

IChO 2026

المسائل النظرية والحلول · طشقند، أوزبكستان · 9 مسائل نظرية مع حلول كاملة

eulersolve.org/icho/2026/

المسألة 1: رحلة عبر الزمن: أسرار ابن سينا

T1. رحلة عبر الزمن: أسرار ابن سينا

7%

Σ	1.6	1.5	1.4	1.3	1.2	1.1
25	4	7	4	3	4	3

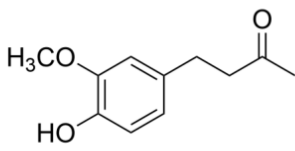
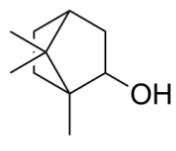
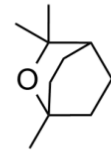
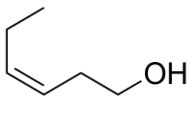
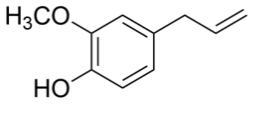
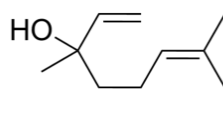
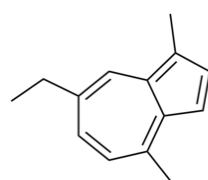
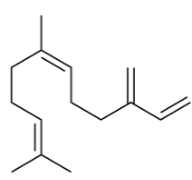
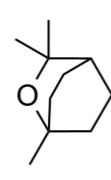
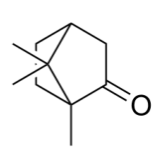
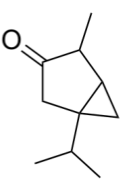
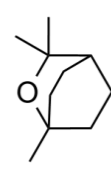


وجدت كيميائية نفسها في القرن الحادي عشر، حيث التقت بالطبيب الشهير ابن سينا. وفي مختبر ابن سينا، اكتشفت إكسيراً أزرق وحجراً أصفر غامضاً. فأعادتهما معها إلى عام 2026. وعقدت العزم على كشف تركيبهما، فبدأت أبحاثها.

الجزء 1. الإكسير الأزرق

في البداية، أعدت الكيميائية جدولاً يضم أسماء النباتات الأربعة الوحيدة التي رأتها في مختبر ابن سينا والتي كان من الممكن استخدامها لتحضير الإكسير، والمركبات التي يمكن استخلاصها من هذه النباتات.

النباتات	المركبات التي يمكن استخلاصها		
Zingiber	1 (C ₁₁ H ₁₄ O ₃)	2 (C ₁₀ H ₁₈ O)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)
Hypericum	4 (C ₆ H ₁₂ O)	5 (C ₁₀ H ₁₂ O ₂)	6 (C ₁₀ H ₁₈ O)
Chamomilla	7 (C ₁₄ H ₁₆)	8 (C ₁₅ H ₂₄)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)
Artemisia	9 (C ₁₀ H ₁₆ O)	10 (C ₁₀ H ₁₈ O)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)

Plants	Compounds that can be extracted		
Zingiber			
	1 (C ₁₁ H ₁₄ O ₃)	2 (C ₁₀ H ₁₈ O)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)
Hypericum			
	4 (C ₆ H ₁₂ O)	5 (C ₁₀ H ₁₂ O ₂)	6 (C ₁₀ H ₁₈ O)
Chamomilla			
	7 (C ₁₄ H ₁₆)	8 (C ₁₅ H ₂₄)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)
Artemisia			
	9 (C ₁₀ H ₁₆ O)	10 (C ₁₀ H ₁₈ O)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)

باستخدام الاستشراب، تبين لها أن الإكسير يتكون من أربع مواد مختلفة (W, X, Y, Z).

ثم اكتشفت الكيميائية أن X يمكن أن يتماكب إلى Y في وسط حمضي، وأن Y له مستوى تناظر.

1.1 حدّد X و3.0 — Y نقطة

كشف الاستشراب أيضاً أن المادة Z هي التي أكسبت الإكسير لونه الأزرق. والمادة Z مشتق من المادة المعروفة A، التي لها مستوي تناظر متعامدان. وعند التسخين، تتماكب A إلى المركب العطري B، الذي له ثلاثة مستويات تناظر متعامدة بعضها على بعض. وعند كلورة المادة Z، يُلاحظ في طيف الكتلة زوج من القمم بنسبة شدة 3:1 عند m/z 218 و220، على الترتيب.

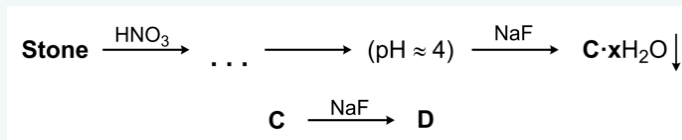
1.2 حدّد Z وارسم بنيّتي المادتين A و4.0 — B. نقطة

استخلصت الكيميائية W من الإكسير. وعند إضافة W إلى محلول مائي من Fe^{3+} ، لوحظ تغير مميز في اللون. وكشف تحليل W بمطيافية الكتلة أن نسبة الشدة هي $9 : 1$: $[M + 1]^+ : [M]^+ = 9$ ، حيث M هو الأيون الجزيئي. افترض أن الكربون يتكون حصرياً من ^{12}C و ^{13}C ، وأن الوفرة النظرية الطبيعية لـ ^{12}C تساوي 98.9%، وأن جميع العناصر الأخرى أحادية النظير.

1.3 حدّد عدد ذرات الكربون (n) من بيانات طيف الكتلة، وحدّد **W**. أظهر حساباتك. — 3.0 نقطة

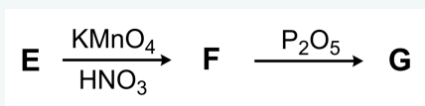
الجزء 2. الحجر الغامض

كان ابن سينا قد أخبرها أن الحجر مركّب ذو تركيب ستوكيومترى. أذابته في حمض النتريك المخفف. وبعد ذلك، ضبطت الأس الهيدروجيني للمحلول عند 4~ وأضافت NaF. فأدى ذلك إلى تكوّن راسب $C \cdot xH_2O$ ، يحتوي على 39.16% ماء بالكتلة. ويتفاعل **C** اللامائي مع فائض من NaF ليعطي المركّب **D**، الذي يحتوي على 32.85% صوديوم و12.85% من الفلز **Q** بالكتلة، ويُستخدم في الإنتاج الصناعي لـ**Q**.



1.4 حدّد الفلز **Q** والمركبين $C \cdot xH_2O$ و**D**. — 4.0 نقطة

أخبرها ابن سينا بأنه وجد الحجر في مكن للقم. ويحتوي الحجر على أنيون حمض عالي التناظر **F**. ويعطي تفاعل **F** مع P_2O_5 المركّب الثنائي **G**، الذي يحتوي على 49.98% أكسجين بالكتلة، وله محور تناظر ثلاثي الرتبة. ويمكن تحضير **F** بأكسدة المركّب **E** بيرمنغنات البوتاسيوم في محلول حمضي. ويحتوي **E** على 11.18% هيدروجين بالكتلة، وله محور تناظر سداسي الرتبة.



1.5 ارسم بنى **E** و**F** و**G**. — 7.0 نقطة

ثم أجرت تحليلاً وزنياً حرارياً للحجر في الهواء الطلق. بدأت عينة كتلتها 10.00 g بفقدان الكتلة عند نحو $100^\circ C$ ، وتوقف الفقد عند كتلة 5.75 g عند $200^\circ C$. ولوحظ انخفاض ثانٍ في الكتلة عند $400^\circ C$ ، وكانت الكتلة النهائية 1.50 g من المركّب **H**، وظلت ثابتة عند درجات الحرارة الأعلى.

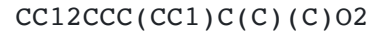
الجدول الدوري للعناصر

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

• 1.6: الحبر هو الميلييت، $\text{Al}_2[\text{C}_6(\text{COO})_6] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ H هو أكسيد الألومنيوم، Al_2O_3 .

C=CC(C)(O)CCC=C(C)C

Y هو المركب 3، 8، 1-سينيول، ويُسمى أيضًا اليوكالبتول:



يمكن أن يخضع اللينالول لإعادة ترتيب وتحلّق محفّزين بحمض ليتحول إلى 8، 1-سينيول. ويحافظ التحول الإجمالي على الصيغة الجزيئية:

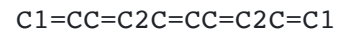


يتحول الكحول الدييني غير الحلقي إلى إيثر مشبع ثنائي الحلقة: تُستبدل رابطتان مزدوجتان بحلقتين.

في 8، 1-سينيول، يمر مستوى مرآتي بالجسر المحتوي على الأكسجين وذرتي الكربون عند رأسي الجسر، ويبادل بين الجسرين الكربونيين المتكافئين. وهذا يحقق قرينة التناظر. ولم يُحدّد التشكيل الفراغي للينالول في الرسم المعطى، لذا لا يحدد تمثيله بصيغة SMILES تماكبًا مرآتيًا بعينه.

1.2

المركب الأم المطلوب هو **A**، **الأزولين**، C_{10}H_8 :



تتكون بنيته من حلقة خماسية الأعضاء مدمجة مع حلقة سباعية الأعضاء، وله نظام عطري غير متموضع يضم 10π إلكترونات. ولرسمه، أظهر هاتين الحلقتين مشتركتين في ضلع واحد، وخمس روابط مزدوجة في ترتيب صحيح من ترتيبات كيكوله.

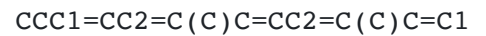
للأزولين مستويان مرآتيان متعامدان: المستوى الجزيئي، ومستوى عمودي عليه ينصّف كلتا الحلقتين.

عند التسخين، يتماكب الأزولين إلى **B**، **النفتالين**، C_{10}H_8 :



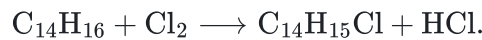
يتكون النفتالين من حلقتين عطريتين سداسيتيّ الأعضاء مدمجتين. ويشكّل مستواه الجزيئي والمستويان العموديان عليه والماران بمحوريه الجزيئيين الطويل والقصير ثلاثة مستويات مرآتية متعامدة بعضها على بعض.

إذن، المكوّن الأزرق هو **Z**، **المركب 7**، **الكامازولين**، أو 7-إيثيل-4، 1-ثنائي ميثيل أزولين، $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$:



تؤكد بيانات الكلورة هذا التعيين بصورة مستقلة. فوجود زوج من قمم الأيون الجزيئي تفصل بينهما وحدتا كتلة، ونسبة شدة تقارب 1 : 3، سمة مميزة لوجود ذرة **كلور واحدة**، وينشأ عن ^{35}Cl و ^{37}Cl .

تعطي الكلورة الأحادية بالاستبدال:



الكتلتان الاسميتان للجزيئين المختلفين في نظير الكلور هما

$$14(12) + 15(1) + 35 = 218,$$

$$14(12) + 15(1) + 37 = 220.$$

وهما تطابقان تمامًا القمتين المذكورتين. وثبتت كتلتاهما صيغة المركب الكلور دون الحاجة إلى تحديد موضع استبدال الكلور.

1.3

لنضع

$$p = P(^{12}\text{C}) = 0.989, \quad q = P(^{13}\text{C}) = 0.011.$$

بالنسبة إلى جزيء يحتوي على n ذرة كربون، فإن احتمالي عدم احتوائه على أي ذرة ^{13}C ، واحتوائه على ذرة ^{13}C واحدة بالضبط هما

$$P_0 = p^n, \quad P_1 = nqp^{n-1}.$$

وعليه،

$$\frac{I(M+1)}{I(M)} = \frac{P_1}{P_0} = n \frac{q}{p} = \frac{1}{9}.$$

ومن ثم

$$n = \frac{0.989}{9(0.011)} = 9.9899 \approx \boxed{10}.$$

يعكس الانحراف الطفيف عن عدد صحيح تقريبَ قيمَتَي الوفرة ونسبة الشدة المعطاتين.

يدل اللون المميز مع الحديد(III) في محلول مائي على وجود **مجموعة فينولية**، نتيجة تكوّن معقدات حديد-فينولات ملونة. ويحتوي المركبان **1** و **5** على مجموعات هيدروكسيل فينولية، لكن **5** وحده يحتوي على عشر ذرات كربون.

إذن، **W هو المركب 5، الأوجينول**، أو 2-ميثوكسي-4-(بروب-2-ين-1-يل)فينول، $C_{10}H_{12}O_2$:



1.4

المركب **D** فلوريد للصوديوم وفلز آخر. والنسبة المئوية الكتلية للفلور فيه هي

$$w_F = 100.00 - 32.85 - 12.85 = 54.30\%.$$

لكمية مقدارها 100.00 g من **D**،

$$n_{Na} = \frac{32.85 \text{ g}}{22.99 \text{ g mol}^{-1}} = 1.4289 \text{ mol},$$

$$n_F = \frac{54.30 \text{ g}}{19.00 \text{ g mol}^{-1}} = 2.8579 \text{ mol}.$$

إذن $Na : F = 1 : 2$. ومن ثم، فإن الصيغة المكتوبة على أساس ذرة فلز واحدة هي $Na_a QF_{2a}$ ، ويكون الفلز في حالة الأكسدة $+a$. ويجب أن تحقق كتلته المولية الذرية العلاقة

$$\frac{M_Q}{a} = \frac{12.85}{32.85}(22.99) = 8.993 \text{ g mol}^{-1}.$$

عند $a = 3$ ، نحصل على $M_Q = 26.98 \text{ g mol}^{-1}$ ، مما يحدد الفلز بأنه **الألومنيوم**.

إذن **Q هو الألومنيوم**، Al، وتمثيله بصيغة SMILES هو [Al]، و **D هو الكريوليت**، سداسي فلورو ألومينات الصوديوم، Na_3AlF_6 .

كتلته المولية هي

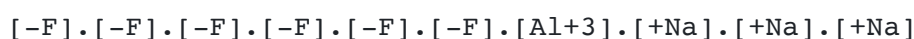
$$M_D = 3(22.99) + 26.98 + 6(19.00) = 209.95 \text{ g mol}^{-1}.$$

النسب المئوية المحسوبة هي

$$w_{Na} = \frac{68.97}{209.95}(100\%) = 32.85\%, \quad w_{Al} = \frac{26.98}{209.95}(100\%) = 12.85\%.$$

يُستخدم الكريوليت بوصفه وسطاً إلكتروليتيًا منصهراً في إنتاج الألومنيوم، وهو ما يتفق مع القرينة الصناعية.

تمثيل تركيبه الأيوني بصيغة SMILES هو:



يحتوي الكريوليت على وحدات $[AlF_6]^{3-}$ ثمانية السطوح. ويسجل تمثيل SMILES المنفصل التركيب والشحنات، ولا يصف هذه الهندسة التناسقية أو الشبكة البلورية.

C هو فلوريد الألومنيوم، AlF_3 :



بما أن

$$M_{\text{AlF}_3} = 26.98 + 3(19.00) = 83.98 \text{ g mol}^{-1},$$

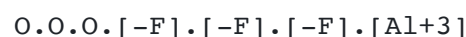
فإن الكسر الكتلي للماء في المركب المائي يعطي

$$\frac{18.016x}{83.98 + 18.016x} = 0.3916.$$

وعليه،

$$x = \frac{0.3916(83.98)}{0.6084(18.016)} = 3.0003 \approx \boxed{3}.$$

الراسب هو فلوريد الألومنيوم ثلاثي الهيدرات، $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$:



التفاعلان الموزونان ذوا الصلة هما

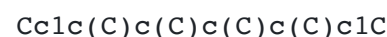


و



1.5

E هو سداسي ميثيل البنزين، $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$:

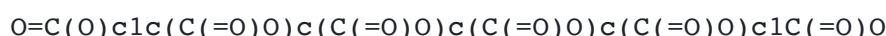


لرسم **E**، ضع مجموعة ميثيل على كل ذرة كربون في حلقة بنزين. وتمنح المستبدلات الستة المتكافئة نمط الاستبدال التناظر السداسي المطلوب حول محور عمودي على الحلقة.

النسبة المئوية الكتلية للهيدروجين فيه هي

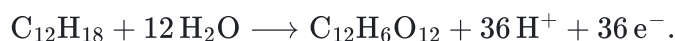
$$w_{\text{H}} = \frac{18(1.008)}{12(12.01) + 18(1.008)}(100\%) = 11.1818\% \approx 11.18\%.$$

تؤدي أكسدة مجموعات الميثيل البنزلية الست جميعها إلى مجموعات كربوكسيل إلى إنتاج **F**، حمض الميليستيك، أو حمض البنزين سداسي الكربوكسيليك، $\text{C}_6(\text{COOH})_6$:

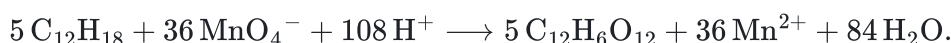


لرسم **F**، استبدل بكل مجموعة ميثيل في **E** مجموعة $-\text{COOH}$.

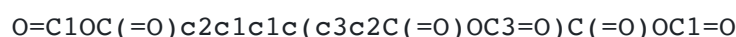
تخضع كل ذرة كربون في مجموعة ميثيل لأكسدة تفقد فيها ستة إلكترونات، أي 36 إلكترونًا لكل جزيء من **E**. ونصف تفاعل الأكسدة الموزون هو



بجمعه مع اختزال البرمنغنات في وسط حمضي نحصل على



يؤدي نزع الماء من ثلاثة أزواج من مجموعات الكربوكسيل المتجاورة إلى تكوين **G**، ثلاثي أنهيدريد حمض الميليستيك، C_{12}O_9 :



لرسم **G**، احتفظ بحلقة البنزين المركزية، وكون أنهيدريدات حلقة من أزواج مجموعات الكربوكسيل عند المواضع 1, 2 و 3, 4 و 5, 6. ويتحول كل زوج إلى حلقة خماسية الأعضاء تحتوي على الوصلة $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ ، وتندمج مع أحد أضلاع حلقة البنزين. ويبادل الدوران بزاوية 120° بين حلقات الأنهيدريد الثلاث، مما يعطي محورًا ثلاثي الرتبة عموديًا على الحلقة المركزية.

من الناحية الصورية، يفقد **F** ثلاثة جزيئات ماء:



$$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12} + \text{P}_2\text{O}_5 \longrightarrow \text{C}_{12}\text{O}_9 + 2\text{H}_3\text{PO}_4.$$
$$w_{\text{O}} = \frac{9(16.00)}{12(12.01) + 9(16.00)}(100\%) = 49.9792\% \approx 49.98\%.$$

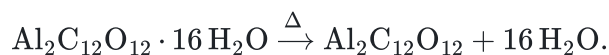
1.6

$$\text{Al}_2[\text{C}_6(\text{COO})_6] = \text{Al}_2\text{C}_{12}\text{O}_{12}.$$
$$M_{\text{اللامائي}} = 2(26.98) + 12(12.01) + 12(16.00) = 390.08 \text{ g mol}^{-1}.$$
$$m_{\text{c}} = 10.00 - 5.75 = 4.25 \text{ g},$$

$$n_{\text{Li}} = \frac{4.25}{18.016} = 0.2359 \text{ mol.}$$

$$n_{\text{محل}} = \frac{5.75}{390.08} = 0.0147406 \text{ mol.}$$
$$x = \frac{0.235901}{0.0147406} = 16.0036 \approx \boxed{16}.$$
$$\boxed{\text{Al}_2[\text{C}_6(\text{COO})_6] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}}.$$
[illegible]

معادلة نزع الماء هي


$$[0-2] \cdot [0-2] \cdot [0-2] \cdot [Al+3] \cdot [Al+3]$$
$$2\text{Al}_2\text{C}_{12}\text{O}_{12} + 15\text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 24\text{CO}_2.$$
$$M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2(26.98) + 3(16.00) = 101.96 \text{ g mol}^{-1}.$$

eulersolve.org/icho/2026/

$$M_{\text{الحجر}} = 390.08 + 16(18.016) = 678.336 \text{ g mol}^{-1},$$

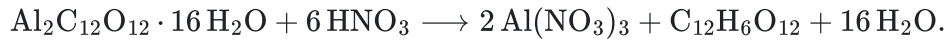
تكون كتلتا المتبقي المتوقعتان من 10.00 هما

$$m_{\text{اللامائي}} = 10.00 \frac{390.08}{678.336} = 5.7505 \text{ g} \approx 5.75 \text{ g},$$

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 10.00 \frac{101.96}{678.336} = 1.5031 \text{ g} \approx 1.50 \text{ g}.$$

تتفق كليهما مع مستويي ثبات الكتلة المقاسين. والفقد الثاني في الكتلة هو فقد صافٍ يدخل الأكسجين من الهواء بينما يغادر ثاني أكسيد الكربون.

ويتفق الانحلال السابق في حمض النتريك أيضاً مع هذه الصيغة:



تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

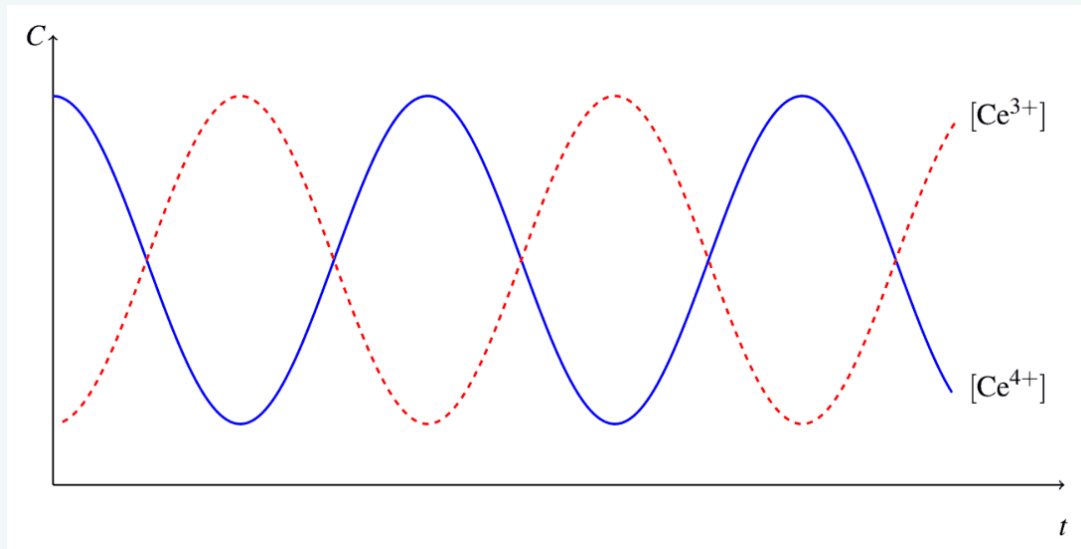
المسألة 2: حركية تفاعل بيلوسوف-جابوتنسكي

T2. حركية تفاعل بيلوسوف-جابوتنسكي

6%

Σ	2.7	2.6	2.5	2.4	2.3	2.2	2.1
35	3	4	9	2	4	11	2

عند مزج المواد الكيميائية KBrO_3 و $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ (حمض المالونيك، MA – $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ و H_2SO_4 ، يتذبذب تركيز الأنواع الكيميائية للسيريوم Ce^{4+} ، Ce^{3+} ، ويتناوب لون المحلول بين الأصفر (بسبب Ce^{4+}) وانعدام اللون (بسبب Ce^{3+}). يرد رسم تخطيطي أدناه:



2.1 — 2.0 نقطة

اكتب المعادلة الإجمالية الموزونة لتفاعل بيلوسوف-جابوتنسكي (تفاعل BZ). ملاحظة: في هذا التفاعل، يتأكسد MA إلى CO_2 ، ويُختزل BrO_3^- إلى Br^- ، ويعمل Ce(IV) حفازاً.

تُعرض آلية تفاعل BZ أدناه $\text{CHBr}(\text{COOH})_2 - \text{BMA}$:

Process A	$\begin{cases} (1) \text{HBrO}_2 + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+ \xrightarrow{k_1} 2\text{BrO}_2^\cdot + \text{H}_2\text{O} \\ (2) \text{BrO}_2^\cdot + \text{Ce}^{3+} + \text{H}^+ \xrightarrow{k_2} \text{HBrO}_2 + \text{Ce}^{4+} \\ (3) 2\text{HBrO}_2 \xrightarrow{k_3} \text{BrO}_3^- + \text{HBrO} + \text{H}^+ \end{cases}$
Process B	$\begin{cases} (4) \text{HBrO}_2 + \text{Br}^- + \text{H}^+ \xrightarrow{k_4} 2\text{HBrO} \\ (5) \text{BrO}_3^- + \text{Br}^- + 2\text{H}^+ \xrightarrow{k_5} \text{HBrO} + \text{HBrO}_2 \\ (6) \text{HBrO} + \text{MA} \xrightarrow{k_6} \text{BMA} + \text{H}_2\text{O} \end{cases}$
Process C	$(7) \text{Ce}^{4+} + \text{BMA} \xrightarrow{k_7} \text{Ce}^{3+} + \text{Br}^- + \text{other products}$

$k_1 = 1.0 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
$k_2 = 6.2 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
$k_3 = 4.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_4 = 2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
$k_5 = 2.1 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$
$k_6 = 8.2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_7 = 1.0 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

في تفاعل BZ، تحدث العملية C باستمرار، بينما تتناوب العمليتان A وB.

افترض ما يأتي:

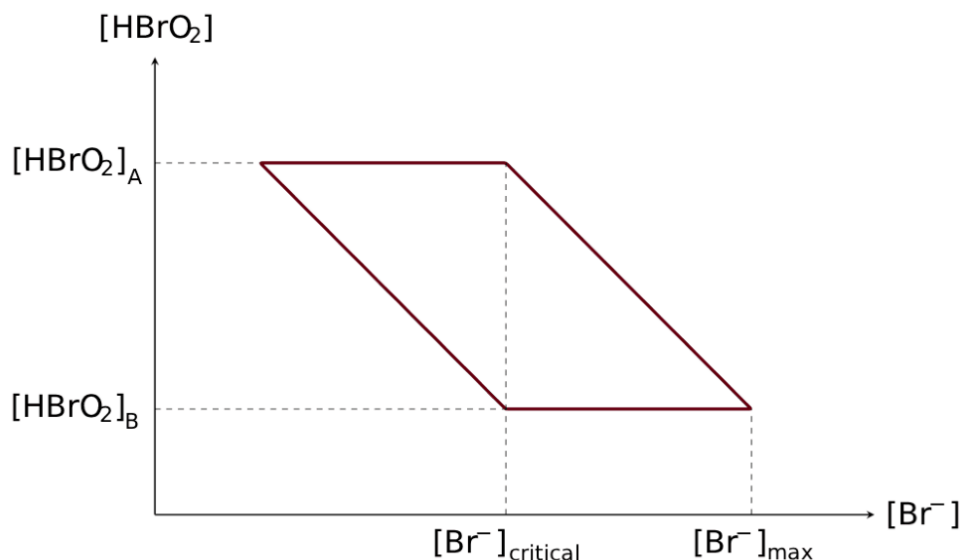
- عندما تحدث العملية A يكون المحلول أصفر اللون، ولا تحدث العملية B عملياً؛
- عندما تحدث العملية B يكون المحلول عديم اللون، ولا تحدث العملية A عملياً؛
- $[\text{Ce}^{4+}]_0 = 0.001 \text{ M}$ ، $[\text{H}^+]_0 = 0.8 \text{ M}$ ، $[\text{MA}]_0 = 0.1 \text{ M}$ ، $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.06 \text{ M}$ ؛
- تُحافظ على ثبات تراكيز المتفاعلات (باستثناء Ce^{4+}) والأس الهيدروجيني pH طوال تفاعل BZ.

2.2 — 11.0 نقطة

باستخدام تقريب الحالة المستقرة، احسب التركيزين الموليين المستقرين لـ HBrO_2 في العمليتين A وB، وهما $[\text{HBrO}_2]_A$ و $[\text{HBrO}_2]_B$.

إذا لم تتمكن من حساب $[\text{HBrO}_2]_A$ و $[\text{HBrO}_2]_B$ ، فيمكنك استخدام القيمتين $[\text{HBrO}_2]_A = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ و $[\text{HBrO}_2]_B = 1 \times 10^{-10} \text{ M}$ في الحسابات التالية.

أثناء تفاعل BZ، تتذبذب تراكيز HBrO_2 و Br^- بعلاقة محددة تماماً فيما بينها، ويُبين ذلك تخطيطاً في مخطط الطور لـ $[\text{HBrO}_2]$ مقابل $[\text{Br}^-]$:



هنا، يمثل $[Br^-]_{max}$ التركيز الأقصى، ويمثل $[Br^-]_{critical}$ التركيز الحرج لـ Br^- الذي يحدث عنده الانتقال بين العمليات من **A** إلى **B** أو من **B** إلى **A**. لكي تنتقل العملية **A** إلى العملية **B**، يجب أن يتجاوز معدل تفاعل الخطوة الأولية (4) معدل تفاعل الخطوة الأولية (1)، والعكس صحيح.

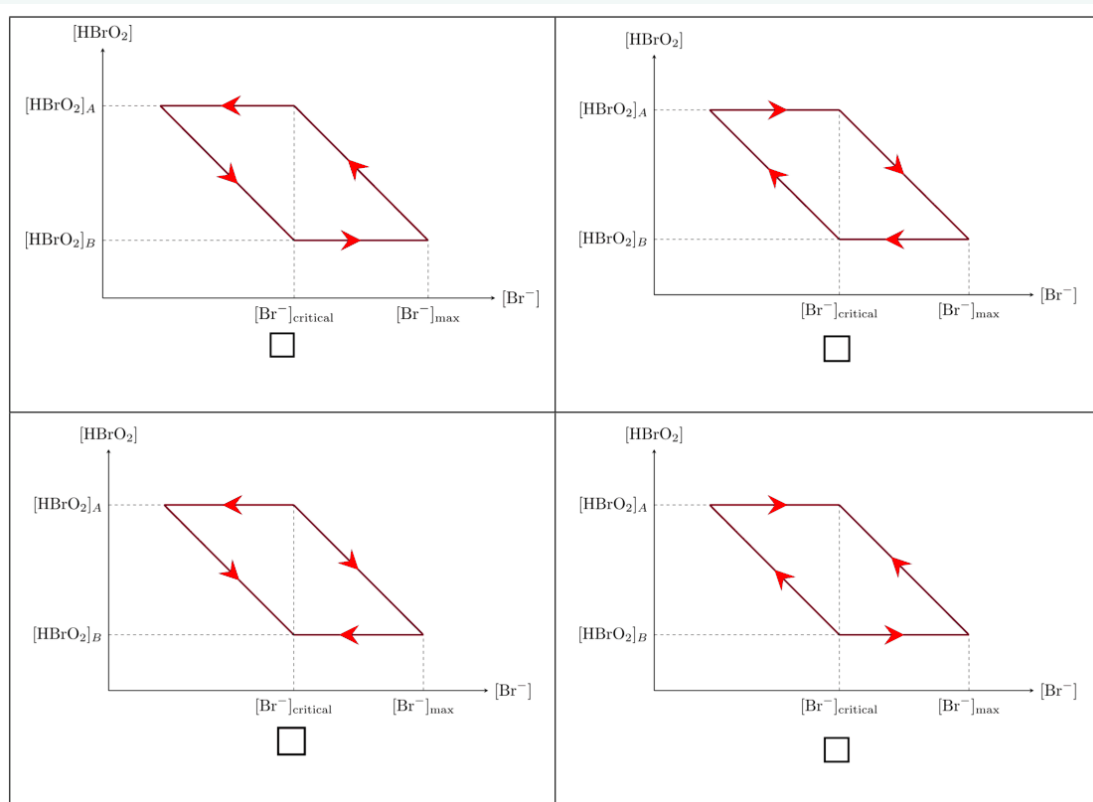
2.3 — 4.0 نقطة

احسب $[Br^-]_{critical}$.

إذا لم تتمكن من حساب $[Br^-]_{critical}$ ، فاستخدم $[Br^-]_{critical} = 1 \times 10^{-7} M$ في الحسابات التالية.

2.4 — 2.0 نقطة

في أي اتجاه على مخطط الطور لـ $[HBrO_2]$ مقابل $[Br^-]$ سيتغير التركيزان $[HBrO_2]$ و $[Br^-]$ بمرور الزمن؟ ضع علامة في المربع الصحيح.



لا يجتاز النظام مخطط الطور لـ $[\text{HBrO}_2]$ مقابل $[\text{Br}^-]$ بسرعة ثابتة؛ أي إن التركيز $[\text{Br}^-]$ ينخفض ببطء من $[\text{Br}^-]_{\text{max}} = 7.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ إلى $[\text{Br}^-]_{\text{critical}}$ ، ثم يصل مجدداً إلى $[\text{Br}^-]_{\text{max}}$ بصورة شبه فورية.

2.5 — 9.0 نقطة

احسب، استناداً إلى المعطيات، الزمن الدوري للتذبذبات، τ ، في تفاعل BZ، بالثواني.

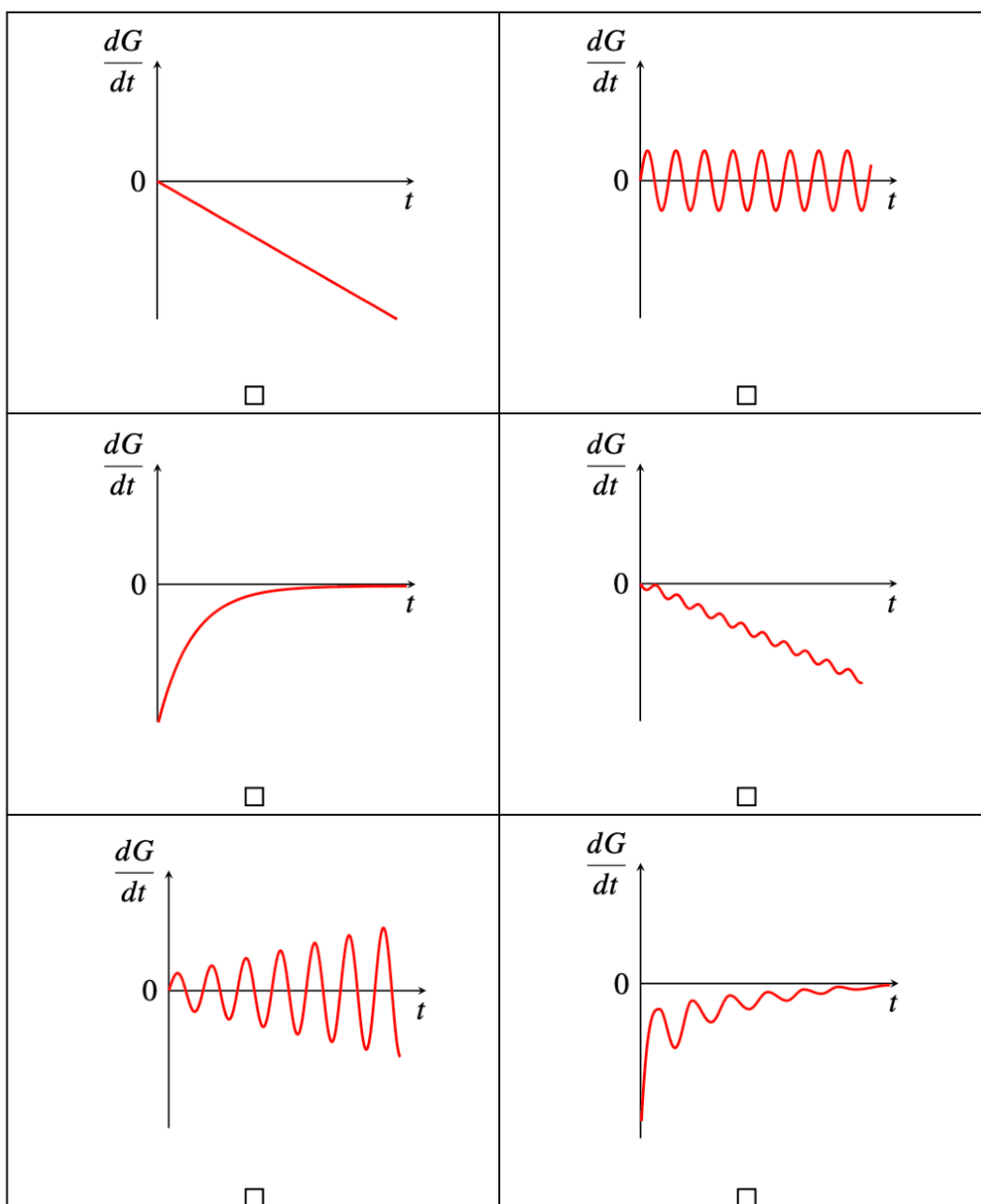
2.6 — 4.0 نقطة

ما التأثير الناتج عن إجراء العمليات التالية (4-1) على نظام مفتوح يجري فيه تفاعل BZ؟ ضع علامة في مربع واحد فقط (a-e) لكل حالة.

1. إضافة كمية صغيرة من Ce^{4+} أثناء العملية A.	[a] تطيل العملية A
2. إضافة كمية صغيرة من Ag^+ أثناء العملية B.	[b] تطيل العملية B
3. إضافة كمية صغيرة من Br^- أثناء العملية B.	[c] تنتقل العملية A إلى العملية B
4. إضافة المستمرة لـ Br^- .	[d] تنتقل العملية B إلى العملية A
	[e] تتوقف التذبذبات

2.7 — 3.0 نقطة

أي رسم بياني يوضّح نوعياً معدل تغير طاقة غيبس $\left(\frac{dG}{dt}\right)$ لنظام مغلق يحدث فيه تفاعل تذبذبي؟ ضع علامة في المربع الصحيح.



نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 2.1 : $3 \text{ CH}_2(\text{COOH})_2 + 4 \text{ BrO}_3^- \longrightarrow 9 \text{ CO}_2 + 4 \text{ Br}^- + 6 \text{ H}_2\text{O}$
- 2.2 : $[\text{HBrO}_2]_{\text{A}} = 6.0 \times 10^{-6} \text{ M}$; $[\text{HBrO}_2]_{\text{B}} = 5.0 \times 10^{-11} \text{ M}$
- 2.3 : $[\text{Br}^-]_{\text{critical}} = 3.0 \times 10^{-7} \text{ M}$
- 2.4 : الرسم العلوي الأيمن في الشكل الخاص بـ 2.4 في ورقة الإجابة: اجتياز باتجاه عقارب الساعة.
- 2.5 : $\tau \approx 48 \text{ s}$
- 2.6 : الخيارات المقصودة: 1-e-4; 2-d; 3-b; c، بشرط أن تكون شدة الاضطراب كافية، كما هو موضح أدناه.
- 2.7 : الرسم البياني السفلي الأيمن في الشكل الخاص بـ 2.7 في ورقة الإجابة: يخضع dG/dt لتذبذبات مخمّدة تحت الصفر ويقترب من الصفر.

الحل

للأنواع الكيميائية المستخدمة أدناه الأسماء وتمثيلات SMILES التالية.

