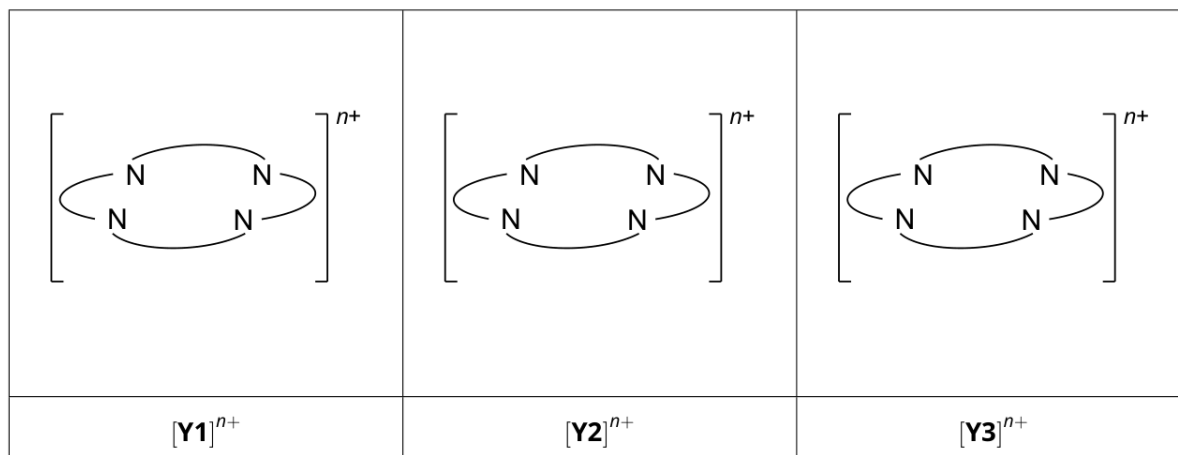
9.5 حدّد: (a) الشحنة « $n+$ » لمعدّات بورفيرين الفوسفور؛ (b) عدد مستويات التناظر $N(\sigma)$ التي يمتلكها المعدّد $[\text{Y}_1]^{n+}$. 2.0 نقطتان

9.5 (2.0 pt)

a) $n+ =$	b) $N(\sigma) =$
-----------	------------------

9.6 ارسم بُنى $[\text{Y}_1]^{n+}$ و $[\text{Y}_2]^{n+}$ و $[\text{Y}_3]^{n+}$. 4.0 نقاط

9.6 (4.0 pt)

