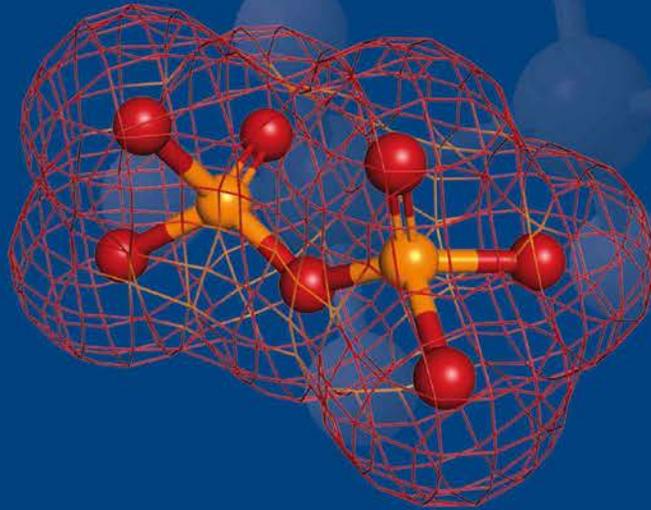


جاري ل. ميسلر
دونالد أ. تار

الكيمياء غير العضوية



المجموعات

الرئيسية

1

1A

المجموعات

الرئيسية

18

8A

1 H 1.00794	2 He 4.00260																																																																																																																																																																																																																						
3 Li 6.941	4 Be 9.01218	5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.0067	8 O 15.9994	9 F 18.998403	10 Ne 20.1797	11 Na 22.98977	12 Mg 24.305	13 Al 26.98154	14 Si 28.0855	15 P 30.97376	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948	19 K 39.0983	20 Ca 40.078	21 Sc 44.9559	22 Ti 47.88	23 V 50.9415	24 Cr 51.996	25 Mn 54.9380	26 Fe 55.847	27 Co 58.9332	28 Ni 58.69	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.9216	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80	37 Rb 85.4678	38 Sr 87.62	39 Y 88.9059	40 Zr 91.224	41 Nb 92.9064	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.9055	46 Pd 106.42	47 Ag 107.8682	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.710	51 Sb 121.757	52 Te 127.60	53 I 126.9045	54 Xe 131.29	55 Cs 132.9054	56 Ba 137.33	57 *La 138.9055	58 Ce 140.12	59 Pr 140.9077	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.9254	66 Dy 162.50	67 Ho 164.9304	68 Er 167.26	69 Tm 168.9342	70 Yb 173.04	71 Lu 174.967																																																																																																																																																			
87 Fr (223)	88 Ra 226.0254	89 *Ac 227.0278	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (263)	107 Bh (262)	108 Hs (265)	109 Mt (266)	110 Uun	111 Uuu	112 Uub	114 Uuq	116 Uuh	85 At (210)	86 Rn (222)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)	104 Fl (261)	105 Og (262)	106 Lv (263)	107 Ts (264)	108 Og (265)	109 Uuq	110 Uub	111 Uuu	112 Uub	113 Uuc	114 Uuq	115 Uuq	116 Uuh	117 Uuq	118 Uuq	119 Uuq	120 Uuq	121 Uuq	122 Uuq	123 Uuq	124 Uuq	125 Uuq	126 Uuq	127 Uuq	128 Uuq	129 Uuq	130 Uuq	131 Uuq	132 Uuq	133 Uuq	134 Uuq	135 Uuq	136 Uuq	137 Uuq	138 Uuq	139 Uuq	140 Uuq	141 Uuq	142 Uuq	143 Uuq	144 Uuq	145 Uuq	146 Uuq	147 Uuq	148 Uuq	149 Uuq	150 Uuq	151 Uuq	152 Uuq	153 Uuq	154 Uuq	155 Uuq	156 Uuq	157 Uuq	158 Uuq	159 Uuq	160 Uuq	161 Uuq	162 Uuq	163 Uuq	164 Uuq	165 Uuq	166 Uuq	167 Uuq	168 Uuq	169 Uuq	170 Uuq	171 Uuq	172 Uuq	173 Uuq	174 Uuq	175 Uuq	176 Uuq	177 Uuq	178 Uuq	179 Uuq	180 Uuq	181 Uuq	182 Uuq	183 Uuq	184 Uuq	185 Uuq	186 Uuq	187 Uuq	188 Uuq	189 Uuq	190 Uuq	191 Uuq	192 Uuq	193 Uuq	194 Uuq	195 Uuq	196 Uuq	197 Uuq	198 Uuq	199 Uuq	200 Uuq	201 Uuq	202 Uuq	203 Uuq	204 Uuq	205 Uuq	206 Uuq	207 Uuq	208 Uuq	209 Uuq	210 Uuq	211 Uuq	212 Uuq	213 Uuq	214 Uuq	215 Uuq	216 Uuq	217 Uuq	218 Uuq	219 Uuq	220 Uuq	221 Uuq	222 Uuq	223 Uuq	224 Uuq	225 Uuq	226 Uuq	227 Uuq	228 Uuq	229 Uuq	230 Uuq	231 Uuq	232 Uuq	233 Uuq	234 Uuq	235 Uuq	236 Uuq	237 Uuq	238 Uuq	239 Uuq	240 Uuq	241 Uuq	242 Uuq	243 Uuq	244 Uuq	245 Uuq	246 Uuq	247 Uuq	248 Uuq	249 Uuq	250 Uuq	251 Uuq	252 Uuq	253 Uuq	254 Uuq	255 Uuq	256 Uuq	257 Uuq	258 Uuq	259 Uuq	260 Uuq	261 Uuq	262 Uuq	263 Uuq	264 Uuq	265 Uuq	266 Uuq	267 Uuq	268 Uuq	269 Uuq	270 Uuq	271 Uuq	272 Uuq	273 Uuq	274 Uuq	275 Uuq	276 Uuq	277 Uuq	278 Uuq	279 Uuq	280 Uuq	281 Uuq	282 Uuq	283 Uuq	284 Uuq	285 Uuq	286 Uuq	287 Uuq	288 Uuq	289 Uuq	290 Uuq	291 Uuq	292 Uuq	293 Uuq	294 Uuq	295 Uuq	296 Uuq	297 Uuq	298 Uuq	299 Uuq	300 Uuq
العناصر الانتقالية																																																																																																																																																																																																																							
مجموعة اللانثانيد																مجموعة الاكتينيد																																																																																																																																																																																																							

الحروف الهجائية اليونانية

A	α	الفا	N	ν	رينو
B	β	بيتا	Ξ	ξ	اكسي
Γ	γ	جاما	O	ο	أوميكرون
Δ	δ	دلتا	Π	π	باي
E	ε	إبسلون	P	ρ	رو
Z	ζ	زيتا	Σ	σ	سيجما
H	η	إيتا	T	τ	تاو
Θ	θ	ثيتا	Υ	υ	أويسيلون
I	ι	أيوتا	Φ	φ	فاي
K	κ	كابا	X	χ	تشي
Λ	λ	لامدا	Ψ	ψ	بساي
M	μ	ميو	Ω	ω	أوميغا

أسماء ورموز العناصر

Z	الرمز	الاسم	Z	الرمز	الاسم	Z	الرمز	الاسم
1	H	Hydrogen	39	Y	Yttrium	77	Ir	Iridium
2	He	Helium	40	Zr	Zirconium	78	Pt	Platinum
3	Li	Lithium	41	Nb	Niobium	79	Au	Gold (Aurum)
4	Be	Beryllium	42	Mo	Molybdenum	80	Hg	Mercury (Hydrargyrum)
5	B	Boron	43	Tc	Technetium	81	Tl	Thallium
6	C	Carbon	44	Ru	Ruthenium	82	Pb	Lead (Plumbum)
7	N	Nitrogen	45	Rh	Rhodium	83	Bi	Bismuth
8	O	Oxygen	46	Pd	Palladium	84	Po	Polonium
9	F	Fluorine	47	Ag	Silver (Argentum)	85	At	Astatine
10	Ne	Neon	48	Cd	Cadmium	86	Rn	Radon
11	Na	Sodium (Natrium)	49	In	Indium	87	Fr	Francium
12	Mg	Magnesium	50	Sn	Tin (Stannum)	88	Ra	Radium
13	Al	Aluminium	51	Sb	Antimony (Stibium)	89	Ac	Actinium
14	Si	Silicon	52	Te	Tellurium	90	Th	Thorium
15	P	Phosphorus	53	I	Iodine	91	Pa	Protactinium
16	S	Sulfur	54	Xe	Xenon	92	U	Uranium
17	Cl	Chlorine	55	Cs	Cesium	93	Np	Neptunium
18	Ar	Argon	56	Ba	Barium	94	Pu	Plutonium
19	K	Potassium (Kalium)	57	La	Lanthanum	95	Am	Americium
20	Ca	Calcium	58	Ce	Cerium	96	Cm	Curium
21	Sc	Scandium	59	Pr	Praseodymium	97	Bk	Berkelium
22	Ti	Titanium	60	Nd	Neodymium	98	Cf	Californium
23	V	Vanadium	61	Pm	Promethium	99	Es	Einsteinium
24	Cr	Chromium	62	Sm	Samarium	100	Fm	Fermium
25	Mn	Manganese	63	Eu	Europium	101	Md	Mendelevium
26	Fe	Iron (Ferrum)	64	Gd	Gadolinium	102	No	Nobelium
27	Co	Cobalt	65	Tb	Terbium	103	Lr	Lawrencium
28	Ni	Nickel	66	Dy	Dysprosium	104	Rf	Rutherfordium
29	Cu	Copper (Cuprum)	67	Ho	Holmium	105	Db	Dubnium
30	Zn	Zinc	68	Er	Erbium	106	Sg	Seaborgium
31	Ga	Gallium	69	Tm	Thulium	107	Bh	Bohrium
32	Ge	Germanium	70	Yb	Ytterbium	108	Hs	Hassium
33	As	Arsenic	71	Lu	Lutetium	109	Mt	Meitnerium
34	Se	Selenium	72	Hf	Hafnium	110	Uun	Ununnilium
35	Br	Bromine	73	Ta	Tantalum	111	Uuu	Unununium
36	Kr	Krypton	74	W	Tungsten (Wolfram)	112	Uub	Ununbium
37	Rb	Rubidium	75	Re	Rhenium	114	Uuq	Ununquadium
38	Sr	Strontium	76	Os	Osmium	116	Uuh	Ununhexium

الكيمياء غير العضوية

دونالد أ. تار

جاري ل. ميسلر

المملكة العربية السعودية
وزارة التعليم العالي
MINISTRY OF HIGHER EDUCATION



العبدكان
Obekon

Inorganic Chemistry

3rd Edition

Authors: Gary L. Miessler and Donald A. Tarr

Copyright © 2004, 1999, 1991 by Pearson Education, Inc.

ISBN-13: 978-0130354716

All rights reserved. Authorized translation from the English language edition published by  (U.S.A.)

ضمن سلسلة مشروع وزارة التعليم العالي لترجمة وطباعة ونشر كتب المقررات الجامعية العالمية
حقوق الطبعة العربية محفوظة للبيكان بالتعاقد مع شركة أديسون ويسلي، إحدى شركات بيرسون للتعليم، الولايات المتحدة الأمريكية

© 1429 هـ - 2008 م 

مكتبة البيكان، 1433 هـ

فهرسة مكتبة الملك فهد الوطنية أثناء النشر

ميسلر، جاري

الكيمياء غير العضوية. / جاري ميسلر؛ دونالد تار؛ مجموعة من المترجمين - الرياض 1433 هـ

720 ص؛ 20.5 × 26 سم

ردمك: 3 - 194 - 503 - 603 - 978

أ. تار، دونالد (مؤلف مشارك)

1 - الكيمياء غير العضوية

ج. العنوان

ب. مجموعة من المترجمين (مترجم)

رقم الإيداع: 1433 / 351

ديوي: 546

الطبعة العربية الأولى 1435 هـ. 2014 م

تمت الترجمة والمراجعة بإشراف وزارة التعليم العالي

اللجنة الإشرافية

د. محمد بن عبدالعزيز العوهلي

د. عبدالله بن إبراهيم المهيدب

وبمشاركة منسقي التخصصات (د. محمود بن أحمد منشي، د. ناصر بن صالح المنصور، د. سعيد بن محمد العمودي،

د. خالد بن منصور الشعبي)

الترجمة

أ. د. عدنان سليم أبووصرة

أ. د. فواز عزت الخليلي

د. منذر عبد الجبار خنفر

د. أيمن عبدالله عيسى

د. بسام إبراهيم العسود

المراجعة العلمية

أ. د. معتمد إبراهيم خليل

التنسيق الإداري والمتابعة

معهد الأمير نايف للبحوث والخدمات الاستشارية، جامعة الإمام محمد بن سعود الإسلامية

المملكة العربية السعودية - الرياض - المحمدية - طريق الأمير تركي بن عبدالعزيز الأول هاتف: 4808654 فاكس: 4808095 ص.ب: 67622 الرياض 11517

www.obeikanpublishing.com

<http://itunes.apple.com/sa/app/obeikan-store>



Brief Contents

المحتويات المختصرة

تمهيد Xiii

1	مقدمة في الكيمياء غير العضوية	1	
2	البناء الذري	15	
3	نظرية الترابط البسيطة	51	
4	التماثل ونظرية الزمر	76	
5	المدارات الجزيئية	116	
6	كيمياء الأحماض والقواعد والمانح والمستقبل	165	
7	الحالة الصلبة المتبلورة	207	
8	كيمياء عناصر المجموعة الرئيسية	240	
9	الكيمياء التناسقية - البناء والتشكيل	299	
10	الكيمياء التناسقية II: الربط	337	
11	الكيمياء التناسقية III: الأطياف الإلكترونية	379	
12	الكيمياء التناسقية IV: التفاعلات وآلياتها	412	
13	الكيمياء العضو معدنية	454	
14	التفاعلات العضو معدنية	520	
15	التوافق بين كيمياء المجموعة الرئيسية والكيمياء العضو معدنية	556	
16	الكيمياء الحيوية غير العضوية وكيمياء البيئة	594	
	إجابات التمارين	637	
	الملحق A		
	الملحق B-1	أنصاف الأقطار الأيونية	668
	الملحق B-2	طاقة التأين	671
	الملحق B-3	الألفة الإلكترونية	672
	الملحق B-4	الكهروسالبية أو الكهروسلبية	673
	الملحق B-5	معاملات القسوة المطلقة	674
	الملحق B-6	قيم E_A و C_A و E_B و C_B	675
	الملحق B-7	مخططات لاتيمر لعناصر مختارة	676
	الملحق C	جداول الصفة	681
	الملحق D	المخططات الإلكترونية النقطية والشحنة المتعارفة	691
	الفهرس		696

المحتويات - Contents

تمهيد xiii

الفصل 1 مقدمة في الكيمياء غير العضوية 1

- 1-1 ما الكيمياء غير العضوية؟ 1
- 2-1 التباين مع الكيمياء العضوية 1
- 3-1 نشأة العناصر (الانفجار الكبير) وتكون الكرة الأرضية 5
- 4-1 التفاعلات النووية والنشاط الإشعاعي 8
- 5-1 توزيع العناصر على الأرض 9
- 6-1 تاريخ الكيمياء غير العضوية 11

الفصل 2 البناء الذري 15

- 1-2 تاريخ تطوير النظرية الذرية 15
- 1-1-2 الجدول الدوري 16
- 2-1-2 اكتشاف الجسيمات تحت الذرية وذرة بور 17
- 2-2 معادلة شرودنجر 21
- 1-2-2 جسيم في صندوق 23
- 2-2-2 أعداد الكم والدوال الموجية الذرية 25
- 3-2-2 مبدأ أوفباو 34
- 4-2-2 الحجب 38
- 3-2 الخواص الدورية للذرات 43
- 1-3-2 طاقة التأين 43
- 2-3-2 الألفة الإلكترونية 44
- 3-3-2 نصف القطر التساهمي والأيوني 44

الفصل 3 نظرية الترابط البسيطة 51

- 1-3 مخططات لويس الإلكترونية النقطية 51
- 1-1-3 الطنين 52
- 2-1-3 الأغلفة الممتدة 53
- 3-1-3 الشحنة المتعارفة 53
- 4-1-3 الروابط المضاعفة في مركبات Be و B 56
- 2-3 نظرية التناظر بين أزواج إلكترونات مدار التكافؤ 57
- 1-2-3 تناظر الأزواج الحرة 59
- 2-2-3 الروابط المضاعفة 62
- 3-2-3 الكهروسالبية وتأثيرات الحجم الذري 63
- 4-2-3 الليجاند المحكمة الرص 66
- 3-3 الجزيئات القطبية 67
- 4-3 الرابطة الهيدروجينية 69

الفصل 4 التماثل ونظرية الزمر 76

- 1-4 عناصر التماثل وعملياتها 76
- 2-4 الزمر النقطية 82
- 1-2-4 الزمر المنخفضة التماثل والعالية التماثل 84

- 2-2-4 زمراً أخرى 86
 3-4 خصائص الزمر وتمثيلاتها 92
 1-3-4 المصفوفات 92
 2-3-4 تمثيلات الزمر النقطية 94
 3-3-4 جداول الصفة 97
 4-4 أمثلة وتطبيقات على التماثل 102
 1-4-4 الكايرلية 102
 2-4-4 الاهتزازات الجزيئية 103

الفصل 5 المدارات الجزيئية 116

- 1-5 تكوين مدارات جزيئية من مدارات ذرية 116
 1-1-5 المدارات الجزيئية الناتجة عن مدارات *s* 117
 2-1-5 المدارات الجزيئية الناتجة عن مدارات *p* 119
 3-1-5 المدارات الجزيئية الناتجة عن مدارات *d* 120
 4-1-5 مدارات غير رابطة والعوامل الأخرى 122
 2-5 الجزيئات الثنائية الذرات المتجانسة 122
 1-2-5 المدارات الجزيئية 122
 2-2-5 ائتلاف مدارات 124
 3-2-5 جزيئات الصنفين الأول والثاني 125
 4-2-5 الطيف الكهروضوئي 130
 5-2-5 مخططات التعلق 132
 3-5 الجزيئات الثنائية الذرات غير المتجانسة 134
 1-3-5 الروابط القطبية 134
 2-3-5 المركبات الأيونية والمدارات الجزيئية 138
 4-5 المدارات الجزيئية للجزيئات الأكبر 139
 1-4-5 FHF^- 140
 2-4-5 CO_2 143
 3-4-5 H_2O 148
 4-4-5 NH_3 151
 5-4-5 BF_3 154
 6-4-5 الأشكال الجزيئية 157
 7-4-5 المدارات المهجنة 157
 5-5 الغلف الممتدة والمدارات الجزيئية 161

الفصل 6 كيمياء الأحماض والقواعد والمانح والمستقبل 165

- 1-6 مفاهيم الأحماض والقواعد كمفاهيم منظمة 165
 1-1-6 نبذة تاريخية 165
 2-6 مفاهيم الأحماض والقواعد الرئيسية 166
 1-2-6 مفهوم أرهينيوس 166
 2-2-6 مفهوم برونستد - لوري 167
 3-2-6 مفهوم نظام المذيب 168
 4-2-6 مفهوم لويس 170
 5-2-6 المدارات الأمامية وتفاعلات الأحماض والقواعد 171
 6-2-6 الترابط الهيدروجيني 174

- 7-2-6 الأطياف الإلكترونية (بما فيها نقل الشحنة) 178
 3-6 الأحماض والقواعد القاسية واللينية 179
 1-3-6 نظرية الأحماض والقواعد القاسية واللينية 183
 2-3-6 القياسات الكمية 187
 4-6 قوة الأحماض والقواعد 192
 1-4-6 قياس تأثيرات الأحماض والقواعد 192
 2-4-6 القياسات الديناميكية الحرارية (الثرموديناميكا) 193
 3-4-6 الألفة البروتونية 194
 4-4-6 الحمضية والقاعدية لمركبات الهيدروجين الثنائية 194
 5-4-6 التأثيرات التحريضية 196
 6-4-6 قوة الأحماض الأكسجينية 196
 7-4-6 حمضية الأيونات الموجبة (Cations) في المحلول المائي 197
 8-4-6 التأثيرات الحجمية 199
 9-4-6 الإذابة وقوة الأحماض والقواعد 200
 10-4-6 المذيبات غير المائية وقوة الأحماض والقواعد 201
 11-4-6 الأحماض الفائقة 203

الفصل 7 الحالة الصلبة المتبلورة 207

- 1-7-1 الصيغ والأشكال 207
 1-1-7 الأشكال البسيطة 207
 2-1-7 أشكال المركبات الثنائية الجزئية 214
 3-1-7 مركبات أكثر تعقيداً 218
 4-1-7 نسبة نصف القطر 218
 2-7 الديناميكا الحرارية لتكوين البلورة الأيونية 220
 1-2-7 طاقة الشبكة وثابت ماديلونج 220
 2-2-7 الذائبية، حجم الأيون (كبير- كبير / صغير- صغير)، ومبدأ HSAB 222
 3-7 المدارات الجزيئية وشكل الحزمة 223
 1-3-7 الصمامات الثنائية، تأثير الفولتية الضوئية والصمامات الثنائية لانبعاث الضوء 226
 4-7 التوصيل الفائق 228
 1-4-7 السبائك الفائقة التوصيل المنخفضة الحرارة 228
 2-4-7 نظرية التوصيل الفائق (أزواج كوبر) 229
 3-4-7 الموصلات الفائقة التوصيل العالية الحرارة ($YBa_2Cu_3O_7$) والمركبات القريبة منها 230
 5-7 الرابطة في البلورات الأيونية 231
 6-7 العيوب في المواد الصلبة 231
 7-7 السليكات 232

الفصل 8 كيمياء عناصر المجموعة الرئيسية 240

- 1-8 الاتجاهات العامة في المجموعة الرئيسية 241
 1-1-8 الخواص الفيزيائية 241
 2-1-8 الكهروسلبية 243
 3-1-8 طاقة التأين 244
 4-1-8 الخواص الكيميائية 244
 2-8 الهيدروجين 247

- 248 1-2-8 الخواص الكيميائية
- 3-8 المجموعة 1 (IA) (الفلزات القلوية) 249
 1-3-8 العناصر 249
- 2-3-8 الخواص الكيميائية 250
- 4-8 المجموعة 2 (IIA) (الفلزات القلوية الأرضية) 253
 1-4-8 العناصر 253
- 2-4-8 الخواص الكيميائية 254
- 5-8 المجموعة 13 (IIIA) 256
 1-5-8 العناصر 256
- 260 2-5-8 الكيمياء الأخرى لعناصر المجموعة 13 (IIIA)
- 6-8 المجموعة 14 (IVA) 261
 1-6-8 العناصر 261
- 2-6-8 المركبات 267
- 7-8 المجموعة 15 (VA) 272
 1-7-8 العناصر 272
- 2-7-8 المركبات 274
- 8-8 المجموعة 16 (VIA) 279
 1-8-8 العناصر 279
- 9-8 المجموعة 17 (VIIA): الهالوجينات 285
 1-9-8 العناصر 285
- 10-8 المجموعة 18 (VIIIA): الغازات النبيلة 291
 1-10-8 العناصر 291
- 2-10-8 الكيمياء 292

الفصل 9 الكيمياء التناسقية - البناءة المتشكلات 299

- 1-9 نبذة تاريخية 299
- 2-9 تسمية المركبات التناسقية 304
- 3-9 التشكل 309
- 1-3-9 المتشكلات الفراغية 310
- 2-3-9 المعقدات ذات عدد التناسق 4 310
- 3-3-9 الكايرالية 311
- 4-3-9 المعقدات ذات عدد تناسق 6 311
- 5-3-9 اندماج أو ازدواج الحلقات الكلاوية 315
- 6-3-9 هيئة حلقة الليجاند 318
- 7-3-9 المتشكلات التكوينية 319
- 8-3-9 فصل المتشكلات وتشخيصها 322
- 4-9 عدد التناسق والبناء 323
- 1-4-9 عدد التناسق 1, 2, 3 325
- 2-4-9 عدد التناسق 4 327
- 3-4-9 عدد التناسق 5 328
- 4-4-9 عدد التناسق 6 329
- 5-4-9 عدد التناسق 7 331
- 6-4-9 عدد التناسق 8 332
- 7-4-9 عدد التناسق أكبر من 8 333

الفصل 10 الكيمياء التناسقية II: الربط 337

- 1-10 الأدلة التجريبية على البناء الإلكتروني 337
 1-1-10 البيانات الثيرموديناميكية 337
 2-1-10 القابلية المغناطيسية 339
 3-1-10 الأطياف الإلكترونية 342
 4-1-10 عدد التناسق والشكل الجزيئي 342
 2-10 نظريات البناء الإلكتروني 342
 1-2-10 المصطلحات 342
 2-2-10 مقدمة تاريخية 343
 3-10 نظرية مجال الليجاند 345
 1-3-10 المدارات الجزيئية للمعقدات الثمانية الأوجه 345
 2-3-10 انقسام المدارات والفزل الإلكتروني 346
 3-3-10 طاقة استقرار مجال الليجاند 350
 4-3-10 الربط من نوع باي 352
 5-3-10 المعقدات المستوية المربعة 356
 6-3-10 المعقدات الرباعية الأوجه 360
 4-10 الاندماج الزاوي 362
 1-4-10 ليجندات تمنح إلكترونات من خلال ربط σ (ليجندات σ مانحة) 362
 2-4-10 ليجندات تقبل إلكترونات من خلال ربط π (ليجندات π مستقبلية) 364
 3-4-10 ليجندات تمنح إلكترونات من خلال ربط π (ليجندات π مانحة) 366
 4-4-10 أنواع الليجندات والسلسلة الكيميائية المطيافية 367
 5-4-10 قيم $e\sigma$ و $e\pi$ و Δ 368
 5-10 أثر جان - تيللر 370
 6-10 المفاضلة بين عدد التناسق الرباعي والسداسي 373
 7-10 أشكال أخرى 375

الفصل 11 الكيمياء التناسقية III: الأطياف الإلكترونية 379

- 1-11 امتصاص الضوء 380
 1-1-11 قانون بير-لمبرت لامتصاص الضوء 380
 2-11 أعداد الكم للذرات عديدة الإلكترونات 382
 1-2-11 ازدواج المغزل مع المدار 387
 3-11 أطياف المعقدات التناسقية 388
 1-3-11 قواعد الانتقاء 390
 2-3-11 مخططات التعالق 391
 3-3-11 مخططات تانابي - ساجانو 393
 4-3-11 أثر جان تيللر والأطياف 398
 5-3-11 أمثلة على تطبيقات مخططات تانابي ساجانو: تحديد قيمة Δ_0 من الأطياف 401
 6-3-11 المعقدات الرباعية الأوجه 405
 7-3-11 أطياف انتقال الشحنة 407

الفصل 12 الكيمياء التناسقية IV: التفاعلات وآلياتها 412

- 1-12 لمحة تاريخية والمبادئ العامة 412
 2-12 تفاعلات الاستبدال 414
 1-2-12 المركبات الخاملة والنشطة 414
 2-2-12 آليات الاستبدال 415
 3-12 النتائج الحركية لمسارات التفاعلات 417
 1-3-12 آلية التفكك (الآلية D) 417
 2-3-12 آلية التبادل (آلية I) 418
 3-3-12 التجمع (الآلية A) 419
 4-12 الدلائل العملية في تفاعلات الاستبدال في المعقدات الثمانية الأوجه 420
 1-4-12 التفكك 420
 2-4-12 علاقة الطاقة الحرة الخطية 423
 3-4-12 آلية التجمع 425
 4-4-12 آلية اقتران القاعدة 426
 5-4-12 التأثير الكلاسي في حركية التفاعلات 428
 5-12 الكيمياء الفراغية للتفاعلات 429
 1-5-12 تفاعلات استبدال معقدات *trans* 430
 2-5-12 تفاعلات استبدال معقدات *cis* 432
 3-5-12 تشكل الحلقات الكلاسيكية 433
 6-12 تفاعلات استبدال المعقدات المستوية المربعة 434
 1-6-12 حركية تفاعلات استبدال المعقدات المستوية المربعة وكيميائيتها الفراغية 434
 2-6-12 دلائل على آلية التجمع 435
 7-12 تأثير التقابل 437
 1-7-12 تفسير تأثير التقابل 439
 8-12 تفاعلات الأكسدة والاختزال 440
 1-8-12 تفاعلات المحيطين الداخلي والخارجي 441
 2-8-12 ظروف عدد الأكسدة المرتفع والمنخفض 445
 9-12 تفاعلات الليجندات المرتبطة 446
 1-9-12 تميه الأسترات والأميدات والبيبتيدات 446
 2-9-12 تفاعلات القالب 448
 3-9-12 الاستبدال الإلكتروليتي 449

الفصل 13 الكيمياء العضو معدنية 454

- 1-13 خلفية تاريخية 457
 2-13 الليجندات العضوية والتسمية 458
 3-13 قاعدة 18 إلكترونًا 460
 1-3-13 عد الإلكترونات 460
 2-3-13 لماذا 18 إلكترونًا؟ 463
 3-3-13 معقدات المربع المستوي 465
 4-13 الليجندات في الكيمياء العضو معدنية 467
 1-4-13 معقدات كربونيل (CO) 467
 2-4-13 ليجندات شبيهة لـ CO 475
 3-4-13 معقدات الهيدريد وثنائي الهيدروجين 477
 4-4-13 ليجندات لها نظام π ممتد 479

- 5-13 الترابط بين ذرات الفلز وأنظمة π العضوية 482
 1-5-13 أنظمة π الخطية 482
 2-5-13 أنظمة π حلقيية 485
 3-5-13 معقدات فوليرين 492
- 6-13 معقدات محتوية روابط $M=C$ و $M=C$ و $M=C$ 496
 1-6-13 الألكيل والمعقدات الليجاندا بها 496
 2-6-13 معقدات الكربين 498
 3-6-13 معقدات كرباين (الكليداين) 501
- 7-13 تحليل طيفي، وتشخيص معقدات عضو معدنية 503
 1-7-13 أطيايف الأشعة تحت الحمراء 503
 2-7-13 أطيايف الطنين المغناطيسي 507
 3-7-13 أمثلة على التشخيص 509

الفصل 14 التفاعلات العضو معدنية والمحفزات 520

- 1-14 التفاعلات المتضمنة كسب الليجاندا أوفقدانها 521
 1-1-14 إحلال الليجاندا وتفككها 521
 2-1-14 الإضافة المؤكسدة 524
 3-1-14 الحذف الاختزالي 525
 4-1-14 الإحلال النيوكليوفيلي 526
- 2-14 التفاعلات المتضمنة تعديل الليجاندا 528
 1-2-14 الإدخال 528
 2-2-14 إدخال الكربونيل (هجرة الألكيل) 528
 3-2-14 إدخالات 1، 2 533
 4-2-14 حذف الهيدريد 533
 5-2-14 التجريد 534
- 3-14 التحفيز العضو معدني 534
 1-3-14 مثال على التحفيز: الديترة بالتحفيز 535
 2-3-14 الهيدروفورميل 535
- 3-3-14 عملية مونسانتولتحضير لحمض الخل 538
 4-3-14 عملية فاكر (شميدت) 541
- 5-3-14 الهدرجة بواسطة حفاز وكنسون 542
 6-3-14 التبادل المزدوج للأولفين 544
- 4-14 الحفازات غير المتجانسة 548
 1-4-14 بلمرة زيغلر - ناتا 548
 2-4-14 تفاعل الغاز والماء 549

الفصل 15 التوافق بين كيمياء المجموعة الرئيسية والكيمياء العضو معدنية 556

- 1-15 توافقات المجموعة الرئيسية مع معقدات الكربونيل الثنائية 556
 2-15 التشابه الإيزولوبالي 558
- 1-2-15 امتدادات التشابه الإيزولوبالي 561
 2-2-15 أمثلة على تطبيقات التماثل 565
- 3-15 روابط فلز - فلز 566
 1-3-15 روابط فلز - فلز المتعددة 568

- 4-15 المركبات العنقودية 572
 1-4-15 البورينات 572
 2-4-15 البورينات غير المتجانسة 577
 3-4-15 البورينات الفلزية والكريبورينات الفلزية 579
 4-4-15 عناقيد الكربونيل 582
 5-4-15 عناقيد الكريد 587
 6-4-15 تعقيبات إضافية على العناقيد 588

الفصل 16 الكيمياء الحيوية غير العضوية وكيمياء البيئة 594

- 1-16 البورفيرينات والمعقدات المتعلقة بها 596
 1-1-16 بورفيرينات الحديد 597
 2-1-16 مركبات حلقة مشابهة 600
 2-16 مركبات حديد أخرى 604
 3-16 أنزيمات الزنك والنحاس 606
 4-16 تثبيت النيتروجين 611
 5-16 أكسيد النيتريك 616
 6-16 المركبات الطبية غير العضوية 618
 1-6-16 سيس بلاتين والمركبات المثيلة 618
 2-6-16 أورانوفين (Auranofin) ومعالجة التهاب المفاصل 622
 3-6-16 معقدات الفاناديوم في الطب 622
 7-16 دراسة الـ DNA باستخدام العوامل غير العضوية 622
 8-16 الكيمياء البيئية 624
 1-8-16 الفلزات 624
 2-8-16 غير الفلزات 629
 الملحق A إجابات التمارين 637
 الملحق B-1 أنصاف الأقطار الأيونية 668
 الملحق B-2 طاقة التأين 671
 الملحق B-3 الألفة الإلكترونية 672
 الملحق B-4 الكهروسالبية أو الكهروسلبية 673
 الملحق B-5 معاملات القسوة المطلقة 674
 الملحق B-6 قيم EA، CA، CB و EB 575
 الملحق B-7 مخططات لاتيمر لعناصر مختارة 676
 الملحق C جداول الصفة 681
 الملحق D المخططات الإلكترونية النقطية والشحنة المتعارفة 691
 الفهرس 696

تمهيد - Preface

إنّ نشر طبعة جديدة من نصّ ما يشير إلى أنّه كان ناجحاً بما فيه الكفاية لدرجة اعتقاد المؤلفين والناشرين بأنه يستحق وقت التحضير والنشر ومصاريفهما، ويجب كذلك أن يحتوي على حقائق أو نظريات جديدة، مع إجراء بعض التعديلات الضرورية. نأمل ممن يقرأ هذه الطبعة الموافقة على أنّها تعدّ تطويراً لما سبق، حيث صحّحنا الأخطاء السابقة جميعها، وجعل كل فصل نموذجاً في الوضوح والشكل؛ وهذا هو هدفنا الذي سعينا لتحقيقه في هذه العملية.

لقد حافظنا على النهج الأصلي نفسه كما في الطبعة الثانية، مؤكدين على المدارات الجزيئية واستخدام التماثل، ونظرية المجموعات خلالها. وتقدم الفصول الأول، والثاني، والثالث الكيمياء غير العضوية، وبعضاً من تاريخها، وكذلك مراجعة النظرية الذرية والترابط الكيميائي. في حين يقدّم الفصل الرابع استخدام التماثل، مع تطبيقات في الاهتزازات الجزيئية والكايرالية، أما الفصل الخامس فقد تناول المدارات الجزيئية. وقد وفّر هذان الفصلان خلفية لكل ما يليهما.

تم وصف ميادئ الأحماض، والقواعد، وبناءات الحالة الصلبة وخصائصها، وكيمياء المجموعة الرئيسة في كل من الفصل السادس، والسابع، والثامن. متبوعة بأربعة فصول عن الكيمياء التناسقية، وفصلين عن الكيمياء العضو معدنية. كما تم وصف استخدام التشابه الأيزولويالي، والتشابه بين المجموعة الرئيسة وعناقيد الفلزات الانتقالية في الفصل الخامس عشر. وأخيراً يغطي الفصل 16 الكيمياء الحيوية غير العضوية والبيئية، وهي مواضيع ذات اهتمام متزايد.

لقد قمنا بزيادة عدد الأمثلة المحلولة والتمارين؛ استجابة لرغبات الطلاب بشكل رئيس، وقمنا كذلك بزيادة عدد مسائل الفصل، وبشكل أساسي إضافة أسئلة معتمدة على الأدب الحديث. إضافة إلى ذلك، فقد تم إعادة ترتيب الفصول 3 (نظرية الترابط البسيطة) و5 (المدارات الجزيئية) و6 (الأحماض والقواعد وكيمياء المانح والمستقبل) و12 (الكيمياء التناسقية IV: التفاعلات والميكانيكيات)؛ وذلك لاعتقادنا أن هذا التسلسل هو الأكثر طبيعية. وتم ذكر الجهود الكهربائية بشكل مختصر في الطبعات السابقة؛ وفي هذه الطبعة تم التوسع في هذه المادة خصوصاً في الفصل الثامن (كيمياء عناصر المجموعة الرئيسة).

إن هدفنا الذي نسعى إلى تحقيقه لم يتغير منذ الطبعة الأولى التي نُشرت في عام 1991، وهو إعداد مقدمة قوية وموجزة للمدرسين والطلاب في حقل الكيمياء غير العضوية. ويحتوي الكتاب على مادة أكثر من التي يمكن تغطيتها في مرحلة أكاديمية واحدة، مما يسمح ببعض الاختيار للمواضيع من قبل المدرس. وقد تم استخدامه من قبل بعض المدرسين على مدار فصلين دراسيين؛ وعندها ستكون هناك حاجة إلى مادة إضافية، وقد استعنا بالعديد من المراجع الأدبية ذات العلاقة بهذه المادة.

وكالعادة، تم الأخذ بالحسبان ملحوظات العديد من الأشخاص في التغييرات التي تمت جميعها. وقد قدم طلابنا والمراجعون المدونة أسماؤهم أدناه العديد من الاقتراحات، حيث أخذ معظمها بعين الاعتبار. وبشكل طبيعي، فإن القرارات النهائية والمسؤولية الشاملة في هذا الكتاب تقع على كاهلنا.

والأهم من ذلك كله، نشكر مرة أخرى كلّ من: بيكي، وناعومي، وراشيل، ومارج؛ لصبرهم ومساعدتهم

وحبهم خلال العملية التي استغرقت ثمانية عشر عاماً طبع خلالها ثلاث طبعات، لم يكن بإمكاننا إنجازها دون دعمهم واستعدادهم لتحملنا. وقد علق بعض المراجعين على الطبعة الثانية، في حين أبدى آخرون ملحوظات على مسودة هذه الطبعة. وقد راجع بعضهم معظم الكتاب، وآخرون اطلعوا على بعض الفصول فقط. وفي الأحوال جميعها، فقد أخذنا بمقترحاتهم جميعها، وساعدتنا تعليقاتهم على صقل هذا الكتاب ليكون أكثر وضوحاً. نشكرهم على مساهماتهم التي أوصلتنا إلى هذا المنتج النهائي.

جون أرنولد، جامعة كاليفورنيا	مايكل موران، جامعة ويستر الغربية
رونالد بايلي، جامعة رينسلر التقنية	ويان ميرفي، جامعة سيتون هيل
روبرت بالاهور، جامعة جيلف	ماري - أن بيرسي، جامعة درو
كريج بارنز، جامعة تيتبس نوكسفيل	لورا بينس، جامعة هارتفورد
دانيل برجود، جامعة ولاية أريزونا	جريج بيترز، جامعة ممفيس
سيمون بوت، جامعة هيوستون	كورتلاتد بيربونت، جامعة كولورادو
جويرونو، جامعة ويسليان	جفري راك، جامعة أوهايو
تشارلز ديسموكس، جامعة برينستون	جريجوري روبنسون، جامعة جورجيا
كيت دوان، كلية كينيون	لوثر ستاهل، جامعة داكوتا الشمالية
تشارلز درين، جامعة هنتر	كارين ستيفنز، كلية واينورث
دانييل هاي دورث، جامعة باركيت	روبرت ستوكلاند، جامعة كنيل
مايكل جونسون، جامعة جورجيا	دينيس ستروجين، جامعة ولاية أيداهو
جيروم كيستر، جامعة بافالو	باتريك سوليفان، جامعة ولاية أيوا
كاترينا ميراندا، جامعة أريزونا	دوان سوانك، جامعة باسيفيك لوتران
أدوارد فيتز، جامعة كيتزتاون	ويليام تولمان، جامعة مينيسوتا
ريتشارد دوات، جامعة نيومكسيكو	روبرت تروي، جامعة ولاية كونيكيتكت المركزية
تيم زواتشي، جامعة ويسكونسين، بلاتفيل	
كريس زيغلر، جامعة أكرون	

جاري ل. ميسلر

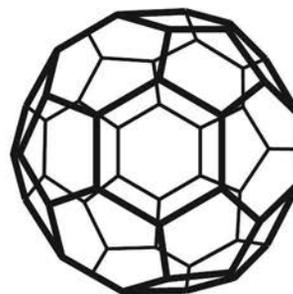
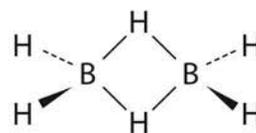
دونالد، أ. تار

نورثفيلد، مينيسوتا

الفصل

1

مقدمة في الكيمياء غير العضوية



إذا تم تعريف الكيمياء العضوية بأنها كيمياء الهيدروكربونات ومشتقاتها، فإنه يمكن تعريف الكيمياء غير العضوية بأنها كيمياء «كل شيء آخر»، بمعنى أنها تشمل العناصر الكيميائية جميعها بما فيها الكربون الذي يلعب دوراً كبيراً في الكثير من المركبات غير العضوية. تشكل الكيمياء العضو معدنية، وهي من المواضيع المتزايدة النمو والانتشار، جسراً بين الكيمياء العضوية وغير العضوية، وذلك باهتمامها بمركبات ذات روابط فلز-كربون مباشرة، واحتوائها على حفازات للعديد من التفاعلات العضوية. وترتبط الكيمياء الحيوية غير العضوية الكيمياء الحيوية بالكيمياء غير العضوية، كما تشمل الكيمياء البيئية دراسة كل من المركبات العضوية وغير العضوية. يمكننا تصور أن حقل الكيمياء غير العضوية يشمل مجالات واسعة جداً، مما يوفر حتماً لا متناهياً للبحث.

1-1

ما الكيمياء غير العضوية؟

من المناسب إجراء بعض المقارنات بين كل من الكيمياء العضوية وغير العضوية، إذ توجد الروابط الأحادية، والمزدوجة، والثلاثية في الحالتين كما يبين ذلك الشكل 1-1، وهي تشمل روابط فلز-فلز، وفلز-كربون المباشرة في المركبات غير العضوية. وعلى الرغم من أن العدد الأقصى للروابط بين ذرتي كربون هو ثلاثة، فإننا نجد الكثير من المركبات غير العضوية تشمل روابط رباعية بين ذرات الفلز. إضافة لروابط سيجما وباي المعروفة في المركبات العضوية، نجد الروابط الرباعية بين ذرات الفلز، المكونة من رابطة دلتا (δ) كذلك (الشكل 1-2). وهذه الروابط الرباعية هي خليط من رابطة سيجما، ورابطة باي، ورابطة دلتا.

2-1

التباين مع الكيمياء العضوية

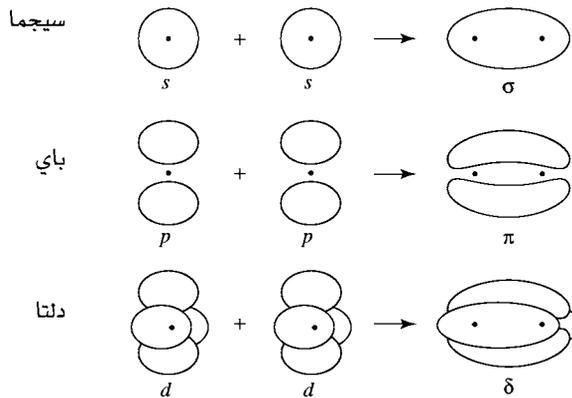
إن احتواء ذرات الفلز على مدارات d لاستعمالها في عملية الربط يمكن من تكوين رابطة دلتا في هذه الحالات، في حين تستخدم مدارات s ، و p فقط في عملية الربط لذرة الكربون.

ترتبط ذرة الهيدروجين في المركبات العضوية في الغالب بذرة كربون واحدة. أما المركبات غير العضوية، وخصوصاً مركبات عناصر المجموعة 13 (IIIA)، فمن الممكن وجود ذرة الهيدروجين كذرة رابطة بين ذرتين أو أكثر. وهذه الذرات الرابطة قد تحدث أيضاً في المركبات الفلزية المنقودية، بحيث تشكل ذرة الهيدروجين ربطاً بين وجوه أو حواف مضاعفة الأوجه لذرة ما.

وقد تقوم مجموعات الألكيل بدور ربط كذلك في المركبات غير العضوية، الأمر الذي يعد نادر الحدوث في المركبات العضوية (عدا المركبات الوسيطة المتشكلة خلال تفاعل ما). يوضح الشكل 1-3 مجموعة من الأمثلة على ذرات الهيدروجين، ومجموعات الألكيل الطرفية والتجسيرية في المركبات غير العضوية.

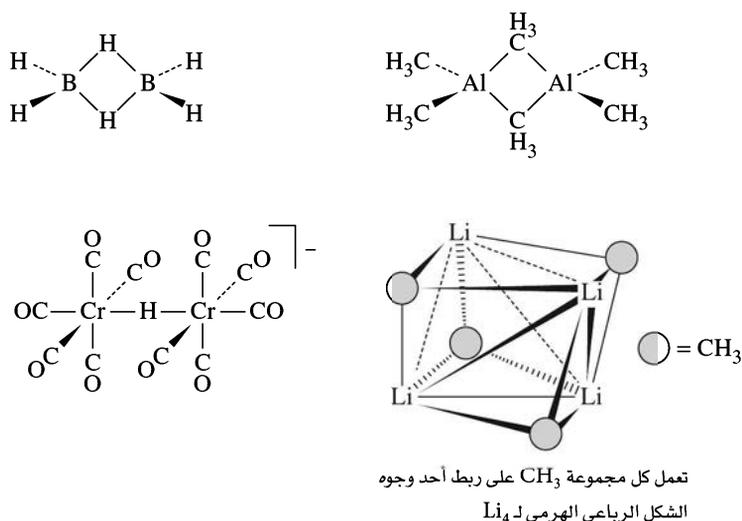
مركب عضوي	مركب غير عضوي	مركب عضوي يحتوي فلزات
	$F-F$	
	$O=O$	
$H-C \equiv C-H$	$N \equiv N$	

الشكل 1-1 الروابط الأحادية والمضاعفة في الجزيئات العضوية وغير العضوية.



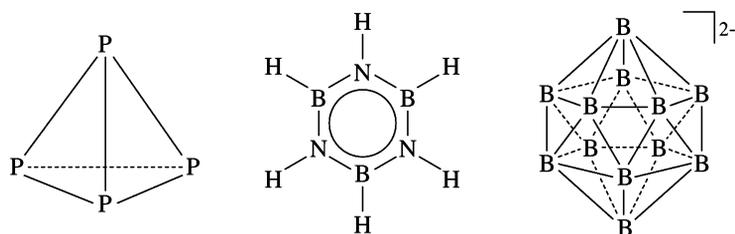
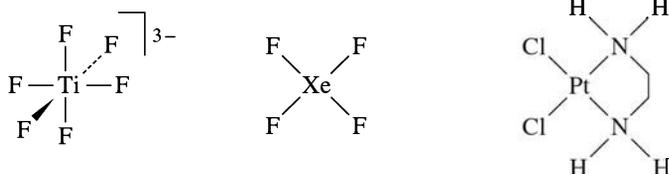
الشكل 1-2 أمثلة على تأثيرات الترابط.

يشكل كل من الرقم التناسقي وأشكال المركبات مجالاً واضحاً للاختلاف بين كيمياء الكربون وكيمياء العناصر الأخرى، فعلى الرغم من أن الحد الأقصى للرقم التناسقي للكربون هو 4 (أربع ذرات ليجاند مع الكربون كحد أقصى CH_4)، فإن المركبات غير العضوية ذات الأرقام التناسقية 5، أو 6، أو 7، أو أكثر هي مركبات معروفة، ونجد أن الشكل التناسقي الأكثر شهرة هو الترتيب الثماني الأوجه حول الذرة المركزية كما في $[TiF_6]^{3-}$ في الشكل 1-4.



الشكل 3-1 أمثلة على مركبات غير عضوية تحتوي ذرات هيدروجين ومجموعات الألكيل الطرفية والرابطة.

تعمل كل مجموعة CH₃ على ربط أحد وجوه الشكل الرباعي الهرمي لـ Li₄



الشكل 4-1 أمثلة على أشكال مركبات غير عضوية.

(يوجد ذرة هيدروجين عند كل رأس من رؤوس الشكل لكنها لم توضع) B₁₂H₁₂²⁻

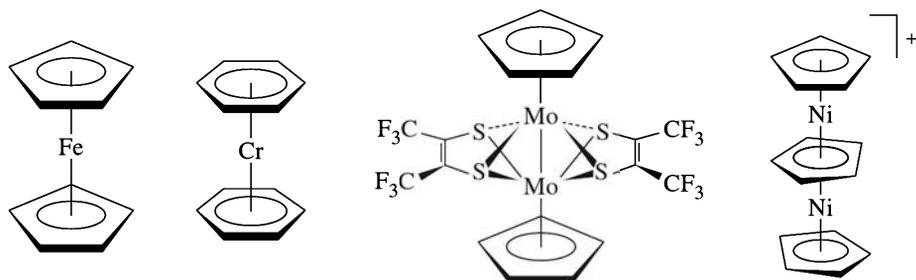
إضافة إلى ما سبق، تقدم المركبات غير العضوية أشكالاً تناسقية مختلفة عن نظيرتها للكربون. على سبيل المثال، وعلى الرغم من أن الكربون ذا الرقم التناسقي 4 رباعي الأوجه، فإن الفلزات وغير الفلزات الأخرى ذات الرقم التناسقي 4 تكون أشكال كل من رباعي الأوجه والمسطح المربع. تسمى المركبات كمعقدات تناسقية عندما يكون الفلز هو الذرة المركزية، ويكون مرتبطاً مع أيون سالب أو جزيء متعادل (عادة من خلال N، أو O، أو S). بينما عندما يكون الكربون مرتبطاً بشكل مباشر مع ذرات أو أيونات الفلز، فإنها تسمى المركبات العضو معدنية.

تتخذ مركبات الكربون ذات الرقم التناسقي 4 عادة شكلاً رباعي الأوجه، وهذا الشكل يكون بصورة مختلفة في المركبات غير العضوية، فمثلاً مركب الميثان يحتوي على أربع ذرات هيدروجين بشكل رباعي الأوجه حول الكربون، كذلك يتخذ عنصر الفسفور (P₄) أيضاً شكلاً رباعي الأوجه، ولكن دون وجود ذرة مركزية. يوضح الشكل 4-1 بعض الأمثلة لمركبات غير عضوية.

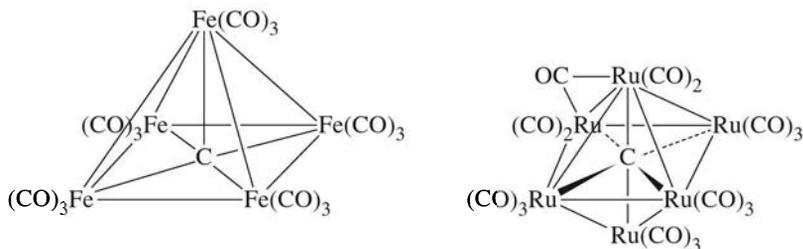
قد ترتبط الحلقات الأروماتية، المعروفة في المركبات العضوية، وكذلك مجموعات الأريل مع الفلزات بروابط أحادية، لكن ارتباطها قد يحدث بطريقة مختلفة باستخدام مدارات باي كما هو مبين في الشكل 5-1. بحيث تكون ذرة الفلز مرتبطة فوق مركز الحلقة كأنها معلقة في الفراغ، وقد تتمركز بين حلقتين في بعض الحالات كما

في الشطائر (السندويش). ويؤدي في بعض الحالات لتكوين ما يسمى الشطائر المضاعفة الطبقات بين الفلزات والحلقات الأروماتية، ويلعب الكربون دوراً غير عادي في العديد من المركبات العنقودية بحيث تُكوّن ذرة الكربون في منتصف متعدد الأوجه المكون من ذرات الفلز.

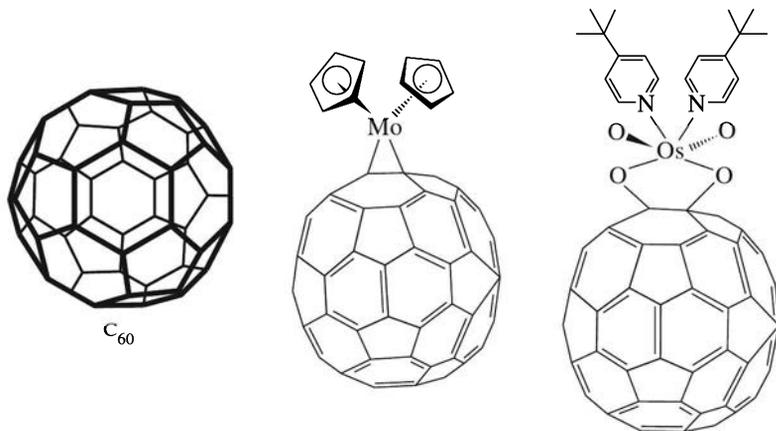
يوضح الشكل 1-6 بعض الأمثلة على مركبات عنقودية يتمركز بها الكربون.



الشكل 1-5 مركبات غير عضوية تحتوي على حلقات أروماتية مرتبطة من خلال روابط باي.



الشكل 1-6 مركبات عنقودية تتمركز بها ذرة الكربون.



الشكل 1-7 مركبات الفوليرين.

تشكل محاولة تفسير هذا التباين لدور الكربون في هذه المركبات عن الدور المتعارف عليه في المركبات العضوية، وكيفية تفسير ارتباط الكربون بذرات الفلز المحيطة - تحدياً كبيراً أمام المختصين بالكيمياء النظرية غير العضوية. يناقش الفصل الخامس عشر صور الترابط في هذه المركبات العنقودية من وجهة نظر المدارات الجزيئية.

إضافة لذلك، ظهرت خلال العقد الماضي بوادر مجموعة جديدة من المركبات العنقودية للكربون وهي الفوليرينات Fullerenes وأشهرها مركب C₆₀ المسمى بكمنستر فوليرين Buckminster fullerene، والذي يشكل محوراً أساسياً للعديد من المشتقات (الشكل 1-7).

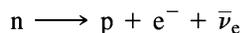
ليس هناك خطوط فاصلة واضحة بين فروع الكيمياء المختلفة؛ فكيمياء فرع الكيمياء العضوية يهتمون بمعظم مواضيع هذا الكتاب مثل كيمياء الأحماض، والقواعد، والتفاعلات العضو معدنية. في حين يهتم كيميائيو الكيمياء التحليلية بمواضيع مثل تفاعلات الأكسدة والاختزال، والأطياف، وعلاقات الذائبية. أمّا كيميائيو فرع الكيمياء الفيزيائية فإنهم يميلون إلى مواضيع أخرى مثل تحديد البناءات، والأطياف، ونظريات الترابط. كما يشكل استخدام الحفازات العضو معدنية نقطة اتصال مع كيمياء البترول والمبلمرات، ويوفر وجود المركبات التناسقية مثل الهيموجلوبين والإنزيمات المحتوية على فلزات رابطاً مماثلاً مع الكيمياء الحيوية. يظهر هذا النقاش بعض التداخلات بين الكيمياء غير العضوية، وحقول الكيمياء الأخرى المختلفة، ولا يقصد به وصف أجزاء بسيطة من الموضوع.

تناقش بقية الفصل بدايات الكيمياء غير العضوية منذ تكون العناصر حتى الوقت الحاضر. ويقصد من هذا التأريخ القصير تزويد القارئ بحس يربطه بالماضي عن طريق إدراج بعض مواضيع الكيمياء غير العضوية خلال سياق تاريخي أكبر. وللأسبب نفسه، فقد تم إضافة نبذة تاريخية عن بعض المواضيع في الفصول القادمة. وبما أن الوقت والمكان لا يسمحان بمزيد من التأريخ، إلا أننا نود أن نتجنب الانطباع بأن أي جزء من الكيمياء قد يكون نتيجة جهد شخص واحد، أو أنه قد ظهر فجأة. وعلى الرغم من أن بعض الأحداث مثل نظرية جديدة أو نوع جديد من المركبات أو التفاعلات قد يعرف لاحقاً بأنه سبب تغييراً ملموساً في نشأة الكيمياء غير العضوية وتطورها، فإن الأفكار الجديدة جميعها قد بُنيت على إنجازات سابقة. فني بعض الحالات، تم فهم الملاحظات التجريبية في الماضي على ضوء تطورات نظرية جديدة، وفي حالات أخرى، كانت النظرية موضوعة مسبقاً، جاهزة لتفسير مركبات أو ظواهر جديدة.

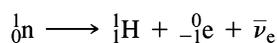
3-1

نشأة العناصر (الانفجار الكبير) وتكون الكرة الأرضية.

نبدأ دراستنا للكيمياء غير العضوية بنشأة العناصر وخلق الكون. من بين المهام الصعبة التي تواجه من يحاول تفسير نشأة الكون هي الأسئلة الحتمية مثل: "ماذا عن الوقت قبل الخلق؟" و "من أين أتت المادة أو الطاقة اللازمة؟". تعني فكرة وجود نشأة عند وقت معين، أنه لم يوجد أي شيء قبل تلك اللحظة، فلا يتوقع من أي نظرية، تحاول تفسير نشأة الكون، أن تمد الزمن بعيداً للخلف. تفضل الآراء الحالية نظرية الانفجار الكبير¹ على نظريات النشوء الأخرى، على الرغم من وجود الكثير من النقاط الخلافية التي لم يتم تفسيرها حتى الآن. ومع أن النظريات الأخرى مثل نظريات الحالة الثابتة أو المتذبذبة لها أنصارها، فإن نشأة الكون لا تزال مصدرًا للاختلاف والدراسة. بدأ الكون قبل حوالي 1.8×10^{10} سنة بتركيز شديد للطاقة في حيز صغير للغاية، وذلك بحسب نظرية الانفجار الكبير. في الواقع، فإنه إذا عدنا بالزمن إلى نقطة بداية الكون، نجد أنه يلزم حجمًا مساويًا لصفر، ودرجة حرارة لا متناهية في الصغر، مما يضيف مصدرًا آخر للخلاف حول صحة هذا الكلام أو خطئه. اتفق الجميع على أن الكون يتمدد بشكل سريع مبتعدًا عن نقطة البداية، بحيث تتكون النيوترونات (فترة عمر النصف تساوي 11.3 دقيقة) ثم تضمحل سريعًا إلى بروتونات والكترونات، ومضادات النيوتريونات:



أو



في هذه المعادلات وما يتبعها:

$${}^1_1H = p = \text{بروتون ذو شحنة} + 1 \text{ وكتلة تساوي } 1.007 \text{ وحدة كتلة ذرية}^2$$

$$\gamma = \text{أشعة جاما (فوتون ذو طاقة عالية) وكتلة تساوي صفرًا.}$$

¹P.A. Cox, *The Elements, Their Origin, Abundance and Distribution*, Oxford University Press, Oxford, 1990, pp 66-92; J. Siblín, *J. Chem. Educ.*, 1973, 50, 306, 380; A.A. penzias, *Science*, 1979, 105, 549.

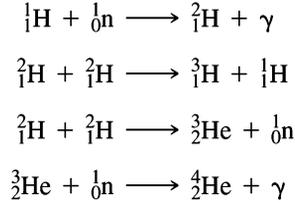
²يحتوي الغلاف الداخلي الخلفي على قيم أدق للكتلة.

$$\begin{aligned}
 -1e = e^- &= \text{إلكترون ذو شحنة } -1 \text{ وكتلة } \frac{1}{1823} \text{ وحدة كتلة ذرية (يعرف أيضًا كجسيم بيتا } \beta \text{)}. \\
 +1e = e^+ &= \text{بوزيترون ذو شحنة } +1 \text{ وكتلة } \frac{1}{1823} \text{ وحدة كتلة ذرية.} \\
 \nu_e &= \text{نيوترينو متعادل الشحنة كتلته صغيرة جدًا.} \\
 \bar{\nu}_e &= \text{مضاد نيوترينو متعادل الشحنة وكتلته صغيرة جدًا.} \\
 {}_0^1n &= \text{نيوترون متعادل الشحنة وكتلته } 1.009 \text{ وحدة كتلة ذرية.}
 \end{aligned}$$

يستخدم الاصطلاح التالي لوصف الأنوية:

الرمز عدد الكتلة العدد الذري	أو	الرمز البروتونات + النيوترونات الشحنة الذرية
------------------------------------	----	--

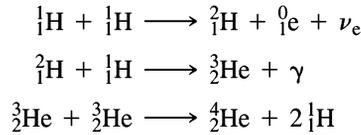
تكون الكون، بعد حوالي ثانية واحدة، من خليط من البروتونات، والنيوترونات، والإلكترونات والنيوترينوات، والفوتونات، مع عدم تكون ذرات بسبب الحرارة الشديدة، مما أدى إلى تكوين تفاعلات نووية سريعة. وعندما انخفضت درجة الحرارة إلى 10^9 k ، حدثت التفاعلات التالية خلال دقائق:



حيث كان التفاعل الأول هو التفاعل المحدد؛ لأن التفاعل العكسي كان سريعاً. تؤدي دراسة السرعة لهذه التفاعلات إلى معرفة أن نسبة $\text{He}/\text{H} = 1/10$ ، وهي النسبة المعروفة بالنسبة للنجوم الحديثة التكون. مع مرور الوقت، انخفضت درجة الحرارة بما فيه الكفاية سامحة للجسيمات الموجبة بالتقاط الإلكترونات لتشكيل ذرات. وتتفاعل هذه الذرات مع الإشعاع الكهرومغناطيسي بصورة أقل حدة من الجسيمات دون الذرية. لذا من الممكن أن تتفاعل الذرات مع بعضها الآن بشكل مستقل عن الإشعاع. ثم بدأت هذه الذرات بالتكاثف لتكوين النجوم، وتحرك الإشعاع مع الكون المتوسع. سبب هذا التوسع حصول إزاحة حمراء تاركاً إشعاع الخلفية بأطوال أمواج في مدى الميلييمتر، وهو ما يميز درجة حرارة 2.7 k . تم ملاحظة هذا الإشعاع عام 1965 من قبل بنزياس، وويلسون، ويعد دليلاً داعماً لنظرية الانفجار الكبير.

تكونت نصف مادة الكون من البروتونات في غضون عمر النصف للنيوترون (11.3 دقيقة)، وكانت درجة الحرارة تقترب من $5 \times 10^8 \text{ k}$. وتشكلت أنوية الديوتيريوم (${}^2\text{H}$) والهيليوم ${}^3\text{He}$ ، و ${}^4\text{He}$ و ${}^5\text{He}$ خلال أول $30-60$ دقيقة (للهيليوم 5 نصف عمر. قصير جداً 2×10^{-21} ثانية، ويضمحل ليصبح هيليوم 4 ، مما يحد من عدد الكتلة للأنوية المتكونة إلى 4).

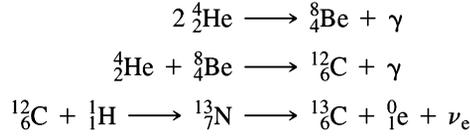
تبين التفاعلات التالية كيفية تكون هذه الأنوية، في عملية تسمى حرق الهيدروجين:



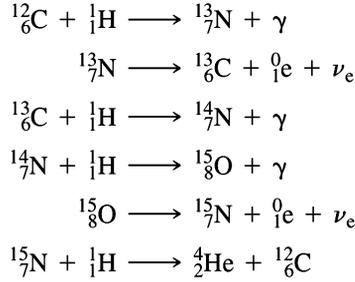
بدأت المادة المتوسعة المتكونة من هذه التفاعلات بالتجمع معاً في عنقيد المجرات، ومن ثم إلى نجوم أكثر كثافة، حيث حافظ ضغط الجاذبية على درجة حرارة عالية، وشجع على المزيد من التفاعلات. وأدى وجود الهيدروجين، والهيليوم مع العديد من البروتونات، والنيوترونات لتكوين العناصر الأثقل بشكل سريع. تستمر التفاعلات المكونة لـ ${}^2\text{H}$ ، و ${}^3\text{He}$ ، و ${}^4\text{He}$ ، في النجوم، حيث تصل درجات الحرارة الداخلية إلى 10^7-10^8 k ، جنباً

3-1 نشأة العناصر (الانفجار الكبير) وتكون الكرة الأرضية 7

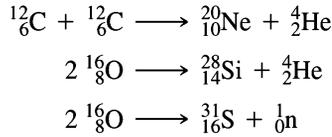
إلى جنب مع التفاعلات التي تكون أنوية أثقل. وفي ظل هذه الظروف، تحدث تفاعلات حرق الهيليوم التالية.



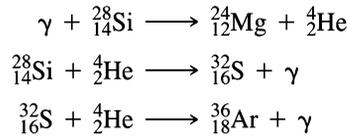
من الممكن وجود حلقة الكربون- النيتروجين في النجوم الأكبر حجمًا (ذات درجة حرارة $6 \times 10^8 \text{ k}$ أو أكثر):



حيث تكون المحصلة النهائية لهذه الحلقة تكوين الهيليوم من الهيدروجين، بوجود أشعة جاما والبوزيترونات، والنيوترينات كمنتج جانبي. إضافة إلى ذلك، تتكون عناصر أثقل.



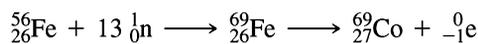
وتحدث المزيد من التفاعلات عند درجات حرارة أعلى:

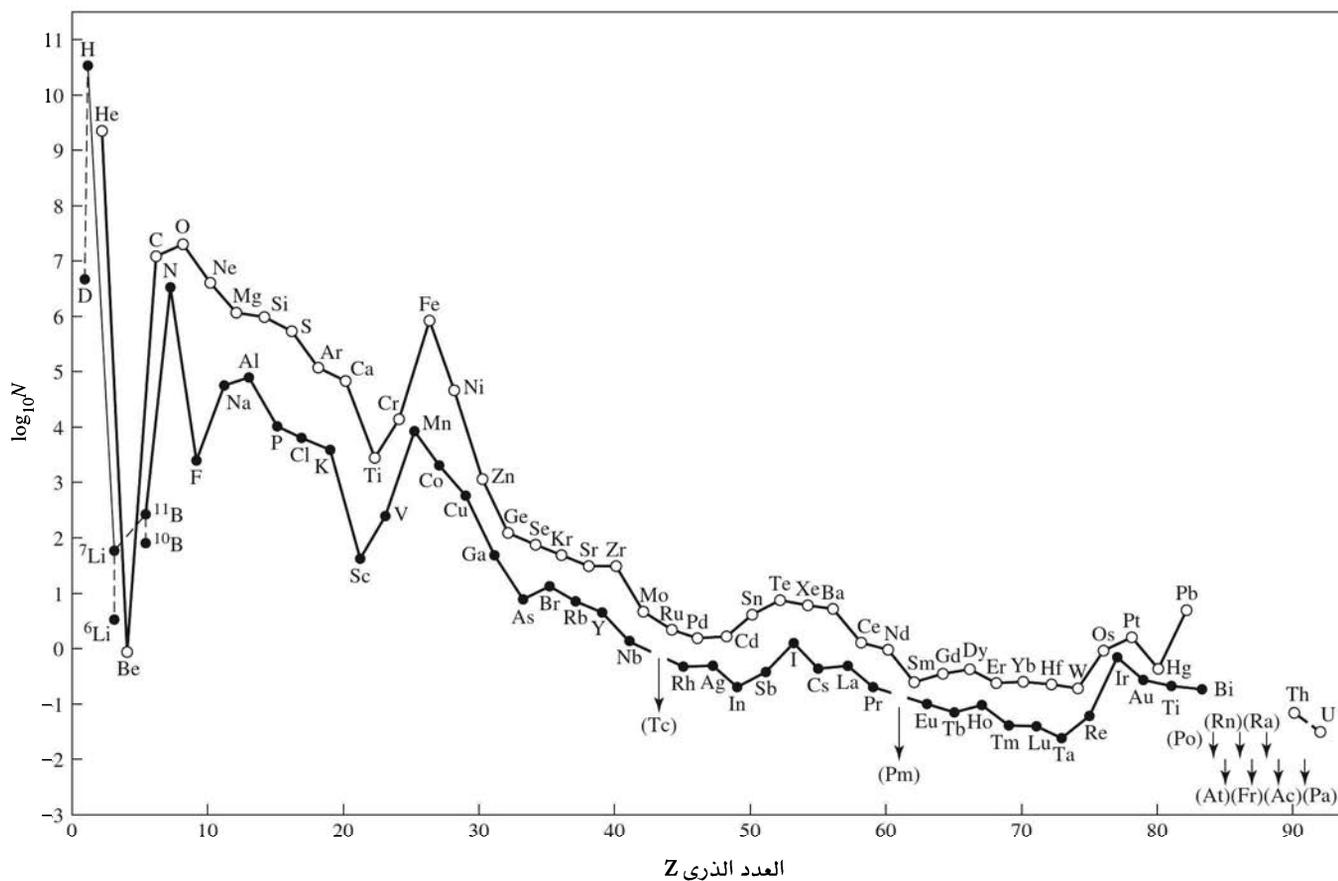


لتكوين عناصر أثقل، بحيث تعتمد كميتها الفعلية على العلاقة المعقدة بين استقرارها المتأصل ودرجة حرارة النجم وعمره.

لنحني الاستقرار المتأصل للأنوية قيمة عظمى عند $^{56}_{26}\text{Fe}$ ، مما يفسر الوجود النسبي العالي للحديد في الكون. إذا استمرت هذه التفاعلات بشكل لا نهائي، فإن النتيجة ستكون هيمنة شبه كاملة للعناصر القريبة من الحديد على العناصر الأخرى.

تتباطأ هذه التفاعلات أو تتوقف مع نقصان درجة حرارة الكون. وبالتالي تتكون عناصر أخف وأثقل. تتكون عناصر برقم ذري أكبر نتيجة إضافة نيوترونات للنواة، يليها انحلال انبعاث الإلكترون. وتكون إضافة النيوترونات بطيئة في بيئة ذات كثافة نيوترونات منخفضة، في حين يمكن إضافة 10-15 نيوترونًا في وقت قصير في بيئة نجمية ذات كثافة نيوترونات عالية. وتكون النواة الناتجة غنية بالنيوترونات.





الشكل 1-8 الوجود الطبيعي للعناصر الكونية. (المرجع :

N.N. Greenwood and A. Earnshaw, Chemistry of the elements, Butterworth - Heinemann, Oxford, 1997, p.4)

تتكون العناصر الثقيلة جداً أيضاً نتيجة تفاعلات مشابهة، فبعد إضافة النيوترونات، يؤدي انحلال بيتا β (خسارة إلكترونات من النواة عندما يتحول النيوترون إلى بروتون وإلكترون) إلى أنوية ذات أرقام ذرية أعلى. يوضح الشكل 1-8 الوجود الطبيعي الكوني لبعض العناصر.

شكلت قوة الجاذبية، إضافة للدوران، السحابة المتوسعة من المادة إلى مجرات لولبية مسطحة نسبياً تحتوي كل منها على الملايين من النجوم، بعضها انفجر مثل السوبر نوبا (Supernova) مبعثرة موادها على نطاق واسع، تبعها تراكم تدريجي لبعض هذه المواد على شكل كواكب. وتوقف تكوين العناصر الثقيلة نتيجة للحرارة الأقل على هذه الكواكب، وأصبحت تفاعلات انحلال النظائر المشعة غير المستقرة هي التفاعلات السائدة.

كانت بعض الأنوية المتكونة مستقرة، ولم تشهد المزيد من التفاعلات، في حين كان لبعضها الآخر أعمار نصف حياة تتراوح بين 10^{16} سنة إلى 10^{-16} ثانية. يعرف «عمر النصف» بأنه الزمن اللازم لتفاعل نصف الأنوية، وهو الطريقة المثلى لوصف الانحلال النووي. ويمكن الاعتماد على مفهوم عمر النصف لأن الانحلال يتبع حركية الدرجة الأولى، ولا يعتمد على الكمية الموجودة حالياً. إضافة إلى المنحنى الشامل للاستقرار النووي، حيث إن المنطقة القريبة من العدد الذري $Z = 26$ هي الأكثر استقراراً، نجد أن تراكيب البروتونات والنيوترونات عند كل عدد ذري، تتمتع باستقرار مختلف. لبعض العناصر مثل الفلور (^{19}F) هناك نظير مستقر واحد [تركيبية خاصة من البروتونات والنيوترونات]، وفي بعضها الآخر مثل الكلور، نجد نظيرين مستقرين أو أكثر، فمثلاً: ^{35}Cl له وجود طبيعي يساوي % 75.77، في حين ^{37}Cl له وجود طبيعي بنسبة % 24.32، وكلاهما مستقر كما هي الحال بالنسبة لكل النظائر الطبيعية للعناصر الأخرى.

4-1

التفاعلات النووية والنشاط الإشعاعي

للنظائر المشعة لهذه العناصر أنصاف أعمار قصيرة، ووقت كافٍ لتضمحل مشكلة عناصر أكثر استقراراً. فمثلاً يتكون ^3H و ^{14}C ، وأنوية مشعة أخرى بشكل دائم نتيجة للأشعة الكونية، ولها تركيز قليل وثابت. وقد يكون للعناصر الأثقل (عدد ذري 40 أو أكثر) نظائر مشعة بأنصاف أعمار أطول. وكنيجة لذلك لا يكون هناك وقت كافٍ لبعض هذه النظائر المشعة للانحلال نهائياً، فتكون المادة مشعة بشكل طبيعي.

لمزيد من النقاش حول الوجود الطبيعي للنظائر والنشاط الإشعاعي، يمكن الرجوع إلى مصادر أكثر تخصصاً³.

تزداد نسبة النيوترونات إلى البروتونات في النظائر المستقرة تدريجياً من 1:1 إلى 1.6:1 لـ ^{238}U ، وذلك بازياد الكتلة الذرية. وتوجد أيضاً مجموعة من مستويات الطاقة النووية مشابهة لتلك الموصوفة في الفصل الثاني، والتي ينتج عنها أنوية مستقرة بـ 2، أو 8، أو 20، أو 28، أو 50، أو 82، أو 126 من البروتونات والنيوترونات.

إن الأنوية الأكثر استقراراً في الطبيعة هي تلك التي تحتوي عدداً من البروتونات أو النيوترونات المماثلة لأحد هذه الأرقام. من الأمثلة على ذلك: ^4_2He ، $^{16}_8\text{O}$ ، $^{40}_{20}\text{Ca}$ ، و $^{208}_{82}\text{Pb}$.

تتكون العناصر غير الموجودة في الطبيعة عن طريق قذف عناصر بنواة لعنصر آخر. وإذا تم اختيار الذرات بعناية وطاقة مناسبة، فقد تلتحم النواتان معاً لتكوين نواة واحدة، طاردة جزءاً من النواة لتكوين عنصر جديد. واستخدم هذا الإجراء لمد الجدول الدوري إلى ما بعد اليورانيوم. فمثلاً: قد يتشكل كل من النبتونيوم والبلوتونيوم بإضافة نيوترونات لليورانيوم يتبعه إطلاق إلكترونات (جسيمات بيتا)، أما العناصر الأثقل فتحتاج إلى مقذوفات أكبر وطاقة أعلى. فقد تم تحضير عناصر حتى العنصر 112 (يدعى أونوبنيوم، مؤقتاً) باستخدام هذه الطريقة. تم الادعاء بتحضير العناصر 114، و 116، و 118 الذي تم سحب ادعاء تحضيره لاحقاً.

تشير الحسابات إلى إمكانية وجود استقرار نسبي (نصف عمر أطول من بضع ثوان) لنظائر ثقيلة جداً، وذلك باستخدام نظائر هدفية ومقذوفات مناسبة. تشمل هذه الاقتراحات استعمال ^{248}Cm و ^{250}Cm و ^{244}Pu كنظائر هدفية، و ^{48}Ca كمقذوف. الأمر الذي شجع البحث لدراسة عناصر أقل على الرغم من قلة استقرارها، وحتمية الكشف عنها بعد ثوانٍ من تكونها، أي قبل تحطمها لعناصر أخف. استعرض العالمان هوفمان، ولي⁴ الجهود المبذولة لدراسة كيمياء العناصر وصعوبتها، بدراسة عنوانها «ذرة كل مرة». تم الكشف عن سلاسل التحلل بألفا α -daughter ^{265}Sg من ثلاث ذرات فقط خلال 5000 تجربة، لكنها كانت كافية لإثبات أن Sg (VI) يماثل U(VI) و W(VI) في تكوينه جزيئات متعادلة أو سالبة في محلول $\text{HNO}_3 - \text{HF}$. ولكنه يختلف عن U(VI) الذي يكون $[\text{UO}_2]^{2+}$ تحت هذه الظروف. وجدت هذه الدراسة أيضاً أن العنصر 108 (هاسيوم) المتكون نتيجة قذف ^{284}Cm بذرات ^{26}Mg ذات طاقة عالية، يشكل أكسيداً مشابهاً لأكسيد الأوزميوم على أساس نقل ستة جزيئات من الأكسيد من موقع التفاعل إلى كاشف، بوجود تيار من الهيليوم⁵. وقد تكون هذه الذرة هي أكبر ذرة أنجزتها «الكيمياء» حتى الآن.

وجدت نظريات لمحاولة تفسير تكون تركيبات محددة من الكرة الأرضية أكثر من النظريات التي حاولت تفسير نشوء الكون. وعلى الرغم من اختلاف هذه النظريات، إلا أنها تتفق بشكل عام على أن الأرض كانت أكثر سخونة في بداية نشأتها، بحيث توزعت المواد إلى حالات: غازية، وسائلة، وصلبة في ذلك الوقت. عندما انخفضت درجة حرارة سطح الكرة الأرضية، بدأت المواد الخفيفة على سطح القشرة الأرضية بالتحول إلى الحالة الصلبة العائمة على طبقة منصهرة، وذلك بحسب التفسير الجيولوجي للصفائح التكتونية. ومن المتفق عليه بشكل عام أن باطن الأرض تكون من الحديد والنيكل، بحيث يكون صلباً في المركز، وسائلاً فوقه. يتكون النصف الخارجي من نصف قطر الأرض من خامات السليكات، وتحتوي القشرة على خامات السليكات والأكسيدات والكبريتيد، في حين يحتوي السطح على أنواع مضاعفة من الفلزات، وكذلك الماء الوفير، وغازات الغلاف الجوي أيضاً.

يمكن رؤية الأنواع المضاعفة من القوى التي وجدت في الكرة الأرضية المتكونة حديثاً بشكل غير مباشر، وذلك

5-1

توزيع العناصر على الأرض

³N.N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, 2nd., Butter worth- Heinemann, Oxford, 1997; J. Silk, *The Big Bang. The Creation and Evolution of the Universe*, W.H. Freeman, San Francisco, 1980.

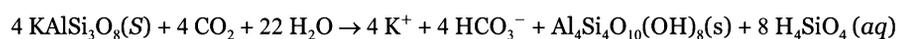
⁴D.C Hoffman and D.M Lee, *J. Chem. Ednc.*, 1999, 76, 331.

⁵*Chem. Eng. News*, June 4, 2001, p.47

من خلال توزيع الخامات والعناصر، حيث نجد أنه في الأماكن التي تداخلت فيها الحمم السائلة (الماجما) مع القشرة الأرضية، هناك مركبات قابلة للذوبان في هذا الصخر المنصهر قد ترسبت كخامات، حيث اعتمد في توزيع الخامات على درجات انصهارها، وذائبيتها في الحمم السائلة. وفي أماكن أخرى، كان الماء مصدراً لتكوين الخامات، ففي هذه المواقع رشح الماء الفلزات من الأماكن المجاورة، ومن ثم تبخر مبقياً على هذه الفلزات. اعتمدت ذائبية الفلزات في أي من الماء، أو الحمم على العناصر، وحالات الأكسدة، وكذلك على العناصر الأخرى المتحددة معها.

يمكن عمل تصنيف تقريبي للعناصر بحسب سهولة الاختزال لتكون العنصر ومركباته مع الأكسجين والكبريت. تتركز السيدروفيلات (العناصر المحبة للحديد) في باطن الأرض الفلزي، في حين يكثر وجود الليثوفيلات (العناصر المحبة للصخور) المتحددة بشكل أساسي مع الأكسجين والهاليدات في القشرة الأرضية. كذلك توجد الكالكوفيلات (كالكوس كلمة لاتينية تعني النحاس) وهي عناصر قابلة للاتحاد مع الكبريت، والسيليونيوم، والزرنيخ، في القشرة الأرضية أيضاً. إضافة إلى ذلك، توجد الأتموفيلات كغازات في الجو. ويمكن الاطلاع على هذا التصنيف في الجدول الدوري المبين في الشكل 1-9.

يمكننا تفسير تكوين ترسبات البوكسيت (Al_2O_3 مائي) كمثال على عمل الماء، من خلال رشح الأملاح الأكثر ذائبية من ترسبات سليكات الألومنيوم، حيث يذوب جزء السليكات في الماء ويرشح بعيداً تاركاً تركيزاً أكبر من الألومنيوم، بحسب التفاعل التالي:



سليكات
(ترشح بعيداً)

تركيز أكبر
من الألومنيوم

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB		VIIIB		IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La#	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac*															

الليثوفيلات
 السيدروفيلات
 الكالكوفيلات
 الأتموفيلات
 الليثوفيل والكالكوفيل

متضمناً اللانثانيدات من Ce وحتى Lu
* متضمناً الاكتينيدات حتى U

الشكل 1-9 التصنيف الجيوكيميائي للعناصر. (المرجع:

P.A. Cox, *The Elements, Their Origin, Abundance, and Distribution*, Oxford, University press, Oxford, 1990, p. 13.)

يظهر هذا التفاعل H_4SiO_4 ممثلاً بشكل عام لعدد من مركبات السليكات بحيث توفر هذه الآلية تفسيراً جزئياً لوجود

ترسبات البوكسيت في الأماكن المدارية، أو الأماكن التي كانت مدارية، ذات هطول مطري غزير في الماضي. لتفسير المزيد من هذه العمليات الجيولوجية، يمكن الرجوع إلى مصادر أكثر تخصصاً⁶. بحيث يستند التفسير إلى مفاهيم ستناقش لاحقاً في هذا الكتاب.

فمثلاً: تفسر نظرية الأحماض، والقواعد الحديثة، والتي ستناقش في الفصل السادس وتستخدم في الفصول اللاحقة له، الذائبية المختلفة للفلزات في الماء، أو الصخر المنصهر، وكذلك ترسباتها في أماكن معينة، وتفسر هذه النظرية جزئياً التصنيفات المبينة في الشكل 1-9.

6-1

تاريخ الكيمياء غير العضوية

استعملت منتجات الكثير من التفاعلات الكيميائية في الحياة اليومية حتى قبل أن تكون الكيمياء الحديثة مجالاً للدراسة. فمثلاً: تم استعمال الذهب والنحاس بصورتيهما الفلزية. فالنحاس قابل للتشكل عن طريق اختزال المالتشايت (المرمر)، وهو من كربونات النحاس الأساسية $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ في نار الفحم. عُرف استعمال الفضة، والقصدير، والأنتيموني، والرصاص منذ عام 3000 ق. م، وكذلك ظهر الحديد في اليونان، وأماكن أخرى حول البحر الأبيض المتوسط عام 1500 ق. م. وفي الوقت نفسه تقريباً، وجد الزجاج الملون والسيراميك، الذي يتكون بشكل أساسي من ثاني أكسيد السليكون SiO_2 (المكون الأساسي للتربة)، وأكاسيد فلزية أخرى يتم صهرها وتبريدها لتصبح صلبة متبلورة.

نشط الكيميائيون القدماء في الصين ومصر ومراكز حضارية أخرى في وقت مبكر من القرن الميلادي الأول. على الرغم من الجهد الكبير المبذول لمحاولة "تحويل" الفلزات الأساسية إلى ذهب، فقد وصفت أطروحات هؤلاء الكيميائيين بأنها تفاعلات، وعمليات كيميائية أخرى مثل التقطير، والتسامي، والبلورة التي تم تطويرها واستعمالها في دراستهم. انتقلت الكيمياء القديمة إلى العالم العربي، بسبب التغيرات السياسية والاجتماعية في ذلك الوقت، ومن ثم عادت للظهور في أوروبا مجدداً (حوالي 1000-1500 م). استخدم البارود في الألعاب النارية الصينية منذ عام 1150 م، وانتشرت الكيمياء القديمة على نطاق واسع في الصين، والهند في ذلك الوقت. برز الكيميائيون القدماء في الفن والأدب والعلوم حتى عام 1600 م على الأقل، وهو الوقت التي بدأت فيه الكيمياء الحديثة بالتشكل كعلم، حيث عُرف روجر بيكون (1214-1294) باعتباره من أوائل العلماء التجريبيين، والذي كتب كثيراً عن الكيمياء القديمة. أصبحت الأحماض القوية (النيتريك، والكبريتيك، والهيدروكلوريك) معروفة بحلول القرن السابع عشر، إضافة إلى تجمع معلومات وصفية منظمة للأملاح الشائعة، وتفاعلاتها. كما أخذ بعض الكيميائيين بالاعتبار اتحاد الأحماض والقواعد لتكوين الأملاح، ومع تطور التقنيات التجريبية، أصبحت الدراسات الكمية للتفاعلات الكيميائية، وخصائص الغازات أكثر شيوعاً، وتم تحديد الأوزان الذرية والجزيئية بشكل أكثر دقة، مما أسس ما أصبح لاحقاً الجدول الدوري.

وتم ترسيخ مفاهيم الذرات والجزيئات مما مكّن مندليف وماير من وصف أشكال مختلفة من الجدول الدوري الأصلي. يوضح الشكل 1-10 الجدول الدوري الأصلي لمندليف.

⁶J.E. Fergusson, *Inorganic Chemistry and the Earth*, Bergamo, Press, Elmsford, NY, 1982; J.E. Fergusson, the *Heavy Elements*, pergamon Press, Elmsford, NY, 1990.

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 53	Rh = 104.4	Pt = 197.4
			Fe = 56	Ru = 104.2	Ir = 198
			Ni = Co = 59	Pd = 106.6	Os = 199
H = 1			Cu = 63.4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9.4	Mg = 24	Zn = 65.2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27.4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79.4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35.5	Br = 80	J = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85.4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87.6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75.6	Th = 118 ?		

الشكل 10-1 الجدول الدوري الذي وضعه مندليف عام 1869، وقد عدله بعد سنتين ليصبح أكثر شبهاً بالشكل المختصر للجدول الدوري الحديث، بوجود 8 مجموعات.

توسعت الصناعة الكيميائية نتيجة للشحوب الكبير في طرق التحضير لمواد نقية نسبياً، بعدما اقتضت منذ البداية على مصانع لتنقية الأملاح، وصهر الفلزات وتنقيتها. اكتشف بيكوريل النشاط الإشعاعي عام 1896، مما فتح مجالاً آخر للدراسة. وقد أدت دراسة الجسيمات دون الذرية، والأطياف، والكهرباء إلى نظرية بور الذرية عام 1913، والتي تم تطويرها سريعاً من قبل عالمي ميكانيكا الكم شرودنجر، وهايزنبرج عامي 1926، و1927. كانت الكيمياء غير العضوية في غاية الأهمية خلال السنوات الأولى لاستكشاف المصادر الفلزية وتطويرها، وقد ساعد تطوير طرق التحليل الكيفي على الكشف عن الفلزات، وكذلك تحديد نقاوتها وكميتها بالاستفادة كذلك من الطرق الكمية للتحليل. وكما تقدمت الثورة الصناعية، فقد تقدمت الصناعة الكيميائية أيضاً. فبحلول أوائل القرن العشرين، انتشرت مصانع إنتاج الأمونيا، وحمض النيتريك، وحمض الكبريتيك، وهيدروكسيد الصوديوم، ومواد غير عضوية أخرى كثيرة على نطاق واسع.

وعلى الرغم من أبحاث فيرنر، ويورغنس في الكيمياء التناسقية في بداية القرن العشرين واكتشاف عدد من المركبات العضو معدنية، إلا أن شعبية الكيمياء غير العضوية كحقل للدراسة قد تضائل تدريجياً خلال النصف الأول من القرن. استعادت الكيمياء غير العضوية الاهتمام بعد الحاجة إلى الكيميائيين غير العضويين للعمل في المشاريع العسكرية خلال الحرب العالمية الثانية. كما جرى العمل على مشاريع كثيرة (منها مشروع مانهاتن الذي طوّر العلماء من خلاله القنبلة الانشطارية التي أدت لاحقاً لتطوير قنبلة الاندماج)، الأمر الذي أدى لظهور مجالات جديدة للبحث، وبين وجود عدد من النواقص في المجالات القديمة. وتم وضع نظريات جديدة دفعت بمزيد من العمل التجريبي. وكان التوسع الكبير في الكيمياء غير العضوية في الأربعينيات من القرن العشرين، والذي أثاره الحماس والأفكار المتولدة خلال الحرب العالمية الثانية.

وفي خمسينيات القرن العشرين، تم تطوير طريقة قديمة كانت تستخدم لوصف أطياف أيونات الفلزات المحاطة بأيونات سالبة في البلورات (نظرية المجال البلوري)⁷، وذلك باستخدام نظرية المدارات الجزيئية⁸ للخروج بنظرية مجال الليجاند (Ligand) لاستخدامها في المركبات التناسقية التي يحاط بها أيون الفلز بأيونات، أو جزيئات مانحة لأزواج الإلكترونات. وتعطي هذه النظرية المشروحة في الفصل العاشر، صورة أكثر اكتمالاً للترابط في هذه المركبات، حيث تطور هذا الحقل سريعاً نتيجة لهذا الإطار النظري، متزامناً مع تطوير أجهزة جديدة، وصحوه الاهتمام الجديدة بالكيمياء غير العضوية.

اكتشف كل من زيغلر⁹، ومساعدوه، وناتا¹⁰ مركبات عضو معدنية تحفز بلمرة الإيثيلين عند درجات حرارة وضغط أقل من تلك المعروفة للطريقة الصناعية الشائعة في ذلك الوقت. وتكون البولي إيثيلين المبلمر من جزيئات

⁷ H.A. Bethe, Ann. Physik, 1929, 3, 133.

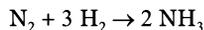
⁸ J.S.Griffith and LiE. Orgel, Q Rev., Chem. Soc., 1457, XI,381.

⁹ K. Ziegler, E.Holz kamp, H. Breil, and H. Mavtin, Angew. Chem., 1955, 67, 541.

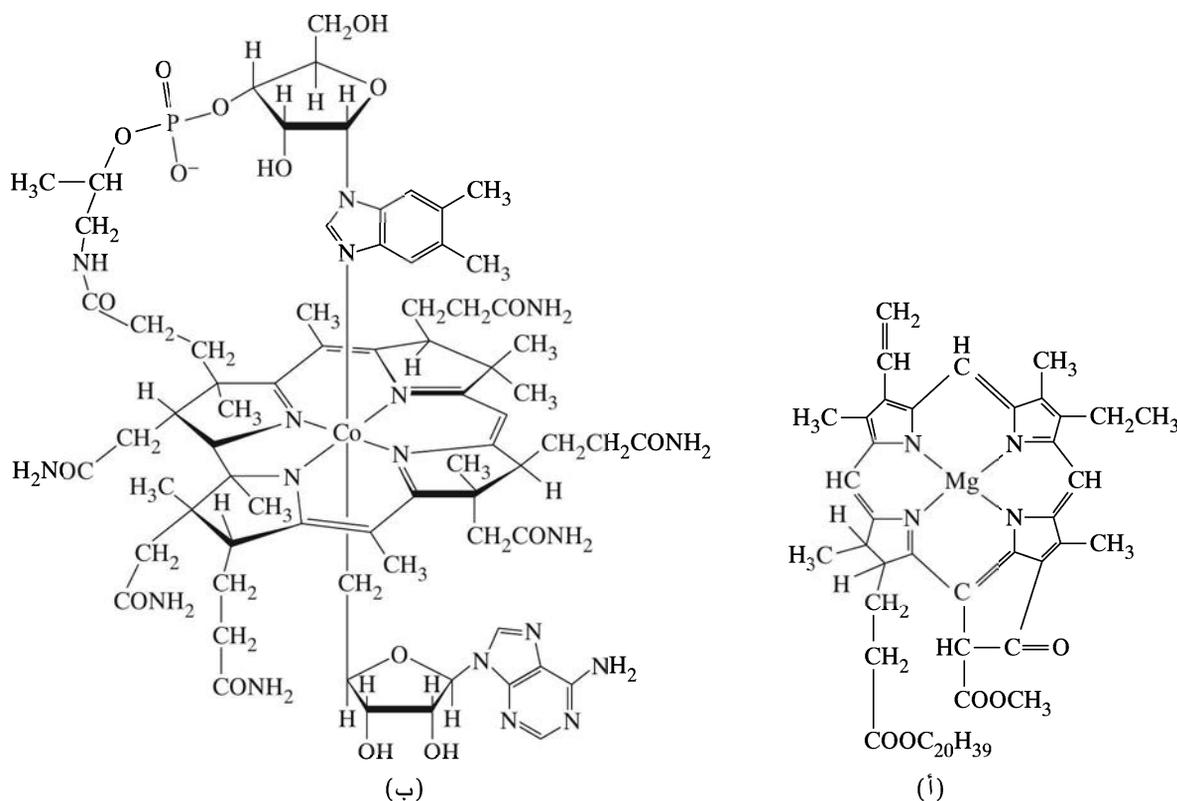
¹⁰ G. Natta, J. Polym. Sci., 1955, 16,43.

خطية وليست متفرعة، مما جعله أقوى وأكثر دائمية. ومن ثم طور المزيد من الحفازات، مما أدى إلى توسع سريع في الكيمياء العضو معدنية بحيث لا تزال من أسرع المجالات نموًا حتى اليوم.

تقدمت دراسة المواد الحيوية سريعًا، حيث سمح تطوير أساليب تجريبية جديدة بدراسة أكثر استفاضة لهذه المركبات. ووفرت الدراسات النظرية المصاحبة ربطًا مع مجالات أخرى من مجالات الدراسة. أدت محاولات تصنيف مركبات «نموجية»، ذات نشاط كيميائي وحيوي مشابه للمركبات الطبيعية إلى الكثير من طرق التحضير الجديدة. يظهر الشكل 11-1 مركبين من المركبات الحيوية المحتوية على فلزات تتشابه في نظامها الحلقي، على الرغم من لعبها أدوارًا مختلفة جدًا. يعد تحويل النيتروجين إلى أمونيا من المسائل الحالية التي تقرب بين الكيمياء العضو معدنية، والكيمياء الحيوية العضوية.



يعدّ هذا التفاعل من أهم العمليات الصناعية، مع ما يزيد على 120 مليون طن من الأمونيا المنتجة عام 1990 في أنحاء العالم كله. لكن وعلى الرغم من استخدام أكاسيد الفلزات الحفازة في عملية هابر - بوش في عام 1913م وتطويرها منذ ذلك الوقت، إلا ان التفاعل يحتاج إلى درجات حرارة تصل إلى 400 °C، و 200 ضغط جوي ليعطي ناتجًا لا يزيد على 15% من الأمونيا.



الشكل 11-1 بعض الجزيئات الحيوية المحتوية على فلز الحديد: (أ) كلوروفيل أ، العامل الرئيس للتمثيل الضوئي. (ب) الإنزيم المصاحب لفيتامين (B₁₂)، وهو من المواد العضو معدنية الطبيعية.

تتجح البكتيريا عادة في تثبيت تحويل النيتروجين إلى أمونيا ومن ثم إلى نيتريت ونترات عند 0.8 ضغط جوي ودرجة حرارة الغرفة في العقد على جذور البقوليات، وذلك بتحفيز من أنزيم النيتروجيناز. وهو بروتين معقد من الكبريت، والمولبدنم، والحديد. كما تم تحديد المواقع النشطة من خلال العلم البلوري بأشعة إكس¹¹. وسيتم وصف هذا التفاعل وغيره من التفاعلات الحيوية في الفصل السادس عشر.

بعد هذه المراجعة الوجيزة لعلم الكيمياء غير العضوية المعقد الرائع. نعود إلى التفاصيل المتبقية من هذا الكتاب. وفرت المواضيع المدرجة مقدمة واسعة في هذا الميدان. ولكن أي فحص سريع للمكتبة الكيميائية، أو واحدة من العديد من المجالات غير العضوية، يبين أن بعض الجوانب المهمة من الكيمياء غير العضوية يجب عدم إدراجها في كتاب تدريسي مختصر.

تقترح المراجع المدرجة في النص مصادر لمزيد من الدراسة، بما فيها المصادر التاريخية والنصوص والمراجع التي توفر مواد إضافية مفيدة.

مراجع عامة

تتوافر معاملة غير رياضية (Nonmathematical) للراغبين في مزيد من النقاش حول فيزياء الانفجار الكبير، وعلم الكونيات ذات الصلة في المرجع:

S.W.Hawking, *A Brief History of Time*, Bantam, New York, 1988

ويضيف المرجع:

P.A. Cox, *The Elements*, The Origin, Abundance, and Distribution, Oxford University Press, Oxford, 1990

معلومات حول توزيع العناصر ووجودها الطبيعي.

ويمكن إيجاد معلومات عن الكيمياء غير العضوية للفلزات، واستخلاصها، وتأثيرها البيئي بمستويات مضمومة

لأي شخص لديه بعض المعلومات الأساسية في الكيمياء في المراجع:

J.E Fergusson, *Inorganic Chemistry and. The Earth*, Bergamon Press, Elements 2nd ed, Butterworth- Heinemann, Oxford, 1997.

F.A Cotton, G. Wilkinson, C.A Murillo, and M. Bochman, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed, John wiley & Sous, NY, 1999.

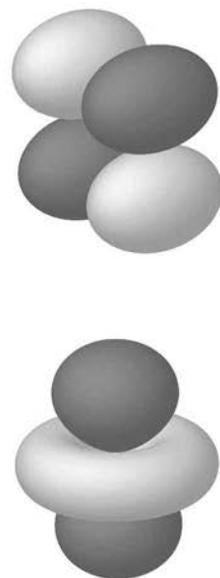
A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5 th ed, Oxford University Press, New York, 1987.

ويمكن الاطلاع على دراسة مثيرة للاهتمام عن التفاعلات غير العضوية من منظور مختلف في المرجع:

G. Wolfsberg, *Principles of Descriptive Inorganic Chemistry*, Brooks/Cole, Belmont, CA, 1987.

¹¹M.K Chan, J.Kin, and D.C Rees, *Science*, 1993, 260, 792.

الفصل 2 البناء الذري



تعتمد نظريات البناء الذري والجزيئي على ميكانيكا الكم لوصف الذرات والجزيئات بلغة رياضية. على الرغم من أن تفاصيل ميكانيكا الكم تتطلب قدرًا كبيرًا من التعقيد الرياضي، إلا أنه من الممكن فهم المبادئ التي تنطوي عليها بكمية معقولة من الرياضيات فقط. يعرض هذا الفصل الأسس اللازمة لتفسير التراكيب الذرية والجزيئية من حيث الكيفية، أو نصف الكمية.

على الرغم من عرض الفيلسوفين اليونانيين ديموكريتاس (460 - 370 ق.م) وإبيكورس (341 - 270 ق.م) وجهات نظر للطبيعة تشمل الذرات، إلا أنه مرت عدة مئات من السنين قبل أن تقدم الدراسات التجريبية العلاقة الكمية اللازمة للتوصل إلى نظرية ذرية متماسكة. نشر جون دالتون عام 1808 نظامًا جديدًا للفلسفة الكيميائية¹، والذي اقترح فيه:

«..... تتشابه الجسيمات النهائية للأجسام المتجانسة جميعها في الوزن والشكل، وما إلى ذلك. وبعبارة أخرى، تتشابه جسيمات الماء كلها كما تتشابه جسيمات الهيدروجين كلها، إلخ...»².

وأن الذرات تتحد بنسبة رقمية بسيطة لتكوين مركبات. تم تعديل المصطلحات المستخدمة منذ ذلك الحين، ولكن من الواضح بأنه قدم أفكارًا للذرات والجزيئات وصفت العديد من الملاحظات حول الحرارة (أو السرعات الحرارية كما كانت تدعى)، إضافة لتقديمه ملاحظات كمية حول كتل المواد التي تتحد وأحجامها لتكوين مركبات. لم يستطع إيجاد الصيغة الصحيحة للماء، وذلك بسبب الارتباك بشأن جزيئات العناصر H_2 ، و O_2 والتي افترض أنها أحادية الذرة H، و O. وقال دالتون بأن:

1-2

تاريخ تطوير النظرية الذرية

¹John Dalton, *A New System of Chemical Philosophy*, 1808, reprinted with an interoduction by Alexander Joseph, Peter Owen Limited, London, 1965.

²المرجع السابق، ص113.

«أثتلاف مقدارين من غاز الهيدروجين، ومقدار واحد من غاز الأكسجين، وحرقتها باستخدام شرارة كهربائية يحول هذا الخليط إلى بخار، ويتحول إلى ماء إذا كان الضغط كبيراً. ومن المحتمل أن هناك العدد نفسه من الجزيئات في مقدارين من الهيدروجين كما هو الحال في مقدار واحد من الأكسجين»³.

وفي الواقع فقد غيّر دالتون رأيه فيما يتعلق بعدد الجزيئات الموجودة في أحجام متساوية لغازات مختلفة، وقال: «في الوقت الذي شكلت فيه نظرية الغازات المختلطة، افترضت بأنه كانت لدي فكرة مشوشة، كغيري في ذلك الوقت، بأن جزيئات السوائل المرنة لها الحجم نفسه، وأن حجماً من غاز الأكسجين يحتوي على العدد نفسه من جزيئات الهيدروجين، والتي لها الحجم ذاته. أو إن لم يكن ذلك صحيحاً، فليس لدينا البيانات اللازمة للإجابة عن هذا التساؤل.... لاحقاً أصبحت مقتنعاً أن أنواع السوائل المرنة النقية جميعها لها جزيئات مكورة ذات أحجام متساوية، بحيث لا تتساوى جزيئات نوعين مختلفين مع تساوي الضغط ودرجة الحرارة»⁴.

استخدم أفوجادرو، بعد بضع سنوات، بيانات من جاي - لوساك، وتوصل إلى أن أحجاماً متساوية من الغاز، في درجات حرارة وضغط متساويين، تحتوي عدداً متساوياً من الجزيئات. ولكن الشكوك حول طبيعة أبخرة الكبريت، والفسفور، والزرنيخ، والزنثيق أخرت القبول بهذه الفكرة. إضافة إلى ذلك، ساهم الارتباك الواسع النطاق حول الأوزان الذرية، والصيغ الجزيئية كذلك في هذا التأخير. وفي عام 1861، وضع كيكولي 19 صيغة مختلفة ممكنة لحمض الخل⁵، وأحيا كانيزارو في الخمسينيات من القرن التاسع عشر فكرة أفوجادرو متبنيًا فكرة أنه ينبغي على الجميع استخدام المجموعة نفسها من الأوزان الذرية بدلاً من المجموعات المختلفة التي كانت تستخدم. ووزع كتبياً يصف آراءه في اجتماع عقد في مدينة كارلسروه عام 1860⁶، ولاقى اقتراحه قبولاً في النهاية. وتم التطوير التدريجي لمجموعة منسقة من الأوزان الذرية والصيغ.

اقترح كل من مندليف⁷ وماير⁸، بشكل مستقل، جداول دورية مشابهة للمستخدم حالياً، وتطورت النظرية الذرية تطوراً سريعاً منذ ذلك الوقت.

2-1-1 الجدول الدوري

راودت فكرة ترتيب العناصر في الجدول الدوري الكثير من الكيميائيين، ولكن بسبب أن البيانات اللازمة لدعم هذه الفكرة لم تكن كافية، أو أن خطط التصنيف كانت ناقصة، فقد نظم مندليف وماير العناصر بحسب الوزن الذري، ومن ثم تم تحديد مجموعات من العناصر ذات الخصائص المتشابهة. وقد وجد مندليف بعض الفراغات في الجدول الدوري بعد ترتيب هذه المجموعات على صورة أعمدة وصفوف، وكان قادراً على التنبؤ بخصائص عدة عناصر مثل الجاليوم، والسكانديوم، والجرمانيوم، والبولونيوم والتي لم تكن قد اكتشفت بعد. وقد رسخ مفهوم الجدول الدوري عندما أثبت أن توقعاته كانت صحيحة (انظر الشكل 1 - 10).

أدى اكتشاف عناصر إضافية، لم تكن معروفة في زمن مندليف، وتحضير العناصر الثقيلة إلى جدول دوري حديث وأكثر اكتمالاً، كالذي يمكن رؤيته داخل الغلاف الأمامي لهذا الكتاب. ينظم الجدول الدوري العناصر في شبكة، تسمى الصفوف الأفقية فيها «دوران» في حين تسمى الأعمدة فيها «مجموعات» أو «عائلات» أو «مجموعات». وتختلف تسميات المجموعات في الولايات المتحدة عن تلك المستخدمة في أوروبا. كذلك فإن الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) قد أوصى بأن تعطى المجموعات أعداداً من 1 - 18، وهذه التوصية أثارت جدلاً كبيراً. سوف نستخدم نظام IUPAC لأعداد المجموعات، إضافة للنظام الأمريكي التقليدي بين أقواس.

يبين الشكل 2 - 1 بعض المقاطع من الجدول الدوري، والأسماء التقليدية المستخدمة.

³المرجع السابق، ص133.

⁴المرجع السابق، ص 145 - 144.

⁵J.R. Partington, *A Short History of Chemistry*, 3rd ed., Macmillan, London, 1957; reprinted, 1960, Harper & Row, New York, p.255.

⁶المرجع السابق ص 258 - 256.

⁷D. I. Mendeleev, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1869, i, 60.

⁸L. Meyer, *Justus Liebig's, Ann. Chem.*, 1870, Suppl. Vii, 354.

المجموعات بالطريقة التقليدية الأمريكية
IA IIA IIIB IVB VB VIB VIIIB VIIIIB IB IIB IIIA IVA VA VIA VIIA VIIIA

المجموعات بالطريقة التقليدية الأوروبية
IA IIA IIIA IVA VA VIA VIIA VIII IB IIB IIIB IVB VB VIB VIIIB 0

المجموعات وفق التسمية الدولية
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18

1																	2			
3	الفلزات الانتقالية										5					10				
الفلزات القلوية											الفلزات القلوية الترابية	21	22							الفلزات النبيلة
												39	40							
55												57	*	72						
87												89	**	104						

*	58	لاشانايدز																		71	
**	90	التينايدز																			103

الشكل 1-2 أسماء لأجزاء من الجدول الدوري.

استعمل الأرقام الدولية للمجموعات مع الأرقام الأمريكية التقليدية ليس (الأقواس) لبعض أجزاء الجدول أسماءً تقليدية كما هو مبين في الشكل 1-2

2-1-2 اكتشاف الجسيمات تحت الذرية وذرة بور

تسارعت الإنجازات التجريبية كثيراً خلال الأعوام الخمسين التي تلت الجداول الدورية لمندليف وماير، وبيّن جدول 1-2 بعض هذه الاكتشافات.

أظهرت الاكتشافات المتزامنة للأطياف الذرية بأن كل عنصر يبعث ضوءاً ذا طاقات محددة عندما يثار بواسطة التفريغ الكهربائي أو الحرارة. وبيّن بالمر عام 1885 بأن طاقات الضوء المرئي التي تبعثها ذرة الهيدروجين يمكن حسابها بالمعادلة التالية:

$$E = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_h^2} \right)$$

الجدول 1-2 الاكتشافات في البناء الذري

1896	أ. هـ. بيكورييل	اكتشف الإشعاع في اليورانيوم
1897	ج. ج. تومسون	أظهر أن الإلكترونات لها شحنة سالبة؛ لأن الشحنة / الكتلة $1.76 \times 10^{11} \text{ C/kg} =$
1909	ر. أ. ميليكان	قاس شحنة الإلكترون ($1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$). وعليه، فإن كتلة الإلكترون تساوي $\frac{1}{1836} \times 10^{-31} \text{ kg}$ وتساوي من كتلة ذرة الهيدروجين.
1911	أ. رذرفورد	أسس النموذج النووي للذرة (صغيرة جداً، وذات نواة ثقيلة، ومحاطة بالفراغ بشكل أساسي).
1913	هـ. ج. ج. موزلي	حدد الشحنات النووية باستخدام انبعاث أشعة أكس، مما يجعل الأعداد الذرية أكثر أهمية من الأوزان الذرية.

حيث $n_h =$ عدد صحيح أكبر من 2.

$$R_H = (\text{ثابت رايد بيرغ للهيدروجين}) = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1} = 2.179 \times 10^{-18} \text{ J}$$

بحيث ترتبط الطاقة بطول الموجة، والتردد، والعدد الموجي للضوء بحسب المعادلة:

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

$$6.626 \times 10^{-34} \text{ J s} = h = \text{ثابت بلانك} \quad \text{حيث}^9$$

$$v = \text{تردد الضوء بوحدة } s^{-1}$$

$$c = \text{سرعة الضوء} = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

$$\lambda = \text{الطول الموجي للضوء، عادة بوحدة نانومتر (نم).}$$

$$\bar{\nu} = \text{العدد الموجي للضوء، عادة بوحدة } cm^{-1}$$

وقد تم تعميم معادلة بالمر بشكل أكبر، بعد اكتشاف خطوط الطيف في منطقتي فوق البنفسجية وتحت الحمراء، وذلك بإحلال n_f^2 مكان 2^2 بشرط أن $n_f < n_h$. وتدعى الكميات n_i بأعداد الكم (وهي أعداد الكم الأساسية)، وستناقش أعداد كمية أخرى في القسم (2-2-2). لم يكن أصل هذه الطاقة معروفاً حتى وضع نيلز بور نظريته الكمية للذرة¹⁰ عام 1913 وتعديلاتها خلال السنوات العشر التالية.

تقتض هذه النظرية أن الإلكترونات السالبة في الذرات تتحرك بمدارات دائرية مستقرة حول النواة الموجبة دون وجود امتصاص أو انبعاث للطاقة. ومع ذلك قد تمتص الإلكترونات ضوءاً بطاقة محددة، وتثار إلى مدارات ذات طاقة أعلى. وهذا قد يؤدي أيضاً إلى انبعاث ضوء بطاقات محددة متزامناً مع عودة الإلكترون إلى مدار ذي طاقة أقل. يمكن إيجاد طاقة الضوء المنبعث أو الممتص، بحسب نموذج بور لذرة الهيدروجين، من المعادلة:

$$E = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_h^2} \right)$$

$$R = \frac{2\pi^2 \mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2} \quad \text{حيث إن}$$

μ = الكتلة المختزلة للإلكترون والنواة

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_{nucleus}}$$

$$m_e = \text{كتلة الإلكترون}$$

$$m_{nucleus} = \text{كتلة النواة.}$$

$$Z = \text{شحنة النواة.}$$

$$e = \text{شحنة الإلكترون}$$

$$h = \text{ثابت بلانك}$$

$$n_h = \text{العدد الكمي للحالة ذات الطاقة الأعلى.}$$

$$n_f = \text{العدد الكمي للحالة ذات الطاقة الأقل.}$$

$$4\pi\epsilon_0 = \text{سماحية الفراغ}$$

⁹للمزيد من قيم الثوابت وعوامل تحويل الطاقة، انظر داخل الغلاف الخلفي للكتاب.

¹⁰N. Bohr, Philos. Mag., 1913, 26, 1.

تبين هذه المعادلة أن ثابت رايدبيرغ يعتمد على كل من كتلة النواة، والثوابت الأساسية. يظهر الشكل 2-2 أمثلة على الانتقالات الملاحظة لذرة الهيدروجين، ومستويات الطاقة الخاصة بها. حيث تطلق الطاقة على شكل انبعاث كهرومغناطيسي عندما ينزل الإلكترون من المستوى n_i إلى n_f (h تعني سطحاً أعلى، و l تعني سطحاً أخفض). وبالعكس، إذا امتصت الذرة الكمية الصحيحة من الطاقة، فسوف ترتفع الإلكترونات من المستوى n_f إلى n_i يؤدي معكوس مربع اعتماد الطاقة على n_i لمستويات طاقة متباعدة عن بعضها عند n صغيرة، وتقترب بطاقتها عند n_i أعلى. تصل الطاقة إلى صفر عند اقتراب n_i من اللانهاية في حدها الأعلى. قد يكون للإلكترونات بشكلها الفردي، طاقة أكبر عند هذه النقطة، ولكنها لا تعد جزءاً من الذرة، أي أن العدد الكمي اللانهاية يعني أن الذرة والإلكترون كيانان منفصلة.

تمرين 1-2

أوجد طاقة الانتقال لذرة الهيدروجين من $n_i = 3$ إلى $n_f = 2$ بوحدة الجول و cm^{-1} (وحدة معروفة في التحليل الطيفي). ينتج هذا الانتقال خطاً أحمر في طيف الانبعاث المرئي للهيدروجين (يمكن الرجوع إلى حلول التمارين في الملحق A).

تتجح نظرية بور بشكل جيد عند تطبيقها على ذرة الهيدروجين، ولكنها تفشل عند تطبيقها على ذرات عديدة الإلكترونات. تم محاولة تعديل النظرية لتلائم البيانات، وذلك باعتبار أن المدارات بيضوية الشكل وليست دائرية¹¹. قدم تطوير العلم التجريبي في التحليل الطيفي الذري بيانات كثيرة لاختبار نظرية بور وتعديلاتها، مما أجبر العلماء النظريين على العمل بجد لتفسير ملاحظات علماء التحليل الطيفي. وعلى الرغم من الجهود المبذولة، فقد أثبتت نظرية بور أنها غير مجدية، وأن مستويات الطاقة في الشكل 2-2 تكون صالحة فقط لذرة الهيدروجين، مما يفرض الحاجة للنظر في خاصية مهمة للإلكترون، وهي طبيعته الموجية.

بحسب معادلة دي بروجلي¹² المقترحة في عشرينيات القرن الماضي، فإن للجسيمات المتحركة جميعها صفات موجية تصفها المعادلة التالية:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

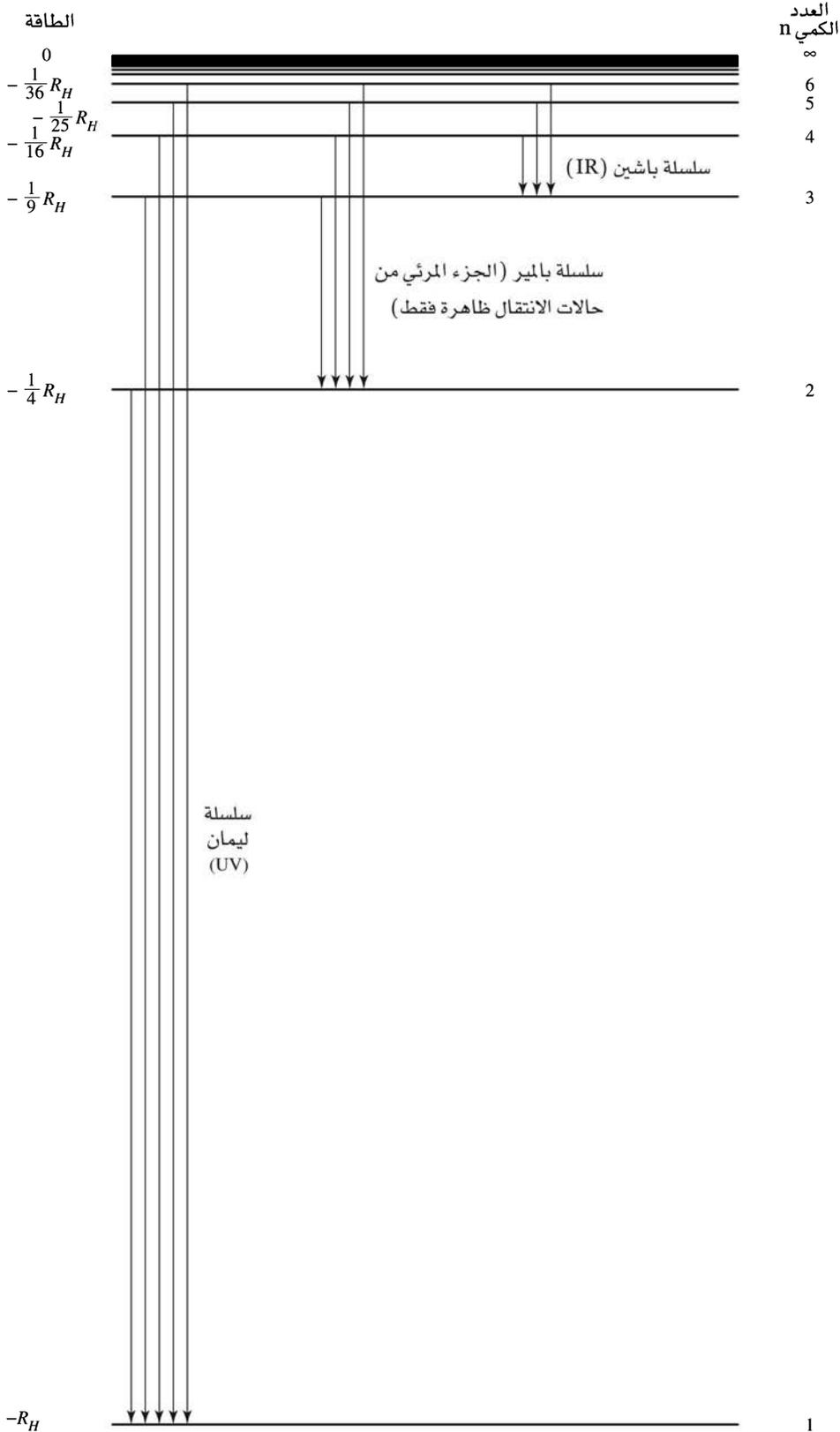
$$\begin{aligned} \lambda &= \text{طول موجة الجسيم} \\ h &= \text{ثابت بلانك} \\ m &= \text{كتلة الجسيم} \\ v &= \text{سرعة الجسيم} \end{aligned}$$

وطبقاً لهذه المعادلة، فإن للأجسام الكبيرة المرئية أطوالاً موجية قصيرة جداً، لا يمكن قياسها. ومن جهة أخرى، فإن للإلكترونات خصائص موجية بسبب كتلتها الصغيرة جداً. وبالتالي يمكن التفكير بالإلكترونات التي تتحرك في دوائر حول النواة، كما هو الحال في نظرية بور، كموجات دائمة يمكن وصفها بمعادلة دي بروجلي. ومع ذلك، لم نعد نعتقد أنه من الممكن وصف حركة الإلكترون في ذرة بهذا التحديد، وذلك نتيجة لمبدأ أساسي آخر في الفيزياء الحديثة، وهو مبدأ أو مفهوم الاستحالة لهايز نبرغ¹³، والذي ينص على وجود علاقة بين الشكوك المتأصلة في الموقع والزخم للإلكترون يتحرك في الاتجاه X:

¹¹G. Herzberg, *Atomic Spectra and Atomic Structure*, 2nd ed., Dover Publications, New York, 1994, p. 18.

¹²L. de Broglie, *Philos. Mag.*, 1924, 47, 446; *Ann. Phys.*, 1925, 3, 22.

¹³W. Heisenberg, *Z. Phys.*, 1927, 43, 172.



الشكل 2-2 مستويات الطاقة في ذرة الهيدروجين.

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi}$$

حيث Δx = الشك في موقع الإلكترون

Δp_x = الشك في زخم الإلكترون

ويمكن قياس طاقة الخطوط الطيفية بدقة عالية (مثلاً، يمكن تحديد ثابت رايبيرغ لغاية 11 رقمًا مهمًا) مما يسمح بتحديد دقيق لطاقة الإلكترونات في الذرات. وتتضمن هذه الدقة في تحديد الطاقة دقة في الزخم (أي أن Δp_x تكون صغيرة)؛ وبالتالي وفقًا لهايزنبرج، يوجد شك كبير بموقع الإلكترون (حيث تكون Δx كبيرة). تعني هذه المفاهيم أننا لا نستطيع التعامل مع الإلكترونات كجسيمات بسيطة توصف حركتها بدقة، ولكن بدلاً من ذلك، يجب علينا النظر في الخصائص الموجية للإلكترونات، والمتسمة بقدر من الشك بمواقعها. وبعبارة أخرى، بدلاً من قدرتنا على وصف مدارات دقيقة للإلكترونات، كما في نظرية بور، فإننا نستطيع وصف المدارات، وهي مناطق تصف المواقع المحتملة للإلكترونات. فتستطيع، من حيث المبدأ، حساب احتمالية وجود الإلكترون في نقطة معينة في الفراغ (تدعى أيضًا الكثافة الإلكترونية).

2-2 معادلة شرودنجر

نشر كل من شرودنجر¹⁴ وهايزنبرج¹⁵ في عامي 1926 و 1927 أبحاثًا عن ميكانيكا الموجات (وصف لخصائص الإلكترون الموجية في الذرات) باستخدام تقنيات رياضية مختلفة جدًا. وعلى الرغم من استخدامهما نهجًا مختلفًا، إلا أنه سرعان ما تبين أن نظريتهما كانتا متكافئتين. سنتبع معادلات شرودنجر التفاضلية كونها تستخدم بشكل أكبر لتقديم النظرية.

تصف معادلة شرودنجر الخصائص الموجية للإلكترون اعتمادًا على: موقعه، وكتلته، وطاقته الكلية، و طاقة وضعه. وتقوم هذه المعادلة على الدالة الموجية Ψ والتي تصف موجة الإلكترون في الفراغ. وبعبارة أخرى، تصف المدار الذري. وأبسط صورة لهذه المعادلة هي:

$$H\Psi = E\Psi$$

حيث H = العامل أو المؤثر الهاملتوني

E = طاقة الإلكترون

Ψ = الدالة الموجية

يحتوي العامل أو المؤثر الهاملتوني (يطلق عليه عادة (الهاملتوني) مشتقات تعمل على الدالة الموجية¹⁶. فعندما يطبق الهاملتوني، تكون النتيجة هي ثابت (الطاقة) مضروبًا في Ψ .

وتطبق هذه العملية على أي دالة موجية تصف مدارًا ذريًا؛ لأن المدارات الذرية لها دوال Ψ مختلفة، وقيم مختلفة من الطاقة E . وهي طريقة أخرى لوصف التكميم في ذلك المدار، حيث إن ذلك يميز بدالته الخاصة (Ψ) وطاقته الخاصة.

¹⁴E. Schrodinger, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 1926, 79, 489,734; 1926, 80, 361,437; 1926, 81, 109; *Naturwissenschaften*, 1926, 14, 664; *phys. Rev.*, 1926, 28 1049.

¹⁵المعامل هو أمر، أو مجموعة أوامر تخبرنا ما يجب علينا عمله على الدالة التي تليه. فمن الممكن أن يكون أمرًا بسيطًا مثل «اضرب الدالة التالية في رقم 6». أو أكثر تعقيدًا من الهاملتوني. ويكتب المعامل والعامل أو المؤثر الهاملتوني \hat{H} باستخدام الرمز $\hat{\quad}$ للدلالة على كونه معاملًا.

يمكن كتابة الهاملتوني بالشكل المستخدم لحساب مستويات الطاقة كالتالي:

$$H = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

هذا الجزء من العملية يصف الطاقة الحركية للإلكترون

يصف هذا الجزء طاقة الوضع للإلكترون
 كنتيجة للجذب. الكهروستاتيكي بين
 الإلكترون والنواة، ويرمز إليها V.

حيث $h =$ ثابت بلانك

$m =$ كتلة الجسيم (الإلكترون)

$e =$ شحنة الإلكترون

$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ = البعد عن النواة

$Z =$ شحنة النواة.

$4\pi\epsilon_0 =$ سماحية الفراغ

وعندما يطبق هذا المعامل على الدالة الموجية Ψ ،

$$\left[\frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x,y,z) \right] \Psi(x,y,z) = E\Psi(x,y,z)$$

$$V = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad \text{حيث إن:}$$

تتكون طاقة الوضع V نتيجة للجذب الكهروستاتيكي بين الإلكترون والنواة، وتعرف قوى الجذب هذه بين النواة الموجبة والإلكترون السالب اصطلاحاً بأن لها طاقة وضع سالبة. فيجذب الإلكترون القريب من النواة (r صغيرة) بشدة للنواة، ويكون له طاقة وضع سالبة كبيرة، وتقل كلما ابتعدنا عن النواة. في حين تساوي طاقة الوضع للإلكترون البعيد عن النواة مسافة لا متناهية ($r = \infty$) صفراً، بحيث لا توجد قوى جذب بين النواة والإلكترون؛ لأن كل Ψ تطابق مداراً ذرياً، فلا يوجد حد لعدد حلول معادلة شرودنجر للذرة. فكل Ψ يصف خصائص موجية لإلكترون معين في مدار محدد، وتكون احتمالية وجود الإلكترون عند نقطة معينة في الفراغ متناسبة مع Ψ^2 . يتطلب تحقق عدد من الشروط للوصول إلى حل فيزيائي واقعي لـ Ψ :

(1) يجب أن تكون الدالة Ψ ذات قيمة واحدة. لا يمكن وجود احتماليين لوجود الإلكترون في الفراغ.

(2) يجب أن تكون الدالة Ψ ومشتقتها الأولى ليجاندين. يجب أن يعرف الاحتمال عند المواقع جميعها في الفراغ، ولا يمكن أن ينتقل فجأة من نقطة إلى أخرى.

(3) يجب أن تقترب الدالة Ψ من الصفر عندما تقترب r من اللانهاية. يجب أن يتضاءل الاحتمال عندما يبتعد الإلكترون عن النواة (أي أن الذرة لها نهاية).

مجموع الاحتمالات بوجود الإلكترون في مكان ما في الفراغ = 1، ويسمى أو يرمز له تعبير دالة الموجة¹⁶.

$$\int_{\text{الفراغ كاملاً}} \Psi_A \Psi_A^* d\tau = 1$$

(4) يكون التكامل مساوياً لواحد

يجب أن تتعامد المدارات في الذرة جميعها مع بعضها، وهذا يعني في بعض الحالات أن المدارات يجب أن تكون عمودية مثل مدارات P_x و P_y و P_z .

$$\int \Psi_A \Psi_B d\tau = 0$$

(5) يكون التكامل مساوياً لصفر

1-2-2 جسيم في صندوق

يبين المثال البسيط للمعادلة الموجية المتعلق بجسيم في صندوق ذي بعد واحد كيفية تطبيق هذه الشروط. سنقدم إطاراً عاماً للطريقة، ويمكن الرجوع إلى التفاصيل في مكان آخر¹⁷. يبين الشكل 2-3 هذا «الصندوق»، بحيث إن طاقة الوضع $V(x)$ داخل الصندوق بين $x = 0$ و $x = a$ تكون صفراً. أما خارج الصندوق، فتكون طاقة الوضع لا متناهية، مما يعني أن الجسيم محصور بالكامل في الصندوق، ويلزمها كمية لا متناهية من الطاقة لتغادره. ومع ذلك فلا توجد أي قوى تؤثر فيها داخل الصندوق.

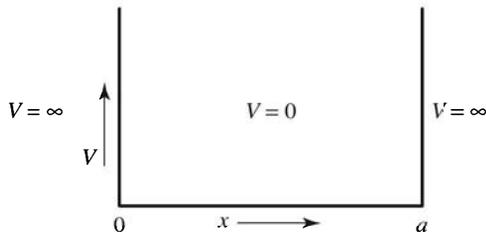
المعادلة الموجية للمواقع داخل الصندوق هي:

$$\frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} \right) = E\Psi(x), \quad \text{أن } V(x) = 0 \text{ بسبب أن}$$

أن لدوال الجيب (sin) وجيب التمام (cos) خواص مرتبطة بالموجات، بطولها الموجي، وسعتها المعرفين بشكل جيد، لذا يمكننا اقتراح وصف الخصائص الموجية للجسيم بمجموعة من دوال الجيب وجيب التمام، ويمكن وضع حل عام لوصف الموجات الممكنة في الصندوق:

$$\Psi = A \sin rx + B \cos sx$$

حيث A ، B ، و r ، و s ثوابت.



الشكل 2-3 بئر طاقة الوضع لجسيم في صندوق.

¹⁶ لأن الدوال الموجية قد تحتوي على قيم وهمية باحتوائها على $\sqrt{-1}$ فنستخدم $\Psi \Psi^*$ التكامل حقيقياً. وفي بعض الحالات تكون الدوال حقيقة فيصبح هذا التكامل $\int \Psi_A^2 d\tau$ الفراغ كاملاً
¹⁷ G. M. Barrow, Physical Chemistry, 6th ed., McGraw-Hill, New York 1996, pp. 65, 430, ويدعوها «جسيم على خط». توفر العديد من كتب الكيمياء الفيزيائية حلولاً أيضاً.

يسمح التعويض بالمعادلة الموجية بالحصول على حلول لكل من S و I (انظر المسألة 4 في نهاية الفصل):

$$r = s = \sqrt{2mE} \frac{2\pi}{h}$$

لأن Ψ يجب أن تكون ليجاند وتساوي صفرًا عند $x < 0$ و $x > a$ (يكون الجسيم محصورًا في الصندوق)، فإن Ψ يجب أن تقترب من صفر عند $x = 0$ و $x = a$ أيضًا؛ لأن $\cos sx = 1$ عندما $x = 0$ ، فإن Ψ تساوي صفرًا، في الحل العام أعلاه، فقطل إذا كانت $B = 0$ ، وهذا يختصر معادلة Ψ إلى:

$$\Psi = A \sin rx$$

وعند $x = a$ ، يجب أن تساوي Ψ صفرًا. لذلك فإن $\sin ra = 0$ ، وهذا ممكن فقط إذا كانت ra من مضاعفات π الصحيحة.

$$ra = \pm n\pi \text{ أو } r = \frac{\pm n\pi}{a}$$

حيث تكون n مساوية لأي عدد صحيح ما عدا الصفر¹⁸. إن تعويض القيم الموجبة (لكون كل من القيم الموجبة والسالبة تؤدي إلى النتيجة نفسها) لقيمة r يعطي:

$$r = \frac{n\pi}{a} = \sqrt{2mE} \frac{2\pi}{h}$$

ويمكن حلها بدلالة الطاقة E :

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

تصنف هذه المعادلة مستويات الطاقة التي يتنبأ بها نموذج جسيم في صندوق لأي جسيم في صندوق ذي بعد واحد، وطول يساوي a . وتكون هذه المستويات كمومية بحسب أعداد الكم $n = 1, 2, 3, \dots$

تعويض قيمة $r = n\pi/a$ بالدالة الموجية يعطي:

$$\Psi = A \sin \frac{n\pi x}{a}$$

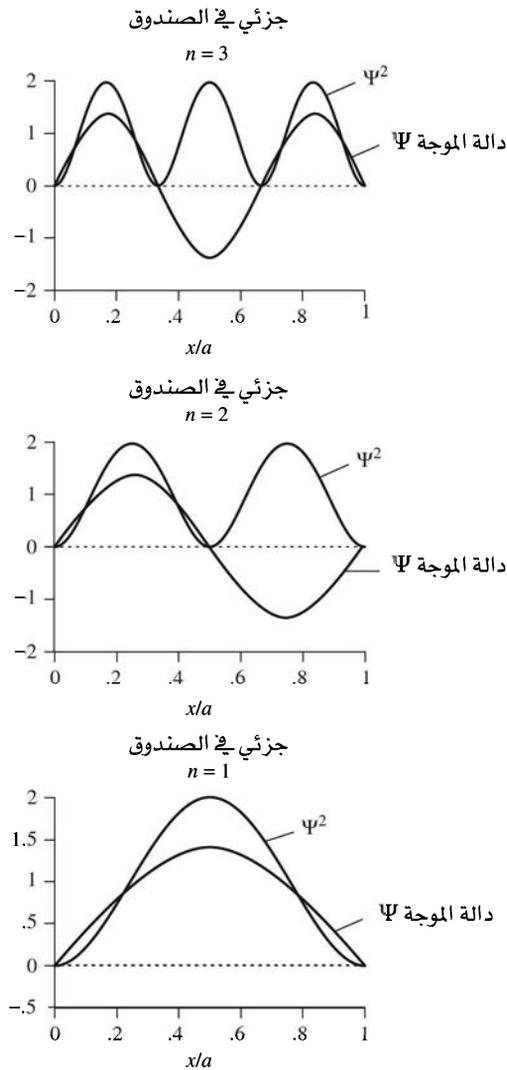
وتطبيق متطلبات التعبير $\Psi^* \Psi = 1$ يعطي:

$$A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

وبالتالي يكون الحل الكامل هو:

$$\Psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}$$

¹⁸ إذا كان $n=0$ ، فإن $r=0$ و $\Psi=0$ عند التقاطع جميعها. لذا تكون احتمالية وجود الإلكترون هي $\Psi^* \Psi = 0$ ولا يوجد أي إلكترون على الإطلاق.



الشكل 4-2 الدوال الموجية ومربعاتها لجسيم في صندوق، حيث n تساوي 1، أو 2 أو 3.

يبين الشكل 4-2 رسوماً للدوال الموجية الناتجة ومربعاتها للحالات الثلاث الأولى (الحالة الأساسية، وأول حالتين متجهتين).

تظهر مربعات الدوال الموجية، وهي كثافات الاحتمالات، الفرق بين السلوكين الميكانيكي الكمي والكلاسيكي. حيث تتنبأ الميكانيكا الكلاسيكية بأن للإلكترون احتمالية متساوية لوجوده في أي نقطة داخل الصندوق. وعلى النقيض من ذلك، تعطي الطبيعة الموجية للإلكترون احتمالات عالية ومنخفضة لمواقع مختلفة في الصندوق.

2-2-2 أعداد الكم والدوال الموجية الذرية

يبين مثال جسيم في صندوق كيفية عمل الدالة الموجية بعيد واحد. أما رياضياً، فإن للمدارات الذرية حلولاً متميزة لمعادلة شرودنجر ذات الأبعاد الثلاثة. فيمكن توسيع الطريقة المستخدمة لصندوق ذي بعد واحد ليشمل الذرات الثلاثية الأبعاد. تشمل هذه المعادلات المدارية ثلاثة أعداد كمية وهي: n ، l ، و m_l . إضافة إلى العدد الكمي الرابع m_s ، الناتج عن تصويبات نسبية لمعادلة شرودنجر، والذي يكمل الوصف بأخذه العزم المغناطيسي بعين الاعتبار. تلخص الجداول 2-2، و 3-2، و 4-2 هذه أعداد الكم.

الجدول 2-2
أعداد الكم وخصائصها:

الرمز	الاسم	القيم	الدور
n	الرئيس	1, 2, 3, ...	يحدد جزءاً كبيراً من الطاقة.
l	الاندفاع الزاوي	0, 1, 2, ..., n - 1	يصف الاعتماد الزاوي، ويساهم في الطاقة.
m_l	المغناطيسي	0, ±1, ±2, ..., ±l	يصف الاتجاه في الفراغ (الاندفاع الزاوي باتجاه Z).
m_s	المغزلي	± 1/2	يصف اتجاه الإلكترون المغزلي (العزم المغناطيسي) في الفراغ.

تسمى المدارات بحسب قيمة l ، وهي مشتقة من مصطلحات قديمة لمجموعات مختلفة من الخطوط الطيفية:

l	0	1	2	3	4	...
التسمية	s	p	d	f	g	تستمر بشكل أبجدي

الجدول 3-2
الدوال الموجية لذرة الهيدروجين: الدوال الزاوية.

العوامل الزاوية			دالة الموجة الحقيقية					
الأسماء	الأشكال	الدوال	مرتبطة بالاندفاع الزاوي	دوال	الإحداثيات القطبية	الإحداثيات الديكارتية	m_l	l
s		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\Theta\Phi(x, y, z)$	$\Theta\Phi(\theta, \phi)$	θ	Φ	m_l	l
p_z		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{z}{r}$			$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	0	0(s)
p_x		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{x}{r}$			$\frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	0	1(p)
p_y		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{y}{r}$			$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi}$	+1	
d_{z^2}		$\frac{1}{4\sqrt{\pi}} \frac{5(2z^2 - x^2 - y^2)}{r^2}$			$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta \cos \phi$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$	-1	
d_{xz}		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{xz}{r^2}$			$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \sin \phi$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	0	2(d)
d_{yz}		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{yz}{r^2}$			$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$		
$d_{x^2-y^2}$		$\frac{1}{4\sqrt{\pi}} \frac{5(x^2 - y^2)}{r^2}$			$\frac{\sqrt{15}}{2} \cos \theta \sin \theta \cos \phi$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi}$	+1	
d_{xy}		$\frac{1}{4\sqrt{\pi}} \frac{xy}{r^2}$			$\frac{\sqrt{15}}{2} \cos \theta \sin \theta \sin \phi$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$	-1	
					$\frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta \cos 2\phi$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{2i\phi}$	+2	
					$\frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta \sin 2\phi$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-2i\phi}$	-2	

المصدر: G. M. Barrow, Physical Chemistry, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1988, p.450

ملاحظة: يمكن استخدام العلاقات $\cos \phi = \frac{e^{i\phi} + e^{-i\phi}}{2}$ و $\sin \phi = \frac{e^{i\phi} - e^{-i\phi}}{2i}$ ومعادلة لتحويل الدوال الأسية الوهمية لدوال مثلثية حقيقية، وذلك بجمع المدارين $m_l = \pm 1$ لإعطاء مدارين $\cos \phi$ و $\sin \phi$. وبالطريقة نفسها، تنتج دوال حقيقية لمدارات $m_l = \pm 2$ وهي $\sin^2 \phi$ و $\cos^2 \phi$. ثم تحويل هذه الدوال للشكل الديكارتني باستخدام الدوال: $z = r \cos \theta$ و $x = r \sin \theta \cos \phi$, $y = r \sin \theta \sin \phi$

الجدول 4-2
الدوال الموجية لذرة الهيدروجين: الدوال القطرية.

مدار	n	l	$R(r)$
1s	1	0	$R_{1s} = 2 \left[\frac{Z}{a_0} \right]^{3/2} e^{-\sigma}$
2s	2	0	$R_{2s} = \left[\frac{Z}{2a_0} \right]^{3/2} (2 - \sigma) e^{-\sigma/2}$
2p		1	$R_{2p} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\frac{Z}{2a_0} \right]^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2}$
3s	3	0	$R_{3s} = \frac{2}{27} \left[\frac{Z}{3a_0} \right]^{3/2} (27 - 18\sigma + 2\sigma^2) e^{-\sigma/3}$
3p		1	$R_{3p} = \frac{1}{81\sqrt{3}} \left[\frac{2Z}{a_0} \right]^{3/2} (6 - \sigma) \sigma e^{-\sigma/3}$
3d		2	$R_{3d} = \frac{1}{81\sqrt{15}} \left[\frac{2Z}{a_0} \right]^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3}$

يفسر العدد الكمي الرابع العديد من الملاحظات التجريبية. ومن هذه الملاحظات، تضاعف الخطوط في طيف الانبعاث للقلويات، وكذلك انقسام حزمة من ذرات العناصر القلوية لجزأين عند مرورها بمجال مغناطيسي. يمكن تفسير هاتين الملاحظتين باعتبار وجود عزم مغناطيسي للإلكترون، وأنه يتصرف كمغناطيس صغير جداً، وتوصف عادة بمغزلية الإلكترون؛ لأن الجسيم المشحون الذي يدور بطريقة مغزلية يمتلك عزمًا مغناطيسيًا. ولكن ينبغي عدم اعتباره وصفًا دقيقًا؛ لأنه خاصية ميكانيكية كمية بحتة.

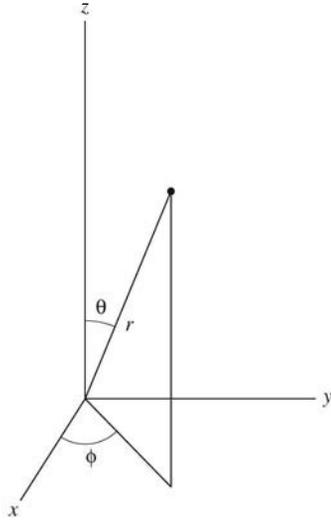
إن تحديد الطاقة الكلية للمدار الذري مسؤولية العدد الرئيس n مع أن أعداد الكم الأخرى تؤثر بشكل أقل في الطاقة. فيحدد العدد الكمي l الاندفاع الزاوي للمدار، أو شكله، وله تأثير ضئيل في الطاقة. في حين يحدد العدد الكمي m_l اتجاه المتجه للاندفاع الزاوي في حقل مغناطيسي، أو موقع المدار في الفراغ كما هو مبين في جدول 3-2. كما يحدد العدد الكمي m_s اتجاه العزم المغناطيسي للإلكترون في حقل مغناطيسي، فيكون في اتجاه الحقل المغناطيسي $(+\frac{1}{2})$ أو عكس اتجاهه $(-\frac{1}{2})$. وفي ظل عدم وجود مجال مغناطيسي، فإن الطاقة تكون متساوية لقيم m_l (مدارات p الثلاثة أو مدارات d الخمسة) جميعها. كذلك قيمتا m_s تكون لهما الطاقة نفسها عند عدم وجود مجال مغناطيسي.

إن أعداد الكم n ، l ، و m_l معًا تعرف مدارًا ذريًا، في حين يصف العدد الكمي m_s مغزلية الإلكترون ضمن المدار.

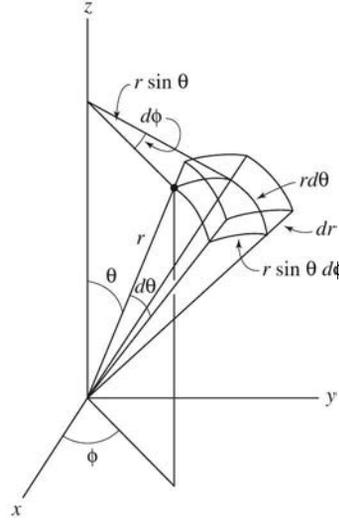
من الجدير بالذكر أنه يمكننا ملاحظة وجود i ($= \sqrt{-1}$) في معادلات مدارات p و d الموجية في الجدول 3-2. حيث إن العمل بدوال حقيقية هو أكثر ملاءمة، ونستعمل عادة صفة أخرى من المعادلة الموجية. حيث يكون الجمع الخطي (جمع الدوال أو طرحها وكل منها مضروب في معامل ما) لحلول المعادلات التفاضلية من هذا النوع حلًا للمعادلة أيضًا. فعادة ما نختار الجمع والطرح بين مدارات p ذات $m_l = +1$ و $m_l = -1$ وتعييرها بالضرب في الثوابت $\frac{i}{\sqrt{2}}$ و $\frac{1}{\sqrt{2}}$ على التوالي.

$$\Psi_{2px} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{+1} + \Psi_{-1}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} [R(r)] \sin \theta \cos \phi$$

$$\Psi_{2py} = \frac{i}{\sqrt{2}} (\Psi_{+1} - \Psi_{-1}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} [R(r)] \sin \theta \sin \phi$$



الإحداثيات الكروية



حجم العنصر

الشكل 5-2 الأبعاد الكروية والعنصر الحجمي لقشرة كروية في أبعاد كروية.

يؤدي استخدام الإجراء نفسه على دوال مدارات d ذات $m_l = \pm 1$ و ± 2 للعمود المسمى $\Theta \Phi(\theta, \phi)$ في جدول 3-2 (وهي مدارات d المألوفة). حيث يستعمل المدار d^2 الدالة $2z^2 - x^2 - y^2$ والتي تختصر إلى z^2 للتسهيل. وتكون هذه الدوال الآن حقيقية؛ لأن $\Psi = \Psi^*$.

ترينا نظرة أكثر شمولية لمعادلة شرودنجر الأصل الرياضي للمدارات الذرية، فنعتبر عن Ψ ، ثلاثية الأبعاد، بالأبعاد الثلاثية (x, y, z) أو بالأبعاد الكروية (r, θ, ϕ) . حيث تقيد الأبعاد الكروية، والتي يبينها شكل 5-2، باعتبار r ممثلة للبعد عن النواة، و θ هي الزاوية من محور z بقيم تتراوح بين صفر و π . أما ϕ فهي الزاوية من محور x ، وتتراوح قيمها بين 0 و 2π . ومن الممكن التحويل بين الأبعاد الثلاثية والكروية باستخدام العلاقات التالية:

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

$x = r \sin \theta \cos \phi$ تكون الجوانب الثلاثة لعنصر حجمي في الأبعاد الكروية ذات قيم $r \sin \theta d\phi$ ، $r d\theta$ و dr . ويكون حاصل ضرب الجوانب الثلاثة هو $r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr$ والذي يساوي $dx dy dz$ إن حجم القشرة الرقيقة بين r و $r + dr$ هو $4\pi r^2 dr$ وهو التكامل على ϕ من صفر إلى π وعلى θ من صفر إلى 2π ، والذي يصف الكثافة الإلكترونية كدالة للبعد عن النواة.

يمكننا تجزئة الدالة Ψ إلى مكون قطري، ومكونين زاويين، بحيث تصف الدالة القطرية R الكثافة الإلكترونية على أبعاد مختلفة من النواة. وتصف الدالتان الزاويتان Θ و Φ شكل المدار واتجاهه في الفراغ، ويمكن جمعهما معاً في عامل واحد يسمى أو يرمز له بالرمز Y ، بحيث:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) = R(r) Y(\theta, \phi)$$

حيث إن R هي دالة r فقط. و Y دالة لكل من θ و ϕ وتعطي الأشكال المميزة لمدارات s و p و d والمدارات الأخرى R و Θ و Φ . وهذه الدوال مبينة بشكل منفصل في الجدولين 3-2 و 4-2.

الدوال الزاوية

تحدد الدوال الزاوية Θ و Φ الطريقة التي تتغير بها الاحتمالات من نقطة إلى أخرى على بعد معين من مركز الذرة. وبعبارة أخرى، شكل المدارات واتجاهها في الفراغ. وتحدد هذه الدوال بأعداد الكم l و m_l . يبين الجدول 2-3 والشكل 2-6 أشكال مدارات s ، و p ، و d . نرى في منتصف الجدول 2-3 أشكال الجزء Θ ، وعندما يتم تضمين الجزء Φ ، بقيم من $\phi = 0$ إلى 2π ، نرى الأشكال ثلاثية الأبعاد في العمود الأيمن من الجدول. تم تظليل فصوص المدارات حيثما كانت الدالة الموجية سالبة في الرسومات المبينة في الجدول 2-3. وتتساوى الاحتمالات للمواقع ذات الإشارات السالبة والموجبة لـ Ψ ، ولكن من المفيد أن نميز المناطق ذات الإشارات المتضادة التي تقيدها في عملية الترابط كما سنرى في الفصل الخامس.

الدوال القطرية

يحدد العامل القطري $R(r)$ (الجدول 2-4) من الأعداد الذرية n و l العدد الكمي الرئيسي، والعدد الكمي العزمي الزاوي. تعرف دالة الاحتمالية القطرية بأنها تساوي $4\pi r^2 R^2$ ، وتصف هذه الدالة احتمالية وجود الإلكترون على مسافة معينة من النواة، محسوبة على كل زاوية. بحث تكون نتيجة التكامل على الزوايا جميعها مساوية لـ $4\pi r^2$. يظهر الشكل 2-7 رسوماً للدوال الموجية القطرية، ودوال الاحتمالية القطرية للمدارات ذات $n = 1, 2, 3$ بحيث تم رسمها بدلالة نصف قطر بور a_0 لإعطاء مقياس منطقية على محاور الرسومات. ويُعد نصف قطر بور $a_0 = 52.9$ pm من الوحدات المعروفة في ميكانيكا الكم، ويساوي قيمة r عند القيمة العظمى لـ Ψ^2 لمدار الهيدروجين $1s$ ، ويساوي أيضاً نصف قطر المدار $1s$ بحسب نموذج بور.

تتضاءل الكثافة الإلكترونية، أو احتمالية إيجاد الإلكترون سريعاً عندما يزيد بعد الإلكترون عن النواة، وذلك في رسومات دوال الاحتمالية القطرية جميعها، خصوصاً لمدار $1s$ حيث يقترب الاحتمال من صفر عند $r = 5a_0$. وعلى العكس، لم يقترب الاحتمال من صفر إلا عند $r = 20a_0$ في مدار $3d$ مع وجود قيمة عظمى عند $r = 9a_0$. ويلاحظ أن الاحتمال يساوي صفرًا عند مركز النواة في المدارات جميعها؛ وذلك لأن $4\pi r^2 R^2 = 0$ عند $r = 0$. إن دوال الاحتمالية القطرية هي مجموعة من $4\pi r^2$ والتي تزيد بزيادة r و R^2 ، وقد يكون لها قيم عظمى وصغرى، لكنها عمومًا تتناقص بشكل أسي مع r .

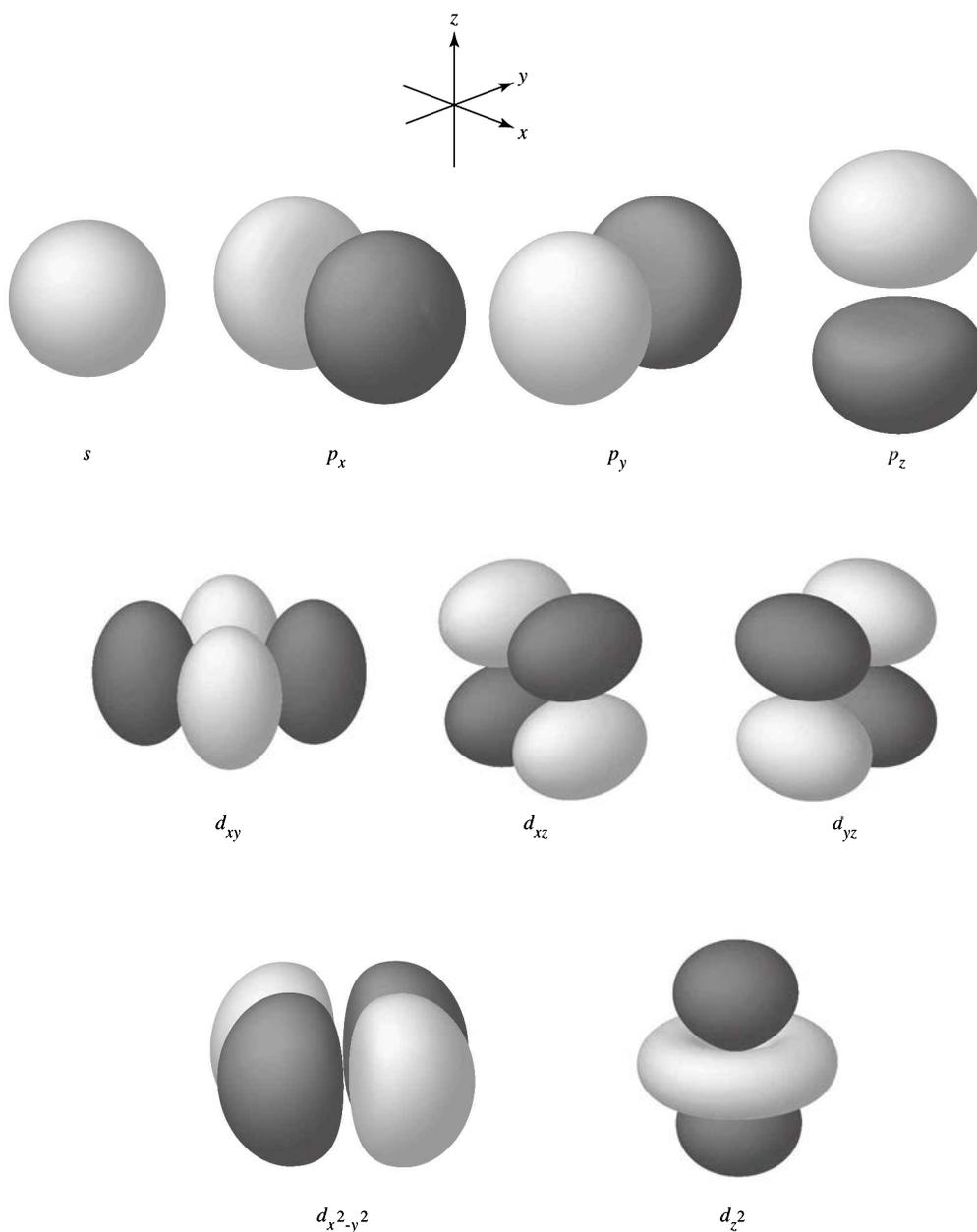
إن الحاصل النهائي لهذين العاملين يعطي الاحتمالات المميزة الخاصة بكل مدار، والتي يمكن رؤيتها في هذه الرسومات. كما تساعدنا دوال الاحتمالية القطرية في معرفة أي المدارات قد تشارك في تفاعلات كيميائية؛ وذلك لأن التفاعلات تعتمد على شكل المدار ومداه عند أبعاد كبيرة من النواة.

السطوح العقدية

تتضاءل الكثافة الإلكترونية، أو احتمالية إيجاد الإلكترون سريعاً عند أبعاد كبيرة من النواة. إضافة إلى ذلك، فإن مدار $2s$ سطحاً عقدياً وهو سطح حيث لا يوجد أي كثافة إلكترونية عند $r = 2a_0$ بهذه الحالة. وتظهر هذه العقد بشكل طبيعي نتيجة لطبيعة الإلكترون الموجية. أي أنها تحدث في الدوال الناتجة من حل المعادلة الموجية Ψ . ويمكن تعريف العقدة بأنها سطح تساوي الدالة الموجية عنده صفرًا عند تغيير إشارتها (مثلاً عند $r = 2a_0$ في مدار $2s$)، وهذا يتطلب أن تكون $\Psi = 0$ ، ويكون احتمال وجود الإلكترون عند هذه النقطة يساوي صفرًا. فعندما يكون احتمال وجود الإلكترون صفرًا، أي أن $(\Psi^2 = 0)$ ، فيجب أن تكون Ψ أيضًا تساوي صفرًا. وحيث إن

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi)$$

فيجب في هذه الحالة أن تكون $R(r) = 0$ أو $Y(\theta, \phi) = 0$ لذا نستطيع تحديد السطوح العقدية بتحديد الشروط التي تجعل R أو Y تساوي صفرًا.

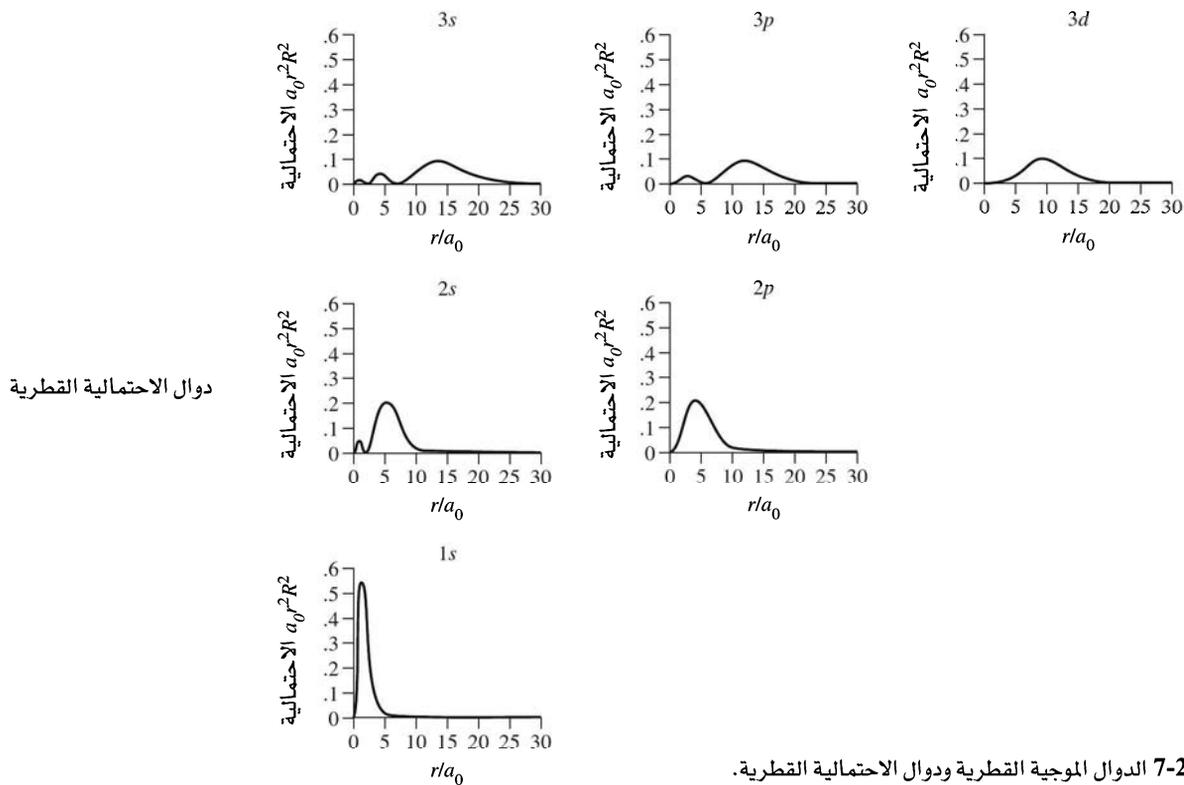
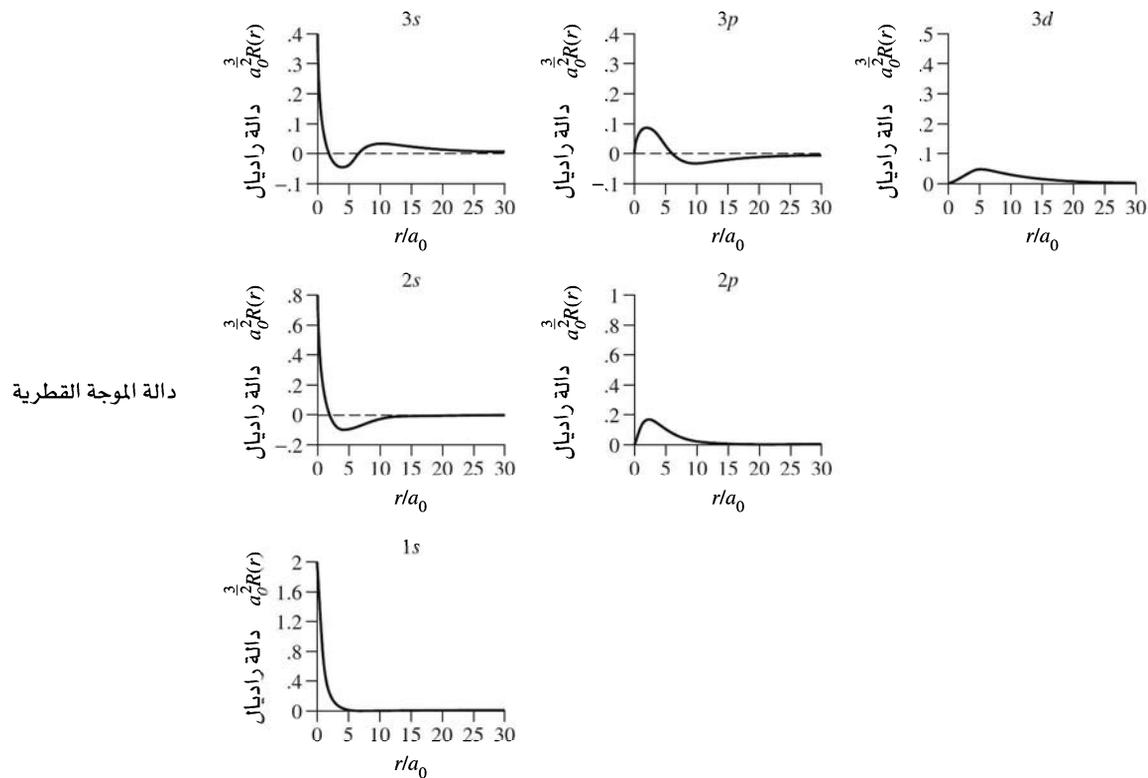


الشكل 6-2 بعض المدارات الذرية.
(المرجع:

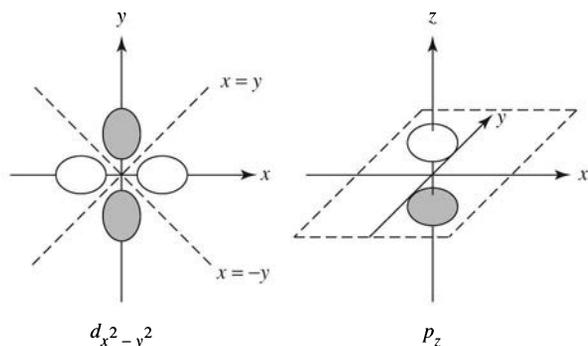
G.O. Spessard and G. L. Miessler, Organometallic Chemistry, Prentice Hall, Upper Saddle Rive, NJ, 1997, p. 11, Fig. 2-1.)

يلخص جدول 5-2 العقد لعدد من المدارات، ونلاحظ أن مجموع العقد في أي مدار هو $n - 1$ ، وذلك عند احتساب العقد المخروطية في بعض مدارات d و f بعقدتين¹⁹.

¹⁹ رياضياً، فإن السطح العقدي لـ d_{z^2} هو واحد، لكن في هذه الحالة، من الأفضل التفكير باحتوائه عقدتين.



الشكل 7-2 الدوال الموجية القطرية ودوال الاحتمالية القطرية.

الجدول 5-2
السطوح العقدية.

العقد الكروية $[R(r) = 0]$					
أمثلة (عدد العقد الكروية)					
1s	0	2p	0	3d	0
2s	1	3p	1	4d	1
3s	2	4p	2	5d	2
العقد الزاوية $[Y(\theta, \phi) = 0]$					
أمثلة (عدد العقد الزاوية)					
s مدارات	0				
p مدارات	مستوى لكل مدار				
d مدارات	مستويين لكل مدار ما عدا d_{z^2}				
	مستوى مخروطي لـ d_{z^2}				

تنتج العقد الزاوية عندما تكون $Y = 0$ في المستوى نفسه، أو بشكل مخروطي. ويمكن تحديدها بدلالة θ و ϕ ولكن من الأسهل أن نتخيل كما لو كانت Y بالأبعاد الثلاثة (انظر جدول 3-2). إضافة إلى ذلك، يمكن إيجاد مناطق ذات دالة موجية موجبة وأخرى سالبة. وستفيد هذه المعلومات في التعامل مع المدارات الجزيئية في الفصول القادمة. كما يوجد l من العقد الزاوية في أي مدار، و سطح مخروطي في d_{z^2} ، والمدارات المشابهة التي تحتسب كعقدتين.

تنتج العقد القطرية، أو العقد الكروية عندما تكون $R = 0$ ، وتعطي الذرة مظهرًا طبقيًا يمكن رؤيته في الشكل 8-2 لمدارات 3s، و $3p_z$. وتحدث هذه العقد عندما تغير الدالة القطرية إشارتها، ويمكن توقعها أيضًا في رسومات الدالة القطرية عند $R(r) = 0$ ، وكذلك في رسومات الاحتمالية القطرية عندما $4\pi r^2 R^2 = 0$.

ليس للمدارات 1s، و $2p$ ، و $3d$ (وهي الأقل طاقة في كل شكل) أي عقد قطرية بحيث يزداد عدد العقد بزيادة n . ويكون عدد العقد الزاوية لأي مدار مساويًا لـ $n - l - 1$ دائمًا.

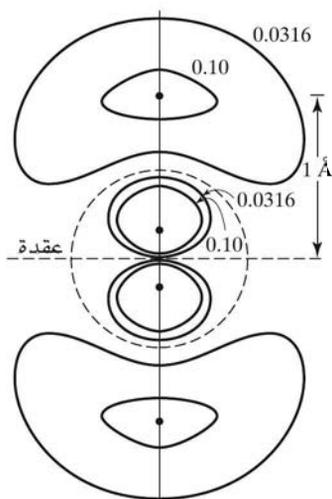
قد تكون السطوح العقدية محيرة. فمثلًا، مدار p مسطح عقدي من خلال النواة. فكيف يكون الإلكترون على طرفي العقدة في الوقت نفسه دون أن يكون موجودًا على العقدة (حيث الاحتمالية = صفرًا)؟ أحد التفسيرات هو أن الاحتمال ليس صفرًا بالضبط.²⁰

ومن الممكن التفسير بأن هذا السؤال لا معنى له للإلكترون يتصرف كموجة. (تذكر مثال الجسيم في صندوق).

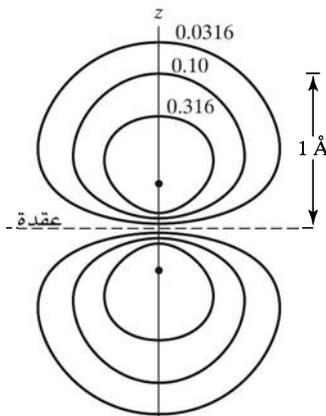
يظهر الشكل 4-2 العقد عند $\frac{x}{a} = 0.5$ عندما $n = 2$ وعندما تكون 0.67 ، $\frac{x}{a} = 0.33$ ، لقيمة $n = 3$. ويمكن استخدام الأشكال نفسها لتمثيل ساعات حركة الأوتار المتذبذبة عند التردد الرئيس ($n = 1$) ومضاعفاته (مضروبة في 2 أو 3).

²⁰A. Szabo, J. Chem. Educ., 1969, 46, 678

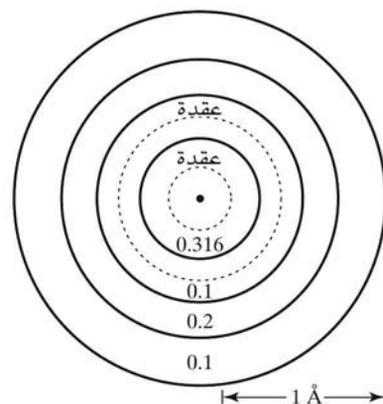
تستخدم أفكار نسبية لتفسير أن احتمالية وجود الإلكترون على سطح عقدي قليلة جدًا، ولكنها ذات قيمة معرفة.



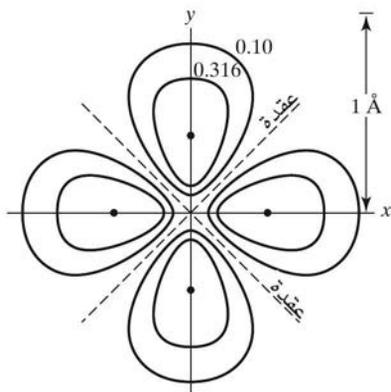
Cl:3p (ج)



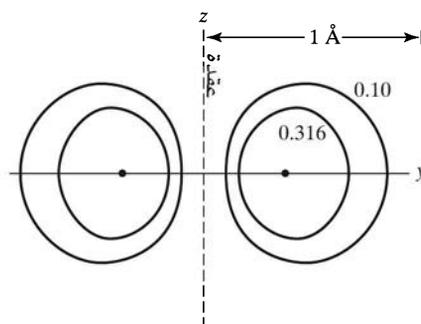
C:2p_z (ب)



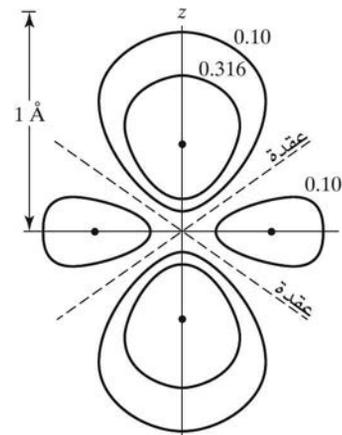
Cl:3s (أ)



Ti³⁺:3d_{x²-y²} (و)



Ti³⁺:3d_{x²-y²} (هـ)



Ti³⁺:3d_{z²} (د)

الشكل 8-2 السطوح ذات الكثافة الإلكترونية الثابتة لبعض المدارات الذرية (أ)-(د): مسطح المقطع العرضي هو أي مسطح يحتوي على محور Z. (هـ): تم أخذ المقطع العرضي من خلال مسطحات XZ، أو YZ. (و): تم أخذ المقطع العرضي من خلال مسطح XY (المرجع للأشكال من (ب) - (و)):

E.A.Orgyzo and G.B.Porter, J.Chem, Educ., 1963, 40, 258)

إن وتر الكمان المنقور يتذبذب بتردد معين، وتكون النتيجة الطبيعية هي تكون العقد عندما تكون سعة الذبذبة صفراً. ولا يعني وجود سعة تذبذب مساوية لصففر أن الوتر غير موجود عند هذه النقاط، بل ببساطة، مقدار الذبذبة هو صففر. وتوجد موجة الإلكترون عند العقد كما هي الحال في سطح عقدي تماماً كوتر الكمان الموجود عند العقد، وعند جوانب النقاط ذات السعة الصفريّة.

أمثلة:

P_z : يمكن الحصول على العامل الزاوي Y بالأبعاد الثلاثة من جدول 2-3:

$$Y = \frac{1}{2} \frac{3}{A} \frac{z}{\pi r}$$

ويسمى أو يرمز له هذا المدار p_z لظهور z في المعادلة. وللحصول على عقدة زاوية، يجب على Y أن تساوي صفرًا، وهذا صحيح فقط إذا كانت $z = 0$. لذا فإن $z = 0$ تكون سطحًا عقديًا زاويًا للمدار p_z كما هو مبين في الجدول 2-5، والشكل 2-8. وتكون الدالة الموجية موجبة عندما تكون $z > 0$ ، وسالبة عندما تكون $z < 0$. إضافة إلى ذلك، فإن مدار $2p_z$ ليس له عقد كروية، في حين $3p_z$ يحتوي على عقدة كروية واحدة، وهكذا.

