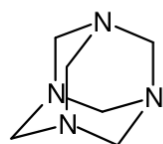


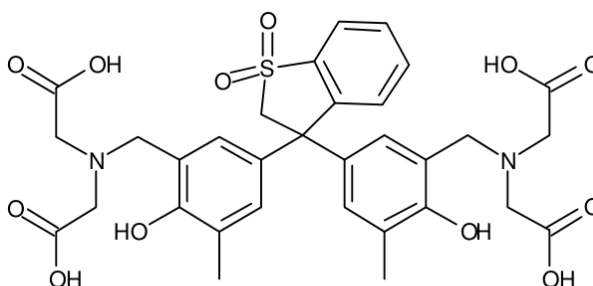
المسألة 1: معايرة القصدير والرصاص في سبيكة باستخدام EDTA

تصف الخطوات الثماني الآتية إجراء تحليل عينة من سبيكة تحتوي على القصدير والرصاص معاً.

1. أُذيت عينة من السبيكة كتلتها 0.4062 g بتسخينها في كأس صغيرة مع مزيج من حمض الهيدروكلوريك بتركيز M 11 وحمض النتريك بتركيز M 16. سُخِّت الكأس حتى ذابت السبيكة بأكملها. في هذا الإجراء، يتأكسد الرصاص إلى Pb(II) ويتحول القصدير إلى Sn(IV).
 2. بعد التسخين مدة 5 دقائق لطرد أكاسيد النيتروجين والكلور، بقي بعض الحمض. وعند تبريد المحلول، ظهر راسب من بعض مركبات القصدير ومركب للرصاص.
 3. أُضيف جزء مقيس حجمه 25.00 cm³ من محلول Na₂H₂EDTA بتركيز M 0.2000. ذاب الراسب، وحُصل على محلول رائق عديم اللون.
 4. نُقِل هذا المحلول كميّاً إلى دورق حجمي سعته 250.0 cm³، وأُكْمِل الحجم حتى العلامة بالماء المقطر.
 5. عُولِج جزء مقيس حجمه 25.00 cm³ من هذا المحلول بإضافة 15 cm³ من محلول الهكسامين (سداسي ميثيلين رباعي الأمين) بتركيز 30 % كتلة/حجم، وبعض الماء وقطرتين من محلول برتقالي الزايلينول. كانت قيمة pH لكل جزء مقيس تساوي 6.
 6. عُوِير المحلول الرائق الأصفر الناتج من الخطوة 5 بمحلول قياسي من نترات الرصاص بتركيز M 0.009970 حتى بدأ اللون يتغير من الأصفر إلى الأحمر. كان حجم محلول المعاير المستهلك عند نقطة النهاية هذه 24.05 cm³.
 7. أُضيف 2.0 g من NaF الصلب إلى دورق المعايرة. فعاد لون المحلول إلى الأصفر.
 8. عُوِير المحلول بكمية إضافية من محلول نترات الرصاص القياسي بتركيز M 0.009970 حتى تغير اللون إلى الأحمر مرة أخرى. كان حجم محلول المعاير المستهلك عند نقطة النهاية هذه 15.00 cm³.
- للهكسامين وبرتقالي الزايلينول البنيتان الموضحتان أدناه. تبلغ قيمة pK_b للهكسامين 9.5. يكون برتقالي الزايلينول أحمر اللون عند قيم pH الأقل من 4، وأصفر اللون عند قيم pH الأعلى من 5.



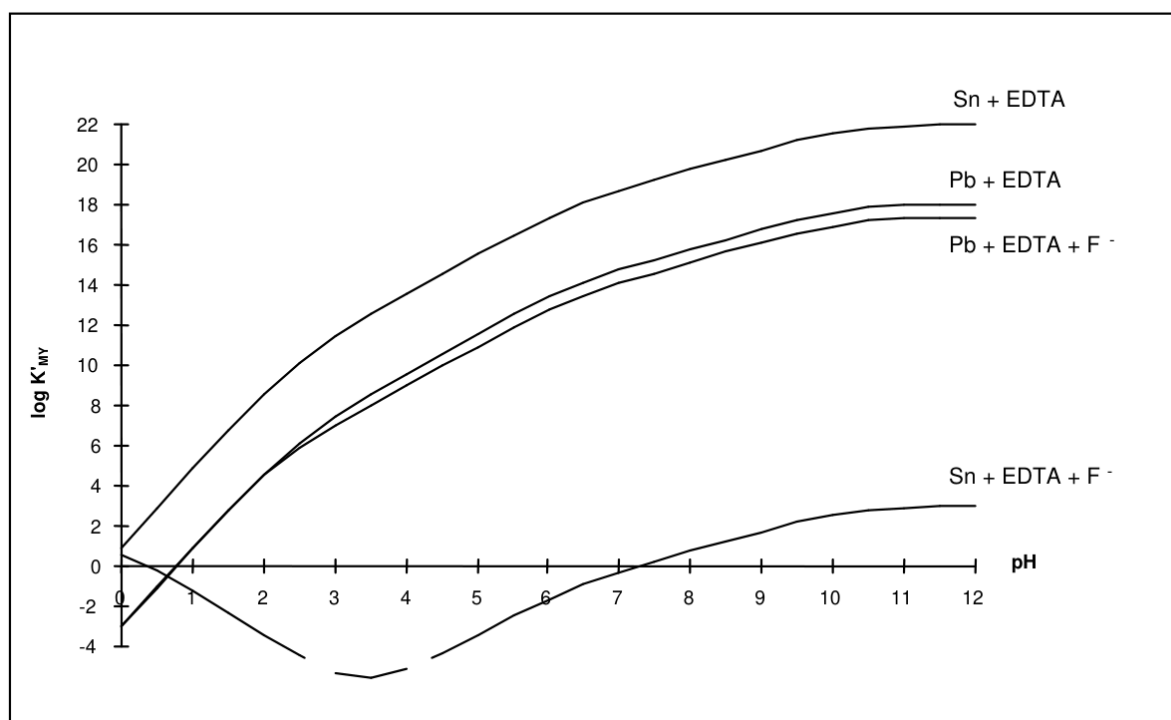
Hexamine



Xylenol Orange (XO)

$$K'_{MY} \text{ هو ثابت التكوين الشرطي } = \alpha K_{MY}$$

يوضح الشكل الآتي قيم K'_{MY} لتكوين معقدات EDTA مع Pb(II) و Sn(IV)، في وجود الفلوريد وغيابه.



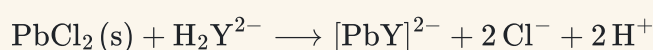
- 1.1 ما مركب الرصاص الذي يترسب في الخطوة 2؟
 - 1.2 اكتب معادلة أيونية موزونة تفسر اختفاء الراسب في الخطوة 3 (عند pH يساوي 6).
 - 1.3 ما الغرض من الهكسامين في الخطوة 5 من التحليل؟
 - 1.4 ما الغرض من برتقالي الزايلينول في التحليل؟
 - 1.5 اكتب معادلات أيونية موزونة للتفاعلات التي تحدث أثناء المعايرة والمسؤولة عن تغير اللون عند نقطة النهاية في الخطوة 6 من التحليل
 - 1.6 ما الغرض من NaF في الخطوة 7 من التحليل؟
 - 1.7 اكتب معادلة أيونية موزونة للتفاعل الذي يحدث في الخطوة 7.
 - 1.8 اكتب معادلة أيونية موزونة تفسر سبب تغير اللون من الأحمر إلى الأصفر في الخطوة 7 من التحليل.
 - 1.9 اكتب معادلة أيونية موزونة تفسر سبب تطابق الخطين في الرسم البياني أدناه لـ $\log K_{MY}$ بدلالة pH ، الخاصين بـ Pb + EDTA و Pb + EDTA + F⁻، عند قيم pH الأقل من 2.
 - 1.10 احسب النسبة المئوية الكتلية لكل من Sn و Pb في السبيكة.
- نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

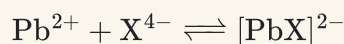
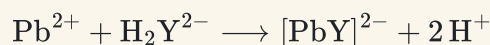
لنرمز بـ Y^{4-} إلى EDTA المنزوع البروتونات بالكامل. ولمعادلات الدليل التي تُظهر الشحنات صراحةً، نستخدم التمثيل الصوري للدليل XO بالصيغة X^{4-} ولعقده مع الرصاص بالصيغة $[PbX]^{2-}$. لا يحدد هذا الاصطلاح الخاص بالدليل حالة بروتنة مجهرية وحيدة عند pH يساوي 6: انظر المناقشة وتمثيلات SMILES أدناه.

• 1.1 كلوريد الرصاص(II)، $PbCl_2$.

• 1.2



- 1.3 يعادل الهكسامين الحمض المتبقي ويساعد، مع حمضه المرافق، على إبقاء المحلول عند pH يساوي 6.
- 1.4 برتقالي الزايلينول دليل لوني فلزي: يكون الدليل الحر أصفر عند pH يساوي 6، بينما يكون معقده مع الرصاص أحمر.
- 1.5

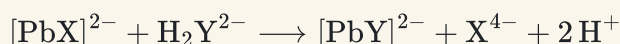


- 1.6 يحجب الفلوريد القصدير (IV) انتقائياً، محرراً EDTA المرتبط به لإجراء معايرة ثانية.

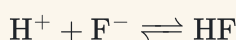
1.7 •



1.8 •



1.9 •



تنشط البروتنة منافسة الفلوريد على الارتباط بالرصاص.

1.10 •

$$w(\text{Sn}) = 43.70\%, \quad w(\text{Pb}) = 56.45\%$$

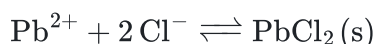
تعطي القياسات المقدمة مجموعاً قدره 100.15%، وهو فرق صغير في الموازنة الكتلية.

الحل

1.1

الراسب هو كلوريد الرصاص (II)، PbCl_2 ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $[\text{Pb}+2] \cdot [\text{-Cl}] \cdot [\text{-Cl}]$.

يحتوي المحلول على أيونات الرصاص (II) وأيونات الكلوريد الآتية من حمض الهيدروكلوريك. كلوريد الرصاص (II) شحيح الذوبان، وتنخفض ذوبانيته عند التبريد:



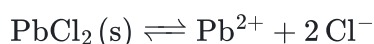
أما نترات الرصاص (II) فتبقى ذائبة. يصف تمثيل SMILES ذو الأجزاء المنفصلة التركيب الأيوني للمادة الصلبة، وليس شبكتها البلورية.

1.2

يكون EDTA معقداً ذائباً مع الرصاص مستقرّاً بما يكفي لدفع ذوبان راسب الكلوريد. وبكتابة الرابطة المضافة بالصيغة H_2Y^{2-} ,

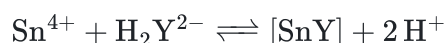


وهذه المعادلة هي مجموع معادلتَي الذوبان وتكوين المعقد:



يخفض تكوين المعقد تركيز أيونات الرصاص الحرة، ومن ثم يدفع مزيداً من المادة الصلبة إلى الذوبان.

كما يتعقد القصدير (IV) بقوة:



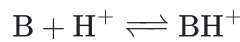
لا تحدد المسألة راسب القصدير كلاً على حدة. فإذا مُثِّل أحد الرواسب بأكسيد القصدير (IV)، فإن معادلة ذوبانه المقابلة هي



توضح هذه المعادلة الأخيرة المبدأ؛ لكنها لا تثبت هوية كل مادة صلبة من مركبات القصدير موجودة في المحلول.

1.3

الهكسامين قاعدة ضعيفة، كما تدل قيمته $pK_b = 9.5$. وهو يستقبل البروتونات من الحمض المتبقي:



هنا تمثل B الهكسامين وتمثل BH^+ حمضه المرافق. ويؤدي مزيجهما فعلاً منظماً حمضياً-قاعدياً، ويستوعب البروتونات المتحررة أثناء تكوين المعقدات.

يحقق الحفاظ على pH يساوي 6 غرضين:

- تكون ثوابت التكوين الشرطية لكلا معقدي الفلز-EDTA كبيرة بما يكفي لحدوث التعقد بصورة كمية.
- يكون XO غير المعقد أصفر اللون، مما يتيح ظهور نقطة نهاية حمراء واضحة عندما يرتبط الرصاص بالدليل.

1.4

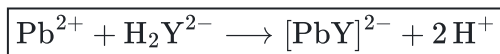
يعمل XO بوصفه دليلاً لونياً فلزياً لنقطة النهاية.

ما دام EDTA غير المرتبط موجوداً، فإنه يلتقط الرصاص (II) المضاف. وبمجرد استهلاك EDTA هذا، تتكون من أول فائض طفيف من الرصاص كمية من معقد الرصاص-XO الأحمر.

ولأن pH يبقى عند 6، فإن نقطة النهاية هذه، التي يتغير عندها اللون من الأصفر إلى الأحمر، تدل على ارتباط الفلز، وليس على ازدياد الحموضة إلى مجال pH المنخفض الذي يكون فيه الدليل أحمر.

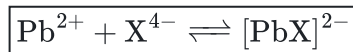
1.5

أثناء المعايرة الأولى، يستهلك الرصاص (II) فائض EDTA:



يستهلك كل مول من الرصاص المضاف مولاً واحداً من EDTA غير المرتبط.

عند نقطة النهاية، يرتبط الرصاص بـ XO. ووفق الاصطلاح الصوري المذكور للدليل،



تكون مجموعة أنواع الدليل الحرة صفراء؛ وتكون المجموعة المرتبطة بالرصاص حمراء.

لا يمكن تحديد الموازنة البروتونية المجهرية الدقيقة لـ XO من المعلومات الحمضية-القاعدية المعطاة. وبصورة أعم، إذا أدى الارتباط إلى نزاع r من البروتونات من نوع حر من الدليل شحنته $q-$ ، فإن الصيغة الموزونة بالكامل هي



المعادلة الأبسط أعلاه هي تمثيل صوري لكيمياء هذا الدليل عند pH ثابت.

1.6

يوفر فلوريد الصوديوم، ذو تمثيل $[F^-] \cdot [Na^+]$ SMILES، أيونات الفلوريد التي تكوّن معقدات مع القصدير (IV) تفضيلاً.

يبين الرسم البياني أنه عند pH يساوي 6:

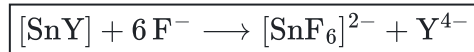
- يصبح ثابت التكوين الشرطي لمعقد القصدير-EDTA صغيراً للغاية في وجود الفلوريد.
- يبقى ثابت التكوين الشرطي لمعقد الرصاص-EDTA كبيراً جداً.

وبناءً على ذلك، يزيح الفلوريد EDTA من القصدير، بينما يظل الرصاص مرتبطاً عملياً بـ EDTA. ويمكن بعد ذلك قياس EDTA المتحرر باستخدام كمية إضافية من محلول نترات الرصاص القياسي.

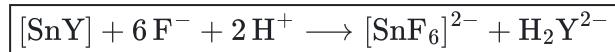
وهذا هو الحجب الانتقائي للقصدير (IV).

1.7

يكون القصدير (IV) سداسي فلوريدوستانات (IV)، $[\text{SnF}_6]^{2-}$ ، محرراً ربيطة EDTA واحدة لكل ذرة قصدير:



وبإدراج بروتنة EDTA المتحرر نحصل على المعادلة المكافئة

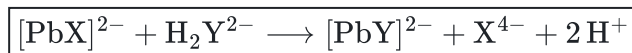


وعليه، فإن حجم المعاير المستهلك في المعايرة الثانية يقيس القصدير وفق نسبة مولية 1:1:

$$n(\text{القصدير في الجزء المقيس}) = n(\text{الرصاص المضاف في المعايرة الثانية})$$

1.8

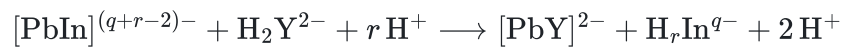
ينزع EDTA المتحرر حديثاً الرصاص من معقد الدليل الأحمر، مجدداً الدليل الحر الأصفر:



وباستخدام EDTA المنزوع البروتونات بالكامل، تكون المعادلة الصورية المكافئة



وبالنسبة إلى اصطلاح البروتنة العام الذي قُدم في 1.5، تكون الصيغة الموزونة صراحةً



تستهلك بالإضافة اللاحقة لنترات الرصاص EDTA المتحرر. وبمجرد نفاذه، يتكون معقد الرصاص-XO الأحمر مرة أخرى.

1.9

في المحلول شديد الحموضة، يتعرض الفلوريد للبروتنة:



فلوريد الهيدروجين أقل فاعلية بكثير من أيون الفلوريد الحر في المنافسة على الارتباط بالرصاص. وعند قيم pH الأقل من 2، يثبط ذلك التفاعل الجانبي للفلوريد بما يكفي لتطابق ثابتي التكوين الشرطين لمعقد الرصاص-EDTA، في وجود الفلوريد المضاف وغيابه، على الرسم البياني.

1.10

يكون كلا الفلزين معقدات مع EDTA بنسبة 1:1. عامل التخفيف من الجزء المقيس إلى العينة الأصلية هو

$$D = \frac{250.0 \text{ cm}^3}{25.00 \text{ cm}^3} = 10.00$$

إن حجم المعاير المستهلك في المعايرة الثانية، وقدره 15.00 cm³، هو الحجم الإضافي المضاف بعد المعالجة بالفلوريد.

كمية EDTA الأصلية هي

$$n_{Y,0} = (0.2000 \text{ mol L}^{-1})(25.00 \times 10^{-3} \text{ L}) = 5.000 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

لذلك، يحتوي كل جزء مقيس على

$$n_{Y,\text{aliquot}} = 5.000 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

من EDTA الكلي، بما يشمل الربيطة المرتبطة وغير المرتبطة.

يقيس حجم المعاير المستهلك في المعايرة الأولى EDTA الذي بقي غير مرتبط في البداية:

$$\begin{aligned} n_{Y,\text{excess}} &= (0.009970 \text{ mol L}^{-1})(24.05 \times 10^{-3} \text{ L}) \\ &= 2.397785 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

ومن ثم، مع الاحتفاظ بأرقام إضافية لتجنب أخطاء التقريب،

$$n_{\text{Sn},a} + n_{\text{Pb},a} = 5.000 \times 10^{-4} - 2.397785 \times 10^{-4}$$

$$= 2.602215 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

يقيس حجم المعاير المستهلك في المعايرة الثانية EDTA المتحرر من القصدير:

$$n_{\text{Sn},a} = (0.009970 \text{ mol L}^{-1})(15.00 \times 10^{-3} \text{ L})$$

$$= 1.49550 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

لذلك،

$$n_{\text{Pb},a} = 2.602215 \times 10^{-4} - 1.49550 \times 10^{-4}$$

$$= 1.106715 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

وبالتحويل إلى كمية العينة كاملة،

$$n_{\text{Sn}} = 1.49550 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Pb}} = 1.106715 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

وباستخدام $M_{\text{Pb}} = 207.2 \text{ g mol}^{-1}$ و $M_{\text{Sn}} = 118.7 \text{ g mol}^{-1}$

$$m_{\text{Sn}} = (1.49550 \times 10^{-3})(118.7) = 0.17751585 \text{ g}$$

$$m_{\text{Pb}} = (1.106715 \times 10^{-3})(207.2) = 0.229311348 \text{ g}$$

وعليه،

$$w(\text{Sn}) = \frac{0.17751585}{0.4062} \times 100\% = 43.70\%$$

$$w(\text{Pb}) = \frac{0.229311348}{0.4062} \times 100\% = 56.45\%$$

تبلغ كتلة الفلزين المعاد حسابها 0.4068272 g ، مقارنةً بالكتلة المذكورة 0.4062 g . لذلك، أُوردت النسبتان المئويتان المحسوبتان بصورة مستقلة دون إجبار مجموعهما على مساواة 100% .