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
MA, $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$	حمض المالمونيك	<chem>O=C(O)CC(=O)O</chem>
BMA, $\text{CHBr}(\text{COOH})_2$	حمض البرومومالمونيك	<chem>O=C(O)C(Br)C(=O)O</chem>
BrO_3^-	أيون البرومات	<chem>O=(O)[Br]([O-])</chem>
Br^-	أيون البروميد	<chem>[Br-]</chem>
HBrO_2	حمض البروموز	<chem>O[Br]=O</chem>
HBrO	حمض الهيبوبروموز	<chem>OBr</chem>
$\text{BrO}_2^\bullet$	جذر ثاني أكسيد البروم	<chem>O=[Br]=O</chem>
CO_2	ثاني أكسيد الكربون	<chem>O=C=O</chem>
H_2O	الماء	<chem>O</chem>
H^+	أيون الهيدروجين (بروتون)	<chem>[H+]</chem>
Ce^{4+}	أيون السيريوم(IV)	<chem>[Ce+4]</chem>
Ce^{3+}	أيون السيريوم(III)	<chem>[Ce+3]</chem>
Ag^+	أيون الفضة(I)	<chem>[Ag+]</chem>
AgBr	بروميد الفضة	<chem>[Br-].[Ag+]</chem>

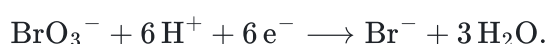
يحدّد تمثيل SMILES لبروميد الفضة الأيونات المكوّنة له، ولا يصف الشبكة البلورية للمادة الصلبة. ولا تُظهر تمثيلات SMILES الأيونية الاستدواب.

2.1

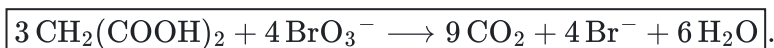
تُحرّر الأكسدة التامة لجزيء واحد من حمض المالمونيك إلى ثلاثة جزيئات من ثاني أكسيد الكربون ثمانية إلكترونات:



يستهلك اختزال البرومات إلى البروميد ستة إلكترونات:



نضرب نصف تفاعل الأكسدة في 3 ونصف تفاعل الاختزال في 4. وبحذف 24 إلكترونًا و24 أيون هيدروجين والماء المشترك بين الطرفين، نحصل على



يتناوب السيريوم بين حالتي أكسده ويُستعاد، لذلك لا يظهر في المعادلة الصافية.

2.2

نعرّف

$$\begin{aligned} x &= [\text{HBrO}_2], & r &= [\text{BrO}_2^\bullet], & b &= [\text{Br}^-], \\ a &= [\text{BrO}_3^-] = 0.06 \text{ M}, & h &= [\text{H}^+] = 0.8 \text{ M}. \end{aligned}$$

ليكن v_i معدل تفاعل الخطوة الأولى i ، مع إدراج المعاملات الستوكيومترية على نحو منفصل في موازنات الأنواع الكيميائية.

بالنسبة إلى العملية **A**,

$$v_1 = k_1 x a h, \quad v_2 = k_2 r [\text{Ce}^{3+}] h, \quad v_3 = k_3 x^2.$$

بتطبيق تقريب الحالة المستقرة على جذر ثاني أكسيد البروم، نحصل على

$$\frac{dr}{dt} = 2v_1 - v_2 \simeq 0 \implies v_2 = 2v_1.$$

موازنة حمض البروموز هي

$$\frac{dx}{dt} = -v_1 + v_2 - 2v_3 \simeq 0.$$

المعامل 2 أمام v_3 ضروري: فكل حدوث للخطوة (3) يستهلك جزيئين من حمض البروموز. وبالتعويض بـ $v_2 = 2v_1$ ،

$$k_1 x a h - 2k_3 x^2 = 0.$$

إذن، التركيز المستقر غير الصفري الموافق للعملية A النشطة هو

$$x_A = \frac{k_1 a h}{2k_3}.$$

عددياً،

$$x_A = \frac{(1.0 \times 10^4 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1})(0.06 \text{ M})(0.8 \text{ M})}{2(4.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1})} = \boxed{6.0 \times 10^{-6} \text{ M}}.$$

بالنسبة إلى العملية B، تُنتج الخطوة (5) حمض البروموز وتستهلكه الخطوة (4):

$$v_4 = k_4 x b h, \quad v_5 = k_5 a b h^2.$$

ومن ثم

$$\frac{dx}{dt} = v_5 - v_4 \simeq 0,$$

وباختزال العاملين غير الصفريين b و h ،

$$x_B = \frac{k_5 a h}{k_4}.$$

وعليه،

$$x_B = \frac{(2.1 \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1})(0.06 \text{ M})(0.8 \text{ M})}{2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}} = 5.04 \times 10^{-11} \text{ M} \approx \boxed{5.0 \times 10^{-11} \text{ M}}.$$

2.3

عند عتبة الانتقال، يتساوى معدلا الخطوتين (1) و(4):

$$k_1 x a h = k_4 x b_{\text{critical}} h.$$

وباختزال x و h ، نحصل على

$$b_{\text{critical}} = \frac{k_1 a}{k_4} = \frac{1.0 \times 10^4}{2.0 \times 10^9} (0.06 \text{ M}) = \boxed{3.0 \times 10^{-7} \text{ M}}.$$

دون هذا التركيز، تسود الخطوة (1) وتُرجَّح العملية A. وفوقه، تسود الخطوة (4) وتُرجَّح العملية B.

2.4

أثناء العملية A، يحتوي المحلول على كمية يُعتدّ بها من السيريوم(IV)، ولذلك تُنتج العملية C البروميد. يزداد تركيز البروميد على امتداد الفرع العلوي حتى ينتقل النظام إلى العملية B.

أثناء العملية B، يُستهلك البروميد بينما يظل تركيز حمض البروموز منخفضاً. يتحرك النظام يساراً على امتداد الفرع السفلي حتى ينخفض البروميد إلى عتبة الانتقال وتُستأنف العملية A.

وبناءً على ذلك، يجب أن تشير الأسهم:

- إلى اليمين على امتداد الحافة الأفقية العليا؛
- إلى الأسفل واليمين على امتداد الحافة المائلة اليمنى؛

- إلى اليسار على امتداد الحافة الأفقية السفلى؛
- إلى الأعلى واليسار على امتداد الحافة المائلة اليسرى.

وهذا اجتياز باتجاه عقارب الساعة، كما يظهر في الرسم العلوي الأيمن في الشكل الخاص بـ 2.4 في ورقة الإجابة.

2.5

يستغرق الانخفاض البطيء للبروميد أثناء العملية B معظم الزمن الدوري. ويُفترض أن العودة اللاحقة إلى التركيز الأقصى تستغرق زمناً مهماً.

الموازنة الكاملة للبروميد أثناء B هي

$$\frac{db}{dt} = -v_4 - v_5 + v_7.$$

في التقريب المقصود، تكون كمية السيريوم (IV) ضئيلة جداً خلال الفترة B التي يكون فيها المحلول عديم اللون، ولذلك يُهمل

$$v_7 = k_7[\text{Ce}^{4+}][\text{BMA}]$$

خلال هذه الفترة البطيئة. ومن حساب الحالة المستقرة، $v_4 = v_5$. لذلك،

$$\frac{db}{dt} \simeq -2v_5 = -2k_5ah^2b.$$

تستهلك كلتا الخطوتين (4) و(5) البروميد؛ ومن هنا يأتي المعامل 2.

ثابت التناقص الفعّال من الرتبة الأولى هو

$$k_{\text{eff}} = 2k_5ah^2 = 2(2.1 \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1})(0.06 \text{ M})(0.8 \text{ M})^2 = 0.16128 \text{ s}^{-1}.$$

بالتكامل نحصل على

$$b(t) = b_{\text{max}}e^{-k_{\text{eff}}t}.$$

بوضع $b(\tau) = b_{\text{critical}}$

$$\tau \simeq \frac{1}{k_{\text{eff}}} \ln \left(\frac{b_{\text{max}}}{b_{\text{critical}}} \right).$$

إن،

$$\tau = \frac{\ln \left(\frac{7.0 \times 10^{-4}}{3.0 \times 10^{-7}} \right)}{0.16128 \text{ s}^{-1}} = 48.0844 \text{ s} \approx \boxed{48 \text{ s}}.$$

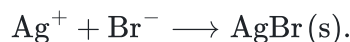
2.6

1. إضافة السيريوم (IV) أثناء العملية (c): A.

تؤدي زيادة $[\text{Ce}^{4+}]$ إلى تسريع العملية C، ومن ثمّ إنتاج البروميد. وإذا أدت هذه الزيادة إلى ارتفاع تركيز البروميد متجاوزاً تركيزه الحرج، فإن الخطوة (4) تتفوق على الخطوة (1)، وننتقل العملية A إلى العملية B.

2. إضافة الفضة (I) أثناء العملية (d): B.

ترسيل الفضة (I) البروميد بالترسيب:



إذا انخفض البروميد دون تركيزه الحرج، تصبح الخطوة (1) هي السائدة، وننتقل العملية B إلى العملية A.

3. إضافة البروميد أثناء العملية (b): B.

يزداد تركيز البروميد فيبتعد أكثر فوق عتبة الانتقال. ويلزم وقت أطول لاستهلاكه حتى ينخفض إلى تلك العتبة، ولذلك تطيل الإضافة العملية B.

4. الإضافة المستمرة للبروميد: (e).

يحافظ الإمداد المستمر الكافي على تركيز البروميد فوق التركيز الحرج، مما يُبقي العملية B مستمرة ويمنع الانتقالات المتناوبة. وبذلك تتوقف التذبذبات.

2.7

لنظام مغلق يجري فيه تفاعل تلقائي عند ثبوت درجة الحرارة والضغط،

$$\frac{dG}{dt} \leq 0.$$

يمكن أن تتذبذب التراكيز، وأن يتغير معدل انخفاض طاقة غيبس، بينما تستمر طاقة غيبس نفسها في الانخفاض. ومع الاقتراب من الاتزان،

$$\frac{dG}{dt} \rightarrow 0.$$

لذلك يُظهر الرسم البياني المقصود تذبذبات في dG/dt تظل تحت الصفر وتتناقص سعتها كلما اقترب المنحنى من الصفر: وهو الرسم البياني السفلي الأيمن في الشكل الخاص بـ 2.7 في ورقة الإجابة.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: مدخل إلى الكيمياء الشبكية

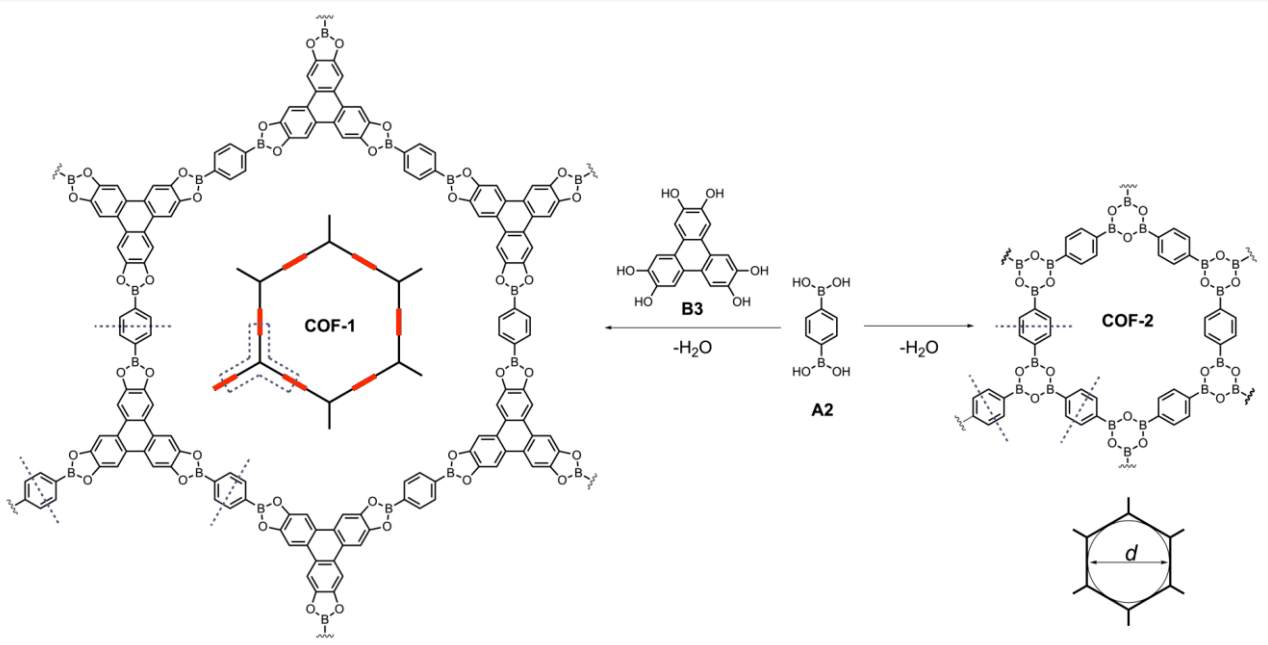
T3. مدخل إلى الكيمياء الشبكية

7%

Σ	3.7	3.6	3.5	3.4	3.3	3.2	3.1
63	5	12	6	12	23	3	2

الأطر العضوية التساهمية (COFs) فئة من البوليمرات التي تُكوّن بُنى ثنائية أو ثلاثية الأبعاد من خلال تفاعلات بين طلائع عضوية، تنشأ عنها روابط تساهمية لتعطي مواد بلورية مسامية. يوضح الشكل أدناه مثالين لأطر عضوية تساهمية ثنائية الأبعاد من نمط قرص العسل، تتشكل من حلقات إستر البورونات والبوروكسين (أشير إلى وحدات التكرار بخطوط متقطعة).

تمثل الخطوط السوداء والحمراء الغليظة وحدات بناء مختلفة في جميع أشكال طوبولوجيا الأطر العضوية التساهمية.



3.1 حدّد الصيغة الأولية لـ **COF-1** واحسب النسبة المئوية الكتلية (٪، إلى منزلتين عشريتين) للكربون في **COF-1** نقطة

3.2 احسب القطر الداخلي، d ، بوحدة Å، لقرص العسل في **COF-2**، وفق الافتراضات الآتية: **3.0 نقاط**

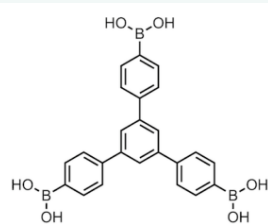
$$\text{C-C/C=C} = 1.39 \text{ Å}$$

$$\text{C-B} = 1.56 \text{ Å}$$

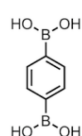
$$\text{B-O} = 1.38 \text{ Å}$$

- لاحظ أن قطر دائرة، d ، مرسومة داخل مسدس ومماسة لأضلاعها، يُعطى بالعلاقة $d = \sqrt{3}a$ ، حيث a طول ضلع المسدس.
- أهمل عرض الوصلات.

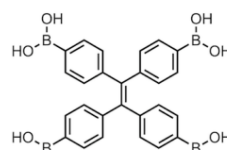
يمكن للبُنى الموضحة أدناه تكوين أطر عضوية تساهمية ثنائية وثلاثية الأبعاد. في هذا السؤال، اقتصِر على تكوّن الأطر العضوية التساهمية ذات إسترات البورونات والإيمينات وروابط $\text{C}=\text{C}$ من خلال تفاعلات التكاثف. تمثل **A-E** فئات من المركبات ذات مجموعات وظيفية مختلفة.



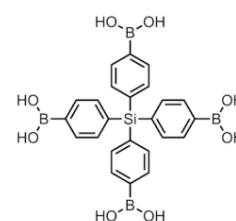
A1



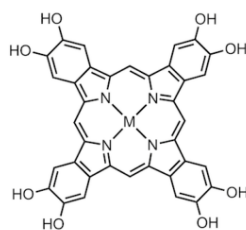
A2



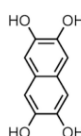
A3



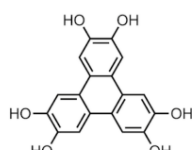
A4



B1



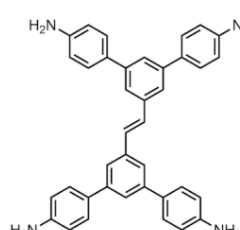
B2



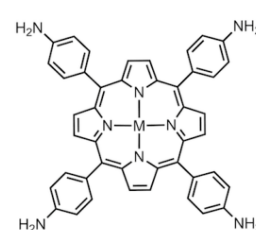
B3



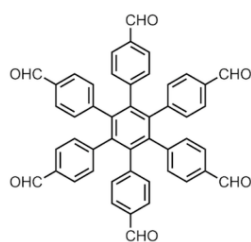
C1



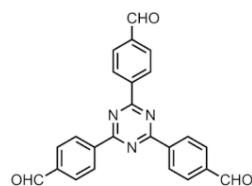
C2



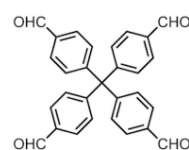
C3



D1



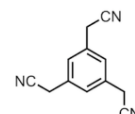
D2



D3



D4



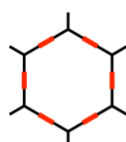
E1



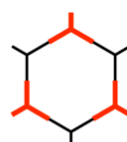
Tetragonal 1



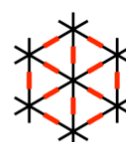
Tetragonal 2



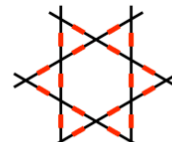
Hexagonal 1



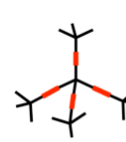
Hexagonal 2



Trigonal



Kagome



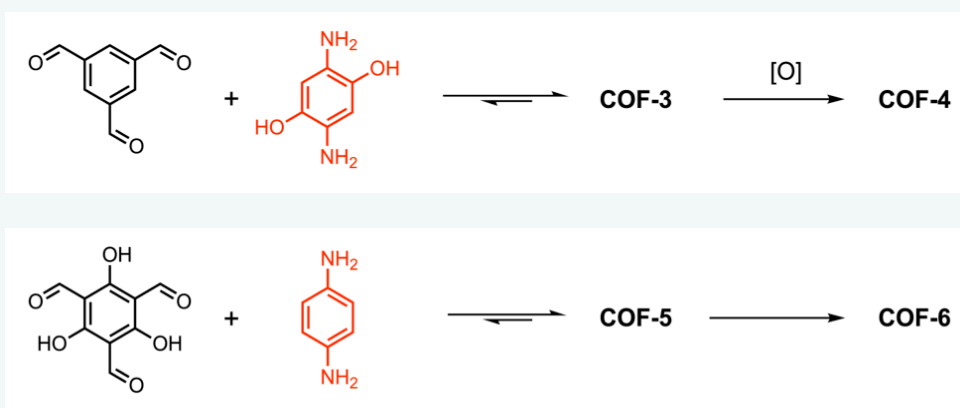
Tetrahedral

رباعي يعني رباعي، وسداسي يعني سداسي، وثلاثي يعني ثلاثي، وكاغومي يعني كاغومي، ورباعي السطوح يعني رباعي السطوح.

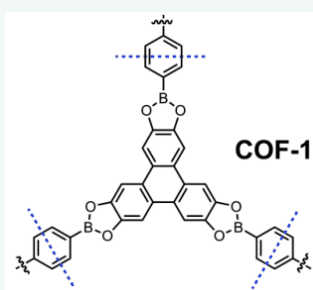
3.3 املأ جميع خلايا الجدول إما بأمثلة جديدة لتوليفات من المونومرات تعطي الطوبولوجيات الموضحة أعلاه، أو بـ “XXX” إذا كنت متأكدًا من عدم وجود توليفات إضافية تحقق تلك الطوبولوجيا. ستُقيم التوليفات وكذلك إدخالات “XXX”. ستُخصم درجات مقابل الإجابات الخاطئة (سواء التوليفات أو إدخالات “XXX”). لن تُقيم خلايا الجدول الفارغة. **23.0 نقطة**

رباعي 1	رباعي 2	سداسي 1	سداسي 2	ثلاثي	كاغومي	رباعي السطوح
■	■	A2 + B3	E1 + D2	■	C2 + D4	■

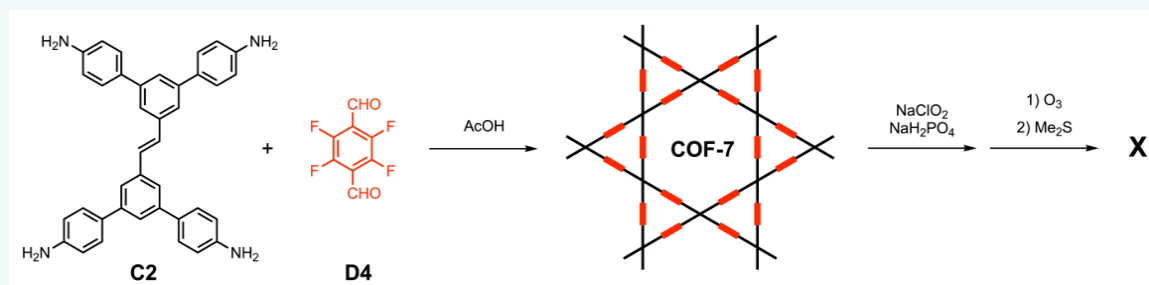
مع أن الأطر العضوية التساهمية القائمة على الإيمين سهلة التحضير، فإنها عرضة أيضًا للتحلل المائي في الظروف شديدة الحموضة والقاعدية. ويمكن التغلب على ذلك بإضافة مجموعات هيدروكسي إلى مونومرات الأدهيد أو الأمين. احتوى طيف الأشعة تحت الحمراء لـ **COF-3** على اهتزازات استطالة تقابل مجموعة الإيمين الوظيفية، بينما لم يحتو عليها **COF-4**. يحتوي **COF-4** على نوع مختلف من روابط C=N، وقد كشف التحليل العنصري أن التغير الوحيد هو فقدان ست ذرات هيدروجين إضافية لكل وحدة تكرار مقارنةً بـ **COF-3**. يتماكب **COF-5** بصورة غير عكوسة إلى **COF-6**، الذي لم يحتو طيف الأشعة تحت الحمراء له على اهتزازات استطالة الإيمين.



3.4 ارسم وحدات التكرار للأطر **COFs 3–6**. بين حدود كل وحدة تكرار بخط منقطع كما هو موضح لـ **COF-1** أدناه. **12.0 نقطة**

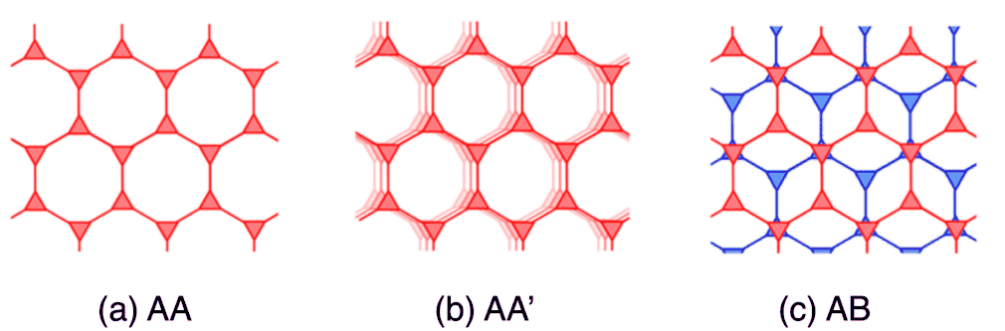


حُضر المركب الحلقي الكبير **X** بتعديل **COF-7 (C2 + D4)** بعد تحضيره، ثم تفكيكه.



3.5 ارسم أصغر وحدة تكرار للمركب الحلقي الكبير **6.0 X نقاط**

تؤدي تآثرات π - π إلى أنماط تراص مختلفة لطبقات الأطر العضوية التساهمية، ويُعرض بعضها أدناه.

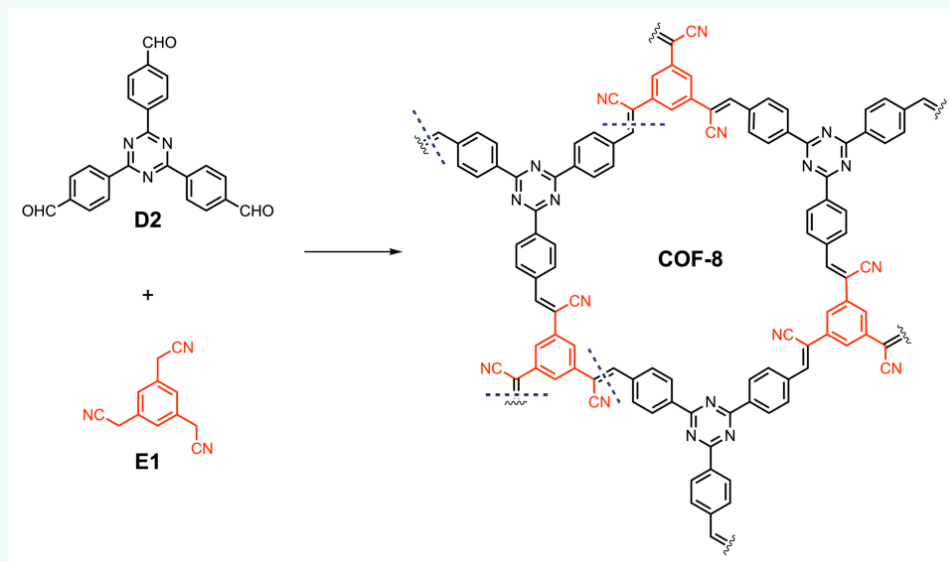


يمكن أن تختلف طاقة التأثير بحسب هندسة التراص، كما هو موضح أدناه.

$E / \text{kJ mol}^{-1}$	

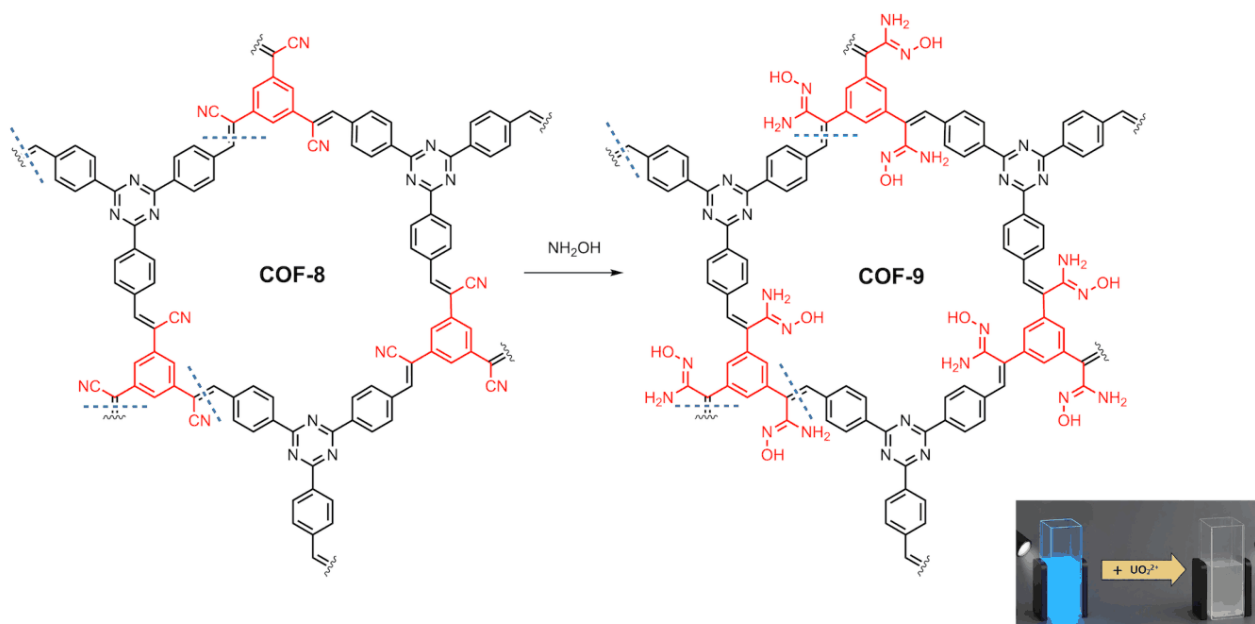
$E / \text{kJ mol}^{-1}$	$E / \text{kJ mol}^{-1}$	هندسة التأثير
12.6-	7.9-	بنزين (X = CH) - بنزين (b-b)
55.6-	49.8-	بنزين-تريازين (X = N) (b-t)
16.7-	6.7-	تريازين-تريازين (t-t)

يتميز **COF-8**، المحضّر من (**E1 + D2**)، بثباته الملحوظ. تبلغ طاقة تأثير تراص π - π بين طبقتين لوحدة تكرار واحدة في النمط 'AA' المزاح قليلاً لطبقة مزدوجة من **COF-8** مقدار $-67.1 \text{ kJ mol}^{-1}$.



3.6 احسب طاقة تراص π - π بين طبقتين لوحدة تكرار واحدة من **COF-8**، للترتيبات **AA**، **AB** و'**AB**'. افترض أن تراص π - π يحدث بين الوحدات العطرية فقط. **12.0 نقطة**

يتمص **COF-9**، المستحصل من **COF-8**، أيونات UO_2^{2+} ويفقد فلورته. في إحدى التجارب، رُسِّح معلق من 5.000 mg من **COF-9** في محلول UO_2^{2+} بتركيز 19.90 mg dm^{-3} (200.0 mL) بعد بلوغ الاتزان. كان التركيز النهائي لـ UO_2^{2+} هو 9.225 mg dm^{-3} .



3.7 احسب سعة الامتصاص عند الاتزان ودرجة حرارة معينة (q_e) بوحدة mg g^{-1} لـ **COF-9**. بين عدد أيونات UO_2^{2+} المحتصة لكل مسام. افترض أن اليورانيوم كله موجود على هيئة أيونات UO_2^{2+} . **5.0 نقاط**

الجدول الدوري للعناصر

1 H 1.008	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	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 La 138.9	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 Ac -	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 238.03	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

- **3.1:** الصيغة الأولية $C_9H_4BO_2$ ؛ النسبة المئوية الكتلية للكربون 69.77% .
- **3.2:** $d = 15.00 \text{ \AA}$.
- **3.3:** املاً الصفيين الفارغين كما يأتي:

رباعي 1	رباعي 2	سداسي 1	سداسي 2	ثلاثي	كاغومي	رباعي السطوح
A2 + B1	XXX	A1 + B2	A1 + B3	C1 + D1	A3 + B2	A4 + B2
C3 + D4	XXX	C1 + D2	XXX	XXX	XXX	C1 + D3

- **3.4:** **COF-3:** إطار إيميني مستبدل بمجموعات هيدروكسي؛ **COF-4:** إطار بنزوبيس أوكسازول؛ **COF-5:** إطار إينول-إيمين؛ **COF-6:** إطار β -كيتواينامين. ترد أدناه كيفية ترابطها الدقيقة، ومقاطع SMILES، وحدود وحدات التكرار.
- **3.5:** تحتوي أصغر وحدة تكرر على وحدة مشتقة من **3,5-بيس(4-أمينوفينيل)بنزالدهيد** ووحدة رباعي فلورو تيريفثالويل، متصلتين بروابط أميدية. صيغتها هي $C_{27}H_{14}F_4N_2O_3$ ، وتمثيل SMILES لها مع نقطتي الاتصال هو

$$Nc1ccc(cc1)-c1cc(C=O)cc(c1)-[*:1]$$

$$.c1ccc(cc1)NC(=O)c1c(F)c(F)c(c(F)c1F)C(=O)[*:2]$$
- **3.6:** لكل زوج من وحدات التكرار، $E_{AA} = -38.3$, $E_{AB} = -49.8$, $E_{AB'} = -55.6 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **3.7:** $q_e = 427.0 \text{ mg g}^{-1}$ ؛ لكل مسام UO_2^{2+} نحو أيون واحد من.

الحل

في تمثيلات SMILES البنيوية أدناه، يرمز [*] إلى اتصال ببقية الإطار. وهذه مقاطع بنيوية محدودة: فتمثيل SMILES العادي لا يحدد بحد ذاته إطاراً دورياً لا نهائياً ولا الحدود المتقطعة لوحدة تكراره. وتمثيل SMILES للماء، المطروح في تفاعلات التكاثف، هو O.

3.1 — تركيب COF-1

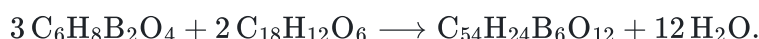
المونومران هما:

- **A2:** حمض البنزين-1,4-ثنائي البورونيك، $C_6H_8B_2O_4$: $OB(O)c1ccc(B(O)O)cc1$.
- **B3:** تريفينيلين-2,3,6,7,10,11-هكسول، $C_{18}H_{12}O_6$: $.Oc1cc2c(cc1O)c1cc(O)c(O)cc1c1cc(O)c(O)cc21$

يحتوي كل جزيء من B3 على ثلاث مجموعات كاتيول، بينما يحتوي A2 على مجموعتي حمض بورونيك. لذا فإن نسبتهم الستوكيومترية هي

$$n(A2) : n(B3) = 3 : 2.$$

يؤدي تكوين كل إستر بورونات حلقي إلى طرح جزيئي ماء. ومن ثم تعطي ست وصلات من هذا النوع



تدل صيغة الناتج هنا على تركيب إطار، وليس على جزيء منفرد. وبقسمة الأرقام السفلية في الصيغة على ستة نحصل على



باستخدام الكتل الذرية المعطاة،

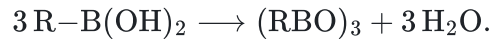
$$M = 9(12.01) + 4(1.008) + 10.81 + 2(16.00) = 154.932 \text{ g mol}^{-1}.$$

وبالتالي،

$$w_C = \frac{9(12.01)}{154.932} \times 100\% = \boxed{69.77\%}$$

3.2 — القطر الداخلي لـ COF-2

يحتوي COF-2 على عُقد بوروكسين، يمكن تمثيل حلقتها المستبدلة بالصيغة $B1OB([*])OB([*])O1([*])$. ويتبع تكوينها تفاعل التكاثف الموزون



بمعاملة حلقة البوروكسين على أنها المسدس المنتظم المرسوم، فإن المسافة من مركزها إلى ذرة البورون تساوي طول ضلعها، $1.38 \text{ \AA}$. والمسافة الفاصلة بين ذرتي الكربون المتقابلتين في حلقة بنزين منتظمة تساوي ضعف طول ضلعها.

إذًا، تكون المسافة بين مركزي بوروكسين متجاورين — وهي طول ضلع قرص العسل — كما يأتي

$$\begin{aligned} a &= 2r_{B-O} + 2r_{C-B} + 2r_{C-C} \\ &= 2(1.38) + 2(1.56) + 2(1.39) \\ &= 8.66 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

بإهمال عرض الوصلة وفق التعليمات،

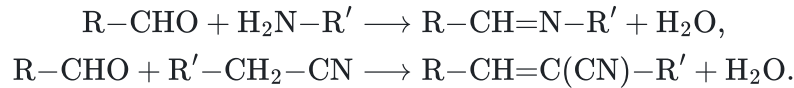
$$d = \sqrt{3} a = \sqrt{3}(8.66) = \boxed{15.00 \text{ \AA}}.$$

3.3 — توليفات المونومرات والطوبولوجيا

المجموعات الوظيفية المتكاملة المسموح بها هي:

التوليفة	الوصلة المتكوّنة	ستوكيومترية التكاثف
A + B	إستر بورونات حلقي	تطرح مجموعة حمض بورونيك واحدة مع مجموعة كاتيكول واحدة جزيئي ماء
C + D	إيمين	يطرح أمين واحد مع ألدهيد واحد جزيء ماء واحدًا
E + D	ألكين مستبدل بمجموعة سيانو	تطرح مجموعة ميثيلين منشّطة واحدة مع ألدهيد واحد جزيء ماء واحدًا

يمكن كتابة التفاعلين الأخيرين كما يأتي



الأشكال الهندسية المثالية للاتصال في الرسوم المعطاة هي:

هندسة الاتصال	المونومرات
خطية، اتصالان	A2, B2, C1, D4
ثلاثية، ثلاثة اتصالات	A1, B3, D2, E1
مربعة، أربعة اتصالات	B1, C3
أربعة اتصالات ملائمة لترتيب كاغومي	A3, C2
مستوية، ستة اتصالات	D1
رباعية السطوح، أربعة اتصالات	A4, D3

وتعطي هذه الأشكال الجدول المكتمل الآتي:

رباعي 1	رباعي 2	سداسي 1	سداسي 2	ثلاثي	كاغومي	رباعي السطوح
■	■	A2 + B3	E1 + D2	■	C2 + D4	■
A2 + B1	XXX	A1 + B2	A1 + B3	C1 + D1	A3 + B2	A4 + B2
C3 + D4	XXX	C1 + D2	XXX	XXX	XXX	C1 + D3

تُستنتج هذه التعيينات مباشرة من الهندسة:

- **رباعي 1:** عُقد مربعة متصلة بوصلات خطية.
- **رباعي 2:** يتطلب عُقدًا مربعة متكاملة من كلا اللونين. لا يحقق أي من الأزواج المعطاة هذا الشرط: إذ يمتلك A3 هندسة اتصال من نمط كاغومي، بينما يكون D3 رباعي السطوح.
- **سداسي 1:** عُقد ثلاثية متصلة بوصلات خطية.
- **سداسي 2:** عُقد ثلاثية متكاملة متناوبة.
- **ثلاثي:** عُقد D1 سداسية الاتصال مترابطة بوصلات C1 خطية.
- **كاغومي:** يوفر A3 وC2 الهندسة الرباعية الاتصال المناسبة؛ وشريكاهما الخطيان المتوافقان هما B2 وD4، على الترتيب.
- **رباعي السطوح:** عُقد A4 أو D3 رباعية السطوح مترابطة بوصلات خطية متوافقة.

تمثل E1 + D4 توليفة ممكنة أخرى للطوبولوجيا السداسية 1؛ وقد ملأ المثلان الجديان المدخلان أعلاه بالفعل الخليتين المتاحتين لها. لاستكمال العرض، ترد أدناه الأسماء وتمثيلات SMILES التي تحدد المونومرات المستخدمة في هذه التعيينات. وقد حُدد A2 وB3 في 3.1.