$d_{x^2-y^2}$

$$Y = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{(x^2 - y^2)}{r^2}$$

يظهر التعبير $x^2 - y^2$ بهذه المعادلة وهو سبب تسمية المدار لـ $d_{x^2-y^2}$. بسبب وجود حلين لهذه المعادلة عندما تكون $Y = 0$ ($x^2 - y^2 = 0$) وهما $x=y$ و $x=-y$ ، فإن المسطحات المعرفة بهذه المعادلة تكون سطوحًا عقدية زاوية، بحيث تكون هذه المسطحات محتوية على محور z ، وتتخذ زاوية 45° مع محاور x ، و y (انظر الجدول 2-5). وتكون الدالة موجبة عندما تكون $x > y$ ، وسالبة عندما تكون $x < y$. إضافة إلى ذلك، فإن مدار $3d_{x^2-y^2}$ ليس له عقد كروية، في حين يحتوي مدار $4d_{x^2-y^2}$ على عقدة كروية واحدة، وهكذا.

تمرين 2-2

صف السطوح العقدية الزاوية لمدار d_{z^2} ، حيث إن دالته الموجية الزاوية Y هي:

$$Y = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \frac{(2z^2 - x^2 - y^2)}{r^2}$$

تمرين 3-2

صف السطوح العقدية الزاوية لمدار d_{xz} ، حيث إن دالته الموجية الزاوية Y هي:

$$Y = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{xz}{r^2}$$

إن نتيجة هذه الحسابات هي مجموعة المدارات الذرية المألوفة للكيميائيين جميعهم. وبين الشكل 2-7 رسوميًا توضيحية لمدارات s ، و p ، و d ، في حين يظهر الشكل 2-8 خطوطًا تساوي الكثافة الإلكترونية لعدد من المدارات. كما يظهر الشكل 2-7 الإشارات المختلفة للدوال الموجية، وذلك برسم الفصوص الذرية بتظليل مختلف. كما أن السطوح الخارجية المبينة في الشكل تنطوي على 90% من الكثافة الإلكترونية الكلية للمدارات. و سنستخدم المدارات المعروفة المستخدمة من قبل الكيميائيين عادة، ومن الممكن استخدام مدارات أخرى تنتج كحلول لمعادلة شرودنجر لأغراض خاصة²¹.

2-2-3 مبدأ أوفباو (Aufbau)

أدت القيود المفروضة على قيم أعداد الكم إلى مبدأ أوفباو (Aufbau)، وهي كلمة ألمانية تعني البناء)، حيث ينتج تراكم الإلكترون أو بناؤه عن الزيادة المستمرة لأعداد الكم. وتصف أي تجميعية من أعداد الكم المقدمة حتى الآن سلوك الإلكترون في ذرة الهيدروجين بشكل صحيح، حيث لا يوجد سوى إلكترون واحد. ومع ذلك تتطلب التأثيرات بين الإلكترونات في الذرات مضاعفة الإلكترونات أن يكون ترتيب ملء المدارات محددًا عندما يكون هناك أكثر من إلكترون في الذرة نفسها. ولكي نقوم بهذه العملية، نبدأ من أقل القيم لـ n ، و l ، و m_l (1، 0، و 0) على التوالي) وأحد قيم m_s (سنختار $\frac{1}{2}$ - عشوائيًا). ثم ستعطينا القواعد الثلاث التالية الترتيب الأمثل للإلكترونات المتبقية بازدياد الأعداد الذرية بحسب الترتيب l ، m_s ، m_l و n :

²¹R.E. Powell, J. Chem. Educ, 1968, 45, 45.

1. توضع الإلكترونات في المدارات لتعطي الذرة أقل طاقة كلية. مما يعني أن تملأ أقل قيم l ، n ، و l أولاً؛ في حين يكون ترتيب القيم m_l و m_s غير محدد؛ وذلك لأن المدارات ضمن المجموعة نفسها (p ، d ، وغيرها) تمتلك الطاقة نفسها.
2. يتطلب مبدأ باولي للاستثناء²² أن لكل إلكترون في الذرة مجموعة فريدة من أعداد الكم. فيجب أن يختلف عدد كم واحد على الأقل لأي إلكترون آخر. ولم يأت هذا المبدأ من معادلة شرودنجر، بل من تحديد الأشكال الإلكترونية بشكل تجريبي.
3. تتطلب قاعدة هند للتعددية القصوى²³ بأن يوضع الإلكترون في المدارات بحيث تعطي أقصى غزل كلي ممكن (أو أقصى رقم من المغزل المتوازي). يمتلك إلكترونان في المدار نفسه طاقة أعلى من نظيريهما في مدارين مختلفين، وذلك ناجم عن التناثر الكهروستاتيكي (يتناثر إلكترونان في المدار نفسه أكثر مما لو كانا في مدارين مختلفين). لذلك تكون هذه القاعدة نتيجة لقاعدة الأقل طاقة ممكنة (القاعدة الأولى). يعطي جدول 6-2 الترتيبات المطلوبة في ذلك عند وجود إلكترونات تتراوح من 1 إلى 6 إلكترونات في مدارات P .

الجدول 6-2
قاعدة هوند والتعددية

عدد الإلكترونات	طرق الترتيب	غير متزاوجة e^-	التعددية
1	↑ _____	1	2
2	↑ ↑ _____	2	3
3	↑ ↑ ↑ _____	3	4
4	↑ ↓ ↑ ↑ _____	2	3
5	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ _____	1	2
6	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ _____	0	1

تعرف التعددية بأنها عدد الإلكترونات غير المتزاوجة زائد واحد ($n + 1$). وهذا هو عدد مستويات الطاقة الممكنة التي تعتمد على اتجاه الزخم المغناطيسي في مجال مغناطيسي، وينتج أي ترتيب آخر للإلكترونات عدداً أقل من الإلكترونات غير المتزاوجة. وتعد هذه إحدى قواعد هوند، والتي ستناقش في الفصل الحادي عشر.

هذه القاعدة هي نتيجة للطاقة اللازمة لتزاوج الإلكترونات في المدار نفسه، حيث يتناثر إلكترونان يحتلان الحيز الفراغي نفسه حول الذرة بسبب الشحنات السالبة المتبادلة، وكذلك طاقة التناثر الكولومبية Π_e لكل زوج من الإلكترونات. وكنتيجة لذلك، تفضل هذه القوى التناثرية الإلكترونات في مدارات مختلفة (أماكن مختلفة في الفراغ) على الإلكترونات الموجودة في المدار نفسه.

إضافة لما سبق، هناك طاقة التبادل Π_e والتي تتبع اعتبارات ميكانيكية كمية محضة. وتعتمد هذه الطاقة على عدد التبادلات الممكنة بين الكترونين لهما الطاقة نفسها، والمغزل نفسه كذلك. فعلى سبيل المثال، فإن التوزيع الإلكتروني لذرة الكربون هو $1s^2 2s^2 2p^2$. ويمكن اعتبار ثلاثة ترتيبات للإلكترونات $2p$ كالتالي:

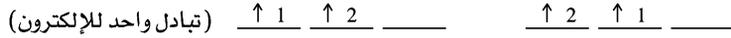
$$(3) \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \underline{\hspace{1cm}} \quad (2) \quad \uparrow \quad \downarrow \quad \underline{\hspace{1cm}} \quad (1) \quad \uparrow \downarrow \quad \underline{\hspace{1cm}}$$

يتضمن الترتيب الأول طاقة كولومبية Π_e ، كونه الحر الذي يحتوي على إلكترونين في المدار نفسه. ومن ثم، تكون طاقة هذا الترتيب أعلى من طاقة الترتيبين الآخرين نتيجة للتناثر بين الإلكترونين.

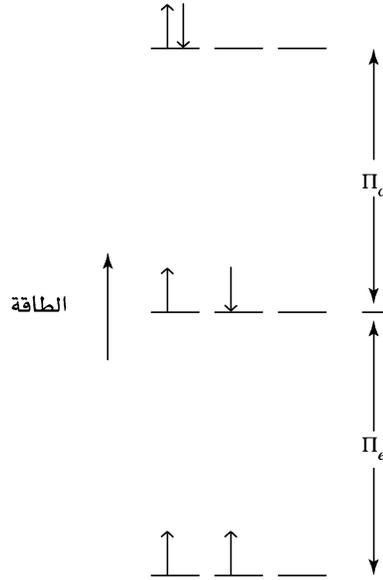
²²W. Pauli, Z. Physik, 1925, 31, 765.

²³W. Hund, Z. Physik, 1925, 33, 345.

نجد في أول حالتين طريقة واحدة ممكنة فقط لترتيب الإلكترونات لإعطاء الرسم نفسه، لوجود إلكترون مفرد في كل منهما له غزل + أو -، ولكن توجد في الحالة الثالثة طريقتان ممكنتان لترتيب الإلكترونات هما:



وتكون طاقة التبادل Π_e سالبة لكل تبادل محتمل، وتقل الطاقة كلما ازداد عدد التبادلات الممكنة. وبالتالي فإن طاقة الترتيب الثالث أقل من طاقة الترتيب الثاني بقيمة Π_e .



ويمكن تلخيص النتائج بهذا الشكل:

وللحصول على طاقة التزاوج الكلية، اجمع هذين الحدين:

$$\Pi = \Pi_c + \Pi_e$$

بينما تكون الطاقة الكولومبية Π_c موجبة، وقيمتها شبه ثابتة لكل زوج من الإلكترونات، تكون طاقة التبادل Π_e سالبة، وكذلك قيمتها شبه ثابتة لكل تبادل ممكن بين الإلكترونات ذات المغزل المتماثل. وتفضل كل من الطاقة الكولومبية، وطاقة التبادل التوزيع غير المتزاوج على التوزيع المتزاوج عندما تكون المدارات ذات طاقة متكافئة. بينما عندما تختلف الطاقة بين المستويات المعنية، فيحدد هذا الفرق، إضافة لطاقة التزاوج الكلية، التوزيع النهائي. ومع ذلك فهذا الكلام قد لا ينطبق على بعض العناصر الانتقالية؛ لأن الطاقة تتقارب بين مدارات $4s$ ، و $3d$ (ومثيلاتها في المستويات الأعلى) بحيث إن طاقة التزاوج تقارب الفرق بين المستويات. ويفسر القسم 2-2-4 ما يحدث في هذه الحالات.

مثال:

لأوكسجين 4 إلكترونات في مدار p ، قد تحتوي على إلكترونين غير متزاوجين. ($\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$)
 أو دون وجود أي إلكترون غير متزاوج ($\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$). أوجد: أ- عدد الإلكترونات التي يمكن تبادلها
 في كل حالة. ب- الطاقة الكولومبية وطاقة التبادل للذرة.

$\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$ زوج واحد، وتساهم Π_e في الطاقة.
 $\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$ إلكترون واحد بغزل \downarrow ولا يوجد إمكانية للتبادل.
 $\uparrow \uparrow \uparrow$ يوجد 4 ترتيبات ممكنة، و3 تبادلات ممكنة (2-1، 3-1، 3-2) وتساهم $3\Pi_e$ في الطاقة.

ويكون المجموع $3\Pi_e + \Pi_e$
 $\uparrow 1 \uparrow 2 \uparrow 3 \uparrow 2 \uparrow 1 \uparrow 3 \uparrow 3 \uparrow 2 \uparrow 1 \uparrow 1 \uparrow 3 \uparrow 2$
 $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$ لها إمكانية تبادل واحدة لكل زوج مغزلي، ويوجد لزوجين، تتكون الطاقة الكلية
 $2\Pi_e + 2\Pi_e$

إذن تكون طاقة الترتيب الأول هي الأقل؛ لأن Π_e موجبة، و Π_e سالبة. لذا فإن للترتيب
 $\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$ طاقة أقل.

تمرين 4-2

للنيتروجين 3 إلكترونات في مدار p . قد تحتوي ثلاثة إلكترونات غير متزاوجة ($\uparrow \uparrow \uparrow$) أو
 إلكترونًا واحدًا غير متزاوج ($\uparrow \downarrow \uparrow$).

أوجد: (أ) عدد الإلكترونات التي يمكن تبادلها في كل حالة. (ب) الطاقة الكولومبية وطاقة التبادل للذرة.
 (ج) الترتيب الأقل للطاقة.

استخدم العديد من المخططات للتنبؤ بتركيب ملء المدارات الذرية، يسمى أو يرمز له أحدها قاعدة
 كليتشكوسكي التي تنص على أن ترتيب ملء المدارات الذرية يبدأ من أدنى قيمة متاحة للمجموع $n + l$. وعند وجود
 ترتيبين بالقيمة نفسها، نبدأ بأقلهما قيمة لـ n . إضافة لما سبق من القواعد يمكننا الوصول لترتيب ملء معظم
 المدارات.

المجموعات وفق التسمية الدولية

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18

المجموعات وفق التسمية الأمريكية

IA IIA IIIB IVB VB VIB VIIIB VIIIB IB IIB IIIA IVA VA VIA VIIA VIIIA

1s																			1s
2s	2s													2p	2p	2p	2p	2p	2p
3s	3s													3p	3p	3p	3p	3p	3p
4s	4s	3d												4p	4p	4p	4p	4p	4p
5s	5s	4d												5p	5p	5p	5p	5p	5p
6s	6s	5d	*	5d	6p	6p	6p	6p	6p	6p									
7s	7s	6d	**	6d															

*	4f																	
**	5f																	

 المجموعة s  المجموعة p  المجموعة d  المجموعة f

الشكل 9-2 ملء المدارات الذرية في الجدول الدوري.

تستخدم واحدة من أبسط الطرق المناسبة لمعظم ذرات الجدول الدوري مقسماً لمجموعات كما في شكل 2-9. ويتضح أن التوزيع الإلكتروني للهيدروجين والهيليوم هو $1s^1$ ، و $1s^2$. أما بعد ذلك، فتملاً عناصر أول عمودين على اليسار (المجموعتان الأولى والثانية، أو IA و IIA) بمدار s ($l=0$). وتلك العناصر الموجودة في الأعمدة الستة على اليمين (المجموعات من 13 إلى 18، أو من IIIA إلى VIIIA) فتملاً بمدارات p ذات قيمة $l=1$. وتملاً عناصر الأعمدة العشرة في المنتصف (العناصر الانتقالية - المجموعة من 3 إلى 12، أو من IIB إلى IIB) بمدارات d ($l=2$). وتملاً سلاسل اللانثانيدات والأكتينيدات (رقم 71 - 58، و 103 - 90) بمدارات f ($l=3$). نلاحظ أن أيًا من هاتين الطريقتين بسيطة جداً، كما سنرى في الفقرات التالية، ولكنها تناسب معظم الذرات، وتوفر نقطة بداية للذرات الأخرى.

2-2-4 الحجب

من الصعب التنبؤ بطاقات مستويات معينة بشكل كمي في الذرات المحتوية على أكثر من إلكترون، ولكن من الممكن استخدام إحدى الأساليب الشائعة، وهي فكرة الحجب، حيث إن كل إلكترون يتصرف كدرع أو كحاجز للإلكترونات الأبعد عن النواة، مما يحد بذلك من جذب النواة للإلكترونات البعيدة.

على الرغم من أن العدد الكمي n هو العامل الأهم في تحديد الطاقة، إلا أنه يجب إدراج العدد l أيضاً في حساب طاقة الذرات المحتوية على أكثر من إلكترون، فتجذب الإلكترونات في اتجاه النواة، وتصبح طاقات المدارات أكثر سالبية وذلك بازدياد العدد الذري. ومع أن الطاقات تقل بزيادة Z ، إلا أن هذه التغييرات تكون غير منتظمة بسبب حجب الإلكترونات الداخلية للإلكترونات الخارجية. وبالتالي يكون الترتيب الناتج لملء المدارات بالإلكترونات كما هو مبين في جدول 2-7.

وكتيجة للحجب وتداخلات خفية أخرى بين الإلكترونات، يصبح الترتيب البسيط للمدارات (بحسب زيادة الطاقة بزيادة n) مناسباً فقط لذرات ذات أعداد ذرية Z صغيرة والإلكترونات الداخلية لأي ذرة. في حين تجبر زيادة فرق الطاقة بين المستويات ذات قيم n متشابهة، و l مختلفة على التداخل بمستويات الطاقة بين المستويات $n=3$ ، و $n=4$ بحيث يملأ $4s$ قبل $3d$. وبالطريقة نفسها، يملأ $5s$ قبل $4d$ ، و $6s$ قبل $5d$ ، و $4f$ قبل $5d$ ، و $5f$ قبل $6d$ (انظر شكل 2-10).

وضع سلاتر²⁴ مجموعة من القواعد البسيطة التي تساعد بشكل عام لهذا الغرض. فقد عرّف الشحنة النووية الفعالة Z^* من $Z^*=Z-S$. حيث Z هي شحنة النواة، و S هو ثابت الحجب. وتحدد القواعد التالية قيمة S لإلكترون معين كما يلي:

1. يكتب التوزيع الإلكتروني لذرة ما كمجموعات. مثل:

$$(1s) (2s,2p) (3s,3p) (3d) (4s,4p) (4d) (4f) (5s, 5p), \dots$$

2. لا تحجب الإلكترونات في المجموعات العليا نظيرتها في المجموعات الأدنى.

3. لإلكترونات التكافؤ ns أو np

أ. تساهم الإلكترونات في المجموعة (ns, np) نفسها بـ 0.35 ما عدا في $1s$ حيث تساهم بـ 0.30

ب. تساهم الإلكترونات في المجموعة $n-1$ بـ 0.85

ج. تساهم الإلكترونات في المجموعة $n-2$ أو المجموعات الأدنى بـ 1.00

4. لإلكترونات التكافؤ nd و nf

أ. تساهم الإلكترونات في المجموعة نفسها nd ، أو nf بـ 0.35

ب. تساهم الإلكترونات في المجموعات التي على اليسار بـ 1.00

وبالتالي يمكن الحصول على ثابت الحجب S بجمع المساهمات أعلاه، ثم طرحها من شحنة النواة للحصول على الشحنة النووية الفعالة التي تؤثر في إلكترون معين. انظر الأمثلة التالية:

²⁴J.C.Slater, Phys. Rev., 1930, 36, 57.

الجدول 7-2
التوزيع الإلكتروني للعناصر

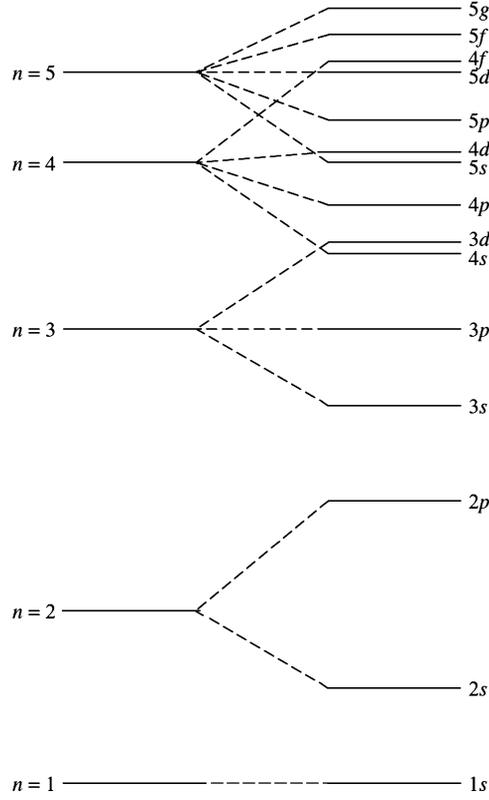
التركيب الإلكتروني	Z	العنصر	التركيب الإلكتروني	Z	العنصر
*[Xe]6s ² 4f ¹ 5d ¹	58	Ce	1s ¹	1	H
[Xe]6s ² 4f ³	59	Pr	1s ²	2	He
[Xe]6s ² 4f ⁴	60	Nd	[He]2s ¹	3	Li
[Xe]6s ² 4f ⁵	61	Pm	[He]2s ²	4	Be
[Xe]6s ² 4f ⁶	62	Sm	[He]2s ² 2p ¹	5	B
[Xe]6s ² 4f ⁷	63	Eu	[He]2s ² 2p ²	6	C
*[Xe]6s ² 4f ⁷ 5d ¹	64	Gd	[He]2s ² 2p ³	7	N
[Xe]6s ² 4f ⁹	65	Tb	[He]2s ² 2p ⁴	8	O
[Xe]6s ² 4f ¹⁰	66	Dy	[He]2s ² 2p ⁵	9	F
[Xe]6s ² 4f ¹¹	67	Ho	[He]2s ² 2p ⁶	10	Ne
[Xe]6s ² 4f ¹²	68	Er			
[Xe]6s ² 4f ¹³	69	Tm	[Ne]3s ¹	11	Na
[Xe]6s ² 4f ¹⁴	70	Yb	[Ne]3s ²	12	Mg
[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹	71	Lu	[Ne]3s ² 3p ¹	13	Al
[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ²	72	Hf	[Ne]3s ² 3p ²	14	Si
[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ³	73	Ta	[Ne]3s ² 3p ³	15	P
[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁴	74	W	[Ne]3s ² 3p ⁴	16	S
[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁵	75	Re	[Ne]3s ² 3p ⁵	17	Cl
[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁶	76	Os	[Ne]3s ² 3p ⁶	18	Ar
[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁷	77	Ir	[Ar]4s ¹	19	K
*[Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁹	78	Pt	[Ar]4s ²	20	Ca
*[Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰	79	Au	[Ar]4s ² 3d ¹	21	Sc
[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰	80	Hg	[Ar]4s ² 3d ²	22	Ti
[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ¹	81	Tl	[Ar]4s ² 3d ³	23	V
[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ²	82	Pb	*[Ar]4s ¹ 3d ⁵	24	Cr
[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ³	83	Bi	[Ar]4s ² 3d ⁵	25	Mn
[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁴	84	Po	[Ar]4s ² 3d ⁶	26	Fe
[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁵	85	At	[Ar]4s ² 3d ⁷	27	Co
[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁶	86	Rn	[Ar]4s ² 3d ⁸	28	Ni
			*[Ar]4s ¹ 3d ¹⁰	29	Cu
[Rn]7s ¹	87	Fr	[Ar]4s ² 3d ¹⁰	30	Zn
[Rn]7s ²	88	Ra	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹	31	Ga
*[Rn]7s ² 6d ¹	89	Ac	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ²	32	Ge
*[Rn]7s ² 6d ²	90	Th	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	33	As
*[Rn]7s ² 5f ² 6d ¹	91	Pa	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴	34	Se
*[Rn]7s ² 5f ³ 6d ¹	92	U	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵	35	Br
*[Rn]7s ² 5f ⁴ 6d ¹	93	Np	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶	36	Kr
[Rn]7s ² 5f ⁶	94	Pu			
[Rn]7s ² 5f ⁷	95	Am	[Kr]5s ¹	37	Rb
*[Rn]7s ² 5f ⁷ 6d ¹	96	Cm	[Kr]5s ²	38	Sr
[Rn]7s ² 5f ⁹	97	Bk	[Kr]5s ² 4d ¹	39	Y
*[Rn]7s ² 5f ⁹ 6d ¹	98	Cf	[Kr]5s ² 4d ²	40	Zr
[Rn]7s ² 5f ¹¹	99	Es	*[Kr]5s ¹ 4d ⁴	41	Nb
[Rn]7s ² 5f ¹²	100	Fm	*[Kr]5s ¹ 4d ⁵	42	Mo
[Rn]7s ² 5f ¹³	101	Md	[Kr]5s ² 4d ⁵	43	Tc
[Rn]7s ² 5f ¹⁴	102	No	*[Kr]5s ¹ 4d ⁷	44	Ru
[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ¹	103	Lr	*[Kr]5s ¹ 4d ⁸	45	Rh
[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 7p ¹			*[Kr]4d ¹⁰	46	Pd
[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ²	104	Rf	*[Kr]5s ¹ 4d ¹⁰	47	Ag
[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ³	105	Db	[Kr]5s ² 4d ¹⁰	48	Cd
[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁴	106	Sg	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ¹	49	In
[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁵	107	Bh	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ²	50	Sn
[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁶	108	Hs	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ³	51	Sb
[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁷	109	Mt	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁴	52	Te
*[Rn]7s ¹ 5f ¹⁴ 6d ⁹	110	Uun	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵	53	I
[Rn]7s ¹ 5f ¹⁴ 6d ¹⁰	111	Uuu	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶	54	Xe
[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ¹⁰	112	Uub	[Xe]6s ¹	55	Cs
			[Xe]6s ²	56	Ba
			*[Xe]6s ² 5d ¹	57	La

*عناصر ذات توزيع لا يتبع الترتيب البسيط للماء المدارات.

ملاحظة: توزيع الأكتينيدات من المرجع:

J.J. Katz, G.T. Seaborg, and L.R. Morss, The Chemistry of the Actinide Elements, 2nd, ed., Chapman and Hall, New York and London, 1986.

- توزيع العناصر من 100 إلى 112 متوقع وليس تجريبيًا.



الشكل 10-2 انقسام مستويات الطاقة وتداخلها. تمت المبالغة برسم الفرق بين المستويات العليا لتسهيل رؤيتها.

أمثلة:

الأكسجين التوزيع الإلكتروني هو $(1s^2) (2s^2 2p^4)$

للإلكترون الخارجي: $Z^* = Z - S$

$$= 8 - [2 \times (0.85)] - [5 \times (0.35)] = 4.55$$

(1s) (2s, 2p)

يساهم إلكترونات 1s كل بـ 0.85، وتساهم الخمس إلكترونات في 2s، و 2p كل بـ 0.35 (لم يحتسب آخر إلكترون، لأننا نحسب قيمة Z^* له). ويكون مقدار ثابت الحجب الكلي S مساوياً لـ 3.45 مما يجعل الشحنة النووية الفعالة $Z^* = 4.55$. لذا يتم جذب الإلكترون الأخير بما يعادل 57% تقريباً من القوى المتوقعة لنواة شحنتها +8 والإلكترون شحنتها -1.

النيلك التوزيع الإلكتروني هو $(1s^2) (2s^2 2p^6) (3s^2 3p^6) (3d^8) (4s^2)$

للإلكترون في 3d:

$$Z^* = Z - S$$

$$= 28 - [18 \times 1.00] - [7 \times 0.35] = 7.55$$

(1s, 2s, 2p, 3s, 3p) (3d)

يساهم الثمانية عشر إلكتروناً في مستويات 1s، و 2s، و 2p، و 3p كل بـ 1.00. في حين تساهم الإلكترونات السبع في 3d كل بـ 0.35، لا يساهم إلكترونات 4s بأي شيء. فيكون ثابت الحجب الكلي $S = 20.45$ و $Z^* = 7.55$ للإلكترون 3d الأخير.

لإلكترون في 4s:

$$Z^* = Z - S$$

$$= 28 - [10 \times (1.00)] - [16 \times (0.85)] - [1 \times (0.35)] = 4.05$$

$$(1s, 2s, 2p) \quad (3s, 3p, 3d) \quad (4s)$$

تساهم إلكترونات 1s، و 2s، و 2p العشرة كل ب 1.00، في حين تساهم الستة عشر إلكترونات في 3s، و 3p، و 3d كل ب 0.85، كما يساهم إلكترون 4s الآخر ب 0.35 مما يجعل $S = 23.95$ و $Z^* = 4.05$ وهي أقل بقليل من إلكترون 3d أعلاه.

وبالتالي يجذب هذا الإلكترون بصورة أقل من إلكترون 3d، ويزال أولاً عند التأين، مما يتفق مع الملاحظات التجريبية لمركبات النيكل. فيكون لأيون النيكل Ni^{2+} ، وهو أكثر حالة تأكسد معروفة للنيكل، التوزيع الإلكتروني $[Ar]3d^8$ (وليس $[Ar]3d^6 4s^2$) نتيجة لخسارة إلكترونات 4s من ذرة النيكل.

تتبع الفلزات الانتقالية جميعها هذا النمط بخسارة إلكترونات ns قبل إلكترونات $(n-1)d$.

تمرين 2-5

احسب الشحنة النووية الفعالة للإلكترون في 5s، و 5p، و 4d في ذرة القصدير.

تمرين 2-6

احسب الشحنة النووية الفعالة للإلكترون في 7s، و 5f، و 6d في ذرة اليورانيوم.

يأتي تبرير قواعد سلاتر (بغض النظر عن حقيقة فعاليتها) من منحنيات الاحتمال الإلكترونية للمدارات. فلمدارات s، و p القريبة من النواة احتمالية أكبر من مدارات d ذات قيمة n نفسها كما هو مبين سابقاً في الشكل 2-7. لذا فإن حجب إلكترونات 3d من قبل إلكترونات (3s، 3p) يحسب بأنه فعال بنسبة 100% (مساهمة مقدرها 1.00). وفي الوقت نفسه، فإن حجب إلكترونات 3s، أو 3p من قبل إلكترونات (2s، 2p) فعال بنسبة 85% (مساهمة ب 0.85)؛ لأن مدارات 3s، و 3p تمتلك احتمالية كبيرة وقريبة من النواة. ولذلك فالإلكترونات في هذه المدارات ليست محجوبة بالكامل من قبل إلكترونات (2s، 2p).

يبدأ التعقيد عند عنصر الكروم $Cr (Z=24)$ والنحاس $Cu (Z=29)$ في الصف الأول من العناصر الانتقالية، وفي ذرات متزايدة العدد تحتها في الصفين الثاني والثالث من العناصر الانتقالية. ويضع هذا التأثير إلكترونات إضافياً في سطح 3d بإزالة واحد من سطح 4s. فعلى سبيل المثال، فإن التوزيع الإلكتروني لذرة الكروم Cr هو $[Ar]4s^1 3d^5$ (وليس $[Ar]4s^2 3d^4$). تم تفسير هذه الظاهرة تقليدياً على أنها نتيجة الاستقرار المميز للمستويات الفرعية نصف الممتلئة. وكما هو واضح في الشكل 2-11، فإن المستويات d، و f الفرعية نصف الممتلئة شائعة إلى حد كبير.

وثمة تفسير أكثر دقة يأخذ بعين الاعتبار كلاً من تأثير تزايد الشحنة النووية على طاقات مستويات 4s، و 3d بين الإلكترونات المشتركة في المدار نفسه، ويتطلب هذا الأسلوب جمع طاقات الإلكترونات جميعها وتأثيراتها، حيث تطابق الحسابات النهائية النتائج التجريبية²⁵.

وقد اقترح ريك²⁶ تفسيراً أكثر وضوحاً يأخذ في اعتباره التأثيرات بين الإلكترونات، بحيث فسّر بناء هذه الذرات أخذاً بعين الاعتبار فرق الطاقة بين طاقة إلكترون واحد، وإلكترونين في المدار نفسه على وجه التحديد. وعلى الرغم من أن افتراض أن المدار عادة يمتلك طاقة واحدة، إلا أن التناثر الكهروستاتيكي بين إلكترونين في مدار واحد يزيد من طاقة تزاوج الإلكترون الموصوفة سابقاً كجزء من قاعدة هوند. باستطاعتك تصور مستويي طاقة متوازيين، يحتوي كل منهما على إلكترونات بغزل واحد، كما هو مبين في الشكل 2-12. ويكون الفرق بينهما مساوياً لطاقة تزاوج الإلكترون. وعندما تزداد شحنة النواة، فإن الإلكترونات تنجذب بصورة أشد، وتقل طاقة مستويات الطاقة لمزيد من الاستقرار، بحيث إن مدارات d التي لا تكون محجوبة بالقدر نفسه للنواة، تتغير بصورة أسرع من مدارات s، وتملأ الإلكترونات المدارات المتاحة الأقل طاقة بالترتيب بحسب سعتها لتكون النتيجة كما هو مبين في الشكل 2-12، والجدول 7-2 والتي تعطي البناءات الإلكترونية.

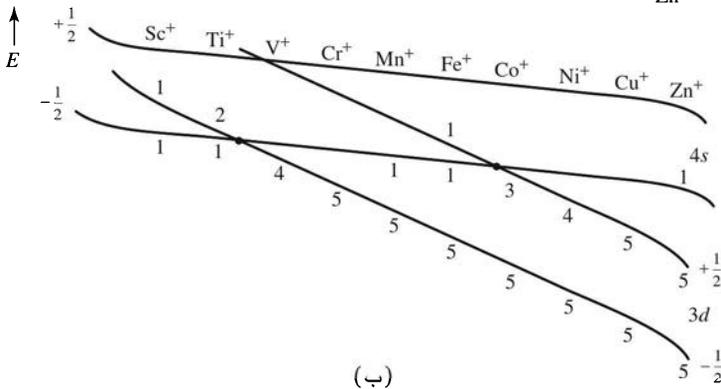
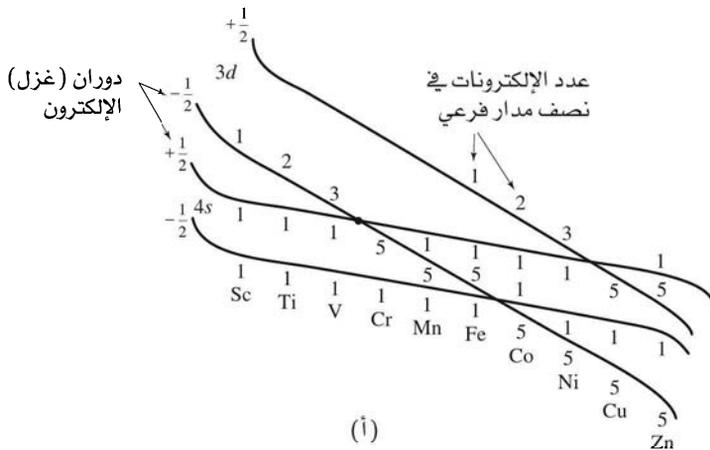
²⁵L. G. Vanquickenborne, K. Pierloot, and D. Devoghel, J. Chem. Educ., 1994, 71, 469

²⁶R. L. Rich, Periodic Correlations, W.A. Benjamin, Menlo Park, CA, 1965, pp. 9-11.

Na	Mg	مدار d نصف ممتلئ										مدار d ممتلئ					Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
		$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^5$ $4s^1$	$3d^5$ $4s^2$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^{10}$ $4s^1$	$3d^{10}$ $4s^2$											
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
		$4d^1$	$4d^2$	$4d^4$ $5s^1$	$4d^5$ $5s^1$	$4d^5$ $5s^2$	$4d^7$ $5s^1$	$4d^8$ $5s^1$	$4d^{10}$	$4d^{10}$ $5s^1$	$4d^{10}$ $5s^2$											
Cs	Ba	La	* Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
		$5d^1$	$4f^{14}$ $5d^2$	$4f^{14}$ $5d^3$	$4f^{14}$ $5d^4$	$5d^5$ $6s^2$	$5d^6$	$5d^7$	$5d^9$ $6s^1$	$5d^{10}$ $6s^1$	$5d^{10}$ $6s^2$											
Fr	Ra	Ac	** Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	Uuq	Uuh	Uuo								
		$6d^1$	$5f^{14}$ $6d^2$	$5f^{14}$ $6d^3$	$5f^{14}$ $6d^4$	$5f^{14}$ $6d^5$	$5f^{14}$ $6d^6$	$5f^{14}$ $6d^7$	$6d^9$	$6d^{10}$ $7s^1$	$6d^{10}$ $7s^2$											

مدار f نصف ممتلئ										مدار f ممتلئ							
* Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
$4f^1$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^5$	$4f^6$	$4f^7$	$4f^7$	$4f^9$	$4f^{10}$	$4f^{11}$	$4f^{12}$	$4f^{13}$	$4f^{14}$	$4f^{14}$				
$5d^1$						$5d^1$							$5d^1$				
** Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				
$6d^2$	$5f^2$	$5f^3$	$5f^4$	$5f^6$	$5f^7$	$5f^7$	$5f^9$	$5f^9$	$5f^{11}$	$5f^{12}$	$5f^{13}$	$5f^{14}$	$5f^{14}$				
	$6d^1$	$6d^1$	$6d^1$		$6d^1$		$6d^1$						$6d^1$				

الشكل 2-11 التوزيع الإلكتروني للعناصر الانتقالية، بما فيها اللانثانيدات والأكتينيدات. تمثل الخطوط الصلبة المحيطة بالعناصر المستويات الفرعية الممتلئة (d^{10} أو f^{14}) أو نصف الممتلئة (d^6 أو f^7). وتمثل الخطوط المتقطعة المحيطة بالعناصر الحالات الشاذة للملء الدوري للمدارات، حيث توجد أيضاً ضمن بعض الخطوط الصلبة.



الشكل 2-12 رسم توضيحي لمستويات الطاقة في العناصر الانتقالية.

(أ) تفسير توضيحي للتوزيع الإلكتروني للعناصر الانتقالية بحسب التناظر بين المدارات، وطريقة تغير طاقات المستويات الفرعية.

(ب) رسم مشابه للأيونات، يظهر الإزاحة بنقاط التقاطع عند إزالة إلكترون. ويظهر الرسم بأن إلكترونات s تزال قبل إلكترونات d ، وتلاحظ هذه الإزاحة بشكل أكبر لأيونات الفلزات ذات الشحنات $+2$ أو أكثر، مما يؤدي إلى فقدان هذه الأيونات لإلكترونات s ، مبقية على إلكترونات d في مستوياتها الخارجية. ويمكن رسم أشكال مشابهة، ولكن أكثر تعقيداً، للعناصر الانتقالية الأثقل واللانثانيدات.
المرجع:

R.L. Rich, Periodic Correlations, W.A. Benjamin, Menlo Park, CA, 1965, pp. 9-10.

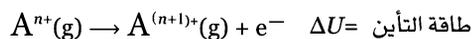
يظهر الرسم التوضيحي في الشكل 2-12 (أ) الترتيب الذي تملأ به المستويات من الأدنى إلى الأعلى طاقة. فمثلاً لذرة التيتانيوم Ti إلكترونات في 4s، كل في سطح مغزلي، وإلكترونان في 3d لهما المغزل نفسه. وتحتوي ذرة الحديد Fe على إلكترونين في 4s. لكل منهما سطح مغزلي، وخمسة إلكترونات في 3d بغزل $(-\frac{1}{2})$ ، وإلكترون واحد في 3d بغزل $(+\frac{1}{2})$. في حين يدخل أول إلكترونين في ذرة الفاناديوم V سطح 4s، أحدهما بغزل $(-\frac{1}{2})$ ، والآخر بغزل $(+\frac{1}{2})$ ، والإلكترونات الثلاثة التالية جميعها بغزل $(-\frac{1}{2})$ في 3d، ولل فاناديوم توزيع إلكتروني هو $4s^2 3d^3$. ويتقاطع خط $3d$ مع $4s$ بين الفاناديوم والكروم. وعندما تملأ إلكترونات الكروم الستة في المستوى الأدنى، ويكون للكروم التوزيع الإلكتروني التالي $4s^1 3d^5$. فإنه يعطي تقاطعاً مشابهاً لذرة النحاس Cu في تركيبها $4s^1 3d^{10}$. ولا يعتمد هذا التفسير على استقرار المستويات الفرعية نصف الممتلئة، أو أي عوامل إضافية أخرى؛ لأنها لا تنطبق على الزركونيوم ($5s^2 4d^2$) والنيوبيوم ($5s^1 4d^4$) وغيرها في الدورات الأدنى.

يقلل تكوين أيون موجب، بفقدان إلكترون، من طاقة التنافر الكلية للإلكترون، وكذلك تقل طاقة مدارات d أكثر من طاقة مدارات s كما هو مبين في الشكل (ب) 2-12، مما يسفر عن وجود الإلكترونات المتبقية في مدارات d. ويمكننا استخدام المفهوم المختصر بأن الإلكترونات ذات قيمة n الأعلى (بهذه الحالة إلكترونات مدارات s) تزال دائماً أولاً عند تكوين أيونات للعناصر الانتقالية. ويكون هذا التأثير قوياً في أيونات +2 بحيث إن أيونات العناصر الانتقالية لا تحتوي على إلكترونات s، بل تحتوي على إلكترونات d فقط في مستوياتها الخارجية. تشير النسخة المختصرة لهذه الظاهرة إلى أنه عند تكوين الأيونات لعناصر الصف الأول الانتقالية يجب أن تزال إلكترونات 4s أولاً. يظهر تقاطع مشابه للمستويات، ولكن بتعقيد أكثر، في مجموعات اللانثانيدات والأكتينيدات. ومن شأن التفسير البسيط أن يبدأ بملء مدارات f في اللانثانام (57) والأكتينيوم (89). ولكن هذه الذرات تحتوي عوضاً عن ذلك على إلكترون واحد في مدار d. وتظهر انحرافات أخرى أيضاً عن التسلسل الطبيعي لعناصر أخرى في هذه المجموعات. وبين العالم ريك كيفية تفسيرها برسومات توضيحية مشابهة، وعلى الفارئ العودة إلى كتابه للמיד من التفاصيل.

3-2 1-3-2 طاقة التأين

الخواص الدورية للذرات.

تعرف طاقة التأين - وتدعى أيضاً بجهد التأين- بأنها الطاقة اللازمة لنزع إلكترون من ذرة غازية أو أيون:

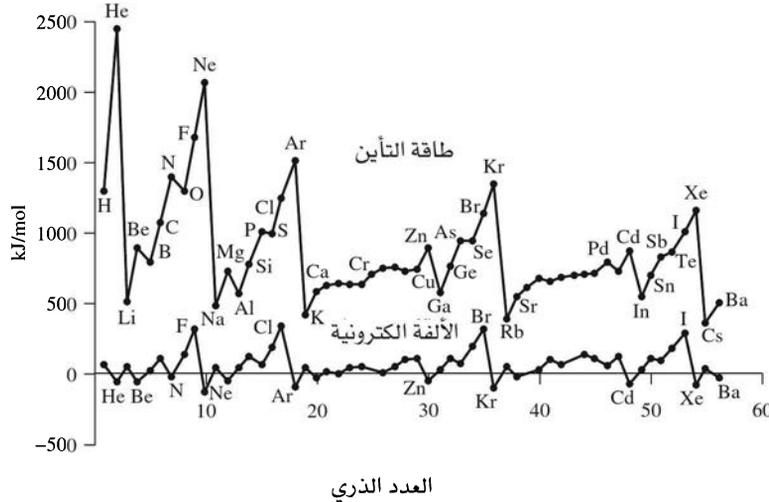


حيث $n =$ صفرًا (طاقة التأين الأولى)، 1، 2، (الثانية، الثالثة،).

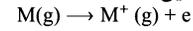
وكما هو متوقع من تأثير الحجب، فإن طاقة التأين تتغير بتغير كل من الأنوية، وعدد الإلكترونات. ويبين الشكل 2-13 توجهات تغير طاقة التأين للعناصر المتقدمة في الجدول الدوري، بحيث تزداد طاقة التأين بشكل عام عبر دورة ما.

إن رسم Z^*/r ، أي طاقة الوضع للتجاذب بين الإلكترون والنواة المحجوبة، يكون خطأً مستقيماً، على وجه التقريب، بحيث يكون ميل الخط مساوياً لميل الأنواع الأقصر تقريباً (مثل البورون والنيروجين) المبينة في الشكل 2-13 (يبين الشكل 3-8 لاحقاً طريقة أخرى لتمثيل هذا التوجه). ومع ذلك تظهر القيم التجريبية قطعاً في التوجه عند البورون، وكذلك عند الأكسجين. وحيث إن الإلكترون الجديد في البورون، يحتل مدار p جديداً، ومعظم كثافته الإلكترونية تكون أكثر بعداً عن النواة من الإلكترونات الأخرى، فإن طاقة التأين لهذا الإلكترون تكون أقل من إلكترونات $2s^2$ في Be. وفي حالة الأكسجين، يحدث انخفاض مشابه في طاقة التأين بوجود الإلكترون الرابع في مدار p، بحيث يشارك هذا الإلكترون الجديد مداراً مع أحد إلكترونات 2p السابقة، فيمتلك طاقة أعلى مما يتوقعه التوجه العام بسبب تزاوجه مع إلكترون آخر في المدار. إن طاقة التزاوج أو التنافر بين إلكترونين في المنطقة نفسها تقلل من طاقة التأين. ويحدث نمط مشابه في الدورات الأدنى. فيكون للعناصر الانتقالية فروق أقل في طاقات التأين، حيث يكون عادة للذرات الأثقل في العائلة نفسها قيمة أقل بسبب زيادة حجب الإلكترونات الداخلية، وزيادة المسافة بين النواة والإلكترونات الخارجية. ويحدث انخفاض كبير جداً لطاقة التأين عند بداية كل دورة بسبب

وجود إلكترون جديد في S، الأمر الذي يتطلب طاقة أكبر. وتقل القيمة العظمى عند الغازات النبيلة بزيادة Z؛ وذلك بسبب ابتعاد الإلكترونات الخارجية عن النواة في العناصر الأثقل. وبشكل عام، فإن اتجاهات تغير طاقة التأين تكون بزيادة الطاقة من اليسار إلى اليمين في الجدول الدوري (التغيير الرئيس) وتناقص طاقة التأين من أعلى إلى أسفل (تغيير لطيف). وتضاف الفروقات التي تم وصفها في الفقرة السابقة إلى هذه التغييرات العامة.



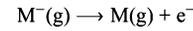
الشكل 2-13: طاقة التأين والألفة الإلكترونية طاقة التأين ΔU لـ:



المرجع:

C.E. Moore, *Ionization Potentials and Ionization Limits*, National Standards Reference Data Series, U.S. National Bureau of Standards, Washington, DC, 1970, NSRDS- NBS 34.

الألفة الإلكترونية ΔU لـ:



المرجع:

H. Hotop and W.C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1985, 14, 731.

القيم العديدة موجودة في الملحقين B-2 و B-3.

2-3-2 الألفة الإلكترونية

تعرف الألفة الإلكترونية بأنها الطاقة اللازمة لنزع إلكترون من أيون سالب في الحالة الغازية:



(وقد عرفت تاريخياً بأنها $-\Delta U$ للتفاعل العكسي، أي إضافة إلكترون لذرة متعادلة، ونستطيع تجنب تغير الإشارة باستعمال التعريف المذكور أعلاه). توصف الألفة الإلكترونية أحياناً بأنها "طاقة التأين الصفرية"، وذلك بسبب التشابه بين هذا التفاعل وتأيين ذرة. ويكون هذا التفاعل ماصاً للحرارة (ΔU موجبة)، ما عدا للغازات النبيلة والقلويات الترابية كما هو واضح في الشكل 2-13، فيكون نمط تغير الألفة الإلكترونية مع تغير Z مشابهاً لنمط تغير طاقة التأين، ولكن بزيادة واحدة لقيمة Z (إلكترون إضافي لكل عنصر) ويقوم مطلقاً أقل. ويكون نزع الإلكترون الأول الذي يلي توزيع الغاز النبيل، لأي من المتفاعلين سهلاً. لذلك فإن للغازات النبيلة أقل قيم ألفة إلكترونية. وتكون قيم الألفة الإلكترونية جميعها أقل من نظيرتها طاقة التأين؛ بسبب سهولة إزالة إلكترون من أيون سالب عنه من ذرة متعادلة.

2-3-3 نصف القطر التساهمي والأيوني

ترتبط أحجام الذرات والأيونات أيضاً بطاقة التأين والألفة الإلكترونية. فكلما زادت الشحنة النووية، فإن الإلكترونات تجذب باتجاه مركز الذرة، ويقل حجم المدار المعني. ومن ناحية أخرى، كلما زادت الشحنة النووية، يتم إضافة مزيد من الإلكترونات للذرة، ويبقى تناظرها المتبادل المدارات الخارجية كبيرة. ويُنْتِجُ تداخل هذين التأثيرين (زيادة الشحنة النووية وزيادة عدد الإلكترونات) نقصاناً تدريجياً في الحجم الذري عبر كل دورة. ويبين الجدول 2-8 نصف القطر التساهمي غير القطبي، محسباً لجزيئات نموذجية غير قطبية. ويحتوي الجدول على قياسات أخرى للحجم الذري، ونصف قطر فان ديرفال، بحيث تستخدم التصادمات مع الذرات الأخرى لتحديد الحجم. فمن الصعب الحصول على بيانات متسقة لهذا القياس بسبب تغير القطبية، والتركيب الكيميائي، والحالة الفيزيائية بشكل جذري من جزيء إلى آخر. ولكن الأعداد المبينة في الجدول كافية لعمل مقارنة بين عنصر وآخر.

توجد عقبات مماثلة في تحديد حجم الأيونات. فيكون من الصعب إيجاد مجموعة من الأعداد لمقارنتها؛ لأن للأيونات المستقرة للعناصر المختلفة شحنات مختلفة، وأعداداً مختلفة من الإلكترونات، وكذلك بناءات بلورية مختلفة لمركباتها. واستندت البيانات السابقة إلى طريقة باولنج التي افترضت أن نسبة نصف قطر الأيونات المتكافئة إلكترونياً (isoelectronic) مساوية لنسبة شحنتها النووية الفعالة. واستندت الحسابات الحديثة إلى عدة اعتبارات منها، خرائط الكثافة الإلكترونية من بيانات أشعة إكس التي تظهر أيونات موجبة أكبر، وأيونات سالبة أصغر من الموجودة سابقاً. وقد أطلق شانون على تلك الواردة في الجدول 9-2 والملحق B اسم نصف القطر البلوري²⁷. وهي تختلف بشكل عام عن القيم القديمة لنصف القطر الأيوني بـ 14 pm للأيونات الموجبة، و 14 pm للأيونات السالبة، إضافة إلى موافقتها لقياسات أكثر حداثة. ومن الممكن استخدام أنصاف الأقطار المذكورة في الجدول 9-2، والملحق B-1 لتقدير تقريبي لخص الأيونات في البلورة، وحسابات أخرى، طالما وضعت الطبيعة «الغامضة» للذرات والأيونات في الاعتبار.

الجدول 9-2 نصف القطر البلوري لعدد من الأيونات.

نصف القطر (Pm)	العنصر	Z	
90	Li ⁺	3	أيونات الفلزات القوية
116	Na ⁺	11	
152	K ⁺	19	
166	Rb ⁺	37	
181	Cs ⁺	55	
59	Be ²⁺	4	أيونات العناصر القلوية الترابية
86	Mg ²⁺	12	
114	Ca ²⁺	20	
132	Sr ²⁺	38	
149	Ba ²⁺	56	
68	Al ³⁺	13	أيونات موجبة أخرى
88	Zn ²⁺	30	
119	F ⁻	9	أيونات الهاليدات
167	Cl ⁻	17	
182	Br ⁻	35	
206	I ⁻	53	
126	O ²⁻	8	أيونات سالبة أخرى
170	S ²⁻	16	

المصدر: R.D.Shannon, Acta Crystallogr. 1976, A32, 751

- توجد قائمة أطول في الملحق B-1 هذه القيم جميعها هي لأيونات سداسية التناسق.

إن العوامل التي تؤثر في الحجم الأيوني تشمل العدد التناسقي للأيون، والخاصية التساهمية للترابط، والتشوهات في الأشكال البلورية المنتظمة، وعدم التموضع للإلكترونات (الخواص المعدنية أو شبه الموصلية المشروحة في الفصل السابع). ويتأثر نصف قطر الأيون أيضاً بحجم الأيون الموجب وشحنته (يؤثر الأيون السالب بصورة أقل في نصف قطر الأيون الموجب)²⁸. ويبين الجدول الموجود في ملحق B-1 تأثير العدد التناسقي.

تبين القيم الواردة في الجدول 11-2 أن الأيونات السالبة عادة ما تكون أكبر حجماً من الأيونات الموجبة ذات العدد نفسه من الإلكترونات (يختلف كل من F⁻، و Na⁺ فقط بالشحنة النووية، في حين يكون نصف قطر الفلور أكبر بنسبة 37%). ويقل نصف القطر بزيادة الشحنة النووية لأيونات في البناء الإلكتروني نفسه مثل O²⁻، و F⁻، و Na⁺، و Mg²⁺، مع وجود تغير أكبر للشحنة النووية للأيون الموجب. فيزداد نصف القطر الأيوني ضمن عائلة ما بازدياد Z؛ وذلك بسبب العدد الأكبر من الإلكترونات في الأيونات، وكذلك يقل نصف القطر للعنصر نفسه بزيادة شحنة الأيون الموجب. وتبين الجداول 10-2، و 11-2، و 12-2 بعض هذه التوجهات.

²⁷R.D.Shannon, Acta Crystallogr., 1976, A32, 751

²⁸O.Johnson, Inorg. Chem., 1973, 12, 780

الجدول 10-2
نصف القطر البلوري والشحنة النووية.

نصف القطر (Pm)	إلكترون	بروتون	أيون
126	10	8	O ²⁻
119	10	9	F ⁻
116	10	11	Na ⁺
86	10	12	Mg ²⁺

الجدول 11-2
نصف القطر البلوري وعدد الإلكترونات الكلي.

نصف القطر (Pm)	إلكترون	بروتون	أيون
126	10	8	O ²⁻
170	18	16	S ²⁻
184	36	34	Se ²⁻
207	54	52	Te ²⁻

الجدول 12-2
نصف القطر البلوري والشحنة الأيونية.

نصف القطر (Pm)	إلكترون	بروتون	أيون
100	20	22	Ti ²⁺
81	19	22	Ti ³⁺
75	18	22	Ti ⁴⁺

مراجع عامة

لمعلومات إضافية عن تاريخ النظرية الذرية، يمكن الرجوع إلى:

J.R.Partington, A Short History of Chemistry, 3rd ed., Macmillan, London, 1957, reprinted by Harper & Row, New York, 1960, and in the Journal of Chemical Education.

يحتوي المرجع على معالجة أكثر استفاضة.

M.Gerloch, Orbitals, Terms and States, John Wiley & sons, New York, 1986

المسائل

1-2 حدد طول موجة دي بروجلي لكل من:

أ. إلكترون يتحرك بعشر سرعة الضوء.

ب. قرص طائر وزنه 400 g يتحرك بسرعة 10 km/h.

2-2 باستخدام المعادلة: $E = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$ حدد الطاقة وطول الموجة لكل من حزم الانبعاث المرئية الأربع

الموجودة في الطيف الذري للهيدروجين، والنتيجة عن $n_f = 4, 5, 6$ (تم حساب الخط الأحمر في هذا الطيف في تمرين 1-2).

3-2 يرافق الانتقال من سطح $n = 7$ إلى $n = 2$ في ذرة الهيدروجين انبعاثاً لضوء يبعد قليلاً عن الإدراك الحسي البشري، أي في المنطقة فوق البنفسجية من الطيف. حدد طاقة موجة هذا الضوء وطولها.

4-2 تم حذف تفاصيل عدة خطوات في نموذج جسيم في صندوق في هذا الفصل. قم بعمل التفاصيل للخطوات التالية:

أ. أثبت أنه إذا كانت $\Psi = A \sin rx + B \cos sx$ هي ثابتاً حلاً للمعادلة الموجية للصندوق ذي بعد واحد، فإن:

$$r = s = \sqrt{2mE} \left(\frac{2\pi}{h} \right)$$

ب. أثبت أنه إذا كانت $\Psi = A \sin rx$ ، فإن الشروط الحدودية ($\Psi = 0$ عندما $x = a$ و $x = 0$) تتطلب أن يكون $r = \pm \frac{n\pi}{a}$ بحيث إن n هو أي عدد صحيح لا يساوي صفراً.
ج. أثبت أنه إذا كانت $r = \pm \frac{n\pi}{a}$ ، فإن مستويات الطاقة للجسيم تعطى بالمعادلة

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

د. أثبت أن تعويض قيمة r أعلاه في $\Psi = A \sin rx$ وتطبيق التعبير يعطي $A = \sqrt{2/a}$

5-2 ارسم ما يلي مدارات $3p_z$ ، و $4d_{xz}$ الذرية الشبيهة بمدارات الهيدروجين:

أ. الدالة القطرية R .

ب. دالة الاحتمالية القطرية $a_0 r^2 R^2$.

ج. خرائط ذات خطوط تناسبية (Contours) للكثافة الإلكترونية.

6-2 أعد حل سؤال 5-2 مدارات $4s$ ، و $5d_{x^2-y^2}$.

7-2 أعد حل سؤال 5-2 مدارات $5s$ ، و $4d_z^2$.

8-2 الدالة الزاوية للمدار $(x^2 - y^2) f_z$ هي $(x^2 - y^2) z$ (ثابت $Y =$

أ. ما عدد العقد الكروية لهذا المدار؟

ب. ما عدد العقد الزاوية لهذا المدار؟

ج. صف السطوح العقدية الزاوية.

د. ارسم شكل المدار.

9-2 أعد حل سؤال 8-2 مدار $5f_{xyz}$ (دالته الزاوية xyz) (ثابت $Y =$

10-2 أ. أوجد القيم الممكنة لأعداد الكم l ، و m_l لإلكترون $5d$ ، وإلكترون $4f$ ، وإلكترون $7g$

ب. أوجد القيم الممكنة لكل أعداد الكم لإلكترون $3d$.

11-2 فسّر الظواهر التالية:

أ. التوزيع الإلكتروني للكروم Cr هو $4s^1 3d^5 [Ar]$ ، وليس $4s^2 3d^4 [Ar]$.

ب. التوزيع الإلكتروني للتيتانيوم Ti هو $4s^2 3d^2 [Ar]$ ولكنه $4s^1 3d^3 [Ar]$ لـ Cr^{2+} .

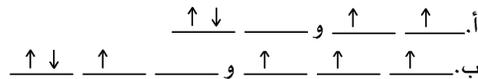
12-2 اكتب التوزيع الإلكتروني لكل من:

أ. V. ب. Br. ج. Ru^{3+} . د. Hg^{2+} . هـ. Sb.

13-2 ما الأيون ذو الشحنة +2 والمحتوى على خمسة إلكترونات $3d$ أيهما يحتوي على الكترونين $53d$ ؟

14-2 حدد كلاً من الطاقة الكولومبية وطاقة التبادل للتوزيعات التالية، وحدد أيهما هو التوزيع المفضل

(الأقل طاقة):



15-2 باستخدام قواعد سلوتر، حدد Z^* لكل من:

أ. إلكترون $3p$ في ذرات P، S، و Cl، و Ar. هل تتفق القيمة المحسوبة مع الأحجام النسبية لهذه الذرات؟

ب. إلكترون $2p$ في أيونات O^{2-} ، و F^- ، و Na^+ ، و Mg^{2+} . هل تتفق القيمة المحسوبة مع الأحجام النسبية لهذه الأيونات؟

ج. إلكترون $4s$ ، وإلكترون $3d$ لذرة النحاس Cu. ما نوع الإلكترون الذي يحتمل أن يتم فقده بشكل كبير عندما يكون النحاس أيوناً موجباً؟

د. إلكترون $4f$ في ذرات Ce ، Pr ، و Nd. بحيث إن الحجم يقل كلما زاد العدد الذري في اللانثانيدات (يعرف بالانكماش اللانثاني). هل تتفق قيم Z^* المحسوبة مع توجه الانكماش؟

2-16 اختر الخيار الأفضل فيما يلي مبرراً اختيارك بشكل مختصر:

أ. أعلى طاقة تأين: Ca أو Ga.

ب. أعلى طاقة تأين: Mg أو Ca.

ج. أعلى ألفة إلكترونية: Si أو P.

د. التوزيع الإلكتروني الأكثر احتمالاً لـ Mn^{2+} : $[Ar] 3d^5$ أو $[Ar] 3d^4$.

2-17 يجب أن تعتمد طاقة التأين على الشحنة النووية الفعالة التي تبقى الإلكترون في الذرة. احسب Z^*

(قواعد سلاتر) لكل من N ، P ، و As. هل تبدو طاقة التأين لهذه الذرات مطابقة للشحنة النووية الفعالة؟

إذا لم تكن مطابقة ، فما العوامل الأخرى التي تؤثر في طاقة التأين؟

2-18 طاقة التأين لكل من Cl^- ، و Cl ، و Cl^+ هي 349 ، و 1251 ، و 2300 kJ/mol ، على الترتيب. فسّر هذا التوجه.

2-19 علل سبب ترتيب طاقة التأين للعناصر القلوية بهذا الترتيب: $Rb > K > Na > Li$ ؟

2-20 توافق كل من طاقة التأين الثانية للكربون ($C \rightarrow C^{2+} + e^-$) وطاقة التأين الأولى للبرون ($B \rightarrow B^+ + e^-$) التفاعل $1s^2 2s^2 2p^1 = 1s^2 2s^2 + e^-$ قارن بين طاقات التأين (24.383 و 8.298 إلكترون فولت، على التوالي) والشحنة النووية الفعالة Z^* . هل هذا التفسير كافٍ لتفسير الفرق في طاقة التأين؟ إذا

لم يكن كافياً، فاقترح عوامل أخرى.

2-21 اختر العنصر الذي يمتلك طاقة تأين أكبر في المجموعات التالية، ثم علل اختيارك.

أ. Fe, Ru ب. P, S ج. K, Br د. C, N هـ. Cd, In

2-22 فسّر ما يلي على أساس التوزيع الإلكتروني.

أ. الألفة الإلكترونية للكبريت أقل من الألفة الإلكترونية للكلور.

ب. الألفة الإلكترونية لليود أقل من الألفة الإلكترونية للبروم.

ج. طاقة التأين للبرون أقل من طاقة التأين للبيريليوم.

د. طاقة التأين للكبريت أقل من طاقة التأين للفسفور.

هـ. طاقة التأين للكلور أقل من طاقة التأين للفلور.

2-23 أ. يظهر رسم طاقة التأين مع العدد الذري للعناصر Na وحتى Ar (الشكل 13-2) أن القيم العظمى عند

Mg ، و P والقيم الصغرى عند Al ، و S. فسّر هذه القيم العظمى والصغرى.

ب. يظهر رسم الألفة الإلكترونية مع العدد الذري للعناصر Na وحتى Ar (الشكل 13-2) قيماً عظمى وأخرى

صغرى، ولكن مع إزاحة عنصر واحد عند مقارنتها مع رسم طاقة التأين. فسّر إزاحة كل من القيم

العظمى والصغرى بهذه الطريقة.

2-24 تطابق طاقة التأين الثانية للهيليوم He أربعة أضعاف طاقة التأين للهيدروجين H تقريباً. وكذلك فإن طاقة

التأين الثالثة لليثيوم Li تطابق تسعة أضعاف طاقة التأين للهيدروجين تقريباً:

فسّر هذا التوجيه على أساس معادلة بور لمستويات الطاقة للأنظمة الأحادية الإلكترون.

IE (MJ mol⁻¹)

$H(g) \rightarrow H^+(g) + e^-$	1.3120
$He^+(g) \rightarrow He^{2+}(g) + e^-$	5.2504
$Li^{2+}(g) \rightarrow Li^{3+}(g) + e^-$	11.8149

2-25 يقل حجم ذرات الفلزات الانتقالية بشكل طفيف من اليسار إلى اليمين في الجدول الدوري. ما العوامل التي

يجب أخذها بعين الاعتبار لتفسير هذا التناقص؟ وبشكل خاص، لماذا يقل الحجم أساساً؟ ولماذا يقل بشكل تدريجي؟

26-2 حدد الأكبر والأصغر في كل من المجموعات التالية:

Sr ²⁺	Rb ⁺	Br ⁻	Se ²⁻
	Nb ⁵⁺	Zr ⁴⁺	Y ³⁺
Co	Co ²⁺	Co ³⁺	Co ⁴⁺

27-2 ارسم رسماً شبيهاً بذلك الموجود في الشكل (أ) 2-12 للدورة الخامسة من الجدول الدوري للعناصر Zr وحتى Pd. يمكن استخدام التوزيع الموجود في الجدول 2-7 لتحديد تقاطع الخطوط. هل يمكن رسم شكل توضيحي بحيث يتطابق كلياً مع التوزيع الموجود في الجدول؟

28-2 يوجد العديد من المواقع الإلكترونية التي تعرض المدارات الذرية استخدام محرك للبحث لإيجاد:

أ. مجموعة كاملة من مدارات f.

ب. مجموعة كاملة من مدارات g.

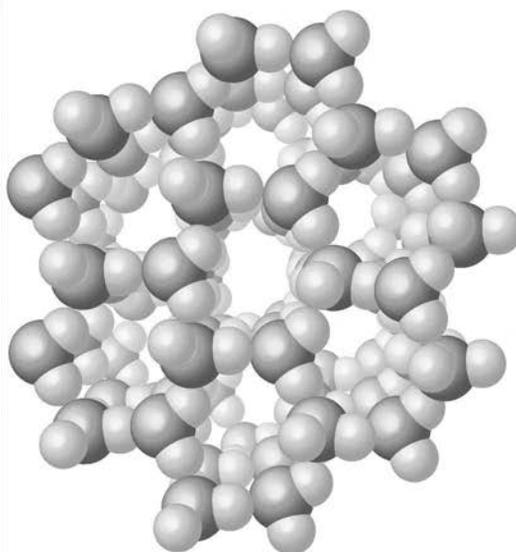
ضمن عنوان الموقع الإلكتروني لكل منها، بالإضافة للرسومات أو الصفحات المطبوعة لهذه المدارات.

(أحد المواقع التي تسمح بعرض أي مدار بشكل كامل، مع إمكانية عمل الدوران أو تغيير الحجم: <http://www.orbital.com/>).

الفصل

3

نظرية الترابط البسيطة



سننتقل الآن من استخدام ميكانيكا الكم ووصفها للذرات إلى وصف أولي للجزيئات. وعلى الرغم من أن مناقشة الترابط في هذا الكتاب تستخدم طريقة المدارات الجزيئية للترابط الكيميائي، فإن طرقاً أبسط توفر صورة تقريبية للأشكال الكلية ولقطبية المركبات ستكون مفيدة أيضاً. ويوفر هذا الفصل لمحة عامة عن بناءات لويس النقطية، ونظرية التناظر بين أزواج إلكترونات مدار التكافؤ (VSEPR) والمواضيع ذات الصلة. وتوفر الأفكار في هذا الفصل نقطة بداية تطبيقية حديثة، في حين يعرض الفصل الخامس والفصول اللاحقة أوصاف المدارات الجزيئية لبعض المركبات. وتحتوي كتب الكيمياء العامة شروحات لهذه المواضيع؛ أما هذا الفصل فيعدّ مرجعاً لمن لم يستخدم شروحات كتب الكيمياء أخيراً.

وفي نهاية المطاف، يجب أن يكون أي وصف للترابط متوافقاً مع البيانات التجريبية لأطوال الروابط وزواياها وقوتها. حيث تحدد الزوايا والمسافات في معظم الأحيان باستخدام طرق الحيود (العلم البلوري لأشعة إكس، والحيود الإلكتروني، والحيود النيوتروني) أو الطرق الطيفية (الميكرويف، أو تحت الحمراء). وهناك اتفاق عام على الترابط في العديد من المركبات على الرغم من وجود طرق بديلة لوصفه. كما نجد أن هناك اختلافاً في الرأي حول أفضل طريقة لوصف الترابط في مركبات أخرى. وسنصف بعض الطرق المفيدة في هذا الفصل والفصل الخامس بما في ذلك بعض وجهات النظر المتعارضة.

تعدّ مخططات لويس الإلكترونية النقطية نقطة انطلاق جيدة لتحليل الترابط في الجزيئات، وذلك على الرغم من بساطتها الشديدة. ويعزى الفضل في بدايتها للكيميائي الأمريكي ج. ن. لويس¹ الذي ساهم بشكل كبير في الديناميكية الحرارية والترابط الكيميائي في السنوات الأولى من القرن العشرين.

ففي مخططات لويس، توجد الروابط بين ذرتين عندما يتشاركان زوجاً أو أكثر من الإلكترونات. إضافة إلى ذلك، فقد تحتوي بعض الجزيئات على أزواج إلكترونات غير رابطة في الذرة (تدعى أيضاً الأزواج الحرة).

1-3

مخططات لويس الإلكترونية النقطية

¹G. N. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 1916, 38, 762; Valence and the Structure of Atoms and Molecules, Chemical Catalogue Co., New York, 1923.

وتساهم هذه الإلكترونات في شكل وتفاعلية الجزيء، ولكنها لا تربط الذرات معاً بشكل مباشر. وتقوم معظم بناءات لويس على مبدأ أن **إلكترونات التكافؤ الثمانية** (والعائدة لإلكترونات s، و p خارج نطاق الغاز النبيل) تشكل ترتيباً مستقرًا بشكل خاص كما هو الحال في الغازات النبيلة ذات التوزيع s^2p^6 . ويعدّ الهيدروجين استثناءً، حيث يكون مستقرًا بإلكتروني تكافؤ، وكذلك فإن بعض الجزيئات تتطلب أكثر من ثمانية إلكترونات حول الذرة المركزية. ويعرض الملحق (د) D مزيداً من التفاصيل حول طريقة المخططات الإلكترونية النقطية.

إن بعض الجزيئات البسيطة كالماء يتبع قاعدة الثمانية بحيث تحاط ذرة الأكسجين بثمانية إلكترونات، وتشارك ذرات الهيدروجين بإلكتروني كلاهما مع الأكسجين مكونة الصورة المألوفة برابطين وزوجين حرين:



وتعدّ الإلكترونات المشتركة التي تساهم في تلبية الاحتياجات الإلكترونية لكلا الذرتين المعنيتين. لذلك تعد أزواج الإلكترونات المتشاركة من قبل H، و O في جزيء الماء من ضمن متطلبات الإلكترونات الثمانية للأكسجين، والمتطلبات الخاصة بإلكتروني للهيدروجين. وتكون بعض هذه الروابط مزدوجة لاحتوائها على أربعة إلكترونات، أو ثلاثية؛ لأنها تحتوي على ستة إلكترونات.

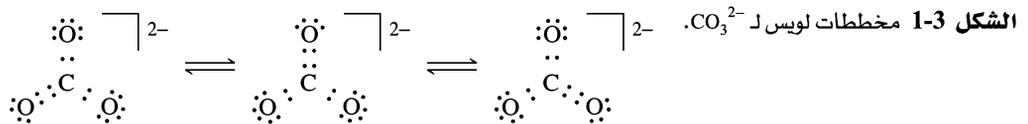


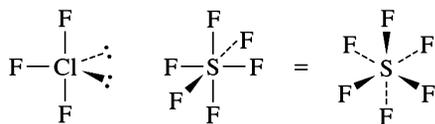
3-1-1 الطنين

إن اختيار الذرة التي ترتبط بروابط مضاعفة يكون عشوائياً في العديد من المركبات. وعند وجود أكثر من خيار، يجب أن يتم رسمها كلها. فمثلاً يبين الشكل 3-1 حاجتنا إلى وجود ثلاثة رسومات (بناءات طنين) لـ CO_3^{2-} لإظهار الرابطة المتعددة في كل من المواقع الثلاث المحتملة في $\text{C}-\text{O}$. وفي حقيقة الأمر، فقد أظهرت الأدلة التجريبية أن روابط $\text{C}-\text{O}$ جميعها متماثلة، وذات طول رابطة يساوي 129 pm وهذه القيمة ما بين 116 pm (طول الرابطة المتعددة) و 143 pm (طول الرابطة الفردية). إذن فليس من بين هذه الرسومات ما يكفي وحده لوصف التركيب الجزيئي الذي هو مزيج من الثلاثة معاً، وليس اتزاناً بينهم. وهذا ما يدعى بالطنين، للدلالة على أن هناك أكثر من طريقة ممكنة لوضع إلكترونات التكافؤ في بناء لويس. ويلاحظ أنه في بناءات الطنين، كما في الشكل 3-1، فإن الإلكترونات ترسم في أماكن مختلفة، في حين تبقى الأنوية الذرية ثابتة في أماكنها.

إن مجموعات CO_3^{2-} و NO_3^- إضافة إلى SO_3 هي متساوية إلكترونياً (أي أن لها البناء الإلكتروني نفسه)، بحيث تكون بناءات لويس متطابقة، باستثناء ما يتعلق بهوية الذرة المركزية.

وتقل طاقة المركب الإلكتروني عندما يكون له عدة بناءات طنين، مما يجعله أكثر استقراراً - كما تقل مستويات الطاقة لجسيمة في صندوق عندما يكون الصندوق أكبر حجماً - وتحتل الإلكترونات حيزاً أكبر.



الشكل 2-3 بناءات ClF_3 و SF_6

2-1-3 الأغلفة الممتدة

عندما لا يكون ممكناً رسم بناء يتفق مع قاعدة الثمانية، فإنه من الضروري زيادة عدد الإلكترونات حول الذرة المركزية. وهذا الخيار متاح لعناصر الدورة الثالثة والدورات الأعلى بحيث يتم استخدام مدارات d لهذا التمدد. وعلى الرغم من أن الأبحاث النظرية الحديثة تشير إلى أن التمدد خارج نطاق مدارات s و p لا يكون ضرورياً لمعظم جزيئات المجموعة الرئيسية².

وفي معظم الحالات، يكون الترابط كاملاً بإضافة إلكترونين، أو أربعة، أو أكثر من ذلك إذا دعت الحاجة. فيلزم وجود عشرة إلكترونات حول ذرة الكلور في ClF_3 ، و 12 إلكترونات حول الكبريت في SF_6 (الشكل 2-3). وتدعى زيادة عدد الإلكترونات الأغلفة الممتدة، أو عدد الإلكترونات المتمددة. وهناك أمثلة لوجود إلكترونات أكثر حول الذرة المركزية مثل IF_7 (14 إلكترونات) و $[TaF_8]^{3-}$ (16 إلكترونات) و $[XeF_8]^{2-}$ (18 إلكترونات). ولكن نادراً ما يكون هناك أكثر من 18 إلكترونات (2 مدارات s، 6 مدارات p، و 10 مدارات d) حول ذرة واحدة في النصف الأعلى من الجدول الدوري. كذلك فإن ازدحام الذرات الخارجية عادة ما يحافظ على عدد أقل من هذا، حتى لذرات أثقل ذات مدارات f المتاحة من ناحية الطاقة.

3-1-3 الشحنة المتعارفة

من الممكن استخدام الشحنات المتعارفة للمساعدة في تقييم بناءات الطنين والتضاريس الجزيئية. ويرد هنا استخدام الشحنات المتعارفة كوسيلة مبسطة لوصف الذرات، تماماً كما كانت ذرة بور وسيلة لوصف التوزيع الإلكتروني في الذرات. وعلى الرغم من عدم اكتمال هاتين الوسيلتين، ووجود طرق جديدة أكثر دقة، إلا أنهما مفيدتان طالما أخذت تحديدهما بعين الاعتبار. إضافة إلى ذلك، قد تساعد الشحنات المتعارفة في تحديد الترابط عند وجود خيارات مضاعفة عن طريق حذف الشكل الأقل احتمالاً إذا أخذت بناءات الطنين بعين الاعتبار. وفي بعض الحالات، تشير إلى وجود روابط مضاعفة تتجاوز تلك المطلوبة من قاعدة الثمانية. ومع ذلك، فمن الضروري أن نتذكر أن الشحنة المتعارفة هي وسيلة لتقييم بناء لويس فقط، وليست مقياساً لأي شحنة فعلية على الذرات.

تعرف الشحنة المتعارفة بأنها الشحنة الإلكترونية الظاهرية لكل ذرة في الجزيء استناداً إلى البناء الإلكتروني النقطي. وتساوي عدد إلكترونات التكافؤ المتاحة لذرة العنصر المنفردة ناقص مجموع ما تملكه الذرة في الجزيء (يحدد بحساب الأزواج الحرة كإلكترونين والأزواج الرابطة كإلكترون واحد لكل ذرة):

$$\text{الشحنة المتعارفة} = \left(\text{عدد إلكترونات التكافؤ لذرة العنصر المنفردة} \right) - \left(\text{عدد الإلكترونات غير المشاركة على الذرة} \right) - \left(\text{عدد الروابط على الذرة} \right)$$

إضافة إلى ذلك، فإن شحنة الجزيء أو الأيون تساوي مجموع الشحنات المتعارفة جميعها. ويتم تفضيل البناءات ذات الشحنات المتعارفة الأقل، بحيث توضع شحنة متعارفة سالبة على العناصر الأكثر كهروسالبية (في الجزء العلوي إلى اليمين في الجدول الدوري)، وكذلك يكون هناك فصل أقل في الشحنات.

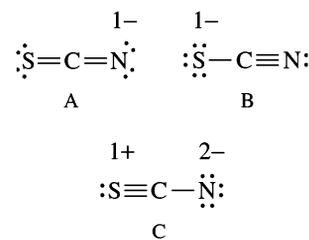
²L. Suidan, J.K. Badenhop, E.D. Glendening, and F. Weinhold, J.Chem. Educ., 1995, 72, 583; J. Cioslowski; and S.T. Mixon, Inorg. Chem., 1993, 32, 3209; E. Magnusson, J.Am. Chem. Soc., 1990, 112, 7940.

يوضح الملحق (د) D أمثلة لحسابات الشحنة المتعارفة لمن يحتاج إلى مزيد من المراجعة. وتوضح الأمثلة الثلاثة التالية استخدام الشحنة المتعارفة في وصف البناء الإلكتروني لكل من SCN^- و CNO^- و OCN^- .

أمثلة:

SCN^- تتفق بناءات الطنين الثلاثة لأيون الثيوسيانات SCN^- مع طريقة الإلكترون النقطية كما هو مبين في الشكل 3-3.

للبناء A شحنة متعارفة سالبة واحدة على ذرة النيتروجين وهي الذرة الأكثر كهروسالبية في الأيون، وبالتالي توافق القواعد المذكورة جيداً. في حين أن البناء B له شحنة متعارفة سالبة واحدة على ذرة S وهي أقل كهروسالبية من N. وكذلك فإن بناء C يحتوي على شحنات -2 على N و +1 على S، مما يتفق مع الكهروسالبية النسبية للذرات، ولكن بشحنة أكبر وفصل أكثر من الحالة الأولى. من ثم فهذا يؤدي إلى أن بناء A هو الأكثر أهمية، ويليه بناء B، ومن ثم تكون مساهمة بناء C هي الأقل. وتتفق أطوال الروابط في جدول 1-3 مع هذا الاستنتاج بحيث تكون أطوال الروابط بين كل من البناءين A و B. كما يتوافق المركب الناتج HNCS عن برتنة (Protonation) الأيون مع الشحنة السالبة على N في SCN^- . وتتوافق أطوال الروابط في HNCS، وهي روابط مضاعفة، مع البناء $H-N=C=S$.



الشكل 3-3 بناءات الطنين للثيوسيانات SCN^-

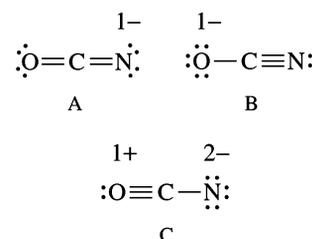
الجدول 1-3
جدول لأطوال الروابط C—N و S—C (pm)

C—N	S—C	
117	165	SCN^-
122	156	HNCS
147	181	رابطة أحادية
128 تقريباً	155	رابطة ثنائية
116		رابطة ثلاثية

المصدر:

A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry* 5th ed., Oxford university Press, New York, 1984, pp. 807, 926, 934 – 936.

OCN^- لأيون السيانات OCN^- المتكافئ إلكترونياً (الشكل 4-3) الاحتمالات نفسها، ولكن الكهروسالبية الأكبر ل O تجعل البناء B أكثر أهمية عنه في الثيوسيانات. ويحتوي الشكل المبرتن على HNCO 97% و HOCN 3% وهو ما يتفق مع بناء A وبمساهمة قليلة من B. وتتوافق أطوال الروابط في OCN^- و HNCO في جدول 2-3 مع هذه الصورة، ولكن ليس بشكل كلي.



الشكل 4-3 بناءات الطنين للسيانات OCN^- .

الجدول 2-3
جدول لأطوال الروابط C—N و O—C (pm)

C—N	O—C	
121	113	OCN^-
120	118	HNCO
147	143	رابطة أحادية
128 تقريباً	119	رابطة ثنائية
116	113	رابطة ثلاثية

المصدر:

A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, New York, 1984, pp 807, 926, 933 – 934; R.J. Gillespie and P.L.A. Popelier, *Chemical Bonding and Molecular Geometry*, Oxford University Press, New York, 2001, p.117.

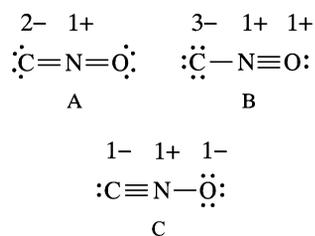
CNO^- يمكن رسم ثلاثة بناءات مشابهة لأيون الفولينات المتشكل CNO^- (الشكل 3-5)، ولكن الشحنات المتعارفة الناتجة غير محتملة. فليس أي من هذه البناءات معقولاً؛ وذلك لأن ترتيب الكهروسالبية هو $C < N < O$ من ثم يتوقع أن يكون الأيون غير مستقر.

إن الأملاح المعروفة الحرة للفولينات هي أملاح الزئبق والفضة، وكلاهما قابل للانفجار. ويتفق حمض الفولينييك $HCNO$ ، وهو خطي ويكون في الحالة الغازية، مع بناء C . وتعرف المعقدات التناسقية لـ CNO^- مع العديد من الفلزات الانتقالية ببناءات $MCNO$.³

تمرين 1-3

استخدم المخططات الإلكترونية النقطية والشحنات المتعارفة لإيجاد رتبة الرابطة في كل من POF_3 ، و SOF_4 ، و SO_3F^- .

قد يكون لبعض الجزيئات بناءات إلكترونية نقطية مرضية، ولكن تركيبها يكون أفضل بوجود الأغلفة الممتدة، وأخذ الشحنات المتعارفة بعين الاعتبار. ففي كل من الحالات الموجودة في جدول 3-6، نجد أن البناءات الملاحظة تتوافق مع الأغلفة الممتدة على الذرة المركزية، وكذلك مع بناء الطنين الذي يحتوي روابط مضاعفة لتقليل الشحنات المتعارفة. وقد تؤثر الروابط المتعددة في أشكال الجزيئات أيضاً.



الشكل 3-5 بناءات الطنين للفولينات CNO^-

التوسع			حالة الثبات				
الموسع	الشحنة الرئيسية	الذرة	الشحنة الرئيسية	الذرة	الذرة	الجزيء	
12	0	S	$\begin{array}{c} \ddot{N} \\ \\ \ddot{F}-S-\ddot{F}: \\ \\ \ddot{F}: \end{array}$	2+	S	$\begin{array}{c} \ddot{N}: \\ \\ \ddot{F}-S-\ddot{F}: \\ \\ \ddot{F}: \end{array}$	SNF_3
	0	N		2-	N		
12	0	S	$\begin{array}{c} \ddot{O} \\ \\ \ddot{Cl}-S-\ddot{O}: \\ \\ \ddot{Cl}: \end{array}$	2+	S	$\begin{array}{c} \ddot{O}: \\ \\ \ddot{Cl}-S-\ddot{O}: \\ \\ \ddot{Cl}: \end{array}$	SO_2Cl_2
	0	O		1-	O		
14	0	Xe	$\begin{array}{c} \ddot{O} \\ \\ \ddot{O}=\ddot{Xe}=\ddot{O}: \end{array}$	3+	Xe	$\begin{array}{c} \ddot{O}: \\ \\ \ddot{O}-\ddot{Xe}-\ddot{O}: \end{array}$	XeO_3
	0	O		1-	O		
12	0	S	$\begin{array}{c} \ddot{O} \\ \\ \ddot{O}-S-\ddot{O}: \\ \\ \ddot{O}: \end{array}$	2+	S	$\begin{array}{c} \ddot{O}: \\ \\ \ddot{O}-S-\ddot{O}: \\ \\ \ddot{O}: \end{array}$	SO_4^{2-}
	0,1-	O		1-	O		
10	0	S	$\begin{array}{c} \ddot{O} \\ \\ \ddot{O}-S-\ddot{O}: \end{array}$	1+	S	$\begin{array}{c} \ddot{O}: \\ \\ \ddot{O}-S-\ddot{O}: \end{array}$	SO_3^{2-}
	0,1-	O		1-	O		

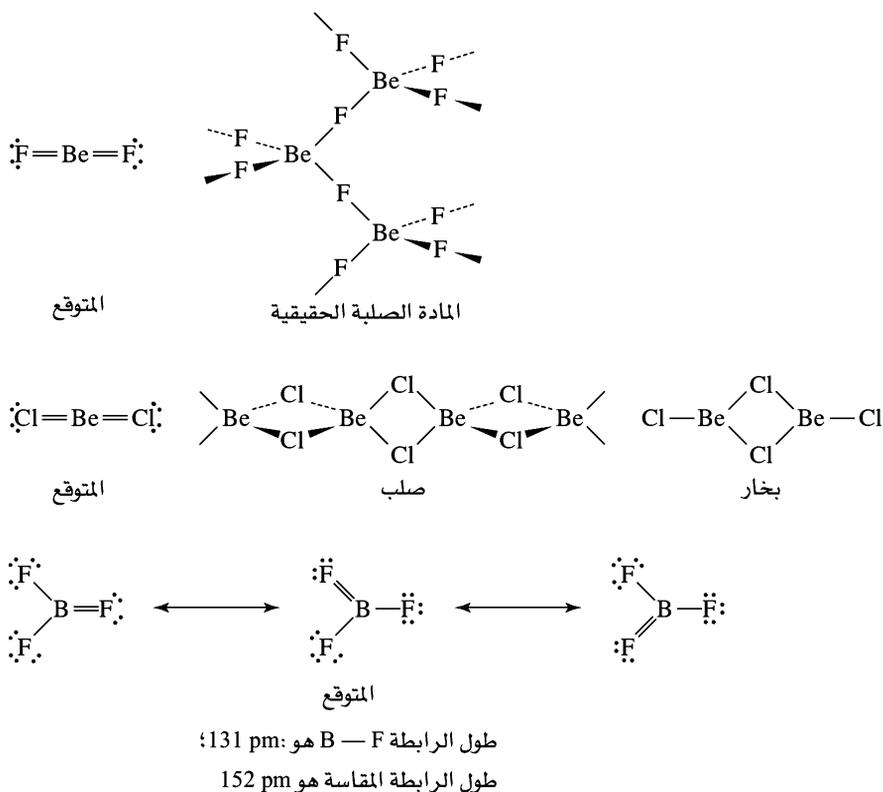
الشكل 3-6 الشحنات المتعارفة والأغلفة الممتدة.

³ A.G. Sharpe, "Cyanides and Fulminates," in Comprehensive Coordination Chemistry, G. Wilkinson, R.D. Gillard, and J.S. McCleverty, eds., Pergamon Press, New York, 1987, Vol. 2, pp. 12-14.

3-1-4 الروابط المتعددة في مركبات Be و B

يبدو أن عدة جزيئات مثل BeF_2 ، و BeCl_2 ، و BF_3 تتطلب روابط مضاعفة للوفاء بشروط قاعدة الثمانية في Be و B على الرغم من أننا لا نتوقع عادة وجود روابط مضاعفة للفلور والكلور. فتحتوي البناءات اللازمة لتقليل الشحنات المتعارفة لهذه المركبات على أربعة إلكترونات فقط في غلاف التكافؤ لذرة Be، وستة إلكترونات في غلاف التكافؤ لذرة B. أي أنها أقل من الثمانية المعتادة في كلا الحالتين.

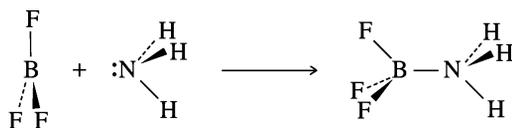
ويتنبأ البديل عن ذلك، والذي يتطلب وجود ثمانية إلكترونات حول الذرة المركزية، بوجود روابط مضاعفة، بحيث يكون BeF_2 مماثلاً لـ CO_2 ، و BF_3 مماثلاً لـ SO_3 (الشكل 3-7). ومع ذلك تتجم عن هذه البناءات شحنات متعارفة لا تتلاءم مع القواعد المعتادة (-2 على Be و +1 على F في BeF_2 و -1 على B و +1 على F ذات الرابطة المتعددة في BF_3).



ولم يحدد تجريبياً ما إذا كانت أطوال الروابط في BeF_2 و BeCl_2 هي لروابط مضاعفة لتعذر إيجاد روابط مضاعفة بشكل مؤكد وواضح للمقارنة. وتتكون شبكة معقدة في الحالة الصلبة برقم تناسقي 4 لذرة Be (الشكل 3-7). ويميل مركب BeCl_2 إلى الاتحاد بشكل ثنائي مكوناً بناءً ذا رقم تناسقي 3 في الحالة الغازية. ولكن يوجد المركب الأحادي الخطي أيضاً عند درجات حرارة عالية، حيث لا يتمتع هذا المركب الأحادي بالاستقرار؛ لأن ذرات الهالوجين في المركب الثنائي أو البوليمر تشارك أزواجاً حرة مع ذرة Be، وتجعلها أقرب للبناء الثماني. ولا يزال المركب الأحادي يرسم في كثير من الأحيان كبناء ذي روابط فردية بأربعة إلكترونات حول البيريليوم، مع القابلية لقبول المزيد من الأزواج الحرة لمركبات أخرى (سلوك حمض لويس، الذي سيناقش في الفصل السادس).

وتكون أطوال الروابط في مركبات ثلاثي هاليد البورون جميعها أقصر من تلك المتوقعة للروابط الفردية. ولذا تبدو خاصية الرابطة المتعددة الجزيئية المتنبأ بها معقولة على الرغم من الشحنات المتعارفة. وتدعم حسابات

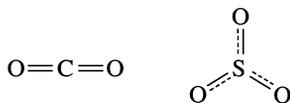
المدارات الجزيئية لهذه المركبات خاصة الرابطة المتعددة بشكل كبير. ومن جهة أخرى، ترتبط هذه المركبات بسهولة مع مركبات أخرى تساهم بزواج حر من الإلكترونات (قواعد لويس) مشكلة بناءً رباعي الأوجه، بشكل تقريبي، ذا أربع روابط:



وترسم في كثير من الأحيان بستة إلكترونات فقط حول البورون بسبب هذا الميل. ومن مركبات البورون الأخرى التي لا توائم البناءات الإلكترونية البسيطة الهيدريدات مثل B_2H_6 ، وعدد كبير من مركبات أكثر تعقيداً، والتي ستناقش في الفصلين الثامن والخامس عشر.

توفر نظرية التنافر بين أزواج إلكترونات مدار التكافؤ (VSEPR) طريقة للتنبؤ بأشكال المركبات بناءً على التنافر الكهروستاتيكي بين أزواج الإلكترونات.

تم وصف هذه النظرية من قبل سدجويك، وباويل⁴ في عام 1940 ومن ثم طُوِّرت لاحقاً من قبل جيلسبي، ونايهولم⁵ عام 1957. وعلى الرغم من سهولة نهج هذه الطريقة القائم على بناءات لويس الإلكترونية النقطية، فإن طريقة VSEPR تتنبأ بأشكال يمكن مقارنتها بشكل تقضيي مع تلك المحددة تجريبياً. ومع ذلك فهذا النهج يوفّر في أحسن حالاته أشكالاً تقريبية للجزيئات، وليس صورة كاملة للترابط. ويعدّ الحيويد باستخدام أشعة إكس الطريقة الأكثر شيوعاً لتحديد البناءات الفعلية، إضافة إلى الحيويد الإلكتروني، والحيويد النيوتروني، والعديد من أنواع التحليل الطيفي⁶. وسنقدم في الفصل الخامس بعض النقاش الخاص بالمدارات الجزيئية لبعض المركبات البسيطة. تتنافر الإلكترونات مع بعضها بسبب شحنتها السالبة، وتجبرها قوانين ميكانيكا الكم على البقاء قريبة من بعضها في الأزواج الرابطة، أو الأزواج الحرة، ولكن كل زوج يتنافر مع الأزواج الأخرى. لذلك وطبقاً لنظرية VSEPR، فإن الجزيئات تتخذ أشكالاً بحيث تبتعد أزواج إلكترونات مدار التكافؤ عن بعضها بأكثر قدر مستطاع. ويمكن وصف الجزيء بالصيغة العامة AX_mE_n ، حيث A هي الذرة المركزية، وB تمثل زوجاً حرّاً من الإلكترونات، ويمثل الرقم الحجمي ($SN = m + n$) عدد المواقع التي تحتلها ذرات أو أزواج حرة حول الذرة المركزية، فتساوى تقريباً الروابط والأزواج الحرة في تأثيرها على الشكل الجزيئي.



تركيب ثاني أكسيد الكربون مثال لموقعي ترابط ($SN = 2$) على الذرة المركزية، وبروابط مضاعفة على كل جهة. ويجب أن تكون الإلكترونات في كل رابطة مضاعفة بين C و O، بحيث يجبر التنافر بين إلكترونات الروابط المتعددة على تكوين بناء خطي للمركب. ولمركب ثلاثي أكسيد الكبريت ثلاثة مواقع للترابط ($SN = 3$) وبصفة الرابطة المتعددة الجزيئية في كل منها. وتكون المواقع المفضلة للأكسجين في هذا المركب زوايا مثلث متساوي الأضلاع،

⁴N.V. Sidgwick and H.M. Powell, *Proc. R. Soc.*, 1940, A176, 153.

⁵R.J.Gillespie and R.S. Nyholm, *Q.Rev.Chem.Soc.*, 1957, XI, 339m.

ويوجد وصف كامل وواضح للمبادئ والعديد من الأمثلة غير المذكورة هنا في المرجع:

R.J.Gillespie, *J. Chem. Educ.*, 1970, 47, 18.

⁶G.M.Barrow, *Physical Chemistry*, 6th ed., McGraw-Hill, New York, 1988, pp. 567-699; R.S. Drago, *Physical Methods for Chemists*, 2nd ed., Saunders college Publishing, Philadelphia, 1977, pp.689-711.

2-3

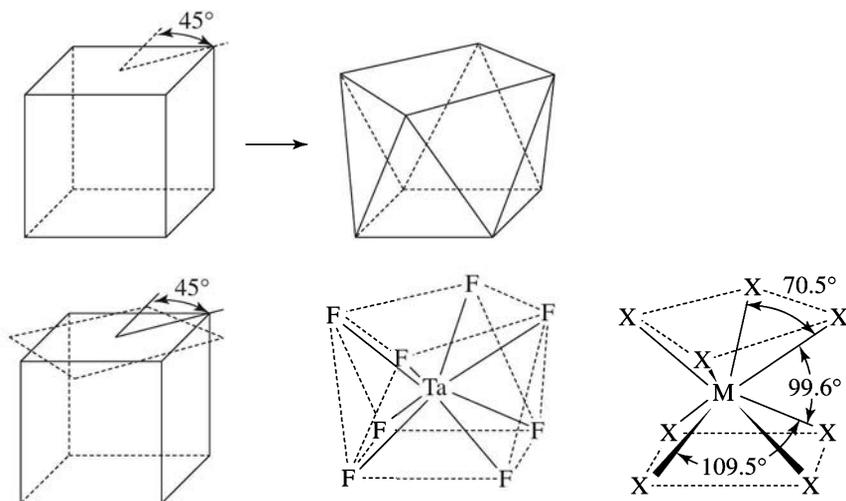
نظرية التنافر بين أزواج إلكترونات مدار التكافؤ

بحيث تساوي الزاوية 120° O—S—O. ولا تؤثر الروابط المتعددة في الشكل؛ لأنها مشتركة بالتساوي في الروابط الثلاثة. ويتم استخدام النمط نفسه بإيجاد بناء لويس، ومن ثم مطابقتها للشكل الذي يقلل طاقة التنافر للإلكترونات الرابطة في حالات الرقم الحجمي 4، و5، و6، و7، و8، كما يبين الشكل 3-8.

عدد التشعبات	الشكل الهندسي	أمثلة	زوايا الروابط المقاسة
2	خطي	CO ₂	180°
3	مثلث في سطح مستو	SO ₃	120°
4	رباعي الأوجه	CH ₄	109.5°
5	ثنائي الهرم ثلاثي الأوجه	PCl ₅	120°, 90°
6	ثمانى الأوجه	SF ₆	90°
7	ثنائي الهرم خماسي الأوجه	IF ₇	72°, 90°
8	منشور رباعي القاعدي	TaF ₈ ³⁻	70.5°, 99.6°, 109.5°

الشكل 3-8 توقعات VSEPR

وتكون البناءات المحتوية على اثنين، أو ثلاثة، أو أربعة، أو ستة، من أزواج الإلكترونات نظامية بالكامل بحيث تكون الزوايا والأبعاد متساوية. ولكن البناءات ذات الأرقام التناسقية 5 و7 لا تكون ذات أبعاد وزوايا متناسقة لعدم وجود متعدد أوجه نظامي بهذه الأعداد من الرؤوس. وتتخذ مركبات الرقم التناسقي 5 بناءً ثنائي الهرم الثلاثي بمستوى مثلثي مركزي من ثلاثة مواقع، إضافة إلى موقعين آخرين أعلى المستوى وأسفله. ويكون لمركبات الرقم التناسقي 7 بناءً ثنائي الهرم الخماسي، بمستوى خماسي من خمسة مواقع، وموقعين أعلى مركز المستوى وأسفله. ويكون بناء معكوس المنشور الرباعي (SN = 8) مشابهاً لمكعب تم تدوير وجهه العلوي والسفلي بزاوية 45° ليتكون تركيب معكوس المنشور كما في الشكل 3-9. ويحتوي على ثلاث زوايا مختلفة لذرات الفلور المتجاورة.

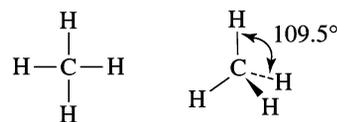


الشكل 3-9 تحويل مكعب إلى معكوس منشور رباعي.

إن تماثل مجموعة $[\text{TaF}_8]^{3-}$ هو منشور عكسي رباعي، ولكن بصورة مشوهة عن الشكل المثالي في الحالة الصلبة⁷. (يحتوي المكعب البسيط على زوايا 109.5° و 70.5° بين ركنين ومركز المكعب؛ لأن كل الحواف متساوية، ومن الممكن أن تأخذ الوجه العلوي أو السفلي كوجه مربع).

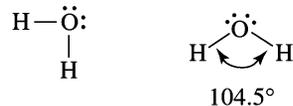
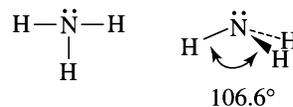
3-2-1 تنافر الأزواج الحرة.

يجب أن نتذكر دائماً أننا نحاول بشكل دائم مطابقة تفسيراتنا مع البيانات التجريبية. ويكون التفسير المفضل حالياً هو الذي يوائم البيانات، ولكن يتم اقتراح نظريات جديدة وتجربتها بشكل مستمر. ومن غير المحتمل أن تتجح طريقة بسيطة مع كل البناءات الذرية والجزيئية بسبب تنوعها الكبير. وعلى الرغم من أن الأفكار الأساسية للبناءات الذرية والجزيئية تكون بسيطة نسبياً، إلا أن تطبيقها على مركبات معقدة لا يكون بالبساطة نفسها. ومن المفيد أيضاً أن نضع نصب أعيننا أنه في حالات كثيرة لا يلزم عادة التنبؤ بقيم الزوايا بشكل دقيق. وفي تقريب أولي، فإنه من الممكن التعامل مع الأزواج الحرة، والروابط الأحادية والمتعددة، والثلاثية، بشكل يماثل توقع الأشكال الجزيئية. ومع ذلك، يمكن الحصول على توقعات أفضل للأشكال الكلية إذا أخذنا بعين الاعتبار بعض الاختلافات المهمة بين الأزواج الحرة والأزواج الرابطة. وتكون هذه الطرق كافية لإظهار التوجهات، وتفسير الترابط، كما في تفسير سبب كون الزاوية في $\text{H} - \text{N} - \text{H}$ أصغر من زاوية رباعي الأوجه في الميثان، وأكبر من زاوية $\text{H} - \text{O} - \text{H}$ في الماء.



الرقم الحجمي = 4

توضح المركبات المتساوية إلكترونياً CH_4 ، و NH_3 ، و H_2O (الشكل 3-10) تأثير الأزواج الحرة في الشكل الجزيئي. فالميثان يحتوي على أربع روابط متطابقة بين الكربون وكل من ذرات الهيدروجين. وعندما تترتب أربعة أزواج من الإلكترونات بعيداً عن بعضها قدر الإمكان، تكون النتيجة شكلاً رباعي الأوجه المعروف، بزوايا $\text{H} - \text{C} - \text{H}$ مساوية لـ 109.5° وأربع روابط متطابقة.



الشكل 3-10 أشكال الميثان والأمونيا والماء.

إن ثلاثة من أزواج الإلكترونات الأربعة حول الذرة المركزية في الأمونيا هي أزواج رابطة بين N، و H، ولكن الزوج الرابع هو زوج حر على ذرة النيتروجين. وتشكل الأنوية هرمًا ثلاثيًا بثلاثة أزواج رابطة. ومع وجود الزوج الحر، يكون الشكل أقرب إلى رباعي الأوجه. وتكون هذه الأزواج الرابطة محصورة في المناطق بين ذرات H، و N؛ بسبب انجذاب كل من هذه الأزواج الثلاثة لنواتين موجبتين (H و N). ومن جهة أخرى، يتركز الزوج الحر على ذرة النيتروجين دون وجود نواة أخرى لتحصره في حيز ضيق في الفراغ. وبالتالي، فإن هذا الزوج الحر يميل للانتشار ليحتل حيزًا أكبر في الفراغ حول النيتروجين وبشكل أكبر من الأزواج الرابطة. وكنتيجة لذلك، تكون الزاوية $H - N - H$ 106.6° ، أقل بـ 3° تقريبًا من الزوايا في الميثان. وتنطبق المبادئ نفسها على جزيء الماء؛ بحيث يوجد زوجان رابطان وزوجان حران يتنافران مع بعضهما. وتتخذ أزواج الإلكترونات أيضًا تركيبًا قريبًا من رباعي الأوجه، بحيث تترتب الذرات على شكل حرف V. ولا يمكن قياس زاوية أكبر تتأفر بين الزوجين الحرين بشكل مباشر. ومع ذلك، يكون التنافر بين زوج حر وزوج رابط ($lp-bp$) أكبر من التنافر بين زوجين رابطتين ($bp-bp$). وبالنتيجة تكون الزاوية $H - O - H$ 104.5° فقط، وهي أقل بـ 2.1° من زوايا الأمونيا. وكنتيجة نهائية يمكننا توقع أشكال جزيئية تقريبية بتخصيص حيز أكبر لأزواج الإلكترونات الحرة؛ لأنها تنجذب نحو نواة واحدة بدلًا من نواتين، فتكون قادرة على الانتشار، واحتلال حيز أكبر.

الرقم الحجمي = 5

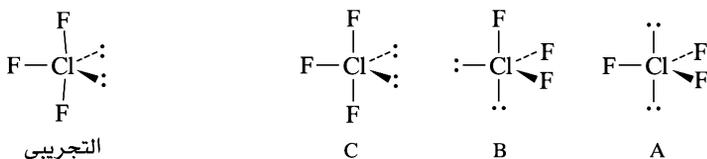
يوجد موقعان ممكنان للأزواج الحرة في شكل ثنائي الهرم الثلاثي وهما: المحوري والاستوائي. فعند وجود زوج حر واحد (في SF_4 على سبيل المثال)، يحتل الزوج الحر موقعًا استوائيًا، مما يوفر للزوج الحر مزيدًا من الفراغ، ويقلل التأثيرات بينه وبين الأزواج الرابطة. أما إذا كان الزوج الحر محوريًا، فسيكون هناك ثلاثة تأثيرات بزوايا 90° مع الأزواج الرابطة، في حين سيكون له تأثيران فقط عندما يكون استوائيًا، كما هو مبين في الشكل 3-11. ويكون البناء الفعلي مشوهًا؛ نتيجة انتشار الزوج الحر في الفراغ وضغطه لبقية الجزيء بشكل فعال.

يقدم ClF_3 مثالاً ثانيًا لتوضيح تأثير الأزواج الحرة في المركبات ذات الرقم الحجمي 5. يوجد ثلاثة بناءات ممكنة لـ ClF_3 كما هو مبين في الشكل 3-12. تمت الإشارة للأزواج الحرة في الشكل برمز lp وللأزواج الرابطة برمز bp .

وتكون التأثيرات بين الأزواج الحرة هي العامل الأهم في تحديد بناءات الجزيئات، تليها في الأهمية التأثيرات بين الأزواج الحرة مع الأزواج الرابطة. إضافة إلى ذلك، تكون التأثيرات ذات الزوايا 90° ، أو أقل هي الأكثر أهمية، في حين تؤثر الزوايا الأكبر بصورة أقل. ففي مركب ClF_3 ، يمكن حذف البناء B سريعًا بسبب تأثر $lp-lp$ ذي الزاوية 90° . وتكون زوايا $lp-lp$ أكبر في A، و C. لذا يجب أن يبنى الاختيار على زوايا $lp-bp$ ، و $bp-bp$. بسبب الأهمية



الشكل 3-11 بناء SF_4



التجريبي	المحسوب			
	C	B	A	
لا يمكن حسابه (تحديده)	120°	90°	180°	$lp-lp$
لا يمكن حسابه (تحديده)	4 عند 90°	3 عند 90°	6 عند 90°	$lp-bp$
2 عند 87.5°	2 عند 120°	2 عند 120°		
محوري Cl—F 169.8 pm	2 عند 90°	2 عند 90°	3 عند 120°	$bp-bp$
استوائي Cl—F 159.8 pm		1 عند 120°		

الشكل 3-12 البناءات الممكنة لـ ClF_3

الكبرى لزوايا $lb-bp$. يتم تفضيل بناء C (الذي يحتوي فقط على أربعة تأثيرات $lp-bp$ ذات زوايا 90°) على بناء A (الذي يحتوي على ستة تأثيرات). وقد أثبتت التجارب أن البناء يستند إلى C، بتشويهاً طفيفة سببها الأزواج الحرة. ويسبب التنافر بين الزوج الحر والزوج الرابط في زيادة زوايا $lb-bp$ إلى زوايا أكبر من 90° ، وتقل زوايا $bp-bp$ إلى أقل من 90° (تحديداً). كذلك تظهر أبعاد الرابطة Cl—F التأثيرات التنافرية بحيث تكون ذرة الفلور المحورية (90° تقريباً لزوايا $lp-bp$) مساوية لـ 169.8 pm ، وذرة الفلور الاستوائية (في المستوى نفسه مع زوجين حرين) بطول 159.8 pm ⁸. ولا يمكن تحديد الزوايا المحتوية على أزواج حرة بشكل تجريبي. فتم حساب الزوايا في الشكل 12-3 بافتراض أقصى تماثل يتفق مع الشكل التجريبي.

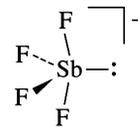
يبين الشكل 13-3 أمثلة إضافية لبناءات محتوية على أزواج حرة. لاحظ أنه في البناءات المستندة إلى ترتيب ثنائي الهرم الثلاثي لأزواج إلكترونات الذرة المركزية، فإن الأزواج الحرة دائماً توضع في المستوى الاستوائي كما في SF_4 ، و BrF_3 ، و XeF_2 . وهي الأشكال التي تقلل التنافر بين الأزواج الحرة، وكذلك بين الأزواج الحرة والأزواج الرابطة. وتدعى هذه الأشكال بشكل السيسو (SF_4) وشكل T المشوه (BrF_3) وشكل خطي (XeF_2)

عدد أزواج الإلكترونات المفردة في الذرة			لا يوجد	عدد التشعبات
3	2	1		
			$:\ddot{\text{Cl}}=\text{Be}=\ddot{\text{Cl}}:$	2
				3
				4
				5
				6

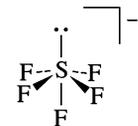
الشكل 13-3 بناءات محتوية على أزواج حرة.

أمثلة

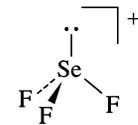
SbF_4^- وله زوج حر واحد حول Sb ، ويشابه بناؤه بناء SF_4 ، بحيث يحتل الزوج الحر الموقع الاستوائي. ويسبب هذا الزوج الحر تشويهاً كبيراً بحيث تكون زاوية F—Sb—F (الموقع المحوري) مساوية لـ 155° وزاوية F—Sb—F (الاستوائي) مساوية لـ 90° .



SF_5^- وله زوج حر، ويستند بناؤه إلى شكل ثماني الأوجه، بحيث يكون الأيون مشوهاً بسبب الزوج الحر كما في IF_5 .



SeF_3^+ وله زوج حر واحد. ويقلل الزوج الحر زاوية الرابطة F—Se—F بشكل كبير إلى 94° .



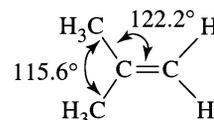
تمرين 2-3

توقع بناءات الأيونات التالية. أضف وصفاً للتشوهات عن الزوايا المثالية (مثلاً تكون الزاوية أقل من 109.5° بسبب.....)



2-2-3 الروابط المتعددة

يعدّ نموذج VSEPR الروابط المتعددة والثلاثية بأنها تحتوي على تأثيرات تنافرية أكثر بقليل من الروابط الأحادية؛ بسبب التأثير التنافري للإلكترونات π . فعلى سبيل المثال، تكون الزاوية $\text{H}_3\text{C—C—CH}_3$ في $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ أصغر، والزاوية $\text{H}_3\text{C—C}=\text{CH}_2$ أكبر من الزاوية الثلاثية 120° (شكل 3-14) ⁹.



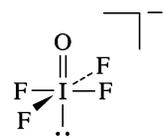
يبين الشكل 3-15 أمثلة إضافية على تأثير الروابط المتعددة على الشكل الجزيئي. حيث تبني مقارنة الشكلين 3-14، و3-15 أن الروابط المتعددة تميل إلى احتلال الأماكن نفسها التي يحتلها زوج الإلكترونات غير المشترك فعلى سبيل المثال تكون الروابط المتعددة في ذرة الأكسجين في المركبات SOF_4 ، و ClO_2F_3 ، و XeO_3F_2 جميعها استوائية. كما هو الحال مع أزواج الإلكترونات المفردة في المركبات المشابهة ذات أعداد روابط في SF_4 ، BrF_3 ، XeF_2 · كذلك تميل الروابط المتعددة، كما هي حال الأزواج الحرة، في احتلال حيز أكبر من الروابط الأحادية. وبالتالي تسبب تشوهات وتضغط باقي الجزيء مع بعضه. وفي المركبات التي تحتوي على كل من الأزواج الحرة والروابط المتعددة، يتنافس كلاهما على مزيد من الحيز لإشغاله. كما في الأمثلة المبينة في الشكل 3-16.

الشكل 3-14 زوايا الروابط في $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$

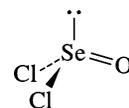
أمثلة

HCP وهو خطي مثل HCN ، برابطة ثلاثية $\text{H—C} \equiv \text{P}$

IOF_4^- له زوج حر على الجهة المعاكسة للأكسجين، حيث يكون للزوج الحر تأثير تنافري أكثر بقليل من الرابطة المتعددة على الأكسجين. ويكون معدل الزاوية O—I—F مساوياً لـ 89° (لأن الأكسجين أقل كهروسالبية من الفلور، فتضعه الصفة التنافرية الإضافية لرابطة I=O مقابلاً للزوج الحر).



SeOCl_2 له زوج حر ورابطة مضاعفة على ذرة الأكسجين. حيث يكون للزوج الحر تأثير أكبر من تأثير الرابطة المتعددة على الأكسجين. وبالتالي تقل الزوايا Cl—Se—Cl إلى 97° وإلى Cl—Se—O إلى 106° .



تمرين 3-3

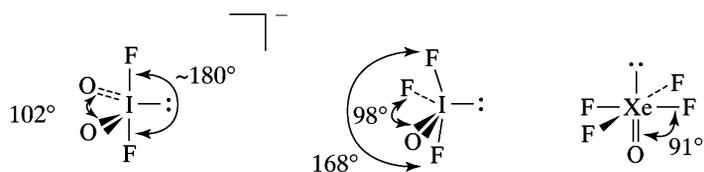
توقع بناءات المركبات التالية. بين اتجاه التشويه عن البناءات النظامية:



عدد الروابط العديدة الروابط المفردة				عدد التشعبات
4	3	2	1	
		O=C=O		2
				3
				4
				5
				6

* لم يتم تحديد الزوايا في هذه المركبات بشكل دقيق. ومع ذلك فإن القياسات التحليلية الطيفية تتوافق مع البناءات المبينة.

الشكل 3-15 بناءات تحتوي على روابط مضاعفة



الشكل 3-16 بناءات تحتوي على كل من الأزواج الحرة والروابط المتعددة.

3-2-3 الكهروسالبية وتأثيرات الحجم الذري

تم ذكر الكهروسالبية سابقاً باستعمالها كدليل في نقاشات الشحنة المتعارفة. وقد تلعب دوراً مهماً في تحديد ترتيب الذرات الخارجية حول الذرة المركزية وفي التأثير على الزوايا. ويكون تأثير كل من الكهروسالبية والحجم الذري موازياً بعضه لبعض في كثير من الأحيان. إلا أنه قد يكون متعاكساً في بعض الحالات؛ بحيث تبدو الكهروسالبية على أنها العامل السائد. ويحتوي جدول 3-3 بيانات ممكن استخدامها في هذا النقاش.

الجدول 3-3
الكهروسالبية (مقياس باولنج)

18	17	16	15	14	13	12	2	1
He 4.160								H 2.300
Ne 4.787	F 4.193	O 3.610	N 3.066	C 2.544	B 2.051		Be 1.576	Li 0.912
Ar 3.242	Cl 2.869	S 2.589	P 2.253	Si 1.916	Al 1.613		Mg 1.293	Na 0.869
Kr 2.966	Br 2.685	Se 2.424	As 2.211	Ge 1.994	Ga 1.756	Zn 1.588	Ca 1.034	K 0.734
Xe 2.582	I 2.359	Te 2.158	Sb 1.984	Sn 1.824	In 1.656	Cd 1.521	Sr 0.963	Rb 0.706
Rn (2.60)	At (2.39)	Po (2.19)	Bi (2.01)	Pb 1.854	Tl 1.789	Hg 1.765	Ba 0.881	Cs 0.659

المصدر: J.B.Mann, T.L.Meek, and L.C. Allen, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 2780, Table2

مقاييس الكهروسالبية

تم تقديم فكرة الكهروسالبية من قبل لينوس باولنج في ثلاثينيات القرن العشرين كوسيلة لوصف طاقة الرابطة. وتكون طاقة الرابطة للروابط القطبية (المتكونة من ذرات مختلفة الكهروسالبية) أكبر من معدل طاقات الرابطة لنوعين في كل منهما ذرتان متماثلتان. فمثلاً طاقة الرابطة في HCl هي 428 kJ/mol مع القيمة المحسوبة وهي 336 kJ/mol من معدل طاقة الرابطة لـ H₂ (432 kJ/mol) و Cl₂ (240 kJ/mol). وقد حسب باولنج قيم الكهروسالبية من بيانات شبيهة بهذه البيانات، بحيث يمكن استخدامها لتوقع طاقات روابط أخرى.

تم إيجاد قيم أحدث من الخواص الجزيئية الأخرى، وكذلك من الخواص الذرية مثل طاقة التأين والألفة الإلكترونية. وبغض النظر عن طريقة الحساب، يتم مواءمة المقياس المستخدم ليعطي قيماً قريبة من قيم باولنج ليسمح بمقارنة أفضل. ويلخص جدول 3-4 الطرق التي استخدمت لتحديد مقاييس مختلفة.

الجدول 4-3
مقاييس الكهروسالبية

المؤلف الرئيس	طرق الحساب أو الوصف
باولنج ¹⁰	طاقة الرابطة.
ميليكان ¹¹	متوسط الألفة الإلكترونية وطاقة التأين
الرد وروتشو ¹²	الجذب الكهروستاتيكي المناسب مع Z^*/r^2
ساندرسون ¹³	الكثافة الإلكترونية للذرة.
بيرسون ¹⁴	متوسط الألفة الإلكترونية وطاقة التأين.
ألين ¹⁵	متوسط طاقة إلكترونات مدار التكافؤ وطاقة التوزيع
جاي ¹⁶	كهروسالبية المدارات

¹⁰L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., 1960, Cornell University Press, Ithaca, NY; A.L. Allred, J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, 17, 215.¹¹R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 1934, 2, 782; 1935, 3, 573; W. Moffitt, Proc. R. Soc. (London), 1950, A202, 548; R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, and W.E. Palke, J. Chem. Phys., 1978, 68, 3801-3807; R. G. Pearson, Inorg. Chem., 1988, 27, 734-740; S. G. Bratsch, J. Chem. Educ., 1988, 65, 34-41, 223-226.¹²A. L. Allred and E. G. Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, 5, 264.¹³R. T. Sanderson, J. Chem. Educ., 1952, 29, 539; 1954, 31, 2, 238; *Inorganic Chemistry*, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1967.¹⁴R. G. Pearson, Acc. Chem. Res., 1990, 23, 1.¹⁵L. C. Allen, J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 9003; J. B. Mann, T. L. Meek, and L. C. Allen, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 2780; J. B. Mann, T. L. Meek, E. T. Knight, J. F. Capitani, and L. C. Allen, J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 5132.¹⁶J. Hinze and H. H. Jaffé, J. Am. Chem. Soc., 1962, 84, 540; J. Phys. Chem., 1963, 67, 1501; J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Harper & Row, New York, 1983, pp. 152-156.

يبين الملحق B-4 قيم الكهروسالبيية لمجموعة أكبر من العناصر. ومن الممكن استخدام أي مجموعة لتوقع الزوايا والأشكال الجزيئية. ويكون استخدام مجموعات محددة أكثر إفادة لحساب الخواص التي أعدت لها. ويبين الشكل 1-8 تمثيلاً بيانياً للكهروسالبيية.

تتطلب حسابات الكهروسالبيية من طاقة الرابطة أخذ المتوسط لعدد من المركبات لإلغاء الشكوك التجريبية وتأثيرات فرعية أخرى. ومن الممكن حساب الطرق التي تستخدم طاقة التأين وخواص ذرية أخرى بشكل مباشر. نجد أن قيم الكهروسالبيية المدرجة هنا وفي ملحق B-4 مناسبة لمعظم الاستخدامات، ولكن قد تختلف القيم الفعلية للذرات في الجزيئات عن هذا المتوسط بشكل يعتمد على بيئتها الإلكترونية.

يتفق العديد من المهتمين بالكهروسالبيية من حيث اعتمادها على بناء الجزيء والذرة. واستعمل جاي في هذه الفكرة لتطوير نظرية الكهروسالبيية للمدارات بدلاً من الذرات. وتقيد مثل هذه النظريات في الحسابات التفصيلية للخواص التي تتغير بتغيرات حادة في البناء، ولكن لن نناقش هذا الجانب أبعد من ذلك.

ويكون الفرق بين القيم على اختلاف المقاييس قليلاً نسبياً، ما عدا تلك الخاصة بالفلزات الانتقالية¹⁷. وتعطي جميعها النتائج نفسها في النقاشات النوعية، وهو الأسلوب الذي يستخدمه الكيميائيون لها.

تذكر أن قيم الكهروسالبيية جميعها هي مقياس لمقدرة الذرة على جذب إلكترونات من الذرة المجاورة المرتبطة معها. إن دراسة نقدية لمقاييس الكهروسالبيية جميعها، وخصوصاً مقياس بولنج تصف الشروط التي تتفق عليها المقاييس كلها، والعديد من عيوبها.¹⁸

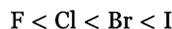
باستثناء الهيليوم والنيون، اللذين لهما كهروسالبيية محسوبة عالية، ودون وجود أي مركبات مستقرة، فإن كهروسالبيية الفلور هي الأعلى، وتقل الكهروسالبيية في اتجاه الزاوية السفلى على اليسار من الجدول الدوري.

ويختلف الهيدروجين تماماً عن العناصر القلوية في الكهروسالبيية وصفات أخرى كيميائية وفيزيائية عديدة، على الرغم من تصنيفه في المجموعة الأولى. إضافة إلى أن كيمياء الهيدروجين مميزة عن المجموعات جميعها.

ومن الممكن حساب كهروسالبيية الغازات النبيلة بسهولة من طاقة التأين بدلاً من طاقة الرابطة. ولأن طاقة تأين الغازات النبيلة أعلى من طاقة الهالوجينات، فقد اقترحت الحسابات الأخرى أن قيم الكهروسالبيية للغازات النبيلة قد تماثل نظيرتها للهالوجينات¹⁹، بل قد تفوقها (جدول 3-3). وتكون ذرات الغازات النبيلة أصغر إلى حد ما من ذرات الهالوجين المجاورة (على سبيل المثال، فإن Ne أصغر من F) كنتيجة للشحنة النووية الفعالة الأكبر. وعلى الأرجح، فإن هذه الشحنة، القادرة على جذب إلكترونات الغازات النبيلة بشدة نحو النواة. تمارس هذه الشحنة قوة جذب كبيرة لإلكترونات الذرات المجاورة. وبالتالي تكون قيم الكهروسالبيية العالية المتوقعة للغازات النبيلة معقولة.

الكهروسالبيية وزوايا الروابط

تفسر العديد من زوايا الروابط بالكهروسالبيية أو بالحجم، حيث إن الجزيئات التي يكون بها فرق كبير في قيم الكهروسالبيية بين ذرتها المركزية والذرات الخارجية، تحتوي على زوايا صغيرة؛ وذلك لأن الذرة ذات الكهروسالبيية الأكبر تسحب الإلكترونات في اتجاهها بعيداً عن الذرة المركزية، مقللة بذلك من التأثير التنافري لهذه الإلكترونات الرابطة. وتبين مركبات الهالوجينات في جدول 3-5 هذا التأثير، حيث إن زوايا المركبات التي تحتوي على فلور أقل من زوايا المركبات التي تحتوي على كلور. كما أن زوايا المركبات التي تحتوي على كلور أقل من زوايا المركبات التي تحتوي على بروم أو يود. ونتيجة لذلك يكون تأثير الزوج الحر أكبر نسبياً، ويؤدي إلى زوايا أصغر. ونحصل على النتيجة نفسها إذا تم أخذ الحجم بعين الاعتبار، حيث تزداد الزاوية بزيادة حجم الذرة الخارجية في هذه السلسلة



¹⁷J.B.Mann, T.L. Meek, E.T. knight, J.F. Capitani, and L.C. Allen, J. Am. Chem. Soc, 2000, 122, 5132.

¹⁸L.R.Murphy, T.L. Meek, A.L. Allred, and L.C.Allen, J. Am. Soc. 2000, 122, 5867.

¹⁹L.C.Allen and J.E.Huheey, J. Inorg. Nucl. Chem., 1980. 42, 1523.

الجدول 6-3
بيانات الليجاندا المحكمة الرص

الجزء	عدد التعاون للذرة B	المسافة بين F — B (pm)	مقدار الزاوية FBF (°)	طول الرابطة F...F (pm)
BF ₃	3	130.7	120.0	226
BF ₂ OH	3	132.3	118.0	227
BF ₂ NH ₂	3	132.5	117.9	227
BF ₂ Cl	3	131.5	118.1	226
BF ₂ H	3	131.1	118.3	225
BF ₂ BF ₂	3	131.7	117.2	225
BF ₄ ⁻	4	138.2	109.5	226
BF ₃ CH ₃ ⁻	4	142.4	105.4	227
BF ₃ CF ₃ ⁻	4	139.1	109.9	228
BF ₃ PH ₃	4	137.2	112.1	228
BF ₃ NMe ₃	4	137.2	111.5	229

المصدر: R.J.Gillespie and P.L.A. Popelier, *Chemical Bonding and Molecular Geometry*, Oxford University Press, New York, 2001, Table 5.3, P. 119; R.J. Gillespie, *Coord. Chem.Rev.*, **2000**, 197,51.

120.0° - 105.4° ولكن تظل المسافة للرابطة F...F ثابتة عند 229 - 225 pm. ويبين جدول 3-6 بعض هذه الأمثلة. ووصف جيليسبي وبولبير أيضاً العديد من الطرق الأخرى للأشكال الجزيئية، إضافة لإيجابياتها وسلبياتها²¹.

3-3

الجزيئات القطبية

حينما تتحد الذرات المختلفة الكهروسالبية، يكون المركب الناتج قطبياً بحيث تتركز إلكترونات الرابطة على الذرة الأكثر كهروسالبية (ربما بشكل بسيط جداً). وكلما زاد الفرق في الكهروسالبية، تزداد قطبية الرابطة. نتيجة لذلك تكون الروابط الثنائية القطب بنهايات موجبة وسالبة. وتسبب هذه القطبية تأثيرات بين الجزيئات اعتماداً على التركيب العام للجزيء.

تقاس قطبية الجزيئات تجريبياً بشكل غير مباشر بقياس ثابت العازل، وهو نسبة سعة خلية مملوءة بالمادة المراد قياسها إلى سعة الخلية نفسها بوجود فراغ بين أقطابها الكهربائية. إن اتجاه الجزيئات القطبية في مجال كهربائي يلغي جزئياً تأثير المجال، ويؤدي إلى ثابت عازل أكبر. وتسمح القياسات عند درجات حرارة مختلفة بحساب العزم القطبي للجزيء. والذي يُعرف بأنه:

$$\mu = Qr$$

حيث Q هي شحنة كل من الذرتين اللتين تفصلهما مسافة مقدارها r.²²

ويحسب العزم القطبي للجزيئات الثنائية الذرات بشكل مباشر، أما في المركبات الأكثر تعقيداً، فيعطى الجمع المتجهي للعزم القطبي لكل رابطة على حدة العزم القطبي الصافي للجزيء. ومع ذلك قد يكون من غير الممكن عادة حساب العزوم الجزيئية مباشرة من عزوم الروابط. جدول 3-7 عزوم قطبية تجريبية ومحسوبة للكلوروميثانات.

استخدمت النتائج المحسوبة من المتجهات قيم العزوم القطبية لكل من روابط C — H، و C — Cl المساوية لـ 4.9×10^{-30} C m، و 1.3، على التوالي، وكذلك زوايا روابط رباعي الأوجه. وينجم جزء عن الاختلافات

²¹R.J.Gillespie and P.L.A.Popelier, *Chemical Bonding and Molecular Geometry*, Oxford University Press, New York, 2001, pp. 113-133.

²²الوحدة الدولية للثنائية القطبية هي الكولومب متر (C m)، ولكن الوحدة الأكثر شيوعاً في الاستعمال هي وحدة الديبي (D) $1 \text{ D} = 3.338 \times 10^{-30} \text{ C m}$

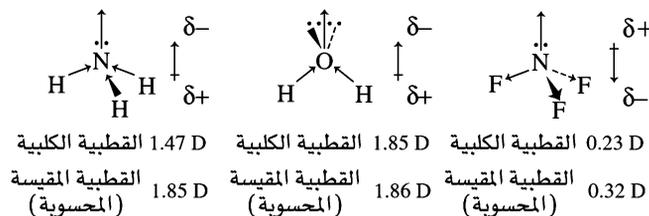
الجدول 7-3
العزوم القطبية للكورميثانات.

المحسوبه (D)	المحسوبه من طول المتجهة	التجريبي (D)	الجزئي
المقيسة بواسطة برنامج سبارتن على الحاسوب			
1.51	1.77	1.87	CH ₃ Cl
1.50	2.08	1.60	CH ₂ Cl ₂
1.16	1.82	1.01	CHCl ₃

المصدر: Experimental data, Handbook of Chemistry and Physics, 66th ed., CRC Press, Cleveland, OH, 1985-86: p. E-58 (From NBS table NSRDS – NBS 10); Spartan see footnote 23.

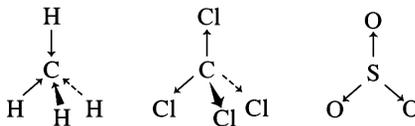
من زوايا الروابط التي تختلف عن رباعي الأوجه، ولكن عمود البيانات المأخوذ من ²³PC Spartan، وهو برنامج نمذجة جزيئية، صعوبة حساب العزوم. وهذا يبين بوضوح أن حساب العزوم القطبية أكثر تعقيداً من مجرد جمع متجهات العزوم الفردية للروابط، ولكننا لن نأخذ هذا بعين الاعتبار هنا، فتكفي الطرق النوعية لمعظم الأغراض.

تكشف العزوم القطبية لكل من NH₃، وH₂O، وNF₃ (الشكل 17-3) تأثير الأزواج الحرة، والتي قد تكون كبيرة جداً. ففي الأمونيا تتجه كل من عزوم الرابطة المتوسطة لرابطة N — H والزوج الحر في الاتجاه نفسه، مما يزيد من العزم القطبي. وللماء عزم قطبي أكبر من ذلك؛ بسبب قطبية روابط O — H ووجود زوجين حرين، مما يجعل القطبيات تعزز إحداها الأخرى. ومن جهة ثانية، فالعزم القطبي لـ NF₃ قليل جداً؛ بسبب تضاد قطبية روابط N — F مع قطبية الزوج الحر. فيكون مجموع عزوم روابط N — F الثلاثة أكبر من تأثير الزوج الحر، بحيث يكون الزوج الحر هو النهاية الموجبة للمركب. وفي الحالات المشابهة لـ NF₃، وSO₂، فليس من السهل توقع اتجاه ثنائي القطب؛ بسبب القطبيات المتضادة. لمركب SO₂ عزم كبير (D 1.63)، حيث تسود قطبية الزوج الحر على تلك لروابط S — O.


الشكل 17-3 عزوم الروابط والعزوم الجزيئية.

تتأثر الجزيئات ذات العزوم القطبية بعضها ببعض، وكذلك مع جزيئات قطبية أخرى. وعندما تكون القطبية كبيرة بشكل كافٍ، فإن هذه الجزيئات توجه نفسها بحيث تكون النهاية الموجبة لجزيء ما في اتجاه النهاية السالبة لجزيء آخر بسبب قوة الجذب هذه، مما يزيد في درجات الانصهار والغليان. وتوجد تفاصيل للتأثير الأكثر أهمية في النقاش الخاص بالرابطة الهيدروجينية لاحقاً في هذا الفصل، والفصل السادس كذلك. ومن جهة أخرى، إذا كان للجزيء بناء متماثل، أو أن قطبيات الروابط المختلفة تلغي بعضها بعضاً فيعده الجزيء ككل غير قطبي، حتى لو كانت الروابط قطبية تماماً بشكل منفرد. فالجزيئات الرباعية الأوجه مثل CH₄، و CCl₄، والجزيئات، والأيونات المثلية مثل SO₃، و NO₃⁻ و CO₃²⁻ جميعها غير قطبية. تعد رابطة C — H قليلة القطبية، ولكن الروابط في الجزيئات والأيونات الأخرى قطبية تماماً. ففي هذه الحالات جميعها، يكون مجموع الروابط القطبية كلها صفرًا بسبب تماثل الجزيئات، كما في الشكل 18-3.

²³Spartan is obtainable from Wavefunction, Inc., 18401 Von Karman Ave, Suite 370, Irvine, CA 92612; see <http://www.wavefun.com>.



قيمة القطبية للثلاثة صفر

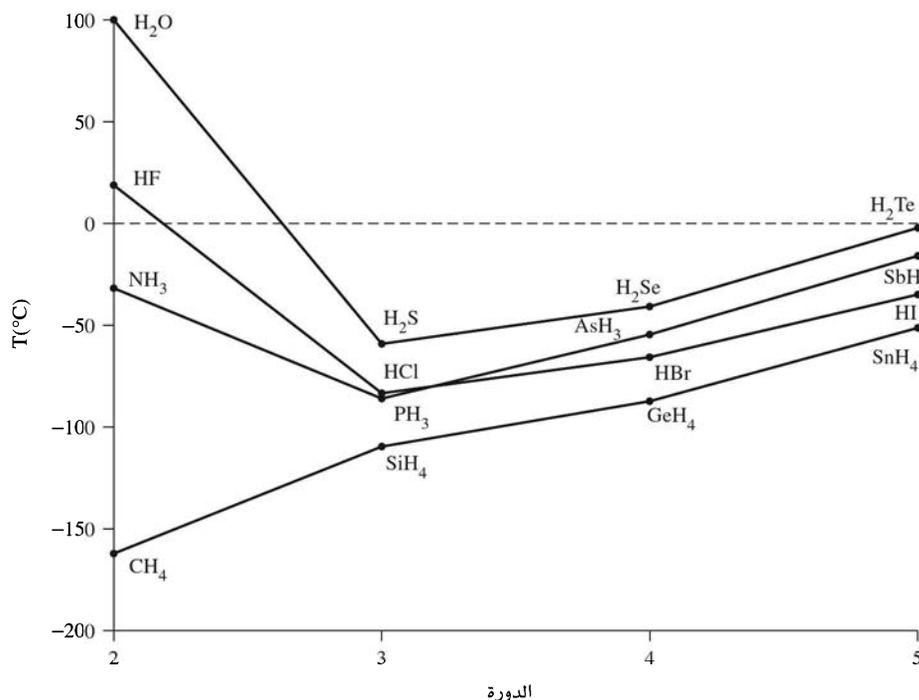
الشكل 3-18 إلغاء قطبية الروابط بسبب تماثل الجزيء.

ما يزال هناك بعض قوى الجذب بين الجزيئات غير القطبية (سواء احتوت على روابط قطبية أم لا)؛ وذلك لأن التقلبات الصغيرة في الكثافة الإلكترونية في هذه الجزيئات تكون ثنائي قطب مؤقتاً قصير للغاية. ويجذب ثنائي القطب المتكون هذا بدوره إلكترونات في الجزيئات المجاورة، أو يتناظر معها، مكوناً ثنائي قطب بها أيضاً. وتكون النتيجة جذباً عاماً بين هذه الجزيئات. وتدعى قوى الجذب هذه بقوى لندن أو قوى التشتت. وهذه القوى تجعل من إسالة الغازات النبيلة، والجزيئات غير القطبية مثل الهيدروجين، والنيتروجين، وثنائي أكسيد الكربون أمراً ممكناً. وكقاعدة عامة تكون قوى لندن مهمة بشكل أكبر كلما زادت الإلكترونات في الجزيء؛ وذلك بسبب حجب الإلكترونات الداخلية لقوة جذب النواة، مما يزيد من إمكانية استقطاب الغيمة الإلكترونية.

يبين شكل 3-19 أن درجات غليان الأمونيا، والماء، وفلوريد الهيدروجين أعلى بكثير من الجزيئات المشابهة. إن سبب درجات الغليان العالية للماء وفلوريد الهيدروجين هو الرابطة الهيدروجينية، بحيث تشكل ذرات الهيدروجين المرتبطة مع O، أو F روابط أضعف مع زوج حر من الإلكترونات على O، أو F أخرى. وتكون الروابط بين الهيدروجين وهذه الذرات ذات الكهروسالبية العالية قطبية بشكل كبير، وبشحنة جزئية موجبة على الهيدروجين. كما تجذب ذرة الهيدروجين هذه إلى ذرة O، أو F السالبة جزئياً في الجزيئات المجاورة. وقد اعتبرت قوى الجذب بين هذه الجزيئات سابقاً بأنها في الأساس كهروستاتيكية بشكل طبيعي. ولكن نهج المدارات الجزيئية يعطي تفسيراً بديلاً لقوى الجذب الكهروستاتيكية، وسيتم وصف هذا النهج بشكل مفصل في الفصلين الخامس والسادس. وبغض النظر عن التفسير المفصل للقوى المشتركة في الرابطة الهيدروجينية، فإن ذرة H الموجبة بشكل كبير، والزوج الحر السالب بشكل كبير، يميلان إلى الاصطفاف، مما يجعل الجزيئات متماسكة.

4-3

الرابطة الهيدروجينية



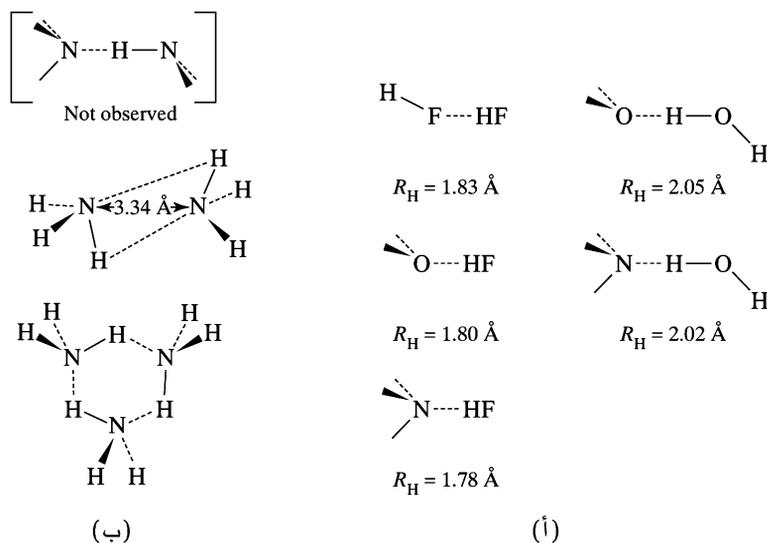
الشكل 3-19 درجات الغليان لمركبات الهيدروجين.

وكذلك فإن الذرات الأخرى ذات الكهروسالبية العالية مثل Cl قد تكون أيضاً روابط هيدروجينية في الجزيئات ذات القطبية العالية مثل الكلوروفورم CHCl_3 .

وبشكل عام تزداد درجات الغليان بزيادة الوزن الجزيئي؛ وذلك لأن الكتلة الإضافية تتطلب درجات حرارة أعلى لحركة الجزيئات السريعة، وكذلك بسبب أن العدد الأكبر من الإلكترونات في الجزيئات الأثقل توفر قوى لندن أكبر. ويكون الفرق في درجة الحرارة بين درجة الغليان الفعلية للماء وامتداد الخط الذي يصل بين درجات غليان المركبات المماثلة الأثقل مساوياً لـ 200°C تقريباً. وبالنسبة للأمونيا وفلوريد الهيدروجين، فإن الفروقات من امتداد قيم عائلتيهما تكون مماثلة، ولكن بصورة أقل. في حين يكون للماء تأثير أكبر؛ لأن كل جزيء قد يكون له ما يصل إلى أربعة روابط هيدروجينية (اثنان من خلال الزوج الرابط، واثنان من خلال ذرات الهيدروجين). (أما فلوريد الهيدروجين فلا يزيد بالمعدل عن اثنتين؛ لأن ذرة H واحدة متاحة.

إن الرابطة الهيدروجينية في الأمونيا هي أقل بصورة مؤكدة. فقد أظهرت العديد من الدراسات التجريبية²⁴ في الحالة الغازية نموذجاً لمركب ثنائي كبناء حلقي على الرغم من كونه غير متماثل كما يبين ذلك الشكل (ب) 20-3. وتعتمد الدراسات النظرية على طريقة الحساب، وحجم مجموعة القاعدة المستخدمة (أي عدد الدالات المستخدمة في المواءمة) والافتراضات المستخدمة من الباحثين. وتستنتج هذه الدراسات أن يكون البناء خطياً أو حلقياً، ولكنه في أي حال، بعيد كل البعد عن الصلابة²⁵. ويظهر أن كلاً من نمط المظلة الاهتزازي (قلب منسوب NH_3 الثلاثي كمظلة في رياح شديدة) ونمط التبادل (بعيد تبادل الزوايا بين الجزيئات) له انتقالات تسمح بالتحويل السهل بين التقيضين للثنائي، بروابط هيدروجينية $\text{N} - \text{H} - \text{N}$ قريبة من الخطية، والثنائي متماثل المركز بتماثل C_{2h} .

تكوين روابط $\text{N} - \text{H} - \text{N}$ الخطية أكثر احتمالاً في العناقيد الأكبر، كما تثبت ذلك كل من الحسابات والتجارب. ومما لا شك فيه أن جزيء الأمونيا يستطيع قبول ذرة هيدروجين، وتكوين رابطة هيدروجينية من خلال الزوج الحر على ذرة النيتروجين مع، H_2O و HF ومركبات قطبية أخرى. ولكنه ليس من السهولة أن يمنح ذرة هيدروجين لجزيء آخر. ومن جهة أخرى فإن منح الهيدروجين من النيتروجين إلى الأكسجين في الكاربونيل شائع في البروتينات. كما يوجد ترابط هيدروجيني بكلا الاتجاهين للنيتروجين في لولب DNA الثنائي.



الشكل 20-3 البناءات الثنائية في الحالة الغازية.
(أ) بناءات معروفة ذات ترابط هيدروجيني حيث R_H = طول الرابطة الهيدروجينية.
(ب) بناءات مقترحة لثنائي وثلاثي NH_3 .

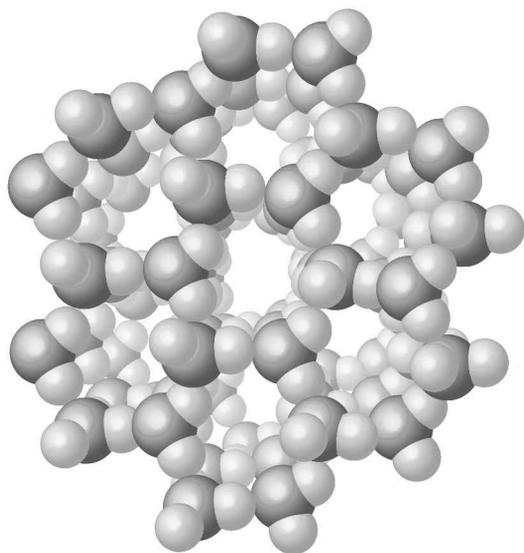
²⁴D.D.Nelson, Jr., G.T.Fraser, and W.Klemperer, Science, 1987, 238, 1670, 1670; M.Behrens, U.Buck, R.Frochtenicht, and M.Hartmann, J.Chem. Phys., 1997, 107, 7179; F.Huisken and T.Pertsch, Chem. Phys., 1988, 126, 213,

²⁵J.S.Lee and S.Y.Park, J.Chem. Phys., 2001, 112, 230; A. van der Avoird, E.H.T. Olthof, and P.E.S.Wormer, Faraday Discuss., 1994, 97, 43, والمراجع المضمنة لها.

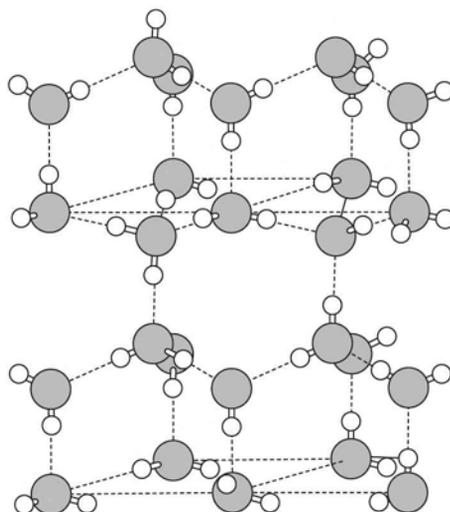
للماء صفات غير اعتيادية أخرى نتيجة الرابطة الهيدروجينية. فعلى سبيل المثال، فإن درجة تجمد الماء أعلى بكثير من الجزيئات المشابهة. وكذلك الميزة اللافتة للنظر وهي نقصان الكثافة عند تجمد الماء. ويتطلب البناء الرباعي الأوجه حول ذرة الأكسجين، برابطتين اعتياديتين مع الهيدروجين، ورابطتين هيدروجينيتين مع جزيئات أخرى، بناءً واسعاً للغاية بفراغات كبيرة بين جزيئات الجليد (الشكل 3-21). وهذا ما يجعل الماء الصلب أقل كثافة من الماء السائل الأكثر عشوائياً والمحيط به؛ ولهذا يطفو الجليد. الحياة على الأرض ستكون صعبة جداً إذا لم يكن هذا هو الحال. وسيكون صيد الأسماك في الجليد مستحيلاً. ومن الصعب تخيل النتائج، ولكنها حتماً ستطلب علم حياة، وعلم طبقات أرض مختلفين. وتسبب القوى نفسها لف جزيئات البروتين والحمض النووي؛ إن مزيجاً من الرابطة الهيدروجينية وقوى قطبية أخرى تفرض بناءً ثانوياً جديراً بالاعتبار على هذه الجزيئات الكبيرة.

يبين الشكل 3-22 (أ) أن الروابط الهيدروجينية بين ذرات أكسجين الكربونيل وذرات الهيدروجين المرتبطة مع النيتروجين تثبت الجزيء في بناء حلزوني. ويبين الشكل 3-22 (ب) روابط هيدروجينية مماثلة تثبت سلاسل الببتيدي المتوازية معاً، وينتج المظهر المطوي للصفحة المكونة من الببتيديات كنتيجة لزوايا الروابط في هذه السلاسل. وهذان اثنان من البناءات المختلفة العديدة التي يمكن أن تتكون من ببتيديات اعتماداً على مجموعات السلسلة الجانبية R والبيئة المحيطة.

نظرية التخدير بالجزيئات التي لا تحتوي على ترابط هيدروجيني، مثل البروبان الحلقي والكلوروفورم، وأكسيد النيتروز، والتي اقترحها باولنج²⁶ مثال آخر. إن حجم هذه الجزيئات وشكلها يسمح بمواءمتها في بناء الماء المرتبط هيدروجينياً، بمساحات مفتوحة أكثر حتى من الجليد العادي. وتدعى مثل هذه البناءات الكلاثرينات Clathrates، بحيث تكون الجزيئات محصورة في تجاويف بناءً صلب. واقترح باولنج أن بلورات دقيقة مشابهة مرتبطة هيدروجينياً تتكون بدرجة أكثر سهولة في النسيج العصبي، بسبب وجود مواد مذابة أخرى في النسيج.



(ب)



(أ)

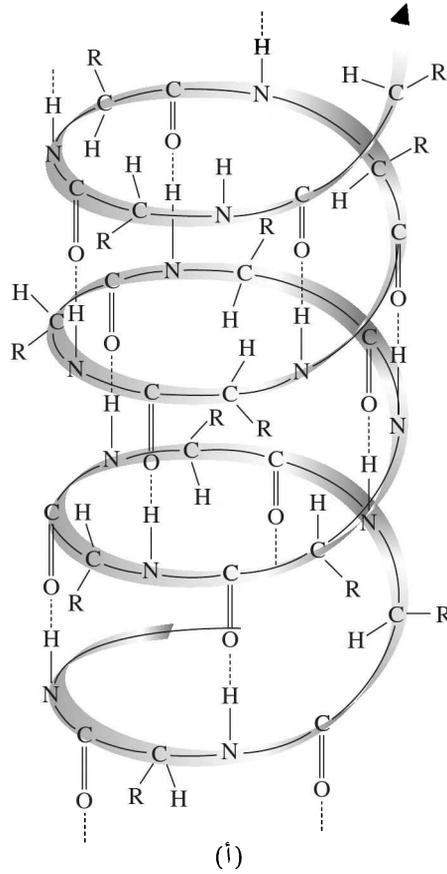
الشكل 3-21 رسمان للجليد.

(أ) المرجع: T.L.Brown and H.E.LeMay, Jr., Chemistry, The Central Science, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1988, P. 628

وضعت الخطوط المستطيلة للمساعدة على تصور الشكل؛ في حين تكون الروابط جميعها بين ذرات الهيدروجين والأكسجين.

(ب) جميع الحقوق محفوظة لـ: W.G.Davies. and J.W. Moore, 1976

المرجع: J.W.Moore, W.G. Davies, and R.W.Collins, McGraw-Hill, New York, 1978.



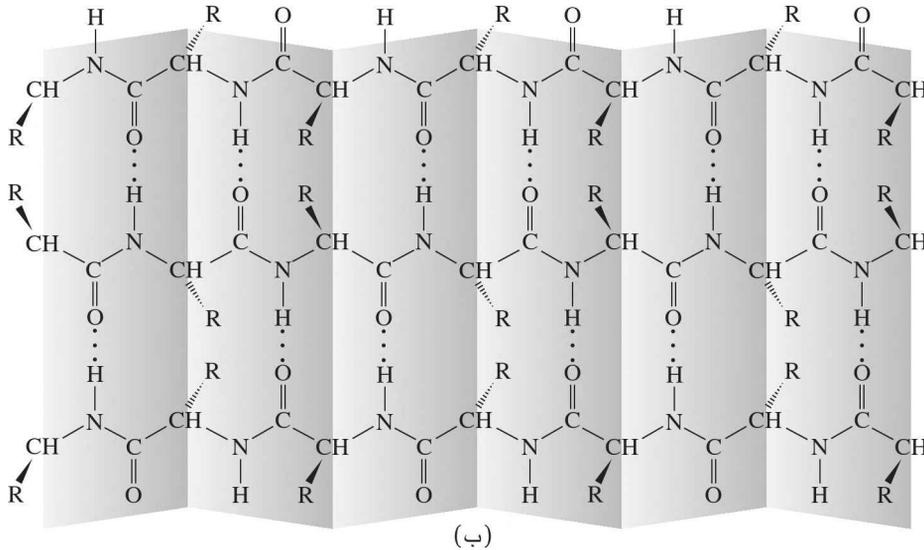
الشكل 3-22 بناء البروتين ذي الروابط الهيدروجينية.

(أ) بروتين α حلزوني. ترتبط كربونيلات البيبتيد، وذرات الهيدروجين في $N-H$ على الدورات المجاورة للولب بروابط هيدروجينية.

المرجع: T.L.Brown and H.E. LeMay, Jr., Chemistry, The Central Science, prentice Hall, Englewood, Cliffs, NJ, 1988, P. 946

(ب) ترتيب الصفحة المطوية. يرتبط كل كربونيل بيبتيد برابطة هيدروجينية مع ذرة الهيدروجين في $N-H$ على سلسلة بيبتيد مجاورة.

المرجع: L.G.Wade, Jr., Organic Chemistry, chemistry Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1988, pp. 1255-1256.



وقد تتدخل البلورات الدقيقة بنقل الحوافز العصبية. ويعتقد أن بناءات مشابهة للماء والميثان تحمل كميات كبيرة من الميثان في القمم الجليدية القطبية. وقد تكون كمية الميثان في هذه البلورات كبيرة للغاية لدرجة أنها تحترق إذا اشعلت²⁷.

سيناقش المزيد من التأثيرات الأكثر تحديداً والتي تنطوي على مشاركة أزواج الإلكترونات بين الجزئيات في الفصل السادس كجزء من نظريات الأحماض والقواعد.

²⁷L.A Stern, S. H. Kirby, W. B. Durham, Science, 1996, 273, 1765 (cover Picture). 1843.

- مراجع مفيدة لأطوال الروابط والزوايا:

Wells, Greenwood and Earnshaw, and Cotton and Wilkinson

المذكورة في الفصل الأول.

- يوفر الملحق D مراجعة للمخططات الإلكترونية النقطية، والشحنات المتعارفة بمستوى معظم كتب الكيمياء العامة. وتتوافر طرق بديلة لهذه المواضيع في معظم كتب الكيمياء العامة، وكذلك وصف لنظرية VSEPR. ويشكل المرجع التالي واحداً من أفضل مراجع VSEPR:

R.J.Gillespie and R.S. Nyholm, Q.Rev. Chem. Soc., 1957, XI, 339-380.

ومن المراجع الأحدث لهذه النظرية:

- R.J.Gillespie and I.Hargittai, The VSEPR Model of Molecular Geometry, Allyn & Bacon, Boston, 1991.

- R.J.Gillespie and P.L.A. Popelier, Chemical Bonding and Molecular Geometry; From Lewis to Electron Densities, Oxford University Press, New York, 2001.

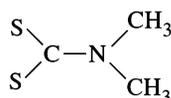
توفر المراجع التالية نقاشات المدارات الجزيئية لأشكال العديد من المركبات:

- B.M.Gimarc, Molecular Structure and Bonding, Academic Press, New York, 1979.

- J.K.Burdett, Molecular Shapes, John Wiley & Sons New York, 1980.

المسائل

1-3 لأيون ثنائي ميثيل ثنائي ثيوكاربامات $[S_2CN(CH_3)_2]^-$ البناء الهيكلي التالي:

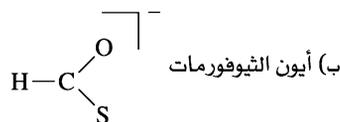


(أ) اكتب بناءات الطنين المهمة لهذا الأيون، بما فيها أي شحنات متعارفة إذا دعت الحاجة. اختر بناء الطنين الذي يوفر أفضل وصف على الأرجح لهذا الأيون.

(ب) أعد حل السؤال لأيون ثنائي ميثيل ثيوكاربامات $[OSCN(CH_3)_2]^-$.

2-3 هناك العديد من بناءات الطنين الممكنة لكل من الأيونات التالية. ارسم هذه البناءات لكل أيون، وحدد الشحنات المتعارفة، ثم اختر بناء الطنين الأكثر احتمالاً لوصف الأيون بشكل أفضل.

(أ) أيون السيلينوسيانات $SeCN^-$.



(ج) أيون ثنائي ثيوكربونات $[S_2CO]^{2-}$ (الذرة المركزية = C)

3-3 ارسم بناءات الطنين للأيونات المتساوية إلكترونياً NSO^- و SNO^- وحدد الشحنات المتعارفة، أي منها يكون أكثر استقراراً على الأرجح؟

4-3 تُعرف ثلاثة متشكلات ذات الصيغة N_2CO وهي $ONCN$ (سيانيد النيتروسيل) و $ONNC$ (ايزوسيانيد النيتروسيل)، و $NOCN$ (سيانيد الايزونيتروسيل). ارسم بناءات الطنين الأكثر أهمية لهذه المتشكلات، وحدد الشحنات المتعارفة. أي من هذه المتشكلات تتوقع أن يكون الشكل الأكثر استقراراً (الأقل طاقة)؟

المرجع: G.Maier, H.P. Reinsenuer, J.Eckwert, M.Naumann, and M. De Marco, Angew. Chem, Int. Ed., 1997,36,1707.

5-3 تتبأ وارسم مخططاً لبناء الأيون الافتراضي (حتى الآن): IF_3^{2-} .

6-3 اختر الجزيء أو الأيون من كل مجموعة الذي له أقل زاوية. وعلل اختيارك باختصار.

- (أ) NH_3 , PH_3 , أو AsH_3
- (ب) O_3^+ , O_3 , أو O_3^-
- (ج) $\begin{array}{c} \text{O} - \text{S} - \text{Cl} \\ | \quad | \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} - \text{S} - \text{F} \\ | \quad | \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$ (زاوية الهالوجين — S — الهالوجين)
- (د) NO_2^- أو O_3
- (هـ) ClO_3^- أو BrO_3^-

7-3 ارسم مخططاً للبناء الأكثر احتمالاً لـ PCl_3Br_2 وفسر استنتاجك.

8-3 اكتب بناء لويس النقطي، وارسم مخططاً لشكل كل من الجزيئات والأيونات التالية:

أ. SeCl_4	ب. I_3^-
ج. PSCl_3 (حيث P مركزية)	د. IF_4^-
هـ. PH_2^-	و. TeF_4^{2-}
ز. N_3^-	ح. SeOCl_4 (حيث Se مركزية)
ط. PH_4^+	ي. NO^-

9-3 اكتب بناء لويس النقطي، وارسم مخططاً لشكل كل من الجزيئات والأيونات التالية:

أ. ICl_2^-	ب. H_3PO_3 (حيث ترتبط ذرة H واحدة مع P)
ج. BH_4^-	د. POCl_3
هـ. IO_4^-	و. $\text{IO}(\text{OH})_5$
ز. SOCl_2	ح. ClOF_4^-
ط. XeO_2F_2	ي. ClOF_2^+

10-3 اكتب بناء لويس النقطي، وارسم مخططاً لشكل كل من الجزيئات والأيونات التالية:

أ. SOF_6 (حيث ترتبط ذرة واحدة من F مع O)	ب. POF_3
ج. ClO_2	د. NO_2
هـ. $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ (متماثلة بالنسبة للرابطة S—S)	و. N_2H_4 (متماثلة بالنسبة للرابطة N—N)

11-3 أ) قارن بناءات كل من أيون الأزيد N_3^- وجزيء الأوزون O_3 .

ب) كيف تتوقع أن يكون بناء أيون الأوزونيد O_3^- مختلفاً عن بناء الأوزون؟

12-3 اكتب بناء لويس النقطي، وارسم مخططاً لشكل كل من الجزيئات والأيونات التالية:

أ. VOCl_3	ب. PCl_3	ج. SOF_4
د. ClO_2^-	هـ. ClO_3^-	و. P_4O_6

بناء P_4O_6 مغلق بترتيب كلي رباعي الأوجه حول ذرات الفسفور. وترتبط ذرة أكسجين بين كل زوج من ذرات الفسفور).

13-3 تكون الزوايا في السلسلة التالية NH_3 ، و $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ، و $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ ، و $\text{N}(\text{GeH}_3)_3$ مساوية لـ 106.6° ، و 110.9° ، و 120° ، و 120° ، على التوالي. فسر هذا التوجه.

14-3 فسر التوجهات في الزوايا وأطوال الروابط للأيونات التالية:

	X—O (pm)	O—X—O الزاوية
ClO_3^-	149	107°
BrO_3^-	165	104°
IO_3^-	181	100°

15-3 قارن بين رتب الروابط المتوقعة في أيونات ClO_3^- و ClO_4^-

16-3 اكتب بناء لويس النقطي، وارسم مخططاً لشكل كل من الجزيئات والأيونات التالية:

أ. PH_3	ب. H_2Se	ج. SeF_4
د. PF_5	هـ. ICl_4^-	و. XeO_3
ز. NO_3^-	ح. SnCl_2	ط. PO_4^{3-}
ي. SF_6	ك. IF_5	ل. ICl_3
م. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	ن. BF_2Cl	

17-3 أي من الجزيئات أو الأيونات المذكورة في سؤال 3-16 قطبي؟

18-3 تكون طاقة تفكك الرابطة لثاني أكسيد الكربون (1072 kJ/mol) أكبر من النيتروجين الجزيئي

(945 kJ/mol). اقترح تفسيراً.

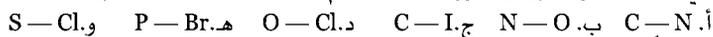
19-3 أ) أي من المركبات التالية له مسافة P—F محورية أكبر؟

$\text{PF}_2(\text{CH}_3)_3$ أو $\text{PF}_2(\text{CF}_3)_3$ ؟ فسر باختصار.

ب) توجد ذرة الأكسجين في المركز في مركب Al_2O . تنبأ بقيمة الزاوية التقريبية في هذا المركب، وفسر جوابك.

ج) تنبأ ببناء CAL_4 . (المرجع: X.Li, L-S.Wong, Al. Boldyrev, and J.Simons, J.Am. Chem. Soc., 1999, 121, 6033)

20-3 أي الذرات أكثر سالبية في الروابط التالية؟ ثم رتب السلسلة بحسب القطبية.



21-3 علل كلاً مما يلي:

(أ) PCl_5 جزيء مستقر، أما NCl_5 فليس كذلك.

(ب) مركبات SF_4 ، و SF_6 معروفة، أما OF_4 ، و OF_6 فغير معروفة.

22-3 أعط تفسيراً لكل مما يلي:

(أ) درجة غليان الميثانول CH_3OH أعلى بكثير من درجة غليان ميثيل مركبتان CH_3SH .

(ب) درجات انصهار ثاني أكسيد الكربون وغليانه أعلى بقليل من N_2 .

(ج) درجة انصهار متشكل حمض هيدروكسي بنزويك $[C_6H_4(OH)(CO_2H)]$ أقل بكثير من المتشكلات (meta) و (para).

(د) تزداد درجات غليان الغازات النبيلة بزيادة الرقم الذري.

(هـ) ضغط بخار حمض الخل في الحالة الغازية أقل (يصل إلى نصف القيمة تقريباً) من المتوقع بحسب قانون الغاز المثالي.

(و) يظهر خليط من الأسيتون والكلوروفورم انحرافات سالبة كبيرة عن قانون راؤول (ضغط البخار لسائل متطاير يتناسب مع الكسر المولي). فمثلاً يكون ضغط البخار لمزيج ذي كميات متساوية من الأسيتون والكلوروفورم أقل من أي منها بشكل السائل النقي.

23-3 اقترح ل. س. أن طريقة حساب للشحنة المتعارفة ذات معنى أكبر. وذلك من خلال كهروساليات الذرات ذات الصلة. وتعطى صيغة ألن، والتي تدعى شحنة لويس - لانجمور (L-L)، لذرة ما (A) مرتبطة بذرة

أخرى (B) كما يلي:

$$\left(\begin{array}{c} \text{عدد الروابط} \\ \text{بين A و B} \end{array} \right) - 2 \sum_B \frac{X_A}{X_A + X_B} - \left(\begin{array}{c} \text{عدد الإلكترونات} \\ \text{غير المشاركة} \\ \text{على الذرة A} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{رقم المجموعة A} \\ \text{وفق النظام} \\ \text{الأمريكي} \end{array} \right) = \text{شحنة L-L}$$

حيث ترمز X_A و X_B للكهروساليات. احسب شحنة L-L باستخدام هذه المعادلة لكل من CO و NO^- و HF ، وقارن النتائج مع الشحنات المتعارفة المقابلة. هل تعتقد أن شحنات L-L تعدّ تمثيلاً أفضل للتوزيع

الإلكتروني؟ (المرجع: L.C.Allen, J.Am.Chem. Soc., 1989, 111, 9115)

24-3 تتبأ ببناء $I(CF_3)Cl_2$. هل تتوقع أن تكون مجموعة CF_3 في الموقع المحوري أم في الموقع الاستوائي؟ لماذا؟

(المرجع: R.Minkwitz and M.Merkei, Inorg. Chem., 1999, 38, 5041)

25-3 إن الأيونات (معادلة) و $OCNCO^+$ متساوية إلكترونياً مع تحت أكسيد الكربون C_3O_2 . وبينما يكون C_3O_2 خطياً، فإن كلاً من NO_5^+ و $OCNCO^+$ يكون منحنيًا عند ذرة النيتروجين المركزية. اقترح تفسيراً. تتبأ أيضاً أيّ منهما له أصغر زاوية ذرة خارجية —N— ذرة خارجية؟ فسّر استنتاجك.

(المرجع: I.Bernhardi, T.Drews, and K.Seppelt, Angew.Chem., Int.Ed., 1999, 38, 2232)

K.O. Christie, W.W.Wilson, J.A. Sheehy, and J.A.Boatz, Angew. Chem., Int.Ed.,

1999, 38, 2004)

26-3 تم الإعلان حديثاً عن أيون ثنائي كلوريد الثيازيل $NSCl_2^-$ ، وهو متكافئ إلكترونياً مع أيون ثنائي الكلوروثيونيل $OSCl_2$.

(أ) أي من هذين الأيونين له زاوية Cl—S—Cl أصغر؟ فسّر باختصار.

(ب) أيهما تتوقع أن يحتوي على رابطة S—Cl أطول؟ لماذا؟

(المرجع: E.Kessenich, F.Kopp, P.Mayer and A.Schut2, Angew.

Chem., Int. Ed., 2001, 40, 1904).

27-3 على الرغم من اختلاف أطوال C—F، وزوايا F—C—F بشكل كبير في $F_2C=CF_2$ ، F_3CO^- ، CF_4 ، F_2CO

حيث إن أطوال (C—F) تتراوح بين 139.2 pm - 131.9 pm، وزوايا F—C—F تتراوح بين 101.3° إلى 109.5°،

إلا أن المسافة F...F في البناءات جميعها متساوية تقريباً (218 - 215 pm). فسّر باستخدام نموذج LCP

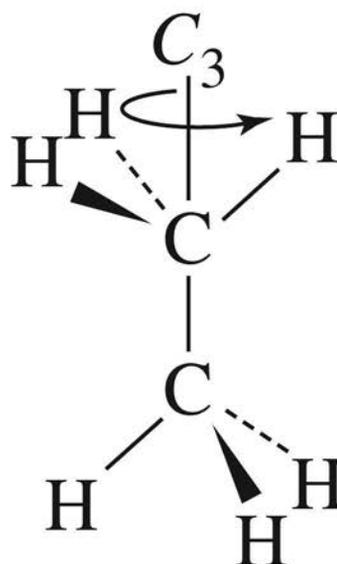
لجيبسبي.

(المرجع: R. J.Gillespie, Coord. Chem. Rev., 2000, 197, 51)

الفصل

4

التمائل ونظرية الزمر



يعدّ التماثل ظاهرة طبيعية في العالم كعالم اختراعات الإنسان (شكل 4-1). حيث يوجد في الطبيعة العديد من الزهور والنباتات، رقاقت الثلج، الحشرات، الفواكه والخضراوات، وزمرة متنوعة من النباتات والكائنات الحية الدقيقة- تُظهر خواص التماثل. هناك أيضًا العديد من الإنجازات الهندسية لها درجة من التماثل الذي يساهم في الإبداع الجمالي. من الأمثلة على ذلك: التقاطعات في ورقة البرسيم، الأهرامات المصرية الأثرية، وبرج إيفل (Eiffel Tower).

التعرف إلى مبادئ التماثل يمكن أن يكون ذا فائدة كبيرة في الكيمياء. مثلًا: عند تحليل تماثل الجزيئات، يمكننا أن نتوقع طيف الأشعة تحت الحمراء، وكذلك يمكن وصف أنواع المدارات المستخدمة في الرابطة الكيميائية، واستنتاج النشاط الضوئي (optical activity)، وتفسير الأطياف الإلكترونية (interpret electronic spectra)، بالإضافة إلى عدد من الخواص الجزيئية. سنستعرض هنا التماثل بشكل خاص في بداية هذا الفصل من خلال خمس عمليات تماثلية أساسية بعد ذلك، سوف نوضح كيف نصنف الجزيئات بناءً على أساس نوع تماثلها. كما سنستنتج من خلال بعض الأمثلة كيف يمكن أن نستخدم التماثل لاستنباط النشاط الضوئي للجزيئات، وتحديد عدد الاهتزازات النشطة ونوعها في طيف الأشعة تحت الحمراء (infrared-active stretching vibrations).

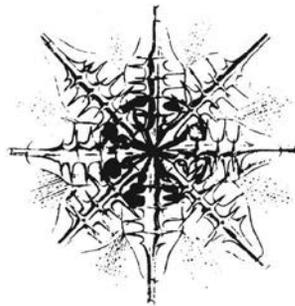
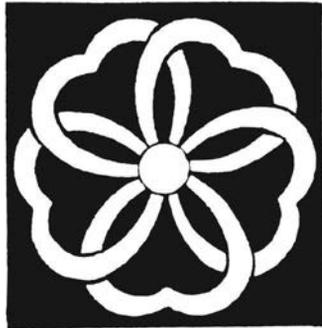
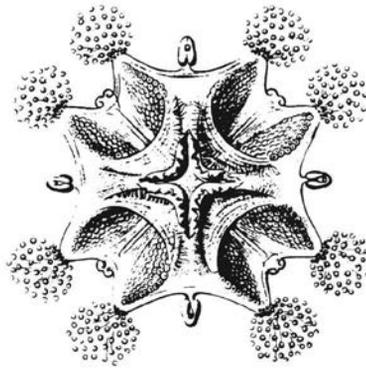
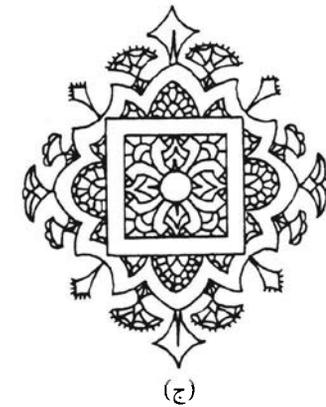
في الفصول اللاحقة، سنستخدم التماثل كأداة قيمة في بناء المدارات الجزيئية (فصل 5 و 10)، وعند تفسير الأطياف الإلكترونية للمركبات التناسقية (فصل 11) وأطياف الاهتزاز للمركبات العضو معدنية (فصل 13). تجدر الإشارة هنا إلى أن استخدام نماذج من المجسمات الجزيئية يساهم في دراسة هذا الفصل، حتى للذين يمكنهم التخيل في الأبعاد الثلاثة بسهولة. بناءً عليه نشجعك بقوة على استخدام هذه النماذج كأداة مكملة لهذا الفصل.

يمكن وصف الجزيئات جميعها من خلال تماثلها، حتى الجزيئات التي نعتقد أنها لا تحوي أي تماثل، يمكن أن تحتوي الجزيئات وغيرها من الأجسام على عناصر تماثل (Symmetry elements) مثل سطح انعكاس (mirror plane) ومحور دوران (axis of rotation) و مركز انقلاب (inversion center). يطلق على الانعكاس الفعلي، والدوران، والانقلاب، عمليات تماثل (Symmetry operations). كي نقول: إن الجزيء يحوي عنصر تماثل، لا بد أن يكون له المظهر نفسه قبل القيام بالعملية وبعده. أي بعبارة أخرى، يجب أن نستطيع التمييز بين صورة الجزيء (إذا أمكننا أن نصوره) المأخوذة من زاوية الجزيء نفسها قبل إجراء عملية التماثل وبعدها.