الأسماء وتمثيلات SMILES والاصطلاحات البنيوية

تستكمل التمثيلات الآتية التحديد البنيوي للأنواع المستخدمة أعلاه. تمثل الأسهم التناسقية في صيغ SMILES للمعقدات روابط من الذرة المانحة إلى الفلز؛ وهي لا تحدد الهندسة ثلاثية الأبعاد.

النوع	الاسم وتمثيل SMILES
Y^{4-}	إيثيلين ثنائي الأمين رباعي الأسيتات، $\text{EDTA}(4-)$: <chem>[O-]C(=O)CN(CC(=O)[O-])CCN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
H_2Y^{2-}	ثنائي هيدروجين إيثيلين ثنائي الأمين رباعي الأسيتات، ممثلًا مع بروتنة ذرتي نيتروجين الأمين كليهما: <chem>C(=O)C[NH+][O-](CC(=O)[O-])CC[NH+](CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
$[\text{PbY}]^{2-}$	معقد الرصاص(II) EDTA : <chem>[Pb+2]12345<-[O-]C(=O)CN->1(CC(=O)[O-]>2)CCN->3(CC(=O)[O-]>4)CC(=O)[O-]>5</chem>
$[\text{SnY}]$	معقد القصدير(IV) EDTA : <chem>[Sn+4]12345<-[O-]C(=O)CN->1(CC(=O)[O-]>2)CCN->3(CC(=O)[O-]>4)CC(=O)[O-]>5</chem>
B	الهكسامين، أو سداسي ميثيلين رباعي الأمين: <chem>C1N2CN3CN1CN(C2)C3</chem>
BH^+	الهكسامين أحادي البروتنة: <chem>C1[NH+]2CN3CN1CN(C2)C3</chem>
$[\text{SnF}_6]^{2-}$	سداسي فلوريدوستانات(IV): <chem>[Sn+4]<-[F-]>([F-]>([F-]>([F-]>([F-]>([F-]>[F-])</chem>
X^{4-}	برتنالي الزايلينول، تمثيل صوري رباعي الكربوكسيلات: <chem>C1(c2cc(CN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-])c(O)c(C)c2)OS(=O)(=O)c2ccccc21</chem>

* أعمار نصف قصيرة جداً: دقائق وأيام

2.2 أي خطوة في مخطط الاضمحلال تفسر وصول Pb-210 إلى مياه الأمطار، مع أن النوييدة الأم U-238 لا توجد إلا في القشرة الأرضية؟

الجزء B: فصل النويدات المشعة لتطبيقات الطب النووي.

يُستخدم Ga-67 لتصوير المفوما. والطريقة المفضلة لإنتاجه هي قصف هدف مُخَصَّب بـ (^{68}Zn بـروتونات عالية الطاقة لمدة 11 ساعة. وتبلغ الوفرة الطبيعية لـ ^{68}Zn مقدار 18.8%. وقد تُنتَج نويدات مشعة أخرى بسبب تصميم الهدف (انظر الجدول 1). وبعد اثنتي عشرة ساعة من انتهاء القصف، يُثَبَّت Ga-67 على مبادل كاتيوني. ثم تُستخلص النويدات المشعة الأخرى و ^{68}Zn بالإزاحة في محلول الغسل، بينما يبقى Ga-67 مرتبطاً بالعمود.

الجدول 1

النوييدة المشعة	عمر النصف
Co-55	18.2 ساعة
Ni-57	36.0 ساعة
Co-57 (النوييدة البنت لـ Ni-57)	270 يوماً
Cu-64	12.7 ساعة
Cu-67	61.7 ساعة
Zn-65	244 يوماً
Ga-67	78.35 ساعة
Ga-66	9.4 ساعة

يملك Cu-64 و Co-55 عمري نصف مثاليين للاستخدام في تطبيقات الطب النووي، ومن المفيد عزلهما من محلول الغسل.

معامل التوزيع D هو مقياس لتوزع أيون فلزي بين راتنج التبادل الأيوني وسائل الإزاحة.

لراتنج تبادل أيوني وسائل إزاحة معينين، يُعطى D بالعلاقة

$$D = \frac{\text{من الراتنج mg النشاط الإشعاعي لكل}}{\text{من سائل الإزاحة cm}^3 \text{ النشاط الإشعاعي لكل}}$$

لتحقيق فصل مقبول لأيونين فلزيين، ينبغي أن تختلف قيمتا D لهما بمقدار 10 وحدات على الأقل.

2.3 يُخَرَّ محلول الغسل حتى الجفاف، وتُعاد بعثرة البقايا في كمية صغيرة من HCl بتركيز 0.2 M في ميثانول بنسبة 96 %، ثم تُحمَّل على عمود تبادل أيوني. استخدم معاملات التوزيع D المعطاة في الشكلين 1 و 2 ورتب أفضل أنظمة المذيبات (من بين البدائل المعطاة) لإزاحة Cu-64 و Co-55.

2.4 بعد عزل النويدات المشعة المعنية، قد يتعارض وجود بعض النويدات المشعة الطويلة العمر مع الاستخدام الطبي لـ Cu-64 أو Co-55. حدّد ما إذا كانت كل عبارة من العبارات الآتية صحيحة أم خاطئة (قد تكون عبارة واحدة أو أكثر صحيحة).

(a) قد يوجد Ni-57 بوصفه ملوثاً لـ Co-55.

(b) سيتعارض Co-57 مع الاستخدام الطبي لـ Co-55.

(c) سيتعارض Cu-67 مع الاستخدام الطبي لـ Cu-64.

(d) سيتعارض Ga-66 مع استخدام Ga-67.

(e) سيتعارض Ga-67 مع الاستخدام الطبي لـ Cu-64.

2.5 إذا حدث تلوث لـ Cu-64 أو Co-55 أو Ga-67 بنويدات مشعة، فأى طريقة ستقلل كمية النوييدة المشعة الملوّثة أو النويدات المشعة الملوّثة؟ حدّد ما إذا كانت كل عبارة من العبارات الآتية صحيحة أم خاطئة. (قد تكون عبارة واحدة أو أكثر صحيحة).

(a) إزالة Ni-57 قبل عزل Co-55.

(b) فصل Ni-57 عن مادة الهدف المقصوف قبل عزل Ga-67.

(c) فصل النويدات المشعة في وقت أقرب إلى نهاية القصف.

(d) ترك Ni-57 يضمحل قبل عزل Co-55.

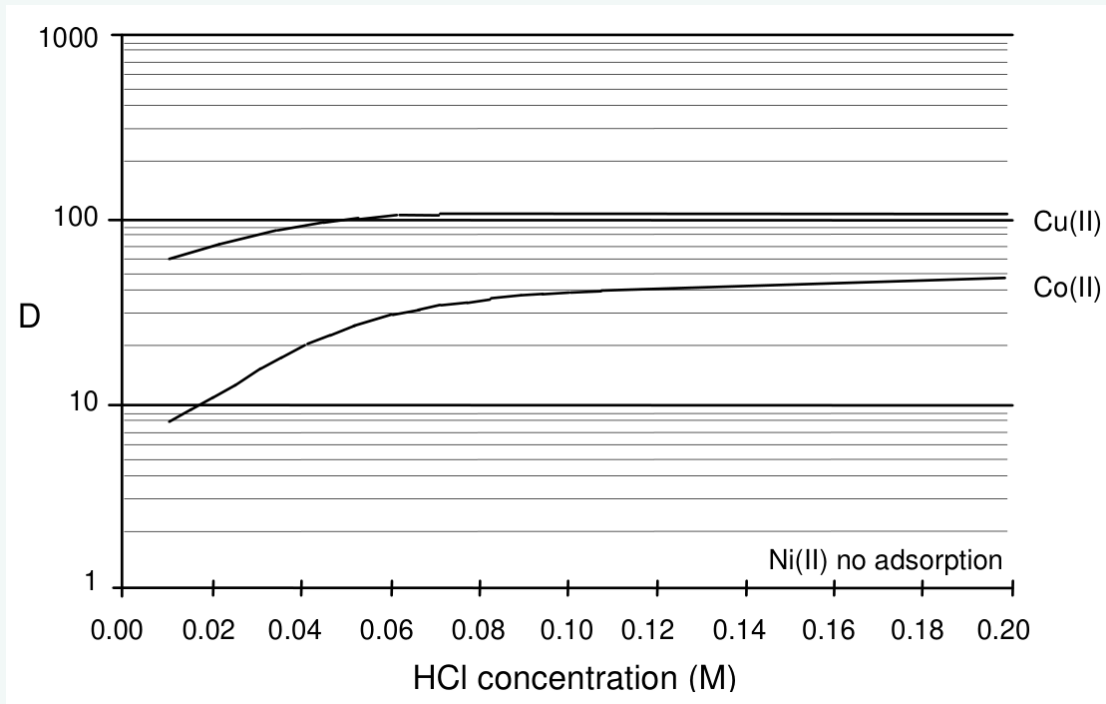
2.6 إذا قُصف زنك ذو وفرة نظيرية طبيعية ببروتونات عالية الطاقة، بدلاً من Zn-68 المُخصَّب، فحدِّد ما إذا كانت كل عبارة من العبارات الآتية صحيحة أم خاطئة. (قد تكون عبارة واحدة أو أكثر صحيحة).

(a) سيُنْتَجَ Ga-67 بمردود أعلى بخمسة أمثال.

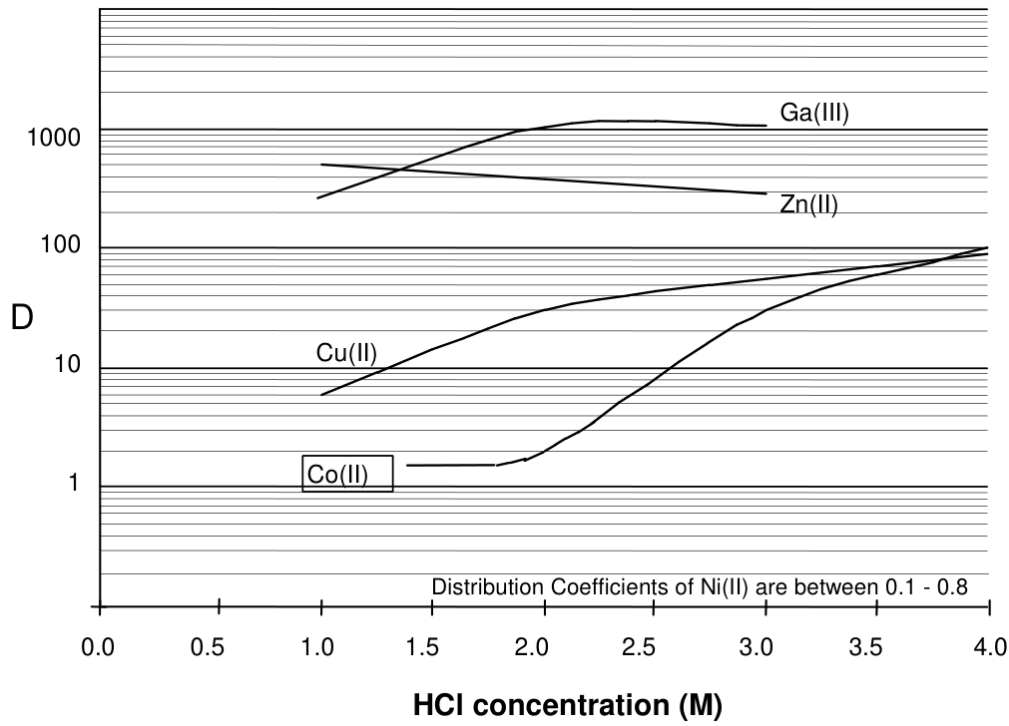
(b) سيُنْتَجَ Ga-67 بمردود أقل بخمسة أمثال.

(c) سيُنْتَجَ Ga-67 بمردود أقل، وسيزداد التلوث بـ Cu-64 و Co-55 و Co-57 و Ni-57.

(d) سيُنْتَجَ Ga-67 بمردود أقل، وسيبقى التلوث بـ Cu-64 و Co-55 و Co-57 و Ni-57 كما هو.



الشكل 1. معاملات التوزيع D للأيونات الفلزية بين راتنج تبادل أنيوني وميثانول بنسبة 96 % عند تراكيز مختلفة من HCl. (لاحظ أن قيمة $D \downarrow \text{Zn} > 1000$)



الشكل 2. معاملات التوزيع D للأيونات الفلزية بين راتنج تبادل أنيوني وكحول الأيزوبروبيل بنسبة 55 % عند تراكيز مختلفة من HCl.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 2.1: نحو عام 1819.
- 2.2: تكون غاز الرادون-222 باضمحلال ألفا للراديو-226. يتسرب الرادون إلى الغلاف الجوي، حيث ينتج عن اضمحلاله النويدات السليقة لـ Pb-210.
- 2.3: تسلسل مناسب للإزاحة هو: إزالة Ni-57 باستخدام مذيب التحميل؛ ثم إزاحة Co-55 باستخدام HCl بتركيز يقارب 2 M في كحول الأيزوبروبيل بنسبة 55%؛ ثم إزاحة Cu-64 باستخدام HCl بتركيز يقارب 1 M في كحول الأيزوبروبيل بنسبة 55%. ويُعد HCl بتركيز يقارب 0.01 M في ميثانول بنسبة 96% سائل إزاحة مناسباً آخر للكويالت.
- 2.4: (a: خاطئة؛ b: صحيحة؛ c: صحيحة؛ d: خاطئة؛ e: خاطئة. تتعلق d) هنا بمشكلة التلوث بالنويدات الطويلة العمر المذكورة في السؤال.
- 2.5: (a: صحيحة؛ b: صحيحة؛ c: صحيحة؛ d: خاطئة.
- 2.6: (a: خاطئة؛ b: صحيحة، تقريباً؛ c: خاطئة؛ d: صحيحة، عند تفسير التلوث بأنه الإنتاج المطلق للملوثات الناشئة عن بنية الهدف التي لم تتغير.

الحل

2.1 — تأريخ أول ظهور لحبوب اللقاح

يفترض حساب التأريخ أن نشاط Pb-210 لكل وحدة كتلة في الرواسب كان في الأصل مساوياً لنشاطه في الرواسب السطحية المترسبة حديثاً، وأن الانخفاض اللاحق في النشاط نجم عن الاضمحلال الإشعاعي.

للسنشاط لكل وحدة كتلة a ,

$$a(t) = a_0 2^{-t/t_{1/2}}.$$

إذن،

$$\begin{aligned} t &= \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \left(\frac{a_0}{a(t)} \right) \\ &= \frac{22.0 \text{ yr}}{\ln 2} \ln \left(\frac{356 \text{ Bq kg}^{-1}}{1.40 \text{ Bq kg}^{-1}} \right) \\ &= 175.8 \text{ yr} \approx 176 \text{ yr}. \end{aligned}$$

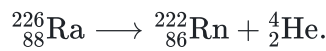
وعليه، ترسبت أولى حبوب اللقاح تقريباً في عام

$$1995 - 175.8 = 1819.2.$$

وبما أن الأشجار تُنتج حبوب اللقاح خلال عامها الأول من النمو، فإن عام الزراعة كان نحو **1819**.

2.2 — الانتقال من القشرة الأرضية إلى الغلاف الجوي

الخطوة الحاسمة هي



يُحفظ كل من العدد الكتلي والشحنة النووية:

$$226 = 222 + 4, \quad 88 = 86 + 2.$$

الراديون-222، ذو ترميز SMILES الذي [222Rn]، غاز نبيل يمكن أن يتسرب من الصخور والتربة إلى الغلاف الجوي. وتؤدي نواتج اضمحلاله المشعة اللاحقة في النهاية إلى إنتاج Pb-210. وتلتصق هذه النواتج غير الغازية بجسيمات الغلاف الجوي، وتحملها الأمطار إلى الأسفل.

جسيم ألفا المنبعث هو نواة هيليوم-4، $^4\text{He}^{2+}$ ، بترميز [4He+2] SMILES؛ وتستخدم المعادلة أعلاه الترميز النووي المتعارف عليه.

2.3 — اختيار سوائيل الإزاحة

تعني القيمة الكبيرة لـ D احتجازاً قوياً على الراتنج؛ أما القيمة الصغيرة لـ D فتيسر انتقال الأيون إلى سائيل الإزاحة. ولذلك، يمنح سائيل الإزاحة المناسب الفلز المطلوب قيمة D صغيرة نسبياً، مع الحفاظ على فرق لا يقل عن 10 بينها وبين قيم الفلزات التي يجب أن تبقى على العمود.

وفقاً للتعريف المذكور، فإن وحدات D هي $\text{cm}^3 \text{mg}^{-1}$. والقيم الآتية قراءات تقريبية من الرسوم البيانية.

المرحلة	نظام المذيب	قيم D ذات الصلة	النتيجة
التحميل والغسل	HCl بتركيز 0.2 M، ميثانول بنسبة 96%	Ni: لا امتزاز؛ Co: نحو 50؛ Cu: نحو 100؛ Zn: > 1000	يمر Ni-57 عبر العمود، بينما تبقى Co و Cu و Zn محتجزة.
جمع الكوبالت	HCl بتركيز نحو 2 M، كحول الأيزوبروبيل بنسبة 55%	Co: نحو 2؛ Cu: نحو 30؛ Zn: عدة مئات	يُزاح Co-55 بينما يبقى Cu و Zn محتجزين بقوة أكبر.
جمع النحاس	HCl بتركيز نحو 1 M، كحول الأيزوبروبيل بنسبة 55%	Cu: نحو 6؛ Zn: نحو 500	يُزاح Cu-64 بعد إزالة الكوبالت؛ ويبقى Zn محتجزاً بقوة.

لفصل الكوبالت عند تركيز حمض يقارب 2 M،

$$D_{\text{Cu}} - D_{\text{Co}} \approx 30 - 2 = 28 > 10.$$

ولفصل النحاس عن الزنك لاحقاً،

$$D_{\text{Zn}} - D_{\text{Cu}} \approx 500 - 6 \gg 10.$$

تُعد إزالة النيكل أثناء الغسل الأولي ضرورية: ففي نظام كحول الأيزوبروبيل، لا تتجاوز قيمة D له 0.1–0.8، ولذلك سيرافق الجزء المحتوي على الكوبالت الضعيف الاحتجاز إذا ترك على العمود.