الرمز	الاسم	SMILES
A1	1,3,5-تريس(4-بوروونوفينيل)بنزين	<chem>c1(-c2ccc(B(O)O)cc2)cc(-c2ccc(B(O)O)cc2)cc(-c2ccc(B(O)O)cc2)c1</chem>
A3	1,1,2,2-تتراكيس(4-بوروونوفينيل)إيثين	<chem>C(=C(c1ccc(B(O)O)cc1)c1ccc(B(O)O)cc1)(c1ccc(B(O)O)cc1)c1ccc(B(O)O)cc1</chem>
A4	تتراكيس(4-بوروونوفينيل)سيلان	<chem>(c1ccc(B(O)O)cc1)(c1ccc(B(O)O)cc1)[Si](c1ccc(B(O)O)cc1)c1ccc(B(O)O)cc1</chem>
B1	فثالوسيانين فلزي يحمل أربع مجموعات كاتيكل طرفية	<chem>Oc1cc2c(cc1O)-c1nc-الربيط في صورة القاعدة الحرة: 2nc2[nH]c(nc3nc(nc4[nH]c(n1)c1cc(O)c(O)cc41)-c1cc(O)c(O)cc1-3)c1cc(O)c(O)cc21</chem>
B2	نفثالين-2,3,6,7-تترول	<chem>Oc1cc2cc(O)c(O)cc2cc1O</chem>
C1	ثنائي الفينيل-4,4'-ثنائي الأمين، أو بنزيدين	<chem>Nc1ccc(-c2ccc(N)cc2)cc1</chem>
C2	(E)-1,2-بيس[3,5-بيس(4-أمينوفينيل)فينيل]إيثين	<chem>Nc1ccc(-c2cc(-c3ccc(N)cc3)cc(/C=C/c3cc(-c4ccc(N)cc4)cc(-c4ccc(N)cc4)c3)c2)cc1</chem>
C3	ميزو-تتراكيس(4-أمينوفينيل)بورفيرين فلزي	<chem>Nc1ccc(-c2c3nc(c(-الربيط في صورة القاعدة الحرة: c4ccc(N)cc4)c4ccc([nH]4)c(-c4ccc(N)cc4)c4nc(c(-c5ccc(N)cc5)c5ccc2[nH]5)C=C4)C=C3)cc1</chem>
D1	هكساكيس(4-فورميل فينيل)بنزين	<chem>c1(-c2ccc(C=O)cc2)c(-c2ccc(C=O)cc2)c(-c2ccc(C=O)cc2)c(-c2ccc(C=O)cc2)c1-c1ccc(C=O)cc1</chem>
D2	2,4,6-تريس(4-فورميل فينيل)-1,3,5-تريازين	<chem>O=Cc1ccc(-c2nc(-c3ccc(C=O)cc3)nc(-c3ccc(C=O)cc3)n2)cc1</chem>
D3	تتراكيس(4-فورميل فينيل)ميثان	<chem>C(c1ccc(C=O)cc1)(c1ccc(C=O)cc1)(c1ccc(C=O)cc1)c1ccc(C=O)cc1</chem>
D4	2,3,5,6-رباعي فلورو بنزين-1,4-ثنائي الكربالدهيد	<chem>O=Cc1c(F)c(F)c(C=O)c(F)c1F</chem>
E1	1,3,5-تريس(سيانوميثيل)بنزين	<chem>N#CCc1cc(CC#N)cc(CC#N)c1</chem>

بالنسبة إلى B1 وC3، لا يحدد الشكل الفلز M . لذلك تصف تمثيلات SMILES المدرجة ربيطتيهما في صورة القاعدة الحرة. في المعقدات الفلزنية المرسومة، يُستبدل بروتونا N-H الداخليان عند إدخال الفلز، ويرتبط M تناسقيًا بذرات النيتروجين الأربع المتجهة إلى الداخل في تجويف N_4 شبه مستوٍ.

3.4 — وحدات تكرار الأطر 3-6 COFs

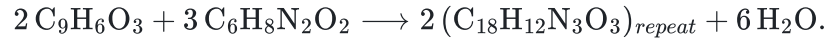
المركبات الابتدائية الإضافية هي:

الاسم	الصيغة	SMILES
بنزين-1,3,5-ثلاثي الكربالدهيد	$C_9H_6O_3$	<chem>O=Cc1cc(C=O)cc(C=O)c1</chem>
2,5-ثنائي أمينو بنزين-1,4-ديول	$C_6H_8N_2O_2$	<chem>Nc1c(O)cc(N)c(O)c1</chem>
2,4,6-ثلاثي هيدروكسي بنزين-1,3,5-ثلاثي الكربالدهيد	$C_9H_6O_6$	<chem>O=Cc1c(O)c(C=O)c(O)c(C=O)c1O</chem>
بنزين-1,4-ثنائي الأمين	$C_6H_8N_2$	<chem>Nc1ccc(N)cc1</chem>

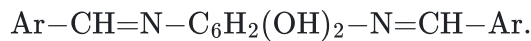
لكل رسم مطلوب لوحدة تكرار، ضع عقدة مركزية واحدة كاملة ثلاثية الاتصال في الوسط، وارسم الوصلات الثلاث المتصلة بها، وارسم حذاءً منقطعاً يمر بمنصف حلقة البنزين المركزية لكل وصلة. وهكذا تحتوي كل وحدة تكرار على عقدة واحدة وثلاثة أنصاف وصلات، تماماً كما في مثال COF-1 المعطى.

COF-3: إطار إيميني مستبدل بمجموعات هيدروكسي

ينتج عن التكاثر ثلاث وصلات إيمينية لكل عقدة بنزين مركزية:



كل وصلة كاملة بين عقد البنزين المركزية هي



تقع المستبدلتان المرتبطتان بذرتي نيتروجين الإيمين في وضع بارأ إحداهما بالنسبة إلى الأخرى على حلقة الوصلة؛ وتقع كل مجموعة هيدروكسي محتفظة بها في وضع أورثو بالنسبة إلى إحدى المستبدلتين المرتبطتين بنيتروجين الإيمين.

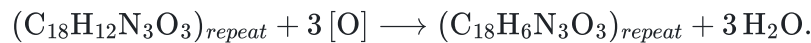
- عقدة بنزين ثلاثية الاتصال: c1cc([*:2])cc([*:3])c1[1:*]
- وصلة بيس(إيمين) مستبدلة بمجموعات هيدروكسي: C=N/c1c(O)cc(/N=C/[*:2])c(O)c1/[1:*]

توضح الشروط المائلة التشكيل الممتد للإيمين. وتركيب وحدة التكرار هو $C_{18}H_{12}N_3O_3$.

COF-4: إطار بنزوبيس أوكسازول

يخضع كل إيمين ذي مجموعة هيدروكسي في وضع أورثو لتحلّق تأكسدي. ترتبط ذرة الأكسجين الفينولية بذرة كربون الإيمين المجاورة، فتننتج حلقة 1,3-أوكسازول خماسية مندمجة.

في كل موضع، يُفقد إجمالاً هيدروجين كربون الإيمين والهيدروجين الفينولي. ولذلك تزيل المواضع الثلاثة في كل وحدة تكرار ست ذرات هيدروجين:



يرمز [O] هنا إلى مكافئ أكسجين مؤكسد.

تبقى عقدة البنزين المركزية الثلاثية الاتصال دون تغيير. وتصبح كل وصلة حلقة بنزين مندمجة مع حلقة أوكسازول عند كل من ضلعين متقابلين:

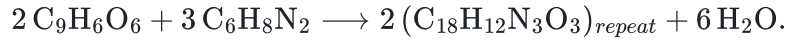
- وصلة بيس(1,3-أوكسازول) مندمجة مع البنزين: c1nc2cc3oc([*:2])nc3cc2o1[1:*]

تقع نقطتا الاتصال الخارجيتان عند ذرتي الكربون الواقعتين بين O و N في حلقتي الأوكسازول المعنيتين.

يفسر هذا جميع الملاحظات: لا يُفقد أي أكسجين أو نيتروجين، وتخفقي ست ذرات هيدروجين بالضبط لكل وحدة تكرار، وتنتمي روابط $C=N$ المتبقية إلى حلقات أوكسازول عطرية، لا إلى مجموعات إيمين عادية.

COF-5: إطار إينول-إيمين

يحتفظ التكاثر الأولي بمجموعات الهيدروكسي الفينولية الثلاث لمونومر الألدهيد:



ارسم حلقة بنزين مركزية تتناوب عليها مجموعات OH وأذرع $-\text{CH}=\text{N}-$. وتتصل ذرات النيتروجين عبر وصلات بارا-فينيلين بالعقد المجاورة.

- عقدة ثلاثية الاتصال حاملة لمجموعات هيدروكسيل: $\text{Oc1c}([*:1])\text{c}(\text{O})\text{c}([*:2])\text{c}(\text{O})\text{c1}[*:3]$
- وصلة بارا-فينيلين بيس(إيمين): $\text{C}=\text{N}/\text{c1ccc}(/ \text{N}=\text{C}/[*:2])\text{cc1}/[1:]*$

تكون صيغة وحدة التكرار مرة أخرى $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$.

COF-6: إطار β -كيتواينامين

يخضع COF-5 لانتقال بروتون وإعادة ترتيب الروابط:



هذا تحول توتومري، لذا لا تُضاف أي ذرات ولا تُزال:



لرسم وحدة التكرار:

1. استبدل بمجموعات $\text{C}-\text{OH}$ الفينولية الثلاث ثلاث مجموعات $\text{C}=\text{O}$.
2. استبدل بكل وصلة $-\text{CH}=\text{N}-\text{Ar}$ خارج الحلقة وصلة $=\text{CH}-\text{NH}-\text{Ar}$.
3. ارسم الحلقة المركزية السداسية بروابط أحادية بين ذراتها.

وهكذا تكون الوحدة البنوية المركزية هي **2,4,6-تريس(أريل أمينو ميثيلين)سيكلوهكسان-1,3,5-تريون**:

- مقطع عقدة الكيتواينامين: $\text{O}=\text{C1C}(\text{=CN}[*:1])\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{CN}[*:2])\text{C}(=\text{O})\text{C1}=\text{CN}[*:3]$
- مجموعة بارا-فينيلين الوصلة: $\text{c1ccc}([*:2])\text{cc1}[1:]*$

تبقى وحدة التكرار $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$. وأصبحت ذرات النيتروجين فيها الآن ذرات NH إينامينية، وهو ما يفسر غياب اهتزازات استطالة الإيمين العادية.

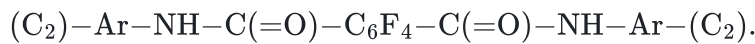
3.5 — أصغر وحدة تكرار للمركب الحلقي الكبير X

هناك تغيران بنيويان متتاليان.

أولاً، تتأكسد إيمينات COF-7 إلى أميدات:

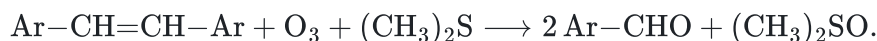


وبالتالي، فإن كل ذرة كربون كربونيلية في هذه الأميدات الجديدة تأتي من ألدهيد D4، وكل ذرة نيتروجين أميدية تأتي من C2. لذلك يكون الاتجاه الصحيح للوصلة هو



الكاشفان هما كلوريت الصوديوم، $[\text{O}]=\text{C1}[\text{O}][\text{Na}]$ ، وثنائي هيدروجين فوسفات الصوديوم، $[\text{O}]=\text{P}[\text{O}][\text{Na}]$. ويحفز حمض الأسيتيك، $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC}$ ، تكوّن الإيمين السابق.

ثانياً، يشطر التحلل بالأوزون الاختزالي الألكين المركزي في C2:



هنا يكون تمثيل الأوزون $[\text{O}]=\text{O}$ ، وتمثيل كبريتيد ثنائي الميثيل CSC، وتمثيل ثنائي ميثيل سلفوكسيد $\text{CS}(\text{C})=\text{O}$.

لذلك يصبح كل نصف من C2 مقطعاً مشتقاً من **3,5-بيس(4-أمينوفينيل)بنزالدهيد**، وقد اندمجت مجموعتا الأمينو فيه بالفعل في



تتكون أصغر وحدة تكرر في X مما يأتي:

- حلقة بنزين مركزية واحدة تحمل مجموعة فورميل ومستبدلتي أريل في مواضع متناوبة؛
- مجموعة بارا-فينيلين على كل ذراع أريل؛
- وصلتين أميديتين؛
- حلقة بنزين واحدة رباعية الفلورة تحمل مجموعتي كربونيل في وضع بارا إحداهما بالنسبة إلى الأخرى.

تمثيل SMILES غير الملتبس لقطع وحدة التكرار هو

Nc1ccc(cc1)-c1cc(C=O)cc(c1)-c1ccc(cc1)NC(=O)c1c(F)c(F)c(c(F)c1F)C(=O)[*:2][1:*]

صل ذرة الكربون الكربونيلية الطرفية لإحدى وحدات التكرار بذرة النيتروجين الأولى في الوحدة التالية. يحتوي المسار السداسي المتبقي على ست وحدات تكرر من هذا النوع، فيعطي **الوحدات الحلقية X**، $C_{162}H_{84}F_{24}N_{12}O_{18}$. وتمثيل SMILES الجزيئي الكامل له هو

N1c2ccc(cc2)-c2cc(C=O)cc(c2)-c2ccc(cc2)NC(=O)c2c(F)c(F)c(c(F)c2F)C(=O)Nc2ccc(cc2)-c2cc(C=O)cc(c2)-c2ccc(cc2)NC(=O)c2c(F)c(F)c(c(F)c2F)C(=O)Nc2ccc(cc2)-c2cc(C=O)cc(c2)-c2ccc(cc2)NC(=O)c2c(F)c(F)c(c(F)c2F)C(=O)Nc2ccc(cc2)-c2cc(C=O)cc(c2)-c2ccc(cc2)NC(=O)c2c(F)c(F)c(c(F)c2F)C(=O)Nc2ccc(cc2)-c2cc(C=O)cc(c2)-c2ccc(cc2)NC(=O)c2c(F)c(F)c(c(F)c2F)C(=O)Nc2ccc(cc2)-c2cc(C=O)cc(c2)-c2ccc(cc2)NC(=O)c2c(F)c(F)c(c(F)c2F)C(=O)1

يحدد هذا كيفية الترابط؛ ولا يقرر وجود هيئة فراغية ثلاثية الأبعاد وحيدة للمركب الحلقية الكبير.

3.6 — طاقات تراص COF-8

تحتوي وحدة تكرر بدائية واحدة على عقدة واحدة مشتقة من D2 وعقدة واحدة مشتقة من E1. وحلقاتها العطرية هي:

- ثلاث حلقات بنزين طرفية من D2؛
- حلقة 1,3,5-تريازين مركزية واحدة من D2؛
- حلقة بنزين واحدة من E1.

إذاً، توجد أربع حلقات بنزين وحلقة تريازين واحدة لكل وحدة تكرر. تمثيل البنزين هو c1ccccc1 وتمثيل 1,3,5-تريازين هو c1ncncn1.

تؤكد طاقة 'AA' المعطاة هذا العد:

$$4(-12.6) + (-16.7) = -67.1 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

في **AA**، تتراكب جميع الحلقات المتناظرة مباشرةً بعضها فوق بعض:

$$E_{AA} = 4E_{b-b} + E_{t-t} = 4(-7.9) + (-6.7) = \boxed{-38.3 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

في **AB**، تضع الإزاحة عقدة بنزين مشتقة من E1 فوق عقدة تريازين مشتقة من D2. ويوجد تماس عطري واحد من هذا النوع لكل وحدة تكرر بدائية. وتقع العقدة الأخرى فوق مسام، ولا تتطابق مواضع حلقات الفينيلين الطرفية بعضها مع بعض. لذلك،

$$E_{AB} = E_{b-t} = \boxed{-49.8 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

لترتيب **AB'** المزاح قليلاً، استخدم تأثر البنزين-التريازين المزاح:

$$E_{AB'} = \boxed{-55.6 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

يكون حصر التماسات كما يأتي:

الترتيب	أزواج b-b	أزواج b-t	أزواج t-t	الطاقة / kJ mol^{-1}
AA	4	0	1	38.3-
'AA، تحقق بالقيمة المعطاة	4	0	1	67.1-
AB	0	1	0	49.8-
'AB	0	1	0	55.6-

يُحتسب كل زوج عطري مرة واحدة، على الرغم من أنه يشمل طبقتين.

3.7 — سعة الامتصاص وأيونات اليورانيل لكل مسام

كتلة اليورانيل الممتصة هي

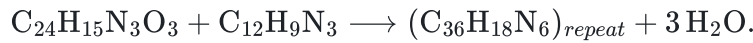
$$\begin{aligned} m_{\text{absorbed}} &= (C_0 - C_e)V \\ &= (19.90 - 9.225) \text{ mg dm}^{-3} \times 0.2000 \text{ dm}^3 \\ &= 2.135 \text{ mg}. \end{aligned}$$

ومن ثم

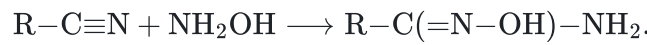
$$q_e = \frac{2.135 \text{ mg}}{0.005000 \text{ g}} = \boxed{427.0 \text{ mg g}^{-1}}.$$

لتحديد عدد الأيونات لكل مسام، أوجد أولاً كتلة الإطار المرتبطة بمسام واحد.

صيغتا D2 و E1 هما $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$ و $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$ ، على الترتيب. وتعطي ثلاثة تفاعلات تكاثف لكل وحدة تكرار



يحوّل الهيدروكسيل أمين، NO، كل مجموعة نتريل إلى أميدوكسيم، يُمثّل بالصيغة $\text{C}(=\text{NO})\text{N}[*]$:



توجد ثلاث مجموعات نتريل لكل وحدة تكرار، لذا



ولذلك،

$$\begin{aligned} M_{\text{COF-9,repeat}} &= 36(12.01) + 27(1.008) + 9(14.01) + 3(16.00) \\ &= 633.666 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

للمسام ذي شكل قرص العسل ستة رؤوس، يشترك في كل منها ثلاثة مسام. لذلك يقابل عقدتين كاملتين: عقدة واحدة مشتقة من D2 وعقدة واحدة مشتقة من E1. وهكذا تقابل وحدة تكرار بدائية واحدة مساماً واحداً.

يحتوي أيون اليورانيل، $\text{O}=[\text{U}+2]=\text{O}$ ، على وحدة $\text{O}-\text{U}-\text{O}$ خطية، وتبلغ كتلته المولية

$$M_{\text{UO}_2^{2+}} = 238.03 + 2(16.00) = 270.03 \text{ g mol}^{-1}.$$

كميتا المادة في التجربة هما

$$\begin{aligned} n_{\text{UO}_2^{2+}} &= \frac{2.135 \times 10^{-3}}{270.03} = 7.907 \times 10^{-6} \text{ mol}, \\ n_{\text{pores}} &= \frac{5.000 \times 10^{-3}}{633.666} = 7.891 \times 10^{-6} \text{ mol}. \end{aligned}$$

ونسبتهما هي

$$\frac{n_{\text{UO}_2^{2+}}}{n_{\text{pores}}} = 1.002 \approx \boxed{1 \text{ أيون يورانيل لكل مسام}}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: الماضي النووي لأوزبكستان

T4. الماضي النووي لأوزبكستان

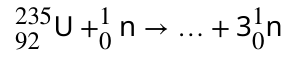
6%

Σ	4.9	4.8	4.7	4.6	4.5	4.4	4.3	4.2	4.1
22	4	2	2	2	2	2	3	3	2

يتكون اليورانيوم الطبيعي أساساً من نظيرين، هما ^{235}U و ^{238}U . ويُعدّ ^{235}U المسؤول عن استمرار تفاعلات الانشطار النووي.

4.1 احسب الوفرة الذرية للنظير ^{235}U في اليورانيوم الطبيعي، بافتراض أنه يتكون فقط من النظيرين ^{235}U (235.04 وحدة كتلة ذرية) و ^{238}U (238.05 وحدة كتلة ذرية). 2.0 نقطة

التفاعل الرئيسي الذي يحدث في محطات الطاقة النووية هو التفاعل الذي يمتص فيه ^{235}U نيوترونًا وينشطر، مطلقاً طاقة ومنتجاً ثلاثة نيوترونات إضافية، مما يحافظ على استمرار تفاعل متسلسل.



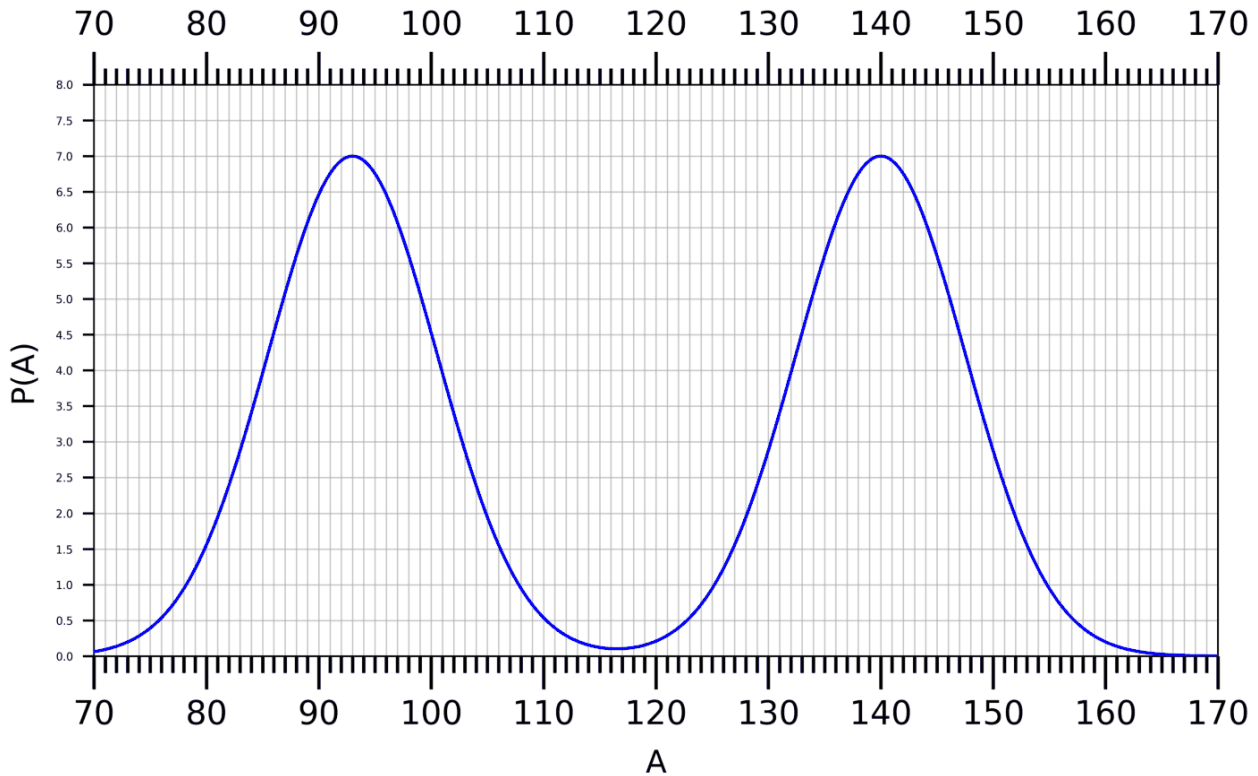
تُنتج النيوترونات التي تُحفّز التفاعل المتسلسل بطرائق عدة:

(a) تفاعل ^{11}B مع جسيمات α داخل قلب المفاعل

(b) تفاعل أشعة γ مع نوى ^2D الموجودة في ماء تبريد المفاعل

(c) تفاعل ^9Be مع جسيمات α المنتجة في مصدر نيوترونات مركّب خارج المفاعل.

4.2 اكتب معادلات التفاعلات النووية لكل من (a)، و (b)، و (c). 3.0 نقاط



يُبين الرسم البياني أعلاه المردود النووي، $P(A)$ ، لنواتج انشطار ^{235}U بحسب العدد الكتلي، A .

4.3 اكتب معادلة الانشطار النووي الرئيسية لانشطار ^{235}U عند امتصاص نيوترون. يقع العنصران الناتجان في هذا التفاعل في المجموعة نفسها من الجدول الدوري. **3.0 نقاط**

4.4 احسب الطاقة المنطلقة في هذا التفاعل (MeV , ΔE)، إذا كانت طاقة الربط $BE(^{235}\text{U}) = 7.59 \text{ MeV/nucleon}$ ومتوسط طاقة الربط لنواتج الانشطار $BE(\text{الانشطار}) = 8.45 \text{ MeV/nucleon}$. أهمل طاقة ربط النيوترونات الحرة. **2.0 نقطة**

تنتج نيوترونات الانشطار بطاقة متوسطة مقدارها 2 MeV ، وتتباطأ بفعل تشتتها المتكرر عن النوى. وبعد عدة تصادمات، تنخفض سرعتها حتى يصبح متوسط طاقتها الحركية مساوياً لمتوسط الطاقة الحركية للذرات أو الجزيئات المحيطة بها.

يُعبّر التناقص اللوغاريتمي للطاقة، ξ ، عن متوسط الانخفاض في لوغاريتم طاقة النيوترون لكل تصادم:

$$\xi = \ln \left(\frac{E_{\text{initial}}}{E_{\text{final}}} \right)$$

حيث إن E_{initial} و E_{final} هما طاقتا النيوترون الابتدائية والنهائية في كل تصادم.

تكون ξ ثابتة لكل نوع من المواد، ولا تعتمد على طاقة النيوترون الابتدائية.

4.5 حدّد متوسط عدد التصادمات اللازم، n_c ، لإبطاء نيوترون من 2 MeV إلى 0.012 eV ، باستخدام الماء مُهدّئاً. ξ (الماء) = 0.948 **2.0 نقطة**

في عام 1963، شهد حقل غاز أورتابولاك اندفاعاً خارجاً عن السيطرة من بئر غاز طبيعي، مما أدى إلى انبعاث كميات هائلة من الميثان المشتعل.

4.6 احسب $\Delta_r H_{298}^\circ$ (kJ mol^{-1}) لتفاعل احتراق مول واحد من الميثان عند 298 K . افترض أن جميع الأنواع الكيميائية غازية. استخدم البيانات الديناميكية الحرارية أدناه **2.0 نقطة**

$-74.8 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_4)$
$-241.8 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{غاز})$
$-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_2)$
$35 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$C_P(\text{CH}_4)$
$34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$C_P(\text{H}_2\text{O}, \text{غاز})$
$29 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$C_P(\text{O}_2)$
$37 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$C_P(\text{CO}_2)$

إذا لم تتوصل إلى إجابة عن 4.6، فاستخدم $\Delta_r H_{298}^\circ = -750 \text{ kJ mol}^{-1}$ في الحسابات اللاحقة.

4.7 احسب $\Delta_r H_{2000}$ (kJ mol^{-1}) لكل مول في تفاعل احتراق الميثان عند 2000 K . افترض أن جميع الأنواع الكيميائية غازية. **2.0 نقطة**

إذا لم تتوصل إلى إجابة عن 4.7، فاستخدم $\Delta_r H_{2000} = -700 \text{ kJ mol}^{-1}$ في الحسابات اللاحقة.

افترض أن الميثان يتدفق خارج البئر عند ضغط 101.325 kPa ودرجة حرارة 298 K بمعدل تدفق حجمي $Q = 2.2 \times 10^5 \text{ m}^3$ في اليوم قبل اشتعاله.

4.8 احسب إجمالي الطاقة المنطلقة يومياً، E ، (بوحدة J day^{-1}) من الاحتراق الكامل للميثان عند درجة حرارة ثابتة $T = 2000 \text{ K}$ **2.0 نقطة**

أوقف تسرب الغاز في أورتابولاك بإحداث انفجار نووي تحت الأرض بقوة تعادل 30 كيلوطناً من TNT، مما أدى إلى انهيار المكن وسدّ موضع التسرب. يعادل طن واحد من مكافئ TNT طاقة مقدارها 4.184 GJ .

4.9 باستخدام القيمة المحسوبة في 4.4، احسب العدد الإجمالي لعمليات الانشطار، TN ، أثناء الانفجار النووي. احسب كتلة اليورانيوم المخصب المستخدمة في الانفجار، m ، (بوحدة kg)، بافتراض أنه يحتوي على 90% كتلياً من النظير ^{235}U ، وأن 33% من ^{235}U قد خضع للانشطار.

إذا لم تتوصل إلى إجابة عن 4.4، فاستخدم $\Delta E = 200 \text{ MeV}$. 4.0 نقاط

الثوابت الفيزيائية والمعادلات

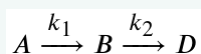
الثوابت

$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	ثابت أفوغادرو
$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	ثابت الغازات العام
$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	ثابت فاراداي
$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$	ثابت بلانك
$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	سرعة الضوء في الفراغ
$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$	كتلة الإلكترون
$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$	شحنة الإلكترون
$P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$	الضغط القياسي
$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$	الحاصل الأيوني للماء عند 25°C
$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$	نقطة الصفر في مقياس سلسيوس
$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$	الإلكترون فولت
$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$	الواط
$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$	الكولوم
$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$	النانومتر
$1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$	الأنغستروم
$1 \text{ ton} = 1000 \text{ kg}$	الطن المتري
$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$	التر

المعادلات

$PV = nRT$	قانون الغاز المثالي
$P_i = x_i P$	قانون دالتون
$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$	قانون بير-لامبرت
$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$	طاقة الفوتون
$Q = nC_m \Delta T$	الحرارة والتغير في درجة الحرارة
$G = H - TS$	تعريف طاقة غيبس
$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$	طاقة غيبس وثابت الاتزان
$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \Delta_r C_p (T_2 - T_1)$	اعتماد تغير الإنثالبي على درجة الحرارة (عندما $\Delta_r C_p = \text{const}$)
$\Delta_r S_{T_2} = \Delta_r S_{T_1} + \Delta_r C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$	اعتماد تغير الإنتروبي على درجة الحرارة (عندما $\Delta_r C_p = \text{const}$)
$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$	معادلة هندرسون-هاسلبالغ
$r = \frac{\Delta c}{\Delta t}$	متوسط سرعة التفاعل
$r = k[A]^x[B]^y$	قانون السرعة
$k = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$	قانون أرهينيوس

$c = c_0 e^{-kt}$ $kt = \ln \frac{c_0}{c}$	قانون السرعة المتكامل لتفاعل من الرتبة الأولى
$\tau = \frac{1}{k}$	عمر مادة متفاعلة في تفاعل من الرتبة الأولى
$kt = \frac{1}{n-1} (c^{1-n} - c_0^{1-n}) \text{ عندما } n \neq 1$	قانون السرعة المتكامل لتفاعل من الرتبة n ($n \neq 1$)
$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$	تركيز مادة وسيطة في تفاعل متتالٍ:



$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$	نسبة النواتج في التفاعلات المتنافسة:
-------------------------------------	--------------------------------------



$r_0 = r_{\max} \frac{[S]_0}{K_M + [S]_0}$	معادلة ميكايليس-منتن
$s = \frac{S}{m}$	المساحة السطحية النوعية
$a_n = a_1 + d(n-1)$ $a_n = a_1 q^{n-1}$	المتتاليات: الحسابية والهندسية
$\sum_{k=0}^n a_1 q^k = a_1 \frac{q^{n+1} - 1}{q - 1}$	مجموع المتتالية الهندسية
$V = \frac{4}{3} \pi r^3$	حجم كرة نصف قطرها r
$S = 4\pi r^2$	مساحة سطح كرة نصف قطرها r
$V = \frac{1}{3} \pi r^2 h$	حجم مخروط نصف قطر قاعدته r وارتفاعه h
$V = \pi r^2 h$	حجم أسطوانة نصف قطر قاعدتها r وارتفاعها h

اعتبر جميع الغازات مثالية.

في حسابات ثابت الاتزان، تُنسب جميع التراكيز إلى التركيز 1 mol dm^{-3} .

الجدول الدوري للعناصر

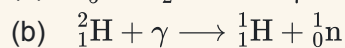
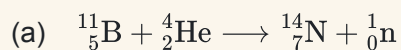
1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	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 238.03	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.

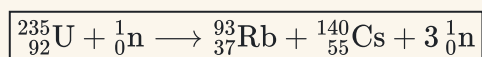
الإجابات

- 4.1: الوفرة الذرية للنظير ^{235}U هي $0.664\% \approx 0.66\%$.

4.2 •



- 4.3: الشظيتان هما الروبيديوم-93 والسيزيوم-140، وكلاهما من عناصر المجموعة 1:



- 4.4: $\Delta E = 185.2 \text{ MeV}$ لكل عملية انشطار.

- 4.5: $n_c = 19.97 \approx 20$ تصادماً

- $\Delta_r H_{298}^\circ = -802.3 \text{ kJ mol}^{-1}$:4.6 •

- $\Delta_r H_{2000} = -781.9 \text{ kJ mol}^{-1}$:4.7 •

• 4.8: $E \approx 7.0 \times 10^{12} \text{ J day}^{-1}$.

• 4.9: عملية انشطار $TN \approx 4.23 \times 10^{24}$: وكتلة اليورانيوم المخصب هي $m \approx 5.6 \text{ kg}$.

الحل

4.1 — الوفرة الذرية

يعطي الجدول الدوري المرفق متوسط الكتلة الذرية لليورانيوم الطبيعي بقيمة 238.03 وحدة كتلة ذرية. ليكن x الكسر الذري للنظير ^{235}U . عندئذٍ يكون الكسر الذري للنظير ^{238}U هو $1 - x$ ، ومن ثم

$$238.03 = 235.04x + 238.05(1 - x).$$

وعليه،

$$x = \frac{238.05 - 238.03}{238.05 - 235.04} = \frac{0.02}{3.01} = 0.0066445.$$

إذن، باستخدام الكتل الذرية المقرّبة المعطاة،

$$100x = 0.66445\% \approx 0.66\%.$$

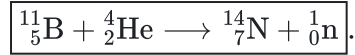
4.2 — التفاعلات المنتجة للنيوترونات

في كل تفاعل نووي، يُحفظ كلٌّ من العدد الكتلي A والعدد الذري Z . وجسيم α هو نواة الهيليوم-4، ^4_2He .

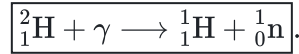
(a) بعد انبعاث نيوترون واحد، يكون للنواة المتبقية

$$A = 11 + 4 - 1 = 14, \quad Z = 5 + 2 = 7.$$

العدد الذري 7 يخصّ النيتروجين، لذا يكون الناتج هو النيتروجين-14:



(b) تحتوي نواة الديوتيريوم، ^2_1H ، على بروتون واحد ونيوترون واحد. ويؤدي امتصاص فوتون ذي طاقة كافية إلى فصلهما:

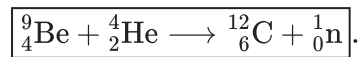


نواة الهيدروجين-1 هي بروتون.

(c) يكون للنواة المتبقية

$$A = 9 + 4 - 1 = 12, \quad Z = 4 + 2 = 6.$$

العدد الذري 6 يخصّ الكربون، فيكون الناتج هو الكربون-12:



تُحدّد هذه المعادلات النووية النوى؛ ولا تدخل أعداد الإلكترونات في الموازنة.

4.3 — تحديد شظيتي الانشطار

تقع القمتان في الرسم البياني المرفق تقريباً عند

$$A_{\text{الثقيلة}} = 140, \quad A_{\text{الخفيفة}} = 93,$$

ومجموعهما هو 233، بما يتوافق مع انبعاث ثلاثة نيوترونات كما ورد في نص المسألة:

$$235 + 1 = 93 + 140 + 3.$$

يتطلب حفظ العدد الذري أن يكون

$$Z_{\text{الثقيلة}} + Z_{\text{الخفيفة}} = 92.$$

يستوفي الروبيديوم والسيزيوم شرط الانتماء إلى المجموعة نفسها: فكلاهما من عناصر المجموعة 1، كما أن

$$Z(\text{Rb}) + Z(\text{Cs}) = 37 + 55 = 92.$$

بإسناد الروبيديوم إلى الشظية الأخف والسييزيوم إلى الشظية الأثقل، نحصل على



يتوازن كلٌّ من العدد الكتلي والعدد الذري.

4.4 — الطاقة المنطلقة لكل عملية انشطار

تساوي الطاقة المنطلقة الزيادة في طاقة الربط النووي الكلية.

في البداية، تحتوي نواة اليورانيوم على 235 نوكليناً مرتبطاً. ويكون النيوترون الوارد حرّاً، فلا يسهم في طاقة الربط وفق التقريب المذكور. وفي النهاية، تحتوي الشظيتان على

$$93 + 140 = 233$$

نوكليناً مرتبطاً؛ أما النيوترونات الثلاثة المنبعثة فهي حرة.

وبناءً على ذلك،

$$\begin{aligned}\Delta E &= BE_{\text{الناتج}} - BE_{\text{المتفاعلات}} \\ &= 233(8.45) - 235(7.59) \\ &= 1968.85 - 1783.65 \\ &= \boxed{185.2 \text{ MeV}}.\end{aligned}$$

تمثل القيمة الموجبة الطاقة المنطلقة لكل عملية انشطار.

4.5 — متوسط عدد التصادمات

المُهدى هو الماء، H_2O ، وتمثيله بصيغة SMILES هو O.

بما أن قيم التناقص اللوغاريتمي للطاقة تتجمع عبر التصادمات المتتالية، فإن

$$\ln\left(\frac{E_0}{E_f}\right) = n_c \xi.$$

باستخدام وحدة الطاقة نفسها في البسط والمقام،

$$E_0 = 2 \text{ MeV} = 2 \times 10^6 \text{ eV}.$$

وعليه،

$$n_c = \frac{\ln\left(\frac{2 \times 10^6}{0.012}\right)}{0.948} = 19.9699.$$

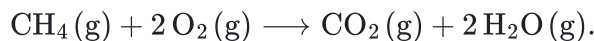
إذن،

$$\boxed{n_c \approx 20 \text{ تصادمًا}}.$$

4.6 — احتراق الميثان عند K 298

الأنواع الجزيئية هي الميثان، CH_4 ، وتمثيله بصيغة SMILES هو C؛ وثنائي الأكسجين، O_2 ، وتمثيله بصيغة SMILES هو O=O؛ وثنائي أكسيد الكربون، CO_2 ، وتمثيله بصيغة SMILES هو O=C=O؛ والماء، H_2O ، وتمثيله بصيغة SMILES هو O.

يُعبّر عن الاحتراق الكامل لمول واحد من الميثان بالمعادلة



وفقاً لقانون هس،

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_{\text{الناتج}} \nu_i \Delta_f H_i^\circ - \sum_{\text{المتفاعلات}} \nu_i \Delta_f H_i^\circ.$$

إنتالبي التكوين القياسي لـ $O_2(g)$ ، وهو عنصر في حالته المرجعية، يساوي صفرًا. ومن ثم

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298}^\circ &= [-393.5 + 2(-241.8)] - [-74.8 + 2(0)] \\ &= \boxed{-802.3 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

تشير الإشارة السالبة إلى أن التفاعل طارد للحرارة.

4.7 — احتراق الميثان عند 2000 K

لتفاعل الاحتراق الموزون نفسه،

$$\begin{aligned}\Delta_r C_P &= C_P(CO_2) + 2C_P(H_2O) - C_P(CH_4) - 2C_P(O_2) \\ &= 37 + 2(34) - 35 - 2(29) \\ &= 12 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= 0.012 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

باعتبار السعات الحرارية المعطاة ثابتة، يعطي قانون كيرشوف

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{2000} &= \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta_r C_P(2000 - 298) \\ &= -802.3 + 0.012(1702) \\ &= -781.876 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

إذن،

$$\boxed{\Delta_r H_{2000} \approx -781.9 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

4.8 — الطاقة المنطلقة يوميًا

معدل التدفق الحجمي محدد عند 298 K، لذا يجب استخدام درجة الحرارة هذه لتحويل حجم الغاز إلى كمية من الميثان.