بمعنى آخر، إذا أنتجت عملية التماثل جزيئًا يمكن تمييزه عن الجزيء الأصلي (أي قبل إجراء العملية) بأي

1-4

عناصر التماثل وعملياتها



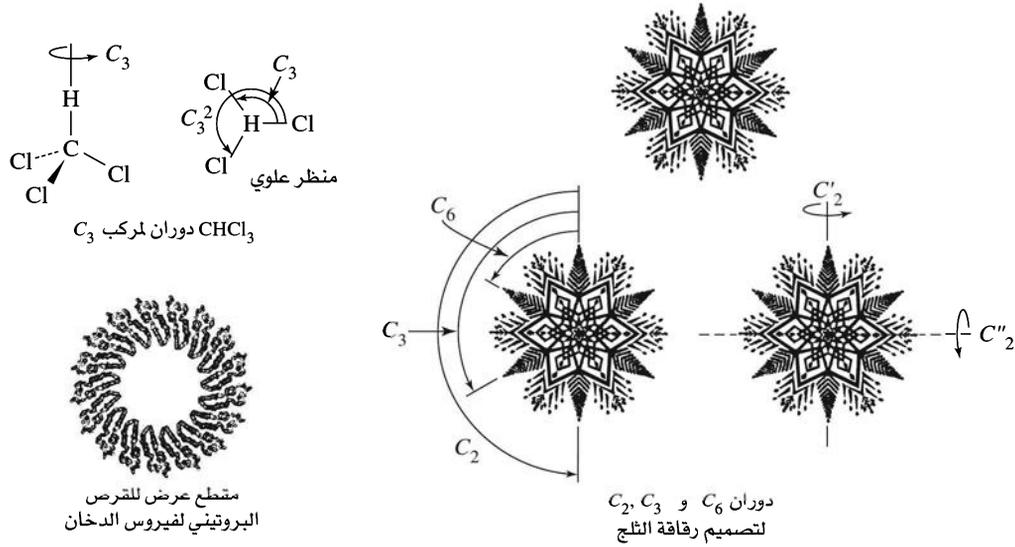
الشكل 1-4 التماثل في الطبيعة، الفن، والعمارة

طريقة ما، فإن هذه العملية ليست عملية تماثل للجزيء. الأمثلة المذكورة في الأشكال من 2-4 إلى 6-4، توضح الأنواع المحتملة لعمليات التماثل الجزيئية وعناصرها.

عملية الذاتية: (**Identity operation, E**)، لا تؤدي إلى تغيير في الجزيء، بل توضع هنا لأسباب رياضية. هذه العملية خاصة بكل جزيء، حتى ولو لم يكن هناك تماثل غيرها.

عملية الدوران: (**Rotational operation, C_n**)، يطلق عليها أيضًا دوران مكتمل (**proper rotation**)، حيث تكون بالدوران حول محور بزواوية $360^\circ/n$. سنصطلح هنا على استخدام الدوران بعكس اتجاه عقارب الساعة على أنه دوران موجب. نذكر هنا مثالاً على هذه العملية من خلال جزيء CHCl_3 الذي يحتوي على محور ثلاثي (C_3) يكون متقاطعاً مع المحاور التي عليها روابط $\text{C}-\text{H}$ ، وتكون زاوية الدوران $360^\circ/3 = 120^\circ$. يمكن إجراء عمليتين متتاليتين لإعطاء زاوية دوران مقدارها 240° .

والعملية الأخيرة يمكن التعبير عنها بالرمز C_3^2 ، وتعدّ أيضًا عملية تماثلية للجزيء. إذا تابعنا وأجرينا ثلاث



الشكل 2-4 الدوران. الرسمة الموجودة على غلاف مجلة Nature 1979, 259 لمقطع عرضي لفيروس الدخان. حقوق الطبع © 1976, Macmillan Journals Ltd. أعيدت الطباعة بموافقة Aaron Klug.

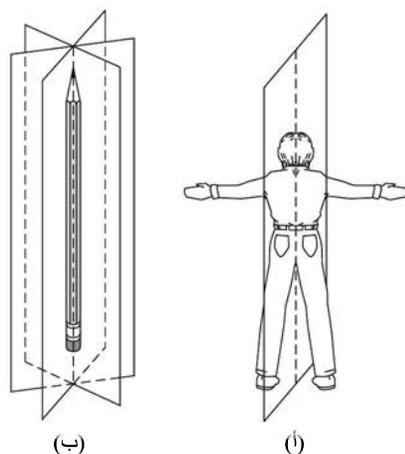
عمليات متتالية على المحور C_3 نفسه، سوف تنتهي إلى عملية مكافئة لعملية الذاتية ($C_3^3 \equiv E$) إن عملية الذاتية موجودة في الجزيئات جميعها، وهناك العديد من الجزيئات والأجسام لها محاور دوران متعددة. لنأخذ هنا الرقاقت الثلجية كحالة للدراسة، حيث يكون شكلها معقدًا، ويمكن أن نصفه بالشكل السداسي المستوي تقريبًا. يحتوي الخط النافذ في منتصف الرقاقة والعمودي على سطح الرقاقة على محور ثنائي (C_2)، ومحور ثلاثي (C_3) ومحور سداسي (C_6). يعد الدوران بزوايا 240° (C_3^2) و 300° (C_6^5) عمليات تماثل لرقاقة الثلج.

عملية التماثل	زاوية الدوران
C_6	60°
C_3 ($\equiv C_6^2$)	120°
C_2 ($\equiv C_6^3$)	180°
C_3^2 ($\equiv C_6^4$)	240°
C_6^5	300°
E ($\equiv C_6^6$)	360°

أضف للسابق زميرتين من ثلاثة محاور C_2 في سطح رقاقة الثلج: الأولى: خلال النقاط المقابلة، والأخرى خلال مناطق قطع النقاط. أحد هذه المحاور موضح في الشكل 2-4. في الجزيئات التي لها أكثر من محور دوران، يطلق على المحور C_n الذي له أعلى قيمة لـ n بالمحور الدوراني الأعلى مرتبة أو المحور الرئيسي (**Highest order rotation axis or principal axis**). ويكون المحور C_6 في رقاقة الثلج هو محور الدوران الأعلى مرتبة. (عند تعيين الأبعاد الثلاثية عادة نعين المحور الأعلى مرتبة C_n بمحور إحداثيات z). توسم المحاور C_2 العمودية على المحور الرئيسي عند الضرورة بشرطة واحدة (C_2') لتدل على محور يمر خلال العديد من ذرات الجزيء، أو شرطتين (C_2'') للدلالة على مرور المحور من بين الذرات الطرفية للجزيء.

يكون العثور على محاور الدوران لبعض الأشكال الثلاثية الأبعاد أكثر صعوبة، ولكن القاعدة واحدة. تذكر أن الطبيعة ليست دائمًا بسيطة عندما تتوقف عند التماثل - لاحظ هنا أن قرص بروتين فيروس الدخان له محور دوران ذو السبعة عشر!

يحتوي الجزيء في عملية الانعكاس (σ) (**reflection operation**) على سطح انعكاس. يمكن اعتبار أن جسم الإنسان



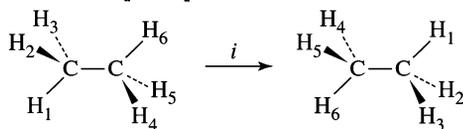
الشكل 3-4 الانعكاسات.

فيه سطح انعكاس يمين-يسار، بإهمال تفاصيل الجسم كتسريحة الشعر، وأعضاء الجسم الباطنية، كما يوضح الشكل 3-4. كثير من الجزيئات لها مستويات مرآة، ولكن ليس بالضرورة أن تكون واضحة مباشرة. تبدل عملية الانعكاس اليسار واليمين، وتبدو كما لو أن نقطة تحركت عمودياً خلال المستوى إلى مكان مقابل بالبعد نفسه تماماً عن المستوى في الطرف المقابل للطرف الذي بدأت منه. الأجسام الخطية مثل قلم الرصاص الخشبي الدائري، أو الجزيئات مثل الأسيثيلين، أو ثاني أكسيد الكربون لها عدد لانتهائي من مستويات المرآة تشترك في الخط المركزي المار خلال الجسم.

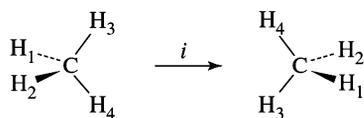
نطلق على المستوى بمرآة الأفقي σ_h إذا كان متعامداً على المحور الرئيس. وتصنف الأنواع الأخرى التي يكون محور الدوران فيها σ_v ، أو σ_p .

يُعدُّ الانقلاب (i) عملية أكثر تعقيداً. تتحرك فيه كل نقطة خلال مركز الجزيء لموقع مقابل للموقع الأصلي وبالبعد نفسه تماماً عن النقطة المركزية¹. يعدُّ الإيثان في الهيئة المتبادلة (Staggered) مثالاً على جزيء فيه مركز انقلاب. وصف هذه العملية موضح في الشكل 4-4.

تبدو العديد من الجزيئات للوهلة الأولى أن لها مركز انقلاب، ولكن في الحقيقة هذا المركز غير موجود فيها. على سبيل المثال؛ الميثان وغيره من الجزيئات ذوات الهرم الرباعي الأوجه تفتقر إلى تماثل الانقلاب. ملاحظة هذا، امسك نموذج الميثان بذرتي هيدروجين في المستوى العمودي على اليمين، وذرتي هيدروجين الأخرين في المستوى الأفقي على اليسار كما في الشكل 4-4. يعطي الانقلاب ذرتي هيدروجين في المستوى الأفقي على اليمين، وذرتي هيدروجين في المستوى العمودي على اليسار. نتيجة لذلك لا يمكننا اعتبار الانقلاب عملية تماثل في جزيء الميثان؛ وهذا لأن توجيه الجزيء الناتج عن استخدام عملية i يختلف عن التوجيه الأصلي للجزيء.



يوجد مركز انقلاب

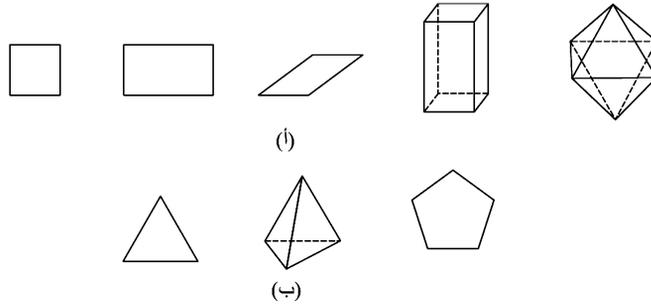


لا يوجد مركز انقلاب

الشكل 4-4 الانقلاب

للمربعات، والمستطيلات، ومتوازيات الأضلاع، ومتوازيات المستطيلات، والأشكال ذوات الهرم الثماني الأوجه، ورفاقات الثلج - مركز انقلاب. أما الأشكال ذوات الهرم رباعي الأوجه، والمثلثات، والخماسيات فلا يوجد فيها مركز انقلاب (الشكل 5-4).

¹ يجب أن تفرق بين هذه العملية وتفاعلات الانقلاب الثنائية للكربون ذي الهرم الرباعي، والذي عادة ما يوصف هناك بالمظلة عندما تهب عليها رياح قوية.



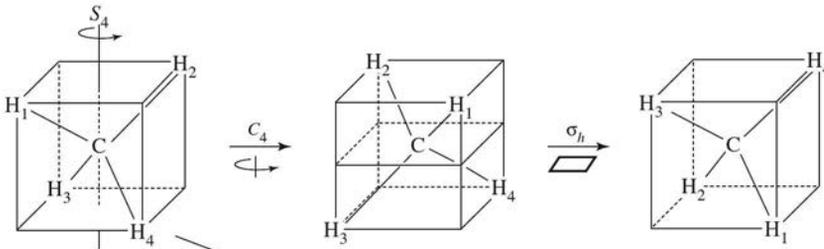
الشكل 5-4 الأشكال (أ) لها و (ب) دون مراكز الانقلاب.

إن عملية دوران-انعكاس (S_n , rotation-reflection operation) (أحياناً يطلق عليها دوران غير مكتمل Improper rotation) تتطلب الدوران بزواوية $360^\circ/n$ ، ملحقة بانعكاس خلال سطح متعامد على محور الدوران. في الميثان مثلاً، يكون الخط الذي يمر من خلال الكربون، وينصف الزاوية بين ذرتي الهيدروجين على الجانبين مثلاً على محور S_4 ، يحتوي جزيء الميثان على ثلاثة من هذه المحاور. تتطلب هذه العملية الدوران بزواوية 90° للجزيء ملحقة بانعكاس خلال سطح متعامد على محور الدوران. لاحظ أن عمليتي S_n تنتجان عملية $C_{n/2}$ واحدة. يمكن أن ترى عمليتين من S_4 تولدان عملية C_2 في الميثان. هذه العمليات موضحة في الشكل 6-4 بالإضافة للجدول الذي يبين حالات التكافؤ بين محوري C و S في جزيء الميثان.

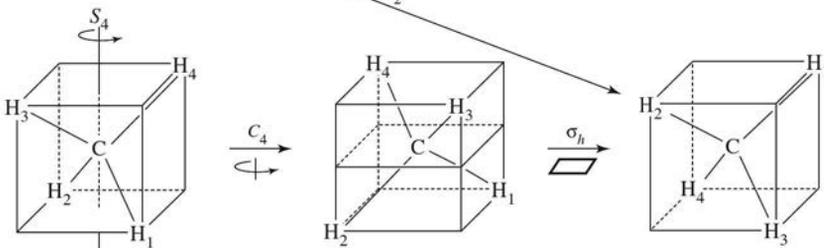
تحتوي الجزيئات أحياناً محور S_n متوافقاً مع محور C_n . خذ مثلاً رقاقة الثلج، إضافة لمحور الدوران الموصوف سابقاً في الرقاقة، يوجد أيضاً محاور S_6 ، S_3 ، و S_2 (≡ i) مترادفة مع محور C_6 . يمكن لبعض الجزيئات أن تشمل على محاور S_{2n} تتوافق مع C_n كما هو الحال في جزيء الميثان، حيث يكون محور S_4 متوافق لمحاور C_2 ، كما هو مبين في الشكل 6-4.

عملية التماثل	زاوية الدوران
S_4	90°
C_2 (≡ S_4^2)	180°
S_4^3	270°
E (≡ S_4^4)	360°

S_4 الأولى:



S_4 الثانية:

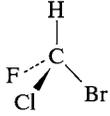
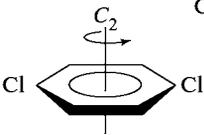
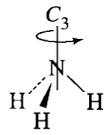
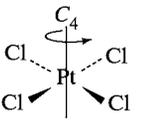
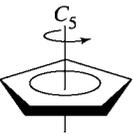
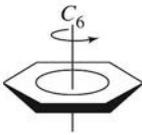
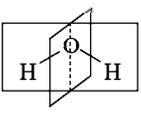
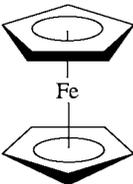
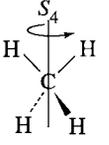
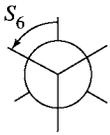
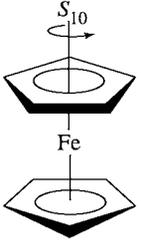


الشكل 6-4 الدوران غير الاعتيادي أو دوران-انعكاس.

لاحظ أن عملية S_2 هي عملية الانقلاب نفسها؛ وأن عملية S_1 هي سطح الانعكاس نفسه. في هاتين العمليتين يفضل الترميز ب i و σ . يلخص الجدول 1-4 عناصر التماثل وعملياته.

الجدول 1-4

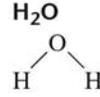
جدول التماثل لعناصر التماثل وعملياتها

عملية التماثل	عناصر التماثل	العملية	أمثلة
التطابق، E	لا يوجد	الذرات جميعها تبقى دون تغيير	CHFClBr 
الدوران، C_2	محور دوران	دوران بزواوية $360^\circ/n$	p -دايكلوروبنزين 
C_3			NH_3 
C_4			$[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 
C_5			زمرة سايكلوبنتادايينيل 
C_6			البنزين 
الانعكاس، σ	سطح انعكاس	انعكاس خلال سطح انعكاس	H_2O 
الانقلاب، i	مركز انقلاب (نقطة)	انقلاب خلال نقطة	فروسين (هيئة التبادل) 
دوران-انعكاس، S_4	محور دوران-انعكاس (محور غير اعتيادي)	دوران بزواوية $360^\circ/n$ ، ملحق بانعكاس خلال سطح متعامد على محور الدوران	CH_4 
S_6			الإيثان (هيئة التبادل) 
S_{10}			فروسين (هيئة التبادل) 

أمثلة

أوجد عناصر التماثل جميعها في الجزيئات التالية، اهتم فقط بالذرات عند تعيين التماثل. تؤثر الأزواج الحرة (lone pairs) في الأشكال، ولكن التماثل الجزيئي يعتمد على الشكل الهندسي للذرات في الجزيء.

H_2O يحوي جزيء الماء مستوي تماثل؛ الأول: سطح الجزيء نفسه والثاني: متعامد على سطح الجزيء، كما هو موضح في الجدول 1-4. يحوي الجزيء أيضاً محور C_2 متسامت (collinear) مع تقاطع مستويي المرآة. لا يوجد في جزيء الماء مركز انقلاب.



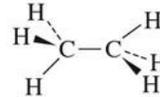
p-دايكلوروبنزين

هذا الجزيء له ثلاثة مستويات مرآة: أ- سطح الجزيء ب- سطح متعامد على سطح الجزيء (ويمر خلال ذرات الكلور)، ج- المستوى الأخير متعامد على المستويين السابقين وينصف الجزيء بين ذرات الكلور. للجزيء أيضاً ثلاثة محاور C_2 ؛ الأول: متعامد على سطح الجزيء (انظر الجدول 1-4). والآخران: يمران خلال سطح الجزيء؛ أحدهما يمر خلال ذرتي الكلور، والآخر متعامد على المحور المار خلال ذرتي الكلور. أخيراً يوجد في الجزيء مركز انقلاب.



الإيثان (هيئة التبادل)

للإيثان ثلاثة مستويات مرآة كل منها يحوي محور الرابطة C—C ويمر من خلال ذرتي الهيدروجين على نهاية الطرف المقابل من الجزيء. للجزيء محور C_3 متسامت مع رابطة كربون-كربون، ثلاثة محاور C_2 تنصف الزوايا بين مستويات المرآة. (استخدام النماذج سوف يساعد كثيراً على رؤية محاور C_2). للإيثان أيضاً مركز انقلاب إضافة لمحور S_6 متسامت مع محور C_3 (انظر الجدول 1-4).

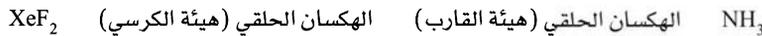


تمرين 1-4

استخدم المخططات كما دعت الحاجة لإثبات أن $S_1 \equiv \sigma$ و $S_2 \equiv i$.

تمرين 2-4

أوجد عناصر التماثل جميعها في الجزيئات التالية:

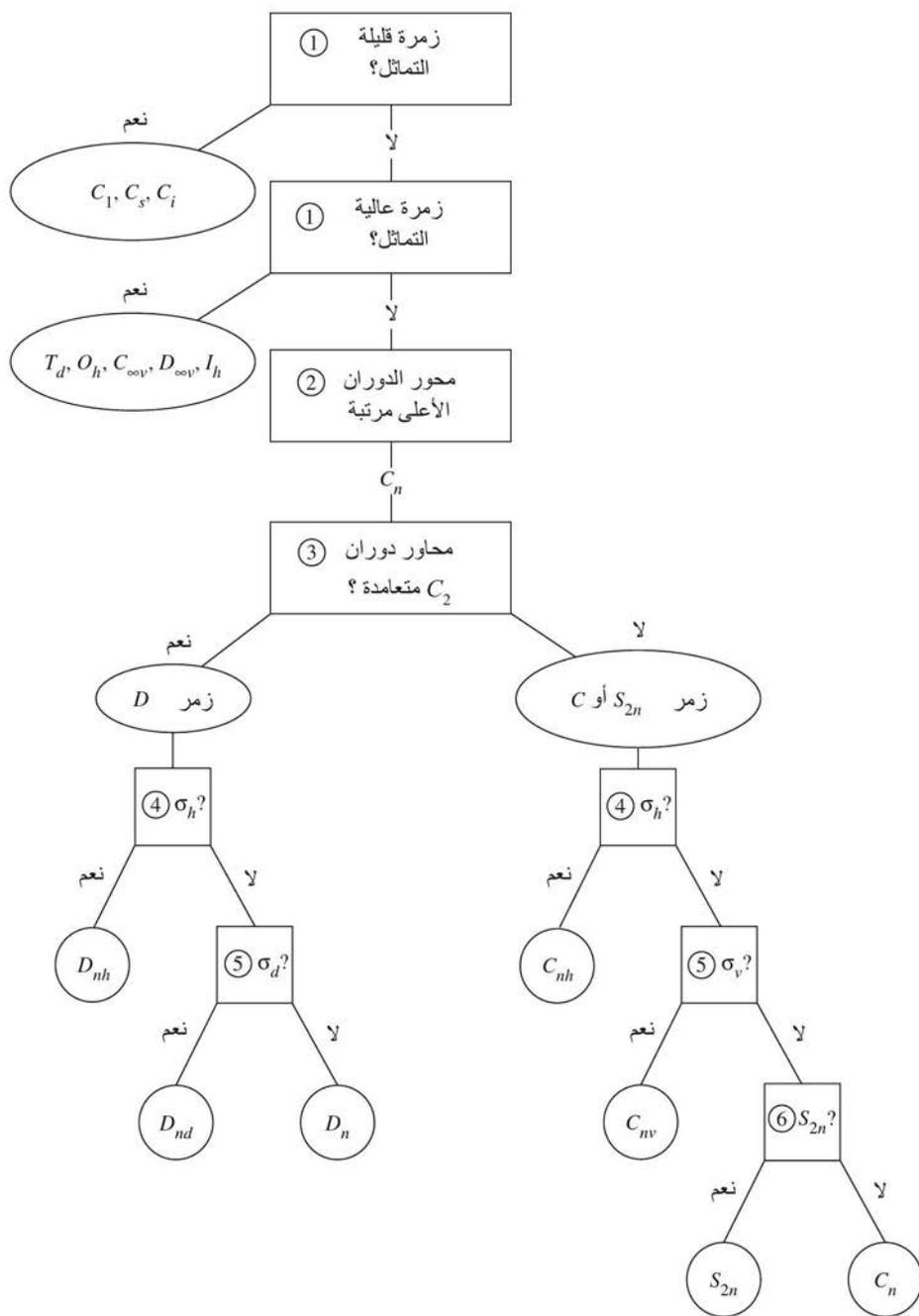


كل جزيء له زمرة من عمليات التماثل التي تصف مجمل تماثل الجزيء. هذه الزمرة من عمليات التماثل يطلق عليها الزمرة النقطية (point group) للجزيء. نظرية الزمر (Group theory) هي المعالجة الرياضية لخصائص الزمر التي يمكن استخدامها لتحديد المدارات الجزيئية، والاهتزازات، وخصائص أخرى للجزيئات. إن قواعد تعيين الجزيء لأي زمرة نقطية بسيطة وسهلة، باستثناء القليل من الحالات الخاصة فقط. ونحتاج فقط إلى اتباع الخطوات التالية بالتتابع لحين الوصول إلى تصنيف نهائي للجزيء. مخطط لهذه الخطوات موضح في الشكل 7-4.

1. حدّد ما إذا كان الجزيء يتبع أي حالة من حالات التماثل المنخفض (C_1, C_s, C_i) أو التماثل العالي ($I_h, D_{\infty h}, C_{\infty v}, O_h, T_d$) والموضحة في الجدول 2-4 و3-4.
2. أوجد محور الدوران الذي له أعلى قيمة n ، والمحور الأعلى مرتبة للجزيء (C_n) للجزيئات الأخرى جميعها.
3. هل يحوي الجزيء على محور C_2 متعامد على محور C_n ؟ إذا كان الجواب نعم، فسوف يكون هناك n من محاور C_2 ، وبالتالي يكون الجزيء تابعاً لزمرة D . أما إذا لم تكن هذه المحاور موجودة، فيكون الجزيء تابعاً لزمرة C أو S .
4. هل يحوي الجزيء على سطح انعكاس (σ_h) متعامد على المحور الرئيس C_n ؟ إذا كان كذلك، فإن الجزيء يصنف على أنه من زمرة C_{nh} ، أو D_{nh} . أما إذا لم يكن كذلك، فأكمل إلى الخطوة الخامسة.
5. هل يحوي الجزيء أي سطح انعكاس يشمل محور C_n الرئيس (يعني σ_d أو σ_v)؟ فإذا كان كذلك، فإن الجزيء يصنف ضمن زمرة C_{nv} ، أو D_{nd} . أما إذا لم يكن كذلك، ولكنه ضمن زمرة D ، فيصنف على أنه تابع لزمرة D_n ، أما إذا كان الجزيء في زمرة C ، أو S فأكمل إلى الخطوة رقم 6.

2-4

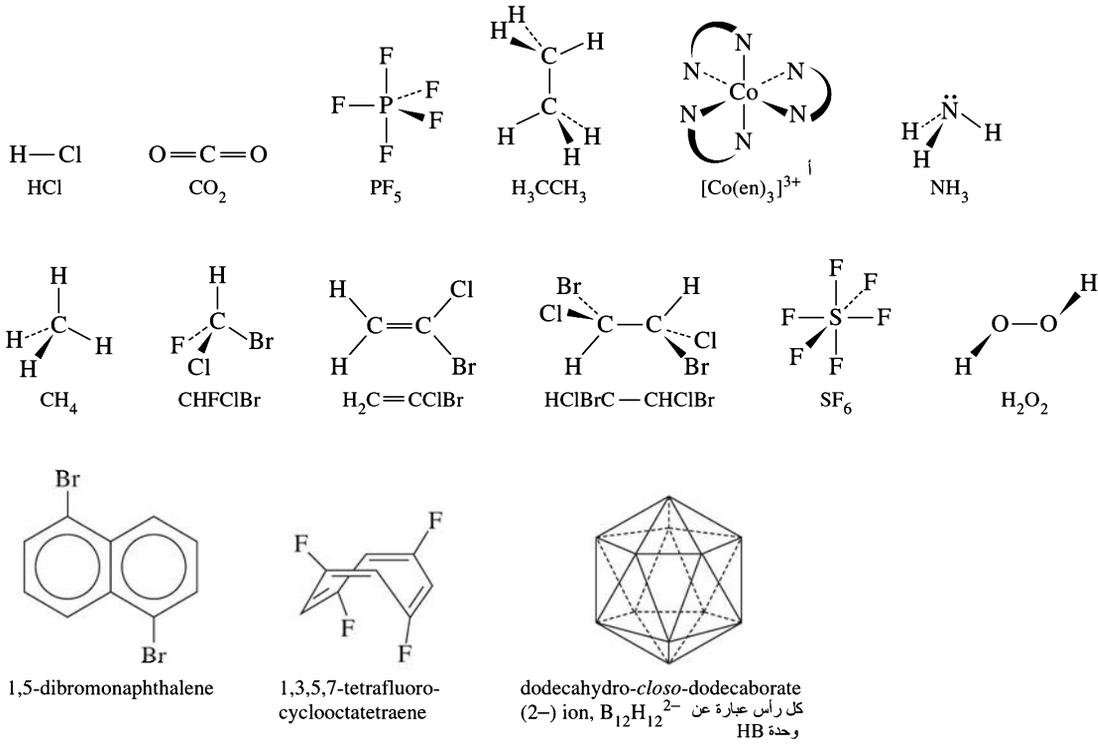
الزمر النقطية



الشكل 7-4 مخطط لطريقة تحديد الزمرة النقطية.

6. هل يوجد في الجزئيء محور S_{2n} متسامت مع المحور الرئيس C_n ؟ إذا كان المحور موجوداً، فيصنف الجزئيء على أنه S_{2n} ، ولكن إذا كان غير ذلك فيصنف الجزئيء على أنه C_n .

ستوضح كل خطوة من الخطوات السابقة في التالي عند تعيين الزمرة النقطية للجزئيات في الشكل 4-8. سوف نُعالج حالات كل من التماثل المنخفض، والتماثل العالي بطريقة مختلفة؛ وذلك بسبب طبيعتها الخاصة. ويمكن تعيين الزمرة النقطية للجزئيات التي لا تتبع لأي من هذه الزمر (التماثل المنخفض والتماثل العالي) باتباع الخطوات من 2 إلى 6.



الشكل 8-4 الجزيئات التي سنحدد لها الزمر النقطية.

en = إيثيلين داياأمين = $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ، وتمثل بـ $\text{N} \curvearrowright \text{N}$.

4-2-1 الزمر المنخفضة التماثل والعالية التماثل.

1. حدّد ما إذا كان تماثل الجزيء منخفضاً أم عالياً.

أولاً: فحص الجزيء يمكن أن يحدد ما إذا كان الجزيء يناسب واحدة من الحالات قليلة التماثل. توجد في هذه الزمر عمليات تماثل قليلة أو لا توجد مثل هذه العمليات. وهي ملخصة في الجدول 4-2.

الجدول 4-2

زمر قليلة التماثل

أمثلة	التماثل	الزمرة النقطية
	لا يوجد تماثل	C_1
	سطح انعكاس واحد فقط	C_s
	مركز انقلاب فقط. أمثلة جزيئية قليلة	C_i

قليلة التماثل

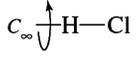
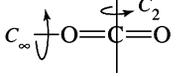
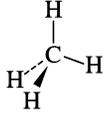
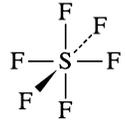
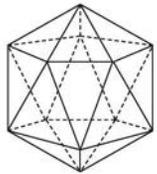
الجزء CHFClBr ليس له تماثل غير عملية الذاتية، وتماثله هو C_1 . جزيء $\text{H}_2\text{C} = \text{CClBr}$ له سطح انعكاس واحد فقط، وتماثله هو C_s ، أخيراً جزيء $\text{HClBrC} - \text{CHClBr}$ في الهيئة الموضحة لها مركز انقلاب. وبالتالي فإن تماثله C_2 .

عالية التماثل

يمكن أن تناسب الجزيئات ذات عمليات التماثل المتعددة واحدة من حالات التماثل العالي وهي: خطية، رباعية الأوجه (tetrahedral)، ثمانية الأوجه (octahedral)، ذات عشرين وجهاً (icosahedral)، مع ملاحظة الخصائص الموصوفة في الجدول 3-4. تقسم الجزيئات ذات التماثل العالي جداً إلى نوعين: خطية، ومتعددة الأوجه (polyhedral). تماثل الجزيئات الخطية التي فيها مركز انقلاب هو $D_{\infty h}$ ، أما الجزيئات التي تفتقر لمركز الانقلاب فإن تماثلها هو $C_{\infty v}$. الزمر النقطية عالية التماثل T_d ، O_h ، I_h موصوفة في الجدول 3-4. من المفيد ملاحظة محور C_n الرئيس لهذه الجزيئات. إن الجزيئات التي لها تماثل T_d لها محورا C_3 ، و C_2 فقط. أما الجزيئات التي تماثلها O_h فلها محور C_4 رئيس بالإضافة إلى محوري C_3 ، و C_2 ، وأخيراً فإن الجزيئات ذات التماثل I_h لها محور C_5 رئيس، بالإضافة إلى محوري C_3 ، و C_2 .

الجدول 3-4

الزمر النقطية العالية التماثل

أمثلة	الوصف	الزمرة النقطية
	هذه الجزيئات خطية، ولها عدد لانهاثي من الدوران، وعدد لانهاثي من مستويات الانعكاس تحوي محور الدوران. وهذه الزمرة ليس لها مركز انقلاب.	$C_{\infty v}$
	هذه الجزيئات خطية، ولها عدد لانهاثي من الدوران، وعدد لانهاثي من مستويات الانعكاس تحوي محور الدوران. ولها كذلك محور C_2 متعامد على المحور اللانهاثي، ومستوى انعكاس، ومركز انقلاب.	$D_{\infty h}$
	معظم الجزيئات في هذه الزمرة لها شكل الهرم الرباعي وليس جميعها. لها أربعة محاور C_3 ، وثلاثة محاور C_2 ، وثلاثة محاور S_4 ، وستة مستويات σ_d . هذه الزمرة لا يوجد فيها محاور C_4 .	T_d
	هذه الجزيئات تشتمل على شكل الهرم الثماني الأوجه على الرغم من أن بعض التكوينات الهندسية، المكعب على سبيل المثال، تشترك في زمرة التماثل نفسها. ويوجد في هذه الزمرة 48 عملية تماثل منها: أربعة محاور دوران C_3 ، وثلاثة محاور دوران C_4 ، ومركز انقلاب.	O_h
	يمكن تمييز هذه الأشكال ذوات الهرم ذي العشرين وجهاً من خلال وجود ستة محاور دوران C_5 (بالإضافة للعديد من عمليات التماثل، يصل عددها في المجموع إلى 120 عملية تماثل).	I_h

يوجد BH على كل رأس من الهرم ذي العشرين وجهاً.

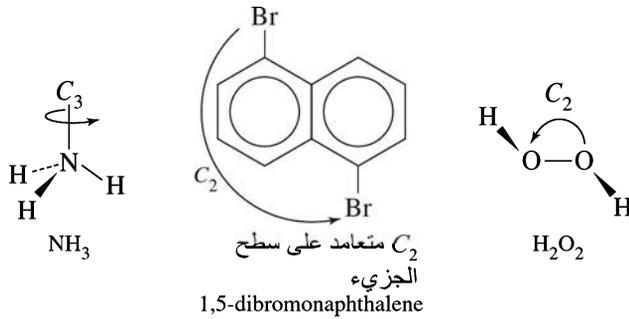
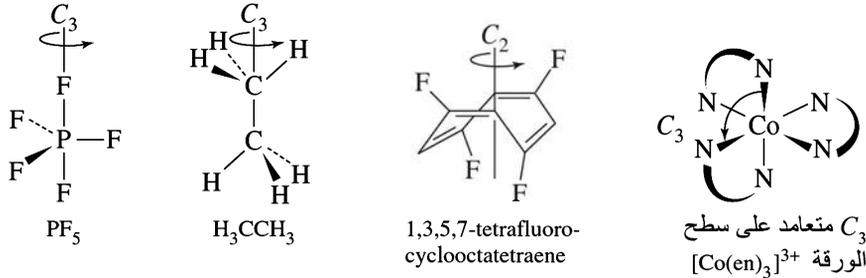
تماثل جزيء HCl هو $C_{\infty v}$ ، أما جزيء CO_2 فإن تماثله $D_{\infty h}$. في حين أن تماثل جزيء الميثان CH_4 فهو إضافة إلى ما سبق، توجد أربع زمر نقطية أخرى وهي: T ، و T_h ، و O ، و I ، والتي نادراً ما تلاحظ في الطبيعة. سنناقش هذه الزمر في نهاية هذا القسم.

الهرم الرباعي الأوجه (T_d)، وتماثل جزيء SF_6 هو الهرم الثماني الأوجه (O_h)، أما تماثل الأيون $B_{12}H_{12}^{2-}$ فهو الهرم ذو العشرين وجهًا (I_h).
يتبقى لنا الآن سبعة جزيئات يتعين علينا تحديد الزمرة النقطية لها من أصل خمسة عشر جزيئًا بدأنا بهم.

2-2-4 زمرة أخرى

2. أوجد محور الدوران الذي له أعلى قيمة n ، أي المحور الأعلى مرتبة للجزيء (C_n). يُعدّ هذا المحور المحورَ الرئيس للجزيء.

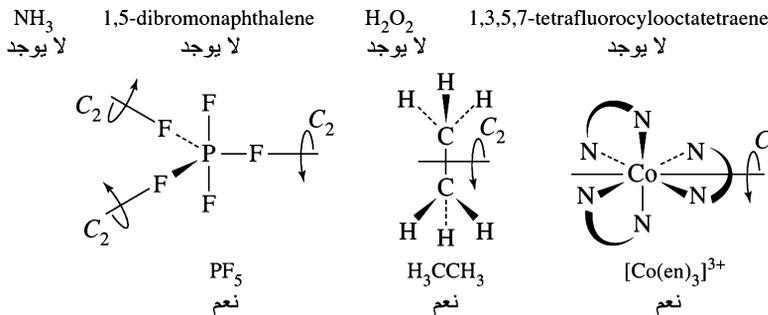
توضيح محاور الدوران للأمتثلة مبين في الشكل 9-4. إذا كانت المحاور جميعها متطابقة، فبإمكانك اختيار أحدها كمحور رئيس.



الشكل 9-4 محاور الدوران.

3. هل يحوي الجزيء على محور C_2 متعامدًا على محور C_n ؟

محاور C_2 موضحة في الشكل 10-4.



الشكل 10-4 محاور C_2 المتعامدة.

لا زمر C أو S

NH_3 , 1,5-Dibromonaphthalene, H_2O_2 ,
1,3,5,7-tetrafluorocyclooctatetraene

نعم زمر D

PF_5 , H_3CCH_3 , $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

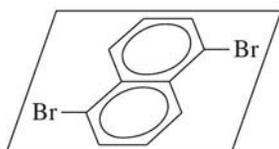
الجزيئات التي لها محاور C_2 متعامدة على المحور الرئيسي تقع في واحدة من الزمر النقطية المرّمزة بحرف D ، أي؛ يوجد فيها n من محاور C_2 . المرّمزة بالحرفين C ، أو S .

لم تُحدّد الزمرة النقطية النهائية للجزيئات هنا، ولكننا قسمنا الجزيئات إلى صنفين رئيسين، زمر D وزمر C ، أو S .

4. هل يحوي الجزيء على سطح انعكاس (سطح أفقي σ_h) متعامداً على المحور الرئيسي C_n ؟

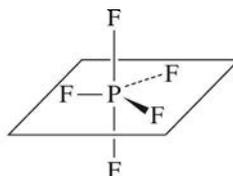
مستويات المرآة الأفقية موضحة في الشكل 11-4.

زمر C و S		زمر D		
1,3,5,7-tetrafluorocyclooctatetraene	H_2O_2	NH_3	$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	H_3CCH_3
لا يوجد	لا يوجد	لا يوجد	لا يوجد	لا يوجد



1,5-dibromonaphthalene C_{2h}

نعم
 C_{nh}



PF_5

نعم
 D_{3h}

الشكل 11-4 مستويات المرآة الأفقية.

زمر S و C

نعم C_{nh}

1,5-dibromonaphthalene C_{2h}

زمر D

نعم D_{nh}

PF_5 هي D_{3h}

إلى هنا نكون قد عيّنا الزمرة النقطية لهذين الجزيئين، ولا نحتاج إلى متابعة النقاش. كلا الجزيئين فيه سطح انعكاس أفقي.

الجواب لا C_n ، C_{nv} ، أو S_{2n}

NH_3 , H_2O_2 ,

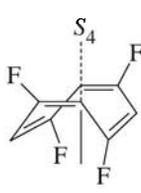
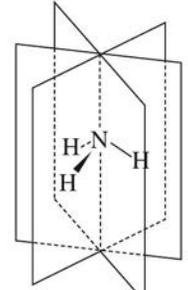
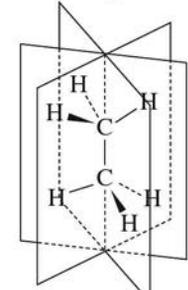
1,3,5,7-tetrafluorocyclooctatetraene

الجواب لا D_n أو D_{nd}

H_3CCH_3 , $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

لا يوجد في أي من هذه الجزيئات سطح انعكاس أفقي. وبالتالي يجب أن نتابع عملية التعرف إلى زمرها النقطية.

5. هل يحوي الجزيء أي سطح انعكاس يشمل المحور الرئيسي C_n ؟

S_{2n} ?	زمر S و C σ_v ?	زمر D σ_d ?
H_2O_2	1,3,5,7,-tetrafluoro-cyclooctatetraene	H_2O_2
لا C_2	لا	لا
		
1,3,5,7,-tetrafluoro-cyclooctatetraene نعم S_4	NH_3 نعم C_{3v}	H_3CCH_3 نعم D_{3d}

الشكل 12-4 مستويات المرآة الأفقية العمودية (Vertical) أو ثنائية الوجه (Dihedral) أو محور S_{2n} .

توضيح هذه الأصناف من مستويات المرآة مبين في الشكل 12-4.

زمر C ، و S

زمر D

الجواب نعم C_{nv}

الجواب نعم D_{nd}

NH_3 تماثله C_{3v}

H_3CCH_3 (هيئة التبادل) تماثله D_{3d}

هذان الجزئان لهما مستويات مرآة تحوي محور الدوران الرئيس C_n ، ولكن لا يوجد فيها سطح انعكاس أفقي، وبالتالي نعين لكل منهما مجموعته النقطية. لاحظ وجود عدد n من مستويات المرآة المذكورة.

الجواب لا C_n أو S_{2n} .

الجواب لا D_n

H_2O_2 ، 1,3,5,7-tetrafluorocyclooctatetraene

$[Co(en)_3]^{3+}$ تماثله D_3

هذه الجزئيات تقع ضمن زمر الدوران الأبسط D_n ، C_n ، و S_{2n} ؛ وذلك لأن أيًا منها لا يحتوي على أي سطح انعكاس. الزمر النقطية D_n ، و C_n لها محاور C_n فقط، ولكن زمر S_{2n} لها محاور C_n ، و S_{2n} ، ويمكن أن تشمل أيضًا على مركز انقلاب.

6. هل يوجد في الجزيء محور S_{2n} متسامت مع المحور الرئيس C_n ؟

زمر C ، و S

زمر D

الجواب نعم S_{2n}

أي من الجزئيات في هذا التصنيف لها محور S_{2n} قد تم ذكرها سابقاً، وحدد لها الزمرة النقطية التابعة لها. ومن ثم، لا توجد زمر نقطية إضافية يمكن ذكرها هنا.

1,3,5,7-tetrafluorocyclooctatetraene تماثله S_4

الجواب لا C_n

H_2O_2 تماثله C_2

ذكرنا هنا مثلاً واحداً فقط على زمر S_{2n} ، كما هو ملاحظ في الشكل 12-4.

يلخص المخطط المتشعب المذكور في الشكل 4-7 هذه الطريقة التي اتبعناها في تحديد الزمر النقطية،

ونضيف إليها أمثلة أكثر تعقيداً في الجدول 4-4.

الجدول 4-4

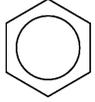
أمثلة إضافية على الزمر النقطية

الرمز العام	الزمرة النقطية و مثال		
C_{nh}	دايفلورودايزين		
C_{3h}	B(OH) ₃ مستوي		
C_{nv}	H ₂ O		
C_{3v}	PCl ₃		
C_{4v}	BrF ₅ (هرم رباعي القاعدة)		
$C_{\infty v}$	HF, CO, HCN	H-F C≡O H-C≡N	
C_n	N ₂ H ₄ (هيئة غير المستوي)		
C_3	P(C ₆ H ₅) ₃ الذي له شكل الرقاص ثلاثي الريش مشوه عن الشكل المستوي؛ بسبب الزوج الحر على ذرة الفسفور.		
D_{nh}	BF ₃		
D_{4h}	PtCl ₄ ²⁻		
D_{5h}	Os(C ₅ H ₅) ₂ (الهيئة المنكسفة)		

تابع الجدول 4-4

أمثلة إضافية على الزمر النقطية

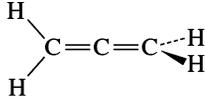
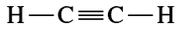
الرمز العام الزمرة النقطية و مثال



البنزين D_{6h}



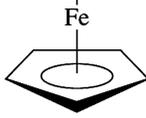
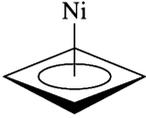
أسيتيلين F_2, N_2 $D_{\infty h}$



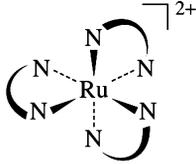
ألثين $H_2C=C=CH_2$ D_{2d} D_{nd}



$Ni(cyclobutadiene)_2$ D_{4d}
(هيئة التبادل)



$Fe(C_5H_5)_2$ D_{5d}
(هيئة التبادل)



$[Ru(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{2+}$ D_3

معالجة زمرة

D_n

$NH_2CH_2CH_2NH_2$

كحلقة مسطحة

أمثلة

حدد الزمر النقطية لكل من الجزيئات والأيونات الموجودة في الشكلين 3-13، و 3-16:

- XeF_4 1. لا ينتمي الجزيء لأي من الزمر القليلة أو العالية التماثل.
2. محور الدوران الأعلى مرتبة هو C_4 .
3. يوجد في الجزيء أربعة محاور C_2 متعامدة على المحور الرئيس C_4 وبالتالي ينتمي الجزيء لزمرة D .
4. يحوي الجزيء سطح انعكاس أفقي متعامد على المحور الرئيس C_4 . وبالتالي تكون الزمرة النقطية للجزيء D_{4h} .
- SF_4 1. لا ينتمي لأي من الزمر القليلة أو العالية التماثل.
2. محور الدوران الأعلى مرتبة (الحر) هو محور C_2 يخترق خلال الزوج الحر.
3. ليس له محاور أخرى غير محور C_2 . وبالتالي ينتمي الأيون لزمرة C ، أو S .
4. لا يوجد في الأيون سطح انعكاس متعامد على محور.
5. يوجد في الأيون مستويان يحويان محور C_2 . وبالتالي تكون الزمرة النقطية للأيون C_{2v} .
- IOF_3 1. لا يحتوي الجزيء على أي تماثل (عدا عن E)، وبالتالي تكون الزمرة النقطية للجزيء C_1 .

تمارين 3-4

استخدم الخطوات المشروحة في الأعلى لإثبات الزمر النقطية للجزيئات المذكورة في الجدول 4-4.

تصنيفات الزمر النقطية C مقابل D.

يجب أن تشمل الجزئيات جميعها ضمن هذه التصنيفات على محور C_n . إذا وجد أكثر من محور C_n في الجزئيات، استعمل المحور الأعلى مرتبة (أعلى قيمة لـ n) كمحور مرجعي. بشكل عام من المفيد جعل هذا المحور عمودياً.

تصنيفات C	تصنيفات D	
C_n	nC_2	حالة عامة: ابحث عن محاور C_2 متعامدة مع محور C_n . لا يوجد محاور C_2 مع محور C_n على المحور الأعلى مرتبة C_n .
C_{nh}	D_{nh}	فئات فرعية: إذا وجد سطح تماثل أفقي
C_{nv}	D_{nd}	إذا وجدت n من المستويات العمودية
C_n	D_n	إذا لم يوجد أي سطح تماثل

ملاحظات:

- المستويات العمودية تحتوي على المحور C_n الأعلى مرتبة. يطلق على هذه المستويات في حالة D_{nd} بثنائية الزاوية (dihedral)؛ لأنها موجودة بين محاور C_2 . وبالتالي يوضع الرمز السفلي الدليل d .
- وجود محور C_n فقط لا يعني أن الجزيء في تصنيفات C ، أو D . تذكر أيضاً أن الزمر النقطية العالية التماثل I_h, O_h, T_d وملحقاتها لها عدد كبير من محاور C_n .
- في حالة الشك يمكنك دائماً التأكد من جداول الصفة (Character Tables) (ملحق C) للحصول على القائمة الكاملة لعناصر التماثل لأي زمرة نقطية.

زمر ملحقة بالزمر النقطية O_h, I_h و T_d .

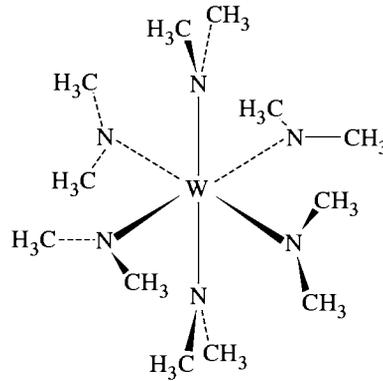
الزمر العالية التماثل I_h, O_h, T_d معروفة جيداً في الكيمياء ويمكن أن تتمثل من خلال جزيئات تقليدية مثل CH_4 و SF_6 و C_{60} . توجد أيضاً لكل من هذه الزمر النقطية زمرة فرعية نقية الدوران (I, O, T على الترتيب) حيث يكون فيها - بالإضافة لعملية الذاتية - محاور دوران عادية فقط. عمليات التماثل في هذه الزمر النقطية موضحة في الجدول 5-4.

لم نتطرق إلى الزمر العالية التماثل جميعها، حيث توجد زمرة إضافية هي T_h . ومشتقة بإضافة مركز انقلاب للزمرة النقطية T ، وإضافة i تولد عمليات إضافية هي: S_6 ، S_6^5 ، و σ_h . الزمرة النقطية T_h نادرة، ولكنها معروفة لعدد قليل من الجزيئات. المركب الموضح في الشكل 4-13 مثال على هذه الزمرة النقطية. أما تماثلات I, O, T فهي نادرة، إذا صدقناهم أصلاً في الكيمياء.

الجدول 5-4

عمليات التماثل للزمر النقطية العالية التماثل وفروعها الدورانية

						عمليات التماثل		الزمرة النقطية		
15 σ	20 S_6	12 S_{10}^3	12 S_{10}	i	15 C_2	20 C_3	12 C_5^2	12 C_5	E	I_h
					15 C_2	20 C_3	12 C_5^2	12 C_5	E	I
6 σ_d	3 σ_h	8 S_6	6 S_4	i	3 C_2 ($\equiv C_4^2$)	6 C_4	6 C_2	8 C_3	E	O_h
					3 C_2 ($\equiv C_4^2$)	6 C_4	6 C_2	8 C_3	E	O
					6 σ_d	6 S_4	3 C_2	8 C_3	E	T_d
							3 C_2	4 C_3 4 C_3^2	E	T
	3 σ_h	4 S_6^5	4 S_6	i			3 C_2	4 C_3 4 C_3^2	E	T_h

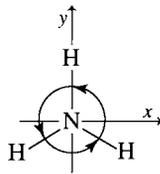


الشكل 13-4 الجزيء $W[N(CH_3)_2]_6$ صاحب التماثل T_h .

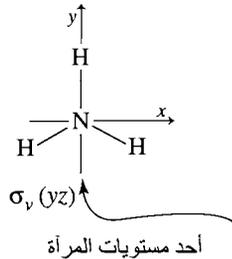
هذا كل ما يتعلق بهذه الزمر النقطية. حتى تتعلم الزمر النقطية جيداً، سوف يتطلب منك أن تتمرن جيداً، ويفضل استخدام نماذج جزيئية، وإذا تعرفت إلى هذه الزمر، فهذا مفيد إلى أقصى حد. ستظهر العديد من التطبيقات العملية على الزمر النقطية في هذا الفصل، بالإضافة لتطبيقات أخرى متضمنة في فصول أخرى لاحقة.

تحتوي الزمر الرياضية جميعها (والتي منها الزمر النقطية أيضاً كأنواع خاصة) على خصائص خاصة. هذه الخصائص المذكورة وموضحة في الجدول 4-6، وذلك باستخدام عمليات التماثل لجزيء NH_3 كمثال، والموضح في الشكل 4-14.

3-4 خصائص الزمر وتمثيلاتهما

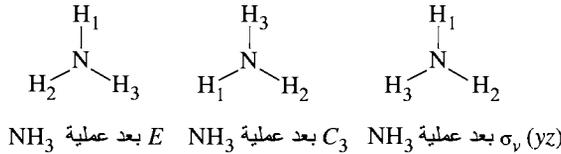


دوران C_3 على محور z



أحد مستويات المرآة $\sigma_v(yz)$

الشكل 14-4 عمليات التماثل لجزيء الأمونيا. (المشهد العلوي) تماثل NH_3 هو C_{3v} الذي يحتوي على عمليات التماثل، C_3 ، E ، C_3^2 ، σ_v ، σ_v'' ، σ_v' وعادة ما تختصر كالتالي: $3\sigma_v$ ، E ، $2C_3$ (لاحظ أن $C_3^3 = E$).



1-3-4 المصفوفات MATRICES

المعلومات المهمة بخصوص مبادئ التماثل للزمر النقطية ملخصة في جداول الصفة، والتي ستشرح لاحقاً في هذا الفصل. لفهم بناء جداول الصفة واستخدامها، نحتاج إلى الأخذ بعين الاعتبار خصائص المصفوفات التي هي الأساس لهذه الجداول.²

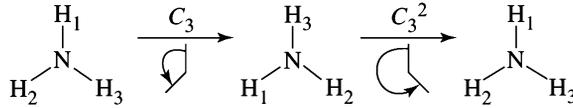
²توجد تفاصيل إضافية عن المصفوفات ومعالجاتها في ملحق 1 من كتاب F. A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1990، بالإضافة إلى كتب الجبر الخطي والرياضيات الحقيقية.

الجدول 6-4 خصائص الزمر

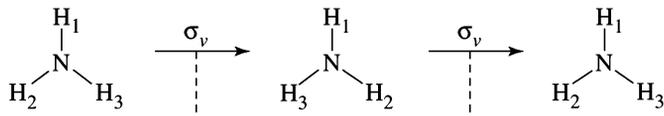
أمثلة عليها من الزمرة النقطية C_{3v}

خاصية الزمرة

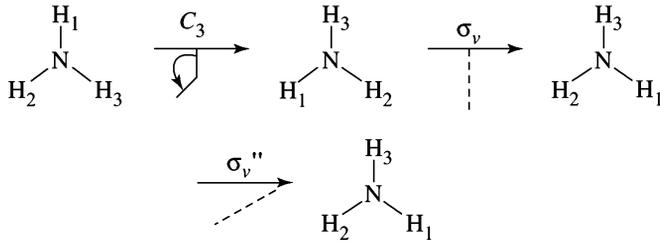
1. كل زمرة يجب أن تحتوي على عملية الذاتية (identity) متبادلة (commute) (بعبارة أخرى، $EA = AE$) على أعضاء الزمرة الأخرى كلها، وتتركهم دون تغيير ($EA = AE = A$).



$C_3^2 C_3 = E$ كل من C_3 و C_3^2 معكوس للآخر



$\sigma_v \sigma_v = E$ (مستويات المرآة الموضحة بخط مقطوع، σ_v ، معكوس نفسها)



$\sigma_v C_3 = \sigma_v''$ وبالتالي يمكن كتابة $\sigma_v'' = \sigma_v C_3$

يمكن أيضاً إثبات أن تأثير أي عملية مع نفسها في زمرة C_{3v} موجود في الزمرة عينها C_{3v} .

2. كل عملية يجب أن يكون لها معكوس (inverse) عندما يشترك مع العملية، نحصل على عملية الذاتية (هناك حالات تكون العملية هي معكوس نفسها). ملاحظة: يكون إشراف عمليات التماثل من اليمين إلى اليسار كما هي مكتوبة.

3. يجب أن يكون ناتج أي عمليتين داخل الزمرة موجوداً أيضاً في الزمرة نفسها. هذا يشمل أيضاً ناتج أي عملية مع نفسها.

4. يجب أن تتحقق الخاصية الترابطية (associative) $C_3(\sigma_v \sigma_v') = (C_3 \sigma_v) \sigma_v'$ (property) أيضاً، يعني ذلك أن $A(BC) = (AB)C$

نقصد بالمصفوفة (matrix) زمرة مرتبة من الأرقام المنظمة مثل:

$$\begin{bmatrix} 3 & 2 \\ 7 & 1 \end{bmatrix} \text{ أو } [2 \ 0 \ 1 \ 3 \ 5]$$

لإيجاد حاصل ضرب مصفوفتين، يجب أولاً أن يكون عدد الأعمدة للمصفوفة الأولى مساوياً لعدد الصفوف الأفقية للمصفوفة الثانية. ويكون الناتج لحاصل الضرب هو مجموع نواتج ضرب (كل حد بحد) كل صف من المصفوفة الأولى في كل عمود من المصفوفة الثانية (كل حد في الصف يجب أن يضرب في الحد المقابل له في العمود من المصفوفة الثانية). ضع ناتج الجمع في المصفوفة الناتجة في صف محدد من خلال صفوف المصفوفة الأولى، وفي عمود محدد من أعمدة المصفوفة الثانية:

$$C_{ij} = \sum A_{ik} \times B_{kj}$$

حيث إن

C_{ij} = المصفوفة الناتجة عن عدد i من الصفوف، وعدد j من الأعمدة.

A_{ik} = المصفوفة الناتجة عن عدد i من الصفوف، وعدد k من الأعمدة.

B_{kj} = المصفوفة الناتجة عن عدد k من الصفوف، وعدد j من الأعمدة.

أمثلة

$$i \begin{matrix} k & j \\ \begin{bmatrix} 1 & 5 \\ 2 & 6 \end{bmatrix} \end{matrix} \times \begin{matrix} j \\ \begin{bmatrix} 7 & 3 \\ 4 & 8 \end{bmatrix} \end{matrix} k = \begin{matrix} j \\ \begin{bmatrix} (1)(7) + (5)(4) & (1)(3) + (5)(8) \\ (2)(7) + (6)(4) & (2)(3) + (6)(8) \end{bmatrix} \end{matrix} i = \begin{matrix} j \\ \begin{bmatrix} 27 & 43 \\ 38 & 54 \end{bmatrix} \end{matrix} i$$

يوجد في هذا المثال صفان وعمودان في كل مصفوفة ابتدائية. وبالتالي تكون المصفوفة الناتجة عن ضربهما مكونة من صفين وعمودين؛ أي أن $i = j = k = 2$.

$$i \begin{matrix} k & j \\ \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \end{bmatrix} \end{matrix} \begin{matrix} j \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{matrix} k =$$

$$j \begin{matrix} j \\ \begin{bmatrix} (1)(1) + (2)(0) + (3)(0) & (1)(0) + (2)(-1) + (3)(0) & (1)(0) + (2)(0) + (3)(1) \end{bmatrix} \end{matrix} i = \begin{matrix} j \\ \begin{bmatrix} 1 & -2 & 3 \end{bmatrix} \end{matrix} i$$

هذا المثال فيه $i = 1, j = 3, k = 3$. وبالتالي الناتج مصفوفة من صف واحد (i)، وثلاثة أعمدة (j).

$$i \begin{matrix} k & j \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{matrix} \begin{matrix} j \\ \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{bmatrix} \end{matrix} k = \begin{matrix} j \\ \begin{bmatrix} (1)(1) + (0)(2) + (0)(3) \\ (0)(1) + (-1)(2) + (0)(3) \\ (0)(1) + (0)(2) + (1)(3) \end{bmatrix} \end{matrix} i = \begin{matrix} j \\ \begin{bmatrix} 1 \\ -2 \\ 3 \end{bmatrix} \end{matrix} i$$

في هذا المثال $i = 3, j = 1, k = 3$. وبالتالي المصفوفة الناتجة مكونة من ثلاثة صفوف (i) وعمود واحد (j).

تمرين 4-4

نفذ عمليات الضرب التالية:

أ. $\begin{bmatrix} 5 & 1 & 3 \\ 4 & 2 & 2 \\ 1 & 2 & 3 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 3 \\ 5 & 4 & 3 \end{bmatrix}$

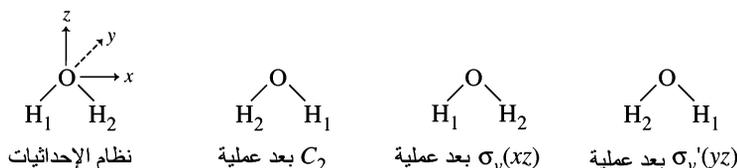
ب. $\begin{bmatrix} 1 & -1 & -2 \\ 0 & 1 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 2 \\ 1 \\ 3 \end{bmatrix}$

ج. $\begin{bmatrix} 1 & -1 & -2 \\ 2 & 1 & -1 \\ 3 & 2 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \end{bmatrix}$

4-3-2 تمثيلات الزمر النقطية

عمليات التماثل: تمثيلات المصفوفة

تأمل تأثيرات عمليات التماثل في الزمرة النقطية C_{2v} على زمرة الإحداثيات x, y, z . [تتصرف زمرة مدارات $p (p_x, p_y, p_z)$ بالطريقة نفسها. وبالتالي سيكون هذا المثال مفيداً في فهم التأثيرات]. يعدّ جزيء الماء مثلاً معبراً عن كل جزيء تماثله C_{2v} . يحوي الجزيء محور C_2 يمر من خلال ذرة الأكسجين، وفي سطح الجزيء، ولا يوجد فيه محور C_2 عمودي، ولا سطح انعكاس أفقي أيضاً، ولكن يوجد فيه مستويان عموديان كما هو موضح



الشكل 15-4 عمليات التماثل لجزيء الماء.

في الجدول 1-4 والشكل 15-4. يُختار محور الإحداثيات z في العادة ليدل على محور الدوران الأعلى مرتبة، حيث يكون هذا المحور في الماء هو محور الدوران الحر. تُعين محاور الإحداثيات الأخرى عشوائياً. هنا سوف نستخدم سطح xz ليكون سطح الجزيء.³ لقد تم اختيار هذه الزمرة من المحاور لتحقيق قاعدة اليد اليمنى (الابهام والأصبعين الأولين في اليد اليمنى- أي السبابة والوسطى- بحيث يكونون متعامدين على بعضهم بعضاً، وترمز على التوالي بـ x ، و y و z .

يمكن شرح كل عملية تماثلية على أنها مصفوفة تحويلية (Transformation matrix) كالتالي:

$$[\text{إحداثيات جديدة}] = [\text{مصفوفة تحويلية}] [\text{إحداثيات قديمة}]$$

على سبيل المثال، تأمل كيف تستخدم المصفوفات التحويلية لتمثل عمليات التماثل في الزمرة النقطية C_{2v} :
 C_2 : تدور كل نقطة لها إحداثيات (x, y, z) حول محور $C_2(z)$ ، وتكون الإحداثيات الجديدة:

$$C_2 \text{ المصفوفة التحويلية لعملية } \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \begin{aligned} x' &= \text{الجديدة } x = -x \\ y' &= \text{الجديدة } y = -y \\ z' &= \text{الجديدة } z = z \end{aligned}$$

وفي ترميز المصفوفات:

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ z \end{bmatrix} \quad \text{أو} \quad \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ z \end{bmatrix}$$

$$[\text{الإحداثيات الجديدة بدلالة القديمة}] = [\text{إحداثيات قديمة}] [\text{مصفوفة تحويلية}] = [\text{الإحداثيات الجديدة}]$$

$\sigma_v(xz)$: تعكس نقطة لها الإحداثيات (x, y, z) خلال سطح xz .

$$\sigma_v(xz) \text{ المصفوفة التحويلية لعملية } \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \begin{aligned} x' &= \text{الجديدة } x = x \\ y' &= \text{الجديدة } y = -y \\ z' &= \text{الجديدة } z = z \end{aligned}$$

وفي معادلة المصفوفة:

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix} \quad \text{أو} \quad \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix}$$

³ نستخدم بعض المصادر سطح yz كمستوى للجزيء. تعيينات B_1 ، و B_2 في قسم 3-3-4 معاكسة لهذا الاختيار.

نلخص هنا المصفوفات التحويلية للعمليات التماثلية للزمرة النقطية C_{2v} جميعها:

$$E: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_2: \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma_v(xz): \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma_v'(yz): \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

تمرين 5-4

أثبت أن المصفوفات التحويلية لعمليات E و $\sigma_v'(yz)$ صحيحة للزمرة النقطية C_{2v} .

تحقق هذه الزمرة من المصفوفات خصائص الزمرة (Group) الرياضية، ونطلق عليها تمثيلات المصفوفة (matrix representation) للزمرة النقطية C_{2v} . هذا التمثيل عبارة عن زمرة من المصفوفات، كل منها تابعة لعملية داخل الزمرة، تجمع هذه المصفوفات بالطريقة نفسها التي تتم فيها العمليات. مثلاً: ضرب مصفوفتين يطابق تنفيذ العمليتين المقابلتين لهاتين المصفوفتين، وحاصل الضرب هو مصفوفة تقابل العملية الناتجة (العمليات تنفذ من اليمين إلى اليسار. وبالتالي $\sigma_v \times C_2$ تعني تنفيذ σ_v ثم C_2):

$$C_2 \times \sigma_v(xz) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \sigma_v'(yz)$$

توصف المصفوفات في تمثيل المصفوفات للزمرة النقطية C_{2v} بعمليات الزمرة. وهي موضحة في الشكل 4-15. العمليتان C_2 ، و $\sigma_v'(yz)$ تبادل مواقع H_1 ، و H_2 ، أما عمليتا E ، و $\sigma_v(xz)$ فتبقيهما غير متغيرتين.

الرموز

يعرف الرمز (character)، فقط للمصفوفة المربعة (square matrix) بأثر (trace) المصفوفة، أو مجموع الأرقام في القطر من الجزء الأيسر العلوي حتى الجزء الأيمن السفلي. يمكن الحصول على الرموز للزمرة النقطية C_{2v} التالية من المصفوفات التي ذكرناها سابقاً:

E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
3	-1	1	1

يمكننا القول بأن زمرة الرموز هذه تكون تمثيلاً (representation)، وهي أيضاً شكل مختصر لتمثيل المصفوفة. يطلق على هذا التمثيل سواءً بالمصفوفات أو بالرموز تمثيل مختزل (reducible representation)، والذي هو عبارة عن جمع التمثيلات غير المختزلة (irreducible representations) الأساسية كما سيتم توضيحه في القسم التالي. يصمم عادة رمز جاما كبيراً (Γ) (capital gamma) ليدل على التمثيلات المختزلة.

التمثيلات المختزلة وغير المختزلة

تعد المصفوفات التحويلية المذكورة في الزمرة النقطية C_{2v} في الأعلى قطرية القطع (block diagonalized)، وهذا يعني أنه يمكن تقسيمها إلى مصفوفات أصغر عند القطر، واعتبار عناصر المصفوفة (matrix elements) المتبقية تساوي صفراً:

$$E: \begin{bmatrix} [1] & 0 & 0 \\ 0 & [1] & 0 \\ 0 & 0 & [1] \end{bmatrix} \quad C_2: \begin{bmatrix} [-1] & 0 & 0 \\ 0 & [-1] & 0 \\ 0 & 0 & [1] \end{bmatrix} \quad \sigma_v(xz): \begin{bmatrix} [1] & 0 & 0 \\ 0 & [-1] & 0 \\ 0 & 0 & [1] \end{bmatrix} \quad \sigma_v'(yz): \begin{bmatrix} [-1] & 0 & 0 \\ 0 & [1] & 0 \\ 0 & 0 & [1] \end{bmatrix}$$

تصبح العناصر اللاصفرية جميعها مصفوفات 1×1 عند القطر الرئيس.

إذا كانت المصفوفات قطرية القطع بهذه الطريقة، فإن الإحداثيات x, y, z تكون أيضاً قطرية القطع. ونتيجة لذلك تكون الإحداثيات x, y, z غير معتمدة على بعضها بعضاً. تصف عناصر المصفوفة في المواقع 1,1 (مرقمة على أساس عمود، صف) نتائج العمليات التماثلية على إحداثيات x ، في حين تصف عناصر المصفوفة التي في مواقع 2,2. نتائج العمليات على إحداثيات y ، وأخيراً فإن عناصر المصفوفة التي في المواقع 3,3 تصف نتائج العمليات على إحداثيات z . الجدول التالي يوضح العناصر الأربعة للمصفوفة في إحداثيات x والتي تكون تمثيلاً لهذه الزمرة، وفي إحداثيات y تكون التمثيل الثاني، وفي إحداثيات z تكون التمثيل الثالث:

التمثيلات غير المختزلة	الإحداثيات المستخدمة	$\sigma_v'(yz)$	$\sigma_v(xz)$	C_2	E	
الزمرة النقطية C_{2v} التي تجمع لتكون تمثيلاً مختزلاً Γ .	x	-1	1	-1	1	
	y	1	-1	-1	1	
	z	1	1	1	1	
		1	1	-1	3	Γ

يمثل كل صف تمثيلاً غير مختزل (يعني أنه لا يمكن تبسيطه أكثر من ذلك)، ويمكن جمع رموز هذه التمثيلات غير المختزلة الثلاث مع بعض تحت كل عملية (عمود) لتنتج رموز التمثيل المختزل Γ ، تماماً مثل جمع المصفوفات جميعها للإحداثيات x, y, z وتنتج مصفوفات التمثيل المختزل. مثلاً: جمع الرموز الثلاث للإحداثيات x, y, z تحت عملية C_2 يساوي -1، وهو رمز Γ نفسه عند العملية نفسها.

يطلق على زمرة المصفوفة 3×3 المحصلة لجزيء الماء تمثيل مختزل؛ لأنها مجموع تمثيلات غير مختزلة (المصفوفة ذات القطع القطري 1×1) والذي لا يمكن اختزالها لأجزاء مكونة أصغر. تكون زمرة الرموز لهذه المصفوفات أيضاً تمثيلاً مختزلاً Γ ، وللسبب نفسه.

3-3-4 جداول الصفة

توسم ثلاثة من التمثيلات لزمرة C_{2v} بالرموز A_1, B_1 ، و B_2 التي حددها سابقاً. ويمكن إيجاد التمثيل الرابع الذي يطلق عليه A_2 باستخدام خصائص الزمرة الموصوفة في الجدول 7-4. يطلق على الزمرة الكاملة للتمثيلات غير المختزلة للزمرة النقطية جداول الصفة (character table). ويكون هذا الجدول فريداً لكل زمرة نقطية. جداول الصفة للزمر النقطية المشهورة مذكورة في ملحق ج.

يكون الشكل الكامل لجداول الصفة لزمرة C_{2v} والذي فيه التمثيلات غير المختزلة مرتبة بطريقة اعتيادية كالتالي:

		$\sigma_v'(yz)$	$\sigma_v(xz)$	C_2	E	C_{2v}
x^2, y^2, z^2	z	1	1	1	1	A_1
xy	R_z	-1	-1	1	1	A_2
xz	x, R_y	-1	1	-1	1	B_1
yz	y, R_x	1	-1	-1	1	B_2

تعني الوسوم المستخدمة في جداول الصفة ما يلي:

تحويلات الإحداثيات x, y, z أو التجميع بينها	x, y, z
التدوير حول x, y, z .	R_x, R_y, R_z
أي عملية تماثل [مثل C_2 ، أو $\sigma_v(xz)$]	R
رمز عملية ما	x
تصميمات لتمثيلات مختلفة (مثل A_1 ، أو A_2)	i و j
درجة الزمرة (order) (العدد الكلي لعمليات التماثل في داخل الزمرة النقطية)	h

سوف نشرح الوسوم (التي تصف التمثيلات) الموجودة في العمود الأول من اليسار من جداول الصفة لاحقاً خلال هذا القسم.

الجدول 4-7

خصائص الرموز للتمثيلات غير المختزلة في الزمر النقطية

الخاصية	مثال: C_{2v}
1. يطلق على العدد الكلي للعمليات التماثلية درجة (h) (order). لمعرفة الدرجة؛ اجمع - بكل بساطة - عدد عمليات التماثل المذكورة في الصف العلوي من جداول الصفة.	الدرجة = 4 [أربع عمليات تماثل وهي $E, C_2, \sigma_v(xz), \sigma_v'(yz)$]
2. ترتب عمليات التماثل لأصناف (Classes). كل صنف من العمليات له رموز متطابقة من مصفوفات التحويل، وتوضع في زمر في العمود نفسه من جداول الصفة.	تشكل كل عملية لوحدها صنفاً، وبالتالي يوجد 4 أعمدة في جداول الصفة.
3. عدد الزمر غير المختزلة تساوي عدد الأصناف. وعليه، يكون عدد كل من الأعمدة والصفوف متساوٍ لكل الجدول (يعني أنه مربع)	يجب أن يكون هناك 4 تمثيلات غير مختزلة، بسبب وجود 4 أصناف - وهو الموجود.
4. مجموع مربعات الأبعاد (dimensions) (أي الرموز تحت E) للتمثيلات غير المختزلة جميعها يساوي درجة الزمرة.	$h = \sum_i [\chi_i(E)]^2$ ، $1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = 4 = h$ درجة الزمر.
5. لأي تمثيل غير مختزل، مجموع مربعات الرموز ضرب عدد العمليات في الصنف (انظر جدول 4-8 كمثال) يساوي درجة الزمرة.	لرمز التمثيل A_2 ، $h = \sum_R [\chi_i(R)]^2$ ، $1^2 + 1^2 + (-1)^2 + (-1)^2 = 4 = h$ تعد كل عملية صنفاً لوحدها في هذه الزمرة.
6. التمثيلات غير المختزلة متعامدة (orthogonal) بعضها على بعض. يعني أن مجموع نواتج ضرب الرموز (ضربها في بعض لكل صنف) لأي زوج من التمثيلات غير المختزلة يساوي صفرًا	التمثيلان B_1 و B_2 متعامدان، أي أن: $(1)(1) + (-1)(-1) + (1)(-1) + (-1)(1) = 0$
بأخذ أي زوج من التمثيلات غير المختزلة، وضرب الرموز في بعضهم لكل صنف، وضرب الناتج في عدد العمليات في الصنف نفسه (انظر الجدول 4-8 كمثال)، ثم جمع نواتج العمليات السابقة يعطي صفرًا.	لأي زوج من التمثيلات غير المختزلة يساوي صفرًا $\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R) = 0$, when $i \neq j$
7. تمثيل التماثل الكلي (totally symmetric representation) موجودة في الزمر النقطية جميعها، ورموزها دائماً تساوي 1 للعمليات جميعها في جداول الصفة.	زمرة C_{2v} فيها التمثيل A_1 ، والتي رموزها كلها = 1.

يمكننا الآن أن نبدأ بشرح التمثيل A_2 للزمرة النقطية C_{2v} . جداول الصفة له أربعة أعمدة، وله بالتالي أربعة أصناف من عمليات التماثل (الخاصية 2 في الجدول 4-7). نتيجة لذلك يجب أن توجد أربعة تمثيلات غير مختزلة (خاصية 3). إن مجموع حاصل ضرب الرموز لأي تمثيلين يجب أن يساوي صفرًا (التعامد، خاصية 6)، ولذلك يجب أن يكون حاصل ضرب التمثيل A_1 في أي تمثيل آخر مجهولاً $1 = 1$ لرمزين، ويساوي -1 لرمزين آخرين. رمز عملية الذاتية للتمثيل الجديد المجهول يجب أن يساوي $1 [\chi(E) = 1]$ وذلك ليساوي مجموع مربعات

هذه الرموز 4 (مطلوب في خاصية 4). ولأنه لا يمكن أن يكون هناك تمثيلان متطابقان، فإن A_2 يجب أن تكون $\chi(E) = \chi(C_2) = 1$ و $\chi(\sigma_{xz}) = \chi(\sigma_{yz}) = -1$. هذا التمثيل متعامد أيضًا على B_1 ، و B_2 كما هو مطلوب.

مثال آخر $C_{3v} (NH_3)$:

لن نذكر هنا التفاصيل الكاملة لمصفوفات العمليات في هذه الزمرة، ولكن يمكن أن تجد الرموز باستخدام خصائص الزمرة. تأمل دوران C_3 الموضح في الشكل 4-16. الدوران بزواوية 120° ينتج x' ، و y' الجديدتين كما هو موضح، والتي يمكن أن توصف باستخدام مجموع المتجهات على إحداثيات x ، و y ، وذلك باستخدام اقتراحات المثلث:

$$x' = x \cos \frac{2\pi}{3} - y \sin \frac{2\pi}{3} = -\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y$$

$$y' = x \sin \frac{2\pi}{3} + y \cos \frac{2\pi}{3} = \frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y$$

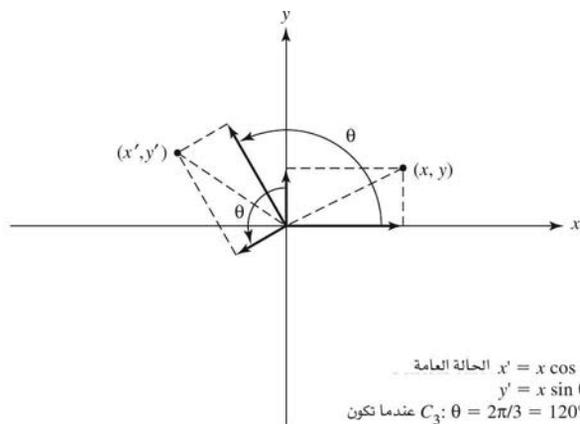
المصفوفات التحويلية لعمليات التماثل موضحة كالتالي:

$$E: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_3: \begin{bmatrix} \cos \frac{2\pi}{3} & -\sin \frac{2\pi}{3} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{3} & \cos \frac{2\pi}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma_{v(xz)}: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

تعدّ $x(C_3^2) = x(C_3)$ في الزمرة النقطية C_{3v} ، وهذا يعني أنهما من الصنف نفسه، ويمكن وصفهما على أنهما $2C_3$ في جداول الصفة. يضاف إلى ذلك ثلاثة انعكاسات لها رموز متطابقة، وبالتالي من الصنف نفسه، ونكتبهم في الجدول $3\sigma_v$.

المصفوفات التحويلية للمحورين C_3 ، و C_3^2 لا يمكن أن تكونا قطريتي القطع لمصفوفة 1×1 ؛ وذلك لأن مصفوفة C_3 لها مدخلات خارج القطر. وعلى الرغم من هذا، يمكن أن تكون المصفوفات قطرية القطع لمصفوفات 2×2 و 1×1 ، وتكون بقية عناصر المصفوفة الأخرى تساوي صفرًا:

$$E: \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & 0 \\ 0 & [1] \end{bmatrix} \quad C_3: \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} & 0 \\ 0 & [1] \end{bmatrix} \quad \sigma_{v(xz)}: \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} & 0 \\ 0 & [1] \end{bmatrix}$$



الشكل 4-16 تأثير الدوران في إحداثيات نقطة.

يجب أن نقطع مصفوفة C_3 بهذه الطريقة؛ لأن جمع (x, y) مطلوب للإحداثيات الجديدة x' ، و y' . يجب أن تتبع المصفوفات الأخرى النموذج نفسه في التناغم خلال التمثيل. لا تكون x ، و y في هذه الحالة غير معتمدين على بعضهما بعضاً.

رموز المصفوفات تساوي مجموع الأرقام على القطر الرئيس (من اليسار الأعلى إلى اليمين الأسفل). زمرة المصفوفات 2×2 لها رموز متعلقة بتمثيل E في الجدول التالي. زمرة مصفوفات 1×1 تناسب تمثيل A_1 . يمكن إيجاد التمثيل غير المختزل الثالث، A_2 باستخدام تعريفات خصائص الزمرة الرياضية، كما تم تفصيله في مثال C_{2v} السابق. جدول 8-4 يعطي خصائص الرموز للزمرة النقطية C_{3v} .

		$3\sigma_v$	$2C_3$	E	C_{3v}
$x^2 + y^2, z^2$	z	1	1	1	A_1
	R_z	-1	1	1	A_2
$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$	$(x, y), (R_x, R_y)$	0	-1	2	E

الجدول 8-4

خصائص الرموز للتمثيلات غير المختزلة في الزمرة النقطية C_{3v} .

الخاصية	مثال: C_{3v}												
1. الدرجة	6 (6 عمليات تماثل)												
2. الأصناف	3 أصناف E $2C_3 (= C_3, C_3^2)$ $3\sigma_v (= \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'')$												
3. عدد الزمر غير المختزلة.	3 (A_1, A_2, E)												
4. مجموع مربعات الأبعاد يساوي درجة الزمرة.	$1^2 + 1^2 + 2^2 = 6$												
5. مجموع حاصل ضرب مربعات الرموز في عدد العمليات في كل صنف يساوي درجة الزمرة.	<table border="1"> <thead> <tr> <th>E</th> <th>$2C_3$</th> <th>$3\sigma_v$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$A_1: 1^2 + 2(1)^2$</td> <td>$+ 3(1)^2$</td> <td>$= 6$</td> </tr> <tr> <td>$A_2: 1^2 + 2(1)^2$</td> <td>$+ 3(-1)^2$</td> <td>$= 6$</td> </tr> <tr> <td>$E: 2^2 + 2(-1)^2$</td> <td>$+ 3(0)^2$</td> <td>$= 6$</td> </tr> </tbody> </table> <p>(اضرب المربع في عدد عمليات التماثل في كل صنف)</p>	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$A_1: 1^2 + 2(1)^2$	$+ 3(1)^2$	$= 6$	$A_2: 1^2 + 2(1)^2$	$+ 3(-1)^2$	$= 6$	$E: 2^2 + 2(-1)^2$	$+ 3(0)^2$	$= 6$
E	$2C_3$	$3\sigma_v$											
$A_1: 1^2 + 2(1)^2$	$+ 3(1)^2$	$= 6$											
$A_2: 1^2 + 2(1)^2$	$+ 3(-1)^2$	$= 6$											
$E: 2^2 + 2(-1)^2$	$+ 3(0)^2$	$= 6$											
6. التمثيلات متعامدة	مجموع حاصل ضرب أي تمثيلين في عدد العمليات في كل صنف يساوي صفراً. مثال $A_2 \times E$ $(1)(2) + 2(1)(-1) + 3(-1)(0) = 0$												
7. تمثيل التماثل الكلي	A_1 ، والتي كل رموزه = 1.												

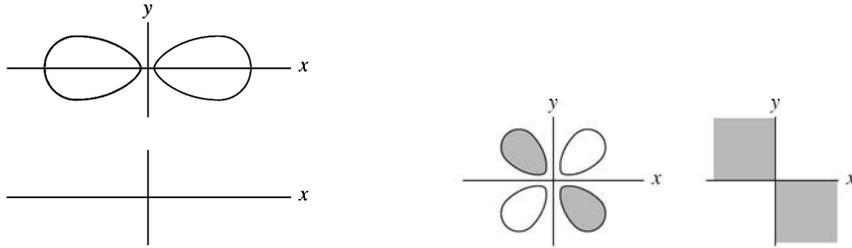
معالم إضافية لجداول الصفة

1. عندما توصف العمليات مثل C_3 في الصنف نفسه (تدون في جداول الصفة بـ $2C_3$) يعني هذا أن النتيجة سوف تكون متساوية سواء تم الدوران في اتجاه عقارب الساعة أو عكسها (أو بمعنى آخر، C_3 و C_3^2 تعطي التأثير نفسه). في كلتا الحالتين فإن هذا يعني عمودين متطابقين في جداول الصفة موصوفين في عمود واحد. الملحوظة نفسها يمكن استخدامها في الانعكاسات المتعددة.

2. توضع شرطة (prime, ') عند اللزوم على محاور C_2 المتعامدة على المحور الرئيس، (في حالة زمر D). تدل الشرطة الواحدة على أن المحور يمر خلال عدد من الذرات في الجزيء، وتدل الشرطتان على أن المحور يمر بين ذرات الجزيء.

3. يطلق على سطح المرآة المتعامد على المحور الرئيس، أو الأفقي، بانعكاس σ_h . توسم المستويات الأخرى بالرمز σ_v أو σ_d ؛ انظر جداول الصفة في ملحق C.

4. التعبيرات المذكورة على يمين الرموز تظهر التماثل للاقتران الرياضي للإحداثيات x, y, z والدوران حول الإحداثيات (R_x, R_y, R_z) . يمكن استخدام هذه التعبيرات لإيجاد مدارات تلائم التمثيل. مثلاً: x في اتجاه الموجب والسالب تلائم مدار p_x بفلقتيه الموجبة والسالبة في أرباع المستوى xy ، وأيضاً ناتج xy بتبادل الإشارات على أرباع تلائم أفلاق مدار d_{xy} كما هو مبين في الشكل 4-17. في الأحوال جميعها، يلائم المدار التماثل الكلي s التمثيل الأول في الزمرة أحد زمر A . تستخدم اقترانات الدوران لشرح حركات الدوران للجزيء. الدوران وغيره من حركات جزيء الماء مبين في قسم 2-4-4.



الشكل 4-17 المدارات والتمثيلات.

مدارات p_x لها التماثل نفسه مثل x (موجبة في نصف الأرباع وسالبة في نصف الأرباع الآخر).

مدارات d_{xy} لها التماثل نفسه مثل اقتران xy (إشارة الاقتران في الأرباع).

تظهر إحداثيات x, y في مثال C_{3v} السابق مع بعضها في التمثيل غير المختزل E . ويُرمز إليهما من خلال وضمهما في زمرة واحدة (x, y) في ذلك القسم من الجدول. هذا يعني أن x, y معاً لهما خصائص التماثل نفسها لتمثيل E غير المختزل. ونتيجة لذلك يكون لمداري p_x, p_y معاً التماثل ذاته كتمثيل E غير المختزل في هذه الزمرة النقطية.

5. توليف عمليات التماثل للجزيء مع الجزئيات الموجودة أعلى قمة الصفوف لجدول الصفة سوف يثبت تعيين أي زمرة نقطية.

6. ترمز التمثيلات غير المختزلة تبعاً للقواعد التالية، بحيث يعني التماثل أن الرمز هو 1، ومضاد التماثل (antisymmetric) يعني أن الرمز هو -1 (كأمثلة، انظر جداول الصفة في ملحق ج).

أ. تعيين الحروف تبعاً لأبعاد التمثيل غير المختزلة (رمز عملية الذاتية).

الرمز التماثل	البعد
إذا كان التمثيل متماثلاً على محور الدوران الرئيس ($\chi(C_n) = 1$)	A 1
إذا كان مضاد التماثل ($\chi(C_n) = -1$)	B 2
	E 3
	T 3

- ب. يعين الرمز السفلي الدليل 1 للتمثيل التماثل لمحور الدوران C_2 المتعامد على المحور الرئيس، ويعين رمز الدليل السفلي 2 للتمثيل مضاد التماثل لمحور الدوران C_2 . إذا لم يكن محور C_2 متعامداً، تعين 1 للتمثيل التماثل لمستوى عمودي، و2 للتمثيل مضاد التماثل للمستوى العمودي.
- ج. يعين الرمز السفلي الدليل g (gerade) للتمثيل التماثل عند الانقلاب، والرمز السفلي الدليل u (ungerade) للتمثيل مضاد التماثل عند الانقلاب.
- د. تدل الشرطة الواحدة على التماثل عند σ_h ، والشرطتان لمضاد التماثل عند σ_h عندما يكون التمييز مطلوباً بين التمثيلات (C_{3h} , C_{5h} , D_{3h} , D_{5h}) فقط.

4-4-1 الكيرالية Chairality

أمثلة وتطبيقات على التماثل

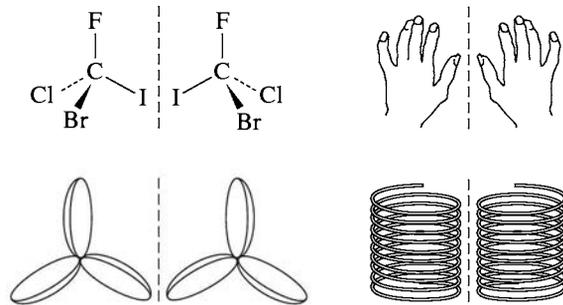
بعض الجزيئات لا تطبق (not superimposable) فوق صورتها في المرآة. هذه الجزيئات (التي تسمى بالكيرال Chairal أو غير متماثلة **dissymmetric**) لها خصائص كيميائية مهمة نتيجة لخاصية عدم الانطباق. نذكر هنا جزيء CBrClFI مثلاً على جزيء عضوي كيرالي، والعديد من الأجسام الكيرالية التي يمكن إيجادها في المقاييس الكبيرة مثل الموجودة في الشكل 4-18.

يستخدم على الأجسام الكيرالية بغير التماثلة. ولكن هذا لا يعني بالضرورة أن هذه الأجسام لا يوجد فيها تماثل. فعلى سبيل المثال، لاحظ المروحتين الموضحتين في الشكل 4-18؛ كل منهما لها محور C_3 ، ولكن لا ينطبق أي منهما على الآخر (يمكنك أن تتخيل حركة كل منهما في اتجاه دوران عقارب الساعة (clockwise)، فإن المروحتين ستتحركان في اتجاه معاكس لكل!). بالعموم، يمكننا أن نقول: إن الجزيء أو الأجسام الأخرى كيرالية إذا لم يكن فيها أي عمليات تماثل (غير عملية الذاتية E) أو إذا كانت تحوي محور دوران فقط.

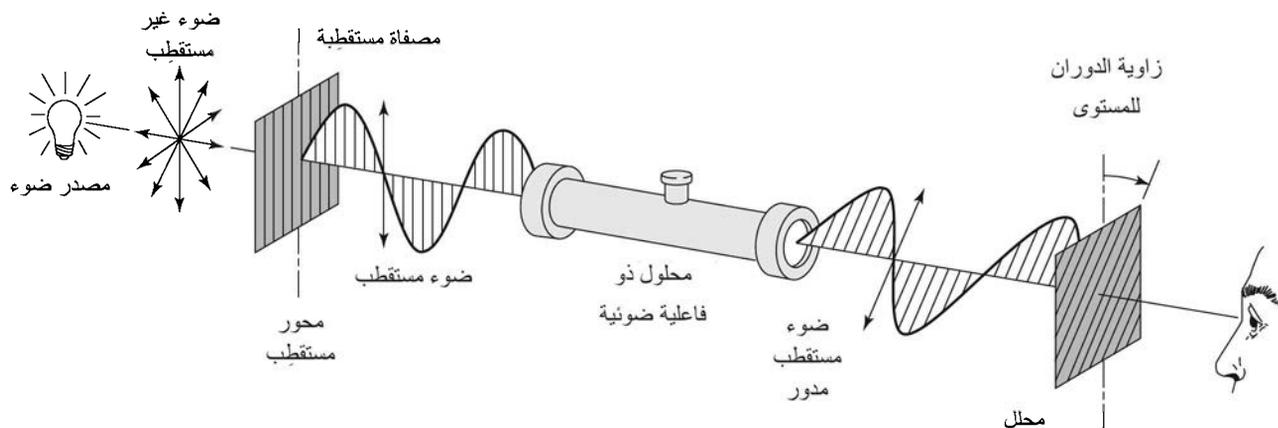
تمرين 4-6

أي من الزمر النقطية يمكن أن تناسب الجزيئات الكيرالية؟ (مساعدة: ارجع، كلما دعت الضرورة، لجداول الصفة في ملحق C.)

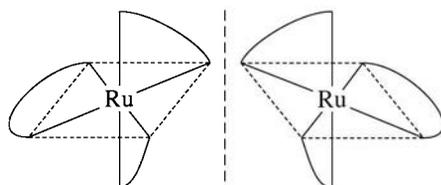
إذا عدنا إلى المروحتين المبينتين في الشكل 4-18 ومررنا عليهما الهواء، فإن كل مروحة سوف تتحرك في اتجاه إما مع اتجاه دوران عقارب الساعة (clockwise) أو عكس اتجاه دوران عقارب الساعة (counterclockwise). وباعتبار المبدأ نفسه، إذا مررنا ضوءاً مستقطب المستوى (plane-polarized light) على جزيء كيرالي (الشكل 4-19) فإن ذلك الضوء سيدور مع اتجاه دوران عقارب الساعة ويكون **يميني الدوران** (dextrorotatory)، وإذا دُور عكس اتجاه دوران عقارب الساعة يكون **يساري الدوران** (levorotatory). ويطلق عادة على قابلية التدوير لضوء ذي سطح مستقطب بالفاعلية الضوئية (optical activity) التي يمكن قياسها عملياً.



الشكل 4-18 جزيء كيرالي، وأجسام كيرالية أخرى.



الشكل 19-4 دوران الضوء ذو المستوى المستقطب.

الشكل 20-4 المتشكلتان الكايرل للمعدن $[Ru(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{2+}$

يوجد العديد من المركبات المعقدة تكون كايرلية، وبالتالي تظهر فاعلية ضوئية وذلك فقط إذا تمكنا من فصلهم إلى متشكلتين (isomers). نذكر إحداهما وهي: $[Ru(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{2+}$ والذي تماثله D_3 (الشكل 4-20). تبين صورة المرآة لهذا الجزيء كأنه مروحة ثلاثية الريش يساري أو يميني اليد. سنشرح أمثلة أخرى في الفصل التاسع.

2-4-4 الاهتزازات الجزيئية Molecular Vibrations

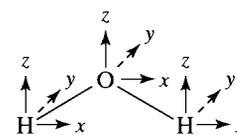
يعدّ التماثل من الأدوات المهمة في معرفة أنماط الاهتزاز في الجزيئات. ويمكننا أن نستخدم أنماط الاهتزاز في جزيء الماء وأنماط الشد في CO الموجودة في المعقدات الكربونيلية بطريقة سهلة نسبياً، كما سنبين ذلك لاحقاً في الصفحات القادمة. كما يمكن دراسة العديد من الجزيئات باستخدام الطرق نفسها.

الماء (تماثل C_{2v})

يجب علينا أولاً تعيين الإحداثيات x ، y ، و z على كل ذرة؛ وذلك لأن دراسة الاهتزازات تعني دراسة حركة الذرات المكونة للجزيء. كما هو متعارف عليه، سنضع محاور إحداثيات z متسامتة مع محور C_2 الموجود في الجزيء، ومحاور إحداثيات x في سطح الجزيء، ومحاور إحداثيات y متعامدة على سطح الجزيء (الشكل 4-21). يمكن لكل ذرة أن تتحرك في الاتجاهات الثلاثة جميعها. وبالتالي يمكننا أن نأخذ بعين الاعتبار تسع حركات تحويلية (تحرك كل ذرة في اتجاهات الإحداثيات x ، y ، و z). لكل N من الذرات يوجد $3N$ من الحركات التي يطلق عليها **درجات الحرية (degrees of freedom)**. يلخص الجدول 4-9 درجات الحرية لعدد من الأشكال الهندسية، ولأن جزيء الماء مكون من ثلاث ذرات، فيجب أن يتحرك الجزيء تسع حركات مختلفة.

سنستخدم المصفوفات التحويلية لتحديد تماثل الحركات التسع جميعها، ثم نعين كل حركة على أنها واحدة من أصناف الحركات التالية: انتقال (translation)، أو دوران (rotation)، أو اهتزاز (vibration). لحسن الحظ نحتاج فقط إلى تحديد رموز المصفوفات التحويلية، ولا نحتاج إلى ذكر عناصر المصفوفة المكونة كلها.

في هذه الحالة تعمل المحاور الابتدائية مصفوفة عمودية مكونة من تسعة عناصر، وكل مصفوفة تحويلية مكونة من مصفوفة 9×9 . لا تساوي المدخلات على قطر المصفوفة صفراً فقط للذرة التي لا تغير موقعها. ولكن، عند



الشكل 21-4 زمرة محاور الإحداثيات لجزيء الماء.

الجدول 4-9
درجات الحرية

عدد الذرات	درجات الحرية الكلية	أنماط التحويل	أنماط الدوران	أنماط الاهتزاز
N (خطي)	$3N$	3	2	$3N - 5$
3 (HCN)	9	3	2	4
N (لاخطي)	$3N$	3	3	$3N - 6$
3 (H_2O)	9	3	3	3

تطبيق عملية التماثل، إذا تغير موقع الذرة ندخل صفرًا. وإذا حافظت الذرة على موقعها الأصلي إضافة إلى اتجاه المتجهة التي عليها أيضًا غير متغير ندخل قيمة 1. أما إذا حافظت الذرة على موقعها الأصلي، ولكن اتجاه المتجهة التي عليها معكوس ندخل قيمة -1. (هذه فقط هي الاحتمالات المسموحة؛ لأن العمليات في الزمرة النقطية C_{2v} جميعها سوف تغير اتجاه المتجهة إما بزاوية 0° أو 180°). عند جمع هذه المتجهات جميعها، نحصل على رمز التمثيل المختزل Γ . ونوضح كمثال هنا كامل المصفوفة 9×9 لمحور C_2 . لاحظ أن مدخلات القطر تستخدم فقط لإيجاد الرمز.

$$O \left\{ \begin{matrix} x' \\ y' \\ z' \end{matrix} \right\} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \left\{ \begin{matrix} x \\ y \\ z \\ x \\ y \\ z \\ x \\ y \\ z \end{matrix} \right\}$$

لاحظ أن مدخلات H_a ، H_b ليست على القطر الرئيس؛ وذلك لأن H_a ، H_b تتبادلان مع بعضهما بعضًا عند دوران محور C_2 ، وبالتالي $x'(H_a) = -x(H_b)$ ، $y'(H_a) = -y(H_b)$ ، و $z'(H_a) = z(H_b)$. نتيجة لذلك تساهم ذرة الأكسجين فقط في رمز هذه العملية، بمجموع يساوي -1.

يمكن إيجاد بقية مدخلات Γ دون كتابة المصفوفات كآلاتي:

E : تبقى المتجهات جميعها غير متغيرة في عملية الذاتية. وبالتالي الرمز هو 9.

C_2 : تغير ذرات الهيدروجين مواقعها في دوران محور C_2 . وبالتالي تساهم المتجهات جميعها بصفر في الرمز.

تغير متجهات ذرة الأكسجين في اتجاهي الإحداثيات x و y . وبالتالي المساهمة لكل منهما -1، أما في اتجاه إحداثيات z ، فإن المتجهة تبقى كما هي أي تساهم بـ 1، فيكون المجموع هو -1.

$$\chi(C_2) = [(-1) + (-1) + (1)] = -1$$

$\sigma_v(xz)$: يغير الانعكاس في سطح الجزيء اتجاهات المتجهات في إحداثيات y كلها، ويدع بقية المتجهات في إحداثيات x ، و z دون تغيير. أي أن المجموع $3 - 3 + 3 = 3$.

$\sigma_v'(yz)$: يغير الانعكاس في المستوى المتعامد على سطح الجزيء موقع ذرتي الهيدروجين. وبالتالي تكون مساهمتهم في الرمز صفرًا؛ المتجهة x على ذرة الأكسجين تنعكس، وتبقى المتجهات على الإحداثيات y و z كما هي، ويكون المجموع = 1.

يتضمن هذا التمثيل حركات الجزيء جميعها؛ ثلاث حركات انتقالية، وثلاث حركات دورانية، و (بالفرق) ثلاث حركات اهتزازية؛ وذلك لأن المتجهات التسعة مدخلة في هذا التمثيل. الرموز الخاصة بالتمثيل المختزل مبينة بأخر صف أسفل التمثيلات غير المختزلة في جداول الصفة للزمرة النقطية C_{2v} .

		$\sigma_v'(yz)$	$\sigma_v(xz)$	C_2	E	C_{2v}
x^2, y^2, z^2	z	1	1	1	1	A_1
xy	R_z	-1	-1	1	1	A_2
xz	x, R_y	-1	1	-1	1	B_1
yz	y, R_x	1	-1	-1	1	B_2
		1	3	-1	9	Γ

اختزال التمثيلات لتمثيلات غير مختزلة

الخطوة الثانية هي فصل التمثيل لمكوناته من التمثيلات غير المختزلة. يتطلب هذا خاصية أخرى من خصائص الزمرة. يساوي عدد مرات تكرار أي تمثيل غير مختزل في التمثيل المختزل مجموع نواتج حاصل ضرب الرموز للتمثيلات المختزلة وغير المختزلة لكل عملية على حده، ومقسوماً على درجة الزمرة. يمكن أن نعبر عن هذا بمعادلة، مع أخذ المجموع لعمليات التماثل للزمرة⁴ جميعها.

$$\left(\begin{array}{c} \text{عدد التمثيلات غير} \\ \text{المختزلة لكل نوع} \end{array} \right) = \frac{1}{R} \sum \left[\left(\begin{array}{c} \text{عدد العمليات} \\ \text{في الصف} \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{c} \text{رمز التمثيل} \\ \text{المختزل} \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{c} \text{رمز التمثيل} \\ \text{غير المختزل} \end{array} \right) \right]$$

في مثال الماء، درجة الزمرة النقطية C_{2v} هي 4، مع وجود عملية واحدة لكل صنف ($E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'$). وبالتالي تكون النتائج كما يلي:

$$n_{A_1} = \frac{1}{4} [(9)(1) + (-1)(1) + (3)(1) + (1)(1)] = 3$$

$$n_{A_2} = \frac{1}{4} [(9)(1) + (-1)(1) + (3)(-1) + (1)(-1)] = 1$$

$$n_{B_1} = \frac{1}{4} [(9)(1) + (-1)(-1) + (3)(1) + (1)(-1)] = 3$$

$$n_{B_2} = \frac{1}{4} [(9)(1) + (-1)(-1) + (3)(-1) + (1)(1)] = 2$$

هذا يعني أن التمثيل المختزل لحركات جزيء الماء جميعها يمكن اختزالها إلى $3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$. يظهر تفحص الأعمدة الأخيرة على يمين جداول الصفة أن الانتقال على اتجاهات الإحداثيات x ، و y ، و z هو $A_1 + B_1 + B_2$ (حركة انتقالية في اتجاه الإحداثيات x ، و y ، و z أي تتحول بالطريقة نفسها للمحاور الثلاث) وحركة دورانية في ثلاثة اتجاهات (R_x, R_y, R_z) هي $A_2 + B_1 + B_2$. وبطرح هذه الحركات من مجموع الحركات المذكورة في السابق يبقى ثلاثة أنماط من الاهتزازات وهي $2A_1 + B_1$ كما هو مبين في الجدول 4-10. وبالتالي نحصل على عدد أنماط اهتزاز يساوي $3N - 6$ كما بيئنا سابقاً. يكون نمطان من الاهتزازات متماثلين تماماً (A_1) أي أن الاهتزاز لا يغير تماثل الجزيء، ويكون نمط آخر غير متماثل لدوران محور C_2 ولا انعكاس متعامد على سطح الجزيء (B_1). توصف هذه الأنماط على أنها شد متماثل (symmetric stretch)، وثني متماثل (symmetric bend)، وشد غير متماثل (antisymmetric stretch) في الجدول 4-11.

⁴ يجب أن نتج هذه الخطوات عدداً صحيحاً من مرات تكرار التمثيلات غير المختزلة لكل نوع، حصولك على كسر في هذه الخطوة يعني وجود خطأ في الحسابات.

الجدول 10-4

تماثل الحركات الجزيئية للماء

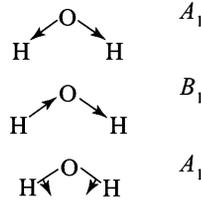
الاهتزازية (بقية الأنماط)	الدورانية (R_x, R_y, R_z)	الانتقالية (z, y, x)	الحركات كلها
$2 A_1$		A_1	$3 A_1$
	A_2		A_2
B_1	B_1	B_1	$3 B_1$
	B_2	B_2	$2 B_2$

الجدول 11-4

أنماط الحركات الاهتزازية للماء

شد تماثلي: تغير في عزم القطب (dipole moment). مسافة أطول بين ذرتي الهيدروجين الموجبتين وذرة الأكسجين السالبة، نشطة في ال IR (IR active). شد غير تماثلي: تغير في عزم القطب، تتغير المسافات بين ذرتي الهيدروجين الموجبتين وذرة الأكسجين السالبة، نشطة في ال IR.

ثني تماثل: تغير في عزم القطب، الزاوية بين متجهات H—O تتغير، نشطة في ال IR.



يمكن للاهتزازات الجزيئية أن تكون نشطة في الأشعة تحت الحمراء (IR) (أي أن لها امتصاصاً في طيف الأشعة تحت الحمراء) فقط عندما يحدث تغير في عزم القطب للجزيء. تحلل الاهتزازات الثلاثة للماء بهذه الطريقة لتحديد تصرفها في الأشعة تحت الحمراء. وفي الحقيقة فإن ذرة الأكسجين تتحرك أيضاً، إلا أن حركتها قليلة جداً ومعاكسة لذرتي الهيدروجين؛ لأن كتلة ذرة الأكسجين أكثر بكثير من ذرتي الهيدروجين. نتيجة لذلك لا يوجد تحريك على مركز كتلة الجزيء في الاهتزازات.

ويمكن لنظرية الزمر أن تعطي المعلومات نفسها (بالإمكان تفسير حالات أكثر تعقيداً أيضاً؛ في حقيقة الأمر يمكن لنظرية الزمر أن تفسر أنماط الاهتزاز للجزيء). بمصطلحات نظرية الزمر، يكون نمط الاهتزاز نشطاً في طيف الأشعة تحت الحمراء إذا كان تابعاً لتمثيل غير مختزل له التماثل (أو التحويل) نفسه مثل إحداثيات الأبعاد x, y أو z ؛ وذلك لأن الحركات الاهتزازية التي تغير موقع مركز الشحنة (center of charge) في الجزيء في أي من الإحداثيات x, y أو z تُنتج تغييراً في عزم القطب. غير ذلك، لا يعد النمط الاهتزازي نشطاً في طيف الأشعة تحت الحمراء.

أمثلة

اختزل التمثيلات التالية إلى تمثيلات غير مختزلة في الزمرة النقطية المذكورة (ارجع إلى جداول الصفة في ملحق C):

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
Γ	4	0	2	2

الحل:

$$n_{A_g} = \frac{1}{4} [(4)(1) + (0)(1) + (2)(1) + (2)(1)] = 2$$

$$n_{B_g} = \frac{1}{4} [(4)(1) + (0)(-1) + (2)(1) + (2)(-1)] = 1$$

$$n_{A_u} = \frac{1}{4} [(4)(1) + (0)(1) + (2)(-1) + (2)(-1)] = 0$$

$$n_{B_u} = \frac{1}{4} [(4)(1) + (0)(-1) + (2)(-1) + (2)(1)] = 1$$

$$\Gamma = 2 A_g + B_g + B_u \text{ وبالتالي}$$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ	6	3	-2

الحل:

$$n_{A_1} = \frac{1}{6} [(6)(1) + (2)(3)(1) + (3)(-2)(1)] = 1$$

$$n_{A_2} = \frac{1}{6} [(6)(1) + (2)(3)(1) + (3)(-2)(-1)] = 3$$

$$n_E = \frac{1}{6} [(6)(2) + (2)(3)(-1) + (3)(-2)(0)] = 1$$

$$\Gamma = A_1 + 3 A_2 + E \text{ وبالتالي}$$

تأكد من إدخال عدد عمليات التماثل في الصنف (العمود) في جداول الصفة. هذا يعني أن الحد الثاني في حسابات C_{3v} يجب أن يضرب في 2 ($2C_3$ ، توجد عمليتان في هذا الصنف)، أما الحد الثالث فيجب أن يضرب في 3 كما هو مبين.

تمرين 7-4

اختر التمثيلات التالية لتمثيلاتها غير المختزلة في الزمرة النقطية المذكورة:

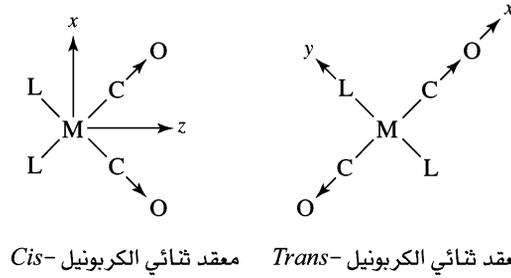
T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_1	4	1	0	0	2
D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$
Γ_2	4	0	0	2	0
C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_3	7	-1	-1	-1	-1

تمرين 8-4

تحليل الإحداثيات x ، y ، و z لكل ذرة في جزيء NH_3 يعطي التمثيل التالي:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ	12	0	2

- اختر Γ لتمثيلاتها غير المختزلة.
- صنف التمثيلات غير المختزلة لأنماطها: انتقالية، أو دورانية، أو اهتزازية.
- أثبت أن عدد درجات الحرية يساوي $3N$.
- أي من أنماط الاهتزاز يكون نشطاً في الأشعة تحت الحمراء؟

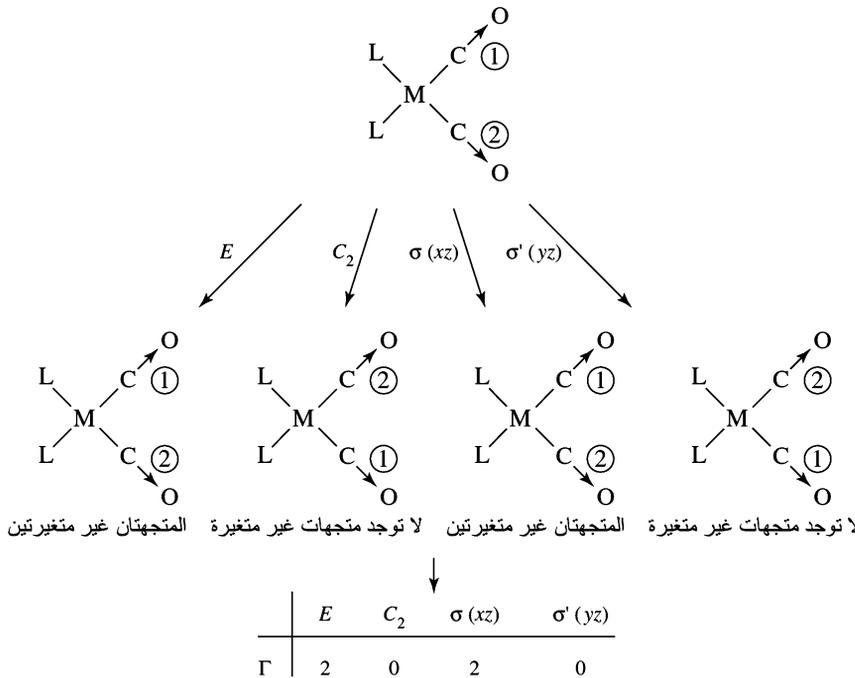


الشكل 4-22 اهتزازات الشد في زمرة الكربونيل الموجودة في معقدات المربع المستوي ثنائية الكربونيل.

أنماط اهتزازية مختارة

يكون اعتبار نوع محدد من أنماط الاهتزاز في العادة مهماً لمركب ما. على سبيل المثال، المعلومة التي عادة ما نحصل عليها من حزمة الشد لرابطة C-O في الأشعة تحت الحمراء لمعقدات معدنية فيها ليجاند الكربونيل (CO). المثال التالي لمعقد مربع مستوي ثنائي الكربونيل *cis*- و *trans*- يوضح هذه الطريقة. لهذه المعقدات⁵ يمكن لطيف الأشعة تحت الحمراء البسيط أن يميز ما إذا كانت العينة عبارة عن *cis*- أو *trans*-ML₂(CO)₂؛ يحدد عدد حزم الشد لرابطة C-O من خلال الشكل الهندسي للمعقد (الشكل 4-22).

cis-ML₂(CO)₂، الزمرة النقطية هي C_{2v}. المحور (C₂) الرئيس هو محور الإحداثيات z، ومستوى xy نعينه على أنه سطح الجزيء. يبين الشكل 4-23 بالأسهم حركات شد C—O الممكنة جميعها؛ احتمال زيادة مسافة C—O أو نقصانها وارد. تستخدم هذه المتجهات لإنشاء تمثيل مختزل كما هو موضح لاحقاً باستخدام عمليات التماثل للزمرة النقطية C_{2v}. ستحول رابطة C—O بالرمز 1 إذا بقيت مكانها دون تغير في عمليات التماثل، وبالرمز صفر إذا تغيرت. توضيح هذه العمليات ورموزها مبين في الشكل 4-23. لا تغيير على حزمة الشد في عملية



الشكل 4-23 عمليات التماثل ورموزها للمعقد *cis*-ML₂(CO)₂.

⁵تدل M على أي فلز، و L على أي ليجاند غير CO في هذه الصيغة.

الذاتية ولا في عملية الانعكاس خلال سطح الجزيء. وبالتالي تساهم كل منهما ب 1 في الرمز، ومنه يكون المجموع مساوياً 2 لكلا العمليتين. تنتقل كلتا المتجهتين لموقع جديد في عمليتي الدوران أو الانعكاس خلال المستوى المتعامد على سطح الجزيء. وبالتالي فإن مساهمة كل منهما في الرمز هي صفر.

يختزل التمثيل المختزل Γ إلى $A_1 + B_1$:

		$\sigma_v'(yz)$	$\sigma_v(xz)$	C_2	E	C_{2v}
		0	2	0	2	Γ
x^2, y^2, z^2	z	1	1	1	1	A_1
xz	x, R_y	-1	1	-1	1	B_1

تعد A_1 ملائمة كتمثيل غير مختزل لحزمة الأشعة تحت الحمراء النشطة؛ وذلك لأنها تتحول (لها تماثل نفسه) كالبعد z ، إضافة لذلك يجب أن يكون نمط الاهتزاز المنسجم مع B_1 نشطاً في الأشعة تحت الحمراء؛ وذلك لأنه يتحول كالبعد x .

تلخيص:

يوجد نمطا اهتزاز للشد في رابطة C—O: الأول: تماثله A_1 ، والآخر له تماثل B_1 ، وكلا النمطين نشط في الأشعة تحت الحمراء. أي سنتوقع ملاحظة كلا الشدّين في طيف الأشعة تحت الحمراء. هنا نفترض أن كلا الشدّين في C—O ليسا متشابهين كفاية في الطاقة ليحدث بينهما ائتلاف في طيف الأشعة تحت الحمراء.

بدوره يغير سطح الجزيء إلى سطح xy . باستخدام عمليات التماثل للزمرة النقطية D_{2h} . نختار هنا أيضاً المحور الرئيس، C_2 ، كمحور إحداثيات z ، والذي مختزل للشد في رابطة C—O الذي يختزل إلى $A_g + B_{3u}$:

		$\sigma(yz)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(xy)$	i	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$	E	D_{2h}
		0	2	2	0	2	0	0	2	Γ
x^2, y^2, z^2		1	1	1	1	1	1	1	1	A_g
x		-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	B_{3u}

لا يعدّ النمط الاهتزازي نشطاً في الأشعة تحت الحمراء؛ وذلك لعدم وجود تماثل كأى من الإحداثيات x ، y أو z (هذا الشد تماثلي، غير نشط في الأشعة تحت الحمراء). ولكن من جهة أخرى يعدّ نمط التماثل B_{3u} نشطاً في الأشعة تحت الحمراء؛ لأن له تماثل x .

تلخيص:

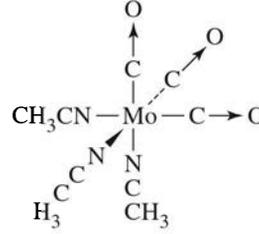
يوجد نمطا اهتزاز للشد في رابطة C—O: الأول، تماثله A_g ، والآخر له تماثل B_{3u} . يكون نمط A_g غير نشط في الأشعة تحت الحمراء (ليس له تماثل x ، y أو z)؛ ويكون نمط B_{3u} نشطاً في طيف الأشعة تحت الحمراء (له تماثل x). وبالتالي يكون استنتاجنا هنا أننا سنرى حزمة شد C—O واحدة، فقط في طيف الأشعة تحت الحمراء.

إذن يمكننا أن نميز بين cis - و $trans$ - $ML_2(CO)_2$ ؛ بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء. أي إذا ظهرت حزمة شد C—O واحدة، فإن الجزيء سيكون $trans$ ، أما إذا ظهرت حزمتان، فإن الجزيء سيكون cis . ويمكن التمييز بوضوح بين الطيفين للجزيئين باستخدام تجربة بسيطة.

أمثلة:

حدد عدد أنماط الشد لرابطة CO النشطة في الأشعة تحت الحمراء للجزيء $fac-Mo(CO)_3(NCCH_3)_3$ كما هو موضح في المخطط.

تماثل هذا الجزيء C_{3v} . العمليات التي يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار هي: E ، C_3 ، و σ_v . عملية E تُبقي متجهة الرابطة غير متغيرة، وبالتالي تُعطي الرمز 3. عملية C_3 تحرك المتجهات جميعها، وبالتالي تُعطي الرمز 0. كل سطح σ_v يمر خلال إحدى زمر CO تاركاً إياها غير متغيرة، وفي الوقت نفسه يبادل الأخرين. مما يعطي الرمز 1.



E	$2C_3$	$3\sigma_v$
3	0	1

إذن التمثيل الذي يجب أن يختزل هو:

يختزل إلى $A_1 + E$. للتمثيل A_1 تماثل مثل بُعد z . وبالتالي يكون نشطاً في طيف الأشعة تحت الحمراء. للتمثيل E تماثل مثل أبعاد x و y معاً. ومن هنا يكون أيضاً نشطاً في طيف الأشعة تحت الحمراء. هذا النوع يمثل زوجاً من الاهتزازات المتساوية في الطاقة التي تظهر كحزمة امتصاص واحدة.

تمرين 9-4

حدد عدد أنماط شد الرابطة C—O النشطة في الأشعة تحت الحمراء للجزيء $Mn(CO)_5Cl$.

مراجع عامة

يوجد العديد من الكتب المفيدة في هذا الموضوع. مثل:

E A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1990; S. F. A. Kettle, Symmetry and Structure (Readable Group Theory for Chemists), 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1995; and I. Hargittai and M. Hargittai, Symmetry Through the Eyes of a Chemist, 2nd ed., Plenum Press, New York, 1995.

الكتابان الأخيران يقدمان معلومات عن الزمر الفضائية المستخدمة في تماثل الحالة الصلبة، والكتب السابقة جميعها تتضمن مقدمات سهلة نسبياً لرياضيات هذا الموضوع.

المسائل

1-4 حدد الزمر النقطية لكل من:

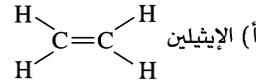
(أ) الإيثان (هيئة التبادل)

(ب) الإيثان (هيئة الكسف)

(ج) كلوروايثان (هيئة التبادل)

(د) 1,2-دايكوروايثان (هيئة مضاد التبادل)

2-4 حدد الزمر النقطية لكل من:



(ب) كلوروايثيلين

(ج) المتشكلات المحتملة لدايكوروايثيلين

3-4 حدد الزمر النقطية لكل من:

(أ) أسيتيلين

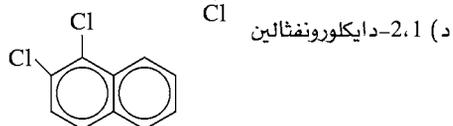
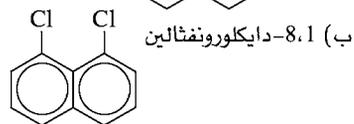
(ب) $H-C\equiv C-F$

(ج) $H-C\equiv C-CH_3$

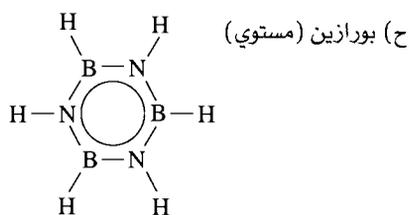
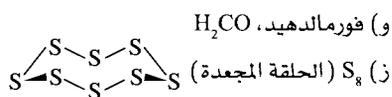
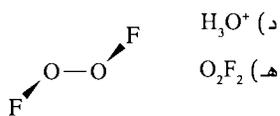
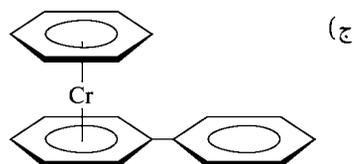
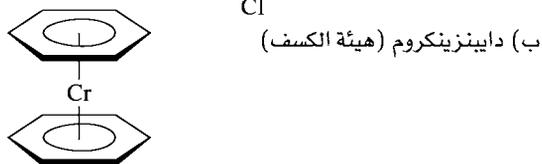
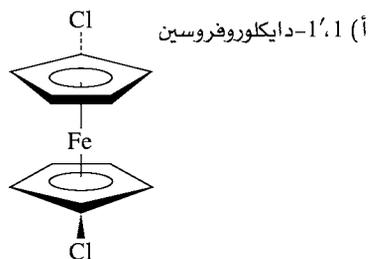
(د) $H-C\equiv C-CH_2Cl$

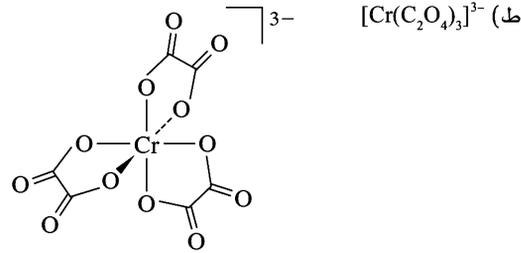
(هـ) $H-C\equiv C-Ph$ (Ph = phenyl)

4-4 حدد الزمر النقطية لكل من:



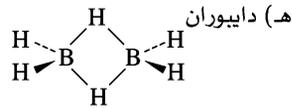
5-4 حدد الزمر النقطية لكل من:



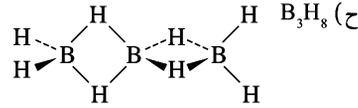


(ي) كرة تنس (بإهمال الرمز. ولكن خذ بعين الاعتبار الرسم على السطح)
6-4 حدد الزمر النقطية لكل من:

- (أ) الهكسان الحلقي (هيئة الكرسي)
(ب) تتراكلورواللين $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{CCl}_2$
(ج) SO_4^{2-}
(د) رقاقة الثلج



(و) المتشكلات المحتملة لترايبروموبنزين
(ز) رباعي الأوجه محاط بمكعب (تكون الرؤوس المتبادلة من المكعب رؤوس الشكل رباعي الأوجه).



7-4 حدد الزمر النقطية لكل من:

- (أ) ورقة الطباعة
(ب) دورق مخروطي (دون الرسومات)
(ج) برغي
(د) الرقم 96
(هـ) خمسة أمثلة من الأجسام التي تتعامل معها يومياً، اختر خمسة أمثلة مختلفة من الزمر النقطية
(و) زوج من العدسات البصرية (افتراض أن العدسات لها الدرجة من القوة نفسها)
(ز) نجم خماسي الرؤوس
(ح) شوكة (افتراض عدم وجود زخارف)
(ط) الكابتن أهاب الذي فقد رجلاً عندما حاول اصطياد موبي ديك.
(ي) مغسلة معدنية

8-4 حدد الزمر النقطية للجزيئات الموجودة في مسائل نهاية الفصل الثالث:

(أ) مسألة 3-12

(ب) مسألة 3-16

9-4 حدد الزمر النقطية للجزيئات والأيونات الموجودة في:

(أ) شكل 3-8

(ب) شكل 3-15

10-4 حدد الزمر النقطية للمدارات الذرية التالية، بإدخال الإشارات على فصوص المدارات:

(أ) p_x

(ب) d_{xy}

(د) d_{z^2}

(ج) $d_{x^2-y^2}$

11-4 أثبت أن المكعب له عناصر تماثل الهرم ثماني الأوجه نفسها.

12-4 للجزيء 2,1-trans-دايكوروايثيلين الذي تماثله C_{2h} :

(أ) ما عدد عمليات التماثل لهذا الجزيء جميعها؟

(ب) اكتب زمرة المصفوفات التحويلية التي تصف تأثير كل عملية تماثل في زمرة C_{2h} على الأبعاد x ، y ، z لنقطة. (يجب أن يتألف جوابك من أربع مصفوفات تحويلية 3×3).

(ج) حدد باستخدام الحدود على القطر- التمثيلات غير المختزلة الممكنة جميعها لهذه المصفوفات التحويلية. (يجب أن تتمكن من الحصول على ثلاثة تمثيلات غير مختزلة بهذه الطريقة، ولكن ستكون اثنتان منهما

مكررتين.) يمكنك التأكد من نتائجك بالعودة إلى جدول رموز الزمرة C_{2h} .

(د) أثبت- باستخدام جداول الصفة لزمرة C_{2h} - أن التمثيلات غير المختزلة مشتركة التعامد.

13-4 لجزيء الإيثيلين الذي تماثله D_{2h} .

(أ) ما عدد عمليات التماثل للإيثيلين جميعها؟

(ب) اكتب مصفوفة تحويلية لكل عملية تماثل تصف تأثير هذه العملية في زمرة الأبعاد x ، y ، z لنقطة.

(ج) أوجد باستخدام الرموز للمصفوفات التحويلية التمثيل المختزل.

(د) أوجد باستخدام عناصر القطر للمصفوفات التي أوجدتها ثلاثة تمثيلات غير مختزلة من زمرة D_{2h} .

(هـ) برهن على أن التمثيلات التي حصلت عليها مشتركة التعامد.

14-4 باستخدام جداول الصفة لزمرة D_{2d} :

(أ) حدد درجة الزمرة.

(ب) أثبت أن التمثيل غير المختزل، E ، متعامد على كل من التمثيلات غير المختزلة الأخرى.

(ج) أثبت- لكل التمثيلات غير المختزلة- أن مجموع مربعات الرموز يساوي درجة الزمرة.

(د) اختزل التمثيلين التاليين لمكوناتهما من التمثيلات غير المختزلة.

15-4 اختزل التمثيلات التالية لتمثيلات غير المختزلة.

$2\sigma_d$	$2C_2'$	C_2	$2S_4$	E	D_{2d}
2	2	2	0	6	Γ_1
0	2	6	4	6	Γ_2

$3\sigma_v$	$2C_3$	E	C_{3v}
2	3	6	Γ_1
-1	-1	5	Γ_2

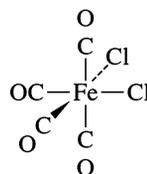
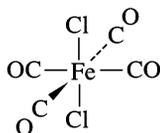
$6\sigma_d$	$3\sigma_h$	$8S_6$	$6S_4$	i	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2$	$8C_3$	E	O_h
2	4	0	0	0	2	2	0	0	6	Γ

16-4 برهن لتماثل D_{4h} ، وباستخدام رسم تخطيطي، أن مدارات d_{xy} لها تماثل B_{2g} ، ومدارات $d_{x^2-y^2}$ تماثلها B_{1g} .

(مساعدة: يمكنك استخدام جزيء له تماثل D_{4h} كمرجع للعمليات في الزمرة النقطية (D_{4h}) .)

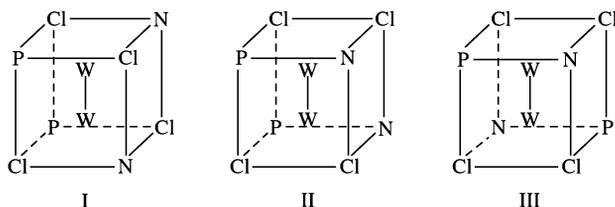
17-4 أي من البنود في المسائل 5، 6، و7 كايبرلي؟ اذكر ثلاثة بنود كايبرلية غير مذكورة في هذا الفصل.

18-4 حدد عدد اهتزازات شد $C-O$ النشطة في الأشعة تحت الحمراء للجزيئات التالية:



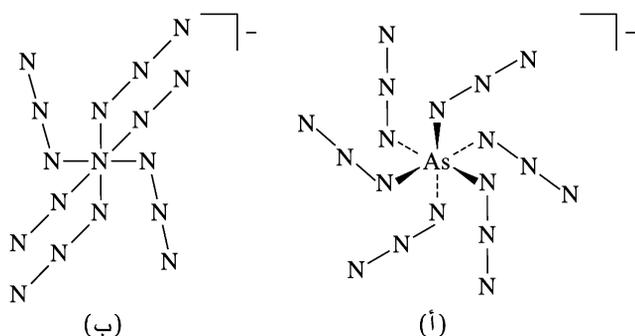
19-4 باستخدام إحداثيات x, y, z جميعها لكل ذرة في جزيء SF_6 ، حدد التمثيل المختزل، اختزله، صنف التمثيلات غير المختزلة لأنماط الانتقال، والدوران، والاهتزاز، ثم قرر أيًا من أنماط الاهتزاز نشطة في الأشعة تحت الحمراء.

20-4 تم اكتشاف متشكلات ثلاث للجزيء $W_2Cl_4(NHET)_2(PMe_3)_2$ تشترك هذه المتشكلات في شكل لبي موضح في الأسفل. حدد الزمرة النقطية لكل من هذه المتشكلات (المرجع: F. A. Cotton, E. V. Dikarev, and W.-Y. Wong, *Inorg. Chem.*, 1997, 36, 2670).



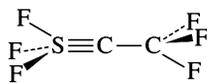
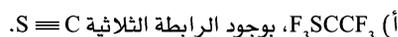
21-4 هناك أدلة مهمة لوجود ميثان متأيّن يحتوي على بروتون CH_5^+ . دلت الحسابات على أن تماثل الشكل الأقل طاقة لهذا الأيون هو C_5 . ارسم شكلاً منطقيًا لهذا الأيون. الشكل غير عادي، ويوجد فيه نوع من الروابط مشروح فقط في الفصول السابقة. (المرجع: G. A. Olah and G. Rasul, *Acc. Chem. Res.*, 1997, 30, 245).

22-4 الشكل (أ) يبين مظهر لهذا الصنف؛ حيث تم كتابة تقرير عن تحضير أيون هكسا أزيدوأرسنيت (V) وعدّ كأول مثال مثبت من حيث الشكل الكيميائي على صنف مكون من الأرسين (V) والأزيد فقط. مظهران موضحان لهذا الشكل في الأسفل. الشكل (أ) يبين تكون ثلاثة روابط $As-N$ فوق الورقة، وتكون الروابط الثلاثة الأخرى أسفل الورقة (تبادليًا). أما الشكل (ب) ففيه منظر آخر تكون فيه محاور من $N-As-N$ ما الزمرة النقطية؟ (المرجع: T. M. Klapiitke, H. Noth, T. Schiitt, and M. Warchhold, *Angew Chem., Int. Ed.*, 2000, 39, 2108).

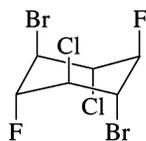


23-4 يمكن الحصول على مشتقات الميثان بتبديل واحدة أو أكثر من ذرات الهيدروجين بذرات أخرى مثل F, Cl, Br . تخيل أن لديك مصدرًا من الميثان، والكيموايات والأجهزة اللازمة لعمل مشتقات الميثان التي لها التجميعات جميعها من العناصر H, F, Cl, Br . ما الزمر النقطية للجزيئات التي يمكنك صنعها؟ يجب أن تجد 35 جزيئًا محتملاً، ولكن يمكن توزيعها على خمس زمر من تعيينات الزمر النقطية.

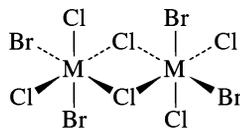
24-4 حدد الزمر النقطية لكل من الجزيئات التالية:



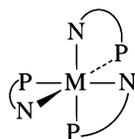
ب) $C_6H_6F_2Cl_2Br_2$ ، مشتقة من الهكسان الحلقي على هيئة الكرسي.



ج) $M_2Cl_6Br_4$ ، حيث M ذرة معدنية.



د) $M(NH_2C_2H_4PH_2)_3$ ، باعتبار أن $NH_2C_2H_4PH_2$ حلقة مستوية.



25-4 استخدم الإنترنت للبحث عن جزيئات لها التماثلات التالية:

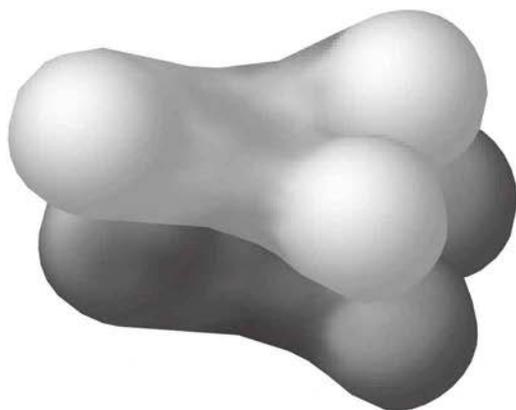
أ) الزمرة النقطية S_6 .

ب) الزمرة النقطية T .

ج) الزمرة النقطية I_h .

دوّن الجزيئات ورابط الموقع الإلكتروني (URL) الذي توجد فيه، والإستراتيجية التي استخدمتها في البحث.

الفصل 5 المدارات الجزيئية



تستخدم نظرية المدارات الجزيئية طرق نظرية المجموعات لوصف الرابطة في الجزيئات لاكتمال الصورة البسيطة للرابطة واتساعها والمذكورة في الفصل الثالث. تحدد الخصائص التماثلية والطاقة النسبية للمدارات الذرية طريقة تأثرها لتكون المدارات الجزيئية. بعد ذلك تملأ هذه المدارات الجزيئية بالإلكترونات المتاحة باتباع القواعد المستخدمة في المدارات الذرية نفسها، وتقارن طاقة الإلكترونات الكلية في المدارات الجزيئية مع الطاقة الكلية الابتدائية للإلكترونات في المدارات الذرية. فإذا كانت الطاقة الكلية للإلكترونات في المدارات الجزيئية أقل من مثلتها في المدارات الذرية، فإن الجزيء يكون مستقرًا. وإذا لم تكن كذلك، فإن الجزيء يكون غير مستقر، ولا يتكون المركب. سوف نصف في البداية الربط (أو عدمه) في أول عشرة جزيئات ثنائية الذرات المتجانسة (homonuclear diatomic) (أي من H_2 إلى Ne_2) ثم نصف جزيئات ثنائية الذرات غير المتجانسة (heteronuclear diatomic) وجزيئات متعددة الذرات.

إن استخدام طريقة صورية بسيطة يكفي لوصف الربط في كثير من الحالات، وحيث تقدم أفكارًا لوصف أشمل في الحالات الأكثر صعوبة. ومن ناحية أخرى يمكن أن يكون من المفيد معرفة كيفية استخدام طريقة نظرية الزمر أكثر إتقانًا، وذلك لإعطاء خلفية عن الطريقة المبسطة، ولجعلها متاحة في الحالات التي نحتاجها. في هذا الفصل، سنصف كلا الطريقتين، من خلال توضيح طريقة الوصف المبسط، وتطوير النقاش المطلوب لبعض الحالات الأكثر تعقيدًا.

كما هي الحال في المدارات الذرية، يمكن كتابة معادلة شرودنجر للإلكترونات في الجزيئات ويمكن بناء حلول تقريبية لمعادلات شرودنجر الجزيئية بواسطة الجمع الخطي للمدارات الذرية (**linear combinations of the atomic orbitals (LCAO)**)، أي مجموع الدالات الموجية الذرية أو الفروق بينها. ويكون شكل الدالات الموجية للجزيئات الثنائية الذرات مثل H_2 ، على الشكل الآتي:

$$\Psi = c_a\psi_a + c_b\psi_b,$$

حيث Ψ هي دالة الموجة الجزيئية، أما ψ_a و ψ_b فهما دالتا الموجة الذرية، في حين c_a و c_b عاملان قابلان للضبط.

1-5

تكوين مدارات جزيئية
من مدارات ذرية

يمكن أن يكون العاملان متساويين أو غير متساويين، موجبين أو سالبين، استناداً إلى مدارات المكونة وطاقاتها. وكما قصرت المسافة بين ذرتين، تتداخل (overlap) مدارهما، وتزيد أهمية احتمالية وجود الإلكترونات الممنوحة من كلتا الذرتين في منطقة التداخل. ونتيجة لهذا تتكون المدارات الجزيئية (molecular orbitals). تحتل الإلكترونات الموجودة في المدارات الجزيئية الرابطة الفراغ بين النواتين، وتتماسك الذرتان معاً؛ بسبب القوى الكهربائية المستقرة بين الإلكترونات والنواتين الموجبتين.

يجب توافر ثلاثة شروط ضرورية للتداخل من أجل الوصول إلى رابطة؛ أولاً: يجب أن يكون التماثل للمدارات في مناطق معينة لها إشارة التداخل نفسها لـ ψ . ثانياً: يجب أن تكون طاقة مدارات متشابهة؛ فإذا كان الفرق في الطاقة ذا قيمة كبيرة، فإن التغير في الطاقة عند تكوين المدارات الجزيئية يكون قليلاً، والاختزال في الطاقة للإلكترونات يكون قليلاً جداً كذلك للوصول إلى أي رابطة. ثالثاً يجب أن تكون المسافة بين الذرات قصيرة لتيسر تداخلاً جيداً للمدارات، على ألا تكون هذه المسافة قصيرة جداً؛ حتى لا تتداخل قوى التنافر بين الإلكترونات الأخرى، أو بين الأنوية. فإذا حدث ذلك، فإن الطاقة الكلية للإلكترونات في المدارات الجزيئية الممتلئة ستكون أقل من الطاقة الكلية للإلكترونات في مدارات ذراتها الأصلية، وتكون طاقة الجزيء المتكون أقل من طاقة الذرات المنفصلة.

1-1-5 المدارات الجزيئية الناتجة عن مدارات s

سنأخذ بالاعتبار أولاً الجمع بين مداري s، كما هي الحالة في H_2 . للتسهيل، سنوسم ذرتي الجزيء الشائئ الذرات بـ a و b ، وبالتالي فإن دالتي الموجة للمدارات الذرية هما $\psi(1s_a)$ و $\psi(1s_b)$. ويمكننا تخيل ذرتين تقتربان كل منهما من الأخرى حتى تتداخل غماتهما الإلكترونيتان، وتندمجان في غمامة إلكترونية جزيئية كبيرة. إن المدارات الجزيئية الناتجة عبارة عن جمع خطي للمدارات الذرية، وبالتالي يكون جمع المدارين وطرحهما كالتالي:

لجزيء الهيدروجين بالحدود العامة

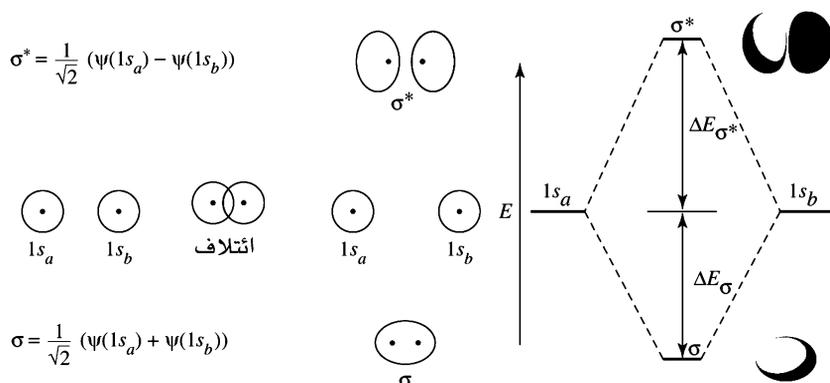
$$\Psi(\sigma) = N[c_a\psi(1s_a) + c_b\psi(1s_b)] = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(1s_a) + \psi(1s_b)] \quad (H_a + H_b)$$

و

$$\Psi(\sigma^*) = N[c_a\psi(1s_a) - c_b\psi(1s_b)] = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(1s_a) - \psi(1s_b)] \quad (H_a - H_b)$$

حيث N هي عامل التسوية (normalizing factor) (أي $\int \Psi\Psi^* d\tau = 1$)، و c_a و c_b عاملان قابلان للضبط. وفي هذه الحالة، يكون المداران الجزيئيان متطابقين. وبالتالي يكون العاملان تقريباً متطابقين أيضاً¹. هذه مدارات مصورة في شكل 1-5. وفي هذا المخطط، مثله مثل مخططات المدار كلها في هذا الكتاب (مثل جدول 3-2 وشكل 6-2)، توصف إشارة فص المدار بواسطة التظليل؛ حيث تدل الفصوص الداكنة والفاصلة على إشارات متعاكسة لـ ψ . ويكون اختيار الموجب والسالب مدار ذري بعينه عشوائياً؛ والمهم هو كيفية تناسبهما لتكوين مدارات جزيئية. وفي المخططات التي على يمين الشكل، فإن التظليلين؛ الداكن والفاتح يظهران تعاكس إشارات الدالة الموجية.

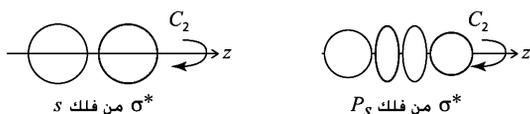
¹ تظهر الحسابات الأكثر دقة أن العاملين في مدار σ^* أكبر بقليل منهما في مدار σ ، وهذا الفرق مهم عادة في الطريقة المبسطة التي نستخدمها حالياً. لذرتين متطابقتين سوف نستخدم $c_a = c_b = 1$ و $N = 1/\sqrt{2}$. ينتج الفرق في العوامل لمدارات σ^* و σ أيضاً تغيراً أكبر (زيادة) في الطاقة من المدارات الذرية للمدارات الجزيئية σ^* مقارنة مع المدارات الجزيئية σ (نقصان).



الشكل 1-5
مدارات جزيئية من مدارات الهيدروجين
1s.

لأن المدار الجزيئي σ هو مجموع مدارين ذريين، $\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi(1s_a) + \psi(1s_b)]$ ، ولأنه يُنتج زيادة في تركيز الإلكترونات بين النواتين، حيث تساهم كلا دالتي الموجة، لذا يطلق عليه مداراً جزيئياً رابطاً (**bonding molecular orbital**) حيث طاقته أقل من طاقة المدارات الذرية المكونة له. المدار الجزيئي σ^* ناتج عن طرح مدارين ذريين، $\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi(1s_a) - \psi(1s_b)]$. يوجد في هذا المدار عقدة (node) فيها كثافة الإلكترونات تساوي صفرًا بين النواتين، وهي ناتجة عن إلغاء دالتي الموجة، والتي تكون طاقته أعلى؛ ولهذا يطلق عليها مداراً نابذاً للارتباط (**antibonding orbital**). تتركز إلكترونات مدارات الرابطة بين الأنوية، وتجذب النواتين، وبالتالي تمسك بهما معاً. وتحتوي مدارات نابذ للارتباط على عقدة واحدة أو أكثر؛ تسبب الإلكترونات في هذه المدارات تافراً مشتركاً بين الذرات. إن الفرق في الطاقة بين مدار نابذ للارتباط والمدارات الذرية المكونة له أكثر بقليل من الفرق نفسه في الطاقة بين مدار الرابطة والمدارات المكونة له. مدارات غير الرابطة (**Nonbonding orbitals**). محتملة أيضاً. ويجب أن تكون طاقة المدار غير الرابطة طاقة المدار الذري نفسها بصورة جوهرية، إما بسبب أن المدار على إحدى الذرات له تماثل لا يناسب أي مدار على الذرة الثانية، أو لأن طاقة المدار الجزيئي تناسب طاقة المدار الذري عن طريق الصدفة.

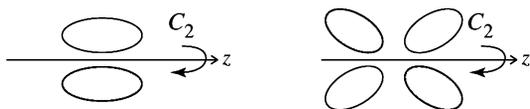
يشير الرمز σ (سيجما، sigma) إلى أن مدارات متماثلة بالنسبة إلى الدوران حول محور الوصل بين الأنوية:



تستخدم النجمة كثيراً لتدل على مدارات نابذ للارتباط، أي مدارات الأعلى طاقة. ولأن طبيعة المدارات الجزيئية الرابطة، وغير الرابطة، ونابذ للارتباط- غير واضحة أحياناً، فإننا سنستخدم ترميز النجمة فقط في الحالات المبسطة، حيث تكون سمات الرابطة ونابذ للارتباط واضحة جلية.

يعد النمط الموصوف لجزيء H_2 نموذجاً عادياً لجمع مدارين ذريين لتكوين مدارين جزيئيين؛ أحدهما مدار رابطة طاقته أقل، والآخر مدار نابذ للارتباط طاقته أعلى. وبغض النظر عن عدد المدارات، فإن القاعدة الثانية هي أن عدد المدارات الجزيئية الناتجة يساوي عدد المدارات الذرية المكونة لها في الذرات.

عندما نرسم محاور إحداثيات z لذرتين موضوعتين في الاتجاه² نفسه، فإن طرح مدارات p_z يكون مدارات σ ، في حين يكون جمعها مدارات σ^* ، وكلاهما متماثل عند دوران محور z ، ويحتويان على عقدة متعامدة مع الخط الواصل بين النواتين. التأثيرات بين مدارات p_x و p_y تعطي مدارات π ، و π^* ، كما هو مبين. يدل الترميز ب π (باي pi) على التغير في الإشارة عند دوران محور C_2 حول محور الرابطة:



كما هو الحال في حالة مدارات s ، فإن التداخل بين منطقتين لهما الإشارة نفسها يؤدي إلى زيادة في تركيز الإلكترونات، كما أن ائتلاف منطقتين متعاكستين في الإشارة يؤدي إلى عقدة صفرية الكثافة الإلكترونية. أضف إلى ذلك، أن العقدة في المدارات الذرية تصبح عقداً في المدارات الجزيئية الناتجة. وفي حالة نابذ للارتباط π^* ، تنتج أربعة فصوص مشابهة لمظهر مدار d المتمدد (شكل 5-2 ج)).

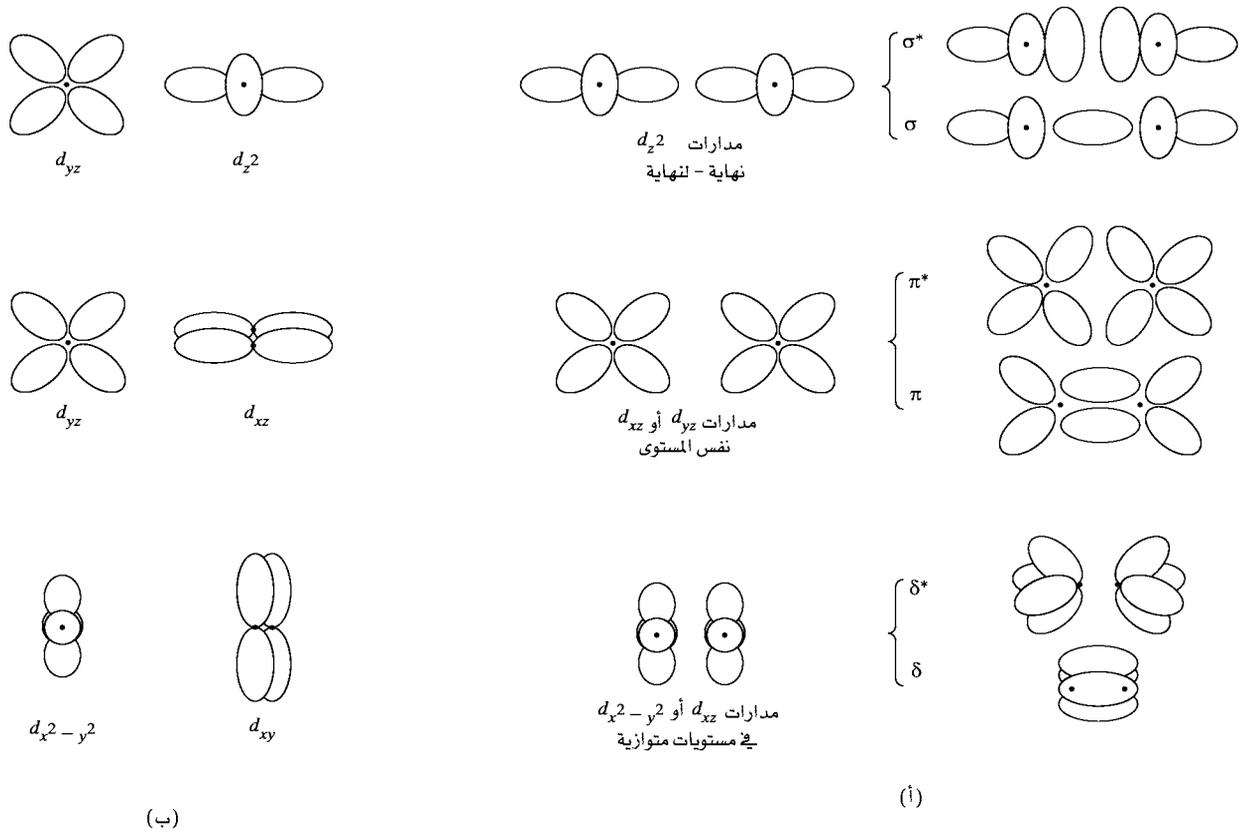
تحتاج أزواج مدارات p_x و p_y و p_z إلى نقاش مفصل؛ لأن اختيار محور z محوراً بين الأنوية يجعل مدارات المشتقة من مدارات p_z متماثلة عند الدوران حول محور الرابطة، وتوسم بالرمزين σ و σ^* للمدارات الرابطة ونابذ للارتباط على الترتيب. التجميعات المشابهة لمدارات p_y تنتج مدارات تتغير إشارة دالتها الموجية عند الدوران بمحور C_2 حول محور الرابطة؛ ويوسمان بالرمزين π و π^* للمدارات الرابطة ونابذ للارتباط على الترتيب. وتنتج مدارات p_x مدارات π و π^* بالطريقة نفسها.

عندما يتداخل مداران بالتساوي، ولهما الإشارات نفسها أو عكسها، كما هو الحال في مثال $s + p_x$ في شكل 2-5 (ب)، فإن تأثيرات الرابطة ونابذ للارتباط تلغي بعضها بعضاً، وتكون النتيجة عدم وجود مدار جزيئي ناتج. يمكن وصف هذا بطريقة أخرى، وهي أن خصائص التماثل للمدارات غير مناسبة، وبالتالي فإن جمعها غير ممكن. إذا كان تماثل المدار الذري لا يناسب أيّاً من مدارات الذرة الأخرى، فإنه يطلق عليه مدار غير الرابطة (Nonbonding orbital). وتحتوي الجزيئات الثنائية الذرات المتجانسة على مدارات جزيئية رابطة ونابذ للارتباط فقط؛ وسنشرح مدارات غير الرابطة بصورة مفصلة في قسم 5-1-4، و 5-2-2، و 5-4-3.

5-1-3 المدارات الجزيئية الناتجة عن مدارات d

في العناصر الثقيلة، خصوصاً الفلزات الانتقالية، يمكن لمدارات d أن تشارك في الرابطة بالطريقة نفسها. يوضح شكل 3-5 التجميعات الممكنة. عندما تكون محاور إحداثيات z متسامتة، فإن نهايتي مداري d_{z^2} يمكن أن تجمعا لتكوين رابطة σ . مدارات d_{xz} و d_{yz} تكون مدارات π . تتكون مدارات دلتا (δ delta) عند تلاقي المدارات الذرية من مستويين متوازيين ويجمعان جانبياً، كما يعمل كل من مداري $d_{x^2-y^2}$ و d_{xy} المتسامتة مع محاور إحداثيات z . (يدل رمز δ على أن الإشارة تتغير عند دوران C_4 حول محور الرابطة.) لا تحتوي مدارات سيجما على عقدة على الخط الواصل بين مركزي الذرتين في الرابطة. وتوجد في مدارات باي عقدة واحدة تحتوي على الخط الواصل بين المركزين، أما مدارات دلتا، ففيها عقدتان تحتويان على خط المركزين. ولا يمكن لتجميعات مدارات تتضمن ائتلاف المناطق بالإشارات النابذة أن تكون مدارات جزيئية؛ مثلاً، p_x و d_{xz} لهما ائتلاف صفرى صافٍ (منطقة لها مناطق ائتلاف الإشارة نفسها، ومنطقة أخرى إشاراتها نابذة).

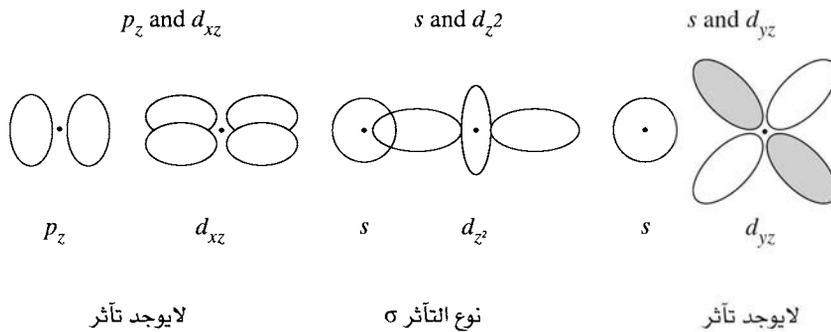
² اختيار اتجاه محاور إحداثيات z عشوائي. عندما يكون كلاهما موجباً في الاتجاه نفسه، فإن الفرق بين مداري p_z هو جمع الرابطة. إذا وجه كلا القسمين الموجبين لمحوري z نحو بعضهما بعضاً، فإن جمع مداري p_z يعطي جمع الرابطة. اخترناهم بالصورة الموجبة في الاتجاه نفسه ليتطابق ذلك مع معالجتنا للجزيئات الثلاثية الذرة، و جزيئات أخرى أكبر.



الشكل 3-5 تأثيرات مدارات d . (أ) تكوين مدارات جزيئية. (ب) مدارات لا تكون مدارات جزيئية.

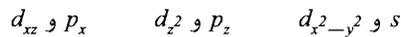
أمثلة

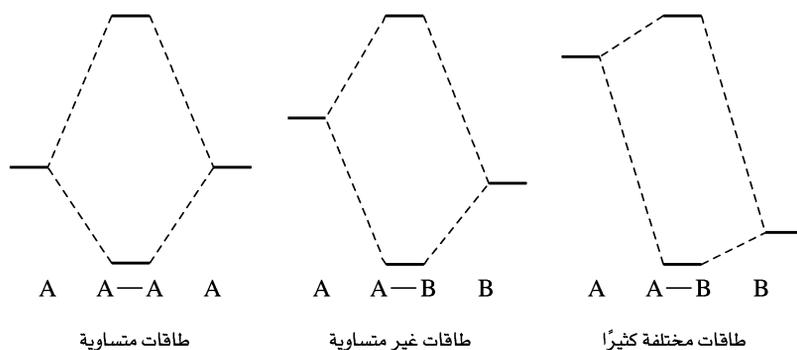
ارسم مناطق التداخل لتجمعات مدارات التالية، بحيث تكون مدارات جميعها متسامتة مع محاور إحداثيات z صنف أنواع التأثيرات المتكونة.



تمرين 1-5

أعد العملية للمثال أعلاه لتجمعات مدارات التالية مرة أخرى باستخدام محاور إحداثيات z متسامتة.





الشكل 4-5

توافق الطاقة وتكوين المدارات الجزيئية.

4-1-5 مدارات غير رابطة والعوامل الأخرى

كما بيئنا سابقاً، يمكن وجود مدارات جزيئية غير الرابطة، والتي يجب أن تكون طاقتها هي طاقة المدارات الذرية الأصلية نفسها. ويمكن لهذه المدارات أن تتكون عندما توجد ثلاثة مدارات ذرية لها التماثل نفسه، وطاقاتها متقاربة، في هذه الحالة، يجب تكوين ثلاثة مدارات جزيئية؛ الأول: مدار رابطة أقل طاقة. والثاني: مدار عالي الطاقة نابذ للارتباط. والثالث: مدار متوسط الطاقة يكون مدار غير الرابطة. سنناقش الأمثلة في بند 4-5. ويتوافر أحياناً مدارات ذرية تماثلها غير مناسب. وبالتالي تبقى دون تغير في الجزيء، لذا يطلق عليها أيضاً مدارات غير الرابطة. فعلى سبيل المثال، يعدّ مدارا s ، و d_{yz} في المثال السابق مداري غير الرابطة بالنسبة إلى بعضهما بعضاً. وتوجد أمثلة أخرى لكلا النوعين من مدارات غير الرابطة في هذا الفصل لاحقاً.

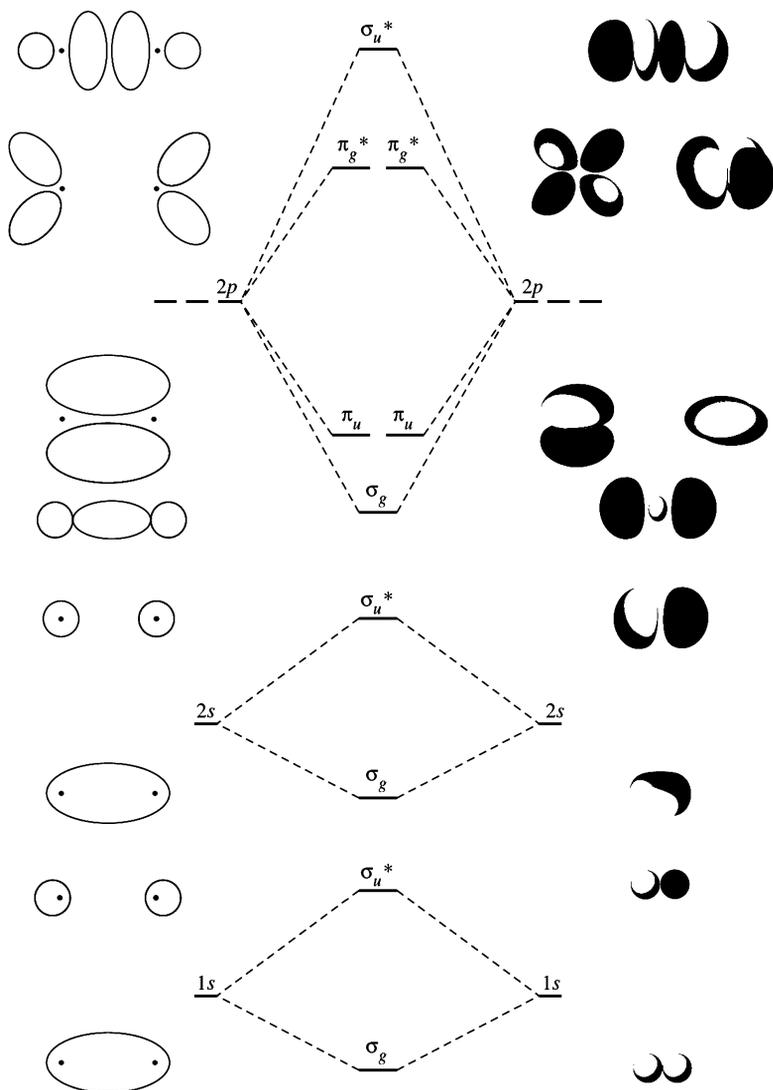
العامل الرئيس الثاني الذي يجب الاهتمام به إضافة إلى التماثل عند تكوين المدارات الجزيئية هو نسب الطاقة للمدارات الذرية. كما هو موضح في شكل 4-5. عندما تكون طاقة كلا المدارين الذريين متساوية، فإن التأثير الناتج يكون قوياً، وتكون طاقة المدارات الجزيئية الناتجة أقل (الرابطة) وأعلى (نابذ للارتباط) بشكل واضح مقارنة مع المدارات الذرية الأصلية. وعندما تكون طاقة المدارين الذريين متباينة، فإن التأثير يكون ضعيفاً، ويكون للمدارات الجزيئية الناتجة الطاقات والأشكال نفسها للمدارات الذرية الأصلية تقريباً. فعلى سبيل المثال، وعلى الرغم من أن كلا المدارين $1s$ ، و $2s$ التماثل نفسه، إلا أنهما لا يجمعان بشكل يمكن ملاحظته في الجزيئات الثنائية الذرات مثل جزيء النيتروجين N_2 ؛ لأن طاقة كل منهما بعيدة عن الأخرى. وكما سنشاهد لاحقاً، يوجد تأثير بين مداري $2s$ ، و $2p$ ، ولكنه قليل نسبياً. والقاعدة العامة هي: كلما كان توافق الطاقة أقرب، يكون التأثير أقوى.

2-5 1-2-5 المدارات الجزيئية

الجزيئات الثنائية الذرات

المتجانسة

على الرغم من إمكانية رسم مخططات لويس، فإن الإلكترون النقطي للجزيئات N_2 ، و O_2 ، و F_2 مقبول شكلاً، إلا أن هذا غير صحيح للجزيئات الأخرى Li_2 ، و Be_2 ، و B_2 ، و C_2 ، التي لا يمكن أن تظهر شكلاً مطابقاً لقاعدة الثمانية العادية. إضافة لذلك، يظهر مخطط لويس لجزيء O_2 وجود رابطة ثنائية بسيطة، ولكن التجربة تثبت وجود إلكترونين مفردين، مما يجعله بارامغناطيسياً (paramagnetic) (في الحقيقة، يجذب الأكسجين السائل المسكوب بين قطبي مغناطيس على شكل حذوة الفرس، ويبقى لفترة هناك). وكما سنرى لاحقاً، سوف يتفق وصف المدار الجزيئي لهذا الجزيء بصورة أفضل مع نتيجة هذه التجربة. يبين شكل 5-5 الزمرة الكاملة للمدارات الجزيئية للجزيئات الثنائية الذرات المتجانسة المكونة من أول عشرة عناصر من عناصر الجدول الدوري، بطاقة مناسبة لجزيء O_2 . يبين المخطط ترتيب مستويات الطاقة للمدارات الجزيئية على افتراض أن التأثيرات هي بين المدارات الذرية المتطابقة في الطاقة فقط. وتتغير طاقات المدارات الجزيئية كلما زاد الرقم الذري، إلا أن الترتيب العام يبقى



الشكل 5-5

المدارات الجزيئية لأول 10 عناصر،

دون وجود تأثير σ - σ

متشابهاً (مع وجود اختلافات واضحة، كما سيتم وصفه لاحقاً في العديد من الأمثلة)، حتى للذرات الأثقل الموجودة في أسفل الجدول الدوري. تملأ الإلكترونات المدارات الجزيئية تبعاً للقواعد نفسها التي تحكم التعبئة في المدارات الذرية (التعبئة من الأقل طاقة إلى الأعلى طاقة [مبدأ البناء] aufbau، تطابق المغزل المتعدد الأقصى مع الطاقة الأدنى المحصلة [قاعدة هوند]، لا يوجد إلكترونان لهما أعداد الكم نفسها [مبدأ الاستبعاد لباولي]).

$$\text{رتبة الرابطة} = \frac{1}{2} \left[\left(\text{عدد المدارات الرابطة} \right) - \left(\text{عدد المدارات المضادة الرابطة} \right) \right]$$

يحدد العدد الكلي لإلكترونات الرابطة ونايذ للارتباط عدد الروابط (رتبة الرابطة bond order):

مثلاً: يوجد في O_2 عشرة إلكترونات في مدارات الرابطة، و 6 إلكترونات في مدارات نايذ للارتباط، وبهذا تكون رتبة الدرجة 2، أي رابطة ثنائية. يعطي عدد الإلكترونات الخارجية فقط (8 في مدارات الرابطة، و 6 في مدارات نايذ للارتباط) النتيجة نفسها. ولأن المدارات الجزيئية الناتجة عن مدارات 1s لها عدد الإلكترونات نفسه في الرابطة ونايذ للارتباط، فإنه لا يوجد لها أي تأثير في الرابطة.

بعض الرموز مفيدة في وصف المدارات، ولهذا أُضيفت إلى الشكل 5-5. لقد أضفنا الرموز السفلية الدليلية g و u ، التي تستخدم كما هو موضح في نهاية البند 4-3-3: g تعني جرادا $gerade$ ، أي مدارات متماثلة عند الانقلاب، أما u فتعني أن جرادا $ungerade$ ، أي مدارات غير متماثلة عند الانقلاب (التي تغير إشارتها عند الانقلاب). يوصف الترميز بالرمزين g و u تماثل مدارات دون أن يحكم على الطاقة النسبية لها.

أمثلة

أضف الرمزين g و u إلى كل من المدارات الجزيئية في مخطط سطح الطاقة في شكل 5-2. من الأعلى إلى الأسفل. رموز المدارات هي: σ_u^* ، π_g^* ، π_u ، و σ_g .

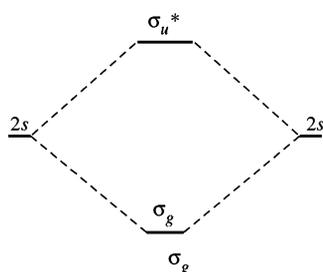
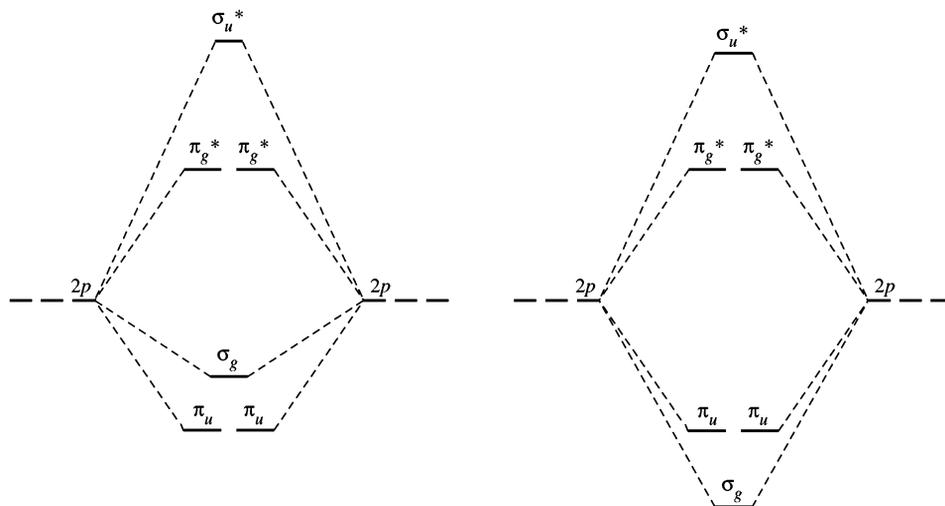
تمرين 2-5

أضف الرمزين g و u إلى كل من المدارات الجزيئية في شكل 3-5 (أ).

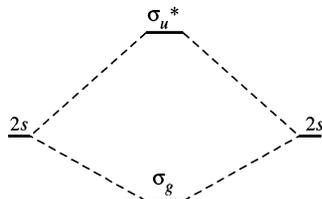
2-2-5 اثتلاف مدارات

حتى الآن تناولنا التأثيرات الأساسية بين مدارات لها طاقة مماثلة. ومع ذلك، تتأثر مدارات المماثلة، وغير المتساوية في الطاقات إذا توافر التماثل المناسب فيها. وسوف نوجز طريقتين لتحليل هذا التأثير الأولى: التأثير بين المدارات الجزيئية. والثانية: عندما يكون التأثير بين المدارات الذرية مباشراً.

عندما يحتوي مداران جزيئيان لهما التماثل نفسه طاقات مماثلة، فإنهما يتأثران لتقليل طاقة المدار الأقل طاقة ورفع طاقة المدار الأعلى طاقة. فعلى سبيل المثال، في الجزيئات الثنائية الذرات المتجانسة، يكون تماثل المدارين $\sigma_g(2s)$



اثتلاف مدارات
(ب)



لا يوجد اثتلاف
(أ)

الشكل 6-5

التأثر بين المدارات الجزيئية. اثتلاف المدارات الجزيئية المتشابهة في التماثل ينتج فرقاً أكبر في الطاقة بين المدارات. تأتلف مدارات σ بقوة، في حين تختلف مدارات σ^* أكثر في الطاقة واثتلافها ضعيف.

و $\sigma_g(2p)$ هو تماثل σ_g (متماثل عند الدوران اللانهائي والانقلاب)؛ هذان المداران يتأثران لتقليل طاقة $\sigma_g(2s)$ ولرفع طاقة المدار $\sigma_g(2p)$ ، كما هو مبين في شكل 5-6 (ب).

وبالطريقة نفسها، يتأثر المداران $\sigma_u(2s)$ و $\sigma_u(2p)$ للمدار الأقل طاقة $\sigma_u(2s)$ ، ورفع طاقة المدار $\sigma_u(2p)$. يطلق على هذه الظاهرة الاثتلاف **mixing**. يأخذ الاثتلاف بعين الاعتبار أن المدارات الجزيئية التي لها طاقة مماثلة تتأثر إذا تشابهت في التماثل، وهذا العامل تم تجاهله في شكل 5-5. وعندما يألف مداران جزيئيان لهما التماثل نفسه، فإن المدار الأعلى طاقة يتحرك إلى طاقة أكبر، في حين يتحرك المدار الذي طاقته أقل إلى طاقة أقل. وبطريقة مغايرة، يمكن اعتبار المدارات الجزيئية الأربعة (MOs) ناتجة عن تجميع أربعة مدارات ذرية (مدارا $2s$ ، ومدارا $2p_z$) والتي لها طاقات مماثلة. يكون للمدارات الجزيئية الناتجة الشكل العام التالي (حيث a ، و b تميزان الذرتين):

$$\Psi = c_1\psi(2s_a) \pm c_2\psi(2s_b) \pm c_3\psi(2p_a) \pm c_4\psi(2p_b)$$

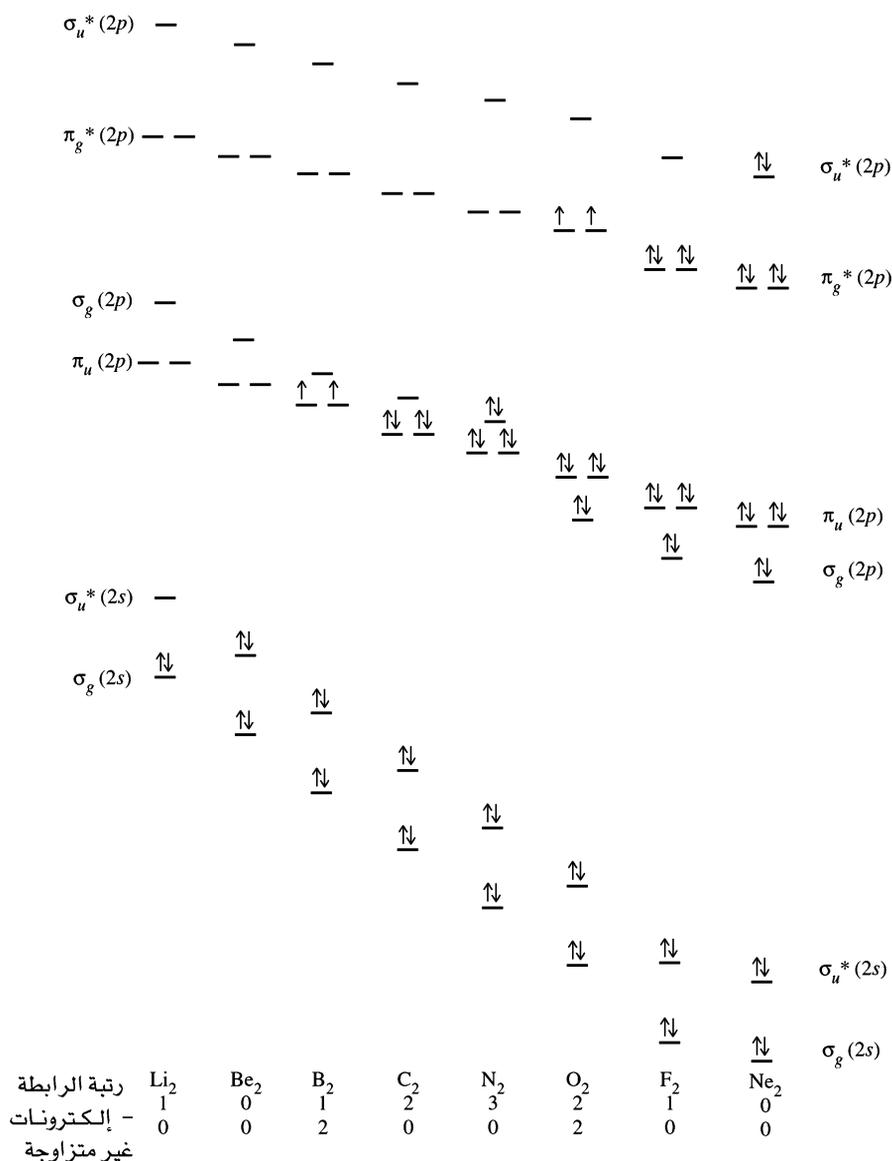
للجزيئات المتجانسة، تكون العوامل $c_1 = c_2$ ، و $c_3 = c_4$ في المدارات الجزيئية الأربعة جميعها. إن المدار الجزيئي الأقل طاقة له قيم أكبر للعوامل c_1 ، و c_2 ، أما المدار الجزيئي الأعلى طاقة فتكون قيم c_3 و c_4 أكبر، ولكن قيم عوامل المدارين الجزيئيين المتوسطين الأربعة متوسطة. تماثل هذه المدارات الأربعة هو التماثل نفسه قبل الاثتلاف، ولكن الشكل يتغير قليلاً بحيث يصبح خليطاً من رمزي s و p . أضف إلى ذلك، أنه بالنسبة إلى انتقال الطاقات، فإن أعلى طاقة مدارات تكون للمدارين العلويين، في حين تكون أقل طاقة للمدارين السفليين.