يوفر الشكل 1 أيضاً سائيل إزاحة صالحاً للكوبالت: عند استخدام HCl بتركيز يقارب **0.01 M** في ميثانول بنسبة **96%**،

$$D_{\text{Co}} \approx 8, \quad D_{\text{Cu}} \approx 60,$$

فيكون الفرق نحو 52. ويكون احتجاز الكوبالت في هذا الشرط أقوى منه في شرط كحول الأيزوبروبيل المقترح، لكن معيار الفصل يتحقق. مكونات المذيب هي:

- كلوريد الهيدروجين، HCl، بترميز SMILES c1، ويُستخدم لتوفير تركيز الحمض المذكور.
- الميثانول، CH₃OH، بترميز SMILES co.
- بروبان-2-ول، أو كحول الأيزوبروبيل، CH₃CH(OH)CH₃، بترميز SMILES cc(o)c.

ترد هويات الأيونات الفلزية المعنية أدناه. تحدد ترميزات SMILES هذه النظير والشحنة الشكلية للأيون؛ ولا تحدد الرسوم البيانية البنى التناسقية الفعلية أو الأشكال الهندسية للأشكال المترة.

أسماء الأيونات الفلزية	SMILES
النحاس-64(II)؛ النحاس-67(II)	[67Cu+2] ; [64Cu+2]
الكوبالت-55(II)؛ الكوبالت-57(II)	[57Co+2] ; [55Co+2]
النيكل-57(II)	[57Ni+2]
الزنك-65(II)؛ الزنك-68(II)	[68Zn+2] ; [65Zn+2]
الغاليوم-66(III)؛ الغاليوم-67(III)	[67Ga+3] ; [66Ga+3]

2.4 — تحديد النويدات المشعة المتداخلة

تفصل كروماتوغرافيا التبادل الأيوني العادية العناصر المختلفة من خلال سلوكها الكيميائي. وهي لا تفصل نظائر العنصر نفسه فصلاً ذا جدوى.

العبارة	الإجابة	السبب
(a) قد يلوث Ni-57 النويدة Co-55.	خاطئة	في ظروف الفصل المذكورة، يُزال النيكل أثناء التحميل والغسل لأنه لا يُمتز في نظام الميثانول.
(b) يتداخل Co-57 مع Co-55.	صحيحة	كلاهما نظيران للكوبالت ويترافقان في العمليات الكيميائية. يبلغ عمر نصف Co-57 مقدار 270 يوماً، وهو أطول بكثير من عمر نصف Co-55 البالغ 18.2 ساعة.
(c) يتداخل Cu-67 مع Cu-64.	صحيحة	كلاهما نظيران للنحاس ويترافقان في العمليات الكيميائية. يمتلك Cu-67 عمر نصف أطول: 61.7 ساعة مقابل 12.7 ساعة.
(d) يتداخل Ga-66 مع Ga-67.	خاطئة، بمعنى الملوّث الطويل العمر المذكور	يبلغ عمر نصف Ga-66 مقدار 9.4 ساعة فقط، مقارنةً بـ 78.35 ساعة لـ Ga-67. وتتنخفض مساهمته بمعدل أسرع أثناء التخزين.
(e) يتداخل Ga-67 مع Cu-64.	خاطئة	سبق احتجاز الغاليوم على عمود التبادل الكاتيوني الأول، بينما ينتقل النحاس إلى محلول الغسل.

بالنسبة إلى (d)، يتبع النشاط النسبي العلاقة

$$\frac{a_{66}(t)}{a_{67}(t)} = \frac{a_{66}(0)}{a_{67}(0)} 2^{-t\left(\frac{1}{9.4 \text{ h}} - \frac{1}{78.35 \text{ h}}\right)}.$$

بعد 12 ساعة، تصبح هذه النسبة نحو 0.459 من قيمتها الابتدائية. وقد تظل شائبة Ga-66 الموجودة أصلاً مؤثرة قبل حدوث اضمحلال كافٍ؛ لكنها ليست الشائبة المستديمة الطويلة العمر الموصوفة في السؤال.

2.5 — تقليل التلوث

ينتج Ni-57 النويدة Co-57 عند اضمحلاله. وبمجرد تكوّن Co-57، فإنه يرافق Co-55 خلال الفصل الكيميائي. وتمنع الإزالة المبكرة للنويدة الأم من النيكل استمرار إنتاج شائبة الكوبالت هذه التي لا يمكن فصلها.

العبارة	الإجابة	السبب
(a) إزالة Ni-57 قبل عزل Co-55.	صحيحة	تمنع إزالة النويدات الأم استمرار إنتاج Co-57 في المادة التي سيُستحصل منها على جزء الكوبالت. ولا يمكنها إزالة Co-57 الذي تَكُون بالفعل.
(b) إزالة Ni-57 من مادة الهدف قبل عزل Ga-67.	صحيحة	تقلل الإزالة المبكرة للنikkel الوقت المتاح لتكوّن Co-57 قبل فصل الكوبالت لاحقاً.
(c) الفصل في وقت أقرب إلى نهاية القصف.	صحيحة	تتكوّن كمية أقل من Co-57 قبل الفصل، وتبقى كمية أكبر من النويدات المشعة المطلوبة القصيرة العمر دون اضمحلال.
(d) ترك Ni-57 يضمحل قبل عزل Co-55.	خاطئة	يحوّل الانتظار Ni-57 إلى النويدات البنت Co-57 المسببة للمشكلة، بينما يستمر Co-55 نفسه في الاضمحلال.

فعلى سبيل المثال، خلال فترة التأخير المذكورة البالغة 12 ساعة، يكون الكسر الذي يضمحل من Ni-57 هو

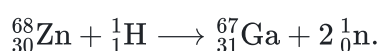
$$1 - 2^{-12/36.0} = 0.206,$$

أي نحو 20.6%. ولأن عمر نصف Co-57 يبلغ 270 يوماً، فإن جميع ذرات النويدات البنت المتكوّنة خلال هذه الفترة القصيرة تبقى موجودة تقريباً.

تتعلق فائدة الفصل المبكر في (c) بتكوّن النويدات البنت والحفاظ على النشاط المفيد. ولا يعني ذلك أن التبكير بالاستخدام مفيد في التعامل مع كل شائبة؛ فكمية Ga-66 القصير العمر تنخفض بتركه يضمحل.

2.6 — استبدال الزنك المُخصَّب بالزنك الطبيعي

تفاعل الإنتاج الرئيسي المقصود هو



يتوازن كل من العدد الكتلي والشحنة النووية:

$$68 + 1 = 67 + 2, \quad 30 + 1 = 31.$$

عند ثبات عدد ذرات الزنك وظروف التشعيع، تتناسب مساهمة هذا التفاعل طردياً مع وفرة Zn-68. وباستخدام 98% بوصفها الوفرة التقريبية في الزنك المُخصَّب،

$$\frac{Y_{\text{natural}}}{Y_{\text{enriched}}} \approx \frac{18.8}{98} = 0.192.$$

وعليه، يبلغ مردود الزنك الطبيعي نحو خمس مردود الزنك المُخصَّب:

$$\frac{Y_{\text{enriched}}}{Y_{\text{natural}}} \approx 5.21.$$

وبناءً على ذلك:

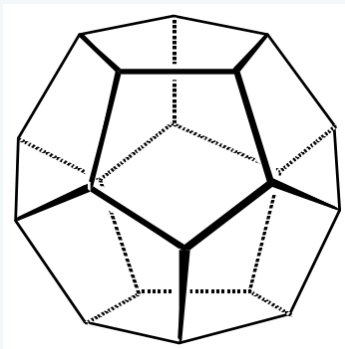
العبارة	الإجابة	السبب
(a) مردود Ga-67 أعلى بخمسة أمثال.	خاطئة	يحتوي الزنك الطبيعي على كمية أقل بكثير من Zn-68.
(b) مردود Ga-67 أقل بخمسة أمثال.	صحيحة، تقريباً	يعطي التقدير المستند إلى الوفرة انخفاضاً بمعامل يقارب 5.2.
(c) مردود Ga-67 أقل وإنتاج ملوثات Cu و Ni أكبر.	خاطئة، وفقاً للافتراض المقصود بشأن بنية الهدف	لا يؤدي تغيير تخصيب الزنك إلى زيادة كمية مواد الهدف الأخرى المسؤولة عن هذه الملوثات.
(d) مردود Ga-67 أقل وإنتاج ملوثات Cu و Ni دون تغيير.	صحيحة، وفقاً للافتراض نفسه	يبقى إنتاجها المطلق دون تغيير تقريباً عندما لا تتغير بنية الهدف وظروف التشعيع.

التمييز هنا هو بين الإنتاج المطلق للملوثات والتلوث نسبةً إلى Ga-67. فإذا بقي نشاط الملوثات ثابتاً بينما انخفض إنتاج Ga-67 إلى نحو 19%، فإن نسبة نشاط الملوثات إلى نشاط Ga-67 تزداد بمعامل يقارب 5.2.

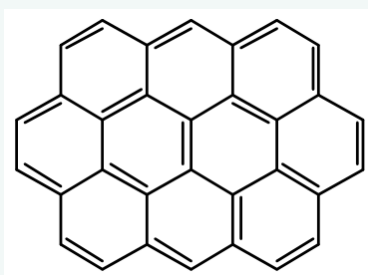
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: إجهاد الزوايا والتهجين والفوليرينات

يمكن غالباً تفسير البنى ثلاثية الأبعاد للجزيئات متعددة الحلقات من حيث تقليل إجهاد الزوايا إلى أدنى حد. تأمل الجزيئات الآتية:



دوديكايدران، $C_{20}H_{20}$



وأوفالين، $C_{32}H_{14}$.

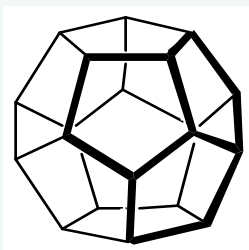
كل حلقة C_5 في الدوديكايدران خماسي أضلاع منتظم، بينما يمكن اعتبار كل حلقة C_6 في الأوفالين سداسي أضلاع منتظمًا.

3.1 ما قيم زوايا $\angle(CCC)$ لكل من هذين النوعين من الحلقات؟

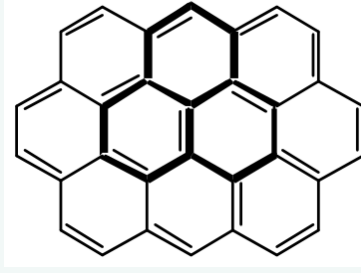
3.2 أي ترتيب هندسي (مثلثي مستوي، 120° ؛ أو رباعي السطوح، 109.5° ؛ أو ثماني السطوح، 90°) هو الأقرب إلى زوايا $\angle(CCC)$ السابقة؟

3.3 ما التهجين (sp أو sp^2 أو sp^3) الأكثر توافقاً مع البنية الهندسية للدوديكايدران، ولأوفالين؟

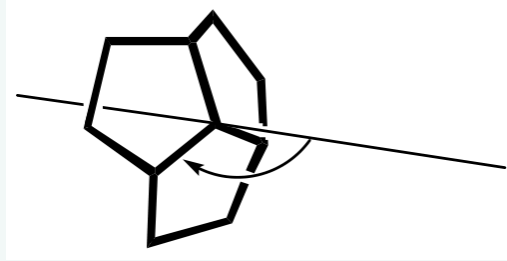
يُعرّف «ملتقى الحلقات» هنا بأنه أي منظومة من ثلاث حلقات تشترك في ذرة كربون مركزية واحدة داخل جزيء. قارن بين ملتقيات الحلقات (المبيّنة بخط غليظ) لثلاثة خماسيات أضلاع داخل الدوديكايدران:



ولثلاثة سداسيات أضلاع داخل الأوفالين:



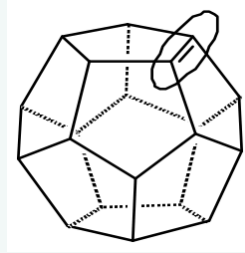
تأمل محورًا يمر بذرة الكربون المركزية لكل ملتقى، بحيث يصنع المحور الزاوية نفسها مع كل من روابط $C-C$ الثلاث المنطلقة من ذرة C هذه.



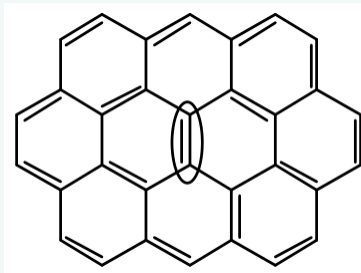
3.4 ما قيمة هذه الزاوية للدوديكاهايدران (قدّم «تقديرًا مدروسًا»، لأقرب ثلاث درجات)، ولأوفالين؟

3.5 يصف طرح 90° من كل زاوية من الزاويتين السابقتين مقدار الانحراف عن الاستواء لكل ملتقى. أي الملتقين مستوي؟

تأمل الآن «ألكينين» متعددي الحلقات، هما الدوديكاهايدرين ($C_{20}H_{18}$):



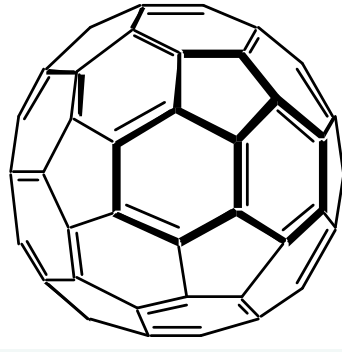
والأوفالين:



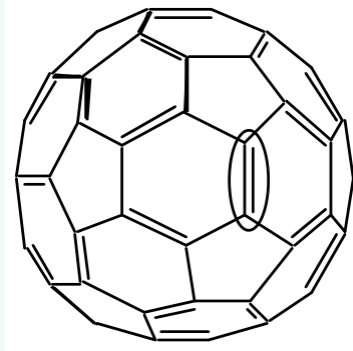
افترض أن الهيكل الجزيئي صلب، وأن إضافة H_2 إلى الرابطة المزدوجة (المشار إليها) في كل بنية لا تشوّهه بدرجة ملحوظة. وافترض أيضًا أن جميع الروابط المزدوجة موضعية عند تقييم هاتين المنظومتين.

3.6 قارن بين زوجي ذرات الكربون المشار إليهما (المحاطين بدوائر أعلاه). لأي زوج $C=C$ يُتَوَقَّع أن تكون إضافة H_2 أكثر إطلاقًا للحرارة؟

والآن ننتقل إلى الفوليرينات. في جميع الفوليرينات المعروفة، يكون الانحراف عن الاستواء عند أي ملتقى أقل منه في الدوديكاهايدران.



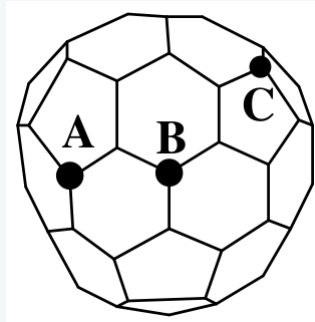
في C_{60} ، جميع ملتقيات الحلقات متكافئة تمامًا. تأمل الآن إضافة H_2 عند رابطة $C=C$ في C_{60} :



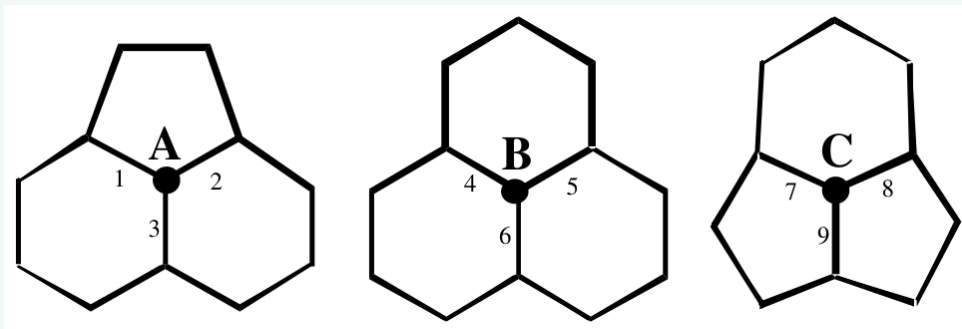
3.7 لأي من C_{60} أو الدوديكاهايدرين أو الأوفالين تكون إضافة H_2 الأكثر إطلاقاً للحرارة؟ (افتراض مرة أخرى أن الروابط المزدوجة موضعية.)

3.8 لأي من C_{60} أو الدوديكاهايدرين أو الأوفالين تكون إضافة H_2 الأقل إطلاقاً للحرارة؟

توجد أدلة على وجود فوليرينات أصغر من C_{60} ، مثل C_{58} . تُبين أدناه بنية C_{58} (مع تجاهل أي تمييز بين الروابط «المزدوجة» و«الأحادية»):



يمكن إعادة رسم ملتقيات الحلقات المتمركزة عند الذرات **A** و **B** و **C** في البنية السابقة لمزيد من الوضوح:

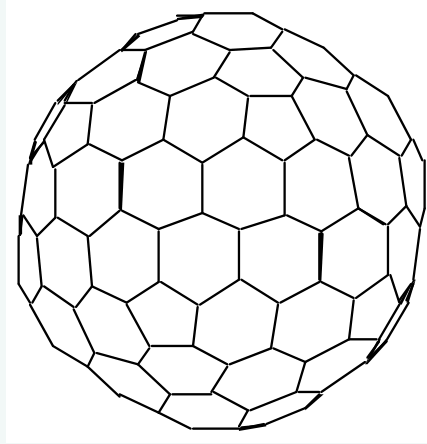


3.9 أي ملتقى هو الأقل انحرافاً عن الاستواء؟

3.10 أي ملتقى هو الأكثر انحرافاً عن الاستواء؟

3.11 أي من روابط الكربون-الكربون السابقة، المرقّمة من 1 إلى 9، يمثّل الموقع الأكثر ملائمة لإضافة H_2 ؟

أخيراً، تأمل فوليريناً أكبر، هو C_{180} :



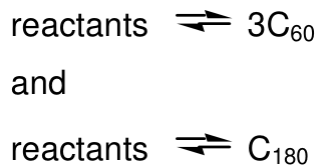
في التقريب الأول، يُعدّ كل من C_{180} و C_{60} كرة «مثالية».

3.12 أيهما له متوسط انحراف عن الاستواء أكبر عند كل ملتقى؟ C_{60} أم C_{180} ؟

3.13 قارن بين الأشكال الهندسية لكل من C_{60} و C_{180} والجرافيت. أي العبارات الواردة في ورقة الإجابة (المتعلقة بإنثاليات التكوين، بوحدة $kJ\ g^{-1}$) صحيحة؟

تتولد الفوليرينات خلال زمن قصير جداً، عادةً في غضون أجزاء من الألف من الثانية. وفي جميع التقنيات، يُنتج C_{60} بكميات أكبر بكثير من C_{180} .

3.14 أي الرسوم البيانية الواردة في نموذج الإجابة يمثّل على أفضل وجه اعتماد طاقة الوضع على تقدم التفاعل للعمليتين الآتيتين:



نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

ترد معرّفات SMILES والقيود المتعلقة بدلالاتها الهندسية في الحل.