من قانون الغاز المثالي، يكون معدل التدفق المولي

$$\begin{aligned}\dot{n} &= \frac{pQ}{RT} \\ &= \frac{(101325 \text{ Pa})(2.2 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1})}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})} \\ &= 8.9973 \times 10^6 \text{ mol day}^{-1}.\end{aligned}$$

هنا، $\text{Pa m}^3 = \text{J}$. والطاقة المنطلقة هي المقدار الموجب لإنتالبي الاحتراق:

$$\begin{aligned}E &= -\dot{n} \Delta_r H_{2000} \\ &= (8.9973 \times 10^6 \text{ mol day}^{-1})(781876 \text{ J mol}^{-1}) \\ &= 7.0348 \times 10^{12} \text{ J day}^{-1}.\end{aligned}$$

بالتقريب إلى رقمين معنويين، بما يتوافق مع معدل التدفق الحجمي،

$$\boxed{E = 7.0 \times 10^{12} \text{ J day}^{-1}}.$$

4.9 — عدد عمليات الانشطار وكتلة اليورانيوم

الطاقة الكلية التي يكافئها 30 كيلوطنًا من TNT هي

$$\begin{aligned}E_{\text{الانفجار}} &= (30 \times 10^3 \text{ ton})(4.184 \times 10^9 \text{ J ton}^{-1}) \\ &= 1.2552 \times 10^{14} \text{ J}.\end{aligned}$$

باستخدام نتيجة 4.4، تكون الطاقة لكل عملية انشطار بوحدة الجول

$$\begin{aligned}E_{\text{الانشطار}} &= (185.2 \text{ MeV})(10^6 \text{ eV MeV}^{-1})(1.602 \times 10^{-19} \text{ J eV}^{-1}) \\ &= 2.966904 \times 10^{-11} \text{ J}.\end{aligned}$$

وعليه، يكون العدد الإجمالي لعمليات الانشطار

$$TN = \frac{E_{\text{الانفجار}}}{\varepsilon_{\text{الانشطار}}} = \frac{1.2552 \times 10^{14}}{2.966904 \times 10^{-11}} = \boxed{4.23 \times 10^{24} \text{ عملية انشطار}}.$$

تستهلك كل عملية انشطار نواة واحدة من ^{235}U . ومن ثم، فإن كتلة ^{235}U التي خضعت فعلياً للانشطار هي

$$\begin{aligned} m_{\text{المنشطر}} &= \frac{TN}{N_A} M(^{235}\text{U}) \\ &= \frac{4.23067 \times 10^{24}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} (235.04 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 1651.24 \text{ g} = 1.65124 \text{ kg}. \end{aligned}$$

إذا كانت m هي الكتلة الابتدائية لليورانيوم المخصب، فإن كتلته الابتدائية من ^{235}U هي $0.90m$. وبما أن 33% من ذلك النظير قد خضع للانشطار، فإن

$$m_{\text{المنشطر}} = 0.33(0.90m).$$

ومن ثم

$$m = \frac{1.65124}{0.33 \times 0.90} = 5.5597 \text{ kg}.$$

وبالتقريب المناسب،

$$\boxed{m \approx 5.6 \text{ kg}}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

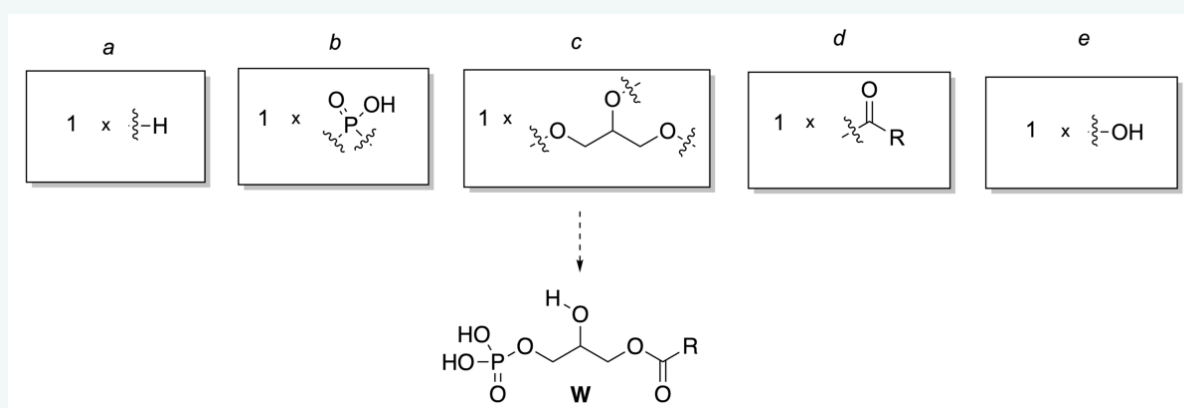
المسألة 5: الكارديوليبينات

T5. الكارديوليبينات

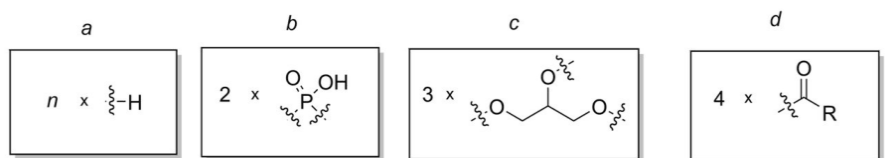
6%

Σ	5.6	5.5	5.4	5.3	5.2	5.1
18	3	2	2	4	6	1

يُطلب منك في هذه المسألة أن تُبدع في بناء جزيئات من شظايا. فعلى سبيل المثال، إذا طُلب منك رسم فوسفوليبيد كيرالي مثل **W** باستخدام الشظايا **a-e**، فيمكن تجميعه كما هو موضح أدناه.



الكارديوليبينات عائلة من الفوسفوليبيدات غير الحلقية تختلف في بقايا الأحماض الدهنية. وهي ضرورية لإنتاج الطاقة واستقرار الأغشية. وقد تؤدي الاختلالات فيها إلى أمراض معينة. ينتمي **PL1** إلى هذه العائلة. وباستخدام العناصر البنوية **a-d** وحدها بالكميات المحددة أدناه، يمكن تجميع الصورة غير المتأينة من **PL1**. وتمثل **R** مستبدلاً هيدروكربونياً في بنية الحمض الدهني.



لا يحتوي PL1 على أي روابط بيروكسيدية.

5.1 ضع علامة أمام عبارة صحيحة واحدة تتعلق بقيمة n (عدد الشظايا من النوع a). 1.0 نقطة

(a) n عدد زوجي،

(b) n عدد فردي،

(c) يمكن أن يكون n عدداً فردياً أو زوجياً.

بعض الكارديوليبيينات جزيئات كيرالية، حتى إن احتوت على أربع بقايا متطابقة من الأحماض الدهنية، كما هي الحال في PL1. يوجد أحد المتماكين المرآتيين لـ PL1 في بدائيات النوى وحقيقيات النوى، بينما يوجد الآخر في العتائق فقط. وجميع المتماكبات الفراغية غير المرآتية الأخرى لـ PL1 جزيئات غير كيرالية، إذ تمتلك مستوى تناظر. لا تأخذ كيرالية ذرات الفوسفور بوصفها مراكز فراغية في الحساب.

PL1 حمض ثنائي البروتون ذو مجموعتين حمضيتين متماثلتين. ويكون نزع البروتون الثاني منه أقل ملاءمة ($pK_{a2} \gg pK_{a1}$) بسبب البنية الخاصة المستقرة للأنيون الأحادي Y.

5.2 ارسم بنية أحد المتماكين المرآتيين لـ PL1. ارسم بنية Y بطريقة تُظهر الاستقرار الذي يفسر الفرق بين pK_{a1} و pK_{a2} . استخدم الاختصار R لبقايا الأحماض الدهنية. 6.0 نقاط

أُجريت سلسلة من التجارب لتحديد الحمض الدهني (RCOOH) في PL1 الموجود بصورة سائدة في قلوب الثدييات. أثناء التحلل بالأوزون الاختزالي، يُكوّن RCOOH ثلاثة نواتج عضوية مختلفة بكميات متساوية مولارياً.

5.3 حدّد الصيغة الجزيئية للحمض الدهني (RCOOH)، إذا كانت الصورة غير المتأينة من PL1 تحتوي على ما مجموعه 255 رابطة σ و π بين الذرات. ادمع إجابتك بالحسابات. 4.0 نقاط

إذا لم تتمكن من إيجاد الصيغة البنائية لـ PL1، فيمكنك استخدام الشظايا $a-d$ من 5.1.

يتفاعل 100 g من RCOOH مع 181.0 g من اليود. ويتفاعل RCOOH أيضاً بطريقة مماثلة مع X، ويُكوّن ناتج إضافة يبلغ الكسر الكتلي لليود فيه 36.57%.

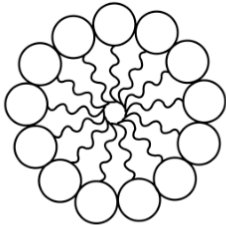
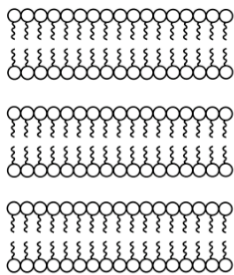
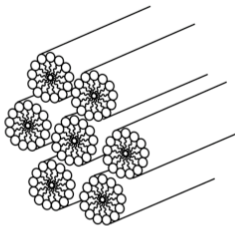
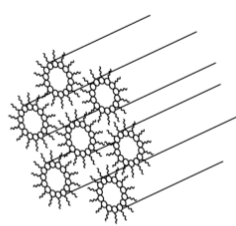
5.4 حدّد الصيغة الجزيئية لـ X. ادمع إجابتك بالحسابات. 2.0 نقطتان

يعتمد السلوك الطوري لـ PL1 على الأس الهيدروجيني. ففي الظروف الفسيولوجية، يكون PL1 أنيوناً ثنائياً الشحنة ويُكوّن طوراً صفائحيّاً.

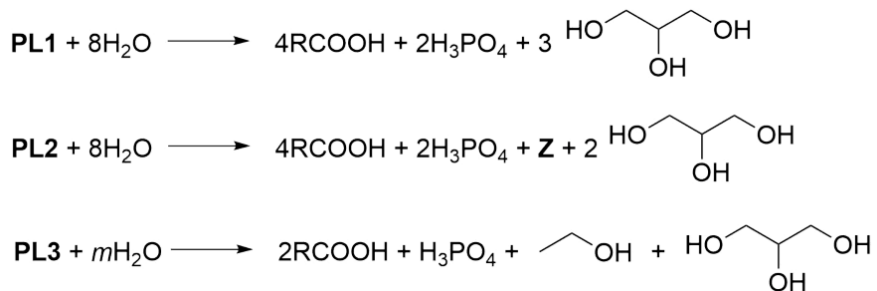
5.5 ما الطور الليبيدي الذي يُكوّنه PL1 عند بروتنة كلتا البقيتين الحمضيتين فيه؟ 2.0 نقطتان

لاحظ أن معرفة بنية PL1 ليست مطلوبة لحل هذا السؤال.

ضع علامة أمام الإجابة الصحيحة.

			
(a) micellar	(b) lamellar	(c) hexagonal	(d) inverse hexagonal

تُظهر معادلات التفاعل الموزونة الآتية التحلل المائي للفوسفوليبيدات **PL1-PL3**:



- تحتوي الصورة غير المتأينة من **PL2** على ما مجموعه 254 رابطة σ و π بين الذرات. وهو جزيء كيرالي وأكثر تناظرًا من **PL1**.
- يحتوي **Z** على C و H و O فقط، ولا يتفاعل مع H_2 بوجود حفاز.
- الفوسفوليبيد **PL3** جزيء مشحون عند قيم الأس الهيدروجيني الفسيولوجية، ويوجد على هيئة زوج من المتماكبات المرآتية.

5.6 ارسم بنيّتي **PL2** و **PL3** مستخدمًا R لتمثيل بقايا الأحماض الدهنية. بيّن الكيمياء الفراغية حيثما يلزم. **3.0 نقاط**

الجدول الدوري للعناصر

1																	2
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	18 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 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -	

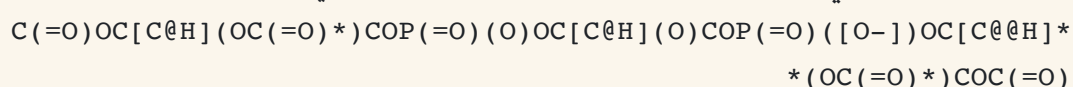
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

في تمثيلات SMILES البنيوية العامة أدناه، تشير كل * إلى المستبدل الهيدروكربوني نفسه R. وقد أُغفلت الكيمياء الفراغية للفوسفور وفقاً للتعليمات.

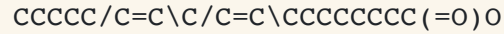
- 5.1:** (b)، n عدد فردي. وعلى وجه التحديد، $n = 1$.
- 5.2:** PL1 هو الكارديواليين، 1,3-ثنائي(فوسفاتيديل) الغليسرول. أحد المتماكين المرآتين، الذي يكون فيه كلا المركزين الفراغيين للغليسرول الخارجيين من التشكيل S' هو
- C(=O)OC[C@H](OC(=O)*)COP(=O)(O)OCC(O)COP(=O)(O)OC[C@@H](*)(OC(=O)*)COC(=O)

Y هو الأنيون الأحادي للكاربويليين. أحد تمثيلاته ذات البروتون الموضعي هو



أرسم رابطتين هيدروجينيتين داخل الجزيء: تمنح مجموعة $O-H$ الفوسفاتية رابطة هيدروجينية إلى أكسجين الغليسرول المركزي، وتمنح مجموعة $O-H$ التابعة له رابطة هيدروجينية إلى أكسجين مجموعة الفوسفات الأخرى ذي الشحنة السالبة.

• **5.3:** $C_{18}H_{32}O_2$ ، وهو حمض أوكتايديكادينويك. ومن الأمثلة المتوافقة حمض اللينوليك، حمض (9Z, 12Z)-أوكتايديك-9,12-ديينويك:



لا تحدد المعطيات المقدمة مواضع الروابط المزدوجة أو هندستها تحديداً وحيداً.

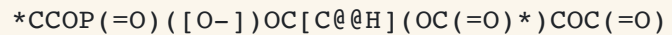
• **5.4:** IBr ، أحادي بروميد اليود، IBr .

• **5.5:** (d)، الطور السداسي المعكوس.

• **5.6: PL2** هو 2'-ديوكسي كارديوليبين، ويحتوي على جسر من البروبان-1,3-ديول. أحد المتماكين المرآتين هو $*C(=O)OC[C@H](OC(=O)*)COP(=O)(O)OCCOP(=O)(O)OC[C@@H](OC(=O)*)COC(=O)*$

Z هو البروبان-1,3-ديول، $OCCCCO$.

PL3 هو فوسفاتيديل إيثانول. أحد المتماكين المرآتين لأنثيونه الأحادي في الظروف الفسيولوجية هو



يحتوي متماكبه المرآتي الآخر على @ بدلاً من @@. ومعامل التحلل المائي هو $m = 4$.

الحل

5.1 — عدد شظايا الهيدروجين

لكل شظية غليسول ثلاثة مواقع ارتباط، ولكل شظية فوسفور موقعان، ولكل شظية أسيل موقع واحد. وعند احتساب شظايا الهيدروجين، يكون عدد مواقع الارتباط إذن

$$3(3) + 2(2) + 4(1) + n = 17 + n.$$

تستهلك كل رابطة جديدة موقعي ارتباط، لذا يجب أن يكون $17 + n$ زوجياً. ومن ثم، n عدد فردي، فتكون الإجابة (b).

تُستنتج القيمة الدقيقة من كون الجزيء غير حلقي. يوجد $n + 9$ شظية، ويتطلب وصلها في جزيء واحد غير حلقي $n + 8$ رابطة بين الشظايا:

$$\frac{17 + n}{2} = 8 + n \implies n = 1.$$

في الكارديوليبين الناتج، يُكمل هذا الهيدروجين مجموعة هيدروكسيل الغليسول المركزي. أما ذرتا هيدروجين هيدروكسيل الفوسفات فموجودتان أصلاً في الشظايا b.

5.2 — PL1 وكمياؤه الفراغية واستقرار Y

لرسم المطلوب، استخدم وحدة غليسول مركزية تُكوّن مجموعتا الهيدروكسيل الطرفيتان فيها إسترات فوسفاتية. وتبقى مجموعة الهيدروكسيل الثانوية فيها حرة.

تحتوي كل مجموعة فوسفات على:

- رابطة $P=O$ واحدة؛
- مجموعة $P-OH$ حمضية واحدة؛
- رابطة إسترية واحدة مع الغليسول المركزي؛
- رابطة إسترية واحدة مع أكسجين طرفي لغليسول خارجي.

يحمل كل غليسول خارجي إستيرين لأسيل دهني: أحدهما على أكسجينه الثانوي والآخر على أكسجينه الطرفي المتبقي. ويستهلك هذا بالضبط ثلاث شظايا غليسول، وشظيتي فوسفات، وأربع شظايا أسيل، وذرة هيدروجين إضافية واحدة.

يجب أن يكون للمركزين الفراغيين للجليسرول الخارجيين التشكيل المطلق نفسه: إما (S, S) ، كما هو مرمز في تمثيل SMILES في الإجابة، أو (R, R) . وهاتان البنيتان متماكبان مرأتين. ومع تماثل الذراعين، لا تكون ذرة كربون الجليسرول المركزي في PL1 المتعادل مركزاً فراغياً. أما التشكيلان المتعاكسان للمركزين الخارجيين فيتيحان البنى البديلة غير الكيرالية ذات التناظر الانعكاسي الداخلي الموصوفة في السؤال.

بالنسبة إلى Y، انزع بروتوناً واحداً من الفوسفات واطو مجموعة الرأس المركزية لتكوين تسلسل الروابط الهيدروجينية



يستقبل الأكسجين المركزي الرابطة الهيدروجينية الأولى ويمنح الثانية. وتُطلق هذه التأثيرات، مع الهيكل التساهمي للجليسرول-الفوسفات، حلقتين سباعيتي الأعضاء مترابطتين هيدروجينياً، مع احتساب الهيدروجين الجسري في كل حلقة.

يُنْبَت هذا الترابط الهيدروجيني التعاوني الأنيون الأحادي. ويؤدي نزع بروتون الفوسفات المتبقي إلى إزالة مانح لرابطة هيدروجينية وإنشاء شحنة سالبة ثانية في مجموعة الرأس المتراسة. ولذلك يكون نزع البروتون الثاني أقل ملاءمة بدرجة كبيرة:

$$pK_{a2} \gg pK_{a1}.$$

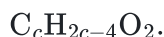
يحدد تمثيل SMILES ترابط الذرات والشحنة الشكلية وتمثيلاً فراغياً ذا بروتون موضعي؛ لكنه لا يرمز هذا التشكل المطوي أو الروابط الهيدروجينية.

5.3 — الصيغة الجزيئية للحمض الدهني

يُبقَى التحلل بالأوزون الاختزالي مجموعة الكربوكسيل الأصلية في أحد النواتج. ولأن كل جزيء حمض دهني يحتوي على مجموعة كربوكسيل واحدة فقط، يتكوّن جزيء واحد من الناتج المحتوي على الكربوكسيل لكل جزيء من الحمض الدهني.

تتكون النواتج الثلاثة بكميات متساوية مولارياً، لذا ينتج كل جزيء حمض دهني ثلاث شظايا. وبالنسبة إلى حمض دهني غير حلقي، يتطلب ذلك وجود رابطتين مزدوجتين بين الكربون والكربون.

وعليه، فإن حمضاً أحادي الكربوكسيل غير حلقي يحتوي على c ذرة كربون ورابطتين مزدوجتين بين الكربون والكربون تكون صيغته



لنرمز بـ B إلى العدد الكلي لروابط σ و π ، مع احتساب الرابطة المزدوجة رابطتين. انطلاقاً من التكافؤات المعتادة،

$$B_{\text{fatty acid}} = \frac{4c + (2c - 4) + 2(2)}{2} = 3c.$$

الجزيئات الصغيرة في التحلل المائي هي الماء، O؛ والجليسرول، OCC(O)CO؛ وحمض الفوسفوريك، O(O)OP(=O). ومجاميع روابطها هي

$$B_{\text{H}_2\text{O}} = 2, \quad B_{\text{glycerol}} = 13, \quad B_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 8.$$

معادلة التحلل المائي الموزونة هي



يستبدل التحلل المائي كل رابطة إستيرية برابطتين مع ذرات الماء، محافظاً على المجموع الكلي لرتب الروابط عبر هذه المعادلة. ومن ثم

$$255 + 8(2) = 4B_{\text{fatty acid}} + 2(8) + 3(13),$$

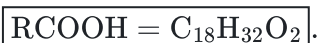
$$271 = 4B_{\text{fatty acid}} + 55,$$

$$B_{\text{fatty acid}} = 54.$$

إذن،

$$3c = 54, \quad c = 18,$$

و



وللتحقق بصورة مستقلة، يعطي تكاثف نواتج التحلل المائي

$$PL_1 = C_{81}H_{142}O_{17}P_2.$$

ويكون العدد الكلي لروابطه

$$B_{PL1} = \frac{4(81) + 142 + 2(17) + 5(2)}{2} = \boxed{255}.$$

هنا يبلغ مجموع رتب روابط الفوسفور خمسة، بما يتسق مع رسومات P=O المعطاة.

تمثيل SMILES لحمض اللينوليك الوارد في الإجابة مثال بنيوي متوافق. ولا يكفي تحديد الصيغة وحده لإثبات مواضع روابطه المزدوجة المعينة أو تشكيلاتها Z.

5.4 — تحديد هوية X

باستخدام الكتل الذرية المعطاة،

$$M(C_{18}H_{32}O_2) = 18(12.01) + 32(1.008) + 2(16.00) = 280.436 \text{ g mol}^{-1}.$$

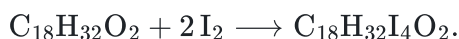
اليود هو I₂، وتمثيله بصيغة SMILES هو II، حيث

$$M(I_2) = 253.8 \text{ g mol}^{-1}.$$

كمية اليود المستهلكة لكل مول من الحمض الدهني هي

$$\frac{n(I_2)}{n(\text{fatty acid})} = \frac{181.0/253.8}{100/280.436} = 2.000.$$

ويتفق هذا مع الإضافة إلى رابطتين مزدوجتين:



عند إضافة مركب بين هالوجيني يحتوي على اليود، يُدخل جزيئان من الكاشف ذرتي يود لكل جزيء حمض دهني. ومن ثم

$$0.3657 = \frac{2(126.9)}{280.436 + 2M(X)}.$$

وبالحل،

$$M(X) = \frac{253.8/0.3657 - 280.436}{2} = 206.79 \text{ g mol}^{-1}.$$

الكتلة المتبقية بعد احتساب ذرة يود واحدة هي

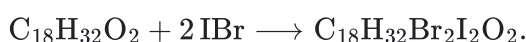
$$206.79 - 126.9 = 79.89 \text{ g mol}^{-1},$$

وهي تطابق كتلة البروم، 79.90 g mol⁻¹. إذن،

$$\boxed{X = IBr},$$

وهو أحادي بروميد اليود، IBr.

معادلة الإضافة الموزونة هي



وبالتحقق من الكسر الكتلي لليود،

$$w_I = \frac{253.8}{280.436 + 2(126.9 + 79.90)} = 0.365687 \approx \boxed{36.57\%}.$$

بالنسبة إلى مثال حمض اللينوليك المتوافق، فإن التمثيلين البنائين لنواتج الإضافة هما حمض 9,10,12,13-رباعي يودو

أوكتاديكانويك، O=C(=O)CCCCC(I)C(I)CC(I)C(I)CCCCC(=O)O، وحمض 9,12-ثنائي برومو-10,13-ثنائي يودو

أوكتاديكانويك، O=C(=O)CCCCC(I)C(Br)CC(I)C(Br)CCCCC(=O)O. تترك تمثيلات SMILES هذه الكيمياء الفراغية لنواتج

الإضافة غير محددة؛ ولا تؤثر الكيمياء الفراغية ولا التوجهات الموضعية البديلة لإضافة المركب بين الهالوجيني في حساب الكتلة.

5.5 — الطور الليبيدي بعد البروتنة

تقلل بروتنة مجموعتي الفوسفات كليهما التناثر الكهروستاتيكي وإماهة مجموعة الرأس القطبية، مما يقلل مساحة مقطعها العرضي الفعالة. وتحفظ الذيل الهيدروكربونية الأربعة بحجمها الكبير.

وبالتالي، فإن معامل التراص

$$p = \frac{v}{a_0 l_c}$$

يزداد مع انخفاض مساحة مجموعة الرأس a_0 . وهذا يرجع الانحناء حول القنوات المائية وتكون الطور السداسي المعكوس.

ضع علامة أمام (d). في ذلك الرسم، تتجه الرؤوس القطبية إلى الداخل نحو قنوات أسطوانية مملوءة بالماء، بينما تمتد الذيل الهيدروكربونية إلى الخارج في المنطقة الليبيدية المحيطة.

5.6 — بنيتا PL2 و PL3

بالنسبة إلى PL2، قارن تحلله المائي بتحلل PL1. تبقى معاملات الأحماض الدهنية وحمض الفوسفوريك والماء دون تغيير؛ ويُستبدل جزيء غليسرول واحد بـ Z. إذن،

$$B(Z) - B(\text{glycerol}) = B(\text{PL2}) - B(\text{PL1}) = -1,$$

ومن ثم

$$B(Z) = 13 - 1 = \boxed{12}.$$

بالنسبة إلى ديول مشبع غير حلقي، $C_k H_{2k+2} O_2$ ،

$$B(Z) = \frac{4k + (2k + 2) + 4}{2} = 3k + 3.$$

إذن

$$3k + 3 = 12 \implies k = 3.$$

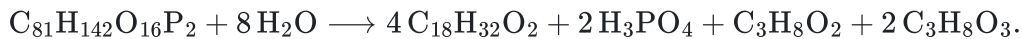
يقتضي التناظر المطلوب وجود مجموعتي الهيدروكسيل في موضعين طرفيين متكافئين، مما يعطي البروبان-1,3-ديول، $HOCH_2CH_2CH_2OH$ ، $CCCCO$.

من شأن بديل ذي مجموعة كربونيل مركزية، هو ثنائي هيدروكسي الأسيتون، $OCC(=O)CO$ ، أن يقلل أيضاً مجموع الروابط بمقدار واحد مقارنة بالغليسرول، لكنه يخضع للدرجة الحفزية. ويستبعده عدم التفاعل المذكور.

وعليه، ارسم PL2 باستبدال مجموعة $CH(OH)^-$ المركزية في PL1 بمجموعة $-CH_2-$ ، مع الإبقاء على تشكيلي الغليسرول الخارجيين نفسيهما. وينتج عن ذلك 2'-ديوكسي كارديوليبين، الذي يرد تمثيله بصيغة SMILES في الإجابات. ويتيح استبدال الهيدروكسيل المركزي بالهيدروجين تناظراً أكبر، بما في ذلك تشكل ذو محور دوران ثنائي الرتبة يبادل النصفين المتطابقين.

صيغته الجزيئية المتعادلة ومعادلة تحلله المائي الموزونة هما

$$PL_2 = C_{81}H_{142}O_{16}P_2,$$

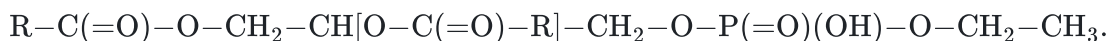


تؤدي إزالة ذرة أكسجين واحدة من PL1 إلى خفض مجموع رتب الروابط بمقدار واحد:

$$B_{PL2} = \frac{4(81) + 142 + 2(16) + 5(2)}{2} = \boxed{254}.$$

بالنسبة إلى PL3، تُبين نواتج التحلل المائي وجود مجموعتي أسيل دهني، وغليسرول واحد، وفوسفات واحد، وإيثانول، CCO .

ارسم غليسرولاً يحمل إسترات أسيل دهني على أكسجينه الثانوي وعلى أحد أكسجينيه الطرفيين. صل أكسجينه الطرفي الآخر بمجموعة فوسفات، وصل الإيثانول عبر الأكسجين بمجموعة الفوسفات نفسها. وتحفظ مجموعة الفوسفات بهيدروكسيل حمضي واحد:



هذا هو فوسفاتيديل إيثانول. أحد المتماكين المرآتيين لصورته الحمضية المتعادلة هو



عند الأس الهيدروجيني الفسيولوجي، يُنزع البروتون من هيدروكسيل الفوسفات المتبقي، فينتج الأنيون الأحادي الموضح في الإجابات. أما وجود الفوسفات على أكسجين الغليسرول المركزي، مع مجموعتي أسيل متطابقتين على كلا الأكسجينين الطرفيين، فيعطي بدلاً من ذلك بنية غير كيرالية؛ ويستبعد وجود زوج التماكبات المرآتية المذكور.

توجد رابطتا إستر كربوكسيلاتان ورابطتا إستر فوسفاتيتان مطلوب تحليلهما مائياً، مما يتطلب أربعة جزيئات ماء:

$$m = 4.$$

بالنسبة إلى الصورة الحمضية المتعادلة، تكون المعادلة الموزونة



تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: الحلقات النانوية الكربونية

T6. الحلقات النانوية الكربونية

7%

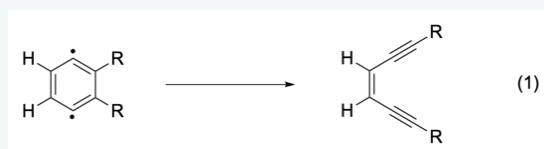
Σ	6.7	6.6	6.5	6.4	6.3	6.2	6.1
83	4	20	24	12	2	11	10

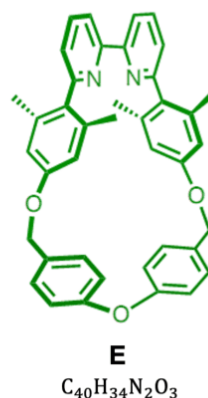
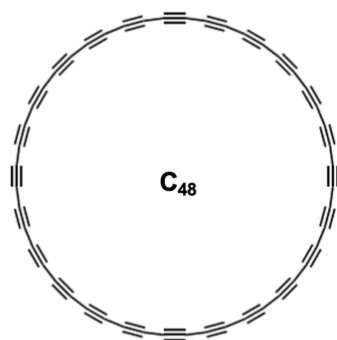
في عام 2019، كُشف عن C_{18} ، وهو أول مثال على فئة جديدة من متصلات الكربون تُسمى سيكلو[n]كربونات (C_n). والسيكلوكربونات مركبات أحادية الحلقة تتكوّن بالكامل من الكربون، وتتميّز بطاقة إجهاد عالية وثبات منخفض. ويمكن توليدها وتحليلها باستخدام مجهر القوة الذرية (AFM) القادر على تمييز الروابط. وللسيكلوكربونات خواص عطرية مثيرة للاهتمام تستند إلى أنظمة π فيها. ولـ C_{13} شكل ثلاثي (${}^3C_{13}$ ، لف مغزلي $S = 1$) وشكل أحادي (${}^1C_{13}$ ، لف مغزلي $S = 0$).

6.1 استناداً إلى قاعدة هوكل، أكمل الجدول بعدد أنظمة π العطرية (**A**) والمضادة للعطرية (**AA**) المتميّزة الموجودة في كلّ من C_{18} ، و C_{16} ، و ${}^3C_{13}$ ، و ${}^1C_{13}$. املأ جميع الفراغات. **10.0 نقطة**

	C_{18}	C_{16}	${}^3C_{13}$	${}^1C_{13}$
A				
AA				

لاحقاً، ولدت السيكلو[n]كربونات C_{10} ، و C_{12} ، و C_{14} ، و C_{20} ، و C_{26} بمزيج من تفاعلات نزع الهالوجين وتفاعلات برغمان العكسية (1) على سطح. وتُعرض أدناه صور AFM الملتقطة أثناء اصطناع C_{14} :

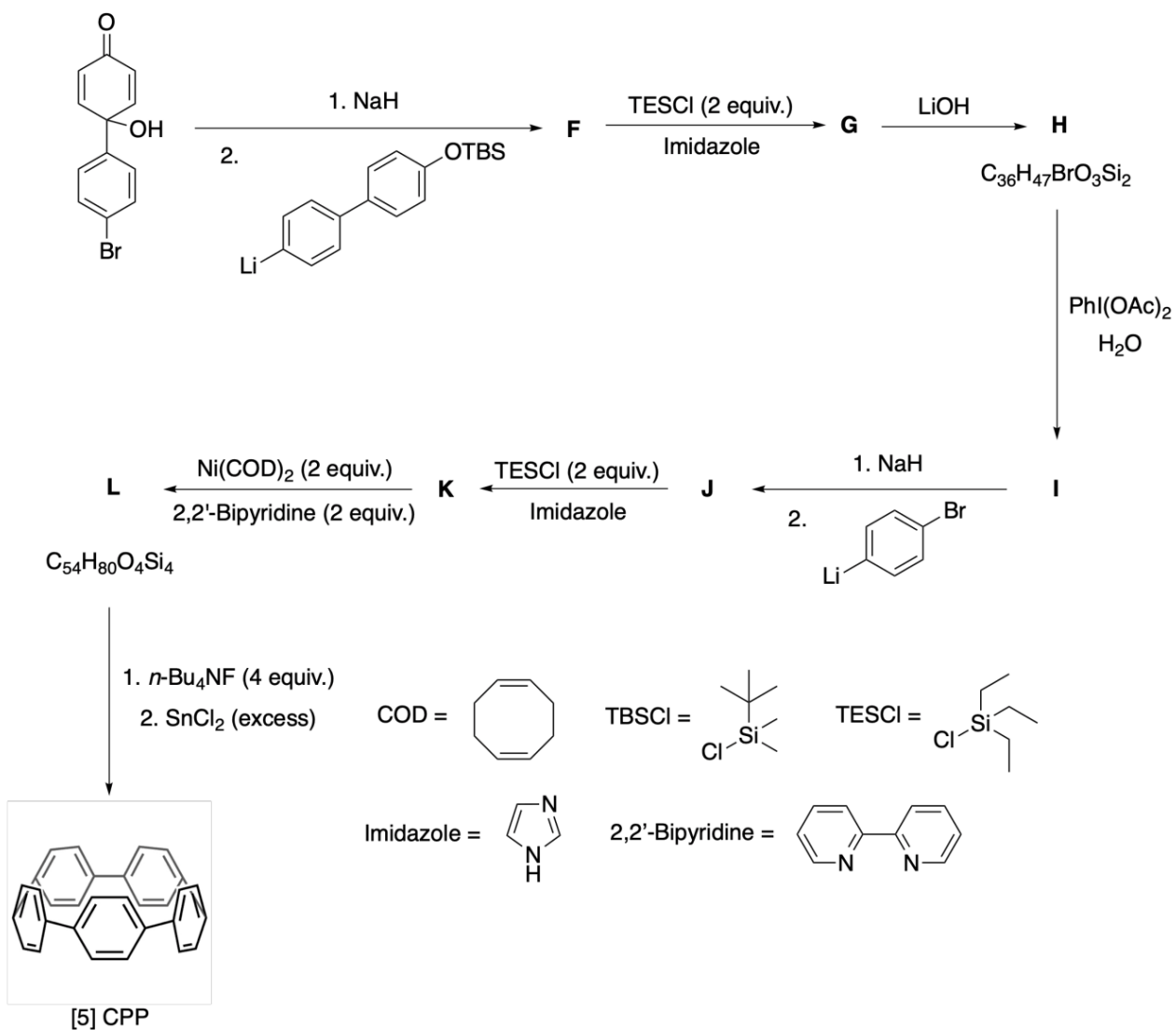




6.4 لوحظت في طيف الكتلة الناتج أربع قمم شديدة عند m/z : 591، و783، و879، و1174. اقترح هوية هذه الأيونات. استخدم كتلاً ذرية صحيحة وافترض عدم حدوث أي تشطُّ. أُعطي الأيون الموافق لـ $m/z = 591$ مثالاً. **12.0 نقطة**

m/z	591	783	879	1174
	[E + H] ⁺			

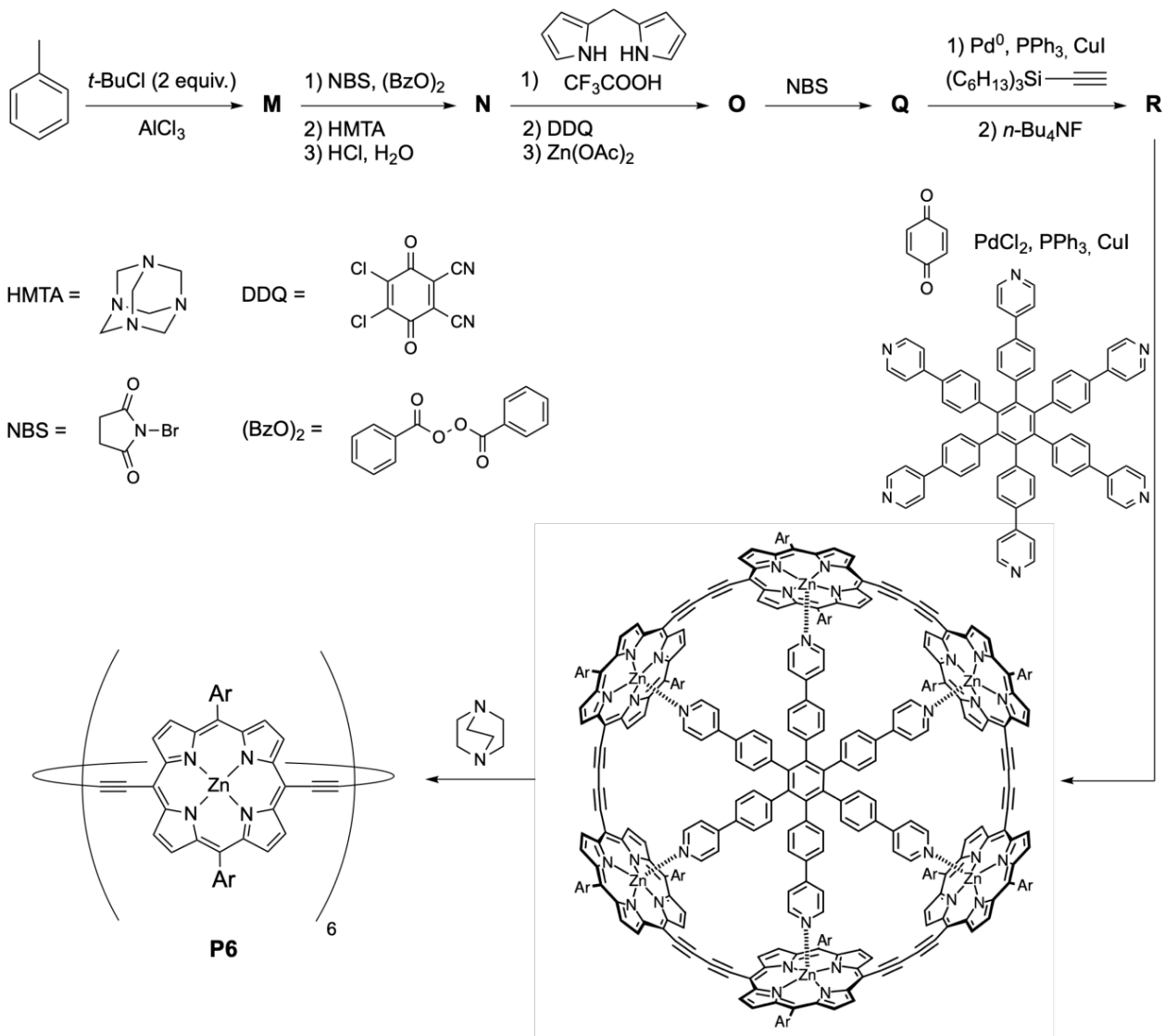
السيكلوبارافينيلين (CPP) جزيء حلقي آخر شديد الإجهاد يُسمَّى عادةً طوقاً نانويّاً كربونيّاً. يُعرض أدناه اصطناع أصغر أفراد هذه الفئة المعروفين، CPP[5]، حيث يعمل $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ مؤكسداً يستقبل إلكترونين.