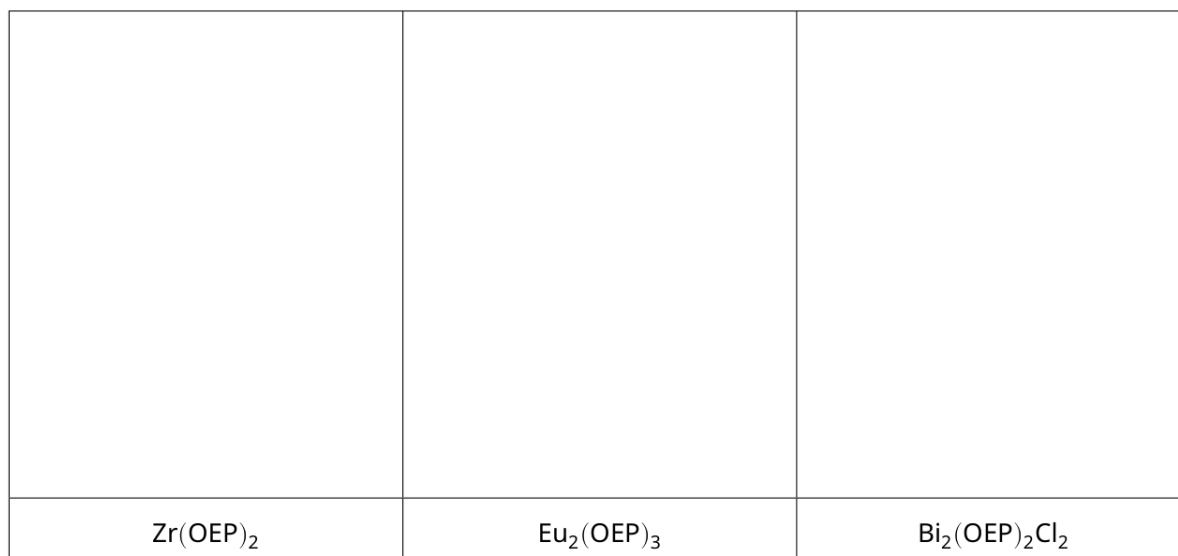


الجزء C. معقدات البورفيرين الشطيرية

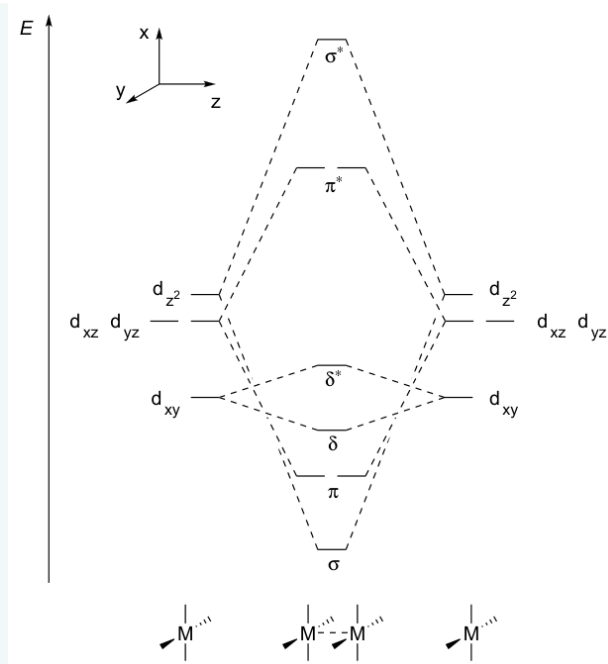
تتكوّن معقدات البورفيرين من النوع الشطيري عندما تصطف عدة حلقات بورفيرين بعضها بالنسبة إلى بعض. ومن أمثلتها $Zr(OEP)_2$ و $Eu_2(OEP)_3$ و $Bi_2(OEP)_2Cl_2$ ، التي يمتلك كلُّ منها 3 مستويات تناظر على الأقل. لاحظ أن حجم الفجوة في ربيطة OEP يبلغ نحو 4.0 Å، وأن متوسطات مسافات الفلز-N في هذه المعقدات هي 2.3 Å، 2.5 Å، 2.4 Å، على الترتيب.

9.7 اقترح بُنى $Zr(OEP)_2$ و $Eu_2(OEP)_3$ و $Bi_2(OEP)_2Cl_2$. يمكنك استخدام تمثيل مبسّط لربيطة OEP. **3.0 نقاط**

9.7 (3.0 pt)



نوع آخر من معقدات البورفيرين الشطيرية هو ثنائيات الفلز-بورفيرين ذات الروابط الأحادية أو المتعددة بين الفلزات. فعلى سبيل المثال، يمتلك $[Ru(OEP)]_2$ رابطة مزدوجة Ru-Ru (عند أخذ إلكترونات d وحدها في الحسبان). فيما يأتي مخطّط المدارات الجزيئية لثنائي في التشكل المحجوب من النوع $[M(\text{porphyrin})]_2$ (لا يؤخذ التآثر بين مدارات $d_{x^2-y^2}$ في الحسبان لأن طاقة هذه المدارات مرتفعة):



9.8 ارسم المدارات الرابطة $\sigma(d_{z^2} + d_{z^2})$ و $\pi(d_{xz} + d_{xz})$ و $\pi(d_{yz} + d_{yz})$ و $\delta(d_{xy} + d_{xy})$ وفقاً لنظام الإحداثيات المحدد. **4.0 نقاط**

9.8 (4.0 pt)

	$\sigma (d_{z^2} + d_{z^2})$	$\pi (d_{xz} + d_{xz})$	$\pi (d_{yz} + d_{yz})$	$\delta (d_{xy} + d_{xy})$

9.9 احسب رتبة الرابطة بين الفلزّين في المعقدات الآتية في التشكل المحبب: $[\text{Mo}(\text{OEP})]_2$ و $[\text{Ir}(\text{OEP})]_2$ و $[\text{Re}(\text{OEP})]_2^+$. **3.0 نقاط**

$[\text{Mo}(\text{OEP})]_2$	$[\text{Ir}(\text{OEP})]_2$	$[\text{Re}(\text{OEP})]_2^+$

يُفضّل التشكل المحبب عموماً لثنائيات الفلز-بورفيرين التي تحتوي على 7 أو 8 أو 9 إلكترونات d. وفي غير ذلك، تكون هذه المعقدات أكثر استقراراً في التشكل المتناوب، حيث تدور حلقات البورفيرين بعضها بالنسبة إلى بعض بمقدار 45° .

9.10 اختر كيفية تغيّر الانشقاق (أي فرق الطاقة بين المدارات المضادة للرابطة والمدارات الرابطة) لكل نوع من التأثير المداري أثناء التحول من التشكل المحبب إلى التشكل المتناوب:

- (a) يزداد؛
- (b) يبقى دون تغيير؛
- (c) ينخفض (ولكن لا يصل إلى الصفر)؛

(d) ينخفض إلى الصفر.

4.0 نقاط

9.10 (4.0 pt)

σ/σ^*	π/π^*	δ/δ^*
☐ a ☐ b ☐ c ☐ d	☐ a ☐ b ☐ c ☐ d	☐ a ☐ b ☐ c ☐ d

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

يرمز L^{2-} هنا إلى ربيطة ثمانية إيثيل بورفيريناتو، OEP^{2-} . ترد الأوصاف البنيوية الكاملة وتمثيلات SMILES في الحل.