- 3.1: الدوديكاهايدران: 108° . الأوفالين: 120° .
- 3.2: الدوديكاهايدران: رباعي السطوح. الأوفالين: مثلثي مستوي.
- 3.3: الدوديكاهايدران: sp^3 . الأوفالين: sp^2 .
- 3.4: الدوديكاهايدران: نحو 111° . الأوفالين: 90° .
- 3.5: الأوفالين مستوي. يبلغ الانحراف نحو 21° للدوديكاهايدران و 0° للأوفالين.
- 3.6: إضافة إلى الرابطة المزدوجة المشار إليها في الدوديكاهايدرين أكثر إطلاقاً للحرارة.
- 3.7: يعطي الدوديكاهايدرين إضافة الأكثر إطلاقاً للحرارة.
- 3.8: يعطي الأوفالين إضافة الأقل إطلاقاً للحرارة.
- 3.9: B.

• 3.10: C.

• 3.11: الرابطة 9، المشتركة بين خماسي أضلاع.

• 3.12: C₆₀.

• 3.13: لكل غرام،

$$h_f^\circ(C_{60}) > h_f^\circ(C_{180}) > h_f^\circ(\text{الغرافيت}) = 0.$$

• 3.14: اختر الرسم البياني الذي يُظهر حاجز تنشيط أقل يؤدي إلى C₆₀ 3، ولكن طاقة أقل للناتج النهائي C₁₈₀.

الحل

3.1 — زوايا الحلقات

المعرفات الجزيئية هي:

• **الدوديكاهايدران**، C₂₀H₂₀: C12C3C4C5C1C1C6C2C2C3C3C4C4C5C1C1C6C2C3C41. هيكله الكربوني هو

القفس المحدث الاثنا عشري السطوح المبني؛ ولا يحدد SMILES هندسته المنتظمة ثلاثية الأبعاد.

• **الأوفالين**، C₃₂H₁₄، بأحد تمثيلات كيكوله:

C1=CC2=CC=C3C=C4C=CC5=CC=C6C=CC7=CC8=CC=C1C1=C2C3=C2C4=C5C6=C7C2=C81. هيكله

الكربوني ذو الحلقات المندمجة مستوي.

الزاوية الداخلية لمضلع منتظم ذي n أضلاع هي

$$\alpha_n = \frac{(n-2)180^\circ}{n}.$$

وبناءً على ذلك،

$$\alpha_5 = \frac{3(180^\circ)}{5} = \boxed{108^\circ}, \quad \alpha_6 = \frac{4(180^\circ)}{6} = \boxed{120^\circ}.$$

وهاتان هما زاويتا $\angle(CCC)$ على الترتيب.

3.2 — أقرب الترتيبات الهندسية

تختلف زاوية خماسي الأضلاع 108° عن زاوية رباعي السطوح 109.5° بمقدار 1.5° فقط. لذلك يكون الدوديكاهايدران أقرب ما يكون إلى الهندسة رباعية السطوح.

تطابق زاوية سداسي الأضلاع 120° تمامًا الهندسة المثلثية المستوية، الملائمة للأوفالين.

3.3 — التهجين

تقابل الهندسة رباعية السطوح التهجين sp^3 . لكل ذرة كربون في الدوديكاهايدران ثلاث ذرات كربون مجاورة وذرة هيدروجين واحدة، فتكون أربع روابط σ .

تقابل الهندسة المثلثية المستوية التهجين sp^2 . لكل ذرة كربون في الأوفالين ثلاثة اتجاهات لروابط σ ، ويبقى مدار p يساهم في الترابط π . إذن،

$$\boxed{sp^3; \text{الدوديكاهايدران}; \quad sp^2; \text{الأوفالين}.}$$

3.4 — الزاوية بين المحور والروابط

في الأوفالين، يكون المحور عمودياً على المستوى الجزيئي. ولذلك فإن زاويته مع كل من روابط الكربون-الكربون الثلاث هي

$$\boxed{90^\circ}.$$

في الدوديكاهايدران، نستخدم نصف المستقيم المتجه إلى الخارج من المحور، بما يتوافق مع الزاوية المنفرجة المشار إليها في الشكل وعملية الطرح المطلوبة في 3.5. الهندسة قريبة من رباعي السطوح، مما يشير إلى زاوية قريبة من 110° .

يتيح نموذج خماسي الأضلاع المنتظم أيضًا تحققًا دقيقًا. لتكن الزاوية المشتركة بين المحور وكل رابطة هي θ . تفصل بين الروابط الثلاث زوايا سمتية مقدارها 120° ، والزاوية بين أي رابطتين هي 108° . ومن ثم

$$\cos 108^\circ = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos 120^\circ = \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2}.$$

إذن

$$\cos \theta = -\sqrt{\frac{1 + 2 \cos 108^\circ}{3}},$$

حيث تختار الإشارة السالبة الزاوية المنفرجة المتجهة إلى الخارج. وعليه،

$$\theta = 110.905 \dots^\circ.$$

التقدير المطلوب هو

$$\boxed{\theta \approx 111^\circ}.$$

3.5 — الانحراف عن الاستواء

باستخدام التعريف الوارد في السؤال،

$$\delta = \theta - 90^\circ,$$

نحصل على

$$\delta_{\text{dodecahedrane}} = 110.905 \dots^\circ - 90^\circ \approx 20.9^\circ,$$

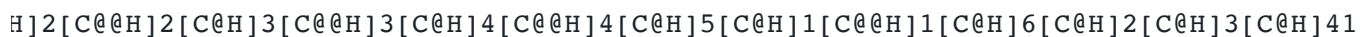
و

$$\delta_{\text{ovalene}} = 90^\circ - 90^\circ = 0^\circ.$$

لذلك، ملتقى الحلقات في الأوفالين مستوي.

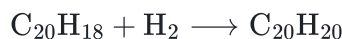
3.6 — هدرجة الدوديكاهايدرين مقارنةً بالأوفالين

يُمثل الدوديكاهايدرين، $\text{C}_{20}\text{H}_{18}$ ، ذي الترتيب الكيميائي الفراغي للقفس المحدب، كما يأتي:

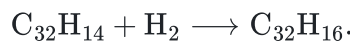


الهيدروجين هو ثنائي الهيدروجين، H_2 : $[\text{H}] [\text{H}]$.

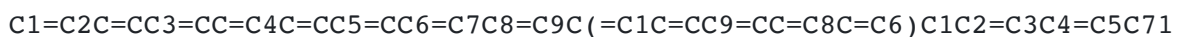
معادلتا الإضافة الموزونتان هما



و



النتائج الأولى هو الدوديكاهايدران. والثاني هو ثنائي هيدروأوفالين المهدرج عند الرابطة المركزية المشار إليها، ويُمثل اتصال ذراته بصيغة SMILES الآتية:



لا يحدد السؤال الترتيب الكيميائي الفراغي النسبي لرابطتي الكربون-الهيدروجين الجديدتين في هذا الناتج الأخير.

تغير الهدرجة ترابط ذرتي الكربون المتفاعلتين من ترابط يقارب sp^2 نحو ترابط sp^3 .

في الدوديكاهايدرين، يفرض القفص على ذرتي الكربون غير المشبعتين في البداية أشكالاً هندسية هرمية بشدة وقريبة أصلاً من رباعي السطوح. ولذلك تكون الرابطة المزدوجة مُجهدة. وتجعل الهدرجة هندسة الترابط المفضلة أكثر ملاءمة بكثير للقفص الموجود.

في الأوفالين، يلانم الهيكل المستوي الأولي الكربون ذا التهجين sp^2 . وتدخل الهدرجة ذرات كربون تفضل الهندسة رباعية السطوح في هيكل يُفترض أنه يظل مستويًا تقريباً، مما يزيد إجهادها الهندسي.

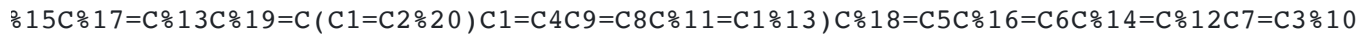
وهكذا، حتى دون حركة كبيرة للهيكل، تُحسن الهدرجة التوافق الهندسي بدرجة أكبر في الدوديكاهايدرين:

$$\Delta H_{\text{hyd}}(\text{الدوديكاهايدرين}) < \Delta H_{\text{hyd}}(\text{الأوفالين}).$$

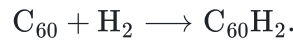
يعني التغير الأكثر سلبية في الإنتالبي أن هدرجة الدوديكاهايدرين أكثر إطلاقاً للحرارة. يستند هذا الاستدلال إلى نموذج الروابط الموضعية المفروض؛ ولا حاجة إلى الاستقرار العطري.

3.7 — الإضافة الأكثر إطلاقاً للحرارة بين المركبات الثلاثة

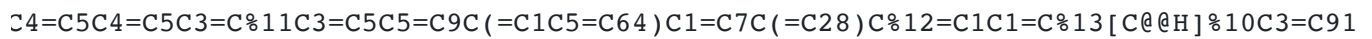
يمتلك باكمنسترفوليرين، C_{60} ، قفصاً على هيئة عشريني سطوح مبتور. ومن صيغ SMILES التي تُظهر الروابط صراحةً:



معادلة هدرجته الصورية هي



عند إضافة ذرتي الهيدروجين كليهما إلى الخارج عند الرابطة المشار إليها، يكون الناتج 1,2-ثنائي هيدرو[60]فوليرين، ويُمثل كما يأتي:



ملتقيات الحلقات الكربونية في C_{60} هرمية، لكن السؤال ينص على أن انحرافها عن الاستواء أقل منه في الدوديكاهايدران. وبناءً على ذلك، تكون هندستها وسطاً بين القفص الاثني عشري السطوح ذي الشكل الهرمي الشديد والأوفالين المستوي.

لذلك يكون ترتيب إنتالبيات الهدرجة المستند إلى الإجهاد هو

$$\Delta H_{\text{hyd}}(\text{الدوديكاهايدرين}) < \Delta H_{\text{hyd}}(C_{60}) < \Delta H_{\text{hyd}}(\text{الأوفالين}).$$

إذن، يعطي الدوديكاهايدرين الإضافة الأكثر إطلاقاً للحرارة.

3.8 — الإضافة الأقل إطلاقاً للحرارة

من الترتيب نفسه، يعطي الأوفالين الإضافة الأقل إطلاقاً للحرارة. إذ يوفر هيكله الكربوني المستوي الهندسة الثابتة الأقل ملائمة لمراكز sp^3 المتكونة حديثاً.

3.9 — ملتقى الحلقات الأقل انحرافاً عن الاستواء

تحتوي ملتقيات الحلقات الثلاثة على ما يأتي:

ملتقى الحلقات	الحلقات الملتقية عند ذرة الكربون	مجموع زوايا الحلقات المثالية	العجز الزاوي عن 360°
A	خماسي أضلاع واحد وسداسي أضلاع	$108^\circ + 120^\circ + 120^\circ = 348^\circ$	12°
B	ثلاثة سداسيات أضلاع	$3(120^\circ) = 360^\circ$	0°
C	خماسي أضلاع وسداسي أضلاع واحد	$108^\circ + 108^\circ + 120^\circ = 336^\circ$	24°

يمكن أن تلتقي ثلاثة سداسيات أضلاع منتظمة في مستوى واحد دون عجز زاوي. لذلك،

$$\text{هو الأقل انحرافاً عن الاستواء B}$$

تُستخدم هذه القيم للعجز الزاوي لمقارنة الانحناء الموضعي؛ وهي ليست بحد ذاتها زوايا الانحراف المستندة إلى المحور والمعرفة في 3.5. وفي فوليرين منحني فعلي، قد تجعل التشوهات الصغيرة في الحلقات ملتقى ثلاثة سداسيات أضلاع غير مستوي قليلاً.

3.10 — ملتقى الحلقات الأكثر انحرافاً عن الاستواء

يحتوي ملتقى الحلقات C على خماسي أضلاع، وله أكبر عجز زاوي. وهو يتطلب أشد ابتعاد موضعي عن الترتيب المستوي:

$$\text{هو الأكثر انحرافاً عن الاستواء C}$$

الترتيب هو

$$B < A < C.$$

3.11 — الرابطة الأكثر ملائمة لإضافة الهيدروجين

الرابطة 9 هي الحافة المشتركة بين خماسيَّ أضلاع. ولذلك يقع كلا طرفي هذه الرابطة عند ملتقيات شديدة الانحناء تضم خماسيَّ أضلاع. تُحوّل الهدرجة عند هذه الرابطة ترابط ذرتي الكربون المتفاعلتين كليهما نحو sp^3 حيث تكون الهندسة الموجودة أكثر ملائمة لهذا التغير. ومن ثم تُوفّر أكبر فائدة من حيث الإجهاد بين المواقع المشار إليها:

الرابطة 9

3.12 — متوسط الانحراف في الفوليرينين الكربونين

عندما تكون المسافات بين ذرات الكربون المتجاورة متقاربة، يكون نصف قطر القفص الأكبر أكبر. ويتناقص انحناء الكرة بزيادة نصف قطرها، لذا تتغير اتجاهات الروابط المتجاورة بحدّة أكبر على امتداد القفص الأصغر. لذلك،

له متوسط انحراف عن الاستواء أكبر C_{60} .

لتقديم معرف جزئيّ محدّد، فإن فوليرين C_{180} ذا تناظر عشريني السطوح، مبنياً بتطبيق تحويل القفز على قفص C_{60} ، له صيغة SMILES الآتية:

C2=C%103C(=C%15%14)C%21=C%12(=C7%12)C8=C%26C(C%24=C%284)C9=C%29%11)C(=C%20C6=C%161)C(=C%385)

هذا مثال بنيوي محدّد صراحةً؛ ولا تتطلب الحجة القائمة على نصف القطر متماكباً بعينه من C_{180} . يحدّد SMILES اتصال ذرات القفص، لا هيئته الفراغية الكروية.

3.13 — إنتالبيات التكوين لكل غرام

يتكوّن الغرافيت، C، من صفائح ممتدة من ذرات الكربون في بيئات sp^2 مستوية تقريباً. وهو مادة صلبة دورية، لذا ليس له تمثيل SMILES جزئيّ محدود؛ ولن يمثّل SMILES الذري [C] الغرافيت.

ضمن النموذج الهندسي للمسألة:

- يكاد الغرافيت يخلو من إجهاد التحول إلى الشكل الهرمي الناجم عن الانحناء.
- يمتلك C_{180} قدرًا من إجهاد الانحناء.
- يمتلك C_{60} إجهاد انحناء أكبر لكل ذرة كربون.

نعرف إنتالبي التكوين القياسي النوعي بالعلاقة

$$h_f^\circ = \frac{\Delta_f H^\circ}{M},$$

حيث يُعبّر عن $\Delta_f H^\circ$ بوحدة kJ mol^{-1} وعن M بوحدة g mol^{-1} . وعندئذ يكون h_f° بوحدة kJ g^{-1} .

الغرافيت هو الحالة المرجعية القياسية للكربون، ولذلك فإن إنتالبي تكوينه القياسي يساوي صفرًا. والترتيب المطلوب هو

$$h_f^\circ(C_{60}) > h_f^\circ(C_{180}) > h_f^\circ(\text{الغرافيت}) = 0 \quad \text{بوحدة } \text{kJ g}^{-1}.$$

تفاعلا التكوين المقابلان هما



لم تُعط قيم عددية لإنتالبيات التكوين، لذا لا يمكن الحصول إلا على الترتيب.

3.14 — مخطط طاقة الوضع

يجب مقارنة المسارين لكمية الكربون نفسها: قفص واحد من C_{180} مقابل ثلاثة أقفاص من C_{60} .

لأن C_{180} له إنتالبي تكوين أقل لكل غرام،

$$\Delta_f H^\circ(C_{180}) < 3\Delta_f H^\circ(C_{60}).$$

إذن، يجب أن تكون الطاقة النهائية لـ C_{180} أقل من طاقة $3 C_{60}$. وبصورة مكافئة، فإن التحول الصوري الموزون من حيث الذرات



يسير نحو طاقة أقل في هذا النموذج؛ ولا تفيد هذه المعادلة وجود آلية مباشرة.

ومع ذلك، تُنتج عملية التكوّن السريعة كمية أكبر بكثير من C_{60} . وفي التفسير الحركي المقصود، يكون للمسار المؤدي إلى $3 C_{60}$ حاجز تنشيط أصغر.

لذلك ينبغي أن يتضمن الرسم البياني المطلوب ما يأتي:

1. تقدم التفاعل على المحور الأفقي وطاقة الوضع على المحور الرأسي.

2. منحنيين يبدأان عند طاقة المتفاعلات نفسها.

3. منحني موسوماً بـ $3 C_{60}$ له القمة الأقل ارتفاعاً، وينتهي عند طاقة الناتج الأعلى.

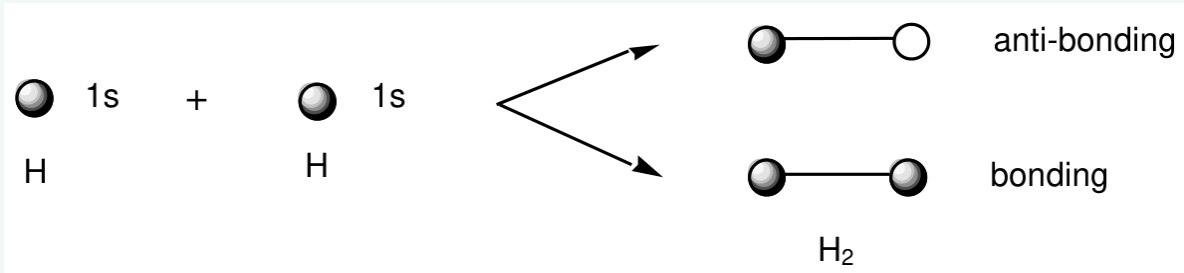
4. منحني موسوماً بـ C_{180} له القمة الأعلى ارتفاعاً، وينتهي عند طاقة الناتج الأقل.

وهكذا، يُفضّل $3 C_{60}$ حركياً، بينما يُفضّل C_{180} ديناميكياً حرارياً ضمن المقارنة المذكورة. ولا تحدّد المعطيات طاقات النواتج المطلقة بالنسبة إلى المتفاعلات غير المحددة.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

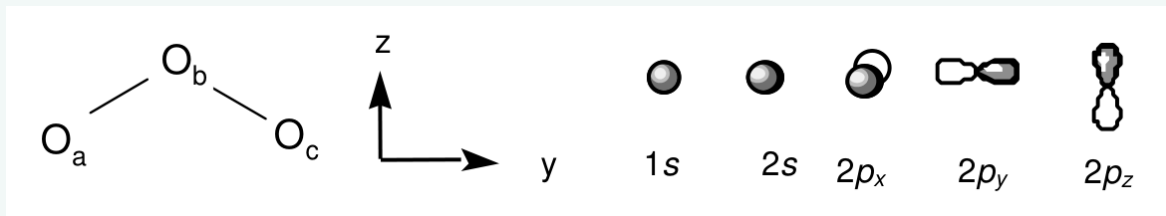
المسألة 4: المدارات الجزيئية للأوزون ومخطط والش

عندما تقترب ذرتا هيدروجين إحداهما من الأخرى، تتراكب المدارات الذرية $1s$ لتكوين مدارات جزيئية رابطة ومضادة للترابط:

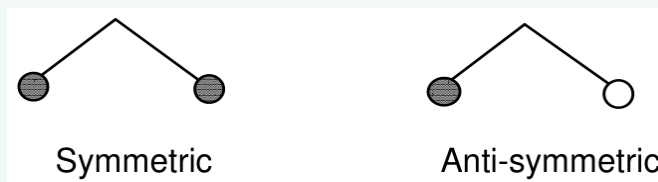


بطريقة مماثلة، يمكننا تراكب المدارات الذرية لذرات أكثر تعقيداً لتكوين مدارات جزيئية، مع مراعاة تناظر الجزيء.