(equiv. = مكافئ، excess = فائض)

6.5 ارسم بنى 24.0 F-L نقطة

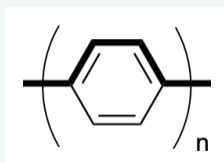
بُنيت أحزمة نانوية من الجيل التالي من حلقات البورفيرين وروابط ثلاثية باستخدام طريقة الاصطناع بالقالب. تلميح: **M** هو الناتج المفضل ديناميكياً حرارياً، وله أربعة أنواع من البروتونات.



(equiv. = مكافئ)

6.6 ارسـم بنـى 20.0 M-R. نقطـة

عندما ترتبط حلقات عطرية لتكوين حلقة كبيرة، يمكن أن تؤدي الأكسدة أو الاختزال إلى عطرية شاملة، تكون فيها إلكترونات π غير متمركزة على امتداد الحلقة الكبيرة بأكملها. ولا يشارك في عدم التمرکز هذا إلا نظام π الذي يشكل المسار المترافق المتصل حول الحلقة. على سبيل المثال، يمكن أن تصبح مركبات CPP[n] عطرية على نحو شامل عند إضافة إلكترونات أو نزعها. ولا يُحصى عدد إلكترونات π إلا على طول المسار الموضَّح بخط عريض أدناه.



عند أكسدة **P6**، يمكن أن يُظهر عطرية شاملة ومضادة شاملة للعطرية.

6.7 استناداً إلى قاعدة هوكل، أوجد أقل عدد من الإلكترونات، $n(e)$ ، التي ينبغي نزعها من **P6** لتحقيق العطرية الشاملة. اكتب العدد الكلي لإلكترونات π ، وهو $n(t)$ ، في النظام العطري الشامل. **4.0 نقطة**

الثوابت والمعادلات الفيزيائية

الثوابت

الثابت	القيمة
ثابت أفوغادرو	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
ثابت الغازات العام	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
ثابت فاراداي	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
ثابت بلانك	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
سرعة الضوء في الفراغ	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
كتلة الإلكترون	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
شحنة الإلكترون	$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
الضغط القياسي	$P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
الحاصل الأيوني للماء عند 25°C	$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$
صفر مقياس سلسيوس	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
إلكترون فولت	$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
واط	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
كولوم	$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$
نانومتر	$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$
أنغستروم	$1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
طن متري	$1 \text{ ton} = 1000 \text{ kg}$
لتر	$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

البنى المذكورة هنا محدّدة صراحةً بصيغ SMILES في البنود المقابلة من الحل.

• **6.1:** بالترتيب C_{18} ، C_{16} ، و C_{13}^3 ، و C_{13}^1 :

A: 2, 0, 0, 1.

AA: 0, 2, 0, 1.

• **6.2:**

B: حلقة عشرية مندمجة مع البنزين تحتوي على أربع روابط ثلاثية؛ تحمل الحلقة البنزينويدية المحتفظ بها كلورًا عند C5 و C6 و C7، وجذرًا حرًا عند C8. الصيغة $C_{14}Cl_3$ ، وإلكترون واحد غير مزدوج.

C: جذر حر أحادي الحلقة صيغته $C_{14}Cl$ ، يحتوي على ست روابط ثلاثية وزوج متجاور $C(Cl)=C^\bullet$.
D: 1,6,7-ثلاثي كلورو-2-بيس(كلوروايثاينيل)نفثالين-4,5,8-ترييل، $C_{14}Cl_5$ ، وثلاثة إلكترونات غير مزدوجة.

• **6.3:** $X = I$ ، اليود فقط.

.591 : $[\text{E} + \text{H}]^+$

$$.783 : [\text{C}_{48} + 3\text{E} + 3\text{H}]^{3+}$$

$$.879 : [\text{C}_{48} + 2\text{E} + 2\text{H}]^{2+}$$

.1174: $[C_{48} + 3E + 2H]^{2+}$

F: دیول السیکلوہکسادیین ذو التشکیل سیس، الناتج عن إضافة کاشف ثنائی الفینیل لیشیوم المحمی بـ TBS.

G: إيثره الثنائي الحمى بـ TES.

H: الفينول الطرفي الناتج عن الإزالة الانتقائية لـ TBS.

١: الباراكينول الطرفي الناتج عن نزع عطرية H بالأكسدة.

ج: الدبول الثانی ذو التشکیل سسس، الناتج عن إضافة 4-بروموفینیل لشیوم إلى ا.

K: ثنائى البروميد المحمى بأربع مجموعات TES.

L: الناتج الحلقي المتكوّن باقتران ذرتيّ كربون الأريل الطرفيتين الحاملتين للبروم في K.

M: 3,5-ثنائي ثالثي بيوتيل تولوين.

3,5-N-ثنائي ثالثي بيوتيل بنزالدهيد.

0: 5,15-بيس(3,5-ثنائي ثالثي بيوتيل فينيل)بورفيرين الزنك(II).

Q: مشتقہ 10,20-ثنائی البرومو.

R: مشتقہ 10,20-ثنائی الاثنیل.

$$\boxed{n(e) = 2, \quad n(t) = 82} : 6.7 \bullet$$

6.1 — الإحصاء المنفصل لنظامي π المتعامدين

لكل سيكلوكربون مجموعتان متعامدتان من مدارات π : إحداهما عمودية على مستوى الجزيء، والأخرى تقع في ذلك المستوى.

يُطَبَّق معيار هوكل لعدّ الإلكترونات على كل نظام على حدة:

مضاد للعطرية: π : إلكترونات $4k$, عطري: π : إلكترونات $4k + 2$

توزيعات الإلكترونات في التشكيلات المثالية المدروسة هنا هي:

A | AA | ---|---|---|---| C₁₈ | 18, 18 | 2 | 0 | | C₁₆ | 16, 16 | 0 | 2 | | النظامين | إلكترونات π في
| | ³C₁₃ | 13, 13 | 0 | 0 | | ¹C₁₃ | 14, 12 | 1 | 1

بالنسبة إلى C_{18} ، لدينا $18 = 4(4) + 2$ ، لذا فكل النظامين عطري. وبالنسبة إلى C_{16} ، لدينا $16 = 4(4)$ ، لذا فكلهما مضاد للعطرية.

في التشكيل الثلاثي لـ C_{13} ، يحوي كل نظام عدداً فريدياً من الإلكترونات وإلكترونات واحدًا غير مزدوج؛ ولا يحقق أيُّ منهما أعداد هوكل المذكورة للغلاف المغلق. وفي التشكيل الأحادي ذي الإلكترونات المزدوجة، تتوزع إلكترونات π الستة والعشرون إلى 14 و12، مما يعطي نظاماً عطرياً واحداً وآخر مضاداً للعطرية.

6.2 — الوسائط الناتجة عن فتح الحلقة

تُكسر تفاعلات برغمان العكسية روابط C-C في الهيكل المندمج الأصلي، وتولّد روابط ثلاثية جديدة. ويجب مراعاة كلٍّ من فقدان الكلور وتكافؤ الكربون.

في صيغ SMILES التالية، تحدّد ذرات [c] و [C] الموضوعية بين أقواس مربعة الجذور الحرة الكربونية من خلال تكافؤها غير المستوفى صراحةً.

B — جذر سيكلوديكترايين مندمج مع البنزين وثلاثي الكلورة

SMILES: C1c1c(C1)c(C1)[c]c2c1C#CC#CC#CC#C2

احتفظ بحلقة بنزينويدية سداسية واحدة. وتحمل مواضعها الأربعة غير المشاركة في الاندماج، والمُرَقَّمة بالتتابع C5–C8، ما يلي:

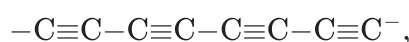
• C5: كلور؛

• C6: كلور؛

• C7: كلور؛

• C8: إلكترون واحد غير مزدوج، مجاور لذرة كربون اندماج.

ترتبط ذرتا كربون الاندماج أيضاً بالسلسلة ذات ذرات الكربون الثماني

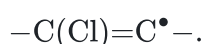


فتتكوّن حلقة عشرية مندمجة. وبذلك يحتوي B على أربع روابط ثلاثية وثلاث ذرات كلور وجذر حر واحد، وصيغته $C_{14}Cl_3$.

C — جذر سيكلو[14]كربون أحادي الكلورة

SMILES: C1C1=[C]C#CC#CC#CC#CC#CC#C1

ارسم حلقة كربونية واحدة من أربع عشرة ذرة، فيها ست روابط ثلاثية متناوبة ورابطة مزدوجة واحدة. تحمل إحدى ذرتي كربون الرابطة المزدوجة كلوراً؛ وتحمل الأخرى الإلكترون غير المزدوج:



أما الروابط المتبقية بين هذه الوحدات غير المشبعة فهي روابط أحادية. ولذلك تكون صيغة C هي $C_{14}Cl$ ، ويقع الجذر الحر بجوار ذرة الكربون الحاملة للكلور.

1,6,7 — D-ثلاثي كلورو-2,3-بيس(كلوروإيثانيل)نفثالين-4,5,8-ترييل

SMILES: C1c1c(C#CC1)c(C#CC1)[c]c2[c]c(C1)c(C1)[c]c12

استخدم الترقيم القياسي للنفثالين:

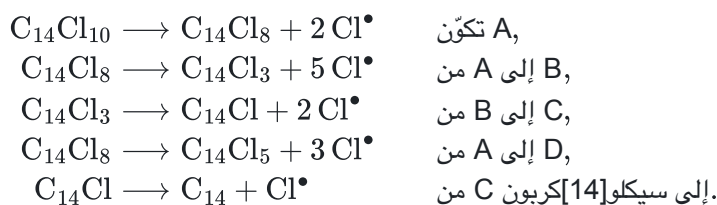
• تحمل كلٌّ من C2 وC3 ذراع كلوروإيثانيل، $-C\equiv C-Cl$.

• تحمل كلٌّ من C1 وC6 وC7 كلوراً.

• تحمل كلٌّ من C4 وC5 وC8 إلكترونًا واحدًا غير مزدوج.

تبقى نواة النفثالين سليمة، بينما توفر الحلقة الثالثة المفتوحة ذراعي الكلوروإيثانيل. والصيغة هي $C_{14}Cl_5$ ، مع ثلاثة جذور حرة.

موازنات الكلور للتسلسل المعروض هي:



يحتوي السيكلو[14]كربون النهائي على سبع روابط ثلاثية متناوبة.

الاسم: سيكلو[14]كربون.

SMILES: C1#CC#CC#CC#CC#CC#CC#C1

6.3 — طاقة الإلكترون وتفكّك الرابطة

يكتسب الإلكترون المسرّع عبر فرق جهد U طاقة eU . ولكل مول من الإلكترونات،

$$E_{\text{mol}} = FU = (96\,485\text{ C mol}^{-1})(2.5\text{ J C}^{-1}) = 241\,212.5\text{ J mol}^{-1}.$$

إذاً، تبلغ الطاقة المتاحة تقريباً

$$E_{\text{mol}} = 241 \text{ kJ mol}^{-1} \approx 2.4 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

طاقة رابطة I-C وحدها أقل من هذه القيمة:

$$228 < 241 < 290 < 346 < 467 \quad (\text{kJ mol}^{-1}).$$

ولذلك،

$$\boxed{X = \mathbf{I}}.$$

6.4 — الكتل والنسب الستوكيومترية وحالات الشحنة

باستخدام صيغة E المعطاة،

$$M(E) = 40(12) + 34(1) + 2(14) + 3(16) = 590 \text{ Da.}$$

بالنسبة إلى سيكلو[48]كربون،

$$M(\text{C}_{48}) = 48(12) = 576 \text{ Da.}$$

لمعدّ يحتوي على حلقة كربونية واحدة، و a من الحلقات الكبيرة E ، و z من البروتونات المضافة،

$$\frac{m}{z} = \frac{576 + 590a + z}{z}.$$

تعيينات الأيونات هي:

الحساب	التعيين	m/z
$590 + 1 = 591$	$[E + H]^+$	591
$(576 + 3 \times 590 + 3)/3 = 783$	$[C_{48} + 3 E + 3 H]^{3+}$	783
$(576 + 2 \times 590 + 2)/2 = 879$	$[C_{48} + 2 E + 2 H]^{2+}$	879
$(576 + 3 \times 590 + 2)/2 = 1174$	$[C_{48} + 3 E + 2 H]^{2+}$	1174

فيما يلي صيغ SMILES الصريحة لمكوّنات هذه الأيونات. تفصل النقطة بين **حلقات غير متصلة تساهمياً**؛ ولا ترمّز SMILES تشابكها الميكانيكي. وتمثّل ذرات نيتروجين البريدل المبرطنة الموضّحة مواقع نموذجية للبرطنة.

$m/z = 591$: الحلقة الكبيرة E المحتوية على ثنائي البيريدين والمبرطنة بيروتون واحد

SMILES: [nH+]1c(-c2c(C)cc(OC)c2C)cccc1-c1cccc(-c2c(C)cc(OCc4ccc(OC5ccc(C3)cc5)cc4)cc2C)n1

[4]كاتينان ميرطن بثلاثة بروتونات يحتوى على سيكلو[48]كربون وثلاث حلقات E

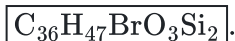
SMILES:

C1#CC#CC#CC#CC#CC#CC#CC#CC#CC#CC#CC#CC#CC#CC#CC#CC#CC#CC#CC#C1.
[nH+]1c(-c2c(C)cc(O3)cc2C)cccc1-c1cccc(-
c2c(C)cc(OCc4ccc(Oc5ccc(C3)cc5)cc4)cc2C)n1.[nH+]1c(-c2c(C)cc(O3)cc2C)cccc1-
c1cccc(-c2c(C)cc(OCc4ccc(Oc5ccc(C3)cc5)cc4)cc2C)n1.[nH+]1c(-
c2c(C)cc(O3)cc2C)cccc1-c1cccc(-c2c(C)cc(OCc4ccc(Oc5ccc(C3)cc5)cc4)cc2C)n1

[3] كاتينان مبرطن بېروتونين ىحتوى على سىكلو [48] كربون وحلقته E $m/z = 879$

SMILES:

C1#CC#CC#CC#CC#CC#CC#CC#CC#CC#CC#CC#CC#CC#CC#CC#CC#CC#CC#CC#CC#CC#C1.
[nH+]1c(-c2c(C)cc(O3)cc2C)cccc1-c1cccc(-

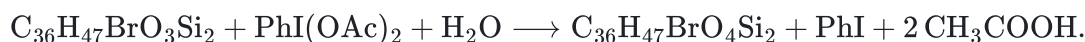


I — الباراكينول الطرفي المتكوّن بنزع عطرية H بالأكسدة

SMILES: Brc1ccc([C@]2(O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(c3ccc(C4(O)C=CC(=O)C=C4)cc3)C=C2)cc1

يتحوّل الفينول الطرفي إلى سيكلوهكسا-2,5-ديين-1-ون. وتكتسب ذرة الكربون في موضع بارا، التي تحمل أصلاً بقية الجزيء، مجموعة OH.

تُوازَن الأكسدة ذات الإلكترونين وفق المعادلة



إذًا، يحتوي I على وحدة السيكلوهكساديين المحمية الأصلية، ووحدة هيدروكسي سيكلوهكساديينون جديدة.

J — ناتج الإضافة الثاني من نوع سيس-ديول

SMILES: Brc1ccc([C@]2(O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(c3ccc([C@]4(O)C=C[C@](O)(c5ccc(Br)cc5)C=C4)cc3)C=C2)cc1

ينزع NaH بروتون مجموعة OH المتكوّنة حديثاً في I. ثم يضاف 4-بروموفينيل ليثيوم إلى الكيتون المتبقي، كما في تكوّن F.

أصبح تسلسل السلسلة المؤلفة من خمس حلقات الآن

بروموفينيل-ديين محمي-فينيلين-ديين ديول-بروموفينيل.

صيغة J هي $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{Br}_2\text{O}_4\text{Si}_2$.

K — طليعة ثنائية البروميد محمية بأربع مجموعات TES

SMILES: Brc1ccc([C@]2(O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(c3ccc([C@]4(O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(c5ccc(Br)cc5)C=C4)cc3)C=C2)cc1

يحمي مكافئان إضافيان من TESCl مجموعتي الهيدروكسيل الحرّتين في J. ولذلك يحتوي K على أربعة إيثرات TES وبروميدَي أريل طرفيين:

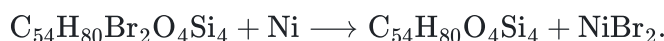


[5] — L-سيكلوبارافينيلين محمي بأربع مجموعات TES ومنزوع العطرية في وحدتين

SMILES: c1%10ccc([C@]2(O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(c3ccc([C@]4(O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(c5ccc-%10cc5)C=C4)cc3)C=C2)cc1

يربط الاقتران داخل الجزيء بواسطة النيكل بين ذرتي الكربون العطريتين اللتين كانتا تحمّلان البروم أصلاً. وبذلك يُغلق الطوق المؤلف من خمس وحدات.

معادلة الاقتران الصافية الموزونة هي

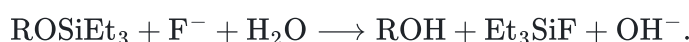


تتفق الصيغة الناتجة مع ما ورد في المسألة:

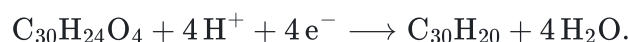


يمثّل المكافئان الموضّحان من معقّد النيكل كمية الكاشف المستخدمة تجريبياً؛ أما موازنة الأكسدة والاختزال الصافية فتستهلك مكافئاً واحداً من Ni(0).

أخيراً، يزيل الفلوريد مجموعات TES الأربع جميعها. ولكل مجموعة، يمكن تمثيل المعالجة الختامية بالحلمهة وفق المعادلة



صيغة التترول الناتج هي $C_{30}H_{24}O_4$. ثم تعطي الأرمته الاختزالية [5]CPP. ونصف معادلة الاختزال الموزونة هو



يوفر القصد (II) الإلكترونات:



الاسم: [5]سيكلوبارافينيلين.

SMILES: c1%10ccc(-c2ccc(-c3ccc(-c4ccc(-c5ccc-%10cc5)cc4)cc3)cc2)cc1

6.6 — وحدة بناء البورفيرين

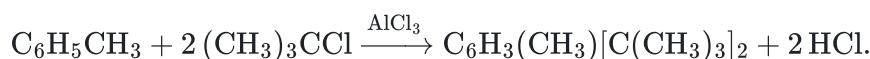
نعرّف Ar هنا بأنه 3,5-ثنائي ثالثي بيوتيل فينيل.

3,5 — M-ثنائي ثالثي بيوتيل تولوين

SMILES: Cc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1

في ظروف الألكلة الخاضعة للتحكم الديناميكي الحراري، تتخذ المجموعات المستبدلة الضخمة الترتيب المتناوب 1,3,5، متجنباً تجاوز مجموعتي الميثيل وثالثي البيوتيل.

معادلة الألكلة الصافية هي



لـ M بيئات البروتونات الأربع المطلوبة:

1. مجموعة الميثيل، 3 H؛
2. مجموعتا ثالثي البيوتيل المتكافئتان، 18 H؛
3. البروتونان العطريان H2 و H6، 2 H؛
4. البروتون العطري H، 1 H.

3,5 — N-ثنائي ثالثي بيوتيل بنزالدهيد

SMILES: O=Cc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1

يُبروم NBS، مع بادئ بيروكسيدي، مجموعة الميثيل البنزيلية:



الوسيط هو بروميد 3,5-ثنائي ثالثي بيوتيل البنزيل.

SMILES: BrCc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1

يُجري HMTA، متبوعاً بالحلمهة الحمضية، تحويل سومييه إلى الألدهيد. وبكتابة نواتج حلمهة الأمين بصورها المتعادلة نحصل على المعادلة الصافية الموزونة



تكون الأمينات مبرطنة في وسط التفاعل الحمضي.

5,15 — O-بيس(3,5-ثنائي ثالثي بيوتيل فينيل)بورفيرين الزنك (II)

SMILES: CC(C)(C)c1cc(-c2c3[n]4->[Zn+2]56<-[n]7c(cc8ccc2[n]->58)C=Cc7c(-c2cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c2)c2ccc(cc4C=C3)[n-]>62)cc(C(C)(C)C)c1

يوفر جزيئان من الألدهيد وجزيئان من ثنائي البيروليل ميثان هيكل البورفيرين. وتصبح ذرتا الكربون المشتقتان من الألدهيد ذرتي كربون ميزو متقابلتين تحملان Ar. ويحتفظ موضعاً ميزو الآخران بالهيدروجين.

تكون الموازنة الكلية للتكاثف والأكسدة بواسطة DDQ

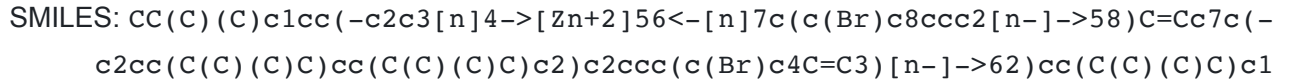


ثم يحل الزنك، عند إدخاله، محلّ بروتوني N-H الداخليين:

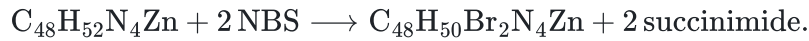


تتضمّن صيغة SMILES صراحةً روابط تناسقية مانحة من N إلى Zn. وتتناسق ذرات النيتروجين الأربع في البورفيرين مع الزنك بترتيب مرتّبٍ مستوٍ تقريباً؛ ولا تحدّد صيغة SMILES نفسها هذه الهندسة.

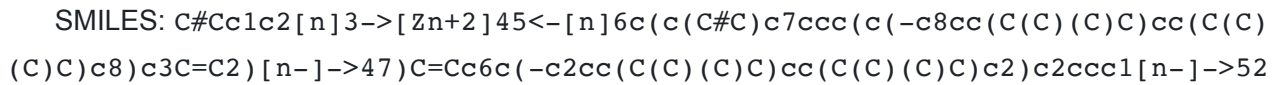
10,20 — Q-ثنائي برومو-5,15-بيس(3,5-ثنائي ثالثي بيوتيل فينيل)بورفيرين الزنك(II)



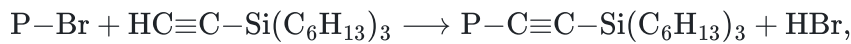
يستبدل NBS ذرتي الهيدروجين المتبقيتين في موضعي ميزو بالبروم. والموازنة الصافية هي



10,20 — R-ثنائي إيثاينيل-5,15-بيس(3,5-ثنائي ثالثي بيوتيل فينيل)بورفيرين الزنك(II)



يخضع كل بروميد في موضع ميزو لاقتران سونوغاشيرا مع الأسيتيلين المحمي بثلاثي هكسيل سيليل:



حيث يرمز P إلى بقية هيكل البورفيرين.

ثم يزيل الفلوريد كلتا مجموعتي الحماية السيليليتين. ولكل مجموعة إيثاينيل،

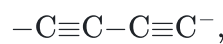


ولذلك يحتوي R على مجموعتي إيثاينيل طرفيتين متقابلتين، وصيغته $C_{52}H_{52}N_4Zn$. ويولّد الاقتران التأكسدي لهذه المجموعات الطرفية لاحقاً وصلات البوتا-1,3-دايين بين وحدات البورفيرين في P6.

6.7 — عدّ إلكترونات π الشاملة

احسب فقط المدارات التي تنتمي إلى مسار مترافق متصل واحد حول الحلقة النانوية بأكملها.

تُسهم كل وحدة بورفيرين بـ 10 إلكترونات π على طول المسار بين موضعي ميزو المتقابلين الحاملين لوحدة الربط. ويُسهم كل جسر بوتا-1,3-دايين،



بـ 4 إلكترونات π : إذ ينتمي نظام واحد فقط من نظامي π المتعامدين في كل رابطة ثلاثية إلى مسار المترافق الشامل.

بوجود ست وحدات بورفيرين وستة جسور بوتا-1,3-دايين،

$$N_{\pi} = 6(10) + 6(4) = 84.$$

بعد نزع $n(e)$ من الإلكترونات، يكون شرط هوكل

$$84 - n(e) = 4k + 2.$$

يعطي نزع إلكترون واحد 83، وهو ما لا يحقق الشرط. ويعطي نزع إلكترونين

$$82 = 4(20) + 2.$$

ولذلك، وفق معيار العدّ لهوكل المطلوب،

$$n(e) = 2, \quad n(t) = 82.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

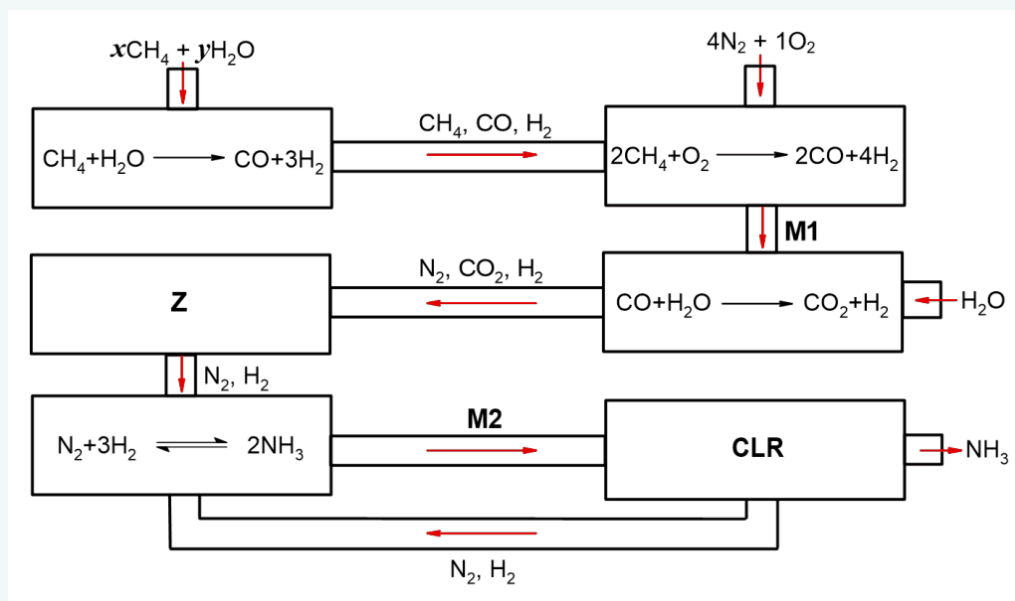
المسألة 7: تثبيت النيتروجين

T7. تثبيت النيتروجين

7%

Σ	7.7	7.6	7.5	7.4	7.3	7.2	7.1
54	13	6	6	3	15	8	3

تُعدّ عملية هابر-بوش الطريقة الصناعية الرئيسية لإنتاج الأمونيا. يوضّح المخطط المبسّط أدناه مصنعًا لتخليق الأمونيا.



الشكل 1. M1 - المزيج 1، M2 - المزيج 2، Z - غاسل CO_2 ، CLR - مبرّد

في الحسابات التالية، افترض أن جميع التفاعلات في الشكل 1 تتم بصورة كمية، باستثناء تكوين NH_3 .

7.1 ضع علامة أمام الغازات الموجودة في M1 وM2؛ وضع علامة أمام العلاقة الصحيحة بين x و y . 3.0 درجات

	CH_4	H_2O	CO	O_2	H_2	N_2	NH_3	CO_2
M1								
M2								

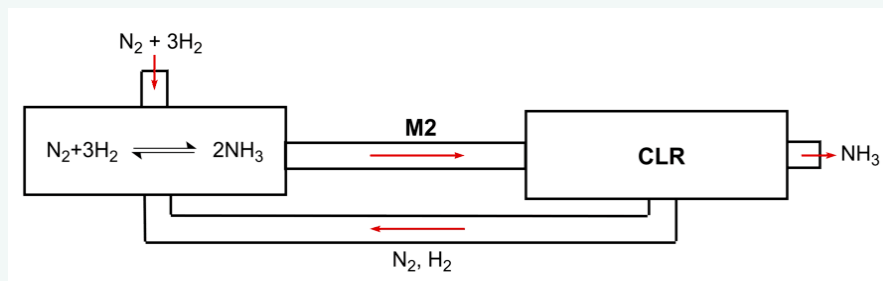
$x > y$	$x = y$	$x < y$

بدأ تشغيل مجمّع لإنتاج الأمونيا بطاقة إنتاجية قدرها 660,000 طن سنوياً في مصنع نافوي آزوت في أوزبكستان، الذي يعمل بمردود إجمالي قدره 97.0%.

7.2 احسب كتلة CH_4 (بالطن) المطلوبة سنوياً لإنتاج 660,000 طن من الأمونيا، إذا كان نافوي آزوت يعمل وفقاً للشكل 1. 8.0 درجات

اعتبر نموذجاً لنظام تفاعل حقيقي يتضمن إعادة تدوير المتفاعلات. يعمل نظام مفتوح بصورة دورية. تتكون كل دورة من أربع خطوات:

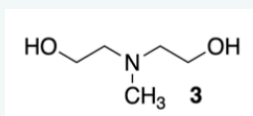
1. يُغذَّى المفاعل بعد كل دورة بمزيج ذي نسبة ستوكيومترية $N_2 : H_2 = 1 : 3$ ، ومقدار كلي قدره n_0 مول.
 2. يجري التفاعل بمردود ثابت قدره $\eta = 0.150$.
 3. تُفصل الأمونيا بالإسالة.
 4. تُعاد الغازات التي لم تتفاعل إلى المفاعل.
- تُكرَّر الدورة حتى بلوغ المردود الإجمالي المطلوب.



الشكل 2. M2 - المزيج 2، CLR - مبرّد.

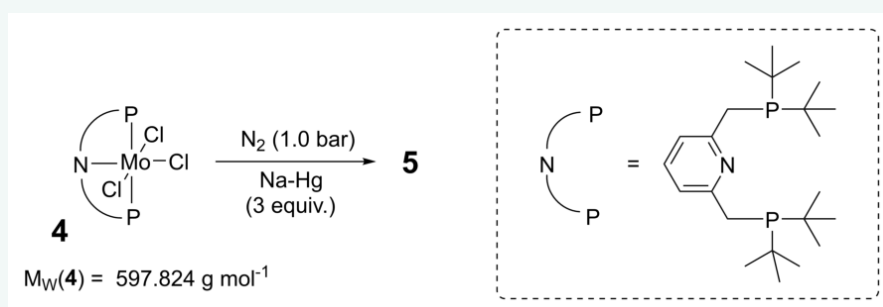
7.3

- (a) احسب كمية النيتروجين الموجودة في النظام بعد الدورة الثامنة والخمسين (قبل إضافة الدفعة التاسعة والخمسين من المزيج)، إذا كان $n_0 = 4$ مول. أعطِ النتيجة بأربع منازل عشرية. تلميح: يلزم استخدام صيغة مجموع حدود متتالية هندسية.
- (b) احسب عدد الدورات اللازمة لزيادة المردود الإجمالي من 15.0% إلى 97.0%. 15.0 درجة يُستخدم محلول مائي من 3 لإزالة CO_2 من المزيج.



7.4 اكتب معادلة هذا التفاعل. 3.0 درجات

يُحصل على المعقد 5 بتثبيت النيتروجين الجزيئي وفق المخطط أدناه.

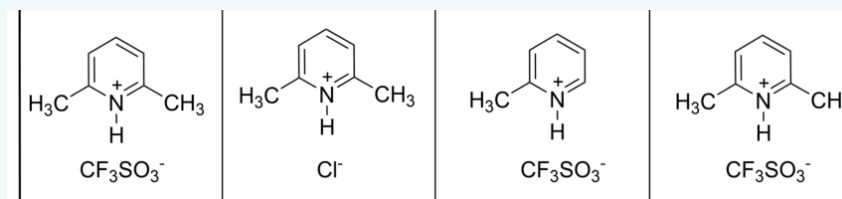


- 7.5 ارسم بنية 5 باستخدام تمثيل مبسّط للربيط. لاحظ أن 1.00 g من 4 تتفاعل ستوكيومترياً مع 94.97 cm³ من N_2 عند 273.15 K و 1.0 bar. 6.0 درجات

دُرس تأثير عوامل اختزال ومواد مضافة مختلفة في مردود NH_3 . تُعرض أدناه التوليفات المختلفة من Red و Ad، والقيم المقابلة لها من E° و pK_a ، إلى جانب مردود NH_3 الناتج.

Red





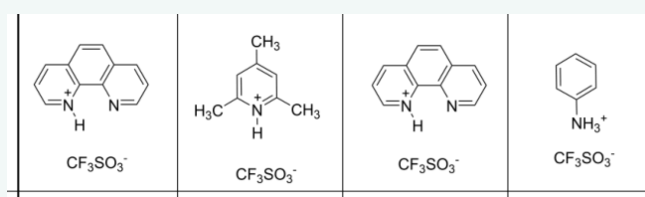
4	3	2	1	#
1.15-	1.15-	1.15-	0.88-	E° (V)
14.4	13.9	14.4	14.4	pK_a
11.8	9.1	0.7	0	مردود NH_3 (مول)

7.6 رتّب توليفات Red/Ad التالية A-D ترتيباً تنازلياً بحسب مردود الأمونيا. **6.0** درجات

Red



Ad



D	C	B	A	#
1.10-	1.10-	1.10-	0.09-	E° (V)
10.6	13.7	15.0	13.7	pK_a

يمكن أيضاً تثبيت النيتروجين بواسطة النتريدات الثنائية (مركبات تحتوي على N^{3-}). حُضِرَت النتريدات 7، 8، 9 من هذا النوع انطلاقاً من العناصر النقية. وعند تسخينها مع SiO_2 ، تتكوّن بلورات حمراء من مركّب مستقر 10 بوصفه الناتج الوحيد. أبسط صيغة ممكنة تصف بنية المركّب 10 هي $\text{Q}_\alpha\text{R}_\beta\text{S}_2\text{T}[\text{Si}_{12}\text{N}_{24}]$. إضافة إلى ذلك:

1. الكسور الكتلية للنيتروجين هي $w(\text{N})_7 = 9.16\%$ ، $w(\text{N})_8 = 18.90\%$ ، و $w(\text{N})_9 = 39.94\%$.
2. **R** و **Q** كاتيونان فلزيان في أعلى حالة أكسدة لهما.
3. **S** أنيون أحادي الذرة.
4. **T** أنيون ذو شكل رباعي السطوح.
5. للتكوّن الكمي للمركّب 10، تكون نسبة الكتل **9 : 8 : 7** = SiO_2 : 1.00 : 3.27 : 2.96 : 5.09.

7.7 حدّد الصيغ الأولية للمركّبات 7-10. بيّن تركيب الأنيونين **S** و **T**. **13.0** درجة

الثوابت الفيزيائية والمعادلات

الثوابت

الثابت	القيمة
ثابت أفوغادرو	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

الثابت	القيمة
ثابت الغازات العام	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
ثابت فاراداي	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
ثابت بلانك	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
سرعة الضوء في الفراغ	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
كتلة الإلكترون	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
شحنة الإلكترون	$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
الضغط القياسي	$P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
الحاصل الأيوني للماء عند 25°C	$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$
صفر المقياس المئوي	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
الإلكترون فولت	$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
الواط	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
الكولوم	$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$
النانومتر	$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$
الأنغستروم	$1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
الطن المتري	$1 \text{ ton} = 1000 \text{ kg}$
التر	$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$

المعادلات

المعادلة	التعبير
قانون الغاز المثالي	$PV = nRT$
قانون دالتون	$P_i = x_i P$
قانون بير-لامبرت	$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$
طاقة الفوتون	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
الحرارة وتغير درجة الحرارة	$Q = nC_m \Delta T$
تعريف طاقة غيبس	$G = H - TS$
طاقة غيبس وثابت الاتزان	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$
اعتماد تغير الإنتالبي على درجة الحرارة (عند $\Delta_r C_p = \text{const}$)	$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \Delta_r C_p (T_2 - T_1)$
اعتماد تغير الإنتروبي على درجة الحرارة (عند $\Delta_r C_p = \text{const}$)	$\Delta_r S_{T_2} = \Delta_r S_{T_1} + \Delta_r C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$
معادلة هندرسون-هاسلباخ	$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[A^-]}{[HA]}$
متوسط سرعة التفاعل	$r = \frac{\Delta c}{\Delta t}$
قانون السرعة	$r = k[A]^x[B]^y$
قانون أرهينيوس	$k = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$
قانون السرعة المتكامل لتفاعل من الرتبة الأولى	$kt = \ln \frac{c_0}{c} : c = c_0 e^{-kt}$

المعادلة	التعبير
زمن بقاء متفاعل في تفاعل من الرتبة الأولى	$\tau = \frac{1}{k}$
قانون السرعة المتكامل لتفاعل من الرتبة n ($n \neq 1$)	$kt = \frac{1}{n-1} (c^{1-n} - c_0^{1-n})$ ، حيث $n \neq 1$
تركيز وسيط في تفاعل متتابع: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$	$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$
نسبة النواتج في التفاعلات المتنافسة: $A \xrightarrow{k_2} C, A \xrightarrow{k_1} B$	$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$
معادلة ميكائيليس-منتن	$r_0 = r_{\max} \frac{[S]_0}{K_M + [S]_0}$
مساحة السطح النوعية	$s = \frac{S}{m}$
المتتاليات: الحسابية والهندسية	$a_n = a_1 q^{n-1}$ ؛ $a_n = a_1 + d(n-1)$
مجموع متتالية هندسية	$\sum_{k=0}^n a_1 q^k = a_1 \frac{q^{n+1} - 1}{q - 1}$
حجم كرة نصف قطرها r	$V = \frac{4}{3} \pi r^3$
مساحة سطح كرة نصف قطرها r	$S = 4 \pi r^2$
حجم مخروط نصف قطر قاعدته r وارتفاعه h	$V = \frac{1}{3} \pi r^2 h$
حجم أسطوانة نصف قطر قاعدتها r وارتفاعها h	$V = \pi r^2 h$

اعتبر جميع الغازات مثالية.