• 9.1: $I = b, II = e, III = c, IV = d, V = a$.

• 9.2: **A** هو 13^{1-} -ديوكسو بيروفيوغوربيد **a**: يتحلل إستر الفينيل مائياً، ويُزال مستبدل الميثوكسي كربونيل، ويتحول كيتون الحلقة إلى مجموعة ميثيلين. **B** هو معقد الأوكسوفاناديوم (IV) الناتج منه بعد الأرملة ونزع الكربوكسيل؛ وتبقى مجموعة الفينيل دون تغيير.

• 9.3: $+4$.

• 9.4: **X1** هو رباعي كلوريد ثنائي البورون، Cl_2B-BCl_2 . **X2** هو $L(BCl_2)_2$ ، وفيه ذرتا N مانحتان متجاورتان لكل ذرة B، ولا توجد رابطة B-B. أمّا $[X_3]^{2+}$ فهو $[LB_2]^{2+}$ المستوي، الذي يحتفظ برابطة أحادية B-B.

• 9.5: (a) $N(\sigma) = 5$ (b) $n+ = 1+$

• 9.6: $[Y_1]^+ = [P(L)Cl_2]^+$ و $[Y_2]^+ = [P(L)(OH)_2]^+$ و $[Y_3]^+ = [P(L)(OH)F]^+$. لكلٍّ منها ربيطتان محاوريتان متقابلتان إحداهما بالنسبة إلى الأخرى.

• 9.7: ZrL_2 : معقد شطيري ثنائي الطبقات ثنائي التناسق. Eu_2L_3 : معقد شطيري ثلاثي الطبقات، توجد فيه ذرة Eu واحدة ثمانية التناسق بين كل زوج من الطبقات المتجاورة. $Bi_2L_2Cl_2$: $Bi(\mu-Cl)_2BiL$ ، مع ربيطتي كلوريد جسريتين.

• 9.8: يعطي التداخل البناء طرفاً لطرف مدارات d_{z^2} مدار σ ؛ ويعطي التداخل البناء الجانبي في المستويين xz و yz مداري π ؛ ويعطي التداخل وجهاً لوجه للفصوص الأربعة لمدارات d_{xy} مدار δ .

• 9.9: $4, 1, 3.5$ ، على الترتيب.

• 9.10: $\sigma/\sigma^* : b; \pi/\pi^* : b; \delta/\delta^* : d$.

الحل

تحدد تمثيلات SMILES أدناه كيفية اتصال الذرات. تُكتب الروابط التناسقية باستخدام $->$ ؛ وتُوصف الأشكال الهندسية للتناسق على نحو منفصل. الشحنات الشكلية التي تظهر في تمثيل SMILES ليست بالضرورة حالات أكسدة. وتترك الكيمياء الفراغية التي لا تحددها الرسومات المعطاة دون تحديد.

9.1 — إسناد الصيغ الجزيئية

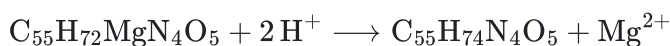
صيغة الكلوروفيل الابتدائي هي $C_{55}H_{72}MgN_4O_5$.

المركب الوسيط	الصيغة	الاختيار	الهوية
I	$C_{55}H_{74}N_4O_5$	b	فيوفيتين a

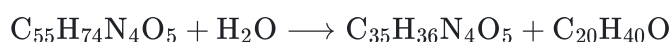
المركَّب الوسيط	الصيغة	الاختيار	الهوية
II	$C_{35}H_{36}N_4O_5$	e	فيوفورييد a
III	$C_{33}H_{34}N_4O_3$	c	بيروفوفورييد a
IV	$C_{33}H_{34}N_4O_2$	d	A بعد الأرمته
V	$C_{32}H_{34}N_4$	a	IV بعد نزع الكربوكسيل، وهو ربيطة B الخالية من الفلز

تفسّر موازنات الذرات كل إسناد:

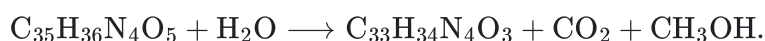
1. نزع الفلز: استبدال ذرة Mg^{2+} المركزية بذرتي هيدروجين مرتبطتين بالنيتروجين.



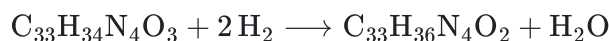
2. التحلل المائي: شطر إستر الفيتيل، باستبدال $-OC_{20}H_{39}$ بـ $-OH$.



3. نزع مجموعة الميثوكسي كربونيل: استبدال مستبدل $-CO_2CH_3$ في الحلقة بـ H . والوصف الموزون ذريًا للتحلل المائي/نزع الكربوكسيل هو



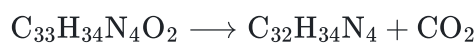
4. الاختزال: تحويل كيتون الحلقة المتبقي إلى مجموعة ميثيلين.



5. الأرمته: نزع ذرتي هيدروجين من حلقة البيرول المختزلة.