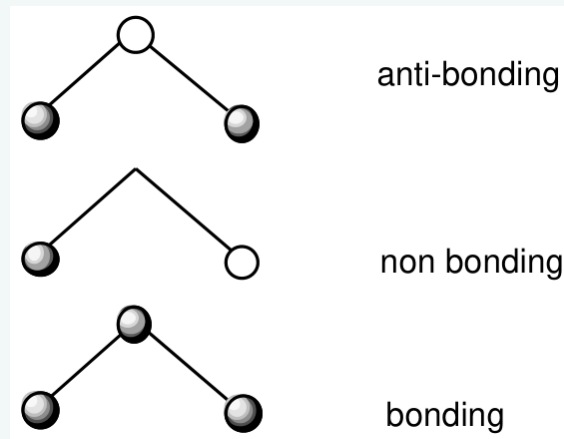
لننظر في جزيء الأوزون، O_3 ، الذي يشبه في شكله عصا البوميرانغ الأسترالية. يمكننا ترتيب ذرات الأكسجين كما يلي (في المستوى yz) وافترض وجود مدارات $1s$ و $2s$ و $2p_x$ و $2p_y$ و $2p_z$ على كل ذرة.



ترتبط الذرتان O_a و O_c «بعلاقة تناظر»، وتكوّن المدارات $1s$ على هاتين الذرتين تركيبين متناظرًا ومضادًا للتناظر:



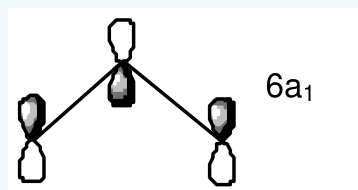
في هذا الجزيء، يُصنّف المدار الذري $1s$ على O_b بأنه متناظر. ويمكنه أن يتراكب مع التركيب المتناظر لـ O_a و O_c المبين أعلاه (ولكن ليس مع التركيب المضاد للتناظر) لتكوين مدارات جزيئية رابطة ومضادة للتراكب. أما التركيب المضاد للتناظر فهو غير رابط. والمدارات الجزيئية الثلاثة النهائية هي:



4.1 استخدم على ورقة الإجابة نهجاً مماثلاً لبناء المدارات الجزيئية الناشئة عن التآثر المنفصل للمدارات الذرية $2s$ و $2p_x$ و $2p_y$ و $2p_z$. (تذكر أن تكون أولاً التركيبين المتناظر والمضاد للتناظر لـ O_a و O_c).

يمكننا الآن إعادة ترتيب هذه المدارات الجزيئية حسب تزايد الطاقة. ويمكن تعميم ذلك على جزيئات ثلاثية الذرات أخرى. تختلف طاقة هذه المدارات في جزيء ثلاثي الذرات منحني (مثل الأوزون) عنها في جزيء خطي (مثل ثاني أكسيد الكربون). ويمكن تمثيل تغير طاقة المدار في «مخطط والش» لجزيئات XY_2 ، كما هو موضح على ورقة الإجابة. وهو يبين رسماً لطاقة كل مدار بدلالة زاوية الرابطة $Y-X-Y$. وقد أُعطيت المدارات تسميات نطلق عليها «تسميات التناظر».

المدار $6a_1$ المشار إليه في مخطط والش مبين أدناه.



4.2 لماذا تزداد طاقة المدار $6a_1$ بهذه السرعة عندما تتغير زاوية الرابطة من 90° إلى 180° ؟

لا تؤثر في البنية الهندسية إلا المدارات الجزيئية المشغولة، ويكون تأثير المدار المشغول بالإلكترونين أكبر من تأثير المدار المشغول بإلكترون واحد. فعلى سبيل المثال، يحتوي O_3 على 24 إلكترونًا، ولذلك تكون المدارات عند زاوية رابطة مقدارها 135° مشغولة بإلكترونين لكل منها حتى المدار $6a_1$. ومن ثم، فإن البنية الهندسية الأقل طاقة للأوزون (مع مراعاة التنافر الفراغي والسلوك المتباين لطاقة المدارات $4b_2$ و $1a_2$ و $6a_1$) تقع على الأرجح باتجاه يسار مخطط والش، وهو ما يتفق مع زاوية الرابطة المرصودة البالغة 116° .

4.3 عند زاوية رابطة مقدارها 135° ، ما المدارات المشغولة الأعلى طاقة للجزيئات BO_2 و CO_2 و NO_2 و FO_2 ؟

4.4 من المعروف تجريبيًا أن زوايا الروابط في BO_2 و CO_2 و O_3 تساوي 180° و 180° و 116° ، على الترتيب. استخدم مخطط والش على ورقة الإجابة للتنبؤ بما إذا كان NO_2 و FO_2 أكثر انحناءً أم أقل انحناءً من O_3 .

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 4.1:** تعطي كل مجموعة من المدارات الذرية ثلاثة مدارات جزيئية، ليكون المجموع **12 مدارًا**. ويسرد إشارات المعاملات بالترتيب (a, b, c) ، تكون الأنماط الرابطة وغير الرابطة والمضادة للتراكب في الرسم المنحني كما يلي:
- $2s$ و $2p_x$: $(+, +, +)$ ، $(+, 0, -)$ ، $(+, -, +)$.

$$\bullet \quad 2p_z, 2p_y: (+, +, +), (+, 0, -), (+, -, +).$$

تصف هذه الأنماط الأوزون، O_3 ، $O=[+O] [-O]$ ، وتتغير طبيعة تداخل مدارات $2p_z$ عند استقامة الجزيء.

• **4.2:** تفقد الفصوص المتقابلة والمتوافقة في الطور في $6a_1$ بداخلها الرابط مع اتساع الزاوية. وعند 180° ، تتداخل مدارات $2p_z$ المتجاورة جانبياً بأطوار متعاكسة، مما يولد تأثيراً مضاداً للترباط وطاقة أعلى بكثير.

• **4.3:** عند 135° ، تكون المدارات المشغولة الأعلى طاقة كما يلي:

• ثاني أكسيد البورون، BO_2 ، $O=B[O]$ ، $4b_2$ مشغول بالإلكترون واحد.

• ثاني أكسيد الكربون، CO_2 ، $O=C=O$ ، $4b_2$ مشغول بالإلكترونين.

• ثاني أكسيد النيتروجين، NO_2 ، $O=[+N] [-O]$ ، $6a_1$ مشغول بالإلكترون واحد.

• ثاني أكسيد الفلور وفق نموذج $O-F-O$ الوارد في السؤال، FO_2 ، $[O] [+F] [-O]$ ، $2b_1$ مشغول بالإلكترون واحد.

• **4.4:** يُتوقع أن يكون ثاني أكسيد النيتروجين أقل انحناءً من الأوزون، بزاوية أكبر من 116° . ويُتوقع أن يكون ثاني أكسيد الفلور وفق النموذج المذكور أكثر انحناءً، بزاوية أصغر من 116° .

الحل

تحدد سلاسل SMILES أعلاه كيفية اتصال الذرات والبنى الإلكترونية الموضعية التمثيلية. وهي لا تُظهر أطوار المدارات الجزيئية، ولا عدم تموضع الإلكترونات الناشئ عن الرنين، ولا زوايا الروابط. وعلى وجه الخصوص، يتبع تمثيل ثاني أكسيد الفلور ترتيب $O-F-O$ ذي ذرة الفلور المركزية، المفهوم ضمناً من نموذج XY_2 الوارد في السؤال.

4.1 — بناء المدارات الجزيئية

لتكن $\phi_{a,q}$ و $\phi_{b,q}$ و $\phi_{c,q}$ رموزاً للمدارات الذرية من النوع q على الذرات الثلاث. استخدم المحاور المرجعية العامة نفسها على كل ذرة: يتجه الفص الموجب للمدار p_q على امتداد $+q$.

كوّن أولاً تركيبي الذرتين الطرفيتين، دون تحديد التطبيع:

$$T_q^+ = \phi_{a,q} + \phi_{c,q}, \quad T_q^- = \phi_{a,q} - \phi_{c,q}.$$

لننظر في الانعكاس بالنسبة إلى المستوى xz ، الذي يبادل موضعي الذرتين الطرفيتين.

- بالنسبة إلى $2s$ و $2p_x$ و $2p_z$ ، لا يعكس هذا الانعكاس طور المدار المنفرد. ولذلك يكون T_q^+ متناظراً ويكون T_q^- مضاداً للتناظر.
- بالنسبة إلى $2p_y$ ، يعكس الانعكاس طور المدار لأن y يغير إشارته. وبناءً عليه، يكون T_y^+ مضاداً للتناظر ويكون T_y^- متناظراً.

المدار المركزي $2p_y$ مضاد للتناظر أيضاً تحت تأثير هذا الانعكاس. أما المدارات المركزية الثلاثة الأخرى فهي متناظرة. ولذلك، يمتلك T_q^+ في كل مجموعة التناظر اللازم للتأثر مع المدار المركزي المناظر.

واستكمالاً للعرض، فإن تسميات التناظر الكاملة لهذه المدارات في نظام الإحداثيات المذكور هي:

مجموعة المدارات الذرية	المجموع الطرفي T_q^+	الفرق الطرفي T_q^-	المدار المركزي
$2s$	a_1	b_2	a_1
$2p_x$	b_1	a_2	b_1
$2p_y$	b_2	a_1	b_2
$2p_z$	a_1	b_2	a_1

ينتج عن تراكب T_q^+ مع المدار المركزي في حالتي الطور النسبي الممكنتين مداران جزيئيان. أما الفرق الطرفي T_q^- فمساهمة المدار المركزي فيه تساوي صفراً، وهو غير رابط في البناء المطلوب القائم على التأثير المنفصل.

يمكن تحديد الرسوم المطلوبة بأنماط الأطوار التالية. تشير الإشارات إلى معاملات المدارات الذرية بأكملها، بالترتيب (a, b, c) ؛ وهي لا تحدد مقادير هذه المعاملات.

مجموعة المدارات الذرية	النمط الرابط في الرسم المنحني	النمط غير الرابط	النمط المضاد للترباط في الرسم المنحني
$2s$	$(+, +, +)$	$(+, 0, -)$	$(+, -, +)$
$2p_x$	$(+, +, +)$	$(+, 0, -)$	$(+, -, +)$
$2p_y$	$(+, -, +)$	$(+, 0, -)$	$(+, +, +)$
$2p_z$	$(+, -, +)$	$(+, 0, -)$	$(+, +, +)$

لرسم هذه المدارات بدقة:

- $2s$: استخدم ثلاث كرات لها الطور نفسه للمدار الرابط. واعكس طور الكرة المركزية للمدار المضاد للترباط.
- $2p_x$: ارسم المدارات الثلاثة جميعها عمودية على مستوى الجزيء. تكون الفصوص المتناظرة الواقعة على الجانب نفسه من المستوى متفقة في الطور في المدار الرابط. واعكس طور المدار المركزي للمدار المضاد للترباط.
- $2p_y$: ارسم مدارات p أفقية. واعكس طور المدار المركزي بالنسبة إلى المدارات الطرفية بحيث تكون الفصوص المتقابلة على امتداد كلتا الرابطتين متفقة في الطور.
- $2p_z$: ارسم مدارات p رأسية. في الترتيب الرابط المنحني، يكون للفص المركزي المتجه إلى الأسفل وكلا الفصين الطرفيين المتجهين إلى الأعلى الطور نفسه. وهذا هو ترتيب الأطوار الموضح للمدار $6a_1$.

في كل رسم غير رابط، احذف المدار المركزي واجعل إشارتي معاملي المدارين الطرفيين متعاكستين. ولا يؤدي عكس جميع الإشارات في أي رسم إلى تغيير المدار من الناحية الفيزيائية.

ومن ثم،

$$\boxed{\text{مدارًا جزيئيًا } 12} = \text{مدارات جزيئية لكل مجموعة } 3 \times \text{مجموعات من المدارات الذرية } 4$$

تشير أوصاف الترباط الخاصة بـ $2p_z$ إلى البنية الهندسية المنحنية؛ ولا تبقى صالحة دون تغيير عندما يصبح الجزيء خطيًا.

4.2 — لماذا ترتفع طاقة $6a_1$ بسرعة

في المدار $6a_1$ المرسوم، تتفق إشارتا معاملي المدارين الطرفيين $2p_z$ ، بينما يكون لمعامل المدار المركزي الإشارة المعاكسة:

$$\psi_{6a_1} \sim \phi_{a,z} - \lambda \phi_{b,z} + \phi_{c,z}, \quad \lambda > 0.$$

في البنية الهندسية المنحنية، يقابل الفص المركزي المتجه إلى الأسفل الفصين الطرفيين المتجهين إلى الأعلى، وتكون هذه الفصوص المتقابلة متفقة في الطور. ويعطي ذلك مساهمة رابطة.

إذا كانت زاوية الرابطة هي θ ، فإن مقدار إسقاط اتجاه الرابطة على المحور z يساوي

$$\cos\left(\frac{\theta}{2}\right).$$

مع ازدياد θ نحو 180° ، يتناقص هذا الإسقاط إلى الصفر: فتختفي المركبة المواتية للتداخل الرأسي.

عند 180° ، تقع الذرات على امتداد الاتجاه y . وعندئذ تكون مداراتها $2p_z$ متوازية وتتداخل جانبيًا. ولأن إشارة معامل المدار المركزي معاكسة لإشارة معاملي المدارين الطرفيين، تتداخل الفصوص المتجاورة بأطوار متعاكسة. ويصبح التأثير الآن مصادًا للترباط من النوع π .

يفسر اجتماع فقدان التداخل الرابط ونشوء تداخل مضاد للترباط الزيادة السريعة في الطاقة.

4.3 — المدارات المشغولة الأعلى طاقة عند 135°

يحتوي كل جزيء متعادل على عدد من الإلكترونات يساوي

$$N_e = Z_X + 2Z_O,$$

حيث $Z_O = 8$.

في مخطط والش على ورقة الإجابة، تُرتَّب المدارات الحدية عند 135° كما يلي

$$1a_2 < 4b_2 < 6a_1 < 2b_1.$$

تنص المسألة على أن إلكترونات الأوزون الأربعة والعشرين تشغل جميع المدارات بالإلكترونين لكل منها حتى المدار $6a_1$ شاملاً إياه. ولذلك، تستوعب المستويات الحديثة المتتالية ما يلي:

المدار	الإلكترونات التي تدخل هذا المستوى
$1a_2$	التاسع عشر والعشرون
$4b_2$	الحادي والعشرون والثاني والعشرون
$6a_1$	الثالث والعشرون والرابع والعشرون
$2b_1$	الخامس والعشرون والسادس والعشرون

يعطي ملء هذه المستويات ما يلي:

الجزء	مجموع الإلكترونات	المدار المشغول الأعلى طاقة	عدد الإلكترونات التي تشغل ذلك المدار
BO_2	$5 + 2(8) = 21$	$4b_2$	1
CO_2	$6 + 2(8) = 22$	$4b_2$	2
NO_2	$7 + 2(8) = 23$	$6a_1$	1
FO_2	$9 + 2(8) = 25$	$2b_1$	1

بالنسبة إلى الأنواع الكيميائية ذات العدد الفردي من الإلكترونات، يكون المدار المشغول الأعلى طاقة هو أيضاً المدار الجزيئي المشغول بالإلكترون واحد.

4.4 — مقارنة الانحناء بانحناء الأوزون

يقارن استدلال والش كيفية تغير طاقات المدارات المشغولة مع الزاوية، مع ترجيحها بأعداد الإلكترونات التي تشغلها.

ثاني أكسيد النيتروجين: يحتوي، مقارنة بالأوزون، على إلكترون أقل في $6a_1$. ولأن الانحناء يزيد استقرار $6a_1$ بدرجة كبيرة، فإن شغله بالإلكترون واحد يولد ميلاً إلى الانحناء أضعف مما يولده شغله بالإلكترونين. ولذلك يزداد التأثير النسبي للميل المنافس للمدارات المشغولة الأخرى نحو زاوية أكبر.

ومن ثم،

$$\theta(\text{NO}_2) > 116^\circ : \text{ثاني أكسيد النيتروجين أقل انحناءً من الأوزون}$$

ثاني أكسيد الفلور: يحتفظ بالمدار $6a_1$ مشغولاً بالإلكترونين ويضيف إلكترونًا واحدًا إلى $2b_1$.

المدار $2b_1$ هو التركيب المضاد للترابط لمدارات $2p_x$ العمودية على مستوى الجزيء:

$$\psi_{2b_1} \sim \phi_{a,x} - \mu\phi_{b,x} + \phi_{c,x}, \quad \mu > 0.$$

على الرغم من أن تأثيراته بين المدار المركزي والمدارين الطرفيين مضادة للترابط، فإن مداريه الطرفيين لهما **الطور نفسه**. وعند تثبيت المسافة r بين الذرة المركزية وكل ذرة طرفية، تكون المسافة بين الذرتين الطرفيتين

$$d_{ac} = 2r \sin\left(\frac{\theta}{2}\right).$$

يقلل الانحناء d_{ac} ، مما يعزز التأثير الموازي بين الفصوص الطرفية المتفقة في الطور. وهكذا يزداد استقرار $2b_1$ عند الانحناء. ويضيف شغله ميلاً إضافياً نحو زاوية أصغر.

لذلك يكون التنبؤ النوعي هو

$$\theta(\text{FO}_2) < 116^\circ : \text{ثاني أكسيد الفلور أكثر انحناءً من الأوزون}$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: استخلاص الذهب بالسيانيد

يوجد الذهب الفلزي كثيرًا في صخور الألومينوسيليكات، ويكون مشتتًا فيها على نحو دقيق بين المعادن الأخرى. ويمكن استخلاصه بمعالجة الصخر المسحوق بمحلول سيانيد الصوديوم المهدوء. وخلال هذه العملية، يتحول الذهب الفلزي ببطء إلى $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ، وهو قابل للذوبان في الماء (التفاعل 1).

بعد الوصول إلى الاتزان، يُسحب الطور المائي بالضح، ويُسترجع منه الذهب الفلزي بتفاعل معقد الذهب مع الزنك، الذي يتحول إلى $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ (التفاعل 2).

5.1 اكتب معادلتين أيونيتين موزونتين للتفاعلين (1) و(2).

يوجد الذهب في الطبيعة كثيرًا في صورة سبيكة مع الفضة، التي تتأكسد أيضًا بمحلول سيانيد الصوديوم المهدوء.