في حسابات ثابت الاتزان، تُنسب جميع التراكيز إلى التركيز 1 mol dm^{-3} .

1																	2
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	18 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 238.03	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.

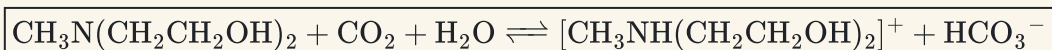
الإجابات

- **7.1:** ضع علامة أمام CO، وH₂، وN₂ للمزيج **M1**؛ وضع علامة أمام H₂، وN₂، وNH₃ للمزيج **M2**. ضع علامة أمام $x > y$.

- 7.2: سنوياً CH_4 طن من 2.80×10^5 .

- 7.3(a):** $5.6662 \text{ mol من } \text{N}_2$

- **7.3(b):** دورة إجمالي 189 ، أو 188 دورة إضافية بعد الدورة الأولى، التي تعطي مردوداً قدره 15.0%.
- **7.4:**



- **7.5: 5** هو $[\text{Mo}_2(\text{L})_2(\text{N}_2)_5]$: مركزان من الموليبدنوم(0) ثمانية السطوح، يحمل كل منهما ربيطة PNP ثلاثية السن L وربطتين طرفيتين من ثنائي النيتروجين، وتربط بينهما ربيطة جسرية واحدة من ثنائي النيتروجين ترتبط من طرف بكل مركز.
- **7.6:** $B > C > D > A$ ، بترتيب تنازلي لمردود الأمونيا.

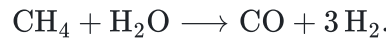
• 7.7 : 7 = نتريد اللانثانوم(III)، LaN : 8 = نتريد الكالسيوم، Ca₃N₂ : 9 = نتريد السيليكون، Si₃N₄. الصيغة الأولية للمركب 10 هي $\text{Ca}_9\text{La}_5\text{Si}_{13}\text{N}_{25}\text{O}_5$ ، وتُكتب بنيوياً على الصورة $[\text{Ca}_9\text{La}_5\text{O}_2[\text{SiNO}_3][\text{Si}_{12}\text{N}_{24}]]$. وعليه، فإن S هو O^{2-} ، و T هو $[\text{SiNO}_3]^{5-}$ رباعي السطوح.

الحل

7.1 — الغازات في المزيجين

الأنواع الجزيئية المستخدمة في العملية هي الميثان C، والماء O، وأحادي أكسيد الكربون $[-C] \# [O+]$ ، وثنائي الأكسجين $O=O$ ، وثنائي الهيدروجين $[H][H]$ ، وثنائي النيتروجين $N \# N$ ، والأمونيا N، وثنائي أكسيد الكربون $O=C=O$.

تجري في المفاعل الأول عملية الإصلاح بالبخار:



يحتوي التيار الخارج منه على ميثان لم يتفاعل، وأحادي أكسيد الكربون، والهيدروجين. وقد استهلك الماء، بينما تبقى الميثان؛ ولذلك،

$$x > y.$$

يتفاعل الميثان المتبقي بعد ذلك بصورة كمية مع الأكسجين المدخل برفقة النيتروجين:



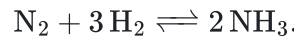
وبالتالي، مباشرة بعد هذا المفاعل،

$$\text{M1} : \text{CO}, \text{H}_2, \text{N}_2.$$

تفاعل إزاحة غاز الماء اللاحق هو



يزيل الغاسل ثنائي أكسيد الكربون الناتج، ويُبقى النيتروجين والهيدروجين لتخليق الأمونيا:



نظرًا إلى أن تكون الأمونيا غير تام، فإن التيار الخارج من مفاعلها يحتوي على الناتج ومتفاعلات لم تتفاعل:

$$\text{M2} : \text{H}_2, \text{N}_2, \text{NH}_3.$$

يجب عدم وضع علامة في أي مربعات أخرى.

7.2 — الاحتياج السنوي من الميثان

اتخذ أساسًا للحساب 1 mol من الأكسجين المُزوّد مع 4 mol من النيتروجين.

في المفاعل الأول، يتفاعل y مول من الميثان مع y مول من الماء. وتكون كمية الميثان المتبقي $x - y$ مول. يستهلك المفاعل الثاني 2 مول من الميثان لكل مول من الأكسجين، ومن ثم

$$x - y = 2.$$

قبل تفاعل الإزاحة، تكون الكميات

$$n(\text{CO}) = y + 2, \quad n(\text{H}_2) = 3y + 4.$$

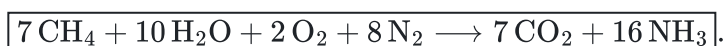
ينتج عن تحويل كل أحادي أكسيد الكربون إلى ثنائي أكسيد الكربون $y + 2$ مول إضافية من الهيدروجين. وبالتالي

$$n(\text{H}_2) = 4y + 6.$$

تتطلب كمية النيتروجين البالغة 4 mol كمية قدرها 12 mol من الهيدروجين لتخليق الأمونيا ستوكيومترياً:

$$4y + 6 = 12, \quad y = 1.5, \quad x = 3.5.$$

إذن، توفر 3.5 mol من الميثان المتفاعلات اللازمة لإنتاج 8 mol من الأمونيا. وباستخدام معاملات صحيحة، يكون التفاعل النظري الكلي



الكتل المولية المحسوبة من الجدول المعطى هي

$$M(\text{CH}_4) = 12.01 + 4(1.008) = 16.042 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(\text{NH}_3) = 14.01 + 3(1.008) = 17.034 \text{ g mol}^{-1}.$$

مع أخذ المردود الإجمالي في الحسبان،

$$m(\text{CH}_4) = \frac{660\,000 \text{ tons}}{0.970} \frac{7}{16} \frac{16.042}{17.034} = 280\,344.6 \text{ tons}.$$

وعليه،

$$m(\text{CH}_4) = 2.80 \times 10^5 \text{ tons year}^{-1}.$$

7.3 (a) — النيتروجين المتبقي بعد 58 دورة

تحتوي كل دفعة جديدة على

$$a = \frac{n_0}{4} = 1 \text{ mol}$$

من النيتروجين. لتكن كمية النيتروجين الذي لم يتفاعل بعد الدورة k ، عقب إزالة الأمونيا وقبل الإضافة التالية. الكسر الذي لا يتفاعل في كل دورة هو

$$q = 1 - \eta = 0.850.$$

العلاقة التكرارية هي

$$r_k = q(r_{k-1} + a), \quad r_0 = 0.$$

وعليه،

$$r_k = a(q + q^2 + \cdots + q^k) = a \frac{q(1 - q^k)}{1 - q}.$$

عند $k = 58$

$$r_{58} = (1 \text{ mol}) \frac{0.85(1 - 0.85^{58})}{0.15} = 5.6662099726 \text{ mol}.$$

بأربع منازل عشرية،

$$r_{58} = 5.6662 \text{ mol of N}_2.$$

7.3 (b) — الدورات اللازمة لبلوغ مردود إجمالي قدره 97.0%

بعد k دورة، تكون الكمية الكلية للنيتروجين المدخل ka ، والكمية المتحوّلة $ka - r_k$. وبالتالي، يكون المردود التراكمي للأمونيا

$$Y_k = \frac{2(ka - r_k)}{2ka} = 1 - \frac{q(1 - q^k)}{k(1 - q)}.$$

إذن

$$Y_k = 1 - \frac{0.85(1 - 0.85^k)}{0.15k}.$$

الشرط المطلوب هو $Y_k \geq 0.970$. والقيمتان المتتاليتان اللتان تقع بينهما العتبة هما

$$Y_{188} = 0.9698581560 = 96.9858\%,$$

$$Y_{189} = 0.9700176367 = 97.0018\%.$$

يزداد المردود الإجمالي مع عدد الدورات، لذا فإن الحد الأدنى هو

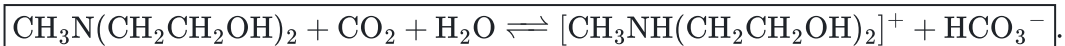
$$\boxed{\text{دورة إجمالاً 189}}.$$

بما أن الدورة الأولى تعطي 15.0%، فهذا يعني **188 دورة إضافية بعد الأولى**. يُضاف متفاعل جديد في كل دورة؛ أما إجراء حساب لإعادة تدوير شحنة ابتدائية واحدة مرارًا فسيصنف نظامًا مختلفًا.

7.4 — امتصاص ثنائي أكسيد الكربون

المركب **3** هو **N-ميثيل ثنائي إيثانول أمين**، وتمثيله بصيغة SMILES هو CN(CCO)CCO.

وهو أمين ثالثي. في المحلول المائي، يستقبل بروتونًا عندما يُكوّن ثنائي أكسيد الكربون المذاب هيدروجين الكربونات:

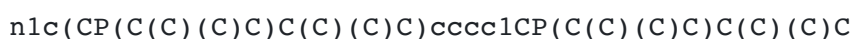


النواتج هما **N-ميثيل ثنائي إيثانول أمونيوم**، وتمثيله بصيغة SMILES هو C[NH+](CCO)CCO، و**هيدروجين الكربونات (البكربونات)**، وتمثيله بصيغة SMILES هو O=C([O-])O.

لا يحتوي الأمين في البداية على هيدروجين مرتبط بالنتروجين، لذا فإن الناتج الصافي المناسب للامتصاص هو هيدروجين الكربونات، لا كربامات الأمين المعتادة.

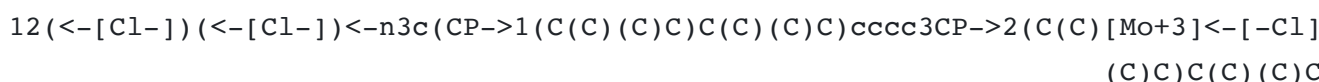
7.5 — بنية المعقد 5

لنرمز إلى الرابطة الكاشية المتعادلة بالرمز *L*. اسمها **2,6-بيس[(ثنائي ثالثي-بوتيل فوسفينو)ميثيل]بيريدين**، وتمثيلها بصيغة SMILES هو:



تتناسق عبر ذرتي الفوسفور وذرة نيتروجين البيريدين، لتعطي ترتيبًا زوالياً $P,N,P-\kappa^3$.

المعقد الابتدائي **4** هو **ثلاثي كلوريدو(L)الموليبيدينوم(III)**، [MoCl3(L)]. وتمثيله بصيغة SMILES مع الروابط التناسقية هو:



كمية **4** هي

$$n(4) = \frac{1.00 \text{ g}}{597.824 \text{ g mol}^{-1}} = 1.672733 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

بالنسبة إلى النيتروجين،

$$n(\text{N}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.0 \times 10^5 \text{ Pa})(94.97 \times 10^{-6} \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(273.15 \text{ K})} = 4.181915 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

وعليه،

$$\frac{n(\text{N}_2)}{n(4)} = 2.50005 \approx \frac{5}{2}.$$

إذن، تحتوي أبسط وحدة للناتج على ذرتي موليبيدينوم وخمسة جزيئات من ثنائي النيتروجين.

تحتزل ثلاثة مكافئات من الصوديوم كل مركز موليبيدينوم(III) إلى موليبيدينوم(0)، مع إزالة أيونات الكلوريد الثلاثة على هيئة كلوريد الصوديوم. ومعادلة التحضير الموزونة هي



تمثيل الوحدة الصيغية لكلوريد الصوديوم بصيغة SMILES هو [+Na].[Cl-]؛ ويؤدي الزئبق دور وسط الملغم.

البنية المتوقعة هي **μ-ثنائي النيتروجين-بيس[بيس(ثنائي النيتروجين)(L)الموليبيدينوم(0)]**:

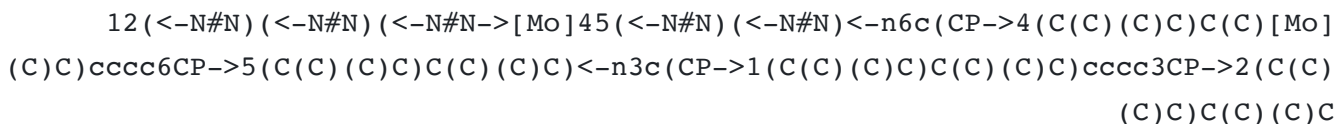
- ارسم مركزي موليبيدينوم تربط بينهما قنطرة خطية $\text{Mo}-\text{N}\equiv\text{N}-\text{Mo}$ ، يرتبط كل طرف منها بأحد المركزين.
- اربط رابطة PNP ثلاثية السن واحدة بكل ذرة موليبيدينوم.
- اربط بكل ذرة موليبيدينوم ربيطتين إضافيتين طرفيتين من ثنائي النيتروجين، ترتبط كل منهما من طرف واحد.

- يكون كل مركز موليبيدينوم ثماني السطوح تقريباً. تقع ربيطتا ثنائي النيتروجين الطرفيتان في وضع متقابل إحداهما بالنسبة إلى الأخرى؛ وتقع ربيطة ثنائي النيتروجين الجسرية في وضع متقابل بالنسبة إلى نيتروجين البيريدين.

عندئذ يكون كل فلز مركزاً ذا 18 إلكترونًا:

$$18 = (\text{ثنائي نيتروجين جسري}) + 2 + (\text{ربيطتا ثنائي نيتروجين طرفيتان}) + 4 + 6 + 6 \text{ (Mo(0) } d^6)$$

تمثيل SMILES بالروابط التناسقية الذي يحدد هذا الترابط هو:



يحدد هذا التمثيل بصيغة SMILES الترابط بين الذرات المانحة والفلز؛ أما الهندسة ثمانية السطوح وعلاقات الوضع المتقابل فتحددها تعليمات الرسم أعلاه.

7.6 — ترتيب توليفات عامل الاختزال/المادة المضافة

تُظهر مقارنة التوليفتين 1 و4 في الجدول التجريبي المعطى أن عامل الاختزال الأقوى، ذا الجهد الأكثر سلبية، يدعم تكوّن الأمونيا. وللتوليفة A جهد أقل سلبية بكثير، وهو -0.09 V ، لذا يُتوقع أن تعطي أدنى مردود.

للتوليفات B وC وD الجهد نفسه لعامل الاختزال والأيون المقابل نفسه. وترتبط مقارنة التوليفتين التجريبتين 3 و4 بين ارتفاع pK_a للمادة المضافة، الذي يقابل حمضاً أضعف، وارتفاع مردود الأمونيا. وبتطبيق هذا الاتجاه نحصل على

$$pK_a(B) = 15.0 > pK_a(C) = 13.7 > pK_a(D) = 10.6.$$

وعليه، فإن الترتيب المقصود تنازلياً بحسب المردود هو

$$B > C > D > A.$$

7.7 — تعيين النتريدات والمركب 10

لنتريد ثنائي $E_a N_b$ ، لتكن حالة أكسدة العنصر E هي $+z$. بما أن النيتروجين موجود على هيئة نتريد، فإن

$$az = 3b.$$

الكسر الكتلي للنيتروجين فيه هو

$$w(N) = \frac{14.01b}{aM(E) + 14.01b}.$$

باستخدام $a/b = 3/z$ ،

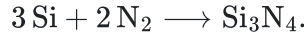
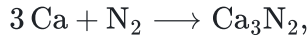
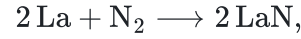
$$\frac{M(E)}{z} = \frac{14.01}{3} \left(\frac{1}{w(N)} - 1 \right).$$

تؤدي النسب المئوية الثلاث المعطاة إلى التعيينات التالية:

المركب	$M(E)/z$, g mol^{-1}	التعيين	الصيغة	الكسر الكتلي المحسوب للنيتروجين
7	46.3125	$M(E) \approx 138.94$, $z = 3$: اللانثانوم	LaN	9.1623%
8	20.0390	$M(E) \approx 40.078$, $z = 2$: الكالسيوم	Ca ₃ N ₂	18.8992%
9	7.02254	$M(E) \approx 28.090$, $z = 4$: السيليكون	Si ₃ N ₄	39.9401%

إن 7 هو نتريد اللانثانوم(III)، وتمثيل وحدته الصيغة بصيغة SMILES هو $[La+3] \cdot [N-3]$ ؛ و8 هو نتريد الكالسيوم، وتمثيل وحدته الصيغة بصيغة SMILES هو $[Ca+2] \cdot [Ca+2] \cdot [Ca+2] \cdot [N-3] \cdot [N-3]$ ؛ و9 هو نتريد السيليكون. ويمكن تمثيل تركيب الأخير بشحنات شكلية منفصلة على الصورة $[Si+4] \cdot [Si+4] \cdot [Si+4] \cdot [Si+4] \cdot [N-3] \cdot [N-3] \cdot [N-3] \cdot [N-3]$. تعبر هذه السلاسل غير المتصلة عن التراكيب، لا عن الترابط البلوري؛ فنتريد السيليكون مادة صلبة تساهمية ممتدة.

يُمثل تكوّنهما من العناصر بالمعادلات



لإيجاد تركيب **10**، حوّل نسبة الكتل المعطاة إلى نسبة مولية:

$$M(\text{LaN}) = 152.91 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(\text{Ca}_3\text{N}_2) = 148.26 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(\text{Si}_3\text{N}_4) = 140.31 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{SiO}_2) = 60.09 \text{ g mol}^{-1}.$$

وبالتالي

$$n(\text{LaN}) : n(\text{Ca}_3\text{N}_2) : n(\text{Si}_3\text{N}_4) : n(\text{SiO}_2) = \frac{5.09}{152.91} : \frac{2.96}{148.26} : \frac{3.27}{140.31} : \frac{1.00}{60.09}.$$

بالتطبيع نحصل على

$$2.00025 : 1.19969 : 1.40043 : 1 \approx 10 : 6 : 7 : 5.$$

تحتوي هذه الكميات على

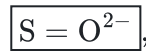


وهو ما يُختزل إلى الصيغة الأولية



تحتوي الصيغة البنائية المحددة مسبقاً على $\text{Si}_{12}\text{N}_{24}$. وبطرح هذه الوحدة، تتبقى ذرة سيليكون واحدة، وذرة نيتروجين واحدة، وخمس ذرات أكسجين، إضافةً إلى الكاتيونات الفلزية.

لذلك، لا بد أن يكون الأنيونان الأحاديان الذرة المتماثلان أيوني أكسيد:



واسمه **أكسيد**، وتمثيله بصيغة SMILES هو $[\text{O}-2]$.

بعد تخصيص ذرتي أكسجين لأيوني الأكسيد هذين، يكون تركيب الأنيون رباعي السطوح SiNO_3 . وشحنته هي

$$(+4) + (-3) + 3(-2) = -5,$$

ومن ثم



هذا هو **نتريدو ثلاثي أكسيدو سيليكات(-5)**، وتمثيله بصيغة SMILES هو $[\text{Si}][\text{N}-2](\text{O})_3$. ارسم السيليكون في مركز رباعي سطوح، مرتبطاً بذرة نيتروجين واحدة وثلاث ذرات أكسجين. مجموع الشحنات الشكلية في تمثيل SMILES هذا ذي الروابط هو -5؛ وتبقى حالة أكسدة النيتروجين -3.

إذن **10**، وهو **أوكسونتريدو سيليكات الكالسيوم واللانثانوم**، هو



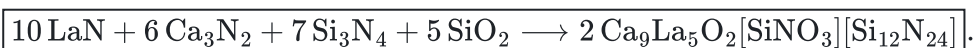
أحد التعيينات هو Ca^{2+} ، $Q = 9$ ، و $\alpha = 9$ ، و $R = \text{La}^{3+}$ ، و $\beta = 5$. وتمثيلاً الكاتيونين بصيغة SMILES هما $[\text{Ca}+2]$ و $[\text{La}+3]$ ، على الترتيب.

يؤكد توازن الشحنة النتيجة:

$$9(2) + 5(3) = 33,$$

$$2(-2) + (-5) + [12(4) + 24(-3)] = -4 - 5 - 24 = -33.$$

معادلة التخليق الموزونة هي



لم يُعط ترابط الهيكل الممتد $[\text{Si}_{12}\text{N}_{24}]^{24-}$ ، لذا لا يمكن استنتاج تمثيل بنيوي وحيد بصيغة SMILES للمركب البلوري الكامل 10 من صيغته.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

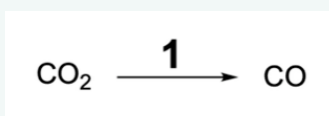
المسألة 8: إعادة تدوير ثاني أكسيد الكربون

T8. إعادة تدوير ثاني أكسيد الكربون

7%

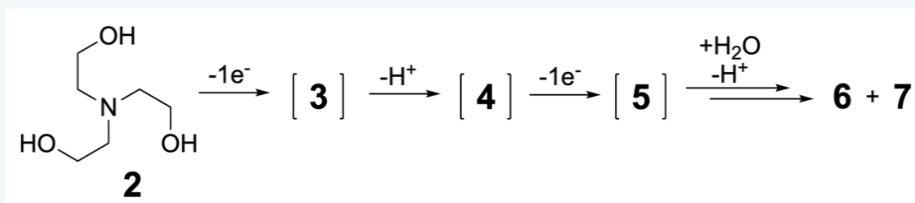
Σ	8.10	8.9	8.8	8.7	8.6	8.5	8.4	8.3	8.2	8.1
84	2	12	4	2	10	5	29	2	16	2

تُعد إزالة غاز CO_2 من الغلاف الجوي أمراً أساسياً لمكافحة تغيّر المناخ. ومن الحلول الواعدة الاختزال التحفيزي الضوئي لـ CO_2 إلى CO باستخدام الحفّاز الجزيئي 1.



8.1 اكتب نصف معادلة اختزال CO_2 إلى CO في وسط حمضي. 2.0 نقطة

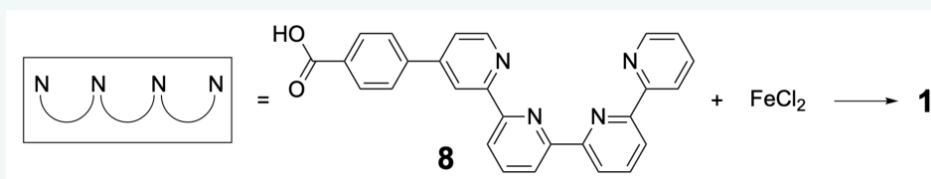
يحدث تفاعل الأكسدة المقترن باستخدام العامل المختزل المُضحي 2 في محلول مائي وفق الآلية الآتية:



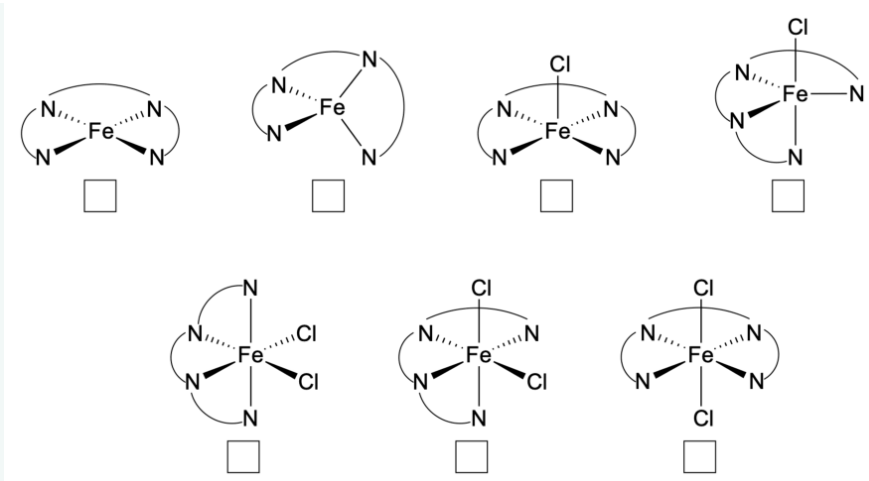
الأنواع الكيميائية 3 و4 و5 هي وسائط أيونية و/أو جذرية قصيرة العمر. ويعطي 7 مرآة فضية عند اختباره بـ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$.

8.2 ارسم بُنى 3-7. 16.0 نقطة

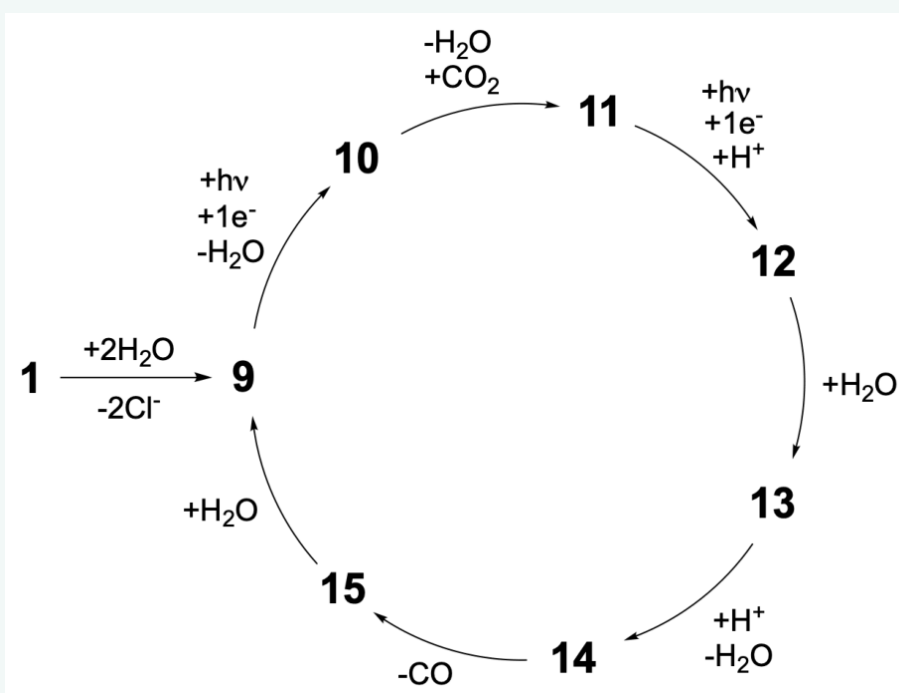
يمكن تحضير الحفّاز 1 بالتفاعل الآتي.



8.3 ضع علامة على الشكل الهندسي الصحيح لبنية 1. 2.0 نقطة



عند تحميل 1 على مادة داعمة من نتريد الكربون البلوري (C_3N_4)، يمكنه اختزال CO_2 وفق الآلية الآتية.



8.4 ارسم بُنى 9-15. استخدم التمثيل التخطيطي لليغاند 8 الموضَّح أعلاه. بالنسبة إلى 9-15، حدِّد حالة الأكسدة، OS ، وعدد التناسق، CN ، وعدد إلكترونات التكافؤ، VE ، وكذلك الشحنة الكلية لبُنى المعقَّدات المقابلة، Z . ملاحظة: تُعطى بعض المعلومات في ورقة الإجابة. 29.0 نقطة

9

$Z = \underline{\hspace{2cm}}$

$OS = \underline{\hspace{2cm}} \quad CN = \underline{\hspace{2cm}} \quad VE = \underline{\hspace{2cm}}$

10

$Z = \underline{\hspace{2cm}}$

$OS = \underline{\hspace{2cm}} \quad CN = \underline{\hspace{2cm}} \quad VE = \underline{\hspace{2cm}}$

11

$Z = \underline{\hspace{2cm}}$

$OS = +3 \quad CN = 6 \quad VE = \underline{\hspace{2cm}}$

12

$Z = \underline{\hspace{2cm}}$

$OS = \underline{\hspace{2cm}} \quad CN = 5 \quad VE = \underline{\hspace{2cm}}$

13

$$Z = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$OS = +2 \quad CN = \underline{\hspace{2cm}} \quad VE = \underline{\hspace{2cm}}$$

14

$$Z = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$OS = \underline{\hspace{2cm}} \quad CN = \underline{\hspace{2cm}} \quad VE = \underline{\hspace{2cm}}$$

15

$$Z = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$OS = \underline{\hspace{2cm}} \quad CN = \underline{\hspace{2cm}} \quad VE = 16$$

8.5 احسب عدد جزيئات الحفّاز لكل nm^2 ، N_{cat} ، من C_3N_4 المحمّل بـ 1، عندما يكون الكسر الكتلي للحفّاز $\omega_{\text{cat}} = 3.8\%$ ، إذا كانت المساحة السطحية النوعية لـ C_3N_4 تساوي $17.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. **5.0 نقطة**

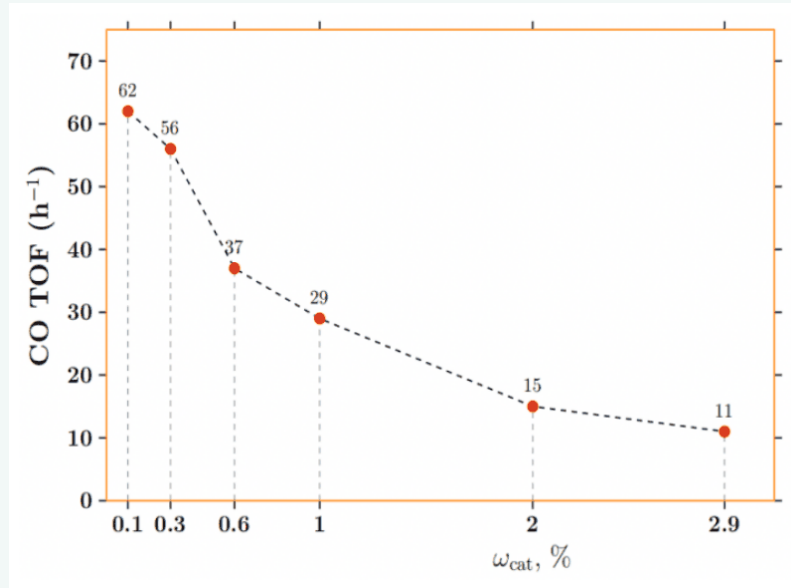
تردّد الدوران التحفيزي للحفّاز (TOF) هو عدد جزيئات الناتج المتكوّنة لكل جزيء حفّاز نشط في الساعة. تحت إضاءة صمام ثنائي باعث للضوء (LED) ($\lambda = 390 \text{ nm}$) بقدرة 50 mW، بلغ تردّد الدوران التحفيزي 8 h^{-1} لعينة مقدارها 10 mg من C_3N_4 ، محمّلة بـ 1 بكسر كتلي $\omega_{\text{cat}} = 3.8\%$

تُعطى صيغة حساب المردود الكمي فيما يأتي:

$$\varphi = \frac{\text{عدد الإلكترونات المتفاعلة}}{\text{عدد الفوتونات الساقطة}} \cdot 100\%$$

8.6 احسب المردود الكمي، $\varphi(\%)$ ، لتكوّن CO. 10.0 نقطة

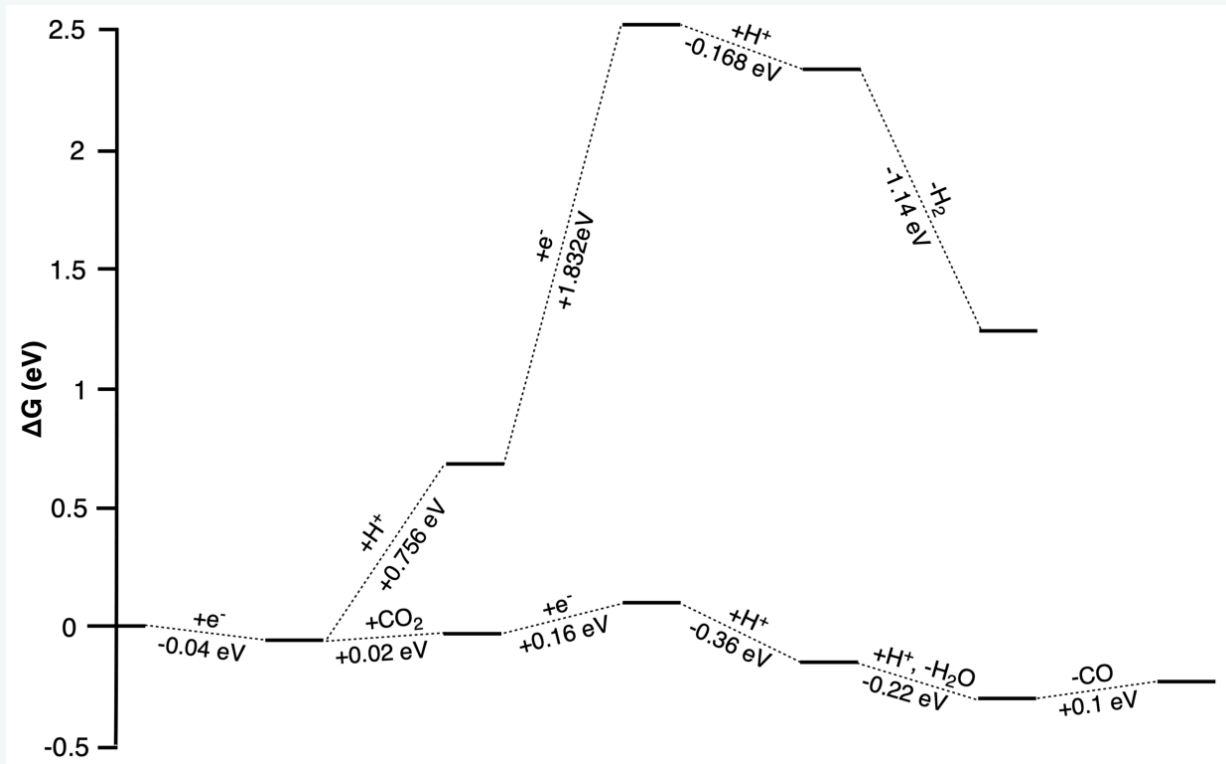
يوضّح المخطط أدناه تغيّر تردّد الدوران التحفيزي لتكوّن CO مع تغيّر ω_{cat} .



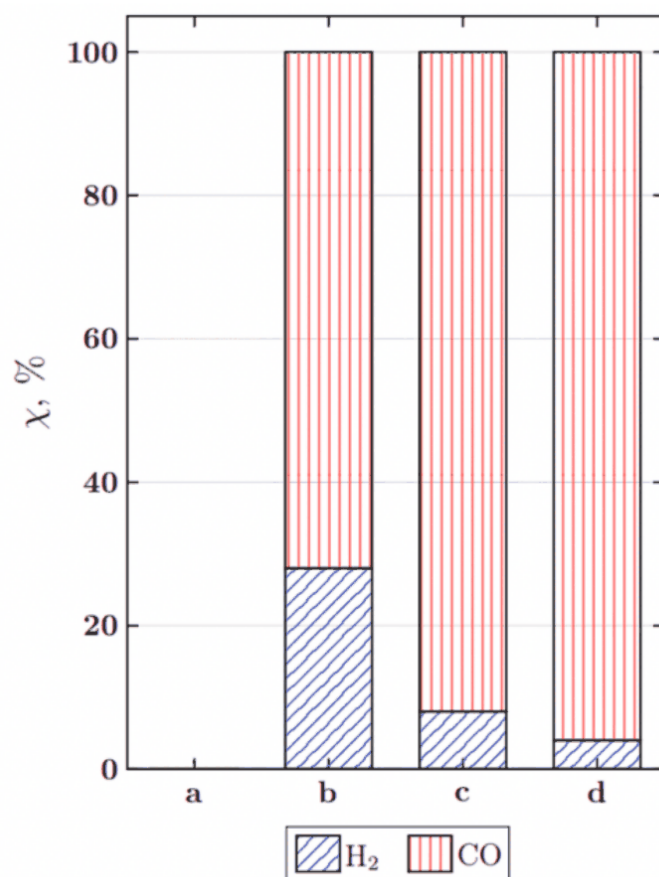
8.7 كيف يتغيّر المعدّل الكلي لتكوّن CO لكل غرام من C_3N_4 المحمّل بـ 1 مع زيادة ω_{cat} ، ضمن المجال $0.1 \leq \omega_{cat} \leq 2.9$ ؟
ضع علامة في المربع الصحيح. 2.0 نقطة

- (a) يزداد
(b) ينخفض
(c) لا يتغيّر

قد يصاحب اختزال CO_2 اختزال بروتونات إضافية. ويظهر المخطط تغيّرات طاقة غيبس خلال هذين التفاعلين.



عُرض النظام للإشعاع باستخدام صمامات ثنائية باعثة للضوء مختلفة. يوضّح المخطط أدناه النسب المئوية المولية، χ ، لـ H_2 و CO الناتجين أثناء اختزال CO_2 في أربعة ظروف مختلفة: دون تشعيع (N)، والتشعيع بضوء أحمر (R)، وأخضر (G)، وأزرق (B).

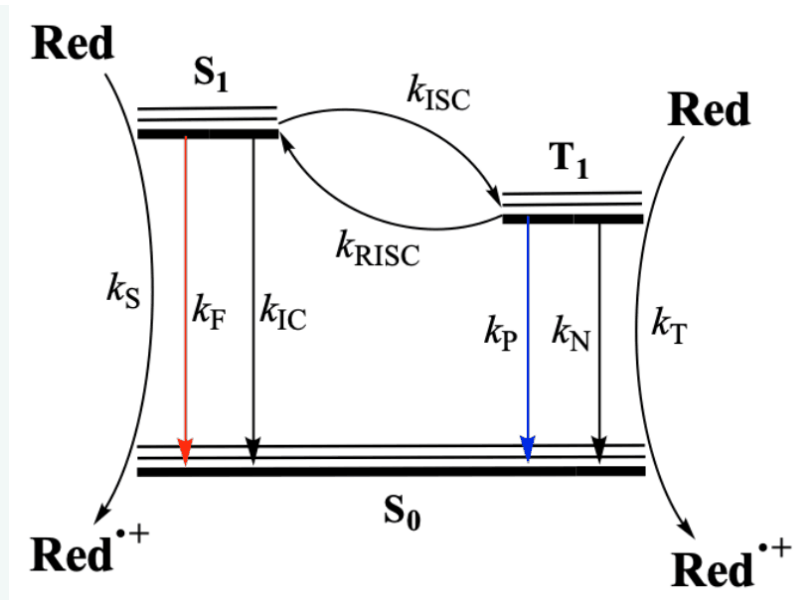


8.8 ضع علامة لتحديد أي من الظروف الأربعة المذكورة أعلاه يقابل a و b و c و d في المخطط. 4.0 نقطة

توفّر المُحسّسات الضوئية (PS) بعض المزايا مقارنةً بـ C_3N_4 لاختزال CO_2 . ويمكن للمعدّات المحتوية على $Mn(I)$ ، عند استخدامها مع PS، أن تحقق مردوداً كمياً قدره ~23%. في هذا النظام، يؤدّي الإخماد الاختزالي للحالتين المثارتين/الأحادية (S_1) والثلاثية (T_1) للمُحسّس الضوئي PS بواسطة عامل مختزل (Red) إلى تكوين $PS^{\bullet-}$ ، الذي يمنح الإلكترونات إلى CO_2 عبر المعدّد المحتوي على $Mn(I)$.



يصف مخطط يابلونسكي الآتي العمليات التي تحدث في PS:



$\tau_0(T_1) = 84 \mu s$ و $\tau_0(S_1) = 2.9 ns$ حيث τ_0 هو عمر الانبعاث في غياب المُخمِد.