6. نزع الكربوكسيل:



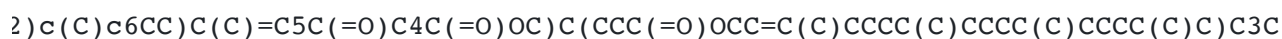
7. تكوين معقد مخلبي مع الفاناديل:



تعبّر حدود H_2 في الخطوتين 4-5 عن موازنات الأكسدة والاختزال الصافية؛ أمّا الكواشف المختزلة والمؤكسدة الفعلية فغير محدّدة.

تمثيلات SMILES البنيوية المقابلة هي:

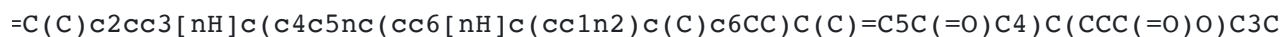
• I، فيوفيتين a، باستخدام الاتصال التقليدي لذرات الفيتيل:



• II، فيوفورييد a:



• III، بيروفوفورييد a:



• IV، المشتق الناتج عن أرمته A:



• V، المشتق الناتج عن نزع الكربوكسيل من IV:



9.2 — بنيتا A وB

A: 13-ديوكسو بيروفوفورييد a، $C_{33}H_{36}N_4O_2$.

تمثيل SMILES:



لرسم **A**، احتفظ باتجاه الكلوروفيل الابتدائي ونمط استبداله المحيطي، مع إجراء التغييرات الآتية:

- أزل Mg وضع H على ذرتي النيتروجين العلوية اليمنى والسفلية اليسرى، لتحصل على كلورين في صورة القاعدة الحرة.
- حوّل إستر البروبيونات في أسفل اليسار إلى $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.
- أزل مستبدل الميثوكسي كربونيل من الحلقة الخماسية المندمجة، واستبدله بـH.
- استبدل مجموعة $\text{C}=\text{O}$ في تلك الحلقة بـ CH_2 .
- احتفظ بمجموعة الفينيل العلوية اليسرى، ومجموعة الإيثيل العلوية اليمنى، ومجموعات الميثيل الأربع جميعها، والرابطة المشبعة بين ذرتي الكربون المحيطيتين في حلقة البيروكس السفلية اليسرى.

وبالتالي تحتوي الحلقة الخماسية المندمجة على جسر $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ يصل الموضعين نفسيهما في الحلقة الكبيرة كما في البنية الابتدائية.

تحدّد الصيغة مدى الاختزال: فاستبدال $\text{C}=\text{O}$ بـ CH_2 يفسّر تمامًا التغيّر من $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_3$ إلى $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2$. وأي هدرجة إضافية لمجموعة الفينيل ستعطي عدداً زائداً من ذرات الهيدروجين.

B: معقد الأوكسوفاناديوم(IV) للمركّب V، $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{OV}$.

تمثيل SMILES:

$\text{C}=\text{CC1}=\text{C}(\text{C})\text{c}2\text{cc}3\text{c}(\text{C})\text{c}(\text{CC})\text{c}4\text{c}5\text{c}6[\text{n}]7->[\text{V}+2]8(=[\text{O}])(->[\text{n}]2\text{c}1\text{cc}1\text{c}(\text{C})\text{c}(\text{CC})\text{c}(\text{cc}7\text{C}(\text{C})=\text{C}6\text{CC}5)[\text{n}-]>81)<-[\text{n}-]34$

للحصول على رسمه انطلاقاً من **A**:

1. أدخل رابطة مزدوجة بين ذرتي الكربون المحيطيتين المشبعتين في حلقة البيروكس السفلية اليسرى، لإنتاج نمط الترافق في البورفيرين.
2. استبدل $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ بـ $-\text{CH}_2\text{CH}_3$.
3. أزل ذرتي الهيدروجين الداخليتين في رابطتي N-H، واربط ذرات النيتروجين الأربع جميعها تناسقياً بـV.
4. أضف ربيطة أوكسو محورية طرفية، تُرسم على هيئة $\text{V}=\text{O}$.

هندسة التناسق هرمية مربعة تقريباً: تشكّل ذرات نيتروجين البورفيرين الأربع مجموعة الذرات المانحة القاعدية، ويشغل الأكسجين الموضع المحوري. وتبقى مجموعة الفينيل المحيطية دون تغيير.

9.3 — حالة أكسدة الفاناديوم

شحنة ربيطة البورفيريناتو هي -2 ، وشحنة ربيطة الأوكسو هي -2 . وبما أن **B** متعادل،

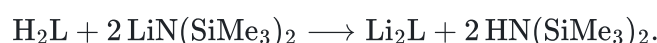
$$x - 2 - 2 = 0, \quad \boxed{x = +4}.$$

إذاً الفلز هو الفاناديوم(IV).