5.2 بُخِّر خمسمائة لتر (500 L) من محلول تركيزه 0.0100 M من $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ و 0.0030 M من $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ حتى أصبح حجمه ثلث الحجم الأصلي، ثم عولج بالزنك (40 g). بافتراض أن الانحراف عن الظروف القياسية غير مؤثر، وأن جميع تفاعلات الأكسدة والاختزال هذه تتم عمليًا حتى الاكتمال، احسب تركيزي $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ و $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ بعد توقف التفاعل.

$E^\circ = -1.26 \text{ V}$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Zn} + 4 \text{CN}^-$
$E^\circ = -0.60 \text{ V}$	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{e}^- \longrightarrow \text{Au} + 2 \text{CN}^-$
$E^\circ = -0.31 \text{ V}$	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag} + 2 \text{CN}^-$

5.3 يُعدّ $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ معقدًا شديد الثبات في ظروف معينة. ما تركيز سيانيد الصوديوم اللازم لإبقاء 99 mol % من الذهب في المحلول على هيئة معقد السيانيد؟ $\{[\text{Au}(\text{CN})_2]^- : K_f = 4 \times 10^{28}\}$

5.4 بُدلت جهود عديدة لتطوير عمليات بديلة لاستخلاص الذهب يمكن أن تحل محل هذه العملية. لماذا؟ اختر أحد الخيارات الواردة في ورقة الإجابة.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

5.1 •



5.2 •

$$[[\text{Au}(\text{CN})_2]^-] = 0.0300 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-] \approx 1.7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

تستهلك الفضة القدرة الاختزالية المتاحة؛ ويبقى الذهب في المحلول.

5.3 •

$$[\text{CN}^-]_{\text{free}} \approx 5 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$$

هذا هو تركيز السيانيد الحر عند الاتزان. ويجب أن يشمل التركيز التحليلي الكلي لسيانيد الصوديوم السيانيد المرتبط أيضًا.

5.4 • اختر الخيار الذي ينص على أن السيانيد شديد السمية، وأن استخدامه ينطوي على مخاطر جسيمة على البيئة والصحة.

الحل

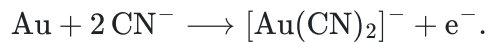
للأنواع الجزيئية والأيونية المستخدمة في الحل الأسماء وتمثيلات SMILES الآتية. وفي المعقدات التناسقية، تستخدم تمثيلات SMILES ترميز الروابط التناسقية، حيث تمنح ذرة الكربون في السيانييد زوجاً إلكترونياً إلى الفلز.

الصيغة	الاسم	SMILES
NaCN	سيانييد الصوديوم	<chem>N#[C-].[Na+]</chem>
CN^-	أيون السيانييد	<chem>N#[C-]</chem>
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	أيون ثنائي سيانيدو أورات (I)	<chem>N#[C-]>[Au+]<[C-]#N</chem>
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	أيون ثنائي سيانيدو أرجنتات (I)	<chem>N#[C-]>[Ag+]<[C-]#N</chem>
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	أيون رباعي سيانيدو زنكات (II)	<chem>N#[C-]>(N#[C-]>)(N#[C-]>)(N#[C-]>)[Zn+2]</chem>
Au^+	أيون الذهب (I)	<chem>[Au+]</chem>
O_2	ثنائي الأكسجين	<chem>O=O</chem>
H_2O	الماء	<chem>O</chem>
OH^-	أيون الهيدروكسيد	<chem>[OH-]</chem>

معقدًا الذهب (I) والفضة (I) خطيان، وترتبط ربيطات السيانييد فيهما عبر ذرة الكربون؛ أما معقد الزنك (II) فله بنية رباعية السطوح. ولا تحدد تمثيلات SMILES هذه الأشكال الهندسية. وللذهب والفضة والزنك في صورتها العنصرية تمثيلات SMILES ذرية هي [Au] و [Ag] و [Zn]، على الترتيب؛ ولا تصف هذه التمثيلات شبكاتها الفلزية.

5.1 — المعادلات الأيونية الموزونة

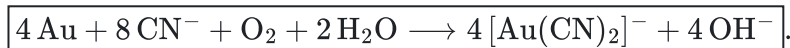
في التفاعل (1)، يتأكسد الذهب من حالة الأكسدة 0 إلى +1:



يستقبل الأكسجين الموجود في المحلول المهيّئ الإلكترونات. وفي المحلول القلوي، تكون معادلة نصف تفاعل اختزاله



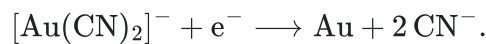
بضرب معادلة نصف تفاعل الذهب في أربعة ثم الجمع، نحصل على



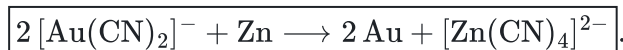
في التفاعل (2)، يتأكسد الزنك من 0 إلى +2:



يُختزل الذهب (I) إلى ذهب فلزي:



بضرب معادلة اختزال الذهب في اثنين ثم الجمع، تُحذف كل من الإلكترونات وأيونات السيانييد الحرة من طرفي المعادلة:



5.2 — التراكيز بعد المعالجة بالزنك

يغيّر التبخير الحجم، لكنه يحافظ على كميات معقدات الفلزات المذابة:

$$n_{\text{Au},0} = (500 \text{ L})(0.0100 \text{ mol L}^{-1}) = 5.00 \text{ mol},$$

$$n_{\text{Ag},0} = (500 \text{ L})(0.0030 \text{ mol L}^{-1}) = 1.50 \text{ mol}.$$

الحجم النهائي للمحلول هو

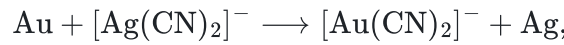
$$V_f = \frac{500}{3} \text{ L} = 166.7 \text{ L}.$$

يمكن اختزال كلا المعقدين بالزنك:

$$E_{\text{cell,Au}}^{\circ} = -0.60 - (-1.26) = +0.66 \text{ V},$$

$$E_{\text{cell,Ag}}^{\circ} = -0.31 - (-1.26) = +0.95 \text{ V}.$$

لمعقد الفضة جهد الاختزال الأعلى. وعلاوة على ذلك، يمكن لأي ذهب مترسب أن يختزل معقد الفضة:



حيث

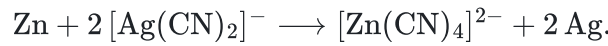
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.31 - (-0.60) = +0.29 \text{ V}.$$

لذلك، وفق التقريب المفروض بأن التفاعلات تتم حتى الاكتمال، لا يمكن أن يبقى الذهب الفلزي ما دامت هناك كمية يُعتدُّ بها من معقد الفضة: فالقدرة الاختزالية المتاحة تُستخدم لترسيب الفضة أولاً.

باستخدام $M(\text{Zn}) = 65.4 \text{ g mol}^{-1}$

$$n_{\text{Zn}} = \frac{40 \text{ g}}{65.4 \text{ g mol}^{-1}} = 0.6116 \text{ mol}.$$

يوفر كل مول من الزنك مولين من الإلكترونات، بينما يتطلب كل مول من معقد الفضة مولاً واحداً:



وبالتالي،

$$n_{\text{Ag deposited}} = 2n_{\text{Zn}} = 1.2232 \text{ mol} < 1.50 \text{ mol}.$$

يُستهلك الزنك كله قبل أن تترسب الفضة كلها. ولذلك تكون الكميات المتبقية

$$n_{\text{Ag},f} = 1.50 - 1.2232 = 0.2768 \text{ mol}, \quad n_{\text{Au},f} = 5.00 \text{ mol}.$$

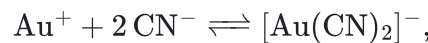
بإهمال أي تغير في الحجم عند إضافة الزنك،

$$[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-} = \frac{5.00}{500/3} = \boxed{0.0300 \text{ mol L}^{-1}},$$

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-} = \frac{0.2768}{500/3} = 1.66 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \approx \boxed{1.7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}}.$$

5.3 — تركيز السيانيد اللازم لتعقيد 99 mol %

اتزان التكوّن هو



حيث

$$K_f = \frac{[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}}{[\text{Au}^{+}][\text{CN}^{-}]^2} = 4 \times 10^{28}.$$

بافتراض أن الذهب المذاب لا يوجد إلا على هيئة ذهب (I) حر ومعقده ثنائي السيانيد، فإن كون الكسر المعقد 0.99 يعني

$$\frac{[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}}{[\text{Au}^{+}]} = \frac{0.99}{0.01} = 99.$$

ومن ثم، باستخدام القيم العددية للتركيز بوحدة mol L^{-1}

$$[\text{CN}^{-}]^2 = \frac{99}{4 \times 10^{28}},$$

و

$$[\text{CN}^{-}] = 4.97 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1} \approx \boxed{5 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}}.$$

هذا هو الحد الأدنى لتركيز السيانيد الحر اللازم لتعقيد 99% على الأقل ضمن هذا النموذج.

تشمل الكمية الكلية المطلوبة من سيانيد الصوديوم أيضاً السيانيد الداخل في تكوين المعقدات. فعلى سبيل المثال، إذا كان الذهب هو النوع الوحيد الذي يرتبط بالسيانيد، وأُهملت البروتنة، فإن

$$C_{\text{CN},\text{total}} = [\text{CN}^-] + 2[\text{Au}(\text{CN})_2]^- = [\text{CN}^-] + 1.98C_{\text{Au},\text{total}}.$$

لذلك، فإن تركيز السيانيد الحر الضئيل جداً لا يحدد بمفرده الجرعة الكلية من سيانيد الصوديوم.

5.4 — سبب البحث عن عمليات بديلة

السيانيد شديد السمية. ويمكن للمحاليل والنفايات المحتوية على السيانيد أن تعرّض العاملين للخطر، وتلوّث المياه، وتضرر بالحياة البرية، ولا سيما عقب التسربات أو الانبعاثات العرضية. وهذه المخاطر الصحية والبيئية تدفع إلى تطوير عمليات استخلاص بديلة.

وعليه، فإن الخيار المناسب في ورقة الإجابة هو الذي يشير إلى سمية السيانيد وعواقبها البيئية.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: معقدات هاليدات القصدير(IV): الهندسة الفراغية ومطيافية الكتلة بالتأين بالرش الكهربائي والرنين المغناطيسي النووي للنظير ^{119}Sn

بخلاف الكربون، يستطيع القصدير زيادة عدد تناسقه إلى أكثر من أربعة. ومثل الكربون، يُكوّن القصدير كلوريداً، هو SnCl_4 .

6.1 ارسم شكلين هندسيين بديلين لـ SnCl_4 .

تتفاعل أحماض لويس مثل SnCl_4 مع قواعد لويس مثل أيون الكلوريد أو الأمينات. وفي حالة الكلوريد، يُلاحظ التفاعل الآتيان.



و



6.2 ارسم ثلاثة أشكال هندسية بديلة لـ SnCl_5^- .

6.3 استخدم نظرية تناظر أزواج إلكترونات غلاف التكافؤ (VSEPR) للتنبؤ بالشكل الهندسي المرجح تفضيله لـ SnCl_5^- .

6.4 ارسم ثلاثة أشكال هندسية بديلة لـ SnCl_6^{2-} .

6.5 استخدم نظرية VSEPR للتنبؤ بأيّ من هذه الأشكال الهندسية يُرجح تفضيله لـ SnCl_6^{2-} .

فُحص محلول يحتوي على SnCl_6^{2-} (على هيئة ملح رباعي بيوتيل الأمونيوم) باستخدام مطيافية الكتلة بالتأين بالرش الكهربائي في نمط الأيونات السالبة (ESMS). يحتوي الطيف على قمة واحدة عند $m/z = 295$.

يمكنك افتراض أن النظيرين الوحيدين المرصودين في هذا النوع الكيميائي هما ^{120}Sn و ^{35}Cl .

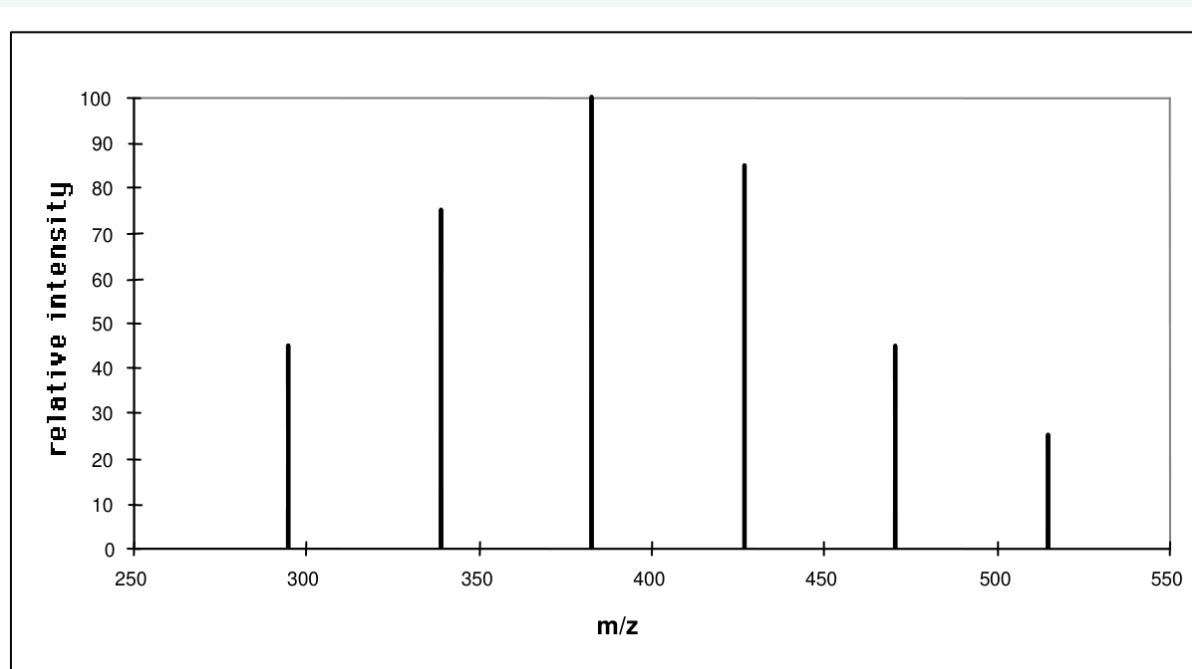
6.6 اكتب الصيغة الأولية للنوع الكيميائي المحتوي على القصدير الذي تكشف عنه هذه التقنية.

فُحص محلول يحتوي على SnBr_6^{2-} (على هيئة ملح رباعي بيوتيل الأمونيوم) باستخدام مطيافية الكتلة بالتأين بالرش الكهربائي في نمط الأيونات السالبة (ESMS). يحتوي الطيف على قمة واحدة عند $m/z = 515$.

يمكنك افتراض أن النظيرين الوحيدين المرصودين في هذا النوع الكيميائي هما ^{120}Sn و ^{79}Br .

6.7 اكتب صيغة النوع الكيميائي المحتوي على القصدير الذي تكشف عنه هذه التقنية.

يُظهر طيف ESMS لمحلول خُصّر بمزج كميتين متساويتين مولياً من SnCl_6^{2-} و SnBr_6^{2-} (على هيئة ملح رباعي بيوتيل الأمونيوم) ستة أنواع كيميائية رئيسية (الشكل 1).



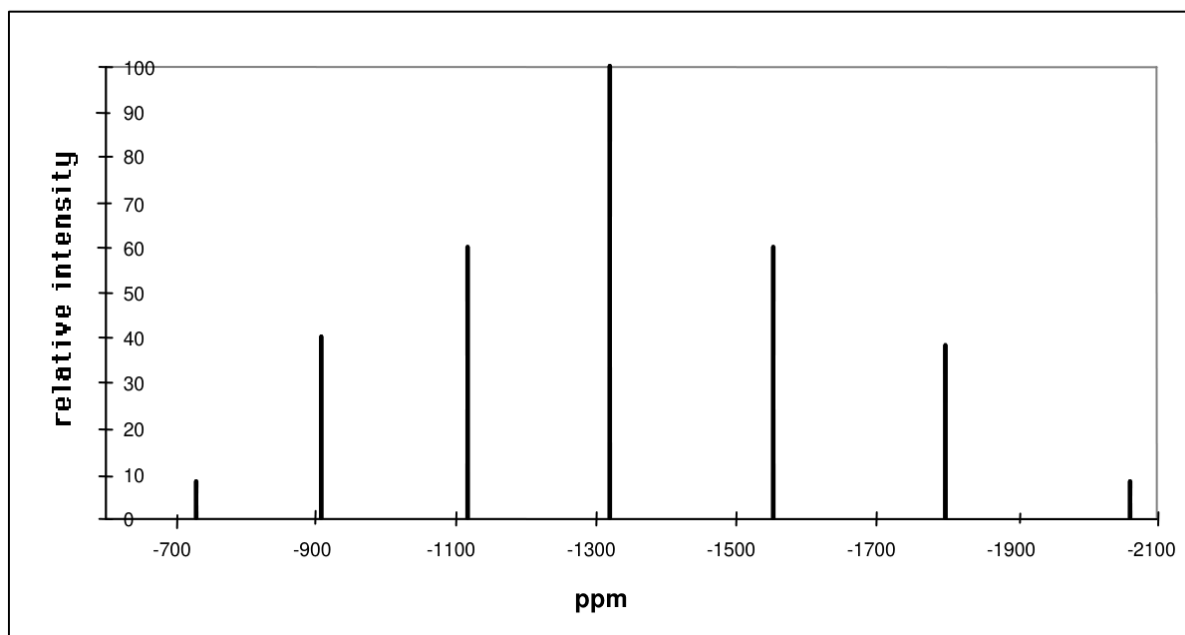
الشكل 1

6.8 اكتب الصيغة الأولية لكل من الأنواع الكيميائية الأربعة الجديدة.

تتيح مطيافية الرنين المغناطيسي النووي (NMR) للجزيئات باستخدام ^1H و ^{13}C الكشف عن إشارة منفصلة لكل بروتون ولكل نواة ^{13}C توجد في بيئة مختلفة. تُسجّل هذه الإشارات على مقياس عديم الأبعاد بوحدة جزء في المليون (ppm)، بالنسبة إلى مركب مرجعي معياري متفق عليه. وبالمثل، يعطي الرنين المغناطيسي النووي لـ ^{119}Sn إشارة لكل ذرة قصدير توجد في بيئة مختلفة.