8.9 احسب النسبة المئوية للإخماد، η_q ، (بوحدة %) للحالتين S_1 و T_1 ، عندما يكون $[Red] = 0.1 M$. ملاحظة: تُعدّ قيمتا k_{ISC} و k_{RISC} هنا مهملتين. 12.0 نقطة

8.10 كيف تتغيّر أعمار الانبعاث للحالتين S_1 و T_1 عند زيادة $[Red]$ ؟ ضع علامة في المربع الصحيح. 2.0 نقطة

- (a) تزداد
(b) تنخفض
(c) لا تتغيّر

الثوابت والمعادلات الفيزيائية

الثوابت

الثابت	القيمة
ثابت أفوغادرو	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
ثابت الغازات العام	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
ثابت فاراداي	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
ثابت بلانك	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
سرعة الضوء في الفراغ	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
كتلة الإلكترون	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
شحنة الإلكترون	$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
الضغط القياسي	$P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
الحاصل الأيوني للماء عند 25°C	$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$
صفر المقياس المئوي	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
الإلكترون فولت	$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
الواط	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
الكولوم	$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$
النانومتر	$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$

الثابت	القيمة
الأنغستروم	$1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
الطن المتري	$1 \text{ ton} = 1000 \text{ kg}$
اللتر	$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$

المعادلات

الصيغة	المعادلة
$PV = nRT$	قانون الغاز المثالي
$P_i = x_i P$	قانون دالتون
$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$	قانون بير-لامبرت
$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$	طاقة الفوتون
$Q = nC_m \Delta T$	الحرارة وتغيّر درجة الحرارة
$G = H - TS$	تعريف طاقة غيبس
$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$	طاقة غيبس وثابت الاتزان
$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \Delta_r C_p (T_2 - T_1)$	اعتماد تغيّر الإنثالبي على درجة الحرارة (عند $\Delta_r C_p = \text{const}$)
$\Delta_r S_{T_2} = \Delta_r S_{T_1} + \Delta_r C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$	اعتماد تغيّر الإنتروبي على درجة الحرارة (عند $\Delta_r C_p = \text{const}$)
$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$	معادلة هندرسون-هاسلباخ
$r = \frac{\Delta c}{\Delta t}$	متوسط سرعة التفاعل
$r = k[A]^x[B]^y$	قانون السرعة
$k = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$	قانون أرهينيوس
$kt = \ln \frac{c_0}{c}, c = c_0 e^{-kt}$	قانون السرعة المتكامل لتفاعل من الرتبة الأولى
$\tau = \frac{1}{k}$	عمر مادة متفاعلة في تفاعل من الرتبة الأولى
$kt = \frac{1}{n-1} (c^{1-n} - c_0^{1-n})$ عندما $n \neq 1$	قانون السرعة المتكامل لتفاعل من الرتبة n (عند $n \neq 1$)
$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$	تركيز وسيط في تفاعل متتابع: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$
$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$	نسبة النواتج في التفاعلات المتنافسة: $A \xrightarrow{k_2} C, A \xrightarrow{k_1} B$
$r_0 = r_{\max} \frac{[S]_0}{K_M + [S]_0}$	معادلة ميكايليس-منتن
$s = \frac{S}{m}$	المساحة السطحية النوعية
$a_n = a_1 q^{n-1}, a_n = a_1 + d(n-1)$	المتتاليات: الحسابية والهندسية
$\sum_{k=0}^n a_1 q^k = a_1 \frac{q^{n+1} - 1}{q - 1}$	مجموع متتالية هندسية
$V = \frac{4}{3} \pi r^3$	حجم كرة نصف قطرها r
$S = 4\pi r^2$	مساحة سطح كرة نصف قطرها r

الصيغة	المعادلة
$V = \frac{1}{3}\pi r^2 h$	حجم مخروط نصف قطر قاعدته r وارتفاعه h
$V = \pi r^2 h$	حجم أسطوانة نصف قطر قاعدتها r وارتفاعها h

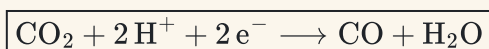
اعتبر جميع الغازات مثالية.

في حسابات ثابت الاتزان، تُنسب جميع التراكيز إلى التركيز 1 mol dm^{-3} .

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 8.1



• 8.2

النوع الكيميائي	التعريف	SMILES
3	الكاتيون الجذري لثلاثي إيثانول أمين: الجذر والشحنة الموجبة على النيتروجين	<chem>CCO(CCO)(CCO)[+N]</chem>
4	جذر كربوني α -أمين مشتق من ثلاثي إيثانول أمين	<chem>OCCN(CCO)[CH]CO</chem>
5	أيون N,N-ثنائي(2-هيدروكسي إيثيل)-2-هيدروكسي إيثانيمينوم	<chem>CCO=(CCO)(CCO)[+N]</chem>
6	ثنائي إيثانول أمين	<chem>OCCNCCO</chem>
7	جليكول ألدهيد، أو 2-هيدروكسي إيثانال	<chem>OCC=O</chem>

• 8.3. ضع علامة على البنية السابعة، في أسفل اليمين: ترانس-ثنائي كلوريدو(L)حديد(II) ثماني السطوح، بأربع ذرات نيتروجين مانحة في المستوى الاستوائي وليغاندي كلوريدو متقابلين في وضع ترانس. هنا L هو الليغاند 8.

• 8.4. تظل ذرات النيتروجين الأربع جميعها في L المتعادل مرتبطة تناسقياً. تُعطى صيغ SMILES التناسقية الكاملة وأوصاف الرسوم في الحل.

النوع الكيميائي	البنية ونمط الارتباط	OS	CN	VE	Z
9	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	+2	6	18	+2
10	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]^+$	+1	5	17	+1
11	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{CO}_2)]^+$ ؛ CO_2^{2-} مرتبط عبر C,O، مكوناً حلقة Fe-C-O	+3	6	17	+1
12	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{COOH})]^+$ ؛ هيدروكسي كربونيل مرتبط عبر الكربون	+2	5	16	+1
13	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{COOH})(\text{H}_2\text{O})]^+$ ؛ هيدروكسي كربونيل مرتبط عبر الكربون	+2	6	18	+1
14	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ؛ كربونيل مرتبط عبر الكربون	+2	6	18	+2
15	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	+2	5	16	+2

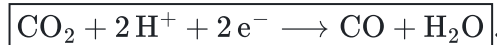
• 8.5. $N_{\text{cat}} \approx 2.40 \text{ nm}^{-2}$ جزيئات، باعتبار 3.8% الكسر الكتلي في المادة المركبة و $17.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ المساحة لكل غرام من الدعامة غير المحملة. أمّا إذا كانت المساحة السطحية معطاة لكل غرام من المادة المحملة، فتكون النتيجة 2.31 nm^{-2} جزيئات.

- 8.6. $\varphi \approx 1.93\%$ لعينة مقدارها 10 mg من الدعامة غير المحملة. وإذا كان 10 mg يشير إلى المادة المحملة بأكملها، فإن $\varphi \approx 1.86\%$. وكلتا النتيجتين تساوي تقريباً 1.9%.
- 8.7. يزداد (a).
- 8.8. $a = N, \quad b = B, \quad c = G, \quad d = R$.
- 8.9.
- 8.10. $\eta_q(S_1) = 43.9\%, \quad \eta_q(T_1) = 99.92\%$ تتخفّض (b) لكلا الحالتين.

الحل

8.1 — نصف معادلة الاختزال

ينتقل الكربون من حالة الأكسدة +4 في ثاني أكسيد الكربون إلى +2 في أول أكسيد الكربون، لذا يلزم إلكترونان. وبموازنة الأكسجين بالماء والهيدروجين بالبروتونات نحصل على



كلُّ من الذرات والشحنة متوازن.

الأنواع الجزيئية الصغيرة المستخدمة في أنحاء الحل هي ثاني أكسيد الكربون $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ، وأول أكسيد الكربون $[\text{C}] \# [\text{O} +]$ ، والماء O ، وثنائي الهيدروجين $[\text{H}] [\text{H}]$ ، والبروتون $[\text{H} +]$ ، والكلوريد $[\text{Cl} -]$.

8.2 — أكسدة العامل المختزل المُضحي

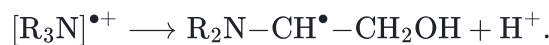
المركَّب 2 هو ثلاثي إيثانول أمين، $\text{OCCN}(\text{CCO})\text{CCO}$. لنرمز بـ R إلى مجموعة 2-هيدروكسي إيثيل، $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ، فتكون صيغة $R_3\text{N}$ هي 2.

تنتزع الأكسدة الأولى إلكترونًا واحدًا من الزوج الإلكتروني المنفرد على النيتروجين:



إذاً 3 هو الكاتيون الجذري المتمركز على النيتروجين والمذكور في الإجابات.

يحدث نزع البروتون عند ذرة كربون مرتبطة مباشرة بالنيتروجين. والأذرع الثلاثة جميعها متكافئة، لذا يؤدي اختيار أيٍّ منها إلى الوسيط نفسه من حيث الترابط البنوي:



ينتج عن ذلك 4، حيث يوجد الإلكترون غير المزدوج على كربون α . ويعطي فقد إلكترون ثانٍ أيون الإيمينيوم 5:



يهاجم الماء كربون الإيمينيوم المحبّ للإلكترونات. ويؤدي انتقال البروتون وانسطار الرابطة بين الكربون والنيتروجين إلى الأمين الثانوي 6 والألدهيد 7:



وعليه فإن 6 هو ثنائي إيثانول أمين و7 هو غليكول ألدهيد. وتفسّر مجموعة الألدهيد في 7 النتيجة الإيجابية لاختبار المرآة الفضية.

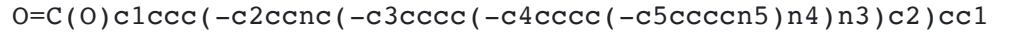
نصف معادلة الأكسدة الكلية هو



في الرسوم المطلوبة، أظهر الكاتيون الجذري على النيتروجين في 3، والجذر على كربون α في 4، والرابطة المزدوجة بين النيتروجين والكربون ذات الشحنة الموجبة في 5. وتحدّد صيغ SMILES في الإجابات ترابط الذرات ومواضع الجذور.

8.3 — الشكل الهندسي للحفاز 1

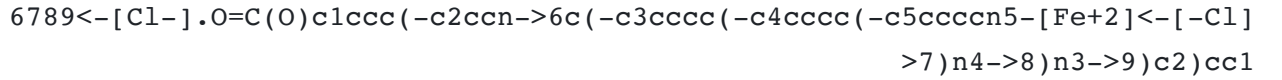
الليغاند 8، الذي يُرمز إليه بـ L ، هو 4-(4-كربوكسي فينيل)-2,6,2'-"2,6"-كواتربيريدين. وصيغة SMILES له هي



توفّر ذرات نيتروجين البيريدين الأربع فيه أربعة مواقع مانحة متعادلة. وبالإشتراك مع ليغاندي كلوريد، تعطي عدد تناسق للحديد يساوي ستة. يضع ترتيب المواقع المانحة في الكواتربيريدين ذرات النيتروجين الأربع حول المستوى الاستوائي، تاركًا الموقعين المحوريين لليغاندي الكلوريد المتقابلين في وضع ترانس.

لذلك فإن 1 هو ترانس-ثنائي كلوريدو(L)حديد(II)، والاختيار الصحيح هو البنية في أسفل اليمين.

صيغة SMILES التناسقية:



تستخدم صيغ SMILES التناسقية هنا وفيما يأتي روابط تناسقية، $<-$ و $>-$. وتصل أرقام الحلقات المتطابقة لليغاند بالحديد عبر النقطة. تحدّد هذه السلاسل ترابط الذرات والشحنات الشكلية؛ أمّا الشكل الهندسي التناسقي فيُحدّد بالكلمات.

8.4 — الوسائط التحفيزية وعدّ الإلكترونات

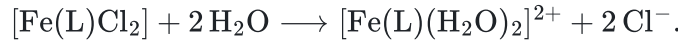
تبقى مجموعة حمض الكربوكسيليك الجانبية في L دون تغيير، لذا فإن L متعادل ويمنح $8 = 2 \times 4$ إلكترونات. بالنسبة إلى الحديد، وهو فلز من المجموعة 8،

$$d = 8 - OS.$$

يساهم كل جزيء ماء أو كربونيل أو ذرة نيتروجين مانحة أو مانح من النوع X مرتبط تناسقيًا بالإلكترونين في طريقة العدّ الأيونية.

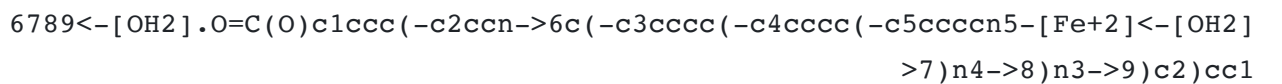
9 — أيون ثنائي أكوا(L)حديد(II)

يُستبدل كلا ليغاندي الكلوريد في 1 بالماء:



ارسم أربع ذرات نيتروجين مانحة حول الحديد وليغاندي ماء في الموقعين اللذين كان يشغلها الكلوريد.

:SMILES

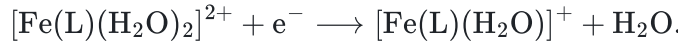


جميع الليغاندات متعادلة، لذا فإن $Z = OS = +2$. وعدد الإلكترونات هو

$$VE = 6 + 8 + 2(2) = 18, \quad CN = 6.$$

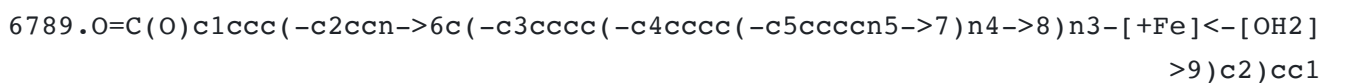
10 — أيون أكوا(L)حديد(II)

يؤدّي اختزال 9 بإلكترون واحد، مصحوبًا بفقد ليغاند ماء واحد، إلى 10:



ارسم ذرات النيتروجين المانحة الأربع وليغاند ماء واحدًا.

:SMILES



إذاً

$$OS = +1, \quad Z = +1, \quad CN = 5, \quad VE = 7 + 8 + 2 = 17.$$

11 — معقد الكربونيت للحديد(III) المرتبط عبر C,O

يحلّ ثاني أكسيد الكربون محلّ الماء المتبقّي. وتحدّد معلومات ورقة الإجابة أن $OS = +3$ و $CN = 6$. وبما أن أربعة مواقع تناسقية تأتي من L ، فلا بدّ أن يرتبط ثاني أكسيد الكربون عبر ذرتين.

ارسم حلقة ثلاثية الأعضاء **Fe-C-O**، مع ارتباط الكربون أيضًا برابطة مزدوجة بذرة الأكسجين الثانية. هذا هو ليغاند ثاني أكسيد الكربون المرتبط عبر C,O، والمختزل شكليًا بإلكترونين، CO_2^{2-} ، والذي يُسمّى غالبًا الكربونيت.

:SMILES

16789<-[O-][C-](=O)->1.O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5ccccn5-[Fe+3])n4->8)n3->9)c2)cc1

ينقل تكوّن هذا الليغاند شكليًا إلكترونين من الحديد(II) إلى ثاني أكسيد الكربون، معطيًا الحديد(III). وبالتالي،

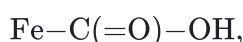
$$Z = (+3) + (-2) = +1,$$

$$CN = 4 + 2 = 6, \quad VE = 5 + 8 + 4 = 17.$$

12 — أيون هيدروكسي كربونيل(L)حديد(II)

تختزل إضافة إلكترون واحد للحديد(III) إلى الحديد(II). وتفتح بروتنة الأكسجين المرتبط تناسقيًا حلقة Fe-C-O، تاركًا ليغاند هيدروكسي كربونيل مرتبطًا عبر الكربون.

ارسم الترابط



مع بقاء ذرات النيتروجين المانحة الأربع جميعها مرتبطة، ودون ليغاند ماء.

:SMILES

6789<-[C-](=O)O.O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5ccccn5->7)n4-[Fe+2])n3->9)c2)cc1

لليغاند هيدروكسي كربونيل شحنة شكلية مقدارها -1 ، لذا

$$OS = +2, \quad Z = +1, \quad CN = 5, \quad VE = 6 + 8 + 2 = 16.$$

13 — أيون أكوا(هيدروكسي كربونيل(L)حديد(II)

يرتبط الماء تناسقيًا بـ 12:



ارسم مجموعة هيدروكسي كربونيل نفسها المرتبطة عبر الكربون، مع ليغاند ماء إضافي واحد.

:SMILES

6789<-[C-](=O)O.O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5ccccn5-[Fe+2])<-[OH2])n4->8)n3->9)c2)cc1

لا يغيّر ارتباط الماء تناسقيًا الشحنة ولا حالة الأكسدة:

$$OS = +2, \quad Z = +1, \quad CN = 6, \quad VE = 6 + 8 + 2 + 2 = 18.$$

14 — أيون أكوا(كربونيل(L)حديد(II)

تتيح بروتنة مجموعة هيدروكسي كربونيل فقد الماء، منتجةً ليغاند كربونيل:



ارسم أول أكسيد الكربون مرتبطًا عبر الكربون، مع ليغاند الماء الذي بقي مرتبطًا.

:SMILES

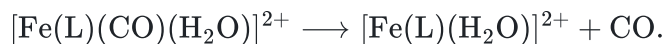
6789<-[C-]#[O+].O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5cccn5-[Fe+2]<-[OH2]
>7)n4->8)n3->9)c2)cc1

أول أكسيد الكربون مانح متعادل لإلكترونين. لذلك

$$OS = +2, \quad Z = +2, \quad CN = 6, \quad VE = 6 + 8 + 2 + 2 = 18.$$

15 — أيون أكوا(L)حديد(II)

ينفصل أول أكسيد الكربون:



ارسم الحديد مرتبطاً تناسقياً بذرات النيتروجين المانحة الأربع وليغاند ماء واحد.

:SMILES

6789.O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5cccn5->7)n4->8)n3-[Fe+2]<-[OH2]
>9)c2)cc1

ومن ثمّ

$$OS = +2, \quad Z = +2, \quad CN = 5, \quad VE = 6 + 8 + 2 = 16,$$

وهو ما يتفق مع عدد الإلكترونات المعطى. وتؤدي إضافة الماء إلى تجديد 9.

يعطي جمع خطوات الدورة نصف معادلة الاختزال في 8.1.

8.5 — الكثافة السطحية لجزيئات الحفّاز

استخدم التعريف المعتاد للكسر الكتلي:

$$w = \omega_{\text{cat}} = \frac{m_{\text{cat}}}{m_{\text{cat}} + m_{\text{support}}} = 0.038.$$

بأخذ 1.000 g من المادة المحملة نحصل على

$$m_{\text{cat}} = 0.038 \text{ g}, \quad m_{\text{support}} = 0.962 \text{ g}.$$

عدد جزيئات الحفّاز هو

$$N = \frac{0.038 \text{ g}}{557.21 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 4.1068 \times 10^{19}.$$

إذا كانت المساحة السطحية النوعية المذكورة لكل غرام من C_3N_4 غير المحمل، فإن مساحته تكون

$$S = (0.962 \text{ g})(17.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}) = 17.1236 \text{ m}^2 = 1.71236 \times 10^{19} \text{ nm}^2.$$

إذاً

$$N_{\text{cat}} = \frac{w N_A}{(1 - w) M_{\text{cat}} s 10^{18}} = 2.398 \approx 2.4 \text{ جزيئات nm}^{-2}.$$

أمّا إذا كانت $17.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ هي المساحة لكل غرام من المادة المحملة، فإن العامل $1 - w$ لا يظهر:

$$N_{\text{cat}} = \frac{w N_A}{M_{\text{cat}} s 10^{18}} = 2.307 \approx 2.3 \text{ جزيئات nm}^{-2}.$$

8.6 — المردود الكمي

يتطلب كل جزيء من أول أكسيد الكربون إلكترونين.

نفسر أولاً الكمية المذكورة 10 mg على أنها كتلة الدعامة غير المحملة. عندئذ تكون كتلة الحفّاز

$$m_{\text{cat}} = \frac{w}{1 - w} m_{\text{support}} = \frac{0.038}{0.962} (0.010 \text{ g}) = 3.9501 \times 10^{-4} \text{ g}.$$

وبالتالي،

$$n_{\text{cat}} = \frac{3.9501 \times 10^{-4}}{557.21} = 7.0891 \times 10^{-7} \text{ mol.}$$

خلال ساعة واحدة،

$$n_{\text{CO}} = (8 \text{ h}^{-1})(7.0891 \times 10^{-7} \text{ mol})(1 \text{ h}) = 5.6713 \times 10^{-6} \text{ mol.}$$

عدد الإلكترونات المتفاعلة هو

$$N_e = 2n_{\text{CO}}N_A = 6.8305 \times 10^{18}.$$

طاقة كل فوتون ساقط هي

$$E_\gamma = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{390 \times 10^{-9} \text{ m}} = 5.0935 \times 10^{-19} \text{ J.}$$

الطاقة الساقطة خلال ساعة واحدة هي

$$Pt = (0.050 \text{ J s}^{-1})(3600 \text{ s}) = 180 \text{ J,}$$

لذا

$$N_\gamma = \frac{180}{5.0935 \times 10^{-19}} = 3.5339 \times 10^{20}.$$

وعليه

$$\varphi = \frac{6.8305 \times 10^{18}}{3.5339 \times 10^{20}} \times 100\% = 1.93\%.$$

إذا كان 10 mg يشير إلى المادة المحملة بأكملها، فإن

$$m_{\text{cat}} = (0.038)(0.010 \text{ g}) = 3.80 \times 10^{-4} \text{ g,}$$

ويعطي الحساب نفسه

$$\varphi = 1.86\%.$$

النتيجة تساوي تقريباً 1.9% وفق أي من التفسيرين.

8.7 — المعدّل الكلي بدلالة تحميل الحفّاز

TOF هو المعدّل لكل جزيء حفّاز. وتزداد كمية الحفّاز لكل غرام من المادة المحملة تناسباً مع كسره الكتلي، لذا

$$r_{\text{CO}} = \frac{w}{M_{\text{cat}}} \text{ TOF.}$$

وعليه فإن حاصل الضرب $w \text{ TOF}$ ، وليس TOF وحده، هو الذي يحدّد المعدّل الكلي.

تحميل الحفّاز	$\text{h}^{-1} / \text{TOF}$	$\text{h}^{-1} / w \text{ TOF}$
0.1%	62	0.062
0.3%	56	0.168
0.6%	37	0.222
1.0%	29	0.290
2.0%	15	0.300
2.9%	11	0.319

يزداد حاصل الضرب على امتداد المجال المرسوم. وإذا نُسب المعدّل إلى الداعمة غير المحملة بدلاً من ذلك، ظهر العامل $1/(1-w)$ ، الذي يزداد أيضاً ولا يغيّر الاستنتاج.

يزداد a)

8.8 — تحديد ظروف التشعيع

يقابل الموضع الفارغ **a** حالة عدم التشعيع، **N**.

تتبع طاقات الفوتونات الترتيب

$$E_{\text{blue}} > E_{\text{green}} > E_{\text{red}},$$

$$E = hc/\lambda$$

يتضمّن فرع انطلاق الهيدروجين تغيّرات تصاعديّة في الطاقة الحرة أكبر بكثير، بما فيها خطوة مقدارها $+1.832 \text{ eV}$. وفي التفسير النوعي الذي تقصده المسألة، تسمح الإضاءة الأعلى طاقةً بمساهمة أكبر لهذا المسار المنافس.

تتناقص كسور الهيدروجين من **b** إلى **c** إلى **d**، وتساوي تقريباً 28% و8% و4%. وبناءً على ذلك،

$$a = N, \quad b = B, \quad c = G, \quad d = R.$$

8.9 — كفاءات الإخماد

بإهمال العبور بين الأنظمة والعبور العكسي بين الأنظمة، يكون لكل حالة مثارة نوعان متنافسان من الاضمحلال:

- الاضمحلال الذاتي، بثابت سرعة كلي $k_0 = 1/\tau_0$ ؛
- الإخماد الاختزالي، بثابت سرعة من الرتبة الأولى الظاهرية $k_q[\text{Red}]$.

لذلك فإن احتمال تعرّض جزيء مثار للإخماد هو

$$\eta_q = \frac{k_q[\text{Red}]}{k_0 + k_q[\text{Red}]} \times 100\% = \frac{k_q[\text{Red}]\tau_0}{1 + k_q[\text{Red}]\tau_0} \times 100\%.$$

بالنسبة إلى الحالة الأحادية،

$$k_S[\text{Red}]\tau_0(S_1) = (2.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1})(0.1 \text{ M})(2.9 \times 10^{-9} \text{ s}) = 0.783.$$

إذاً

$$\eta_q(S_1) = \frac{0.783}{1 + 0.783} \times 100\% = 43.9\%.$$

بالنسبة إلى الحالة الثلاثية،

$$k_T[\text{Red}]\tau_0(T_1) = (1.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1})(0.1 \text{ M})(84 \times 10^{-6} \text{ s}) = 1260.$$

ومن ثمّ

$$\eta_q(T_1) = \frac{1260}{1261} \times 100\% = 99.92\%.$$

على الرغم من أن ثابت سرعة إخماد الحالة الثلاثية أصغر، فإن عمرها الأطول بكثير في غياب الإخماد يجعل إخمادها شبه تام.

8.10 — اعتماد عمر الانبعاث على تركيز العامل المختزل

العمر المرصود هو

$$\tau = \frac{1}{k_0 + k_q[\text{Red}]} = \frac{\tau_0}{1 + k_q[\text{Red}]\tau_0}.$$

تزيد زيادة تركيز العامل المختزل معدّل الاضمحلال الكلي، ومن ثمّ تقلّل عمر كلتا الحالتين المثارتين.

عند التركيز المستخدم في 8.9، تكون الأعمار

$$\tau(S_1) = \frac{2.9 \text{ ns}}{1.783} = 1.63 \text{ ns},$$

$$\tau(T_1) = \frac{84 \mu s}{1261} = 0.0666 \mu s = 66.6 \text{ ns.}$$

إذًا الاختيار الصحيح هو

.تنخفض، لكلا الحالتين b)

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 9: كيمياء السيكلودكستريين

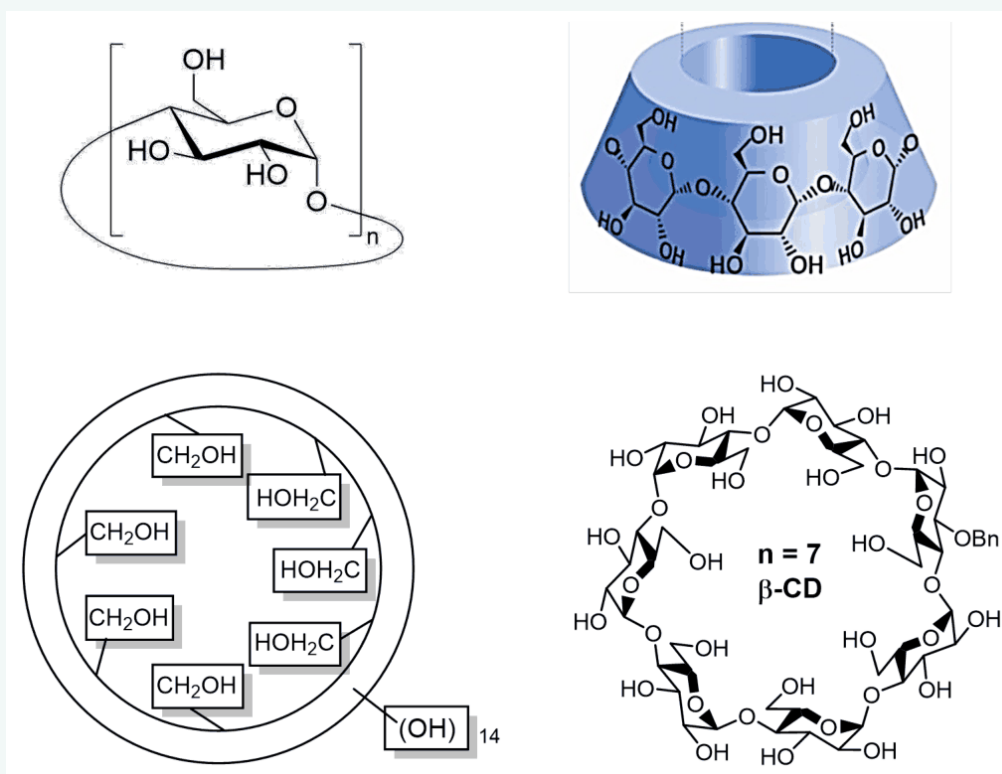
T9. كيمياء السيكلودكستريين

7%

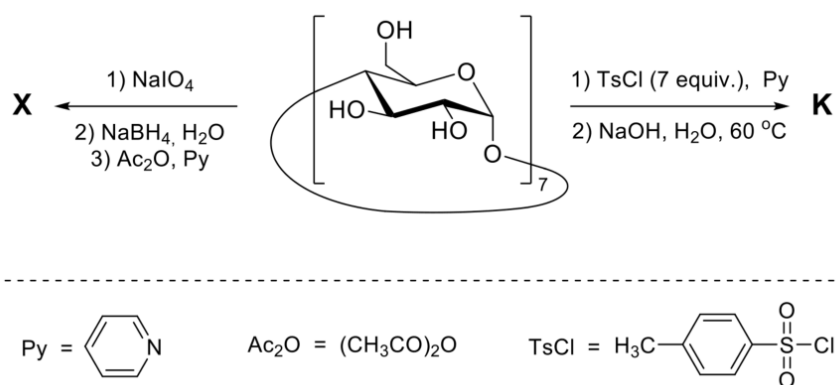
Σ	9.9	9.8	9.7	9.6	9.5	9.4	9.3	9.2	9.1
53	4	18	6	4	2	3	8	6	2

السيكلودكستريينات (CD) عائلة من السكريات قليلة التعدد الحلقية، تتكون من وحدات فرعية من الجلوكوز مرتبطة بروابط غليكوسيدية من النوع α -1,4. وتحتوي السيكلودكستريينات الثلاثة الأكثر شيوعاً (α - و β - و γ -سيكلودكستريين) على 6 و 7 و 8 وحدات من α -D-غلوكوبيرانوزيد، على الترتيب.

9.1 احسب الكتلة المولية لـ β -CD. افترض أن $M_w(\text{الجلوكوز}) = 180.16 \text{ g mol}^{-1}$. 2.0 نقطة

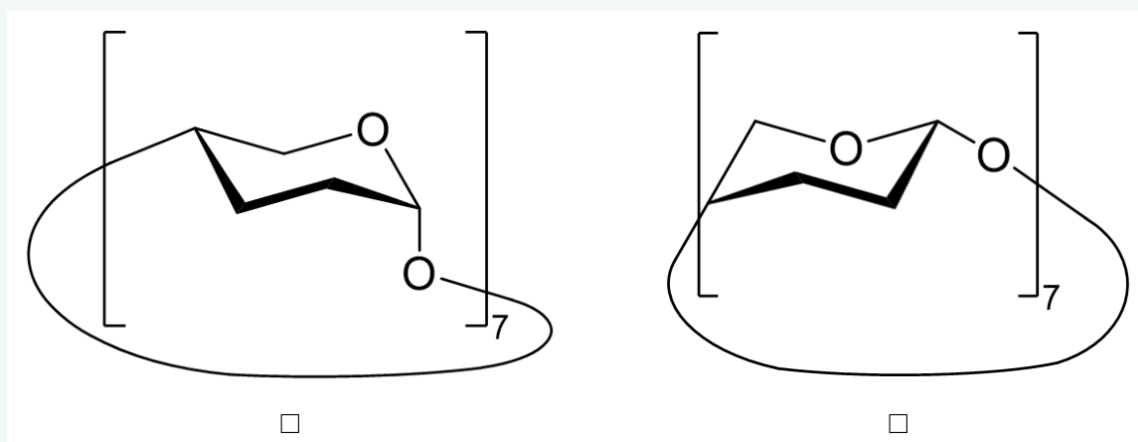


تجمع السيكلودكستريينات بين خصائص الحلقات الكبيرة وكيمياء الجلوكوز، وقد تجلّى ذلك في اصطلاح **X**. وتُظهر مجموعات الهيدروكسيل الأولية والثانوية تفاعلية مختلفة لكونها جزءاً من السيكلودكستريينات. اصطنع Stoddart وآخرون المركب **K**، الذي بقيت فيه مجموعة OH واحدة فقط حرة في كل وحدة غلوكوبيرانوزيد.



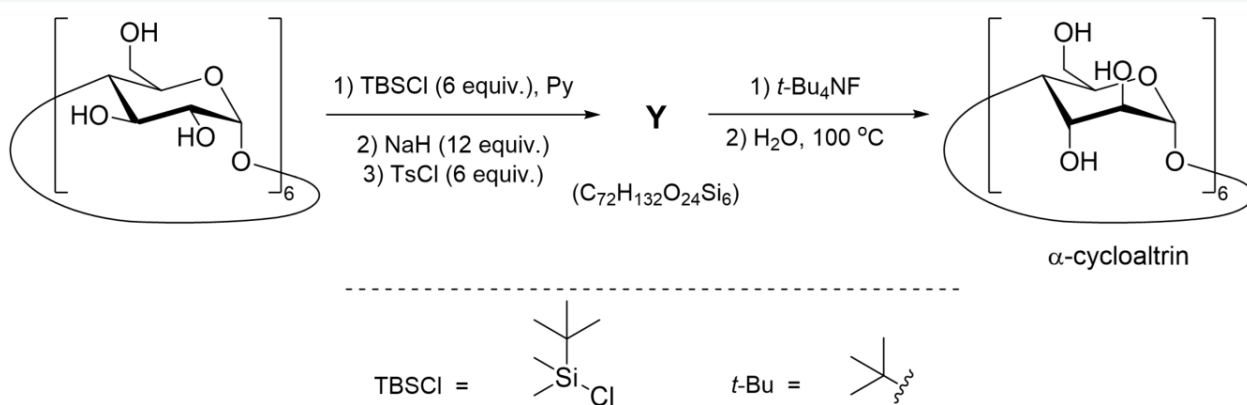
equiv = مكافئ

9.2 ضع علامة على التشكل الكرسي المفضل وارسم بنية **K** بإكمال قالب السيكلوكسترين. بين الكيمياء الفراغية بوضوح لا لبس فيه. **6.0** نقاط

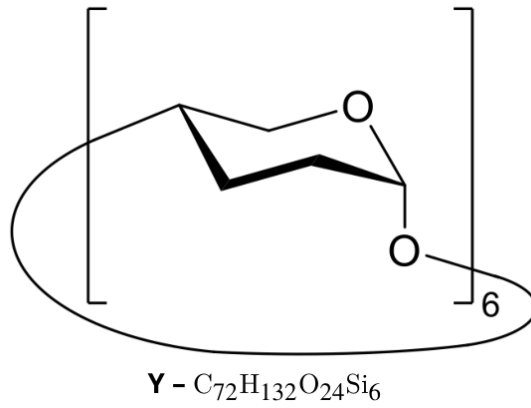


9.3 حدّد حجم الحلقة، *rs*، في الحلقة الكبيرة **X**. اذكر عدد المراكز الفراغية، *sc*، في **X**. **8.0** نقاط

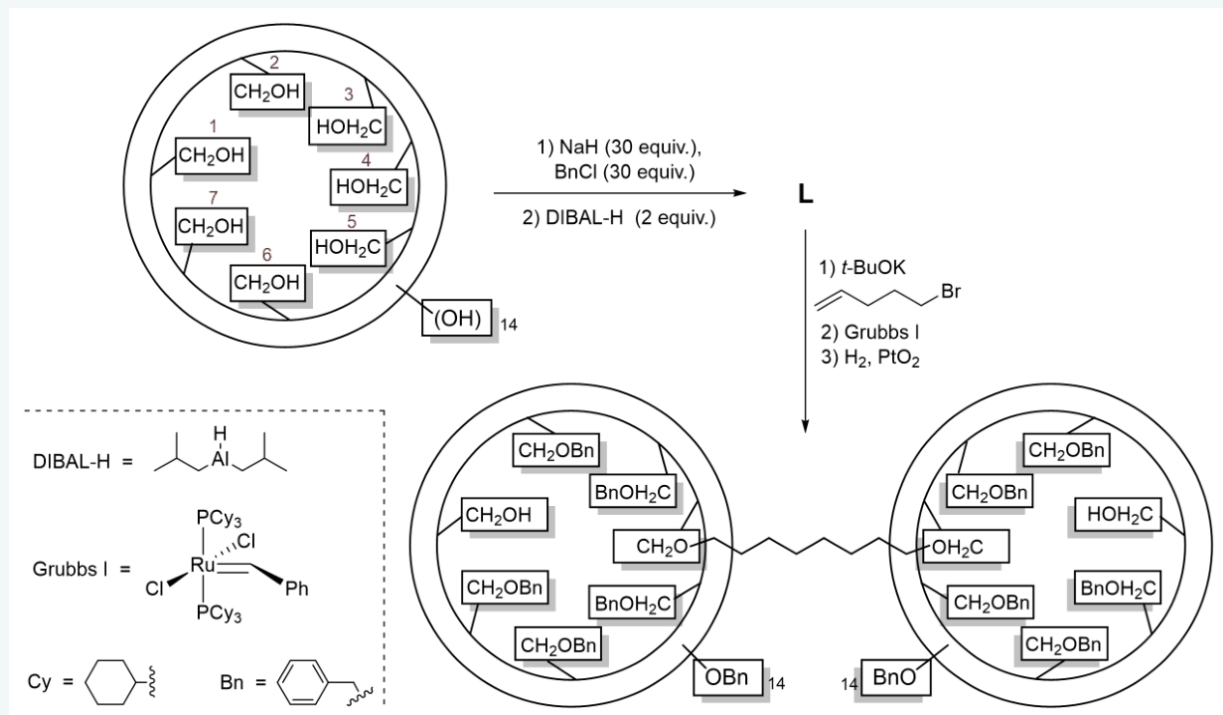
اصطنع α -سيكلوالترين، وهو نظير اصطناعي لـ α -CD، كما يأتي.



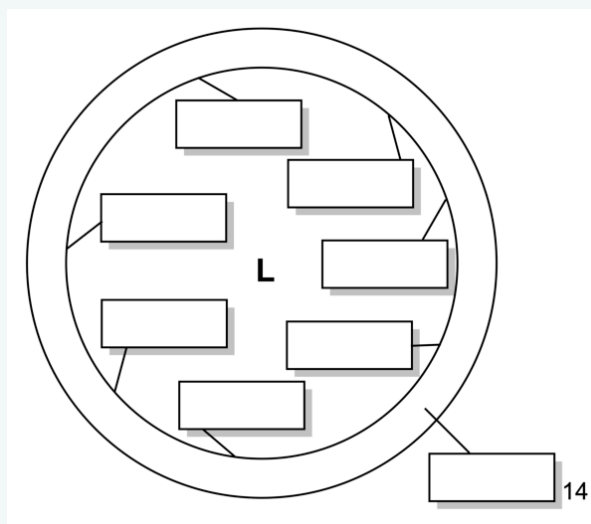
9.4 ارسم بنية **Y** مع بيان الكيمياء الفراغية بإكمال قالب السيكلوكسترين. **3.0** نقاط



في عام 2000، بيّن Sinay وآخرون أن مجموعة بروتونية واحدة (OH و NH) في الوحدة 1 توجّه نزع البنزيل الاختزالي التالي من مجموعة OH أولية إلى الوحدة 4 في الحلقة الكبيرة (أو إلى الوحدة 3 إذا لم يكن موضع الوحدة 4 متاحاً). وأتاح ذلك اصطناع ثنائي الوحدات التالي من β -CD على هيئة مزيج من متماكبات الارتباط البنائية.