9.4 — معقدات البورون

لنرمز بـ L^{2-} إلى ثماني إيثيل بورفيريناتو، الذي يكون تمثيله بصيغة SMILES كما يأتي:

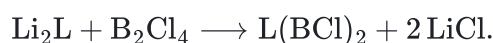
$\text{CCC1}=\text{C}(\text{CC})\text{c}2\text{cc}3[\text{n}]\text{c}(\text{cc}4\text{nc}(\text{cc}5[\text{n}]\text{c}(\text{cc}1\text{n}2)\text{c}(\text{CC})\text{c}5\text{CC})\text{C}(\text{CC})=\text{C}4\text{CC})\text{c}(\text{CC})\text{c}3\text{CC}$
نُزَع أولاً بروتونات مجموعتي N-H الداخليتين:



X1 هو رباعي كلوريد ثنائي البورون، B_2Cl_4 .

تمثيل SMILES: $\text{ClB}(\text{Cl})\text{B}(\text{Cl})\text{Cl}$

ارسم رابطة أحادية B-B، مع ربيطتي كلوريد طرفيتين على كل ذرة B. وتفاعله مع ربيطة ثنائي الليثيوم هو



يعطي ذلك مباشرةً المعقد ثنائي الكلور المرتبط برابطة B-B والمبين في المسألة.

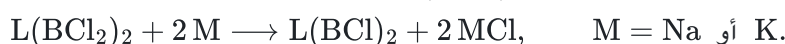
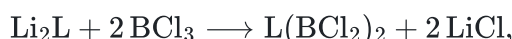
X2 هو معقد ثنائي(ثنائي كلورو البورون) لثمانى إيثيل البورفيرين، $L(BCl_2)_2$.

تمثيل SMILES:

CCC1=C(CC)C2=[N+]3C1=Cc1c(CC)c(CC)c(n1[B-]3(C1)C1)C=C1C(CC)=C(CC)C3=[N+]1[B-](C1)(C1)n1c(c(CC)c(CC)c1=C3)=C2

ارسم مركزي B داخل الحلقة الكبيرة. يرتبط أحدهما بذرتي النيتروجين المتجاورتين على اليسار، ويرتبط الآخر بذرتي النيتروجين المتجاورتين على اليمين. وتحمل كل ذرة B أيضًا ربيطتي كلوريد، مما يعطي تناسقاً رباعي السطوح تقريباً. لا توجد رابطة B-B في X2.

توازن عمليتا التكون والاختزال بالمعادلتين



يختزل التفاعل الأخير كل ذرة B من حالة الأكسدة +3 إلى +2، ويزيل ربيطة كلوريد واحدة من كل منهما، ويكون رابطة B-B.

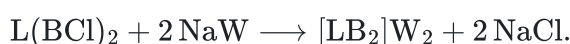
$[X_3]^{2+}$ هو الكاتيون ثنائي الشحنة الموجبة لثنائي البورون-ثمانى إيثيل البورفيرين ذي الرابطة B-B، $[LB_2]^{2+}$.

تمثيل SMILES:

CCC1=C(CC)C2=[N+]3B4B5n6c(c(CC)c(CC)c6=CC6=[N+]5C(=Cc5c(CC)c(CC)c(n54)C=C13)C(CC)=C6CC)=C2

ارسم الارتباط المخلبي نفسه بزوجي N المتجاورين، وأزل ربيطتي الكلوريد المتبقيتين، واحتفظ بالرابطة الأحادية B-B. يقع مركزا B وذرات N المانحة الأربع في مستوى واحد؛ وكل ذرة B ثلاثية التناسق.

إذا رمزنا بـ W^- إلى أنيون البورات ضعيف التناسق المعطى في المسألة،



لا يمثل انتزاع الكلوريد اختزالاً إضافياً، ولذلك لا يزيد رتبة رابطة B-B. وتعطي موازنة الشحنة أيضاً

$$2(+2) + (-2) = +2$$

لكاتيون بورفيرين ثنائي البورون ثنائي الشحنة الموجبة.

9.5 — شحنة معقدات الفوسفور وتناظرها

الفوسفور في حالة الأكسدة +5. ومع وجود ربيطة بورفيريناتو ثنائية الشحنة السالبة وربيطتين محوريّتين أحاديتي الشحنة،

$$q = +5 - 2 - 1 - 1 = +1.$$

لذلك،

$$n+ = 1+.$$

بالنسبة إلى $Y1$ ، تعطي ربيطتا الكلوريد المحوريتان المتماثلتان وهيكل البورفيرين غير المستبدل في صورته المثالية تناظراً من النوع D_{4h} . ومستويات انعكاسه هي:

- مستوى البورفيرين، σ_h ؛
- مستويان رأسيان يمران بذرات N المانحة المتقابلة؛
- مستويان رأسيان آخران ينصفان الزوايا بين اتجاهات N-P-N تلك.

ومن ثم

$$N(\sigma) = 1 + 2 + 2 = 5.$$

9.6 — بُنى الفوسفور

تحتوي الكاتيونات الثلاثة جميعها على P مرتبط تناسقياً بذرات نيتروجين البورفيرين الأربع، مع ربيطتين إضافيتين على جانبيين متقابلين من مستوى البورفيرين.