وكما سوف نرى لاحقاً، يمكن أن يكون لخلط $p-s$ تأثير مهم في طاقة المدارات الجزيئية. على سبيل المثال، في الجزء المتقدم من الدورة الثانية (من Li_2 إلى N_2)، فإن طاقة المدار σ_g الناتج عن مدارات $2p$ أعلى من طاقة مدارات π_u الناتجة عن مدارات $2p$ الأخرى. وبهذا يكون الترتيب معكوساً عما هو متوقع دون حدوث الاثتلاف (شكل 5-6). وهذا يؤثر في الخواص المغناطيسية للجزيئين B_2 ، و C_2 . إضافة لذلك تتغير طبيعة الرابطة، ونايذ للارتباط لبعض المدارات. يمكن للمدارات المتوسطة الطاقات أن تمتلك خواص قليلة رابطة أو نايذ للارتباط، كما أنها تساهم بطرق ثانوية في الرابطة، ولكن في بعض الحالات، يمكن اعتبارها أساساً مدارات غير الرابطة بسبب مساهمتها الضعيفة، وطاقاتها المتوسطة. ويجب دراسة كل مدار بشكل منفصل استناداً إلى الطاقات الحقيقية، وتوزيعات الإلكترونات.

3-2-5 جزيئات الـ v الصفيين الأول والثاني

قبل أن نناقش أمثلة على الجزيئات الثنائية الذرات المتجانسة، علينا أن نعرف نوعين من التصرف المغناطيسي هما: بارامغناطيسي **paramagnetic**، و ديامغناطيسي **diamagnetic**. تجذب المركبات البارامغناطيسية لمجال مغناطيسي خارجي. وهذا التجاذب هو نتيجة تصرف إلكترون مفرد واحد أو أكثر كمغناط صغيرة. أما المركبات الديامغناطيسية فلا توجد فيها إلكترونات مفردة، كما أنها تتنافر قليلاً بالمجالات المغناطيسية. (يكون المقياس التجريبي لمغناطيسية المركبات هو العزم المغناطيسي **magnetic moment**، وسوف يشرح هذا المصطلح لاحقاً في الفصل العاشر عند مناقشة الخصائص المغناطيسية للمركبات المعقدة).

سنناقش في الصفحات الممنوحة للجزيئين H_2 ، و He_2 والجزيئات الثنائية الذرات المتجانسة الموضحة في شكل 5-7. عند التقدم خلال الجدول الدوري، تتناقص طاقة المدارات لزيادة شحنة النواة التي تجذب الإلكترونات بقوة أكثر. كما هو مبين في شكل 5-7، فإن التغير في طاقة مدارات σ أكثر من التغير في طاقة مدارات π ، لأن التداخل في المدارات الذرية أكبر في حالة التأثيرات في σ . وكما هو مبين في الشكل 2-7، تكون الكثافات الإلكترونية للمدارات الذرية التي تُنتج مدارات σ أكبر عندما تكون قريبة من الأنوية.



الشكل 7-5

مستويات الطاقة للجزيئات الثنائية الذرات المتجانسة الموجودة في الدورة الثانية.

H₂ [$\sigma_g^2(1s)$]

هذا الجزيء أبسط الجزيئات الثنائية الذرات. يظهر وصف المدار الجزيئي (انظر الشكل 1-5) رابطة σ أحادية تحتوي على زوج واحد من الإلكترونات. وتم اكتشاف الصنف الأيوني H₂⁺ الذي رتبة رابطة 1/2، في أنظمة التفريغ ذات ضغط الغاز المنخفض. وكما هو متوقع، فإن H₂⁺ أقل استقراراً من جزيء H₂، ولها طول رابطة أطول (106 pm) من جزيء H₂ (74.2 pm).

He₂ [$\sigma_g^2\sigma_u^{*2}(1s)$]

يُظهر المدار الجزيئي لجزيء He₂ وجود إلكترونين في مدار الرابطة وإلكترونين في مدار نابذ للارتباط، أي أن رتبة الرابطة تساوي صفراً. وبكلمات أخرى، ليس هناك وجود للرابطة. وهذا هو المشاهد في التجربة. لا توجد قابلية ولو ضئيلة للغاز النبيل ليكون جزيئات ثنائية الذرات، وهو موجود على شكل ذرات حرة كأى غاز من الغازات النبيلة الأخرى. تم اكتشاف جزيء He₂ فقط في الحزم الجزيئية عند ضغط منخفض جداً وحرارة منخفضة. وطاقة ربطه قليلة جداً،³ تقريباً 0.01 J/mol؛ وللمقارنة، فإن طاقة H₂ الرابطة تساوي 436 kJ/mol.

³ F. Luo, G. C. McBane, G. Kim, C. F. Giese, and W. R. Gentry, J. Chem. Phys., 1993, 98, 3564.

$\text{Li}_2 [\sigma_g^2(2s)]$

كما هو مبين في الشكل 5-7، يتوقع نموذج المدار الجزيئي رابطة Li-Li أحادية في جزيء Li_2 ، وهذا متوافق مع مشاهدات الحالة الغازية للجزيء.

 $\text{Be}_2 [\sigma_g^2 \sigma_u^{*2}(2s)]$

عدد إلكترونات هذا الجزيء هو عدد الإلكترونات الرابطة وناذب للارتباط نفسه. ونتيجة لذلك تكون رتبة الرابطة هنا صفراً. ومثل He_2 ، لا يعد Be_2 من الأصناف الكيميائية المستقرة.

 $\text{B}_2 [\pi_u^1 \pi_u^1(2p)]$

هذا المثال يوضح أفضلية واضحة لنموذج المدار الجزيئي على صورة لويس النقطية. يوجد جزيء B_2 فقط في الحالة الغازية؛ أشكال البورون الصلب متعددة وقاسية جداً برابطة معقدة ابتداءً من B_{12} صاحب الشكل ذي العشرين وجهاً. وجزيء B_2 بارامغناطيسي. ويمكن تفسير هذا التصرف فقط إذا كان وجود الإلكترونين الأعلى طاقة في مداري π مفصولين كما هو موضح. ولا يمكن لنموذج لويس النقطي تفسير التصرف البارامغناطيسي لهذا الجزيء.

يعد جزيء B_2 أيضاً مثلاً جيداً لإزاحة سطح الطاقة الناتج عن ائتلاف مدارات p ، و s . عند غياب الائتلاف، يتوقع أن يكون مدار $\sigma_g(2p)$ ، أقل طاقة من مداري $\pi_u(2p)$ ، وبالتالي يكون الجزيء الناتج دايامغناطيسياً. على أي حال فإن ائتلاف مدار $\sigma_g(2s)$ مع مدار $\sigma_g(2p)$ (شكل 5-6) يخفض طاقة مدار $\sigma_g(2s)$ ، ويزيد طاقة مدار $\sigma_g(2p)$ لمستوى أعلى من مداري π ، لينتج بالتالي ترتيب الطاقات المبين في الشكل 5-7. ونتيجة لذلك يكون الإلكترونان الأخيران غير متزاوجين في مداري π **المنقسمين (degenerate)** (لهما الطاقة نفسها)، ويكون الجزيء بارامغناطيسياً. وبالإجمال فإن رتبة الرابطة هي 1، على الرغم من أن إلكترون π موجودان في مدارين مختلفين.

 $\text{C}_2 [\pi_u^2 \pi_u^2(2p)]$

تتوقع الصورة المبسطة للمدار الجزيئي C_2 وجود جزيء ثنائي الرابطة مع إلكترونات متزاوجة جميعها، ولكن المدارات الجزيئية الممتلئة العليا (**HOMO**s) لها تماثل π . وهذا غير عادي؛ لأن كلتا الرابطين من نوع π ، ولا وجود لرابطة σ . تزداد طاقة تفكك الرابطة لجزيئات B_2 ، C_2 ، و N_2 بانتظام، لتدل على رابطة أحادية، وثنائية، وثلاثية مع ازدياد الرقم الذري. وعلى الرغم من أن جزيء C_2 يعد صنفاً كيميائياً غير شائع (الكربون أكثر استقراراً في حالة الماس، والجرافيت، والفلورينات fullerenes الموصوفة في الفصل 8)، يعد أيون الأسيتايليد acetylide، C_2^{2-} شائعاً كثيراً، خصوصاً في المركبات المحتوية على الفلزات القلوية، والقلوية الأرضية، واللانثانيدات. وباستخدام نموذج المدار الجزيئي، يجب أن تكون رتبة الرابطة في C_2^{2-} تساوي 3 (التوزيع $\pi_u^2 \pi_u^2 \sigma_g^2$). يدعم هذا بطول روابط C—C في الأسيتيلين، وكربيد الكالسيوم (أسيتايليد)^{5,4}:

طول الرابطة C—C (pm)	
132	C = C (في الحالة الغازية)
120.5	H—C≡C—H
119.1	CaC ₂

⁴ M. Atoji, J. Chem. Phys. 1961, 35, 1950

⁵ J. Overend and H. W. Thompson, Proc. R. Soc. London. 1954, A234,306

$$N_2 [\pi_u^2 \pi_u^2 \sigma_g^2 (2p)]$$

يحتوي جزيء N_2 رابطة ثلاثية بناءً على كل من نموذجي لويس والمدار الجزيئي. ويتوافق هذا مع رابطة $N-N$ القصيرة جداً (109.8 pm) وطاقة تمكك الرابطة العالية جداً (942 kJ/mol). تنخفض طاقة المدارات الذرية بزيادة شحنة النواة Z كما هو مبين في الشكل 5-7؛ كلما زادت شحنة النواة الفعلية، تُدفع مدارات كلها إلى طاقات أقل. ويسبب كل من تأثير الحجب وتأثيرات إلكترون-إلكترون الموصوفة في بند 2-2-4 زيادة في الفرق بين طاقة المدار $2s$ ، والمدار $2p$ كلما زادت Z ، من 5.7 eV للبورون إلى 8.8 eV للكربون، و 12.4 eV للنيتروجين. (قيم هذه الطاقات مذكورة في الجدول 1-5 في بند 3-5-1). نتيجة لما ذكر، يتأثر (يألف) مستويي $\sigma_g(2p)$ و $\sigma_g(2s)$ لجزيء N_2 أقل من مستويات جزيئي B_2 ، و C_2 . وتكون طاقة كل من $\sigma_g(2p)$ و $\pi_u(2p)$ متقاربة. ترتيب الطاقات لهذه المدارات كان موضوع خلاف. وسوف نناقشه بتفصيل أوفى في بند 5-2-4 في موضوع الطيف الكهروضوئي photoelectron spectroscopy⁶.

$$O_2 [\sigma_g^2 \pi_u^2 \pi_u^2 \pi_g^* 1 \pi_g^* 1 (2p)]$$

يعدّ جزيء O_2 بارامغناطيسياً. ولا يمكن تبرير هذه الخاصية، باستخدام شكل لويس النقطي التقليدي ($\ddot{O}=\ddot{O}$)، مثله مثل جزيء B_2 ، ولكنه يتضح من خلال صورة المدار الجزيئي التي تخصص إلكترونين في المدارين المنقسمين π_g^* . يمكن أن تظهر البارامغناطيسية بواسطة صب سائل O_2 بين قطبي مغناطيس قوي؛ سيبقى بعض من O_2 بين القطبين لحين تبخره. إن العديد من الأشكال الأيونية للأكسجين الثنائي الذرة معروفة، وهي التي تتضمن O_2^+ ، و O_2^- ، و O_2^{2-} . كما يمكن ربط المسافة بين أنوية $O-O$ مع رتبة الرابطة المتوقعة من نموذج المدار الجزيئي بشكل ملائم، كما هو مبين في الجدول التالي:

المسافة بين الأنوية (pm)	رتبة الرابطة	
112.3	2.5	O_2^+ (داياكسجينيل) ⁷
120.07	2.0	O_2 (داياكسجين) ⁸
128	1.5	O_2^- (سوبرأكسيد) ⁹
149	1.0	O_2^{2-} (بيروكسيد) ⁸

ملاحظة: تتأثر المسافات بين ذرة الأكسجين والأكسجين الأخرى في O_2^- و O_2^{2-} بالأيون الموجب، حيث يتضح هذا التأثير بقوة خاصة في حالة O_2^{2-} وهو أحد العوامل في زيادة طول الرابطة غير الطبيعي.

إن مدى الائتلاف غير كافٍ في جزيء O_2 كي يدفع مدار $\sigma_g(2p)$ إلى طاقة أعلى من مداري $\pi_g(2p)$. ترتيب المدارات الجزيئية الموضح مُثبت باستخدام الطيف الكهروضوئي المناقش في بند 5-2-4.

$$F_2 [\sigma_g^2 \pi_u^2 \pi_u^2 \pi_g^* 2 \pi_g^* 2 (2p)]$$

تُظهر صورة المدار الجزيئي لجزيء F_2 جزيئاً دايامغناطيسياً له رابطة فلور-فلور أحادية، حيث يتوافق هذا مع البيانات التجريبية لهذا الجزيء العالي التفاعلية. يكون صافي رتبة الرابطة في جزيئات N_2 ، و O_2 ، و F_2 نفسه سواء تم أخذ الائتلاف بالحسبان أم لا، ولكن ترتيب المدارات الممتلئة مختلف.

⁶ في الطبعتين الأولى والثانية من هذا الكتاب، كان ترتيب مدارات σ_g و π_u لجزيء N_2 معكوس الترتيب في شكل 7-5. لقد أقتننا بعد ذلك الحين بأن طاقة مدار σ_g أعلى.

⁷ G. Herberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I: The Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1950, p.366.

⁸ S. L. Miller and C.H. Townes, *Phys. Rev.*, **1953**, 90, 537.

⁹ N.-G. Vannerberg, *Prog. Inorg. Chem.*, **1963**, 4, 125.

ويمكن حدوث تبادل في ترتيب مدارات $\sigma_g(2p)$ و $\pi_u(2p)$ ، لأن طاقة هذه مدارات تعدّ قريبة جداً. وبالتالي فإن أي تغيرات طفيفة في أي من هذه المدارات سيغير ترتيبها. ويزيد الفرق في الطاقة بين مداري $2s$ و $2p$ للذرات بزيادة شحنة النواة من 5.7 eV في البورون إلى 27.7 eV في الفلور (التفاصيل في بند 3-5-1). وبسبب كبر الفرق؛ يتناقص التأثير $s-p$ ، ويعود الترتيب "الطبيعي" للمدارات الجزيئية في O_2 و F_2 . يُلاحظ ارتفاع طاقة مدار σ_g مرة أخرى في جزيء CO الموصوف لاحقاً في بند 3-5-1.

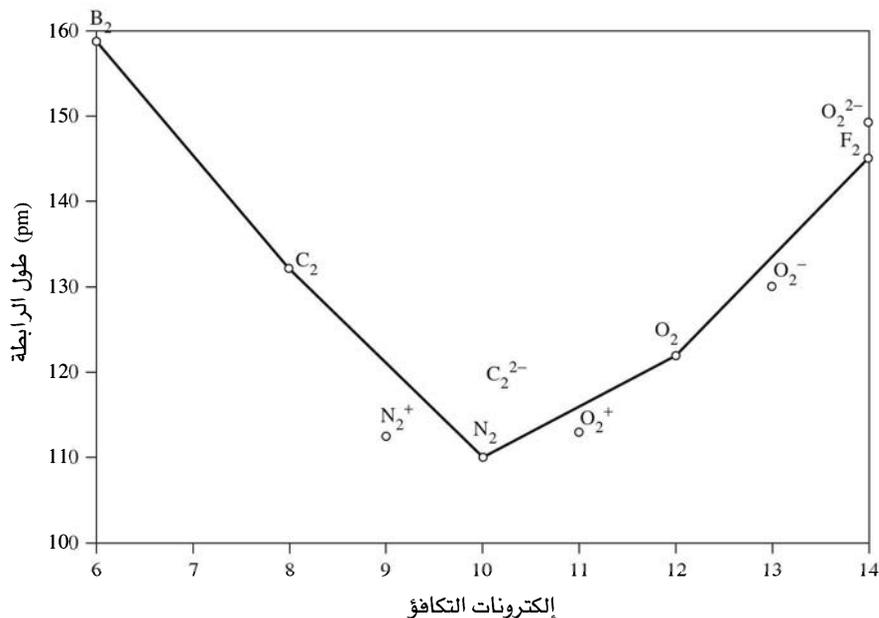
Ne₂

المدارات الجزيئية جميعها ممتلئة، حيث يوجد أعداد متساوية من الإلكترونات الرابطة، والإلكترونات نابذ للارتباط. لذا تكون رتبة الرابطة صفراً، ويكون جزيء Ne₂ صنفاً عابراً؛ إذا وُجد.

إن توقع وجود إلكترونين غير متزاوجين في جزيء O₂ واحد من انتصارات نموذج المدار الجزيئي. وكان معروف لفترة طويلة أن الأوكسجين العادي بارامغناطيسي، استعمال "رابطة ذات ثلاث إلكترونات" ¹⁰ كان مطلباً لنظريات الرابطة السابقة لتفسير هذه الظاهرة على وجه الخصوص. ومن ناحية أخرى يعطي وصف المدار الجزيئي للإلكترونات غير المتزاوجة مباشرة. أما في الحالات الأخرى المشروحة سابقاً، فإن الحقائق العملية (جزيء B₂ بارامغناطيسي، وجزيء C₂ ديامغناطيسي) تحتاج إلى تغيير طاقات مدارات، رفع طاقة σ_g فوق π_u ، ولكنها لا تتطلب إضافة أي نوع جديد من المدارات أو الروابط. وعندما يتحدد الترتيب تجريبياً، يمكن التأكد من الحسابات الجزيئية عن طريق التجربة لتوضيح الصورة.

أطوال الروابط في الجزيئات الثنائية الذرات المتجانسة

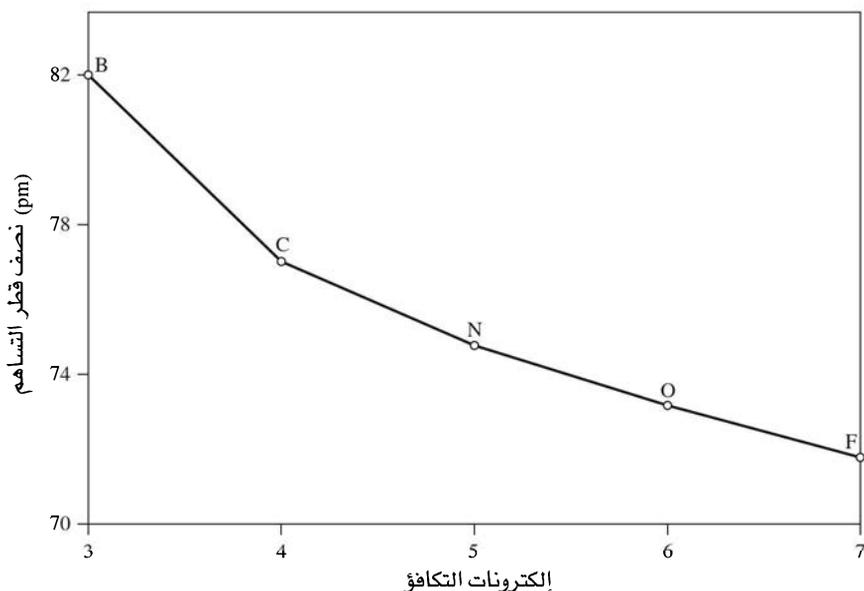
يوضح الشكل 5-8 الاختلاف في طول الرابطة مع عدد إلكترونات التكافؤ في الدورة الثانية عند مقطع p للجزيئات الثنائية الذرات المتجانسة. وكلما زاد عدد الإلكترونات، زاد عدد مدارات الرابطة أيضاً، وتزداد قوة الرابطة، ويقصر طولها. وينطبق هذا حتى على جزيء N₂ الذي يوجد فيه 10 إلكترونات تكافؤ، ثم ينعكس الاتجاه؛ لأن الإلكترونات الإضافية تحتل مدارات نابذة للارتباط. كما يبين الشكل الأيونات N_2^+ ، O_2^+ ، O_2^- و O_2^{2-} التي تتبع الاتجاه نفسه.



الشكل 5-8

أطوال الروابط لجزيئات ثنائية الذرات المتجانسة وأيوناتها.

¹⁰ L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960, pp. 340-354.



الشكل 9-5

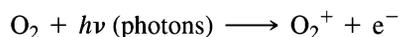
أنصاف أقطار التساهم لذرات الدورة الثانية.

يبين الشكل 9-5 التغير في نصف قطر التساهم للذرات الذي يتناقص بزيادة عدد إلكترونات التكافؤ؛ لأن زيادة شحنة النواة تسحب الإلكترونات قريباً من النواة. يكون الاتجاه لعناصر البورون وحتى النيتروجين والموضح في الشكلين 8-5 و 9-5 متشابهاً؛ كلما نقص نصف قطر التساهم للذرة، نقص طول الرابطة في الجزيء الثنائي الذرة المماثل أيضاً. على أي حال تتباعد هذه الاتجاهات ما بعد النيتروجين. على الرغم من أن أنصاف أقطار التساهم تستمر في النقصان ($N > O > F$)، تزيد أطوال الروابط في جزيئات ثنائية الذرات ($N_2 < O_2 < F_2$) بسبب زيادة التعبئة في مدارات نابذة للارتباط.

وبالطريقة نفسها، إذا لم يكن هناك تأثيرات أخرى، فيجب أن تكون رابطة H—F أقصر من رابطة H—O، وهكذا خلال الدورة. وفي الحقيقة يكون أطوال الروابط كالتالي: H—B, 120 pm؛ H—C, 109 pm؛ H—N, 101.2 pm؛ H—O, 96 pm؛ و H—F, 91.8 pm. إن الاتجاه متسق مع المنحنى في الشكل 9-5، على الرغم من أن التغييرات في أطوال الروابط بين الأصناف أكثر من المتوقع من خلال أنصاف أقطار التساهم. يوضح الشكل 8-5 اختلافات أكبر بسبب الروابط الإضافية؛ الروابط الثنائية والثلاثية لها أطوال روابط أقصر بكثير من الروابط الأحادية، بغض النظر عن متوسط نصف القطر التساهمي للذرات المكونة.

5-2-4 الطيف الكهروضوئي

بالإضافة إلى الحصول على بيانات أطوال الرابطة وطاقاتها، يُمكن تحديد معلومات معيّنة حول طاقات الإلكترونات في مدارات بواسطة تقنية الطيف الكهروضوئي¹¹، وهي واحدة من أكثر الطرق المباشرة لتحديد طاقات مدارات. وفي هذه التقنية، يزيح ضوء فوق بنفسجي (UV) أو أشعة أكس (X-ray) إلكترونات من الجزيئات:

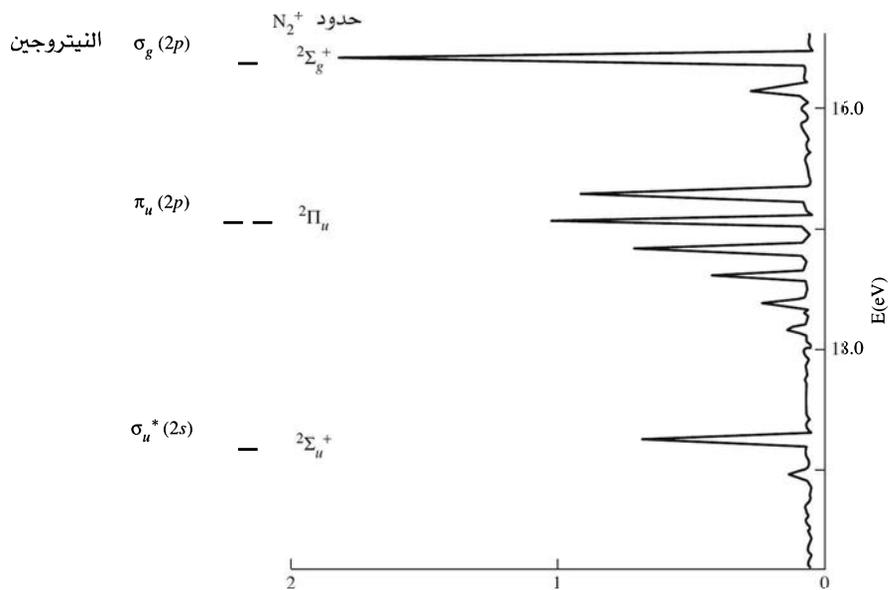


يمكن أن تقاس الطاقة الحركية للإلكترونات المطرودة؛ والفرق بين طاقة الفوتونات الساقطة والطاقة الحركية هذه يساوي طاقة التأين (طاقة الربط) للإلكترون:

$$\text{طاقة التأين} = h\nu (\text{للفوتون}) - \text{طاقة الحركة للإلكترون المطرود}$$

¹¹ E. A. V. Ebsworth. D. W. H. Rankin. and S. Craddock, *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, 2nd ed., CRC Press. Boca Raton. FL, pp. 255-279.

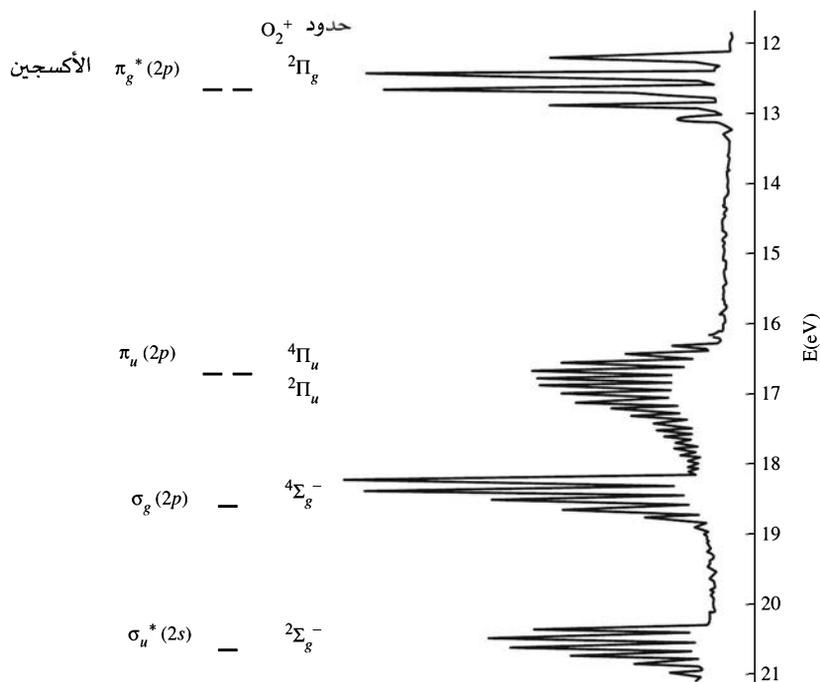
تقدم الصفحتان 274 و 275 شرحاً لطيفي جزيئي N_2 و O_2 .



الشكل 10-5

الطيف الكهروضوئي ومستويات طاقة المدارات الجزيئية لجزيء N_2 . (الطيف الكهروضوئي أعيد إنتاجه بترخيص من J. L. Gardner and J. A. R. Samson, 1. Chem. Phys, 1975, 62, 1447)

ينزع الضوء فوق البنفسجي الإلكترونات الخارجية من الغازات عادة. وتعدّ الأشعة السينية (أشعة إكس) أكثر طاقة، وتنزع الإلكترونات الداخلية أيضاً، ومن أي حالة فيزيائية للمادة. يظهر الشكلان 5-10، و5-11 الطيف الكهروضوئي لجزيئي N_2 ، و O_2 والطاقات النسبية للمدارات الممتلئة للأيونات. تكون القمم منخفضة الطاقة (عند أعلى الشكل) للمدارات الأعلى طاقة (أقل طاقة مطلوبة لنزع الإلكترونات). إذا افترض أن مستويات الطاقة للجزيء المتأين جوهرياً كمستويات الطاقة في الجزيء غير المشحون، فإن الطاقات الملاحظة يمكن أن ترتبط مباشرة مع طاقات المدارات الجزيئية. وتكون المستويات في طيف جزيء N_2 أكثر تقارباً بعضها من بعض مقارنة مع طيف جزيء O_2 (حوالي 3 eV بين القمتين الرئيسيتين الأولى والثالثة في حالة N_2 ، و حوالي 6 eV في المقابل لجزيء O_2).



الشكل 11-5

الطيف الكهروضوئي ومستويات طاقة المدارات الجزيئية لجزيء O_2 . (الطيف الكهروضوئي أعيد إنتاجه بترخيص من H. D. Eland, Photoelectron J Spectroscopy, Butterworths, London, 1974, p.10)

وبعض الحسابات النظرية اختلفت حول ترتيب المدارات الممتلئة الأعلى. قارنت نشرة أخيرة¹² طرق حساب مختلفة، وأظهرت أن الاختلاف في ترتيب مستويات الطاقة كان نتيجة الطريقة المستخدمة في الحسابات؛ وتتفق الطرق المفضلة للمؤلفين مع النتائج التجريبية، وذلك بوجود σ_g فوق π_u .

يظهر الطيف الكهروضوئي أن مدار π_u أقل (الشكل 5-10). إضافة لطاقات التأين للمدارات، يبين الطيف التأثيرات بين الطاقات الإلكترونية وطاقة الاهتزاز للجزيء كذلك. ولأن مستويات طاقة الاهتزاز أكثر تقارباً بعضها من بعض في المستويات الإلكترونية، فإن أي تجمع للجزيئات سيكون له توزيع للطاقة على مستويات اهتزازية مختلفة. بسبب هذا تتضمن الانتقالات بين المستويات الإلكترونية انتقالات بين مستويات اهتزازية مختلفة، تُنتج في النهاية قممًا متعددة لانتقال إلكتروني واحد. تمتلك مدارات المشتركة بقوة في الرابطة شكلاً اهتزازياً رقيقاً (قمم متعددة)؛ المدارات الأقل مشاركة في الرابطة لها فقط بضعة قمم فردية في كل سطح طاقة¹³. ويشير طيف N_2 إلى أن اشتراك مداري π_u في الرابطة أكثر من أي مدار من مدارات σ . يظهر الطيف الكهروضوئي لجزيء CO (الشكل 5-14) نمطاً مماثلاً. الطيف الكهروضوئي لجزيء O_2 (الشكل 5-11) له شكل اهتزازي رفيع أكثر كثيراً من مستويات الطاقة جميعها مقارنة مع مستويات π_u مرة أخرى، وأكثر اشتراكاً في الرابطة من أي مدار آخر.

تظهر الأطياف الكهروضوئية لجزيء O_2 (الشكل 5-11) ولجزيء CO (الشكل 5-14) الترتيب المتوقع لمستويات الطاقة. يشير الشكل الاهتزازي الرفيع إلى أن المدارات جميعها مهمة للرابطة في الجزيئات.

5-2-5 مخططات التعالق CORRELATION DIAGRAMS

أنتلاف المدارات التي لها التماثل نفسه، مثل الأمثلة المذكورة في الفقرة 5-2-3، موجود في العديد من الجزيئات. ويبين الشكل 5-12 مخطط التعالق (correlation diagram)¹⁴ لهذه الظاهرة. يوضح هذا المخطط التأثير المحسوب لانتقال ذرتين نحو بعضهما، من مسافة بين الذرات الكبيرة على اليمين، حيث لا يوجد تأثير بين الذرات، حتى مسافة صفر بين الذرات على اليسار، حيث تصبح النواتان، نتيجة التأثير كنواة واحدة. إن أبسط مثال على هذا يحتوي على ذرتي هيدروجين على اليمين وذرة هيليوم على اليسار. طبيعياً لا يمكن حدوث دمج الذرتين في ذرة واحدة خارج عالم الفيزياء، ولكن نعتبر التغييرات في المدار كما لو حدث الاندماج. يوضح المخطط كيف تتغير طاقات مدارات مع تغير المسافة بين الأنوية، حيث يتغير ترتيب المدارات الذرية التي على اليسار إلى ترتيب مدارات جزيئية متشابهة التماثل عن اليمين.

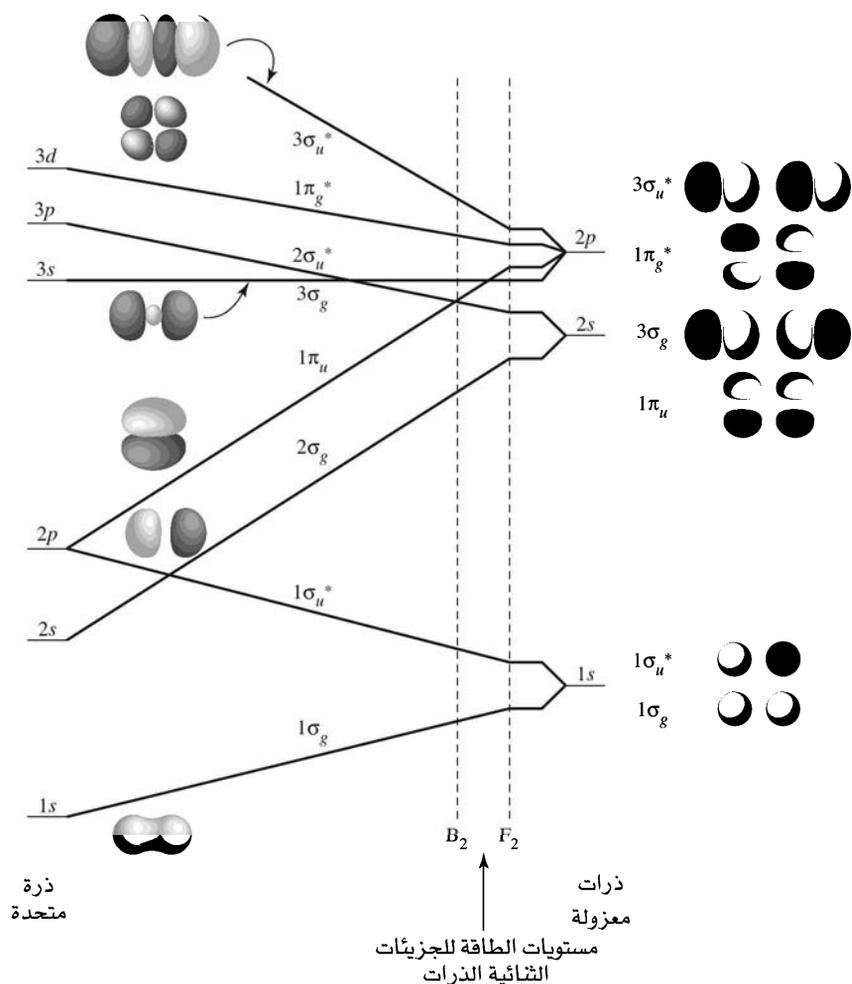
المدارات الذرية العادية — $1s$ ، $2s$ ، و $2p$ لكل من الذرتين المنفصلتين موجودة على اليمين. في حين تقترب الذرات بعضها من بعض، فإن مداراتها الذرية تتأثر لتكون مدارات جزيئية¹⁵. فمدارات $1s$ تكوّن $1\sigma_g$ و $1\sigma_u$ ، أما مدارات $2s$ فتكوّن $2\sigma_g$ و $2\sigma_u$ ، ولكن مدارات $2p$ تكوّن $3\sigma_g$ ، $1\pi_u$ ، $1\pi_g$ و $3\sigma_u$. وكلما اقتربت الذرتان من بعضهما (في اتجاه اليسار في المخطط)، فإن طاقة المدارات الجزيئية الرابطة تنخفض، في حين تزداد طاقة المدارات الجزيئية نايب للارتباط. وعند أقصى اليسار، تصبح المدارات الجزيئية مدارات ذرية لذرة موحدة بشحنة نواة مضاعفة.

¹² R. Stowasser and R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 3414.

¹³ R. S. Drago, Physical Methods in Chemistry, 2nd ed., Saunders College Publishing, Philadelphia, 1992, pp. 671-677.

¹⁴ R. McWeeny, Coulson's Valence, 3rd Ed., Oxford University Press, Oxford, 1979, pp. 97-103.

¹⁵ تسمى المدارات الجزيئية بالعديد من الطرق المختلفة. ترقم في أكثر هذا الكتاب ضمن كل زمرة لها التماثل نفسه ($1\sigma_g$ ، $2\sigma_g$ و $1\sigma_u$ ، $2\sigma_u$). في بعض الأشكال، تكون المدارات الجزيئية $1\sigma_g$ و $1\sigma_u$ من مدارات $1s$ الذرية مفهومة أنها في طاقات أقل من المدارات الجزيئية الموضحة. وقد حذفت.



الشكل 12-5
مخطط التفاعل المدارات الجزيئية
الثنائية الذرات المتجانسة.

يستخدم التماثل لوصف المدارات الجزيئية مع المدارات الذرية للذرة الموحدة. خذ مدار $1\sigma_u^*$ مثلاً. يتكون هذا كمدار نابذ للارتباط من مداري $1s$ كما هو مبين على يمين المخطط. ويحتوي هذا المدار تماثلاً كتماثل المدار الذري $2p_z$ (حيث إن z هو المحور المار خلال النواتين)، الذي هو الحد الأيسر للمخطط. يوصل المداران الجزيئيان المنطبقان $1\pi_u$ مع مدارات $2p$ للذرة الموحدة؛ لأن لهما التماثل نفسه لمدار $2p_x$ أو مدار $2p_y$ (انظر الشكل 2-5).
وكمثال آخر، يوصل زوج المدارات الجزيئية المتطابقة من $1\pi_g^*$ ، والمتكون من الفروق بين مداري $2p_x$ أو $2p_y$ من الذرتين المنفصلتين، بمدارات $3d$ على طرف اليسار؛ لأن مدارات $1\pi_g^*$ لها تماثل مدار d_{xz} نفسه، أو مدار d_{yz} (انظر للشكل 2-5). تكون مدارات π المتكونة من مدارات p_x و p_y متطابقة (لها الطاقة نفسها)، مثل مدارات p للذرة الموحدة، وتكون مدارات π^* المتكونة من المدارات الذرية متطابقة، مثل مدارات d للذرة الموحدة.

هناك تبعية أخرى لهذه الظاهرة تدعى قاعدة عدم التقاطع (noncrossing rule) التي تنص على أن المدارات التي لها التماثل نفسه تتأثر بحيث لا تتقاطع طاقاتها أبداً.¹⁶ تساعد هذه القاعدة على تعيين الارتباطات. إذا تبين أن مجموعتين من المدارات لهما التماثل نفسه تنتجان تقاطعاً في مخطط التفاعل، فإن هذا الربط يجب أن يغير ليمنع هذا التقاطع.

¹⁶ C. J. Ballhausen and H. B. Gray, *Molecular Orbital Theory*, W. A. Benjamin, New York, 1965, pp. 36-38.

تكون طاقة المدارات الجزيئية الحقيقية للحقنات الثنائية الذرات وسطية بين الطرفين المتقابلين في هذا المخطط تقريباً على منطقة تضبط بالخطوط الطولية. أما على اليمين داخل هذه المنطقة، وأقرب إلى الذرتين المنفصلتين، فإن ترتيب الطاقة يكون طبيعياً لكل من جزيء O_2 و F_2 ؛ وفي الاتجاه نحو اليسار، يكون ترتيب المدارات الجزيئية كما في كل من جزيء B_2 و C_2 و N_2 ، حيث يكون $\sigma_g(2p)$ فوق $\pi_u(2p)$.

3-5 1-3-5 الروابط القطبية

الجزيئات الثنائية الذرات غير المتجانسة

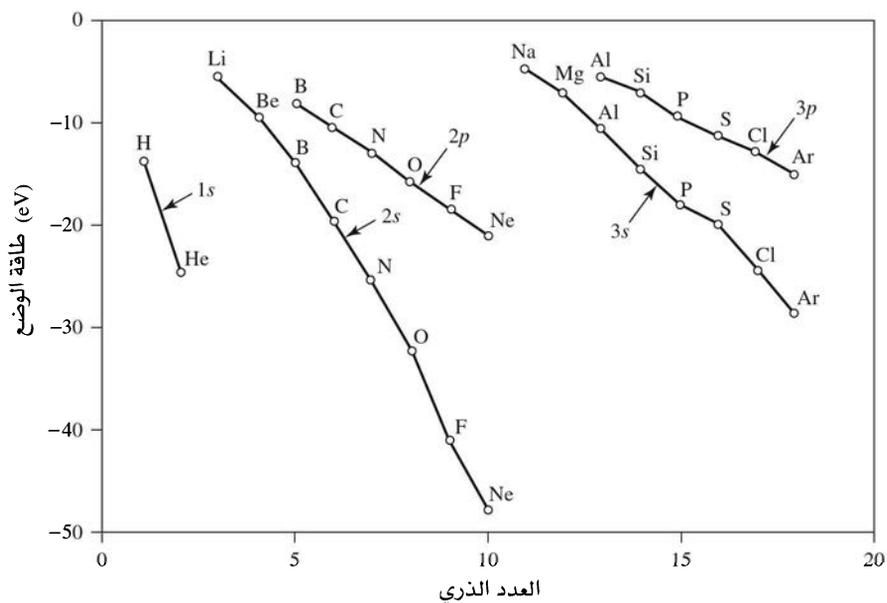
تتبع الجزيئات الثنائية الذرات غير المتجانسة النمط العام نفسه للرابطة الموجود في الجزيئات المتجانسة الذرة الموصوفة سابقاً. ولكن احتواء النواة على شحنة أكبر في إحدى الذرتين يقلل من مستويات الطاقة الذرية فيها، ويزيح مستويات طاقة المدارات الجزيئية الناتجة. ومن الضروري عند التعامل مع الجزيئات غير المتجانسة الذرة، أن يكون لدينا طريقة لتقدير طاقات المدارات الذرية التي يمكن أن تتأثر. ولتحقيق هذا الهدف، فإن طاقات الوضع للمدارات المعطاة في الجدول 1-5 والشكل 13-5، مفيدة. تكون طاقات الوضع هذه سالبة؛ لأنها تمثل التجاذب بين إلكترونات التكافؤ والأنوية الذرية. وتكون القيم عبارة عن متوسط الطاقات للإلكترونات جميعها في المستوى نفسه (مثلاً إلكترونات $3p$ كلها)، وتكون المتوسطات موزونة لكل حالات الطاقة الممكنة.

الجدول 1-5 طاقات الوضع المدارية

طاقة وضع المدار (eV)							العدد الذري
$4p$	$4s$	$3p$	$3s$	$2p$	$2s$	$1s$	العنصر
						- 13.61	H
						- 24.59	He
					- 5.39		Li
					- 9.32		Be
				- 8.30	- 14.05		B
				- 10.66	- 19.43		C
				- 13.18	- 25.56		N
				- 15.85	- 32.38		O
				- 18.65	- 40.17		F
				- 21.59	- 48.47		Ne
			- 5.14				Na
			- 7.65				Mg
		- 5.98	- 11.32				Al
		- 7.78	- 15.89				Si
		- 9.65	- 18.84				P
		- 11.62	- 22.71				S
		- 13.67	- 25.23				Cl
		- 15.82	- 29.24				Ar
	- 4.34						K
	- 6.11						Ca
	- 9.39						Zn
- 5.93	- 12.61						Ga
- 7.54	- 16.05						Ge
- 9.17	- 18.94						As
- 10.82	- 21.37						Se
- 12.49	- 24.37						Br
- 14.22	- 27.51						Kr

المصدر: J. B. Mann, T. L. Meek, and L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 2780.

ملاحظة: الطاقات جميعها سالبة، وتمثل متوسط طاقات التجاذب بين الإلكترونات والنواة لحدود المدارات المحددة جميعها.

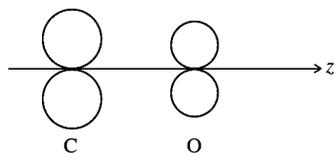


الشكل 13-5
طاقات الوضع المدارية.

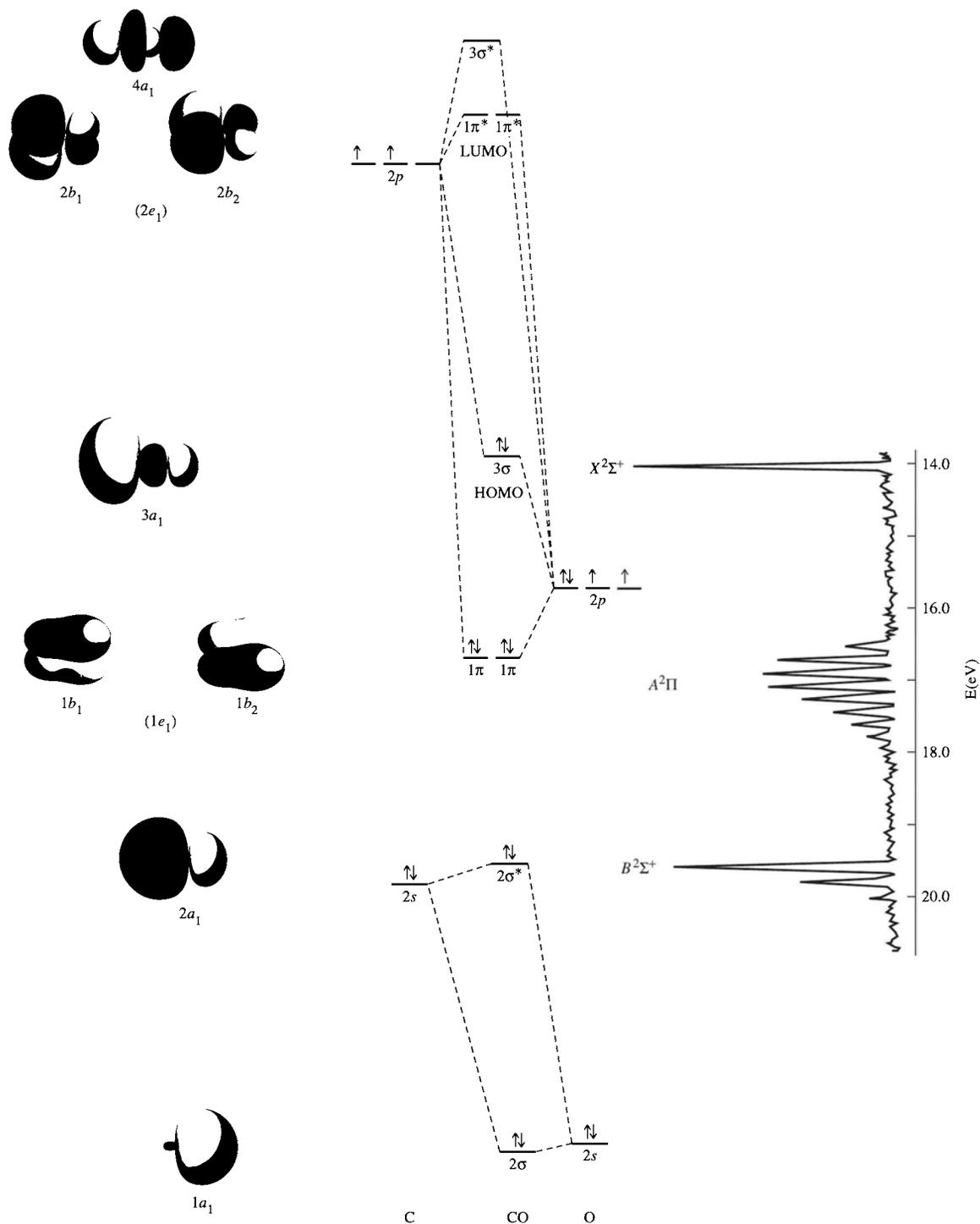
وتسمى هذه الحالات المشروحة في الفصل 11 حدودًا. ولهذا السبب لا تظهر القيم الاختلافات في طاقات التأين الملاحظة في الشكل 2-10، ولكن تصبح أكثر سالبية من اليسار إلى اليمين خلال الدورة، أي كلما زادت شحنة النواة، فإنها تجذب الإلكترونات جميعها بقوة أكبر.

تمتلك المدارات الذرية للجزيئات الثنائية الذرات المتجانسة طاقات متطابقة، وتساهم كلتا الذرتين بالتساوي في المدار الجزيئي المعطى. وبناءً على ذلك، يكون المعاملان في المعادلات الخاصة بالمدارات الجزيئية للمدارين الذريين متطابقين. أما في الجزيئات الثنائية الذرات غير المتجانسة مثل CO و HF، فإن المدارات الذرية تمتلك طاقات مختلفة، ويستقبل المدار الجزيئي المعطى مساهمات غير متساوية من المدارات الذرية؛ وتظهر في معادلة المدار الجزيئي ذاته معاملات مختلفة لكل من المدارات الذرية المكونة له. وكلما بُدَّت طاقات المدارات الذرية بعضها عن بعض، فإن قيمة التأثير تصبح قليلة. ويساهم المدار الذري أكثر في المدار الجزيئي الأقرب له في الطاقة، ويكون معامل أكبر في معادلة موجته.

يظهر الشكل 5-14 مدارات CO الجزيئية. يحتوي جزيء CO تماثل $C_{\infty v}$ ، أما مدارا p_x و p_y فهما تماثل C_{2v} إذا أهملنا إشارات فصوص المدار كما هو مبين في المخطط (أهملت الإشارات فقط لهدف اختيار الزمرة النقطية، ولكن يجب أخذها بالحسبان في بقية العملية). يبسط استخدام الزمرة النقطية C_{2v} على $C_{\infty v}$ تحليل المدار بتجنب محور الدوران اللانهائي في $C_{\infty v}$. تمتلك زمرة مدارات s و p_z تماثل A_1 ، وتكون مدارات جزيئية بتماثل σ ؛ و زمرة مدارات p_x و p_y لها تماثل B_1 و B_2 ، على الترتيب (مدارا p_x و p_y يغيران الإشارة بالدوران على C_2 ، ويغيران الإشارة بالانعكاس في واحد من σ_v ، ولكن ليس في الآخر)، وتكون مدارات π . تمتلك مدارات B_1 و B_2 الطاقة نفسها عندما تجمع لتكون مدارات جزيئية، لتتصرف مثل التمثيل E_1 في زمرة $C_{\infty v}$.



مخطط لتماثل C_{2v} لمدارات p



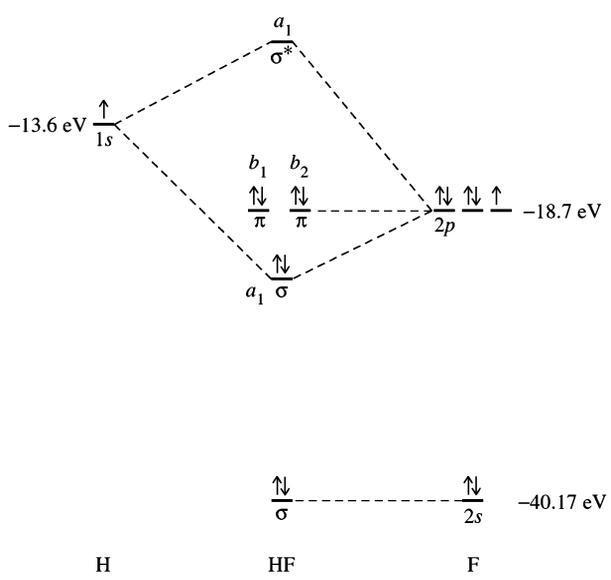
الشكل 5-14 المدارات الجزيئية والطيف الكهروضوئي لجزيء CO. المداران الجزيئيان 1σ و $1\sigma^*$ الناتجان عن مداري $1s$ غير مذكورين. الوسيمان e_1 و e_2 على العمود اليسار هما لوسم تماثل $C_{\infty v}$. أما الوسيمان b_1 و b_2 فهما لتماثل C_{2v} . (الطيف الكهروضوئي أعيد إنتاجه بترخيص من J. L. Gardner and J. A. R. Samson, J. Chem. Phys., 1975, 62, 1447).

يساهم المدار الذري الأقل طاقة في الأكسجين $2s$ أكثر (وهو أقرب في الطاقة) في مدار الرابطة 2σ ؛ في حين ساهم المدار الذري العالي الطاقة في الكربون $2s$ أكثر (وهو أقرب في الطاقة) في مدار نابذ للارتباط $2\sigma^*$. وببساطة فإن طاقة مدار الرابطة تساوي طاقة المدار الذري الأقل طاقة وشكله، كما أن طاقة مدار نابذ للارتباط تساوي طاقة المدار الذري الأعلى طاقة وشكله. وفي الحالات الأكثر تعقيداً (مثل مدار $2\sigma^*$ في جزيء CO) تساهم مدارات أخرى (مدار $2p_z$ في الأكسجين)، وليس من السهولة استنتاج أشكال مدارات وطاقتها. عملياً، لا تتأثر المدارات الذرية معنوياً بفوارق طاقة أكثر من 12 أو 13 eV.

إذا اختلف مستوي كل من σ و σ^* ، كالذي لاحظناه في مدارات متجانسات النواة σ_g و σ_u ، فيكون الناتج انقساماً أكبر في الطاقة بينهما، وكذلك يكون سطح 3σ أعلى من مستويات π . تنتج مدارات p_x و p_y أربعة مدارات π جزيئية؛ اثنين رابطة واثنين نابذ للارتباط. وعندما تملأ الإلكترونات كما في الشكل 5-14، فإن المدارات الخارجية تكون أربعة أزواج رابطة وزوجاً واحداً نابذ للارتباط لتصبح المحصلة ثلاث روابط.

أمثلة

يمكن إيجاد المدارات الجزيئية لجزيء HF باستخدام التقنيات المشروحة سابقاً نفسها. إن حالة تماثل الجزيء $C_{\infty v}$ الذي يمكن تبسيطه إلى C_{2v} ، كحالة جزيء CO تماماً. يحتوي مدار $2s$ في ذرة F طاقة حوالي 27 eV أقل من المدار الذي يقابله في الهيدروجين $1s$ ، وبالتالي هناك تأثير قليل جداً بينهما. ومن ناحية أخرى يحافظ مدار F على زوج إلكتروناته. ويحتوي مدارا $2p_z$ و $2p_x$ و $2p_y$ تماثلات A_1 ، مما يسمح لهما بالجمع لمداري الرابطة σ ونابذ للارتباط σ^* . تمتلك مدارات الفلور $2p_x$ و $2p_y$ تماثلات B_1 و B_2 وتبقى غير الرابطة (nonbonding). كل منهما بزوج من الإلكترونات. في المحصلة، يوجد زوج إلكترونات واحد رابط وثلاثة أزواج حرة.



تمرين 3-5

استخدم التحليل نفسه لتفسير الرابطة في أيون OH^- .

المدارات الجزيئية التي سيكون لها الاهتمام الأكبر في التفاعلات بين الجزيئات هي المدار الجزيئي الممتلئ الأعلى (highest occupied molecular orbital (HOMO)) والمدار الجزيئي غير الممتلئ الأدنى (lowest unoccupied molecular orbital (LUMO))، واللذان يعرفان معاً بالمدارات الأمامية (frontier orbitals)؛ لأنهما يقعان على حدود ممتلئة وغير ممتلئة. يساعد مخطط المدار الجزيئي لجزيء CO

على تفسير تفاعلاته الكيميائية مع الفلزات الانتقالية التي لا يمكن توقعها من خلال تفسير الكهروسالبية التي تضع كثافة إلكترونية أعلى على الأكسجين. فإذا كان ذلك صحيحاً، فيجب أن يرتبط الفلز على شكل $M-O-C$ في المركبات الكربونيلية، حيث تكون رابطة الأكسجين السالبة مربوطة بالفلز الموجب. في حين تكون الرابطة الحقيقية على ترتيب $M-C-O$. يكون الـ HOMO في جزيء CO هو 3σ ، حيث الكثافة الإلكترونية الأعلى وفص أكبر على ذرة الكربون. يشكل زوج الإلكترونات الحرة في هذا المدار رابطة مع مدار فارغ على الفلز. يعدّ التأثير بين CO ومدارات الفلز مهماً جداً في مجال الكيمياء العضو معدنية التي ستشرح بالتفصيل في الفصل 13.

وفي الحالات البسيطة، فإن المدارات الجزيئية الرابطة لها مساهمة تعزى إلى المدار الذري الأقل طاقة، وتتركز كثافته الإلكترونية على الذرة التي لها طاقة مستويات أقل أو الأكثر كهروسالبية (انظر الشكل 5-14). إذا كان ذلك صحيحاً، فلماذا يكون HOMO لجزيء CO، وهو مدار رابطة، له كثافة إلكترونية أعلى على الكربون، والتي لها مستويات طاقة أعلى؟ يعود ذلك إلى الطريقة التي تنقسم فيها مساهمات المدارات الذرية. يحتوي مدار p_z من ذرة الأكسجين طاقة تسمح له بالمساهمة في المدارات الجزيئية $2\sigma^*$ ، و 3σ (أي HOMO)، وأيضاً $3\sigma^*$. يساهم مدار الكربون p_z الأعلى طاقة، على أي حال فقط معنوياً في المدارين الأخيرين. ولأن مدار ذرة الأكسجين p_z منقسم إلى الثلاثة مدارات هذه، فستكون مساهمته في كل منها ضعيفة نسبياً، ويكون مدار ذرة الكربون p_z مساهمة أقوى نسبياً لكل من المدارين اللذين يساهم فيهما.

كما هو متوقع فإن مدارات LUMO هي مدارات $2\pi^*$ والمركزة على الكربون. كما هو متوقع، يمكن للمدارات الأمامية أن تساهم بالإلكتروناتها (HOMO) أو تستقبل إلكترونات (LUMO) في التفاعلات. كل منهما مهم في رابطة الفلز الكربونيلي التي سوف تناقش في الفصل 13.

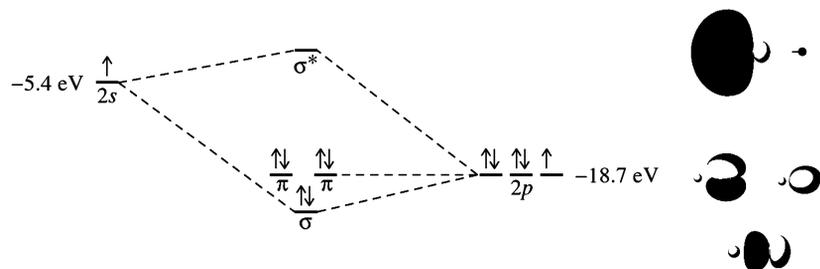
5-3-2 المركبات الأيونية والمدارات الجزيئية

يمكن اعتبار المركبات الأيونية شكل الحدود القطبية في الجزيئات ثنائية الذرات المتجانسة. وكلما اختلفت الذرات في الكهروسالبية، يزداد الفرق في طاقة المدارات، ويزاح تركيز الإلكترونات في اتجاه الذرة الأكثر كهروسالبية. عند هذه النهاية، ينتقل الإلكترون كلياً للذرة الأكثر كهروسالبية لتكون الأيون السالب، تاركاً الأيون الموجب بمدار عالي الطاقة فارغ. وعندما يتجمع عنصران مع فرق كبير في كهروسالبيتهم (مثل Li و F)، فإن النتيجة مركب أيوني. ومن ناحية ثانية، وفي مصطلحات المدار الجزيئي، يمكن اعتبار زوج الأيونات كما لو أنه مركب تساهمي. يوضح الشكل 5-15 المدارات الذرية والعرض التقريبي للمدارات الجزيئية لمثل هذا الجزيء ثنائي الذرة. عند تكون المركب LiF، ينتقل الإلكترون من مدار الليثيوم $2s$ إلى مدار الفلور $2p$ ، ويقال سطح طاقة مدار $2p$.

في صورة أدق للبلورات الأيونية، تتماسك الأيونات مع بعضها في شبكة ثلاثية الأبعاد عن طريق جمع تجاذبات الكهرباء الساكنة والرابطة التساهمية. وعلى الرغم من وجود كمية قليلة من الصفة التساهمية حتى في المركبات الأكثر أيونية، فإنه لا يوجد روابط توجيهية، ويحاط كل أيون Li^+ بستة أيونات F^- ، والتي بطبيعة الحال تحاط بستة أيونات Li^+ . تشكل المدارات الجزيئية للبلورة حزم طاقة موصوفة في الفصل 7.

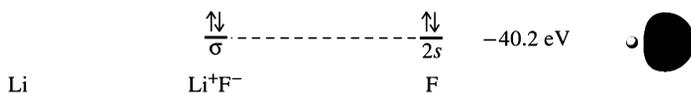
يمكن وصف تكوين الأيونات على أنه تسلسل خطوات أولية، تبدأ بعنصر Li في الحالة الصلبة، وعنصر F_2 في الحالة الغازية.

(تسامي)	161 kJ/mol	$Li(s) \longrightarrow Li(g)$
(IE، تأين)	531 kJ/mol	$Li(g) \longrightarrow Li^+(g) + e^-$
(تحلل)	79 kJ/mol	$\frac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow F(g)$
(EA-تأين)	-328 kJ/mol	$F(g) + e^- \longrightarrow F^-(g)$
	443 kJ/mole	$Li(s) + \frac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow Li^+(g) + F^-(g)$



الشكل 15-5

المدارات الجزيئية التقريبية لـ LiF.



حتى يحدث التفاعل تلقائياً، يجب أن يكون التغير في الطاقة الحرة ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) سالباً. وعلى الرغم من أن التغير في الإنتروبي لهذا التفاعل موجب، فإن القيمة الموجبة الكبيرة لـ ΔH تنتج قيمة موجبة لـ ΔG . وإذا كانت هذه هي النتيجة النهائية، فإن Li^+ و F^- لن يتفاعلا. ولكن التجاذب الكبير بين الأيونات يبعث طاقة مقدارها 709 kJ/mol عند تكون زوج واحد من الأيونات Li^+F^- ، و كمية مقدارها 1239 kJ/mol عند تكون البلورة:



تكون إنتالبية الشبكة (**lattice enthalpy**) لتكوّن البلورة كبيرة بشكل كافٍ للتغلب على العمليات الماصة للحرارة جميعها (والتغير السالب في الإنتروبي) وتجعل تكوين LiF من عناصره تفاعلاً مرغوباً جداً.

يمكن تطوير الطرق المشروحة سابقاً للجزيئات الثنائية الذرات للحصول على مدارات جزيئية لجزيئات تحتوي على ثلاث ذرات أو أكثر، لكن الحالات الأكثر تعقيداً سوف تستفيد من استخدام الطرق الأساسية في نظرية المجموعات. تستخدم العملية الخطوات التالية:

1. حدد الزمرة النقطية للجزيء. إذا كان الجزيء خطياً، فإن الاستبدال بزمرة نقطية تحافظ على التماثل في مدارات (بإهمال الإشارات) يجعل العملية أسهل. استبدل D_{2h} عوضاً عن $D_{\infty h}$ ، و C_{2v} عوضاً عن $C_{\infty v}$. يبقى هذا الاستبدال تماثل مدارات دون وجود محور الدوران اللانهائي.
2. عين الإحداثيات x ، y ، و z للذرات، على أن تكون طريقة الاختيار ملائمة. وتكون الخبرة هنا أفضل دليل. القاعدة العامة في أمثلة هذا الكتاب جميعها هي أن محور الدوران الأعلى مرتبة للجزيء هو محور الإحداثيات z للذرة المركزية. وفي الجزيئات غير الخطية، يختار محور إحداثيات y للذرات الخارجة بتوجيهه نحو الذرة المركزية.
3. أوجد رموز التمثيلات للتجميعات لمدارات $2s$ على الذرات الخارجة، ثم أعد العملية بإيجاد التمثيلات لزمردارات الأخرى (p_x ، p_y ، و p_z) جميعها. التي ستجمع مع مدارات الذرة المركزية المناسبة لاحقاً.

4-5

المدارات الجزيئية للجزيئات

الأكبر

وكما هي الحالة في المتجهات المشروحة في الفصل 4، فإن أي مدار يغير موقعه خلال عملية التماثل يساهم بصفر لرمز التمثيل الناتج، وأي مدار يبقى في وضعه الأصلي يساهم بـ 1، وأن أي مدار يبقى في مكانه الأصلي مع تغير إشارات فصوصه يساهم بـ -1.

4. اختزل كل تمثيل ناتج من الخطوة 3 للتمثيلات غير المختزلة. هذا يكافئ إيجاد التماثل لزمرة مدارات (group orbitals) أو الجمع الخطي التماثلي (symmetry adapted linear combinations (SALCs)) للمدارات. بعد ذلك تكون زمرة مدارات هي التجميعات للمدارات الذرية التي تتلاءم مع التماثل للتمثيلات غير المختزلة.

5. أوجد المدارات الذرية على الذرة المركزية التي لها التماثلات نفسها (التمثيلات غير المختزلة) كالتالي تم إيجادها في الخطوة الرابعة.

6. اجمع المدارات الذرية للذرة المركزية مع مدارات التي لزمرة مدارات مع التماثل نفسه والطاقة نفسها لتكوّن المدارات الجزيئية. إن العدد الكلي للمدارات الجزيئية المتكونة يساوي عدد المدارات الذرية المستخدمة من الذرات جميعها.¹⁷

أخيراً العملية المستخدمة في إنشاء المدارات الجزيئية هي عملية ملاءمة التماثلات لزمرة مدارات (باستخدام تمثيلاتهم غير المختزلة) مع تماثلات مدارات الذرة المركزية. فإذا كانت التماثلات متوائمة، والطاقات ليست مختلفة كثيراً، يكون هناك تأثير (كل من الرابطة ونايذ للارتباط)؛ وإذا لم يتوافر ذلك، لا يكون هناك أي تأثير.

يمكن أن توسع هذه العملية إلى حد أبعد للحصول على قيم عديدة لمعاملات المدارات الذرية المستخدمة في المدارات الجزيئية.¹⁸ سوف نشرح وبالصورة التوضيحية بأن المدار المعطى مكون أساساً من أحد المدارات الذرية، أو أنه مكون من مساهمات متساوية تقريباً من العديد من المدارات الذرية. يمكن للمعاملات أن تكون صغيرة أو كبيرة، سالبة أو موجبة، متشابهة أو مختلفة قليلاً، معتمدة على خصائص المدار قيد الدراسة. يتوافر العديد من برامج الحاسوب المتكاملة التي سوف تحسب هذه المعاملات، وتعدّ مخططات صورية توصف المدارات الجزيئية.

FHF⁻ 1-4-5

أيون FHF⁻، مثال على رابطة هيدروجينية قوية جداً،¹⁹ خطي. تماثل FHF⁻ هو $D_{\infty h}$ ، ولكن يصعب العمل على محور الدوران اللانهائي في الزمرة النقطية $D_{\infty h}$. في مثل هذه الحالات، يمكن استخدام زمرة نقطية أبسط تحافظ على التماثل في مدارات. تعمل D_{2h} بشكل جيد في هذه الحالة. وبالتالي سوف تستخدم في بقية هذا البند (لاحظ بند 1-3-5 لخييار جزئي CO نفسه). يظهر جدول الصفة لهذه الزمرة التماثل في مدارات بالإضافة إلى محاور الإحداثيات. وعلى سبيل المثال، يحتوي B_{1u} تماثل محور الإحداثيات z ومداري p_z على ذرتي الفلور؛ وبتطبيق العمليات E ، $C_2(z)$ ، $\sigma(xz)$ ، و $\sigma(yz)$ فإن إشارتيهما لا تتغيران، أما في العمليات $C_2(x)$ ، $C_2(y)$ ، i ، و $\sigma(xy)$ فإن إشارتيهما تتغيران.

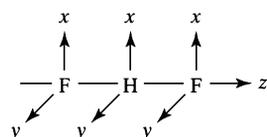
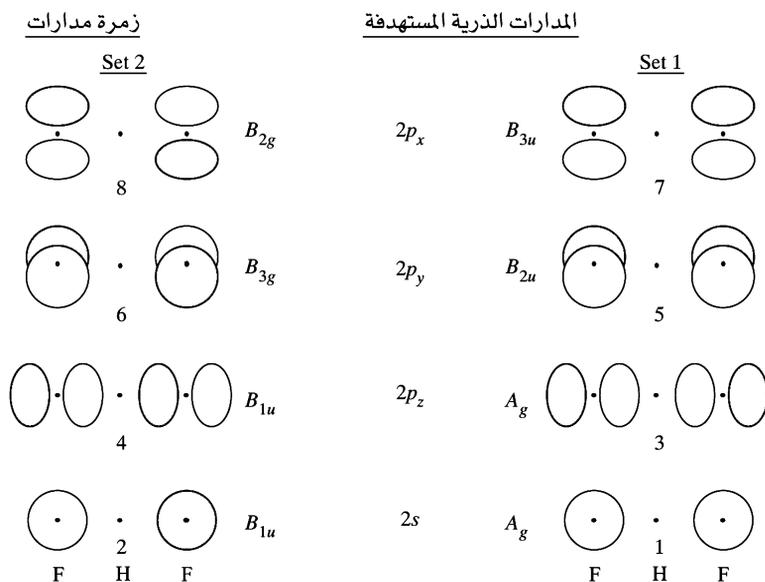
¹⁷ سنستخدم الوسوم بالأحرف الصغيرة على المدارات الجزيئية، والأحرف الكبيرة للمدارات الذرية والتمثيلات بشكل عام. هذا التدريب شائع، ولكنه ليس عالمياً.

¹⁸ F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1990, pp. 133-188.

¹⁹ J. H. Clark, J. Emsley, D. J. Jones, and R. E. Overill, *J. Chem. Soc.*, **1981**, 1219; J. Emsley, N. M. Reza, H. M. Dawes, and M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1986**, 313.

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

يبين الشكل 5-16 المحاور المستخدمة وزمرة مدارات ذرة الفلور؛ وهما مدارات 2s و 2p لذرتي الفلور، معتبرة كأزواج. تعد هذه كالتجميعات المتكونة من مدارات الرابطة وناذب للارتباط في الجزيئات الثنائية الذرات نفسها (مثلاً، $p_{xa} + p_{xb}, p_{xa} - p_{xb}$)، ولكنهما مفصولان الآن بذرة هيدروجين مركزية. لنأخذ بالحسبان المدارات الذرية الخارجية فقط (2p و 2s). رُفِّمَت مدارات من 1 حتى 8 لتسهيل الرجوع إليها. يمكن لتمثيل كل من زمرة المدار (SALC) أن توجد بمقارنة تصرفاتها مع كل عملية تماثل مع التمثيلات غير المختزلة في جدول الصفة. تظهر وسوم التماثل في الشكل 5-16 النتائج. مثلاً تعطي مدارات 2s على ذرتي الفلور مجموعتي مدارات 1 و 2. ولا ينطبق تصميم "زمرة المدار" مباشرة على رابطة بين ذرتي الفلور. وبدلاً من ذلك، يجب أن ينظر إلى زمرة مدارات على أنها زمرة من مدارات المتشابهة. كما هو في السابق، يكون عدد مدارات معروفاً دائماً. وبالتالي فإن عدد زمر مدارات هو عدد المدارات الذرية المتجمعة نفسها. سوف نهتم الآن بكيفية تأثير زمرة مدارات مع المدارات الذرية على الذرة المركزية، بحيث تعامل كل زمرة مدارات بالطريقة نفسها كأنها مدار ذري.

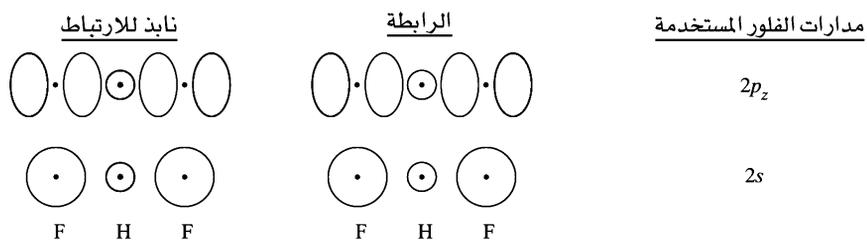


الشكل 5-16

زمرة مدارات للأيون FHF^- .

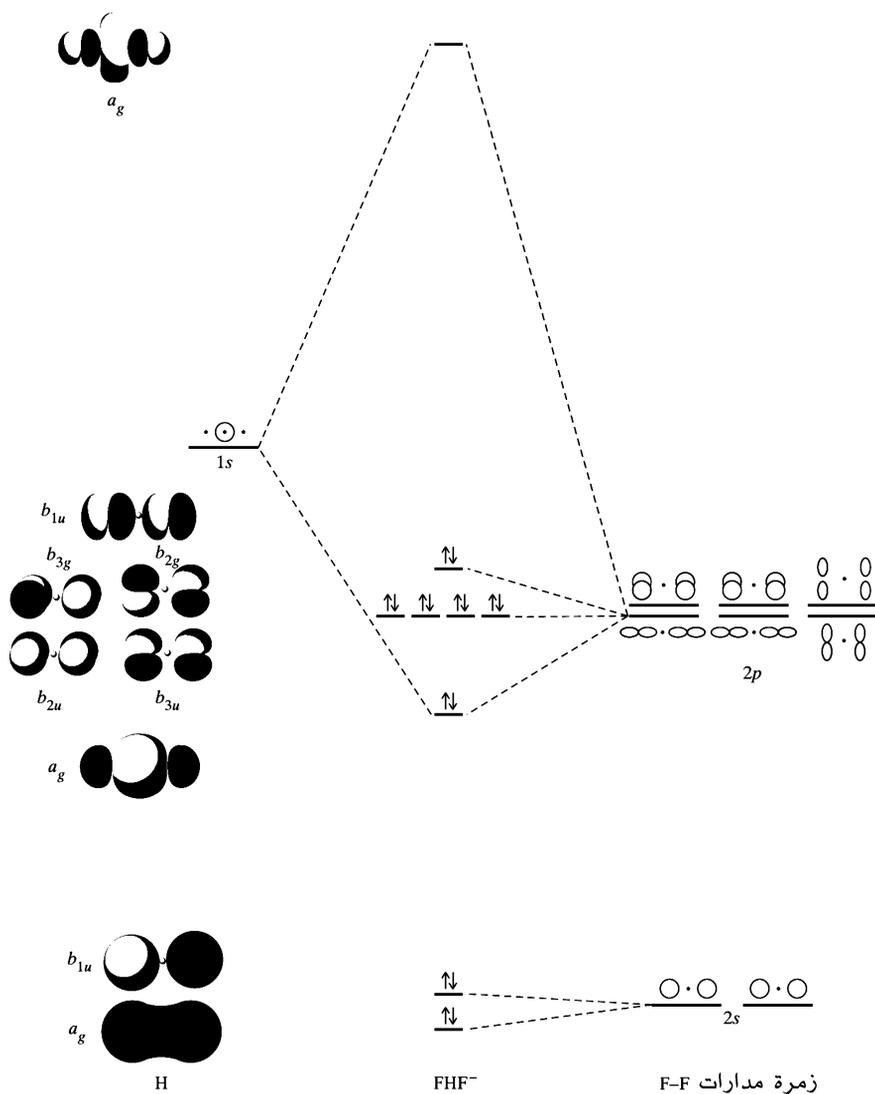
يمكن للمدارات الذرية وزمرة مدارات من التماثل نفسه أن تجمع لتكون مدارات جزيئية، تماماً مثل المدارات الذرية التي لها التماثل نفسه والتي يمكن أن تجمع لتكون زمرة مدارات.

تأثر مدار الهيدروجين $1s$ مع مدارات A_g من ذرتي الفلور (زمرة مدارات 1 و 3) يكون مدارات الرابطة ونايذ للارتباط، كما هو مبين في الشكل 5-17. الزمرة النهائية للمدارات الجزيئية موضحة في الشكل 5-18.



الشكل 5-17

التأثر بين زمرة مدارات لذرتي الفلور مع مدار الهيدروجين $1s$.



الشكل 5-18 مخطط المدار الجزيئي للأيون FHF^- .

إن مجموعتي التأثير تسمحان بتمائل مدارات المشمولة. ومن ناحية أخرى، تكون ملاءمة طاقة مدار الهيدروجين $1s$ (طاقة وضع المدار = -13.6 eV) جيدة أكثر مع مدار الفلور $2p_z$ (-18.7 eV) ومن مدار الفلور

$2s$ (-40.2 eV). وبناءً على ذلك، يتأثر مدار الهيدروجين $1s$ بقوة أكثر مع مدار الزمرة 3 مقارنة مع مدار الزمرة 1 (الشكل 5-18). على الرغم من اختلاف طاقات وضع المدار $1s$ و $2s$ و F بنحو 30 eV ، إلا أن بعض الحسابات تظهر قليلاً من التأثير بينهما.

عند رسم مخططات المدار الجزيئي للأصناف متعددة الذرات (polyatomic species) سوف نبين مدارات الذرة المركزية على أقصى اليسار، في حين نبين مدارات الزمرة للذرات المحيطة على أقصى اليمين، أما المدارات الجزيئية الناتجة فستكون في الوسط.

لا تتأثر خمسة من أصل زمرة المدارات الستة المشتقة من مدارات ذرتي الفلور $2p$ مع الذرة المركزية؛ وتبقى هذه المدارات أساساً غير رابطة، وتحتوي على أزواج حرة من الإلكترونات. يوجد تأثير قليل بين المدارات على الذرات غير المتجاورة، ولكن دون تغيير كافٍ معنوياً في طاقاتها. يتأثر مدار الزمرة $2p$ السادس، مدار الزمرة $2p_z$ (رقم 3)، مع مدار الهيدروجين $1s$ ليعطي مدارين جزيئيين؛ واحداً رابطة والآخر نابذ للارتباط. ويحتل زوج الإلكترونات مدار الرابطة. يقع مدارا الزمرة من مداري ذرتي الفلور $2s$ في موقع طاقة أقل بكثير من موقع طاقة مدار الهيدروجين $1s$ وهو غير رابطة أساساً.

تتشرط طريقة لويس للرابطة إلكترونين لتمثيل الرابطة الأحادية بين ذرتين، والتي يمكن أن تُنتج أربعة إلكترونات حول ذرة الهيدروجين في أيون FHF^- . تبدو صورة المدار الجزيئي أكثر نجاحاً، حيث رابطة إلكترونين مزاحة من مكانها حول ثلاث ذرات (رابطة 3-مراكز، 2-إلكترون) (3-center, 2-electron bond). يوضح المدار الجزيئي الرابطة في الشكلين 5-17 و 5-18 كيف تمثل طريقة المدار الجزيئي مثل هذه الرابطة: يحتل إلكترونان المدار الأقل طاقة المتكون من تأثير الذرات الثلاث جميعها (ذرة مركزية ومدار الزمرة ثنائي الذرة). تبقى بقية الإلكترونات في مدارات الزمرة المشتقة من مدارات الفلور p_x و p_y ، أساسياً عند الطاقة نفسها مثل التي للمدارات الذرية.

بشكل عام تمتلك المدارات الجزيئية الأكبر (متمددة حول ذرات أكثر) طاقات أقل. وعادة ما تمتلك المدارات الجزيئية الرابطة المشتقة من ثلاث ذرات أو أكثر، مثل التي في الشكل 5-18، طاقات أقل من التي تتضمن مدارات جزيئية من ذرتين فقط، ولكن الطاقة الكلية للجزيء هي مجموع الطاقات للإلكترونات كلها في المدارات جميعها. يحتوي الأيون FHF^- طاقة رابطة تساوي 212 kJ/mol وطول الرابطة F-H تساوي 114.5 pm . طاقة جزيء HF تساوي 574 kJ/mol وطول الرابطة F-H هي 91.7 pm ²⁰.

تمرين 4-5

خطط مستويات الطاقة والمدارات الجزيئية للأيون H_3^+ باستخدام الشكل الخطي. ضمّن المخطط وسوم التماثل للمدارات.

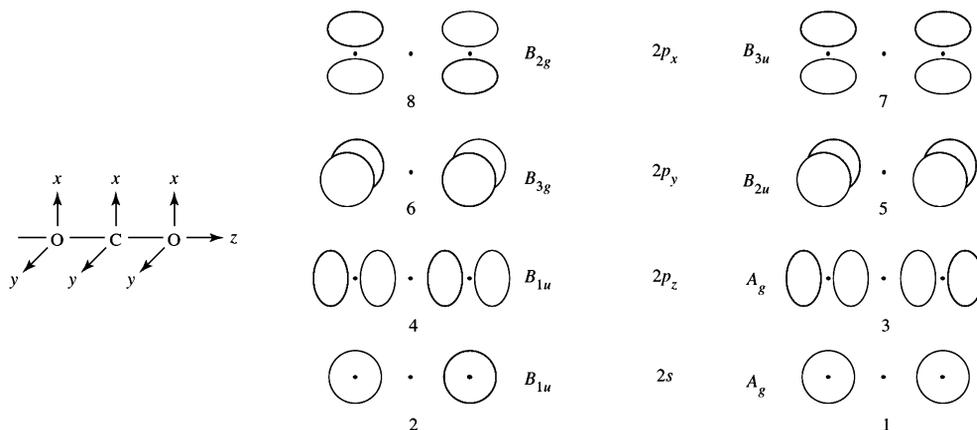
CO₂ 2-4-5

يحتوي ثاني أكسيد الكربون، جزيئاً خطياً آخر، وله مدارات جزيئية أكثر تعقيداً من الأيون FHF^- . على الرغم من أن مدارات الزمرة لذرات الأكسجين متطابقة مع مدارات الزمرة لذرات الفلور في FHF^- ، إلا أن ذرة الكربون المركزية في CO_2 تمتلك كلاً من مدارات s و p القادرة على التأثير مع مدارات زمرة $2p$ التابعة لذرات الأكسجين. كما هي الحالة في FHF^- ، تماثل CO_2 هو $D_{\infty h}$ ، ولكن سوف تستخدم الزمرة النقطية الأبسط D_{2h} .

²⁰ M. Mautner, J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 1257.

مدارات الزمرة

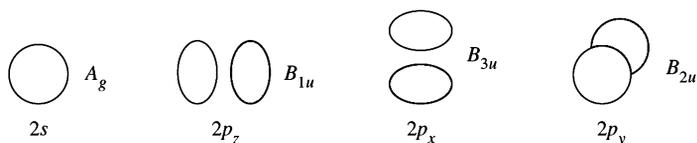
مدارات الأكسجين المستخدمة



الشكل 19-5

تماثل مدارات الزمرة لجزيء CO₂.

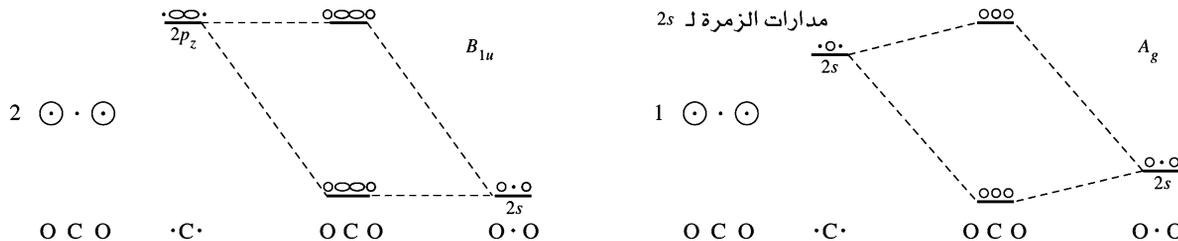
مدارات الزمرة لذرات الأكسجين هي نفسها لذرات الفلور الموضحة في الشكل 5-16. لتحديد أي من مدارات الكربون الذرية التي لها التماثل الصحيح لتتأثر مع مدارات الزمرة، سوف ندرس مدارات الزمرة جميعها. الزمرة مبينة مرة أخرى في الشكل 5-19، ومدارات الكربون الذرية موضحة في الشكل 5-20 مع وسوم التماثل للزمرة D_{2h}.



الشكل 20-5

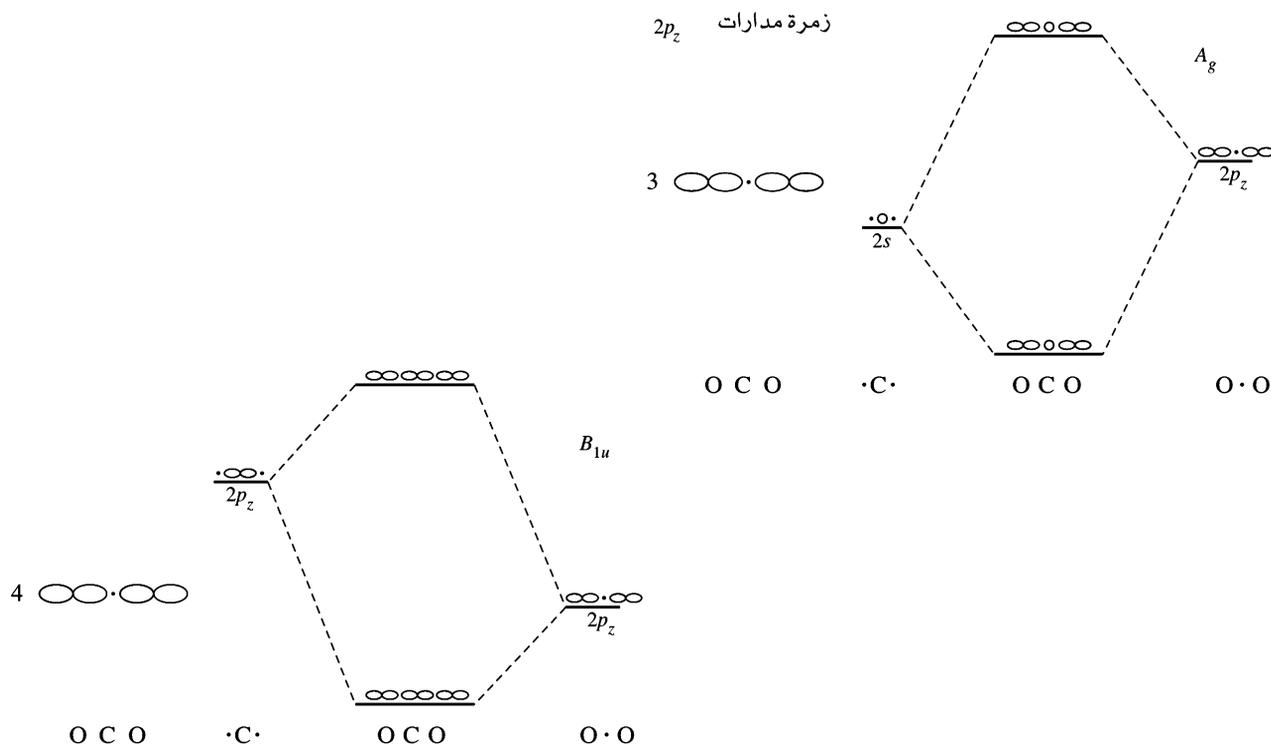
تماثل مدارات الكربون الذرية في الزمرة النقطية D_{2h}.

يكون تماثل مدارات المجموعتين 1 و 2 في الشكل 5-21، والمكونة من إضافة مداري الأكسجين 2s وطرحهما، A_g و B_{1u}، على الترتيب. تمتلك مدارات الزمرة 1 التماثل المناسب لتتأثر مع مدار الكربون 2s (كل منهما له تماثل A_g)، وتمتلك مدارات الزمرة 2 التماثل المناسب لتتأثر مع مدار الكربون 2p_z (كل منهما له تماثل B_{1u}).



الشكل 21-5 مدارات المجموعتين 1 و 2 لجزيء CO₂.

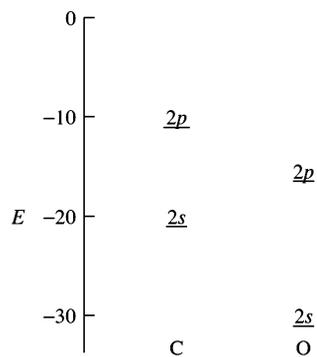
تمتلك مدارات المجموعتين 3 و 4 في الشكل 5-22، والناتجة عن جمع مدارات الأكسجين 2p_z وطرحها، تماثلات A_g و B_{1u}. نفسها كما هو الحال في الأولين، يمكن لمدار الزمرة 3 أن يتأثر مع مدار الكربون 2s، وكذلك يمكن لمدار الزمرة 4 أن يتأثر مع مدار الكربون 2p_z.



يحتوي مدارا الكربون $2s$ و $2p_z$ مجموعتين محتملتين من مدارات الزمرة التي يمكن أن تتأثر من خلالهما. وبعبارة أخرى تحدث التأثيرات الأربعة جميعها في شكلي 5-21 و 5-22، وكل هؤلاء التأثيرات الأربعة مسموح تماثلياً. ونتيجة لذلك يجب أن نقدر أي هذه التأثيرات يمكن أن يكون الأقوى من خلال طاقات الوضع لمدارات الكربون $2s$ و $2p_z$ والأكسجين والمعطاة في الشكل 5-23.

تكون أقوى التأثيرات للمدارات التي لها طاقات متشابهة. يحتوي كل من مدار الزمرة 1 من مدارات الأكسجين $2s$ ، ومدار الزمرة 3 من مدارات $2p_z$ التماثل المناسب لتتأثر مع مدار الكربون $2s$. ولكن تلاؤم الطاقة بين مدار الزمرة 3 مع مدار الكربون $2s$ أفضل بكثير (فرق في الطاقة 3.6 eV) من تلاؤم الطاقة بين مدار الزمرة 1 مع مدار الكربون $2s$ (فرق في الطاقة 12.9 eV)؛ وبناءً عليه، يحدث التأثير الرئيس بين مدارات الأكسجين $2p_z$ ومدار الكربون $2s$.

المدار	$2s$	$2p$
الكربون	-19.4 eV	-10.7 eV
الأكسجين	-32.4 eV	-15.9 eV



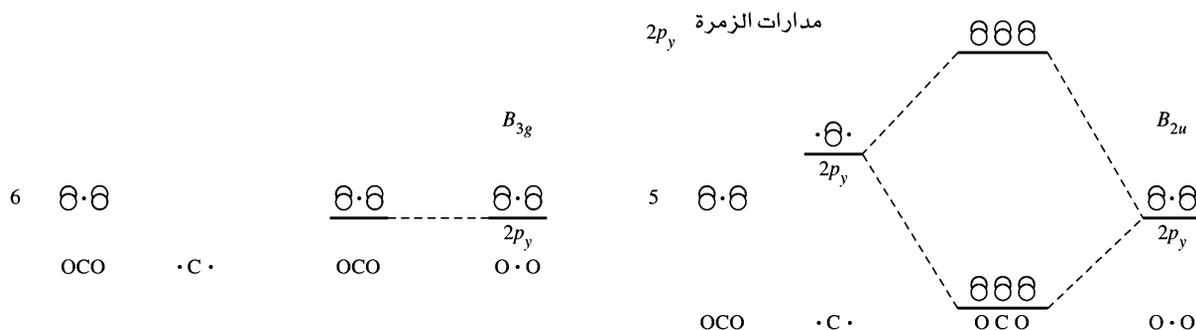
طاقات الوضع المدارية

الشكل 5-22

مدارات المجموعتين 3 و 4 لجزيء CO₂.

الشكل 5-23

طاقات الوضع المدارية للكربون والأكسجين.



الشكل 24-5 مدارات المجموعتين 5 و 6 لجزيء CO_2 (eV)، وبالتالي لا يُظهر مخطط المدار الجزيئي (الشكل 5-26) أي تأثيرات مع مدارات الكربون لمداري المجموعتين 1 و 2.

تمرين 5-5

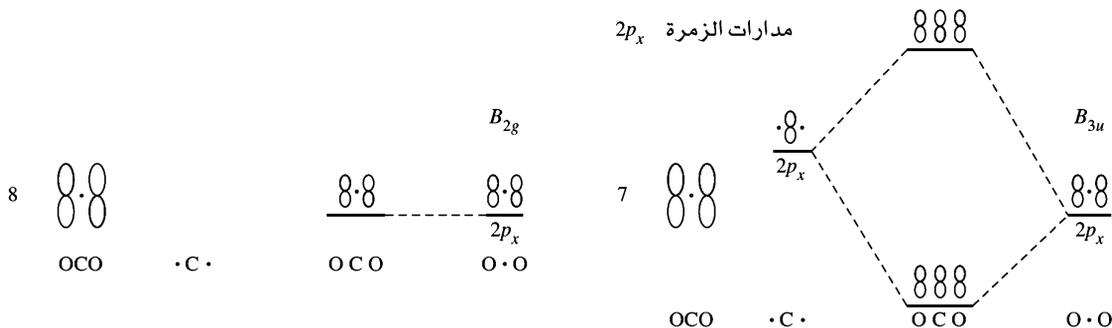
باستخدام طاقات الوضع المدارية، أثبت أن مدار الزمرة 4 يفضل التأثير بقوة أكثر من مدار الزمرة 2 مع مدار الكربون $2p_z$.

يحتوي مدار الكربون $2p_y$ تماثل B_{2u} ، ويتأثر مع مدار الزمرة 5 (شكل 5-24). وتكون النتيجة تكوّن مداري π جزيئيين؛ أحدهما رابطة، والآخر نابذ للارتباط. ولكن لا يوجد مدار على الكربون تماثله B_{3g} ليتأثر مع مدار الزمرة 6، المتكون من جمع مدارات الأكسجين $2p_y$. لذا يكون مدار الزمرة 6 غير رابط.

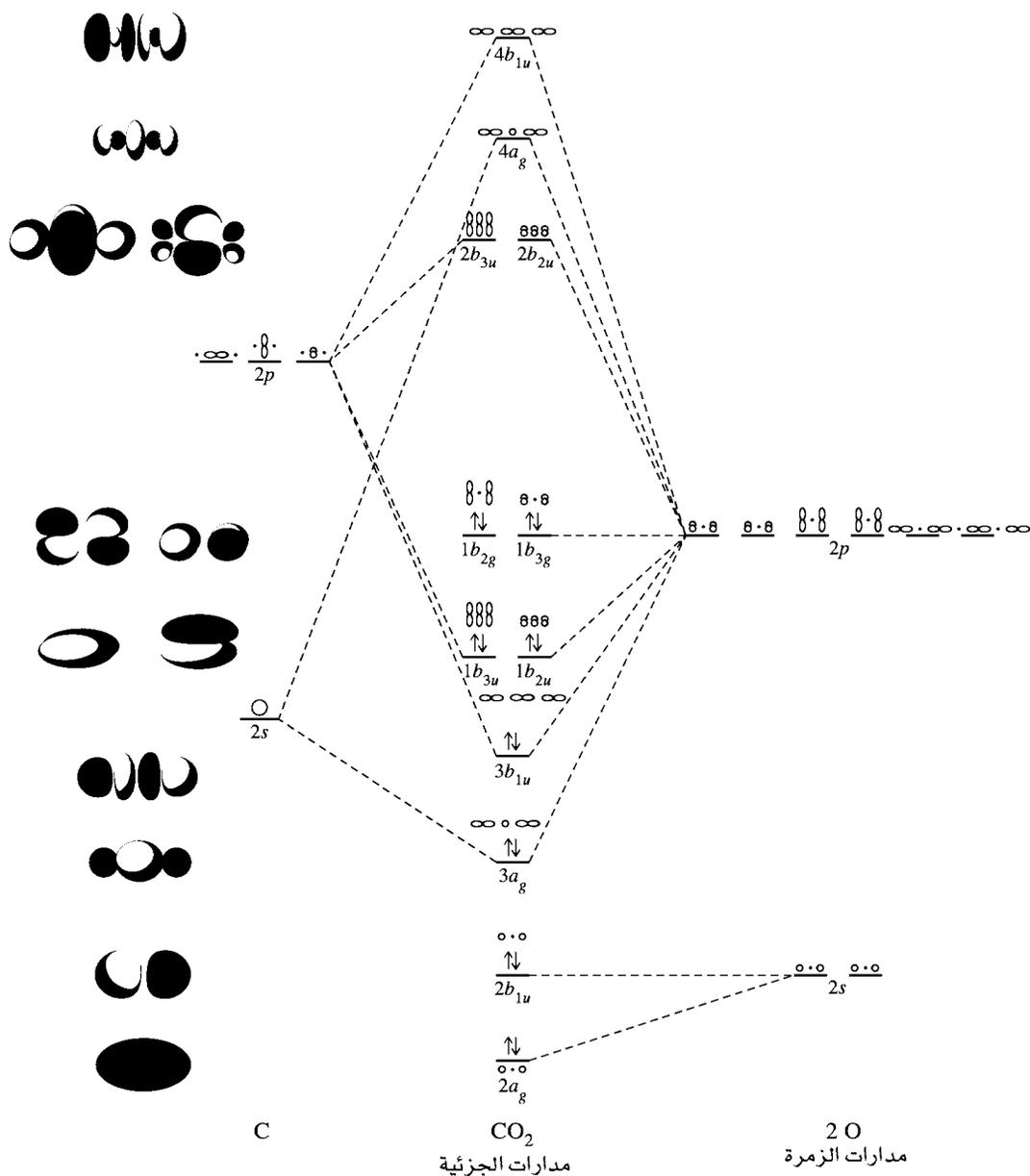
تأثر مدارات $2p_x$ مشابه لتأثر مدارات $2p_y$. مدار الزمرة 7، بتماثل B_{2u} ، يتأثر مع مدار الكربون $2p_x$ ليكوّن مداري π ؛ أحدهما رابطة والآخر نابذ للارتباط، في حين أن مدار الزمرة 8 غير رابطة.

يوضح الشكل 5-26 مخطط المدار الجزيئي الكلي لجزيء CO_2 . تحتل إلكترونات التكافؤ الـ 16 من الأسفل مداري غير الرابطة أساساً مداري رابطة σ ، ومداري رابطة π ، ومداري غير الرابطة π . بعبارة أخرى، يوجد زوجان من إلكترونات الرابطة في مدارات σ ، وزوجان في مدارات π ، ويوجد أربع روابط في الجزيء كما هو متوقع. كما في حالة FHF^- ، تكون المدارات الجزيئية المملوءة جميعها من نوع مدارات 3- مركز، 2- إلكترون وهذه المدارات كلها أكثر استقراراً (لهم طاقة أقل) من مدارات 2- مركز.

يمكن إيجاد صورة المدار الجزيئي لأصناف ثلاثية الذرة خطية أخرى، مثل N_3^- ، و CS_2 ، و OCN^- ، بطريقة مشابهة. وبالطريقة نفسها، يمكن وصف المدارات الجزيئية لأصناف طويلة التعدد الذري بطريقة مشابهة. سوف ندرس أمثلة للرابطة في أنظمة π الخطية في الفصل 13.



الشكل 25-5 مدارات المجموعتين 7 و 8 لجزيء CO_2 .

الشكل 26-5 المدارات الجزيئية لجزيء CO₂.

تمرين 6-5

ارسم مخطط المدار الجزيئي لأيون الإزيد، (azide ion)، N_3^- .

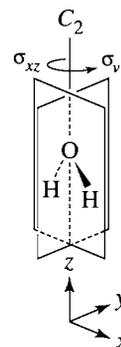
تمرين 7-5

ارسم مخطط المدار الجزيئي للجزيء، BeH_2 .

H₂O 3-4-5

يمكن تحديد المدارات الجزيئية للجزيئات غير الخطية باتباع الخطوات نفسها. ونستخدم جزيء الماء مثلاً، وستستخدم الخطوات في القسم السابق نفسها كذلك.

1. يعد الماء جزيئاً مبسطاً ثلاثي الذرات منحني فيه محور C_2 يمر خلال الأكسجين، بالإضافة إلى مستويي مرآة يتقاطعان عند ذلك المحور، كما هو مبين في الشكل 5-27. وبالتالي تكون الزمرة النقطية C_{2v} .
2. يُختار محور C_2 كمحور الإحداثيات z ، ومستوى xz كمستوى الجزيء.²¹ ولأن مداري الهيدروجين $1s$ لا يحتويان متجهات، فلن يكون من الضروري تعيين المحاور للهيدروجين.
3. ولأن ذرتي الهيدروجين تحدّدان تماثل الجزيء، فنستخدم مداريهما كنقطة بداية. حيث يمكن الحصول على الرموز لكل عملية لمدارات ذرات الهيدروجين $1s$ بسهولة. ويكون مجموع المساهمات في الرمز $(1, 0, 1)$ ، كما هو موضح سابقاً) لكل عملية تماثل هو الرمز لهذه العملية، والقائمة الكاملة لعمليات الزمرة جميعها هي التمثيل المختزل للمدارات الذرية. لا تغير عملية التطابق مداري الهيدروجين، وتأخذ رمزاً يساوي 2. في حين يبدل الدوران الثنائي مدارات، وبالتالي يساهم كل منهم بصفر، ليكون المجموع للرمز يساوي 0. والانعكاس في سطح الجزيء (σ_v) يترك كلا الهيدروجين دون أي تغيير، ليكون الرمز 2؛ أما الانعكاس العمودي على سطح الجزيء (σ_v') فيبدل المدارين، ليصبح الرمز 0، كما في الجدول 5-2.



الشكل 5-27 التماثل في جزيء الماء.

الجدول 5-2
التمثيلات لعمليات التماثل C_{2v} لذرتي الهيدروجين في الماء

جدول الصفة

C_{2v} Character Table

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

لعملية التطابق

$$\begin{bmatrix} H_a' \\ H_b' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_a \\ H_b \end{bmatrix} \text{ for the identity operation}$$

لعملية

$$\begin{bmatrix} H_a' \\ H_b' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_a \\ H_b \end{bmatrix} \text{ for the } C_{2v} \text{ operation}$$

لانعكاس σ_v (سطح xz)

$$\begin{bmatrix} H_a' \\ H_b' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_a \\ H_b \end{bmatrix} \text{ for the } \sigma_v \text{ reflection (xz plane)}$$

لانعكاس σ_v' (سطح yz)

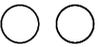
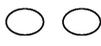
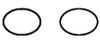
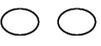
$$\begin{bmatrix} H_a' \\ H_b' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_a \\ H_b \end{bmatrix} \text{ for the } \sigma_v' \text{ reflection (yz plane)}$$

التمثيل المختزل

The reducible representation $\Gamma = A_1 + B_1$:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	
Γ	2	0	2	0	
A_1	1	1	1	1	z
B_1	1	-1	1	-1	x

²¹ بعض المصادر تستخدم سطح yz كمستوى الجزيء، هذا الاصطلاح ينتج $\Gamma = A_1 + B_2$ وسيغير وسمي b_1 و b_2 للمدارات الجزيئية.

E	C_2	σ_v	σ'_v	مدارات الهيدروجين
				B_1 $H_a - H_b$ الرموز
1	-1	1	-1	
				A_1 $H_a + H_b$ الرموز
1	1	1	1	
a b	a b	a b	a b	
E	C_2	σ_v	σ'_v	مدارات الأكسجين
				p_y B_2 الرموز
1	-1	-1	1	
				p_x B_1 الرموز
1	-1	1	-1	
				p_z A_1 الرموز
1	1	1	1	
				s A_1 الرموز
1	1	1	1	

الشكل 28-5 تماثل المدارات الذرية
والزمرة في جزيء الماء.

4. يمكن للتمثيل Γ أن يختزل للتمثيلات غير المختزلة $A_1 + B_1$ ، لتمثل تماثل مدارات الزمرة. يمكن الآن مدارات الزمرة هذه أن تواءم مع مدارات مناسبة التماثل على الأكسجين. يحتوي كل من مداري $2s$ ، و $2p_z$ تماثل A_1 ، في حين يحتوي مدار $2p_x$ تماثل B_1 . وعند إيجاد المدارات الجزيئية، فإن الخطوة الأولى هي تجميع مداري الهيدروجين $1s$. مجموع المدارين، $\frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi(H_a) + \Psi(H_b)]$ ، $\frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi(H_a) - \Psi(H_b)]$ ، يحتوي تماثل B_1 الذي يمكن مشاهدته من تفحص الشكل 28-5. يعامل كل من مدارات الزمرة هذه، أو الجموع الخطية المكيفة بالتماثل، كما لو أنها كانت مدارات ذرية. إن المدارات الذرية متطابقة ولها معاملات متساوية في هذه الحالة، وبالتالي تساهم بالتساوي في مدارات الزمرة. معامل التسوية (normalizing factor) هو $\frac{1}{\sqrt{2}}$. بشكل عام، أما معامل التسوية لمدارات الزمرة فهو:

$$N = \frac{1}{\sqrt{\sum c_i^2}}$$

حيث c_i = المعاملات على المدارات الذرية. مرة أخرى يعامل كل مدار زمرة معاملته المدار المفرد في الجمع مع مدارات الأكسجين.

5. يمكن لنوع التحليل نفسه أن يطبق على مدارات الأكسجين. وهذا يتطلب إضافة -1 فقط كرمز محتمل عندما يغير مدار p إشارته. ويمكن التعامل مع كل مدار بشكل مستقل.

الجدول 3-5

المدارات الجزيئية للماء

الوصف	مدارات الزمرة من ذرات الهيدروجين		مدارات الأكسجين الذرية		المدارات الجزيئية	التمائل
نايذ للارتباط (سالية c_{10})	$c_{10} 3\psi_{1H_a}2 - \psi_{1H_b}24$	+	$c_9 \psi_{1p_x}2$	=	Ψ_6	B_1
نايذ للارتباط (سالية c_8)	$c_8 3\psi_{1H_a}2 + \psi_{1H_b}24$	+	$c_7 \psi_{1s}2$	=	Ψ_5	A_1
	نايذ للارتباط		$\psi_{1p_y}2$	=	Ψ_4	B_2
تقريباً غير رابطة	$c_6 3\psi_{1H_a}2 + \psi_{1H_b}24$	+	$c_5 \psi_{1p_z}2$	=	Ψ_3	A_1
	رابطة c_6 (قليل جداً)					
رابطة (موجبة c_4)	$c_4 3\psi_{1H_a}2 - \psi_{1H_b}24$	+	$c_3 \psi_{1p_x}2$	=	Ψ_2	B_1
رابطة (موجبة c_2)	$c_2 3\psi_{1H_a}2 + \psi_{1H_b}24$	+	$c_1 \psi_{1s}2$	=	Ψ_1	A_1

لا يتغير مدار s في العمليات جميعها، ويكون تماثله A_1 .

يحتوي مدار p_x تماثل B_1 على محور الإحداثيات x .

يحتوي مدار p_y تماثل B_2 على محور الإحداثيات y .

يحتوي مدار p_z تماثل A_1 على محور الإحداثيات z .

تساعد المتغيرات x ، y ، و z ، والاقتارات الأكثر تعقيداً في جداول الصفة على تعيين التمثيلات للمدارات الذرية.

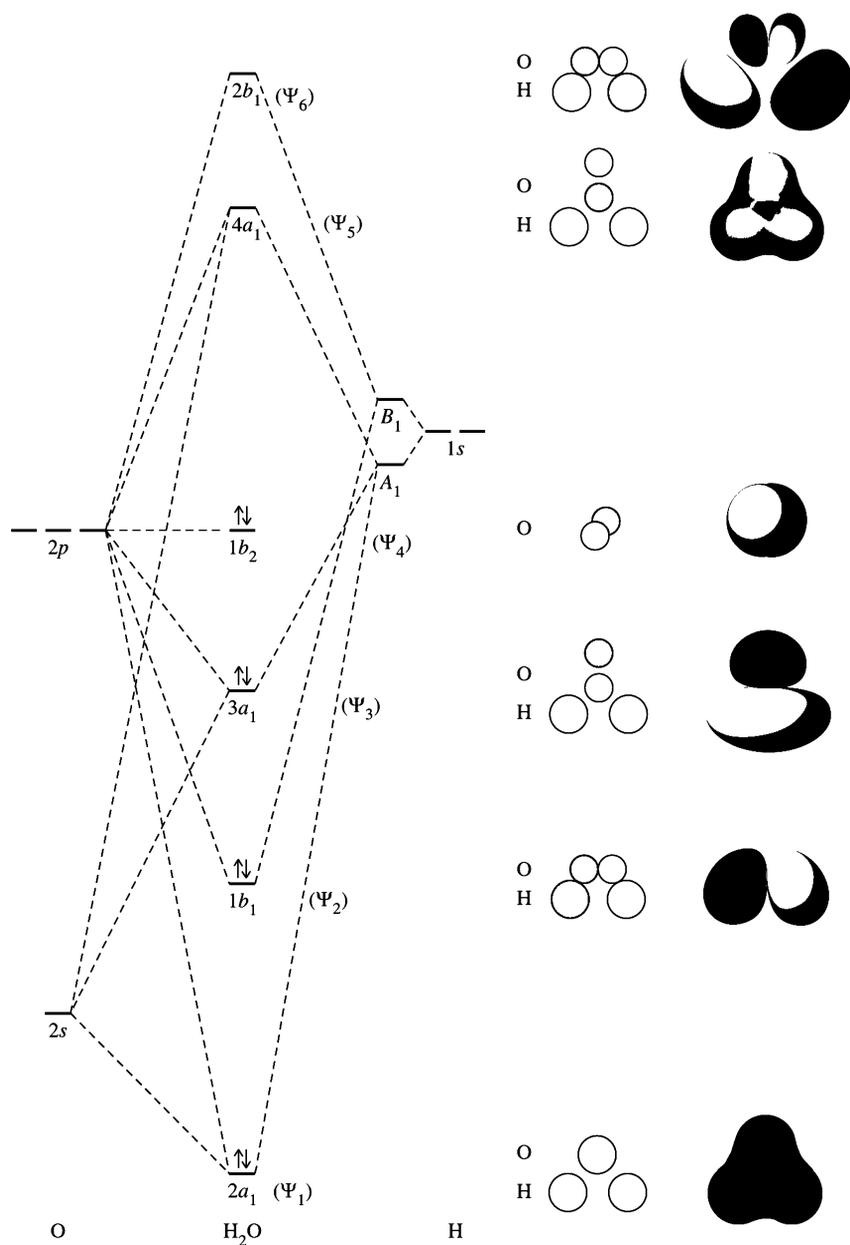
6. تجمع المدارات الذرية والزمرة من التماثل نفسه إلى مدارات جزيئية، كما هو مذكور في الجدول 3-5 وموضح في الشكل 29-5. تم الترتيب من Ψ_1 إلى Ψ_6 بحسب ترتيب الطاقة، حيث يشير 1 إلى الطاقة الأقل، أما 6 فيشير إلى الطاقة الأعلى.

يجمع مدار الزمرة A_1 مع مداري الأكسجين s و p_z لتكوين ثلاثة مدارات جزيئية؛ واحد رابطة، وآخر تقريباً غير رابطة (رابطة قليلاً)، والأخير نايذ للارتباط (تكوّن ثلاثة مدارات أو مدارات الزمرة ثلاثة مدارات جزيئية، Ψ_1 ، Ψ_3 ، و Ψ_5). يحتوي مدار الأكسجين p_z مساهمة قليلة فقط من مدارات الأخرى في مدار الرابطة الضعيفة Ψ_3 ، ويجمع مدار الأكسجين s ، ومدارات الزمرة للهيدروجين بشكل ضعيف لتكوين مداري الرابطة ونايذ للارتباط Ψ_1 و Ψ_5 اللذين يتغيران قليلاً فقط من طاقات المدار الذري.

تجمع مدارات الزمرة B_1 للهيدروجين مع مدار الأكسجين p_x لتكوين مدارين جزيئيين؛ واحد رابطة والآخر نايذ للارتباط (Ψ_2 و Ψ_6). لا يحتوي مدار الأكسجين p_y (Ψ_4 ، ذو التماثل B_2) التماثل نفسه الذي في أي من مداري الزمرة $1s$ للهيدروجين، وبالتالي يكون مدار غير رابطة. في المحصلة يوجد مداران رابطة، ومداران غير رابطة أو تقريباً غير رابطة، ومداران نايذ للارتباط. يكون مدار الأكسجين $2s$ أقل بطاقة 20 eV تقريباً تحت مدارات الهيدروجين، وبالتالي يوجد فيها تأثير قليل جداً. تعدّ مدارات الأكسجين $2p$ ملائمة جيداً لطاقة مداري الهيدروجين $1s$ ، لتسمح بتكوين المدارين الجزيئيين الرابطين a_1 و b_1 .

عندما تضاف الإلكترونات الثمانية المتوافرة، فسيوجد زوجان في مدارات الرابطة، وزوجان آخران في مدارات غير الرابطة، وهذا مكافئ لرابطين وزوجين حرين من شكل لويس إلكترون-نقطة. الزوجان الحران في المدارات الجزيئية، واحد b_2 من مدار الأكسجين p_y ، والآخر a_1 من جمع مداري الأكسجين s و p_z مع مداري الهيدروجين $1s$. مخطط المدار الجزيئي الناتج موضح في الشكل 29-5.

تختلف صورة المدار الجزيئي من التصور الشائع لجزيء الماء على أنه يحتوي على زوجين حرين متكافئين ورباطتين O-H متكافئتين. في صورة المدار الجزيئي، زوج الإلكترونات الأعلى طاقة هو غير الرابطة حقيقي، يحتل مدار $2p_y$ المتعامد على سطح الجزيء. ويكون الزوجان التاليان زوجي رابطة ناتجين عن ائتلاف مداري $2p_z$ و $2p_y$ مع مداري الهيدروجين $1s$. يكون الزوج الأقل طاقة هو الزوج الحر في مدار الأكسجين $2s$ غير المتغير أساساً. هنا تكون المدارات الجزيئية جميعها مختلفة.

الشكل 29-5 المدارات الجزيئية لجزيء H₂O.

NH₃ 4-4-5

تصف نظرية تناثر أزواج إلكترونات مدار التكافؤ (Valence shell electron pair repulsion (VSEPR)) جزيء الأمونيا على أنه جزيء هرمي مع وجود زوج إلكترونات حر وتمائله C_{3v} . ويهدف الحصول على صورة مدار جزيئي للأمونيا، من المناسب النظر للجزيء في اتجاه الأسفل على الزوج الحر (أسفل محور C_3 ، أو z) ومع سطح yz يمر خلال واحدة من الهيدروجينات. يعطي الجدول 4-5 التمثيل المختزل لمدارات ذرات H الثلاثة $1s$. ويمكن اختزالها باستخدام الطرق المعطاة في الفصل 4 للتمثيلين غير المختزلين A_1 و E ، مع تجميعات مدارات في الشكل 30-5. ولأنه يجب أخذ مدارات الهيدروجين $1s$ الثلاثة بالحسبان، يجب أن يكون هناك ثلاثة من مدارات الزمرة التي تتكوّن منها؛ واحد بتمائل A_1 ، واثنان بتمائل E .

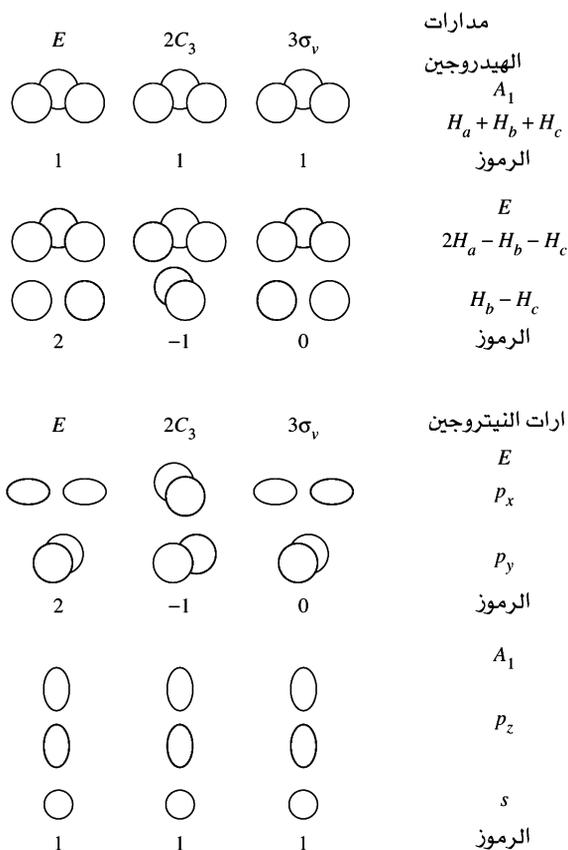
الجدول 4-5

التمثيلات للمدارات الذرية في جزيء الأمونيا

		جدول رموز C_{3v}			
		$3 \sigma_v$	$2 C_3$	E	C_{3v}
$x^2 + y^2, z^2$	z	1	1	1	A_1
$(x^2 - y^2, xy) (xz, yz)$	$(x, y), (R_x, R_y)$	-1	1	1	A_2
		0	-1	2	E

$\Gamma = A_1 + E$: التمثيل المختزل

		جدول رموز C_{3v}			
		$3 \sigma_v$	$2 C_3$	E	C_{3v}
		1	0	3	Γ
$x^2 + y^2, z^2$	z	1	1	1	A_1
$(x^2 - y^2, xy) (xz, yz)$	$(x, y), (R_x, R_y)$	0	-1	2	E



الشكل 30-5 مدارات الزمرة لجزيء NH_3 .

يحتوي كل من مداري النيتروجين s و p_z تماثل A_1 ، في حين يحتوي الزوج p_x, p_y تماثل E ، تماماً مثل تمثيلات مدارات الهيدروجين $1s$. وبناءً عليه فإن مدارات النيتروجين جميعها لها قابلية الجمع مع مدارات الهيدروجين. وكما في حالة الماء، تقسم المدارات إلى زمرة بناءً على تماثلها، ثم تجمع بعد ذلك. حتى هذه النقطة، كان من السهل الحصول على وصف لمدارات الزمرة. الأمثلة متعددة الذرات جميعها والمدروسة (FHF^- , CO_2 , H_2O) كانت تحتوي على ذرتين مرتبطتين بالذرة المركزية. ويمكن الحصول على مدارات الزمرة بمواءمة المدارات الذرية على الذرات الطرفية في مفهوم الرابطة ونايذ للارتباط. ولكن لا يمكن عمل ذلك في NH_3 . يمكن مشاهدة التماثل A_1 في جمع مدارات الهيدروجين $1s$ الثلاثة، ولكن يصعب مشاهدة مداري الزمرة ذات التماثل E . (قد يكون من المفيد وصف المصفوفات لدوران C_3 محوري الإحداثيات x و y في البند 3-4).

أحد شروط المعادلات التي تصف المدارات الجزيئية أن يكون جمع مربعات المعاملات للمدارات الذرية جميعها في LCAOs يساوي 1 لكل مدار ذري. أما الشرط الثاني، فهو أن يكون التماثل مدارات الذرة المركزية ملائم لتماثل مدارات الزمرة التي سوف تجمع لها. وفي هذه الحالة يجب أن يتلاءم تماثل E مع SALCs مع تماثل E لمدارات الزمرة p_x, p_y للنيتروجين والتي ستجمع مع بعضها بعضاً. يتطلب هذا الشرط وجود عقدة واحدة لكل من مداري الزمرة E . ومع وجود ثلاثة مدارات ذرية، تصبح التجميعات كالتالي:

تُنتج المعاملات في مدارات الزمرة هذه مساهمات متساوية من كل مدار ذري إذا ربّعنا كل حد (كالذي تم عمله في حساب الاحتماليات) وجمعت الحدود لكل مدار.

$$\frac{1}{\sqrt{6}}[2\Psi(H_a) - \Psi(H_b) - \Psi(H_c)] \quad \text{و} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi(H_b) - \Psi(H_c)]$$

$$\left(\frac{2}{\sqrt{6}}\right)^2 = \frac{2}{3} \quad \text{لذرة } H_a, \text{ المساهمة هي:}$$

$$\left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = \frac{2}{3} \quad \text{لذرتي } H_b \text{ و } H_c \text{ المساهمة هي:}$$

توجد مساهمة بـ $1/3$ لكل من H_a, H_b و H_c في مدارات الزمرة A_1 ,

$$\frac{1}{\sqrt{3}}[\Psi(H_a) + \Psi(H_b) + \Psi(H_c)], \quad \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 = \frac{1}{3}$$

ليعطي مجموع مساهمة 1 للمدارات الذرية جميعها.

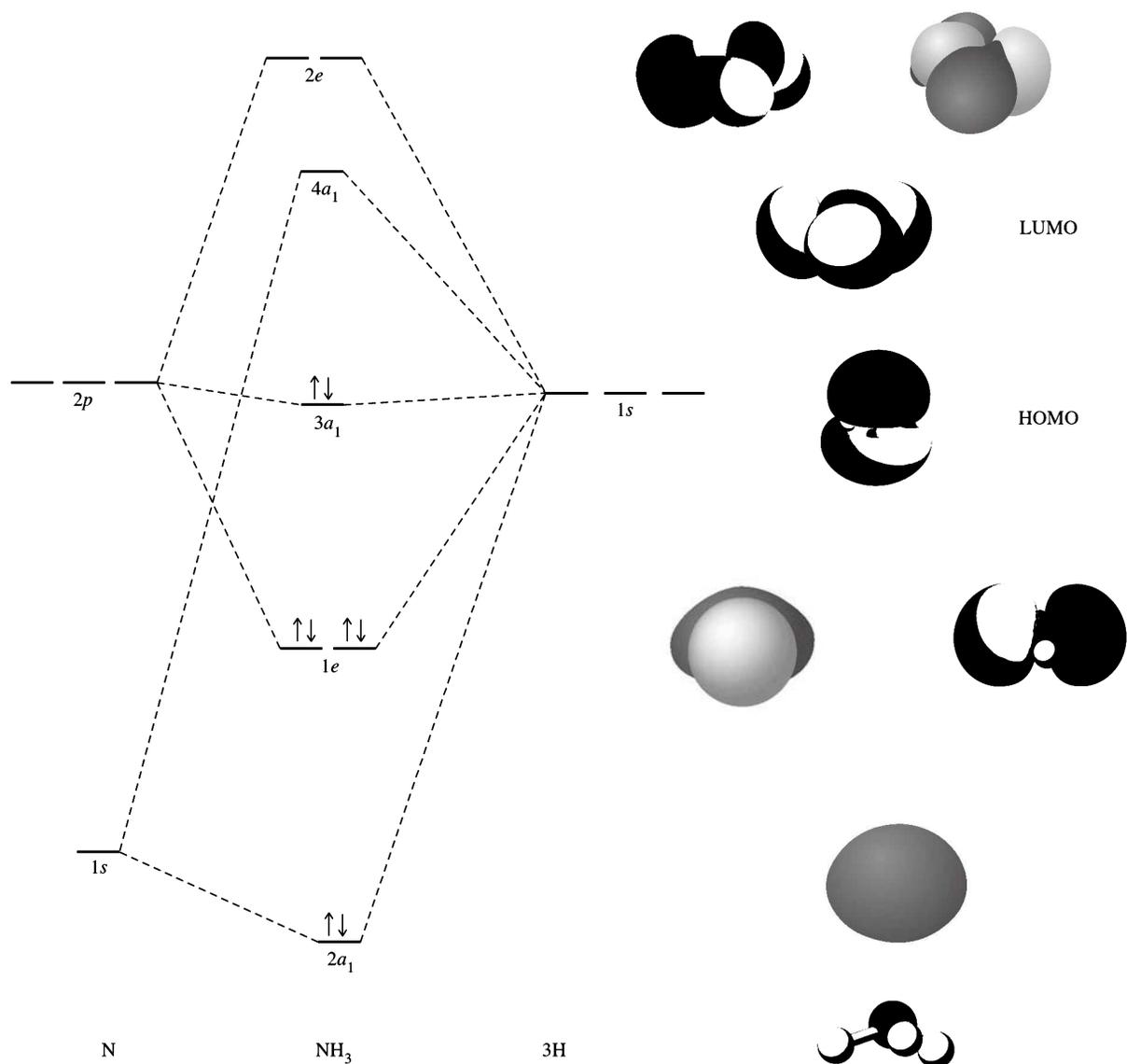
مرة أخرى يعامل كل مدار زمرة كمدار واحد، كما هو مبين في الشكلين 5-30 و 5-31، عند جمعه مع مدارات النيتروجين. يجمع مدارا النيتروجين s و p_z مع مدار الزمرة A_1 للهيدروجين ليعطي ثلاثة مدارات a_1 ؛ واحد رابطة، والثاني غير رابطة، والثالث نابذ للارتباط. يكون المدار غير الرابطة تقريباً تماماً مدار النيتروجين p_z ، مع مدار النيتروجين s مجموع فعلياً مع مدار الزمرة للهيدروجين للمدارات الرابطة ونابذ للارتباط.

تجمع مدارات النيتروجين p_x و p_y مع مداري الزمرة E

$$\frac{1}{\sqrt{6}}[2\Psi(H_a) - \Psi(H_b) - \Psi(H_c)] \quad \text{و} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi(H_b) - \Psi(H_c)]$$

لتكون أربعة مدارات e ؛ اثنين رابطة واثنين نابذ للارتباط (الأبعاد مدار e هي 2، والذي يتطلب زوجاً من مدارات المنطبقة). عندما توضع ثمانية إلكترونات في المستويات الأقل طاقة، فإننا نحصل على ثلاث روابط وزوج حر غير الرابطة، كما هو مقترح من شكل لويس إلكترون-نقطة. تتلاءم طاقات مدارات ذرات الهيدروجين $1s$ تماماً مع طاقات مدارات النيتروجين $2p$ ، لتنتج فرقاً كبيراً في الطاقة بين طاقات مدار الرابطة ونابذ للارتباط. يحتوي مدار النيتروجين $2s$ طاقة قليلة كافية لجعل تأثيرها مع مدارات الهيدروجين قليلة وطاقة المدار الجزيئي هي طاقة مدار النيتروجين $2s$ نفسها.

تعد الـ HOMO في الأمونيا تقريباً رابطة؛ وذلك لأنها تحتوي على زوج إلكترونات في المدار الناتج من تأثر مدار النيتروجين $2p_z$ مع مدارات الهيدروجين $1s$ (من خلال مدار الزمرة صفر-عقدة). هذا هو الزوج الحر في نموذجي الإلكترون النقطي و VSEPR. وهو نفسه أيضاً الممنوح من الأمونيا عندما تتصرف كقاعدة لويس (مشروحة في الفصل 6).

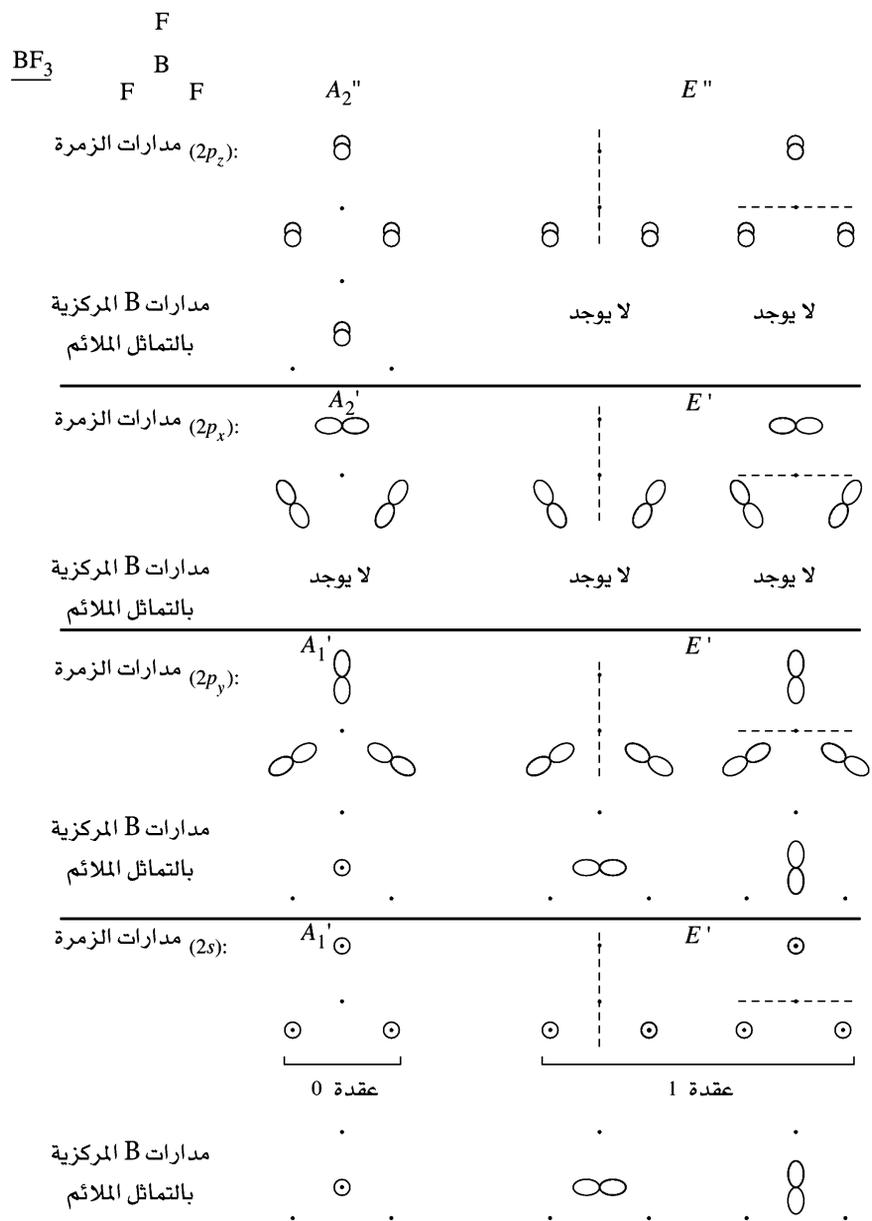


الشكل 5-31 المدارات الجزيئية لجزيء NH₃. مدارات جميعها موضحة في اتجاه الجزيء إلى أسفل.

BF₃ 5-4-5

يعد الجزيء بورونترايفلورايد (ثلاثي فلوريد البورون) (Boron trifluoride) حمض لويس تقليدياً. ولذلك يجب أن تُظهر صورة المدار الجزيئي الدقيقة، بالإضافة إلى أمور أخرى، مداراً قابلاً للتصرف كمتقبل لزوج إلكترونات. كما يظهر شكل الجزيء من VSEPR بمثلث مسطح، والمتناسق مع الملاحظات التجريبية.

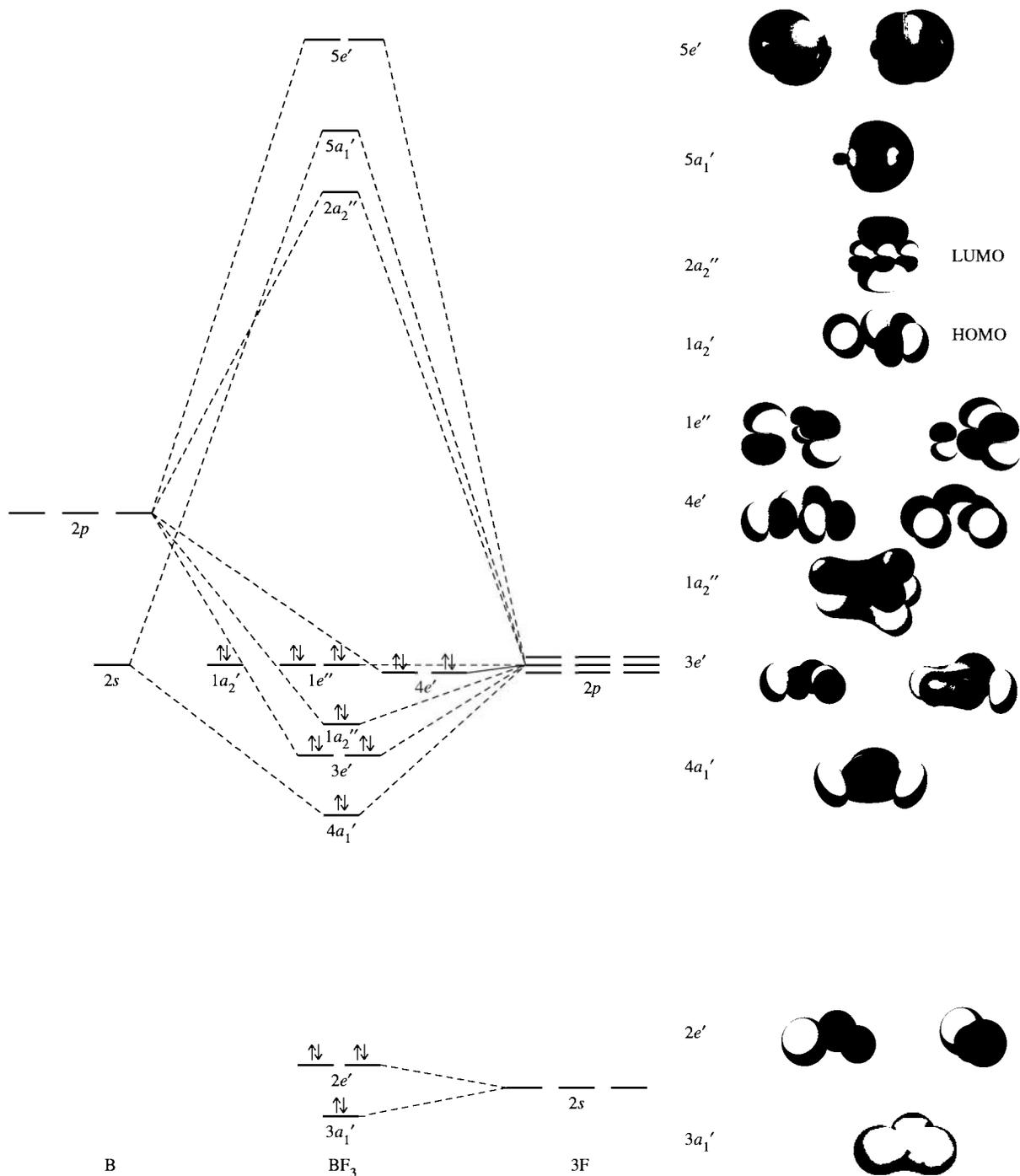
وعلى الرغم من أن الجزيئين لهما تماثل ثلاثي، فإن خطوات وصف المدارات الجزيئية لجزيء BF₃ ستختلف عنها في جزيء NH₃؛ لأن ذرات الفلور المحيطة بذرة البورون المركزية تمتلك إلكترونات في مدارات 2p بالإضافة إلى 2s التي يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار. وفي هذه الحالة سنختار محاور ذرات الفلور p_y بحيث تشير نحو ذرة البورون ومحاور p_x في سطح الجزيء. يوضح الشكل 5-32 مدارات الزمرة وتماثلها في الزمرة النقطية D_{3h}. المدارات



الشكل 5-32 مدارات الزمرة لجزيء BF_3 .

الجزيئية موضحة في الشكل 5-33 (بحذف رسومات مدارات الزمرة غير الرابطة الخمسة لذرات الفلور وذلك لتوضيح الصورة).

كما تمت مناقشته في الفصل 3، يمكن رسم أشكال الطنين لجزيء BF_3 لتظهر أن الجزيء يحتوي روابط B-F لها قليل من صفة الرابطة الثنائية. نظرة المدار الجزيئي لجزيء BF_3 على أنه يحتوي زوج إلكترونات في مدار π الرابط بتماثل a_2'' منتشر على الذرات الأربعة جميعها (هذا هو المدار الأسفل بقليل في الطاقة من أزواج الإلكترونات غير الرابطة). في المحصلة يحتوي جزيء BF_3 ثلاثة مدارات σ رابطة (a_1' واثنان e') بالإضافة إلى مدار π تقريباً رابطة (a_2'') مُحتملة بأزواج إلكترونات، مع ثمانية أزواج غير الرابطة على ذرات الفلور. يعني الفرق الكبير والأكثر من 10 eV في الطاقة بين طاقة مدارات p لذرتي B و F أن هذا المدار π هو فقط رابطة قليلة.



الشكل 5-33 المدارات الجزيئية لجزيء BF_3 .

يكون LUMO لجزيء BF_3 هو المدار π الفارغ (a_2'') الذي له تأثيرات نابذ للارتباط بين مدار البورون $2p_z$ ومدارات $2p_z$ المحيطة بذرات الفلور. يمكن لهذا المدار أن يتصرف كمستقبل لزوج الإلكترونات (مثلاً، من HOMO جزيء NH_3) في تأثيرات حمض-قاعدة لويس.

يمكن معالجة الأصناف المثلثة الأخرى بخطوات مشابهة. وتعد جزيئات المثلث المستوي SO_3 و NO_3^- ,

و- CO_3^{2-} أيوزوالكترونية مع BF_3 ، مع ثلاث روابط σ ، ورابطة π واحدة. يمكن أن تستخدم مدارات الزمرة أيضاً لاشتقاق أوصاف المدارات الجزيئية للجزيئات الأكثر تعقيداً، ويمكن كذلك للطريقة المبسطة المشروحة في الصفحات القليلة السابقة مع استخدام الحد الأدنى من نظرية المجموعات أن توصلنا بسهولة لتصور مفيد لوصف الرابطة في الجزيئات البسيطة. ولكن من المناسب بصورة أفضل استخدام طرق أكثر تقدماً تعتمد على حسابات الحاسوب كي نتعامل مع الجزيئات الأكثر تعقيداً، وللحصول على معادلات الموجة للمدارات الجزيئية أيضاً. ومن هذه الطرق: التماثل الجزيئي ونظرية المجموعات.

لا تسمح الطرق الوصفية المشروحة بتحديد طاقات المدارات الجزيئية، ولكن يمكننا وضعها في ترتيب تقريبي من خلال أشكالها والتداخل المتوقع. ويصعب وضع مستويات الطاقة الوسطية خصوصاً في الترتيب. لو كان المدار المقصود غير الرابطة تماماً، أو تقريباً رابطة، أو تقريباً نابذاً للارتباط فسوف يؤدي غالباً إلى اختلافات بسيطة في الطاقة الكلية للجزيء. ويمكن وصف مثل هذه مدارات الوسطية على أنها أساسياً غير الرابطة.

تكون الاختلافات في الطاقة بين مداري رابطة جلية على الأرجح أكثر دلالة في الطاقة الكلية للجزيء. وتكون تأثيرات π عامة أضعف من تأثيرات σ ، وهذا يعني أن الرابطة الثنائية المتكونة من مدار σ واحد ومدار π واحد لا تساوي ضعف قوة الرابطة الأحادية. فعلى سبيل المثال توصف رابطة $\text{C}-\text{C}$ عادة على أن طاقتها حوالي 345kJ/mol ، وهي القيمة الناتجة من متوسط عدد كبير من الجزيئات المختلفة. ويمكن لهذه القيم الفردية أن تتنوع بشكل هائل، فيقل بعضها حتى 63، في حين تزيد أخرى حتى تصل إلى 628.22 kJ/mol القيمة الصغيرة هي لمركب هكسافينيل إيثان $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)$ والقيمة المرتفعة لمركب دياستيلين $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})$ ، اللذين يعدان مثالين على طرفي النهاية في تزامم الشد والرابطة على التوالي على أي من طرفي رابطة $\text{C}-\text{C}$.

6-4-5 الأشكال الجزيئية Molecular shapes

لقد استخدمنا براهين مبسطة لتناظر الإلكترونات من أجل تحديد أشكال الجزيئات في الفصل 3، وافترضنا أننا نعرف الأشكال للجزيئات الموصوفة في هذا الفصل. كيف يمكننا أن نحدد الأشكال للجزيئات من الطريقة النمذجية الجزيئية؟ الطريقة بسيطة المبدأ، ولكنها تتطلب استخدام برامج التصميم الجزيئي على الحاسوب لجعلها تمريناً عملياً.

هنالك العديد من الطرق لحسابات المدارات الجزيئية. وفي العادة تتقدم الحسابات الحقيقية بالتحديد المبسط للشكل اعتماداً على براهين شبه أولية مشابهة لتلك التي استخدمت في الفصل 3. وبالشكل المعين، يمكن للحسابات أن تتطور لتحديد الطاقات ومكونات المدارات الجزيئية. وفي حالات أخرى يتم تخمين مبدئي للشكل، وبعد ذلك تجمع حساباتهما. وبحساب الطاقة الكلية عند أطوال وزوايا روابط مختلفة، تحدد الطاقة الدنيا. أحد مبادئ ميكانيكا الكم أن أي طاقة محسوبة يجب أن تساوي الطاقة الفعلية أو أكبر منها، وبالتالي يمكننا أن نكون واثقين بأن الطاقة المحسوبة ليست أقل من القيمة الحقيقية.

7-4-5 المدارات المهجنة Hybrid orbitals

من المناسب تسمية المدارات الذرية التي تُجمع لتكوّن المدارات الجزيئية مدارات مهجنة (hybrid orbitals)، أو الهجين (hybrids). في هذه الطريقة تجمع مدارات الذرة المركزية لمهجنات مكافئة. وتستخدم هذه المدارات المهجنة بعد ذلك لتكوّن الروابط مع الذرات الأخرى حيث تتداخل مدارات بالضغط. ولا يعد هذا ضرورياً لوصف الروابط المتكافئة في جزيء. لذا فاستخدامه حالياً أقل شيوعاً، ولكنه يذكر هنا؛ لأنه كان يستخدم كثيراً في السابق ولازال يظهر في الأدبيات. ومن حسناته أنه يدعم التماثل الكلي للجزيء، ولكنه لا يستخدم عادة في حسابات المدارات الجزيئية الآن.

إن المدارات المهجنة محلية في الفراغ وهي اتجاهية، أي توجه في اتجاه معين. بشكل عام تتوجه هذا الهجين من الذرة المركزية نحو الذرات الطرفية أو الأزواج الحرة. وبالتالي، ستكون خصائص التماثل لزمرة المدارات المهجنة مطابقة لخصائص زمرة المتجهات مع أصلها على نواة الذرة المركزية للجزيء، وتتوجه نحو الذرات الطرفية.

لجزيء الميثان، تتوجه المتجهات على زوايا الهرم الرباعي، أو على الزوايا المتناوبة لمكعب. وباستخدام الزمرة النقطية T_d ، يمكن لنا استخدام هذه المتجهات الأربعة كأساس للتمثيل المختزل. وكما هو متعارف عليه، فإن الرمز لكل متجهة هو 1 إذا بقيت غير متغيرة خلال عملية التماثل، و 0 إذا تغيرت المواقع في أي طريق (لا يعد عكس الاتجاهات هنا خياراً للمهجنات). وبالتالي يكون التمثيل المختزل لهذه المتجهات الأربعة هو $\Gamma = A_1 + T_2$.

يحتوي A_1 التمثيل التماثل كلياً، تماثل مدار الكربون $2s$ نفسه، ويحتوي T_2 تماثل مدارات $2p$ الثلاثة مجتمعين

T_d	E	$8 C_3$	$3 C_2$	$6 S_4$	$6 \sigma_d$	
Γ	4	1	0	0	2	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z) (xy, xz, yz)

أو مدارات d_{xy} ، d_{xz} و d_{yz} مجتمعة. ولأن مدارات d للكربون أعلى طاقة كثيراً، وبالتالي ضعيفة التلاؤم مع طاقة مدارات $1s$ للهيدروجين، يجب أن يكون تهجين الميثان sp^3 ، جمعاً للمدارات الذرية الأربعة جميعها (واحد s وثلاثة p) في أربعة مدارات مهجنة متطابقة، واحد متوجه نحو كل ذرة هيدروجين.

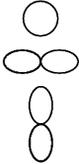
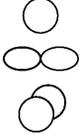
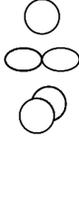
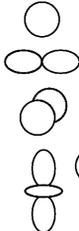
توافق الأمونيا النمط نفسه. يستخدم الربط في الأمونيا مدارات التكافؤ للنيتروجين جميعها، وبالتالي تكون الهجين sp^3 ، محتوية على مدار s واحد ومدارات p الثلاثة جميعها، مع تماثل كلي رباعي الأوجه. زاوية HNH المتوقعة هي 109.5° ، تضيق للقيمة الحقيقية 106.6° بالتناظر مع الزوج الحر، والذي يحتل أيضاً مدار sp^3 .

هناك طريقتان للحصول على التهجين لجزيء الماء. فعلى سبيل المثال يمكن اعتبار أزواج الإلكترونات حول ذرة الأكسجين في الماء أن لها تماثلاً رباعي الأوجه (الزوجان الحران والرابطتان متساوي العدد). باستخدام مدارات تكافؤ الأكسجين الأربعة جميعها. وتكون مدارات ذات تهجين sp^3 . وزاوية الرابطة المتوقعة إذن هي زاوية الرباعي الأوجه 109.5° مقارنة مع القيمة التجريبية 104.5° . يعد التناظر القادم من الزوجين الحرين كما تم توضيحه في بند VSEPR في الفصل 3. أحد التفسيرات لهذه الزاوية الأصغر.

في الطريقة الأخرى، وهي الأقرب لوصف المدار الجزيئي في بند 3-4-5، يدل الشكل المستوي المنحني أن مدارات الأكسجين المستخدمة في رابطة المدار الجزيئي في الماء هي: $2s$ ، $2p_x$ ، $2p_y$ و $2p_z$ (في سطح الجزيء). وأخيراً يمكن وصف الهجين بـ sp^2 ، والنتيجة عن جمع مدار s واحد ومداري p . لمدارات sp^2 تماثل مثلثي، وزاوية HOH المتوقعة 120° ، وهي أكبر بكثير من القيمة التجريبية. إن التناظر من قبل الأزواج الحرة على الأكسجين (واحد في مدار sp^2 ، وواحد في مدار p_y المتبقي) يجعل الزاوية أقل.

بطريقة مماثلة يستخدم جزيء CO_2 الهجين sp ، في حين يستخدم جزيء SO_3 الهجين sp^2 . وتؤخذ رابطة σ وحدها بعين الاعتبار عند تحديد مدارات المستخدمة في التهجين؛ تكون مدارات p غير المستخدمة في الهجين متوافرة لتأثرات π . وعادة ما يكون عدد المدارات الذرية المستخدمة في الهجين هو عدد الاتجاهات الممدودة في طريقة VSEPR نفسه. الهجين جميعها ملخصة في الشكل 5-34، بالإضافة إلى مهجنات أخرى تُستخدم فيها مدارات d .

تُستخدم كل من طريقة الوصف المبسط ونظرية المجموعات للتهجين المستخدم في المثال التالي.

المدارات المهجنة	المدارات الذرية المستخدمة	الشكل الهندسي
 مدارا sp مهجنان		خطي
 ثلاثة مدارات sp^2 مهجنة		مثلثي
 أربعة مدارات sp^3 مهجنة		رباعي الأوجه
 خمسة مدارات dsp^3 مهجنة		ثنائي الهرم الثلاثي
 ستة مدارات d^2sp^3 مهجنة		ثمانى الأوجه

الشكل 5-34 المدارات المهجنة. يحتوي كل

مدار مهجن على حدة الشكل العام تظهر الأشكال هنا المدارات الناتجة كلها مجتمعة، بحذف الفص الصغير في sp^3 ومدارات الأعلى.

مثال

حدد أنواع المدارات المهجنة للبورون في BF_3 .

لجزيء مثلث مستو مثل BF_3 ، تكون المدارات المشتركة في الرابطة على الأرجح مدارات $2s$ ، و $2p_x$ ، و $2p_y$. ويمكن التأكد من ذلك بإيجاد التمثيل المختزل في الزمرة النقطية D_{3h} للمتجهات في اتجاه ذرات الفلور واختزاله للتمثيلات غير المختزلة. ونوجز خطوات عمل ذلك كما يلي:

1. حدد شكل الجزيء باستخدام تقنيات VSEPR، وتأمل كل رابطة σ للذرة المركزية، وكل زوج حر على الذرة المركزية ليكون متجهة تتجه خارجة من المركز.
2. أوجد التمثيل المختزل للمتجهات باستخدام الزمرة المناسبة وجدول الصفة، ومن ثم أوجد التمثيلات غير المختزلة التي جُمعت لتكون التمثيل المختزل.
3. تكون المدارات الذرية المناسبة للتمثيلات غير المختزلة هي المستخدمة في المدارات المهجنة. وباستخدام عمليات التماثل للزمرة D_{3h} ، نجد أن التمثيل المختزل $\Gamma = A_1' + E'$.

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
Γ	3	0	1	3	0	1	
A_1'	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
E'	2	-1	0	2	-1	0	$(x^2 - y^2, xy)$

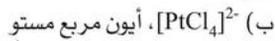
وهذا يعني أن المدارات الذرية في الهجين يجب أن يكون لها خصائص التماثل نفسها للتمثيلين A_1' و E' . وبصورة دقيقة أكثر، يجب أن يحتوي مدار واحد تماثل A_1' نفسه (وهو في بُعد واحد) ويجب أن يحتوي مداران مجتمعان تماثل E' نفسه (وهو في بُعدين اثنين). أي أننا يجب أن نختار مداراً واحداً تماثل A_1' ، وزوجاً واحداً من مدارات يحتويان مجتمعين تماثل E' . وبالنظر إلى الدالات المذكورة لكل في العمود الأيمن لجداول الصفة، نلاحظ أن مدار s (غير مذكور، ولكن وجوده مفهوم ضمناً في التمثيل المتماثل الكلي) ومدار d_{z^2} لهما تماثل A_1' . ولكن تكون مدارات $3d$ ، أقل مدارات d محتملة، عالية جداً في الطاقة للرابطة في BF_3 مقارنة مع $2s$ و $2p$. ولهذا يكون مدار $2s$ هو المساهم، مع تماثل A_1' .

تلائم الدالات المذكورة لتمثيل E' الزمرة (p_x, p_y) أو الزمرة $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$. طاقة مدارات d عالية جداً لرابطة فاعلة، وبالتالي تستخدم الذرة المركزية مدارات $2p_x$ و $2p_y$. ولا يمكن اختيار الجمع بين مدار p واحد ومدار d واحد؛ لأن مدارات في الأقواس يجب أن تؤخذ مجتمعة دائماً.

وفي المحصلة فإن مدارات المستخدمة في التهجين هي مدارات البورون $2s$ ، و $2p_x$ ، و $2p_y$ ، وهذا يتضمن التهجين sp^2 الشائع. يكمن الفرق بين هذه الطريقة وطريقة المدار الجزيئي هي أن هذه مدارات تجمع لتكون الهجين قبل اعتبار التأثيرات مع مدارات الفلور. ولأن التماثل الكلي هو مثلك مستوي، لذا يجب أن يمتلك الهجين الناتج التماثل نفسه، أي أن مدارات sp^2 الثلاثة تُشير في اتجاه الزوايا للمثلث المستوي، ويتأثر كل منها مع مدار p للفلور ليكون روابط σ الثلاثة. يعدّ مخطط مستويات الطاقة مشابه للمخطط في الشكل 5-33، ولكن يشكل كل من مدارات σ الثلاثة، وكذلك مدارات σ^* الثلاثة زمرة منطبقة. لا يساهم مدار $2p_z$ في الرابطة، ولكنه يعد كمستقبل في تفاعلات حمض-قاعدة.

تمرين 5-8

حدد أنواع مدارات التهجين التي تتوافق مع تماثل الذرة المركزية في:

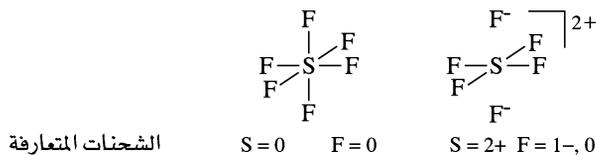
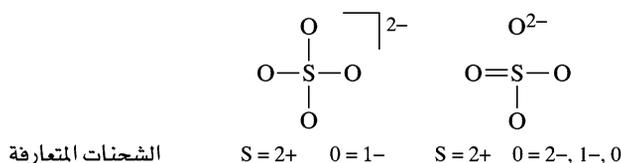


تعد الخطوات المشروحة سابقاً لتحديد الهجين مشابهة إلى حد بعيد مع الخطوات المستخدمة في إيجاد المدارات الجزيئية. يستخدم التهجين المتجهات المشيرة نحو الذرات النائية، ويتعامل عادة مع روابط σ فقط. وفي اللحظة التي تُعرف فيها مهجنات σ ، يكون من السهل إضافة روابط π . ويمكن أيضاً استخدام تقنيات التهجين لروابط π ، ولكن لن نناقش هذه الطريقة هنا.²³ يمكن أن تكون طريقة التهجين أسرع من طريقة المدار الجزيئي؛ لأن الأخيرة تستخدم المدارات الذرية للذرات جميعها، كما أنها تتضمن كلاً من روابط σ و π مباشرة. كل من الطريقتين مفيدة. ويعتمد اختيار الطريقة على المسألة المعينة والتفضيل الشخصي.

تمرين 5-9

أوجد التمثيل المختزل لروابط σ جميعها، اختزله إلى تمثيلاه غير المختزلة، وحدد مدارات الكبريت المستخدمة في الرابطة للجزيء $SOCl_2$.

²³F. A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1990, pp. 227-230.



الشكل 5-35 المدارات المهجنة. (السلفات) الكبريتات و السلفر هكسافلوريد (سداسي فلوريد الفضة) كما يوصفان في طريقة المدار الطبيعي.

5-5

الغلاف الممتدة والمدارات الجزيئية

يتطلب القليل من الجزيئات الموصوفة في الفصل 3 غلفا ممتدة لكي تمتلك إلكترونين في كل رابطة (في بعض الأحيان يطلق عليها جزيئات فوق التكافؤ hypervalent أو فوق التساهم hypercoordinate). إضافة لذلك فإن براهين الشحنة المتعارفة تقود إلى أوصاف رابطة تتضمن أكثر من ثمانية إلكترونات على الذرة المركزية، حتى ولو كان هناك ثلاث أو أربع ذرات خارجية فقط (انظر للشكل 3-6). على سبيل المثال، شرحنا أيضاً SO_4^{2-} (الكبريتات sulfate) على أنه يحتوي رابطتين ثنائيتين ورابطتين أحاديتين، مع وجود 12 إلكترونًا حول الكبريت. كان ذلك موضع تضارب مع النظريين الذين يستخدمون المدار الرابطة الطبيعي (natural bond orbital) أو طريقة نموذج الطنين الطبيعي (natural resonance theory). حيث تشير نتائجهم إلى أن وصف الرابطة في أيون الكبريتات يكون أكثر دقة كخليط من أيون رباعي الأوجه بسيط مع روابط أحادية لذرات الأكسجين جميعها (66.2%) وأشكال مع رابطة ثنائية، ورابطتين أحاديتين، ورابطة واحدة أيونية (23.1% في المجموع، من 12 شكلاً محتملاً)، كما هو مبين في الشكل 5-35.²⁴ تصف بعض الكتب SO_2 و SO_3 على أنهما يحتويان رابطتين وثلاث روابط ثنائية، على الترتيب، والذي يناسب أطوال الروابط (143 pm في كل منهما) المقررة لهما. على أي حال، الأشكال التي ينطبق عليها مبدأ الثمانية مع وجود رابطة واحدة ثنائية في كل جزيء تناسب الحسابات بطريقة نظرية الطنين الطبيعي بشكل أفضل.

توصف الجزيئات مثل SF_6 التي تبدي حاجة إلى استخدام مدارات d لتعطي حيزًا للإلكترونات 12 حول ذرة الكبريت بدلاً من ذلك على أنها تمتلك أربع روابط $\text{S}-\text{F}$ أحادية ورابطتين أيونيتين، أو $\text{K}_2(\text{F})_2(\text{SF}_6)$ ، موضحة أيضاً في الشكل 5-35.²⁵ استند هذا الاستنتاج إلى حساب الشحنات الذرية والكثافات الإلكترونية للذرات. وتعزى الفاعلية القليلة لجزيء SF_6 إلى التزاحم الجسمي لذرات الفلور التي تمنع المهاجمة من أي جزيئات أخرى أو أيونات، وليس إلى الرابطة التساهمية القوية. لا تعني هذه النتائج أننا يجب أن نتغلب كلياً عن الأوصاف المذكورة سابقاً، ولكن يعني أننا يجب أن نحذر من استخدام التبسيط الزائد عن الحد للأوصاف. من الممكن أن تكون أسهل للوصف والفهم، ولكنها أقل دقة من الأوصاف الكاملة لنموذج المدار الجزيئي. ولازال النقاش يدور حول أفضل النماذج استخداماً في الحسابات. وعلى الرغم من التقدم الملاحظ في الحسابات، فما زالت هنا حاجة للمزيد من البحث.

يوجد العديد من الكتب التي تصف الرابطة والمدارات الجزيئية، ذات مستويات متباينة من تلك الأكثر وصف ونوعية مما ورد في هذا الفصل إلى تلك التي صممت للدارسين النظريين المهتمين في الطرق الحديثة. ومن الكتب التقليدية التي في سطح هذا الفصل وتتضمن تفاصيل أكثر كثيرًا

.R. McWeeny's revision of Coulson's Valence, 3rd ed., Oxford University Press, Oxford, 1979

هناك طريقة مغايرة تستخدم مبدأ مدارات المتولدة في: J. G. Verkade, in A Pictorial

²⁴L. Suidan, J. K. Badenhop, E. D. Glendening, and F. Weinhold, *J. Chem. Educ.*, **1995**, 72, 583.

²⁵J. Cioslowski and S. T. Mixon, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 3209; E. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 7940.

. Approach to Molecular Bonding and Vibrations, 2nd ed., Springer-Verlag, New York, 1997
 F. A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1990
 حدثت تطورات الوصف وهو Y. Jean and F. Volatron, An Introduction to Molecular Orbitals مترجم
 J. K. Burdett, Oxford University Press, Oxford, 1993. يعتبر الكتابان J. K. Burdett
 B. M. Gimarc, Molecular Structure and Molecular Shapes, John Wiley & Sons, New York, 1980
 and Bonding, Academic Press, New York, 1979 مقدمات جيدة للوصف الكيفي للمدار الجزيئية للرابطة.

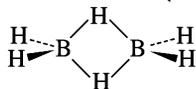
المسائل

- 1-5 طوّر قائمة مدارات المذكورة في الشكلين 2-5 و 3-5 باستخدام مدارات p الثلاثة جميعها للذرة A ، ومدارات d جميعها للذرة B . أي منها يحتوي التلاؤم الضروري للتماثل لمدارات الرابطة ونايذ للارتباط؟ نادراً ما ترى هذه التجميعات في الجزيئات البسيطة، ولكن يمكن أن تكون مهمة في معقدات الفلزات الانتقالية.
- 2-5 قارن الرابطة في كل من O_2^{2-} ، و O_2^- ، و O_2 . ضمن مناقشتك أشكال لويس جميعها، وأشكال المدار الجزيئي، وأطوال الروابط، وقوة الروابط.
- 3-5 على الرغم من أن أيوني البيروكسيد، و O_2^{2-} ، والأسيتيليد، و C_2^{2-} معروفان منذ فترة طويلة، إلا أن الأيون دايأزينايد (N_2^{2-}) قد تم تحضيره مؤخراً. وبالمقارنة مع أصناف أخرى ثنائية الذرات، استنتج ما يلي: رتبة الرابطة، طول الرابطة، وعدد الإلكترونات غير المتزاوجة لهذا الأيون N_2^{2-} . (المرجع: G. Auffermann, Y. Prots, and R. Kniep, Angew. Chem., Int. Ed., 2001, 40, 547)
- 4-5 أ) ارسم مخطط المدار الجزيئي-سطح الطاقة للجزيء NO ، مبيّناً بوضوح كيف تتأثر المدارات الذرية لتكوين المدارات الجزيئية.
 ب) كيف يبين ذلك المخطط الفرق في الكهروسالبية بين N و O ؟
 ج) استنتج رتبة الرابطة وعدد الإلكترونات غير المتزاوجة.
 د) الأيونان NO^+ و NO^- أيضاً معروفان. قارن رتبة الرابطة لهذين الأيونين مع رتبة الرابطة في الجزيء NO . أي الأيونات الثلاثة تتوقع أن يكون له أقصر رابطة؟ لماذا؟
- 5-5 أ) ارسم مخطط المدار الجزيئي-سطح الطاقة لأيون السيانيد. استخدم الرسومات لتبين بوضوح كيف تتأثر المدارات الذرية لتكوين المدارات الجزيئية.
 ب) ما رتبة الرابطة؟ وما عدد الإلكترونات غير المتزاوجة التي يحويها السيانيد؟
 ج) أي مدار جزيئي من CN^- يمكنك أن تتوقع أن يتأثر بقوة أكبر مع مدار الهيدروجين $1s$ ليكون رابطة $H-C$ في التفاعل $HCN + H^+ \rightarrow CN^-$ ؟ فسّر.
- 6-5 يمكن لأيون الهايپوفلورايت، OF^- ، أن يلاحظ فقط بصعوبة.
 أ) ارسم مخطط المدار الجزيئي-سطح الطاقة لهذا الأيون.
 ب) ما رتبة الرابطة؟ وما عدد الإلكترونات غير المتزاوجة في هذا الأيون؟
 ج) ما المكان الأكثر ترجيحاً لإضافة H^+ للأيون OF^- ؟ فسّر اختيارك.
- 7-5 على الرغم من أن KrF^+ و XeF^+ قد درسا، إلا أن $KrBr^+$ لم يحضر إلى الآن. لأيون $KrBr^+$:
 أ) اقترح مخطط المدار الجزيئي مبيّناً التأثيرات لمدارات غلاف التكافؤ s و p لتكوين المدارات الجزيئية.
 ب) في اتجاه أي ذرة سيسقطب $HOMO$ ؟ لماذا؟
 ج) استنتج رتبة الرابطة.
 د) أيهما أكثر كهروسالبية، Kr أم Br ؟ علّل استنتاجك.
- 8-5 ارسم مخطط المدار الجزيئي-سطح الطاقة لأيون OH^- ، ضمن رسومات أشكال مدارات وعدد الإلكترونات في كل من المدارات. إذا توافر برنامج لحساب المدارات الجزيئية، استخدمه لتثبيت توقعاتك أو لتعليل اختلافها.
- 9-5 يقوم الميثيلين، CH_2 ، بدور مهم في العديد من التفاعلات. أحد الأشكال المحتملة للميثيلين هو خطي.
 أ) صمم مخطط المدار الجزيئي-سطح الطاقة لهذا الصنف. ضمن رسومات مدارات الزمرة، واذكر كيف يتأثر مع مدارات الكربون الملائمة.
 ب) هل يكون الميثيلين الخطي دايامغناطيسياً أم بارامغناطيسياً بحسب توقعك؟

- 10-5 في الحالة الغازية، يكون BeF_2 جزيئات أحادية خطية. ارسم مخطط المدار الجزيئي-سطح الطاقة للجزيء BeF_2 ، مبيئاً بوضوح أي المدارات الذرية تساهم في الرابطة وأياً غير الرابطة.
- 11-5 للمركب XeF_2 :
- (أ) ارسم مدارات الزمرة لغللاف التكافؤ لذرات الفلور (مع محاور z متسامتة مع محور الجزيء).
- (ب) لكل من مدارات الزمرة، حدد أيًا من مدارات الزينون الأخيرة s ، p ، و d تكون مناسبة التماثل للتأثر والرابطة.
- 12-5 ارسم مخطط المدار الجزيئي-سطح الطاقة لجزيء الأوزون، O_3 ، تحت كل من الظروف التالية:
- (أ) دون ائتلاف المدارات s و p .
- (ب) حدّد التغيرات في طاقات المدار الجزيئي التي يمكنك أن تتوقعها عند ائتلاف مدارات s و p .
- 13-5 تمت ملاحظة الأيون H_3^+ ، ولكن شكله تعرض لبعض الجدل. ارسم مخطط المدار الجزيئي-سطح الطاقة لأيون H_3^+ ، بافتراض الشكل الحلقي. (المسألة للشكل الخطي نفسها معطاة في مسألة 4-5).
- 14-5 صف الرابطة في SO_3 باستخدام نظرية المجموعات لإيجاد المدارات الجزيئية. ضمّن كلاً من مدارات σ و π ، وحاول وضع مدارات الناتجة في ترتيب تقريبي في الطاقة. (النتيجة الفعلية أكثر تعقيداً بسبب ائتلاف مدارات، ولكن الوصف المبسط يمكن أن يوجد بالطرق المذكورة في هذا الفصل.)
- 15-5 استخدم براهين المدار الجزيئي لتفسير أشكال SCN^- ، و OCN^- ، و CNO^- ، وقارن النتائج مع صور الألكترونات النقطية المذكورة في الفصل 3.
- 16-5 يرتبط كل من أيون الثيوسيانات والسيانات مع H^+ من خلال ذرات النيتروجين (HNCS ، و HNCO)، ولكن SCN^- يكون روابط مع أيونات فلزات من خلال النيتروجين أو الكبريت اعتماداً على بقية الجزيء. ما دلالة ذلك حول الأهمية النسبية مدارات S و N في المدارات الجزيئية لأيون SCN^- (مساعدة: انظر النقاش للرابطة في CO_2).
- 17-5 يمكن لأيون الثيوسيانات، SCN^- ، أن يكون روابط للفلزات خلال أي من S أو N (مسألة 5-16). ماذا سيكون الاحتمال القوي في حالة السيانيد، CN^- ، ليكون روابط للفلزات من خلال N أو C ؟
- 18-5 المتشكلات الأيونية، NSO^- (ثيازات، thiazate)، و SNO^- (ثيونيتريت، thionitrite)، تم تعريفهما بواسطة S. P. So, Inorg. Chem., 1989, 28, 2888.
- (أ) على أساس أشكال الطنين لهذه الأيونات، استنتج أيًا منها يمكن أن يكون أكثر استقراراً.
- (ب) ارسم الأشكال التقريبية للمدارات π و π^* لهذين الأيونين.
- (ج) توقع أي أيون يمكن أن يحتوي أقصر رابطة $N-S$ ، وأيًا منها يمكن أن يحتوي أعلى طاقة اهتزاز شد $N-S$ ؟ (الروابط الأقوى لها أعلى طاقة اهتزازات).
- 19-5 يحتوي جزيء SF_4 تماثل C_{2v} . استنتج مخططات التهجين المحتملة لذرة الكبريت في SF_4 .
- 20-5 لتأخذ جزيء الهرم الرباعي AB_5 . وباستخدام جدول الصفة C_{4v} ، حدد مخططات التهجين المحتملة للذرة المركزية A . أي من هذه المخططات أكثر احتمالية.
- 21-5 في الكيمياء التناسقية، يوجد العديد من أصناف المربع المستوي المعروفة (مثلاً، PtCl_4^{2-}). لجزيء مربع مستو، استخدم جدول الصفة المناسب لتحديد أنواع التهجين المحتملة لفلز محاط بأربع ليجندات على نمط مربع مستو (اهتم بالهجين المستخدمة في رابطة σ فقط).
- 22-5 للجزيء PCl_5 :
- (أ) حدد الأنواع المحتملة لمدارات التهجين التي يمكن أن تستخدم بواسطة P لتكوّن روابط σ لخمس ذرات Cl ، باستخدام جدول الصفة للزمرة لجزيء PCl_5 .
- (ب) ما أنواع الهجين التي يمكن أن تستخدم في الرابطة لذرات الكلور الرأسية (axial) ولذرات الكلور الأفقية (equatorial)؟
- (ج) بالاعتماد على جوابك في الفرع (ب)، فسّر المشاهدة التجريبية: الروابط $P-Cl$ الرأسية (219 pm) أطول من الروابط الأفقية (204 pm).

23-5 صف الرابطة في أيون الكبريتيت، SO_3^{2-} ، بمصطلحات صور إلكترون-نقطة المذكورة في الفصل 3، ضمن الوصف اختزال الشحنات المتعارفة قدر المستطاع، ثم بمصطلحات المدارات الجزيئية، وأخيراً، باستخدام خليط تساهمي-أيوني الجمعي والموصوف بواسطة L. Suidan, J. K. Badenhop, E. D. Glendening, and F. Weinhold, J. Chem. Educ., 1995, 72, 583.

24-5 يحتوي الدايبوران، B_2H_6 ، الشكل الموضح. باستخدام المدارات الجزيئية (وتوضيح المدارات المناسبة على B و H التي تتكون منها المدارات الجزيئية)، فسّر كيف يمكن للهيدروجين أن يكون جسوراً بين ذرتي B. (هذا النوع من الروابط سيناقش في الفصل 8.)



25-5 على الرغم من أن أيون Cl_2^+ لم يتم فصله، إلا أنه لوحظ في الحالة الغازية باستخدام مطيافية UV. محاولة تحضير هذا الأيون بواسطة تفاعل Cl_2 مع IrF_6 لم تنتج Cl_2^+ ، ولكنها أنتجت الأيون المستطيل Cl_4^+ . (المرجع: S. Seidel and K. Seppelt. Angew. Chem. Int. Ed., 2000. 39. 3923)

(أ) قارن مسافة الرابطة وطاقة الرابطة لأيون Cl_2^+ مع Cl_2 .
 (ب) علل الرابطة في Cl_4^+ . يحتوي هذا الأيون على رابطتين $Cl-Cl$ قصيرتين واثنتين أطول كثيراً. هل تتوقع أن تكون مسافة $Cl-Cl$ القصيرة في Cl_4^+ أطول أم أقصر من مسافة $Cl-Cl$ في Cl_2^+ ؟ فسّر
 26-5 يوصف BF_3 عادة كجزيء فيه البورون ناقص الإلكترون، وعدد الإلكترونات ستة. وعلى الرغم من ذلك، يمكن رسم أشكال الطنين حيث البورون له ثمانية إلكترونات، مع إلكترونات π مزاحة.
 (أ) ارسم هذه الأشكال.