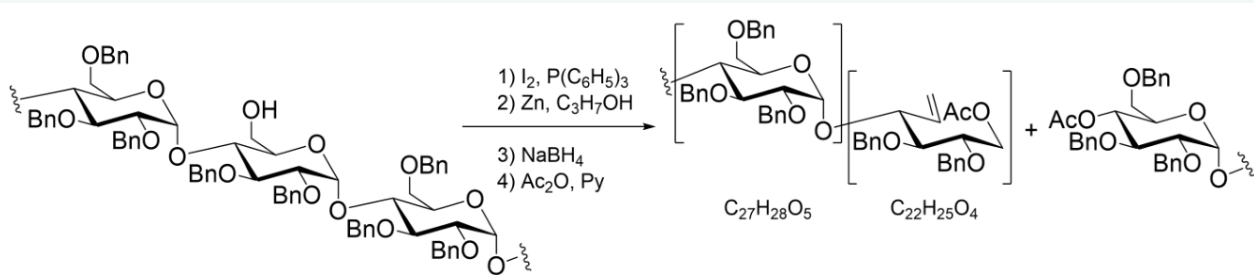


9.5 ارسم بنية L على قالب β -CD. املأ جميع الخانات. 2.0 نقطة



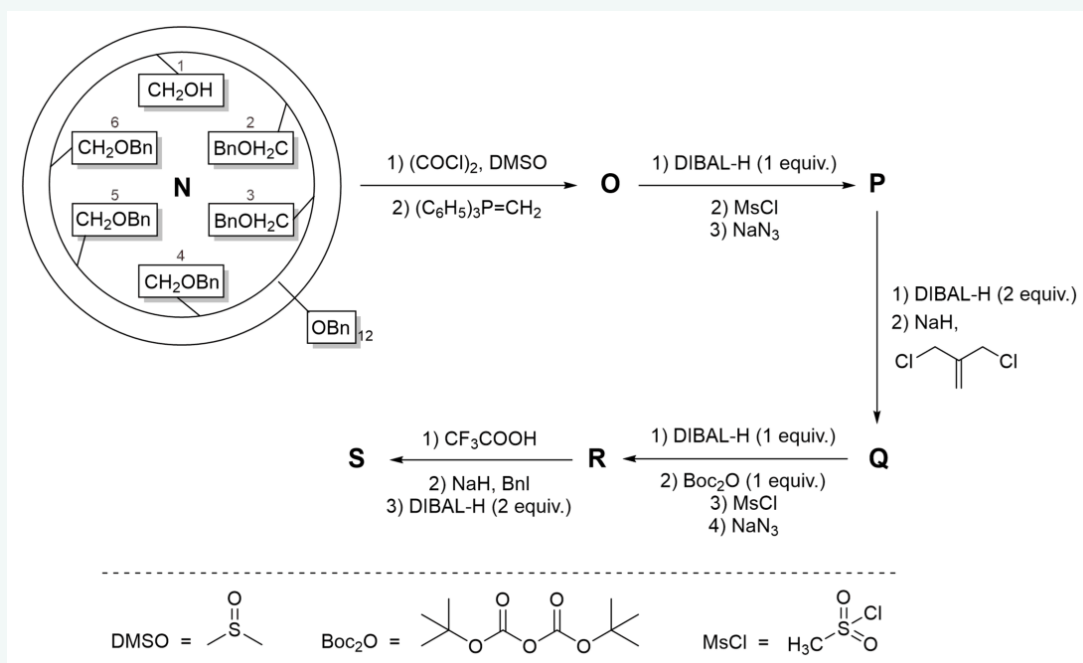
9.6 حدّد عدد متماكبات ثنائي الوحدات من β -CD التي يمكن أن تتكوّن أثناء الاصطناع الذي أجراه Sinay وآخرون. **4.0** نقاط

لتأكيد مواضع نزع البنزيل، أخضع **L** لتفاعل «تفكيك هكس-5-إينوز»، كما هو موضح أدناه. ثم حلّلت النواتج باستخدام مطيافية الكتلة.

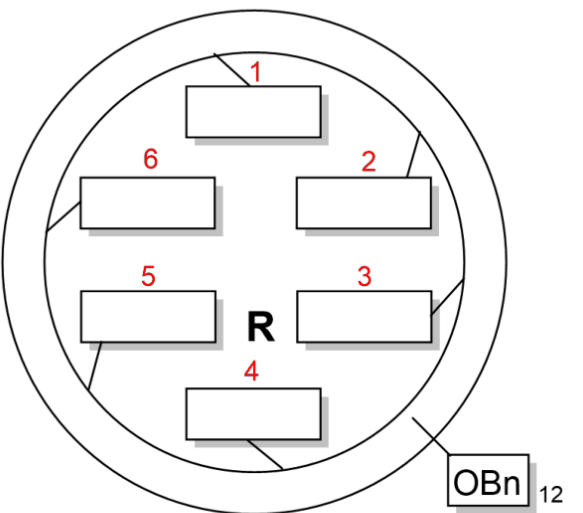
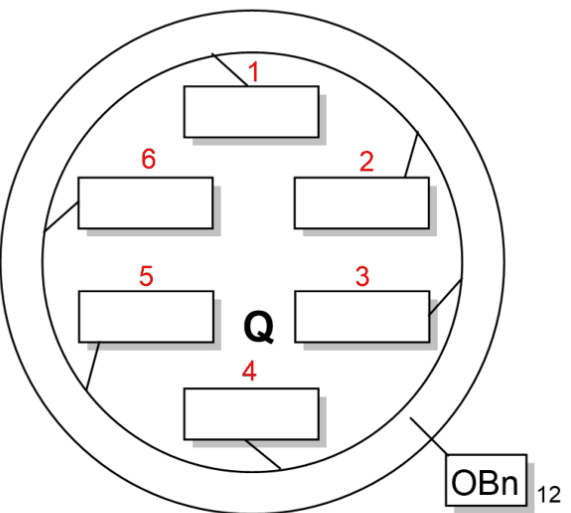
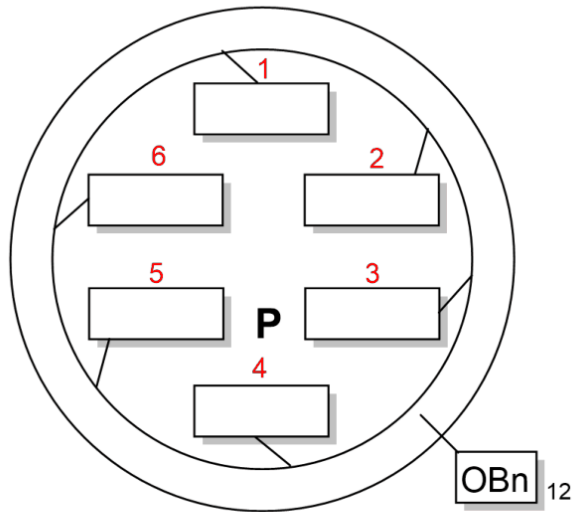
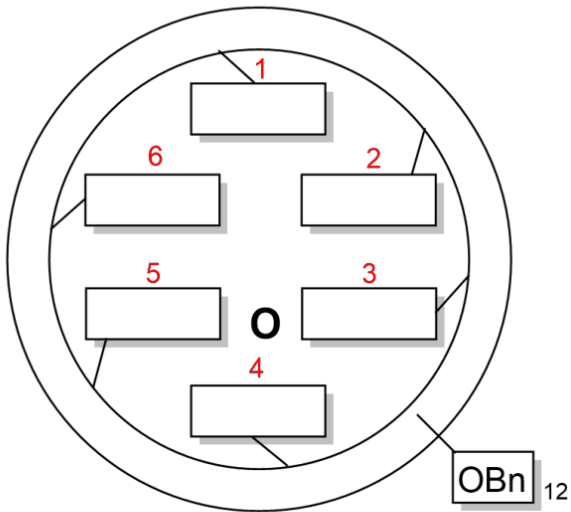


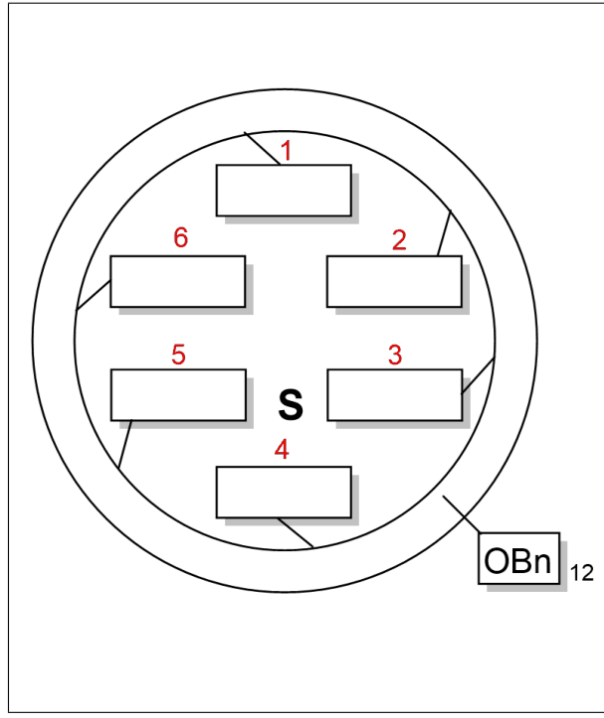
9.7 احسب قيمة m/z لكل من قمّتي $[M^+Na]^+$ اللتين لوحظتا لنواتج تفكيك **L**. استخدم قيمًا صحيحة للكتل الذرية. **6.0** نقاط

لاحقًا، استخدم Sollogoub وآخرون قدرة الألكينات على توجيه نزع البنزيل إلى وحدة الغلوكوبيرانوز الواقعة في الموضع «أورثو» لاصطناع α -CD ذي الوحدات الست المتميزة **S**:



9.8 ارسم بُنى **O-S** على قوالب α -CD. املأ جميع الخانات. يمكنك رسم البنى خارج الخانات إذا كان ذلك مناسبًا. افترض أن تعديل الودعتين 1,2 يحدث باتجاه عقارب الساعة، بينما يحدث تعديل الودعتين 1,3 بعكس اتجاه عقارب الساعة. للمجموعات البروتونية تأثيرات توجيهية أقوى من الألكينات. **18.0** نقطة





9.9 حدّد عدد جميع الترتيبات الممكنة للمجموعات الوظيفية على α -CD ذي الوحدات الست المتميزة (افترض أن مجموعات CH_2OH وحدها قد عُدّت). 4.0 نقاط

الجدول الدوري للعناصر

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															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 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

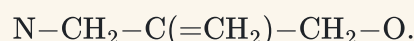
الإجابات

- **9.1:** $M(\beta\text{-CD}) = 1135.0 \text{ g mol}^{-1}$.
- **9.2:** ضع علامة على التشكل الكرسي الأيمن، $^1C_4$. K هو سباعي(3,6-أنهيدرو)- β -سيكلودكسترين: تحتوي كل بقية سكرية على جسر C3-O-C6 ومجموعة C2-OH حرة.
- **9.3:** $rs = 35, sc = 21$.
- **9.4:** Y هو مشتق مانو من $\alpha\text{-CD}$ ، المحمي بـ TBS عند جميع مواضع O-6، والحاوي على 2,3-أنهيدرو في جميع وحداته. تقع ذرة أكسجين كل إيبوكسيد على الوجه نفسه الذي تقع عليه المجموعة المستبدلة $\text{CH}_2\text{OTBS-C5}$.
- **9.5:** L: تحتوي خانة المجموعتين الأوليتين 1 و 4 على CH_2OH ؛ وتحتوي الخانات 2 و 3 و 5 و 6 و 7 على CH_2OBn ؛ وتحتوي الخانة الخارجية على OBn، مكررة 14 مرة.
- **9.6:** [3] تماكبات ارتباط بنائية.
- **9.7:** $m/z = 1299$ و 1731 .
- **9.8:** ترد أدناه أنماط الاستبدال الكاملة. تبقى جميع المجموعات المستبدلة الأكسجينية الثانوية الاثنتي عشرة على هيئة OBn.
- **9.9:** [120] ترتيباً.

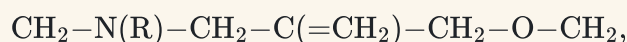
بالنسبة إلى 9.8، تشير الأرقام إلى وحدات الجلوكوز، باتجاه عقارب الساعة كما في ورقة الإجابة. ويمثل كل مدخل المجموعة المستبدلة المرتبطة بذرة C5 في تلك الوحدة.

المركب	الوحدة 1	الوحدة 2	الوحدة 3	الوحدة 4	الوحدة 5	الوحدة 6
O	$\text{CH}=\text{CH}_2$	CH_2OBn	CH_2OBn	CH_2OBn	CH_2OBn	CH_2OBn
P	$\text{CH}=\text{CH}_2$	CH_2N_3	CH_2OBn	CH_2OBn	CH_2OBn	CH_2OBn
Q	$\text{CH}=\text{CH}_2$	CH_2NH ، طرف الجسر	CH_2OBn	CH_2OBn	CH_2O ، طرف الجسر	CH_2OBn
R	$\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{N}(\text{Boc})$ ، طرف الجسر	CH_2OBn	CH_2OBn	CH_2O ، طرف الجسر	CH_2N_3
S	$\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{N}(\text{Bn})$ ، طرف الجسر	CH_2OH	CH_2OBn	CH_2O ، طرف الجسر	CH_2NH_2

في Q و R و S، صل ذرة النيتروجين المشار إليها في الوحدة 2 بذرة الأكسجين في الوحدة 5 عبر



وبذلك يمتد الجسر الكامل من الوحدة 2 إلى الوحدة 5 على النحو الآتي



حيث تكون $\text{R} = \text{H}$ و Boc و Bn في Q و R و S، على الترتيب.

الحل

تحدّد صيغ SMILES أدناه الترابط الجزيئي الكامل والكيمياء الفراغية. وتُحدّد التشكلات الكرسية والمواضع على القوالب المطبوعة على نحو منفصل بالكلمات.

اختصارات المجموعات المستبدلة هي: بنزيل، *Cc1ccccc1 ؛ وأسيتيل، *C(=O)C ؛ وثالثي-بوتيل ثنائي ميثيل سيليل، TBS، $\text{C(C)(C)(C)[Si](C)(C)C}$ ؛ وثالثي-بوتوكسي كربونيل، C(C)(C)(C)OC(=O)C . Boc، تشير العلامة * هنا إلى نقطة ارتباط المجموعة المستبدلة.

9.1

يحتوي تجمع حلقي من سبعة جزيئات غلوكوز على سبع روابط غليكوسيدية. ولذلك، يؤدي تَكُون β -CD إلى طرح سبعة جزيئات ماء:



باستخدام الكتل الذرية المعطاة،

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 2(1.008) + 16.00 = 18.016 \text{ g mol}^{-1},$$

ومن ثم

$$\begin{aligned} M(\beta\text{-CD}) &= 7(180.16) - 7(18.016) \\ &= 1135.008 \text{ g mol}^{-1} \\ &\approx \boxed{1135.0 \text{ g mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

للغلوكوز في صورة α -D-غلوكوبيرانوز صيغة OC[C@H]1O[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O SMILES: وللماء صيغة O SMILES.

لـ β -سيكلودكسترين، C42H70O35، صيغة SMILES:

OC[C@H]1O[C@@H]2O[C@@H]3[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O[C@@H]4[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O[C@@H]5[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O[C@@H]6[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O[C@@H]7[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O[C@@H]8[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O[C@@H]1[C@H](O)[C@H]2O)O[C@@H]8CO)O[C@@H]7CO)O[C@@H]6CO)O[C@@H]5CO)O[C@@H]4CO)O[C@@H]3CO

9.2

تُنشِط المكافئات السبعة من كلوريد التوسيل مجموعات الهيدروكسيل الأولية السبع عند C6 بصورة تفضيلية. وفي وسط قاعدي، يهاجم ألكوكسيد C3 في كل بقية غلوكوزية ذرة الكربون C6 في البقية نفسها، بإحلال داخل الجزيء من النوع S_N2 يُزيح التوسيلات. وينتج عن ذلك جسر إيثر 3,6-أنهيدرو.

تبقى مجموعة الهيدروكسيل عند C2 حرة. ويحدث الاستبدال عند ذرة الكربون C6 التي لا تمثل مركزاً فراغياً، لذا تُحفظ التهيئات القائمة للمراكز الفراغية في الغلوكوز.

يتطلب الجسر 3,6 التشكل الكرسي المنقلب ${}^1C_4$ ، وهو القالب الأيمن. لإكماله:

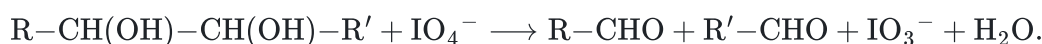
- ضع المجموعة المستبدلة C5–C6 فوق الحلقة.
- صل C6 عبر ذرة أكسجين بـ C3، على الوجه العلوي أيضاً.
- ارسم مجموعة C2–OH المتبقية محوريةً ومتجهةً إلى أسفل.
- أبقِ الروابط الغليكوسيدية α الموضحة أصلاً.

لـ K، سباعي(3,6-أنهيدرو)- β -سيكلودكسترين، الصيغة C42H56O28 وصيغة SMILES:

O[C@H]1[C@H]2O[C@@H]3[C@@H]4OC[C@H]3O[C@H](O[C@@H]3[C@@H]5OC[C@H]3O[C@H](O[C@@H]3[C@@H]6OC[C@H]3O[C@H](O[C@@H]3[C@@H]7OC[C@H]3O[C@H](O[C@@H]3[C@@H]8OC[C@H]3O[C@H](O[C@@H]3[C@@H]9OC[C@H]3O[C@H](O[C@@H]3[C@@H]1OC[C@H]3O2)[C@@H]9O)[C@@H]8O)[C@@H]7O)[C@@H]6O)[C@@H]5O)[C@@H]4O

9.3

يشطر البيريدات الرابطة C2–C3 في كل بقية غلوكوزية لأن C2 وC3 تحملان مجموعتي هيدروكسيل متجاورتين تشكلان ديولاً متجاوراً. وتكون موازنة الذرات العامة المقابلة كما يأتي



يختزل البوروهيدريد كلا الألدهيدين إلى كحولين أوليين. ثم يؤسّتل أنهيدريد الأسيتيك مجموعات الهيدروكسيل عند مواضع C2 وC3 وC6 الأصلية.

بعد شطر C2-C3، يكون المسار المتبقى للحلقة الكبيرة عبر كل بقية كما يأتي



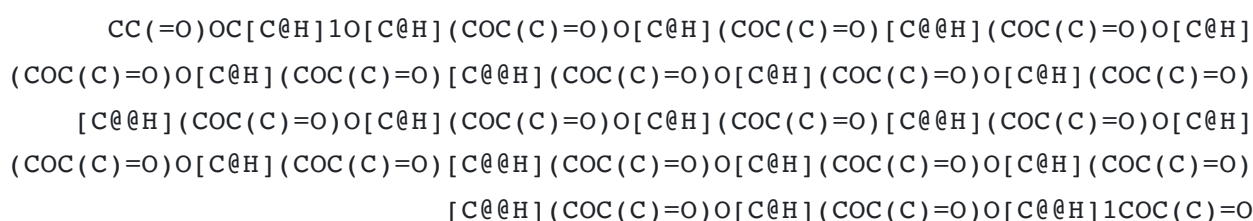
تليه ذرة C1 في البقعة التالية على امتداد ذلك المسار. وهناك خمس ذرات من الحلقة الكبيرة لكل وحدة مشتقة من الغلوكون:

$$\boxed{rs = 7 \times 5 = 35}.$$

تتحول C2 وC3 إلى مجموعتي CH_2OAc وبفقدان كيمياءهما الفراغية. وتبقى التهينات عند C1 وC4 وC5:

$$\boxed{sc = 7 \times 3 = 21.}$$

لـ X، مشتق β-سيكلودكسترين المشطور بالبريورات والمختزل والمؤسّتل بالكامل، الصيغة $C_{84}H_{126}O_{56}$ وصيغة SMILES:



9.4

يحمي كلوريد TBS مجموعات الهيدروكسيل الأولية الست عند C6. وينزع هيدريد الصوديوم البروتونات من مجموعات الهيدروكسيل الثانوية الاثنى عشرة المتبقية.

تؤدي التوسلة عند O2، متبوعاً بهجوم O3 على C2 داخل الجزيء، إلى تكوّن **2,3-إيبوكسيد**، مع انقلاب التهيئة عند C2. ولذلك يكون للإيبوكسيد **تهيئة مانو**: تقع ذرة الأكسجين فيه فوق الحلقة، على الوجه نفسه الذي تقع عليه مجموعة CH₂OTBS-C5.

لإكمال القالب، ارسم:

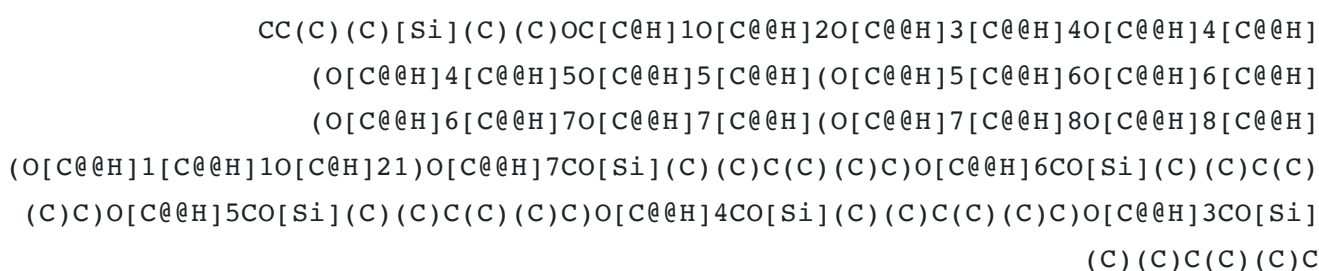
- CH₂OTBS عند C5، مع التهيئة D الأصلية؛
- ذرة أكسجين مرتبطة بكل من C2 وC3 على الوجه العلوي؛
- من دون أي مجموعات هيدروكسيل حرة.

تتيح الصيغة تحققاً مستقلاً. فقبل تكون الإيبوكسيد، تعطي البقايا الست المحمية بـ TBS الصيغة $C_{72}H_{144}O_{30}Si_6$. ويقابل تكون ستة إيبوكسيدات فقدان ستة مكافئات من الماء من الهيكل الكربوهيدراتي:



تزيل المعالجة اللاحقة بالفلوريد مجموعات TBS. ويفتح الماء حلقة الإيبوكسيد عند C3 مع انقلاب التهيئة، مما يعطي ترتيب مجموعات الهيدروكسيل C2 إلى أعلى وC3 إلى أسفل في α -سيكلوألترين المرسوم.

لـ Y، سداسي(2,3-أنهيدرو-O-6-ثالثي-بوتيل ثنائي ممثل سليل)-α-سيكلومانين، صيغة SMILES:



9.5

سُنْزِلُ التَّفَاعُلِ الْأَوَّلِ جَمِيعَ مَحْمُوعَاتِ الْهَيْدْرُوكْسِيلِ الْإِحْدَى وَالْعَشْرِينَ فِي β -CD.

يمكن اعتبار نزع البنزيل الاختزالي الأول واقعاً عند الوحدة 1، لأن جميع الوحدات كانت متكافئة في البداية. وتوجّه مجموعة OH الأولية المتكوّنة حديثاً نزع البنزيل الثاني إلى الوحدة 4.

وهكذا يحتوي L على مجموعتي هيدروكسيل أوليتين وتسعة عشر إيثر بنزيل:

الوحدة	1	2	3	4	5	6	7
المجموعة المستبدلة الأولية	CH ₂ OH	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ OH	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn

تحتوي الخانة الخارجية على OBn، مع عامل التكرار المطبوع 14.

L، مشتق 1,4-الديول الأولي من β-سيكلودكسترين المبنزل عند جميع ذرات الأكسجين، الصيغة C₁₇₅H₁₈₄O₃₅ وصيغة SMILES:

```
OC[C@H]1O[C@@H]2O[C@@H]3[C@H](OCc4cccc4)[C@@H](OCc4cccc4)[C@@H](O[C@@H]4[C@H](OCc5cccc5)[C@@H](OCc5cccc5)[C@@H](O[C@@H]5[C@H](OCc6cccc6)[C@@H](OCc6cccc6)[C@@H](O[C@@H]6[C@H](OCc7cccc7)[C@@H](OCc7cccc7)[C@@H](O[C@@H]7[C@H](OCc8cccc8)[C@@H](OCc8cccc8)[C@@H](O[C@@H]8[C@H](OCc9cccc9)[C@@H](OCc9cccc9)[C@@H](O[C@@H]1[C@H](OCc1cccc1)Cc1cccc1)O[C@@H]6CO)O[C@@H]5COc1cccc1)O[C@@H]4COc1cccc1)O[C@@H]3COc1cccc1
```

9.6

يمكن التمييز بنائياً بين مجموعتي الهيدروكسيل الأوليتين الحرتين في L على هيكل السيكلودكسترين ذي الاتجاه المحدد. ولذلك يتيح ربط جزيئين التركيبات الآتية

$$1 - 1', \quad 1 - 4', \quad 4 - 4'.$$

تكون التركيبة 4 - 1' مطابقة لـ 1 - 4' بعد مبادلة مكّوني السيكلودكسترين المتماثلين.

يزول بالدرجة أي اختلاف من النوع E/Z للألكين ينشأ أثناء تفاعل التبادل الأوليفيني. ولذلك،

$$N_{\text{التماكبات}} = 3.$$

9.7

يقسم التفكيك عند الودعتين 1 و 4 الحلقة ذات الوحدات السبع إلى شظايا تحتوي على ثلاث وأربع وحدات غلوكوز أصلية.

بالنسبة إلى شظية تحتوي على n من الوحدات الأصلية، يحتوي الناتج الموضح على:

- 1 - n من كتل البقايا المحمية السليمة، صيغة كل منها C₂₇H₂₈O₅؛
- كتلة طرفية مفككة واحدة، C₂₂H₂₅O₄؛
- مجموعة أسييتوكسي طرفية إضافية واحدة، C₂H₃O₂، عند الطرف الآخر.

كتلها بأعداد صحيحة هي

$$\begin{aligned} M(\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_5) &= 27(12) + 28 + 5(16) = 432, \\ M(\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_4) &= 22(12) + 25 + 4(16) = 353, \\ M(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) &= 2(12) + 3 + 2(16) = 59. \end{aligned}$$

ومن ثم

$$M_n = 432(n - 1) + 353 + 59.$$

بالنسبة إلى الشظية ذات الوحدات الثلاث،

$$M_3 = 2(432) + 353 + 59 = 1276,$$

وبالنسبة إلى الشظية ذات الوحدات الأربع،

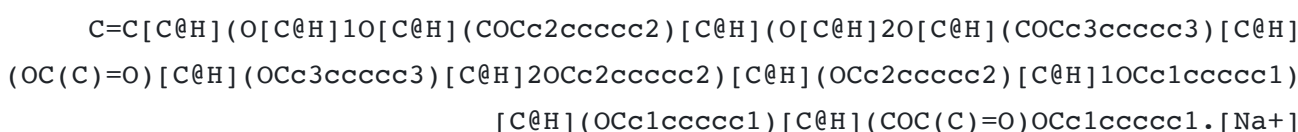
$$M_4 = 3(432) + 353 + 59 = 1708.$$

بإضافة أيون صوديوم واحد كتلته الصحيحة 23 وشحنته +1،

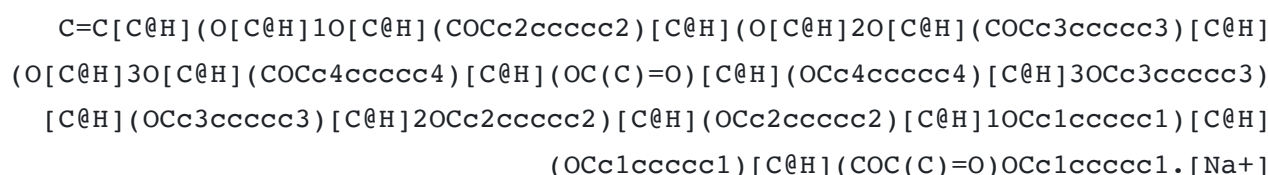
$$\left(\frac{m}{z}\right)_3 = 1276 + 23 = 1299, \quad \left(\frac{m}{z}\right)_4 = 1708 + 23 = 1731.$$

للشظيتين المتعادلتين الصيغتان $C_{105}H_{112}O_{21}$ و $C_{78}H_{84}O_{16}$ ، على الترتيب.

لـ **ناتج إضافة الصوديوم إلى شظية التفكيك ذات الوحدات الثلاث**، $[C_{78}H_{84}O_{16} + Na]^+$ ، صيغة SMILES:



لـ **ناتج إضافة الصوديوم إلى شظية التفكيك ذات الوحدات الأربع**، $[C_{105}H_{112}O_{21} + Na]^+$ ، صيغة SMILES:



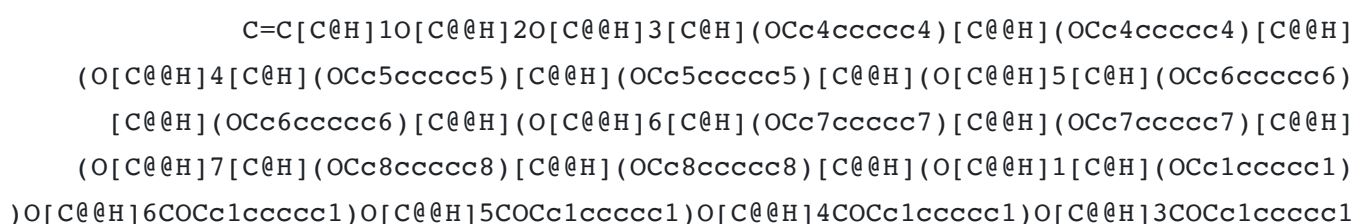
يحدّد مكوّن الصوديوم غير المتصل في صيغ SMILES هذه تركيب ناتج الإضافة؛ ولا تحدّد المسألة هندسة تناسقية معيّنة للصوديوم.

9.8

تبقى إيثرات البنزيل الثانوية الاثنا عشر سليمة طوال هذا التسلسل.

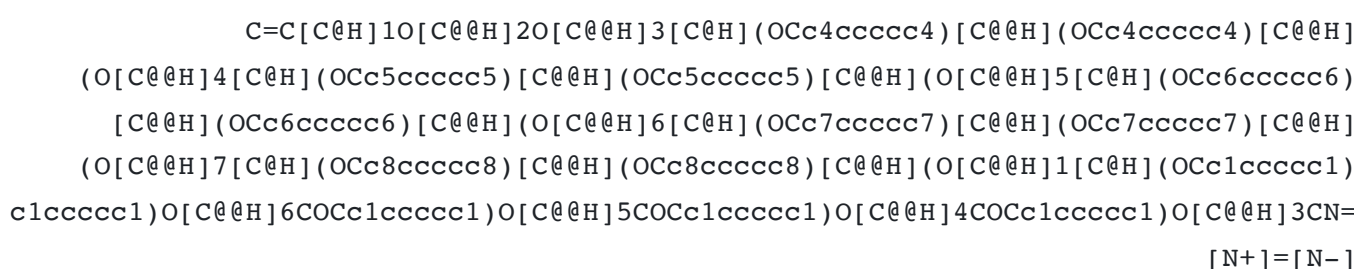
تكوّن O. تحوّل أكسدة سويرن مجموعة CH_2OH الحرة في الوحدة 1 إلى ألدهيد. ثم تحوّل إضافة الميثيلين بتفاعل فيتينغ تلك السلسلة الجانبية إلى $CH=CH_2$. وتحفظ الوحدات 2-6 بمجموعات CH_2OBn .

لـ **O**، مشتق α -سيكلودكسترين الحامل للفينيل في الوحدة 1، صيغة SMILES:



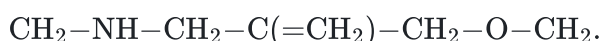
تكوّن P. يوجّه الألكين في الوحدة 1 نزع البنزيل الأول إلى الوحدة المجاورة له باتجاه عقارب الساعة، أي الوحدة 2. وتحوّل المسيلة، المتبوعة بالإحلال بواسطة الأزيد، مجموعة CH_2OH الناتجة إلى CH_2N_3 .

لـ **P**، مشتق **O** الحامل للأزيدوميثيل في الوحدة 2، صيغة SMILES:



تكوّن Q. يختزل DIBAL-H أولاً الأزيد في الوحدة 2 إلى أمين أولي. ثم توجّه مجموعة NH البروتونية فيه نزع البنزيل إلى الوحدة المقابلة، **الوحدة 5**.

وبالتالي تكون المجموعتان المتاحتان هما CH_2NH_2 في الوحدة 2 و CH_2OH في الوحدة 5. ويربطهما التفاعل مع **1,3-ثنائي كلورو-2-ميثيلين بروبان**، $C=C(CC1)CC1$ ، عبر جسر N,O :



تبقى رابطة $N-H$ واحدة، لذا تستطيع ذرة النيتروجين توجيه نزع البنزيل التالي.

لـ **Q**، مشتق α -سيكلودكسترين ذي جسر N,O بين الوحدة 2 والوحدة 5، صيغة SMILES:

```
C=C[C@H]1O[C@@H]2O[C@@H]3[C@H](OCc4cccc4)[C@@H](OCc4cccc4)[C@H]4O[C@@H]5[C@H](OCc6cccc6)[C@@H](OCc6cccc6)[C@@H](O[C@@H]6[C@H](OCc7cccc7)[C@@H](OCc7cccc7)[C@@H](O[C@@H]7[C@H](OCc8cccc8)[C@@H](OCc8cccc8)[C@@H](O[C@@H]8[C@H](OCc9cccc9)[C@@H](OCc9cccc9)[C@@H](O[C@@H]1[C@H](OCc1cccc1)8COCC1cccc1)O[C@@H]7COCC(=C)CNC[C@H]3O4)O[C@@H]6COCC1cccc1)O[C@@H]5COCC1cccc1
```

تكوّن **R** مجموعة NH الثانوية في الوحدة 2 هي أقوى مجموعة موجّهة. أما هدفها المعتاد وفق النمط 1,4، أي الوحدة 5، فهو مندمج بالفعل في الجسر، ولا يحتوي على إيثر بنزيل يمكن نزعها.

لذلك يكون البديل تعديلاً من النمط 1,3 بعكس اتجاه عقارب الساعة انطلاقاً من الوحدة 2:



يحرّر DIBAL-H مجموعة OH الأولية في الوحدة 6. وتُعطّل الحماية بـ Boc نيتروجين الجسر، بينما تحوّل المسيلة والإحلال بواسطة الأزيد السلسلة الجانبية المحررة حديثاً في الوحدة 6 إلى CH_2N_3 .

لـ **R**، مشتق **Q** المحمي بـ N-Boc والحامل للأزيدوميثيل في الوحدة 6، صيغة SMILES:

```
C=C[C@H]1O[C@@H]2O[C@@H]3[C@H](OCc4cccc4)[C@@H](OCc4cccc4)[C@H]4O[C@@H]5[C@H](OCc6cccc6)[C@@H](OCc6cccc6)[C@@H](O[C@@H]6[C@H](OCc7cccc7)[C@@H](OCc7cccc7)[C@@H](O[C@@H]7[C@H](OCc8cccc8)[C@@H](OCc8cccc8)[C@@H](O[C@@H]8[C@H](OCc9cccc9)[C@@H](OCc9cccc9)[C@@H](O[C@@H]1[C@H](OCc1cccc1)[C@H]2OCc1cccc1)O[C@@H]8CN=[N+]=[N-])O[C@@H]7COCC(=C)CN(C(=O)OC(C)(C)C[C@H]3O4)O[C@@H]6COCC1cccc1)O[C@@H]5COCC1cccc1
```

تكوّن **S** يزيل حمض ثلاثي فلورو الأسيتيك مجموعة Boc. ثم تحوّل البنزلة نيتروجين الجسر إلى أمين ثالثي من النوع N-بنزيل، فتزيل مجموعة N-H الموجّهة فيه.

يختزل DIBAL-H الأزيد في الوحدة 6 إلى CH_2NH_2 . وتوجّه هذه المجموعة البروتونية المتكوّنة حديثاً نزع البنزيل إلى الوحدة المقابلة، الوحدة 3، فتعطي CH_2OH فيها. وتحفظ الوحدة 4 بإيثر البنزيل الأولي فيها.

وبذلك تكون السلاسل الجانبية الست النهائية جميعها متمايزة: فينيل، وN-بنزيل أمينو جسري، وهيدروكسي ميثيل، وبنزيلوكسي ميثيل، وأوكسي ميثيل جسري، وأمينو ميثيل، بهذا الترتيب باتجاه عقارب الساعة.

لـ **S**، مشتق α -سيكلودكسترين ذي الوحدات الست المتمايزة، صيغة SMILES:

```
C=C[C@H]1O[C@@H]2O[C@@H]3[C@H](OCc4cccc4)[C@@H](OCc4cccc4)[C@H]4O[C@@H]5[C@H](OCc6cccc6)[C@@H](OCc6cccc6)[C@@H](O[C@@H]6[C@H](OCc7cccc7)[C@@H](OCc7cccc7)[C@@H](O[C@@H]7[C@H](OCc8cccc8)[C@@H](OCc8cccc8)[C@@H](O[C@@H]8[C@H](OCc9cccc9)[C@@H](OCc9cccc9)[C@@H](O[C@@H]1[C@H](OCc1cccc1)O[C@@H]8CN)O[C@@H]7COCC(=C)CN(Cc1cccc1)C[C@H]3O4)O[C@@H]6COCC1cccc1)O[C@@H]5CO
```

9.9

يمكن توزيع ست مجموعات مستبدلة مختلفة على ستة مواضع مرقّمة بـ 6! طريقة. ولا يؤدي تدوير حلقة α -CD بأكملها إلى ترتيب جديد، لذا فقد عُدّ كل ترتيب ست مرات:

$$N = \frac{6!}{6} = 5! = \boxed{120}.$$

لا توجد قسمة إضافية على اثنين. فعكس الترتيب الدوري ليس عملية تناظر لهيكل α -D-غلوكوبيرانوزيد الكيرالي ذي الاتجاه المحدد.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.