النوع الكيميائي	الهوية	الربيطان المحوريتان
$[Y_1]^+$	ثنائي كلوريدو(ثمانى إيثيل بورفيريناتو)الفوسفور(V)	Cl و Cl
$[Y_2]^+$	ثنائي هيدروكسيدو(ثمانى إيثيل بورفيريناتو)الفوسفور(V)	OH و OH
$[Y_3]^+$	فلوريدو(هيدروكسيدو)(ثمانى إيثيل بورفيريناتو)الفوسفور(V)	OH و F

تمثيلاتها بصيغة SMILES، باستخدام تمثيلات تساهمية مفصولة الشحنات لروابط P-N، هي:

• $[Y_1]^+$:

CCC1=C(CC)C2=[N+]3C1=Cc1c(CC)c(CC)c4n1[P-]31(Cl)(Cl)n3c(c(CC)c(CC)c3=CC3=[N+]1C(=C4)C(CC)=C3CC)=C2

• $[Y_2]^+$:

CCC1=C(CC)C2=[N+]3C1=Cc1c(CC)c(CC)c4n1[P-]31(O)(O)n3c(c(CC)c(CC)c3=CC3=[N+]1C(=C4)C(CC)=C3CC)=C2

• $[Y_3]^+$:

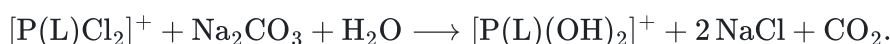
CCC1=C(CC)C2=[N+]3C1=Cc1c(CC)c(CC)c4n1[P-]31(O)(F)n3c(c(CC)c(CC)c3=CC3=[N+]1C(=C4)C(CC)=C3CC)=C2

يمكن موازنة الإدخال التأكسدي الابتدائي كما يأتي



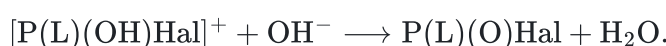
يعمل البيريدين قاعدةً ويلتقط الحمض.

يستبدل التحلل المائي ربيطات الكلوريد المحورية بريبطات هيدروكسيدو. والموازنة الصافية التي تتضمن الكربونات هي

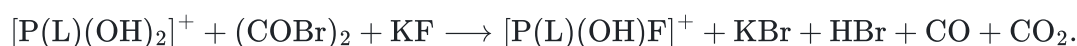


تُنتج المعالجة الحمضية اللاحقة صورة الهيدروكسيدو المبرطنة المبيّنة بوصفها **Y2**.

المعلومة الحاسمة بشأن **Y3** هي تحوّل العكوس، في وسط قاعدي، إلى معقد الأوكسو-هاليدو المتعادل. لذلك يجب أن يحتفظ **Y3** بمجموعة **OH** واحدة:

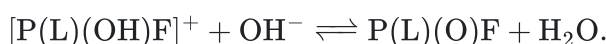


بما أن كاشف الاستبدال الأخير هو KF، فإن $Hal = F$. والوصف الكلي الموزون ذرياً لتتابع بروميد الأوكساليل/الفلوريد هو



هذه موازنة صافية، وليست ادّعاءً بشأن كل خطوة أولية.

وبالتالي يكون التحول البيني الحمضي-القاعدي النهائي



الناتج المتعادل هو فلوريدو(أوكسو)(ثمانى إيثيل بورفيريناتو)الفوسفور(V). وتمثيله بصيغة SMILES المفصولة الشحنات هو:

CCC1=C(CC)C2=[N+]3C1=Cc1c(CC)c(CC)c4n1[P-]31([O-])(F)n3c(c(CC)c(CC)c3=CC3=[N+]1C(=C4)C(CC)=C3CC)=C2

في الرسم المطلوب، مثل الأكسجين المحوري فيه على هيئة $P=O$.

أخيراً، يزيل اختلاف المجموعتين المحوريتين في **Y3** مستوى الانعكاس الأفقي الذي كان سيبادلهما. وتبقى مستويات الانعكاس الرأسية الأربعة في الهندسة المثالية، مما يفسّر فقدان مستوى واحد بالضبط كما ورد في المعطيات.

9.7 — البنى الشطيرية

نصف قطر التجويف التقريبي هو

$$r \approx \frac{4.0}{2} = 2.0 \text{ \AA}.$$

تتجاوز مسافات الفلز-N الثلاث المعطاة جميعها نصف القطر هذا، لذا يجب أن تقع الفلزات خارج مستويات ذرات N المانحة المنفردة في البنى المقترحة. ولربيع مثالي مستوي من ذرات N المانحة يتمركز الفلز فوق مركزه،

$$h = \sqrt{d_{M-N}^2 - r^2}.$$

الفلز	d_{M-N}	الارتفاع التقريبي h فوق مستوى ذرات N المانحة
Zr	2.4 \AA	1.3 \AA
Eu	2.5 \AA	1.5 \AA
Bi	2.3 \AA	1.1 \AA

هذه تقديرات هندسية تستخدم الحجم التقريبي للتجفيف.