(ب) أوجد المدار الجزيئي في الشكل 5-33 الذي يظهر هذه الإزاحة، وفسّر اختيارك.
 (ج) BF_3 حمض لويس تقليدي، يستقبل زوج إلكترونات من جزيئات لها أزواج حرة. أوجد المدار في الشكل 5-33 الذي سيكون هو المستقبل، وفسّر اختيارك المتضمن سبب كونه مستقبلاً جيداً للإلكترونات.
 (د) ما العلاقة بين المدارات المعينة في كل من فرع (ب) و (ج)؟

الأسئلة التالية تتطلب استخدام برامج التصميم الجزيئي.

27-5 حدّد الزمرة النقطية للمدارات الجزيئية: $1a_2$ ، و $2a_2$ ، و $1a_2'$ ، و $1e$ المذكورة في الشكل 5-33.

(أ) استخدم برامج التصميم الجزيئي لحساب مدارات BF_3 الجزيئية ومشاهدتها.

(ب) اطبع مساهمات المدارات الذرية للمدارات الذرية في المدارات الجزيئية: $4a_1'$ ، و $1a_2$ ، و $1a_2'$ ، و $2a_2$ ، مثبتاً (إن استطعت) التجميعات الموضحة في الشكل 5-33.

28-5 تكون الأيونات والجزيئات NO^+ ، و CN^- ، و CO ، و N_2 ، متسلسلة أيزوالكترونية. تغيير الشحنات النووية سيغير أيضاً مستويات الطاقة الجزيئية للمدارات المتكوّنة من مدارات $2p$ الذرية ($1\pi^*$ ، و 3σ ، و 1π). استخدم برامج التصميم الجزيئي لعمل الآتي:

(أ) حساب أشكال هذه المدارات الجزيئية الثلاثة وعرضها لكل صنف (تم ذكر CO و N_2 في هذا الفصل).
 (ب) قارن بين أشكال كل من مدارات كل صنف (مثلاً، أشكال مدارات 1π لكل صنف). ما الاتجاه الذي تلاحظه؟

(ج) قارن بين طاقات هذه المدارات. في أي منها تلاحظ وجود ائتلاف؟

29-5 احسب واعررض المدارات للجزيء الخطي BeH_2 . وشرح دورها في توضيح التأثير لمدارات الزمرة الخارجية مع المدارات التي على الذرة المركزية.

30-5 احسب واعررض المدارات للجزيء الخطي BeF_2 . قارن المدارات وتأثيراتها مع تلك التي لجزيء BeH_2 من المسألة 29-5. بالتحديد، حدّد مدارات الزمرة الخارجية التي لا تتأثر مع مدارات على الذرة المركزية.

31-5 يعد أيون الأزيد، N_3^- ، مثلاً آخر على صنف خطي ثلاثي الذرات. احسب واعررض المدارات لهذا الأيون وقارن بين المدارات الثلاثة الممتلئة الأعلى طاقة مع مدارات الجزيء BeF_2 . كيف تختلف مدارات الزمرة الخارجية في تأثيراتها عن تأثيرات مدارات الذرة المركزية؟ كيف تقارن هذه المدارات مع مدارات CO_2 ؟

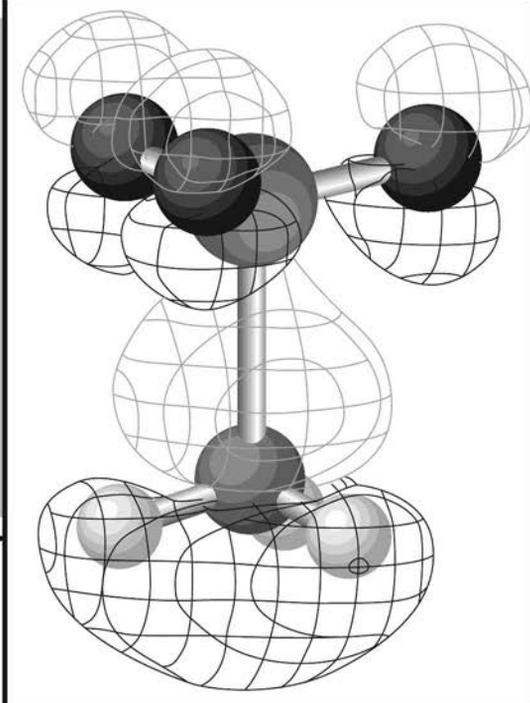
32-5 (أ) احسب واعررض المدارات الجزيئية لأيون H_3^+ الخطي والحلقي.

(ب) أيها أكثر استقراراً؟

الفصل

6

كيمياء الأحماض والقواعد والمناح والمستقبل



يعدّ مفهوم الأحماض والقواعد مهمًا منذ العصور القديمة. حيث استعمل لربط كمية كبيرة من البيانات وللتنبؤ بالتوجهات. وقد وصف جنسن¹ نهجًا مفيدًا في مقدمة كتابه عن مفهوم الحمض وقاعدة لويس.

1-6

مفاهيم الأحماض والقواعد كمفاهيم منظمة

..... تحتل مفاهيم الأحماض والقواعد مكانة ضبابية نوعًا ما في البناء المنطقي للكيمياء. فهي ليست حقائق أو نظريات بالمعنى الدقيق للكلمة، كما أنها ليست «صحيحة» أو «خطأ» بصورة قاطعة، وإنما هي تعريفات تصنيفية أو تشبيهات تنظيمية. وقد تكون مفيدة، أو غير مفيدة. وتعريفات الأحماض والقواعد تعكس دائمًا الحقائق والنظريات الحالية في الكيمياء عند صياغتها. ومن الضرورة أن تتطور وتتغير كلما تطورت وتغيرت الحقائق والنظريات نفسها.

وقد أدى تغيير التعريفات المشروحة في هذا الفصل عمومًا إلى نهج مفيد أكثر شمولية لمفاهيم الأحماض والقواعد. ويهتم معظم هذا الفصل بتعريف لويس وتفسيره الأكثر حداثة على أساس المدارات الجزيئية وتطبيقه في الكيمياء غير العضوية.

1-1-6 نبذة تاريخية

عرفت كيمياء الأحماض والقواعد عمليًا في العصور القديمة، وتطورت تدريجيًا خلال زمن الكيمياءيين القدماء. وقد اشتملت الملاحظات التجريبية خلال المراحل المبكرة لتطوير نظرية الأحماض والقواعد، على مذاق الحمض للأحماض، والمذاق المر للقواعد، وتغيرات ألوان الكواشف بسبب الأحماض والقواعد، وكذلك تفاعلها لتكوين أملاح. وتضمنت التفسيرات الجزيئية فكرة أن الأحماض جميعها تحتوي على أكسجين (تكون أكاسيد النيتروجين، والفسفور، والكبريت، والهالوجينات أحماضًا في الماء). ولكن بحلول القرن التاسع عشر، تم معرفة العديد من الأحماض التي لا تحتوي على أكسجين. وقد عرف ليبيج عام 1838 الأحماض بأنها "مركبات تحتوي على هيدروجين، بحيث يستبدل بفلز"²، وهذا التعريف ما يزال يعمل بشكل جيد في أحيان عديدة.

¹W. B. Jensen, *The Lewis Acid-Base Concepts*, Wiley-Interscience, New York, 1980, p.vii.

²R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, 2nd ed., Cornell University Press, Ithaca, Ny, 1973. p. 9.

الجدول 1-6
مقارنة بين تعريفات الأحماض والقواعد.

أمثلة		التعريفات		التاريخ	الوصف
قاعدة	حمض	قاعدة	حمض		
NaOH	SO ₃	تتفاعل مع الحمض	أكسيد N أو P أو S	~1776	لافوزيه
NaOH	HNO ₃	تتفاعل مع الحمض	إمكانية إحلال فلز مكان H	1838	ليبيج
OH ⁻	H ⁺	يكون أيون الهيدروكسيد	يكون أيون الهيدرونيوم	1894	أرهينيوس
H ₂ O	H ₃ O ⁺	مستقبل لأيون الهيدروجين	مانح لأيون الهيدروجين	1923	برونستد - لوري
OH ⁻	H ₂ O				
NH ₃	NH ₄ ⁺				
NH ₃	Ag ⁺	مانح لزوج إلكترونات	مستقبل لزوج إلكترونات	1923	لويس
NH ₃	BF ₃	نيوكليوفيل (مانح لزوج إلكترونات)	إلكتروفيل (مستقبل لزوج إلكترونات)	1932	أنجولد - روبنسون
CaO	SiO ₂	مانح لأيون الأكسيد	مستقبل لأيون الأكسيد	1939	لويس - فلود
Na	Cl ₂	مانح للإلكترونات	مستقبل للإلكترونات	1939	أوزانوفيتش
BrF ₄ ⁻	BrF ₂ ⁺	أيون مذبذب سالب	أيون مذبذب موجب	1950s	نظام المذبذب
NH ₃	BF ₃	HOMO للمستقبل	LUMO للمانح	1960s	المدارات الأمامية

وعلى الرغم من اقتراح العديد من تعريفات الأحماض والقواعد التي أثبتت أنها مفيدة في أنواع محددة من التفاعلات، إلا أنه قد تم تبني القليل منها فقط للاستعمال العام. ومنها المنسوبة إلى أرهينيوس (والمستندة إلى تكوين أيونات الهيدروجين والهيدروكسيد) وبرونستد - لوري (المانح والمستقبل لأيون الهيدروجين) ولويس (المانح والمستقبل لزوج إلكترونات). ولم يحظ إلا القليل من التعريفات الأخرى بالاهتمام، أو أنها كانت مفيدة فقط في نطاق ضيق من الحالات. فمثلاً، استند تعريف لويس - فلود³ إلى أيون الأكسيد O²⁻ بوصفه الوحدة المنقولة بين الأحماض (المستقبل لأيون الأكسيد) والقواعد (المانحة لأيون الأكسيد). واقترح تعريف أوزانوفيتش⁴ أن أي تفاعل يؤدي لملح (بما فيها تفاعلات الأكسدة والاختزال) يجب اعتباره كتفاعل حمض وقاعدة. وشمل هذا التعريف التفاعلات جميعها تقريباً، وتم انتقاده بسبب هذا المنهج الشامل. ونادراً ما يستعمل تعريف أوزانوفيتش هذه الأيام، لكنه يوائم طريقة المدارات الأمامية المشروحة في البند 2-6-5. إن نهج أنجولد⁵ وروبنسون⁶ للإلكترونات والنيوكليوفيلات، المستخدم في الكيمياء العضوية، هو في الأساس نظرية لويس بمصطلحات تتعلق بالتفاعلية (المواد الإلكترونية هي أحماض والمواد النيوكليوفيلية هي قواعد). وسيتم لاحقاً في هذا الفصل شرح طريقة أخرى وهي امتداد لنظرية لويس اعتماداً على المدارات الأمامية. ويلخص جدول 1-6 بعض هذه التعريفات للأحماض والقواعد.

2-6 1-2-6 مفهوم أرهينيوس

تم تفسير كيمياء الأحماض والقواعد أولاً بصورة مرضية اعتماداً على المصطلحات الجزيئية بعد أن أثبت استوالد وأرهينيوس وجود الأيونات في المحاليل المائية في 1880 - 1890 (حاز أرهينيوس على جائزة نوبل في الكيمياء عام 1903 تقديراً لنظريته، وذلك بعد جدل كبير وصعوبات مهنية). وتكون أحماض أرهينيوس - كما عرفت في ذلك

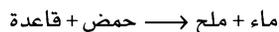
³H. Kux, *Z. Electrochem.*, 1939, 45, 303; H. Flood and T. Förland, *Acta Chem. Scand.*, 1947, 1, 592, 718; W. B. Jensen, *The Lewis Acid-Base Concepts*, Wiley-Interscience, New York, 1980, pp. 54-55.

⁴M. Usanovich, *Zh. Obshch. Khim.*, 1939, 9, 182; 182; H. Gehlen, *Z. Phys. Chem.*, 1954, 203, 125; H.L. Finston and A.C. Rychman, *A New View of Current Acid-Base Theories*, John Wiley & Sons, New York, 1982, pp. 140-146.

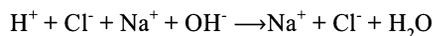
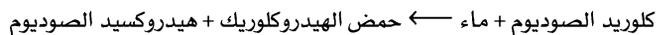
⁵C.K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1933, 1120; *Chem. Rev.*, 1934, 15, 225; *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953, Chapter V; W. B. Jensen, *The Lewis Acid-Base Concepts*, Wiley-Interscience, New York, 1980, pp. 58-59.

⁶R. Robinson, *Outline of an Electrochemical (Electronic) Theory of the Course of organic Reactions*, Institute of Chemistry, London, 1932, pp. 12-15; W. B. Jensen, *The Lewis Acid-Base Concepts*, Wiley-Interscience, New York, 1980, pp. 58-59.

الوقت - أيونات الهيدروجين (غالباً ما تدعى حالياً بأيونات الهيدرونيوم أو الأكسونيوم H_3O^+) في المحاليل المائية، في حين تكون قواعد أرهينيوس أيونات الهيدروكسيد في المحاليل المائية. كما أن تفاعل أيونات الهيدروجين مع أيونات الهيدروكسيد يكون الماء، وهو التفاعل الكوني بين الأحماض والقواعد المائية. وتكون الأيونات المصاحبة لأيونات الهيدروجين والهيدروكسيد ملحاً. لذا يكتب تفاعل أحماض وقواعد أرهينيوس كما يلي:



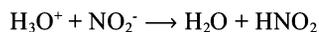
فعلى سبيل المثال:



ويعمل هذا التفسير جيداً في المحاليل المائية، ولكنه غير كافٍ للمحاليل غير المائية، ولا لتفاعلات الغازات والحالة الصلبة التي قد لا يوجد فيها H^+ أو OH^- ، فتكون تعريفات برونستد وليس مناسبة أكثر للاستخدام العام.

2-2-6 مفهوم برونستد - لوري

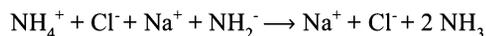
عرف برونستد⁸ ولوري⁹ في 1923 الحمض بأنه: النوع الذي لديه قابلية فقد أيون من الهيدروجين، والقاعدة بأنها: النوع الذي لديه قابلية كسب أيون من الهيدروجين⁷. وقد وسع هذا التعريف من قائمة أرهينيوس للأحماض والقواعد لتشمل الغازات HCl و NH_3 إضافة للعديد من المركبات الأخرى. وقدم هذا التعريف أيضاً مفهوم الأحماض والقواعد المرافقة باختلافها فقط في وجود أو عدم وجود بروتون، كما وصف التفاعلات جميعها التي تحدث بين حمض قوي وقاعدة لتكوين حمض ضعيف وقاعدة:



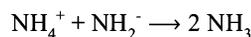
حمض 2 قاعدة 1 حمض 1 قاعدة 2 حمض 1

القاعدة	الحمض
H_2O	H_3O^+
NO_2^-	HNO_2

فيتفاعل HCl و NaOH في الماء كتفاعل الحمض H_3O^+ والقاعدة OH^- لتكوين الماء الذي هو القاعدة المرافقة لـ H_3O^+ والحمض المرافق لـ OH^- . توازي التفاعلات في المذيبات غير المائية تلك المائية باحتوائها على هيدروجينات قابلة للتأين. ففي الأمونيا السائلة، بوصفها مثلاً على هذه المذيبات، يتفاعل مع NH_4Cl ، أي NH_4^+ كحمض و NH_2^- كقاعدة لتكوين NH_3 التي تتصرف كحمض مرافق وقاعدة مرافقة.



والتفاعل النهائي:



قاعدة مرافقة قاعدة حمض
وحمض مرافق

⁷ يدعى H_3O^+ بأيون الهيدرونيوم، وذلك في الممارسات الأمريكية. ويوصي الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية IUPAC حالياً باستخدام اسم الأكسونيوم. استعملت الصيغة المختصرة H^+ في العديد من المعادلات والتي يوصي IUPAC باستعمال مصطلح هيدرون أو أيون هيدروجين لها وليس بروتوناً.

⁸J. N. Bronsted, Rec. Trav. Chem., 1923, 42, 718.

⁹T. M. Lowry, Chem. Ind. (London), 1923, 42, 43.

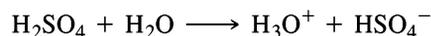
ويفضل اتجاه التفاعل في أي مذيب دائماً تكون أحماض وقواعد أضعف من تلك المتفاعلة. ففي المثالين أعلاه، فإن H_3O^+ هو حمض أقوى من HNO_2 وأيون الأميد هو قاعدة أقوى من الأمونيا (وأيون الأمونيوم حمض أقوى من الأمونيا). لذا تفضل هذه التفاعلات تكوين HNO_2 وأمونيا.

3-2-6 مفهوم نظام المذيب

تطلب المحاليل غير المائية اللابروتونية نهجاً مشابهاً، ولكن بتعريف مختلف للحمض والقاعدة. وينطبق تعريف نظام المذيب على أي مذيب قد يتفكك إلى أيون موجب (cation، كاتيون) وأيون سالب (anion، أنيون) (تفكك ذاتي)، حيث يكون الأيون الموجب الناتج من التفكك الذاتي للمذيب حمضاً، في حين يكون الأيون السالب الناتج من التفكك للمذيب قاعدة. وتعدّ المواد المذابة التي تزيد تركيز الأيون الموجب أحماضاً، أما المواد المذابة التي تزيد تركيز الأيون السالب فتعدّ قواعد. والماء هو نظام المذيب التقليدي الذي يخضع لتفكك ذاتي:



وبحسب تعريف نظام المذيب، فإن الأيون الموجب H_3O^+ هو الحمض، والأيون السالب OH^- هو القاعدة. فمثلاً في التفاعل:

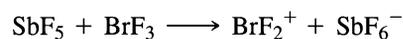


يزيد حمض الكبريتيك تركيز أيون الهيدرونيوم، ويكون حمضاً بحسب أي من التعريفات الثلاثة المعطاة.

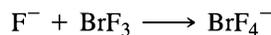
ويمكن استخدام نهج نظام المذيب مع المذيبات التي لا تحتوي على هيدروجين. فعلى سبيل المثال، يخضع BrF_3 أيضاً للتفكك الذاتي:



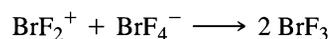
وتعدّ المواد المذابة التي تزيد تركيز الحمض BrF_2^+ أحماضاً. فمثلاً يكون SbF_5 حمضاً في BrF_3 :



في حين تعدّ المواد المذابة التي تزيد تركيز KF قواعد مثل BrF_4^- :



وتكون تفاعلات الأحماض والقواعد في مفهوم نظام المذيب معكوس التفكك الذاتي:



ويمكن مقارنة تفاعلات أرهينيوس وبرونستد - لوري، ونظام المذيب كما يلي:

أرهينيوس: حمض + قاعدة ← ملح + ماء.

برونستد: حمض + 1 قاعدة 2 ← قاعدة + 1 حمض 2.

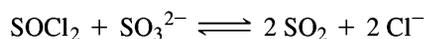
نظام المذيب: حمض + قاعدة ← مذيب.

تمرين 1-6

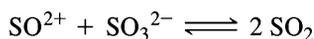
يخضع IF_5 للتفكك الذاتي إلى IF_4^+ و IF_6^- . وقد يتصرف SbF_5 كحمض و KF كقاعدة عند ذوبانه في IF_5 . اكتب معادلات كيميائية موزونة لهذه التفاعلات.

يعطي جدول 2-6 بعض الخصائص للمذيبات المألوفة، بحيث إن pK_{ion} هو ثابت التفكك الذاتي للمذيب النقي. وهو يشير من بين هذه الأحماض إلى أن حمض الكبريتيك يتفكك بشكل أكبر من أي من الأحماض الأخرى، وأن الأسيتونيترييل يتفكك ذاتياً بشكل أقل من المذيبات الأخرى. وتوفر درجات الغليان المعطاة تقديراً للظروف التي يستعمل عندها كل مذيب.

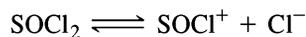
وينبغي توخي الحذر عند تفسير هذه التفاعلات؛ فعلى سبيل المثال، يتفاعل $SOCl_2$ و SO_3^{2-} كحمض وقاعدة في المذيب SO_2 ، بحيث يكون التفاعل على الأرجح:



وقد كان الاعتقاد في البداية أن $SOCl_2$ يتفكك، ويتفاعل SO_3^{2-} الناتج مع SO_3^{2-}



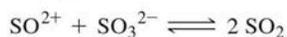
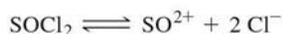
ومع ذلك، يجب أن يؤدي التفاعل العكسي إلى تبادل ذرات الأكسجين بين SO و $SOCl_2$ ولكن لم تتم ملاحظة أي منها¹⁰. وما تزال تفاصيل تفاعل $SOCl_2$ مع SO_3^{2-} مشكوكاً بها. ولكنها قد تشمل تفكك كلوريد واحدة فقط، مثل:

الجدول 2-6
خواص المذيبات

المذيبات البروتينية				
المذيب	الأيون الموجب الحمضي	الأيون السالب القاعدي	pK_{ion} (25° C)	درجة الغليان (° C)
حمض الكبريتيك H_2SO_4	$H_3SO_4^+$	HSO_4^-	3.4 (10°)	330
فلوريد الهيدروجين HF	H_2F^+	HF_2^-	~12 (0°)	19.5
الماء H_2O	H_3O^+	OH^-	14	100
حمض الخل CH_3COOH	$CH_3COOH_2^+$	CH_3COO^-	14.45	118.2
ميثانول CH_3OH	$CH_3OH_2^+$	CH_3O^-	18.9	64.7
أمونيا NH_3	NH_4^+	NH_2^-	27	-33.4
أسيتونيتريل CH_3CN	CH_3CNH^+	CH_2CN^-	28.6	81
المذيبات البروتينية				
المذيب	درجة الغليان (° C)			
ثاني أكسيد الكبريت SO_2	-10.2			
رابع أكسيد ثنائي النيتروجين N_2O_4	21.2			
بيرادين C_5H_5N	115.5			
ثالث بروميد البروم BrF_3	127.6			
ديجاليم $CH_3(OCH_2CH_2)_2OCH_3$	162			

المصدر: W. L. Jolly, *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1970, pp. 99–101. Data for many other solvents are also given by Jolly.

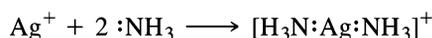
¹⁰W. L. Jolly, *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1970, pp. 108–109; R. E. Johnson, T. H. Norris, and J. L. Huston, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 3052.

تمرين 6-2: أثبت أن عكس التفاعلات:


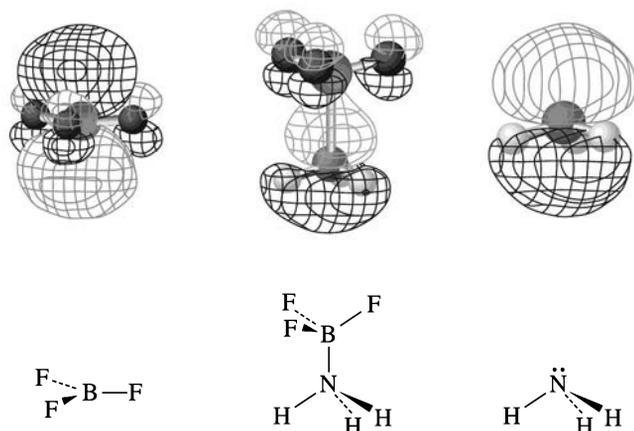
يجب أن يؤدي إلى تبادل ذرة أكسجين بين SOCl_2 و SO_2 إذا احتوت أي منها ابتداءً على ^{18}O .

4-2-6 مفهوم لويس

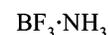
عرف لويس¹¹ القاعدة بأنها مانحة لزوج الإلكترونات، والحمض بأنه مستقبل لزوج الإلكترونات. يوسع هذا التعريف القائمة لتشمل أيونات الفلزات وغيرها من مستقبلات زوج الإلكترونات كأحماض، كما توفر إطاراً مفيداً للتفاعلات غير المائية. وستستخدم معظم أوصاف الأحماض والقواعد في هذا الكتاب تعريف لويس الذي يشمل تعريفات برونستد - لوري ونظام المذيب. يتضمن تعريف لويس التفاعل التالي، إضافة لكل التفاعلات التي تم مناقشتها سابقاً:



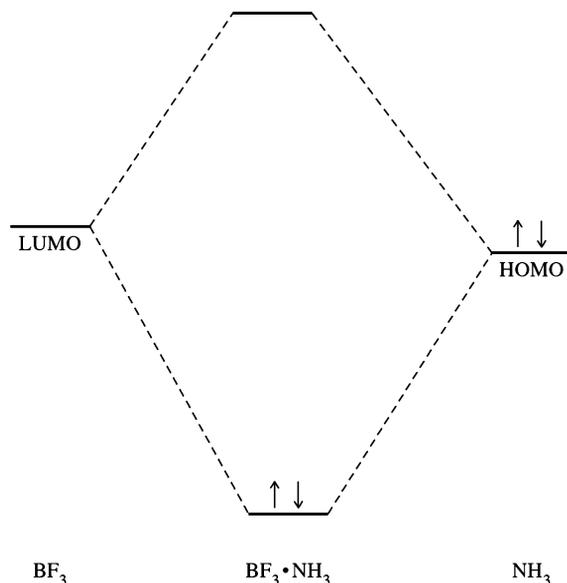
بحيث يكون أيون الفضة (أو أي أيون موجب آخر) حمضاً، ويكون الأمونيا (أو أي مانح آخر لزوج الإلكترونات) قاعدة. ويدعى ناتج مثل هذا التفاعل بناتج الإضافة (adduct)، وهو ناتج تفاعل حمض وقاعدة لويس لتكوين تركيبة جديدة. ويعدّ ناتج الإضافة بين ثلاثي فلوريد البورون - الأمونيا $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ مثلاً آخر. إن لجزيء BF_3 الموصوف في البنود 3-1-4 و 3-2-3 و 5-4-5، بناءً مثلثاً مستويًا مع القليل من صفة الرابطة المضاعفة في كل رابطة B-F. وتكون ذرة البورون في BF_3 موجبة تماماً؛ بسبب أن الفلور هو العنصر الأكثر كهروسالبية، وكثيراً ما توصف بأنها ناقصة إلكترونياً. ويختلط الزوج الحر في HOMO لجزيء الأمونيا مع LUMO الفارغ في BF_3 ، والذي يحتوي على فصوص مدار فارغة كبيرة جداً على البورون، لتكوين ناتج إضافة. ويبين الشكل 6-1 رسماً للمدارات الجزيئية المشتركة، أما الشكل 6-2 فيظهر مستويات الطاقة لهذه المدارات. وتكون روابط B-F في المركب الناتج منحنية بعيداً عن الأمونيا بشكل رباعي الأوجه تقريباً حول البورون. وتوصف البنود 6-2-5 ولغاية 6-2-8 تأثيرات مشابهة، بحيث يتم منح الإلكترونات أو استقبالها بشكل كلي (تفاعلات الأكسدة والاختزال) أو بشكل مشترك، كما في هذا التفاعل.



الشكل 6-1 ترابط المانح والمستقبل في



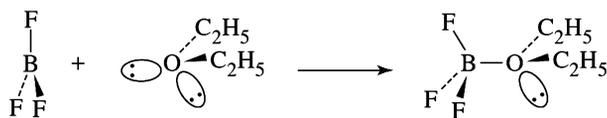
¹¹G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog, New York, 1923, pp. 141-142; *J. Franklin Inst.*, 1938, 226, 293.



الشكل 2-6 مستويات الطاقة في ناتج الإضافة
BF₃·NH₃

إن ناتج الإضافة ثلاثي فلوريد البورون - ثنائي إيثيل أثير BF₃·O(C₂H₅)₂ هو مثال آخر لنواتج الإضافة الشائعة، ويستعمل عادة في التحضير. وترتبط أزواج الإلكترونات الحرة على أكسجين ثنائي إيثيل أثير مع البورون. وتكون النتيجة ارتباط أحد الأزواج الحرة مع البورون، مغيراً الشكل حول ذرة B من مستوي رباعي الأوجه تقريباً، كما يبين ذلك الشكل 3-6. ونتيجة لذلك فإن BF₃ بدرجة الغليان -99.9°C، وثنائي إيثيل أثير، بدرجة غليان 34.5°C، يكونان ناتج إضافة بدرجة غليان تتراوح بين 125°C و 126°C (يتفكك إلى مكوناته عند هذه الدرجة). فالنتيجة الشائعة لمثل هذه التفاعلات هي رفع درجة الغليان بصورة كبيرة.

تدعى نواتج إضافة حمض وقاعدة لويس بالمركبات التناسقية (تدعى الروابط المتكونة من إلكترونين من ذرة واحدة بالروابط التناسقية). وستناقش كيمياء هذه المركبات في الفصول من التاسع وحتى الرابع عشر.

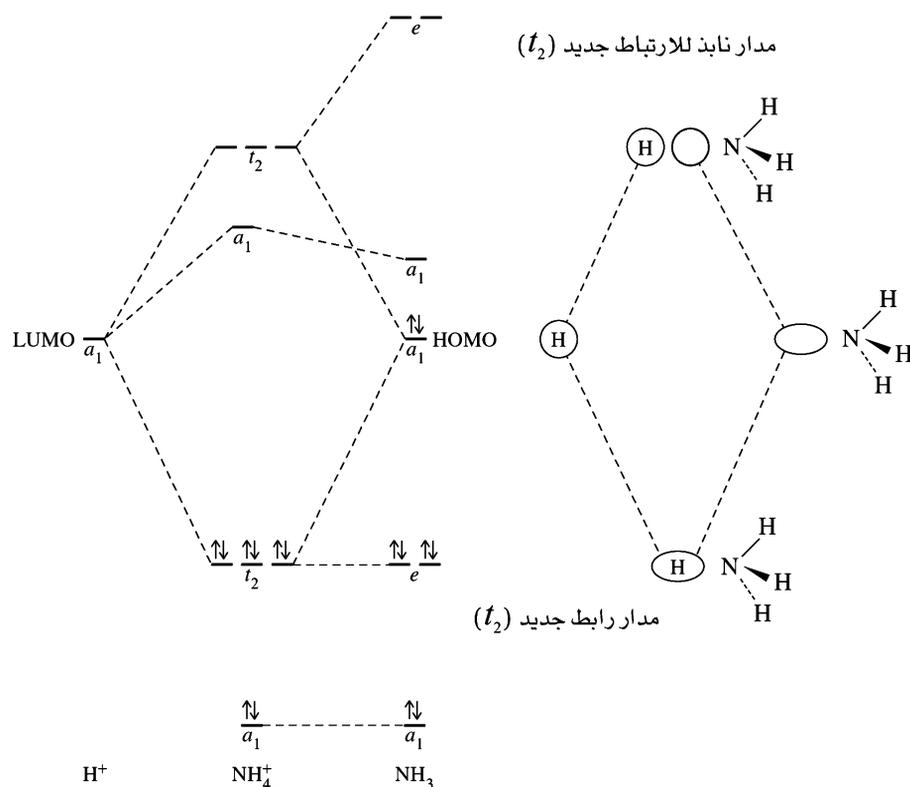


الشكل 3-6 ناتج إضافة ثلاثي فلوريد البورون - إثير

5-2-6 المدارات الأمامية وتفاعلات الأحماض والقواعد¹²

يستعمل وصف المدارات الجزيئية لتفاعلات الأحماض والقواعد المذكورة في البند 4-2-6. المدارات الجزيئية الأمامية (وهي الحدود المأهولة والخالية) ويمكن توضيحها بالتفاعل البسيط $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{NH}_4^+$. ففي هذا التفاعل، يتحد مدار a1 المحتوي على زوج حر من الإلكترونات في جزيء الأمونيا (انظر الشكل 5-31) مع مدار 1s فارغ من أيون الهيدروجين ليكون مدارات الربط وناطقة للارتباط. ويستقر الزوج الحر في مدار a1 في NH₃ بهذا التأثير، كما يبين ذلك الشكل 4-6. لأيون NH₄⁺ بناء المدارات الجزيئية للميثان CH₄ نفسه بأربعة مدارات ربط NH₃ وأربعة مدارات ناطقة للارتباط (a₁ و t₂ أيضاً). ويعطي ائتلاف مدارات NH₃ + H⁺ السبعة مدار H الحر مصاحباً

¹²W. B. Jensen, *The Lewis Acid-base Concepts*, Wiley-Interscience, New York, 1980, pp. 112-155.



الشكل 4-6 مستويات طاقة المدارات :-



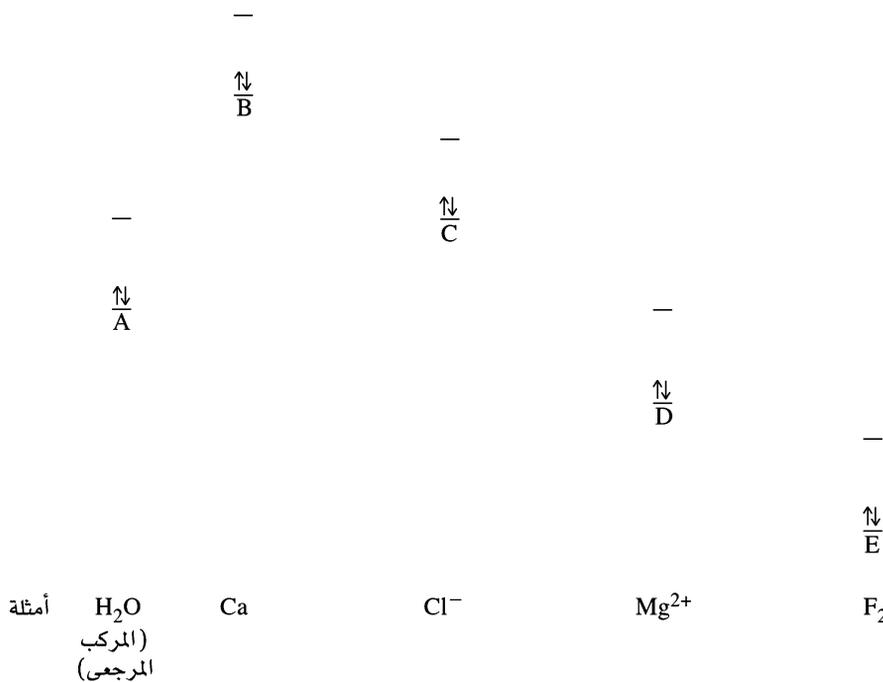
لتغير التماثل من a_1 إلى a_2 مدارات H^+ الثمانية. وعندما توضع إلكترونات التكافؤ الثمانية في هذه المدارات، يدخل زوج واحد في مدار الربط a_1 . وثلاثة أزواج في مدارات الربط t_2 . وتكون النتيجة تقليل الطاقة؛ لأن نابذًا للارتباط a_1 يصبح t_2 الرابط، مما يجعل NH_3 الناتج أكثر استقرارًا من كل من H_3 و NH_3 منفردين. ويعد هذا مثالاً على ائتلاف HOMO من القاعدة NH_3 مع LUMO من الحمض H^+ ، مصحوبًا بتغير في التماثل لتكوين مجموعة جديدة من المدارات أحدها رابط والآخر نابذ للارتباط.

وفي معظم تفاعلات الأحماض والقواعد يكوّن ائتلاف HOMO – LUMO مدارات HOMO و LUMO جديدة للناتج.

يمكننا أن نرى المدارات التي يسمح شكلها بالتداخل بشكل كبير، والتي تكون طاقتها متماثلة، وتكوّن مدارات ربط مفيدة ومدارات أخرى مضادة للربط. ومن جهة أخرى، إذا لم يكن ائتلاف المدارات ذا ائتلاف مفيد، فلن تكون هناك إمكانية للترابط أبدًا (كما هو مبين في الفصل الخامس). وبالتالي لا يستطيعان تكوين نواتج أحماض وقواعد¹³. وحتى بتطابق أشكال المدارات، فقد يحدث العديد من التفاعلات، اعتمادًا على الطاقات النسبية. فقد تتصرف مادة ما بوصفها مؤكسدًا أو حمضًا، أو قاعدة، أو مختزلًا، أو اعتمادًا على المادة المتفاعلة الأخرى.

ويبين الشكل 5-6 هذه الاحتمالات. وعلى الرغم من أن التوقعات على أساس هذه التفاعلات قد تكون صعبة عندما لا تكون طاقات المدارات معروفة، إلا أنها ما تزال قادرة على توفير خلفية مفيدة لهذه التفاعلات.

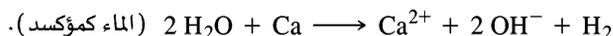
¹³ في بعض الحالات، قد لا تحتوي المدارات ذات الشكل والطاقة المطلوبين على HOMO. ويجب تذكر هذه الإمكانية دائمًا. فعندما يحدث هذا، فإن HOMO يكون عادة زوجًا حرًا، وليس له الشكل المطلوب للترابط مع الحمض.



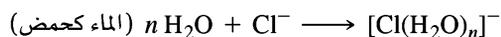
الشكل 5-6 تأثيرات HOMO – LUMO

(Adapted with permission المرجع: from W. B. Jensen, *The Lewis Acid-Base Concepts*, Wiley-Interscience, New York, 1980, Figure 4-6, p. 140. Copyright © 1980, John Wiley & Sons, Inc. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

تم أخذ المادة المتفاعلة A كمرجع؛ والماء مثال جيد. إن مدارات B في التركيبة الأولى من المواد المتفاعلة A + B جميعها لها طاقة أعلى من طاقة الماء (مثلاً في حالة Ca، تتفاعل العناصر القلوية بشكل مماثل، لكنها تحتوي على إلكترون واحد في أعلى مدار s) وتكون الطاقات مختلفة بحيث لا يتكون أي ناتج إضافة، ولكن قد ينتقل إلكترون من B إلى A. عندها نستطيع توقع تكون H₂O⁻ من انتقال الإلكترون البسيط. ولكن اختزال الماء ينتج غاز الهيدروجين بدلاً منه. وكنتيجة لذلك، يختزل الماء إلى H₂ و OH⁻، ويتأكسد Ca إلى Ca²⁺.



إذا كانت للمدارات أشكال وطاقات متماثلة، فإن طاقة مدارات الربط الناتجة ستكون أقل من طاقة مدارات HOMO للمواد المتفاعلة، وتقل الطاقة النهائية (استقرار الإلكترونات في مدارات HOMO الجديدة). ويتكون ناتج إضافة يعتمد استقراره على الفرق بين كل من الطاقة الكلية للناتج والطاقة الكلية للمواد المتفاعلة. ويعدّ تفاعل الماء مع أيون الكلوريد (C في الشكل 5-6) مثلاً على تصرف الماء كمستقبل (بمدارات ذات طاقة منخفضة).



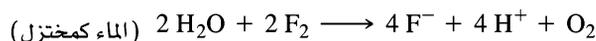
يكون الماء مستقبلاً في هذا التفاعل، و LUMO المستخدم هو مدار نايب للارتباط المتمركز بشكل أساسي على ذرات الهيدروجين (HOMO للكلوريد هو أحد الأزواج الحرة من مدار 3p). إن المادة المتفاعلة التي لها طاقة مداراتها أقل من طاقة المدارات في الماء (مثل Mg²⁺ أو D في الشكل 5-6) تسمح للماء بأن يتصرف كمانح:



هنا يكون الماء مانحاً، ويساهم بزوج حر بشكل أساسي من HOMO، والذي يساهم به مدار p_x من ذرة الأكسجين بشكل كبير (LUMO لأيون المغنيسيوم هو مدار 3s الفارغ). وتكون مستويات المدارات الجزيئية الناتجة من

التفاعلات مع B، أو C مماثلة لتلك الموجودة في الأشكال 6-7 و 6-8 للترابط الهيدروجيني.

وأخيراً إذا كانت للمادة المتفاعلة مدارات أقل بكثير من مدارات الماء (F_2 مثلاً أو E في الشكل 5-6)، فإن الماء قد يتصرف كمختزل، وينقل إلكترونات إلى المادة المتفاعلة الأخرى. ولا يكون الناتج مجرد نتيجة بسيطة لانتقال إلكترون H_2O^+ ، بل تكون النتيجة تفكك جزيء الماء للأكسجين الجزيئي، وأيونات الهيدروجين.



قد توصف تفاعلات مشابهة لمواد أخرى، وقد تكون نواتج الإضافة الناتجة في تفاعلات الأحماض والقواعد مستقرة أو غير مستقرة، اعتماداً على العلاقة المحددة بين طاقات المدارات.

نحن الآن في موقف يسمح لنا بإعادة صياغة تعريف لويس للأحماض والقواعد على أساس المدارات الأمامية. فالقاعدة لها زوج إلكترونات في HOMO ذات تماثل مناسب للتأثر مع LUMO من الحمض (مع أن مدارات الأزواج الحرة بالشكل غير المناسب قد يتم إهمالها). وكلما كان تطابق الطاقة بين HOMO للقاعدة، و LUMO للحمض أفضل، كان التأثير أقوى.

6-2-6 الترابط الهيدروجيني

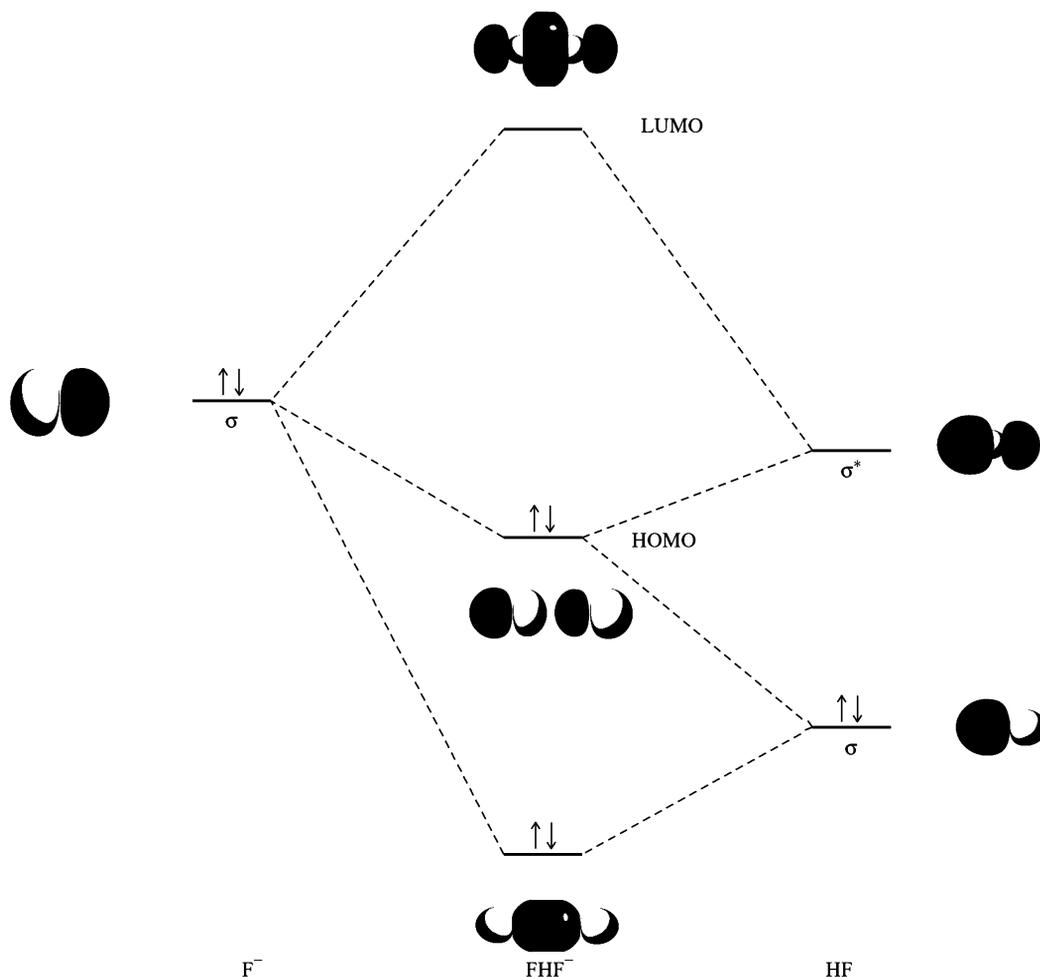
تم وصف تأثيرات الترابط الهيدروجيني في بند 3-4. وفي هذا القسم، سيتم وصف أساس المدارات الجزيئية للترابط الهيدروجيني كمقدمة لطريقة المدارات الجزيئية الأمامية في تصرف الأحماض والقواعد.

تم وصف المدارات الأمامية للأيون المتماثل FHF^- في الفصل الخامس (الشكل 5-18) كخليط من المدارات الذرية. ويمكن أن تتولد أيضاً بخلط المدارات الجزيئية (MO) لـ HF مع F^- كما يبين ذلك الشكل 6-6. ويمكن إهمال مدارات الأزواج الحرة p_x و p_y على ذرات الفلور في كل من F^- ، و HF ، وذلك بسبب عدم توافر مدارات مطابقة على ذرة الهيدروجين. وتكون أشكال المدارات الأخرى مناسبة للترابط، حيث يكون اثنان من مدارات σF^- مع مدارات σ و σ^* في HF الناتج الثلاثة. وهذه المدارات الثلاثة جميعها متماثلة حول نواة ذرة الهيدروجين المركزية. وتكون المدارات الدنيا رابطة بشكل واضح، بمساهمة مكونات المدارات الثلاثة جميعها، ودون عقد بين الذرات. ويكون مدار HOMO الأوسط بالضرورة غير رابط، بعقد بين كل زوج من الذرات. ويجبر تماثل الجزيء على وجود النمط العقدي، بزيادة العقد من اثنتين إلى ثلاث إلى أربع وذلك بزيادة الطاقة. وبشكل عام، تكون المدارات ذات العقد بين الذرات المجاورة النابذة للارتباط؛ حيث قد تكون المدارات ذات العقد بين الذرات إما رابطة أو غير رابطة. وذلك اعتماداً على المدارات المعنية.

وعندما تستعمل ثلاثة مدارات (مدارات 2p من كل F^- ، ومدار 1s من H^+)، فيكون النمط الناتج مداراً جزيئياً واحداً ذا طاقة منخفضة، وكذلك مداراً جزيئياً واحداً ذا طاقة عالية، وأيضاً مداراً جزيئياً واحداً ذا طاقة متوسطة. مبدئياً، قد يكون المدار الأوسط رابطاً بشكل قليل، أو مضاد ربط بشكل قليل، أو غير رابط. وعادة ما نصف مثل هذه المدارات بأنها غير رابطة. ومبدئياً كذلك، يكون المداران الأقل طاقة في الشكل 5-18 غير رابطتين، بحيث تساهم مدارات الفلور 2s بشكل أساسي. كما أن طاقة مدار الهيدروجين 1s عالية جداً، ولا يساهم بفعالية في هذه المدارات الجزيئية.

يكون النمط مشابهاً في الترابط الهيدروجيني غير المتماثل مثل $BHA \rightleftharpoons B + HA$ المبين في الشكل 6-7. ويمتلك زوجا الإلكترونات في المدارات الدنيا طاقة كلية أقل من الطاقة الكلية للإلكترونات في المادتين المتفاعلتين.

وبغض النظر عن الطاقات المحددة وموقع العقد، فإن النمط العام هو نفسه. فالطاقة الكلية للبناء الناتج FHF^- أو BHA أقل من مجموع طاقات المواد المتفاعلة. وتوجد ثلاثة احتمالات للحالة العامة $B+HA$ ، لكنها تختلف عن توضيح HOMO - LUMO السابق (انظر الشكل 5-6)؛ بسبب إمكانية انتقال أيون الهيدروجين. ويوضح الشكل 6-8 هذه الاحتمالات.



الشكل 6-6 المدارات الجزيئية للترابط الهيدروجيني في FHF^- . تم حذف مدارات $1s$ ، و $2p$ غير الرابطة في F^- . يبين الشكل 5-18 المجموعة الكاملة للمدارات الجزيئية.

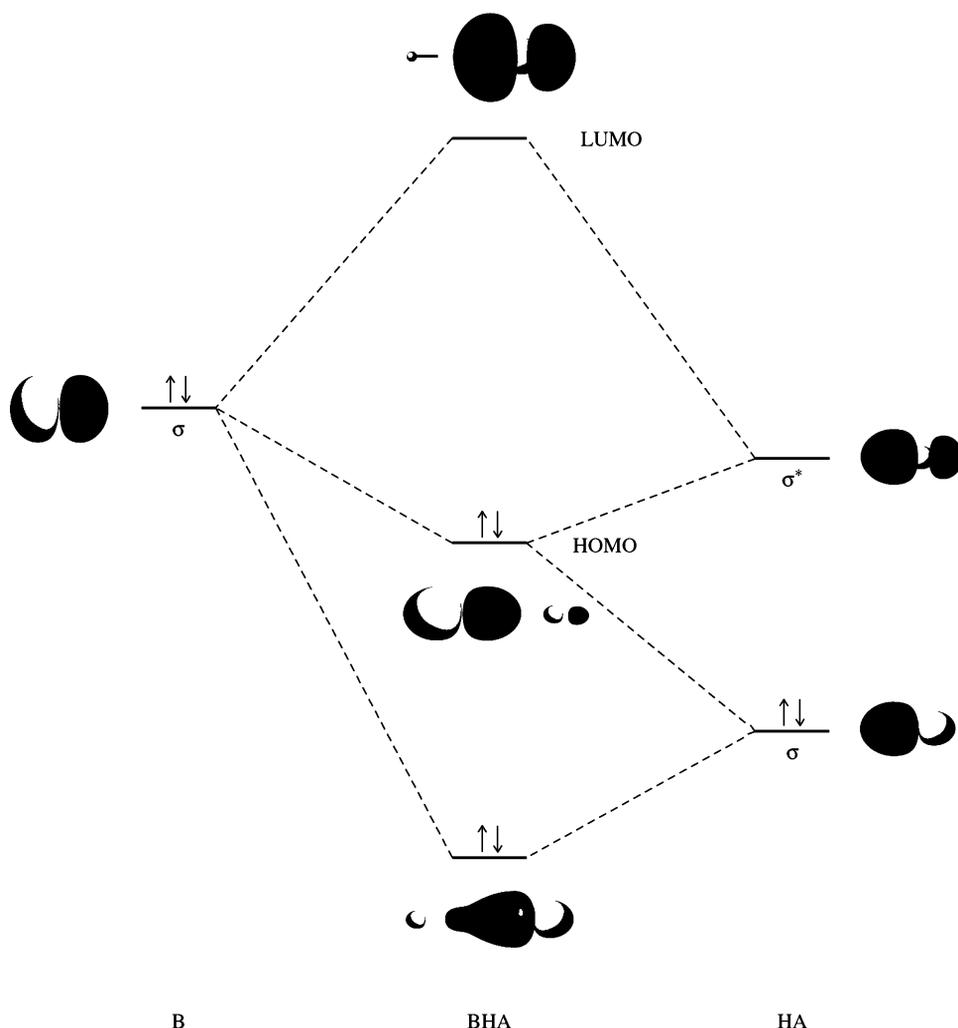
تطابق سيء لطاقات $LUMO - HOMO$ ، مع القليل من الترابط الهيدروجيني أو دونه ($HOMO \downarrow B$ أقل بكثير من $LUMO \downarrow HA$ ؛ طاقات المواد المتفاعلة أقل من BHA).

تطابق جيد للطاقات، وترابط هيدروجيني جيد (طاقة $HOMO \downarrow B$ تماثل طاقة $LUMO \downarrow HA$ تقريباً؛ طاقة BHA أقل من المواد المتفاعلة).

تطابق سيء جداً للطاقات، وانتقال لأيون الهيدروجين (طاقة $HOMO \downarrow B$ أقل من كل من $HOMO$ و $LUMO \downarrow HA$ ؛ طاقة أقل من $B+HA$ أو BHA).

أولاً: عند وجود تطابق سيء للطاقات عندما تكون الطاقة الكلية لمدارات المواد المتفاعلة المأهولة أقل من تلك للنتائج المحتملة المرتبط هيدروجينياً سوف لن يتكون ناتج جديد؛ أي لا يوجد ترابط هيدروجيني. ثانياً: عند وجود تطابق جيد للطاقات، تكون طاقة المدارات المأهولة أقل، ويتكون ناتج مترابط هيدروجينياً. وكلما قلت طاقات هذه المدارات بشكل أكبر، تزداد قوة الترابط الهيدروجيني. وأخيراً وعند وجود تطابق سيء للغاية للطاقات، فإن طاقات المدارات المأهولة للمواد $BH+A$ تكون أقل من تلك لـ $B+HA$ ، ويتم انتقال أيون الهيدروجين بشكل كامل.

إن طاقة $HOMO \downarrow B$ أقل بكثير من طاقة $LUMO \downarrow HA$ في الشكل 6-8 (أ). لن يحدث أي تفاعل، أو يحدث القليل منه؛ وذلك لأن أقل مدار جزيئي هو أقل بقليل فقط من مدار HA ، والمدار الأوسط أعلى من مدار B . وفي المحاليل المائية، فإن التأثيرات بين الماء والجزيئات عديمة الصفات الحمضية والقاعدية، مثل CH_4 ، ملائم لهذه المجموعة. ويحدث تأثير قليل أو معدوم بين ذرات الهيدروجين لجزيء الميثان والأزواج الحرة المحيطة بجزيئات الماء.

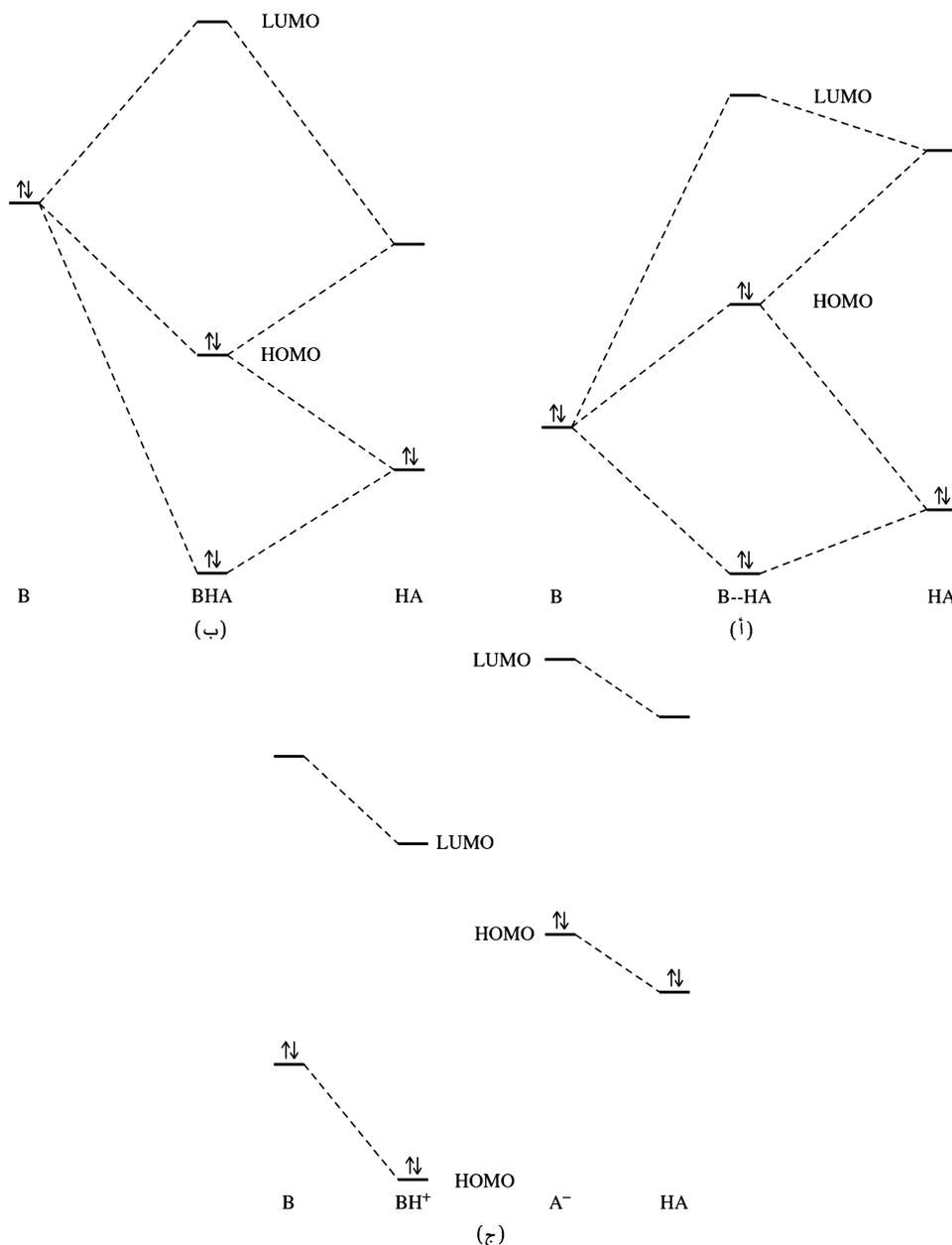


الشكل 6-7 المدارات الجزيئية للترابط الهيدروجيني غير المتماثل

ويبين الشكل 6-8 (ب) أن طاقات $LUMO \downarrow HA$ و $HOMO \downarrow B$ متماثلة، ويحتل كل منها مدارات أقل من مدارات المادة المتفاعلة الأخرى، ويتكون ناتج مرتبط هيدروجينياً ذو طاقة أقل من الذي للمواد المتفاعلة. وتكون العقدة في $HOMO$ للناتج قريبة من ذرات الهيدروجين. وتشابه قوة رابطة $B-H$ في الناتج المرتبط هيدروجينياً مع رابطة $H-A$. وإذا كان $HOMO \downarrow B$ أعلى بقليل من $LUMO \downarrow HA$ ، كما في الشكل، يكون الجزيء الخاص برابطة $H-A$ في الرابطة الهيدروجينية أقوى. وإذا كان $HOMO \downarrow B$ أقل من $LUMO \downarrow HA$ ، يكون جزيء $B-H$ هو الأقوى (يتكون $HOMO$ الناتج من مدار B أكثر من A).

إن الأحماض الضعيفة مثل حمض الخل هي أمثلة لمواد مذابة في الماء ومرتبطة هيدروجينياً. ويرتبط حمض الخل هيدروجينياً مع الماء (وإلى حد ما مع جزيئات حمض الخل الأخرى)، مع انتقال كمية قليلة من أيون الهيدروجين إلى الماء لإعطاء أيونات الهيدروجين والخلات.

يبين الشكل 6-8 (ج) أن تطابق $HOMO$ و $LUMO$ سيء لدرجة عدم إمكانية تكوين مدارات ناتج إضافية. وتكون المدارات الجزيئية هي لكل من A^- و BH^+ ، وينتقل أيون الهيدروجين من A إلى B . فتمنح الأحماض القوية مثل HCl أيون الهيدروجين الخاص بها للماء بشكل كامل بحيث يتكون بعدها H_3O^+ ويرتبط هيدروجينياً مع جزيئات الماء الأخرى. وفي هذه المخططات جميعها، يكون لأي من HA ، أو BH (أو كليهما) شحنة موجبة، وكذلك شحنة سالبة لأي من A ، أو B (أو كليهما) اعتماداً على الظروف.



الشكل 8-6 احتمالات المدارات للترابط الهيدروجيني (أ) تطابق سيء لطاقات HOMO – LUMO، مع القليل من الترابط الهيدروجيني أو دونه (HOMO لـ B أقل كثيراً من LUMO لـ HA؛ طاقات المواد المتفاعلة أقل من BHA). (ب) تطابق جيد للطاقات، وترابط هيدروجيني جيد (طاقة HOMO لـ B تماثل طاقة LUMO لـ HA تقريباً؛ طاقة BHA أقل من المواد المتفاعلة). (ج) تطابق سيء جداً للطاقات، وانتقال لأيون الهيدروجين (طاقة HOMO لـ B أقل من كل من HOMO و LUMO لـ HA؛ طاقة أقل من B+ HA أو BHA).

فعندما يكون A عنصراً ذا كهروسالبية عالية، مثل F، أو O، أو N، فإن طاقة المدار الأعلى المأهولة لـ A تكون أقل من طاقة مدار 1s للهيدروجين. وتكون رابطة H-A ضعيفة نسبياً، وتتركز معظم الكثافة الإلكترونية قريباً من A، في حين تكون H مشحونة بشحنة موجبة إلى حد ما. وهذا يفضل تأثر الترابط الهيدروجيني بتقليل الطاقة الكلية لمدار HA الرابطة، ويحسن من التداخل مع مدار B. وبعبارة أخرى، عندما يكون بناء المادة المتفاعلة قريباً من $H^+ \cdots A^-$

فإن الترابط الهيدروجيني يكون أكثر احتمالاً. وهذا يفسر الترابط الهيدروجيني القوي في الحالات التي يربط بها الهيدروجين بين ذرات F، O، و N في الجزيئات، كما يفسر الترابط الهيدروجيني الضعيف أو المدموم بين الذرات الأخرى. ويمكن اعتبار هذا الوصف أعلاه نموذجاً ثلاثي المركز رباعي الإلكترونات¹⁴، والذي يسبب تكوين زوايا على ذرة الهيدروجين بين 10°، و 15° من الزاوية الخطية 180°.

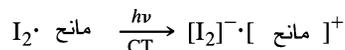
6-2-7 الأطياف الإلكترونية (بما فيها نقل الشحنة)

واحد من التفاعلات التي تبين تأثير تكون ناتج الإضافة بشكل واضح هو تفاعل I₂ كحمض مع مذيبيات وأيونات أخرى تتصرف كقاعدة. وتكون التغيرات في الأطياف واللون المرئي بسبب تغيرات في مستويات الطاقة الإلكترونية لافتة للانتباه (كما في الأشكال 6-9 و 6-10).

يبين الجزء الأيسر من الشكل 6-9 المدارات العليا لـ I₂، وجود رابطة أحادية صافية نتيجة لمدارات 9σ_g المملوءة، والأزواج الحرة في مدارات 4π_u* و 4π_g*. وفي الحالة الغازية، يمتص اليود I₂ ذو اللون البنفسجي الضوء عند 500 nm تقريباً بسبب ترفيع إلكترون من سطح 4π_g* إلى سطح 9σ_u* (كما هو مبين في الشكل 6-9). ويزيل هذا الامتصاص أجزاء الألوان المتوسطة وهي: الأصفر، والأخضر، والأزرق من الطيف المرئي، تاركاً اللونين الأحمر والبنفسجي على نهايات الطيف المتضادة لتتحد باللون البنفسجي الذي يمكن رؤيته.

ويبقى لون اليود كذلك بنفسجياً بشكل أساسي في المذيبيات غير المانحة مثل الهكسان، ولكنه يصبح بنفسجياً أكثر إحمراراً في البنزين والمذيبيات ذات إلكترونات π الأخرى، ويكون بنياً بشكل واضح في المذيبيات الجيدة المنح مثل: الإثيرات، والكحولات، والأمينات. وتزداد ذائبية اليود أيضاً بزيادة صفة المنح للمذيب. وتسبب تأثيرات المدار المانح في المذيب مع مدار 9σ_u* تقليل طاقة المدار الأدنى المأهول، وزيادتها مدار نابذ للارتباط غير المأهول. ونتيجة لذلك فإن طاقة الانتقال (σ_u* → π_g* + I₂) المانح (قاعدة لويس) تكون أعلى، وتُزاح قمة الامتصاص نحو اللون الأزرق. ويميل اللون المنبعث نحو البني (اقتلاف الأحمر والأصفر والأزرق) كلما مر المزيد من الضوء الأصفر والأخضر من خلاله. الماء أيضاً مانح، ولكن بصورة غير جيدة؛ حيث تكون ذائبية اليود شحيحة في الماء، ويكون المحلول أصفر بنياً. وتسبب إضافة I⁻ (مانح جيد جداً) تكوين I₃⁻ ذي اللون البني والذائبية العالية في الماء كونه أيونياً. وعندما يكون التأثير بين المانح I₂ قوياً، فإن طاقة LUMO لناتج الإضافة تكون عالية، وتزداد طاقة انتقال المانح - المستقبل (π_g* → σ_u*).

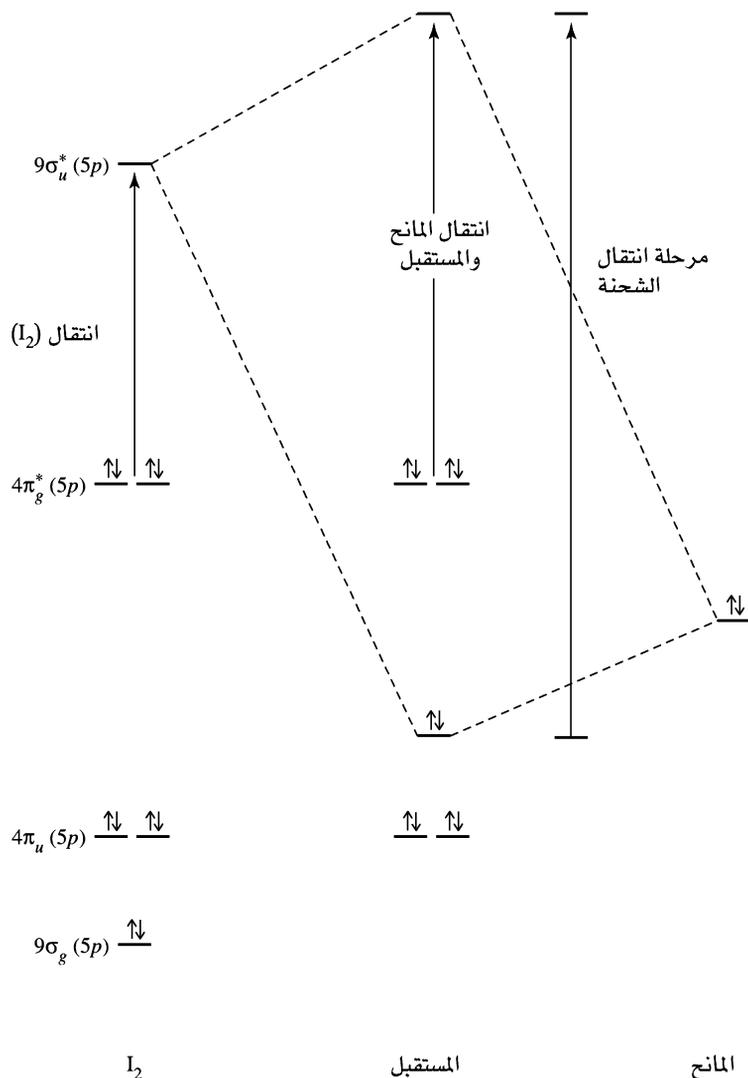
إضافة لهذه الإزاحات، تظهر حزمة نقل شحنة جديدة على حافة منطقة فوق البنفسجي (400-230 nm، المعلمة بـ CT في الشكل 6-10). ويعزى سبب هذه الحزمة لانتقال σ* → σ بين المدارين الجديدين المتكونين نتيجة التأثير. ولأن مدار σ يشكل نسبة كبيرة من مدار المانح (المذيب أو I⁻)، في حين يشكل مدار σ* نسبة كبيرة من مدار I₂، فإن إلكترونات تنتقل من مدار يشكل المانح تركيبه الأساسي إلى مدار يشكل المستقبل تركيبه الأساسي. لذلك يسمى هذا الانتقال بنقل الشحنة. وتكون القدرة على التنبؤ بطاقة هذا الانتقال قليلة؛ بسبب اعتمادها على طاقة مدار المانح. ويمكن تمثيل هذا الانتقال على الشكل التالي:



وتوجد ظاهرة نقل الشحنة أيضاً في العديد من نواتج الإضافة الأخرى. وإذا كان نقل الشحنة في الواقع يسبب نقل إلكترون بشكل دائم، فإن النتيجة تكون تفاعل تأكسد واختزال. حيث يتأكسد المانح، ويختزل المستقبل. ويوضح تسلسل تفاعلات [Fe(H₂O)₆]³⁺ (الحمض) مع أيونات الهاليد المميهة (القواعد) لتكوين [Fe(H₂O)₅X]²⁺ المدى الكامل للاحتماالات مع زيادة طاقة HOMO لأيون الهاليد من F⁻ إلى I⁻. ويظهر جميعهم انتقال نقل الشحنة. ويبين التفاعل التالي انتقالاً كاملاً للإلكترون في اليوديد المركز



¹⁴R. L. DeKock and W. B. Bosma, *J. Chem. Educ.*, 1988, 65, 194.

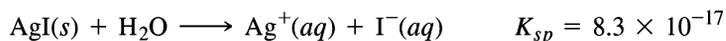
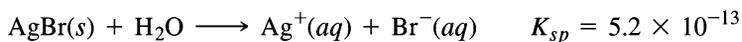
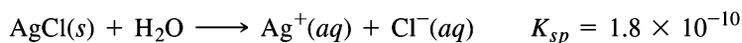
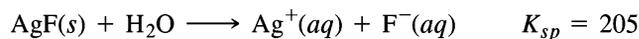


الشكل 9-6 الانتقال الإلكتروني في نواتج إضافة I₂.

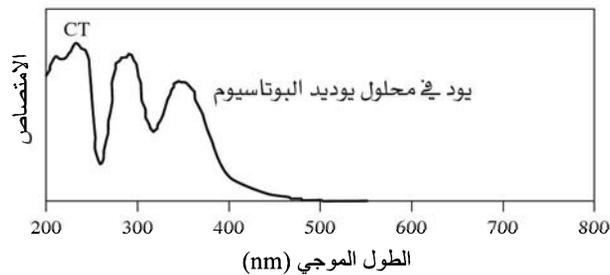
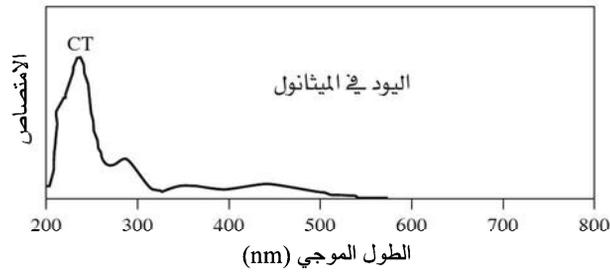
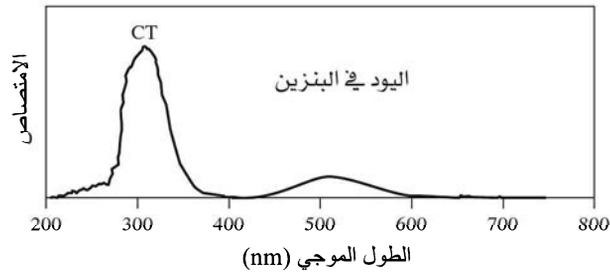
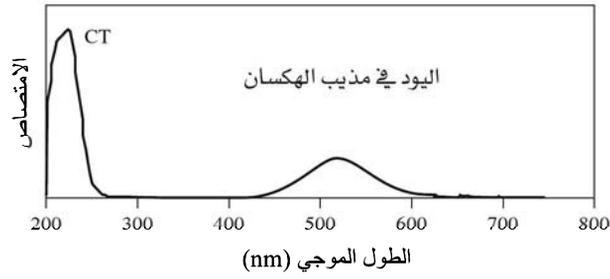
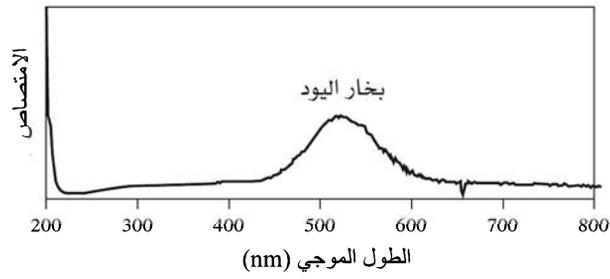
3-6

الأحماض والقواعد القاسية والليينة

تمتلك الأحماض والقواعد، بالإضافة لقوتها الجوهرية، خواص أخرى تحدد مدى التفاعل. فمثلاً لهاليدات الفضة مدى من الذائبية في المحاليل المائية. وتبين هذه السلاسل البسيطة هذا التوجه:



تعدّ إذابة الأيونات عاملاً أكيداً في هذه التفاعلات، حيث تكون إذابة أيون الفلوريد أقوى من إذابة الأيونات الأخرى. ومع ذلك يرتبط هذا التوجه مع التغيرات في درجة التأثر بين الهاليدات وأيون الفضة. ويمكن أن يعبر عن هذه التأثيرات بالأحماض والقواعد القاسية والليينة (HSAB)، بحيث يكون أيون الفلز الموجب هو حمض لويس، وأيون الهاليد هو قاعدة لويس. الأحماض والقواعد القاسية صغيرة وغير مستقطبة، في حين تكون الأحماض والقواعد الليينة كبيرة وأكثر استقطاباً. تكون التأثيرات بين نوعين قاسيين أو لينين أقوى من تلك التأثيرات بين نوع قاسٍ وآخر



الشكل 10-6

يمتص بخار I_2 وهو بنفسجي أو أرجواني، من 520 نانومتراً تقريباً، دون حزم نقل الشحنة. يمتص I_2 في الهكسان، وهو بنفسجي أو أرجواني 520 nm تقريباً، بوجود حزمة نقل الشحنة عند 225 nm تقريباً. يمتص I_2 في البنزين، وهو أحمر بنفسجي 500 nm تقريباً، بوجود حزمة نقل الشحنة عند 300 nm تقريباً. يمتص I_2 في الميثانول I_2 ، وهو أصفر بني 450 nm تقريباً، بوجود حزمة نقل الشحنة عند 240 nm وكتف عند 290 nm. يمتص I_2 في KI المائي، وهو بني 360 nm تقريباً، بوجود حزم نقل الشحنة ذات طاقة عالية.

لين. وفي سلسلة تفاعلات أيون الفضة مع الهاليدات، يكون أيون اليوديد أكثر ليونة (أكثر استقطاباً) من الأيونات الأخرى، ويتأثر بقوة أكبر مع أيون الفضة، وهو أيون موجب لين، مما ينتج عنه رابطة تساهمية. وتجدر ملاحظة لون الأملاح أيضاً، حيث إن لون يوديد الفضة أصفر، ولون بروميد الفضة أصفر باهت، ولون كلوريد الفضة وفلوريد

الفضة أبيض. ويعتمد اللون على الفرق في الطاقة بين المدارات الممتلئة وغير الممتلئة.

وينتج فرق كبير في الامتصاص في منطقة الطيف فوق البنفسجي؛ في حين ينتج فرق أصغر في مستويات الطاقة يحرك الامتصاص لمنطقة الضوء المرئي. وتظهر المركبات التي تمتص البنفسجي باللون الأصفر؛ فكلما تحركت حزمة الامتصاص نحو طاقة أقل، يتم إزاحة اللون ويصبح أكثر حدة. ويشير اللون الأسود إلى امتصاص عريض جداً وقوي جداً. ويتزامن كل من اللون والذائبية القليلة عادة مع التأثيرات الليينة - الليينة؛ حيث إن المركبات العديمة اللون وذات الذائبية العالية بشكل عام تكون مع التأثيرات القاسية - القاسية، على الرغم من وجود بعض التركيبات القاسية - القاسية بذائبية قليلة. فعلى سبيل المثال، تكون ذائبية هاليدات الليثيوم بالترتيب العكسي تقريباً:

$\text{LiF} > \text{LiI} > \text{LiCl} > \text{LiBr}$ وتظهر الذائبيات تأثيرات قاسية - قاسية قوية في LiF والتي تتغلب على إذابة الماء، في حين لا تكون التأثيرات القاسية - الليينة الأضعف للهاليدات الأخرى بتلك القوة لمنع الإذابة، حيث تكون هذه الهاليدات أكثر ذائبية من LiF . ويشد LiI عن الترتيب، ربما بسبب الإذابة القليلة لأيون اليوديد الكبير الحجم، ولكنها ما تزال أكثر ذائبية من LiF بمئة مرة على أساس جزيئي.

توضح هذه التفاعلات القواعد العامة الأربعة التي وضعها فاجانز عام 1923¹⁵ حيث إن زيادة الصفة التساهمية يعني ذائبية أقل، ولون أكثر، ومسافة بين الأيونات أقصر:

- (1) تزيد الصفة التساهمية لأيون موجب ما بزيادة حجم الأيون السالب.
- (2) تزيد الصفة التساهمية لأيون سالب ما بتقليل حجم الأيون الموجب.
- (3) تزيد الصفة التساهمية بزيادة الشحنة على أي من الأيونات.
- (4) تكون الصفة التساهمية أكبر للأيونات الموجبة ذات التوزيع الإلكتروني المختلف عن الغاز النبيل.

مثال

فسر كلاً مما يلي، باستخدام قواعد فاجانز:

(أ) يذوب Ag_2S بشكل أقل بكثير من Ag_2O .

- القاعدة 1: S^{2-} أكبر من O^{2-} .

(ب) يذوب $\text{Fe}(\text{OH})_3$ بشكل أقل كثيراً من $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

- القاعدة 3: Fe^{3+} له شحنة أكبر من Fe^{2+} .

تمرين 3-6: فسر كلاً مما يلي:

(أ) يذوب FeS بشكل أقل بكثير من $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

(ب) يذوب Ag_2S بشكل أقل بكثير من AgCl .

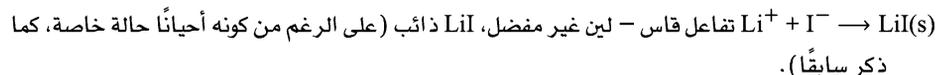
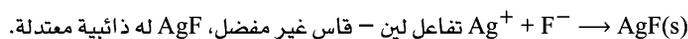
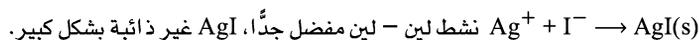
(ج) تذوب أملاح الفلزات الانتقالية عادة بشكل أقل من أملاح العناصر القلوية والقلويات الترابية المقابلة.

تفيد هذه القواعد في التنبؤ بتصرف تركيبات معينة من الأيون الموجب والأيون السالب مقارنة بغيرها، على الرغم من عدم كفايتها لتفسير التفاعلات المشابهة جميعها. فعلى سبيل المثال، لا تتلاءم سلسلة الليثيوم (مع حذف LiI) مع القواعد، وتتطلب تفسيراً آخر، والذي توفره نقاشات HSAB (الأحماض والقواعد القاسية والليينة). إن ذائبية كربونات العناصر القلوية الترابية هي بالترتيب: $\text{BaCO}_3 > \text{SrCO}_3 > \text{CaCO}_3 > \text{MgCO}_3$. وتتنبأ القاعدة 2 بعكس هذا الترتيب. ويظهر أن الفرق سببه الاستبدال المائي لأيونات الفلز. فيجذب Mg^{2+} (صغير الحجم، ذو كثافة شحنة أعلى) جزيئات الماء بشكل أقوى بكثير من الأيونات الأخرى، ويكون Ba^{2+} (كبير الحجم، ذو كثافة شحنة أقل) أقلها إذابة.

¹⁵K. Fajans, *Naturwissenschaften*, 1923, 11, 165.

1-3-6 نظرية الأحماض والقواعد القاسية والليينة

أشار بيرسون¹⁷ لأيونات المجموعة (a) بالأحماض القاسية، وأيونات المجموعة (b) بالأحماض الليينة. وكذلك تم تصنيف القواعد إلى قاسية وليينة. وتمتد أيونات الهاليدات من F^- وهي قاعدة قاسية جداً، مروراً بالأقل قساوة Cl^- ثم Br^- ثم I^- (قاعدة ليينة). تفضل التفاعلات بشكل أكبر التأثيرات القاسية - القاسية، والتأثرات الليينة - الليينة بصورة أكبر من التأثيرات التي تكون خليطاً من المواد المتفاعلة القاسية والليينة. فمثلاً في محلول مائي:



يعتمد معظم تميز القاسي واللين على القابلية للاستقطاب، وهي الدرجة التي يتشوه بها الجزيء أو الأيون بسهولة بتأثره مع جزيئات أو أيونات أخرى. قد تتجذب الإلكترونات في الجزيئات القابلة للاستقطاب أو تتناثر مع الشحنات على الجزيئات الأخرى، مكونة مواد قليلة الاستقطاب قد تتأثر مع الجزيئات الأخرى.

إن الأحماض والقواعد القاسية صغيرة الحجم نسبياً، ومتراسة، وغير قابلة للاستقطاب. في حين تكون الأحماض والقواعد الليينة أكبر حجماً وأكثر استقطاباً (لذا كان الاسم أليين). ولذلك فإن الأحماض القاسية هي أي أيون موجب ذي شحنة موجبة كبيرة (+3 أو أكبر) أو تلك التي تكون إلكترونات d فيها غير متاحة لترابط π (مثل أيونات العناصر القلوية الترابية و Al^{3+}). ومن الأحماض القاسية الأخرى التي لا تطابق هذا الوصف Cr^{3+} و Mn^{2+} و Fe^{3+} و Co^{3+} . كذلك، فإن الأحماض الليينة هي ذات مدارات أو إلكترونات d متاحة لترابط π (أيونات I+ الموجبة وأيونات +2 الأثقل). إضافة إلى ذلك، كلما زاد حجم الذرة، زاد احتمال ليونتها؛ لأن العدد الكبير من الإلكترونات الداخلية يحجب الإلكترونات الخارجية منها مما يجعل الذرة أكثر استقطاباً. ويلتزم هذا الوصف أيونات المجموعة (b) جيداً؛ لأنها أساساً أيونات I+ أو +2 بمدارات d ممتلئة، أو ممتلئة تقريباً، ومعظمها في الصنفين الثاني أو الثالث من العناصر الانتقالية، ولها 45 إلكترونات أو أكثر. ويرتب الجدولان 3-6، و 6-4 القواعد والأحماض بحسب قساوتها أو لينتها.

الجدول 3-6

القواعد القاسية والليينة

القواعد القاسية	القواعد على الحد الفاصل	القواعد الليينة
H^-		
I^-	Br^-	F^-, Cl^-
H_2S, HS^-, S^{2-}		H_2O, OH^-, O^{2-}
RSH, RS^-, R_2S		$ROH, RO^-, R_2O, CH_3COO^-$
SCN^-, CN^-, RNC, CO	NO_2^-, N_3^-	NO_3^-, ClO_4^-
$S_2O_3^{2-}$	SO_3^{2-}	$CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}$
$R_3P, (RO)_3P, R_3As, C_2H_4, C_6H_6$	$C_6H_5NH_2, C_5H_5N, N_2$	NH_3, RNH_2, N_2H_4

المصدر: R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **1968**, 45, 581.

¹⁷R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533; *Chem. Br.*, **1967**, 3, 103; R. G. Pearson, ed., *Hard and Soft Acids and Bases*, Dowden, Hutchinson & Ross, Stroudsburg, PA, 1973. The terms hard and soft are attributed to D. H. Busch in the first paper of this footnote.

الجدول 4-6

الأحماض القاسية والليينة

الحمض القاسي	الحمض على الحد الفاصل	الحمض الليين
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ BF ₃ , BCl ₃ , B(OR) ₃ Al ³⁺ , Al(CH ₃) ₃ , AlCl ₃ , AlH ₃ Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ³⁺	B(CH ₃) ₃ Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ Rh ³⁺ , Ir ³⁺ , Ru ³⁺ , Os ²⁺	BH ₃ , Tl ⁺ , Tl(CH ₃) ₃ Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Cd ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Hg ²⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , [Co(CN) ₅] ³⁻ , Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Pt ⁴⁺ , Br ₂ , I ₂
أيونات لها عدد تأكسد مقداره 4 أو أكبر جزينات تحتوي روابط هيدروجينية		الفلزات التي عدد تأكسدها صفر مستقبلات π مثل: ثلاثي نيتروالبنزين، كوينينز، رابع سيانو الإيثيلين

المصدر: Adapted from R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **1968**, *45*, 581.

ويمكن رؤية التوجهات في القواعد بشكل أسهل، حيث يكون الفلوريد قاسياً، واليوديد ليناً. ومرة أخرى فإن زيادة الإلكترونات والحجم الأكبر يؤديان لتصرف أكثر ليونة. وفي مثال آخر فإن S²⁻ هو أكثر ليونة من O²⁻ بسبب احتوائه على توزيع أوسع للإلكترونات في مساحة أكبر نوعاً ما، مما يجعل S²⁻ أكثر استقطاباً. وتكون هذه المقارنات سهلة ضمن مجموعة ما؛ فعند تغير البناء الإلكتروني والحجم، تصبح المقارنات أكثر صعوبة، لكنها ممكنة على الرغم من ذلك. لذلك فإن S²⁻ هو أكثر ليونة من Cl⁻. ذي البناء الإلكتروني نفسه؛ لأن S²⁻ لها شحنة نووية أقل، وحجم أكبر قليلاً. ونتيجة لذلك تكون الشحنة السالبة متاحة بشكل أكبر للاستقطاب.

الأحماض الليينة تميل إلى التفاعل مع القواعد الليينة، وتميل الأحماض القاسية للتفاعل مع القواعد القاسية، حيث تنتج التفاعلات تراكيب قاسية - قاسية، وليينة - ليينة. تم وصف القياسات الكمية للمعاملات القاسية والليينة في بند 2-3-6.

مثال

هل يكون OH⁻ أكثر احتمالاً من S²⁻ ليكون أملاحاً غير ذائبة مع أيونات الفلزات الانتقالية 3+ أو 2+؟ لأن OH⁻ قاسي و S²⁻ لين، فإن OH⁻ هو أكثر احتمالاً لتكوين أملاح غير ذائبة مع أيونات الفلزات الانتقالية 3+ (قاسية). في حين يكون S²⁻ أكثر احتمالاً لتكوين أملاح غير ذائبة مع أيونات الفلزات الانتقالية 2+ (ليينة أو على الحد الفاصل).

تمرين 4-6:

ستكون بعض نواتج التفاعلات التالية غير ذائبة، وبعضها تكون نواتج إضافة ذائبة. خذ مميزات HSAB (الأحماض والقواعد القاسية والليينة) فقط بعين الاعتبار عند إجابتك:

(أ) هل سيتفاعل Cu²⁺ بشكل أقوى مع OH⁻ أو NH₃ مع O²⁻ أو S²⁻؟

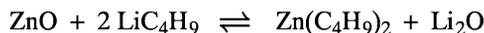
(ب) هل سيتفاعل Fe³⁺ بشكل أقوى مع OH⁻ أو NH₃ مع O²⁻ أو S²⁻؟

(ج) هل سيتفاعل Ag⁺ بشكل أقوى مع NH₃ أو PH₃؟

(د) هل سيتفاعل Fe أو Fe²⁺ أو Fe³⁺ بشكل أقوى مع CO؟

ويمكن إجراء المزيد من المقارنات، ولكن يجب أن يوضع عامل آخر في الحسبان أيضاً، وهو القوة الجوهريّة للأحماض والقواعد عند إجراء هذه المقارنات. فمن الممكن أن يكون الحمض أو القاعدة قاسياً أو ليناً، وفي الوقت نفسه قوياً أو ضعيفاً. وقد تكون قوة الحمض أو القاعدة أكثر أهمية من ميزات التساوة والليونة؛ بحيث يجب أخذ كليهما بعين الاعتبار في الوقت نفسه. وإذا تناقضت قاعدتان على الحمض نفسه، فإن القاعدة ذات القوة الجوهريّة

الأكثر سيتم تفضيلها، إلا إذا كان هناك فرق ملحوظ في الليونة. ويمكن اعتبار التفاعل التالي مثالاً، والذي يشمل تفاعل تركيبين؛ قاس - لين لإعطاء تراكيب قاس - قاس و لين - لين أعلى، على الرغم من أن ZnO يتكون من الحمض الأقوى (Zn^{2+}) والقاعدة الأقوى (O^{2-}).



قاس - قاس لين - لين قاس - لين لين - قاس

ففي هذه الحالة تكون معاملات HSAB أكثر أهمية من قوة الحمض والقاعدة؛ لأن Zn^{2+} أكثر ليونة بكثير من Li^+ . وكقاعدة عامة فمن حيث الطاقة، يتم تفضيل تراكيب قاس - قاس أكثر من تراكيب لين - لين.

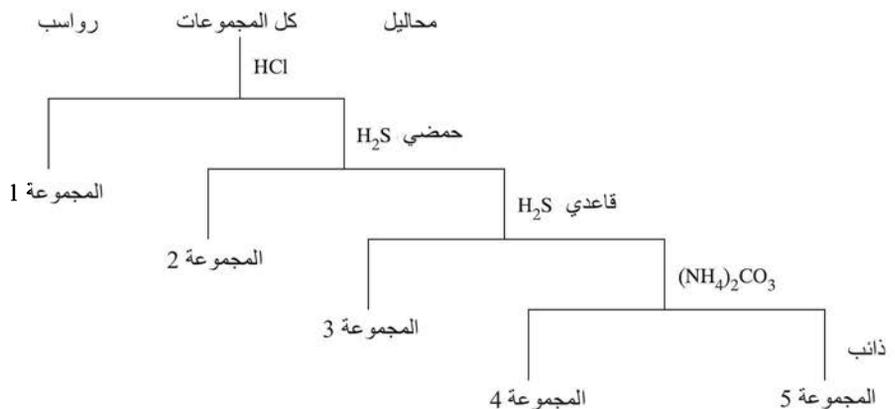
مثال

التحليل النوعي:

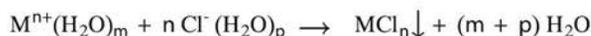
الجدول 5-6 HSAB والتحليل النوعي

الفصل بناءً على التحليل النوعي

المجموعة 1	المجموعة 2	المجموعة 3	المجموعة 4	المجموعة 5
لين	على الحد الفاصل ولين	على الحد الفاصل	قاسي	قاسي
HCl	H ₂ S (حامض)	H ₂ S (قاعدة)	(NH ₄) ₂ CO ₃	ذائب
رواسب	رواسب	رواسب	رواسب	رواسب
AgCl	HgS	MnS	CaCO ₃	Na ⁺
PbCl ₂	CdS	FeS	SrCO ₃	K ⁺
Hg ₂ Cl ₂	CuS	CoS	BaCO ₃	NH ₄ ⁺
	SnS	NiS		
	As ₂ S ₃	ZnS		
	Sb ₂ S ₃	Al(OH) ₃		
	Bi ₂ S ₃	Cr(OH) ₃		

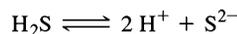


يمكن استخدام المخطط التقليدي للتحليل النوعي لإظهار كيفية استعمال نظرية HSAB لربطها مع سلوك الذائبة، حيث قد تظهر بعض المشاكل في عمليات الربط هذه. وفي التحليل النوعي لأيونات الفلز، يتم فصل الأيونات الموجبة بنجاح إلى مجموعات بالترسيب لاستخدامها في مزيد من التحاليل المفصلة. وتختلف التفاصيل باختلاف الكاشف (reagent) المستخدم، ولكنها تقع ضمن التصنيفات الموجودة في الجدول 5-6 بشكل عام. وتستخدم الكواشف في التحليل العادي، بحسب الترتيب المذكور من اليسار إلى اليمين. إن أيونات الفلز الحرة التي تترسب مع الكلوريد هي Ag^+ و Pb^{2+} و Hg_2^{2+} (المجموعة 1) على الرغم من اعتبارها أحماضاً ليونة، والكلوريد هو قاعدة قاسية إلى حد ما. ويظهر أن أحجام الأيونات تسمح بترايط قوي في الشبكة البلورية على الرغم من عدم التطابق هنا، ويعزى السبب جزئياً إلى أن تأثرها مع الماء (وهو قاعدة قاسية أخرى) ليس بالقوة الكافية لمنع الترسيب. ويفضل التفاعل:



على الرغم من ذوبان $PbCl_2$ بقدر كبير في الماء الساخن.

تتكون المجموعة 2 من أحماض لينة وعلى الحد الفاصل، والتي تكون قابلة للتسرب في محلول H_2S الحمضي، والذي يكون تركيز S^{2-} فيه قليلاً جداً بسبب وقوع الاتزان:



بعيداً إلى اليسار في محلول حمضي. تكون أيونات الفلزات في هذه المجموعة لينة بشكل كافٍ بحيث يكون تركيز قليل من الكبريتيد اللين كافياً لترسيبها.

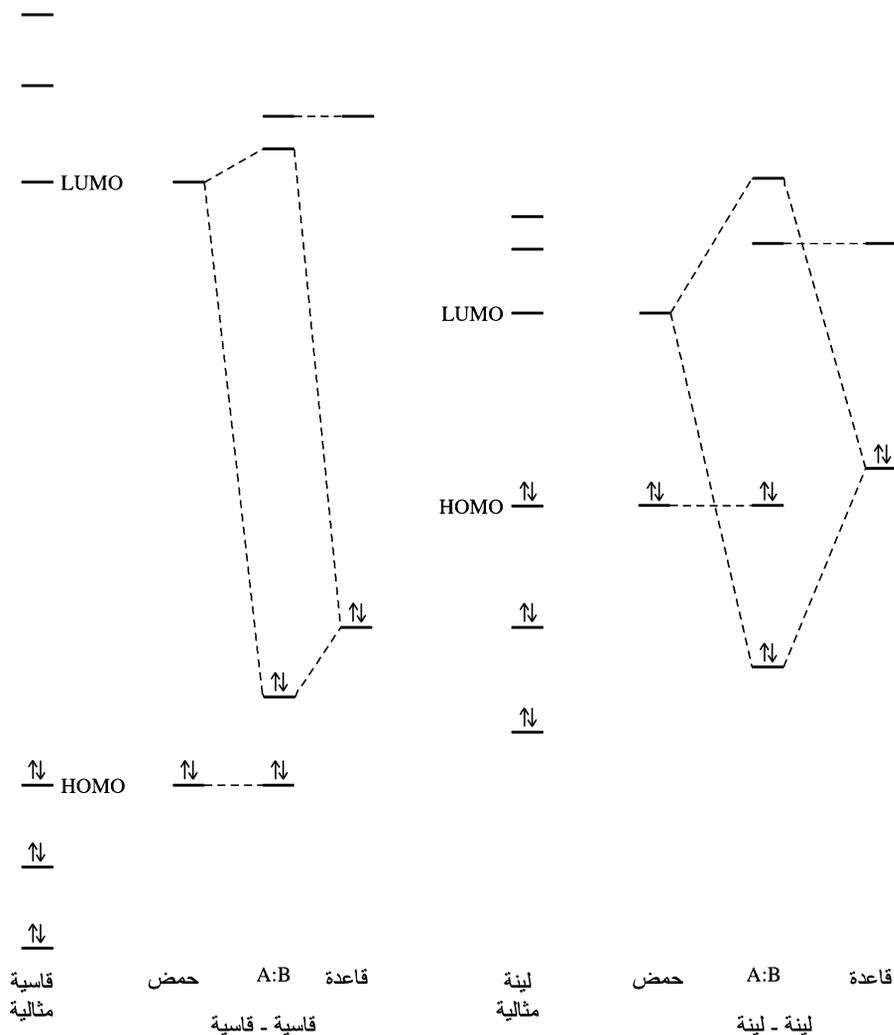
وتشمل المجموعة 3 الفلزات الانتقالية المتبقية في القائمة، وكلها أحماض على الحد الفاصل. ويقع الاتزان أعلاه بعيداً إلى اليمين في محلول H_2S القاعدي، حتى أن أيون الكبريتيد عالي التركيز يرسب هذه الأيونات الموجبة. وتكون Al^{3+} و Cr^{3+} قاسية بشكل كافٍ لدرجة تفضيلها OH^- على S^{2-} ، وتترسب على شكل هيدروكسيدات. ويمكن أن يكون Fe^{3+} حمضاً قاسياً كذلك، لكنه يختزل من قبل S^{2-} ويتسرب الحديد على شكل FeS . كما أن المجموعة 4 هي حالة واضحة للغاية من التأثيرات القاسية - القاسية، وتكون أيونات المجموعة 5 الموجبة أكبر حجماً، بشحنة إلكترونية واحدة فقط. لذلك يكون تأثيرها الكهروستاتيكي مع الأيونات السالبة قليلاً. ولهذا السبب لا تترسب إلا بوجود كواشف محددة للغاية مثل البيركلورات ClO_4^- للبتواسيوم، ورباعي فينيل البورات $[B(C_6H_5)_4]^-$ أو أسيتات يورانيل الزنك $[Zn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9]$ ، للصدويوم.

يبين هذا الملخص السريع لمخطط التحليل التراكيبي القاسية - القاسية، أو اللينة - اللينة التي تؤدي لأملاح غير ذائبة. ويبين أيضاً وجود قيود على هذه القواعد. فتترسب بعض الأيونات الموجبة التي تعد قاسية تحت الظروف نفسها لترسيب أيونات هي قطعاً لينة. ولهذا السبب يجب اعتبار أن أي تبيؤات للذائبة بناءً على اعتبارات HSAB مؤقتة، ويجب أخذ المذيب وتأثيرات أخرى بعين الاعتبار بعناية.

وتفسر نقاشات HSAB الشبيهة بهذه تكوين بعض الخامات الفلزية الموصوفة في الفصل الأول (تكون أيونات الفلزات اللينة التي على الحد الفاصل خامات الكبريتيد، وتكون أيونات الفلزات القاسية خامات الأكسيد، وتتج بعض الخامات مثل البوكسايت من رشح الأملاح الذائبة بعيداً). كما تفسر أيضاً بعض تفاعلات الليجنات مع الفلزات (تميل أيونات الأحماض التي على الحد الفاصل الموجبة لـ Co ، Ni ، و Cu ، و Zn لتكوين معقدات $-NCS$ ، في حين تميل أيونات الأحماض الأكثر ليونة الموجبة لـ Rh ، Ir ، و Pd ، و Pt ، و Au ، و Hg لتكوين معقدات $-SCN$). وتشمل بعض هذه الحالات عاملاً واحداً فقط؛ لكنه مهم في تفسير التوجهات في العديد من التفاعلات، وتوجد أمثلة على كل من ترابط $-SCN$ و $-NCS$ مع الفلز نفسه (البند 9-3-7)، جنباً إلى جنب مع مركبات تحتوي على نوعي الترابط، بحيث تربط النيوسيانات بين ذرتي فلز.

ويتبسط شديد إلى حد ما، يمكن التعامل مع مسألة المساواة والليونة بالنظر إلى التأثيرات القاسية - القاسية على أنها تأثيرات كهروستاتيكية بسيطة، بحيث يكون LUMO للحمض أعلى من HOMO للقاعدة، وكذلك تغير قليل نسبياً لطاقات المدارات عند تكوين ناتج الإضافة¹⁸. ويتضمن التأثير اللين - اللين طاقات HOMO، و LUMO أكثر تقارباً، وتعطي تغيراً كبيراً في طاقات المدارات عند تكوين ناتج الإضافة. ويبين الشكل 6-12 مخططات لمثل هذه التأثيرات، ولكنها تتطلب الحذر عند استخدامها. ويبدو أن الهبوط القليل في الطاقة في حالة التأثير القاسي - القاسي يشير إلى تأثيرات صغيرة فقط، ولا يعكس بالضرورة القضية كلها. وتعتمد التأثيرات القاسية - القاسية على قوة كهروستاتيكية طويلة المدى. ويمكن أن يكون هذا التأثير قوياً جداً. وتشير العديد من التأثيرات القاسية - القاسية، والليونة - اللينة، إلى أن التراكيبي القاسية - القاسية أقوى، وهي الدافع الأساسي للتفاعل. ويوفر التباين بين ناتج التأثير القاسي - القاسي والمواد المتفاعلة القاسية - اللينة في هذه الحالات فرق الطاقة الصافي الذي يدل على النواتج. ويجب أن نتذكر أن العديد من التفاعلات التي تطبق بها نهج HSAB تتضمن تنافساً بين زوجين مختلفين من مرافقات الأحماض والقواعد؛ حيث إن عدداً محدوداً فقط من الحالات هو متأثر واحد كبير بما فيه الكفاية للتغلب على التأثيرات الأخرى، ويحدد ما إذا كان التفاعل سيمضي قدماً.

¹⁸Jensen, pp. 262-265; C. K. Jørgensen, *Struct. Bonding (Berlin)*, 1966, 1, 234.



الشكل 12-6 مخططات LUMO

HOMO للتأثرات القاسية - القاسية،

والليينة - الليينة. المرجع:

permission from W. B. Jensen, *The Lewis Acid-Base Concepts*, Wiley-Interscience, New York, 1980, pp. 262-263. Copyright © 1980, John Wiley & Sons, Inc. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

2-3-6 القياسات الكمية

يوجد نهجان رئيسان للقياسات الكمية لتفاعلات الأحماض والقواعد؛ أحدهما تم تطويره من قبل بيروسون¹⁹، ويستخدم مصطلحات القاسي واللين ويعرف القساوة المطلقة η بأنها نصف الفرق بين طاقة التآين والألفة الإلكترونية (كلاهما بوحدة eV).

$$\eta = \frac{I - A}{2}$$

ويرتبط تعريف القساوة هذا بتعريف ميليكان للكهروسالبية، والذي دعاه ميليكان بالكهروسالبية المطلقة:

$$\chi = \frac{I + A}{2}$$

ويصف هذا النهج الحمض القاسي أو القاعدة القاسية بأنها مادة ذات فرق كبير بين طاقة تأينها وألفتها الإلكترونية. ويفترض أن طاقة التآين تقيس طاقة HOMO، في حين تقيس الألفة الإلكترونية طاقة LUMO لجزيء ما.

¹⁹R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, 1988, 27, 734.

$$E_{HOMO} = -I, E_{LUMO} = -A$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta}$$

وتعرف الليونة بأنها مقلوب القساوة $\sigma = \frac{1}{\eta}$ وقد استخدم بيرسون القيم الخاصة بالذرات كقيم مكافئة تقريبية بسبب عدم وجود ألفة إلكترونية للأيونات السالبة.

توفر جزيئات الهالوجينات مثلاً جيداً لاستخدام نقاشات المدارات هذه لتوضيح HSAB. فكما يبين الشكل 6-13 يكون التوجه في η بالنسبة للهالوجينات موازياً للتغير في طاقات HOMO بسبب أن طاقات LUMO متساوية تقريباً. ويكون الفلور أكثر الهالوجينات كهروسالبية، كما أنه الهالوجين الأصغر والأقل استقطاباً، لذا فهو الأقسى. وباستخدام مصطلحات المدارات، فإن مدارات LUMO جميعها للهالوجينات كلها متماثلة تقريباً، وتزداد طاقات مدارات HOMO من $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$. كما تقل الكهروسالبية المطلقة بحسب الترتيب $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ وذلك بازدياد طاقات HOMO. وتقل القساوة كذلك بحسب الترتيب نفسه، وذلك بنقصان الفرق بين HOMO و LUMO. ويعطي جدول 6-6 بيانات لعدد من المواد الأخرى، ويمكن الرجوع إلى الملحق B-5.

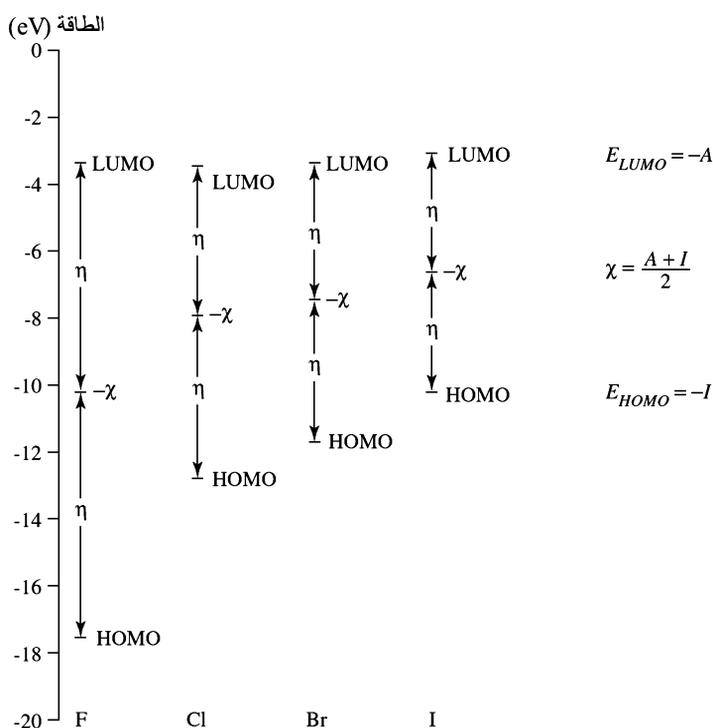
تمرين 5-6

أكد على قيم الكهروسالبية المطلقة، والقساوة المطلقة للمواد التالية باستخدام البيانات من جدول 6-6 والملحق B-5.

أ) $Al^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}$

ب) OH^-, Cl^-, NO_2^-

ج) H_2O, NH_3, PH_3



الشكل 6-13 مستويات الطاقة للهالوجينات. العلاقة بين الكهروسالبية المطلقة (χ) والقساوة المطلقة (η) وطاقات HOMO و LUMO للهالوجينات.

الجدول 6-6
معاملات التساوة (eV)

η	χ	A	I	الأيون
45.77	74.22	28.45	119.99	Al ³⁺
35.12	40.52	5.39	75.64	Li ⁺
32.55	47.59	15.04	80.14	Mg ²⁺
21.08	26.21	5.14	47.29	Na ⁺
19.52	31.39	11.87	50.91	Ca ²⁺
16.3	27.3	11.03	43.6	Sr ²⁺
13.64	17.99	4.34	31.63	K ⁺
10.88	28.84	17.96	39.72	Zn ²⁺
7.7	26.5	18.76	34.2	Hg ²⁺
6.96	14.53	7.58	21.49	Ag ⁺
6.75	26.18	19.43	32.93	Pd ²⁺
6.49	24.57	18.08	31.06	Rh ²⁺
6.28	14.01	7.73	20.29	Cu ⁺
5.98	18.78	12.80	24.76	Sc ²⁺
5.86	22.62	16.76	28.47	Ru ²⁺
5.6	14.90	9.23	20.5	Au ⁺
9.7	6.2	- 3.5	15.81	BF ₃
9.5	3.1	- 6.4	12.6	H ₂ O
8.2	2.6	- 5.6	10.7	NH ₃
6.7	5.7	- 1.0	12.3	PF ₃
6.3	1.5	- 4.8	7.8	(CH ₃) ₃ N
6.0	4.1	- 1.9	10.0	PH ₃
5.9	2.8	- 3.1	8.6	(CH ₃) ₃ P
5.6	6.7	1.1	12.3	SO ₂
5.3	4.1	- 1.2	9.3	C ₆ H ₆
5.0	4.4	- 0.6	9.3	C ₅ H ₅ N
7.01	10.41	3.40	17.42	F ⁻
5.67	7.50	1.83	13.17	OH ⁻
5.10	8.92	3.82	14.02	CN ⁻
4.70	8.31	3.62	13.01	Cl ⁻
4.24	7.60	3.36	11.84	Br ⁻
> 3.9	> 6.2	2.30	> 10.1	NO ₂ ⁻
3.70	6.76	3.06	10.45	I ⁻

المصدر: R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 734.

ملاحظة: تم حساب قيم الأيونات السالبة من البيانات الخاصة بالجذور الكيميائية أو الذرات. ولا تكفي التساوية المطلقة لوصف التفاعلية بالكامل (فعلى سبيل المثال، فإن بعض الأحماض القاسية هي أحماض ضعيفة وبعضها قوي)، وتتعامل فقط مع ظروف الحالة الغازية. وقد اقترح دراغو ووايلاند²⁰ نظاماً كمياً لمعاملات الأحماض والقواعد كنهج آخر يأخذ بالحسبان التفاعلية بشكل كامل، وذلك بتضمين العوامل الكهروستاتيكية والتساهمية. ويستخدم هذا النهج المعادلة التالية:

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B$$

حيث ΔH هي انثالبي التفاعل $A + B \rightarrow AB$ في الحالة الغازية أو في مذيب خامل، و C و E هي معاملات يتم حسابها من بيانات تجريبية. E هو مقياس لسعة التأثيرات الكهروستاتيكية (الأيونية). و C هو مقياس القابلية

²⁰R. S. Drago and B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 3571; R. S. Drago, G. C. Vogel, and T. E. Needham, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 6014; R. S. Drago, *Struct. Bonding (Berlin)*, **1973**, 15, 73; R. S. Drago, L. B. Parr, and C. S. Chamberlain, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 3203.

لتكوين روابط تساهمية، وتشير اللواحق السفلية لقيم مسندة للحمض والقاعدة، باختيار I_2 كحمض مرجعي و N,N -

E_B	C_B	E_A	C_A
1.32		1.00	1.00
	7.40		

يود I_2
ثنائي ميثيل أسيتامين N,N -
ثنائي إيثيل الكبريت

ثنائي ميثيل أسيتاميد وثنائي إيثيل كبريتيد كقواعد مرجعية. وتكون القيم المعرفة (بوحدة kcal/mol) هي:

يظهر جدول 6-7 بيانات (E_A) و (C_A) لأحماض مختارة وكذلك (C_B) و (E_B) لقواعد مختارة، كما توجد قائمة أطول في الملحق B-6. ودمج قيم هذه المعاملات لأزواج الأحماض والقواعد، نحصل على انثاليبي التفاعل بوحدة kcal/mol، وبضربها في 4.184J/cal، نحصل على وحدة الجول (على الرغم من استخدامنا مقياس الجول في هذا الكتاب، فإن هذه الأرقام قد تم اشتقاقها بالأصل بوحدة الكلوري، وقد اخترنا الإبقاء عليها دون تغيير).

الجدول 6-7

قيم (E_B) و (C_B) و (E_A) و (C_A) (kcal/mol)

E_A	C_A	الحمض
6.14	1.70	ثلاثي ميثيل البورون $B(CH_3)_3$
9.88	1.62	ثلاثي فلوريد البورون BF_3
16.9	1.43	ثلاثي إيثيل الألومنيوم $Al(CH_3)_3$
1.00*	1.00*	يود I_2
13.3	0.881	ثلاثي ميثيل الجاليوم $Ga(CH_3)_3$
5.10	0.830	أحادي كلوريد اليود ICl
0.920	0.808	ثاني أكسيد الكبريت SO_2
4.33	0.442	فيتول C_6H_5OH
2.04	0.300	كحول البيوتل الثلاثي C_4H_9OH
2.54	0.295	البيروكس C_4H_4NH
3.02	0.159	كلورفلور $CHCl_3$

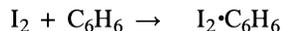
E_B	C_B	القاعدة
0.704	13.2	أزا ثنائي [2.2.2] الأوكتان الحلقي كوبونوكلازين $HC(C_2H_4)_3N$
0.808	11.54	ثلاثي ميثيل أمين $(CH_3)_3N$
0.991	11.09	ثلاثي إيثيل أمين $(C_2H_5)_3N$
1.09	8.73	ثنائي ميثيل أمين $(CH_3)_2NH$
0.399	7.40*	ثنائي إيثيل الكبريت $(C_2H_5)_2S$
1.17	6.40	بيريدين C_5H_5N
1.30	5.88	ميثل أمين CH_3NH_2
1.36	3.46	أمونيا NH_3
0.963	3.25	ثنائي إيثيل إيثر $(C_2H_5)_2O$
1.32*	2.58	ثنائي إيثيل أسيتاميد N,N - $(CH_3)_2NCOCH_3$
0.525	0.681	بنزين C_6H_6

المصدر: R. S. Drago, *J. Chem. Educ.*, 1974, 51, 300.

ملاحظة: * قيم مرجعية

ويظهر فحص هذه البيانات أن معظم الأحماض لها قيم C_A أقل، وقيم E_A أكبر من I_2 . وبسبب أن I_2 لا يمتلك ثنائي قطب دائماً، فإن له جذباً كهروستاتيكية قليلاً للقواعد و E_A قليلة. ومن ناحية أخرى فإن له ميلاً قوياً للترابط مع بعض القواعد الأخرى ذات C_A كبيرة نسبياً، ولأنه تم اختيار 1.00 كقيمة مرجعية لكلا المعاملين I_2 ، فإن معظم قيم C_A تكون أقل من 1، ومعظم قيم E_A أكبر من 1. وتكون العلاقة معكوسة بالنسبة لـ C_B و E_B .

يبين مثال اليود والبنزين كيفية استخدام هذه الجداول:



قاعدة حمض

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B \quad \text{أو} \quad \Delta H = -(E_A E_B + C_A C_B)$$

$$\Delta H = -([1.00 \times 0.681] + [1.00 \times 0.525]) = -1.206 \text{ kcal/mol, أو } -5.046 \text{ kJ/mol}$$

في حين تكون القيم التجريبية ΔH هي -1.3 kcal/mol أو -5.5 kJ/mol ، أي أكبر بنسبة 10%²¹ وهذا الناتج هو ناتج إضافة ضعيف (حيث يكون للقواعد الأخرى المتحدة مع I_2 انتالبي أكبر بعشر مرات) ولا تتفق الحسابات مع التجربة وغيرها أيضاً. وبسبب وجود مجموعة واحدة فقط من الأرقام لكل مركب، فقد طور دراجو طرقاً إحصائية لحساب معدل البيانات التجريبية من تراكيب مختلفة. ويكون الاتفاق بين الانتالبي المحسوبة والتجريبية ضمن 5% في العديد من الحالات.

ويمكن رؤية ظاهرة لم يتم أخذها بالحسبان من قبل الطرق الأخرى في جدول 6-8²² والتي تبين سلسلة من أربعة أحماض وخمسة قواعد بحيث تزداد كل من E، وC. وفي معظم وصفات الترابط، كلما زاد الترابط الكهروستاتيكي (الأيوني)، قل الترابط التساهمي. ولكن تبين هذه البيانات أن كليهما يزداد في الوقت نفسه. وقال دراجو إن ذلك يعني أن منهج E، وC يفسر ناتج إضافة الأحماض والقواعد بشكل أفضل من نظرية HSAB الموصوفة سابقاً.

مثال

احسب انتالبي تكوين ناتج الإضافة بحسب معادلة دراجو ل E، وC لتفاعلات I_2 مع ثنائي إيثيل إيثروثنائي إيثيل كبريتيد:

ΔH العملية	E_A	E_B	C_A	C_B	ΔH (kcal/mol)
- 4.2					ثنائي إيثل إيثر
- 7.8					ثنائي إيثل الكبريت

يتضح أن التوافق جيد جداً، حيث يكون حاصل ضرب $C_A \times C_B$ هو العامل الرئيس. ويتفاعل الكبريت الأكثر ليونة مع I_2 اللين بشكل قوي.

تمرين 6-6

احسب انتالبي تكوين ناتج الإضافة المتوقعة بحسب معادلة دراجو ل E، وC للتراكيب التالية. وفسر التوجهات بناءً على المشاركات الكهروستاتيكية والتساهمية.

(أ) تفاعل BF_3 مع الأمونيا، ميثل أمين، ثنائي إيثيل أمين، وثلاثي إيثيل أمين.

(ب) تفاعل البيريدين مع ثلاثي ميثيل البورون، ثلاثي ميثيل الألمنيوم، وثلاثي ميثيل الجاليوم.

الجدول 8-6

تغيرات E، وC الموازية في الأحماض والقواعد

E_A	C_A	حمض
3.02	0.154	$CHCl_3$
4.33	0.442	C_6H_5OH
4.48	0.530	$m-CF_3C_6H_4OH$
6.14	1.70	$B(CH_3)_3$
E_B	C_B	القاعدة
0.525	0.681	C_6H_6
0.886	1.34	CH_3CN
0.987	2.33	$(CH_3)_2CO$
1.34	2.85	$(CH_3)_2SO$
1.36	3.46	NH_3

²¹R. M. Keefer and L. J. Andrews, J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 2164.

²²R. S. Drago, J. Chem. Educ., 1974, 51, 300.

وقد أكد نظام دراجو على عاملين لهما علاقة بقوة الحمض والقاعدة (الكهروستاتيكي والتساهمي) بحدي هذه المعادلة الخاصة بانثالبي التفاعل. وقد وضع نظام بيرسون تأكيداً واضحاً على العامل التساهمي. وقد اقترح بيرسون²³ المعادلة: $K = S_A S_B + \sigma_A \sigma_B$ بتعديل القوة الذاتية S بعامل ليونة σ . وتؤدي قيم أكبر للقوة والليونة بعد ذلك إلى ثوابت اتران أو ثوابت سرعة تفاعل أكبر. وعلى الرغم من أن بيرسون لم يضم أي أرقام لهذه المعادلة، إلا أنه تبين الحاجة للأخذ بعين الاعتبار أكثر من المساواة والليونة عند التعامل مع تفاعلات الأحماض والقواعد. ومع ذلك فإن تطويره الأكثر حداثة للمساواة المطلقة قد استند إلى طاقات المدارات، وينتج معاملات واحداً يأخذ بالاعتبار تفاعلات الحالة الغازية فقط. وتعد معاملات دراجو E، و C ومعاملات HSAB لبيرسون مفيدة، ولكنها لا تشمل الحالات جميعها، بحيث يكون من الضروري عادة الحكم على التفاعلات ذات المعلومات غير المكتملة. ومن الممكن إجراء مقارنات كمية عند توافر أرقام (قيم) E، و C. في حين قد يوفر نهج HSAB النوعي دليلاً تقريبياً لتوقع التفاعلات عند عدم توافر أرقام (قيم) E، و C. ويبين فحص هذه الجداول تداخلاً قليلاً للأمتثلة التي اختارها كل من دراجو وبيرسون.

وقد تم ذكر عامل إضافي بشكل متكرر في هذا الفصل وهو الإذابة، ولم تحسب حساب هذا العامل أي من النظريتين الكميتين. وتتأثر التفاعلات في معظم الحالات بتأثيرات المذيب والتي قد تشجع التفاعلات أو تعيقها، اعتماداً على تفاصيل هذه التأثيرات.

4-6 1-4-6 قياس تأثيرات الأحماض والقواعد

قوة الأحماض والقواعد

من الممكن قياس التأثيرات بين الأحماض والقواعد بعدة وسائل هي:

- (1) قد تدل التغيرات في درجتي الغليان أو الانصهار على وجود نواتج الإضافة، فتكون درجتا الغليان والانصهار أعلى مما هو متوقع للمذيبات المرتبطة بروابط هيدروجينية كالماء، والميثانول، ونواتج الإضافة مثل $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.
- (2) قد تستخدم طرق القياس الحرارية المباشرة أو الاعتماد الحراري على ثوابت الاتزان لقياس الانثالبي والأنتروبي لتفاعلات الأحماض والقواعد. ويوفر القسم التالي مزيداً من التفاصيل عن كيفية استخدام البيانات من هذه القياسات.
- (3) قد توفر قياسات الحالة الغازية لتكوين المواد المبرتنة بيانات ديناميكية حرارية مماثلة.
- (4) قد توفر الأطياف تحت الحمراء قياساً غير مباشر للترابط في نواتج إضافة الأحماض والقواعد بإظهار التغيرات في ثوابت قوة الرابطة. فعلى سبيل المثال فإن لـ CO الحرة حزمة C-O ممتدة عند 2143 cm^{-1} ، أما حزمة C-O لـ CO فتوجد في $\text{Ni}(\text{CO})_4$ عند 2058 cm^{-1} .
- (5) توفر ثوابت اقتران الطنين النووي المغناطيسي قياساً غير مباشر لتغيرات الترابط في تكوين ناتج الإضافة.
- (6) قد تبين الأطياف فوق البنفسجية أو المرئية تغيرات في مستويات الطاقة في الجزيئات عند اتحادها.

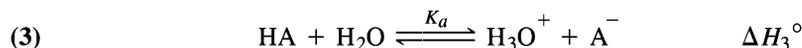
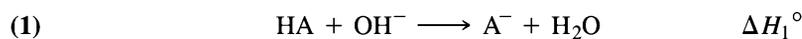
تعطي الطرق المختلفة لقياس قوة الأحماض والقواعد نتائج مختلفة، وهذا ليس مفاجئاً عندما نأخذ بعين الاعتبار الخواص الفيزيائية التي يجري قياسها. ويفسر القسم التالي بعض نواحي قوة الأحماض والقواعد، إضافة لتفسيرات مختصرة للطرق التجريبية المستخدمة.

²³R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, 1968, 45, 581.

2-4-6 القياسات الديناميكية الحرارية (الثرموديناميكا)

قد يتم قياس تغير الإنتالبي لبعض التفاعلات بشكل مباشر. ولكن بالنسبة للتفاعلات التي لا تكون مكتملة (كما في تفاعلات الأحماض والقواعد الشائعة)، فقد يتم جمع بيانات الديناميكا الحرارية لها باستخدام قانون (هس) للحصول على البيانات المطلوبة. فعلى سبيل المثال من الممكن إيجاد الإنتالبي والأنتروبي لتأين حمض ضعيف، HA، بقياس:

التغير في المحتوى الحراري



ومن العلاقات الدينامية الحرارية الاعتيادية:

$$(4) \quad \Delta H_3^\circ = \Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ$$

لأن التفاعل 3 = التفاعل 1 - التفاعل 2:

$$(5) \quad \Delta S_3^\circ = \Delta S_1^\circ - \Delta S_2^\circ$$

$$(6) \quad \Delta G_3^\circ = -RT \ln K_a = \Delta H_3^\circ - T\Delta S_3^\circ$$

وبإعادة ترتيب 6:

$$(7) \quad \ln K_a = -\Delta H_3^\circ/RT + \Delta S_3^\circ/R$$

وبشكل طبيعي قد تكون الحسابات النهائية أكثر تعقيداً من هذه عندما يتفكك HA بشكل جزئي في التفاعل الأول، مع بقاء النهج نفسه. ومن الممكن أيضاً قياس ثابت الاتزان عند درجات حرارة مختلفة، واستخدام معادلة (6) لحساب ΔH° و ΔS° . ويكون ميل الخط عند رسم $\ln K_a$ مع $1/T$ مساوياً لـ $-\Delta H_3^\circ/R$ ويكون التقاطع مساوياً لـ $\Delta S_3^\circ/R$. وتنتج هذه الطريقة طالما لم تتغير ΔH° و ΔS° بصورة كبيرة ضمن مدى درجة الحرارة المستخدم، ويكون هذا الشرط صعباً في بعض الحالات. ويبين جدول 6-9 بيانات $\Delta H_3^\circ/R$ و ΔS° و ΔH° لحمض الخل.

الجدول 6-9

الديناميكا الحرارية لتفكك حمض الخل

	ΔH° (kJ mol ⁻¹)		ΔS° (JK ⁻¹ mol ⁻¹)		
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$		-55.9		-80.4	
$\text{HOAc} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{OAc}^-$		-56.3		-12.0	
$\text{HOAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OAc}^-$					
T (K)	303	308	313	318	323
K_a ($\times 10^{-5}$)	1.750	1.728	1.703	1.670	1.633

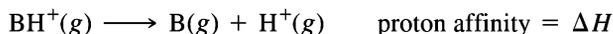
ملاحظة: تتغير ΔH° و ΔS° لهذه التفاعلات بصورة سريعة مع تغير درجة الحرارة، وتكون الحسابات المستندة إلى هذه البيانات صالحة فقط في مدى درجة الحرارة المحدود والمبين أعلاه.

تمرين 6-7

استخدم البيانات الموجودة في الجدول 6-9 لحساب الانتالبي والأنثروبي لتفاعل تفكك حمض الخل باستخدام: (أ) معادلات (4) و (5)، (ب) الاعتماد الحراري لـ Ka للمعادلة (7) برسم $\ln Ka$ مع $1/T$.

3-4-6 الألفة البروتونية

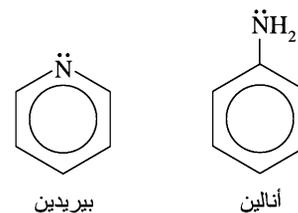
تعد الألفة البروتونية في الحالة الغازية واحدة من أكثر قياسات قوة الأحماض والقواعد نقاءً، ولكنها صعبة لتفاعلات المعاليل.²⁴



وتعني الألفة البروتونية الكبيرة صعوبة إزالة أيون الهيدروجين؛ وهذا يعني أن B هي قاعدة قوية، وأن BH^+ حمض ضعيف في الحالة الغازية. ومن الممكن استخدام طيف الكتلة وطيف الطنين السيكلوتروني للأيون²⁵ في الحالات المفضلة لقياس التفاعل بشكل غير مباشر.

يتغير جهد الحزمة الإلكترونية المتأينة بخليط من B و H_2 حتى ظهور BH^+ في الناتج من جهاز قياس الطيف. ويمكن حينها حساب انتالبي التكوين BH^+ من جهد الحزمة الإلكترونية، وتجمع مع انتالبي تكوين كل من B و H^+ لحساب تغير الانتالبي للتفاعل.

وعلى الرغم من المفهوم البسيط، إلا أن لقيم الألفة البروتونية المقاسة عدم دقة كبيرة؛ وذلك بسبب أن الجزيئات المعنية تكون عادة في الحالة المتهيجة (بوجود زيادة في الطاقة فوق الحالة الأرضية العادية) وأن بعض المواد لا تنتج BH^+ كشيئية. إضافة إلى ذلك وتحت الظروف التجريبية الشائعة، يجب أن يتم جمع الألفة البروتونية مع تأثيرات المذيب، أو أي تأثيرات بيئية أخرى لتلائم التفاعلات الفعلية. ومع ذلك فإن الألفة البروتونية في الحالة الغازية تكون مفيدة في تحديد العوامل المختلفة التي تؤثر في تصرف الأحماض والقواعد وأهميتها. فعلى سبيل المثال فإن لهيدروكسيدات الفلزات القلوية، والتي تتساوى بقاعدتها في المحلول المائي، قاعدية في الحالة الغازية بالترتيب التالي $CsOH < KOH < NaOH < LiOH$. ويطلق هذا الترتيب زيادة القدرة على إطلاق إلكترونات الأيون الموجب لهذه الهيدروكسيدات. وقد أظهرت دراسات الألفة البروتونية أيضاً أن البيريدين، والأنيلين، المينين في الشكل 6-14، هي قواعد أقوى من الأمونيا في الحالة الغازية، ولكنها أضعف من الأمونيا في المحلول المائي²⁶. ومن المفترض أن ذلك بسبب أن تأثير أيون الأمونيا مع الماء يكون مفضلاً أكثر من تأثير أيونات البيريدين أو الأنيلين. وتسمح مقارنات أخرى لبيانات الحالة الغازية مع المحلول بفصل جزئي على الأقل بين العوامل المختلفة التي تؤثر في التفاعلات.



الشكل 6-14 بناءات البيريدين والأنيلين.

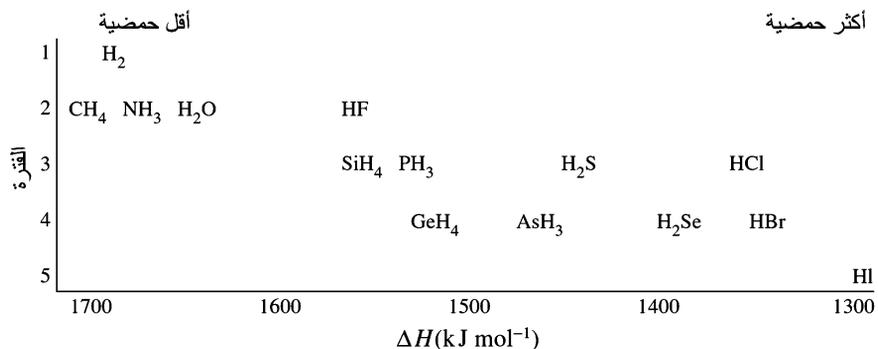
4-4-6 الحمضية والقاعدية لمركبات الهيدروجين الثنائية

تتراوح مركبات الهيدروجين الثنائية (المركبات المحتوية على هيدروجين وعنصر آخر فقط) بين الأحماض القوية HCl ، و HBr ، و HI والقاعدة الضعيفة NH_3 . لا تظهر المركبات الأخرى مثل CH_4 أي خواص حمضية أو قاعدية تقريباً. ويبين الشكل 6-15 بعض هذه المركبات مرتبة بحسب زيادة الحمضية في الحالة الغازية من اليسار إلى اليمين.

²⁴H. L. Finston and A. C. Rychman, *A New View of Current Acid-Base Theories*, John Wiley & Sons, New York, 1982, pp. 53-62.

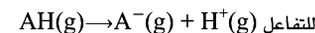
²⁵R. S. Drago, *Physical Methods in Chemistry*, W. B. Saunders, Philadelphia, 1977, pp. 552-565.

²⁶H. L. Finston and A. C. Rychman, *A New View of Current Acid-base Theories*, John Wiley & Sons, New York, 1982, pp. 59-60.



الشكل 6-15: حمضية مركبات الهيدروجين

النشائية. انثالي التملك بوحدة KJ/mole



للتفاعل (وهي رقمياً الألفة البروتونية نفسها) المرجع:

J.E.Bartmess

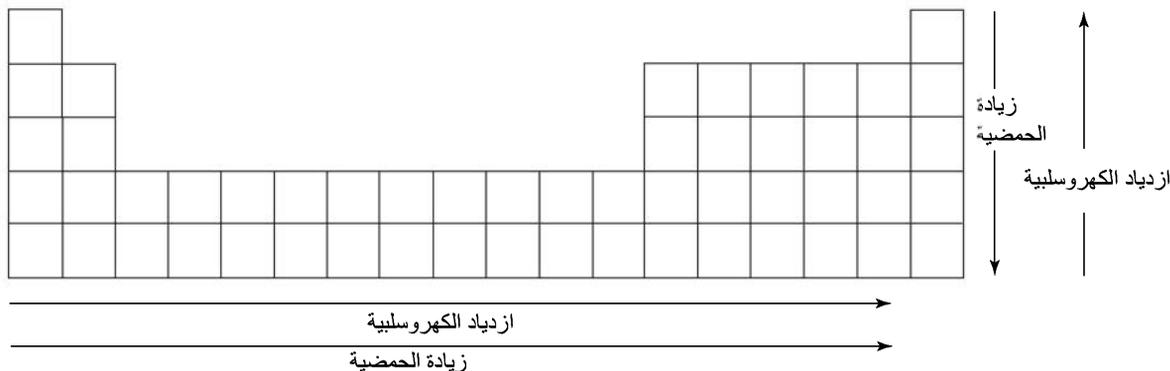
J. A. Scott, and R. T. McIver, Jr.,
J. Am. Chem. Soc., **1979**, *101*, 6046;
 AsH₃ value from J. E. Bartmess and
 R. T. McIver, Jr., *Gas Phase Ion
 Chemistry*, M. T. Bowers, ed., Academic Press, New York, 1979, p. 87.)

يظهر وجود توجيهين متضادين بشكل ظاهري، حيث تزداد الحمضية بزيادة عدد الإلكترونات في الذرة المركزية، في كلا الاتجاهين؛ الأفقي والعمودي في الجدول، ولكن تأثيرات الكهروسالبية تكون معكوسة للاتجاهين، كما يبين ذلك الشكل 6-16.

تزداد الحمضية لمجموعة ما (عمود في الجدول الدوري) في اتجاه أسفل السلسلة كما في $\text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{O}$ ويكون الحمض الأقوى هو العضو الأكبر حجماً، والأثقل والأدنى في الجدول الدوري الذي يحتوي على اللافلز ذي الكهروسالبية الأقل في المجموعة. وتفسير هذا أن كثافة شحنة القواعد المرافقة (SeH^- , SH^- , OH^-) للجزيئات الأكبر حجماً أقل، وبالتالي يكون جذبها لأيونات الهيدروجين أقل كذلك (فتكون رابطة H-O أقوى من رابطة H-S، والتي بدورها أقوى من رابطة H-Se). وكنتيجة لذلك فإن الجزيئات الأكبر حجماً هي أحماض أقوى وقواعدها المرافقة أضعف.

ومن ناحية أخرى تزداد حمضية مركبات العناصر ذات الكهروسالبية الأكبر في اتجاه اليمين. ولا يمكن استخدام نقاش الكهروسالبية، لأن العناصر الأكثر كهروسالبية في هذه السلسلة تكون أحماضاً أقوى. وعلى الرغم من عدم وجود أي أهمية أساسية، فإن أحد التفسيرات التي تساعد في تذكر الاتجاهات يقسم شحنة -1 لكل قاعدة مرافقة بشكل متساو بين الأزواج الحرة. لذلك فإن NH_2^- له شحنة -1 موزعة على زوجين حرين، أو $-\frac{1}{2}$ لكل منهما. كذلك فإن $-\frac{1}{3}$ لها شحنة -1 موزعة على أربعة أزواج حرة، كل منها بشحنة $-\frac{1}{4}$. فيكون لأيون الأميد، NH_2^- ، قوة الجذب الأكبر للبروتونات. لهذا يكون أيون الأميد الأقوى من بين هذه القواعد المرافقة الثلاثة، ويكون الأمونيا الحمض الأضعف من بين الثلاثة. ويكون ترتيب قوة الحمض بحسب التوجه التالي: $\text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HF}$.

وما تزال التوجهات نفسها عند قياس حمضية هذه المركبات في محلول مائي. وتكون التفاعلات أكثر تعقيداً، مكونة أيونات مميهة، ولكن التأثيرات الكلية هي نفسها. وتتساوى أحماض الهيدروهاليك الثلاثة الأثقل (HCl , HBr , HI) بقوتها في الماء بسبب التسوية للماء. (هناك شرح مفصل أكثر لتفاصيل التسوية



الشكل 6-16: توجهات الحمضية والكهروسالبية في الهيدريدات النشائية.

وتأثيرات المذيب الأخرى في الأقسام 6-4-9 و 6-4-10). إن كل مركبات الهيدروجين الثنائية الأخرى هي أحماض أضعف، حيث تقل قوتها الحمضية في اتجاه اليسار في الجدول الدوري. فلا يبدي أي من الميثان أو الأمونيا أي سلوك حمضي في المحلول المائي، وكذلك السيلان (SiH_4) و الفوسفين (PH_3).

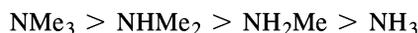
5-4-6 التأثيرات التحريضية

إن إحلال الذرات أو المجموعات الكهروسالبية مثل الفلور أو الكلور بدلاً من الهيدروجين في الأمونيا أو الفوسفين ينتج قواعد أضعف؛ لأن الذرة الكهروسالبية تسحب الإلكترونات في اتجاهها، مما يجعل الشحنة السالبة على ذرة النيتروجين أو الفسفور أقل، إضافة إلى أن زوجها المفرد قد تم منحه أصلاً للحمض. فعلى سبيل المثال، يكون PF_3



قاعدة أضعف بكثير من PH_3 .

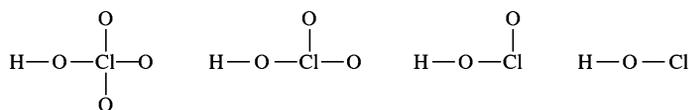
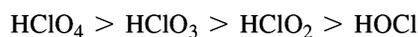
وينتج تأثير مماثل في الاتجاه العكسي من إحلال مجموعات الألكيل مكان الهيدروجين. فمثلاً تساهم مجموعات الألكيل في الأمينات بإلكترونات للنيتروجين، مما يزيد من صفتها السالبة ويجعلها قاعدة أقوى. وتزيد إحلالات إضافية من هذا التأثير بحسب الترتيب التالي لقوة القواعد في الحالة الغازية:



تشابه التأثيرات التحريضية تلك التأثيرات التي توجد في الجزيئات العضوية المحتوية على مجموعات تساهم بإلكترونات أو تسحبها. ومرة أخرى يجب توخي الحذر عند تطبيق هذه الفكرة على مركبات أخرى. فإن هاليدات البورون لا تتبع هذا المنحى في التفسير؛ لأن BF_3 و BCl_3 تحتوي على ترابط π كبير، مما يزيد الكثافة الإلكترونية على ذرة البورون. وتجعل التأثيرات التحريضية BF_3 الحمض الأقوى؛ لأن الكهروسالبية العالية لذرات الفلور تسحب الإلكترونات بعيداً عن ذرة البورون. وفي حقيقة الأمر، فإن قوة الحمض تكون بحسب الترتيب $\text{BF}_3 > \text{BCl}_3 \leq \text{BBR}_3$.

6-4-6 قوة الأحماض الأكسجينية

تكون قوة الحمض في محلول مائي لسلسلة من الأحماض الأكسجينية للكلور بحسب الترتيب التالي:



وقد اقترح باولنج قاعدة تتنبأ بقوة مثل هذه الأحماض بشكل شبه كمي، اعتماداً على n ، أي عدد ذرات الأكسجين غير المهدرجة لكل جزيء. وقد وصفت معادلة باولنج الحمضية عند 25°C بأنها $pK_a \approx 9 - 7n$. ولقد اقترحت معادلات عديدة أخرى مثل: $pK_a \approx 8 - 5n$ ، والتي تلائم الأحماض بشكل أفضل. (تذكر: كلما زادت قوة الحمض، قلت قيمة pK_a). وتكون قيم pK_a للأحماض أعلاه هي:

الأضعف			الأقوى	الحمض
HOCl	HClO ₂	HClO ₃	HClO ₄	
0	1	2	3	<i>n</i>
9	2	-5	-12	<i>pK_a</i> (المحسوبة) (9 - 7 <i>n</i>)
8	3	-2	-7	<i>pK_a</i> (المحسوبة) (8 - 5 <i>n</i>)
7.2	2	-1	(-10)	<i>pK_a</i> (التجريبية)

حيث إن القيمة التجريبية له HClO₄ غير مؤكدة إلى حد ما. ليس لأي من المعادلتين صحة عالية، لكنهما توفران قيمة تقريبية. تزداد قيم *pK_a* بحوالي 5 مقياس مع كل إزالة لبروتون من الأحماض الأوكسجينية التي لديها أكثر من ذرة هيدروجين قابلة للتأين:

	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻
<i>pK_a</i> (by 9 - 7 <i>n</i>)	2	7	12	-5	0
<i>pK_a</i> (by 8 - 5 <i>n</i>)	3	8	13	-2	3
<i>pK_a</i> (التجريبية)	2.15	7.20	12.37	<0	2

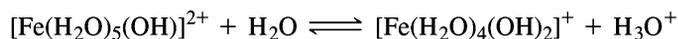
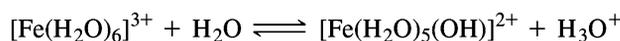
يتوقف التفسير الجزيئي لهذه التقريبات على الكهروسالبية؛ وذلك لأن كهروسالبية كل ذرة أكسجين غير مهدرجة تكون عالية، فتسحب الإلكترونات بعيداً عن الذرة المركزية، مما يزيد في الشحنة الموجبة على الذرة المركزية. وتسحب هذه الشحنة الموجبة بدورها الإلكترونات من ذرة الأكسجين غير المهدرجة ذاتها. وتكون المحصلة النهائية رابطة O-H أضعف (تكون الكثافة الإلكترونية أقل في هذه الروابط)، مما يسهل على الجزيء أن يتصرف كحمض بخسارة H⁺. فكلما ازداد عدد ذرات الأكسجين ذات الكهروسالبية العالية، تزداد القوة الحمضية للجزيء أيضاً. ويمكن رؤية النقاش نفسه من وجهة نظر القاعدة المرافقة، فنتوزع الشحنة السالبة للقاعدة المرافقة على ذرات الأكسجين غير المهدرجة جميعها. وكلما زاد عدد ذرات الأكسجين التي تشارك بالشحنة السالبة، زاد استقرار القاعدة المرافقة وضعفت، وزادت قوة الحمض المهدرج. ويعطي هذا التفسير النتيجة نفسها كأولى؛ كلما زاد عدد ذرات الأكسجين غير المهدرجة، زادت قوة الحمض.

تمرين 6-8:

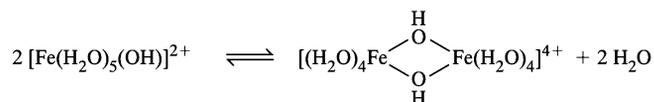
- (أ) احسب قيم *pK_a* التقريبية لـ H₂SO₃ باستخدام كلا المعادلتين أعلاه.
- (ب) توجد ذرة هيدروجين واحدة مرتبطة مع الفسفور في H₃PO₃. احسب قيم *pK_a* التقريبية لـ H₃PO₃ باستخدام كلا المعادلتين أعلاه.

7-4-6 حمضية الأيونات الموجبة (Cations) في المحلول المائي

تبدى العديد من الأيونات الموجبة تصرفاً حمضياً في المحلول. فعلى سبيل المثال، يكون Fe³⁺ محلولاً حمضياً في الماء، بحيث تتكون أيونات الحديد الصفراء أو البنية بحسب التفاعلات التالية:



تجسر الهيدروكسيد أو الأكسيد ذرات الفلز في المحاليل الأقل حمضية (أو الأكثر قاعدية)، حيث تشجع الشحنة الموجبة العالية على تفكك المزيد من أيونات الهيدروجين، وترسب تكتلات هيدروكسيد الفلز المميهة. وتكون الخطوة الأولى المحتملة في هذه العملية هي:



وبشكل عام، تكون أيونات الفلزات ذات الشحنات الكبيرة وأنصاف الأقطار الأصغر أحماضاً أقوى. ولا تظهر الفلزات القلوية أساساً أي حمضية، في حين تظهر الفلزات القلوية الترابية بعضاً منها فقط. كما تكون الفلزات الانتقالية ذات الشحنة $2+$ أحماضاً ضعيفة، وأيونات الفلزات الانتقالية ذات الشحنة $3+$ أحماضاً متوسطة القوة. أما الأيونات التي قد تكون شحنتها $4+$ أو أكثر، كأيونات ذرة واحدة، فتكون أحماضاً قوية في المحاليل المائية لدرجة أنها توجد فقط كأيونات مؤكسجة. ويبين جدول 6-10 بعض الأمثلة على ثوابت تفكك الأحماض.

الجدول 6-10

حمضية أيونات الفلزات المميهة،

K _a	أيون الفلز	K _a	أيون الفلز
5×10^{-9}	Fe ²⁺	6.7×10^{-3}	Fe ³⁺
5×10^{-9}	Cu ²⁺	1.6×10^{-4}	Cr ³⁺
5×10^{-10}	Ni ²⁺	1.1×10^{-5}	Al ³⁺
2.5×10^{-10}	Zn ²⁺	1.1×10^{-5}	Sc ³⁺

ملاحظة: هنا ثوابت الاتزان لـ $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{m-1}(\text{OH})]^{(n-1)+} + \text{H}_3\text{O}^+$.

وتعدّ ذاتية هيدروكسيد الفلز أيضاً قياساً لحمضية الأيون الموجب. فكلما زادت القوة الحمضية للأيون الموجب، قلّت ذاتية الهيدروكسيد. وبشكل عام، فإن أيونات $3+$ للفلزات الانتقالية هي حمضية بشكل كاف لتكوين هيدروكسيدات تترسب حتى في المحاليل قليلة الحمضية المتكونة عند ذوبان أملاحها في الماء. ويُعدّ اللون الأصفر لمحاليل الحديد III المذكورة سابقاً كمثال. كما يتكون راسب قليل أيضاً في المحاليل المركزة. ولكن إذا أضيف حمض فإن الراسب يذوب، ويختفي اللون (يكون لون (Fe(III)) بنفسجياً في المحاليل المركزة، وعديم اللون في المحاليل المخففة)، وتترسب أيونات المقطع-d ذات الشحنة $2+$ و Mg^{2+} كهيدروكسيدات في المحاليل المتعادلة، أو الحمضية الضعيفة. وتكون أيونات العناصر القلوية الترابية حمضية بشكل ضعيف، لدرجة أنه لا يمكن قياس أي تأثيرات لـ pH. ويبين جدول 6-11 بعض ثوابت حاصل الذائبية.

الجدول 6-11

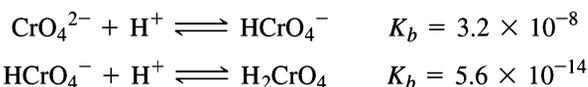
ثوابت حاصل الذائبية

K _{sp}	هيدروكسيد الفلز	K _{sp}	هيدروكسيد الفلز
8×10^{-16}	Fe(OH) ₂	6×10^{-38}	Fe(OH) ₃
2.2×10^{-20}	Cu(OH) ₂	7×10^{-31}	Cr(OH) ₃
2×10^{-15}	Ni(OH) ₂	1.4×10^{-34}	Al(OH) ₃
7×10^{-18}	Zn(OH) ₂		
1.1×10^{-11}	Mg(OH) ₂		

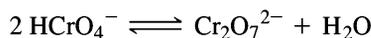
ملاحظة: هنا ثوابت الاتزان للتفاعل $\text{M}(\text{OH})_n(\text{s}) \rightleftharpoons \text{M}^{n+}(\text{aq}) + n \text{OH}^-$.

لا يمكن الكشف عن أيون الفلز الموجب الحر عندما تكون شحنته عالية جداً. وبدلاً من ذلك، تتكون أيونات مثل البيرومنجنات (MnO₄⁻) والكرومات (CrO₄²⁻) واليورانييل (UO₂⁺) وثنائي أكسو الفاناديوم (VO₂⁺) والفانديل (VO²⁺)، ذات أرقام تأكسد 7، و6، و5، و5، و4، على الترتيب. البيرومنجنات والكرومات عاملان مؤكسدان قويان

وخصوصاً في المحاليل الحمضية. وهذه الأيونات أيضاً قواعد ضعيفة جداً. فمثلاً:



يتكون أيون ثنائي الكرومات في الحمض المركز بفقدانه لجزيء ماء:



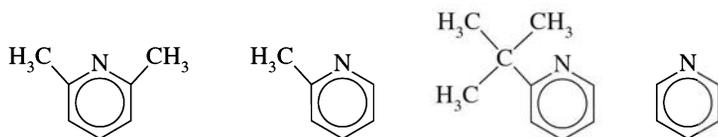
8-4-6 التأثيرات الحجمية

توجد أيضاً تأثيرات حجمية تؤثر في تصرف الأحماض والقواعد، فعندما تجبر المجموعات كبيرة الحجم على الاقتراب من بعضها عند تكوين ناتج الإضافة، فإن تناظرها المتبادل يجعل التفاعل غير مفضل. ساهم براون بشكل كبير في هذه الدراسات²⁷. وقد وصف الجزيئات بأن لها شدةً أمامياً (F) وشدةً خلفياً (b)، اعتماداً على ما إذا كانت المجموعات الكبيرة الحجم تؤثر بشكل مباشر في مقارنة الحمض والقاعدة لبعضهما، أو أن هذه المجموعات الكبيرة الحجم تؤثر في بعضها عندما تجبرها تأثيرات VSEPR على الانحناء بعيداً عن الجزيء الآخر المكون لناتج الإضافة. ودعا أيضاً التأثيرات الناتجة عن الاختلافات الإلكترونية بين الجزيئات المتشابهة بالشد الداخلي (I). وقد استخدم العديد من التفاعلات المتضمنة أمينات وبيريدينات مستبدلة، لتحديد هذه التأثيرات.

مثال

ظهر تفاعلات سلسلة من البيريدينات المستبدلة مع أيونات الهيدروجين ترتيب القوة القاعدية التالي:

البيريدين > t-2- بيوتيل البيريدين > 2- ميثيل البيريدين > 6,2- ثنائي ميثيل البيريدين



والتي تطابق الترتيب المتوقع للمنع الإلكتروني (التحريض) من قبل مجموعات الألكيل (لمجموعة t- بيوتيل تأثيرات تحريضية وحجمية متضادة ومتوازنة). وعلى الرغم من ذلك، فإن التفاعل مع الأحماض الأكبر حجماً مثل BF_3 و BMe_3 يظهر الترتيب التالي للقاعدية:

t-2- بيوتيل البيريدين > 2, 6- ثنائي ميثيل البيريدين > 2- ميثيل البيريدين > البيريدين

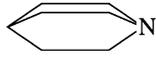
فسر الاختلاف بين هاتين السلسلتين.

تؤثر ذرات الفلور الأكبر حجماً، ومجموعات الميثيل الليجاند مع البورون، وكذلك المجموعة على موقع أورثو (ortho) للبيريدينات المستبدلة في بعضها عند اقتراب الجزيئات من بعضها. لذلك يكون التفاعل مع البيريدينات المستبدلة أقل تفضيلاً. ويكون التأثير أكبر بحالة البيريدين 2, 6- المستبدل، وكذلك في البيريدين t- بيوتيل المستبدلة. ويمثل هذا الشد الأمامي لـ (F).

تمرين 6-9:

اعتماداً على النقاشات الخاصة بالتحريضية، هل تتوقع أن يكون ثلاثي فلوريد البورون أقوى حمضية من ثلاثي ميثيل البورون بتفاعله مع NH_3 ؟ هل هذا هو الترتيب نفسه المتوقع لتفاعل القواعد الكبيرة الحجم في المثال السابق؟

الجدول 6-12
تفاعلات الميثيل أمين

التغير الحراري ΔH لإضافة			التغير في المحتوى الحراري (ΔH) ولإضافة أيون الهيدروكسيد		الأمين
B(<i>t</i> -Bu) ₃ (Order)	BMe ₃ (kJ/mol)	BF ₃ (Order)	pK _b (Aqueous)	(kJ/mol)	
2	- 57.53	4	4.75	- 846	NH ₃
1	- 73.81	2	3.38	- 884	CH ₃ NH ₂
3	- 80.58	1	3.23	- 912	(CH ₃) ₂ NH
4	- 73.72	3	4.20	- 929	(CH ₃) ₃ N
	~ - 42			- 958	(C ₂ H ₅) ₃ N
	- 84			- 967	Quinuclidine
					
	- 74.9			- 912	Pyridine

المصدر: Hydrogen ion addition: P. Kebarle, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1977, 28, 445; aqueous pK values: N. S. Isaacs, *Physical Organic Chemistry*, Longman/Wiley, New York, 1987, p. 213; adduct formation: H. C. Brown, *J. Chem. Soc.*, 1956, 1248.

تظهر قياسات الحالة الغازية للألفة البروتونية ترتيب القوة القاعدية:

$\text{Me}_3\text{N} > \text{Me}_2\text{NH} > \text{MeNH}_2 > \text{NH}_3$ كما هو متوقع، وذلك بناءً على المنح الإلكترونية (التحريض) من قبل مجموعات الميثيل والنيروجين الناتجة ذات الكثافة الإلكترونية والقاعدية المتزايدتين²⁸.

يتغير الترتيب عند استخدام أحماض ذات حجم كبير، كما يبين ذلك جدول 6-12. فمع كل من BF₃ و BMe₃ تكون Me₃N قاعدة أكثر ضعفاً ومشابها تقريباً MeNH₂. وينعكس ترتيب الألفة البروتونية تقريباً بوجود الحمض الأكبر حجماً ثلاثي (t-بيوتيل) البورون، على الرغم من أن الأمونيا ما تزال أضعف من الميثيل أمين. وقال براون: إن هذه التأثيرات هي بسبب ازدحام مجموعات الميثيل خلف ذرة النيتروجين عند تكوين ناتج الإضافة (شد B الخلفي). ويمكن القول أيضاً بوجود بعض من التأثير المباشر كذلك.

عند استخدام ثلاثي إيثيل أمين كقاعدة، لا يتكون ناتج إضافة مع ثلاثي ميثيل البورون، على الرغم من أن تغير الانتالبي لهذا التفاعل مفضل بشكل قليل. ومبدئياً، يبدو هذا مثلاً آخر على شد B، ولكن فحص النماذج الجزيئية يبين أن مجموعة إيثيل واحدة تنشأ عادة خارج مقدمة الجزيء، حيث تتدخل في تكوين ناتج الإضافة. ويكون تكوين ناتج الإضافة أفضل عند ربط سلاسل الألكيل في حلقات، كما في كوينوكليدين (1- أزا ثنائي حلقي [2.2.2] أوكتان)، ويعود ذلك لأن السلاسل المحتملة تأثيرها قد تثبت إلى الداخل، ولا تتغير عند تكوين ناتج الإضافة. وتكون الألفة البروتونية متطابقة تقريباً من الكوينوكليدين، وثلاثي إيثيل أمين، بقيمة 967، و 958 KJ/mol. وعند ائتلاف الكوينوكليدين مع ثلاثي ميثيل البورون الذي يحتوي على مجموعات ميثيل كبيرة الحجم كافية للتأثير في مجموعات الإيثيل في ثلاثي إيثيل أمين، فإن تفاعل الكوينوكليدين مفضل مرتين من تفاعل ثلاثي إيثيل أمين (84- مقابل -42 KJ/mol لتكوين ناتج الإضافة).

ويبقى السؤال المحير، ما إذا كان تأثير ثلاثي إيثيل أمين يعود إلى التأثير عند مقدمة الأمين أم خلفه؛ لأن التأثير عند المقدمة يعود بشكل غير مباشر لتأثير حجمي آخر عند الخلف بين مجموعات الإيثيل.

6-4-9 الإذابة وقوة الأحماض والقواعد

ينشأ تعقيد آخر في مجموعة الأمين، ففي المحلول المائي يكون للأمينات المستبدلة بمجموعات ميثيل قاعدية بحسب الترتيب $\text{Me}_2\text{NH} > \text{MeNH}_2 > \text{Me}_3\text{N} > \text{NH}_3$ ، كما يبين ذلك الجدول 6 - 12 (تدل قيم pK_b الأصغر على قاعدة أقوى)؛ وكذلك تكون الأمينات المستبدلة بمجموعات إيثيل بحسب الترتيب: $\text{Et}_2\text{NH} > \text{EtNH}_2 = \text{Et}_3\text{N} > \text{NH}_3$.

²⁸M. S. B. Munson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 2332; J. I. Brauman and L. K. Blair, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 6561; J. I. Brauman, J. M. Riveros, and L. K. Blair, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 3914.

تكون الأمينات المستبدلة في كلا السلسلتين قواعد أضعف من المتوقع، وذلك يعود للإذابة المنخفضة لأيوناتها الموجبة المبرنتة. وتترتب طاقات الإذابة (القيم المطلقة) للتفاعل:



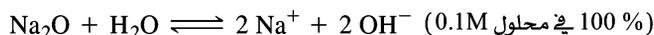
بحسب الترتيب $R_3NH^+ > R_2NH_2^+ > RNH_3^+$ ²⁹. وتعتمد الإذابة على عدد ذرات الهيدروجين المتاحة للترابط الهيدروجيني مع الماء لتكوين روابط $H - O \cdots H - N$ الهيدروجينية. وتكون الجزيئات كثيرة الاستبدال أقل قاعدية عند وجود عدد أقل من ذرات الهيدروجين المتاحة لمثل هذا الترابط الهيدروجيني. ويؤدي التنافس بين التأثيرين (التحريضي والإذابة) إلى الترتيب المبعثر لقاعدية المحلول.

10-4-6 المذيبات غير المائية وقوة الأحماض والقواعد

تشكل تفاعلات الأحماض والقواعد مع الماء جانباً واحداً من تأثيرات المذيب. فيتفاعل أي حمض مع مذيب قاعدي، وتتفاعل أي قاعدة مع مذيب حمضي، حيث يتراوح مدى التفاعل بحسب قوتها النسبية. فعلى سبيل المثال يتفاعل حمض الخل (حمض ضعيف) مع الماء إلى حد قليل نوعاً ما، ولكن حمض الهيدروكلوريك (حمض قوي) يتفاعل بشكل كامل مع الماء، مكوناً كلاهما H_3O^+ ، إضافة إلى أيونات الخلات والكلوريد، بالترتيب.



وبشكل مماثل يتفاعل الماء بشكل قليل مع القاعدة الضعيفة، الأمونيا. إلا أنه يتفاعل بشكل كامل مع القاعدة القوية، أكسيد الصوديوم، مكوناً أيون الهيدروكسيد في كلا الحالتين، إضافة إلى أيونات الأمونيا والصوديوم:



تبين هذه التفاعلات أن الماء هو أمفوتيري، بخواص حمضية وقاعدية على حد سواء.

يكون أيون الهيدرونيوم (الأكسونيوم) هو الحمض الأقوى المحتمل وجوده في الماء، وأيون الهيدروكسيد القاعدة الأقوى، ويتكونان في التفاعلات بين حمض HCl القوي، والقاعدة Na_2O القوية على الترتيب. تتفاعل الأحماض والقواعد الضعيفة بشكل مماثل، ولكن بشكل أقل إلى حد ما. وعندما يكون المذيب هو حمض الخل الجليدي (100% حمض الخل)، فإن الأحماض القوية وحدها قد أن تجبر جزيء حمض الخل على أخذ أيون هيدروجين آخر، ولكن حمض الخل يتفاعل مع أي قاعدة، لتكوين الحمض المرافق للقاعدة، وأيون الخلات:



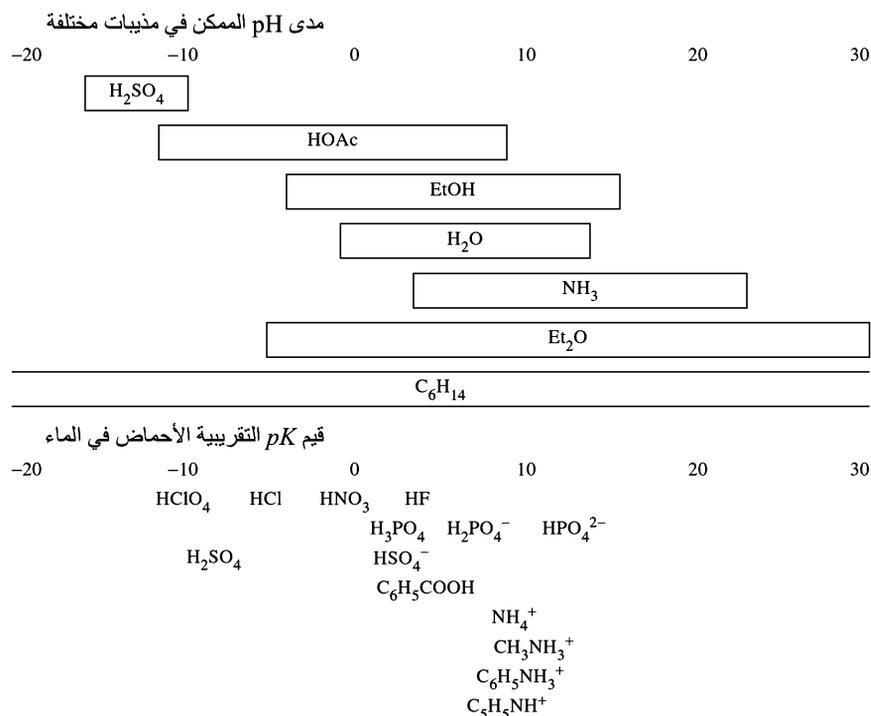
فيكون أيون الخلات هو القاعدة الأقوى المحتمل وجودها في حمض الخل النقي؛ بحيث تتفاعل أي قاعدة أقوى مع مذيب حمض الخل لتكوين أيون الخلات، كما في:



ويدعى هذا بالتسوية، بحيث تقل كمية الأحماض والقواعد لتصل إلى ما يحده الحمض المرافق، أو القاعدة المرافقة للمذيب. وبسبب هذا تتساوى كل من أحماض النيتريك، والكبريتيك والهيدروكلوريك، والبيركلوريك؛ لأنها أحماض قوية في المحاليل المائية المخففة، ولأنها تتفاعل لإنتاج H_3O^+ ، الحمض الأقوى المحتمل وجوده في الماء. وتكون القوى الحمضية في حمض الخل بحسب الترتيب: $HClO_4 > HCl > H_2SO_4 > HNO_3$ اعتماداً على

ويوفر هذا المفهوم بشكل متكرر معلومات مفيدة في اختيار المذيبات لتفاعلات معينة، وكذلك في وصف

²⁹E. M. Arnett, *J. Chem. Educ.*, 1985, 62, 385 reviews the effects of solvation, with many references.



الشكل 6-17 التسوية وخواص المذيب. المرجع:

(Adapted from R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, 2nd edition, 1973, p. 50. Second edition, copyright © 1973 by R. P. Bell. Used by permission of Cornell University Press.)

مدى pH الممكن لمذيبات مختلفة. كما يبين ذلك الشكل 6-17 قدرتها على إجبار حمض الكاربوكسيليك أخذ أيون هيدروجين، وتكوين H_2OAc^+ . لذلك تسمح المذيبات الحمضية بفصل الأحماض القوية بحسب قوتها؛ وتسمح المذيبات القاعدية بفصل مشابه للقواعد بحسب قوتها كذلك. ومن ناحية أخرى فإن القواعد الضعيفة تتصرف على أنها قوية في المذيبات الحمضية، وكذلك تظهر الأحماض الضعيفة أنها قوية في المذيبات القاعدية.

تسمح المذيبات الخاملة التي لا تحمل أي خواص حمضية أو قاعدية بوجود مدى أوسع لسلوك الأحماض والقواعد. فعلى سبيل المثال، لا تحد المذيبات الهيدروكربونية من قوة الأحماض أو القواعد؛ لأنها لا تكون جزيئات مذيب حمضية أو قاعدية. وفي مثل هذه المذيبات تحدد القوى التفاعلية الحمضية أو القاعدية للمذاب، ولا يظهر أي تسوية. وتعد موازنة التأثيرات الحمضية والقاعدية لمذيب ما ذات متطلبات للذائبية وللأمان والتوفر هي إحدى التحديات للكيميائيين التجريبيين.

مثال

ما التفاعلات التي تحدث؟ وما المواد الرئيسية في المحلول عند بداية المعايرة، ووسطها ونهايتها لمحلول من الأمونيا في الماء مع حمض الهيدروكلوريك في الماء؟
نقطة البداية: يوجد NH_3 وكمية قليلة من كل من NH_4^+ و OH^- . تتفكك الأمونيا بشكل قليل جداً كقاعدة ضعيفة.

نقطة الوسط: يكون التفاعل خلال المعايرة: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ ؛ لأن HCl حمض قوي يتفكك بشكل كلي. فعند نقطة الوسط، توجد كميات متساوية من كل من NH_3 و NH_4^+ . إضافة إلى حوالي $5.4 \times 10^{-10} \text{M}$ H_3O^+ من $1.8 \times 10^{-5} \text{M}$ OH^- (لأن $\text{pH} = 9.3$ عند نقطة الوسط، $\text{pH} = 9.3$). ويكون Cl^- هو الأيون السالب الموجود بشكل رئيس.

نقطة النهاية: جميعها تم تحويل كمية NH_3 إلى NH_4^+ . لذلك، توجد أيونات Cl^- و NH_4^+ بشكل رئيس في المحلول إضافة إلى $2 \times 10^{-6} \text{ M H}_3\text{O}^+$ تقريباً (pH تساوي 5.7 تقريباً).
بعد نقطة النهاية: تم إضافة كمية فائضة من HCl . لذلك يكون الآن تركيز H_3O^+ أعلى، وتكون pH أقل. وما تزال أيونات Cl^- و NH_4^+ موجودة بشكل رئيس.

تمرين 10-6

ما التفاعلات التي تحدث؟ وما المواد الرئيسية في المحلول عند بداية المعايرات التالية ووسطها، ونهايتها؟ ضمن تقديرات لحدود التفاعل (مثلاً: يتفكك الحمض بشكل كلي، إلى حد كبير، قليلاً جداً).
(أ) معايرة محلول حمض الخل في الماء مع هيدروكسيد الصوديوم في الماء.
(ب) معايرة محلول حمض الخل في البيريدين مع هيدروكسيد رباعي ميثيل الأمونيوم في البيريدين.

11-4-6 الأحماض الفائقة

تدعى المحاليل الحمضية الأكثر حمضية من حمض الكبريتيك بالأحماض الفائقة (Superacids)³⁰، والتي حاز بسببها جورج أولاه جائزة نوبل في الكيمياء عام 1944 وعادة ما تقاس الحمضية لمثل هذه المحاليل باستخدام دالة حمضية هاميت³¹:

$$H_0 = pK_{\text{BH}^+} - \log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

حيث B و BH^+ هي كاشف النيتروأنيلين وحمضه المرافق.

كلما زادت قوة الحمض، زادت سالبية قيمة H_0 الخاصة به. إن قيمة H_0 لحمض الكبريتيك النقي، باستخدام هذا المقياس، هي -11.9. يحضر حمض الكبريتيك المدخن (المبخّر) (Oleum) بإذابة SO_3 في حمض الكبريتيك. ويحتوي هذا المحلول على $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ وأحماض متعددة الكبريتيك الأعلى، وكلها أحماض أقوى من H_2SO_4 . ويبين جدول 13-6 محاليل أحماض فائقة أخرى وحمضيتها.

الجدول 13-6

الأحماض الفائقة

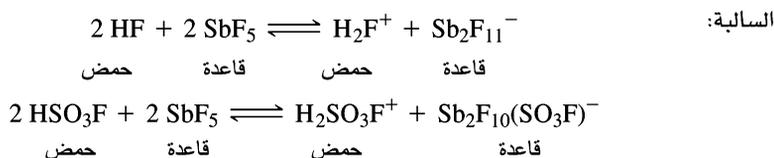
H_0	الحمض
-11.9	H_2SO_4 حمض الكبريتيك
-11.0	HF حمض الهيدروفلوريك
-13.0	HClO_4 حمض الكلوريك
-15.6	HSO_3F حمض فلوروسلفونيك
-14.6	HSO_3CF_3 حمض ثلاثي فلوروميثان سلفونيك أسيد
-21 إلى -25	$\text{HSO}_3\text{F-SbF}_5$ (الحمض السحري)
(اعتماد على التركيز)	
-21 إلى -28	HF-SbF_5 حمض فلوروانتيمونيك
(اعتماد على التركيز)	

* Magic Acid is a registered trademark of Cationics, Inc., Columbia, SC. ملاحظة:

³⁰G. Olah and G. K. S. Prakash, *Superacids*, John Wiley & Sons, New York, 1985; G. Olah, G. K. S. Prakash, and J. Sommer, *Science*, 1979, 206, 13; R. J. Gillespie, *Acc. Chem. Res.*, 1968, 1, 202

³¹L. P. Hammett and A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54, 2721.

تتكون أحماض لويس الفائقة من الفلوريدات نتيجة انتقال الأيونات السالبة لتكوين أيونات الفلورو المعقدة



وهذه الأحماض - محفزات فريدل كرافتس - قوية جداً. ولهذا الغرض ينطبق مصطلح الأحماض الفائقة على أي حمض أقوى من AlCl_3 ، وهو محفز فريدل كرافتس الأكثر شيوعاً. تُعرف الفلوريدات الأخرى مثل فلوريدات الزرنيخ، والتانتالام، والنيوبيوم، والبيزموث أيضاً بالأحماض الفائقة. وتبدي العديد من المركبات الأخرى سلوكاً مشابهاً، فتشمل الإضافات لهذه القائمة $\text{HSO}_3\text{F}-\text{Nb}(\text{SO}_3\text{F})_5$ و $\text{HSO}_3\text{F}-\text{Ta}(\text{SO}_3\text{F})_5$ المحضرين بأكسدة النيوبيوم، والتانتالام في HSO_3F بواسطة $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ ،³² وتفسر حمضيتها بتفاعلات مماثلة لتفاعلات SbF_5 في حمض الفلوروسلفونيك. وقد تم حديثاً تحديد البناءات البلورية لعدد من أملاح الأكسونيوم وأملاح السيزيوم لعدد من أيونات الفلوروسلفونيك³³ وتم أيضاً استخدام AsF_5 و SbF_5 في HF لبرنتة H_3As و H_2Se و H_3Sb و H_2Se و H_4P_2 و H_2O_2 و H_2S_2 .³⁴

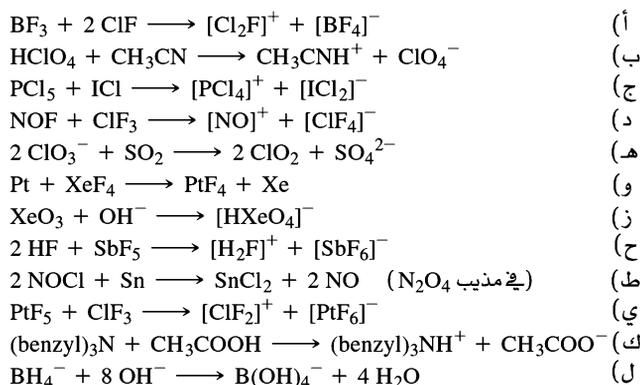
مراجع عامة

توفر المراجع التالية نظرة شاملة لتاريخ نظريات الأحماض والقواعد، ونقاشات نقدية للنظريات المختلفة: - W.B. Jensen, *The Lewis Acid - Base Concepts: An Overview*, Wiley - Interscience, New York, 1980. - H.L.Finston and Allen C. Rychtman, *A New View of Current Acid-Base Theories*, R.G.Pearson, Hard and Soft Acids and Bases, Dowden, Hutchinson & Ross, Stroudsburg, PA, 1973. رواد المناصرين لـ HSAB. ولوجهات نظر أخرى، يجب الرجوع إلى المراجع المذكورة في هذا الفصل.

المسائل

يمكن الرجوع إلى أسئلة إضافية عن الأحماض والقواعد في نهاية الفصل الثامن.

1-6 حدد الحمض والقاعدة في كل من التفاعلات التالية: بين أي من تعريفات الأحماض والقواعد ينطبق عليها (لويس، نظام المذيب، برونستد). يمكن أن ينطبق أكثر من تعريفين في بعض الحالات.



2-6 مسحوق الخبيز مزيج من كبريتات الألومنيوم، وكربونات هيدروجين الصوديوم، والتي تطلق غازاً وفقاعات في عجينة البسكويت، فسّر التفاعلات التي تحدث.

³²W. V. Cicha and F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 4328.