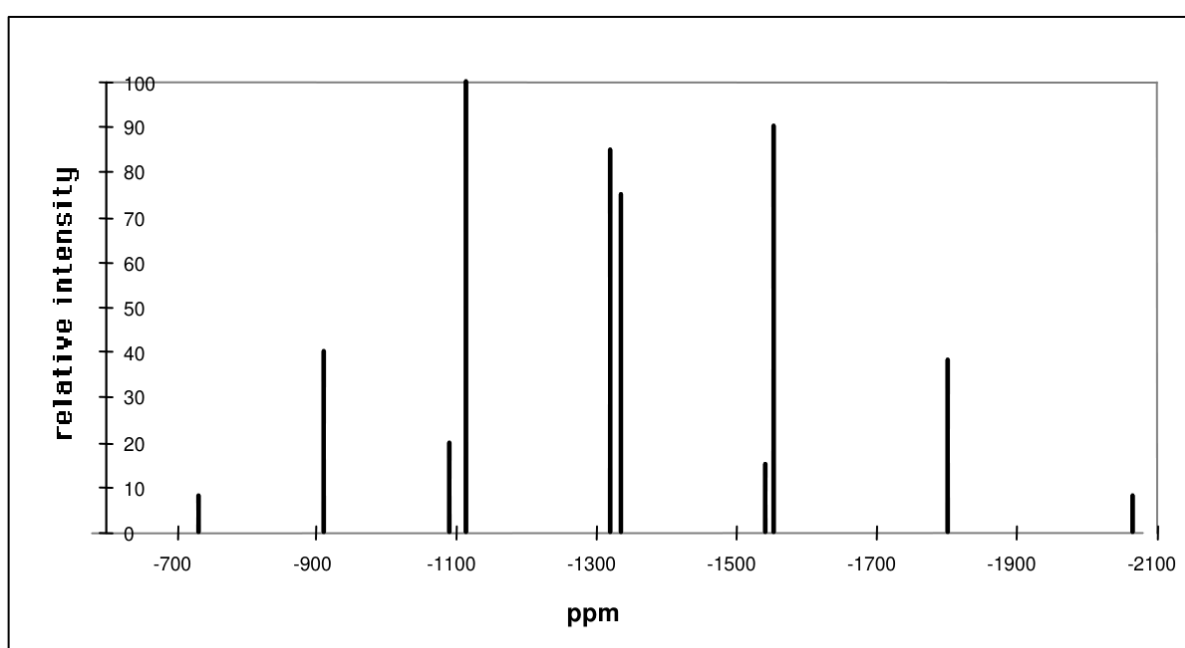
يحتوي طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^{119}Sn لمحلول SnCl_6^{2-} (على هيئة ملح رباعي بيوتيل الأمونيوم) على إشارة واحدة فقط تقع عند -732 ppm (بالنسبة إلى رباعي ميثيل القصدير، Me_4Sn). يقع طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^{119}Sn لمحلول SnBr_6^{2-} (على هيئة ملح رباعي بيوتيل الأمونيوم) عند 2064 ppm . ويحتوي طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^{119}Sn عند 60°C لمحلول تكوّن بمزج كميتين متساويتين مولياً من SnBr_6^{2-} و SnCl_6^{2-} على سبع قمم (الشكل 2).

6.9 اكتب الصيغة الأولية للأنواع الكيميائية المحتوية على القصدير في هذا المزيج التي تُنتج القمم المدرجة في نموذج الإجابة.



الشكل 2

يؤدي تبريد المحلول إلى تغيير طيف الرنين المغناطيسي النووي هذا لـ ^{119}Sn ، وعند -30°C تُرصد عشر قمم (الشكل 3).



الشكل 3

6.10 ارسم الشكل الهندسي للأشكال الكيميائية الأربعة المحتوية على القصدير الموجودة في هذا المحلول عند -30°C ، والتي تُنتج القمم عند -1092 و -1115 ، و -1322 و -1336 ppm.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

تستخدم تمثيلات SMILES أدناه روابط أحادية لتمثيل اتصال الذرات. وتُوضَع شحنتها الشكلية السالبة على Sn؛ وتظل حالة أكسدة القصدير +4. ويُحدّد الشكل الهندسي التناسقي بصورة منفصلة. وتستخدم تمثيلات SMILES الخاصة بكل متماكب في 6.10 الترميز الموسّع للكيمياء الفراغية ثمانية السطوح، OH1@.

- 6.1 كلوريد القصدير(IV)، SnCl_4 ، Cl[Sn](Cl)(Cl)Cl، رباعي السطوح ومربع مستوٍ.
- 6.2 خماسي كلوريدوستانات(IV)، $[\text{SnCl}_5]^-$ ، Cl[Sn-](Cl)(Cl)(Cl)Cl، ثنائي الهرم ثلاثي القاعدة، وهرمي مربع القاعدة، وخماسي الأضلاع مستوٍ.
- 6.3 ثنائي الهرم ثلاثي القاعدة، الموافق لـ AX_5 .
- 6.4 سداسي كلوريدوستانات(IV)، $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ ، Cl[Sn-2](Cl)(Cl)(Cl)(Cl)Cl، ثماني السطوح، ومنشوري ثلاثي القاعدة، وسداسي الأضلاع مستوٍ.
- 6.5 ثماني السطوح، الموافق لـ AX_6 .
- 6.6 $[\text{SnCl}_5]^-$ ، خماسي كلوريدوستانات(IV)، Cl[Sn-](Cl)(Cl)(Cl)Cl، القيمة الاسمية $m/z = 295$.
- 6.7 $[\text{SnBr}_5]^-$ ، خماسي بروميدوستانات(IV)، Br[Sn-](Br)(Br)(Br)Br، القيمة الاسمية $m/z = 515$.
- 6.8 الأيونات الأربعة الجديدة هي:

SMILES	الاسم	الصيغة	m/z
<chem>Br[Sn-](Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>	بروميدو رباعي كلوريدوستانات(IV)	$[\text{SnCl}_4\text{Br}]^-$	339
<chem>Br[Sn-](Br)(Cl)(Cl)Cl</chem>	ثنائي بروميدو ثلاثي كلوريدوستانات(IV)	$[\text{SnCl}_3\text{Br}_2]^-$	383
<chem>Br[Sn-](Br)(Br)(Cl)Cl</chem>	ثلاثي بروميدو ثنائي كلوريدوستانات(IV)	$[\text{SnCl}_2\text{Br}_3]^-$	427
<chem>Br[Sn-](Br)(Br)(Br)Cl</chem>	رباعي بروميدو كلوريدوستانات(IV)	$[\text{SnClBr}_4]^-$	471

- 6.9 إسنادات القمم السبع، من اليسار إلى اليمين في الشكل 2، هي:

SMILES	الاسم	الصيغة	القيمة
<chem>Cl[Sn-2](Cl)(Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>	سداسي كلوريدوستانات(IV)	$[\text{SnCl}_6]^{2-}$	1، -732 ppm
<chem>Br[Sn-2](Cl)(Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>	بروميدو خماسي كلوريدوستانات(IV)	$[\text{SnCl}_5\text{Br}]^{2-}$	2
<chem>Br[Sn-2](Br)(Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>	ثنائي بروميدو رباعي كلوريدوستانات(IV)	$[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$	3
<chem>Br[Sn-2](Br)(Br)(Cl)(Cl)Cl</chem>	ثلاثي بروميدو ثلاثي كلوريدوستانات(IV)	$[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$	4
<chem>Br[Sn-2](Br)(Br)(Br)(Cl)Cl</chem>	رباعي بروميدو ثنائي كلوريدوستانات(IV)	$[\text{SnCl}_2\text{Br}_4]^{2-}$	5
<chem>Br[Sn-2](Br)(Br)(Br)(Br)Cl</chem>	خماسي بروميدو كلوريدوستانات(IV)	$[\text{SnClBr}_5]^{2-}$	6
<chem>Br[Sn-2](Br)(Br)(Br)(Br)Br</chem>	سداسي بروميدوستانات(IV)	$[\text{SnBr}_6]^{2-}$	7، -2064 ppm

- **6.10** الأنواع الكيميائية الأربعة جميعها ثمانية السطوح. وتُسند التراكيب إلى أزواج من القمم، من دون إسناد محدد وحيد داخل أي من الزوجين:

زوج القمم / ppm	المتماكب	تمثيل SMILES الخاص بالمتماكب
-1092, -1115	مقرون-ثنائي بروميدو رباعي كلوريدوستانات(IV)، [SnCl ₄ Br ₂] ²⁻	Br [Sn@OH1-2] (Br) (Cl) (Cl) (Cl) Cl
-1092, -1115	مفروق-ثنائي بروميدو رباعي كلوريدوستانات(IV)، [SnCl ₄ Br ₂] ²⁻	Br [Sn@OH1-2] (Cl) (Cl) (Cl) (Cl) Br
-1322, -1336	وجهي-ثلاثي بروميدو ثلاثي كلوريدوستانات(IV)، [SnCl ₃ Br ₃] ²⁻	Br [Sn@OH1-2] (Br) (Br) (Cl) (Cl) Cl
-1322, -1336	زوالي-ثلاثي بروميدو ثلاثي كلوريدوستانات(IV)، [SnCl ₃ Br ₃] ²⁻	Br [Sn@OH1-2] (Br) (Cl) (Cl) (Cl) Br

الحل

الأيونات المساعدة المستخدمة أدناه هي الكلوريد، Cl^- ، $[Cl^-]$ ، والبروميد، Br^- ، $[Br^-]$. ويوفر رباعي بيوتيل الأمونيوم، $[N(C_4H_9)_4]^+$ ، $CCCC[N^+](CCCC)CCCC$ ، الأيونات المقابلة. ويُستخدم رباعي ميثيل القصدير، $Sn(CH_3)_4$ ، $C[Sn](C)(C)C$ ، مرجعاً للرنين المغناطيسي النووي.

6.1

يمكن وصف الرسمين المطلوبين كما يلي:

- **رباعي السطوح:** ضع Sn في مركز رباعي سطوح منتظم، مع ذرة Cl واحدة عند كل رأس. تبلغ جميع زوايا Cl—Sn—Cl نحو 109.5° .
- **مربع مستوي:** ضع Sn في مركز مربع وذرات Cl الأربع عند رؤوسه. تقع الذرات الخمس جميعها في مستوى واحد؛ وتبلغ زوايا الروابط المتجاورة 90° ، وزوايا الروابط المتقابلة 180° .

هذه ترتيبات بديلة لعدد تناسق يساوي أربعة. والشكل رباعي السطوح هو الشكل الهندسي المعتاد لكلوريد القصدير(IV) الجزيئي.

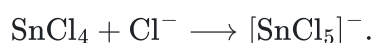
6.2

بالنسبة إلى خمسة ربيطات، توجد ثلاثة بدائل:

- **ثنائي الهرم ثلاثي القاعدة:** تحيط ثلاث ذرات Cl استوائية بذرة Sn في مستوى واحد، بفواصل زاوية تبلغ 120° . وتقع ذرتا Cl محاوريتان فوق ذلك المستوى وتحتة، بزواوية محورية-محورية تبلغ 180° وزوايا محورية-استوائية تبلغ 90° .
- **هرمي مربع القاعدة:** تشكّل أربع ذرات Cl مربعاً حول Sn في مستوى القاعدة؛ وتقع الذرة الخامسة على المحور العمودي فوق Sn.
- **خماسي الأضلاع مستوي:** تقع ذرات Cl الخمس جميعها وذرة Sn في مستوى واحد، وتكون ذرات Cl عند رؤوس خماسي أضلاع منتظم مركزه Sn. وتختلف اتجاهات الروابط المتجاورة بزواوية 72° .

6.3

تفاعل حمض لويس مع قاعدة لويس هو



يملك الأيون

$$4 + 5(7) + 1 = 40$$

إلكترون تكافؤ. إن تخصيص ثلاثة أزواج منفردة لكل ذرة كلور طرفية يستهلك 30 إلكترونًا، ويترك 10 إلكترونات في خمس روابط Sn-Cl. ومن ثم تمتلك الذرة المركزية خمسة أزواج رابطة ولا تمتلك أي زوج منفرد، مما يعطي توصيف VSEPR وهو AX_5 . الشكل الهندسي المفضل هو ثنائي الهرم ثلاثي القاعدة. ففيه ست زوايا بين أزواج الربيطات تبلغ 90° ، وثلاث تبلغ 120° ، وواحدة تبلغ 180° . أما الهرم مربع القاعدة ففيه ثماني زوايا بين أزواج الربيطات تبلغ 90° ، في حين يدخل خماسي الأضلاع المستوي فواصل زاوية تبلغ 72° . لذلك يوفر ثنائي الهرم ثلاثي القاعدة التوزيع المفضل للمجالات الرابطة الخمسة.

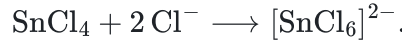
6.4

ثلاثة ترتيبات سداسية التناسق هي:

- **ثمانى السطوح:** ضع الربيطات على امتداد الاتجاهات الستة $+x, -x, +y, -y, +z, -z$ مع وضع Sn عند نقطة الأصل.
- **منشوري ثلاثي القاعدة:** ضع ثلاث ذرات Cl عند رؤوس مثلث متساوي الأضلاع فوق Sn، وثلاثًا عند رؤوس مثلث موازٍ له ومحاذٍ له أسفل Sn. تقع الرؤوس المتناظرة بعضها فوق بعض مباشرةً.
- **سداسي الأضلاع مستوي:** ضع ذرات Cl الست جميعها عند رؤوس سداسي أضلاع منتظم، مع وضع Sn في مركزه وفي المستوى نفسه.

6.5

تفاعل الإضافة الكلي هو



العدد الكلي للإلكترونات التكافؤ هو

$$4 + 6(7) + 2 = 48.$$

تستوعب أزواج الكلور المنفردة 36 إلكترونًا، تاركًا 12 إلكترونًا في ست روابط. ومن ثم تمتلك الذرة المركزية ستة مجالات رابطة ولا تمتلك أي زوج منفرد: AX_6 .

تتنبأ نظرية VSEPR بترتيب ثماني السطوح. يفصل بين كل زوج من اتجاهات الروابط إما 90° أو 180° . وتُدخل الترتيبات البديلة فواصل زاوية أصغر، منها 60° في سداسي الأضلاع المستوي.

6.6

استخدم الأعداد الكتلية للنظائر المعطاة بوصفها كتلاً اسمية بوحدة الكتلة الذرية، u . تساوي القيمة العددية لـ m/z كتلة الأيون بوحدة u مقسومةً على مقدار شحنته بوحدة الشحنة الأولية.

بالنسبة إلى معقد قصدير(IV) أحادي النواة يحتوي على n من ربيطات الكلوريد، يعطي توازن الشحنة $z = 4 - n$. وبالنسبة إلى أنيون،

$$\frac{120 + 35n}{n - 4} = 295.$$

لذلك،

$$120 + 35n = 295n - 1180 \implies n = 5, \quad z = -1.$$

النوع الكيميائي المكتشف هو **خماسي كلوريدوستانات(IV)**:

$$[SnCl_5]^{-}, \quad m = (120 + 5 \times 35)u = 295u, \quad m/z = 295.$$

وللمقارنة، فإن الأنيون ثنائي الشحنة سداسي التناسق، إذا بقي سليمًا، سيعطي

$$m/z = \frac{120 + 6(35)}{2} = 165,$$

وهو ما لا يطابق القمة المرصودة.

تحول أيوني موزون يتفق مع الملاحظة هو



وهذا يحدّد التركيب والشحنة المناسبين من دون الحاجة إلى آلية تفصيلية للتأين بالرش الكهربائي.

6.7

بتطبيق توازن الشحنة نفسه على معقد بروميد،

$$\frac{120 + 79n}{n - 4} = 515.$$

ومن ثم،

$$120 + 79n = 515n - 2060 \implies n = 5, \quad z = -1.$$

إنّ الأيون المكتشف هو **خماسي بروميدوستانات(IV)**:

$$[\text{SnBr}_5]^{-}, \quad m = (120 + 5 \times 79)u = 515u, \quad m/z = 515.$$

أما الأيون ثنائي الشحنة السليم فسيُعطي بدلاً من ذلك

$$m/z = \frac{120 + 6(79)}{2} = 297.$$

والتحوّل الموزون المقابل هو



6.8

للأيونات المختلطة خماسية التناسق التراكيب

$$[\text{SnCl}_{5-n}\text{Br}_n]^{-}, \quad n = 0, 1, \dots, 5.$$

يؤدي إحلال ذرة من نظير البروم محل ذرة من نظير الكلور إلى زيادة الكتلة الاسمية بمقدار

$$79u - 35u = 44u.$$

وعليه،

$$\frac{m}{u} = 120 + 35(5 - n) + 79n = 295 + 44n.$$

تحمل جميع هذه الأيونات شحنة -1 ، مما يعطي:

التركيب	m/z	عدد ربيطات Br , n
$[\text{SnCl}_5]^{-}$	295	0
$[\text{SnCl}_4\text{Br}]^{-}$	339	1
$[\text{SnCl}_3\text{Br}_2]^{-}$	383	2
$[\text{SnCl}_2\text{Br}_3]^{-}$	427	3
$[\text{SnClBr}_4]^{-}$	471	4
$[\text{SnBr}_5]^{-}$	515	5

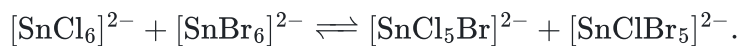
لذلك تقابل القمم الأربع الداخلية أيونات الهاليدات المختلطة الأربعة المدرجة في **الإجابات 6.8**.

6.9

يرصد الزين المغناطيسي النووي المعقدات سداسية التناسق الموجودة في المحلول. وتنتج عن إعادة توزيع الهاليدات التراكيب السبعة الممكنة

$$[\text{SnCl}_{6-n}\text{Br}_n]^{2-}, \quad n = 0, 1, \dots, 6.$$

فعلى سبيل المثال، تفاعل موزون لإعادة التوزيع هو



تقع إشارة الطرف الذي تكون فيه الربيطات كلها كلوريداً عند -732 ppm . ويضع الشكل 2 إشارة الطرف الذي تكون فيه الربيطات كلها بروميداً عند نحو -2064 ppm . ويُستندُ تتابع إشارات الرنين الواقعة بينهما إلى الاستبدال المتعاقب لـ Cl بـ Br، مما يعطي الإسنادات من اليسار إلى اليمين الواردة في **الإجابات 6.9**.

عند 60°C ، تتحول المتماكبات الهندسية ذات التركيب المعين بعضها إلى بعض بسرعة كافية لإعطاء إشارة رنين متوسطة لذلك التركيب. ويُبطئُ التبريد تحولها المتبادل ويتيح تمييز إشارات إضافية.

العدد المتوقع للمتماكبات الهندسية ثمانية السطوح المتميزة هو:

عدد ربيطات Br	الاحتمالات الهندسية	عدد الإشارات عند تمييزها
0	ترتيب واحد	1
1	ترتيب واحد	1
2	مقرون، مفروق	2
3	وجهي، زوالي	2
4	مقرون، مفروق، ويُصنَّفان بحسب ربيطتي Cl	2
5	ترتيب واحد	1
6	ترتيب واحد	1
المجموع		10

وهكذا فإن التغير المرصود من سبع قمم إلى عشر يتفق مع تمييز المتماكبات الهندسية للتراكيب المحتوية على ربيطتي بروميد وثلاث ربيطات بروميد وأربع ربيطات بروميد.

6.10

ينتمي الزوج عند -1092 و -1115 ppm إلى التركيب $[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$ ، الذي له متماكان هندسيان هما **المقرون والمفروق**.

وينتمي الزوج عند -1322 و -1336 ppm إلى $[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$ ، الذي له متماكان هندسيان هما **الوجهي والزوالي**.

للحصول على رسوم دقيقة، ضع Sn عند نقطة الأصل ومواقع الربيطات الستة على امتداد $+x, -x, +y, -y, +z, -z$. اشغل المواقع كما يلي؛ كل موقع لا يشغله Br يشغله Cl.