Zr(OEP)₂: ثنائي (ثمانى إيثيل بورفيريناتو) الزركونيوم (IV).

ارسم طبقتي بورفيرين متوازيتين ومتقابلتي الوجه، مع وجود Zr بين مركزيهما. يرتبط Zr بذرات N المانحة الأربع جميعها في كل طبقة، مما يعطي عدد تناسق يساوي ثمانية. وتغطي إزاحة دورانية بمقدار 45° بين مربعي ذرات N المانحة ترتيباً على هيئة منشور مضاد مربع ذي أربعة مستويات انعكاس رأسية.

تمثيل SMILES:

CCC1=C(CC)c2cc3c(CC)c(CC)c4cc5[n]6->[Zr+4]789%10(<-
[n]2c1cc1c(CC)c(CC)c(cc6C(CC)=C5CC)[n-]->71)<-[n]1c2cc5c(CC)c(CC)c(cc6[n]-
>8c(cc7c(CC)c(CC)c(cc1C(CC)=C2CC)[n-]->97)C(CC)=C6CC)[n-]->%105)<-[n-]34

Eu₂(OEP)₃: ثلاثي (ثمانى إيثيل بورفيريناتو) ثنائي اليوروبيوم (III).

ارسم ثلاث طبقات متوازية وفق التابع

.بورفيرين-Eu-بورفيرين-Eu-بورفيرين.

ترتبط كل ذرة Eu بذرات النيتروجين الأربع في كل طبقة مجاورة لها. ويرتبط البورفيرين الأوسط تناسقياً بكلا الفلزين، أحدهما على كل وجه. ويحقق ترتيب تصطف فيه الطبقتان الخارجيتان وتدور فيه الطبقة الوسطى بمقدار 45° التناظر المطلوب.

تمثيل SMILES:

CCC1=C(CC)c2cc3c(CC)c(CC)c4cc5[n]6->[Eu+3]789%10(<-
[n]2c1cc1c(CC)c(CC)c(cc6C(CC)=C5CC)[n-]->71)<-[n-]34)<-[n]12->[Eu+3]34567(<-
[n]%11c%12cc%13c(CC)c(CC)c(cc%14[n]->3c(cc3c(CC)c(CC)c(cc%11C(CC)=C%12CC)[n-]-
>43)C(CC)=C%14CC)[n-]->5%13)<-[n]-
>83c4cc5c(CC)c(CC)c(cc1C(CC)=C(CC)c2cc1c(CC)c(CC)c(cc3C(CC)=C4CC)[n-]->9->61)
[n-]->%10->75

Bi₂(OEP)₂Cl₂: ثنائي-μ-كلوريدو-ثنائي (ثمانى إيثيل بورفيريناتو) البزموت (III).

ارسم حلقتي بورفيرين متوازيتين، ترتبط كل منهما بذرة Bi واحدة مزاحة نحو الحيز بين الطبقتين. صل ذرتي Bi عبر ربيطتي كلوريد جسريتين، لتكوين حلقة مركزية رباعية الأعضاء Bi₂Cl₂:



لكل ذرة Bi أربع ذرات N مانحة وتلامسان مع الكلوريد. ويحتوي ترتيب متناظر ذو طبقتين في التشكل المحجوب على ثلاثة مستويات انعكاس: مستوى حلقة Bi₂Cl₂، ومستوى عمودي عليه يمر بمحور Bi-Bi، والمستوى الواقع في منتصف المسافة بين طبقتي البورفيرين. ولا يلزم وجود رابطة Bi-Bi.

تمثيل SMILES:

```
CCC1=C(CC)c2cc3c(CC)c(CC)c4cc5[n]6->[Bi+3]78(<-[Cl-]->[Bi+3]9%10%11(<-[Cl-]->7)
<-[n]7c%12cc%13c(CC)c(CC)c(cc%14[n]->9c(cc9c(CC)c(CC)c(cc7C(CC)=C%12CC)[n]-
>%109)C(CC)=C%14CC)[n]->%11%13)(<-[n]2c1cc1c(CC)c(CC)c(cc6C(CC)=C5CC)[n]->81)
<-[n-]34
```

موازنت حالات الأكسدة هي، على الترتيب،

$$+4 + 2(-2) = 0, \quad 2(+3) + 3(-2) = 0, \quad 2(+3) + 2(-2) + 2(-1) = 0.$$

ترمز تمثيلات SMILES الاتصالات التناسقية؛ ولا ترمز دورانات الطبقات التي وُصفت للتو.

9.8 — المدارات الرابطة

اعتبر محور الفلز-الفلز هو z ، متجهًا إلى اليمين في نظام الإحداثيات المطبوع. استخدم لونين أو إشارات $+/ -$ للدلالة على طور المدار. في كل تركيب رابط، يجب أن تكون الفصوص المتداخلة في المنطقة بين النواتين متماثلة الطور.