³³D. Zhang, S. J. Rettig, J. Trotter, and F. Aubke, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 6113.

³⁴R. Minkwitz, A. Kormath, W. Sawodny, and J. Hahn, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 3622, and references therein.

3-6 تزداد توصيلية BrF_3 بإضافة أي من AgF أو SnF_4 . فسّر هذه الزيادة باستخدام المعادلات الكيميائية المناسبة.
 4-6 تزداد توصيلية ICl بإضافة أي من NaCl أو AlCl_3 .
 (أ) اقترح معادلة لوصف التفكك الذاتي لـ ICl .
 (ب) فسّر سبب زيادة التوصيلية بوجود المادتين المذابتين.

5-6 تتطلب معايرة NH_4Cl مع SnCl_4 في ICl مولين NH_4Cl لكل مول من SnCl_4 للوصول إلى نقطة النهاية. فسّر باستخدام المعادلات الكيميائية.

6-6 تزداد إذابة KF في IF_5 من توصيلية الأخير. اقترح تفسيراً.

7-6 فسّر وجود توصيلية كهربائية عالية لكل من H_2SO_4 اللامائي و H_3PO_4 اللامائي.

8-6 تم نشر بناء أشعة إكس لـ $\text{Br}_3\text{As.C}_6\text{Et}_6.\text{AsBr}_3$ (إيثيل = Et).

المصدر: H. Schmidbauer, W. Bublak, B. Huber, and G. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1987**, 26, 234).

(أ) ما المجموعة النقطية لهذا البناء؟

(ب) اقترح تفسيراً لكيفية تأثير المدارات الأمامية لكل من AsBr_3 و C_6Et_6 لتكوين روابط كيميائية تجعل البناء مستقرًا.

9-6 ينتج AlCl_3 عند ائتلاف OPCl_3 و $\text{Cl}_3\text{Al-O-PCl}_3$. ويكون ترتيب Al-O-P قريباً من الخطي (زاوية تساوي 176°). اقترح تفسيراً لهذه الزاوية الكبيرة غير المعتادة.

المرجع: N. Burford, A. D. Phillips, R. W. Schurko, R. E. Wasilishen, and J. F. Richardson, *Chem. Commun. (Cambridge)*, **1997**, 2363.)

10-6 فيما يتعلق بمعدقات المانح والمستقبل $(\text{CH}_3)_3\text{N-SO}_3$ و $\text{H}_3\text{N-SO}_3$ في الحالة الغازية، أيهما له:

(أ) رابطة N-S أطول؟

(ب) زاوية N-S-O أكبر؟ فسّر إجابتك بشكل مختصر. المرجع:

المرجع: D. L. Fiacco, A. Toro, and K. R. Leopold, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 37.)

11-6 قد يتفاعل أيون NO^- مع H^+ لتكوين رابطة كيميائية. ما البناء الأكثر احتمالاً؛ HON أم HNO ؟ فسّر استنتاجك.

12-6 تكون أطيايف الامتصاص للمحاليل المحتوية على Br_2 معتمدة على المذيب. فعندما يذوب عنصر البروم في المذيبات غير القطبية مثل الهكسان، تظهر حزمة امتصاص واحدة في منطقة الطيف المرئي قريباً من 500 nm. ومن جهة أخرى عندما يذوب Br_2 في الميثانول، تتم إزاحة هذه الحزمة، وتظهر حزمة جديدة.

(أ) فسّر ظهور الحزمة الجديدة.

(ب) هل تتم إزاحة الحزمة عند 500 nm إلى طول موجي أطول أم أقصر في الميثانول؟ لماذا؟ وضح في إجابتك كيفية تأثير المدارات المناسبة في كل من Br_2 والميثانول.

13-6 لا يذوب AlF_3 في HF السائل، ولكن يذوب بوجود NaF . ويترسب BF_3 عند إضافة AlF_3 للمحلول. فسّر.

14-6 لماذا كانت معظم الفلزات المستخدمة في عصور ما قبل التاريخ من عناصر المجموعة (b)؟ (لينة باستخدام مصطلحات HSAB).

15-6 إن أكثر المصادر شيوعاً للزئبق هو السينبار (cinnabar) (HgS)، في حين يوجد كل من Zn و Cd ، في

المجموعة نفسها على شكل كبريتيد، وكربونات، وسيليكات، وأكسيد. لماذا؟

16-6 يبين الجدول التالي الفرق بين درجتي الانصهار والغليان ($^\circ\text{C}$) لكل من هاليدات المجموعة IIB:

ما الاستنتاجات التي يمكنك الوصول إليها؟

	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Zn^{2+}	630	405	355	285
Cd^{2+}	640	390	300	405
Hg^{2+}	5	25	80	100

17-6 (أ) استخدم معاملات دراجو E، و C لحساب ΔH لتفاعلات البيريدين مع BF_3 وكذلك البيريدين مع $\text{B}(\text{CH}_3)_3$. قارن نتائجك مع القيم التجريبية المنشورة وهي -71.1 و -64 KJ/mol للبيريدين - $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ و -105 KJ/mol للبيريدين - BF_3 .

ب) فسّر الفروقات الموجودة في الجزء (أ) بدلالة بناءات BF_3 و $B(CH_3)_3$.

ج) فسّر الفروقات بدلالة نظرية HSAB.

18-6 أعد الحسابات للسؤال السابق باستخدام NH_3 كقاعدة. وضح التفاعلات الأربعة بحسب ترتيب مقدار قيم ΔH الخاصة بها.

19-6 قارن نتائج سؤالي 17 و 18 مع معاملات المساواة المطلقة في الملحق B-5 لكل من BF_3 و NH_3 والبيريدين (C_5H_5N) . ما قيمة η التي تتوقعها لـ $B(CH_3)_3$ ؟ (قارن بين $N(CH_3)_3$ و NH_3 كدليل).

20-6 يذوب CsI بشكل أقل بكثير من CsF في الماء، ويذوب LiF بشكل أقل كثيراً من LiI. لماذا؟

21-6 برّر البيانات التالية استناداً إلى HSAB:

	$\Delta H (kcal)$
$CH_3CH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3OH + CH_4$	12
$CH_3COCH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + CH_4$	-13

22-6 تتباً بترتيب الذائبية في الماء لكل من المجموعات التالية، وفسّر العوامل المعنية:

MgSO ₄	CaSO ₄	SrSO ₄	BaSO ₄ (أ)
PbCl ₂	PbBr ₂	PbI ₂	PbS (ب)

23-6 اختر وفسّر:

أ) حمض برونستد الأقوى: TeH_2 SbH_3 SnH_4

ب) قاعدة برونستد الأقوى: SbH_3 PH_3 NH_3

ج) القاعدة الأقوى لـ H^+ (الحالة الغازية): $(CH_3)_3N$ $(CH_3)_2NH$ CH_3NH_2 NH_3

د) القاعدة الأقوى لـ BMe_3 : البيريدين 2- ميثيل البيريدين 4- ميثيل البيريدين.

24-6 إن B_2O_3 حمضي، و Al_2O_3 أمفوتيري، في حين Sc_2O_3 قاعدي. لماذا؟

25-6 تتباً بتفاعلات مركبات الهيدروجين التالية مع الماء، وفسّر استنتاجك.

أ) CaH_2 (ب) HBr (ج) H_2S (د) CH_4

26-6 رتبّ الأحماض التالية بحسب قوتها الحمضية عند تفاعلها مع NH_3 :

BF_3 $B(CH_3)_3$ $B(C_2H_5)_3$ $B(C_6H_2(CH_3)_3)_3$ $(C_6H_2(CH_3)_3)$ is 2,4,6-trimethylphenyl

27-6 اختر الحمض أو القاعدة الأقوى في كل من الأزواج التالية، وفسّر اختيارك.

أ) CH_3NH_2 أو NH_3 بتفاعلها مع H^+ .

ب) البيريدين أو 2- ميثيل البيريدين بتفاعلها مع ثلاثي ميثيل البورون.

ج) ثلاثي فينيل البورون أو ثلاثي ميثيل البورون بتفاعلها مع الأمونيا.

28-6 رتبّ الأحماض التالية بحسب قوتها الحمضية في المحلول المائي:

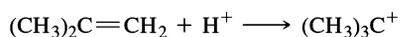
$Hmno_4$	H_3AsO_4	H_2SO_3	H_2SO_4 (أ)
$HClO$	$HClO_4$	$HClO_2$	$HClO_3$ (ب)

29-6 قد تغير المذيبات من السلوك الحمضي والقاعدي للمواد المذابة. قارن بين الخواص الحمضية والقاعدية

لثنائي ميثيل أمين في كل من الماء، وحمض الخل، و 2-بيوتانول.

30-6 قيمة H_0 لـ HF تساوي 11.0-. تنقل SbF_5 إلى 21.0- بإضافة 4% من H_0 . فسّر لماذا يجب أن يكون هذا

صحيحاً؟ ولماذا يكون المحلول الناتج حمضياً بصورة قوية لدرجة أنه قد يبرتن الألكينات؟



تستخدم الأسئلة التالية برمجيات النمذجة الجزيئية:

31-6 (أ) احسب واعررض المدارات الجزيئية لـ NO^- . بين كيف يمكن وصف تفاعل H^+ و NO^- كتأثر HOMO-LUMO.

ب) احسب واعررض المدارات الجزيئية لـ HNO ، و HON . ما البناء المفضل استناداً إلى حساباتك وإجابتك

على الجزء (أ)؟

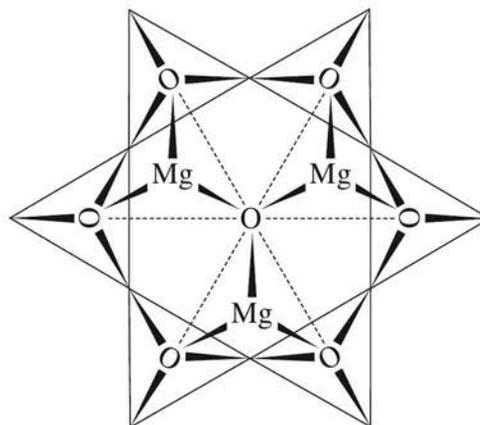
32-6 احسب واعررض المدارات الأمامية لـ Br_2 والميثانول، ونتاج الإضافة ميثانول Br_2^- لإظهار كيفية تأثر مدارات

المواد المتفاعلة.

الفصل

7

الحالة الصلبة المتبلورة



تستخدم كيمياء الحالة الصلبة مبادئ الرابطة المستخدمة في الجزيئات نفسها، إلا أن الاختلاف بينهما يعود إلى كمية الجزيئات في كيمياء الحالة الصلبة. وفي حالات كثيرة يمكننا وصف بلورة جهرية على أنها جزيء مفرد مع مدارات جزيئية ممتدة في الاتجاهات جميعها. ومثل هذا الموقف يؤدي إلى اختلافات مهمة في المدارات الجزيئية، وفي تصرف المواد الصلبة مقارنة مع مدارات الجزيئات الصغيرة. وتصنف المواد الصلبة إلى: أ- بلورية. ب- غير بلورية.

وسينصب اهتمامنا في هذا الفصل على المواد الصلبة المتبلورة من ذرات أو أيونات.

سنشرح في البداية الأشكال الشائعة للبلورات، وبعد ذلك نغطي تفسيرات المدار الجزيئي لروابطها. وفي النهاية سنشرح بعض خصائص الديناميكا الحرارية والإلكترونية لهذه المواد واستخداماتها.

1-7

الصيغ والأشكال

تتكوّن المواد الصلبة المتبلورة من ذرات، وأيونات، أو جزيئات مرصوصة (packed) في ترتيبات هندسية منتظمة، مع وحدة شكلية يطلق عليها وحدة الخلية (unit cell). يوجد وصف لبعض الأشكال الهندسية الشائعة للبلورة في هذا القسم. إضافة لذلك سنتطرق لدور الأحجام النسبية للمكونات في تحديد الشكل. يساعد استخدام طقم النماذج (model kit)، كالذي يتوافر من ICE¹ على دراسة هذه الأشكال بسهولة كبيرة.

1-1-7 الأشكال البسيطة

إن أشكال البلورة للفلزات بسيطة. وقد تكون معقدة جداً لبعض الخامات، ولكنها تبدو بسيطة عند مقارنتها بالأشكال الأكثر تعقيداً. تعد وحدة الخلية مكونة للشكل، وعندما تعاد هذه الوحدة في الاتجاهات جميعها فإنها تُنتج البلورة الميكروسكوبية (الجهرية).

¹ Institute for Chemical Education, Department of Chemistry, University of Wisconsin-Madison, 1101 University Ave., Madison, WI 53706. مصادر أخرى لطقم النماذج معطاة في A. B. Ellis, M. J. Geselbracht, B. J. Johnson, G. C. Lisensky, and W. R. Robinson, Teaching General Chemistry: A Materials Science Companion, American Chemical Society, Washington, DC, 1993.

في الشكل 1-7 الأشكال الأربعة عشر المحتملة لأشكال البلورة (شبكات برافيز، Bravais lattices). يوجد العديد من مقياس الخلية المختلفة الممكنة لبعض الأشكال؛ الشكل المستخدم ربما تم اختياره ليكون مناسباً اعتماداً على التطبيق المعني. تتوزع الذرات على زوايا، حواف، أو وجوه وحدة الخلية مع مقياس الخلية الأخرى. وتتوزع الذرات التي عند زوايا مقياس الخلية المستطيلة بالتساوي مع ثماني مقياس خلية، وتساهم بالثلث في كل وحدة (يُعدُّ 1/8 الذرة كجزء من كل خلية). ويكون المجموع لوحدة خلية واحدة $1 = 8 \times \frac{1}{8}$ ذرة للزوايا جميعها. كما تساهم الذرات على زوايا مقياس الخلية غير المستطيلة بذرة واحدة في المجموع لوحدة الخلية؛ الكسور الصغيرة على إحدى الزوايا تتناسب مع الكسور الأكبر على الزوايا الأخرى. في حين تتوزع الذرات على حواف مقياس الخلية على أربع مقياس خلية (اثنتان في طبقة، واثنان في الطبقة الملاصقة لها) وتساهم بالربع لكل منها، أما الذرات

	بدائية	مركزية الجسم	مركزية الوجه	مركزية النهاية
<p>مكعب</p> <p>$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>				
<p>رباعي الزوايا</p> <p>$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>				
<p>سداسي الزوايا</p> <p>$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$</p>				<p>يبين هذا المنشور السداسي كاملاً، ولكن وحدة الخلية هي فقط الجزء المبين بخطوط ليجاند.</p>
<p>ثلاثي الزوايا (منشور سداسي)</p> <p>$a = b = c$ $120^\circ > \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$</p>				
<p>أورثورمبيك</p> <p>$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>				
<p>أحادية الميل</p> <p>$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$</p>				
<p>ثلاثية الميل</p> <p>$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$</p>				

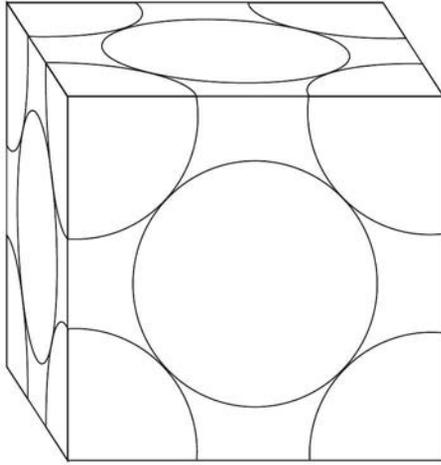
الشكل 1-7

أنواع البلورة السبعة وشبكات برافيز الأربع عشرة. النقاط المبينة ليست بالضرورة ذرات معينة، ولكنها تذكر لتوضيح التماثل المهم فيهم.

التي على وجوه مقياس الخلية، فتتوزع بين خليتي وحدة، وتساهم بالنصف في كل منهما. كما ترى في الشكل 1-7، فإن أبعاد مقياس الخلية وزواياها لا تحتاج إلا أن تكون متساوية. فعلى سبيل المثال، تمتلك بلورات ثلاثية الميل (triclinic crystals) ثلاث زوايا مختلفة، ويمكن أن يكون لها ثلاث مسافات مختلفة لأبعاد وحدة الخلية.

مثال

يبين المخطط التالي مخطط تعبئة-الفراغ (space-filling) لوحدة خلية مكعب متمركز الوجه (face-centered cubic) مقطوعة لتظهر فقط ذلك الجزء من كل ذرة في داخل حدود وحدة الخلية. وتتوزع ذرات الزوايا على ثماني مقياس خلية. وبالتالي يوجد $\frac{1}{8}$ من الذرة في وحدة الخلية الموضحة. في حين تتوزع الذرات المتمركزة على الوجه على وحدتي خلية. إذن يوجد $\frac{1}{2}$ الذرة في وحدة الخلية الموضحة. وتجمع الزوايا الثمانية لوحدة الخلية: $1 = 8 \times \frac{1}{8}$ ذرة، أما الوجوه الستة، فتجمع $3 = 6 \times \frac{1}{2}$ ذرات. وبالتالي يوجد 4 ذرات في وحدة الخلية.



تمرين 1-7

احسب عدد الذرات في كل وحدة خلية من:

أ. شكل المكعب المتمركز الجسم.

ب. الشكل السداسي

الأشكال مبينة في الشكل 1-7.

توصف مواقع الذرات عادة في نقاط الشبكة أو الشبكة (lattice point)، ومعبر عنها بالكسور لأبعاد وحدة الخلية. فعلى سبيل المثال، يحوي المكعب المتمركز الجسم ذرات عند نقطة الأصل $[0, 0, 0]$ أو $x = 0, y = 0, z = 0$ وعند مركز المكعب $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ أو $x = \frac{1}{2}, y = \frac{1}{2}, z = \frac{1}{2}$. يمكن توليد الذرات الأخرى بتحريك هاتين الذرتين في كل اتجاه بزيادة ثابتة مقدارها طول خلية واحدة.

المكعب

يعد المكعب البسيط الأساس الأكثر في الأشكال البلورية، ويطلق عليه شكل المكعب البدائي (primitive cubic)، من خلال توزيع الذرات على الزوايا الثمانية. ويمكن وصف المكعب بتحديد طول أحد الجوانب والزوايا 90° ، ونقطة الشبكة المربعة $(0, 0, 0)$. لأن كل ذرة من الذرات موزعة بين ثمانية مكعبات؛ أربعة في طبقة، والأربعة الأخرى في طبقة أعلى أو أسفل. وعدد الذرات الكلي في وحدة الخلية هو $1 = 8 \times \frac{1}{8}$ ، وهو عدد نقاط الشبكة المطلوب. وكل ذرة محاطة بست ذرات ليكون عدد التناسق (coordination number (CN) يساوي 6. لا يعد هذا الشكل مرصوفاً بشكل فعال؛ لأن الكرات تحتل 52.5% فقط من الحجم الكلي للمكعب. ويكون في مركز المكعب مكان فارغ له ثماني ذرات محيطة من أقرب الجاورين، أو أن عدد التناسق هو 8. تدل الحسابات

على أن كرة بنصف قطر $0.73r$ (حيث r هي نصف قطر كرات الزاوية) يمكن لها أن تناسب مركز المكعب إذا كانت كرات الزوايا متلاصقة بعضها مع بعض.

المكعب متمركز الجسم Body-centered cubic

إذا وضعت كرة أخرى في مركز المكعب البسيط، ينتج مكعب متمركز الجسم (bcc). وإذا كان نصف قطر الكرة المضافة كنصف قطر الأخريات، فإن حجم المكعب سيتمدد بحيث يكون طول القطر خلال المكعب يساوي $4r$ ، حيث r هي نصف قطر الكرات. وهنا لا تكون كرات الزوايا متلاصقة بعضها مع بعض. ويكون الطول الجديد لجانب المكعب هو $2.31r$ على كل جانب. ويحتوي على ذرتين؛ لأن الذرة متمركزة الجسم تكون كاملة في وحدة الخلية. كما أن لهذه الخلية نقطتي شبكة؛ واحدة عند الأصل $(0, 0, 0)$ والأخرى عند مركز الخلية $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

تمرين 2-7

أثبت أن جانب وحدة خلية البلورة المكعبة متمركزة الجسم يكون أكبر بـ 2.31 مرة مقارنة مع نصف قطر الذرات في البلورة.

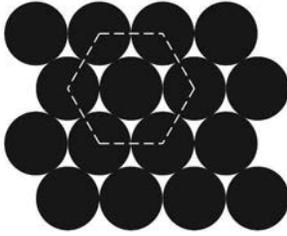
الأشكال المحكمة الرصّ Close-packed structures

عندما ترمى حجارة من المرمر، أو كرات في صندوق مسطح، فإن هذه الكرات تميل إلى تكوين طبقة محكمة الرصّ بحيث تحاط كل كرة بست كرات أخريات في الطبقة نفسها. يعطي هذا الترتيب الطريقة الأكثر فعالية في الرصّ والممكنة لطبقة واحدة. وعندما توضع ثلاث طبقات محكمة الرصّ أو أكثر بعضها فوق بعض بطريقة منظمة، عندئذ يكون هناك شكلان محتملان؛ الأول سداسي محكم الرصّ (hexagonal close packing (hcp))، والآخر مكعب محكم الرصّ (cubic close packing (ccp))، وهذا المكعب معروف أيضاً بمكعب متمركز الوجه (face-centered cubic (fcc)). في كليهما يكون عدد التناسق لكل ذرة هو 12، على النحو الآتي: ستة في طبقته الموجود فيها، وثلاثة في الطبقة الأعلى، وثلاثة في الطبقة السفلى. وعند وضع ذرات الطبقة الثالثة تماماً فوق الذرات التي في الطبقة الأولى مباشرة، فإن النتيجة تكون شكل ABC الذي يطلق عليه سداسياً محكم الرصّ (hcp). وعند إزاحة الطبقة الثالثة بحيث تكون كل ذرة فيها فوق فجوة في الطبقة الأولى، تكون النتيجة شكل ABC الذي يطلق عليه مكعباً محكم الرصّ (ccp) أو مكعباً متمركز الوجه (fcc). توضيح هذه الأشكال معطى في الشكل 2-7. في كلا الشكلين فجوتان رباعيتا الأوجه لكل ذرة (عدد التناسق 4، تتكون من ثلاث ذرات في طبقة واحدة وأخرى في الطبقة العليا أو السفلى) وفجوة ثمانية الأوجه لكل ذرة (تتكون من ثلاث ذرات في كل طبقة، وعدد التناسق الكلي 6).

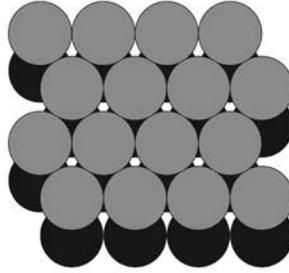
يسهل رؤية السداسي المحكم الرصّ تقريباً؛ وذلك من خلال المنشورات السداسية المشاركة في الوجوه العمودية في البلورة الأكبر (الشكل 3-7). وتكون أدنى وحدة خلية أصغر من المنشور السداسي؛ وبأخذ أي أربع ذرات متلامسة مع بعضها في طبقة واحدة، ثم عمل امتداد للخضوط حتى الطبقة الثالثة، سيولد هذا وحدة خلية على شكل قاعدة متوازية الأضلاع. كما هو موضح في الشكل 3-7، حيث يحتوي على نصف ذرة في الطبقة الأولى (أربع ذرات بمتوسط $\frac{1}{8}$ لكل منها)، وأربع ذرات مشابهة في الطبقة الثالثة، وذرة واحدة في الطبقة الثانية التي مركزها موجود داخل وحدة الخلية، ليكون المجموع ذرتين داخل وحدة الخلية. تكون أبعاد وحدة الخلية هي: $2r$ و $2r$ و $2.83r$ والزاوية 120° بين أول محورين في سطح القاعدة و 90° بين كل من هذين المحورين والمحور الثالث المتعامد. فتكون الذرات عند نقاط الشبكة $(0, 0, 0)$ و $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$.

أما رؤية المكعب في الشكل المكعب المحكم الرصّ فهي أصعب عندما تكون كل طبقة محكمة الرصّ. يستقر مكعب وحدة الخلية على إحدى الزوايا، مع وجود أربع طبقات محكمة الرصّ مطلوبة لإكمال المكعب؛ ففي الطبقة الأولى كرة واحدة، وأما الطبقة الثانية فلها ست كرات على شكل المثلث كما هو موضح في الشكل 4-7 (أ)، في حين أن الطبقة الثالثة لها ست كرات أخريات على شكل المثلث مع دوران لزاويها بزاوية 60° عن الذي في الطبقة الثانية، كما أن في الطبقة الرابعة- مرة أخرى- كرة واحدة. ومن الملاحظ أن مشاهدة الشكل المكعب للخلية تكون أسهل إذا كانت

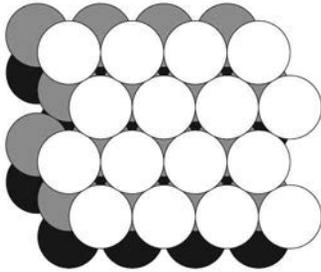
الوجوه موضوعة على اتجاهات أفقية وعمودية عادية، كما في الشكل 4-7 (ب).



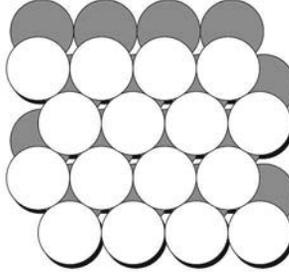
طبقة مفردة محكمة الرص، A. مع توضيح الرص السداسي.



طبقتان محكمتا الرص، A و B. يمكن ملاحظة فجوات ثمانية الأوجه ممتدة خلال كلا الطبقتين محاطة بثلاث ذرات في كل طبقة. توجد الفجوات الرباعية الأوجه تحت كل ذرة في الطبقة الثانية وفوق كل ذرة في الطبقة السفلى تكون كل منها من ثلاث ذرات من طبقة وذرة من الطبقة الأخرى.

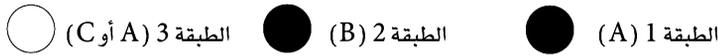


طبقات مكعب محكمة الرص، في نمط ABC تكون فجوات ثمانية الأوجه متوازنة، بالتالي لا يوجد امتداد لفجوات خلال كل الطبقات الثلاثة.



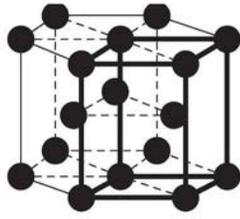
طبقات السداسي المحكم الرص. تكون الطبقة الثالثة فوق الطبقة الأولى تماماً في نمط ABA. تصطف فجوات الطبقة الأوجه فوق بعضها تماماً، مجموعة بين الطبقتين الأوليين B, A والأخرى بين الطبقة الثانية والطبقة الثالثة A, B.

الشكل 2-7 أشكال محكمة الرص.

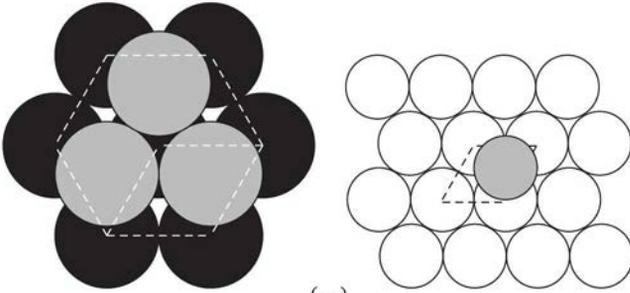


تكون وحدة الخلية في الشكل المكعب المحكمة الرص مكعباً متمركز الوجه، مع كرات على الزوايا، وكذلك في وسط الوجوه الستة جميعها. تكون نقاط الشبكة على $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ، $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ، $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ، و $(0, 0, 0)$ ، ليكون المجموع أربع ذرات في وحدة الخلية، $8 \times \frac{1}{8}$ على الزوايا و $\frac{1}{2} \times 6$ في الوجوه. تحتل الكرات في كلا شكلي محكمة الرص 74.1% من حجم المكعب الكلي.

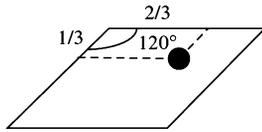
يمكن وصف البلورات الأيونية أيضاً بمصطلح الفراغات (interstices)، أو الفجوات (holes)، في الأشكال. يبين الشكل 5-7 مواقع الفجوات الرباعية الأوجه، والثمانية الأوجه في أشكال محكمة الرص. إذا وضعت ذرة في طبقة جديدة فوق طبقة محكمة الرص، فإنها تُشفي فجوة رباعية الأوجه محاطة بثلاث ذرات من الطبقة الأولى، وذرة واحدة في الطبقة الثانية (CN = 4). وعندما تضاف ذرات أخرى إلى الطبقة الثانية، تنتج فجوات رباعية الأوجه محاطة بذرة واحدة من طبقة، وثلاث ذرات من الطبقة الأخرى. إضافة إلى ذلك توجد فجوات ثمانية الأوجه (CN = 6) محاطة بثلاث ذرات من كل طبقة. في المجموع النهائي تحتوي أشكال محكمة الرص على فجوتين رباعيتي الأوجه، وواحدة ثمانية الأوجه لكل ذرة. يمكن لهذه الفجوات أن تملأ بأيونات أصغر، الفجوات رباعية الأوجه بأيونات ذات نصف قطر $0.225r$ ، حيث r هي نصف قطر الأيونات الأكبر، والفجوات الثمانية الأوجه



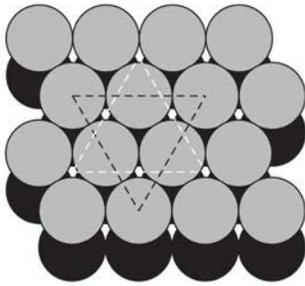
(أ)



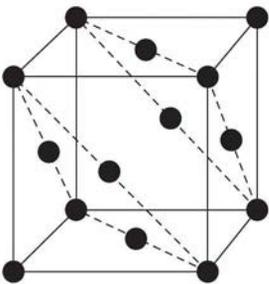
(ب)



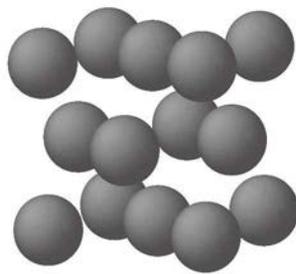
(ج)



(أ)

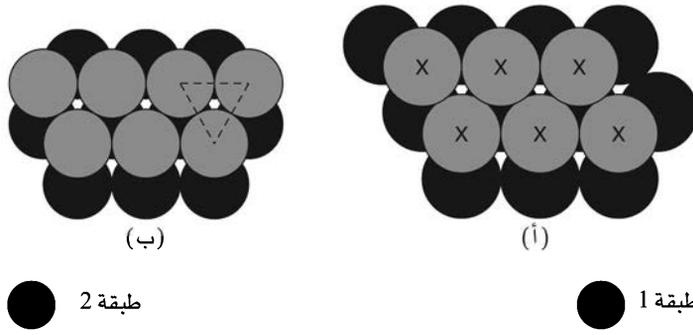


(ب)



الشكل 3-7 الشكل سداسي المحكم الرصّ.
 (أ) المنشور السداسي مع وحدة الخلية مبین
 بخط غامق. (ب) طبقتان من وحدة خلية hcp.
 يكون متوازي المستطيلات قاعدة وحدة الخلية.
 تتطابق الطبقة الثالثة مع الأولى. (ج) موقع
 الذرة في الطبقة الثانية.

الشكل 4-7 شكل المكعب المحكم الرصّ. (أ)
 طبقتان من خلية ccp أو fcc. تكوّن الذرة
 في مركز الثلث في الطبقة الأولى والذرات الست
 الموصولة بالثلث نصف وحدة الخلية. ويتطابق
 النصف الآخر في الطبقتين الثالثة والرابعة، ولكن
 بـمعكوس اتجاه الثلث. تتطابق الطبقة الثالثة مع
 الطبقة الأولى. (ب) منظران لوحدة الخلية، مع
 تعليم الطبقات محكمة الرصّ في الأولى.



الشكل 5-7 الفجوات الرباعية والثمانية الأوجه في طبقات محكمة الرص. (أ) توجد الفجوات الرباعية الأوجه تحت كل إشارة × وعند كل نقطة حيث تظهر ذرة من الطبقة الأولى في مثلث بين الذرات الثلاث في الطبقة الثانية. (ب) توضيح الفجوة الثمانية الأوجه المحاطة بثلاث ذرات في كل طبقة.

بأيونات لها نصف قطر $0.414r$. في البلورات الأكثر تعقيداً، حتى وإن كانت الأيونات غير ليجاند ببعضها بعضاً، فإن الشكل الهندسي يوصف بالمصطلحات نفسها. فعلى سبيل المثال، يحوي NaCl أيونات الكلوريد في سلسلة مكعب محكمة الرص، وأيونات الصوديوم (أيضاً في سلسلة ccp) في الفجوات ثمانية الأوجه. تمتلك أيونات الصوديوم نصف قطر يكافئ 0.695 مرة نصف قطر أيون الكلوريد ($r_+ = 0.695r_-$)، وهو كبير بشكل كافٍ ليجبر أيونات الكلوريد على التباعد، إلا أن هذا التباعد ليس كافياً لدرجة تسمح أن يكون عدد التناسق أكبر من 6.

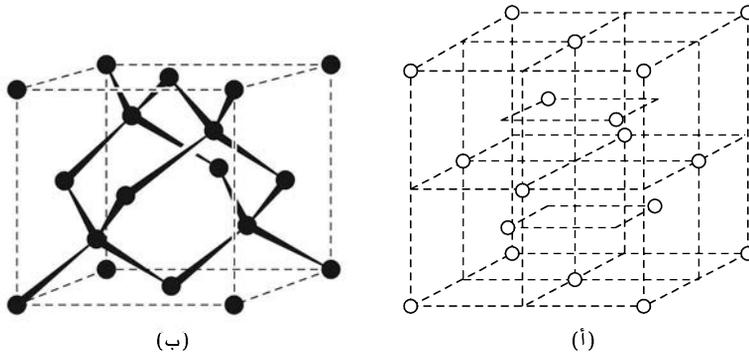
البلورات الفلزية

عدا عن الأكاسيد، تتبلور معظم الفلزات في أشكال؛ مكعب متمركز الجسم، مكعب محكمة الرص، وسداسي محكمة الرص، ويعد متساو تقريباً من كل نوع. إضافة إلى ذلك، سيعمل تغيير الضغط أو الحرارة على تغيير العديد من البلورات الفلزية من شكل إلى آخر. وتظهر هذه المتغيرات أنه يجب علينا ألا نعتقد أن ذرات الفلزات عبارة عن كرات صلبة تتراص مع بعضها في بلورات غير معتمدة على الشكل الإلكتروني. بدلاً من ذلك تكون الأحجام والتراص للذرات إلى حد ما متغيرة. وتتجاذب الذرات مع بعضها على مسافات متوسطة، في حين تتنافر مع بعضها عندما تقترب كفايةً لتجعل غماداتها الإلكترونية متداخلة كثيراً زيادة عن الحد. يحدد الاتزان بين هذه القوى، والمدعم بواسطة التوزيع الإلكتروني الخاص للذرات، محصلة القوى بينها والشكل الأكثر استقراراً كذلك، ولهذا لا يمكن الاعتماد على الحسابات الهندسية البسيطة.

خواص الفلزات

تعد التوصيلية الخاصة الفريدة التي تميز الفلزات عن اللافلزات. فللفلزات توصيلية عالية، أو مقاومة منخفضة لمرور التيار الكهربائي أو الحرارة. أما اللافلزات، فلها توصيلية ضعيفة، أو مقاومة عالية لمرور التيار الكهربائي أو الحرارة. إلا أن الماس هو أحد الاستثناءات؛ لأن له توصيلية كهربائية منخفضة، و توصيلية حرارية عالية. وستشرح التوصيلية بصورة أوضح في البند 7-3 عند تناول البناء الإلكتروني للفلزات وأشباه الموصلات.

إضافة إلى التوصيلية، فإن الفلزات تمتلك خواص متنوعة إلى حد بعيد. فبعض الفلزات لين، ويسهل إعادة تشكيله بالضغط، أو مطاوع (قابل للطرق) (Cu، شكل fcc)، وبعضها الآخر صلد (قاس) وهش، ومثل هذا الفلز قابل للكسر وليس للثني (Zn، hcp). وعلى الرغم من ذلك، فإن معظم الفلزات يمكن تشكيلها بالطرق أو الثني. ويمكن حدوث ذلك لأن الرابطة غير متجهة؛ وارتباط كل ذرة ضعيف مع الذرات المجاورة جميعها، وليس مع ذرة بعينها، وكما هي الحالة في الجزيئات المتفردة. وعند استعمال قوة ما، يمكن للذرات أن تنزلق فوق بعضها وتعيد رصها لتكوين أشكال جديدة مع طاقة كلية متساوية تقريباً. يتم هذا التأثير بالخلخلات (dislocations)، حيث إن البلورة غير مثالية، والذرات في غير مواقعها. وتحتل الذرات هذه المواقع الجديدة نتيجة صلابتها ما تبقى من البلورة. وتزداد تأثيرات الانقطاعات بزيادة ذرات الشوائب، وخصوصاً تلك التي تكون أحجامها مختلفة عن ذرات المضيف. تميل هذه الذرات للتجمع عند الانقطاعات في البلورة، لتجعلها أقل تجانساً. كما يسمح عدم الكمال في البلورة للطبقات بالانزلاق التدريجي بدلاً من تحرك الطبقة الكاملة في الوقت نفسه. يمكن لبعض الفلزات أن تكون قاسية نتيجة تكرر التشويه (deformation). وعند طرق الفلز، تميل العيوب للتجمع مع بعضها لتقاوم التشويه في النهاية.



الشكل 6-7 شكل الماس. (أ) جزء من وحدة الخلية، مع ذرات في مكعبات أصغر متناوبة. (ب) توضيح التناوب رباعي الأوجه للكربون للذرات الأربع الداخلية.

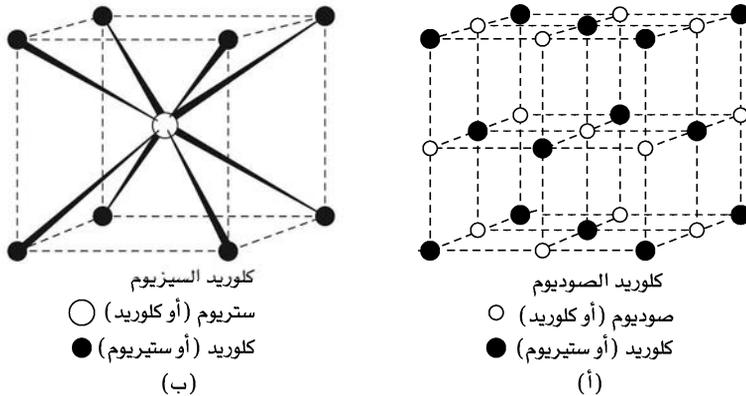
ويمكن للتسخين أن يستعيد المرونة، وذلك بإعادة توزيع الخلل وتقليل عددها. إضافة إلى المعالجة الحرارية وبطء أو سرعة التبريد للعديد من الفلزات أو السبائك (alloy) (خليط من الفلزات) سيؤدي إلى نتائج مختلفة كثيراً. كما يمكن لبعض الفلزات أن تطوِّع (tempered) لتصبح أكثر صلادة وتحافظ على حافة حادة أفضل، إلى جانب أن بعض الفلزات الأخرى يمكن معالجتها حرارياً لتصبح أكثر مرونة (resilient)، بحيث تنثني دون أن تصبح دائمة الانحناء ويبقى ممكناً لأنواع أخرى منها أن تعالج لتصبح "مستذكرة الشكل". حيث يمكن لهذه السبائك أن تنثني، ولكنها تعود إلى شكلها الابتدائي بالتسخين المتوسط.

الماس

سوف نسلط الضوء على شكل بسيط آخر وهو الماس (الشكل 6-7) الذي يحوي الشكل الهندسي الإجمالي للزنك بلند نفسه (zinc blende) (سنشرحه لاحقاً)، ولكن بذرات متماثلة جميعها. إذا قُسمت بلورة المكعب المتمركز الوجه لثمانية مكعبات صغيرة بواسطة مستويات تقطع خلال الوسط في الاتجاهات الثلاثة كلها، ومن ثم تضاف ذرات إضافية في مراكز المكعبات الأربعة الأصغر، بحيث لا يكون أي منها متجاوراً، عندئذٍ سينتج شكل الماس. ترتبط كل ذرة كربون في شكل رباعي الأوجه بأقرب أربع ذرات مجاورة، والرابطة بين الذرات مشابهة لروابط كربون-كربون الأحادية الاعتيادية. وتأتي قوة هذه البلورة من الطبيعة التساهمية للرابطة، وفي الحقيقة فإن كل ذرة كربون لديها مجموعتها الكاملة من الروابط الأربعة. وعلى الرغم من وجود مستويات انقسام في الماس، إلا أنه يحوي القوة نفسها في الاتجاهات جميعها. إضافة للكربون تمتلك ثلاثة عناصر أخرى في المجموعة نفسها (سليكون، وجرمانيوم، و α -القصدير) شكل الماس نفسه. ويحوي الثلج أيضاً التماثل البلوري ذاته (انظر الشكل 3-21)، مع روابط O—H—O بين ذرات الأكسجين جميعها. ويعدّ شكل الثلج أكثر انفتاحاً؛ بسبب المسافة الكبرى بين ذرات الأكسجين.

7-1-2 أشكال المركبات الثنائية الجزيء

يمكن للمركبات الثنائية الجزيء (المركبات المحتوية على عنصرين) أن تمتلك أشكالاً بلورية بسيطة جداً. ويمكن



الشكل 7-7 وحدة الخلية لكل من كلوريد الصوديوم وكلوريد السيزيوم.

أن توصف هذه الأشكال بطرق مختلفة متعددة. يبين الشكل 7-7 شكلين بسيطين. وكما هو مبين في البند 7-1-1، توجد هناك فجوتان رباعيتا الأوجه، وفجوة واحدة ثمانية الأوجه لكل ذرة في الأشكال المحكمة الرص. فإذا كانت الأيونات الكبيرة (عادة الأنيونات) في الأشكال المحكمة الرص، فإن الأيونات المعاكسة الشحنة ستحتل هذه الفجوات، وذلك استناداً إلى عاملين بصورة أساسية هما:

1. الأحجام النسبية للذرات أو الأيونات. تستخدم النسبة نصف القطرية (**radius ratio**) لقياس ذلك، وهي عادة r_+/r_- ولكنها تكون أحياناً r_-/r_+ ، حيث r_+ هو نصف قطر الكاتيون و r_- هو نصف قطر الأنيون، بحيث تحتل الكاتيونات الصغيرة الفجوات الرباعية الأوجه أو الثمانية الأوجه في شبكة الأيونات المحكمة الرص. في حين تحتل الكاتيونات الأكبر الفجوات الثمانية الأوجه، وليس الفجوات الرباعية الأوجه للشبكة نفسها. وستؤدي الكاتيونات الكبيرة إلى حدوث تغيير في الشكل. كما سيتم شرح هذا بالتفصيل في البند 7-1-4.

2. نسبة أعداد الكاتيونات والأنيونات. فعلى سبيل المثال لن تسمح صيغة M_2X لشبكة من الأيونات المحكمة الرص لاحتلال الفجوات الثمانية الأوجه بالكاتيونات جميعها، وذلك بسبب وجود الكثير من هذه الكاتيونات. وبالتالي يجب على الشكل أن يحتوي على الكاتيونات في الفجوات رباعية الأوجه، أو أن يكون هناك العديد من الفراغات في شبكة الأنيون، أو أن تكون شبكة الأنيون غير محكمة الرص.

وصف الأشكال في هذا البند عام، ولكن جاءت التسمية استناداً إلى معظم المركبات الشائعة ذات الشكل المعلوم. وعلى الرغم من أن بعض الأشكال متأثرة بالبناء الإلكتروني للأيونات، وخصوصاً عندما تكون هنالك درجة عالية من التساهمية، فإننا لن نسلط الضوء على هذا التأثير.

كلوريد الصوديوم Sodium chloride, NaCl

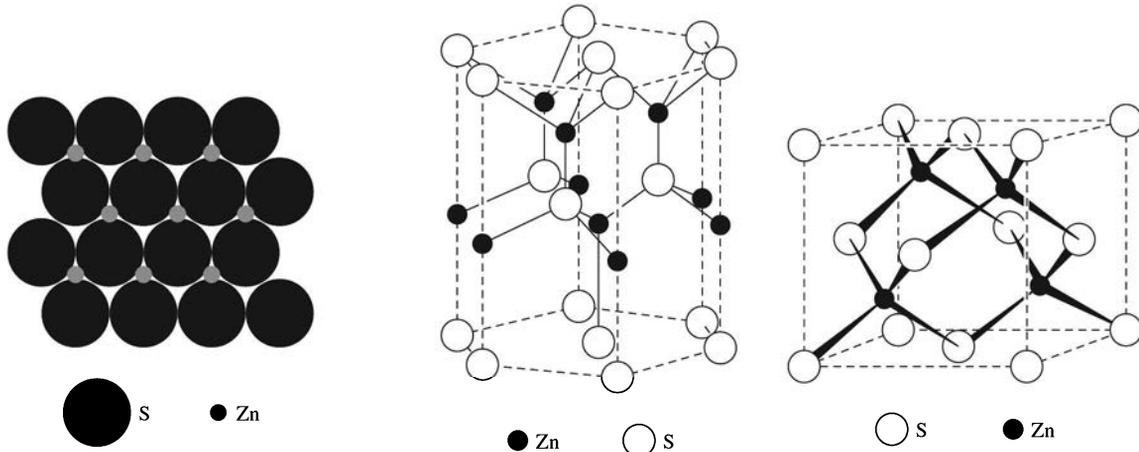
يتكون NaCl الشكل 7-7 (أ) من مكعبات مركزية الوجه من أيونات الصوديوم، ومكعبات مركزية الوجه من أيونات الكلوريد مجتمعة، ولكنها مزاحة عند منتصف طول وحدة الخلية في اتجاه واحد بحيث تكون أيونات الصوديوم متمركزة على حواف شبكة الكلوريد (والعكس بالعكس). وإذا كانت الأيونات جميعها متطابقة، فإن وحدة خلية كلوريد الصوديوم NaCl ستتكون من ثماني مقياس خلية مكعبة بسيطة. يتشارك العديد من الهاليدات القلوية ومركبات أخرى بسيطة في هذا الشكل نفسه. وفي هذه البلورات، تمتلك الأيونات أحجاماً مختلفة قليلاً. وعادة فإن الأنيونات أكبر حجماً من الكاتيونات. في حين يحاط كل أيون صوديوم بستة أيونات كلوريد الأقرب المجاورة، ويحاط كل أيون كلوريد بستة أيونات صوديوم الأقرب المجاورة.

كلوريد السيزيوم Cesium chloride, CsCl

كما ذكرنا في السابق، ستلائم كرة نصف قطرها $0.73r$ في مركز الشكل المكعب بالضبط. وعلى الرغم من أن هذا التلائم غير كامل، فإن هذا ما يحدث في CsCl، الشكل 7-7 (ب)، حيث تشكل أيونات الكلوريد مكعبات بسيطة مع أيونات السيزيوم في مراكز هذه المكعبات. وبالطريقة نفسها، تشكل أيونات السيزيوم مكعبات بسيطة مع أيونات الكلوريد في مراكز هذه المكعبات. متوسط نصف قطر أيون الكلوريد هو 0.83 مرة مقارنة مع متوسط نصف قطر أيون السيزيوم (167 pm و 202 pm، على الترتيب)، ولكن المسافة بين الأيونات في CsCl هي 356 pm، أي أقل بحوالي 3.5% من مجموع متوسط أنصاف أقطار الأيونات. تمتلك المركبات CsCl، CsBr، CsI، TlCl، TlBr، TlI، CsSH فقط هذا الشكل عند درجات الحرارة والضغط العاديين، وأن بعض الهاليدات القلوية لها هذا الشكل عند الضغط والحرارة العاليتين. ويمكن أيضاً لأملح السيزيوم أن ترغم على التبلور في شبكة NaCl على ركائز من NaCl أو KBr، ثم يتحول CsCl إلى شبكة NaCl عند 469°C تقريباً.

زنك-بلند Zinc blende, ZnS

يحتوي ZnS شكلين بلوريين شائعين، ولكل منهما عدد التناسق 4. يُعد الزنك-بلند، الشكل 7-8 (أ)، أكثر خام للخارصين شيوياً، شكله الهندسي هو شكل الماس نفسه، بحيث تتناوب طبقات Zn و S. ويمكن أيضاً وصف



(ج) طبقة كبريتيد واحدة وطبقة خارصين واحدة من الورتزايت. الطبقة الثالثة المحتوية على أيونات الكبريتيد مباشرة فوق أيونات الخارصين. الطبقة الرابعة هي أيونات الخارصين. مباشرة فوق أيونات الكبريتيد في أول طبقة.

(ب) الورتزايت

(أ) زنك بلند (ينتج نفس الشكل إذا بدلت موقع Zn و S)

الشكل 7-8 أشكال ZnS البلورية. (أ) زنك-بلند. (ب، ج) الورتزايت.

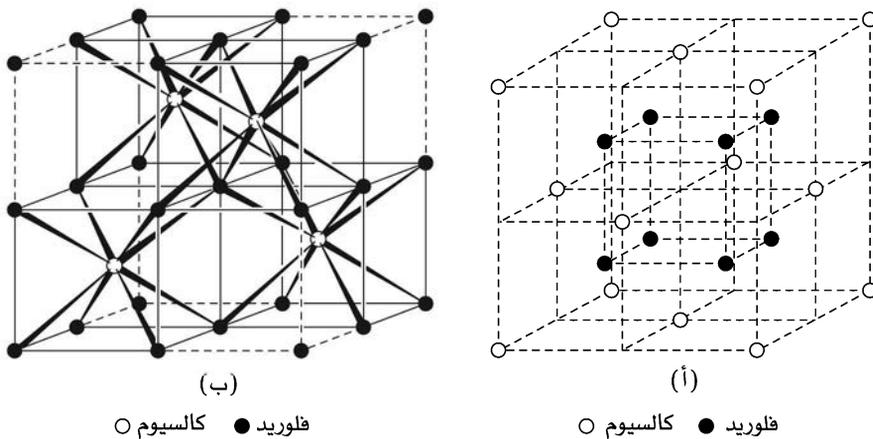
هذا الشكل على أساس أن أيونات الخارصين والكبريتيد، موجودة في شبكات متمركزة الوجه، وأن كل أيون موجود في فجوة رباعية الأوجه من الشبكة الأخرى. يتطلب التكافؤ تعبئة نصف عدد هذه الفجوات رباعية الأوجه، مع تناوب مواقع التعبئة والفراغ.

ورتزايت Wurtzite, ZnS

يعدّ شكل الورتزايت لمركب ZnS، الشكل 7-8 (ب، ج) أكثر ندرة من الزنك-بلند، ويتكون عند درجات الحرارة الأعلى من الزنك-بلند، حيث يكون فيها الخارصين والكبريتيد في الفجوة الرباعية الأوجه للشبكة الأخرى، ولكن يشكل كل نوع من الأيونات شبكة محكمة الرص سداسية. وكما هو في الزنك-بلند، تملأ نصف الفجوات رباعية الأوجه في كل شبكة.

فلورايت Fluorite, CaF₂

يمكن وصف شكل الفلورايت، الشكل 7-9، على أنه يحتوي على أيونات الكالسيوم في شبكة محكمة الرص مكعبة، محاطة بثمانية أيونات فلوريد لكل أيون، وتحتل الفجوات الرباعية الأوجه جميعها. وهناك صف آخر للشكل نفسه



الشكل 7-9 الأشكال البلورية للفلورايت

ومضاد الفلورايت. (أ) يوضح الفلورايت كأيونات Ca^{2+} في شبكة المكعب المحكم الرص، كل منها محاط بثمانية F^- في الفجوات الرباعية الأوجه. (ب) يوضح الفلورايت كأيونات F^- في مصفوفة المكعب البسيط، مع أيونات Ca^{2+} في مراكز الجسم المتبادلة. تتضمن الخطوط السميكة المكعبات المحتوية على أيونات Ca^{2+} . إذا عكست مواقع الأيونات الموجبة والسالبة، كما هو الحال في Li_2O ، يعرف الشكل عندها بمضاد الفلورايت.

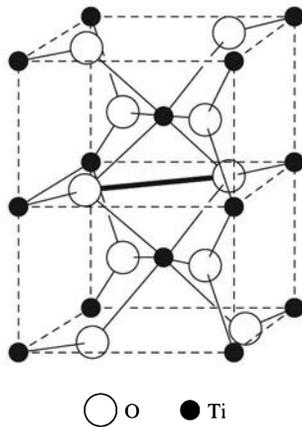
مبين في الشكل 7-9 (ب) ويحتوي على أيونات الفلوريد في ترتيب مكعب بسيط، مع أيونات الكالسيوم المتناوبة في مراكز الجسم. وتعدّ أنصاف الأقطار الأيونية ملائمة جدًا تقريبًا لهذا الشكل الهندسي. كما يوجد شكل **مضاد الفلورايت (antifluorite)**، حيث إن مكافئة الكاتيون-الأيون معكوسة. ويوجد هذا الشكل في أكاسيد وكبريتيدات Li، Na، K و Rb جميعها، وفي Li_2Te و Be_2C . تحتل الكاتيونات في شكل مضاد الفلورايت الفجوات الرباعية الأوجه جميعها في شبكة الأنيون، وعلى نحو مفاير لأشكال ZnS، حيث تحتل أيونات الخارصين نصف الفجوات الرباعية الأوجه لشبكة أيون الكبريتيد.

شكل NiAs

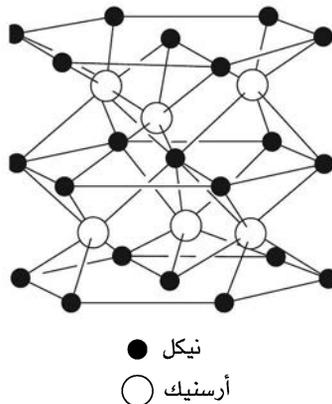
تترتب ذرات الأرسنيك في أرسنيد النيكل (الشكل 7-10) على شكل طبقات محكمة الرصّ متطابقة ومكدسة مباشرة فوق بعضها بحيث تحتل ذرات النيكل الفجوات الثمانية الأوجه جميعها. وتكون ذرات الأرسنيك في مراكز المناشير الثلاثية لذرات النيكل. حيث يكون لكل نوع من الذرات عدد التناسق 6، وتكون طبقات ذرات النيكل متقاربة، ويمكن اعتبار أن كل ذرة نيكل للحد مرتبطة مع اثنتين أخريين. وهناك وصف آخر وهو أن ذرات النيكل تحتل الفجوات الرباعية الأوجه جميعها لشبكة الأرسنيك السداسية المحكمة الرصّ. تأخذ (adopted) العديد من مركبات MX هذا الشكل، حيث إن M فلز انتقالي، و X من المجموعات 14، أو 15، أو 16 (Sn، Bi، S، Se، As، Sb، أو Te). يتغير هذا الشكل بسهولة ليسمح لكميات أكبر من اللافلزات بالانخراط لتصبح مواد ذات صيغ غير مكافئة.

الروتايل، TiO_2 Rutile

يحتوي TiO_2 شكل الروتايل (rutile structure) (الشكل 7-11) المحتوي على مجموعة TiO_6 ثمانية الأوجه مشوهة، والتي تشكل أعمدة من خلال مشاركة الحواف، لتنتج عددي التناسق 6 و 3 التيتانيوم والأكسجين على التوالي. تتصل الأعمدة المجاورة لبعضها من خلال مشاركة زوايا ثمانية الأوجه، بحيث تمتلك أيونات الأكسيد ثلاثة أيونات تيتانيوم قريبة ومجاورة في توزيع مستو، ويكون أحد الأيونين على مسافة أبعد قليلاً من الأيونين الآخرين. وتمتلك وحدة الخلية أيونات التيتانيوم على الزوايا وفي مركز الجسم. ويكون هناك أيونا أكسجين في الربعين المقابلين للوجه السفلي، وأيونا أكسجين فوق الأوليين مباشرة في الوجه العلوي، وأيونا أكسجين في سطح التيتانيوم مركزي الجسم ليكونا الموقعين الأخيرين لثمانية الأوجه من الأكسيد. يوجد هذا الشكل الهندسي في MgF_2 ، ZnF_2 ، وبعض فلوريدات الفلزات الانتقالية. تتبنى المركبات المحتوية على أيونات الفلزات أكبر شكل الفلورايت ويكون عددا التناسق 8 و 4.



الشكل 7-11 الشكل البلوري للروتايل (TiO_2). يبين الشكل وحدتي خلية للروتايل. يوضح الخط السميك خلال المنتصف الحافة المشتركة بين هرمين ثمانيي الأوجه من TiO_6 .



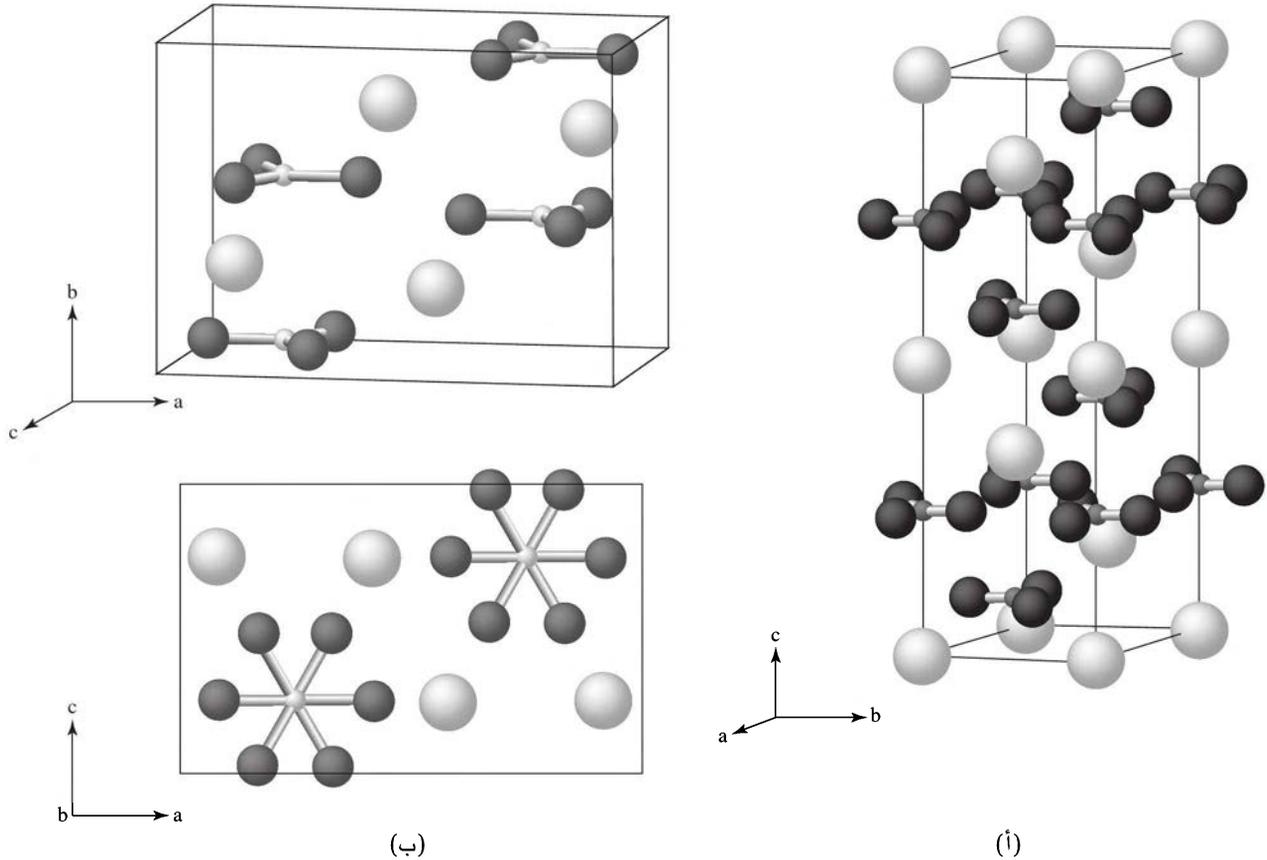
الشكل 7-10 الشكل البلوري لـ NiAs.

7-1-3 مركبات أكثر تعقيداً

يمكن تشكيل العديد من المركبات باستبدال أحد الأيونات بآخر في جزء من المواقع في الشبكة. وإذا كانت الشحنات والأحجام الأيونية متشابهة، فستكون هناك احتمالات واسعة النطاق. أما إذا اختلفت الشحنات أو الأحجام، فيجب على الشكل أن يتغير أحياناً لمعادلة الشحنة بواسطة ترك بعض الفراغات. وكثيراً ما تعدل الشبكة لاستيعاب الأيونات الأكبر أو الأصغر. عندما تكون الأنيونات أكثر تعقيداً وغير كروية، فيجب على الشكل البلوري استيعاب الشكل بواسطة التشويه، ويمكن للكاثيونات الكبرى أن تزيد من أعداد تناسقها. تتبنى أعداد كبيرة من الأملاح (LiNO_3 , NaNO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , FeCO_3 , InBO_3 , YBO_3) شكل الكالسايت (calcite structure) (الشكل 7-12 (أ))، المعين للشكل السداسي لكاربونات الكالسيوم، ويكون للفلز فيه ست ذرات أكسجين قريبة ومتجاورة. يتبنى عدد أقل من الأملاح (KNO_3 , SrCO_3 , LaBO_3)، ذات الكاثيونات الأكبر شكل الأراجونايت (aragonite structure)، الشكل 7-12 (ب)، وهو شكل أورثورومبي من CaCO_3 ، والذي يكون فيه عدد التناسق لأيونات الفلز 9.

7-1-4 نسبة نصف القطر

تعتمد أعداد التناسق في البلورات المختلفة على أحجام الأيونات أو الذرات وأشكالها، وكذلك على توزيعها الإلكتروني، وفي بعض الحالات على درجة الحرارة والضغط عند تكونهم. ببساطة وبأفضل تقريب تستخدم طريقة نسبة القطر، r_+/r_- ، لتوقع أعداد التناسق. وتتيح الحسابات البسيطة من جداول أنصاف القطر الأيونية، أو أحجام الفجوات في الشكل المعين توقع الأشكال المحتملة، وذلك بمعالجة الأيونات على أنها كرات



الشكل 7-12 أشكال كربونات الكالسيوم، CaCO_3 ، (أ) كالسايت، (ب) منظران للأراجونايت.

صلدة. ولهذه الكرات الصلدة، فإن نصف قطر الحجم المثالي للكاتيون الأصغر في فجوة ثمانية الأوجه لشبكة الأنيونات يكون $0.414r_-$. وتتوصل حسابات مشابهة لأشكال هندسية أخرى إلى النسب نصف القطرية (r_+/r_-) المبينة في الجدول 1-7.

الجدول 1-7
نسب أنصاف القطر وأعداد التناسق

نسبة نصف القطر	عدد التناسق	الشكل الهندسي	المركبات الأيونية
0.414	4	رباعي الأوجه	ZnS
	4	مربع مستو	لا يوجد
0.732	6	ثماني الأوجه	NaCl, TiO ₂ (الروتايل)
1.00	8	مكعب	CsCl CaF ₂ (الفلورايت)
	12	مكعب-ثماني الأوجه	لا يوجد مثال أيوني، ولكن العديد من الفلزات لها عدد تناسق 12.

مثال

NaCl: باستخدام نصف قطر لكاتيون الصوديوم Na^+ (ملحق ب-1) لكل من عدد التناسق $\text{CN}=4$ أو $\text{CN}=6$ ، فإن $r_+/r_- = 113/167 = 0.677$ أو $r_+/r_- = 116/167 = 0.695$ ويتوقع لكل منهما عدد التناسق $\text{CN}=6$. يلائم كاتيون Na^+ بسهولة في الفجوات الثمانية الأوجه لشبكة Cl^- ، والتي هي ccp.

ZnS: يختلف نصف قطر أيون الخارصين مع تغير عدد التناسق. وتكون نسبة نصف القطر $r_+/r_- = 74/170 = 0.435$ أو $r_+/r_- = 88/170 = 0.518$ لعدد التناسق $\text{CN}=6$. ويتوقع كل منهما أن يكون عدد التناسق $\text{CN}=6$ ، ولكن القيمة الصغرى قريبة من حدود رباعي الأوجه وهي 0.414. أو وجد بالتجربة أن كاتيون Zn^{2+} يلائم الفجوات رباعية الأوجه لشبكة S^{2-} ، والتي هي إما ccp (زنك بلند) أو hcp (ورترزيت).

تمرين 3-7

يحوي الفلورايت (CaF_2) أيونات الفلوريد في ترتيب المكعب البسيط، وأيونات الكالسيوم في مراكز الجسم المتناوبة، و $r_+/r_- = 0.97$. ما عددا التناسق للأيونين المتوقعين بحسب نسبة القطر؟ وما عددا التناسق المعروفان؟ توقع عدد التناسق لأيون الكالسيوم Ca^{2+} في المركبين CaCl_2 ، و CaBr_2 .

تتفق التوقعات في المثال والتمرين اتفاقاً معقولاً مع حقائق هذين المركبين، على الرغم من أن ZnS مركب تساهمي أكثر منه أيوني. ومع ذلك فإن توقعات نسبة القطر يجب أن تستخدم بحذر؛ لأن الأيونات ليست كرات صلدة. وهناك العديد من الحالات حيث تكون توقعات نسبة القطر غير صحيحة. بينت إحدى الدراسات² أن اتفاق الشكل الحقيقي مع الشكل المتوقع حدث تقريباً في ثلثي الحالات فقط، وهناك توافق كبير صحيح عند عدد التناسق $\text{CN}=8$ ، وتوافق قليل صحيح عند عدد التناسق $\text{CN}=4$.

هنالك أيضاً مركبات تكون الكاتيونات فيها أكبر من الأنيونات؛ وفي هذه الحالات تكون نسبة القطر المناسبة r_+/r_- ، هي التي تحدد عدد التناسق CN للأنيونات في فجوات شبكة الكاتيون. كما في فلوريد السيزيوم، حيث $r_-/r_+ = 119/181 = 0.657$ ، والذي يوجد في مدى عدد التناسق 6. وبهذا يتوافق مع شكل NaCl الملاحظ لهذا المركب.

² L. C. Nathan, J. Chem. Educ., 1985, 62, 215

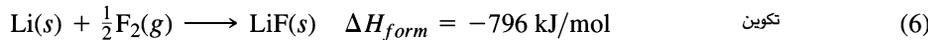
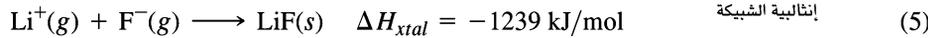
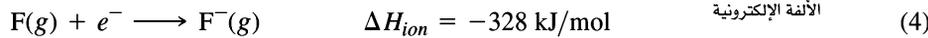
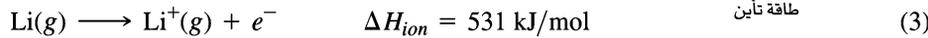
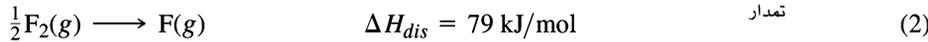
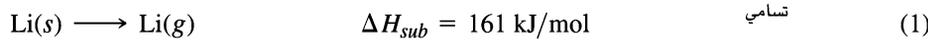
وعندما تكون الأيونات متساوية في الحجم تقريباً، فإن التوزيع المكبي للأيونات مع الكاتيونات سينتج في مركز الجسم كما في حالة كلوريد السيزيوم؛ حيث عدد التناسق CN=8. وعلى الرغم من أن شكل محكم الرص (بإهمال الفرق بين الكاتيونات والأيونات) قد يبدو لنا بأنه يعطي قوى تجاذب أعلى، فإن شكل CsCl يفصل الأيونات ذات الشحنة نفسها. وبالتالي يقلل قوى التنافر بينها.

يمكن للمركبات التي ليست في حالة مكافئة 1:1 (مثل CaF_2 و Na_2S) أن تمتلك أعداد تناسق مختلفة للكاتيونات والأيونات، أو أشكالاً يكون فيها جزء من المواقع المحتملة مملوءاً. ملحوظة: تتوافر تفاصيل مثل هذه الأشكال في كتاب ولز³ ومراجع أخرى.

يبدو أن تكوين المركبات الأيونية من العناصر واحد من التفاعلات الإجمالية البسيطة، ويمكن أن يكتب في سلسلة خطوات تضاف إلى بعضها لتعطي التفاعل الإجمالي. تعدّ حلقة بورن-هابر (Born-Haber cycle) عملية تأخذ سلسلة من التفاعلات المكوّنة التي يمكن أن تُتخيل كخطوات فردية في تكوين المركب. وكمثال، سندرس فلوريد الليثيوم، حيث تضاف التفاعلات الخمسة الأولى لتنتج التفاعل السادس الإجمالي على النحو الآتي:

2-7

الديناميكا الحرارية لتكوين البلورة الأيونية



تاريخياً، استخدمت مثل هذه الحسابات لتحديد الألفة الإلكترونية، وذلك عندما يكون من الممكن قياس أو حساب قيم الإنثالبية للتفاعلات الأخرى جميعها. وتضاف قيم الإنثالبية للشبكة المحسوبة للقيم الأخرى المقاسة تجريبياً للتفاعلات الأخرى وللتفاعل الإجمالي. $\text{Li}(s) + \frac{1}{2}\text{F}_2(g) \longrightarrow \text{LiF}(s)$. وبعد أن أصبح قياس الألفة الإلكترونية أسهل، يمكن استخدام الحلقة الكاملة لتحديد إنثالبية الشبكة بدقة أكثر. وعلى الرغم من أنها حسابات بسيطة جداً، إلا أنه يمكن أن يكون لها تأثير قوي جداً في حساب الديناميكا الحرارية للتفاعلات التي يصعب قياسها مباشرة.

1-2-7 طاقة الشبكة LATTICE ENERGY وثابت ماديلونج MADELUNG CONSTANT

يبدو للوهلة الأولى أن حساب طاقة الشبكة للبلورة بسيطاً؛ وذلك بأخذ كل زوج من الأيونات، وحساب مجموع الطاقة الكهروساكنة (إلكتروستاتيكية) بين كل زوج باستخدام المعادلة التالية:

$$\Delta U = \frac{Z_i Z_j}{r_0} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)$$

حيث Z_i, Z_j = الشحنتين الأيونيتين بوحدات الإلكترون

r_0 = المسافة بين مركزي الأيونين

e = شحنة الإلكترون = $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$

³ A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 5th ed., Oxford University Press, New York, 1988

$$4\pi\epsilon_0 = \text{سماحة الفراغ} = 1.11 \times 10^{-10} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$$

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 2.307 \times 10^{-28} \text{ J m}$$

إن جمع تأثيرات الأقرب مع المجاور غير كافية بسبب وجود طاقة كبيرة في التأثيرات الأبعد مدى بين الأيونات. ولبلورة بسيطة مثل NaCl، هناك ستة أيونات كلوريد الأقرب المجاورة لأيون الصوديوم عند منتصف طول وحدة الخلية، ولكن المجموعة الأقرب-التالية من المجاورات هي مجموعة من 12 أيون صوديوم عند مسافة 0.707 من طول وحدة الخلية، وتزداد الأعداد بسرعة من هناك. يطلق على مجموع هذه العوامل الهندسية كلها حتى تصبح التأثيرات متناهية في الصغر ثابت ماديلونج (Madelung constant). ويستخدم في معادلة مشابهة للطاقة المولارية

$$\Delta U = \frac{NMZ_+Z_-}{r_0} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)$$

حيث N هي عدد أفوجادرو، و M هو ثابت ماديلونج. يعدّ التفاضل بين المتجاورات المتقاربة دالة أكثر تعقيداً، ويحتوي عادة على معكوس القوة السادسة إلى الثانية عشرة بالاعتماد على المسافة. معادلة بورن-ماير (Born-Mayer equation) بسيطة وكافية، وتصحح هذه التأثيرات فقط باستخدام المسافة وثابت ρ :

$$\Delta U = \frac{NMZ_+Z_-}{r_0} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(1 - \frac{\rho}{r_0} \right)$$

نعوض بقيمة $\rho = 30 \text{ pm}$ للمركبات البسيطة جيداً، وذلك عندما تكون قيمة r_0 أيضاً بوحدة pm. وتكون إنثاليات الشبكة ضعف القيمة عندما تكون الشحنتان الموجودتان 1 و 2. في حين تكون أربعة أضعاف عندما يكون الأيونان ثنائيي الشحنة. يعطي الجدول 2-7 قيم ثابت ماديلونج لبعض الأشكال البلورية.

الجدول 2-7 ثوابت ماديلونج

الشكل البلوري	ثابت ماديلونج، M
NaCl	1.74756
CsCl	1.76267
ZnS زنك بلند	1.63805
ZnS ورتزاييت	1.64132
CaF ₂	2.51939
TiO ₂ روتايل	2.3850
Al ₂ O ₃ (كوراندم corundum)	4.040

المصدر: D. Quane, J. Chem. Educ., 1970, 47, 396. قام بشرح هذا التعريف وتعريفات أخرى عديدة، والتي تتضمن الشحنة (Z) كلها أو بعضاً منها في الثابت. يراعى الانتباه عند استخدام هذا الثابت بسبب تعدد التعريفات المحتملة.

معادلة إنثالية الشبكة هي: $\Delta H_{xtal} = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta nRT$ ، حيث Δn هو التغير في عدد الجسيمات في الحالة الغازية عند تكون البلورة (مثلاً، -2 لمركبات AB، و -3 لمركبات AB₂). إن قيمة ΔnRT صغيرة (-4.95 kJ/mol لـ AB، و -7.43 kJ/mol لـ AB₂)؛ وللحسابات التقريبية، فإن $\Delta H_{xtal} \approx \Delta U$.

تمرين 4-7

احسب طاقة الشبكة لـ NaCl، باستخدام أنصاف أقطار الأيونات من الملحق ب-1.

7-2-2 الذائبية، حجم الأيون (كبير- كبير / صغير- صغير)، ومبدأ HSAB

يمكن استخدام حسابات الديناميكا الحرارية لبيان تأثيرات الإذابة والذائبية.
 $\text{AgCl}(s) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ كما يمكن استخدام التفاعلات التالية للتفاعل الإجمالي:



إذا كان بالإمكان قياس ثلاثة من التفاعلات الأربعة أو حسابها، فإنه يمكن إيجاد التفاعل الرابع بإكمال الحلقة. ومن الممكن تقدير تأثيرات الإذابة للعديد من الأيونات بواسطة مقارنة القياسات المتشابهة لعدد من المركبات المختلفة. ومن الطبيعي أن تكون هناك حاجة إلى إضافة إنتروبي الإذابة كجزء من الديناميكا الحرارية للذائبية.

تحتوي الديناميكا الحرارية للذائبية على العديد من العوامل التي تتضمن الحجم والشحنة الأيونية، وقساوة الأيونات أو ليونتها (HSAB)، والشكل البلوري للصلب، والبناء الإلكتروني لكل أيون. تمتلك الأيونات الصغيرة قوى تجاذب كهروساكنة قوية فيما بينها ومع جزيئات الماء، في حين تمتلك الأيونات الكبيرة قوى تجاذب أضعف فيما بينها ومع جزيئات الماء ولكنها قد تستوعب جزيئات ماء أكثر حول كل أيون. تعمل هذه العوامل معاً لجعل المركبات المتكوّنة من أيونين كبيرين أو أيونين صغيرين أقل ذائبية من المركبات المحتوية على أيون واحد كبير وأيون واحد صغير، وخصوصاً عندما يكون لهما مقدار الشحنة نفسها. في الأمثلة المعطاة من العالم بأسولو⁴ يكون المركب LiF عندما يكون الأيونان صغيرين، ويكون المركب CsI، عندما يكون الأيونان كبيرين، أقل ذائبية من LiI و CsF، حيث يكون أحد الأيونين كبيراً، والآخر صغيراً. وفي الأيونات الصغيرة تتغلب طاقة الشبكة الكبيرة على انتالبيات التميّه الكبيرة، وأما في الأيونات الكبيرة، فتسمح انتالبيات التميّه الأصغر لطاقة الشبكة بالهيمنة. يمكن ملاحظة أهمية الأنتروبي من حقيقة أن تركيز محلول مشبع من CsI أكبر بخمس عشرة مرة من المحلول المركز من LiF (مولارية) على الرغم من تغير الإنتالبية المفضل قليلاً.

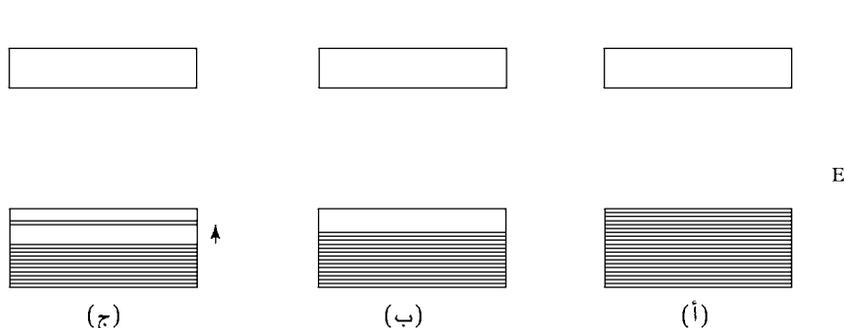
الكاتيون	إنتالبية التميّه (kJ/mol)	الأيون	إنتالبية التميّه (kJ/mol)	إنتالبية الشبكة (kJ/mol)	صافي إنتالبية المحلول (kJ/mol)
Li ⁺	- 519	F ⁻	- 506	- 1025	0
Li ⁺	- 519	I ⁻	- 293	- 745	67
Cs ⁺	- 276	F ⁻	- 506	- 724	58
Cs ⁺	- 276	I ⁻	- 293	- 590	21

في هذه المجموعة من المركبات الأربعة، يكون التفاعل $\text{LiI}(s) + \text{CsF}(s) \rightarrow \text{CsI}(s) + \text{LiF}(s)$ طارد للحرارة ($\Delta H = - 146 \text{ kJ/mol}$) بسبب إنتالبية الشبكة العالية لمركب LiF. وهذا يناقض تفسيرات الكهروسالبية البسيطة في أن العناصر الأكثر كهروموجبة والأكثر كهروسالبة يكونان أكثر المركبات استقراراً. وعلى أي حال تتلاءم المركبات نفسها مع تفسيرات قاس-لين، فيضم مركب LiI تركيبة من قاس-قاس، في حين يضم مركب CsI تركيبة من لين-لين، وهما الملحان الأقل ذوباناً (البند 3-6). وتعدّل هذه العوامل أحياناً بتأثرات معينة؛ بسبب البناء الإلكتروني للأيونات.

⁴ F. Basolo, Coord. Chem. Rev., 1968, 3, 213

المدارات الجزيئية وشكل الحزمة

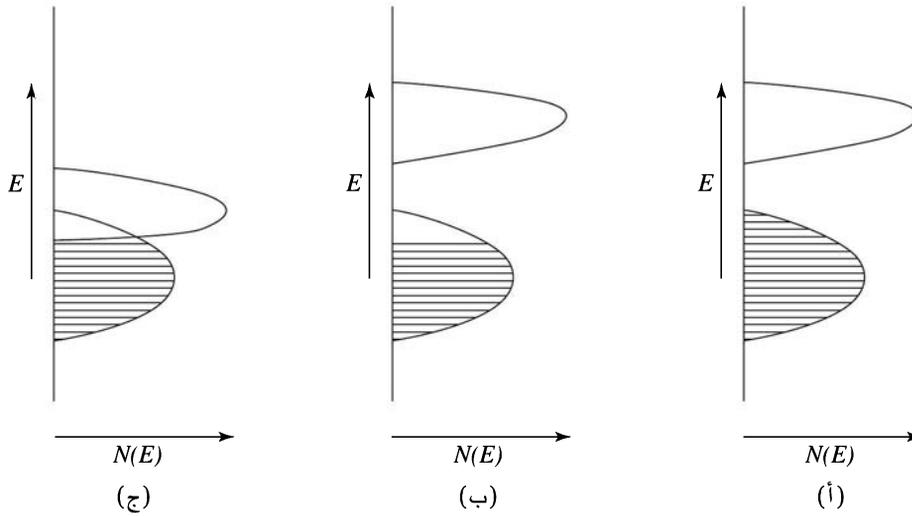
عندما تتكوّن المدارات الجزيئية من ذرتين، فإن كل نوع من المدارات الذرية يعطي مدارين جزيئيين. وعند استخدام عدد n من الذرات، تُنتج الطريقة نفسها عدد n من المدارات الجزيئية. وأما في حالة المواد الصلبة، فإن n تصبح كبيرة جداً (مشابهة لعدد أفوجادرو). وإذا كانت الذرات جميعها في صفٍّ من بُعد واحد، فلن يحتوي المدار الأدنى طاقة على مُعقد، أما المدار الأعلى فسيحتوي على $n-1$ من المُعقد؛ يصبح الشكل المُعقدي في الأبعاد الثلاثة للمادة الصلبة أكثر تعقيداً، ولكنه يبقى امتداداً لهذا النموذج الخطي. ولأن عدد الذرات كبير، فإن عدد المدارات ومستويات الطاقة القريبة في الطاقة كبير أيضاً. وتكون النتيجة حزمة (band) من المدارات المتشابهة في الطاقة، وليست مدارات طاقة مفصولة كما في الجزيئات الصغيرة⁵. وتشتمل هذه الحزم بعد ذلك على إلكترونات الذرات. يطلق على الحزمة الأعلى طاقة، والمحتوية على إلكترونات حزمة التكافؤ (valence band)؛ في حين تسمى الحزمة الأعلى التالية لها والفارغة بحزمة التوصيل (valence band). وفي العناصر التي فيها حزم التكافؤ ممتلئة، وهناك فرق كبير في الطاقة بين حزمة التكافؤ الأعلى وحزمة التوصيل الأدنى، وجـ- تمنع فرجة الحزمة (band gap) هذه حركة الإلكترونات، فإن المادة تتصرف كعازل (insulator)؛ لأن الإلكترونات مقيدة في حركتها. أما العناصر التي فيها المدارات معبأة جزئياً، فيصبح تمييز الحد الفاصل بين حزمتي التكافؤ والتوصيل غير واضح، ويتطلب القليل من الطاقة لتحريك بعض الإلكترونات إلى مستويات طاقة أعلى في الحزمة. ونتيجة لذلك تصبح هذه الإلكترونات حرة الحركة في البلورة كما هي للفجوات (holes) (فراغات الإلكترون) المتروكة في الجزء المعبأ من الحزمة. تعد هذه المواد موصلات (conductors) للتيار الكهربائي؛ لأن حركة كل من الإلكترونات والفجوات حرة. وعادة ما تعد هذه المواد موصلات جيدة للحرارة أيضاً؛ وذلك بسبب أن الإلكترونات لها حرية الحركة خلال البلورة؛ كما أنها تنقل الطاقة. وكما هو مطلوب من خلال القواعد العادية للإلكترونات المحتلّة لمستويات الطاقة الأدنى، فإن الفجوات تتجه لتكون في المستويات العليا داخل الحزمة. يوضح الشكل 13-7 شكل الحزمة للعوازل والموصلات.



الشكل 13-7 شكل الحزمة للعوازل والموصلات. (أ) عازل. (ب) فلز دون فرق جهد. (ج) فلز بإلكترونات متارة بواسطة فرق الجهد.

يوصف تركيز مستويات الطاقة خلال الحزم بمصطلح كثافة المستويات (density of states)، $N(E)$ ، والمحددة فعلياً لزيادة قليلة من الطاقة dE . يوضح الشكل 7-14 ثلاثة أمثلة، اثنين منها بفواصل واضح بين الحزم، وواحد بحزم متداخلة. الجزء المظلل من الحزمة ممتلئ، والجزء غير المظلل فارغ. ويوضح الشكل عازلاً له حزمة تكافؤ ممتلئة، ومعدناً، حيث حزمة التكافؤ ممتلئة جزئياً. وعند تسليط جهد كهربائي، يمكن لبعض الإلكترونات أن تتحرك إلى طاقات أعلى قليلاً، لتترك فراغات أو فجوات في الجزء الأسفل من الحزمة. ويمكن للإلكترونات عند قمة الجزء الممتلئ أن تتحرك في اتجاه معين، والفجوات في الاتجاه المعاكس لتوصّل التيار الكهربائي. وفي الحقيقة، تبدو أن الفجوات متحركة؛ لأن الإلكترون ينقل ليملاً الفجوة فتترك خلفها فجوة أخرى في مكانها السابق.

⁵ R. Hoffmann, Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures, VCH Publishers, New York, 1988, pp. 1-7.



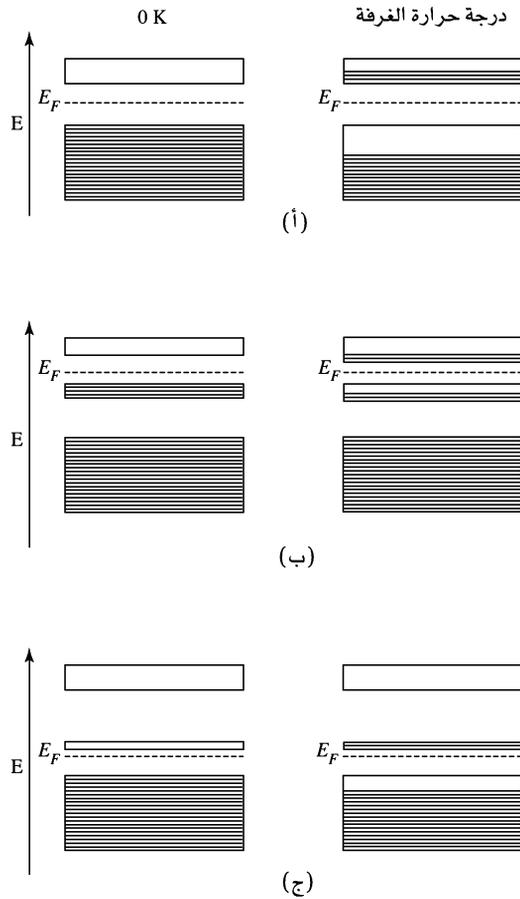
الشكل 7-14 حزم الطاقة وكثافة المستويات.
 (أ) عازل، حزمة تكافؤ ممتلئة. (ب) فلز،
 بحزمة تكافؤ ممتلئة جزئياً وحزمة فارغة
 مفصولة. (ج) فلز بحزم متداخلة ناتجة
 عن طاقات متساوية من المدارات الذرية
 الابتدائية.

تمرين 5-7

يستخدم هوفمان سلسلة خطية من ذرات الهيدروجين كنموذج ابتدائي لتفسير نظرية الحزمة. استخدم سلسلة خطية من ثماني ذرات هيدروجين، وارسم علاقات الطور (الإشارات السالبة والموجبة) للمدارات الجزيئية المحتمل تكونها جميعها. وتكوّن هذه المدارات الرابطة في الأسفل ونايذ للارتباط في أعلى الحزمة.

تتناقص توصيلية الفلزات بزيادة درجة الحرارة؛ نتيجة لزيادة حركة التذبذب للذرات التي تتداخل مع حركة الإلكترونات، وتزيد من مقاومتها لتدفق الإلكترونات. وتعد التوصيلية العالية (المقاومة القليلة) بشكل عام، والتوصيلية المنخفضة بزيادة درجة الحرارة من خصائص الفلزات. تمتلك بعض العناصر حزمًا ممتلئة تمامًا أو فارغة تمامًا، ولكن تختلف عن العوازل في أن لها حزمًا متقاربة في الطاقة (حوالي 2 eV أو أقل). ومن الأمثلة على ذلك عنصر السليكون والجرمانيوم. حيث تمتلك بلوراهما بناء شكل الماس، وتكون أقرب فيما تكون لروابط تساهمية اعتيادية، وبأربعة روابط لكل ذرة. أما عند درجات الحرارة المنخفضة جدًا، فتصبح مواد عازلة، وتكون حزمة التوصيل قريبة جدًا في الطاقة من حزمة التكافؤ. ولكن عند درجات الحرارة المرتفعة، وعند تطبيق فرق جهد على البلورة، فإنه يمكن للقليل من الإلكترونات أن تقفز لحزمة التوصيل الأعلى (الفارغة)، كما هو مبين في الشكل 7-15 (أ). وتصبح هذه الإلكترونات حرة الحركة خلال البلورة. ويمكن أيضًا أن تبدو الفراغات أو الفجوات المتروكة في الحزمة الأقل طاقة متحركة، حيث تتحرك الإلكترونات للملأها. وبهذه الطريقة يمكن لكمية قليلة من التيار الكهربائي أن تتدفق. وعندما ترتفع درجة الحرارة أكثر، تُثار إلكترونات أكثر إلى الحزمة الأعلى، وتتكون فجوات أكثر في الحزمة الأدنى، وتزداد التوصيلية (تقل المقاومة). وهذه خاصية مميزة لأشباه الموصلات (semiconductors). تمتلك أشباه الموصلات توصيلية أكبر بكثير من العوازل وتوصيلية أقل من الموصلات.

يمكن تغيير خصائص أشباه الموصلات ضمن حدود ضيقة. ونتيجة لذلك يمكن التحكم في تدفق الإلكترونات بتطبيق فولتية مناسبة لبعض أشباه الموصلات المعدلة. ويعتمد المجال الكلي لإلكترونيات الحالة الصلبة (الترانزستورات والدوائر الكهربائية المتكاملة (transistors and integrated circuits)) على هذه الظاهرة. السليكون والجرمانيوم أشباه موصلات نقية (intrinsic semiconductors)؛ وهذا يعني أن المواد النقية لها خواص أشباه الموصلات. ويمكن للمركبات الجزيئية وغير الجزيئية أيضًا أن تكون أشباه موصلات. يعطي الجدول 7-3 قائمة قصيرة لبعض المركبات غير الجزيئية وفرجات الحزمة لها. ويمكن لبعض العناصر النقية من غير أشباه الموصلات أن تعدل بإضافة كمية قليلة من عنصر آخر له مستويات طاقة قريبة من التي للمضيف لتكوّن



الشكل 15-7 حزم شبه الموصل عند 0 K وعند درجة حرارة الغرفة. (أ) شبه موصل نقي. (ب) شبه موصل نوع n. (ج) شبه موصل نوع p.

أشباه موصلات مطعمة (doped semiconductors). يمكن للتطعيم أن يوصف كاستبدال القليل من ذرات العنصر الأصلي بذرات تمتلك إلكترونات أقل أو أكثر. إذا كانت المادة المضافة لها إلكترونات أكثر في سطح التكافؤ من المادة المضيفة، فإن الناتج سيكون شبه موصل من نوع n (n -type semiconductor) تدل n على السالب، وهذا يعني إضافة إلكترونات)، كما هو موضح في الشكل 15-7 (ب). ومن الأمثلة على هذا النوع الفسفور في المضيف اليليكون، بإلكترونات التكافؤ الخمسة مقارنة مع الأربعة في السليكون. تمتلك هذه الإلكترونات طاقات أقل قليلاً في الطاقة من حزمة التوصيل للسليكون. وبإضافة القليل من الطاقة، يمكن للإلكترونات من سطح الطاقة المضاف هذا أن تقفز للحزمة الفارغة للمادة المضيفة، لتنتج توصيلية أعلى.

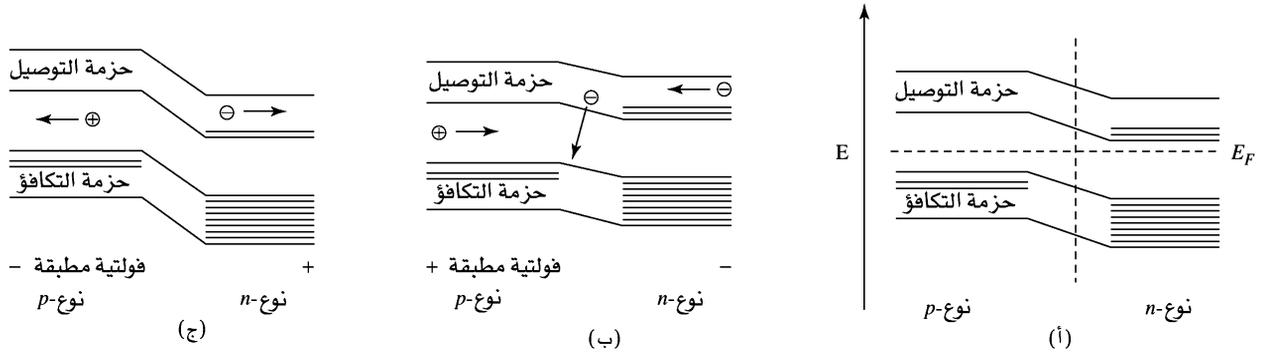
إذا كانت إلكترونات التكافؤ في المادة المضافة أقل من تلك التي للمضيف، فإنها سوف تضيف فجوات موجبة، والنتيجة هي شبه موصل من نوع p (p -type semiconductor)، كما هو موضح في الشكل 15-7 (ج). يعد الألمونيوم في المضيف السليكون تطعيماً من نوع p ، وبالإلكترونات الثلاثة عوضاً عن الأربعة في حزمة قريبة جداً في الطاقة من حزمة التكافؤ للسليكون. إن إضافة كمية قليلة من الطاقة ترفع الإلكترونات من حزمة التكافؤ للمضيف إلى هذا المستوى الجديد، وتولد فجوات في حزمة التكافؤ للمضيف. وبالتالي تزداد التوصيلية. يمكن بالتطعيم الحذر والدقيق أن تُفصل التوصيلية بحرص بحسب الاستخدام المطلوب. تستخدم طبقات من أشباه الموصلات النقية من نوعي n ، و p معاً مع المواد العازلة لتكوين الدوائر الكهربائية المتكاملة التي تعد مهمة جداً في صناعة الإلكترونيات. يتم التحكم بتوصيلية الجهاز بواسطة التحكم في الفولتية المطبقة عند التوصيلات التي بين الطبقات المختلفة.

يعتمد عدد الإلكترونات القابلة للقفز بين حزمتي التكافؤ والتوصيل على درجة الحرارة وفرجة الطاقة بين الحزمتين. في شبه الموصل النقي، فإن سطح فيرمي (Fermi level) (E_F)، هو الطاقة التي يكون للإلكترون عندا قابلية متساوية ليكون في أي من المستويين، وهي قريبة من منتصف فرجة الحزمة. ترفع إضافة

مطعموم

الجدول 5-7
أشباه الموصلات

العنصر	فرجة الحزمة (eV)
Si	1.11
Ge	2.2
المجموعات (13-15) (المركبات)	
GaP	2.25
GaAs	1.42
InSb	0.17
المجموعات (12-16) (المركبات)	
CdS	2.40
ZnTe	2.26



الشكل 16-7 مخطط حزمة الطاقة لوصلة $p-n$. (أ) عند الاتزان يصبح مستويًا فيرمي عند الطاقة نفسها متغيرين عن مستوي فيرمي من نوع n أو p النقية؛ لأن القليل من الإلكترونات يمكن أن تمر خلال الحدود (الخط المتقطع العمودي). (ب) مع انحياز تقديمي، يتدفق التيار تلقائيًا. (ج) مع انحياز عكسي، يتدفق التيار قليلاً جداً.

من نوع n سطح فيرمي لطاقة قريبة من منتصف فرجة الحزمة بين كل من الحزمة الجديدة وحزمة التوصيل للمُضيف. يقلل إضافة مطعموم من نوع p سطح فيرمي إلى نقطة قريبة من منتصف فرجة الحزمة بين كل من حزمة التوصيل الجديدة وحزمة التكافؤ للمُضيف.

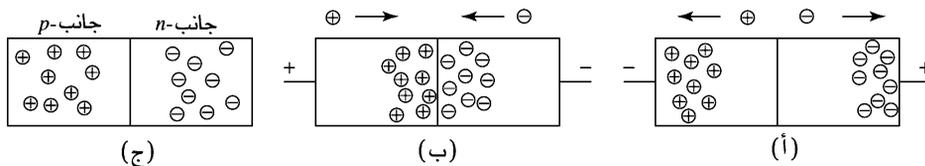
7-3-1 الصمامات الثنائية، تأثير الفولتية الضوئية والصمامات الثنائية لانبعث الضوء

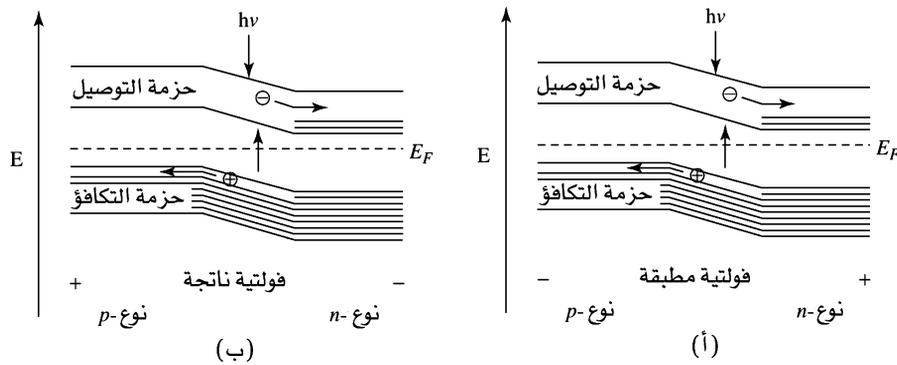
تُشأ وصلة $p-n$ من خلال وضع طبقات من شبه الموصلات من نوعي p و n معاً. يمكن لعدد قليل من إلكترونات الحزمة الموصلة في مادة من نوع n أن يغادر إلى حزمة التكافؤ في مادة من نوع p . لتصبح المادة من نوع n موجبة الشحنة، والمادة من نوع p سالبة الشحنة. ونصل إلى الاتزان سريعاً؛ لأن القوى الكهروساكنة كبيرة جداً تسمح بتراكم الشحنات الكثيرة. يمنع الفصل بين الشحنات انتقال المزيد من الإلكترونات. وعند هذه النقطة، تكون مستويات فيرمي الطاقة نفسها. وكما هو مبين في الشكل 16-7. وتبقى فرجة الحزمة نفسها في كلا المستويين، حيث إن مستويات الطاقة للطبقة من النوع n منخفضة بسبب الشحنة الموجبة. إذا طُبّق جهد سالب على النوع n ، وجهد موجب على النوع p من نقطة الاتصال فإن هذا يسمى بالانحياز التقديمي (forward bias). ولهذا ترفع الإلكترونات الزائدة سطح حزمة التوصيل للنوع n ، ومن ثم تمتلك طاقة كافية لتتحرك إلى الجانب من النوع p ، فتتحرك الفجوات في اتجاه نقطة الاتصال من اليسار، في حين تتحرك الإلكترونات في اتجاه نقطة الاتصال من اليمين. وبالتالي بلغيان بعضهما بعضاً عند نقطة الاتصال، ويتدفق التيار الكهربائي بسهولة. أما إذا عكس التيار (انحياز عكسي (reverse bias))، فإن طاقة مستويات النوع n ستخف مقارنة بالنوع p ، وتتحرك كل من الفجوات والإلكترونات مبتعدة عن نقطة الاتصال، ويتدفق القليل من التيار. ويعد هذا وصفاً للصمام الثنائي (diode) الذي يسمح للتيار بالتدفق بسهولة في اتجاه واحد، ولكنه يحوي مقاومة عالية لتدفق التيار في الاتجاه العكسي، كما هو موضح في الشكل 7-17.

ويمكن لوصلة من هذا النوع أن تستخدم كمفتاح حساس للضوء. وإذا تم تطبيق انحياز عكسي (إلكترونات إضافية تزود للطرف p)، فإن التيار لا يمكنه أن يتدفق، كما هو موصوف للصمامات الثنائية. ومن ناحية أخرى، إذا كان الفرق في الطاقة بين حزمة كل من التكافؤ والتوصيل لشبه الموصل قليلاً بشكل كافٍ، فإن ضوءاً بأطوال الموجات المرئية لديه الطاقة اللازمة سيرفع الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل، كما هو موضح في الشكل 7-18. يزيد الضوء الساقط على نقطة الاتصال من عدد الإلكترونات في حزمة التوصيل، وكذلك من عدد

الشكل 7-17 تصرف الصمام الثنائي. (أ)

دون تطبيق فولتية، لا يتدفق التيار، وتتعاذل بعض الشحنات قريباً من نقطة الاتصال بواسطة نقل الإلكترونات. (ب) انحياز تقديمي: تيار يتدفق تلقائياً، مع فجوات وإلكترونات تجتمع عند نقطة الاتصال. (ج) انحياز عكسي: يمكن للقليل جداً من التيار أن يتدفق؛ لأن الفجوات والإلكترونات تتحرك مبتعدة عن بعضها.





الشكل 18-7 التأثير الضوئي الفولتي.

- (أ) حيث يعمل كمفتاح لتنشيط الضوء.
 (ب) توليد الكهرباء. يدفع الضوء الإلكترونات ضمن نطاق التوصيل عند الوصلة.

الفجوات في حزمة التكافؤ، مما يسمح للتيار أن يتدفق على الرغم من الانحياز العكسي. وتعمل هذه الوصلات كمفتاح كهروضوئي؛ لأنها تمرر تياراً عند سقوط الضوء عليها.

إذا لم تطبق فولتية خارجية، وكانت الفرجة تمتلك الطاقة المناسبة، فيمكن للضوء الساقط على نقطة الاتصال أن يزيد من انتقال الإلكترونات من المادة نوع p إلى حزمة التوصيل للمادة من نوع n . وإذا صُنعت توصيلات خارجية للمستويين، فإنه يمكن للتيار أن يتدفق خلال هذه الدائرة الخارجية. تستخدم الخلايا الفولتية الضوئية (Photovoltaic cells) من هذا النوع عادة في الحاسبات أو في المواقع المعزولة، وتستخدم بازدياد لتوليد الكهرباء للمنازل، وللإستخدامات التجارية.

يمكن لوصلة الانحياز التقدمي أن تعكس هذه العملية وتطلق ضوءاً كصمام ثنائي باعث للضوء (light emitting diode (LED)). يُحمل التيار بواسطة الفجوات على الجانب من نوع p ، وبواسطة الإلكترونات على الجانب من نوع n . وعند تحرك الإلكترونات من طبقة النوع n إلى طبقة النوع p ، فإنها ستحد مع الفجوات. وإذا كان تغير الطاقة الناتج بالقيمة الصحيحة، فيمكن لها أن تتطلق كضوء مرئي (توهج (luminescence))، وينتج من ذلك صمام LED. عملياً، يمكن أن يستخدم $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ حيث $x = 1.00$ إلى 0.40 لصمامات LEDs التي تشع الضوء الأحمر (فرجة الحزمة 1.88 eV) إلى الضوء الأخضر (2.23 eV). ويمكن لطاقة الضوء المنبعث أن تتغير بواسطة التحكم بمكونات المادة. يحوي GaAs فرجة حزمة ذات طاقة حوالي 1.4 eV ، في حين يحوي GaP فرجة الحزمة بحوالي 2.25 eV . كما تزداد طاقة فرجة الحزمة باطراد مع زيادة جزء الفسفور، مع تغير حاد في الميل عند $x = 0.45$ ، حيث يوجد هنالك تغير من فرجة الحزمة المباشرة إلى فرجة الحزمة غير المباشرة.⁶ وفي المواد الغنية بعنصر الأرسين، تسقط الإلكترونات مباشرة عبر فرجة الطاقة نحو الفجوات في المستوى الأدنى (فرجة الحزمة المباشرة) وينبعث الضوء بفعالية عالية. وأما في المواد الغنية بعنصر الفسفور، فيجب أن يصاحب هذه العملية تغير في طاقة الاهتزاز للبلورة (فرجة الحزمة غير المباشرة). وتعد هذه العملية غير المباشرة أقل فعالية، وتتطلب إضافة مطعم لتعطي انبعاثاً فعالاً بواسطة تخفيف هذه القواعد. كما تمتلك هذه المواد أيضاً أطيايف انبعاث أو امتصاص أكثر تعقيداً؛ بسبب إضافة المطعم على عكس المواد الغنية بالأرسين التي تمتلك أطيايفاً بحزمة بسيطة واحدة. وتتحسن فعالية الانبعاث لكلا النوعين عند درجات الحرارة الأقل، والتي عندها تختزل شدة الاهتزازات. ويلاحظ التصرف نفسه في صمامات LEDs ذات الصيغة $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ؛ حيث تزاح حزم الانبعاث (من 840 nm لقيمة $x = 0.05$ إلى 625 nm لقيمة $x = 0.35$) لأطوال موجة أقصر وشدة أكبر بكثير نتيجة التبريد لدرجة حرارة النيتروجين السائل (77 K)

إن إضافة طبقة ثالثة بفرجة حزمة كبيرة، وصنع أبعاد الجهاز بدقة سيغيران من تصرف صمام LED إلى ليزر الحالة الصلبة. يطعم الجاليوم أرسينيد ليعطي طبقتين من نوع كل من n ، و p ، ومن ثم فرجة حزمة

⁶A. G. Thompson, M. Cardona, K. L. Shaklee, and J. C. Wooley, Phys. Rev., 1966, 146, 601; H. Mathieu, P. Merle, and E. L. Ameziane, Phys. Rev., 1977, B15, 2048; M. E. Staumanis, J. P. Krumme, and M. Rubenstein, J. Electrochem. Soc., 1977, 146, 640

أكبر في طبقة النوع p ، وذلك بإضافة GaAs لـ Al المستخدم عادة في هذه الخلطة. والتصرف العام نفسه كما في صمام LED، مع الانحياز التقدمي على نقطة الاتصال لينتج التوهج. تمنع إضافة فرجة الحزمة الأكبر لطبقة النوع p الإلكترونات من الحركة خارج منتصف طبقة النوع p . وإذا كان طول الجهاز نصف عدد أطوال الأمواج المتممة للضوء المنبعث بالضبط، فإن الفوتونات المنطلقة من توحيد الإلكترونات والفجوات ستعكس بواسطة الحواف، وتحفز انبعاث فوتونات أكثر في طور الفوتونات الأول نفسه. وتكون النتيجة الصافية زيادة كبيرة في عدد الفوتونات في اتجاه معين لتتحرك في حزمة الليزر. تستخدم هذه الظاهرة في لون الليزر الأحمر الشائع في المؤشرات (pointers) ومساحات السوبرماركت.

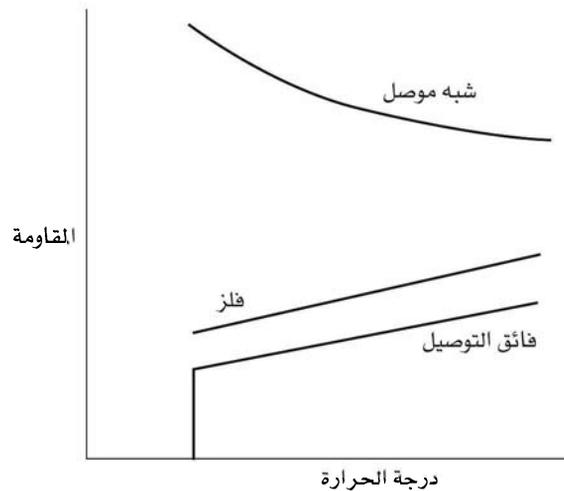
4-7

التوصيل الفائق

تتغير توصيلية بعض الفلزات فجأة عند درجات الحرارة القريبة من الهيليوم السائل (عادة تحت درجة 10 K)، كما في الشكل 19-7، وتصبح فائقة التوصيل (superconductor)، وهو تأثير اكتشف من قبل العالم كامرلنج أونز Kammerlingh Onnes في العام 1911⁷ في أثناء دراسة الزئبق عند درجة حرارة الهيليوم السائل. وفي هذه الحالة لا تظهر الفلزات أي مقاومة لتدفق الإلكترونات، وتبدأ التيارات بالتدفق في حلقة مغلقة متواصلة غير محدودة (لعدة عقود على أقل تقدير) دون تغير يذكر. للكيميائيين فإن أحد أهم الاستخدامات لهذا التأثير هو المغناطيس الفائقة التوصيل المستخدمة في أجهزة الطنين النووي المغناطيسي التي تسمح بتوليد مجالات مغناطيسية كبيرة جداً أكثر من التي يمكن الحصول عليها من المغناطيس الكهربائي العادية.

1-4-7 السبائك الفائقة التوصيل المنخفضة الحرارة

توجد بعض المواد الفائقة التوصيل الأكثر شيوعاً كسبائك من عنصر النيوبيوم، وبالتحديد سبائك Nb-Ti التي يمكن تحضيرها على شكل سلك، ويتعامل معها بسهولة نسبية. يحوي هذا النوع I من فائقات التوصيل خاصية إضافية، وهي طرد الفيض المغناطيسي كله، وذلك عند تبريدها لحرارة أقل من درجة الحرارة الحرجة (T_c , critical temperature). يطلق على هذا تأثير مايزنر (Meissner effect). ويصبح هذا التأثير هو السمة الأهم حتى يصل المجال المغناطيسي قيمة حرجة، H_c . وهي النقطة التي عندها يقضي المجال المغناطيسي المطبق على خاصية التوصيل الفائق. وكما هو الحال في الاعتماد على درجة الحرارة، فإن التغير يحدث بين كل من التوصيل الفائق والطبيعي فجأة أكثر منه تدريجياً. وجدت أعلى درجة حرارة T_c لسبائك النيوبيوم عند 23.3 K لسبيكة Nb_3Ge ⁸.



الشكل 19-7 اعتماد المقاومة على درجة الحرارة في أشباه الموصلات، الفلزات، والموصلات الفائقة.

⁷ H. Kammerlingh Onnes, *Akad Van Wetenschappen (Amsterdam)*, 1911, 14, 113, and *Leiden Comm.*, 1911, 122b, 124c

⁸ C. P. Poole, Jr., H. A. Farach, and R. J. Creswick, *Superconductivity*, Academic Press, San Diego, 1995, p. 22.

إن اعتماد النوع II من فائقات التوصيل على المجال أكثر تعقيداً. فعند درجة حرارة أقل من درجة الحرارة الحرجة، فإنها تمنع دخول المجال المغناطيسي كلياً. وبين درجة الحرارة الحرجة الأولى هذه ودرجة الحرارة الحرجة الثانية، فإن هذه المواد تسمح باختراق جزئي للمجال، وإذا وصلت إلى درجة حرارة أعلى من درجة الحرارة الحرجة الثانية، فإنها تفقد خواص التوصيل الفائق، وتظهر خواص التوصيل الطبيعي. وفي منطقة درجة الحرارة المتوسطة، يبدو أن هذه المواد تمتلك خليطاً من مناطق التوصيل الفائق والطبيعي.

تمت دراسة تأثير مايزنر لعمل تطبيقات عملية عليه في عدة مجالات، منها القطارات المحمولة مغناطيسياً، وعلى الرغم من الاستخدام الحالي لتأثيرات كهرومغناطيسية أخرى لهذا الغرض. فإن هذه الظاهرة توضح عملياً بتبريد قطعة صغيرة من مادة فائقة التوصيل إلى أقل من درجة الحرارة الحرجة، ثم وضع مغناطيس صغير فوقها. سيبدل المغناطيس فوق فائق التوصيل؛ وذلك لأن فائق التوصيل سيتنافر مع الفيض للمغناطيس. وسيبقى المغناطيس معلقاً مادامت درجة حرارة فائقة التوصيل أقل من الدرجة الحرجة؛ لأنها سوف تطرد الفيض المغناطيسي من داخلها، وتبقى المغناطيس على مسافة منها.

تعمل ظاهرة الارتفاع فقط للنوع II من فائقات التوصيل؛ ولأن خطوط المجال المغناطيسي التي تدخل فائقة التوصيل تقاوم الحركة الجانبية، وتسمح لتوازن بين التنافر المغناطيسي والجاذبية لتجعل المغناطيس يطفو فوق فائق التوصيل. ومع فائقة التوصيل من النوع I، فلا يمكن لخطوط المجال المغناطيسي أن تدخل فائقة التوصيل بتاتاً؛ وذلك بسبب عدم وجود مقاومة للحركة الجانبية. ولهذا لن يبقى المغناطيس ساكناً فوق فائقة التوصيل.

تستخدم في صناعة ملفات المغناط فائقة التوصيل عادة مخاليط من Nb_3Sn-Cu أو $Nb-Ti-Cu$ ، حيث تعطي توازناً بين المرونة لتشكيل أسهل للسلك و T_c ، وهي حوالي 10 K لهذه المواد.

تسمح المغناط فائقة التوصيل لتدفق تيارات كهربائية عالية جداً دون تغيير بتاتاً مادام المغناطيس بارداً كفاية. وعملياً، يقلل وجود دورق ديوار خارجي (outer Dewar) يحتوي على نيتروجين سائل (درجة الغليان 77.3 K) من تبخر الهيليوم السائل (درجة الغليان 4.23 K) الموجود في دورق ديوار داخلي (inner Dewar) يحيط بملفات المغناطيس. ويوصل مصدر طاقة للمغناطيس، ويزود بتيار كهربائي ليوصله إلى المجال المناسب، وبعد ذلك يزال مصدر الطاقة، ويتدفق التيار الكهربائي باستمرار، محافظاً على المجال المغناطيسي.

الهدف الرئيس من أبحاث فائقة التوصيل هو الحصول على مادة فائقة التوصيل عند درجات الحرارة المرتفعة؛ وذلك لإزالة الحاجة إلى الهيليوم والنيتروجين السائلين اللازمين للتبريد.

2-4-7 نظرية التوصيل الفائق (أزواج كوبر) (COOPER PAIRS)

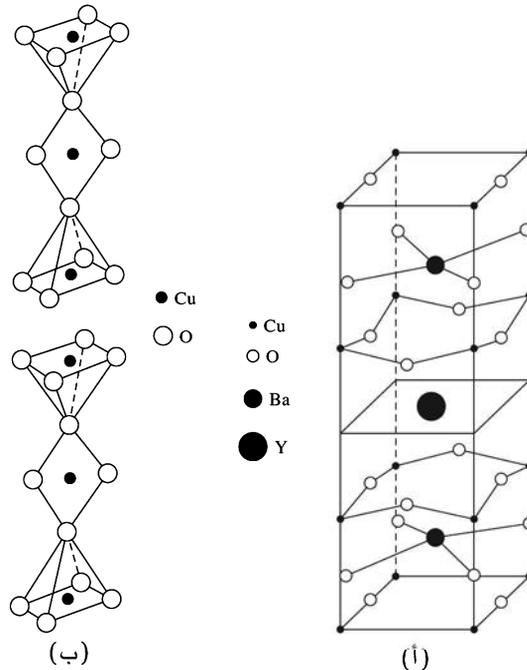
في أواخر خمسينيات القرن الماضي، وبعد أكثر من 40 عاماً على اكتشافها، قدّم كل من العلماء باردن، وكوبر، وشريفر⁹ ((Bardeen, Cooper, and schrieffer (BCS)) نظرية BCS لتفسير التوصيل الفائق. تفترض نظريتهم انتقال الإلكترونات خلال المادة على شكل أزواج على الرغم من التنافر الكهروساكن فيما بينهما مادام كل منهما له غزل معاكس. تساعد الاهتزازات القليلة للذرات في الشبكة في تكوين أزواج كوبر؛ وكلما تحرك إلكترون واحد مبتعداً، سحبت الذرات القريبة المشحونة بشحنة موجبة نحوه قليلاً. ويزيد هذا من كثافة الشحنة الموجبة، وسيجذب هذا التجمع إلكترونات ثانياً. يستمر هذا التأثير خلال البلورة بطريقة شبيهة إلى حد ما من الجماهير الرياضية عندما يصنعون موجات داخل الملعب. ويكون التجاذب بين الإلكترونين قليلاً، ويبدل كل منهما شريكه بشكل متكرر، ولكن التأثير الإجمالي هو أن الشبكة تساعدهما في طريقهما أكثر من أن تتعارض معهما، كما هو الحال في التوصيل المعدني. وإذا رُفعت درجة الحرارة فوق T_c ، فإن الحركة الحرارية للذرات ستكون كافية لأن تغلب على التجاذب البسيط بين الإلكترونين. ويتوقف التوصيل الفائق.

⁹ J. Bardeen, L. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, **1957**, 108, 1175; J. R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity*, W. A. Benjamin, New York, 1964; A. Simon, *Angew. Chem.*, Int. Ed., **1997**, 36, 1788.

3-4-7 الموصلات الفائقة التوصيل العالية الحرارة ($YBa_2Cu_3O_7$ والمركبات القريبة منها)

في عام 1986 اكتشف العالمان بدنورز ومولر (Bednorz and Müller) أن أكسيد السيراميك La_2CuO_4 له خاصية التوصيل الفائق فوق درجة حرارة 30 K عندما يطعم بالعناصر Ba، أو Sr، أو Ca ليكون مركبات مثل $(La_{2-x}Sr_x)CuO_4$ ¹⁰ فتح هذا الكشف المجال أمام احتماليات أكثر لاستخدام فائقات التوصيل. وبعد ذلك في عام 1987، اكتُشف $YBa_2Cu_3O_7$ الذي يحوي T_c أعلى تساوي 93 K¹¹ وتعد هذه المادة، المسماة 1-2-3 لمكافأة الفلزات فيه، من النوع II من فائقات التوصيل التي تطرد الفيض المغناطيسي عند المجال المنخفض، ولكنها تسمح لبعض خطوط المجال المغناطيسي لتمر عند المجالات العالية. وتبعاً لذلك تتوقف خاصية التوصيل الفائق عند المجالات العالية. لقد تم تحضير العديد من المركبات المشابهة منذ ذلك الحين، ووجدت أنها فائقة التوصيل عند درجات الحرارة هذه، أو حتى أعلى منها. ويعد هذا النوع من الموصلات الفائقة ذا أهمية كبيرة عملياً، وذلك بسبب قابليته للتبريد بالنيتروجين السائل أكثر من الهيليوم السائل الذي يعد مبرداً أعلى قيمة. ولكن الطبيعة السيراميكية لهذه المواد تجعلها أكثر صعوبة للتعامل معها من الفلزات. حيث تكون هذه المواد هشة ولا يمكن صنعها على شكل سلك، مما يجعل من عملية التصنيع مشكلة. يعمل الباحثون حالياً للتغلب على هذه المشاكل بواسطة تعديل الصيغ، أو ترسيب المواد على مادة حاملة مرنة. ولقد تم حديثاً تسجيل درجة حرارة حرجة عند 164 K للمادة $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8-x}$ تحت الضغط.¹²

إن أشكال المواد فائقة التوصيل ذات درجة الحرارة العالية متعلقة ببعضها، ومعظمها من مستويات وسلاسل أكسيد النحاس، كما هو مبين في الشكل 7-20. في المادة $YBa_2Cu_3O_7$ ، التي تتكسد على شكل مقياس من هرم مربع القاعدة، ومربع مستو، وهرم رباعي القاعدة مقلوب. حيث توجد ذرات النحاس في قمة طبقات الشكل 7-20 (أ)



الشكل 20-7 منظران للمركب

$YBa_2Cu_3O_7$ الأورثورومبي. (أ) وحدة الخلية. تعد الذرة Y الوسطية في سطح الانعكاس. (نقلًا عن C.P. Poole, Jr., H. A. Farach and R. J. Creswick, *Superconductivity*, Academic Press, San Diego, 1995, p. 181 مع الترخيص. (ب) تراص مقياس أكسيد النحاس. نقلًا عن C.P. Poole, Jr., T. Datta, and H. A. Farach, *Copper Oxide Superconductors*, John Wiley & Sons, New York, 1988, p. 100, © John Wiley & Sons استخدمت بواسطة الترخيص.

¹⁰ J. G. Bednorz and K. A. Müller. *Z. Phy B*, **1986**, 64, 189.

¹¹ M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, 58, 908

¹² L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Ziong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert, and H. K. Mao, *Phys. Rev. B*, **1994**, 50, 4260

وأسفلها وفي الشكل 7-20 (أ) في مقياس المربع المستوي؛ الشكل 7-20 (ب). في شكل رباعي الزوايا ذي العلاقة، تنتشر ذرات الأكسجين في سطح كل من القمة والقاع عشوائياً، كما في الشكل 7-20 (أ)، في أربع حواف متكافئة من المستوى؛ وهذه المادة ليست فائقة التوصيل. والأشكال ناقصة الأكسجين ممكنة أيضاً، وتكون فائقة التوصيل حتى قيمة $\delta = 0.65$ ؛ ولا تعد المواد القريبة من الصيغة $YBa_2Cu_3O_6$ فائقة التوصيل.

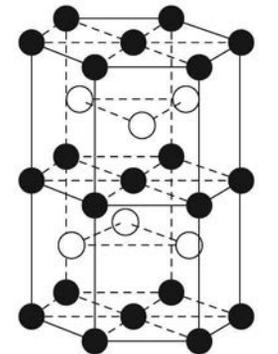
لا يزال مفهوم التوصيل الفائق في فائقات التوصيل عند درجات الحرارة العالية غير كامل، ولكن يبدو حتى هذه اللحظة أن توسيع نظرية BCS يناسب معظم البيانات المعروفة. كما لا تزال ميكانيكية أوج الإلكترونات والتصرف التفصيلي لأزواج الإلكترونات أقل وضوحاً. اقترحت نظريات أخرى، ولكن لم يكتسب أي منها القبول العام إلى الآن.

5-7

الرابطة في البلورات الأيونية

تمثل أسط صورة للرابطة في البلورات الأيونية الأيونات ككرات قاسية مترابطة بعضها مع بعض بقوى كهروساكنة. وهذه الصورة مبسطة جداً، حتى في حالة المركبات مثل NaCl التي يتوقع أن يكون لها سمة أيونية قوية. وبعد الانحراف عن هذا النموذج المبسط سبباً لجعل الأسئلة عن حجم الأيونات ذات صعوبة كبيرة. فعلى سبيل المثال، فإن نصف قطر باولينج لأيون Li^+ يساوي 60 pm، ونصف القطر البلوري المعطى من شانون (Shannon) (ملحق ب-1) لشكل تناسق-سته هو 90 pm، وهي القيمة الأكثر قرباً من موقع الكثافة الإلكترونية الدنيا بين الأيونات والمحددة من خلال علم البلورات بأشعة X. يحوي أيون Li^+ نصف قطر يساوي 73 pm، ولقد قدرت بواسطة جولدشميت و لاد (Goldschmidt and Ladd) بين 73 و 90 pm¹³ تتغير مشاركة الإلكترونات، أو انتقال الشحنات من الأيونات للكاتيونات من نسبة ضئيلة في حالة NaCl حتى حوالي 0.33 إلكترون لكل ذرة في LiI. لذا تنسجم كل مجموعة من أنصاف الأقطار مع نفسها، ولكن لا يفلح ائتلاف بعض أنصاف الأقطار من مجموعة مع أخريات من مجموعة أخرى.

وُصفت بعض الأشكال سابقاً في هذا الفصل (مثلاً: ZnS، في الشكل 7-8، و NiAs، في الشكل 7-10) على أساس أن المكونات أيونات بسيطة، ونحن نعلم أن الرابطة فيهما تساهمية قوية. ويجب أن يبقى الالتباس في أي من هذه الأشكال في الذاكرة. مما يعني أن أشكال الحزمة الموصوفة سابقاً أكثر كمالاً في وصف الرابطة. ولقد وصف العالم هوفمان¹⁴ Hoffmann الحزم في VS، كمثل على شكل NiAs. حيث تمتلك البلورة طبقات يمكن وصفها بـ ABACA في وحدة الخلية السداسية، مع طبقات A متطابقة مصنوعة من سلسلة سداسية من ذرات V، وطبقات B و C مصنوعة من ذرات S في منشورات ثلاثية متبادلة مكوّنة بواسطة الفلز (الشكل 7-21). وفي هذا الشكل نجد أن كلا الذرتين ذات عدد تناسق-6، فذرات V ذات تناسق ثنائي الأوجه مع ذرات S، كما أن ذرات S في منشور ثلاثي من ذرات V. تم تحليل شكل الحزمة المعقد جداً والمشتق من هذا الشكل بواسطة هوفمان بدلالة المكونات الأصغر للبلورة.



● الفانديوم ○ الكبريت

الشكل 7-21 شكل VS.

أثبت هوفمان أيضاً أنه يمكن حساب المساهمة في كثافة الحالات لمدارات معينة¹⁵ في الروتايل (TiO_2)، يمكن رؤية الفصل الواضح لمساهمة مدارات d في أجزاء t_{2g} و e_g ، كما هو متوقع بواسطة نظرية مجال الليجاندا (الفصل 10).

6-7

العيوب في المواد الصلبة

في الواقع تحتوي البلورات جميعها على عيوب imperfections. فإذا تبلورت المادة بسرعة، فستكون احتمالية وجود عيوب كثيرة أكبر؛ لأن نشوء البلورة سيبدأ في مواقع متعددة في وقت واحد تقريباً. وتتمو كل بذرة بلورية صغيرة حتى تتصادف مع جيرانها؛ ويطلق على الحدود بين هذه البذور البلورية الصغيرة مصطلح حدود الحبيبات (grain boundaries) الذي يمكن أن يشاهد في فحص ميكروسكوبي (مجهر) لسطح مصقول.

¹³ N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997, p. 81.

¹⁴ R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH Publishers, New York, 1988, pp. 102-107

¹⁵ R. Hoffmann, *Solids and Surfaces*, p. 34.

ولهذا يختزل نمو البلورة البطيء عدد حدود الحبيبات؛ لأن نمو البلورة سيبدأ في عدد أقل من المواقع. وعلى أي حال حتى ولو أظهرت البلورة الكمال، إلا أن هناك عيوباً على المستوى الذري ناجمة عن الشوائب في المادة، أو نتيجة للإزاحات (dislocations) في داخل الشبكة. وهذه العيوب هي:

أولاً: الفراغات و المواقع البينية (Vacancies and self-interstitials)

الفراغات هي ذرات مفقودة، وهي أبسط نوع من العيوب. تزيد درجات الحرارة الأعلى من حركة الاهتزاز، ولهذا تتمدد البلورة، فيزداد تكوّن الفراغات عند درجات الحرارة الأعلى. ولكن، حتى بالقرب من نقطة الانصهار، فإن عدد الفراغات يكون قليلاً مقارنة بالعدد الكلي للذرات، أي حوالي فراغ واحد لكل 10,000 ذرة. إن تأثير الفراغ في بقية الشبكة قليل؛ وذلك لأنه خلل موضعي، في حين تبقى بقية الشبكة غير متأثرة. تنتج المواقع البينية من إزاحة الذرات من موقعها الطبيعي و تظهر في إحدى الفواصل في الشبكة. هنا، ينتشر التشوه في عدة طبقات على الأقل في البلورة؛ لأن الذرات تكون أكبر من الفراغات المسموح بها. وفي معظم الأحيان فإن عدد هذه العيوب أقل بكثير من عدد الفراغات.

ثانياً: الاستبدالات (Substitutions)

إن استبدال ذرة واحدة بذرة أخرى ظاهرة معروفة. وتسمى هذه المخالط بالمحاليل الصلبة. فعلى سبيل المثال تمتلك ذرات النيكل والنحاس أحجاماً وكهروسالبية متقاربة، ولهما الشكل البلوري fcc نفسه. ويكون الخليط من العنصرين مستقرًا في أي نسبة، مع توزيع عشوائي للذرات في الشبكة. يمكن لتجمعات أخرى أن تعمل بشكل جيد عندما تحتوي على ذرة صغيرة جداً في شبكة من ذرات أكبر. وفي هذه الحالة، تحتل الذرة الصغيرة إحدى الفراغات في الشبكة الأكبر، مع تأثيرات طفيفة في بقية الشبكة، ولكن مع احتمال تأثيرات كبيرة في تصرف الخليط. وإذا كانت الذرات الشائبة أكبر من الفراغات، فسيؤدي ذلك إلى إجهاد في الشبكة، ويمكن كذلك أن تتكوّن حالة صلبة جديدة.

ثالثاً: الخلخلات (dislocations)

تنتج إزاحات الحواف عندما لا تتلاءم ذرات في طبقة واحدة مع ذرات الطبقة التالية بصورة كاملة. ونتيجة لذلك تزداد المسافات بين كل من الذرات المزاحة والذرات في الصفوف المحاذية أكثر من المسافات العادية، وتشوه الزوايا بين الذرات لعدد من الصفوف على أحد جانبي الإزاحة. تعرّف الإزاحة اللولبية بالإزاحة لجزء من طبقة واحدة مسافة جزء من بعد الخلية. وكثيراً ما يتسبب هذا النوع من الإزاحة بنمو سريع للموقع خلال نمو البلورة وتكوّن المسار اللولبي، والذي بسببه أعطي هذه التسمية. ولأنها تعطي مواقع تسمح للذرات من المحلول أو المصهور لتتلاءم في زاوية، ويمكن للتجاذبات من ثلاثة اتجاهات أن تثبتهم في المكان، وكثيراً ما تكون إزاحات اللولب مواقع لنمو البلورات.

وبشكل عام، فإن الخلخلات غير مرغوب فيها بالبلورات. وميكانيكياً، يمكن أن تؤدي الخلخلات إلى ضعف قد يسبب شقوقاً في البلورة. وكهربائياً، تؤثر الخلخلات في توصيل الإلكترونات وتختزل قدرتها، واستنساخها، وفعاليتها في أجهزة شبه الموصلات. وعلى سبيل المثال، فإن إحدى التحديات في صناعة الخلايا الضوئية هي زيادة الفاعلية للخلايا المصنوعة من سليكون متعدّد البلورة إلى المستويات التي تم التوصل إليها بواسطة بلورات أحادية.

يعدّ كل من الأكسجين، والسليكون، والألومنيوم من أهم العناصر المتوافرة على سطح الكرة الأرضية (أكثر من 80% من الذرات في القشرة الصلبة مكونة من الأكسجين أو السليكون، وغالباً على هيئة السليكات). إن عدد المركبات والخامات التي تحتوي على هذه العناصر كبير جداً، وتتناسب الأهمية مع العدد في الاستخدامات الصناعية. ويمكن لنا فقط أن نقدم وصفاً موجزاً جداً لبعض هذه المركبات. في حين سنركز على بعض السليكات.

7-7

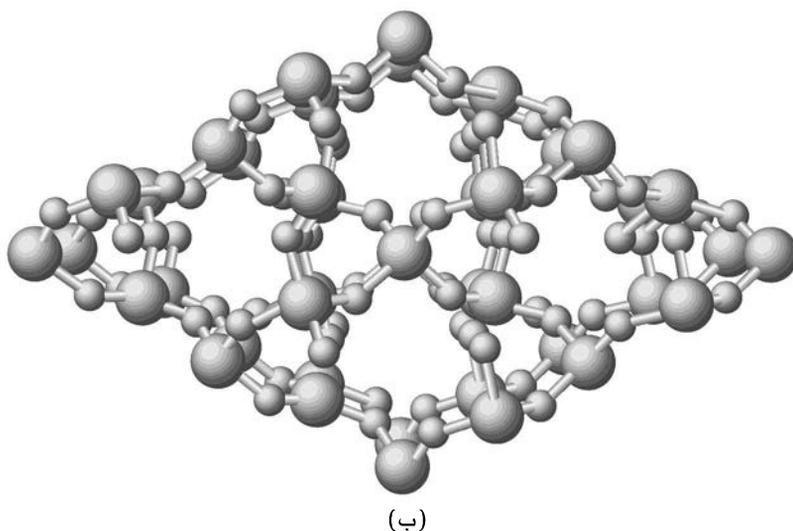
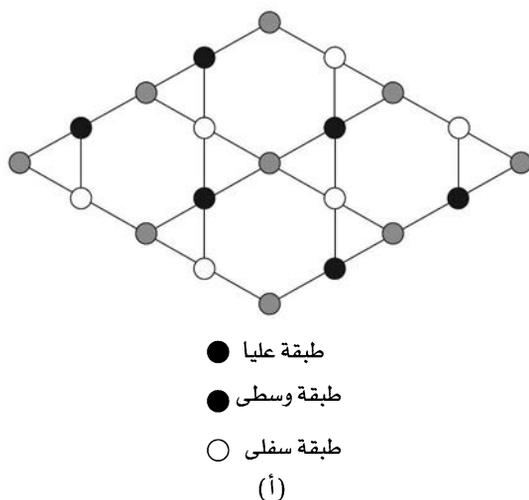
السليكات (SILICATES)

يوجد للسليكا، SiO_2 ، silica، ثلاثة أشكال بلورية هي: أ- الكوارتز quartz تحت درجات حرارة أقل من 870°C ب- تريديميت tridymite من درجة حرارة 870°C إلى 1470°C ،

ج- الكريستوبالايت cristobalite من درجة حرارة 1470°C إلى 1710°C ، حيث ينصهر عند درجة الحرارة هذه. تجعل اللزوجة العالية للسليكا المنصهرة التبلور بطيئاً؛ وبدل أن تتبلور عادة ما تكوّن الزجاج الذي يلين عند درجة حرارة 1500°C . يعد التحول من شكل بلوري إلى شكل آخر صعباً وبطيئاً حتى عند درجات الحرارة العالية؛ لأنها تتطلب كسر روابط $\text{Si}-\text{O}$. وتحتوي الأشكال جميعها على الهرم الرباعي SiO_4 بمشاركة ذرات الأكسجين، ومع زوايا $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ تساوي 143.6° .

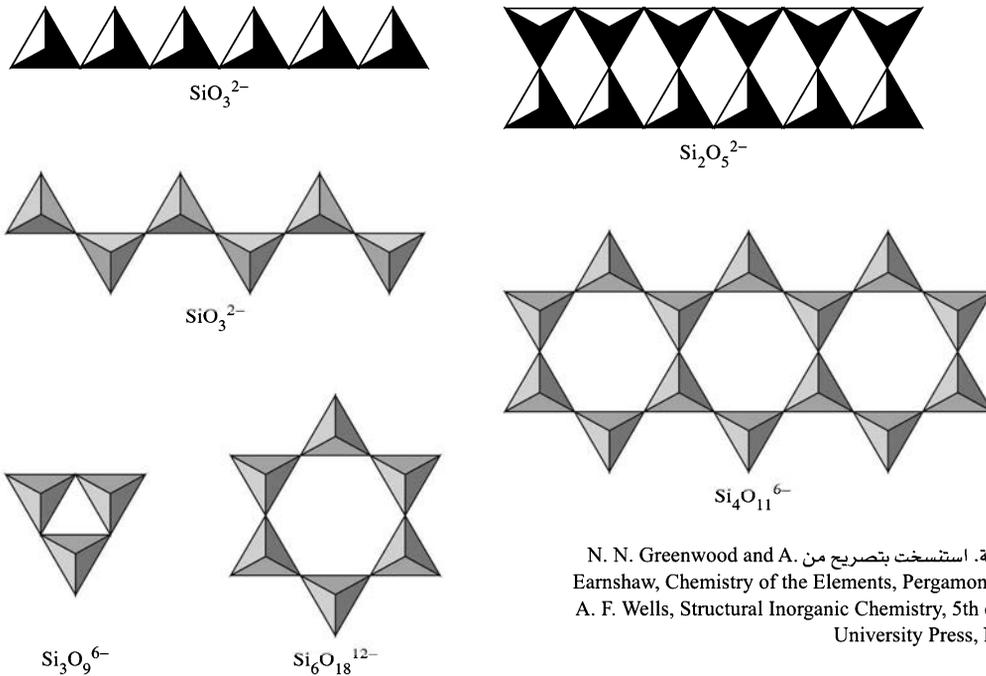
يعد الكوارتز أكثر أشكال السليكا شيوعاً، ويحتوي على سلاسل لولبية من الهرم الرباعي SiO_4 ، وهي كايبرل (ذات نشاط فراغي)، مع التواء مع اتجاه عقارب الساعة أو عكس اتجاه عقارب الساعة. وتحتوي كل دورة كاملة من اللولب على ثلاث ذرات Si وثلاث ذرات O ، ويتجمع ست من السلاسل اللولبية لتكوين الشكل السداسي الإجمالي (الشكل 7-22).¹⁶

يوجد عدد تناسق-أربعة للسليكون أيضاً في السليكات، ليكون؛ سلاسل أحادية، وسلاسل ثنائية، وحلقات، وطبقات، ومصفوفات ثلاثية الأبعاد. يمكن لـ Al^{3+} أن يستبدل الـ Si^{4+} ، ويتطلب هذا إضافة كاتيون آخر لإبقاء توازن الشحنات.



الشكل 7-22 الشكل البلوري لـ β -كوارتز. (أ) الشكل الكلي، تظهر ذرات السليكون فقط. (ب) تمثيل ثلاثي الأبعاد مع كل من ذرات السليكون (الأكبر) والأكسجين. يوجد ست مقاييس مثلثة محيطة ومكوّنة للوحدة السداسية. تتكون كل وحدة مثلثة لولبية، مع التواء عكس اتجاه عقارب الساعة، من ثلاث ذرات سليكون وثلاث ذرات أكسجين لكل لفة. يحوي α -كوارتز شكلاً مشابهاً، ولكن أقل تنظيمًا.

¹⁶ تم تحضير هذا الشكل بمساعدة برنامج روبرت م. هانسونز أوريجامي Robert M. Hanson's Origami program ومسند كيمي Chime plug-in (MDL) لبرنامج نتسكيب Netscape.



الشكل 7-23 أشكال السليكات الشائعة. استنسخت بتصريح من N. N. Greenwood and A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Pergamon Press, Elmsford, N. Y., 1984, pp. 403,405, © 1984 A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 5th ed., Oxford University Press, New York, 1984, pp. 1006, 1024 .

وتعد أيونات الألمنيوم، والجرمانيوم، والحديد، والتيتانيوم من الكاتيونات الشائعة التي تحتل الفجوات الثمانية الأوجه في شكل الأليمنوسليكات *aluminosilicate*، على الرغم من إمكانية وجود أي كاتيونات معدنية. ويوضح الشكل 7-23 بعض الأمثلة البسيطة لأشكال من السليكات. ترص أجزاء الوحدات هذه على بعضها لتكوّن فجوات ثمانية الأوجه لإقامة الكاتيونات المطلوبة لمعادلة الشحنة فيها. وكما ذكر سابقاً، يمكن للألومنيوم أن يستبدل السليكون. كما توجد سلاسل من الخامات المعروفة بأشكالها المتشابهة، ولكن بنسب مختلفة من السليكون إلى الألومنيوم.

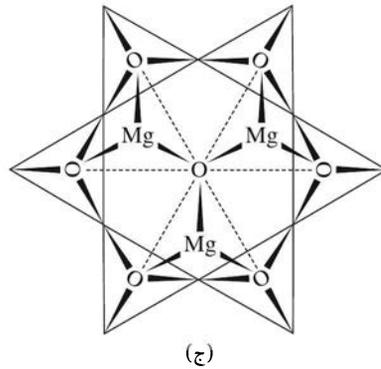
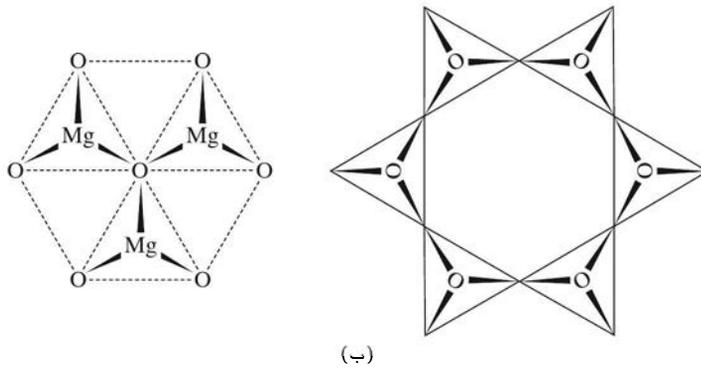
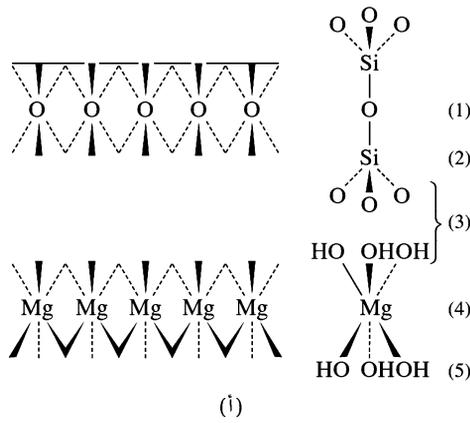
مثال

أوجد العلاقة بين الصيغتين SiO_3^{2-} و $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ مع عدد الزوايا المشتركة في الأشكال المبينة في الشكل 7-23. تأمل الهرم الرباعي الأول في سلاسل SiO_3^{2-} وامتلاكه أربع ذرات أكسجين، أو SiO_4 . وتمتد السلسلة بإضافة مقياس SiO_3 مع الموقع الرابع بمشاركة ذرة أكسجين من الهرم الرباعي السابق له منتجاً سلسلة لا نهائية بصيغة SiO_3 . ويمكن للشحنة أن تحسب بالاعتماد على Si^{4+} و O^{2-} . يمكن وصف $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ بالطريقة نفسها. ويمكن بدء السلسلة بوحدة Si_2O_7 واحدة. إضافة إلى أنه يمكن لإضافة مقياس من Si_2O_5 (هرمان رباعيان مشتركان في زاوية واحدة ولكل منهما زاوية فارغة للمشاركة مع الوحدة السابقة) أن تكمل السلسلة بشكل غير محدد. مرة أخرى يمكن حساب الشحنة من الصيغة.

تمرين 6-7

صف شكل $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ بالطريقة نفسها.

تمتلك إحدى العائلات المعروفة مقياساً من طبقتين من السليكات في توزيع $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$ مترابطة مع بعضها بواسطة Mg^{2+} ، أو Al^{3+} (أو أيون فلزي آخر) وأيونات الهيدروكسيد لتكوّن $\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ ، أو $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$ (كاؤولينايت *Kaolinite*). يعد الكاؤولينايت خاماً فخارياً صينياً يكوّن صفائح سداسية صغيرة جداً. وإذا استبدلت ثلاثة أيونات مغنيسيوم عوضاً عن أيوني ألومنيوم (لمعادلة الشحنة)، فستكون النتيجة التالك *talc*، $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$. وفي أي من الحالتين تكون ذرات الأكسجين لوحدات السليكات، وغير



الشكل 7-24 البناء الطبقي لخام $Mg(OH)_2-Si_2O_5$. (أ) منظر جانبي للطبقات المفصولة. (ب) مناظر مفصولة للطبقات. (ج) تشارك الطبقتين بواسطة O و OH.

المشتركة بين ذرات السليكون في مصفوفة سداسية تتكيف مع مواقع أيونات الهيدروكسيد حول الكاتيون. وتكون النتيجة أيون هيدروكسيد مجسراً بين Al أو Mg و Si، كما هو مبين في الشكل 7-24 (أ). تتكون الطبقات في التالك من: (1) كلها أكسجين (الثلاثة المشتركة بواسطة الهرم الرباعي للسليكات) (2) كلها سليكون (3) أكسجين مع هيدروكسيد بنسبة 1:2 (مشتركة من قبل السليكون والماغنسيوم)؛ (4) ماغنسيوم (5) هيدروكسيد (مشتركة بين أيونات الماغنسيوم). إذا وضعت طبقة سليكات (مكونة من الطبقات الفردية 3، 2، و 1) فوق تلك الطبقات، كما الحال في الكاؤولينايت، عندها يطلق على الخام بايروفيليت pyrophyllite. في كل من البايروفيليت والتالك، فإن السطوح الخارجية لبناء الطبقات هي ذرات الأكسجين من الهرم الرباعي في السليكات، منتجة قوى تجاذب ضعيفة ومواد لينة جداً. يستخدم كل من حجر الصابون soapstone والتالك في مستحضرات التجميل، والدهانات، والسيراميك وهي منتجات صناعية في هذه البناءات.

تحتوي المونتموريلونايت المائية hydrated montmorillonite على جزيئات ماء بين طبقات سليكات-ألومينات-سليكات. وتحتوي خامات المايكا (مثلاً، مسكوفاييت muscovite) على أيونات البوتاسيوم في مواقع متساوية، وفيها أيضاً يحلّ الألومنيوم محلّ السليكون في حوالي 25% من مواقع السليكات. إن تغيير نسب الألومنيوم والسليكون في أي منهما يسمح بدخول كاتيونات أخرى، وبالتالي تكوين العديد من الخامات. وتعدّ البناءات الطبقيّة لبعض المايكات واضحة جداً بحيث تسمح لها بالانقسام إلى طبقات تستخدم في تطبيقات عند درجات الحرارة العالية عندما يُطلب عمل نافذة شفافة. وتمتلك هذه الخامات أيضاً خواص عزل مهمة، حيث تستخدم في الأجهزة الكهربائية. إذا تم استبدال Al^{3+} الثماني الأوجه جزئياً بأيونات Mg^{2+} ، فستضاف أيونات أخرى بشحنات +1 أو +2 للأشكال، ويصبح الناتج خامات المونتموريلونايت. تمتلك أنواع الصلصال هذه خواص استبدال الأيون، وتتضخم بامتصاص الماء، وتمتلك خواص ثيكسوتروبية **thixotropic**. تكون هذه الخامات على شكل الجل عند السكون، ولكن إذا حُرّكت فإنها تصبح سائلة، مما يجعلها مفيدة كطين لحقول النفط وفي الدهانات. وتتوزع صيغها، مثل $nH_2O \cdot [Mg_{0.33}Al_{1.67}(OH)_2(Si_4O_{10})] \cdot Na_{0.33}$. ويمكن أن تتضمن الكاتيونات Al ، Mg ، Fe في البنية الرئيسية وكل من H ، Na ، K ، Mg ، أو Ca في المواقع القابلة للاستبدال.

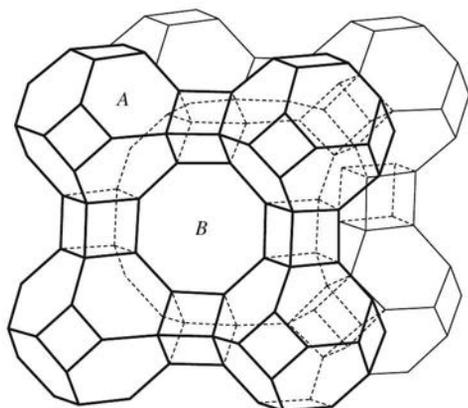
يُطبّق مصطلح الأسبستوس asbestos عادة على مجموعة من الخامات اللبنيّة، متضمنة الأمفيبولات amphiboles، مثل التريمولاييت tremolite، $Ca_2(OH)_2Mg_5(Si_4O_{11})_2$ الذي له بناءات ثنائية السلسلة، والكريزولايت chrysotile، $Mg_3(OH)_4Si_2O_5$. في الكريزولايت، تكون أبعاد طبقات السليكات والماغنسيوم مختلفة، ومتسببة في التجعد الذي يكوّن صفة الألياف الأسطوانية المميزة.

أما المجموعة الأخيرة التي سنسلط الضوء عليها فهي الزيولايت zeolites، وهي خليط من الألمينوسليكات المحتوي على هياكل $(Si, Al)_nO_{2n}$ مع كاتيونات مضافة لموازنة الشحنة. تحتوي هذه الخامات على تجاويف كبيرة إلى حدّ كافٍ لإدخال الجزيئات. وفي الحقيقة، يمكن حالياً تحضير الزيولايت الصناعي بتجاويف مفضّلة لاستخدامات معيّنّة. ويمكن للفجوات التي توفر المداخل للتجاويف أن تمتلك 4 إلى 12 ذرة سليكون حولها. والسمة الشائعة للعديد منها هي التجاويف المكعبة-الثمانية الأوجه المتكوّنة من 24 وحدة سليكات رباعية الأوجه، كل منها تتشارك بثلاث ذرات أكسجين على ثلاث زوايا. ويمكن لهذه الوحدات أن تترابط بواسطة مشاركة ذرات الأكسجين الخارجية لتكوّن مقياس مكعبة أو رباعية الأوجه بفجوات ذات حجم أكبر. وتظهر هذه الخامات خواص استبدال الأيون، حيث يمكن للكاتيونات الفلزّية القلوية، والقلوية الأرضية أن تستبدل، وذلك بالاعتماد على التركيز. ولقد استخدمت في إزالة عسر الماء وذلك بإزالة أيونات Ca^{2+} و Mg^{2+} إلى أن طوّرت راتنجات resins استبدال الأيون البوليستايرينية. ويمكن لهذه الخامات أن تستخدم في امتصاص الماء، والزيوت، وجزيئات أخرى وتعرف في المختبر بالمصافي الجزيئيّة molecular sieves؛ والسوق التجاري الأوسع لها هو استخدامها كفرشة للقطط أو كماص للزيت. كما تستخدم في الصناعات البترولية كحفازات و كدعامات لحفازات سطحية أخرى. تم وصف وتوضيح العديد من خامات الزيولايت في أطلس أنواع بناءات الزيولايت *Atlas of Zeolite Structure*.¹⁷ وتقدم أيضاً مراجع كل من ويلز Wells و جرينوود Greenwood و إيرنشاو Earnshaw، الواردة سابقاً في هذا الكتاب، معلومات أكثر حول هذه المواد الأساسية.

يوضح الشكل 7-25 مثلاً لنوع البناء المحتمل في خامات الزيولايت. وتمتلك الأنواع الأخرى مسامات أكبر أو أصغر، ومداخل أكبر أو أصغر لهذه المسامات (من 4 إلى 12 وحدة $Si-O$ ممكنة).

يجعل المدى الواسع لأحجام المسامات (260 إلى 1120 pm) عملية التّحكم بالمدخلات والمخرجات من هذه المسامات ممكنة، وذلك بالاعتماد على الحجم والتشعّب الهندسي للمادة المضافة. إضافة لذلك يمكن تحضير سطوح هذه المسامات بذرات فلزات نشطة، لتقدم إمكانية لتفاعلات التحفيز السطحي. وعلى الرغم من أن تصميم الكثير من حفازات الزيولايت هذه من أسلوب "جربها وانظر ماذا يحدث"، فلقد تم الحصول على أنماط من القاعدة الشاملة للبيانات المتوافرة. ويمكن تخطيط التحضير للحفازات في بعض الحالات.

17 W. M. Meier and D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 2nd ed., Structure Commission of the International Zeolite Commission, Butterworths, London, 1988.



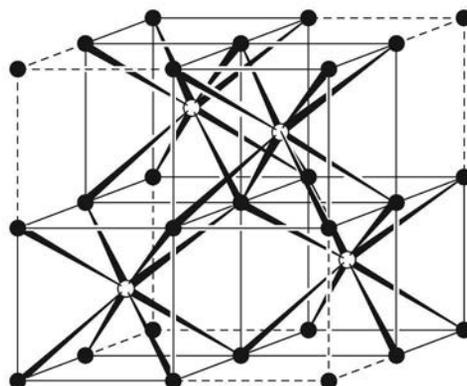
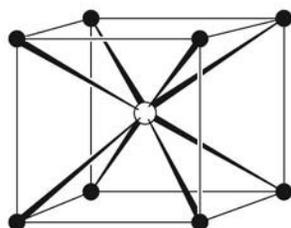
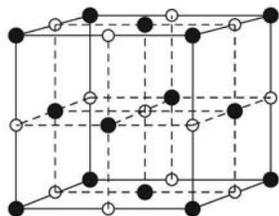
الشكل 7-25 مثال على بناء الأليينوسيليكات. الموضح هنا هو التوزيع مليء-الفراغ لثمانى الأوجه، المكعبات، ومكعباً-ثمانى الأوجه. (استنسخت بتصريح من A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 5th ed., Oxford University Press, (Oxford, 1975, p. 1039.

من المقدمات الجيدة لمعظم مواضيع هذا الفصل (وأخرى كثيرة) موجودة في Teaching في A. B. Ellis, et. al., General Chemistry: A Materials Science Companion, American Chemical Society, Washington, DC, 1993; P. A. Cox, Electronic Structure and Chemistry of Solids, Oxford University Press, Oxford, 1992; and L. Smart and E. Moore, Solid State Chemistry, Chapman & Hall, London, 1992. كوكس Cox النظرية بصورة أوضح، ويقدم كل من سمارت Smart ومور Moore وصفاً أكثر للأشكال وخصائصها. تم شرح التوصيل الفائق بواسطة C. P. Poole, Jr., H. A. Farach, and R. J. Creswick, Superconductivity, Academic Press, San Diego, 1995; and G. Burns, High-Temperature Superconductivity, Academic Press, San Diego, 1992. تتشرح المراجع التالية أشكال عدد كبير جداً من المواد الصلبة وتناقش الرابطة فيها: A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 5th ed., Clarendon Press, Oxford, 1984, and N. N. Greenwood and A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997. الموقع الإلكتروني www.superconductors.org مناسب جداً للموصلات الفائقة.

مراجع عامة

- 1-7 ما الدليل العملي الموجود لنموذج العناصر القلوية الهاليدية الذي يثبت أنها تتألف من أيونات موجبة وسالبة؟
- 2-7 كثافة LiBr هي 3.464 g/cm^3 وله شكل NaCl البلوري. احسب المسافة بين الأيونات وقارن نتيجتك مع قيمة جمع أنصاف الأقطار الأيونية الموجودة في ملح ب-1.
- 3-7 قارن بين شبكتي CsCl، و CaF_2 ، من حيث أرقام التناسق.
- 4-7 باستخدام مخططات مقياس الخلية المبينة في الأسفل، احسب عدد الذرات عند كل نوع من المواقع (زاوية، حافة، وجه، الداخلية) وعند كل كسر ذرة في وحدة الخلية لإيجاد الصيغ (M_mX_n) للمركبات المبينة. تمثل الدوائر المفتوحة الكاتيونات، في حين تمثل الدوائر المغلقة الأنيونات.
- 5-7 أثبت أن الذرات تحتل 52.4% فقط من الحجم الكلي في شكل المكعب الأولي، حيث إن كل الذرات متطابقة.

المسائل



- 6-7 أثبت أن بناء الزنك بلند يمكن أن يوصف كأنه يحتوي على أيونات خارصين وكبريتيد كل منهما في شبكة مركزي الوجه، مدموجتين بحيث يكون كل أيون في فجوة رباعي الأوجه للشبكة الأخرى.
- 7-7 يحوي الجرافيت بناءً طبقيًا، حيث كل طبقة مصنوعة من حلقات سداسية من الكربون مدمجة fused مع حلقات أخرى مشابهة على الجوانب كلها. يبين شكل لويس تبادل الروابط الأحادية والثنائية. يعد الماس عازلاً والجرافيت موصلًا جيدًا معتدلاً. فسّر هذه الحقائق في ضوء الرابطة في كل منهما. (التوصيل في الجرافيت أقل من التوصيل في الفلزات بكثير، ولكنه أعلى من أكثر اللافلزات.) ما التصرف الذي تتوقعه لأنابيب الكربون النانوية nanotubes، الشكل الأسطواني للفولورينل fullerenes؟
- 8-7 أثبت أن كرة بنصف قطر $0.73r$ ، حيث r هو نصف قطر ذرات الزاوية، والتي ستلاءم في مركز شكل المكعب الأولي.
- 9-7 يعد كلوريد الزئبق (I) (وأملح الزئبق (I)) جميعها بارامغناطيسية. وضح كيف يمكن لهذه الحقيقة أن تكون صحيحة.
- 10-7 احسب الألفة الإلكترونية ل Cl من خلال البيانات التالية ل NaCl، وقارن نتيجتك مع القيمة في الملحق ب-1: طاقة الرابطة ل $Cl_2 = 239 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f(\text{NaCl}) = -413 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_{sub}(\text{Na}) = 109 \text{ kJ/mol}$; $IE(\text{Na}) = 5.14 \text{ eV}$; و $r_+ + r_- = 281 \text{ pm}$.
- 11-7 CaO أقمى، وله درجة انصهار أعلى من KF. و MgO أقمى، وله درجة انصهار أعلى من CaF_2 . يحوي كل من CaF_2 ، و CaO، و KF، و MgO بناء NaCl. فسّر هذه الاختلافات.
- 12-7 علّق على الاتجاهات في القيم التالية للمسافات بين الأيونات (pm)

LiF	201	NaF	231	AgF	246
LiCl	257	NaCl	281	AgCl	277
LiBr	275	NaBr	298	AgBr	288

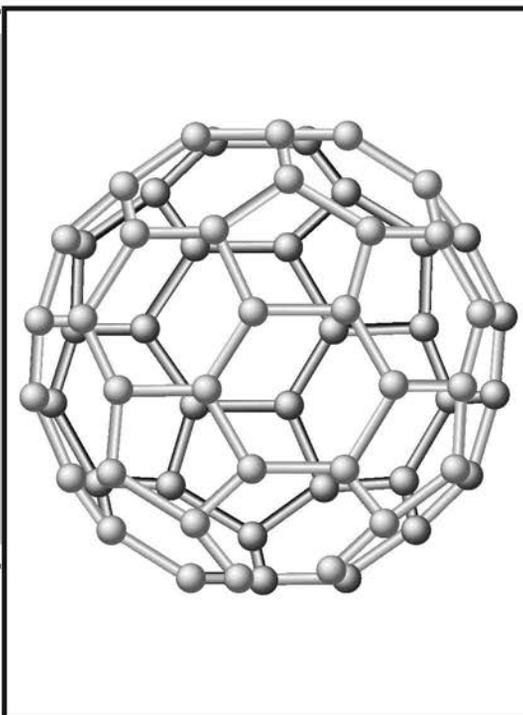
- 13-7 احسب طاقات الشبكة للمركبات الافتراضية ل $NaCl_2$ و $MgCl$ ، على افتراض أن الأيونات Na^+ و Na^{2+} ، و Mg^{2+} لها نصف القطر نفسه. كيف تفسّر هذه النتائج المركبات الموجودة بالتجربة؟ استخدم البيانات التالية في الحسابات: طاقات التأين الثانية ل Na ، 4562 kJ/mol ; Mg ، 1451 kJ/mol ; $(M^+ \rightarrow M^{2+} + e^-)$: طاقة التكوين: $NaCl$ ، -411 kJ/mol ; $MgCl_2$ ، -642 kJ/mol .
- 14-7 استخدم حلقة بورن-هابر لحساب طاقة التكوين ل KBr الذي يتبلور على شكل شبكة NaCl. استخدم هذه البيانات في الحساب: $\Delta H_{vap}(\text{Br}_2) = 29.8 \text{ kJ/mol}$; طاقة الرابطة ل $Br_2 = 190.2 \text{ kJ/mol}$; و $\Delta H_{sub}(\text{K}) = 79 \text{ kJ/mol}$.
- 15-7 استخدم حلقة بورن-هابر لحساب طاقة التكوين ل MgO الذي يتبلور على شكل شبكة الروتايل. استخدم هذه البيانات في الحساب: طاقة الرابطة ل $O_2 = 247 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_{sub}(\text{Mg}) = 37 \text{ kJ/mol}$. طاقة التأين الثانية ل $Mg = 1451 \text{ kJ/mol}$; و طاقة الألفة الإلكترونية الثانية ل $O = -744 \text{ kJ/mol}$.
- 16-7 احسب نسب أنصاف الأقطار للهاليدات القلوية. أي منها تتلاءم مع قواعد نسب أنصاف الأقطار، وأي منها لا يتناسب مع هذه القواعد؟ (المرجع: L. C. Nathan, J. Chem. Educ., 1985, 62, 215)
- 17-7 أ. تكوين أيونات من الذرات المتعادلة يؤدي إلى زيادة في حجمها، ولكن تكوين كاتيونات من الذرات المتعادلة يؤدي إلى نقصان في حجمها. ما الذي يسبب هذه التغييرات؟
ب. يحوي كل من أيوني الأوكسيد والفلورايد التركيب الإلكتروني نفسه، ولكن أيون الأوكسيد أكبر. لماذا؟
- 18-7 باستخدام أنصاف الأقطار البلورية من الملحق ب-1، احسب طاقة الشبكة ل PbS التي تتبلور على شكل NaCl. قارن النتائج مع قيم حلقة بورن-هابر المحسوبة من طاقات التأين والبيانات التالية لإنتالبيات التكوين. تذكر أن إنتالبيات التكوين محسوبة ابتداءً من الشكل الثابت للعناصر. استخدم البيانات التالية: ΔH_f ل $S^{2-}(g)$ ، 535 kJ/mol ؛ $Pb(g)$ ، 196 kJ/mol ؛ PbS ، -98 kJ/mol . طاقة التأين الثانية ل $Pb = 15.03 \text{ eV}$.

- 19-7 إضافة لوصف التطعيم في هذا الفصل، يمكن لأشباه الموصلات نوع n أن تتكون بزيادة كمية الفلز في ZnO أو TiO_2 ، ويمكن لأشباه الموصلات نوع p أن تتكوّن بزيادة كمية اللافلز في Cu_2S ، CuI، أو ZnO. فسّر كيف يمكن ذلك؟
- 20-7 اشرح كيف يمكن لأزواج كوبر الوجود في المواد فائقة التوصيل، بالرغم من أن التناظر الإلكتروني بعضها مع بعض.
- 21-7 بالرجوع إلى مراجع أخرى إذا اقتضى الأمر، فسّر كيف يمكن للزيولايت المحتوي على أيونات الصوديوم أن يستخدم في إزالة عسر الماء.
- 22-7 يعد المركب CaC_2 بلورة أيونية عازلة. في حين يعدّ المركب $\text{Y}_2\text{Br}_2\text{C}_2$ الذي يمكن وصفه أنه يحتوي على أيونات C_2^{4-} ، فلزياً في بُعدين، و يصبح فائق التوصيل عند 5 K. صف احتمالية البناء الإلكتروني للأيون C_2^{4-} وفي البلورة، يُنتج تماثل البلورة أحادي الميل تشوهاً في الشكل المحيط بـ Y_6 . كيف يمكن لهذا أن يغير البناء الإلكتروني للأيون؟ (المرجع: A. Simon, *Angew Chem., Int. Ed.*, 1997, 36, 1788).

الفصل

8

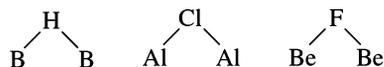
كيمياء عناصر المجموعة الرئيسية



يقدم هذا الفصل بعضًا من البيانات الفيزيائية والكيميائية لكل عنصر من عناصر المجموعات الرئيسية (تُعرف أيضًا بالعناصر الممتلئة)، ابتداءً بمعالجة الهيدروجين، ومن ثم المتابعة بتسلسل خلال المجموعتين 1، و2، والمجموعات من 13 حتى المجموعة 18 (أو بالترميز الأمريكي الشائع، المجموعات IA حتى VIIIA).

تعد عناصر المجموعة الرئيسية أو مركباتها من الكيماويات العشرين الصناعية المنتجة بكميات كبيرة في الولايات المتحدة (جدول 1-8)، ويمكن تصنيف ثمانية من أعلى عشرة منها مركبات غير عضوية؛ وهناك مركبات عديدة من هذه العناصر ذات أهمية تجارية كبيرة.

يهيء نقاش كيمياء المجموعة الرئيسية إطارًا مفيدًا لإدخال مجموعة متنوعة من المواضيع التي لم يتم تناولها في هذا الكتاب سابقًا. وقد تكون هذه المواضيع خاصة بكيمياء المجموعة الرئيسية، إلا أنه يمكن تطبيقها على كيمياء العناصر الأخرى كذلك. فعلى سبيل المثال، يُعرف العديد من الأمثلة ومنها ذرات المجموعة الرئيسية التي تشكل جسورًا بين ذرات أخرى. وهي تتضمن أمثلة لهذه المجموعة الرئيسية



في هذا الفصل سوف نناقش بشيء من التفصيل نوعًا مهمًا من الجسور، كذرات الهيدروجين التي تكوّن الجسور بين ذرات البورون في البورينات (boranes). يمكن أن يُستعمل نهج مماثل لوصف الجسور من ذرات أخرى، ومجموعات مثل CO (سوف نناقش جسور CO بين ذرات الفلزات الانتقالية في الفصل 13).

يقدم هذا الفصل أيضًا أمثلة طوّرتها الكيمياء الحديثة بطرق مدهشة تختلف عن الطرق التي استندت إلى أفكار سبق التمسك بها. ومن الأمثلة على ذلك: المركبات التي فيها يكون الكربون مرتبطًا بأكثر من أربع ذرات، وكذلك تحضير أنيونات الفلزات القلوية، إضافة إلى الكيمياء الواسعة إلى حد ما الآن، وصولاً إلى عناصر الغاز النبيل. لقد شهد العقدان الماضيان أيضًا تطورًا ملحوظًا في الفوليرينات (fullerenes)، وهي مجموعات لم تكن معروفة سابقًا من عناقيد (cluster) ذرات الكربون. ويتضمن هذا الفصل الكثير من المعلومات من أجل الحصول على مرجع مفيد. لمزيد من التفاصيل، على القارئ المهتم الاطلاع على المراجع المذكورة في نهاية هذا الفصل.

الجدول 1-8

أعلى 20 مادة كيميائية صناعية منتجة في الولايات المتحدة، 2001

الترتيب	الكيميائية	الانتاج ($\times 10^9$ kg)
1	كلوريد الصوديوم، NaCl	45.1
2	حمض الكبريتيك، H_2SO_4	36.3
3	الفوسفات الصخري، MPO_4	34.2
4	نيتروجين، N_2	29.4
5	إثيلين، $H_2C=CH_2$	22.5
6	أكسجين، O_2	21.6
7	لايم (أكسيد الكالسيوم)، CaO	18.7
8	بروبيلين، $H_2C=CH-CH_3$	13.2
9	أمونيا، NH_3	11.8
10	كلور، Cl_2	10.9
11	حمض الفوسفوريك، H_3PO_4	10.5
12	كربونات الصوديوم، Na_2CO_3	10.3
13	هيدروكسيد الصوديوم، NaOH	9.7
14	ثنائي كلوروايثان، $H_2ClC-CH_2Cl$	9.4
15	كبريت، S_8	9.2
16	حمض النيتريك، HNO_3	7.1
17	نترات الأمونيوم، NH_4NO_3	6.4
18	بنزين، C_6H_6	6.4
19	يوريا، $(NH_2)_2C=O$	6.4
20	إيثل بنزين، $(C_2H_5C_6H_5)$	4.7

المصدر: Chem. Eng. News, 2002, 80, 60

ولقد تمت بالفعل مناقشة الرابطة، والأشكال لمركبات المجموعة الرئيسية في الفصلين الثالث والخامس، وكذلك مناقشة تفاعلات حمض-قاعدة المنطوية على هذه المركبات في الفصل السادس.

1-1-8 الخواص الفيزيائية

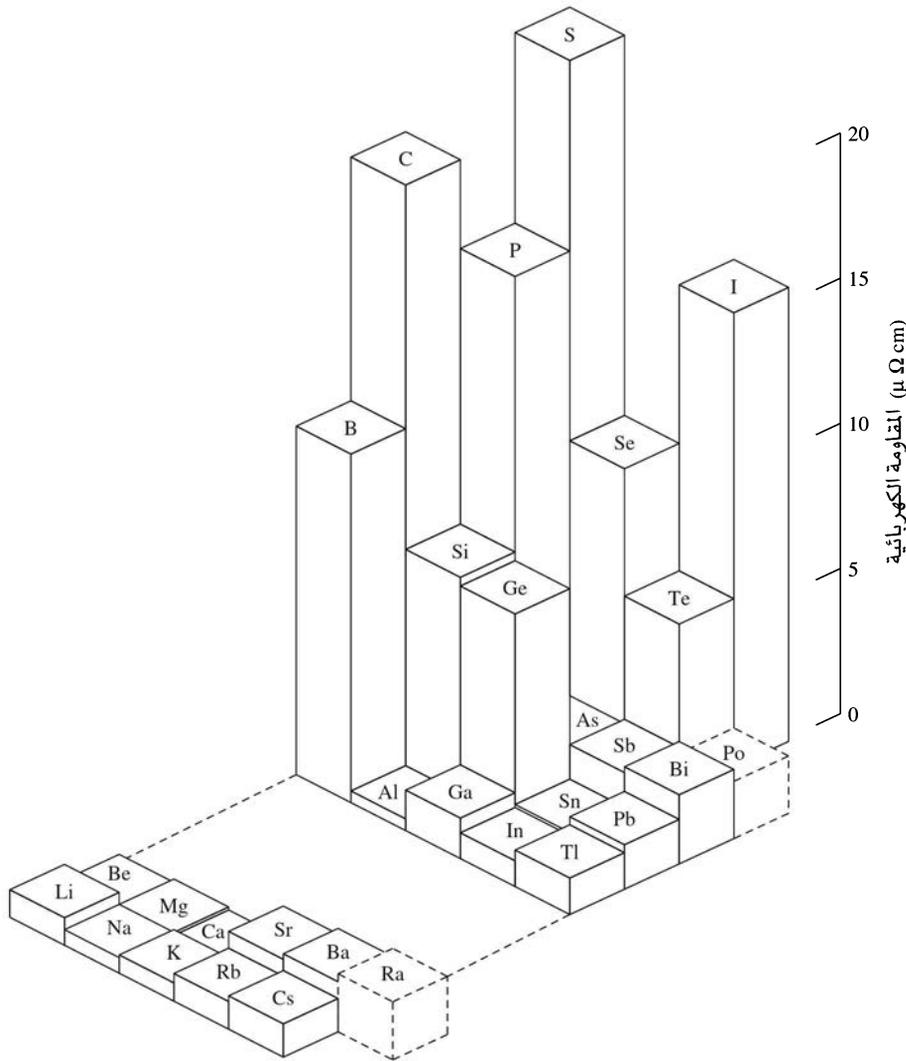
1-8

الاتجاهات العامة في المجموعة الرئيسية

تكمل عناصر المجموعة الرئيسية التوزيعات الإلكترونية باستخدام إلكترونات s ، و p . ويعد مجموع عدد هذه الإلكترونات في غلافها الخارجي ملائماً للأرقام التي قدمتها المجموعة الأميركية التقليدية في الجدول الدوري. وهو أيضاً آخر رقم في مجموعة الأرقام التي أوصت بها IUPAC (المجموعتان 1 و 2، والمجموعات من 13 حتى 18)¹. تتنوع هذه العناصر من الأكثر فلزية إلى الأكثر لافلزية، مع عناصر بينهما ذات خواص وسيطة، أشباه الفلزات (semimetals) (والمعروفة أيضاً باسم أشباه الفلز metalloids). في أقصى اليسار، تظهر الفلزات القلوية، والفلزات القلوية الأرضية الخواص الفلزية المتوقعة من اللعنان، والقدرة العالية على توصيل الحرارة والكهرباء، وقابليتها للتطويع. يتضح الفارق بين الفلزات واللافلزات بصورة واضحة من خلال الفرق في التوصيل. في الشكل 1-8، رُسمت المقاومات الكهربائية (تناسب عكسياً مع التوصيلية) لعناصر المجموعة الرئيسية الصلبة². توجد الفلزات القلوية عند أقصى اليسار، ولها مقاومة منخفضة (توصيلية عالية). في حين توجد اللافلزات عند أقصى اليمين. تحتوي الفلزات على إلكترونات تكافؤ غير متمركزة، وهي حرة نسبياً للتحرك والقيام بتوصيل التيار الكهربائي. في معظم الحالات، تحتوي اللافلزات على أزواج إلكترونات حرة أكثر تمركزاً، وأزواج رابطة تساهمية تكون أقل حركة. وكاستثناء، كما سنرى، فإن الجرافيت، وهو شكل من الكربون لديه قدرة كبيرة جداً على التوصيل مقارنة مع معظم اللافلزات؛ بسبب أزواج الإلكترونات غير المتمركزة.