الوصف الهندسي	مواضع Br	المتماكب
ربيطتا Br متجاورتان: $\text{Br}-\text{Sn}-\text{Br} = 90^\circ$.	$+z, +x$	مقرون- $[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$
ربيطتا Br متقابلتان: $\text{Br}-\text{Sn}-\text{Br} = 180^\circ$.	$+z, -z$	مفروق- $[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$
تشغل ربيطات Br الثلاث وجهاً مثلثاً واحداً. وتبلغ كل زاوية $\text{Br}-\text{Sn}-\text{Br}$ مقدار 90° .	$+z, +x, +y$	وجهي- $[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$
ربيطتان من Br متقابلتان. وتقع ربيطات Br الثلاث جميعها في مستوى يمر عبر Sn؛ والزوايا بينها زوجياً هي $90^\circ, 90^\circ, 180^\circ$.	$+z, -z, +x$	زوالي- $[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$

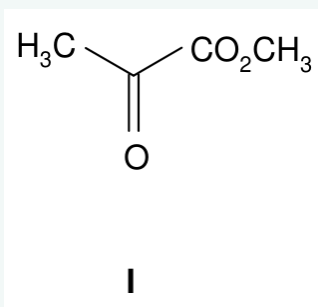
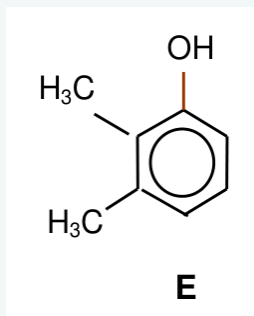
تحدّد المعلومات المعطاة هذين الزوجين من المتماكبات. لكنها لا تحدّد على نحو وحيد أي إشارة رنين منفردة في كل زوج تعود إلى أي متماكب. ولا يمكن للارتفاعات النسبية للقمم وحدها إثبات ذلك الإسناد من دون افتراضات إضافية بشأن الوفرة النسبية للمتماكبات واستجابة الرنين المغناطيسي النووي.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 7: اللاكتونات العطرية لفطر *Aspergillus nidulans* واصطناع D

تُعرض البنى اللازمة لفهم هذا السؤال في نموذج الإجابة.

ينتج الفطر *Aspergillus nidulans* لاكتونين عطريين متماكين (إسترين حلقيين)، **A** و **B** ($C_{10}H_{10}O_4$)، يذوب كل منهما في محلول مائي بارد من $NaOH$ ، لكنه لا يذوب في محلول مائي من $NaHCO_3$. وأعطى كل من **A** و **B** لوناً بنفسجياً مع محلول مائي من $FeCl_3$. وأدى تفاعل **A** مع CH_3I بوجود K_2CO_3 إلى **C** ($C_{11}H_{12}O_4$)، الذي أظهر التحليل الطيفي بالرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H أنه يحتوي على ثلاث مجموعات ميثيل غير متكافئة، ترتبط إحداها مباشرة بحلقة عطرية. وأدت إزالة الميثيل انتقائياً من **C** باستخدام BCl_3 ، ثم المعالجة المائية اللاحقة، إلى **D**، وهو متماكب جديد لـ **A**. وأظهر طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H للمركب **D** بوضوح وجود مجموعة هيدروكسيل تشارك في رابطة هيدروجينية داخل الجزيء عند δ 11.8 ppm.



اصطنع المركب **D** كما يلي: ميثيل الفينول **E** (MeI/K_2CO_3) للحصول على **F** ($C_9H_{12}O_2$)، الذي اختزل بدوره بفلز الليثيوم في الأمونيا السائلة و2-ميثيل بروبان-2-ول، ليعطي الداين المتماثل غير المترافق **G**. وحقق ترافق هذا الداين بتفاعله مع KNH_2 في الأمونيا السائلة، ثم المعالجة المائية اللاحقة، وهي عملية أعطت ناتجاً واحداً فقط هو **H**. وأعطى التحلل بالأوزون للمركب **H**، متبوعاً بمعالجة لاحقة غير اختزالية، الإستر الكيتوني **I** ضمن نواتج أخرى.

خضع المركب **H** لتفاعل ديلز-ألدر مع بوت-2-اين ديوات ثنائي الميثيل **J** ليعطي ناتج الإضافة **K** ($C_{15}H_{20}O_6$)، الذي طرد الإيثين عند تسخينه ليعطي إستراً عطرياً **L**. وأعطى التحلل المائي القاعدي لـ **L**، ثم تحميض المحلول، **M** ($C_{11}H_{12}O_6$)، الذي أعطى **N** ($C_{11}H_{10}O_5$) عند تسخينه تحت التفريغ. وأعطى اختزال **N** باستخدام $NaBH_4$ في ثنائي ميثيل فورماميد **C** ولاكتوناً متماكباً **O**، يمكن الحصول عليه أيضاً بمثيلة **B**.

7.1 باستخدام نموذج الإجابة المرفق، أكمل البنى من **A** إلى **O**.

7.2 باستخدام الخانة الأخيرة في نموذج الإجابة، قدّم بنية ثنائية لـ **B**.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 7.1. تُدرج البنى أدناه. تتطلب الإجابة تصحيح المستبدل الواقع أسفل يسار **E** ليصبح ميثوكسي.

يضع ترقيم الفثاليد مجموعة الكربونيل عند C1، وأكسجين الحلقة في الموضع 2، ومجموعة الميثيلين عند C3. وتمتد المواضع العطرية 4-7 من طرف الميثيلين باتجاه طرف الكربونيل.

المركب	الاسم	SMILES
A	5-هيدروكسي-7-ميثوكسي-6-ميثيل فثاليد	<chem>O=C1OCc2cc(OC)c(C)c(OC)c21</chem>
B	4-هيدروكسي-6-ميثوكسي-5-ميثيل فثاليد: أحد التعيينات المقبولة	<chem>O=C1OCc2cc(OC)c(C)c(OC)cc21</chem>
C	5,7-ثنائي ميثوكسي-6-ميثيل فثاليد	<chem>O=C1OCc2cc(OC)c(C)c(OC)c21</chem>
D	7-هيدروكسي-5-ميثوكسي-6-ميثيل فثاليد	<chem>O=C1OCc2cc(OC)c(C)c(O)c21</chem>
E	3-ميثوكسي-2-ميثيل فينول	<chem>Oc1c(C)c(OC)ccc1</chem>
F	1,3-ثنائي ميثوكسي-2-ميثيل بنزين	<chem>COc1c(C)c(OC)ccc1</chem>
G	1,5-ثنائي ميثوكسي-6-ميثيل سيكلوهكسا-1,4-دايين	<chem>COC1=CCC=C(OC)C1C</chem>
H	1,3-ثنائي ميثوكسي-2-ميثيل سيكلوهكسا-1,3-دايين	<chem>COC1=C(C)C(OC)=CCC1</chem>
I	2-أوكسوبروبانوات الميثيل، أو بيروفات الميثيل	<chem>CC(=O)C(=O)OC</chem>
J	بوت-2-اين ديوات ثنائي الميثيل، أو أسيتيلين ثنائي الكربوكسيلات ثنائي الميثيل	<chem>COC(=O)C#CC(=O)OC</chem>
K	1,5-ثنائي ميثوكسي-6-ميثيل ثنائي سيكلو[2.2.2]أوكتا-2,5-دايين-2,3-ثنائي الكربوكسيلات ثنائي الميثيل، راسيمي	<chem>CO[C@]12C(C)=C(OC)[C@H](CC1)C(C(=O)OC)=C2C(=O)OC</chem>
L	3,5-ثنائي ميثوكسي-4-ميثيل فثالات ثنائي الميثيل	<chem>COC(=O)c1c(C(=O)OC)c(OC)c(C)c(OC)c1</chem>
M	حمض 3,5-ثنائي ميثوكسي-4-ميثيل الفثاليك	<chem>O=C(O)c1c(C(=O)O)c(OC)c(C)c(OC)c1</chem>
N	أنهيدريد 3,5-ثنائي ميثوكسي-4-ميثيل الفثاليك	<chem>O=C1OC(=O)c2cc(OC)c(C)c(OC)cc21</chem>
O	4,6-ثنائي ميثوكسي-5-ميثيل فثاليد	<chem>O=C1OCc2cc(OC)c(C)c(OC)cc21</chem>

يحدد تمثيل SMILES للمركب K أحد المتماكين المرآتيين. أما صورته المرآتية التي تتكون بكمية مساوية فتمثيلها هو CO[C@@]12C(C)=C(OC)[C@H](CC1)C(C(=O)OC)=C2C(=O)OC.

- 7.2. البنية الثانية المقبولة لـ B هي 6-هيدروكسي-4-ميثوكسي-5-ميثيل فثاليد، O=C1OCc2cc(OC)c(C)c(O)cc21. ويمكن تبادل التعيينين الخاصين بـ B بين 7.1 و 7.2.

الحل

7.1. تعيين A-O

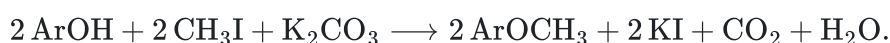
المجموعات الفينولية والمثيلة.

تشير الذوبانية في محلول الهيدروكسيد المائي، وعدم الذوبان في البيكربونات، والتفاعل مع كلوريد الحديد الثلاثي الذي يعطي لوناً بنفسجياً، إلى وجود مجموعات هيدروكسيل فينولية في A و B. كما أن الملاحظة المتعلقة بالبيكربونات ترجح عدم وجود حمض كربوكسيلي حر.

تستبدل المثيلة هيدروجيناً فينولياً بمجموعة ميثيل، فتعطي التغير المرصود في الصيغة:



المعادلة العامة الموزونة لتفاعلات المثيلة $A \rightarrow C$ و $B \rightarrow O$ و $E \rightarrow F$ هي



يرمز Ar هنا إلى الهيكل العطري المستبدل الموافق.

G → F → E: المثيلة واختزال بيرش.

البنية المتوافقة مع الصيغة للمركب **E** هي 3-ميثوكسي-2-ميثيل فينول. وتعطي مثيلة مجموعة الهيدروكسيل فيه **F**، أي 1,3-ثنائي ميثوكسي-2-ميثيل بنزين، بالصيغة المطلوبة $C_9H_{12}O_2$.

في هذه الفقرة، نحتفظ بترقيم الحلقة العطرية في **F**: مجموعتا الميثوكسي عند C_1 و C_3 ، ومجموعة الميثيل عند C_2 . يضيف اختزال بيرش الهيدروجين عند C_2 و C_5 ، ويترك الرابطين المزدوجتين $C_1=C_6$ و $C_3=C_4$. وينتج عن ذلك **G**، الذي يتكافأ نصفاه بالانعكاس عبر ذرة الكربون الحاملة للميثيل وذرة كربون الميثيلين المقابلة لها.

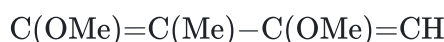
المعادلة الصافية للاختزال هي



مانح البروتون هو 2-ميثيل بروبان-2-ول، $CC(C)(C)O$ ؛ وقاعدته المرافقة هي ثالثي بوتوكسيد الليثيوم، $[Li^+].[O^-]C(C)(C)C$.

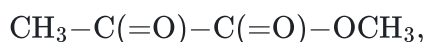
H → G، كما يثبتته التحلل بالأوزون.

تعطي هجرة الرابطة المزدوجة المحفزة بقاعدة الداين المترافق **H**، الذي يكون فيه التسلسل



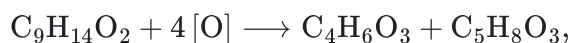
على امتداد وحدة الداين ذات ذرات الكربون الأربع. أما ذرتا الحلقة المتبقيتان فهما مجموعتا ميثيلين. ولا تُضاف أي ذرات ولا تُزال، ولذلك تكون صيغة كل من **G** و **H** هي $C_9H_{14}O_2$.

يشطر التحلل بالأوزون الرابطين المزدوجتين، لكنه يُبقي الرابطة الأحادية بين ذرتي الكربون الوسيطيتين في الداين. تحمل إحداها مجموعة ميثيل، وتحمل الأخرى مجموعة ميثوكسي. ولذلك فإن تحولهما إلى ذرتي كربون كربونيل يعطي



وهو **I** تحديداً، أي بيروفات الميثيل.

الشظية الكربونيلية المكتملة هي 4-أوكسوبوتانوات الميثيل، $COC(=O)CCC=O$. والتمثيل الموزون ذرياً للشطر الأولي هو



حيث يرمز $[O]$ إلى مكافئ مؤكسد مقداره ذرة أكسجين واحدة. وأثناء المعالجة اللاحقة غير الاختزالية، يمكن أن تخضع الشظية الألدهيدية لمزيد من الأكسدة لتعطي سكسينات الميثيل الهيدروجينية، $COC(=O)CCC(=O)O$:



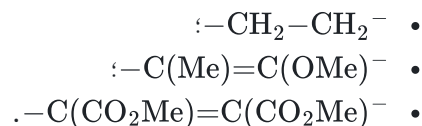
يعتمد تعيين **H** على شظية بيروفات الميثيل، بصرف النظر عن المصير اللاحق للشظية المكتملة.

L → K → H + J: بناء نمط الاستبدال العطري.

تكوّن ذرتا الكربون الطرفيتان للداين في **H** رابطتي كربون-كربون جديدتين مع ذرتي كربون الألكاين في **J**. وينتج عن ذلك ثنائي سيكلو[2.2.2]أوكتادين **K**:



لرسم **K**، صل ذرتي رأس الجسر فيه بثلاثة مسارات، يحتوي كل منها على ذرتي كربون:



تحمل إحدى ذرتي رأس الجسر مجموعة ميثوكسي، وتحمل الأخرى هيدروجيناً. ويحدد تمثيل SMILES في الإجابات تكوينهما الفراغي النسبي؛ ويعطي التفاعل مزيجاً راسيمياً.

يؤدي التسخين إلى طرد الجسر المشبع ذي ذرتي الكربون على هيئة إيثين، $C=C$ ، وينتج الإستر العطري **L**:



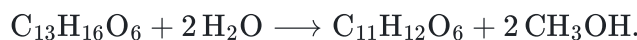
المستبدلات الستة حول حلقة البنزين الجديدة، بترتيبها الدوري، هي

CO₂Me, CO₂Me, OMe, Me, OMe, H.

ومن ثم، فإن **L** هو 3,5-ثنائي ميثوكسي-4-ميثيل فثالات ثنائي الميثيل.

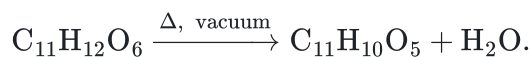
L → M → N: التحلل المائي وتكوّن الأنهيدريد.

يحوّل التحلل المائي القاعدي مجموعتي كربوكسيلات الميثيل إلى مجموعتي كربوكسيلات. ويعطي التحميض الحمض ثنائي الكربوكسيل ذا المجموعتين المتجاورتين **M**؛ وتبقى إثارات الأريل والميثيل دون تغيير. والمعادلة الكلية، بما فيها التحميض، هي



النواتج ذات الجزيئات الصغيرة هي الميثانول، CO، والماء، O، في خطوة نزع الماء التالية.

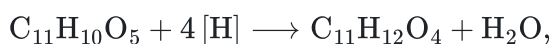
يؤدي تسخين الحمض أورثو-ثنائي الكربوكسيل تحت التفريغ إلى إزالة الماء وإغلاق حلقة الأنهيدريد الخماسية:



إذاً، فإن **N** هو أنهيدريد 3,5-ثنائي ميثوكسي-4-ميثيل الفثاليك.

N → C و O: الاتجاهان الممكنان للفثاليد.

يمكن للاختزال أن يحوّل أيّاً من مجموعتي كربونيل الأنهيدريد غير المتكافئتين إلى مجموعة الميثيلين في فثاليد. وتبقى مجموعة الكربونيل الأخرى كربونياً للاكتون. والمعادلة الصافية الموزونة للاختزال المؤدي إلى أي من الناتجين هي



حيث يرمز $[H]$ إلى مكافئ هيدروجين مختزل.

وعليه، فإن الناتجين الممكنين هما:

- 5,7-ثنائي ميثوكسي-6-ميثيل فثاليد؛
- 4,6-ثنائي ميثوكسي-5-ميثيل فثاليد.

تحدد المعلومات المتعلقة بالرابطة الهيدروجينية أيهما هو **C**.

C → D يحدد اتجاه اللاكتون ويعيّن A.

تقع مجموعة الهيدروكسيل الفينولية عند C7 في الفثاليد بجوار كربونيل اللاكتون، ويمكنها تكوين رابطة هيدروجينية قوية داخل الجزيء من النوع $O-H \cdots O=C$. وينتج عن ذلك ترتيب سداسي الأعضاء مترابط هيدروجينياً، وهو ما يفسر الإشارة المنزاحة بشدة نحو المجال المنخفض عند 11.8 ppm. وهذه الرابطة الهيدروجينية تأثر فراغي لا يرمز له في تمثيلات SMILES العادية.

وبناءً على ذلك:

- يجب أن يكون **C** هو 5,7-ثنائي ميثوكسي-6-ميثيل فثاليد.
- يعطي الشرط الانتقائي لإيثر الميثيل عند C7 فيه **D**، أي 7-هيدروكسي-5-ميثوكسي-6-ميثيل فثاليد.
- ناتج الاختزال الآخر هو **O**، أي 4,6-ثنائي ميثوكسي-5-ميثيل فثاليد.

التمثيل الكلي الموزون لإزالة الميثيل والمعالجة المائية اللاحقة هو



لأن مثيلة **A** تعطي **C**، فإن **A** له الهيكل نفسه مع استبدال مجموعة هيدروكسيل بإحدى مجموعتي الميثوكسي. وبما أن **D** متماكب مختلف، فلا بد أن تكون مجموعة الهيدروكسيل في **A** عند C5 ومجموعة الميثوكسي عند C7: 5-هيدروكسي-7-ميثوكسي-6-ميثيل فثاليد. يفسر هذا التعيين أيضاً مجموعات الميثيل الثلاث غير المتكافئة في **C**: مجموعتا ميثوكسي غير متكافئتين ومجموعة ميثيل عطرية واحدة.

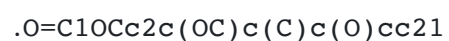
تعيين B.

تعطي مثيلة **B** المركب **O**، ولذلك يجب أن يكون لـ **B** هيكل 5-ميثيل فثاليد المستبدل بالأكسجين في الموضعين 4 و6. أحد المستبدلين الأكسجينيين هو هيدروكسيل، والآخر ميثوكسي. ويلبي أي من توزيعيهما جميع الملاحظات المعطاة بشأن **B**.

نختار في 7.1 4-هيدروكسي-6-ميثوكسي-5-ميثيل فثاليد.

7.2. البنية الثانية لـ B

يعطي تبادل موضعي الهيدروكسيل والميثوكسي **6-هيدروكسي-4-ميثوكسي-5-ميثيل فثاليد**،



لكلا البنيتين المرشحتين الصيغة $C_{10}H_{10}O_4$ ، وتحتوي كل منهما على مجموعة هيدروكسيل فينولية، وتعطيان بالمثيلة المركب **O** نفسه. ولا تميز الملاحظات المعطاة بينهما.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.