المدار	وصف دقيق للرسم	المستويات العقدية التي تحتوي على محور M-M
$\sigma(d_{z^2} + d_{z^2})$	ارسم على كل فلز فصين على امتداد z ، وحلقة طوقية ذات طور معاكس حول الفلز في المستوى xy . للفصين المحوريين المتقابلين الطور نفسه، ويتداخلن طرفًا لطرف.	لا يوجد
$\pi(d_{xz} + d_{xz})$	ارسم أربعة فصوص على كل فلز في المستوى xz ، بين المحورين x و z . اجعل الأطوار متطابقة عبر المنطقة بين النواتين أعلى محور z وأسفله؛ ولنطقتي التداخل العليا والسفلى طوران متعاكسان.	yz
$\pi(d_{yz} + d_{yz})$	ارسم المدارات المماثلة ذات الفصوص الأربعة في المستوى yz . اجعل الأطوار متطابقة عبر المنطقة بين النواتين على كلا الجانبين على امتداد y .	xz
$\delta(d_{xy} + d_{xy})$	ارسم أربعة فصوص حول كل فلز في مستواه xy ، بين المحورين x و y . تتداخل الفصوص المتناظرة على الفلزين وجهًا لوجه بأطوار متطابقة. ولالأرباع المتجاورة أطوار متعاكسة.	yz و xz

الإشارة الكلية للمدار الذري اختيارية. بالنسبة إلى تراكيب π ، اختر الأطوار النسبية للمدارات الذرية بحيث تكون تراكيب «+» المطبوعة في السؤال بناءً.

9.9 — رتب الروابط بين الفلزات

تسهم كل ربيطة بورفيريناتو بشحنة -2 . والترتيب المعطى للمدارات الجزيئية هو

$$\sigma < \pi < \delta < \delta^* < \pi^* < \sigma^*,$$

حيث يحتوي كل مستوى π على مدارين. ورتبة الرابطة هي

$$BO = \frac{N_{\text{bonding}} - N_{\text{antibonding}}}{2}.$$

المعدّد	حالات أكسدة الفلزات	مجموع إلكترونات d	الإشغال	رتبة الرابطة
$[\text{Mo}(\text{OEP})]_2$	ذرتا Mo(II)	$2(6 - 2) = 8$	$\sigma^2 \pi^4 \delta^2$	$(8 - 0)/2 = \boxed{4}$
$[\text{Ir}(\text{OEP})]_2$	ذرتا Ir(II)	$2(9 - 2) = 14$	$\sigma^2 \pi^4 \delta^2 (\delta^*)^2 (\pi^*)^4$	$(8 - 6)/2 = \boxed{1}$
$[\text{Re}(\text{OEP})]_2^+$	مجموع حالات الأكسدة +5	$2(7) - 5 = 9$	$\sigma^2 \pi^4 \delta^2 (\delta^*)^1$	$(8 - 1)/2 = \boxed{3.5}$

بالنسبة إلى كاتيون Re، يبلغ متوسط حالة الأكسدة $+2.5$ ؛ ولا يلزم إسناد الشحنة الموجبة إلى فلز بعينه.

9.10 — أثر دوران بمقدار 45°

σ/σ^* : b، يبقى دون تغيير.

المدار d_{z^2} متناظر دورانيًا حول محور الفلز-الفلز. ولذلك فإن تدوير البورفيرين حول z يُبقي تآثر σ دون تغيير.

π/π^* : **b**، يبقى دون تغيير.

يجب أخذ كلا مداري الزوج المنحل $\{d_{xz}, d_{yz}\}$ في الحسبان. ويغيّر الدوران أساسهما وفقاً للعلاقة

$$\begin{pmatrix} d'_{xz} \\ d'_{yz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{xz} \\ d_{yz} \end{pmatrix}.$$

يمزج ذلك المدارين دون تغيير الفضاء الجزئي المتاح لمدارات π أو انشقاقه إلى مستويات رابطة ومضادة للرابطة. ومع أن تداخلاً منفرداً بين مدارين يحملان التسمية نفسها ينخفض، فإن التداخل المتقاطع مع مدار π الآخر يعوّضه.

$d/\delta/\delta^*$ ، ينخفض إلى الصفر.

بالنسبة إلى التأثير القائم على d_{xy} والمحتفظ به في النموذج، يتغير التداخل وفقاً للعلاقة

$$S_\delta(\theta) \propto \cos(2\theta).$$

ومن ثم، عند 45° ،

$$S_\delta(45^\circ) \propto \cos 90^\circ = 0.$$

تتلاشى إسهامات التداخل الموجبة والسالبة بعضها مع بعض، فتصبح مستويات δ و δ^* غير رابطة ومنحلة في النموذج المذكور.

يفسر ذلك أيضاً سبب تفضيل 7 أو 8 أو 9 إلكترونات d للتشكل المحجوب: إذ تعطي تلك الإشغالات إسهاماً رابطاً صافياً من نوع δ ، يفقد عند الانتقال إلى التشكل المتناوب.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.