¹G. J. Leigh, ed., *Nomenclature of Inorganic Chemistry Recommendations 1990*, International Union of Pure and Applied Chemistry, Blackwell Scientific Publications, Oxford, pp. 41-43.

²المقاومة الكهربائية للكربون الظاهرة أعلاه هي لمتأصلة الماس. أما الجرافيت، وهو متأصلة أخرى للكربون، فله مقاومة ما بين تلك الفلزات وأشياء الموصلات.



الشكل 8-1 المقاومة الكهربائية لعناصر المجموعة الرئيسية. تدل الخطوط المتقطعة على القيم المقدرة. (البيانات من J. Emsley, The Elements, Oxford (University Press, New York, 1989))

تعد العناصر على القطر التقريبي من البورون إلى البولونيوم وسيطة في السلوك، ولها في بعض الحالات كل من متصلات فلزية ولافلزية (أشكال طبيعية من العنصر)؛ تسمى هذه العناصر أشباه الفلز metalloids أو أشباه الفلز semimetals. كما هو موضح في الفصل 7، فإن بعض العناصر مثل السليكون والجرمانيوم قادرة على ضبط التوصيل عن طريق إضافة كميات صغيرة من الشوائب. وبالتالي فهي ذات أهمية كبرى في صناعة أشباه الموصلات لصناعات الحاسوب.

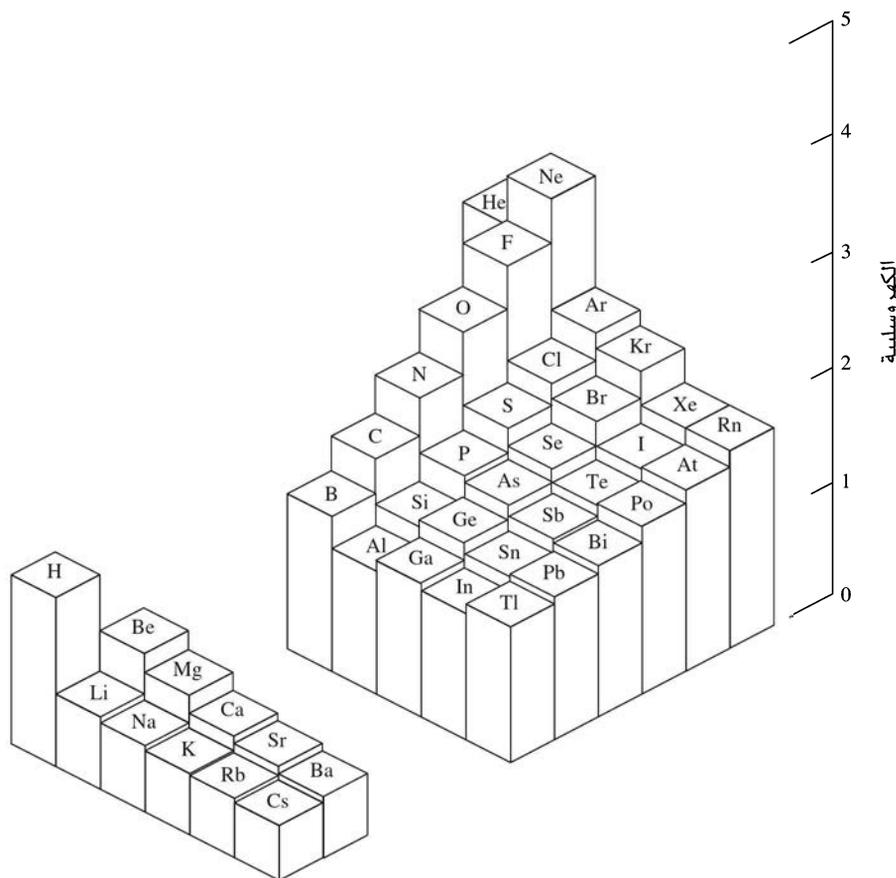
سمّيت بعض أعمدة عناصر المجموعة الرئيسية منذ فترة طويلة بأسماء شائعة (على سبيل المثال، الهالوجينات)؛ في حين اقترحت أسماء للأعمدة الأخرى، واستخدم بعضها على نحو أكثر تواتراً في السنوات الأخيرة:

المجموعة	الاسم الشائع	المجموعة	الاسم الشائع
1(I)	الفلزات القلوية	15(V)	نيكوجين
2(II)	الفلزات القلوية الترابية	16(VI)	تشيلاكوجينز
13(III)	عناصر تريل	17(VII)	هالوجينات
14(IV)	عناصر تيتزل	18(VIII)	الغازات الخاملة

2-1-8 الكهروسلبية Electronegativity

توفر الكهروسلبية المبينة في الشكل 2-8 دليلاً على السلوك الكيميائي لعناصر المجموعة الرئيسية كذلك. وتعد الكهروسلبية العالية للغاية واضحةً للافلز الفلورين والغازين النبيلين الهليوم والنيون. تشكّل أشباه الفلزات قطعاً من الكهروسلبية الوسيطة مع انخفاض مطرد في الكهروسلبية نحو اليسار وإلى الأسفل من الجدول الدوري. وقد أعطيت تعريفات الكهروسلبية في الفصل 3 (القسم 3-2-3)، ووضعت قيمها للعناصر في الجدول 3-3 والملحق ب-4. يعدّ الهيدروجين مختلفاً تماماً عن الفلزات القلوية في الكهروسلبية، ومختلفاً كذلك في العديد من الخواص الأخرى، سواءً الكيميائية أو الفيزيائية على الرغم من تصنيفه عادة مع مجموعة 1 (IA). وتعدّ كيمياء الهيدروجين مميزة عن المجموعات جميعها، ولذلك سيتم مناقشة هذا العنصر بشكل منفصل في هذا الفصل.

تحوي الغازات النبيلة طاقات تأين أعلى من الهالوجينات، وتقتصر الحسابات أن الكهروسلبية للغازات النبيلة يمكن أن تُماثل الكهروسلبية للهالوجينات، وقد تتجاوزها.³ وتعد ذرات الغاز النبيل أصغر قليلاً من ذرات الهالوجين المجاور (على سبيل المثال، Ne أصغر من F)؛ نتيجة لزيادة شحنة النواة الفعالة. تجذب هذه الشحنة إلكترونات الغاز النبيل بقوة نحو النواة، ومن المرجح أيضاً أن تمارس جاذبية قوية على إلكترونات الذرات المجاورة. وبالتالي يكون توقّع الكهروسلبية العالية للغازات النبيلة معقولاً. تقدير هذه القيم الكهروسلبية مدرجة في الشكل 2-8، والملحق ب-4.



الشكل 2-8 كهروسلبيات عناصر المجموعة الرئيسية. (البيانات من J. B. Mann, T. L. Meek, and L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 2780)

³L. C. Allen and J. E. Huheey, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1980, 42, 1523; T. L. Meek, *J. Chem. Educ.*, 1995, 72, 17.

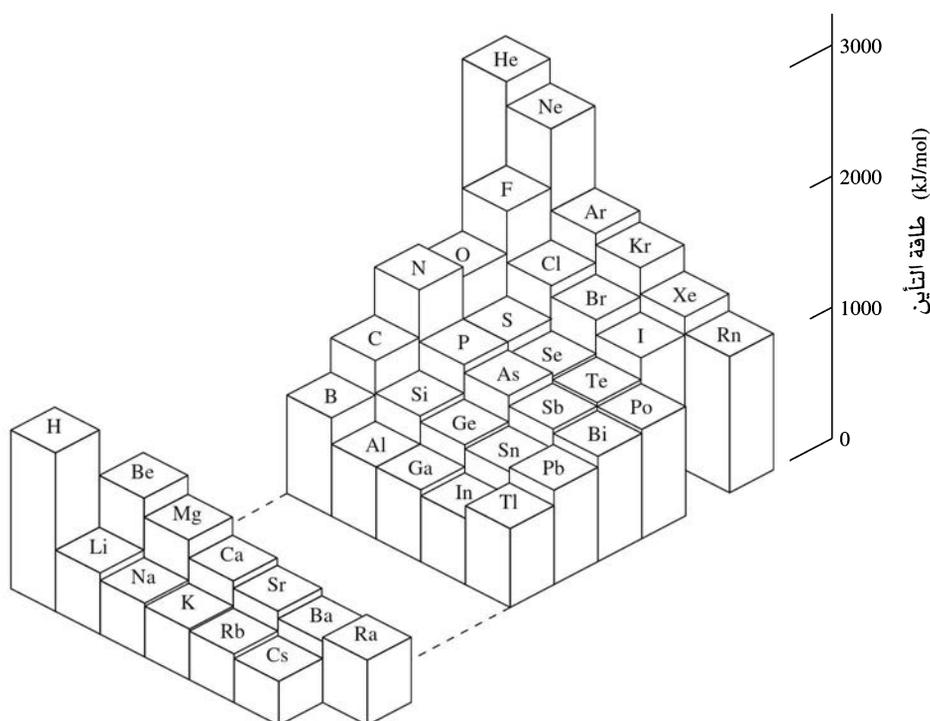
8-1-3 طاقة التأين

تعرض طاقات التأين لمجموعة العناصر الرئيسية اتجاهات مماثلة للاتجاهات الموجودة في الكهرسلبية، كما هو مبين في الشكل 8-3، مع بعض الفروق البسيطة.

كما تمت مناقشته في القسم 2-3-1. وعلى الرغم من حدوث زيادة عامة في طاقة التأين تجاه الزاوية اليمنى العلوية من الجدول الدوري، فإن عنصرين من المجموعة 13 (IIIA) يمتلكان طاقات تأين أقل من عناصر المجموعة السابقة 2 (IIA)، ولها العديد من عناصر المجموعة 16 (VIA) طاقات تأين أقل من عناصر المجموعة السابقة 15 (VA). فعلى سبيل المثال، فإن طاقة تأين البورون أقل من طاقة تأين البريليوم، وطاقة تأين الأكسجين أقل من طاقة تأين النيتروجين (انظر الشكل 2-13). يمتلك Be، و N غلماً فرعية إلكترونية ممتلئة تماماً ($2s^2$) لعنصر Be) أو نصف مملوءة ($2p^3$ لعنصر N). ولها الذرات اللاحقة (B، و O) إلكترون إضافي سينزع بسهولة نسبية. وفي البورون يمتلك الإلكترون الأبعد، وهو في $2p$ ، طاقة أعلى كثيراً (عدد الكم 1 مرتفع) من طاقة مدارات $1s$ ، $2s$ المملوءة. وبالتالي فهو أكثر سهولة لفقدان إلكترون من $2s$ في عنصر Be. أما في الأكسجين، فيجب على الإلكترون الرابع أن يتزاوج مع إلكترون $2p$ آخر؛ واحتلال هذا المدار من قبل إلكترونين يصاحبه زيادة في تنافرات إلكترون-إلكترون التي تسهل فقدان الإلكترون. ويمكن رؤية أمثلة إضافية لهذه الظاهرة في الشكلين 8-3، و 2-13 (يتضمن الملحق ب-2 قيم طاقات التأين المجدولة).

8-1-4 الخواص الكيميائية

بدأت الجهود الرامية في العثور على أوجه التشابه في كيمياء عناصر المجموعة الرئيسية جيداً قبل وضع الجدول الدوري الحديث. توجد أقوى أوجه الشبه داخل كل مجموعة: تشبه الفلزات القلوية الفلزات القلوية الأخرى بصورة كبيرة، كما تشبه الهالوجينات الهالوجينات الأخرى، وهلم جراً. وبالإضافة إلى ذلك، فقد تم التعرف إلى بعض أوجه التشابه بين بعض العناصر على طول الأقطار (أعلى اليسار إلى أسفل اليمين) في الجدول الدوري. أحد الأمثلة هو



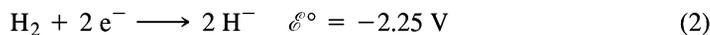
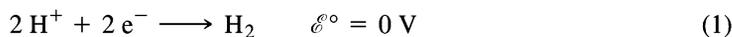
الشكل 8-3 طاقات التأين لعناصر المجموعة الرئيسية. (البيانات من C. E. Moore, *Ionization Potentials and Ionization Limit, r Derived from the Analyses of Optical Spectra*, National Standard Reference Data Series, U. S. National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 34, Washington, DC, 1970)

قيم الكهروسلبية. وكما يتبين من الشكل 8-2، تكون الكهروسلبية على طول الأقطار متشابهة؛ فعلى سبيل المثال، تكون القيم على طول القطر من B إلى Te في نطاق 1.9 إلى 2.2. تشمل أقطار أوجه الشبه الأخرى درجات الذوبان المنخفضة بشكل غير عادي لمركبي LiF، و MgF_2 (نتيجة لصغر حجم Li^+ و Mg^{2+} ، والتي تؤدي إلى طاقات شبكية عالية في هذه المركبات الأيونية)، وتشابه درجات الذوبان للكربونات والهيدروكسيدات لأيونات Be و Al، وتشكيل هياكل معقدة ثلاثية الأبعاد على أساس SiO_4 و BO_4 رباعيتي الأوجه. هذه المقارنة مثيرة للاهتمام، ولكن في نطاق محدود نوعاً ما؛ ويمكن في كثير من الأحيان تفسيرها على أساس التشابه في الأحجام، والأشكال الإلكترونية للمركبات قيد الدراسة.

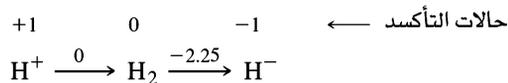
تظهر عناصر المجموعة الرئيسية "أول صف شاذ" (عد العناصر من Li إلى Ne كالصف الأول). إن خواص عناصر هذا الصف مختلفة كثيراً عن خواص العناصر الأخرى في المجموعة نفسها. فعلى سبيل المثال، لاحظ ما يلي: يمتلك F_2 طاقة رابطة أقل كثيراً مما يتوقع عن طريق الإكمال بالاستتباط من طاقات الرابطة لـ Cl_2 ، و Br_2 ، و I_2 ؛ يعد حمض HF ضعيفاً في محلول مائي، في حين أن الأحماض HCl، HBr، و HI كلها قوية؛ إن الروابط المتعددة بين ذرات الكربون أكثر شيوعاً من بين العناصر الأخرى في المجموعة 14 (IVA)؛ وتكون رابطة المركبات O و N الهيدروجينية أقوى بكثير من الرابطة الهيدروجينية للعناصر الأخرى في مجموعاتهم. لا يوجد تفسير واحد للاختلافات بين العناصر جميعها في هذا الصف والعناصر الأخرى. ومع ذلك تتصل الكيمياء المميزة لعناصر الصف الأول بالأحجام الذرية الصغيرة وما يتصل بها من الكهروسلبية العالية لهذه العناصر في كثير من الحالات.

تفاعلات أكسدة-اختزال

يمكن وصف تفاعلات الأكسدة-الاختزال لأصناف غير عضوية من خلال العديد من الطرق المختلفة. فعلى سبيل المثال، يظهر الهيدروجين حالات الأكسدة -1، 0، و +1 في محلول مائي حمضي، حيث تظهر حالات الأكسدة هذه في أنصاف-التفاعلات



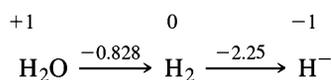
يوضح مخطط لاتيمر⁴ Latimer diagram حالات التأكسد، وجهد الاختزال الملائم كالتالي



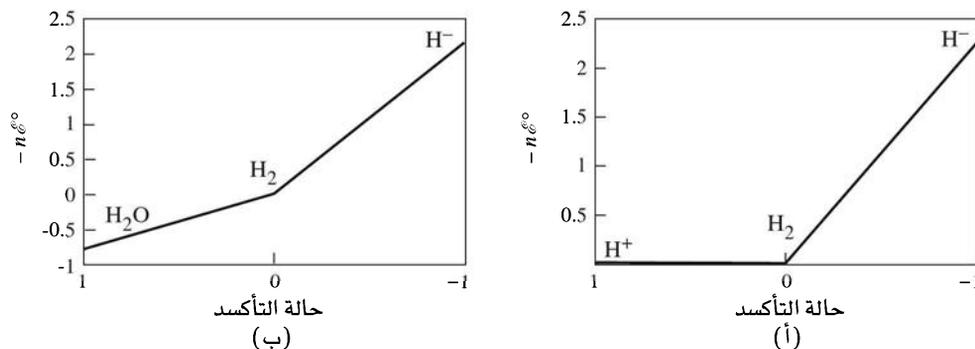
في المحلول المائي القاعدي، تصبح أنصاف تفاعلات الهيدروجين



ويكون مخطط لاتيمر الملائم هو:



⁴W. M. Latimer, *Oxidation Potentials*, Ptentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1952.

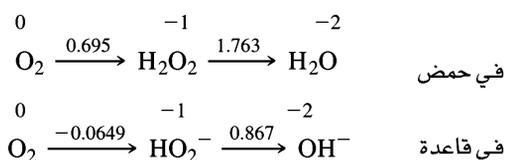


الشكل 4-8 مخططات فروست للهيدروجين. (أ) محلول حمضي. (ب) محلول قاعدي.

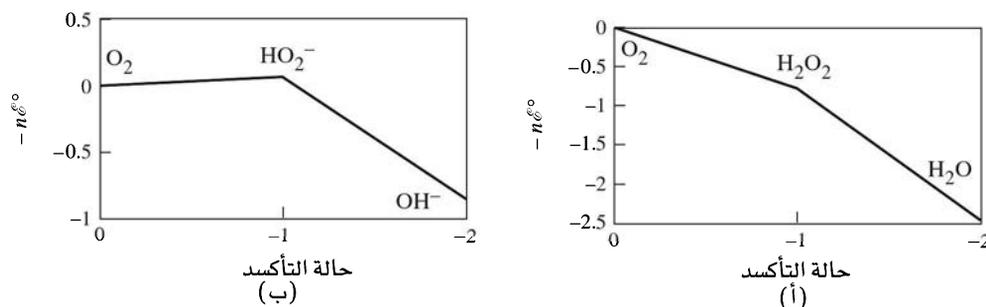
يستخدم نصف التفاعل $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ معياراً لجهود الأقطاب جميعها في المحاليل الحمضية؛ وتُظهر التفاعلات مثل (2) التي تحوي قيم جهود سالبة تفضيلاً أقل.

وتوجد طريقة أخرى لوصف التفاعلات نفسها باستخدام مخططات فروست Frost diagrams، كما هو مبين في الشكل 4-8، والتي يتم رسم $-nE^\circ$ (تناسب مع التغير في الطاقة الحرة، $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$)، حيث n حالة التأكسد مقابل حالة التأكسد، وكما هو الحال في مخططات لاتييمر. في هذه الرسوم، قيمة العنصر صفر على كلا المستويين، وتكون الأصناف عند أدنى جهد (أدنى طاقة حرة) أكثر استقراراً. تظهر مخططات مماثلة للأكسجين أن الشكل الأكثر استقراراً في أي من حمض أو قاعدة هو الماء أو أيون الهيدروكسيد.

تكون مخططات لاتييمر للأكسجين



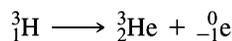
الشكل 5-8 يبين مخططات فروست. تم حذف الأصناف مثل HO_2 ، OH ، و O_2 من هذه المخططات للتبسيط. نحتاج إلى هذه الأصناف عند التعامل مع تفاعلات الجذر الحر، ولكن لا نحتاج إليها مع كيمياء المحاليل العادية. يوجد العديد من مخططات لاتييمر لعناصر كثيرة في الملحق ب - 7.



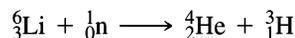
الشكل 5-8 مخططات فروست للأكسجين. (أ) محلول حمضي. (ب) محلول قاعدي

كانت مسألة المكان الأكثر ملاءمة للهيدروجين في الجدول الدوري مثار بعض الخلاف بين الكيميائيين. يعد توزيع الهيدروجين الإلكتروني $1s^1$ ، مماثلاً لتوزيع إلكترونات التكافؤ في الفلزات القلوية (ns^1)؛ من هنا يدرج الهيدروجين بصورة أكثر شيوعاً في الجدول الدوري على رأس المجموعة I (IA). ومع ذلك فإنه لا يمتلك إلا قليلاً من التشابه الكيميائي مع الفلزات القلوية. ينقص الهيدروجين أيضاً إلكترونًا واحدًا من توزيع الغازات النبيلة، ويمكن تصور تصنيفه مع الهالوجينات، على الرغم من أن الهيدروجين لديه بعض أوجه التشابه مع الهالوجينات. على سبيل المثال، في تشكيل جزيء ثنائي الذرة وأيون من شحنة (-1) - فإن التشابه لا يزال محدودًا. أما الإمكانية الثالثة فتكون بوضع الهيدروجين في المجموعة 14 (IVA) فوق الكربون: يمتلك كلا العنصرين غُلف إلكترون التكافؤ نصف مملوءة، وتكون مشابهة للكهرسلبية، وتشكل عادة روابط تساهمية أكثر من أيونية. بفضل عدم توليف الهيدروجين إلى أي مجموعة معينة في الجدول الدوري؛ لأنه عنصر فريد في نواح كثيرة، كما أنه يستحق دراسة منفصلة.

يعدّ الهيدروجين - إلى حد بعيد - أكثر العناصر انتشارًا في الكون (وعلى الشمس)، ويعدّ العنصر الثالث من مركباته في المقام الأول، وهو الأكثر وفرة في القشرة الأرضية يظهر العنصر في ثلاثة نظائر: أ- الهيدروجين العادي أو البروتيوم protium، ^1H . ب- الديتريوم deuterium، ^2H أو D. ج- التريتيوم tritium، ^3H أو T. يمتلك كل من ^1H ، و ^2H نواة مستقرة؛ تخضع نواة ^3H لحذف بيتا (β -decay)



التي يبلغ عمرها النصفى 12.35 عامًا. يوجد الهيدروجين بنسبة ^1H 99.985% في الطبيعة، وكل ما يتبقى يكون ^2H أساسًا؛ كما يوجد فقط آثار من ^3H المشعة على الأرض. وتستخدم مركبات الديتريوم على نطاق واسع كمذيبات في مطيافية الطنين النووي المغناطيسي (NMR) وفي الدراسات الحركية على التفاعلات التي تنطوي على روابط الهيدروجين (تأثيرات النظير الديتريوم). ينتج التريتيوم في المفاعلات النووية عن طريق قصف نوى ^6Li بالنيوترونات:



يوجد العديد من التطبيقات - نظير متتبع tracer على سبيل المثال - لدراسة حركة المياه الجوفية، ودراسة امتصاص الهيدروجين بالفلزات وامتصاص الهيدروجين على السطوح الفلزية. تم تحضير كثير من المركبات المحتوية على الديتريوم والتريتيوم ودراستها. يدرج الجدول 2-8 بعض الخواص الفيزيائية المهمة لنظائر الهيدروجين.

الجدول 2-8

خواص الهيدروجين، الديتريوم، والتريتيوم

خواص جزيئات، X_2

النظير	الوفرة (%)	الكتلة الذرية	درجة الانصهار (K)	درجة الغليان (K)	درجة الحرارة الحرجة (K)	إنتالبية الانحلال
Protium (^1H), H	99.985	1.007825	13.957	20.30	33.19	435.88
Deuterium (^2H), D	0.015	2.014102	18.73	23.67	38.35	443.35
Tritium (^3H), T	$\sim 10^{-16}$	3.016049	20.62	25.04	40.6 (calc)	446.9

المصادر: الوفرة والكتلة الذرية من I. Mills, T. Cuitoš, K. Homann, N. Kallay, and K. Kuchitsu, eds., *Quantities, Units, and Symbols in Physical*

N. N. Greenwood and من البيانات الأخرى من *Chemistry*, International Union of Pure and Applied Chemistry, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1988..

A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984.

ملاحظة: أعلى درجة حرارة يمكن أن يتكاثف الغاز عندها إلى سائل.

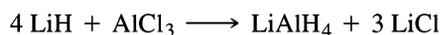
8-2-1 الخواص الكيميائية

يمكن للهيدروجين اكتساب إلكترون للتوصل إلى توزيع الغازات الخاملة بتشكيل أيون الهيدريد H^- . تكوّن كثير من الفلزات، مثل الفلزات القلوية والقلوية الأرضية، هيدريدات والتي هي في جوهرها أيونية، كما تحتوي على أيونات H^- منفصلة. يُعد أيون الهيدريد عاملاً مختزلاً قوياً للتفاعل $2\text{H}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{e}^- \quad \mathcal{E}^\circ = 2.25\text{ V}$ ، فهو يتفاعل، على سبيل المثال، مع الماء وغيره من المذيبات البروتونية لتوليد H_2 :

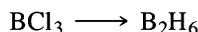


في العديد من الحالات الأخرى، يعدّ ارتباط ذرات الهيدروجين تساهمياً أساساً - فعلى سبيل المثال، في مركبات الكربون والفلزات الأخرى، قد تتصرف أيونات الهيدريد أيضاً بمنزلة ليجندات في الرابطة إلى الفلزات، مع ما يصل إلى تسعة هيدروجينات على فلز واحد، كما الحال في ReH_9^{2-} . تقدّم العديد من الهيدريدات المعقدة، مثل BH_4^- و AlH_4^- ، كواشف مهمة في التحضيرات العضوية وغير العضوية. وإذا كان من الممكن أن توصف هذه المعقدات شكلياً باسم هيدريدات، فإن الرابطة في الأساس تساهمية.

يمكن تحضير مركب الليثيوم ألومنيوم هيدريد عن طريق معالجة هيدريد الليثيوم مع محلول من كلوريد الألومنيوم في الإيثر:⁵



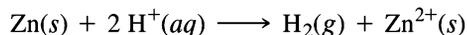
LiAlH_4 عامل مختزل للكثير من المركبات العضوية، مثل الكيتونات، والألدهيدات، والنيتريلات، ومركبات النيتريت. كما يوجد لهذا الأيون أيضاً العديد من التطبيقات في التحضيرات غير العضوية. تشمل الأمثلة للتحويلات غير العضوية التي يقوم بها LiAlH_4



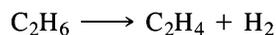
تعد الإشارة إلى "أيون الهيدروجين، H^+ " أمراً شائعاً أيضاً. ومع ذلك فإنه في وجود المذيبات، فإن حجم البروتون الصغير للغاية (نصف القطر حوالي 1.5×10^{-3} pm) يجب أن يكون مترابطاً مع جزيئات المذيب، أو الأصناف الذائبة الأخرى. في محلول مائي، يصبح الوصف الأكثر صحة هو $\text{H}_3\text{O}^+(aq)$ ، على الرغم من أن الأصناف الأكبر مثل H_9O_4^+ مرجحة أيضاً. ثمة خاصية أخرى مهمة لـ H^+ ، وهي قدرتها على تشكيل روابط هيدروجينية؛ وذلك بسبب صغر حجمها.

أدت قابلية احتراق الهيدروجين جنباً إلى جنب، مع عدم وجود نواتج جانبية يحتمل أن تكون ملوثة، إلى الاقتراح الداعي إلى استخدام الهيدروجين كوقود. يمكن لـ H_2 على سبيل المثال استخدامه كوقود محتمل للسيارات لتوفير قدر أكبر من الطاقة لكل وحدة كتلة من البنزين دون إنتاج مواد ثانوية ضارة بالبيئة مثل أول أكسيد الكربون، وثاني أكسيد الكبريت، والهيدروكربونات غير المحترقة. وثمة تحدٍ للكيميائيين يكمن في تطوير العمليات الحرارية أو الضوئية عملياً لتوليد الهيدروجين من المصدر الأكثر وفرة؛ الماء.

يمكن توليد كميات صغيرة من H_2 في المختبر عن طريق مفاعلة فلزات "نشطة" مثل الزنك والمغنسيوم، أو الألومنيوم مع حمض:



تجارياً ينتج الـ H_2 عادة بواسطة "تكسير cracking" الهيدروكربونات النفطية بمواد حفازة صلبة. كما تتشكل الألكينات كذلك:



أو عن طريق استخدام البخار steam reforming للغاز الطبيعي، وعادة ما يستخدم النيكل كحفاز:



يُعدّ الهيدروجين الجزيئي مهماً أيضاً بوصفه كاشفاً، وخصوصاً في الهدرجة الصناعية للجزيئات العضوية غير المشبعة. وستناقش أمثلة من هذه العمليات المنطوية على حفازات فلزية انتقالية في الفصل 14.

كانت أملاح الفلزات القلوية، وخصوصاً كلوريد الصوديوم معروفة ومستعملة منذ العصور القديمة. وفي زمن مبكر

⁵A. E. Finholt, A. C. Bond, Jr., and H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69, 1199

من الأوقات، وقبل وقت طويل من فهم كيمياء هذه المركبات، كان الملح يستخدم في حفظ المواد الغذائية وكتوابل، وحتى كوسيلة للتبادل. ومع ذلك - ونظرًا لصعوبة اختزال أيونات الفلزات القلوية، فإن هذه العناصر لم تعزل حتى وقت قريب نسبيًا، أي بعد عزل عناصر أخرى عديدة. الصوديوم والبوتاسيوم من الفلزات القلوية الضرورية لحياة الإنسان؛ ويُعد تنظيمهما الدقيق في كثير من الأحيان مهمًا في معالجة حالات طبية متنوعة.

3-8

المجموعة 1 (IA) الفلزات القلوية

3-8-1 العناصر

عُزل البوتاسيوم والصوديوم لأول مرة في غضون أيام قليلة كل منهما عن الآخر في عام 1807 من قبل همفري ديفي (Humphry Davy) كمنتجات عملية التحليل الكهربائي لمصهور KOH، و NaOH. وفي عام 1817، تعرّف ج. أ. أرفيدسون J. A. Arfvedson، الكيميائي الشاب الذي كان يعمل مع ج. ج. بيرزيليوس J. J. Berzelius، أوجه التشابه بين ذائبية مركبات الليثيوم من جهة، وذائبية مركبات الصوديوم والبوتاسيوم من جهة أخرى. وفي السنة التالية أصبح ديفي أيضًا أول من عزل الليثيوم عن طريق التحليل الكهربائي لمصهور Li_2O . اكتُشف السيزيوم cesium، والروبيديوم rubidium بمساعدة المطياف في عامي 1860 و 1861 على التوالي، وأطلقت تسميتهما استنادًا إلى ألوان أبرز خطوط الانبعاث (لاتينيًا، caesius، تعني الأزرق السماوي، و rubidus، الأحمر الغامق). ولكنه لم يتعرف إلى الفرانسيوم francium حتى عام 1939 كنظير مشع قصير العمر من الحذف النووي للأكتينيوم actinium.

تكون الفلزات القلوية فضية - باستثناء السيزيوم الذي لديه مظهر ذهبي - وهي مواد صلبة عالية النشاط، ولها درجة انصهار منخفضة. تُخزّن هذه العناصر عادة تحت زيت خامل لمنع الأكسدة بالهواء، وهي ليّنة لدرجة يسهل قطعها بسكين أو بملعقة. وتتناقص درجات ذوبانها مع زيادة أعدادها الذرية؛ بسبب أن الرابطة الفلزية بين الذرات تصبح أضعف مع زيادة الحجم الذري. يلخص الجدول 3-8 الخواص الفيزيائية للفلزات القلوية.

الجدول 3-8

خواص عناصر المجموعة 1 (IA)، الفلزات القلوية

$(M^+ \rightarrow M)$ (V) ^أ	الكهرسلبية	درجة الغليان (°C)	درجة الانصهار (°C)	الألفة الإلكترونية (kJ mol ⁻¹)	طاقة التأين (kJ mol ⁻¹)	العنصر
-3.04	0.912	1347	180.5	60	520	Li
-2.71	0.869	881	97.8	53	496	Na
-2.92	0.734	766	63.2	48	419	K
-2.92	0.706	688	39.0	47	403	Rb
-2.92	0.659	705	28.5	46	376	Cs
-2.9 ^د	0.7 ^ب		27	60 ^د	400 ^ب	Fr

المصادر: طاقات التأين المذكورة في هذا الفصل، ما لم ينو إلى غير ذلك، من C. E. Moore, *Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra*, National Standard Reference Data Series, US. National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 34, Washington, DC, 1970. قيم الألفة الإلكترونية المذكورة في هذا الفصل من H. Hotop and W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1985**, *14*, 731. جهود القطب المعيارية المذكورة في هذا الفصل من A. J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan, eds., *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Marcel Dekker (for IUPAC), New York, 1985. قيم الكهرسلبية المذكورة في هذا الفصل من الجدول 2 في J. B. Mann, T. L. Meek, and L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 2780. N. N. Greenwood من الأخرى من Mann, T. L. Meek, and L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 2780. and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984. ما يشار إليه.

ملاحظات: أ محلول مائي، 25°C.

ب قيمة تقريبية.

ج J. Emsley, *The Elements*, Oxford University Press, New York, 1989

د S. G. Bratsch, *J. Chem. Educ.*, **1988**, *65*, 34.

8-3-2 الخواص الكيميائية

تشابه الفلزات القلوية كثيراً في خواصها الفيزيائية والكيميائية، حيث السهولة الكبيرة التي يمكن لها أن تفقد إلكترونًا واحدًا (تحتوي الفلزات القلوية أدنى طاقات تأين للعناصر جميعها)، وبالتالي التوصل إلى توزيع الغازات الخاملة. تعدّ الفلزات كلها نشطة جدًا وعوامل مختزلة ممتازة. كما تتفاعل الفلزات بشدة مع الماء لتكوّن الهيدروجين، فعلى سبيل المثال،



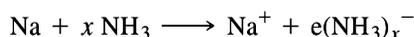
هذا التفاعل طارد لحرارة عالية، وقد يشتعل الهيدروجين المتشكل في الهواء، وأحياناً بطريقة متفجرة إذا استخدمت كمية كبيرة من الصوديوم. وبالتالي لا بد من اتخاذ احتياطات خاصة لمنع هذه الفلزات من ملامسة الماء عندما يتم تخزينها.

تتفاعل الفلزات القلوية مع الأكسجين لتشكل الأكاسيد oxides، والبيروكسيدات peroxides، والسوبرأوكسيدات superoxides، اعتماداً على الفلز. يُنتج الاحتراق في الهواء النواتج التالية:⁶

نواتج الاحتراق الرئيس (الناتج الثانوي)

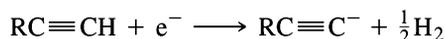
الفلز القلوي	الأكسيد	البيروكسيد	السوبر أكسيد
Li	Li ₂ O	(Li ₂ O ₂)	
Na	(Na ₂ O)	Na ₂ O ₂	
K			KO ₂
Rb			RbO ₂
Cs			CsO ₂

تذوب الفلزات القلوية في الأمونيا السائلة وغيرها من المذيبات المانحة، مثل الأمينات الأليفاتية (NR₃، حيث R = ألكيل) و OP(NMe₂)₃ (هكساميثيل فوسفورأميد hexamethylphosphoramide)، لتعطي محاليل زرقاء يعتقد أنها تحتوي على إلكترونات مذابة:

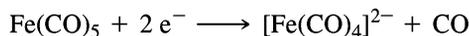
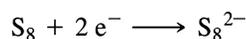


وبسبب هذه الإلكترونات المذابة، فإن محلولاً مخففاً من الفلزات القلوية في الأمونيا يوصل الكهرباء بصورة أفضل من كثير من المركبات الأيونية المتحللة تماماً في المحاليل المائية. وكلما ازداد تركيز الفلزات القلوية، تنخفض التوصيلية أولاً، ثم تزداد. وعند تركيز عالٍ بما فيه الكفاية، فإن المحلول يكتسب بريقاً من البرونز المعدني، وتصبح التوصيلية مماثلة للفلز المنصهر. تكون المحاليل المخففة بارامغناطيسية مع ما يقرب من إلكترون واحد مفرد لكل ذرة فلزية (مُناظرة لإلكترون واحد مذاب لكل ذرة فلزية)؛ وتقل هذه البارامغناطيسية عند زيادة التركيز. أحد الجوانب المهمة لهذه المحاليل هي أنها أقل كثافة من الأمونيا السائلة نفسها. ويمكن اعتبار أن الإلكترونات المذابة تنشئ تجاوباً لنفسها (حيث يقدر نصف قطرها بحوالي 300 pm) في المذيب، وبالتالي زيادة كبيرة في الحجم. يرجع اللون الأزرق المقابل لامتصاص واسع بالقرب من 1500 nm، والذي يصل طرفه إلى مدى الطيف المرئي إلى الإلكترونات المذابة (أيونات الفلزات القلوية عديمة اللون). ولكن يصبح لهذه المحاليل لون نحاسي عند التراكيز الأعلى، وتحتوي على أيونات الفلزات القلوية، M⁻.

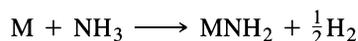
ليس من المستغرب أن تكون محاليل الفلزات القلوية في الأمونيا السائلة عوامل مختزلة ممتازة. ومن الأمثلة على الاختزالات التي يمكن أن تتحقق في هذه المحاليل ما يلي:



⁶ يقدم الجدول 8-12 معلومات إضافية عن البيروكسيد، والسوبرأوكسيد، وغيرها من الأيونات المحتوية على الأكسجين.



تُعد محاليل الفلزات القلوية غير مستقرة، وتخضع للتخطم البطيء لتشكل الأميدات:



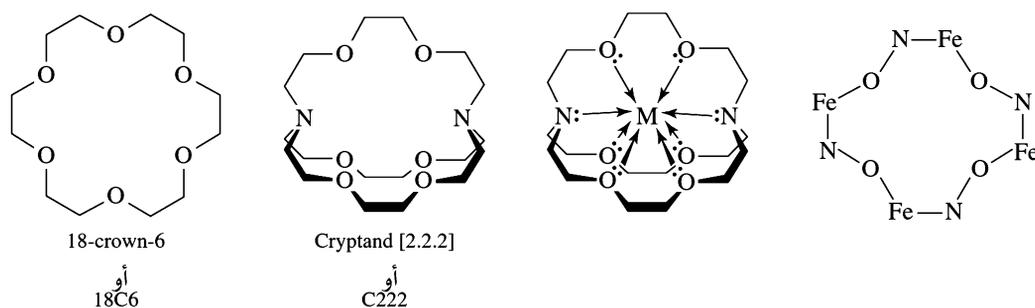
ويمكن للفلزات الأخرى، وخصوصاً القلوية الأرضية: الكالسيوم، والسترونشيوم، والباريوم، واللانثيدات، واليوروبيوم Eu، واليتربيوم Yb (وكلاهما يمكن أن يشكل أيونات $+2$) - أن تذوب في الأمونيا السائلة لإعطاء الإلكتروليت المذاب. بيد أن تفاعلات الفلزات القلوية أكثر كفاءة، وقد استخدمت على نطاق واسع أكثر كثيرًا لأغراض التحضير.

تحتوي ذرات الفلز القلوي طاقات تأين منخفضة جدًا، وتفقد الإلكترون الأبعد بسهولة (ns^1) لتكوّن أيوناتها الشائعة من شحنة $+1$. ويمكن لهذه الأيونات أن تشكل معقدات مع مجموعة متنوعة من قواعد لويس (ليجندات، على أن تناقش على نحو كامل في الفصول من 9 إلى 14). تعد قواعد لويس الحلقية ذات أهمية خاصة؛ حيث إن لها ذرات مانحة عديدة يمكن أن تحيط الكاتيونات أو تحصرها trap. تظهر أمثلة على هذه الجزيئات في الشكل 6-8. أولها مجموعة كبيرة من الإيثرات الحلقية، والمعروفة باسم إيثرات "التاج" "crown" التي تمنح كثافة إلكترونية للفلزات من خلال ذرات الأكسجين. ويمكن للثانية، واحدة من عائلة الكريبتاندات cryptands (أو الكريبتيتات للفلزات) أن تكون أكثر فعالية كقفس مع ثماني ذرات مانحة محيطة بفلز مركزي. تم أيضًا تطوير الميتاللاكراونات (cryptates) التي تتضمن فلزات في هيكل التاج⁷. يوضّح مثال لشكل الهيكل لميتاللاكراون محتوي على الحديد في الشكل 6-8. تكمن أهمية هذه الهياكل من حقيقة أن العلماء د. ج. كرام D. J. Cram، وس. ج. بيدرسن C. J. Pedersen، وج. م. لين J.-M. Lehn قد فازوا بجائزة نوبل في الكيمياء عام 1987 لعملهم في مجال هذه المركبات⁸.

كما هو متوقع، فإن قدرة الكريبتاند تعتمد على حصر الكاتيون الفلزي القلوي على أحجام كل من القفص وأيون الفلز. وكلما كانت الملاءمة أفضل بين هذه الأحجام، كان حصر الأيون أكثر فعالية. يظهر هذا التأثير في الرسم البياني لأيونات الفلزات القلوية في الشكل 7-8.

يُحصر السيزيوم Cs^+ ، أكبر كاتيونات الفلزات القلوية، بأكثر قدر من الفعالية من قبل أكبر كريبتاند ([3.2.2])، في حين يحصر الليثيوم Li^+ الذي يعد أصغرهما، من قبل أصغر كريبتاند ([2.1.1])⁹. يمكن مشاهدة علاقات أخرى بسهولة في الشكل 6-8. لقد لعبت الكريبتاندات دورًا مهمًا في دراسة الخواص الفلزات القلوية التي لم يتم التعرف إليها حتى عهد ليس ببعيد، وهو القدرة على تكوين أيونات سالبة الشحنة.

على الرغم من أن الفلزات القلوية معروفة في المقام الأول بتكوين أيونات أحادية الشحنة الموجبة unipositive، فإن العديد من الأمثلة على أيونات الفلزات القلوية (الألكاليدات alkalides) قد عُرفت منذ عام 1974

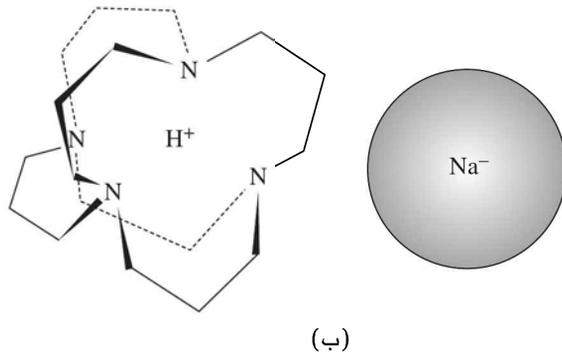
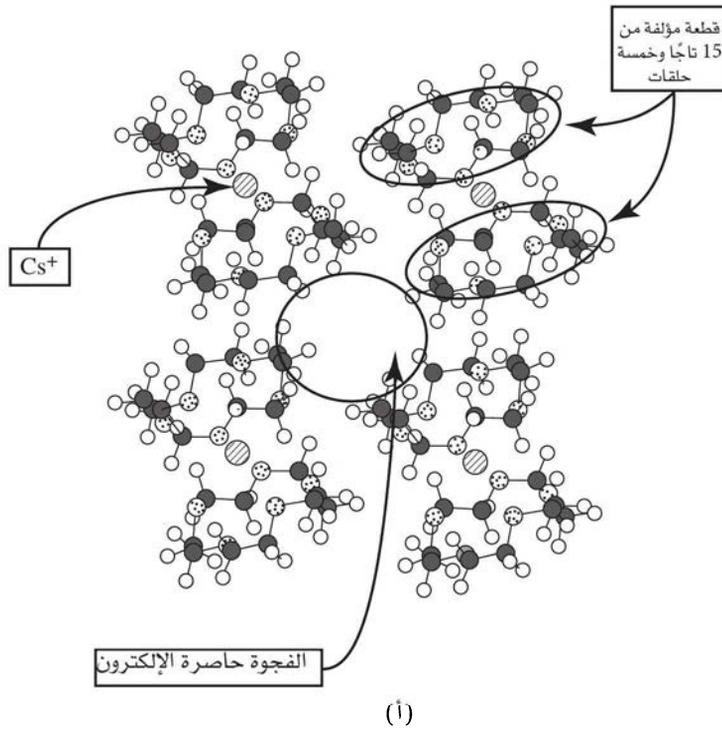


الشكل 6-8 إيثر تاجي، وكريبتاند، ومعدن مغطى بالكريبتاند، وتاجي فلزي.

⁷ V. L. Pecoraro, A. J. Stemmler, B. R. Gibney, J. J. Bodwin, H. Wang, I. W. Kampf, and A. Barwinski "Metallacrowns: A New Class of Molecular Recognition Agents," in *Progr. Inorg. Chem.*, **1997**, *45*, 83-177.

⁸ محاضراتهم لجائزة نوبل: J.-M. Lehn, *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 1053; C. J. Pedersen, *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 1041; D. J. Cram, *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 91

⁹ تدل الأرقام على عدد ذرات الأكسجين في كل جسر بين ذرات النيتروجين. وبالتالي يمتلك الكريبتاند [2.2.2] جسراً واحداً مع ثلاث ذرات أكسجين، وجسرين مع ذرتي أكسجين، كما هو مبين في الشكل 7-8.



الشكل 8-8 (أ) إكترابيد الإيثر التاجي
 Cs⁺(15C5)₂e⁻.a (استنسخت بإذن من J. L. Dye, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3816)
 معقد الأدامانزين adamanzane complex (استنسخت بإذن من M. Y. Redko, M. Vlassa, J. E. Jackson, A. W. Misiolek, R. H. Huang, and J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5928)

4-8 1-4-8 العناصر

المجموعة 2 (IIA) الفلزات القلوية الأرضية

استُخدمت مركبات الماغنسيوم والكالسيوم منذ العصور القديمة. فعلى سبيل المثال، استخدم الرومان القدماء مدافع الهاون التي تحتوي على الجير lime (CaO) المخلوط بالرمل، في حين استخدم قدماء المصريين الجبس gypsum (CaSO₄·2 H₂O) في المصنوعات المستخدمة في تزيين مقابرهم. يعدّ هذان القلويان الأرضيان من بين العناصر الأكثر وفرة في القشرة الأرضية (يُعد الكالسيوم خامسًا والمغنسيوم سادسًا بحسب الكتلة) كما يوجد في طائفة واسعة من الفلزات. أما السترونشيوم والباريوم فهما أقل وفرة؛ وهما كالماغنسيوم والكالسيوم يوجدان عادة على شكل كبريتات وكربونات في الخامات الرسوبية. يوجد البيريليوم خامسًا من حيث وفرته في القلوية الأرضية، ويتم الحصول عليه في المقام الأول من خام البيريل beryl (Be₃Al₂(SiO₃)₆). تُعد نظائر الراديوم كلها مشعة (النظير الأطول عمرًا هو ²²⁶Ra، عمر النصف 1600 سنة)؛ الذي تم عزله أول مرة من قبل بييري Pierre، وماري كوري Marie Curie من خام اليورانيوم بتشييليند pitchblende في عام 1898. ترد بعض الخواص الفيزيائية للقلويات الأرضية في الجدول 4-8.

الجدول 4-8
خواص عناصر المجموعة 2 (IIA)، القلويات الأرضية

العنصر	طاقة التأين (kJ mol ⁻¹)	الألفة الإلكترونية (kJ mol ⁻¹) ^ب	درجة الانصهار (°C)	درجة الغليان (°C)	الكهروسلبية	E° (M ²⁺ + 2 e ⁻ → M) (V) ^أ
Be	899	-50	1287	2500 ^ب	1.576	-1.97
Mg	738	-40	649	1105	1.293	-2.36
Ca	590	-30	839	1494	1.034	-2.84
Sr	549	-30	768	1381	0.963	-2.89
Ba	503	-30	727	1850 ^ب	0.881	-2.92
Ra	509	-30	700 ^ب	1700 ^ب	0.9 ^ب	-2.92

المصدر: راجع الجدول 3-8.

ملاحظة: ^أ محلول مائي، 25°C.

^ب قيمة تقريبية.

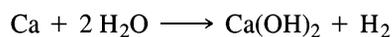
إن ذرات عناصر المجموعة 2 (IIA) أصغر من ذرات عناصر المجموعة المجاورة 1 (IA)؛ وذلك لأن الشحنة النووية للأولى أكبر من الثانية. ونتيجة لذلك تصبح كثافة عناصر المجموعة الثانية أكبر، وطاقة تأينها أعلى مقارنة مع كثافة عناصر المجموعة الأولى وطاقة تأينها. كما لها هذه العناصر درجات انصهار وغليان أعلى، وكذلك أعلى إنتالبيات انصهار وتبخر. كما يتبين من الجدولين 3-8 و 4-8. يستخدم البريليوم -أخف فلز قلوي أرضي- على نطاق واسع في سبائك النحاس، والنيكل، وفلزات أخرى. عندما يضاف بكميات صغيرة إلى النحاس على سبيل المثال فإن البريليوم يزيد قوة الفلز بشكل كبير، ويحسن مقاومته للتآكل مع الحفاظ على التوصيلية العالية وخواص أخرى مرغوبة. ويتم الحصول على الزمرد emeralds والزمرد aquamarine من نوعين من البريل الذي يعد مصدر البريليوم الخام؛ وتتكون الألوان الزاهية الخضراء والزرقاء لهذه الحجاره نتيجة لكميات صغيرة من الكروم وغيرها من الشوائب. يستخدم الماغنسيوم مع سبائكه على نطاق واسع كمواد قوية، ولكنها خفيفة جداً للبناء؛ وتعد كثافته أقل من ربع كثافة الفولاذ. وتستخدم الفلزات القلوية الأرضية الأخرى في بعض الأحيان في السبائك، ولكن بكميات أصغر كثيراً. وقد استخدم الراديوم في علاج الأورام السرطانية قبل أن تستخدم النظائر المشعة الأخرى بصورة كبيرة لهذا الغرض.

2-4-8 الخواص الكيميائية

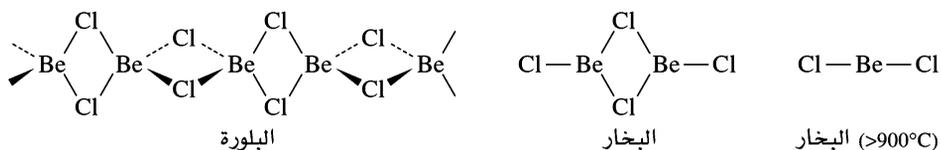
تحتوي عناصر المجموعة 2 (IIA) - باستثناء البريليوم - خواص كيميائية متشابهة جداً، مع الكثير من الكيمياء التي تميل إلى فقدان إلكترونين لتحقيق التوزيع الإلكتروني للغازات الخاملة. بشكل عام تعدّ عناصر هذه المجموعة عوامل مختزلة جيدة. تتفاعل العناصر القلوية الأرضية بسهولة مع الأحماض لتوليد الهيدروجين، وإن كان هذا التفاعل ليس قوياً نحو الماء مقارنة مع التفاعل الموجود في الفلزات القلوية:



تزداد قدرة الاختزال لهذه العناصر مع زيادة العدد الذري. ونتيجة لذلك، يتفاعل الكالسيوم والقلويات الأرضية الأثقل مباشرة مع الماء في تفاعل ملائم يمكن أن يولد كميات بسيطة من الهيدروجين:



يختلف البريليوم اختلافاً واضحاً عن العناصر القلوية الأرضية الأخرى في خواصه الكيميائية. كما أنه يشارك في المقام الأول في رابطة تساهمية عوضاً عن الرابطة الأيونية. وعلى الرغم من أن أيون [Be(H₂O)₄]²⁺ معروف، إلا أن الأيون Be²⁺ الحر نادر الوجود. يعدّ البريليوم ومركباته شديد السمية، لذا يجب اتخاذ الحيطة والحذر عند

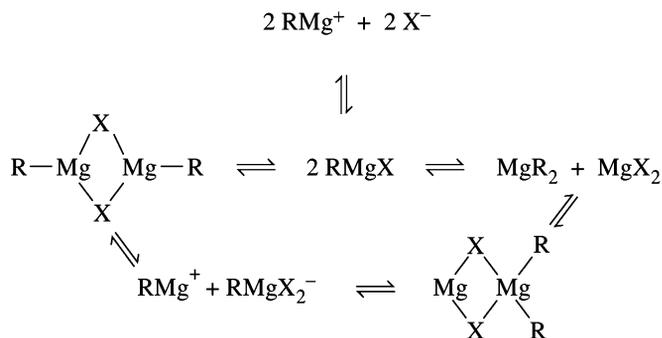
الشكل 9-8 شكل BeCl₂

التعامل معه. وكما نوقش في القسم 3-1-4، فإنه على الرغم من أن هاليدات البريليوم ذات الصيغة BeX₂ قد تكون جزيئاً واحداً وخطياً في الحالة الغازية وعند درجة حرارة عالية، فإن الجزيئات تتبلر في البلورة لتكوّن سلاسل من جسر الهالوجين مع التناسق رباعي الأوجه حول البريليوم، كما هو موضح في الشكل 8-9. يكون هيدريد البريليوم، BeH₂، أيضاً متبلراً في الحالة الصلبة مع جسر الهيدروجين. وتعدّ الرابطة الثلاثية المراكز المشتركة في جسور من الهالوجينات، والهيدروجين، وذرات ومجموعات أخرى دارجة عادة في كيمياء عناصر المجموعة 13 (IIA) وسوف تناقش على نحو أكثر توسعاً مع تلك العناصر في القسم 8-5.

تعدّ كواشف جرينارد Grignard reagents من بين أكثر مركبات الماغنسيوم الكيميائية فائدة، وهي ذات الصيغة العامة RMgX (X = ألكيل أو أريل). كما أن هذه الكواشف معقدة في بنيتها ووظيفتها، وتتكوّن من مجموعة متنوعة من الأصناف المرتبطة مع بعضها في توازنات في المحلول كما هو مبين في الشكل 8-10. تتأثر المواقع النسبية لهذه التوازنات، وبالتالي تختلف تراكيز مختلف الأصناف، وطبيعة مجموعة R والهالوجين، والمذيب، ودرجة الحرارة. يوجد لكواشف جرينارد استعمالات متعددة كاستخدامها في تحضير مدى واسع من المركبات العضوية، بما في ذلك الكحول، والألدهيدات، والكيونات، والأحماض الكربوكسيلية، والإسترات، والثيولات، والأمينات. ترد تفاصيل هذه التحضيرات في كثير من كتب الكيمياء العضوية¹².

يحتوي الكلوروفيل Chlorophylls على الماغنسيوم المتناسق مع مجموعات الكلورن chlorin. وسوف تناقش هذه المركبات الضرورية في عملية التمثيل الضوئي photosynthesis، في الفصل 16.

يُعدّ إسمنت بورتلاند، وهو خليط معقد من سليكات الكالسيوم والألومينيت aluminates، والفرّيت ferrates، واحداً من أهم مواد البناء في العالم، حيث يبلغ إنتاجه في أنحاء العالم جميعه ما يزيد على 10¹² kg سنوياً. ويتحول عند مزجه مع الماء والرمل، بواسطة التميّة البطيء إلى خرسانة concrete. ويربط الماء والهيدروكسيد المكونات الأخرى في بلورات أكبر مع قوة ضخمة.



الشكل 10-8 توازنات كاشف جرينيارد.

¹² لقد استعرض تطور هذه الكواشف منذ اكتشافها الأولي بواسطة فيكتور غرينيارد Victor Grignard في عام 1900. انظر في Bull. Soc. Chim. France, 1972, 2127-2186.

5-8 1-5-8 العناصر

المجموعة 13 (III A)

تتضمن عناصر هذه المجموعة لافلزاً واحداً، هو البورون، وأربعة عناصر أخرى فلزية الخواص في المقام الأول فلزية. وتظهر الخواص الفيزيائية لهذه العناصر في الجدول 5-8.

الجدول 5-8

خواص عناصر المجموعة 13 (III A)

العنصر	طاقة التآين ($kJ mol^{-1}$)	الألفة الإلكترونية ($kJ mol^{-1}$)	درجة الانصهار ($^{\circ}C$)	درجة الغليان ($^{\circ}C$)	الكهرسلبية
B	801	27	2180	3650 ^أ	2.051
Al	578	43	660	2467	1.613
Ga	579	30 ^أ	29.8	2403	1.756
In	558	30 ^أ	157	2080	1.656
Tl	589	20 ^أ	304	1457	1.789

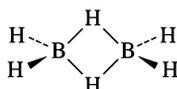
المصدر: راجع الجدول 3-8.

ملاحظات: أ محلول مائي، 25°C.

البورون

تختلف كيمياء البورون كثيراً عن كيمياء العناصر الأخرى في هذه المجموعة. وبالتالي تستحق مناقشة منفصلة. كيميائياً، يعدّ البورون لافلزاً؛ وأما من حيث ميله لتشكيل الرابطة التساهمية، فإنه يشبه الكربون والسليكون بصورة أكبر من شبهه مع الألومنيوم وغيره من عناصر المجموعة 13. حيث إنه يشبه الكربون في أن كليهما يشكل هيدريدات كثيرة، وأما من ناحية شبهه بالسليكون فهو أن كليهما يشكل خامات محتوية على الأكسجين مع أشكال معقدة (بورات borates). وقد استخدمت مركبات البورون منذ العصور القديمة في تحضير طلاء الزجاج، وأنواع من زجاج البوروسيليكات borosilicate glasses. ولكن ثبت أن تنقية العنصر نفسه في غاية الصعوبة. يحتوي العنصر النقي من البورون على تنوع واسع من المتأصلات (أشكال مختلفة من العنصر النقي)، حيث يعتمد كثير منها على أساس وحدة B₁₂ العشرينية الأوجه icosahedral.

في هيدريدات البورون، وتدعى بورينات boranes، يكون الهيدروجين في كثير من الأحيان جسراً بين ذرات البورون، وهي وظيفة يؤديها الهيدروجين في كيمياء الكربون بصورة نادرة. كيف يمكن للهيدروجين أن يكون بمنزلة الجسر؟ إحدى طرق إجابة هذه المسألة هي النظر في روابط الدايبورين B₂H₆, diborane:

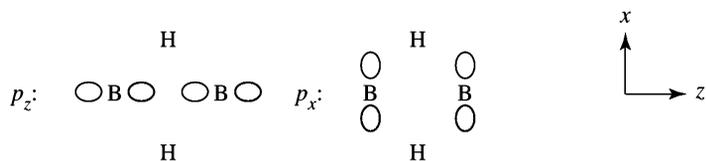


داي بوران

يملك الدايبورين 12 إلكترون تكافؤ. واستناداً إلى نهج لويس للرابطة، فإن ثمانية من هذه الإلكترونات تشترك في رابطة الهيدروجين الطرفية. وبالتالي يتبقى أربعة إلكترونات لتفسير الرابطة في الجسر. يوصف هذا النوع من الرابطة التي تنطوي على ثلاث ذرات، وإلكترونين من إلكترونات الرابطة لكل جسر، بأنه رابطة ثلاثية المركز، ثنائية الإلكترونات three-center, two-electron bonding.¹³ ولكي نفهم كيف أن هذا النوع من الربط ممكن، فإننا بحاجة إلى النظر في التأثيرات المدارية في هذا الجزيء.

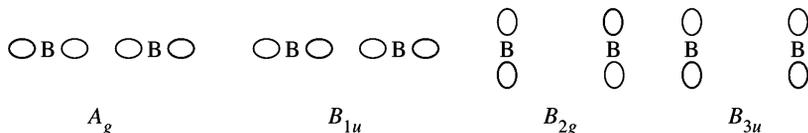
يملك الدايبورين تماثل D_{2h} . مع التركيز على ذرات البورون والهيدروجينات الجسرة، يمكننا استخدام النهج الموجود في الفصل 5 لرسم مجموعة المدارات، وتحديد مدى مطابقة التمثيلات غير المختزلة، كما هو مبين في الشكل 8 - 11. يمكن تحديد التأثيرات المحتملة بين مجموعة مدارات البورون، ومجموعة مدارات الهيدروجين الجسرة بواسطة مطابقة الوسوم للتمثيلات غير المختزلة. فعلى سبيل المثال، تحوي مجموعة مدارات واحدة في كل مجموعة تماثل B_{3u} . وينطوي هذا على مدارات المجموعة للهيدروجين

¹³W. N. Lipscomb, *Boron Hydrides*, W. A. Benjamin, New York, 1963

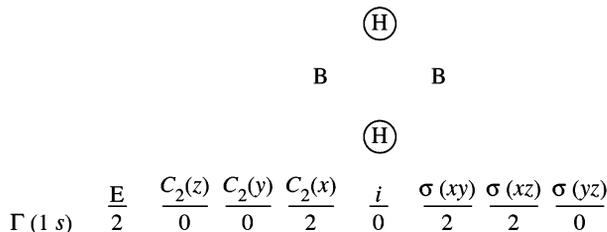


	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
$\Gamma(p_z)$	2	2	0	0	0	0	2	2	$= A_g + B_{1u}$
$\Gamma(p_x)$	2	-2	0	0	0	0	2	-2	$= B_{2g} + B_{3u}$

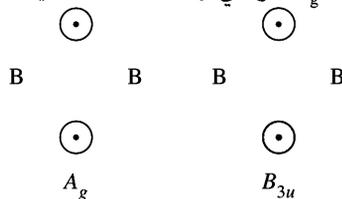
تحتوي التمثيلات غير المختزلة التماثلات التالية:



التمثيلات المختزلة لمدارات 1s لذرات الهيدروجين المجسرة



يختزل هذا إلى $A_g + B_{3u}$ ، والتي لها التماثلات التالية:

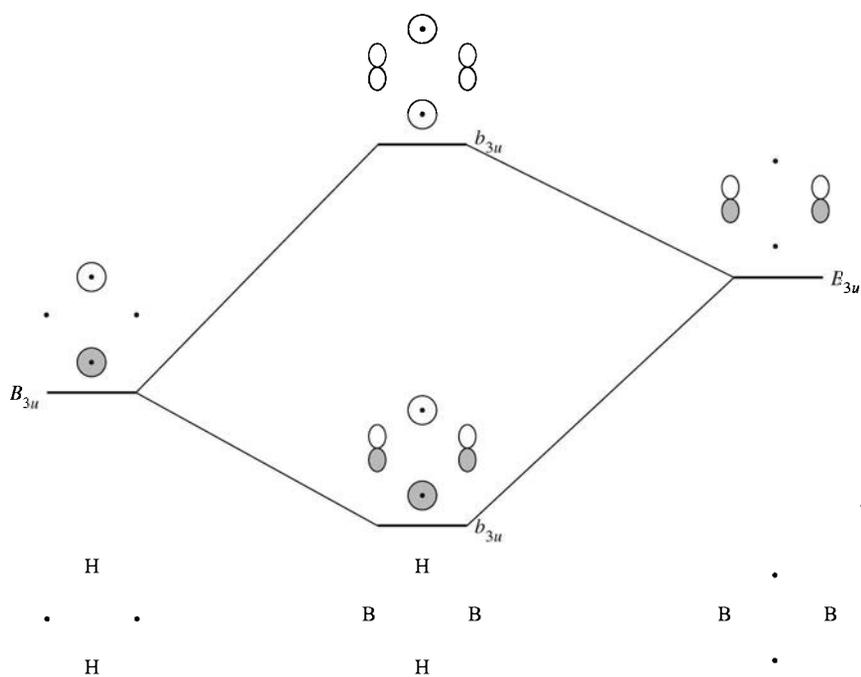


الشكل 11-8 مدارات المجموعة للدايبورين

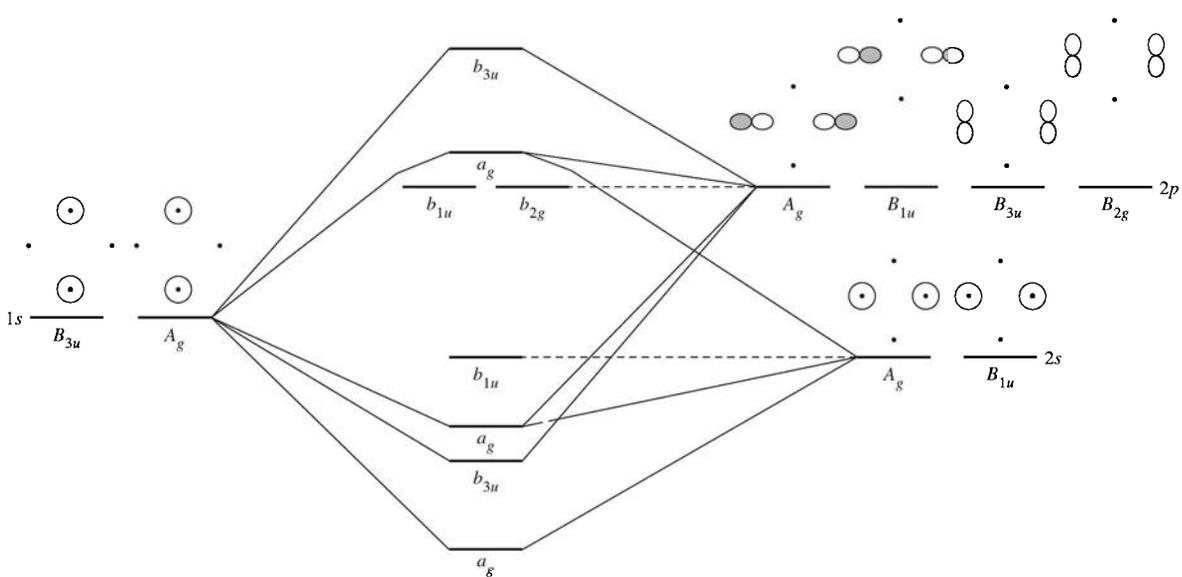
مع فصوص من إشارة متعاكسة وواحدة من مدارات المجموعة للبورون المستمدة من مدارات p_x الذرية. تصبح النتائج، مدارين جزيئيين من تماثل b_{3u} كما هو موضح في الشكل 8-12؛ واحد رابطة، وآخر نابذ للارتباط. يعدّ المدار الرابطة مع الفصوص من أعلى وأسفل الجسور B—H—B، أحد المدارات المسؤولة أساساً عن استقرار هذه الجسور.

تحتوي مدارات المجموعة للهيدروجين الأخرى تماثل A_g . ويمتلك البورون مجموعتي مدارات من تماثل A_g : واحدة مستمدة من مدارات p_z ، والأخرى مستمدة من مدارات s . تحوي كل من مدارات المجموعة الثلاثة طاقة مشابهة. وتصبح نتيجة تآثرات A_g تشكيل ثلاثة مدارات جزيئية: الأول قوي الرابطة والثاني ضعيف الرابطة، والثالث نابذ للارتباط¹⁴. (لا تشارك مدارات المجموعة للبورون الأخرى، مع تماثل B_{1u} و B_{2g} ، في التآثر مع الهيدروجين المجسرة). هذه التأثيرات ملخصة في الشكل 8-13.¹⁵ وعلى النقيض من النموذج البسيط (رابطتان من نوع ثلاثية المركز، ثنائية الإلكترون)، فإن مدارات الرابطة الثلاثة تقوم بدور مهم في الانضمام إلى ذرات البورون عن طريق جسور الهيدرايد؛ اثنان من تماثل a_g وواحد من تماثل b_{3u} . الشكل 8-14 يوضح أشكالاً من هذه المدارات.

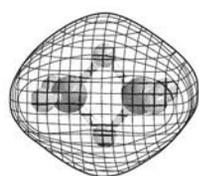
¹⁴ يمتلك أحد مدارات المجموعة على الهيدروجين الطرفية تماثل A_g أيضاً. يؤثر التآثر بين مدارات المجموعة هذه مع مدارات أخرى من تماثل A_g في شكل المدارات الجزيئية b_g وطاقتها، وهذا موضح في الشكل 8-12، في حين يولد مدار رابع مدار b_g جزيئياً نابذ للارتباط (لا يظهر في الشكل).
¹⁵ لا يظهر هذا الشكل التأثيرات مع ذرات الهيدروجين الطرفية. تحوي ذرة طرفية واحدة مجموعة مدارات ذات تماثل B_{1u} ، وبالتالي، تتأثر مع مدارات المجموعة للبورون، مما يسفر عن مدارات جزيئية ليست نابذ للارتباط.



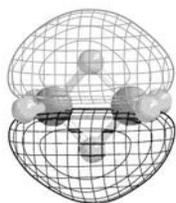
الشكل 12-8 تأثيرات مدار B_{3u} في الدايبورين



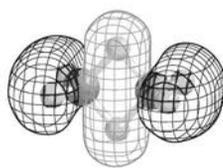
الشكل 13-8 تأثيرات المدارات المُجسّرة في الدايبورين



a_g
الأقل طاقة

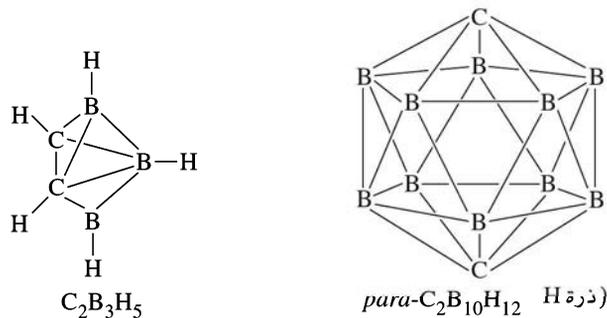
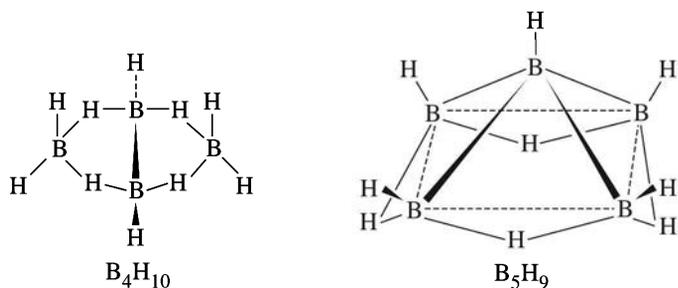


b_{3u}

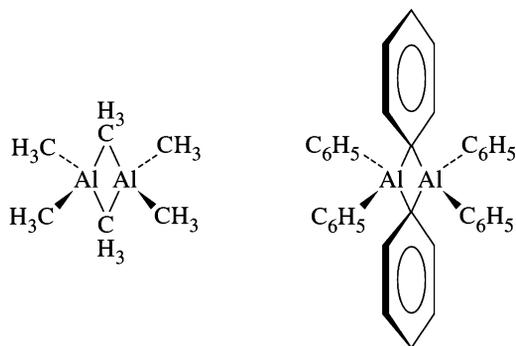


a_g

الشكل 14-8 مدارات الرابطة المشتركة في جسر الهيدروجين في الدايبورين.



الشكل 15-8 بورينات، كاربورينات، ومركبات ألنيوم مُجسّرة .



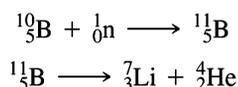
تظهر ذرات مماثلة من الهيدروجين المُجسّرة في بورينات أخرى كثيرة، وكذلك تظهر في الكربورينات carboranes، التي تحتوي على كل من ذرات البورون والكربون مرتبة في عناقيد clusters. وبالإضافة إلى ذلك تظهر الهيدروجينات المُجسّرة، ومجموعة ألكيل كثيراً في كيمياء الألومنيوم. ترد بعض الأمثلة من هذه المركبات في الشكل 15-8.

تعدّ البورينات، والكربورينات، والمركبات، ذات الصلة أيضاً ذات اهتمام في مجال كيمياء العناقيد، أي كيمياء المركبات التي تحتوي على روابط فلز-فلز. وستناقش الرابطة في هذه المركبات، ومقارنتها مع الرابطة في المركبات المنقودية للفلزات الانتقالية في الفصل 15.

يوجد للبورون نظيران مستقرّان: ^{10}B (ذو الوفرة 80.4%)، و ^{11}B (19.6%). و ^{10}B الذي يمتلك امتصاصاً عالياً جداً للنيوترونات خلال المقطع (وهو ممتص جيد للنيوترونات). وقد تم تطوير هذه الخاصية لتستخدم في معالجة الأورام السرطانية في عملية تسمى علاج التقاط نيوترونات البورون boron neutron capture therapy (BNCT)¹⁶. إن المركبات التي تحتوي على البورون تنجذب بقوة نحو مواقع الأورام السرطانية أكثر من انجذابها نحو المواقع السليمة، ويمكن أن تُشع بحزم من النيوترونات.

¹⁶M. F. Hawthorne, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1993, 32, 950

ينبعث من الحذف النووي اللاحق جسيمات عالية الطاقة: ${}^7_3\text{Li}$ ، ${}^4_2\text{He}$ (جسيمات ألفا)، والتي قد تقتل النسيج السرطاني المجاور:

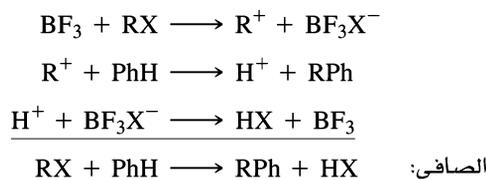


يعدّ تطوير كواشف تحتوي على البورون قادرة على انتقاء الأنسجة السرطانية لقتلها، ومتجنباً في الوقت نفسه الأنسجة السليمة تحدياً للكيميائيين. حيث جرت عدة محاولات لتحقيق هذا الغرض ومواجهة هذا التحدي¹⁷.

2-5-8 الكيمياء الأخرى لعناصر المجموعة 13 (IIIA)

تشكل العناصر في هذه المجموعة، خصوصاً البورون والألومنيوم، حمض لويس ثلاثية التناسق، قادرة على قبول زوج إلكترونات، وزيادة في عدد التناسق. ويُعد البورون ثلاثي الهاليد، BX_3 ، من بعض أحماض لويس الأكثر شيوعاً. تعد هذه المركبات أحادية الجزيء (على عكس الدايبورين، B_2H_6 ، وهاليدات الألمنيوم، Al_2X_6) كما وتعدّ جزيئات مستوية لها روابط π مهمة كما نوقش في القسم 3-1-4. كما أنها تقبل زوج إلكترونات من أيون هاليد لتكوّن أيونات التتراهالوبورات BX_4^- ، tetrahaloborate، من خلال دورها كحمض لويس. وقد تمت مناقشة سلوك حمض لويس لهذه المركبات في الفصل 6.

يمكن لهاليدات البورون أيضاً أن تتصرف كمستقبلات لأيون الهاليد عندما تستخدم بوصفها عوامل مساعدة- على سبيل المثال في ألكلة فريدل-كرافت Friedel-Crafts alkylation للمواد الهيدروكربونية الأروماتية:



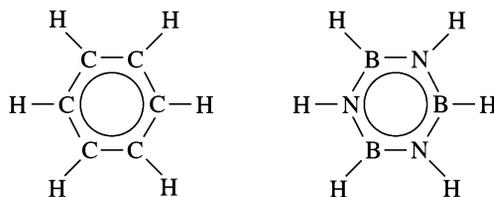
تزداد الطبيعة الفلزية لعناصر المجموعة 13 (IIIA) عندما يتدرج من أعلى المجموعة إلى أسفلها. يكون كل من الألومنيوم، والجاليوم، والإنديوم، والثاليوم، عادة الأيونات +3 من فقدان إلكترون التكافؤ في p ، وكلا الإلكتروني التكافؤ في s . يكون الثاليوم أيضاً أيون +1 بسبب فقدان الإلكترون في p ، والاحتفاظ بالإلكترونين في s . نواجه هنا أول حالة نصادفها من تأثير الزوج الخامل **inert pair effect**، حيث يمتلك الفلز حالة تأكسد أقل بـ 2 من عدد المجموعة الأميركية التقليدية. فعلى سبيل المثال، يوجد الرصاص في المجموعة IVA وفقاً لنظام الترقيم التقليدي (المجموعة 14 في النظام IUPAC) وله أيون +2، فضلاً عن أيون +4. ويرجع هذا التأثير عادة لاستقرار التوزيع الإلكتروني مع الغلف الفرعية الممتلئة تماماً. في تأثير الزوج الخامل، يفقد الفلز الإلكترونات في المدار p جميعها الموجودة في الغلاف الفرعي الأبعد، مما يسفر عن شغل الغلاف الفرعي s^2 ؛ يبدو زوج الإلكترونات في s "خاملاً" نسبياً وأقل سهولة في إزالتها. الأسباب الفعلية لهذا التأثير أكثر تعقيداً من وصفنا لها هنا.¹⁸

يمكن للمتماويات بين المجموعة الرئيسية والكيمياء العضوية أن تكون مفيدة. البورازين (الملقب بـ «البنزين غير العضوي»)، $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ واحدٌ من أشهر هذه الموازاة بين جزيء البنزين العضوي والشبيه الإلكتروني isoelectronic له. بعض أوجه التشابه في الخواص الفيزيائية بينهما مبين في الجدول 6-8.

¹⁷ انظر المرجع S. B. Kahl and J. Li, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 3878. والمراجع الأخرى المذكورة فيه.

¹⁸ انظر، على سبيل المثال، N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, pp. 255-256.

الجدول 6-8 البنزين والبورازين



الخاصية	بنزين	بورازين
درجة الانصهار (°C)	6	-57
درجة الغليان (°C)	80	55
الكثافة (g cm ⁻³) (l)	0.81	0.81
التوتر السطحي (N m ⁻¹) (l)	0.0310	0.0311
عزم القطب	0	0
المسافة بين الأنوية في الحلقة (pm)	142	144
المسافة بين الأنوية روابط للـ H (pm)	C—H: 108	B—H: 120 N—H: 102

المصدر: البيانات من N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984 p.238.

ملاحظة: أ عند درجة الانصهار.

تعدّ كيميائ هذين المركبين مختلفة إلى حد بعيد على الرغم من هذه المقارنة. في البورازين، يضيف الفرق في الكهروسلبية بين البورون (2.051) والنيتروجين (3.066) قطبية كبيرة لروابط B—N، ويجعل الجزيء أكثر عرضة للهجوم من قبل النيوكليوفيلات nucleophiles (على البورون الأكثر موجبية) والإلكتروفييلات electrophiles (على النيتروجين الأكثر سالبية) مقارنة مع البنزين.

ما زال الاهتمام منصباً على موازيات البنزين مع الحلقات شبيهة الإلكترونات غير العضوية. بعض الأمثلة على ذلك التقارير عن البورافوسفاينزين boraphosphabenzene (التي تحتوي على حلقات B₃P₃)¹⁹ و [Al₃N₃((CH₃)₂AIN(2,6-diisopropylphenyl))₃]²⁰.

يظهر موازٍ آخر مثير للاهتمام بين كيميائ البورون، والنيتروجين، وكيميائ الكربون وهو نترسيد البورون BN، boron nitride. مثل الكربون (البند 6-8)، يوجد البورون نترسيد في شكل شبيه لكل من الماس والجرافيت. ففي الشكل الشبيه بالماس (مكعب)، تتناسق ذرات النيتروجين جميعها على رباعي الأوجه بواسطة أربع ذرات بورون، وكل ذرة بورون، بواسطة أربع ذرات نيتروجين. وكما هو الحال في الماس، يعطي مثل هذا التناسق صلابة عالية للشكل، ويجعل BN مماثلاً لصلابة الماس. وأما في الشكل السداسي شبيه الجرافيت، فإن BN تظهر أيضاً في أنظمة حلقة متداخلة ممتدة. ومع ذلك، فإن إلكترونات π غير المحلية تكون أقل كثيراً في هذا الشكل، على عكس الجرافيت، وتكون BN السداسية ضعيفة التوصيلية. وكما هو الحال بالنسبة للماس؛ الأفسى ذي الشكل الأكثر كثافة (مكعب) يمكن أن تتكوّن BN السداسية من الشكل الأقل كثافة (سداسي) تحت ضغوط عالية.

6-8 1-6-8 العناصر

المجموعة 14 (IVA)

تظهر عناصر هذه المجموعة تدرجاً في الخواص من اللافلزية، والكربون، إلى فلزات القصدير tin والرصاص، مع عناصر متخللة تظهر سلوك شبه الفلزات. كان الكربون معروفاً منذ عصور ما قبل التاريخ بالفحم charcoal والناتج من الاحتراق الجزيئي للمواد العضوية. وفي التاريخ القديم، تم تمييز الماس كأحد الأحجار الكريمة الثمينة لآلاف السنين. ولكن لم يتم التعرف إلى الكربون باعتباره عنصراً كيميائياً حتى أواخر القرن الثامن عشر.

¹⁹H. V. R. Dias and P. P. Power, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1987**, 26, 1270; *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 144

²⁰K.M. Waggoner, H. Hope, and P. P. Power, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1988**, 27, 1699

ولقد استخدمت الأدوات المصنوعة من الصوان (في المقام الأول SiO_2) في العصر الحجري. ومع ذلك لم يكن السليكون الحر معزولاً حتى عام 1823، عندما حصل عليه ج. ج. بيرتسيلوس J. J. Berzelius عن طريق اختزال K_2SiF_6 بالبوتاسيوم. وقد عُرف القصدير والرصاص منذ العصور القديمة. وكان من بين الاستخدامات الرئيسية في وقت مبكر للقصدير توليفه مع النحاس في سبيكة البرونز؛ وتُأرّخ الأسلحة والأدوات التي تحتوي على البرونز إلى أكثر من 5000 سنة. كان قدماء المصريين يستخدمون الرصاص في طلاء الزجاج والفخار، كما استخدم من قبل الرومان في أعمال السباكة وأغراض أخرى. وأما في العقود الأخيرة، فقد اكتسبت الآثار السامة للرصاص ومركباته في البيئة اهتماماً متزايداً، وأدت إلى فرض قيود على استخدام مركباته -على سبيل المثال، في الأصباغ، والدهانات، وفي مضافات البنزين، في المقام الأول رباعي إيثيل الرصاص tetraethyllead، $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$. كان الجرمانيوم العنصر "المفقود" لعدد من السنوات. تتبأ مندليف بدقة الخواص هذا العنصر غير المعروفة آنذاك في 1871 ("إيكا السيليكون" "eka-silicon") وبقي كذلك حتى عام 1886 عندما اكتشفه س. أ. وينكلر C. A. Winkler. تم تلخيص الخواص عناصر المجموعة 14 (IVA) في الجدول 7-8.

الجدول 7-8
خواص عناصر المجموعة 14 (IVA)

العنصر	طاقة التأين (kJ mol^{-1})	الألفة الإلكترونية (kJ mol^{-1})	درجة الانصهار ($^{\circ}\text{C}$)	درجة الغليان ($^{\circ}\text{C}$)	الكهروسلبية
C	1086	122	4100	أ	2.544
Si	786	134	1420	ب	1.916
Ge	762	120	945		1.994
Sn	709	120	232		1.824
Pb	716	35	327		1.854

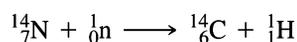
المصدر: راجع الجدول 3-8.

ملاحظات: أ يتسامى.

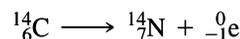
ب قيمة تقريبية

على الرغم من وجود الكربون في المقام الأول بالنظير ^{12}C (والذي كتلته الذرية بمنزلة أساس للنظام الحديث للكتلة الذرية)، إلا إن هنالك نظيرين آخرين؛ ^{13}C و ^{14}C مهمين كذلك، حيث لـ ^{13}C الذي لديه الوفرة الطبيعية 1.11% غزلاً نووياً يساوي $\frac{1}{2}$ ، على النقيض من ^{12}C الذي غزله النووي صفر. وهذا يعني أنه على الرغم من أن ظهور ^{13}C ليس سوى حوالي جزء واحد من 90 جزءاً طبيعياً من الكربون، إلا أنه يمكن استخدامه كأساس لمشاهدات الطنين المغناطيسي النووي NMR لتوصيف المركبات المحتوية على الكربون. مع ظهور تكنولوجيا تحويل فوريير Fourier، أصبحت ^{13}C NMR أداة قيمة في مجال الكيمياء العضوية وغير العضوية على حد سواء. وسنبين استخدامات ^{13}C NMR في الكيمياء العضوية في الفصل 13.

يتكون ^{14}C في الغلاف الجوي من النيتروجين بواسطة النيوترونات الحرارية من عمل الأشعة الكونية:



ويتكون ^{14}C من هذا التفاعل بكميات صغيرة نسبياً (حوالي 1.2×10^{-10} % من الكربون في الغلاف الجوي)؛ ويندمج في أنسجة النبات والحيوان بواسطة العمليات البيولوجية. وعندما يموت النبات أو الحيوان، تتوقف عملية تبادل الكربون مع البيئة عن طريق التنفس وغيرها من العمليات البيولوجية، وينحصر ^{14}C فعلياً في نظامها. ومع ذلك، يضمحل ^{14}C عن طريق انبعاث بيتا، مع عمر النصف 5730 سنة:



ولذلك يمكن تحديد إلى أي مدى قد اضمحل هذا النظير من خلال قياس الكمية المتبقية منه، وبالتالي تحديد الوقت الذي انقضى منذ اختفائه، حيث يسمى هذا "تعيين التاريخ بالكربون الإشعاعي radiocarbon dating". وقد

استخدم هذه الإجراء لتقدير أعمار عينات أثرية عديدة، منها البقايا المصرية، والفحم من نيران المخيمات في وقت مبكر، وكفن تورين Shroud of Turin.

مثال

ما الجزء المتبقي من ^{14}C في عينة عمرها 50,000 سنة؟

هذا يكافئ $8.73 = 50,000 / 5730$ عمر النصف. لتفاعلات من الدرجة الأولى (مثل الاضمحلال الإشعاعي)، تقل الكمية الابتدائية إلى النصف خلال كل عمر النصف، لذلك يصبح الجزء المتبقي هو:

$$\left(\frac{1}{2}\right)^{8.73} = 2.36 \times 10^{-3}$$

تمرين 1-8

ما عمر عينة فحم من موقع أثري يحتوي على جزء متبقٍ من ^{14}C يساوي 33.5×10^{-2} ؟

لقد شوهد الكربون في المقام الأول في متآصلتين؛ الماس والجرافيت حتى عام 1985. شكل الماس صلب جداً، تعود صلابة الماس إلى وجود ذرة محاطة بأربع ذرات أخرى في بناء رباعي الأوجه وهيكل تكعيبي؛ لذا فهو أقسى المواد الموجودة في الطبيعة جميعها. أما الجرافيت، فيتألف من طبقات من حلقات سداسية متلاحمة الأطراف من ذرات الكربون. يمكن أن ينظر لذرات الكربون في هذه الطبقات باعتبارها ذات تهجين sp^2 . وما تبقى فهي مدارات غير مهجنة متعامدة على الطبقات وتشارك في رابطة π ممتدة، مع كثافة π إلكترونية غير محلية عبر الطبقات. ونظراً للتأثرات الضعيفة نسبياً بين الطبقات، فإن الطبقات تصبح حرة في الانزلاق عن بعضها بعضاً، ويكون لإلكترونات π حرية التحرك داخل كل طبقة، مما يجعل الجرافيت مادة مناسبة لأغراض التشحيم، وفي الموصلات الكهربائية كذلك. يُظهر الشكل 8-16 أشكال الماس والجرافيت، ويرد في الجدول 8-8 أهم الخواص الفيزيائية.

الجدول 8-8

الخواص الفيزيائية للماس والجرافيت

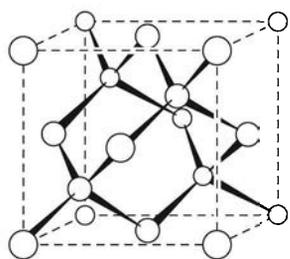
الخاصية	الماس	الجرافيت
الكثافة (g cm^{-3})	3.513	2.260
المقومة الكهربائية (Ωm)	10^{11}	1.375×10^{-5}
الأنتروبي المولارية المعيارية ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	2.377	5.740
C_p عند درجة حرارة 25°C ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	6.113	8.527
طول رابطة C-C (pm)	154.4	141.5 (خلال طبقة) 335.4 (بين الطبقات)

المصدر: J. Elmsley, *The Elements*, Oxford University Press, New York, 1989, p. 44.

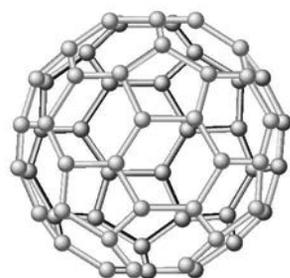
يكون الجرافيت في درجة حرارة الغرفة الشكل الأكثر استقراراً من خلال الديناميكا الحرارية. ومع ذلك فإن كثافة الماس أكبر من كثافة الجرافيت كثيراً، ويمكن تحويل الجرافيت إلى الماس تحت ضغط عالٍ جداً (وتستخدم أيضاً درجة حرارة عالية و مواد حفازة فلزية مصهورة لتسهيل هذا التحويل). ومنذ نجاح أول عملية تحضير للماس من الجرافيت في منتصف الخمسينيات، تطور تصنيع الماس الصناعي سريعاً، وينتج الآن صناعياً ما يقرب من نصف أنواع الماس الصناعي الموجود.

تقوم طبقة رقيقة من الهيدروجين الرابط على سطح الماس بتخفيف معامل الاحتكاك للسطح كثيراً مقارنة بسطح الماس النقي؛ لأن سطح الماس النقي يوفر مواقع لارتباط الجزيئات-الروابط التي يجب كسرها في السطوح لتكون قادرة على الانزلاق بعضها على بعض²¹.

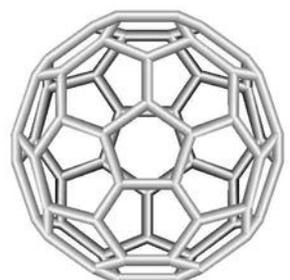
²¹R. J. A. van den Oetelaar and C. F. J. Flipse, *Surf: Sci.*, 1997, 384, L828.



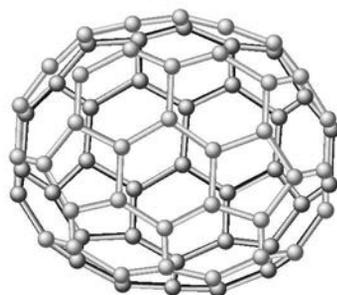
الماس



C₆₀



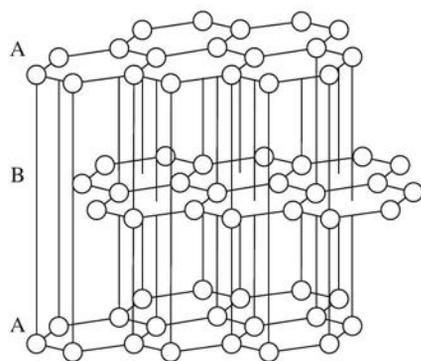
منظر سفلي C₆₀



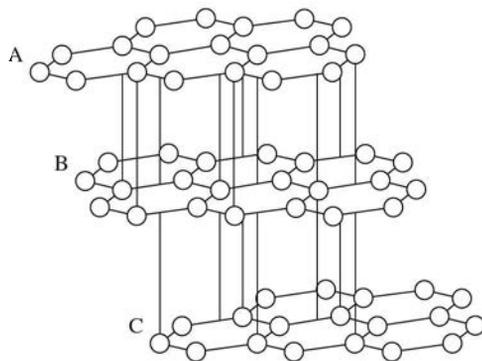
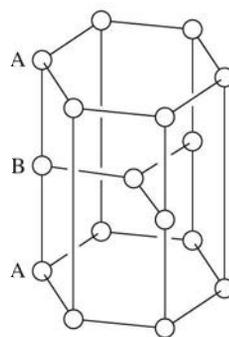
C₇₀



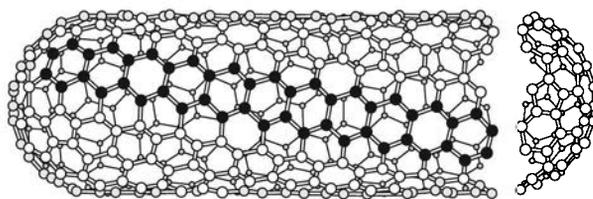
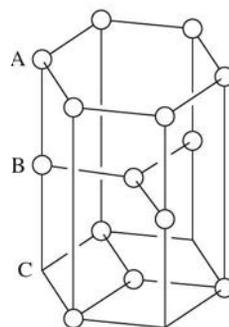
C₂₀



α-جرافيت



β-جرافيت



أنبوب كربوني ثانوي

الأنابيب النانوية Nanotubes. إذا كانت أطراف الأنابيب النانوية غير مغطاة كما هو مبين في الشكل 8-16، فإن النتيجة هي أنبوب مجوف من أبعاد صغيرة جداً. تم تحضير هذه الأنابيب النانوية بكل من جدار واحد ومتعدد الجدران (تراكم طبقات متعددة على السطح الخارجي للأنبوب الأقرب داخلياً). أحد أهم التطبيقات الواعدة المحتملة لمثل هذه الأشكال هو في صناعة الإلكترونيات. لقد تم القيام بعمل واسع النطاق لوضع أساليب لبناء دوائر حاسوبية تستخدم أنابيب الكربون النانوية، وقد ورد ذكر الأنابيب النانوية بوصفه بديلاً أبرز ليحل محل السيليكون عند التوصل إلى حدود الحجم الصغير لرقائق السيليكون.²⁹

الأنابيب الميجاوية Megatubes. إن قطر هذه الأنابيب أوسع من قطر الأنابيب النانوية، ويمكن أن تحضر بسمك جدران مختلفة. ويمكن - كاحتمال - استخدامها لنقل مجموعة متنوعة من الجزيئات من مختلف الأحجام.³⁰

البوليمرات. ذكر البوليمر المتوازي السطوح المعينة من C_{60} المبين في الشكل 8-17 (أ) ليكون بمنزلة فرّومغناطيس في درجة حرارة الغرفة، وأعلى منها.³¹ كما تم ذكر البوليمرات ذات السلاسل الخطية.³²

نانو "البصل" Nano "onions." تكون على شكل جسيمات كروية تستند إلى طبقات متعددة من الكربون المحيط ب C_{60} أو غيره من الفوليرين. أحد الاستخدامات المقترحة له في مواد التشعيم.³³

أشكال مرتبطة أخرى. تشمل هذه المجموعة حلقات الفوليرين،³⁴ المرتبط "الكرة-والسلسلة ball-and-chain" ثنائية الوحدات،³⁵ ومجموعة متنوعة متزايدة من الأشكال الأخرى. يبين الشكل 8-17 أمثلة عليها.

يُعد C_{20} أصغر أنواع الفوليرين (الشكل 8-16)، يحضّر عن طريق استبدال ذرات الهيدروجين من الدوديكاهايدران dodecahedrane، $C_{20}H_{20}$ ، بذرات بروم، تليها إزالة ذرات البروم debromination.³⁶

تم التعرف إلى أشكال أخرى من الكربون تنطوي على سلاسل طويلة من $-C \equiv C - C \equiv C - C \equiv C -$ في الطبيعة. كما أنها قد تحضر من الجرافيت في درجات حرارة وضغوط عالية.

يتبلور السليكون والجرمانيوم على شكل الماس. ومع ذلك فإن روابطهما التساهمية أضعف من الكربون إلى حد ما نتيجة لتداخل المدارات الأقل كفاءة. تؤدي هذه الروابط الضعيفة إلى انخفاض درجات الانصهار للسليكون ($1420^\circ C$) للسليكون و $945^\circ C$ للجرمانيوم، مقارنة مع $4100^\circ C$ للماس، وزيادة الفاعلية الكيميائية. كما يعدّ كل من السليكون والجرمانيوم من أشباه الموصلات. وقد تم وصفهما في الفصل 7.

من ناحية أخرى، للتصدير متآصلتان: أ- شكل الماس (α) وهو أكثر استقراراً تحت $13.2^\circ C$ ب- شكل فلزي (β) أكثر استقراراً عند درجات الحرارة المرتفعة.³⁷ أما الرصاص فهو فلزي بصورة تامة، وهو من بين الفلزات ذات الكثافة الأكبر، كما أنه أكثر الفلزات سمية.

²⁹V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, and P. Avouris, *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 453.

³⁰D. R. Mitchell, R. M. Brown, Jr., T. L. Spires, D. K. Romanovicz, and R. J. Lagow, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 2751.

³¹T. L. Makarova, B. Sundqvist, R. Hahne, P. Esquinazi, Y. Kopelevich, P. Scharff, V. A. Davydov L. S. Kashevarova, and A. V. Rakhmanina, *Nature (London)*, **2001**, *413*, 716; *Chem. Eng. News*, **2001**, *79*, 10.

³²H. Brumm, E. Peters, and M. Jansen, *Angew. Chem., Int., Ed.*, **2001**, *40*, 2069.

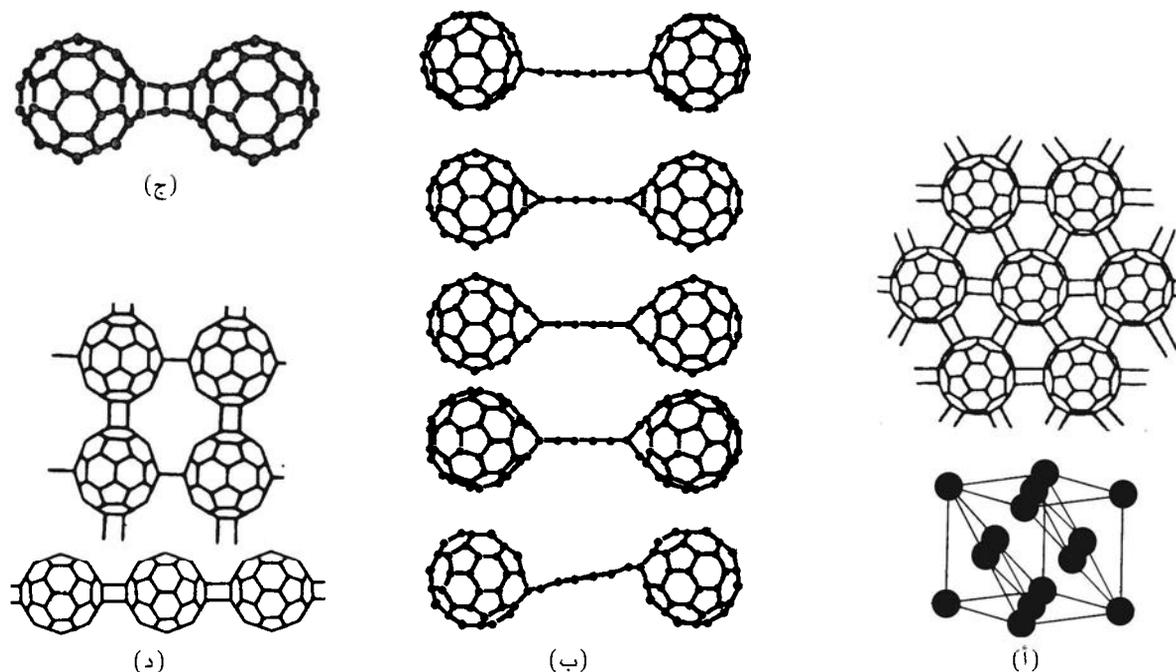
³³Y. Sano, H. Wang, M. Chhowalla, I. Alexandrou, and G. A. J. Amaratunga, *Nature (London)*, **2001**, *414*, 506.

³⁴Y. Li, Y. Huang, S. Du, and R. Liu, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *335*, 524.

³⁵A. A. Shvartsburg, R. R. Hudgins, R. Gutierrez, G. Jungnickel, T. Frauenheim, K. A. Jackson, and M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 5275.

³⁶H. Prinzbach, A. Weller, P. Landenberger, F. Wahl, J. Wörth, L. T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano, and B. Issendorff, *Nature (London)*, **2000**, *407*, 60.

³⁷هذه الأشكال لا تشابه أشكال الجرافيت α و β (الشكل 8-16).



الشكل 17-8 بوليمرات من C_{60} . (أ) البوليمر المتوازي السطوح المعينة. (ب) ثنائي الجزيء كرة وسلسلة. من أعلى إلى أسفل،

sp ، مغلق- sp^2 66، مفتوح- sp^2 56، مفتوح- sp^2 66، في هيئة مشوهة. (ج) ثنائي مغلق-66 [2 + 2] متشكلة لل- C_{122} . (د) سلاسل أخرى خطية

وموصولة. يدل الوسمان 56 و 66 أن الروابط للكربون المشتركة للحلقتين الخماسية والسداسية وحلقتين سداسيتين، على التوالي. [(أ) و (د) من M. Núñez-Tegueiro.

(ب)؛ (ب) 278، 74، 1995، *Phys. Rev. Lett.*، L. Marques، J. L. Hodeau، O. Béthoux، and M. Penoux، (ج) من A. A. Shvartsburg، R. R. Hudgins، R.

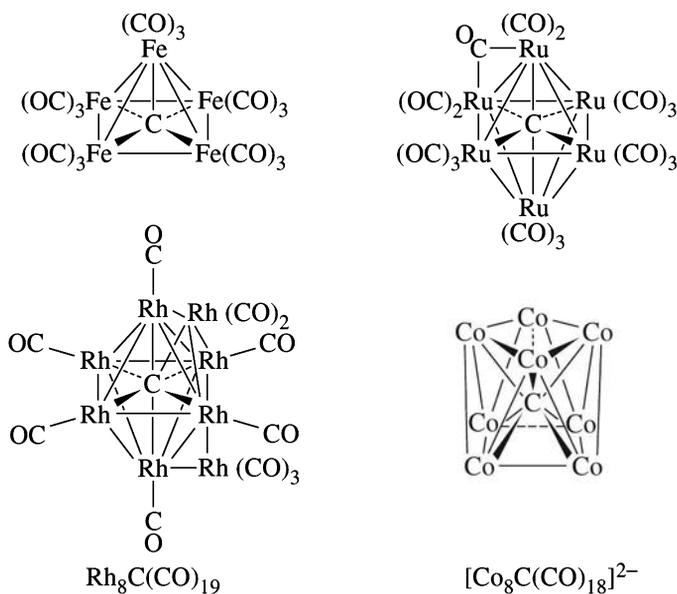
Gutierrez، G. Jungnickel، T. Frauenheim، K. A. Jackson، and M. F. Jarrold، *J. Phys. Chem. A*، 1999، 103، 5275. استنسخت بإذن.

2-6-8 المركبات

هناك اعتقاد غير صحيح يشير إلى أن الكربون يمكن - في معظم الحالات - أن يعطي عدد التناسق أربعة. وعلى الرغم من أن الكربون يرتبط بأربع ذرات أو أقل في الغالبية العظمى من مركباته، فإن العديد من الأمثلة المعروفة الآن يكون عدد تناسق الكربون فيها 5، أو 6، أو أكثر. إن التناسق خمسة للكربون أكثر شيوعاً في الواقع، حيث إن الميثيل وغيره من المجموعات غالباً ما تشكل جسوراً بين ذرتي فلز، كما هو الحال في $Al_2(CH_3)_6$ (انظر الشكل 8-15). بل إن هناك أدلة كبيرة لوجود تناسق خمسة في أيون الميثان CH_5^+ ³⁸. تحتوي العديد من المركبات العضو فلزية العنقودية على ذرات كربون محاطة بمتعددات الأوجه من ذرات الفلز. مثل هذه المركبات، تعين غالباً بعناقيد الكريبد، وستناقش في الفصل 15. يظهر الشكل 8-18 أمثلة على ذرات كربون أعداد تناسقها 5، 6، 7، و 8.

يعد أول وثاني أكسيد الكربون، غازين عديمي اللون والرائحة، وهما أكثر أكاسيد الكربون شهرة. ويُعد أول أكسيد الكربون نادراً من نوعه، فهو مركب مستقر، ولا يمتلك الكربون فيه سوى ثلاثة روابط فقط. وهو شديد السمية، كما أنه يشكل معقداً أحمر اللون زاهياً مع الحديد في الهيموجلوبين الذي له قابلية أكبر لـ CO من O_2 . كما هو موضح في الفصل 5، يتركز المدار الجزيئي الممتلئ الأعلى لأول أكسيد الكربون على ذرة الكربون؛ وهذا يوفر للجزيء فرصة للتفاعل بقوة مع مجموعة متنوعة من ذرات الفلز التي بدورها يمكن أن تمنح كثافة إلكترونية خلال مدارات d إلى مدارات π^* فارغة على CO (المدارات الجزيئية الفارغة الأدنى). وسوف توصف تفاصيل مثل هذه التأثيرات على نحو أوفى في الفصل 13.

³⁸G. A. Olah and G. Rasul, *Acc. Chem. Res.*, 1997, 30, 245.



غير موضوح : ثماني COs
مُجسّرة لحواف متعددة الوجوه

الـ COs غير موضوحه: واحدة
على كل ذرة كوبالت ، عشرة مُجسّرة
لحواف متعددة الوجوه

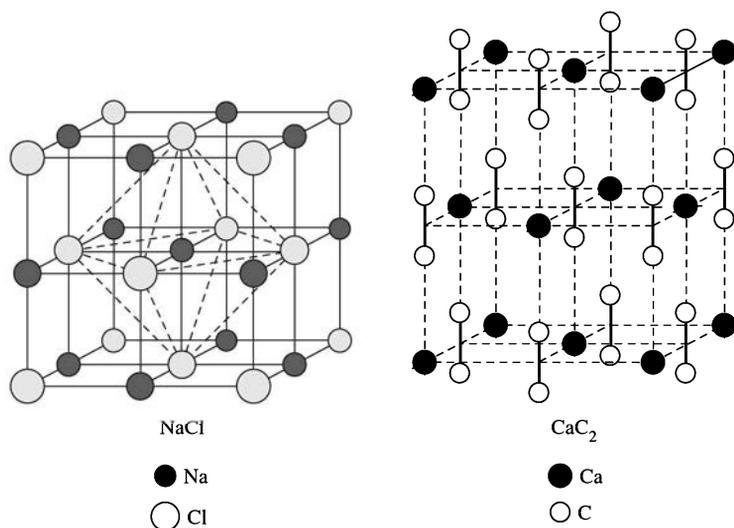
الشكل 8-18 أعداد التناسق العالية للكربون

أما ثاني أكسيد الكربون فهو مألوف؛ لأنه واحدٌ من مكونات الغلاف الجوي للأرض (على الرغم من ترتيبه الخامس في الوفرة فقط، بعد النيتروجين، والأكسجين، والأرجون، وبخار الماء) وكناتج للتنفس، والاحتراق، والعمليات الطبيعية والصناعية الأخرى. وقد كان أول مكوّن غازي يعزل من الهواء؛ حيث عزل جوزيف بلاك Black Joseph "الهواء الثابت" في العام 1752. وفي الآونة الأخيرة حظي ثاني أكسيد الكربون بالاهتمام الدولي؛ بسبب دوره في تأثير "البيت الأخضر" وإمكانات الاحتباس الحراري في الغلاف الجوي وغيرها من الآثار المناخية نتيجة زيادة في وفرة الـ CO_2 . وبسبب طاقات مستويات الاهتزاز في ثاني أكسيد الكربون، فإنها تمتص كمية كبيرة من الطاقة الحرارية، وبالتالي، تكون بمنزلة نوع من الغطاء الجوي. ومنذ بداية الثورة الصناعية، ازداد تركيز ثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي زيادة كبيرة، وستستمر هذه الزيادة إلى أجل غير مسمى ما لم تحدث تغييرات سياسية كبرى من الدول الصناعية، حيث كانت البداية في انتهاج سياسات للحدّ من تأثير غازات البيت الأخضر في مؤتمر دولي عقد في كيوتو، اليابان، في عام 1997. يصعب التنبؤ بالآثار المترتبة على الزيادة المستمرة في CO_2 في الغلاف الجوي؛ لذا تعدّ ديناميكيات الغلاف الجوي غاية في التعقيد، والتبادلات المشتركة بين تكوينات الغلاف الجوي، والنشاط البشري، والمحيطات، والدورات الشمسية، وعوامل أخرى لم يتم فهمها جيدا بعد.

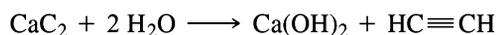
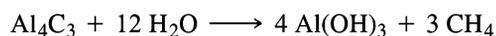
وعلى الرغم من وجود شكلين شائعين لعنصر الكربون، فإن الكربون يشكّل أنيونات عدة، وخصوصاً عند جمعه مع معظم الفلزات الكهروموجبة. يوجد في هذه المركبات، (تدعى بشكل جماعي الكرييدات carbides)، قدر كبير من الرابطة التساهمية وكذلك الأيونية، مع نسبة من كل منهما تبعاً لنوع الفلز. وفيما يلي أفضل أيونات الكرييد الموصوفة.

الأيون	الاسم الشائع	الاسم النظامي	مثال	الناتج الرئيس للتميّه
C^{4-}	Carbide or methanide	Carbide	Al_4C_3	CH_4
C_2^{2-}	Acetylide	Dicarbide (2-)	CaC_2	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
C_3^{4-}		Tricarbide (4-)	Mg_2C_3	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$

ملاحظة: هذا هو المركب الحر المعروف المحتوي على أيون C_3^{4-} .

الشكل 19-8 الأشكال البلورية لـ NaCl و CaC₂.

هذه الكريبيدات، كما هو مبين، تحرر جزيئات عضوية عند تفاعلها مع الماء. على سبيل المثال،



يعدُّ كربيد الكالسيوم، CaC₂ أهم الكريبيدات الفلزية. وتشبه بلورته شكل بلورة NaCl، مع مقياس متوازية من C₂²⁻، كما هو مبين في الشكل 19-8. قبل أن تصبح الغازات المضغوطة متاحة بسهولة، كان يشيع استخدام كربيد الكالسيوم كمصدر للأستيلين لأعمال الإضاءة واللحام؛ حيث كانت مصابيح الكربيد تستعمل كأضواء أمامية للسيارات في وقت مبكر.

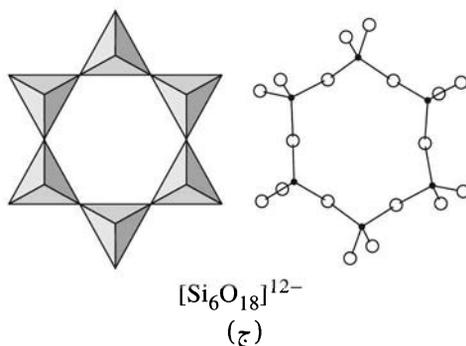
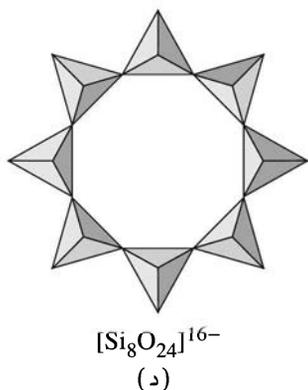
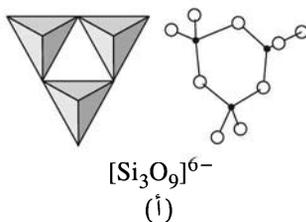
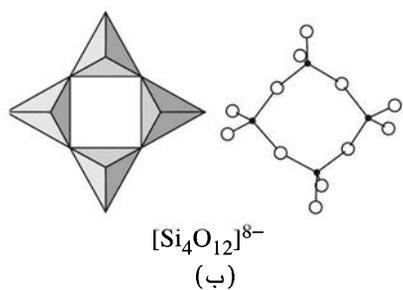
قد يبدو من المستغرب أن الكربون، مع مجموعة واسعة من الملايين من المركبات الحرفية، ليس العنصر الأكثر وفرة في هذه المجموعة. حيث يعدُّ السليكون العنصر الأكثر وفرة على الأرض من عناصر مجموعة 14 (IVA)، والذي يضم 27% من القشرة الأرضية (بحسب الكتلة)، والثاني في الوفرة (بعد الأكسجين)؛ ويكون الكربون في المرتبة السابعة عشرة في الوفرة. يكتسب السليكون، مع خواصه شبه الفلزية، أهمية بالغة في صناعة أشباه الموصلات، وله تطبيقات واسعة في مجالات مثل أجهزة الحاسوب، وجمع الطاقة الشمسية.

في الطبيعة، يوجد السليكون مجموعاً مع الأكسجين على وجه الحصر تقريباً، مع العديد من الفلزات التي تحتوي على مقياس شكلية من SiO₄ رباعي الأوجه. ويوجد ثاني أكسيد السليكون، SiO₂، في مجموعة متنوعة من الأشكال في الطبيعة، أما ألفا-كوارتز α-quartz فهو أكثرها شيوعاً، وهو أحد المكونات الرئيسية للحجر الرملي والجرانيت. يُعد SiO₂ ذا أهمية صناعية رئيسة بوصفه مكوناً أساسياً في صناعة الزجاج، وفي صورته على حبيبات دقيقة كوسيلة دعم في الكروماتوغرافيا chromatographic suppor (هلام السليكا silica gel) كدعامة للحفاز، وكوسيلة مساعدة للترشيح (كما في طحالب الدياتومي الأرضية diatomaceous earth، وهي متبقيات من الدياتومات، نوع من الطحالب الصغيرة حرة الخلية)، و العديد من التطبيقات الأخرى.

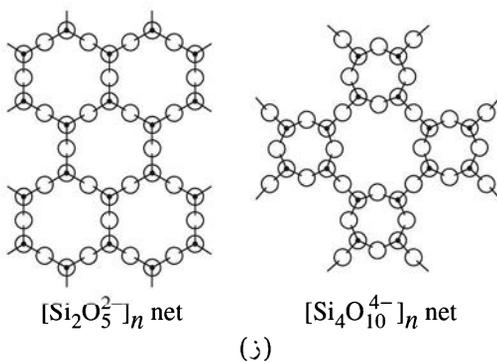
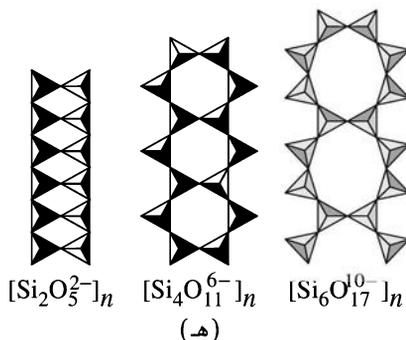
توجد الوحدات الهيكلية SiO₄ في الطبيعة في السليكات، وهي مركبات يمكن أن تلحم فيها هذه الوحدات من خلال تقاسم الزوايا، أو الحواف، أو الوجوه بطرق متنوعة. تظهر أمثلة على أشكال السليكات في الشكل 8-20. يمكن للقارئ المهتم أن يجد مناقشات مستفيضة لهذه الأشكال في الأدبيات الكيميائية³⁹.

بالاعتماد على الكربون الذي يشكل الأساس لعدد هائل من المركبات العضوية، من المثير للاهتمام النظر فيما إذا كان ممكناً للسليكون أو غيره من أعضاء هذه المجموعة أن يشكل الأساس لسلسلة واسعة مساوية من المركبات.

³⁹A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Clarendon Press, Oxford, 1984, pp. 1009-1043.



$\bullet = \text{Si}$
 $\circ = \text{O}$

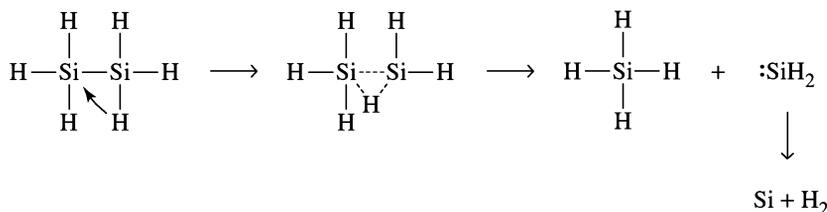


الشكل 8-20 أمثلة على أشكال السيليكات. استنسخت بتصريح. (أ، ب، ج، د، هـ) من N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, pp. 403-405. © 1984 A. F. Wells, من (و، ز) من *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, New York, 1984, pp. 1006, 1024

للأسف لا تبدو الحالة كذلك؛ فالقدرة على التسلسل catenate (تشكيل روابط مع ذرات أخرى من العنصر نفسه) أقل من ذلك بكثير بالنسبة للعناصر الأخرى في المجموعة 14 (IVA) من الكربون، وتعد الهيدريدات لهذه العناصر أيضاً أقل استقراراً كثيراً.

يعدّ السايلان Silane, SiH₄ مستقرًا ورباعي الأوجه كالميثان. ولكن على الرغم من أن السايلاونات ذات الصيغة (Si_nH_{4n+2}) قد تصل إلى ثماني ذرات من السليكون في طولها فإن استقرارها يقل بشكل ملحوظ مع طول السلسلة. يخضع الدايسيلان (Si₂H₆, disilane) فقط للتحلل البطيء جدًا، أما Si₈H₁₈ فيتحلل بسرعة. في السنوات الأخيرة تم تحضير مركبات قليلة تحتوي على روابط Si=Si، إلا أن كيمياء الروابط المتعددة لأصناف السليكون لا تعقد مقارنة شاملة في التنوع مع كيمياء المركبات العضوية غير المشبعة. تم عمل الجرمانات Germanes ذات الصيغ GeH₄ حتى Ge₃H₁₂، وكذلك (الستنان (stannane)) SnH₄، و Sn₂H₆، وربما PbH₄ (البلمبان plumbane)، ولكن كيمياء مثل هذه الحالات محدودة مقارنة مع السايلاونات.

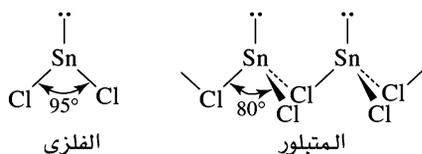
لماذا تعد السايلاونات وغيرها من المركبات المشابهة أقل استقرارًا (أكثر نشاطًا) من الهيدروكربونات المقابلة؟ الجواب هو أن روابط Si-Si أضعف قليلاً من روابط C—C (طاقات الروابط التقريبية، 368 و 340 kJ mol⁻¹، على التوالي)، كما أن روابط Si—H أضعف من روابط C—H (393 مقابل 435 kJ mol⁻¹). يعد السليكون أقل كهروسلبية (1.92) من الهيدروجين (2.30)، لذا يكون أكثر عرضة لهجوم النيوكليوفيل (على النقيض من الكربون الأكثر كهروسلبية [2.54] من الهيدروجين). ولأن ذرات السليكون أيضاً أكبر، لذا توفر قدرًا أكبر من المساحة السطحية للهجوم من قبل النيوكليوفيلات. بالإضافة إلى ذلك تحوي ذرات السليكون مدارات *d* منخفضة، والتي يمكن أن تكون بمنزلة مستقبلية لأزواج الإلكترونات من النيوكليوفيلات. تستطيع تقديم براهين مماثلة لوصف التفاعلية العالية لكل من الجرمانات، والستنان، والبلمبان. ويعتقد أن السايلاونات تتحلل بحذف مجموعة SiH₂: عن طريق حالة انتقالية يوجد فيها الهيدروجين المُجسّر، كما هو مبين في الشكل 8-21. ويمكن استخدام هذا التفاعل لتحضير السليكون ذي الدرجة العالية من النقاء.



الشكل 8-21 تحطم السايلاونات

على النحو المذكور، فإن عنصر السليكون يمتلك بنية الماس. ويوجد كربيد السليكون SiC في أشكال بلورية كثيرة، بعضها يقوم على أساس بنية الماس، وبعضها الآخر على شكل الورتزايت (انظر الأشكال 7-6 و 7-8 (ب)). ويمكن أن يُصنَّع من عناصره في درجة حرارة عالية. يستخدم الكربورايد carborundum، وهو أحد أشكال كربيد السليكون على نطاق واسع في الجليخ، مع صلادة قريبة كثيرًا من صلادة الماس وانخفاض فاعليتها الكيميائية. استقطب الـ SiC الآن الاهتمام؛ لأنه شبه موصل عند درجات الحرارة العالية.

وتظهر عناصر الجرمانيوم، والقصدير، والرصاص أهمية متزايدة من حالة التأكسد +2، مثلًا على تأثير الزوج الخامل inert pair effect. وعلى سبيل المثال، فإن كل عنصر من العناصر الثلاثة يظهر مجموعتين من الهاليدات من صيغة MX₂ و MX₄. للجرمانيوم، تحوي الهاليدات الأكثر استقرارًا الصيغة GeX₄؛ وللرصاص تكون PbX₂. للهاليدات الثنائية dihalides، يمتلك الفلز تركيب زوج حر نشط كيميائيًا في تركيبه الفراغي. وهذا يؤدي إلى شكل هندسي منحني للجزيئات الحرة. وللأشكال البلورية التي يستوضح فيها الزوج الحر، كما هو مبين لـ SnCl₂ في الشكل 8-22.

الشكل 8-22 شكل SnCl₂ في الحالتين الغازية والمتبلورة.

7-8

المجموعة 15 (VA)

يعدّ النيتروجين العنصر الأكثر وفرة في الغلاف الجوي للأرض (78.1% من حيث الحجم). ومع ذلك لم يعزل العنصر بنجاح من الهواء حتى 1772، عندما نجح رودرفورد Rutherford، كافنديش Cavendish، وشيل Scheele في عزله في وقت واحد تقريباً على التوالي عن طريق إزالة الأكسجين وثنائي أكسيد الكربون من الهواء بنجاح. عزل الفوسفور للمرة الأولى من البول عن طريق هـ. برانديت H. Brandt في 1669. ولأن العنصر يتوهج في الظلام عند التعرض للهواء فقد سُمّي فوس *phos* اليونانية، أي الضوء، وفوس *phoros*، أي تقديم. ومن المثير للاهتمام، أن آخر ثلاثة عناصر في المجموعة 15 (VA)⁴⁰ احتاجت إلى زمن طويل لعزلها منذ وقت اكتشاف النيتروجين والفوسفور. لا توجد تواريخ محددة لاكتشاف هذه العناصر. ولكن دُرست كلها على نطاق واسع لا سيما من جانب الكيميائيين *alchemists*، بحلول القرن الخامس عشر. تتدرج هذه العناصر مرة أخرى بالسلوك في مدى لافلزية (النيتروجين والفوسفور) إلى فلزية (البيزموث)، مع وجود عناصر بينهما لها الخواص المتوسطة (الزرنخ والأنتيمون). وتُرد خواص فيزيائية مختارة في الجدول 8-9.

الجدول 8-9

خواص عناصر المجموعة 15 (VA)

العنصر	طاقة التأيّن (kJ mol ⁻¹)	الألفة الإلكترونية (kJ mol ⁻¹)	درجة الانصهار (°C)	درجة الغليان (°C)	الكهروسلبية
N	1402	-7	-210	-195.8	3.066
P	1012	72	44 ^أ	280.5	2.053
As	947	78	ب	ب	2.211
Sb	834	103	631	1587	1.984
Bi	703	91	271	1564	2.01 ^ج

المصدر: راجع الجدول 3-8.

ملاحظات: ^أα-P4.

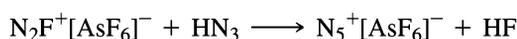
^ب يتسامى عند 615°.

^ج قيمة تقريبية

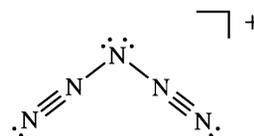
1-7-8 العناصر

النيتروجين غاز عديم اللون ثنائي الذرة، كما تمت مناقشته في الفصل 5. إن جزيء النيتروجين الثنائي dinitrogen له رابطة ثلاثية بين النيتروجين والنيتروجين ليؤدي لاستقرار غير عادي. في جزء كبير منه، بعد استقرار هذه الرابطة المسؤول عن التفاعلية المنخفضة لهذا الجزيء (على الرغم من أنها ليست بأي حال خاملة تماماً). ولذلك يكون النيتروجين مناسباً لتكوين بيئة خاملة للعديد من الدراسات الكيميائية للتفاعلات التي تكون حساسة للأكسجين أو للرطوبة. يستخدم النيتروجين السائل عند 77 K كثيراً مبرداً مبرحاً، وغير مكلف لدراسة تفاعلات درجة الحرارة المنخفضة، وحصر أبخرة المذيبات، وتبريد المغناطيس الفائقة التوصيل (من أجل الحفاظ على المبرد الآخر وهو الهيليوم السائل، والذي يغلي عند 4 K).

لأكثر من قرن من الزمان، كانت الأصناف الكيميائية التي يمكن عزلها وتحتوي على النيتروجين فقط دون عناصر أخرى هما N₂ وأيون أزيد azide، N₃⁻. واللافت للنظر ما ذكره تقرير في عام 1999، عن صنف ثالث وهو، N₅⁺، وهو نتاج للتفاعل التالي:



يعدّ N₅⁺[AsF₆]⁻ غير مستقر في درجة حرارة الغرفة، ولكن يمكن الحفاظ عليه لأسابيع عند -78°C. ل: أيون N₅⁺ بنية على شكل V، وهو منحني عند النيتروجين المركزية وخطي عند الذرات المجاورة.⁴¹ علاوة على ذلك وعلى الرغم من أن الأيونات C₂²⁻ و O₂²⁻ معروفة منذ سنوات عديدة، إلا أن أيون N₂²⁻، لم يتم تمييزه حتى وقت قريب.⁴²



⁴⁰وتسمى العناصر في هذه المجموعة في بعض الأحيان بنيتوجين pnicogens أو بنيكوجين pnicogens

⁴¹K. O. Christe, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, and J. A. Boatz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, *38*, 2004

⁴²T. M. Klapötke, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, *38*, 2536.

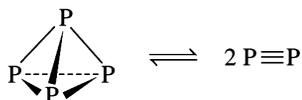
⁴³G. Auffermann, Y. Prots, and R. Kniep, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 547

وفي المركب SrN_2 ، يكون طول رابطة هذا الأيون 122.4 pm ، مقارنة مع 120.7 pm في جزيء O_2 الأيزوالكتروني .isoelectronic

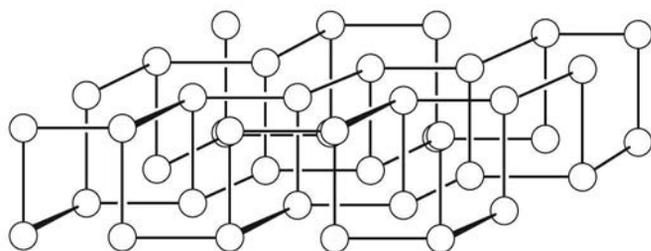
يمتلك الفسفور متآصلات عديدة. ويعد الفسفور الأبيض أكثر المتآصلات شيوعاً، حيث يوجد على نوعين من التعديلات؛ $\alpha\text{-P}_4$ (مكعب)، و $\beta\text{-P}_4$ (سداسي). يعطي تكثيف الفسفور من الحالة الغازية أو السائلة (تحتوي كل منهما على جزيئات P_4 رباعية الأوجه) في المقام الأول شكل α الذي يتحول ببطء إلى شكل β في درجات الحرارة فوق -76.9°C . يبعث $\alpha\text{-P}_4$ خلال تأكسده في الهواء ببطء ضوءاً أخضر اللون مصفراً، وهذا مثال على الفسفرة phosphorescence والمعروف منذ العصور القديمة (وهو مصدر تسمية هذا العنصر)؛ ولكي تتم هذه الأكسدة بصورة بطيئة، يتم تخزين الفسفور الأبيض عادة تحت الماء. لقد استخدم الفسفور الأبيض سابقاً في أعواد الثقاب؛ ومع ذلك فقد أدت سميتها العالية للغاية إلى استخدام مواد أخرى، ولا سيما P_4S_3 ، والفسفور الأحمر، وهما أقل سمية كثيراً.

يعطي تسخين الفسفور الأبيض في غياب الهواء الفسفور الأحمر، وهي مادة غير متبلورة موجودة في مجموعة متنوعة من التعديلات البوليمرية. ولا تزال المتآصلة الأخرى، الفسفور الأسود، الشكل الأكثر استقراراً من حيث الديناميكا الحرارية؛ ويمكن الحصول عليه من الفسفور الأبيض بواسطة التسخين على ضغوط عالية جداً. حيث يتحول الفسفور الأسود إلى أشكال أخرى أيضاً عند ضغوط أعلى. وترد أمثلة على هذه الأشكال في الشكل 8-23. ويمكن للقارئ المهتم الحصول على معلومات أكثر تفصيلاً عن متآصلات الفسفور من مصادر أخرى.⁴³

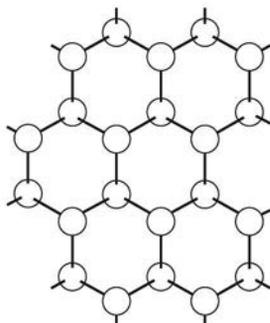
وكما ذكر، فإن الفسفور يوجد كجزيئات P_4 رباعية الأوجه في كل من الحالة السائلة والغازية. وفي درجات الحرارة العالية جداً، يمكن لـ P_4 أن يتفكك إلى P_2 :



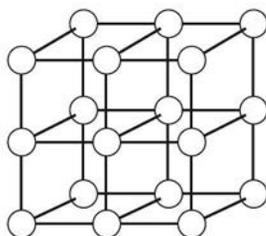
عند درجة حرارة ما يقرب من 1800°C ، يصل هذا التفكك إلى 50%.



أورثورومبيك



المنشور السداسي



مكعب

الشكل 8-23 متآصلات الفسفور.
(استسخت بتصريح من N. Greenwood and A. Earnshaw,
Chemistry of the Elements, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, p. 558, ©.
Pergamon Press PLC)

يعرض كل من الزرنيخ، والأنتيمون، والبيزموث أيضاً مجموعة متنوعة من المتأصلات. وتعد المتأصلة الأكثر استقراراً للزرنيخ هي الشكل الرمادي (α) الذي يشبه شكل المنشور السداسي (rhombohedral) للفسفور. في حالة البخار، يوجد الزرنيخ، مثل الفوسفور على As_4 رباعية الأوجه. يمتلك كل من الأنتيمون والبيزموث أيضاً أشكال (α) مماثلة. تحوي هذه العناصر الثلاثة مظهرًا فلزيًا إلى حد ما على الرغم من هشاشتها إضافة إلى أنها متوسطة التوصيل للكهرباء. يُعد الزرنيخ -على سبيل المثال- أفضل موصل في هذه المجموعة وتصل مقاومته الكهربائية إلى ما يقرب من 20 مرة أكثر من النحاس. أما البيزموث فهو أثقل عنصر يمتلك نواة مستقرة غير مشعة؛ في حين أن باقي العناصر الأثقل إضافة على البولونيوم مشعة.

الأنيونات

يوجد النيتروجين على ثلاثة أشكال أنيونية: N^{3-} (نتريد nitride)، و N_3^- (أزيد azide)، و N^{2-} .⁴⁴ وتشكل النيتريدات ذات الطابع الأيوني في المقام الأول عن طريق الليثيوم وعناصر المجموعة 2 (IIA)؛ توجد نيتريدات أخرى كثيرة لها درجة أكبر من التساهمية معروفة أيضاً. وبالإضافة إلى ذلك، يعد N_3^- ليجاند مانحة- π قوية تجاه الفلزات الانتقالية (ستوصف تأثيرات فلز-ليجاندا في الفصل 10). تشمل المركبات المستقرة التي تحتوي على الأيون الخطي N_3^- فلزات المجموعات 1، و 2 (IA و IIA). ومع ذلك فإن بعض الأزيدات الأخرى تعد متفجرة. يعد $Pb(N_3)_2$ ، على سبيل المثال، حساساً للصدمة ويستخدم كبديء في المتفجرات.

وعلى الرغم من أن الفوسفيدات phosphides، والزرنيخات arsenides، ومركبات المجموعة 15 الأخرى معروفة بصيغ قد توحي بأنها أيونية (على سبيل المثال، Ca_3As_2 ، Na_3P)، فإن هذه المركبات عمومًا لأمعة، ولها توصيل جيد للحرارة والكهرباء، وهي خواص أكثر اتساقًا مع الفلزات أكثر من الرابطة الأيونية.

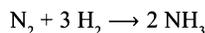
2-7-8 المركبات

الهيدريدات

بالإضافة إلى الأمونيا، يشكّل النيتروجين الهيدريدات التالية: N_2H_4 (الهيدرازين hydrazine)، N_2H_2 (الدايزين diazene أو الداياميد diimide)، و HN_3 (حمض الهيدرازويك hydrazoic acid). وتظهر أشكال هذه المركبات في الشكل 24-8.

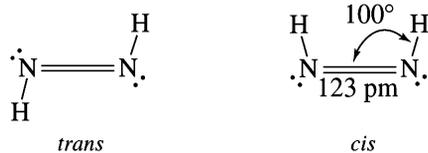
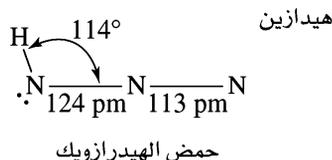
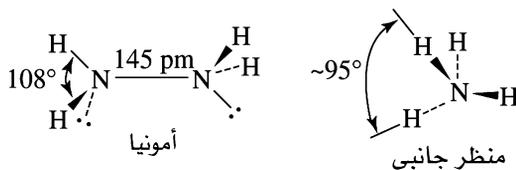
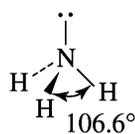
كيمياء الأمونيا وأيون الأمونيوم واسعة؛ وتعد الأمونيا ذات أهمية صناعية هائلة حيث تُنتج بكميات مولية أكبر من أي مادة كيميائية أخرى. يستخدم إنتاج أكثر من 80% من الأمونيا في الأسمدة، مع استخدامات إضافية، بما في ذلك تحضير المتفجرات، وتصنيع الألياف الاصطناعية (مثل الحرير الصناعي rayon، والنالون nylon، والبولي يوريثين polyurethanes)، وكذلك تحضير مجموعة واسعة من المركبات العضوية وغير العضوية. كما هو موضح في الفصل 6، تستخدم الأمونيا السائلة على نطاق واسع باعتبارها مذيبًا غير مائي مؤثيًا.

في الطبيعة يتم إنتاج الأمونيا بفعل البكتيريا المثبتة للنيتروجين على N_2 الغلاف الجوي في ظل ظروف خفيفة جدًا (في درجة حرارة الغرفة وضغط N_2 حوالي 0.8 atm). تحتوي هذه البكتيريا على النيتروجيناز nitrogenases، وهو إنزيم يحتوي على الحديد والمولبيدينوم التي تحفز تشكيل NH_3 . صناعيًا، يتم تحضير NH_3 من عناصره بواسطة عملية هابر-بوش Haber-Bosch process، حيث تستخدم عادة حبيبات دقيقة من الحديد كحفاز:



حتى مع وجود الحفاز، تكون هذه العملية أصعب بكثير من تكوينها في التفاعل المحفّز - النيتروجيناز في البكتيريا عادة وتعد درجات الحرارة فوق $380^\circ C$ والضغط نحو 200 atm ضرورية. ولقد فاز فريتز هابر Fritz Haber في 1918 بجائزة نوبل لهذا الاكتشاف لدوره في جعل الأسمدة التجارية ممكنة. وكذلك لمساعدة ألمانيا في الحرب العالمية الأولى لاستبدال النترات المستوردة المستخدمة في المتفجرات على حد سواء.

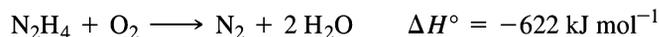
⁴⁴كتب تقرير عن N_4^+ كليجاندا مُجسّرة بواسطة 149، *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1984, 23, W. Massa, R. Kujanek, G. Baum, and K. Dehnicke.



متشكلات ديازين

الشكل 24-8 هيدريدات النيتروجين. بعض الروابط المتعددة غير موضحة. أطوال وزوايا الروابط قد استنسخت بتصريح. من A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, New York, 1984.

يتم الحصول على النيتروجين لهذه العملية عن طريق التقطير التجزيئي fractional distillation للهواء السائل. وعلى الرغم من أن الحصول على H_2 كان أصلاً من التحليل الكهربائي للماء، إلا أن الطريقة الحالية هي باستعمال المواد الهيدروكربونية التي تعد اقتصادية بصورة أفضل (انظر ص 248).
يعد تأكسد الهيدرازين عالي الطرد للحرارة:



لقد تمت الاستفادة من هذا التفاعل في الاستخدام الرئيس للهيدرازين ومشتقاته من الميثيل، وذلك كوقود الصواريخ. كما يعد الهيدرازين عاملاً مختزلاً ملائماً ومتنوعاً قابلاً للأكسدة من قبل مجموعة واسعة من العوامل المؤكسدة في المحاليل الحمضية (مثل أيون الهيدرازونيوم $hydrizonium$ البروتوني، $N_2H_5^+$) والقاعدية. وأما تأكسده فيتم بواسطة إلكترون واحد أو اثنين أو أربعة، ويعود ذلك إلى العامل المؤكسد:

أمثلة لعوامل مؤكسدة	E° (الأكسدة; V)	تفاعل الأكسدة
MnO_4^- , Ce^{4+}	1.74	$N_2H_5^+ \rightleftharpoons NH_4^+ + \frac{1}{2}N_2 + H^+ + e^-$
H_2O_2	-0.11	$N_2H_5^+ \rightleftharpoons \frac{1}{2}NH_4^+ + \frac{1}{2}HN_3 + \frac{5}{2}H^+ + 2e^-$
I_2	0.23	$N_2H_5^+ \rightleftharpoons N_2 + 5H^+ + 4e^-$

كل من الأيزومرين سيس *cis* و ترانس *trans* للدايازين؛ غير مستقر إلا في درجات الحرارة المنخفضة للغاية. كما أن مشتقاتها من الفلور، N_2F_2 ، أكثر استقراراً. إضافة إلى أنه تم التعرف إلى شكلها. يظهر كل أيزومري N_2F_2 طول رابطة تتفق مع الروابط الثنائية (سيس، 120.9 pm؛ ترانس، 122.4 pm).

يعد الفوسفين PH_3 غازاً ساماً للغاية. وهو يمتلك تأثيرات بين-جزيئية أضعف بكثير من NH_3 في الحالة الصلبة؛ وبالتالي تكون درجتا انصهاره و غليانه أقل كثيراً من درجتي انصهار و غليان الأمونيا

(-133.5°C و -87.5°C للـ PH_3 مقابل -77.8°C و -34.5°C للـ NH_3). وأما مشتقات الفوسفين صيغتها PR_3 (الفوسفينات؛ $R = \text{H}$ ، ألكيل أو أريل) و P(OR)_3 الفوسفاتيات (phosphites) فتعد ليجندات مهمة ومركباتها التناسقية عديدة. وستناقش أمثلة من مركبات الفوسفين في الفصلين 13 و 14. في حين تكوّن الزرنيخات، AsR_3 ، والستيبينات stibines ، SbR_3 ، أيضاً ليجندات مهمة في مجال الكيمياء التناسقية.

أكاسيد النيتروجين والأيونات الأكسجينية

إن أكاسيد النيتروجين والأيونات التي تحتوي على النيتروجين والأكسجين من بين أكثر الأصناف مصادفة في الكيمياء غير العضوية. ويلخص الجدول 8-10 أكثر هذه الأصناف شيوعاً.

يشيع استخدام أكسيد النيتروز، N_2O ، nitrous oxide، مخدراً خفيفاً في مجال طب الأسنان وصاداً لرداذ الهواء الجوي؛ وعند التحطم في الغلاف الجوي، تنتج غازاتها الأصلية غير الضارة. وبالتالي تكون بديلاً مقبولاً بيئياً لمركبات الفلوروكلوروكاربيون chlorofluorocarbon. ومن ناحية أخرى يساهم N_2O في ظاهرة البيت الأخضر ومازالت كمية الغاز بازدياد في الغلاف الجوي. ويعد أكسيد النيتريك، NO ، nitric oxide، ليجاند تناسقية فعّالة؛ وسوف توضح وظيفتها في الفصل 13. وأما وظائفها البيولوجية العديدة فستناقش في الفصل 16.

يشكّل الغازان N_2O_4 و NO_2 زوجاً مثيراً للاهتمام. وعند درجات الحرارة والضغط العادية، فإنهما يوجدان بكميات كبيرة في حالة توازن:



يمتلك المركب N_2O_4 العديم اللون الدايمغناطيسي رابطة N-N ضعيفة، ويمكن أن تتحلل بسهولة لإعطاء اللون البني، NO_2 البارامغناطيسي.

ويتكوّن أكسيد النيتريك في احتراق الوقود الأحفوري fossil fuels، ويوجد في عوادم السيارات ومحطات الطاقة، ويمكن أيضاً أن يتشكّل من عملية الاشتعال N_2 و O_2 في الغلاف الجوي في أكسدة NO إلى NO_2 . تساهم هذه الغازات - غالباً ما تُعَيّن جماعياً بالصيغة NO_x - في مشكلة الأمطار الحمضية في المقام الأول؛ لأن NO_2 يتفاعل مع الماء في الغلاف الجوي ليشكّل حمض النيتريك:



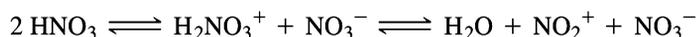
ويعتقد أيضاً أن لأكاسيد النيتروجين دوراً في تدمير طبقة الأوزون الأرضية، كما سيناقش في القسم التالي.

يكتسب حمض النيتريك أهمية صناعية هائلة، وخصوصاً في تحضير نترات الأمونيوم ومواد كيميائية أخرى. كما أن نترات الأمونيوم تستخدم كسماد في المقام الأول. وبالإضافة إلى ذلك، تكون غير مستقرة حرارياً، وتخضع للتحطم الطارد للحرارة بعنف عند درجة حرارة مرتفعة:



ولأن هذا التفاعل يولد كمية كبيرة من الغاز بالإضافة إلى أنه طارد للحرارة بشدة، يستخدم هذا المركب في تصنيع القنابل لأغراض تجارية كأهمية ثانية إضافة إلى أهميته الأولى في تصنيع الأسمدة.

يعدّ حمض النيتريك أيضاً ذا أهمية؛ لأنه مذيب غير مائي، ويخضع للتأين الذاتي:



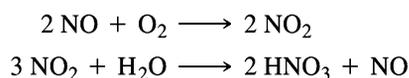
يحضر حمض النيتريك تجارياً عن طريق اثنين من أكاسيد النيتروجين، أحدهما: تفاعل الأمونيا مع الأكسجين باستخدام عامل حفاز على شكل شاش من البلاتين والروديوم ليشكّل أكسيد النيتريك، NO :



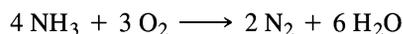
الجدول 10-8 مركبات وأيونات محتوية على النيتروجين والأكسجين

الصيغة	الاسم	الشكل أ	ملاحظات
N ₂ O	أكسيد النيتروز	N=N=O	mp = -90.9°C; bp = -88.5°C
NO	أكسيد النتریک	¹¹⁵ N≡O	mp = -163.6°C; bp = -151.8°C; رتبة الرابطة 2.5 تقريباً؛ بارامغناطيسي
NO ₂	ثاني أكسيد النيتروجين	¹¹⁹ O=N=O 134°	غاز بني اللون، بارامغناطيسي؛ موجود في اتزان مع N ₂ O ₄ ; 2 NO ₂ ⇌ N ₂ O ₄
N ₂ O ₃	ثنائي النيتروجين ثلاثي الأكسيد	^{105°} ^{186°} ^{130°} ^{117°}	يتحلل فوق درجة الانصهار؛ mp = -100.1°C; N ₂ O ₃ ⇌ NO + NO ₂
N ₂ O ₄	ثنائي النيتروجين رباعي الأكسيد	^{175°} ^{135°} ^{121°}	يتحلل إلى؛ mp = -11.2°C; bp = -21.15°C; 2 NO ₂ [ΔH(تفكك) = 57 kJ/mol]
N ₂ O ₅	ثنائي النيتروجين خماسي الأكسيد		يمكن للرابطة N-O-N أن تكون منحنية؛ توجد في الحالة الصلبة على شكل NO ₂ ⁺ NO ₃ ⁻
NO ⁺	نيتروسونيوم أو نيتروسيل	¹⁰⁶ N≡O	أيون إلكترونية مع CO
NO ₂ ⁺	نيترونوم أو نيتزل	¹¹⁵ O=N=O	أيون إلكترونية مع CO ₂
NO ₂ ⁻	نيتريت		طول رابطة N-O يتراوح بين 113 إلى 123 pm وزاوية الرابطة من 116° إلى 132° اعتماداً على الكاتيون؛ ليجاند متعددة الاستخدامات (انظر الفصل 9)
NO ₃ ⁻	نترات	^{120°} ^{172°}	تكون مركبات مع كل الفلزات تقريباً؛ كليجاند لها أساليب متعددة في التناسق
N ₂ O ₂ ²⁻	هيبونيتزل		عامل مختزل مفيد
NO ₄ ³⁻	اورثونترات	^{139°}	أملاح Na و K معروفة؛ تتحطم في وجود H ₂ O و CO ₂
HNO ₂	حمض النيتروس	^{102°} ^{143°} ^{118°} ^{111°}	تتحول تحولاً غير متجانس؛ (pK _a = 3.3 عند 25°C)؛ حمض ضعيف في محلول مائي 3 HNO ₂ ⇌ H ₃ O ⁺ + 2 NO + NO ₃ ⁻
HNO ₃	حمض النيتريك	^{102°} ^{141°} ^{130°} ^{114°}	حمض قوي في المحلول المائي؛ تعتبر المحاليل المائية المركزة عوامل مؤكسدة قوية

ثم يتأكسد أكسيد النيتريك بالهواء والماء:

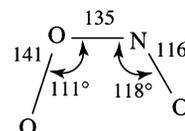


الخطوة الأولى: أكسدة NH_3 . يتطلب حفازًا خاصًا لتوليد NO . وإلا فيمكن حدوث أكسدة لتشكيل N_2 :



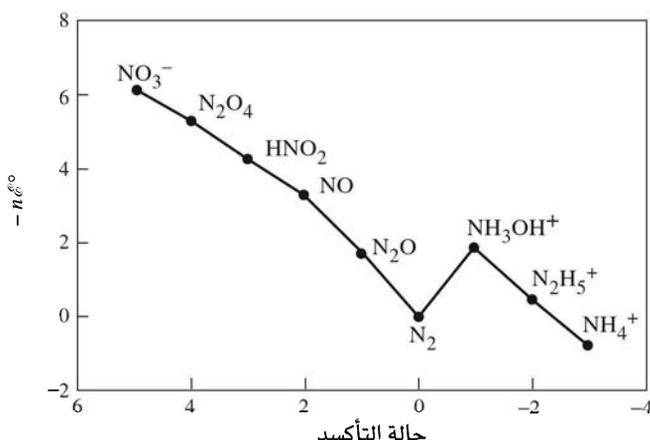
البيروكسينيتريت peroxynitrite أوكسي أنيون نيتروجيني إضافي، ONOO^- . حيث كُتب تقرير عن شكلها مؤخرًا.⁴⁵ يُوضح شكل إحدى هيئات الـ ONOO^- في الشكل 8-25؛ يوجد في البلورة أيضًا شكل ملتوم مع زوايا رابطة مختلفة ومسافات N-O مختلفة. قد تقوم البيروكسينيتريت بدور مهم في دفاع الخلية ضد العدوى، وكذلك في الكيمياء البيئية للمياه.⁴⁶

يملك النيتروجين في المحلول المائي كيمياء غنية في الأكسدة والاختزال، كما هو موضح في مخططات لاتيمر وفروست Latimer and Frost diagrams في المثال التالي وفي الشكل 8-26. يدل المخطط فروست في الشكل 8-26 على أن أيون الأمونيوم و عنصر N_2 هما أكثر أصناف النيتروجين استقرارًا في المحاليل الحمضية، وأن أيون الهايدروكسل أمونيوم hydroxylammonium ، NH_3OH^+ ، وأيون النترات، NO_3^- ، هما الأقل استقرارًا.



الزاوية الثنائية الوجه

الشكل 8-25 شكل البيروكسينيتريت

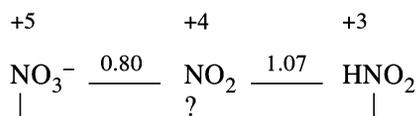


الشكل 8-26 مخطط فروست لمركبات النيتروجين في الحمض

مثال

يعتمد جمع أنصاف التفاعلات لإيجاد جهود القطب لتفاعلات أخرى على حقيقة أن الطاقة الحرة مضافة، ولكن جهود القطب قد لا تكون كذلك. إذا جُمع تفاعل أكسدة وتفاعل اختزال لإعطاء تفاعل موزون (لا وجود للإلكترونات في التفاعل النهائي)، فإن جهود القطب تكون مضافة، ولكن إذا كانت النتيجة هي نصف تفاعل آخر، فإن جهود القطب لن تكون مضافة، ويجب استخدام قيم nE° (متناسبة مع الطاقة الحرة، وهي مضافة).

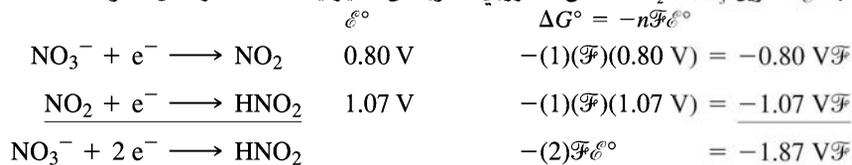
جزء من مخطط لاتيمر للنيتروجين في المحاليل الحمضية هو:



⁴⁵M. Würle, P. Latal, R. Kissner, R. Nesper, and W. H. Koppenol, *Chem. Res. Toxicol.*, **1999**, *12*, 305.

⁴⁶O. V. Gerasimov and S. V. Lyar, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 4317; *Chem. Res. Toxicol.*, **1998**, *11*, 709

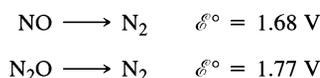
لحساب \mathcal{E}° لتحويل $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{HNO}_2$ ، من الضروري العثور على التغير في الطاقة الحرة لكل خطوة:



$$\mathcal{E}^\circ = \frac{-1.87 \text{ V}\mathcal{F}}{-2\mathcal{F}} = 0.94 \text{ V} \quad \text{محصلة عدد الإلكترونات المنتقلة تساوي 2.}$$

تمرين 2-8

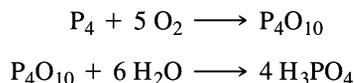
استخدم النهج نفسه للعثور على جهد القطب للتفاعل $\text{NO} \longrightarrow \text{N}_2\text{O}$ ، في ضوء ما يلي:



تمرين 3-8

بين ما إذا كان تحطم NH_4NO_3 يمكن أن يكون تفاعلاً تلقائياً استناداً إلى جهود القطب الواردة في الملحق 7-ب.

من بين الأحماض جميعها، يعد حمض الفوسفوريك، H_3PO_4 ، الثاني فقط بعد حمض الكبريتيك في الإنتاج الصناعي. ويشيع استخدام طريقتين: الأولى: عن طريق حرق الفوسفور المنصهر، ورشه على مزيج من الهواء والبخار في غرفة من الفولاذ المقاوم للصدأ stainless steel، حيث يتحول P_4O_{10} المتشكل في البداية إلى H_3PO_4 .



أما الطريقة الثانية، فمن طريق معالجة خامات الفوسفات مع حمض الكبريتيك. على سبيل المثال،



8-8-1 العناصر

المجموعة 16 (VIA)

إن أول عنصرين من عناصر هذه المجموعة -يطلق عليها أحياناً اسم مجموعة "الكالوجين" "chalcogen"- مألوفان الأول: الأكسجين O_2 ، وهو غاز عديم اللون، يضم حوالي 21% من الغلاف الجوي للأرض. أما الثاني: فهو الكبريت، وهو مادة صلبة صفراء نموذجية الخواص اللافلزية. أما العنصر الثالث في هذه المجموعة، فهو السيلينيوم الذي قد لا يكون معروفاً كثيراً، ولكنه مهم في عملية زيروغرافي xerography. يستخدم الأحمر الرائع الذي يتشكل من دمج CdSe و CdS في النظارات الملونة. وعلى الرغم من أن عنصر السيلينيوم سام جداً، إلا أن كميات ضئيلة منه ضرورية للحياة. تجارياً، التيلوريوم أقل أهمية، ولكنه يستخدم بكميات صغيرة في السبائك الفلزية، وتلوين الزجاج، والمواد الحفازة في صناعة المطاط. وتعد نظائر البولونيوم جميعها - وهو فلز - من المواد المشعة. إلى جانب أن الحذف بالإشعاع الطارد للحرارة العالية جعل من هذا العنصر مصدراً مفيداً للطاقة للأقمار الصناعية.

وقد عُرف الكبريت الذي يوجد كعنصر حر في العديد من الرسوبيات الطبيعية، منذ عصور ما قبل التاريخ؛ وقد ورد "حجر البرايم" "brimstone" أي الكبريت في الكتاب المقدس Bible. وقد كان ذا أهمية كبيرة بالنسبة للكيميائيين، وبعد تطوير البارود (خليط من الكبريت، و KNO_3 ، ومسحوق الفحم) في القرن الثالث عشر، أصبح مهماً للقادة العسكريين أيضاً. وعلى الرغم من أن الأكسجين متوافر على نطاق واسع في الغلاف الجوي للأرض،

ومرتبط مع عناصر أخرى في القشرة الأرضية (والتي تحتوي على 46% أكسجين بالوزن) وفي المسطحات المائية، إلا أنه لم يعزل كعنصر نقي، ولم يتم تحديده حتى سبعينيات القرن الثامن عشر بواسطة س. و. شيل C.W. Scheele و ج. بريستلي J. Priestley. وكان تحضير بريستلي الكلاسيكي للأكسجين عن طريق تسخين HgO بضوء الشمس المركز من خلال عدسة مكبرة علامة بارزة في تاريخ الكيمياء التجريبية. وسرعان ما اكتشف السيلينيوم (1817) والتليريوم (1782)، وبسبب التشابه الكيميائي بينهما فقد أطلق عليهما؛ القمر (اليونانية، سيلين *selene*) والأرض (لاتيني، تيلوس *tellus*). وقد تم اكتشاف البولونيوم من قبل ماري كوري في عام 1898؛ مثله مثل الراديوم، وقد عُزل بكميات ضئيلة من أطنان خام اليورانيوم. موجز لبعض الخواص الفيزيائية المهمة لهذه العناصر مذكورة في الجدول 8-11.

الجدول 8-11
خواص عناصر المجموعة 16 (VIA)

العنصر	طاقة التأين ($kJ mol^{-1}$)	الألفة الإلكترونية ($kJ mol^{-1}$)	درجة الانصهار ($^{\circ}C$)	درجة الغليان ($^{\circ}C$)	الكهروسلبية
O	1314	141	-218.8	-183.0	3.610
S	1000	200	112.8	444.7	2.589
Se	941	195	217	685	2.424
Te	869	190	452	990	2.158
Po	812	180 ^أ	250 ^أ	962	2.19 ^أ

المصدر: راجع الجدول 3-8.
ملاحظات: أ قيمة تقريبية.

الأكسجين

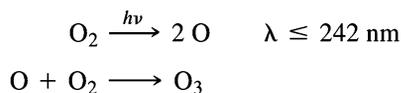
يوجد الأكسجين أساساً على شكل ثنائي الذرة O_2 ، ولكن هناك آثار من الأوزون O_3 في الغلاف الجوي العلوي وعلى مقربة من التفريغ الكهربائي. يعد O_2 بارامغناطيسياً، أما O_3 فهو ديامغناطيسي. وكما تمت مناقشته في الفصل 5، تتأني بارامغناطيسية O_2 نتيجة للإلكترونين المتوازيين المغزل المحتلين لمدارات $(2p) \pi^*$. وبالإضافة إلى ذلك، لها الحالتان المثارتان المعروفتان للـ O_2 إلكترونات π^* من غزلين متعاكسين، وهما أعلى في الطاقة نتيجة لتأثير كل من طاقتي الاقتران والتبادل (انظر القسم 2-3):

الطاقة النسبية ($kJ mol^{-1}$)		
157.85	↑ ↓	الحالات المثارة
94.72	↑ ↓	
0	↑ ↑	الحالات الأرضية

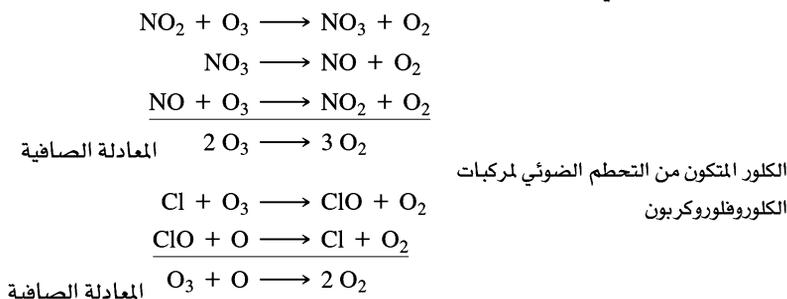
ويمكن تحقيق حالات الإثارة للـ O_2 عندما يتم امتصاص الفوتونات في الحالة السائلة خلال التصادمات الجزيئية. في ظل هذه الظروف، يمكن لفوتون واحد أن يثير في وقت واحد الجزيئين المتصادمين. يحدث هذا الامتصاص في المنطقة المرئية من الطيف، عند 631 nm و 474 nm، وإعطاء اللون الأزرق من السائل.⁴⁷ تعد الحالات المثارة مهمة أيضاً في كثير من عمليات الأكسدة. بطبيعة الحال لا بد من O_2 لعملية التنفس. ولقد استحوذت آلية نقل الأكسجين إلى الخلايا عبر الهيموجلوبين الكثير من الاهتمام، وسوف تناقش بإيجاز في الفصل 16.

⁴⁷E. A. Ogryzlo, *J. Chem. Educ.*, 1965, 42, 647.

يمتص الأوزون الأشعة فوق البنفسجية دون 320 nm. وبالتالي فهو يشكل درعاً لا غنى عنه في طبقات الجو العليا، كما أنه يحمي سطح الأرض من معظم الآثار الخطيرة المحتملة لمثل هذه الطاقة العالية من الإشعاع الكهرومغناطيسي. إلا أن القلق يتزايد الآن بسبب استنزاف ملوثات الغلاف الجوي لطبقة الأوزون في أنحاء العالم كله؛ وخصوصاً الاستنزاف الأخطر فوق القارة القطبية الجنوبية نتيجة للاختلافات الموسمية في تدوير الهواء على ارتفاع عالٍ. ويتكون الأوزون من O₂ في الغلاف الجوي العلوي:



يتسبب امتصاص الأشعة فوق البنفسجية بواسطة O₃ في أن يتحلل إلى O₂ في الغلاف الجوي العلوي. لذلك يتم التوصل إلى حالة التركيز المستقر من طبقة الأوزون، وعادة ما يكفي هذا التركيز لتوفير حماية كبيرة من الأشعة فوق البنفسجية على سطح الأرض. ولكن، تستنزف الملوثات في الغلاف الجوي العلوي مثل أكاسيد النيتروجين (بعض منها يحدث بكميات ضئيلة) من الطائرات التي تحلق على ارتفاع عالٍ، وذرات الكلور من التحطم الضوئي لمركبات الكلوروفلوروكربون (من الرذاذ، والمبردات، وغيرها من المصادر) طبقة الأوزون. تُعد العمليات الشاملة التي تنظم تركيز الأوزون في الغلاف الجوي في غاية التعقيد. ويمكن دراسة التفاعلات التالية في المختبر كأمثلة على عمليات يعتقد أنها تشارك في الغلاف الجوي:



يعد الأوزون أقوى من O₂ كعامل مؤكسد في المحاليل الحمضية، ولكن الفلور هو أقوى العناصر كعامل مؤكسد. يعرف العديد من أيونات الأكسجين ثنائية الذرة وثلاثية الذرات، وهي ملخصة في الجدول 8-12.

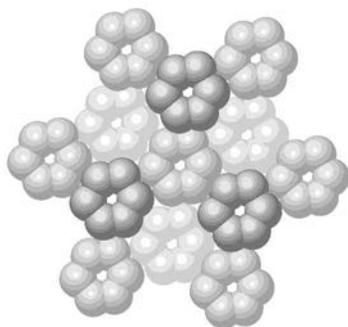
الجدول 8-12

الأصناف المتعادلة والأيونية من O₂ و O₃

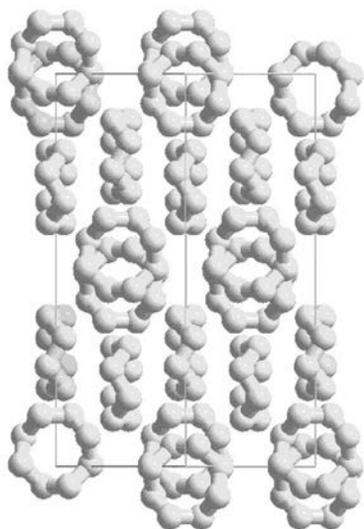
الصيغة	الاسم	طول O—O (pm)	ملاحظات
O ₂ ⁺	ديكسي جينيل	112.3	رتبة الرابطة 2.5
O ₂	داي أكسجين	120.7	يتناسق مع الفلزات الانتقالية: O ₂ الأحادية (حالة مثارة) مهمة في التفاعلات الكيميائية الضوئية؛ عامل مؤكسد
O ₂ ⁻	فوق الأكسيد	128	عامل مؤكسد متوسط؛ أكثر المركبات استقراراً O ₂ ⁻ : KO ₂ , RbO ₂ , CsO ₂
O ₂ ²⁻	البيروكسيد	149	يكون مركبات أيونية مع الفلزات القلوية، و Ca, Sr, Ba، عامل مؤكسد قوي زاوية الرابطة 116.8°؛ عامل مؤكسد قوي؛ يمتص في الأشعة فوق البنفسجية (أقل من 320 nm)
O ₃	الأوزون	127.8	
O ₃ ⁻	الأوزونيد	134	يكون من تفاعل O ₃ مع هيدروكسيد فلز قلوي جاف، يتحطم إلى O ₂

الكبريت

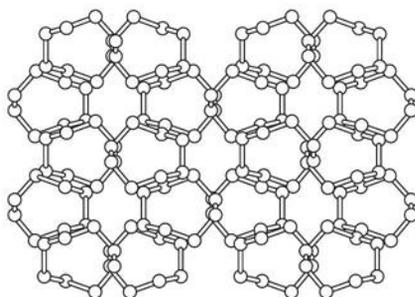
إن متآصلات الكبريت معروفة أكثر من متآصلات أي عنصر آخر، وأكثر متآصلات الكبريت شيوعاً هو الكبريت المعيني الشكل الأكثر استقراراً في درجة حرارة الغرفة (معيني، α -S₈)، والذي يمتلك ثماني ذرات كبريت مرتبة في حلقة مجمدة puckerd ring. وترد المتآصلتان الأكثر شيوعاً للكبريت في الشكل 8-27⁴⁸.



(أ)



(ج)



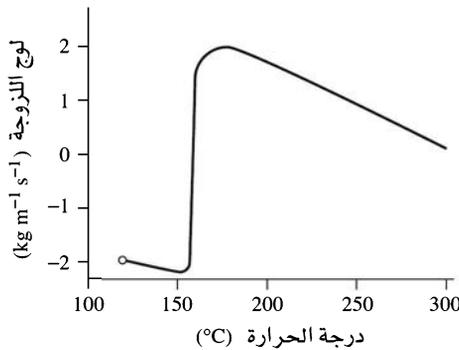
(ب)

الشكل 8-27 متآصلات الكبريت. (أ) S₈، (ب) و (ج) α -S₈، منظران مختلفان. استنسخت (أ) و (ب) بإذن من M. Schmidt and W. Siebert, "Sulphur," in J. C. Bailar, Jr., H. C. Emeléus, R. Nyholm, and A. F. Trotman-Dickinson, eds., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, vol. 2, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1973, pp. 804, 806. © 1973, Pergamon Press PLC.)

ينتج تسخين الكبريت تغييرات مثيرة للاهتمام في اللزوجة. وعند درجة حرارة حوالي 119°C، يذوب الكبريت ويعطي سائلاً أصفر اللون لزجاً، وتتنخفض هذه اللزوجة تدريجياً بسبب الحركة الحرارية thermal motion الأكبر حتى ما يقرب من 155°C (الشكل 8-28). وتؤدي زيادة التسخين إلى زيادة اللزوجة بشكل كبير جداً فوق 159°C حتى يصبح السائل متماسكاً جداً. ولكن عند درجة حرارة نحو 200°C، تنخفض اللزوجة مرة أخرى، مع الحصول على سائل أحمر اللون أخيراً عند درجات الحرارة المرتفعة⁴⁹.

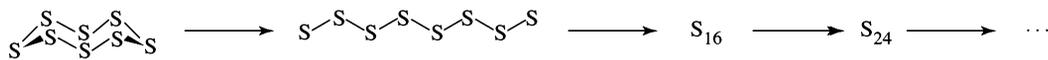
⁴⁸B. Meyer, *Chem. Rev.*, 1976, 76,367.

⁴⁹W. N. Tuller, ed., *The Sulphur Data Book*, McGraw-Hill, New York, 1954.



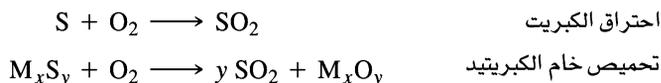
الشكل 8-28 لزوجة الكبريت.

ينطوي تفسير هذه التغيرات في اللزوجة على نزعة روابط S—S لأن تنكسر، ومن ثم يعاد تكوينها عند درجات الحرارة العالية. وعند درجة حرارة تزيد على 159°C، تبدأ حلقات S₈ بالفتح؛ ويمكن لسلاسل S₈ الناتجة أن تتفاعل مع غيرها من حلقات S₈ لفتحها، وتشكل سلاسل كل من S₁₆، وS₂₄، على النحو الآتي:

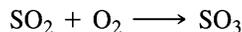


وكلما زاد طول السلاسل، تزداد اللزوجة (يمكن للسلاسل الأكثر أن تتشابك بعضها مع بعض). ويمكن أن تتشكل حلقات كبيرة أيضاً من خلال ربط نهايات السلاسل، حيث تتشكل سلاسل تتجاوز عدد ذرات الكبريت فيها 200,000، وذلك عند درجة حرارة اللزوجة القصوى، بالقرب من 180°C. وعند درجات الحرارة الأعلى، يحدث التكتل الحراري لسلاسل الكبريت بسرعة أكبر من تجمعات السلاسل، وينخفض متوسط طول السلسلة، يصاحبه انخفاض في اللزوجة أيضاً. أما عند درجات الحرارة العالية جداً، فإن وفرة الأصناف ذات الألوان الزاهية مثل S₃ تزداد، ويمتلك السائل لوناً ضارباً للحمرة. وعندما يسكب الكبريت المنصهر في المياه الباردة، فإنه يشكل مادة صلبة مطاطية يمكن أن تنصّب بسهولة. ولكن يتحول هذا الشكل في النهاية إلى الشكل α البلوري الأصفر، وهو المتأصلة الأكثر استقراراً من حيث الديناميكا الحرارية، والذي يتألف من جديد من حلقات S₈.

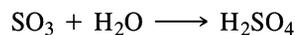
وقد تم تصنيع حمض الكبريتيك الذي ينتج بكميات أكبر من أي مادة كيميائية أخرى لأغراض تجارية لما يقرب من 400 سنة. وتبدأ العملية الحديثة لإنتاج H₂SO₄ بتحضير SO₂، عن طريق: أ- احتراق الكبريت، ب- تحميص (التسخين في وجود الأكسجين) خامات الكبريتيد:



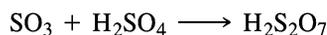
ثم يتم تحويل SO₂ إلى SO₃ بواسطة التفاعل الطارد للحرارة



باستخدام V₂O₅، أو حفاز آخر مناسب في حفاز محوّل متعدد المرحلة (تكون المراحل المتعددة ضرورية لتحقيق إنتاجية عالية من SO₃). ثم يتفاعل SO₃ مع الماء لتكوين حمض الكبريتيك:

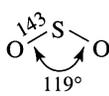
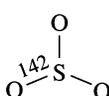
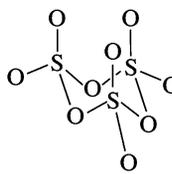
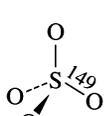
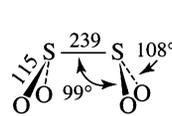
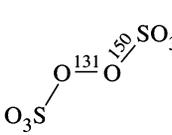
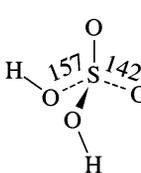


إذا تم تمرير SO₃ مباشرة في الماء، تتكون قطرات من رذاذ H₂SO₄ الدقيق. لتجنب هذا الأمر؛ يتم امتصاص SO₃ في محلول H₂SO₄ 98% لتشكيل حمض ثنائي الكبريتيك disulfuric acid، H₂S₂O₇ (الأوليوم oleum):



الجدول 13-8

مركبات وأيونات محتوية على الكبريت والأكسجين

الصيغة	الاسم	الشكل أ	ملاحظات
SO ₂	ثاني أكسيد الكبريت		غاز خائق، عديم اللون؛ mp = -75.5°C; bp = -10.0°C; ناتج احتراق عنصر الكبريت.
SO ₃	ثالث أكسيد الكبريت	 	mp = 16.9°C; bp = 44.6°C; يتكون من أكسدة SO ₂ : SO ₂ + ½ O ₂ → SO ₃ ; في الحالة اتزان مع الثلاثي S ₃ O ₉ في الحالتين السائلة والغازية؛ ويتفاعل مع الماء ليكون حمض الكبريتيك.
SO ₃ ²⁻	ترامير		القاعدة المرافقة للـ HSO ₃ ⁻ ، يتكون عندما يذوب SO ₂ في الماء.
SO ₄ ²⁻	كبريتيت		تماثل T _d أيون مشهور جداً، يستخدم في التحليل بالترسيب.
S ₂ O ₃ ²⁻	كبريتات		عامل مختزل متوسط، يستخدم في تحليل كميات I ₂ : I ₂ + 2 S ₂ O ₃ ²⁻ → 2 I ⁻ + S ₄ O ₆ ²⁻
S ₂ O ₄ ²⁻	ثيوسلفات		رابطة S—S طويلة جداً تتفكك لـ SO ₂ ⁻ : S ₂ O ₄ ²⁻ ⇌ 2 SO ₂ ⁻ تستخدم أملاح Na و Zn كعوامل مختزلة.
S ₂ O ₈ ²⁻	بيروكساييد سلفات		عامل مؤكسد مفيد، يُختزل بسهولة إلى السلفات: S ₂ O ₈ ²⁻ + 2 e ⁻ ⇌ 2 SO ₄ ²⁻ , E° = 2.01 V
H ₂ SO ₄	حمض الكبريتيك		mp = 10.4°C; bp = ~300°C (dec); strong تماثل C ₂ حمض قوي في المحاليل المائية؛ يخضع للتأين الذاتي 2 H ₂ SO ₄ ⇌ H ₃ SO ₄ ⁺ + HSO ₄ ⁻ , pK = 3.57 عند 25°C

 المصدر: N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, pp. 821–854.

ملاحظة: أ الأطوال بوحدة pm.

ثم يخلط $H_2S_2O_7$ مع الماء لتشكيل حمض الكبريتيك:



إن حمض الكبريتيك سائل ذو كثافة عالية (1.83 g cm^{-3}) كما أنه لزج، ويتفاعل مع الماء بتفاعل طارد للحرارة العالية عندما يخفف المركز منه مع الماء، لذا ينصح بصب الحمض فوق الماء وليس العكس؛ بسبب أفته العالية له؛ لأن صب الماء فوقه يؤدي إلى تآثر المحلول المغلي. فعلى سبيل المثال، يتسبب بتفحّم السكر (عن طريق إزالة الماء، تاركاً وراءه الكربون)، ويمكن أن يسبب حروقاً سريعة وخطيرة في الأنسجة البشرية. يخضع H_2SO_4 اللامائي لتأين ذاتي مهم:



وهناك العديد من المركبات والأيونات التي تحتوي على الكبريت والأكسجين حيث يشكل كثير منها أحماضاً أو قواعد مرافقة مهمة. ويلخص الجدول 8 - 13 بعض المعلومات المفيدة عن هذه المركبات والأيونات.

العناصر أخرى

يوجد كل من السيلينيوم -عنصر سام للغاية- والتلوريوم في مجموعة متنوعة من الأشكال المتأصلة. في حين يوجد البولونيوم -العنصر المشع- في متآصلتين معدنيتين. من خواص السيلينيوم أنه موصل ضوئي، إلا أنه فقير في التوصيل عادة، ولكنه موصل جيد في وجود الضوء. ويستخدم على نطاق واسع في الزيروغراف في xerography، والخلايا الكهروضوئية، وأجهزة شبه الموصلات.

9-8 1-9-8 العناصر

المجموعة 17 (VIIA) الهالوجينات

لقد استخدمت المركبات التي تحتوي على الهالوجينات (من اليونانية، هالوس *gen + halos*، أي مكّون الملح) منذ العصور القديمة، مع أول استخدام على الأرجح من الصخور أو ملح البحر (كلوريد الصوديوم في المقام الأول) كمادة حافظة للطعام. ومع ذلك فقد عزلت هذه العناصر المتعادلة، ووصفت في وقت متأخر نسبياً⁵⁰. أول من تعرف إلى الكلور كغاز هوج. ب. فان هلمونت *J. B. van Helmont* في حوالي عام 1630. وكانت أول دراسة له بعناية من قبل س. و. شيل *C. W. Scheele* في سبعينيات القرن الثامن عشر (تم إعداد حمض الهيدروكلوريك الذي استخدم في هذه التحضيرات المبكرة، من قبل الكيميائيين حوالي عام 900 بعد الميلاد). أما اليود، فقد حصل عليه كورتويس *Courtois* في عام 1811 من تسامي نتاج تفاعل حمض الكبريتيك مع رماذ الأعشاب البحرية. في حين حصل أ. ج. بالارد *A. J. Balard* على البروم في عام 1826 عن طريق تفاعل الكلورين مع $MgBr_2$ ، الذي كان متوافراً في مياه المستنقعات المالحة. وعلى الرغم من استخدام حمض الهيدروفلوريك للنقش على الزجاج في أواخر القرن السابع عشر، فإن عنصر الفلورين لم يعزل حتى عام 1886، عندما حصل ه. مويسان *H. Moissan* على كمية صغيرة من غاز شديد الفعالية من التحليل الكهربائي لـ KHF_2 في HF اللامائي. ولقد تم تصنيع الأستاتين -واحد من آخر عناصر غير الترانسيورانيوم *nontransuranium* التي تم إنتاجها - لأول مرة في عام 1940 من قبل د. ر. كورسون *D. R. Corson*، وك. ر. ماكنتزي *K. R. Mackenzie*، وإ. سيرج *E. Segre* بقصف ^{209}Bi بجسيمات ألفا. تعدّ نظائر الأستاتين جميعها مشعة (يملك النظير الأطول عمر النصف 8.1 ساعة)، وبالتالي فقد تمت دراسة كيمياء هذا العنصر بقدر كبير من الصعوبة.

⁵⁰M. E. Weeks, "The Halogen Family," in *Discovery of the Elements*, 7th ed, revised by H. M. Leicester, Journal of Chemical Education, Easton, PA, 1968, pp. 701-749.

إن الهالوجينات المتعادلة جميعها ثنائية الذرة، وسهلة الاختزال لأيونات الهاليد. وتتحد جميعها مع الهيدروجين لتكوين الغازات - باستثناء HF - لإنتاج الأحماض القوية في المحلول المائي. يوجز الجدول 8-14 بعض الخواص الفيزيائية للهالوجينات.

الجدول 8-14
خواص عناصر المجموعة 17 (VIIA): الهالوجينات^أ

العنصر	X ₂ ، جزيئات الهالوجين					الإنثالبية التفكك ΔH (kJ mol ⁻¹)
	طاقة التآين الإلكترونية (kJ mol ⁻¹)	الألفة (kJ mol ⁻¹)	درجة الانصهار (°C)	درجة الغليان (°C)	طول X-X (pm)	
F	1681	328	4.193	-218.6	-188.1	158.8
Cl	1251	349	2.869	-101.0	-34.0	242.6
Br	1140	325	2.685	-7.25	59.5	192.8
I	1008	295	2.359	113.6 ^أ	185.2	151.1
At	930 ^ب	270 ^ب	2.39 ^ب	302 ^ب		

المصدر: راجع الجدول 3-8. طاقة التآين للأستاتين من J. Emsley, *The Elements*, Oxford University Press, New York, 1989, p. 23

ملاحظات: ^أ يتسامى بسهولة.
^ب قيمة تقريبية.

تخضع كيمياء الهالوجينات في جزء كبير منها إلى ميلها لاكتساب الإلكترون؛ كي تصل إلى التوزيع الإلكتروني للغازات الخاملة. وبالتالي فإن الهالوجينات تُعد عوامل مؤكسدة ممتازة، مع كون F₂ أقوى عامل مؤكسد من العناصر كلها. كما يظهر ميل ذرات الهالوجين إلى جذب الإلكترونات أيضاً في الألفة الإلكترونية والكهروسلبية العاليتين.

يعدّ F₂ فعّالاً للغاية، ولا يمكن معالجته إلا من خلال تقنيات خاصة. ويتم إعداده عادة عن طريق التحليل الكهربائي للفلوريدات المنصهرة مثل KF. Cl₂ غاز أصفر اللون، وله رائحة معروفة بشذاها المميز من مبيض "الكلورين" (وهو محلول قلوي من أيون الهيبوكلوريت hypochlorite. ClO⁻ الذي يوجد في حالة اتزان مع كمية صغيرة من Cl₂). يوجد Br₂ كسائل داكن الحمرة، ويتبخّر بسهولة، كما يعدّ عاملاً مؤكسداً قوياً. يكون I₂ مادة صلبة سوداء اللون لامعة، تتسامى في درجة حرارة الغرفة بسهولة منتجة بخاراً أرجوانياً. ومثل الهالوجينات الأخرى، فإن قابليته للذوبان في المذيبات غير القطبية عالية. يختلف لون محلول اليود اختلافاً كبيراً بقابلية المنح للمذيب نتيجة لتأثرات نقل الشحنة، كما هو موضح في الفصل 6. يعد اليود أيضاً متوسط الجودة كعامل مؤكسد، وهو الأضعف في الهالوجينات. لم يدرس الأستاتين على نطاق واسع بسبب نشاطه الإشعاعي؛ وسيكون التمكن من مقارنة تفاعلاته وخواصه مع تلك التي للهالوجينات الأخرى مثيراً للاهتمام.

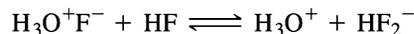
يوجد هنالك العديد من الاتجاهات في الخواص الفيزيائية للهالوجينات الواضحة بصورة مباشرة، كما يمكن ملاحظة ذلك في الجدول 8-14. كلما يزيد العدد الذري، تنقص قدرة النواة على جذب الإلكترونات الأبعد؛ وبالتالي يكون الفلور أكثر كهروسلبية، ويمتلك أقصى طاقة تآين. ويكون الأستاتين الأدنى في كلتا الخاصيتين. ومع زيادة حجم الإلكترونات وعددها في الجزيئات الثنائية الذرة خلال النزول في الجدول الدوري، تزداد تأثيرات لندن بين الجزيئات. ويعد كل من F₂ و Cl₂ في الحالة الغازية، وال Br₂ في الحالة السائلة، أما ال I₂ فهو الحالة الصلبة نتيجة لهذه التأثيرات. لا يمكن التنبؤ بالاتجاهات تماماً؛ لأن الفلور - ومركباته - يحمل بعض التصرفات التي تختلف كثيراً عما قد يتنبأ به من استقراء الخواص للعناصر الأخرى في المجموعة.

أكثر الخواص اللافتة للنظر بالنسبة لـ F₂ هي إنثالبية انحلال الرابطة المنخفضة بشكل ملحوظ، وهو العامل المهم للغاية في التفاعلية الكبيرة لهذا الجزيء. سيسفر الاستقراء لإنثالبية انحلال الرابطة للهالوجينات الأخرى عن قيمة ما يقرب من 290 kJ mol⁻¹، أي ضعف القيمة الفعلية تقريباً. ولقد بذلت عدة اقتراحات لتفسير هذه

القيمة المنخفضة. ومن المرجح أن يعزى ضعف رابطة F—F إلى التناثرات بين أزواج الإلكترونات اللرابطة إلى حد كبير.⁵¹ يجلب صغر حجم ذرة الفلور هذه الأزواج إلى التقارب عندما تتشكل رابطة F—F. وتنتج التناثرات الكهروساكنة بين هذه الأزواج على الذرات المتجاورة ضعفاً في الترابط، وتوازناً لطول الرابطة أكبر كثيراً مما هو متوقع في حال عدم وجود مثل هذه التناثرات. من حيث المصطلحات المدارية، يؤدي صغر حجم ذرات الفلور إلى اثتلاف أكثر فقراً في تشكيل المدارات الجزيئية الرابطة، كما يُحسن اثتلاف مدارات نابذ للارتباط π^* أكثر ما من شأنه أن يُتوقع من الاستقراء خلال الهالوجينات الأخرى.

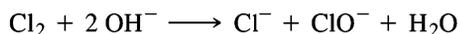
فعلى سبيل المثال، تم الحصول على نصف قطر التساهم لمركبات أخرى للفلور ووجدت 64 pm؛ وبالتالي سيكون طول F—F المتوقع يساوي 128 pm في F_2 . ومع ذلك فإن طول الرابطة الفعلي هو 143 pm. وفي هذا الصدد، يكون من المهم وجود حصة مماثلة في الشدوذ مع الفلور لكل من الأكسجين والنيتروجين؛ حيث يكون طول روابط O—O في البيروكسيدات، وروابط N—N في الهيدرازينات أطول من مجموع أنصاف أقطار التساهم، وتصبح هذه الروابط أضعف من روابط S—S، و P—P المقابلة في المجموعات الخاصة من هذه العناصر. في حالة كل من الأكسجين والنيتروجين، من المرجح أن يقوم تناثر أزواج الإلكترونات على ذرات المتجاورة بدور مهم في ضعف هذه الروابط.⁵² ويُفسر ضعف رابطة فلور—فلور، إضافة إلى صغر الحجم والكهروسلبية العالية للفلور، الجزء الأكبر للفاعلية العالية جداً للـ F_2 .

يعد الـ HF - حتى الآن - أضعف الأحماض الهيدروهيالية في المحلول المائي ($pK_a = 3.2$ ، عند $25^\circ C$)؛ ولكن تعد HF، HBr، و HI جميعها أحماضاً قوية. وعلى الرغم من أن HF يتفاعل مع الماء، فإن رابطة هيدروجينية قوية تحدث بين F^- وأيون الهيدرونيوم ($F^-H^+-OH_2$) لتشكل زوج الأيون $H_3O^+F^-$ ، مختزلة معامل نشاط H_3O^+ . وكلما زاد تركيز HF، يزداد ميله إلى تشكيل H_3O^+ نتيجة لزيادة تفاعل هذا الزوج الأيوني مع HF:



ويؤيد هذا الرأي ما توصلت إليه دراسات البلورات بالأشعة السينية على أزواج الأيون $H_3O^+F_2^-$.⁵³

يتم استخدام الكلور ومركباته كموامل تبييض وتعقيم في العديد من الصناعات. ولعل أكثر هذه المركبات شيوعاً هيبيوكلورايت hypochlorite، OCl⁻، كمبيض منزلي شائع يتم إعداده بواسطة إذابة غاز الكلورين في هيدروكسيد الصوديوم أو الكالسيوم:

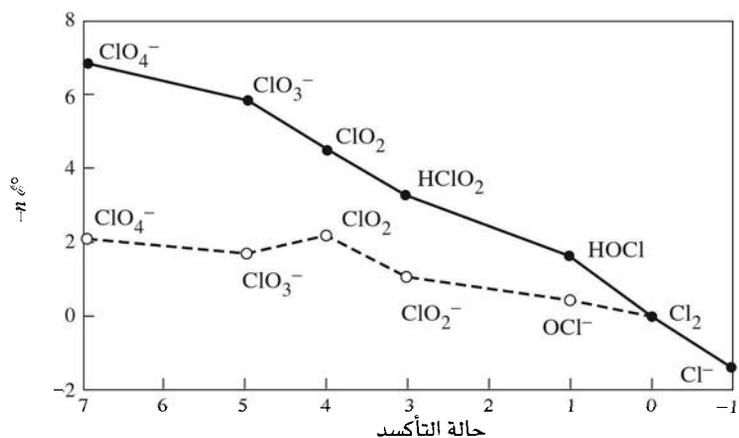


وتظهر جهود القطب للأكسدة والاختزال الداعمة لهذا التفاعل وغيره في مخطط فروست في الشكل 8-29. يمكن لتحويل Cl_2 الثنائي من Cl_2 إلى Cl⁻، و OCl⁻ في محلول قاعدي أن يرى في الشكل 8-29؛ لأن Cl_2 فوق الخط الفاصل بين Cl⁻، و OCl⁻. إن التغير في الطاقة الحرة موجب (أعلى على مقياس $-n\mathcal{E}^\circ$)، ولكن التغير في الطاقة الحرة من Cl_2 إلى Cl⁻ سالب، وأكبر في الحجم؛ مما يؤدي إلى محصلة تغير في الطاقة الحرة سالب وتفاعل تلقائي. كما أن القوة المؤكسدة لأصناف ذات عدد تأكسد أعلى في الحمض ظاهرة أيضاً. تعد البيركلورات عاملاً مؤكسداً قوياً للغاية، ويستخدم بيركلورات الأمونيوم ammonium perchlorate وقوداً للصواريخ. في خريف عام 2001 تم استخدام ثاني أكسيد الكلور chlorine dioxide، ClO_2 لتطهير مكتب بريد الولايات المتحدة، إضافة إلى مكتب واحد على الأقل في الكونغرس؛ بسبب احتمال وجود فيروس مرض الجمرة الخبيثة anthrax. كما يستخدم هذا الغاز بديلاً عن Cl_2 في تنقية مياه الشرب، وعامل تبييض في صناعة الورق.

⁵¹J. Berkowitz and A. C. Wahl, *Adv. Fluorine Chem.*, 1973, 7, 147.

⁵²نوقشت الخواص الشاذة من الفلور، والأكسجين، والنيتروجين من قبل P. Politzer In *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 91, 6235, and *Inorg. Chem.*, 1977, 16, 3350

⁵³D. Mootz, *Angew Chem., Int. Ed.*, 1981, 20, 791.



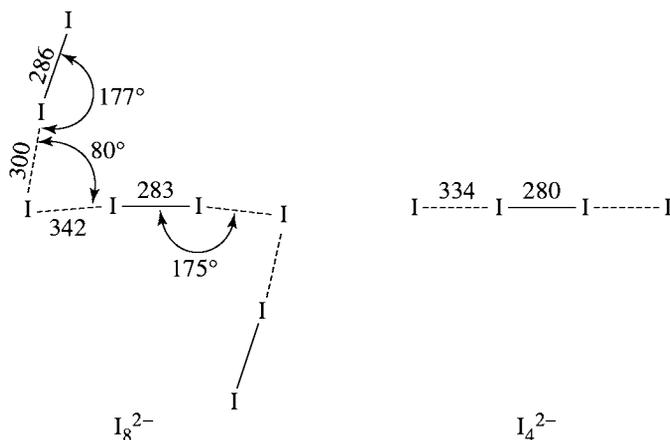
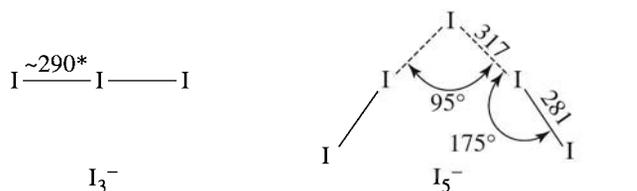
الشكل 29-8 مخطط فروست لأصناف الكلورين. يشير الخط المتصل إلى المعاليل الحمضية. في حين يشير الخط المتقطع إلى المعاليل القاعدية.

الأيونات متعددة الذرات Polyatomic ions

بالإضافة إلى أيونات الهاليد الأحادية الذرة الشائعة، فقد أعدّ الكثير من الأصناف المتعددة الذرات، الكاتيوني والأيوني على حد سواء. والعديد من القراء سوف يكونون على دراية بأيون ثلاثي اليوديد البني، I_3^- ، والمتكوّن من I_2 و I^- :



تم التعرف إلى العديد من الأيونات متعددة اليوديد. وبصفة عامة يمكن اعتبارها تجمعات من I_2 و I^- (في بعض الأحيان I_3^-). وتُرد أمثلة في الشكل 8-30.

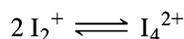


الشكل 30-8 أيونات متعددة اليوديد.

(زوايا الرابطة وأطوالها، بوحدة pm، من A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, New York, 1984, pp. 396-399.

*المسافات في ثلاثي اليوديد تختلف بالاعتماد على الكاتيون. في بعض الحالات يكون كلا طولي 1-1 متطابقين، ولكن في معظم الحالات تكون مختلفة. تم الإعلام عن الاختلافات في أطوال 1-1 ليصل إلى 33 pm كحد أقصى

يمكن للهالوجينات Cl_2 ، و Br_2 ، و I_2 أن تتأكسد أيضًا لتكون الأصناف الكاتيونية. وتشمل الأمثلة الأيونات الثنائية الذرة Br_2^+ ، و I_2^+ (مُعرَّف Cl_2^+ في أنابيب التفريغ المنخفضة الضغط، ولكنه أقل استقرارًا كثيرًا من الأيونين (I_2^{2+}, Br_2^{2+}) ، و I_3^+ ، و I_5^+ . ويتحد اثنان من I_2^+ ليكونا I_4^{2+} :



الهالوجينات المتشابهة أو المتداخلة Interhalogens

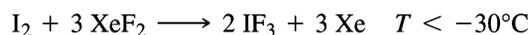
تشكل الهالوجينات مركبات كثيرة تحتوي على اثنين أو أكثر من الهالوجينات المختلفة. مثل الهالوجينات نفسها، قد تكون هذه ثنائية الذرة (مثل ClF) أو متعددة الذرات (مثل ClF_3 ، BrF_5 ، أو IF_7). وبالإضافة إلى ذلك، تم تحضير أيونات متعددة الذرات تحتوي على اثنين أو أكثر من الهالوجينات لتجمعات كثيرة ممكنة. ذكرت أصناف مختارة متعادلة (داخل المربع)، وكذلك ذكرت الهالوجينات المتشابهة أو المتداخلة الأيونية في الجدول 8-15. يمكن لتأثير حجم الذرة المركزية أن ينظر إليه بسهولة مع عنصر اليود الحر القادر على استيعاب ما يصل إلى سبع ذرات فلور في جزيء متعادل، في حين أن قدرة الكلور والبروم هي استيعاب خمس ذرات كحد أقصى. يتضح تأثير الحجم أيضًا في الأيونات، فاليود الهالوجين الحر الاستيعابية لذرات الفلور هو الكبير بما فيه الكفاية حيث يكون أيونات من صيغة XF_6^+ و XF_8^- .

الجدول 8-15

أصناف الهالوجينات المتشابهة أو المتداخلة

حالة التأكسد المتعارفة للذرة المركزية	عدد الأزواج الحرة على الذرة المركزية	المركبات والأيونات
+7	0	IF_7 IF_6^+ IF_8^-
+5	1	ClF_5 BrF_5 IF_5 ClF_4^+ BrF_4^+ IF_4^+ BrF_6^- IF_6^-
+3	2	ClF_3 BrF_3 IF_3 I_2Cl_6 ClF_2^+ BrF_2^+ IF_2^+ ICl_2^+ IBr_2^+ $IBrCl^+$ ClF_4^- BrF_4^- IF_4^- ICl_4^-
+1	3	ClF BrF IF $BrCl$ ICl IBr ClF_2^- BrF_2^- IF_2^- $BrCl_2^-$ ICl_2^- IBr_2^- Br_2Cl^- I_2Cl^- I_2Br^- $IBrCl^-$

يمكن إعداد الهالوجينات المتشابهة أو المتداخلة من خلال عدة طرق؛ منها التفاعل المباشر بين العناصر (يعتمد الناتج المفضل في كثير من الأحيان على نسبة استخدام الهالوجينات) وكذلك تفاعل الهالوجينات مع هاليدات الفلزات أو غيرها من عوامل الهلجنة halogenating. وتشمل الأمثلة:

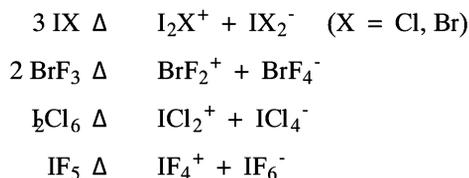


ويمكن أيضاً للهالوجينات المتشابهة أو المتداخلة أن تكون بمثابة وسيط في تحضير الهالوجينات المتشابهة أو المتداخلة الأخرى:



تخضع العديد من الهالوجينات المتشابهة أو المتداخلة للتأين الذاتي في الحالة السائلة، وقد درست كمذيات غير مائية. ومن أمثلتها

كما نوقشت أمثلة على تفاعلات حمض-قاعدة في المذيات ذاتية التأين BrF_3 ، و IF_3 في الفصل 6.



أشباه الهالوجينات Pseudohalogens

لقد لوحظت متوازيات بين كيمياء الهالوجينات وعدد من الأصناف الثنائية الأخرى التي تشبه الهالوجينات بصورة كبيرة، وهي التي يطلق عليها غالباً أشباه الهالوجينات **pseudohalogens**. وتشمل بعض أهم المتوازيات في الكيمياء بين الهالوجينات. شرح الكلورين موضح. في الجدول 8-16.

على سبيل المثال، يوجد هناك العديد من أوجه الشبه بين الهالوجينات والسيانوجين، NCCN . وتعد أحادية الأنيون، CN^- ، بالطبع، معروفة جيداً؛ حيث تجتمع مع الهيدروجين لتشكّل حمضاً ضعيفاً $[\text{HCN}]$ ومع Ag^+ و Pb^{2+} لتكوين رواسب منخفضة في الماء. إن مركبات الهالوجينات المتشابهة أو المتداخلة مثل FCN ، و ClCN ، و BrCN ، و ICN كلها معروفة. يمكن للسيانوجين، مثل الهالوجينات، إضافة روابط ثنائية أو ثلاثية من الكربون-الكربون. وتعد فكرة أشباه الهالوجينات مفيدة في التصنيف، العديد من الحالات معروفة بخصوصها الستة. وهناك بعض الأمثلة على أشباه الهالوجينات موجودة في الجدول 8-16⁵⁴.

الجدول 8-16
أشباه الهالوجينات

المميزات	أمثلة أ	ب
أصناف متعادلة ثنائية الذرة	$(\text{CN})_2$	Cl_2
أيون بشحنة	CN^-	Cl^-
تكوين أحماض الهيدروهاليك	HCN	HCl
$(\text{CO})_4$ تكوين مركبات الهالوجين المتشابهة أو المتداخلة	$\text{Cl}_2 + (\text{CN})_2 \longrightarrow 2 \text{ClCN}$	$\text{ICl}, \text{BrCl}, \text{ClF}$
تكوين أملاح فلزات ثقيلة ذات ذائبية قليلة	AgCN	$\text{AgCl}, \text{PbCl}_2$
الإضافة لأصناف غير مشبعة	$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2 + \text{F}_2 \text{C}=\text{CF}_2 \longrightarrow (\text{OC})_4\text{Co}-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{F})_2-\text{Co}(\text{CO})_4$	

ملاحظات: أ استناقش مركبات كربونيلات الفلزات (CO) في الفصول 13 14 15.
ب ولكن يكون $\text{HCo}(\text{CO})_4$ فقط قليل الذائبية في الماء.

هي عناصر المجموعة 18 (VIII A) من الجدول الدوري، ولقد عرفت هذه الغازات حتى عهد قريب بالغازات الخاملة (inert) أو النادرة (rare)، إلا أن هذه التسميات ليست دقيقة؛ لأن عددًا منها يدخل في تفاعلات كيميائية مهمة، على الرغم من وجودها المحدود نوعًا ما. فالهيليوم على سبيل المثال ثاني أكثر الغازات وفرة في الكون، يليه الأرجون كثالث أكبر وفرة من مكونات الهواء الجاف، حيث إن حجم وفرته يعادل 30 ضعفًا حجم وفرة ثاني أكسيد الكربون.

10-8

المجموعة 18 (VIII A) الغازات

النبيلة

10-8-1 العناصر

تم الحصول على أول دليل تجريبي للغازات النبيلة بواسطة هنري كافنديش Henry Cavendish في عام 1766. في سلسلة من التجارب على الهواء، وقد كان قادرًا على إزالة النيتروجين بالتسلسل (عرف آنذاك باسم "الهواء المحمي phlogisticated air") والأكسجين ("الهواء غير المحمي dephlogisticated air")، وثاني أكسيد الكربون ("الهواء الثابت fixed air") من الهواء بطرق كيميائية، ولكن بقايا صغيرة، لا تزيد على جزء واحد من 120، قاومت محاولات التفاعل جميعها.⁵⁵ وبقيت طبيعة جزء كافنديش للهواء غير المتفاعل لغزًا لأكثر من قرن من الزمان. وقد تبين بعد ذلك أن هذا الجزء مزيج من الأرجون والغازات النبيلة الأخرى.⁵⁶

وخلال كسوف للشمس في عام 1868، عثر على خط انبعاث جديد غير مطابق لأي عنصر معروف في طيف الهالة الشمسية. اقترح العالمان ج. ن. لوكليير J. N. Locklear و. إ. فرانكلاند E. Frankland وجود عنصر جديد سُمي الهيليوم (اليونانية، هيلبوس helios، وتعني الشمس). وقد لوحظ في وقت لاحق في الخط الطيفي نفسه في غازات جبل فيزوفوس Mount Vesuvius.

في بدايات تسعينيات القرن التاسع عشر، لاحظ اللورد رايبلغ Lord Rayleigh ووليام رامزي William Ramsay وجود تباين واضح في كثافة النيتروجين المستخرج من الهواء والنيتروجين المعزول من الأمونيا. أجرى كل من الباحثين بشكل مستقل تجارب مضمّنة لعزل وتوصيف ما بدا وكأنه إما على شكل جديد من النيتروجين (كانت إحدى الصيغ المقترحة N_3) أو على أنه عنصر جديد. وفي نهاية المطاف عملاً معًا بشكل تعاوني. وعلى ما يبدو فقد اقترح رامزي إدراج الغاز غير المعروف في الجدول الدوري بعد عنصر الكلورين. وفي عام 1895 ذكر تفاصيل تجاربهما وتقديم الدليل على العنصر الذي عزلوه، وهو الأرجون (اليونانية، أرغوس argos، أي لا عمل، كسول).⁵⁷

في غضون 3 سنوات، عزل رامزي و. م. و. ترافرز M. W. Travers ثلاثة عناصر إضافية عن طريق التقطير المنخفض الحرارة للهواء السائل؛ النيون (اليونانية، نيوس neos، تعني جديد)، والكريبتون (اليونانية، كريبتوس kryptos، أي المخفي)، والزينون (باليونانية، زينوس xenos، أي غريب). وتم عزل الرادون آخر الغازات النبيلة، كمنتج للحذف النووي في عام 1902.

يعد الهيليوم عنصرًا نادرًا إلى حد ما على وجه الأرض، على الرغم أنه ثاني أكثر وفرة في الكون من بين العناصر الأخرى (76% H, 23% He)، كما يعد عنصرًا رئيسًا في النجوم. تجاريًا، يتم الحصول على الهيليوم من الغاز الطبيعي. وتوجد الغازات النبيلة الأخرى بكميات قليلة في الهواء باستثناء غاز الرادون (انظر الجدول 16-8) الذي يتم الحصول عليه عادة من التقطير الجزيئي للهواء السائل. يستخدم الهيليوم بوصفه غازًا خاملًا للمناطق الضخمة المستخدمة في التنبؤات الجوية، كما يستخدم في المخاليط الغازية للغواصين في أعماق البحار حيث يصبح صوت الغطاس عالي الدرجة. ولكن ذاتيته في الدم أقل من ذاتية النيتروجين. وفي الآونة الأخيرة يستخدم الهيليوم السائل (مع درجة الغليان 4.2 K) بشكل متزايد للتبريد في المغناطيس الفائقة التوصيل في أجهزة الطنين المغناطيسي النووي. في حين يستخدم الأرجون، الغاز النبيل الأقل تكلفة، عادة بوصفه الغاز الخامل لدراسة التفاعلات الكيميائية للعمليات الفلزية عند درجات حرارة عالية، وللمصايح المتوهجة. إحدى الخواص المفيدة للغازات النبيلة أنها تبعث ضوءًا بألوان شديدة عندما يتم تمرير تفرغ كهربائي من خلالها؛ طيف الانبعاث للنيون، على سبيل المثال، هو المسؤول عن اللون الأحمر البرتقالي المشرق لإشارات النيون.

⁵⁵H. Cavendish, *Philos. Trans.*, 1785, 75,372

⁵⁶لقد تم وصف تجربة كافنديش وغيرها من التطورات المبكرة في الكيمياء الغازات الخاملة في E. N. Hiebert, "Historical Remarks on the Discovery of Argon: The First Noble Gas", in H. H. Hyman, ed., *Noble Gas Compounds*, University of Chicago Press, Chicago, 1963, pp. 3-20.

⁵⁷Lord Rayleigh and W. Ramsay, *Philos. Trans. A*, 1895, 186, 187.

كما تستخدم الغازات النبيلة الأخرى في أنابيب التفريغ التي يعتمد لونها على الغازات المستخدمة. إن نظائر الرادون جميعها مشعة؛ وأطول هذه النظائر عمراً، ^{222}Rn الذي يمتلك عمر النصف 3.825 أيام فقط. كان هناك قلق بشأن سطح غاز الرادون في العديد من المنازل. حيث يعدّ أحد الأسباب المحتملة لسرطان الرئة. تكوّن غاز الرادون من حذف كميات صغيرة من اليورانيوم في تكوينات صخرية معينة، والذي بنفسه يخضع لحذف α ، ليترك النظائر المشعة الناتجة في الرثتين. يدخل الرادون عادة من خلال جدران قبو المنزل وأرضياته.

تلخيص الخواص المهمة للغازات النبيلة في الجدول 8-17.

الجدول 8-17

خواص عناصر المجموعة 18 (VIII)، الغازات النبيلة

العنصر	طاقة التأين (kJ mol^{-1})	درجة الانصهار ($^{\circ}\text{C}$)	درجة الغليان ($^{\circ}\text{C}$)	إنثالبية التبخر (kJ mol^{-1})	الكهروسلبية	الوفرة في الهواء الجاف (% حجمي)
He ^أ	2372	—	-268.93	0.08	4.160	0.000524
Ne	2081	-248.61	-246.06	1.74	4.787	0.001818
Ar	1521	-189.37	-185.86	6.52	3.242	0.934
Kr	1351	-157.20	-153.35	9.05	2.966	0.000114
Xe	1170	-111.80	-108.13	12.65	2.582	0.0000087
Rn	1037	-71	-62	18.1	2.60 ^ب	آثار

المصدر: راجع الجدول 8-3.

ملاحظات: ^أ لا يمكن تجميد الهيليوم عند ضغط 1 atm.

^ب قيمة تقريبية

8-10-2 الكيمياء

لسنوات عديدة كانت تعرف هذه العناصر بالغازات "الخاملة"، وذلك استناداً إلى الاعتقاد السائد آنذاك في أن هذه العناصر لا تتفاعل تماماً نتيجة للاستقرار العالي "الثمانية" لتوزيعات إلكترونات التكافؤ للذرات. وبالتالي فقد عرفت بـ (المجموعة صفر) وكيمياء هذه العناصر بسيطة؛ لأنها لا تحوي شيئاً!

إن أول مركبات كيميائية محتوية على الغازات النبيلة معروفة باسم هيدرات الغاز **clathrates**، وهي مركبات (قفص) يمكن من خلالها حصر ذرات الغاز النبيلة. أظهرت التجارب التي بدأت في أواخر أربعينيات القرن الماضي أنه عندما يتبلور الماء أو محاليل تحتوي على الهيدروكينون hydroquinone (بارا-دايهيدروكسي بنزين $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$, *p*-dihydroxybenzene) تحت ضغوط عالية من غازات معينة، يمكن تشكيل شبكات رابطة هيدروجينية ذات تجاويف كبيرة مع جزيئات الغاز ذات الحجم المناسب محصورة في التجاويف. وقد أعدت هيدرات الغاز التي تحتوي على الغازات النبيلة: الأرجون، والكريبتون، والزينون، وكذلك تلك التي تحتوي على جزيئات صغيرة مثل SO_2 ، و CH_4 ، و O_2 . ولكن لم يتم العثور على شكل هيدرات الغاز للهيليوم والنيون؛ هذه الذرات هي ببساطة صغيرة جداً لتكون محصورة الحجم.

وعلى الرغم من أن شكل هيدرات الغاز للغازات النبيلة الثلاثة قد أعد في بداية ستينيات القرن الماضي، فإنه لم يتم تحضير مركبات لها رابطة تساهمية مع ذرات الغازات النبيلة. وقد بذلت محاولات لمفاعلة الزينون مع عنصر الفلورين، العنصر الأكثر تفاعلية بين العناصر جميعها، ولكن دون نجاح ظاهر. وفي عام 1962، تطورت هذه الحالة كثيراً. فقد لاحظ نيل بارتليت Neil Bartlett أن المركب PtF_6 يتغير لونه عند تعرضه للهواء. وأظهر، مع د. هـ. لومان D. H. Lohmann، أن PtF_6 كان يعمل عاملاً مؤكسداً قوياً جداً في هذا التفاعل، وأن تغير اللون كان نتيجة تشكّل $[\text{PtF}_6]^+ \text{O}_2^-$.⁵⁸ وأشار بارتليت إلى تشابه طاقات التأين للزينون (1169 kJ mol^{-1}) و O_2 (1175 kJ mol^{-1})، وكرر التجربة، بمفاعلة الزينون مع PtF_6 . وقد لاحظ تغير اللون من الأحمر الداكن للـ PtF_6 إلى البرتقالي المصفر، وأفاد أن الناتج هو $[\text{PtF}_6]^+ \text{Xe}^-$.⁵⁹ وعلى الرغم من أن ناتج هذا التفاعل ثبت في وقت لاحق أنه يتكون من خليط معقد من مركبات الزينون، فقد كانت هذه هي أول مركبات تساهمية للغازات النبيلة يتم تحضيرها.

⁵⁸N. Bartlett and D. H. Lohmann, *Proc. Chem. Soc.*, 1962, 115.

⁵⁹N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc.*, 1962, 218.

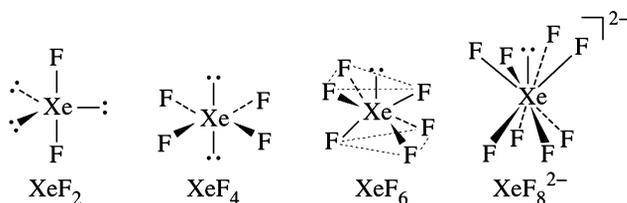
كما أن هذا الاكتشاف قد حفز دراسة كيمياء الغازات النبيلة بشكل جدي. في غضون أشهر، مُيز المركبان XeF_2 ، و XeF_4 ، وسرعان ما حُضرت باقي مركبات الغاز النبيل.⁶⁰

إن العشرات من مركبات عناصر الغاز النبيلة معروفة حالياً، على الرغم من أن العدد لا يزال متواضعاً بالمقارنة مع المجموعات الأخرى. يُعرف الآن من مركبات الغازات النبيلة الزينون الأكثر تنوعاً ومركبات الكريبتون. وهناك أدلة لتشكل مركبات مشابهة للرادون مثل RnF_2 ، ولكن النشاط الإشعاعي العالي للرادون يعيق دراسته. وقد تم الإعلان في الآونة الأخيرة عن أول مركب "مستقر" للأرجون، HArF .⁶¹ حيث تم تحضير هذا المركب بواسطة تكثيف مزيج من الأرجون وبوليمر من هيدروجين فلورايد-بيريدين على طبقة ثابتة من CsI عند حرارة 7.5 K. على الرغم من أنه مستقر عند درجة حرارة منخفضة، فإن HArF يتحلل في درجة حرارة الغرفة وكذلك في درجة حرارة أعلى منها. وقد لوحظ أصناف عابرة تحتوي على الهيليوم والنيون باستخدام مطيافية الكتلة mass spectrometry . ومع ذلك فإن معظم مركبات الغازات النبيلة المستقرة هي تلك التي للزينون مع عناصر ذات كهروسلبية عالية F، O، و Cl. كما تم الإعلان عن مركبات قليلة ذات روابط Xe-N ، Xe-C ، وحتى Xe-Xe فلز انتقالي. وترد بعض المركبات والأيونات من الغازات النبيلة في الجدول 18-8.

الجدول 18-8
مركبات وأيونات الغازات النبيلة

المركبات والأيونات	عدد الأزواج الحرة على الذرة المركزية	حالة التأكسد المتعارفة للغاز النبيل
XeF^+	3	+2
XeF_2	2	+4
XeF_3^+	1	+6
XeOF_2	0	+8
XeO_3		
XeO_4		
XeO_6^{4-}		

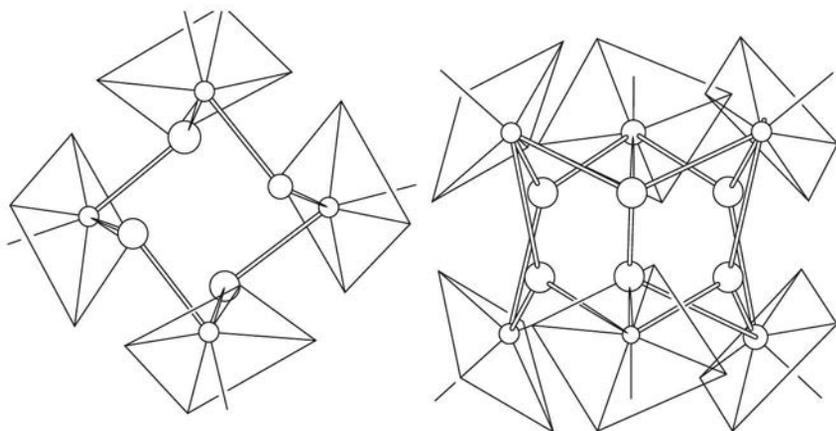
يوجد للعديد من هذه المركبات والأيونات أشكال مثيرة للاهتمام قدمت اختباراً لنماذج من الروابط المختلفة. فعلى سبيل المثال، قُسرت أشكال فلوريدات الزينون على أساس نموذج VSEPR (الشكل 8-31). ولقد اتفق شكلاً XeF_2 و XeF_4 تماماً مع وصف VSEPR لهما؛ يمتلك XeF_2 الشكل الخطي (ثلاثة أزواج حرة على Xe) ويكون شكل XeF_4 مستويًا (زوجان حران).



الشكل 8-31 أشكال فلوريدات الزينون.

⁶⁰ مناقشة تطور كيمياء مركبات الزينون. راجع 1988، 27، 479 *Angew. Chem., Int. Ed.*, P. Laszlo and G. L. Schrobilgen.
⁶¹ L. Khriachtchev, M. Pettersson, N. Runeberg, J. Lundell, and M. Räsänen, *Nature (London)*, 2000, 406, 874.

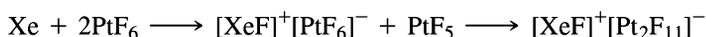
يعد تفسير XeF_6 و $[XeF_8]^{2-}$ ، من ناحية أخرى، أكثر صعوبة من قبل VSEPR. يمتلك كل زينون مركزي زوجاً حرّاً واحداً. ويتنبأ نموذج VSEPR لهذا الزوج الحر احتلال موقع محدد على الزينون، ويفعل كما الأزواج الحرة الواحدة في مثل هذه الجزيئات كما في NH_3 ، SF_4 ، و IF_5 . ولكن لا يوجد مكان محدد للزوج الحر المركزي لكل من XeF_6 و $[XeF_8]^{2-}$. اعتمد أحد التفسيرات على درجة الحشد حول ذرة الزينون، مع عدد كبير من ذرات الفلور ليجاند بالذرة المركزية، والتنافر القوي بين الإلكترونات في روابط الزينون-الفلور- قوية جداً لتمكين الزوج الحر لاحتلال مكان محدد جيداً في حد ذاته. ولكن الزوج الحر يقوم بدور حقيقي. في XeF_6 ، لا يكون الشكل ثماني الأوجه، ولكنه يكون مشوهاً إلى حد ما نتيجة وجود الزوج الحر على ذرة الزينون. وعلى الرغم من أن تحديد شكل XeF_6 في الحالة الغازية صعب جداً، فإن القرائن الطيفية تشير إلى أن أدنى طاقة لها تماثل C_{3v} ، كما هو مبين في الشكل 8-31. ولكن هذا الشكل ليس جامداً؛ فالجزيء يخضع على ما يبدو لإعادة ترتيب سريع من شكل C_{3v} واحد إلى شكل آخر (ويبدو أن الزوج الحر ينتقل من مركز أحد الوجوه إلى آخر) عن طريق متوسطات بينية ذوات تناظر مختلف.⁶² يحتوي XeF_6 في الحالة الصلبة على ما لا يقل عن أربع مراحل تتألف من الأيونات الهرمية مربعة القاعدة XeF_5^+ مُجسّرة بواسطة أيونات الفلوريد، كما هو مبين لإحدى المراحل في الشكل 8-32.⁶³



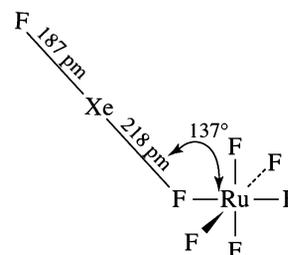
الشكل 8-32 زينون هكسا فلوريد (الشكل المتبلور). (استسخت بإذن من R. D. Burbank and G. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *96*, 43. © 1974 American Chemical Society)

يُعدّ شكل XeF_8^{2-} مشوهاً أيضاً، ولكن بشكل طفيف جداً كما هو مبين في الشكل 8-31. كما يعد هذا الشكل (XeF_8^{2-}) مقارباً لمكوس المنشور المربع square antiprism (تماثل D_{4h})، ولكن بوجود وجه واحد أكبر قليلاً من الوجه المعاكس (مما يؤدي إلى تماثل C_{4v} تقريباً)⁶⁴. وإن كان من المحتمل أن يكون هذا التشويه نتيجة لطريقة رصّ الأيونات في البلورة، فإنه من الممكن أيضاً أن يكون سبب التشويه هو الزوج الحر الذي يمارس بعض التأثير في حجم الوجه الأكبر.⁶⁵

تُعرف أيضاً أيونات موجبة تحتوي على ذرة الزينون. على سبيل المثال، يُعتقد الآن أن تفاعل بارثليت الأصلي للزينون مع PtF_6 يسير في الاتجاه التالي:



لا يتكوّن أيون XeF^+ عادة كأيون منفصل، بل إنه ليجاند تساهمي مباشرة مع ذرات الفلور على الأنيون؛ ومثال ذلك، يظهر في الشكل 8-33.⁶⁶



الشكل 8-33 $[XeF]^+[RuF_6]^-$ (البيانات من N. Bartlett, M. Gennis, D. D. Gibler, B. K. Morrell, and A. Zalkin, *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 1717.)

⁶²K. Seppelt and D. Lentz, *progr. Inorg. Chem.*, **1982**, *29*, 172-180; E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, and S. Craddock, *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, Blackwell Scientific Publications Oxford, 1987, pp. 397-398.

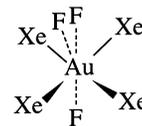
⁶³R. D. Burbank and G. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 43

⁶⁴S. W. Peterson, J. H. Holloway, B. A. Coyle, and J. M. Williams, *Science*, **1971**, *173*, 1238.

⁶⁵K. O. Christe and W. Wilson, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 3275. من الصعب التنبؤ بتأثير الأزواج الحرة. للحصول على أمثلة من الأزواج الحرة النشطة وغير النشطة حجماً في الأيونات من صيغة AX_6^+ ، انظر K. O. Christe and W. Wilson, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 3275. والمراجع الأخرى بداخله.

⁶⁶N. Bartlett, *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 1717

من الجوانب البارزة لكيمياء الزينون، قدرته على القيام بدور الليجاند لأيون Au^{2+} . يظهر الشكل 34-8 $trans-[AuXe_2]^{2+}$ و $cis-[AuXe_2]^{2+}([Sb_2F_{11})_2]$ وهناك أيونات أخرى مثل $[AuXe_4][Sb_2F_{11}]_2$ يحدث تحضير $[Sb_2F_6]^{2-}$ في الحمض القوي جداً $HF-SbF_5$ ، والذي فيه يصبح Xe أقوى قاعدية من HF حيث يمكنه أن يحل محل HF في معقدات $[Au(HF)_n]^{2+}$. يتصرف Xe أيضاً بمنزلة عامل مختزل ضعيف، يختزل Au^{3+} إلى Au^{2+} وليس إلى Au^+ كما هو متوقع.



الشكل 34-8 $[AuXe_4]^{2+}$ في $[AuXe_4][Sb_2F_{11}]_2$.

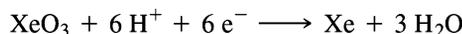
يكون الكريبتون أصنافاً عديدة مع الفلور، بما في ذلك الأيونات KrF^+ و $Kr_2F_3^+$ فضلاً عن KrF_2 المتعادلة. يوجد KrF_2 في شكلين في حالة الصلب. في شكل ألفا، موضح في الشكل 35-8، تتجه الجزيئات جميعها موازية لبعضها لبعض، مع ثمانية جزيئات متمركزة على زوايا وحدة الخلية، أما التاسعة فهي متمركزة في الخلية⁶⁸.

تجدد الإشارة هنا إلى وجود العديد من تفاعلات مركبات الغازات النبيلة. وهذا يحث الاهتمام لاستخدام مركبات الغازات النبيلة بوصفها كواشف في التحضيرات العضوية وغير العضوية، ويرجع ذلك جزئياً إلى أن النواتج الثانوية لهذه التفاعل غالباً ما تكون الغازات النبيلة نفسها. ولقد استخدمت فلوريدات الزينون XeF_2 و XeF_4 ، و XeF_6 عوامل مُفلورة fluorinating agent لكل من المركبات العضوية وغير العضوية. على سبيل المثال،



يمكن لـ XeF_4 أيضاً أن يقوم بالفلورة الانتقائية للمواقع الأروماتية في الأرينات arenes مثل التولوين.

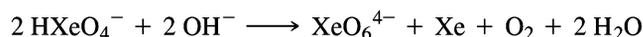
يعد الأكسيدان XeO_3 ، و XeO_4 متفجرين للغاية، ويجب أن يعامل في إطار احتياطات خاصة. كما يُعد XeO_3 عاملاً مؤكسداً قوياً في المحلول المائي. يساوي جهد القطب الكهربائي لنصف التفاعل:



القيمة 2.10 V في المحاليل القاعدية، يكون XeO_3 الأيون $HXeO_4^-$:

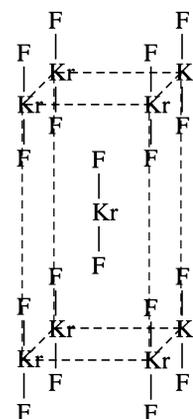


ولاحقاً، ينحل الأيون $HXeO_4^-$ ذاتياً لتشكيل أيون البيرزنييت perxenate، XeO_6^{4-} :



يُعد أيون البيرزنييت عاملاً مؤكسداً أكثر قوة من XeO_3 ، وقادراً على أكسدة Mn^{2+} للبيرمنجنات، MnO_4^- في المحاليل الحمضية.

إن كيمياء الكريبتون محدودة أكثر من الزينون كثيراً، مع أقل من عشرة مركبات مذكورة حتى الآن. يُعرف فقط هاليد واحد متعادل هو KrF_2 . تعدّ التقارير عن مركبات أخرى للكريبتون متفرقة؛ ومثال ذلك كل من: $[F-Kr-N \equiv CH]^+ AsF_6^-$ ⁶⁹، و $Kr(OTeF_5)_2$ ⁷⁰، وبسبب النشاط الإشعاعي للرادون، فإن دراسته كيميائياً صعبة. وقد لوحظ RnF_2 وعدد قليل من مركبات أخرى من خلال الدراسات المستمرة.



الشكل 35-8 البلوري لفلوريد الكريبتون

⁶⁷S. Seidel and K. Seppelt, *Science*, **2000**, 290, 117; T. Drews, S. Seidel, and K. Seppelt, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 454

⁶⁸J. F. Lehmann, D. A. Dixon, and G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 3002. . يحتوي هذا المرجع أيضاً بيانات عن مركبات تحتوي .

⁶⁹P. J. MacDougall, G. J. Schrobilgen, and R. E. W. Bader, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 763

⁷⁰J. C. P. Saunders and G. J. Schrobilgen, *Chem. Commun. (Cambridge)*, **1989**, 1576.

مراجع عامة

N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, London, 1997, and in F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, and M. Bochman, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., Wiley-Interscience, New York, 1999. الخواص الفيزيائية، هو J. Emsley, *The Elements*, 3rd ed., Oxford University Press, 1998. للحصول على معلومات هيكلية واسعة النطاق على المركبات غير العضوية، انظر A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Clarendon Press, Oxford, 1984. ثلاثة مراجع مفيدة في كيمياء اللافلزات هي: R. B. King, *Inorganic Chemistry of Main Group Elements*, VCH Publishers, New York, 1995; P. Powell and P. Timms, *The Chemistry of the Nonmetals*, Chapman and Hall, London, 1974; and R. Steudel, *Chemistry of the Non-Metals*, Walter de Gruyter, Berlin, 1976 (English edition by F. C. Nachod and J. J. Zuckerman). المرجع الأكثر اكتمالاً في الكيمياء من المركبات المجموعة الرئيسية من خلال 1970s في وقت مبكر هو مجموعة من خمسة مجلدات، J. C. Bailar, Jr., H. C. Emelkus, R. Nyholm, and A. F. Trotman-Dickinson, eds., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1973. ونحن نشجع القارئ للاطلاع على هذه المراجع لاستكمال المعلومات الواردة في هذا الفصل.

السائل

1-8 لوحظ الأيونان H_2^+ و H_3^+ في تفريغ الغاز.

(أ) تم التوصل إلى أن طول الرابطة في H_2^+ يساوي 106 pm وإنثالبية الانحلال الحراري للرابطة تساوي 255 kJ mol^{-1} . تساوي القيم المماثلة للجزيء المتعادل 74.2 pm و 436 kJ mol^{-1} . هل تتوافق القيم لـ

H_2^+ مع صورة المدارات الجزيئية لهذا الأيون؟ اشرح.

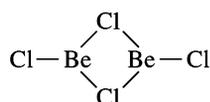
(ب) على افتراض أن شكل H_3^+ مثلثي (هندسة فراغية محتملة)، صف المدارات الجزيئية لهذا الأيون، وحدد رتبة رابطة H—H المتوقعة.

2-8 لوحظ الأيونان He_2^+ و HeH^+ بالتحليل الطيفي. حضّر مخططات المدار الجزيئي لهذين الأيونين. ماذا تتوقع لرتبة الرابطة لكل منهما؟

3-8 يعدّ ثابت اتزان تشكيل الكريبتاند $[Sr(\text{cryptand}[2.2.1])]^{2+}$ أكبر من ثابتي الاتزان لكريبتاندات مماثلة للكالسيوم والباريوم. اقترح تفسيراً لذلك. (المرجع: E. Kauffmann, J.-M. Lehn, and J.-P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta*, 1976, 59, 1099).

4-8 يكون BeF_2 في الحالة الغازية مركباً أحادياً وخطياً. حضّر وصف المدار الجزيئي للرابطة في BeF_2 .

5-8 يشكّل $BeCl_2$ في الحالة الغازية جزيئاً ثنائياً على شكل



صف الروابط لذرات الكلور المجسرة في هذا الجزيء الثنائي بتعايير المدار الجزيئي.

6-8 يمكن الحصول على BF من تفاعل BF_3 مع البورون عند درجة 1850°C ، وضغط منخفض. BF عالي الفاعلية، ولكن يمكن حفظه على درجة حرارة النيتروجين السائل (77K). حضّر مخطط المدار الجزيئي لـ BF. كيف ستختلف المدارات الجزيئية لـ BF عن مدارات CO الجزيئية، والذي يكون أيزوإلكترونياً مع BF؟

7-8 $Al_2(CH_3)_6$ متساوي الشكل isostructural مع الدايبورين B_2H_6 ، على أساس من المدارات ذات الصلة، صف الرابطة Al—C—Al لمجموعات الميثيل المجسرة في $Al_2(CH_3)_6$.

8-8 إشارة إلى وصف الرابطة في الدايبورين في الشكل 8-12،

(أ) بين أن التمثيل $\Gamma(pz)$ ، يختزل إلى $A_g + B_{1u}$.

(ب) بين أن التمثيل $\Gamma(px)$ ، يختزل إلى $B_{2g} + B_{3u}$.

(ج) بين أن التمثيل $\Gamma(1s)$ ، يختزل إلى $A_g + B_{3u}$.

(د) باستخدام جدول الصفة D_{2h} ، أثبت أن رسومات مجموعة المدارات ثلاثم تسميات تماثلها ($A_g, B_{2g}, B_{1u}, B_{3u}$).

9-8 يكون المركب $C(PPh_3)_2$ منحنيًا عند الكربون؛ وزاوية P—C—P في أحد أشكال هذا المركب تساوي 130.1° . علل عدم الاستقامة عند الكربون.

10-8 تكون أطوال C—C في الكريبيدات ذات الصيغة MC₂ في حدود 119 إلى 124 pm إذا كان M معدناً من المجموعة 2 (IIA) أو غيره من الفلزات المكوّنة عادة لأيون +2، ولكن في مدى تقريبي 128 إلى 130 pm لفلزات المجموعة 3 (IIIB)، بما في ذلك اللانثينيدات. لماذا يكون طول C—C أكبر لكريبيدات فلزات المجموعة 3؟

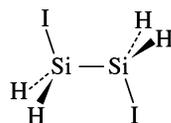
11-8 عمر النصف ¹⁴C هو 5730 سنة. وجدت عينة مأخوذة لتحديد تواريخ الكربون المشع بأنها تحتوي على 56% من ¹⁴C الأصلي. ما عمر العينة؟ (الحذف الإشعاعي لـ ¹⁴C يتبع حركية الدرجة الأولى).

12-8 حضّر نموذجاً للكمسترفوليرين، C₆₀. تحقق من خلال الإشارة إلى جدول الصفة أن هذا الجزيء يمتلك تماثل I_h.
13-8 (أ) ما المجموعة لـ C₇₀؟

(ب) بشكل ملاحظ، يمكن للفوليرين C₇₀ أن يتثنى dimerized ببساطة عن طريق طحن C₇₀ مع K₂CO₃ باليد باستعمال هاون ومدقة. تتكون متشكلتان من تفاعل الإضافة الحلقية cycloaddition [2 + 2] التي تنطوي على روابط C-C بين الخماسي "المغطى capping" (من خلاله يمر محور C₅) وواحدة من أقرب الخماسيات على كل جزيء. ما المجموعات النقطية الممكنة لهذه الجزيئات الثنائية؟
(المرجع: G. S. Forman, N. Tagmatarchis, and H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 178.)

14-8 اشرح الاستقرار المتزايد لحالة الأكسدة +2 لعناصر المجموعة 14 (IVA) مع زيادة العدد الذري.

15-8 لقد لوحظ 1، 2 - دايأيودوسيلين 1,2-diiiododisilane على شكلين: المعكوس anti والمنكسف gauche. (المرجع: K. Hassler, W. Koell, and K. Schenzel, *J. Mol. Struct.*, **1995**, *348*, 353) لشكل المعكوس الموضح هنا،



(أ) ما المجموعة لها؟

(ب) ما عدد الاهتزازات النشطة في الأشعة تحت الحمراء لشد الهيدروجين والسليكون.

16-8 يمتلك التفاعل $P_4(g) \rightleftharpoons 2 P_2(g)$ الإنثالبية $\Delta H = 217 \text{ kJ mol}^{-1}$. إذا كانت طاقة الرابطة لرابطة أحادية من الفوسفور-الفوسفور تساوي 200 kJ mol^{-1} ، احسب طاقة الرابطة لرابطة P≡P. قارن القيمة التي حصلت عليها مع طاقة الرابطة في N_2 (946 kJ mol^{-1}). فسّر هذا الاختلاف في طاقات الرابطة في P_2 و N_2 .

17-8 يعدّ شكل أيون الأزيد، N_3^- ، خطياً، مع أطوال روابط N-N متساوية.

(أ) صف مدارات π الجزيئية للأزيد.

(ب) صف - من حيث هومو-لومو-، التفاعل بين الأزيد و H^+ لتكوين حمض الهيدرازويك، HN_3 .

(ج) ترد أطوال روابط N-N في HN_3 في الشكل 8-24. اشرح لماذا يكون طول رابطة N-N الطرفية أقصر من

طول رابطة N-N المركزية في هذا الجزيء.

18-8 في محلول مائي، قاعدية الهيدرازين أضعف من قاعدية الأمونيا. لماذا؟

(قيم pK_b على 25°C : NH_3 , 4.74; N_2H_4 , 6.07)

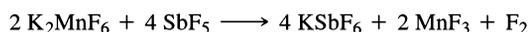
19-8 تكون زوايا الروابط لهيدريدات عناصر المجموعة 15 (VA) كما يلي: NH_3 , 107.8° ; PH_3 , 93.6° ; AsH_3 , 91.8° ; و SbH_3 , 91.3° . علل هذا الاتجاه.

20-8 تبين قياسات الحالة الغازية أن جزيء حمض النيتريك مستو. علل ذلك.

21-8 باستثناء NO_4^{3-} ، تكون الجزيئات والأيونات جميعها في الجدول 8-10 مستوية. عين المجموعات النقطية لها.

22-8 يكون طول رابطة كبريت-كبريت في S_2 ، المكون الرئيس لبخار الكبريت فوق 720°C ، هو 189 pm ، أي أقصر بكثير من طول كبريت-كبريت في S_8 المساوية 206 pm . اقترح تفسيراً لقصر الطول في S_2 . (المرجع: C. L. Liao and C. Y. Ng, *J. Chem. Phys.*, **1986**, *84*, 778.)

23-8 بسبب الفاعلية العالية مع معظم الكواشف الكيماوية، يتم تحضير F_2 عادة كهروكيميائياً. ومع ذلك فقد تم تسجيل التحضير الكيميائي لـ F_2 عن طريق التفاعل



يمكن النظر إلى هذا التفاعل على أنه تفاعل حمض-قاعدة لويس. اشرح.

(المرجع: K.O. Christe, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 3722.)

24-8 أيون ثلاثي اليوديد، I_3^- ، خطي، ولكن أيون I_3^+ منحني. اشرح.

25-8 على الرغم من أن B_2H_6 يمتلك التماثل D_{2h} ، فإن I_2Cl_6 يكون مستويًا. علل الفرق في شكل هذين الجزيئين.

26-8 يخضع BrF_3 للتحلل الذاتي وفقاً للتوازن:



تتصرف الفلوريدات الأيونية مثل KF كقواعد في BrF_3 ، في حين أن بعض الفلوريدات التساهمية مثل SbF_5 تتصرف كأحماض. على أساس مفهوم نظام المذيبات، اكتب المعادلات الكيميائية الموزونة لتفاعلات حمض-قاعدة هذه للفلوريدات مع BrF_3 .

27-8 الكاتيونات ثنائية الذرة Br_2^+ و I_2^+ معروفة:

(أ) على أساس نموذج المدار الجزيئي، ماذا تتوقع أن تكون رتبة الرابطة لهذه الأيونات؟ هل تتوقع لروابط هذه

الكاتيونات أن تكون أطول من الروابط المقابلة للجزيئات الثنائية الذرة المتعادلة أم أقصر؟

(ب) يكون Br_2^+ أحمر و I_2^+ أزرق فاتحاً. ما الانتقالات الإلكترونية التي تحدث على الأرجح والمسؤولة عن

الامتصاص في هذه الأيونات؟ ما الأيون الذي يحتوي على فروق أكثر تقارب بين الهومو واللومو؟

(ج) لون I_2 بنفسجي و I_2^+ أزرق اللون. على أساس حدود المدارات (حدها)، علل الفرق بين اللونين.

28-8 يوجد I_2^+ في حالة اتزان مع ثنائيته I_4^{2+} ، في المحلول. يعد I_2^+ بارامغناطيسياً، ولكن ثنائيته ديامغناطيسي.

أظهرت أشكال البلورات للمركبات التي تحتوي على I_4^{2+} أن هذا الأيون يكون مستويًا ومستطيل الشكل، مع

اثنين من المسافات I-I قصيرتين (258 pm) واثنين أطول (326 pm).

(أ) باستخدام المدارات الجزيئية، اقترح تفسيراً للتأثر بين وحدتين من I_2^+ لتكوين I_4^{2+} .

(ب) أي الشكلين مفضل في درجة الحرارة العالية، I_2^+ أم I_4^{2+} لماذا؟

29-8 أنتج تفاعل بارتليت الأصلي للزينون مع PtF_6 على ما يبدو نواتج أخرى غير متوقعة وهو $Xe^+PtF_6^-$. ومع

ذلك، عندما يتفاعل الزينون و PtF_6 في وجود فائض كبير من سداسي فلوريد الكبريت، يتكوّن على ما يبدو

$Xe^+PtF_6^-$. ما وظيفة SF_6 في هذا التفاعل

(المرجع: K. Seppelt and D. Lentz, *Progr. Inorg. Chem.*, 1982, 29, 170-171.)

30-8 استناداً إلى نموذج VSEPR، تنبأ بأشكال $XeOF_2$ ، و $XeOF_4$ ، و XeO_2F_2 ، و XeO_3 . عيّن مجموعة كلٍّ منها.

31-8 يمكن وصف رابطة σ في الجزيء الخطي XeF_2 برابطة ثلاثة مراكز، أربعة إلكترونات. إذا تم تعيين محور z بالمحور

بين النوية، استخدم مدارات p_z على كل من الذرات لإعداد وصف المدارات الجزيئية للرابطة σ في XeF_2 .

32-8 يمكن للمجموعة $OTeF_5$ تحقيق الاستقرار في مركبات زينون في حالات التأكسد المتعارفة (IV) و (VI). على

أساس VSEPR، توقع شكل كل من $Xe(OTeF_5)_4$ و $O=Xe(OTeF_5)_4$

33-8 اكتب المعادلة الموزونة لأكسدة Mn^{2+} إلى MnO_4^- من قبل أيون البيريزيت في المحاليل الحمضية

(افترض تكوّن Xe المتعادل).

34-8 لعل المثال الحر المعروف لتماثل الخماسي المستوي هو أيون XeF_5^- . على أساس تماثل هذا الأيون، توقع عدد

اهتزازات شدّ زينون-فلوريد النشطة بالأشعة تحت الحمراء.

للمسائل التالية، استخدم برنامج التصميم الجزيئي.

35-8 لقد اقترح أن الأملاح المحتوية على الكاتيون $[FBeNg]^+$ [Ne، Ng = He، أو Ar] قد تكون مستقرة. استخدم

برنامج التصميم الجزيئي لحساب المدارات الجزيئية لـ $[FBeNg]^+$ وعرضها. أي من المدارات الجزيئية

يمكن أن تكون أساسية في تكوين الرابطة في هذا الأيون؟

(المرجع: M. Aschi and F. Grandinetti, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, 39, 1690.)

36-8 تم تمييز شكل أيون الدايزينون dixenon الموجب، Xe_2^+ . باستخدام برنامج التصميم الجزيئي، احسب ولاحظ

طاقات المدارات الجزيئية لهذا الأيون وأشكالها. صنّف كلاً من المدارات الممتلئة السبعة الأعلى طاقة إلى σ ،

أو π ، أو δ ، وكرابطة أونابذ للارتباط. تم الإخبار عن طول الرابطة في هذا المركب كأطول رابطة مجموعة

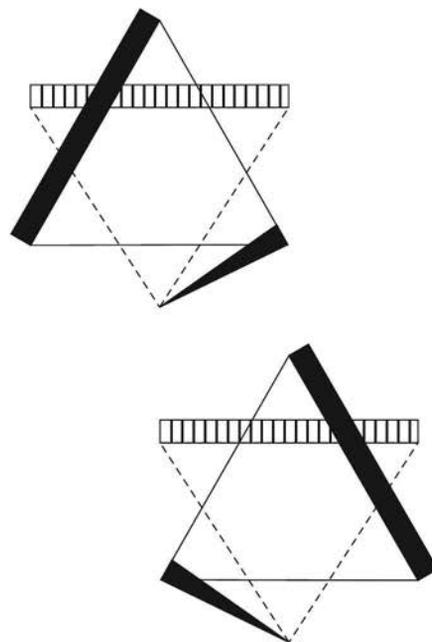
رئيسية حتى الآن. علل طول الرابطة الكبير جداً.

(المرجع: T. Drews and K. Seppelt, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1997, 36, 273.)

الفصل

9

الكيمياء التناسقية - البناء والمتشكلات



يستخدم مصطلح "المركبات التناسقية (Coordination Compounds)" لوصف المركبات التي تتكون من فلز وليجاندا (Ligand) واحدة أو أكثر. والليجاندا هي ذرة متعادلة، أو أيون، أو جزيئة قادرة على منح الإلكترونات للفلز. ويشمل هذا التعريف المركبات العضو معدنية التي ستتم مناقشتها في الفصول 13، 14، 15.

يرجع أصل اسم المركبات التناسقية من الناحية التاريخية إلى الرابطة التساهمية الموجهة التي تتكون من منح زوج إلكترونات من ذرة إلى أخرى. تتكون الرابطة التناسقية من زوج من الإلكترونات يُمنح من الليجاندا إلى الفلز. ولذا فإن هذه الرابطة تختلف عن الرابطة التساهمية؛ لأن زوج الإلكترونات المكون للرابطة التساهمية يُمنح من كلتا الذرتين المرتبطتين. ويمكن اعتبار المركبات التناسقية أنها نواتج إضافة حمض إلى قاعدة (الفصل 6) أو معقدات (Complexes) وهو الوصف الأكثر شيوعاً.

بدأت معرفة الكيميائيين الدقيقة بالمركبات التناسقية بأعمال ألفرد فيرنر Alfred Werner (1866-1919)، ولكن هذه المركبات كانت معروفة منذ القدم مثل صبغة أزرق بروسيا $K_3[Fe(CN)_6]$. (Prussian blue)، والأيرولين الأصفر $K_3[Co(NO_2)_6] \cdot 6H_2O$ (aureolin ، والأليزارين الأحمر (alizarin red, calcium aluminum salt of 1, 2-dihydroxy-9, 10-anthraquinone). وقد كانت ألوان هذه المركبات، وتغيرات هذه الألوان مثار اهتمام العلماء في بداية دراسة هذه المركبات، كما أنها كانت حجر الأساس لدراسات أخرى. عُرف أيون tetraamminecopper(II) $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ ذو اللون الأزرق منذ القدم، ومع التطور التدريجي للطرق التحليلية، فقد تم معرفة صيغ هذه المركبات في نهاية القرن التاسع عشر. وبناءً على ذلك، تم تطوير نظريات البناء و الربط.

حاول علماء الكيمياء غير العضوية تفسير الربط في المركبات التناسقية بالاعتماد على التقدم في نظرية الربط في الكيمياء العضوية، والتغيرات الأيونية. ولكن هذه المحاولة باءت بالفشل. تقترض النظريات الأولية في

1-9

نبذة تاريخية

الربط أن مركب ثلاثي كلوريد سداسي أمين كوبالت (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$ hexaamminecobalt (III) chloride (III) يتكون من ثلاث ذرات مرتبطة مع فلز الكوبالت (له تكافؤ 3). وبالمقارنة مع ملح FeCl_3 ، فإن ذرات الكلوريد هي المرتبطة مع الفلز، ولكن هذا غير مقنع؛ لأنه يترك ستة جزيئات أمونيا غير مرتبطة. يبين الجدول 9 - 1 مقارنة بين الصيغ الجزيئية التي افترضها العالم بلومسترد¹ (Blomstrand, 1826-1894) وطورها العالم جورجينسين² (Jorgensen, 1837 - 1914) والصيغ الجزيئية الحديثة التي برهنها العالم فيرنر للمعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ وبعض مشتقاته. يفترض بلومسترد أن ذرات النيتروجين تكون سلسلة (مثل ذرات الكربون)، وأن ارتباط أيون الكلوريد مع فلز الكوبالت أقوى من ارتباطه مع الأمونيا. وهذا يجعل تكافؤ النيتروجين يساوي 5. أما فيرنر³، فيفترض أن جزيئات الأمونيا الستة ترتبط بشكل قوي مع فلز الكوبالت، في حين ترتبط أيونات الكلوريد بشكل أضعف. لذا فإن كلتا النظريتين تسمحان بتفكك أيونات الكلوريد غير المرتبطة مع فلز الكوبالت، وتؤدي إلى عدد أيونات متساو، ما عدا في حالة المعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ كما في الجدول 9 - 1. تسمح نظرية بلومسترد بتفكك الكلوريد المرتبط مع الأمونيا، وليس الكلوريد المرتبط مع الفلز. وكذلك تتضمن نظرية فيرنر نوعين من الكلوريد. وبذلك فإن مجموع عدد أيونات الكلوريد المرتبطة مع الكوبالت، وعدد جزيئات الأمونيا يساوي ستة. أما أيونات الكلوريد الأخرى، فإنها ترتبط بشكل أضعف، وتكون أيونات في المحلول. وفي الوقت الحالي، نعتبرها أيونات في الحالة الصلبة.

الجدول 1-9 مقارنة بين نظرية كل من بلومسترد وفيرنر.

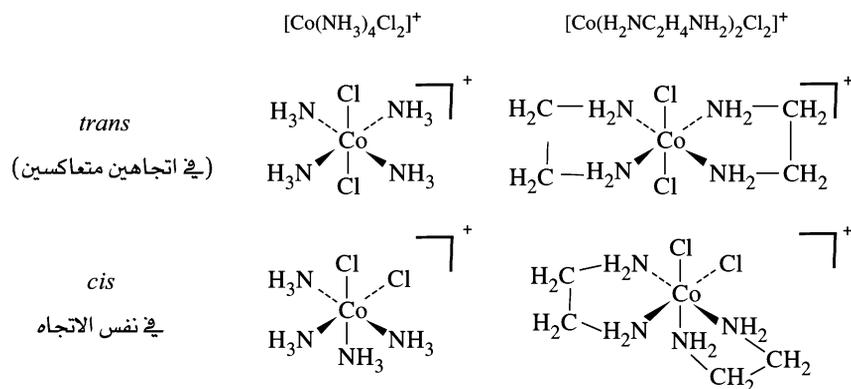
أعداد الأيونات المتوقعة	معادلة المسلسلة بلومسترد	أعداد الأيونات المتوقعة	معادلة فيرنر (النموذج الحديث)
4	$\begin{array}{c} \text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Co}-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_3-\text{Cl} \end{array}$	4	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
3	$\begin{array}{c} \text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Co}-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$	3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
2	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Co}-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$	2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
2	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Co}-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$	0	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$

ملاحظة: تتأين الكلوريدات في المحلول وفق النظريتين.

¹C. W. Blomstrand, *Berichte*, 1871, 4, 40; translated by G. B. Kauffman, *Classics in Coordination Chemistry*, Part 2, Dover, New York, 1976, pp. 75-93.

²S. M. Jørgensen, *Z. Anorg. Chem.*, 1899, 19, 109; translated by G. B. Kauffman, *Classics in Coordination Chemistry*, Part 2, pp. 94-164.

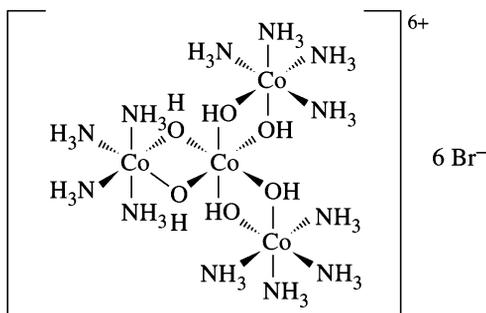
³A. Werner, *Z. Anorg. Chem.*, 1893, 3, 267; *Berichte*, 1907, 40, 4817; 1911, 44, 1887; 1914, 47, 3087; A. Werner and A. Miolati, *Z. phys. chem.*, 1893, 12, 35; 1894, 14, 506 all translated by G. B. Kauffman. *Classics in Coordination Chemistry*, Part 1, New York, 1968.

الشكل 1-9 متشكلات *trans* و *cis*.

لم تستطع دراسات التوصيل الكهربائي التمييز بين النظريتين سالفتي الذكر حتى في حالة المركب الأخير، فإن مسألة درجة النقاوة، وقياسات التوصيل الكهربائي تضيف تعقيداً إضافياً. واستمر الجدل بين جورجنسين وفيرنر زمناً طويلاً، الأمر الذي استدعى أن يقوم فيرنر بتحضير معقدين لهما الصيغة الجزيئية نفسها وهي $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]^+$ أحدهما أخضر، والآخر بنفسجي. افترض فيرنر أن المعقدين لهما بناء ثماني الأوجه، ويختلفان في توزيع أيوني الكلوريد في الفراغ بحيث يكونان متعاكسين (على جهتين مختلفتين، *trans*) أو متجاورين (في الجهة نفسها، *cis*) كما في الشكل 9-1. ثم قام فيرنر أيضاً بتحضير معقدين آخرين لهما الصيغة الجزيئية $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ حيث لا يمكن تفسير اختلافهما في النشاط الضوئي (*optical activity*) من خلال نظرية جورجنسين.

ولكن تحضير هذا المركب، واكتشاف النشاط الضوئي للمركبات التناسقية لم يقنع الكيميائيين جميعهم، مع أنه لا يمكن تفسير هذه المركبات استناداً إلى نظرية السلسلة.

اعترض بعض الكيميائيين على نظرية فيرنر، بأن النشاط الضوئي للمعقدات التي تحتوي على ليجندات عضوية يمكن أن يُعزى إلى ذرات الكربون. لذا فقد قام فيرنر بحسم نهائي عندما فصل معقد ضوئي مميز، وذلك باستخدام عامل الفصل *d*-*l*- α -bromocamphor- π -sulfonate. وبذلك ومع برهان النشاط الضوئي لمعقدات لا تحتوي على كربون، تم قبول نظرية فيرنر أخيراً. طوّر باولينغ⁴ (Pauling) نظرية فيرنر بالاعتماد على نظرية المدارات المهجنة، والنظريات الأخرى⁵ حول التركيب الإلكتروني في بلورات المركبات التناسقية.



الشكل 9-2 مركب فيرنر غير العضوي ذو النشاط الضوئي $[\text{Co}(\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2)_3]\text{Br}_6$.

⁴L. Pauling, J. Chem. Soc., 1984. 1461; *Them Nature of the chemical Band*, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, Ny, 1960, pp. 145-182.

⁵J.S. Criffith and L. E. Orgel, Q. Rev. Chem. Soc., 1957, XI, 381.

اعتمدت نظرية فيرنر على مركبات تناسقية خاملة أو بطيئة التفاعل مثل مركبات Pt(IV)، Pt(II)، و Cr(III) و Rh(III)، و Co(III) لسهولة دراستها. ومع ذلك فقد بينت دراسة المركبات الأكثر نشاطاً على مدار السنين تشابهاً كبيراً مع المركبات التناسقية الخاملة. لذا فإننا سندرس أمثلة على مركبات خاملة ونشطة.

تتضمن المركبات التناسقية في نظرية فيرنر نوعين من الربط: الأساسي؛ حيث يتم معادلة شحنة الفلز الموجب مع أيونات سالبة. والثانوي؛ حيث يتم ربط ليجاند (ligand) مع أيون الفلز الانتقالي. ويسمى الربط الثانوي بالأيون المعقد (Complex ion) أو المحيط التناسقي (Coordination sphere) ويوضع عادةً بين قوسين []. ولكن من الناحية العملية الحديثة، فإن المحيط التناسقي هو الأكثر أهمية، مما يجعل الوصف الأساسي والثانوي بلا معنى. يعدّ المحيط التناسقي داخل القوسين في الجدول 9-1 وحدة واحدة، ويحصر دور الأيونات خارج القوسين في معادلة الشحنة. ويمكن أن يرتبط الفلز بليجاند واحدة، أو يرتبط مع ما يصل إلى ست عشرة ليجاند مع أن الأكثر شيوعاً هو أربع أو ست ليجندات⁶. لذا فإن الربط الثانوي هو الأكثر أهمية، وهو مدار البحث في الكيمياء التناسقية. ومن الجدير بالذكر أنه يمكن أن تدخل جزيئات الماء في المحيط التناسقي عند إذابة المركبات التناسقية في الماء. ويجب أخذ جزيئات الماء بعين الاعتبار عند وصف المركب، ولكنها تُحذف أحياناً للتركيز على الليجندات الأخرى. وسنركز في نقاشنا التالي على المحيط التناسقي؛ لأن الأيونات الأخرى المرافقة تتغير دون أن تؤثر في ارتباط الليجندات مع الفلز المركزي.

استخدم فيرنر مركبات تناسقية تحتوي على أربع أو ست ليجندات في تطوير نظريته، وحدد أشكالها بالاعتماد على تحضير متشكلات هذه المركبات الفراغية (isomers). فعلى سبيل المثال، تمكن فيرنر من تحضير متشككين اثنين للمركب $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$. والأشكال المتوقعة لهذا المركب هي: ثماني الأوجه (octahedral)، منشوري مثلثي (trigonal prismatic)، منشوري مثلثي متعكس (trigonal antiprismatic)، وسداسي (hexagonal) مستو أو هرمي. وبما أن عدد المتشكلات الممكنة هو اثنان في حالة ما إذا كان الشكل ثماني الأوجه، وثلاثة في حالة الأشكال الأخرى (الشكل 9 - 3) فقد افترض فيرنر أن شكل المركب $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ هو ثماني الأوجه. مع أن هذا الافتراض لم يكن مؤكداً بشكل مطلق؛ بسبب احتمال صعوبة تحضير المتشكل الثالث. مع ذلك فقد أكدت التجارب المتأخرة أن شكل المعقد هو ثماني الأوجه للمتشكل cis و trans كما هو مبين في الشكل 9 - 3.

برهن فيرنر صحة افتراضه بواسطة النشاط الضوئي للمتشكلات التي حضرها؛ لأن هذا النشاط الضوئي ممكن فقط في حالة ما إذا كان لهذه المتشكلات بناء ثماني الأوجه.

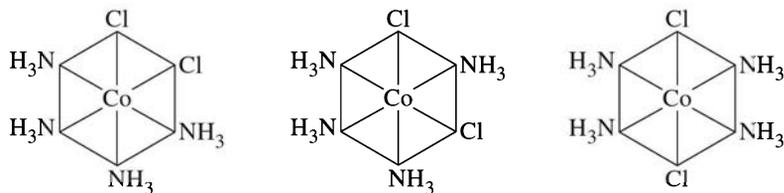
وفي السياق نفسه فقد تمكن فيرنر من تحضير متشككين اثنين للمركب $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ الذي افترض أن له شكلاً مستوياً مربعاً (square planar)، وليس رباعي الأوجه (tetrahedral)؛ لأن الشكل الأخير له متشكل واحد فقط، في حين للشكل المستوي المربع متشكلان اثنان cis و trans (الشكل 9 - 4). ومع أن هذا الافتراض صحيح، إلا أنه لم يكن حاسماً. ويبين الشكل 9 - 4 الأشكال الأخرى.

بعد الدلائل التي أوردها فيرنر على أشكال المعقدات الثمانية الأوجه، والمعقدات المستوية المربعة، كان لا بد لنظرية فيرنر أن تتسجم في تفسيرها للربط بين الليجاند والفلز مع النظريات المقبولة في ذلك الوقت. لم تسجم فكرة فيرنر عن الشكل الثماني الأوجه للعديد من المركبات التناسقية مع نظرية لويس التي تحدد عدد الإلكترونات حول كل ذرة بثمانية إلكترونات. فإذا كان الفلز الانتقالي مرتبطاً مع ست ليجندات كما في $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ، فإن عدد الإلكترونات حول ذرة الحديد يصل إلى 18 إلكترونات، ويمكن استخدام قاعدة الإلكترونات-18 لتفسير الربط في المركبات التناسقية بطريقة سهلة، حيث يُحسب مجموع إلكترونات التكافؤ حول الذرة المركزية ويساوي 18. وتستخدم هذه القاعدة عادةً في المركبات الفلزية التي ستناقش في الفصل 13.

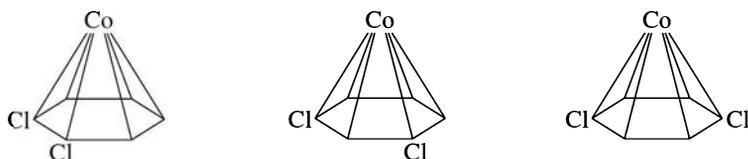
⁶N.N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, p. 1077.

تعتمد الأعداد الكبيرة على كيفية عدّ المركبات الأورغانوميثالك، فقد يعين البعض أعداداً تتناسق بسبب الطبيعة الخاصة لليجاند العضوي.

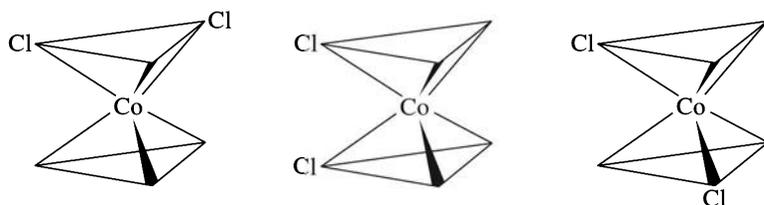
رباعي أمين ثنائي كلوريد كوبالت (III)، $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ (III)



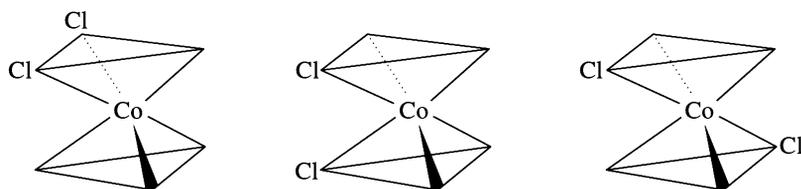
سداسي الشكل (ثلاثة متشكلات)



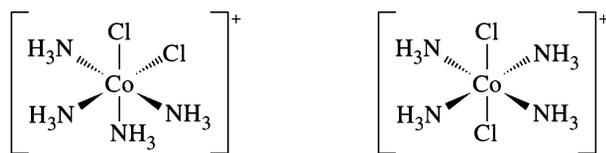
سداسي هرمي (ثلاثة متشكلات)



هرمان ثلاثيان متقابلان بالرأس (ثلاثة متشكرت)

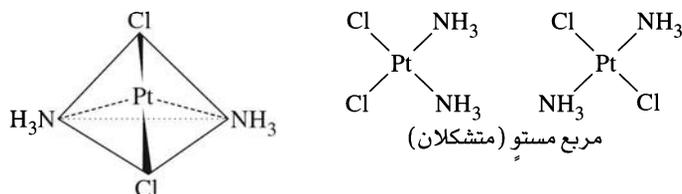


هرمان ثلاثيان غير متقابلان بالرأس (ثلاثة متشكلات)



أوكتان (متشكلان)

ثنائي أمين ثنائي كلوريلاتين (II) $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ (II)



هرم رباعي الأوجه (متشكل واحد)

الشكل 3-9 متشكلات المعقدات

سداسية التناسق.

الشكل 4-9 الأشكال الممكنة للمعقدات

الرباعية التناسق.

استخدم باولينغ⁷ نظرية رابطة التكافؤ (Valence bond theory) لتفسير الفرق في الخواص المغناطيسية للمركبات التناسقية بتعبئة مدارات 3d، أو 4d للفلز. ثم طُوِّر كل من جريفيت (Griffith) وأورجل⁸ (Orge) نظرية مجال الليجاند (ligand field theory) بالاعتماد على نظرية المجال البلوري (Crystal field theory) التي وضعها بيته⁹ (Bethe) وفان فليك¹⁰ (Van Vleck) حول سلوك أيون الفلز في البلورات، وبالاعتماد كذلك على نظرية العالم فان فليك¹¹ للمدارات الجزيئية (molecular orbitals). وستتم مناقشة هذه النظريات جميعها في الفصل العاشر.

أما في هذا الفصل، فستتم مناقشة أمثلة على أشكال المركبات التناسقية والعوامل المحددة لبنائها. وكذلك ستتم مناقشة متشكلات المركبات التناسقية والطرق المستخدمة في دراسة هذه المتشكلات. ويصعب تحديد العوامل التي تحدد أشكال المركبات التناسقية؛ وذلك لتعقيدها. إلا أنه يمكن الاعتماد في تحديد شكل المركب على المركبات المشابهة المعروفة. ومع ذلك فإنه يمكن ربط بعض الأشكال مع عوامل تتأثر بعضها ببعض. ولن يتعرض هذا الفصل لتركيبة المركبات العضو معدنية؛ لأنها ستناقش في الفصول 13، 14، 15.

2-9 تسمية المركبات التناسقية

كما هي الحال في أي مجال للدراسة، يجب الاهتمام بالتسمية. لذا هنالك قواعد متبعة في تسمية صيغ المركبات التناسقية وكتابتها. ولكن بعض الأسماء التي أطلقت أصلاً على المركبات عند اكتشافها ما زالت مستخدمة حتى الآن مع أنها قد تتعارض مع قواعد التسمية المتبعة. وقد تتضمن الأديبات العلمية بعض التسميات التي اندثرت.

وسيتم في هذا الفصل مناقشة القواعد الأساسية لتسمية المركبات المتكررة في الأديبات الكيميائية العامة. أما المركبات الأخرى، فيمكن تسميتها بالرجوع إلى مراجع أكثر شمولية¹².

تُسمى **الليجنادات العضوية** (وبعض الليجنادات غير العضوية) استناداً إلى أسمائها الشائعة، وليس استناداً إلى قواعد الاتحاد العالمي للكيمياء البحتة والتطبيقية (International Union of Pure and Applied Chemistry) أو الأيوباك (IUPAC) مع أن الأخيرة هي الأصح. وتبين الجداول 2-9، 3-9، 4-9 الأسماء الشائعة لليجنادات التي يمكن تقسيمها إلى:

1. أحادية المخلب (monodentate) مثل الأمونيا التي تتصل مع الفلز من ذرة واحدة.

2. متعددة المخلب، وتسمى **ليجنادات كلايية** (chelating ligands)، وهذا الاسم مشتق من الكلمة الإغريقية kele التي تعني مخلب السرطان. ومن الأمثلة على هذه الليجنادات ethylenediamine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) التي ترتبط مع الفلز من ذرتين. لذا تسمى ذات سنين (bidentate). وتستخدم البادئة **tri-, tetra-, penta-, hexa-** لتحديد عدد مواقع ارتباط الليجاند مع الفلز كما في الأمثلة الموضحة في الجدول 9-3. وتشكل الليجنادات الكلايية مع الفلز حلقات كلايية (**chelate rings**) تحتوي على خمس أو ست ذرات. الحلقات التي تحتوي على عدد ذرات أقل، تعاني من جهد (Strain) عالٍ؛ لأن زوايا الروابط تكون قليلة. أما الحلقات التي تحتوي على عدد ذرات أكبر من ستة، فتعاني من الاكتظاظ (crowding) بين الليجنادات. ومن الجدير بالذكر أن بعض الليجنادات يمكن أن تكون أكثر من حلقة مثل (EDTA) ethylenediaminetetraacetate التي تكون خمس حلقات باستخدام المجموعات الكربوكسيلية الأربع، ومجموعتي الأمين.

⁷Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, pp. 145-182.

⁸Griffith and Orgel, op. cit.; L. E. Orgel, *An Introduction to Transition-Metal Chemistry*, Methuen, London, 1960.

⁹H. Bethe, *Ann. Phys.*, 1929, 3, 133.

¹⁰J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, 1932, 41, 208.

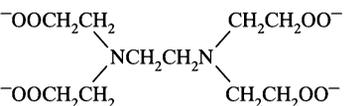
¹¹J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.*, 1935, 3, 807.

¹²T. E. Sloan, "Nomenclature of Coordination Compounds," in G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, eds., *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1987, Vol. 1, pp. 109-134; G. J. Leigh, ed., *International Union of Pure and Applied Chemistry, Nomenclature of Inorganic Chemistry: Recommendations 1990*, Blackwell Scientific Publications, Cambridge, MA, 1990; J. A. McCleverty and N. G. Connelly, eds., *International Union of Pure and Applied Chemistry, Nomenclature of Inorganic Chemistry II: Recommendations 2000*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2001.

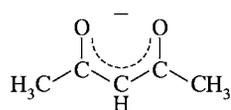
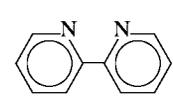
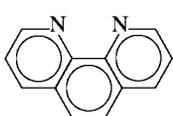
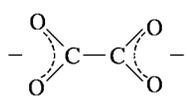
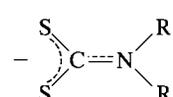
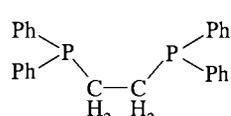
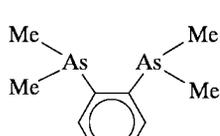
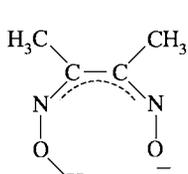
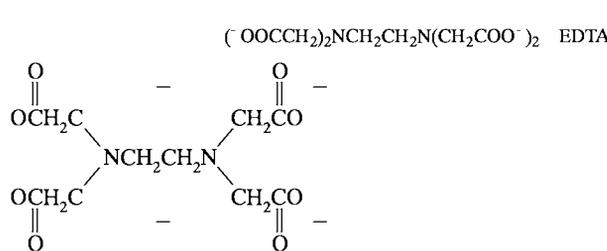
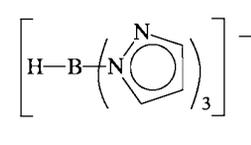
الجدول 2-9
أسماء الليجنادات أحادية المخلب
الاسم الشائع (الدارج)

الصيغة	الاسم الدولي	الاسم الشائع (الدارج)
F ⁻	fluoro	fluoro
Cl ⁻	chloro	chloro
Br ⁻	bromo	bromo
I ⁻	iodo	iodo
N ₃ ⁻	azido	azido
CN ⁻	cyano	cyano
SCN ⁻	thiocyanato-S (S-bonded)	thiocyano
NCS ⁻	thiocyanato-N (N-bonded)	isothiocyano
OH ⁻	hydroxo	hydroxo
H ₂ O	aqua	aqua
CO	carbonyl	carbonyl
CS	thiocarbonyl	thiocarbonyl
NO ⁺	nitrosyl	nitrosyl
NO ₂ ⁻	nitrito-N (N-bonded)	nitro
ONO ⁻	nitrito-O (O-bonded)	nitrito
CH ₃ NC	methylisocyanide	methyl isocyanide
PR ₃	phosphane	phosphine
py	pyridine	pyridine
NH ₃	ammine	ammine
MeNH ₂	methylamine	methylamine
NH ₂ ⁻	amido	amido

الجدول 3-9
الليجنادات الأمينية الكلابية الشائعة

الصيغة الكيميائية	الاختصار	الاسم الدولي (IUPAC)	الاسم الشائع (الدارج)	نقاط الارتباط
NH ₃ , CH ₃ NH ₂		ammine, methylamine	ammine, methylamine	monodentate
NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	en	1,2-ethanediamine	ethylenediamine	bidentate
NH ₂ CH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ NH ₂	dien	2,2'-diaminodiethylamine or 1,4,7-triazaheptane	diethylenetriamine	tridentate
NH ₂ CH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ NH ₂	trien	1,4,7,10-tetraazadecane	triethylenetetraamine	tetradentate
NH ₂ CH ₂ CH ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	tren	β, β', β''-tris(2-aminoethyl)amine	β, β', β''-triaminotriethylamine	
NH ₂ CH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ NH ₂		1,4,7,10,13-pentaazatridecane	tetraethylenepentamine	pentadentate
	EDTA	1,2-ethanediyl (dinitrilo) tetraacetate	ethylenediaminetetraacetate	hexadentate

الجدول 4-9
الليجندات الكلايية متعددة المخلب
الاسم الشائع (الدارج) الاسم الدولي (IUPAC) الاختصار الصيغة والتركيب

	$\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3^-$	acac	2,4-pentanediono	acetylacetonato
	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$	bipy	2,2'-bipyridyl	2,2'-bipyridine
	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	phen, o-phen	1,10-diaminophenanthrene	1,10-phenanthroline phenanthroline
	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	ox	oxalato	oxalato
	S_2CNR_2^-	dtc	dialkylcarbamodithioato	dialkylthiocarbamate
	$\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$	dppe	1,2-ethanediylbis (diphenylphosphane)	1,2-bis (diphenylphosphino)ethane
	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{As}(\text{CH}_3)_2)_2$	diars	1,2-phenylenebis (dimethylarsane)	o-phenylenebis (dimethylarsine)
	$\text{HONCC}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{NO}^-$	DMG	butanediene dioxime	dimethylglyoximate
	$(\text{OOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$ EDTA		1,2-ethanediyl (dinitrilo)tetraacetato	ethylenediaminetetraacetato
			hydrotris-(pyrazo-1-yl)borato	pyrazolylborato

قواعد التسمية

1. يُوضع الأيون الموجب في بداية صيغة المركبات التناسقية، يليه الأيون السالب، ويتبع الترتيب نفسه في التسمية.

الأمثلة:

diamminesilver(I)chloride, $[Ag(NH_3)_2]Cl$.

potassium hexacyanoferrate (III), $K_3[Fe(CN)_6]$.

2. توضع ليجندات الإطار التناسقي الداخلي بين قوسين بعد الفلز في صيغة المركبات التناسقية، في حين تسمى قبل الفلز عند تسميتها.

الأمثلة:

tetraamminecopper(II) sulfate, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$.

hexaamminecobalt(III) chloride, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$.

3. يُحدد عدد الليجندات في التسمية باستخدام بادئة من العمود الأول. أما إذا كانت الليجاند تحتوي على بادئة أو كانت الليجاند معقدة التركيب، فيُحدد عدد الليجندات في التسمية باستخدام بادئة من العمود الثاني.

2	داي	بيس
3	تراي	تريس
4	تيترا	تيتراكيس
5	بنتا	بنتاكيس
6	هيكسا	هيكساكيس
7	هيبتا	هيبتاكيس
8	اوكتا	اوكتاكيس
9	نونا	نوناكيس
10	ديكا	يكاكيس

أمثلة:

dichlorobis(ethylenediamine)cobalt (III),

$[Co(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2Cl_2]^+$

tris(bipyridin)iron(II), $Fe[(NH_4C_5-C_5H_4N)_3]^{2+}$

4. تُذكر الليجندات المختلفة في التسمية بحسب ترتيب أسمائها هجائياً (دون البادئة)، هذا مع العلم بأن القواعد القديمة كانت تضع الليجاند السالبة الشحنة أولاً، ثم المتعادلة مرتبة هجائياً.

أمثلة:

tetraamminedichlorocobalt(III), $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$

(تصنف ليجاندا تترامين بالحرف a ودايكلورو بالحرف c، ولا تستعمل البادئات لذلك.)

amminebromochloromethylamineplatinum(II), $Pt(NH_3)BrCl(CH_3NH_2)$

5. يضاف الحرف o على اسم الليجاندا سالبة الشحنة. وتسمى ليجاندا الماء بـ *aqua*، وليجاندا الأمونيا بـ *ammine*.

أمثلة: chloro, Cl^- methylamine, CH_3NH_2

bromo, Br^- ammine, NH_3 (m) المزدوجة تميز بين مجموعة الأمونيا

sulfato, SO_4^{2-} ومجموعة الألكيل أمين.)

aqua, H_2O

6. يوجد نظامان لتحديد شحنة الفلز:

الأول: يحدد شحنة الفلز باستخدام الأرقام الرومانية بين قوسين بعد اسم الفلز. وهذا النظام هو الأكثر استخداماً.

والثاني: نظام أيونغ - باسيت (Ewing-Bassett) الذي يحدد شحنة الإطار التناسقي كاملاً بعد اسم الفلز.

وتضاف الحروف ate إلى اسم الفلز إذا كانت شحنة الإطار التناسقي سالبة.

مثال على النظام الأول:

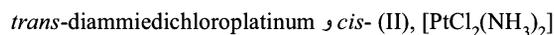
tetraammineplatinum(II), tetraammineplatinum(2+) $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$

أمثلة على النظام الثاني:



7. تُستخدم البادئة cis- في تسمية الليجاندين المتجاورتين، في حين تستخدم البادئة trans- في تسمية الليجاندين المتقابلتين.

مثال: يسمى المركب الموجود في الشكل 9-5:



والمركب الموجود في الشكل 9-1:

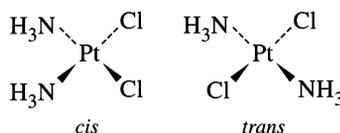


الشكل 9-5. متشكلات cis و trans

diammedichloroplatinum(II)

$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ يستعمل المتشكل cis من

هذا المركب ويسمى cisplatin في علاج الأورام السرطانية.

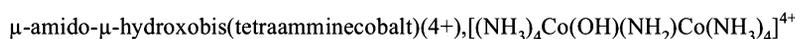


8. تُحدد الليجاندين التي تربط بين فلزين (الليجاندين الجسرية) باستخدام البادئة μ .

مثال: يُسمى المركب الموجود في الشكل 9-2:



ويُسمى المركب الموجود في الشكل 9-6:



الشكل 9-6. ليجاندي الأميد

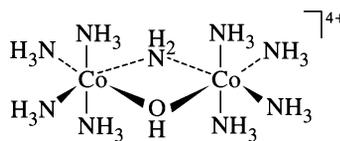
والهيدروكسيد الجسريتان في

μ -amido- μ -hydroxobis

(tetraamminecobalt)(4+),

$(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_2)$

$\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$.



9. إذا كان المعقد سالب الشحنة، فإن اسمه يُشتق من رمزه، وليس من اسمه الانجليزي.

iron(Fe) ferrate silver (Ag) argentate lead (Pb) plumbate

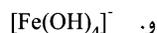
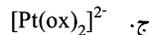
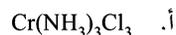
tin(Sn) Stannate gold (Au) Aurate

أمثلة:



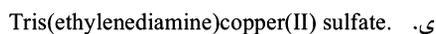
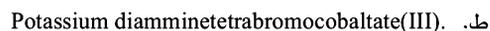
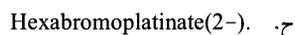
تمرين 9 - 1.

سمِّ المعقدات التناسقية التالية:



تمرين 9 - 2.

ما الصيغة الجزيئية للمعقدات التناسقية التالية:



3-9

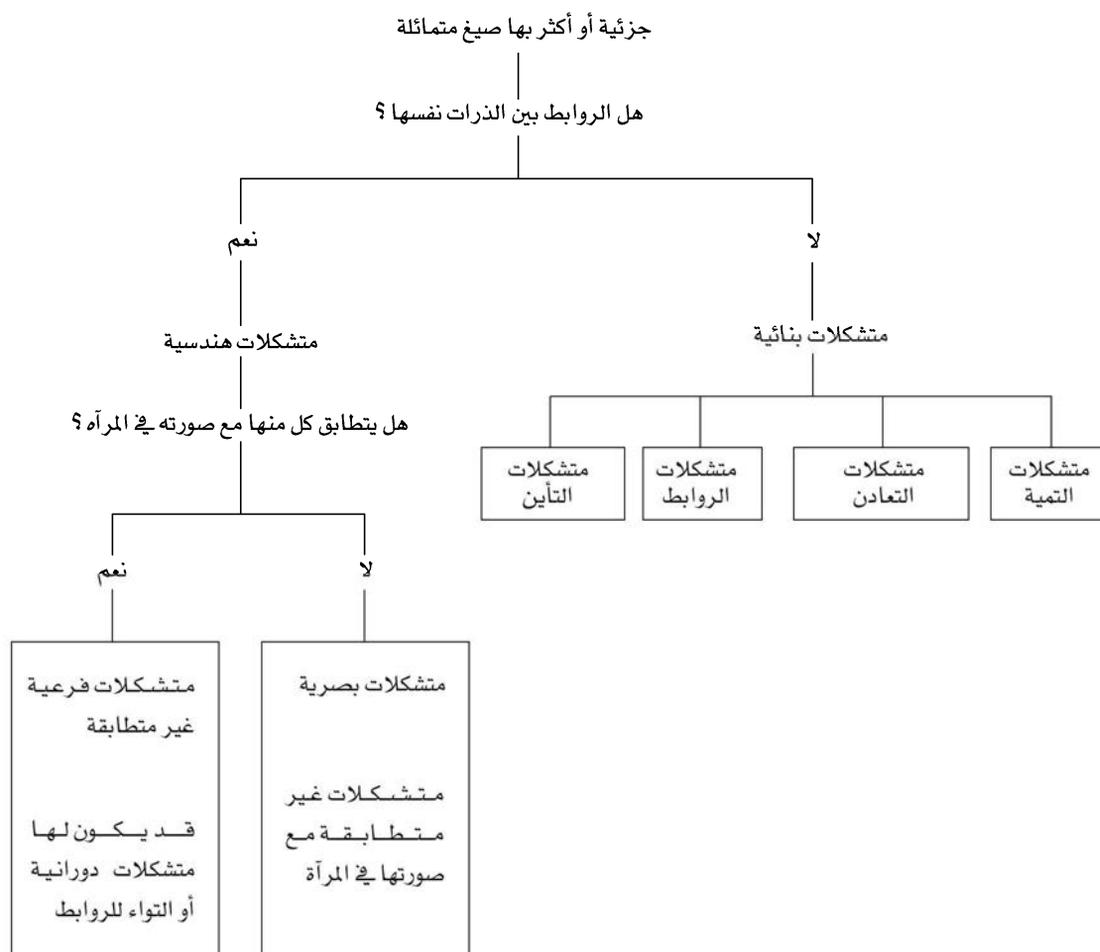
التشكل (Isomerism)

تتميز المركبات التناسقية بأن لها الكثير من **المتشكلات (Isomers)** مقارنة مع المركبات العضوية، ويجب أن تبقى الليجان ثابتة عند دراسة المتشكلات. فعلى سبيل المثال، فإن المركبات التناسقية لليجندات 1-aminopropane و 2-aminopropane هي متشكلات، ولكننا لن نناقشها؛ لأنها لا تتضمن تغيراً في الربط بين الليجان والفلز. بل سنقتصر على المتشكلات التي تحتوي على ليجندات تتوزع في الفراغ بشكل مختلف. ويزداد عدد المتشكلات الممكنة مع زيادة عدد تناسق (coordination number) المركب التناسقي. وسناقش في هذا الفصل متشكلات المركبات التي لها عدد تناسق 4، أو 6.

هنالك عدة أنواع من المتشكلات في الكيمياء التناسقية:

1. متشكلات التمييه (hydrate) أو المذيب، ومتشكلات التأين (ionization)، ومتشكلات التناسق (coordination). وتتميز هذه الأنواع جميعها بأن لها الصيغة الجزيئية نفسها، ولكنها تختلف بطريقة ارتباط الليجندات مع الفلز.
2. متشكلات الاتصال (linkage) وتحتوي على ليجان ذات سنين (ambidentate). تتميز هذه المتشكلات بارتباط الليجان من مواقع مختلفة مع الفلز.
3. متشكلات فراغية (stereoisomers) وتتميز بطريقة توزيع الليجندات في الفراغ.

ويبين الرسم التالي الفرق بين أنواع المتشكلات المختلفة.

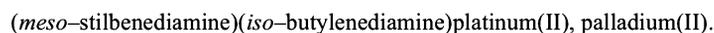


9-3-1 المتشكلات الفراغية (Stereoisomers)

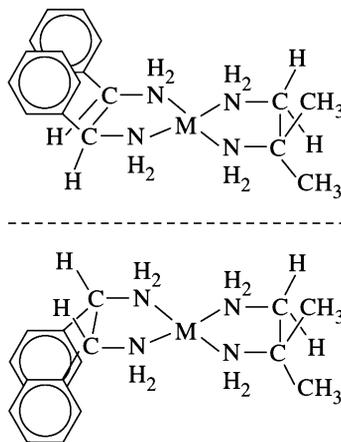
تشمل المتشكلات الفراغية متشكلات *cis-trans*، والمتشكلات الكايرالية، والمركبات التي تحتوي على هيئات مختلفة للحلقات الكلايية، والمتشكلات الأخرى التي تختلف في الارتباط الفراغي مع الفلز. كما ذكرنا في بداية هذا الفصل، فقد كانت المتشكلات الفراغية حجر الأساس العملي في برهنة نظرية فيرنر التناسقية. واستمر الاهتمام بالمتشكلات الفراغية خلال دراسة العلماء تركيب المركبات التناسقية وتفاعلاتها، وأصبح البحث في هذا الموضوع أكثر سهولة ودقة بعد اكتشاف تقنية حيود الأشعة السينية (X-ray diffraction).

9-3-2 المعقدات ذات عدد التناسق 4.

يمكن أن يكون للمعقدات المربعة المستوية متشكلات فراغية من نوع *cis-trans* كما هو مبين في الشكل 9-4، ولكنها لا يمكن أن تمتلك متشكلات كايرالية (*chiral*) إذا كان لها سطح تماثل. مع الأخذ بعين الاعتبار بأن سطح التماثل هذا لا يتأثر بالتغيرات التي تحدث في الليجاند مثل دوران الروابط وثيها. ومن الأمثلة على المعقدات المربعة المستوية التي لها متشكلات كايرالية (الشكل 9-7):



الذي لا يوجد فيه سطح تماثل؛ لأن الليجندات تقع خارجه. أما إذا افترضنا أن هذا المعقد رباعي الأوجه، فهناك احتمالية بناء واحد فقط؛ لأن سطح التماثل يقطع المركب إلى نصفين متماثلين بين مجموعتي الفينيل، ومجموعتي الميثيل.



الشكل 9-7 المتشكلات الكايرالية للمعقدات المربعة المستوية مثل

(mesostilbenediamine) (iso-butylenediamine) platinum(II) and palladium(II). (From W. H. Mills and T. H. H. Quibell, J. Chem. Soc., 1935, 839; A. G. Lidstone and W. H. Mills, J. Chem. Soc., 1939, 1754.)

ومن الأمثلة على المعقدات المربعة المستوية التي لها متشكلات *cis-trans* معقدات البلاتين (II) الشهيرة مثل مركب $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ في الشكل 9-4. حيث يستعمل المتشكل *cis* من هذا المركب، ويسمى *cisplatin* لعلاج الأورام السرطانية (انظر الفصل 16). تأخذ المركبات التناسقية التي تحتوي على ليجندات كلايية ذات سنين عادة وضعية *cis*؛ وذلك لصعوبة مط الليجاند مسافة أطول لتأخذ وضعية *trans*. لذا يصعب تحضير المتشكل *trans* من المركبات التي تحتوي على ليجندات كلايية حتى وإن كانت الليجندات كبيرة الحجم.

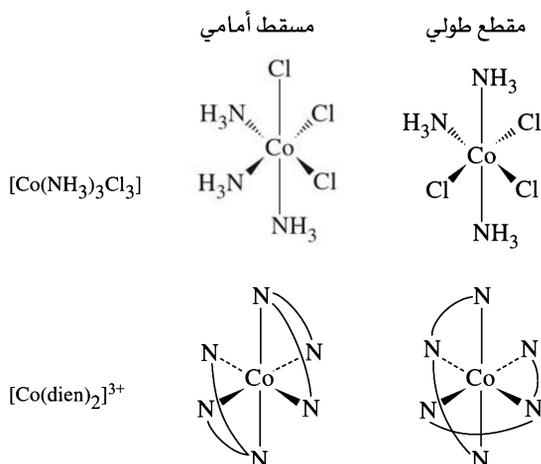
3-3-9 الكايرالية (chirality)

تمتلك المركبات الكايرالية (من الكلمة الإغريقية *kheir* والتي تعني يد) خاصية عدم تماثل تجعل من صورتها في المرآة غير مطابقة لها. وبالاعتماد على عناصر التماثل، لا تمتلك المركبات الكايرالية محور دوران-انعكاس (S_n) (انظر البند 4-1). وهذا يعني أن المركبات الكايرالية لا تمتلك عناصر تماثل، أو أنها تمتلك فقط عنصر الدوران حول محور اعتيادي (C_n). فالمركبات الرباعية الأوجه (tetrahedral) ذات أربع ليجندات مختلفة، أو ليجندات كلايية غير متماثلة هي مركبات كايرالية. وكذلك المركبات الثمانية الأوجه ذات الصيغة العامة $[Ma_2b_2c_2]$ ، $[Mabc_2d_2]$ ، $[Mabcd_2]$ ، $[Mabc_3]$ ، $[Mabc_2d]$ ، $[Mabc_2d_2]$ هي مركبات كايرالية (ما عدا بعض الحالات)، حيث *M* تمثل الفلز و *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* هي ليجندات أحادية المخلب مختلفة. ومع أن الكايرالية ليست قطعية في هذه المركبات، إلا أن احتماليتها يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار.

ويجب أن تكون متشكلات المعقدات رباعية الأوجه كايرالية. ولا يمكن كتابة متشكلات غير كايرالية للمعقدات الرباعية الأوجه؛ بسبب التماثل الكبير في الشكل رباعي الأوجه.

3-9-4 المعقدات ذات عدد تناسق 6

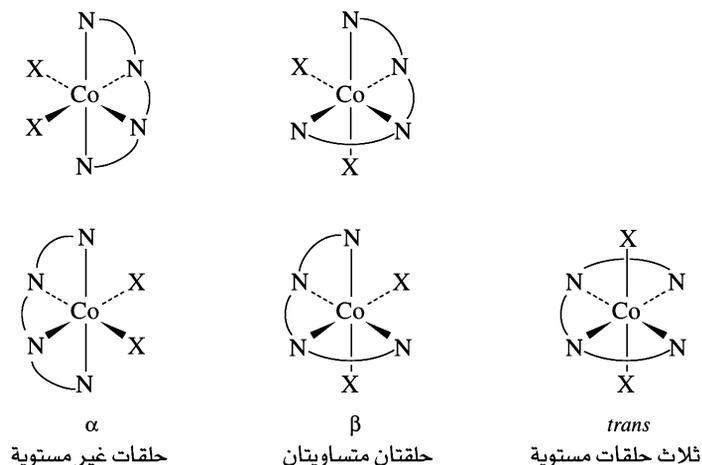
للمعقدات التي لها الصيغة $ML_3L'_3$ (حيث *L*، *L'* هي ليجندات أحادية المخلب) متشكلات خاصة من نوع *fac-* و *mer-*. والبادئة *fac* مأخوذة من الكلمة *facial* ومعناها وجهي، وتستخدم عندما تشكل الليجندات الثلاث المتشابهة وجهًا مثلًا (الشكل 9-8). أما البادئة *mer* فهي مأخوذة من الكلمة *meridional* ومعناها هاجري، وتستخدم عندما تشكل الليجندات الثلاث المتشابهة سطحًا ينصف المعقد (الشكل 9-8). ويمكن أن يظهر هذا النوع من التشكل في المركبات التي تحتوي على ليجندات كلايية كما في الأمثلة المبينة في الشكل 9-8.



الشكل 8-9 متشكلات facial-meridional للمعقدين $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+}$ ، $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$

وقد تم وضع تسمية خاصة لمتشكلات أخرى مشابهة. للمعقدات التي تحتوي على ليجاند triethylenetetramine مثلًا متشكلات خاصة من نوع α - β -trans، حيث تستخدم البادئة α عندما تكون الحلقات الثلاث التي تكونها الليجاند مع الفلز في سطوح مختلفة. في حين تستخدم البادئة β عندما تكون حلقتان في السطح نفسه. وتستخدم البادئة β عندما تكون الحلقات الثلاث في السطح نفسه (كما في الشكل 9-9). وهناك صيغ متشكلات أخرى محتملة، سيناقش بعض منها لاحقًا في هذا الفصل (المتشكلات α ، و β كابراليان. ولهما متشكلات إضافية تعتمد على هيئة الحلقات). حتى وإن كانت الليجاند متعددة المخلب ذات شكل واحد، فإن الليجندات الأخرى تؤدي إلى متشكلات. فعلى سبيل المثال، يبين الشكل 9-10 معقدًا يحتوي على الليجاند triaminotriethylamine، β' ، β'' ، β التي ترتبط مع الفلز من أربعة مواقع على الجهة نفسها، وليجاند salicylate التي ترتبط بطريقتين مختلفتين لتظهر نوع من متشكلات cis - trans نسبةً إلى ذرة النيتروجين المركزية في الليجاند.

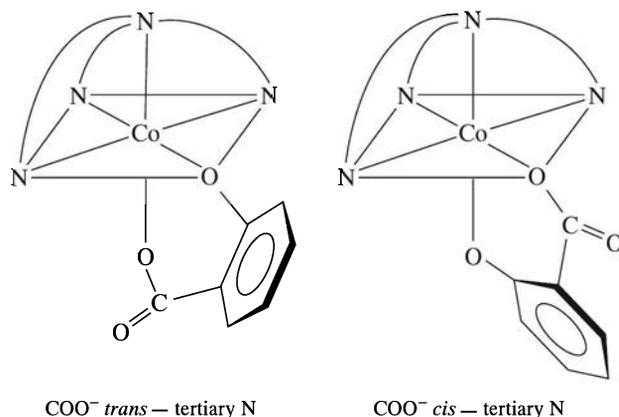
هنالك متشكلات أخرى محتملة عندما يزداد عدد الليجندات. وتوجد عدة طرق لحساب عدد المتشكلات الممكنة لمركب يحتوي على ليجندات مختلفة¹³، ولكن المشكلة تكمن في حذف المتشكلات المتطابقة. ويُستخدم لهذا الغرض برامج حاسوب خاصة¹⁴ تعتمد على استخراج المتشكلات الممكنة جميعها بشكل تدريجي من خلال تغيير مواقع الليجندات، ومن ثم تدوير المتشكلات ومقارنتها مع المتشكلات السابقة لحذف المتطابق منها. وكذلك يمكن



الشكل 9-9. متشكلات معقدات Triethylenetetramine

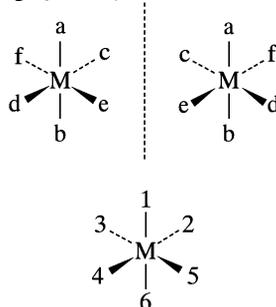
¹³J. C. Bailar, Jr., *J. Chem. Educ.*, 1957, 34, 334; S. A. Meyper, *J. Chem. Educ.*, 1957, 34, 623.

¹⁴W. E. Bennett, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1325.

الشكل 10-9 متشكلات $[\text{Co}(\text{tren})(\text{sal})]^+$

حساب عدد المتشكلات الممكنة بالاعتماد على نظرية المجموعات (group theory) من خلال الطريقة التي طوّرها بوليا¹⁵ (Polya).

يبين الشكل 9-11 والجدول 9-5 مثالاً على طريقة إيجاد متشكلات المركب الذي له الصيغة العامة $[\text{Mabcdef}]$ حيث M هو الفلز، والحروف الأخرى هي ليجندات مختلفة. ويُستخدم الترميز $\langle ab \rangle$ للإشارة إلى أن الليجندي a ، و b في وضعية trans والليجندات a ، b ، c ، d ، e ، f هي ليجندات أحادية المخلب. ومن الأمثلة على متشكلات الصيغة العامة $[\text{M}\langle ab \rangle \langle cd \rangle \langle ef \rangle]$ متشكلات المركب $^{16} \text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)(\text{Cl})(\text{Br})(\text{I})$. وترقم مواقع الليجندات كما في الشكل 9-11 حيث يعطى الرقم 1، و 6 لليجندات المحورية، وترقم الليجندات الاستوائية من 2 إلى 5 عكس اتجاه عقارب الساعة بالنسبة للناظر من الموقع 1.

الشكل 11-9. متشكلات وترقيم ثماني الأوجه $[\text{M}\langle ab \rangle \langle cd \rangle \langle ef \rangle]$

إذا بُعِثرت الليجندات بشكل كامل، ولم تقتصر على أزواج متقابلة (trans) كما في الشكل 9-11، فإن عدد المتشكلات يصل إلى خمسة عشر متشكلاً مختلفاً (diastereoisomer) أي أنها لا تنطبق بعضها على بعض، وليست صوراً مرآوية (mirror image) لبعضها. وبما أن هذه المتشكلات جميعها كائراالية، فإن لكل منهما صورة مرآوية غير منطبقة (enantiomer). وبذا، فإن عدد المتشكلات الكلي للمعقد ثماني الأوجه الذي يحتوي على ست ليجندات مختلفة هو ثلاثون. يبين الجدول 9-5 متشكلات $[\text{Mabcdef}]$ ، حيث يمثل كل صف من الصفوف الخمسة عشر متشكلاً وصورته المرآوية غير المنطبقة، مما يجعل عدد المتشكلات 30. ويُدرج في كل صف زوج من الليجندات المتقابلة مثل C_3 الذي يمثل متشكلي $[\text{M}\langle ad \rangle \langle bf \rangle \langle ce \rangle]$.

تتلخص طريقة إيجاد متشكلات $[\text{Mabcdef}]$ بتثبيت الزوج $\langle ab \rangle$ في وضعية trans (وضعية 1، و 6 في الشكل 9-11) وتثبيت أحد مكونات الزوج الثاني $\langle cd \rangle$ وهو c وتغيير الآخر. وبطبيعة الحال، يتغير الزوج $\langle ef \rangle$ بناءً على ذلك. وينتج من هذه العملية الصف الأول في الجدول 9-5. تكرر العملية بتثبيت الزوج $\langle ac \rangle$ ، وأحد مكونات الزوج الثاني $\langle bd \rangle$ وهو b ، وتغيير الآخر لينتج الصف الثاني في الجدول 9-5.

الجدول 11-9
متشكلات $[\text{Mabcdef}]$

C	B	A	
ab	ab	ab	1
cf	ce	cd	
de	df	ef	
ac	ac	ac	2
bf	bc	bd	
de	df	ef	
ad	ad	ad	3
bf	be	bc	
ce	cf	ef	
ae	ae	ae	4
bd	bf	bc	
cf	cd	df	
af	af	af	5
be	bd	bc	
cd	ce	de	

¹⁵S. Pevac and G. Crundwell, *J. Chem. Educ.*, **2000**, *77*, 1358; I. Baraldi and D. Vanossi, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1999**, *40*, 386.

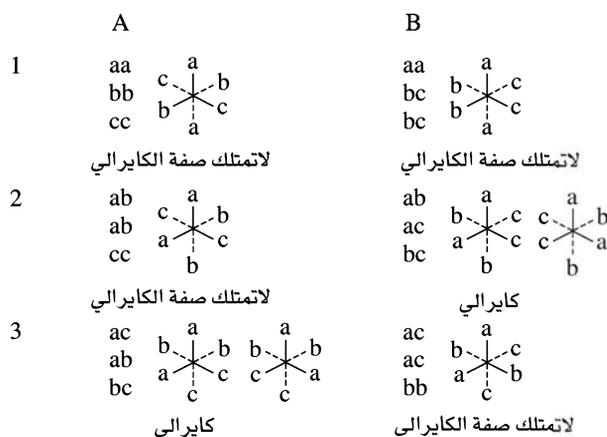
¹⁶L. N. Essen and A. D. Gel'man, *Zh. Neorg. Khim.*, **1956**, *1*, 2475.

لكل متشكل (A1 ، A2 ،) أزواج متقابلة. يبين الشكل 9 - 11 المتشكل A1. ولكل متشكل صورة غير منطبقة (enantiomer).

ويمكن استخدام الطريقة نفسها لليجندات الكلابية مع تحديد مواقع الحلقات، حيث لا يمكن لليجاندا ذات السنين أن تأخذ وضعية trans.

مثال:

يمكن إيجاد متشكلات [Ma₂b₂c₂] باستخدام الطريقة أعلاه، بثبيت الزوج <aa> في الصف الأول وثبيت <ab> في الصف الثاني، وثبيت <ac> في الصف الثالث. عند الانتقال من العمود A إلى العمود B يتم تغيير أحد مكونات الزوج الثاني. وبذا فإن عدد المتشكلات ستة؛ اثنان كاييراليان، وأربعة غير كاييرالية. أما المتشكلان B2، A3 فهما متطابقان، مما يقلل عدد المتشكلات الكاييرالية إلى واحد. وبما أن المتشكل الكاييرالي له صورة مرآوية غير منطبقة، فإن عدد المتشكلات الكلي هو ستة.

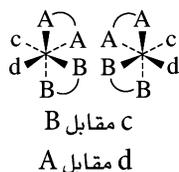


تمرين 9-3. أوجد متشكلات [Ma₂b₂cd].

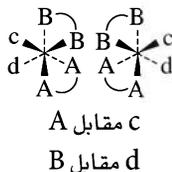
بعد إدراج المتشكلات جميعها دون أي تحديد، يتم حذف المتشكلات غير الممكنة نظراً إلى حجمها، وكذلك يتم حذف المتشكلات المكررة. يبين الجدول 6-9 عدد المتشكلات الفراغية الكلي، وعدد أزواج المتشكلات التي هي صور مرآوية غير منطبقة (enantiomers) للصيغ العامة للمركبات التناسقية التي تحتوي على ليجندات أحادية المخب أو كلابية، باستخدام البرنامج الحاسوبي بينيتس¹⁷ (Bennett's).

مثال:

لإيجاد متشكلات [M(AA)(BB)cd] حيث إن AA و BB هي ليجندات كلابية، توضع الليجندات d ، c في وضعية cis مما يؤدي إلى كتابة متشكلين كاييراليين.



صوره المرآة مختلفة، لذلك يوجد نظير نشط ضوئي



صوره المرآة مختلفة، لذلك يوجد نظير نشط ضوئي

ثم توضع الليجندات d و c في وضعية trans ، مما يؤدي إلى كتابة متشكلين آخرين كل منهما صورة مرآوية منطبقة على الآخر.

¹⁷W. E. Bennett, *Inorg. Chem.*, **1969**, *8*, 1325; B. A. Kennedy, D. A. MacQuarrie, and C. H. Brubaker, Jr., *Inorg. Chem.*, **1964**, *3*, 265.

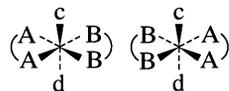
الجدول 6-9

عدد المتشكلات الممكنة للمعقدات

الصيغة	عدد المتشكلات الفرعية	عدد أزواج المتشكلات غير النشطة ضوئياً
Ma ₆	1	0
Ma ₅ b	1	0
Ma ₄ b ₂	2	0
Ma ₃ b ₃	2	0
Ma ₄ bc	2	0
Ma ₃ bcd	5	1
Ma ₂ bcde	15	6
Mabcdef	30	15
Ma ₂ b ₂ c ₂	6	1
Ma ₂ b ₂ cd	8	2
Ma ₃ b ₂ c	3	0
M(AA)(BC)de	10	5
M(AB)(AB)cd	11	5
M(AB)(CD)ef	20	10
M(AB) ₃	4	2
M(ABA)cde	9	3
M(ABC) ₂	11	5
M(ABBA)cd	7	3
M(ABCBA)d	7	3

ملاحظة: تمثل الحروف الكبيرة بجانب الربط، وتمثل الحروف الصغيرة المرتبطات الأحادية.

ومن ثم، فهناك متشكلاتان كائرايان ومتشكلا غير كائيرالي، أي أن عدد المتشكلات الكلي خمسة.

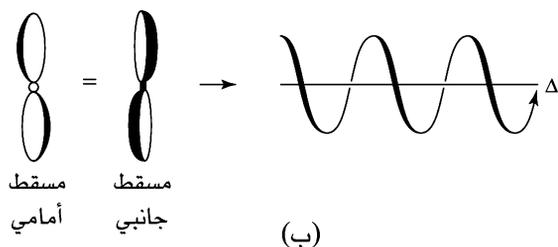
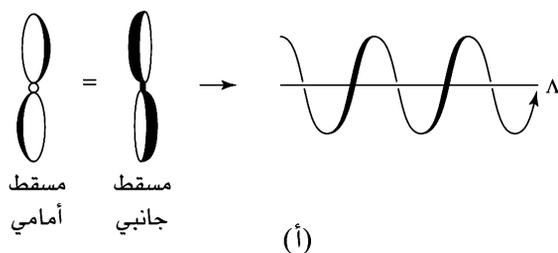


تمرين 4-9

أوجد متشكلات [M(AA)bcde] حيث AA ليجاند كلايبي ذات سنين متطابقتين.

5-3-9 اندماج أو ازدواج الحلقات الكلايبي (Combinations of chelate rings)

قبل مناقشة موضوع تسمية المركبات التي تحتوي على حلقات كلايبي ذات ترتيب فراغي معين، نحتاج إلى مناقشة فكرة لولب كل من اليد اليمنى واليسرى. يبين الشكل 9 - 12 لولب اليد اليسرى، وهو اللولب الذي يبتعد عن المراقب عند دورانه في عكس اتجاه دوران عقارب الساعة. أما لولب اليد اليمنى، فيبتعد عن المراقب عند دورانه مع اتجاه دوران عقارب الساعة. وتعدّ مسننات البرغي مثلاً على لولب اليد اليمنى؛ لأن شدة البرغي مع اتجاه دوران عقارب الساعة يؤدي إلى دخوله في قطعة الخشب بعيداً عن عين المراقب. وكذلك فإن الحركة مع اتجاه دوران عقارب الساعة تدخل الصمولة في البرغي المثبت. ومن الأمثلة الأخرى على اللولب الزنبرك اللولبي، وهو يمكن أن يكون لولب يد اليمنى أو يسرى دون أن يتأثر عمله.

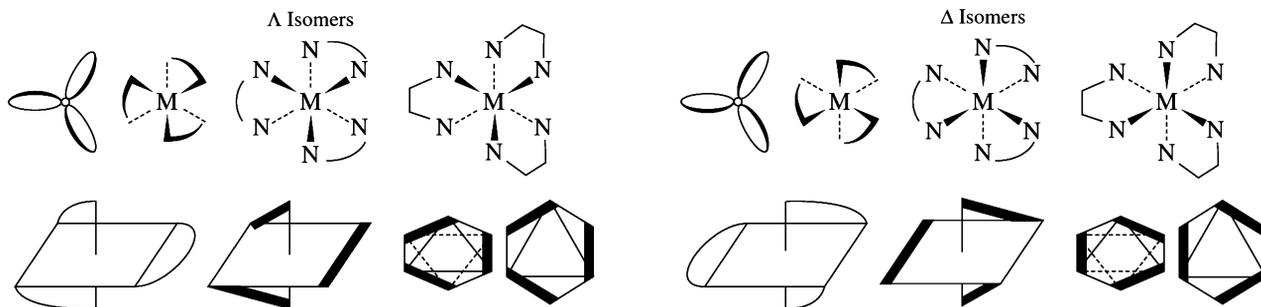


الشكل 9-12 اللولب اليسرى واليمنى. لولب اليد اليمنى الذي يمكن تتبع بواسطة حواف الشفرات (أ). ولولب اليد اليسرى الذي يمكن تتبع بواسطة حواف الشفرات (ب).

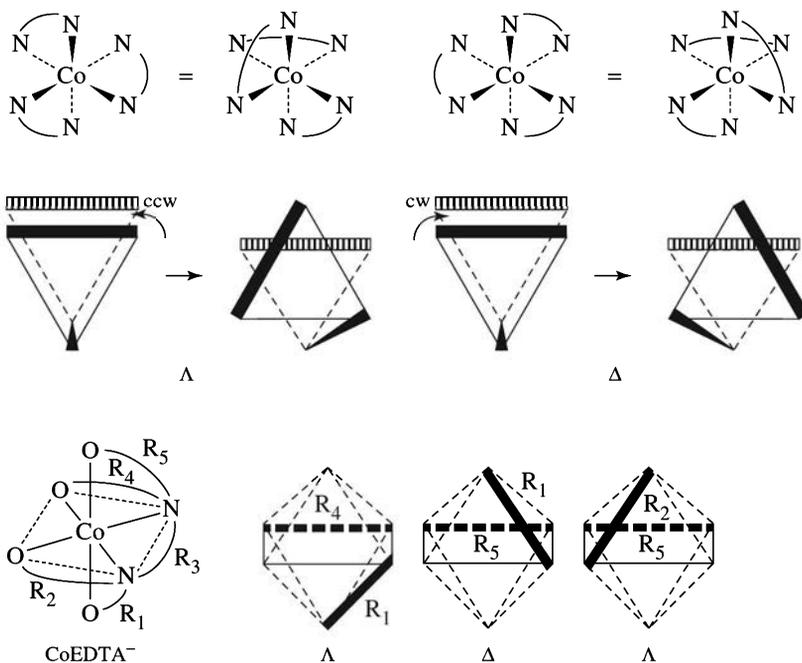
يبين الشكل 9 - 13 طرق رسم متشكلات المركب $[Co(en)_3]^{3+}$ أحدهما يتميز بأنه لولب يد يسرى (Δ)، والآخر لولب يد يمى (Δ). وسنبين طريقة تحديد هذا في الفقرة التالية.

تتميز المعقدات التي تحتوي على حلقتين كلاييتين أو أكثر بأنها كيرالية بشرط عدم اشتراك هذه الحلقات بذرة مرتبطة مع الفلز، وألا تكون الحلقات في سطح واحد. ويمكن تحديد لولب كل من اليد اليسرى أو اليمنى بالاعتماد على أي حلقتين غير متجاورتين، وغير مشتركتين في السطح نفسه (لا تتشاركان في ذرة مرتبطة مع الفلز). يبين الشكل 9 - 14 طريقة تحديد حلقة كل من اليد اليسرى واليمنى. أولاً: يتم لف المعقد بحيث يكون أحد الوجوه الثلاثية (N-N) في اتجاه الخلف بعيداً عن المراقب، وتكون الحلقة المكونة لهذا الوجه الثلاثي في وضعية أفقية. ثانياً: تخيل أن حلقة أخرى في الأمام أصبحت موازية للحلقة الخلفية (بشكل يشبه المنشور المثلي). ثالثاً: إذا كان لف الحلقة الأمامية في عكس اتجاه دوران عقارب الساعة بحيث يعيدها إلى وضعها الحقيقي، فإن المعقد يأخذ البادئة Δ . أما إذا كان لف الحلقة الأمامية مع اتجاه دوران عقارب الساعة بحيث يعيدها إلى وضعها الحقيقي، فإن المعقد يأخذ البادئة Δ .

تحتاج الجزيئات التي تحتوي على أكثر من زوج من الحلقات إلى أكثر من بادئة، ولكنها تعامل بطريقة مشابهة. يُحدد لولب اليد لكل زوج، ويحتوي الوصف النهائي على البادئات جميعها. يبين الشكل 9 - 15 مثلاً، وهو معقد الـ EDTA، وهي ليجاند ترتبط مع الفلز من خلال ستة مواقع، مكونة خمس حلقات $R_1 - R_5$. ولتحديد مميزات $\Delta - \Delta$ لهذا المعقد، فإن الحلقة (R_3) حلقة N—N تحذف؛ لأنها تربط بين ذرات النيتروجين المرتبطة في حلقات أخرى.



الشكل 9-13 كلاييات اليد اليمنى واليسرى.

**الشكل 9-14** طريقة تحديد لولب كل

من اليد اليمنى واليسرى.

1. لف المعقد بحيث يكون أحد الوجوه

الثلاثية باتجاه الخلف بعيداً عن

المراقب، وبحيث تكون الحلقة المكونة

لهذا الوجه الثلاثي في وضعية أفقية.

2. تخيل أن حلقة أخرى في الأمام

أصبحت موازية للحلقة الخلفية

(بشكل يشبه المنشور المثلي).

3. إذا كان لف الحلقة الأمامية في عكس

اتجاه دوران عقارب الساعة بحيث

يعيدها إلى وضعها الحقيقي، فإن

المعقد يأخذ البادئة (Λ). أما إذا كان

لف الحلقة الأمامية مع اتجاه دوران

عقارب الساعة بحيث يعيدها إلى

وضعها الحقيقي، فإن المعقد يأخذ

البادئة (Δ).

الشكل 9-15 ترقيم الحلقاتالكيرالية. الأرقام من R_1 إلى R_5 عشوائية. R_1-R_4 تأخذ Λ و R_1-R_5 تأخذ Δو R_2-R_5 تأخذ Λ. لذا يسمى المعقد ب:

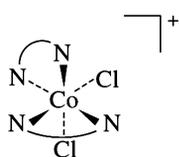
ΛΔΛ-(ethylenediaminetetraacetato)

cobaltate(III)

لذا يجب الأخذ بعين الاعتبار أزواج الحلقات R_1-R_4 و R_1-R_5 و R_2-R_5 (حلقات O-N). لاحظ أن R_2-R_4 لم تؤخذ بعين الاعتبار؛ لأن الحلقتين في السطح نفسه. وإذا تم تطبيق الخطوات الثلاثة السابقة الذكر، فإن R_1-R_4 تأخذ Λ و R_1-R_5 تأخذ Δ و R_2-R_5 تأخذ Λ. لذا يسمى المعقد ب: ΛΔΛ-(ethylenediaminetetraacetato) cobaltate(III) ويمكن أن تكون البادئة ΛΔΔ أو ΔΛΛ أيضاً؛ لأن اختيار أرقام الحلقات عشوائي.

مثال:

حدد المميزات الكيرالية Δ-Λ للمعقد:

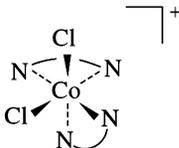


الحل: لف المعقد بزواوية 180° حول المحور العمودي لتكوين حقتين؛ خلفية وأمامية متعامدتين. وإذا افترضنا أن الحلقة الأمامية أصبحت موازية للحلقة الخلفية، فإننا نحتاج إلى لف الحلقة الأمامية في عكس اتجاه دوران عقارب الساعة لاستعادة الوضع الحقيقي. لذا يسمى المعقد:

Δ-cis-dichlorobis(ethylenediamine)cobalt(III)

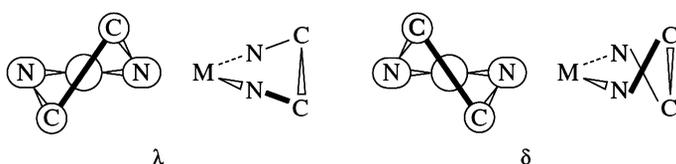
تمارين 5-9

حدد المميزات الكيرالية Δ-Λ للمعقد التالي:



6-3-9 هيئة حلقة الليجاند (Ligand ring Conformation)

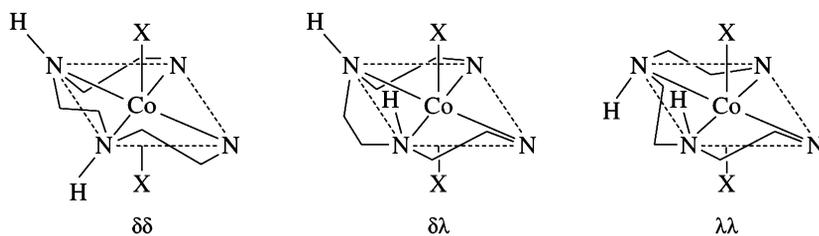
يمكن أن تكون الحلقات الكلايية على عدة هيئات؛ لأنها غير مسطحة. وفي العديد من الحالات تكون هذه الهيئات المختلفة كإيرالية. فعلى سبيل المثال، إذا أردنا تحديد هيئات حلقة ethylenediamine في معقداتها، فإننا نأخذ خطين يعين الاعتبار؛ الأول يصل بين ذرتي النيتروجين، أما الآخر فيصل بين ذرتي الكربون (الشكل 9-16). وإذا قمنا بتطبيق الخطوات الثلاث السابقة التي استخدمت في تحديد مميزات الكايرالية Λ - Δ (تحديد لولب كل من اليد اليمنى واليسرى) في البند 9-3-5 على حلقات هذين الخطين، فإنه يمكن تحديد المميزات الكايرالية لليجاندا. تعطى هيئة الليجاندا التي لها دوران خط ثانٍ عكس اتجاه دوران عقارب الساعة الرمز λ ، وتعطى هيئة الليجاندا التي مع اتجاه دوران عقارب الساعة الرمز δ . وبذا فإننا نحتاج إلى تحديد المميزات الكايرالية للمعقد والمميزات الكايرالية لليجاندا في المعقد للحصول على وصف كامل للمعقد.

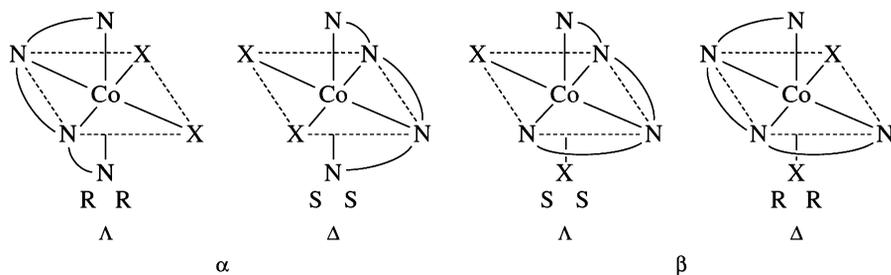


الشكل 9-16 هيئات الحلقات الكلايية.

اختبر كوري (Corey) وبيلاير¹⁸ (Bailar) بعض الأمثلة، ووجد أن التأثير المجسامي (Steric interaction) الموجود في مركب cyclohexane موجود أيضاً في حلقات المعقدات. فعلى سبيل المثال، وجد أن المعقد $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ $\Delta\lambda\lambda$ أكثر استقراراً من $[\text{Co}(\text{en})_3] \delta\delta\delta$ بحوالي 7.5 kJ / mol بسبب التأثير المتبادل بين ذرات الهيدروجين الموجودة على ذرات النيتروجين. في حين وجد أن $[\text{Co}(\text{en})_3] \delta\delta\delta$ أكثر استقراراً من $[\text{Co}(\text{en})_3] \Lambda\lambda\lambda$. ومع أن هنالك أمثلة لا ينطبق عليها هذا التعميم، إلا أن النتائج العملية تتفق مع الحسابات النظرية. أما في المحاليل، فقد وجد أن $[\text{Co}(\text{en})_3] \Lambda\delta\delta$ هو الأكثر وجوداً؛ بسبب الانقلابات السريعة بين هيئات الليجاندا λ و δ ، أما الأكثر وجوداً في هيئة Λ فهو المتشكل $\Lambda\delta\delta$ ¹⁹.

ينشأ نوع جديد من المتشكلات عند ارتباط الليجاندا مع الفلز؛ بسبب تغير التماثل في الليجاندا. ومثال ذلك ليجاندا الأمينات الثانوية diethylenetriamine(dien) أو triethylenetetraamine(trien) وهي ليجاندا غير كايرالية إذا كانت غير مرتبطة مع الفلز؛ بسبب الانقلاب الحر على ذرة النيتروجين. أما عند ارتباط هذه الليجاندا مع الفلز، فإن مواقع كايرالية تنشأ على ذرات النيتروجين. وإذا كانت الليجاندا تحتوي مراكز كايرالية أصلاً، أو مراكز كايرالية تنشأ نتيجة الارتباط مع الفلز (مثل الأمينات الثانوية) فإنه يمكن وصفها من خلال مميزات الكايرالية R-S المستخدمة في الكيمياء العضوية²⁰. يبين الشكلان 9-17 و 9-18 الأشكال الكايرالية لمعقد يحتوي على ليجاندا trien. ومن الجدير بالذكر أن بناء α ، β ، و trans في الشكل 9-9 هو دون التعرض لهيئة الحلقات.

الشكل 9-17 المتشكلات الكايرالية للمعقد $[\text{CoX}_2(\text{trien})]^+$ ¹⁸E. J. Corey and J. C. Bailar, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 2620.¹⁹J. K. Beattie, *Acc. Chem. Res.*, **1971**, 4, 253.²⁰R. S. Cahn and C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 612; Cahn, Ingold, and V. Prelog, *Experientia*, **1956**, 12, 81.



الشكل 18-9 متشكلات α - β للمعقد $[\text{CoX}_2(\text{trien})]^+$

مثال:

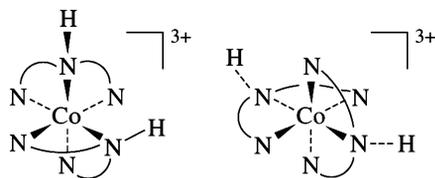
فسّر المميزات الكيرالية للمعقد $[\text{CoX}_2(\text{trien})]^+$ في الشكل 9 - 17 .

خذ الخط الذي يربط بين ذرتي النيتروجين كمرجع. إذا افترضنا أن الخط الثاني الذي يربط بين ذرتي الكربون أصبح موازياً للخط المرجعي، فإننا نحتاج إلى لف الخط الثاني مع اتجاه دوران عقارب الساعة لاستعادة الوضع الحقيقي. لذا تُعطى هيئة الليجاندا الرمز δ . ويُعطى الرمز نفسه للحلقة الثالثة، أما الحلقة الوسطى فتعطى الرمز λ . ولكنها لا تذكر؛ لأنها مجبرة على هذه الهيئة بسبب شكل ارتباط النيتروجين رباعي الأوجه. وبذلك فإن الرمز النهائي هو $\delta\delta$.

يمكن تطبيق الخطوات نفسها على الشكلين الآخرين ولهما هيئة $\delta\lambda$ ، و $\lambda\lambda$. وكذلك فإن الحلقة في الوسط لها احتمال واحد. لذا لا تعطى رمزاً.

تمرين 6-9

للمركب $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+}$ صبغ متعددة. حدّد المميزات الكيرالية Δ - Λ لأزواج الحلقات المنفصلة في المركبات التالية (لكل مركب ثلاثة طرق للترقيم):



7-3-9 المتشكلات التكوينية (Constitutional isomers)

متشكلات التمييه (Hydrate isomers)

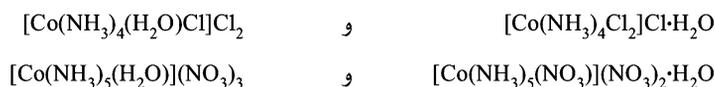
مع أن هذا النوع من المتشكلات ليس شائعاً، إلا أن هذا النوع قد ساهم في حالة الغموض التي اكتشفت دراسة المركبات التناسقية في الفترة التي سبقت نظرية فيرنر. تختلف متشكلات التمييه بعضها عن بعض في وضع جزيئات الماء كليجاندا داخل محيط التناسق، أو في التركيب البلوري (كما هو الحال في $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$). ويمكن تسمية هذا النوع من المتشكلات بمتشكلات مذيبية (solvent isomerism) لتشمل مذيب الأمونيا وغيره.

ومن الأمثلة الشهيرة على متشكلات التمييه مركب $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ الذي له ثلاثة مركبات تبلور:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ البنفسجي، و $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ الأزرق المخضر، و $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ الأخضر الغامق. وهناك متشكل رابع وهو $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ الأخضر المصفر الذي يتكون في محلول مركز من حمض الهيدروكلوريك²¹. ويمكن فصل المتشكلات الثلاث الأيونية من مركب $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$

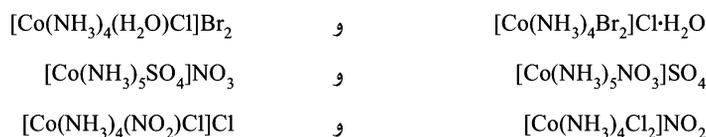
²¹S. Diaz-Moreno, A. Muñoz-Paez, J. M. Martinez, R. R. Pappalardo, and E. S. Marcos, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 12654.

التجاري باستخدام تقنية التبادل الأيوني، حيث نحصل على أعلى نسبة من المتشكل $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ بين المتشكلات. ومن الأمثلة الأخرى:



متشكلات التآين (Ionization isomers)

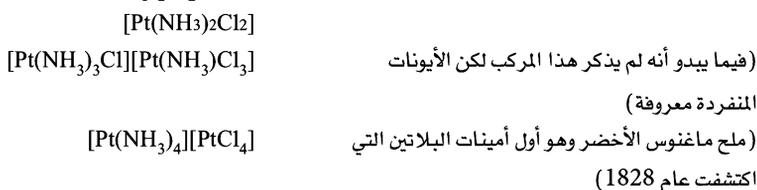
متشكلات التآين مركبات لها الصيغة الجزيئية نفسها، ولكنها تختلف عن بعضها في أنها تعطي عدد أيونات مختلف عند إذابتها في الماء. وينشأ هذا الاختلاف؛ لأن الأيون قد يرتبط مع الفلز كليجاند، ولا يتفكك في الماء. أو قد يكون خارج محيط التناسق. ومن الأمثلة على ذلك:



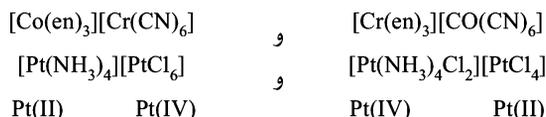
لاحظ أن المثال الأول هو مثال على متشكل أيوني، ومتشكل تمييه. وهناك أمثلة أخرى، ولكن تشخيصها ليس مهماً في الوقت الحالي، ستكتشف أمثلة جديدة في سياق دراسات أخرى.

متشكلات التناسق (Coordination isomers)

متشكلات التناسق مركبات تحتوي على فلزين مرتبطين مع ليجندات بطرق مختلفة مع بقاء نسبة الليجندات إلى الفلز ثابتة. ومثال ذلك أن هنالك ثلاثة احتمالات للصيغة الأولية $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$:



ويمكن أن تحتوي متشكلات التناسق على أيونات فلزات مختلفة لها أرقام تأكسد مختلفة:

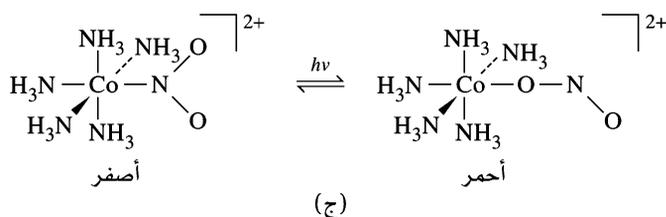
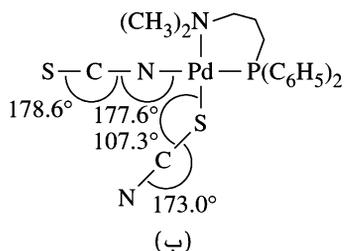


متشكلات الاتصال (Linkage isomers)

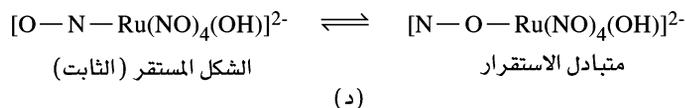
ترتبط بعض الليجاندات مع الفلز من خلال ذرات مختلفة هو الليجاند $\text{thiocyanate} (\text{SCN}^-)$ و $\text{nitrite} (\text{NO}_2^-)$. ترتبط أيونات الفلزات من الصنف (a) الاحماض القوية مع ذرة النيتروجين في الليجاند SCN^- ، في حين ترتبط أيونات الفلزات من الصنف (b) مع ذرة الكبريت لهذا الليجاند ولكن الفوارق بسيطة. وتعمل طبيعية المذيب في التأثير في نوع الروابط. فعلى سبيل المثال؛ ترتبط مركبات الروديوم واليريديوم $[\text{M}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{NCS})_2]$ بروابط $(\text{M}-\text{S})$ لليجاند SCN^- المذيب الذي له قيمة ثابت عزل كهربائي كبير، في حين ترتبط مع النيتروجين $(\text{M}-\text{N})$ في المذيب الذي له ثابت عزل منخفض²²، انظر الشكل 9 - 19 (أ). يحتوي المركب $[\text{dimethylaminopropane} \text{ isothiocyanatothiocyanato}(1\text{-diphenylphosphino-3-palladium(II)})]^{23}$ الميبين في الشكل 9 - 19 (ب) على نوعين من الارتباط مع ليجاند SCN^- الأول $\text{M}-\text{SCN}$ (thiocyanato)، والثاني $\text{M}-\text{NCS}$ (isothiocyanato).

²²J. L. Burmeister, R. L. Hassel, and R. J. Phelen, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 2032; J. E. Huheey and S.O. Grim, *norg. Nucl. Chem. Lett.*, 1974, 10, 973.

²³D. W. Meek, P. E. Nicpon, and V. I. Meek, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 5351; G. R. Clark and G. J. Palenik, *norg. Chem.*, **1970**, 9, 2754.



الشكل 19-9 متشكلات الاتصال.



ولكن سلسلة Pd—NCS تكون خطية في حين تكون سلسلة Pd—SCN منحنية. والسبب في هذا الانحناء هو التأثير الجسامي لسلسلة Pd—SCN.

عندما قام جورجسنين وفيرنر بدراسة متشكلات $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ لاحظا أن هنالك متشكليين لهما الصيغة الجزيئية نفسها، ولهما لوانان مختلفان؛ أصفر وأحمر (الشكل 9-19 ج)، ولأن المتشكل الأحمر غير مستقر، لذا يتحول بسهولة إلى المتشكل الأصفر. ويختلف هذان المتشكلان في أن الفلز يرتبط في الأصفر مع ذرة النيتروجين لليجاند NO_2^- (M—NO_2)، في حين يرتبط الفلز في الأحمر مع ذرة الأكسجين (M—ONO). وقد تم تأكيد هذه المعلومة بالاعتماد على دراسة ديناميكية²⁴ التحول من الأول إلى الثاني باستخدام $^{18}\text{O}^{25}$ التي بينت أن عملية التحول لا تنتج من تفكك NO_2^- ، وإنما تحدث داخل المركب نفسه. ومن الأمثلة الحديثة مركب $[\text{Ru}(\text{NO})_5(\text{OH})]^{2-}$ في الشكل 9-19 (د)، حيث يرتبط الفلز مع النيتروجين O—N—Ru في المتشكل الأكثر استقراراً²⁶، ويكون في حالة اتزان مع الصيغة الأقل استقراراً.

²⁴B. Adell, *Z. Anorg. Chem.*, 1944, 252, 277.

²⁵R. K. Murmann and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78, 4886.

²⁶D. V. Fornitchev and P. Coppens, *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 7021.

9-3-8 فصل المتشكلات وتشخيصها

يمكن فصل المتشكلات بالاعتماد على التبلور الجزئي باستخدام أيونات مبادلة (counterions) مختلفة. تعتمد هذه التقنية على مبدأ أن المتشكلات تختلف عن بعضها في الشكل. لذا فإن ترتيبها داخل البلورة يعتمد على حجم أيوناتها وذاثبيتها. وقد توصل العالم باسولو²⁷ (Basolo) إلى القاعدة التي تقول بأن ذاثبية المركب الأيوني تكون أقل ما يمكن عندما يكون لكل من الأيون الموجب والسالب الحجم والشحنة نفسهما. أي أن ذاثبية المركب الأيوني الذي له أيون موجب كبير ذو شحنة +2 تكون أقل ما يمكن عندما يكون الأيون السالب المصاحب كبيراً وذا شحنة -2. ومع أن هذه القاعدة ليست صحيحة بالمثل فإنها مفيدة.

يحتاج فصل المتشكلات الكيرالية إلى استخدام أيونات مبادلة كيرالية. فيمكن فصل المتشكلات الكيرالية الموجبة الشحنة باستخدام d - tartrate أو antimony d-tartrate أو π-bromocamphor-α- sulfonate.

ويمكن فصل المتشكلات الكيرالية السالبة الشحنة باستخدام strychnine, brucine، [Rh(en)₃]³⁺،²⁸. ولكن يجب الأخذ بعين الاعتبار أن التأثير المتبادل بين الأيونات في المحلول قد يؤدي إلى زيادة استقرار أحد المتشكلات مقارنة مع الآخر²⁹.

تعدّ تقنية الأشعة السينية أفضل طريقة معروفة لتشخيص المتشكلات. وبالاعتماد على الطرق الحديثة، يمكن تحديد الترتيب المطلق لمركبات جديدة بتكاليف قريبة من تكاليف الطرق غير المباشرة.

وتستخدم تقنية قياس النشاط الضوئي (optical activity) لتحديد الترتيب المطلق (absolute configuration) للمتشكلات الكيرالية، ولكنه يحتاج إلى عناية خاصة؛ أي أكثر من قياس الدوران المولاري عند طول موجة معينة. يعتمد دوران الضوء (optical rotation) الذي تسببه المركبات التناسقية على طول موجة مصدر الضوء المستخدم، ويمكن أن تتغير إشارة الدوران الضوئي قرب قمة الامتصاص. تقع أكبر قيمة دوران للمركبات العضوية في المنطقة فوق البنفسجية. لذا فإن القياس عند طول موجة الصوديوم D هو في حقيقة الأمر قياس لنذيل قمة كبيرة. أما المركبات التناسقية، فلها امتصاص رئيس (دوران ضوئي) في المنطقة المرئية. لذا فإنه من الضروري دراسة الدوران مع تغير طول الموجة لتحديد المتشكل الموجود. وقد كان هنالك الكثير من الجدل حول تحديد الترتيب المطلق قبل اكتشاف تقنية الأشعة السينية.

يمكن توجيه المجال المغناطيسي للضوء لينتشر في اتجاه واحد (الضوء المستقطب السطحي) أو ليدور عندما تنتقل موجات الضوء (الضوء المستقطب الدائري). ويمكن أن تدور متجهة المجال المغناطيسي للضوء المستقطب الدائري في اتجاه اليد اليمنى مع اتجاه دوران عقارب الساعة، أو في اتجاه اليد اليسرى مع اتجاه دوران عقارب الساعة. ويمكن اعتبار الضوء المستقطب السطحي بأنه حاصل جمع متجهات ضوء مستقطب دائري في اتجاه اليد اليمنى مع ضوء مستقطب دائري في اتجاه اليد اليسرى، والتي تتكاتف مع بعضها على زاوية 0° و 180°، وتلغي بعضها على زاوية 90° و 270°، مما يؤدي إلى حركة الضوء بشكل سطحي. وعند مرور الضوء المستقطب السطحي من خلال مادة كيرالية يدور سطح الضوء. ويعزى هذا التشيت الدوراني الضوئي (optical rotatory dispersion, ORD) أو الدوران الضوئي (α) إلى الفرق في معامل انكسار مكونات الضوء المستقطب السطحي، وهي الضوء المستقطب الدائري في اتجاه اليد اليمنى، والضوء المستقطب في اتجاه اليد اليسرى:

$$\alpha = \frac{\eta_l - \eta_r}{\lambda}$$

²⁷ F. Basolo, *Coord. Chem. Rev.*, **1968**, 3, 213.

²⁸ R. D. Gillard, D. J. Shepherd, and D. A. Tarr, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 594.

²⁹ J. C. Bailar, ed., *Chemistry of the Coordination Compounds*, Reinhold Publishing, New York, **1956**, pp. 334-335, cites several instances, specifically [Fe(phen)₃]²⁺ (Dwyer), [Cr(C₂O₄)₃]³⁻ (King), و [Co(en)₃]³⁺ (Jonassen, Bailar, and Huffmann)..

حيث إن λ : هي طول موجة الضوء، و η_r ، η_l هي معاملات انكسار الضوء المستقطب الدائري في اتجاه اليسار واليمين. ويقاس التشيت الدوراني الضوئي من خلال تمرير الضوء خلال المادة المستقطبة، ثم خلال المادة المراد قياسها ثم خلال المستقطب المحلل. يتم تدوير المستقطب إلى الزاوية التي تكون عندها كمية الضوء الذي يمر خلال المادة أعلى ما يمكن. ويمكن تكرار هذه العملية على أطوال موجات مختلفة، وعند قياس الدوران الضوئي لمركب غير ملون باستخدام ضوء مرئي، فإن ما يتم قياسه هو ذيل الامتصاص القوي في المنطقة فوق البنفسجية. وتسمى ظاهرة تغير التشيت الدوراني الضوئي مع طول الموجة بظاهرة كوتون (Cotton effect). وتكون موجبة (في اتجاه اليد اليمنى) عند طاقة منخفضة وسالبة عندما تكون موجبة عند طاقة عالية.

ويمكن تحديد الترتيب المطلق للمتشكلات الكيرالية من خلال قياس ثنائية اللون للضوء المستقطب الدائري (CD, circular dichroism) التي تساوي الفرق بين امتصاصية المادة للضوء المستقطب الدائري في اتجاه اليمين ϵ_r ، والضوء المستقطب الدائري في اتجاه اليسار ϵ_l :

$$\epsilon_l - \epsilon_r = \text{الإستقطاب الدائري}$$

حيث إن $\bar{\epsilon}$ هي الامتصاصية المولارية للضوء المستقطب الدائري في اتجاه اليسار واليمين.

يتكون جاهز قياس CD من مكونات مشابهة لتلك المستخدمة في جهاز قياس امتصاص الضوء في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية، لكنه يتميز بوجود بلورة فوسفات الأمونيوم من أجل أن يتحمل مجالاً إلكتروناتياً قوياً. عند تعريض البلورة إلى مجال كهروستاتيكي، فإن البلورة تسمح بمرور الضوء المستقطب الدائري، ويمكن التحكم في اتجاه دوران الضوء المستقطب (في اتجاه اليمين أو اليسار) من خلال تغيير اتجاه المجال الكهروستاتيكي. وبذلك فإنه يمكن مقارنة امتصاص المادة للضوء المستقطب في اتجاه اليمين واليسار.

يقاس CD بالقرب من قمة الامتصاص، حيث تظهر قمة موجبة لتأثير كوتون أو قمة سالبة عند قمة الامتصاص. وهذا يجعل تفسير أطيف CD، أسهل وأكثر انتقائية من أطيف ORD. ومع تطور الطرق الآلية أصبحت طريقة CD هي الأفضل. يبين الشكل 9 - 20 مقارنة بين أطيف ORD و CD لمعقدات كيرالية.

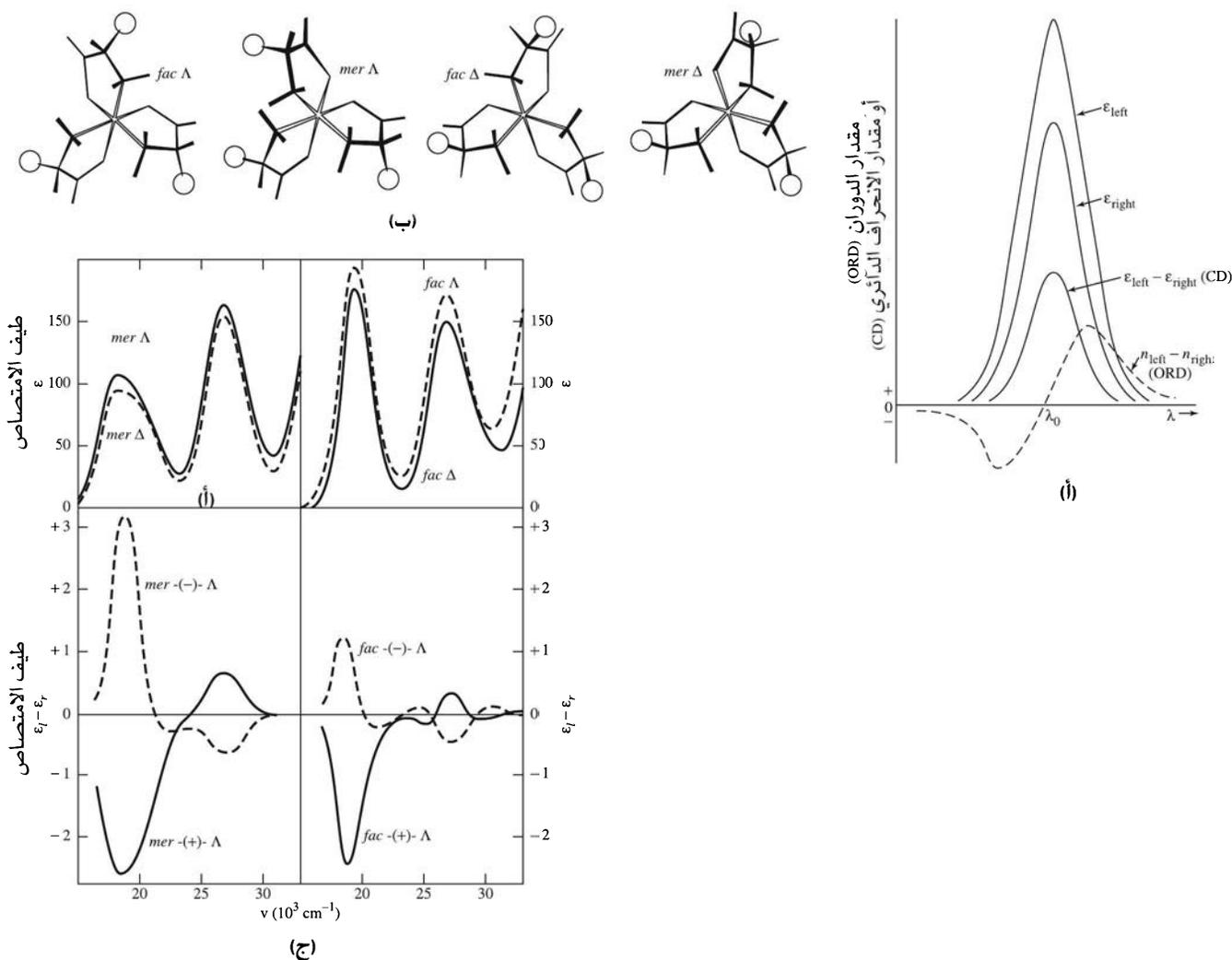
مع ذلك فإنه ليس من السهل تفسير أطيف CD؛ لأن الحزم بإشارات مختلفة قد تتداخل³⁰ لذا فإن تفسير الأطيف يحتاج إلى تحديد التماثل حول الفلز، وكذلك إلى ربط أطيف الامتصاص مع انتقال معين بين مستويات طاقة (الفصل 11)، وذلك من أجل ربط حزم CD مع انتقالات معينة. مع ذلك هناك حالات كثيرة لا يمكن فيها تفسير حزم الامتصاص.

تحدثنا حتى الآن في هذا الفصل عن المتشكلات الثمانية الأوجه، والمتشكلات المربعة المستوية، وسناقش في هذا البند بعض الأشكال الأخرى. يمكن تفسير بعض الأشكال استناداً إلى نظرية تنافر أزواج إلكترونات التكافؤ (VSEPR، pair - repulsion theory valence Shell electron) الموضحة في الفصل الثالث، وبغض النظر عن إلكترونات مدارات d للفلز. يحدد عدد التناسق البناء، حيث يكون المعقد ذو العدد التناسقي 3 مستوياً مثلثاً، والمعقد ذو العدد التناسقي 4 رباعي الأوجه وهكذا، حيث نفترض أن كل رابطة بين الليجاند والفلز تنشأ من منح إلكترونين إلى الفلز. ولكن بعض المعقدات لا تتبع هذه القواعد، وتحتاج إلى تفسيرات أخرى.

4-9

عدد التناسق والبناء

³⁰ R. D. Gillard, "Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism," in H. A. O. Hill and P. Day, eds., *Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1968, pp. 183-185; C. J. Hawkins, *Absolute Configuration of Metal Complexes*, Wiley-Interscience, New York, 1971, p. 156.



الشكل 9-20 تأثير كوتون في ORD و CD. (أ) منحنيات التشييت الدوراني الضوئي المثالي (ORD) وثنائية اللون للضوء المستقطب الدائري (CD) التي لها تأثير كوتون موجب. (ب) بناء المعقد tris-(S-alaninato) cobalt (III). (ج) أطيف امتصاص وثنائية اللون للضوء المستقطب الدائري للمركبات في (ب).

(Data and structures adapted in with permission from R. G. Denning and T. S. Piper, Inorg. Chem., 1966, 5, (ب) 1056. © 1966 American Chemical Society. Curves adapted with permission from J. Fujita and Y. Shimura, Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism, (ج) in K. Nakamoto and P. J. McCarthy, eds., Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds, John Wiley & Sons Inc., New York, 1968, p. 193. © 1968 John Wiley & Sons, Inc. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

يحدد الشكل النهائي للمركب التناسقي من عدة عوامل تتأثر بعضها ببعض، أما هذه العوامل، فإن أحدها قد يكون العامل الأساسي في تحديد شكل معقد معين، ويكون عامل آخر مهمًا في تحديد شكل معقد آخر.

يمكن تلخيص العوامل التي تحدد بناء المعقدات التناسقية كما يلي:

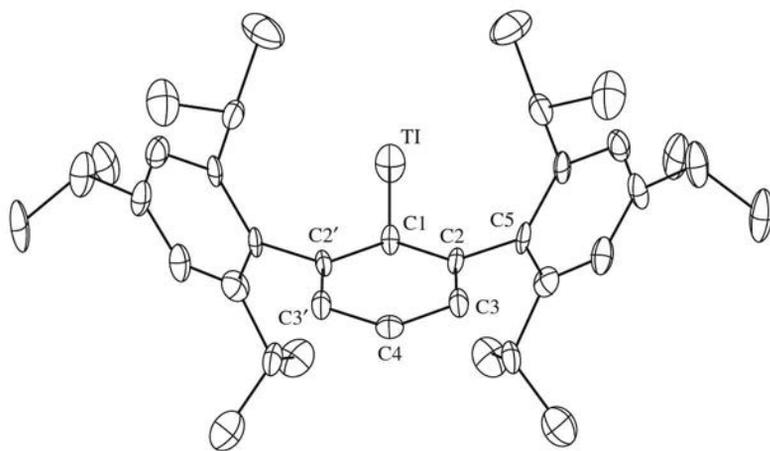
1. عدد الروابط. تزداد ثباتية المعقد بازدياد عدد الروابط؛ لأن تكوين الروابط طارد للحرارة.
2. مبادئ نظرية VSEPR التي تستخدم في حالة عناصر المجموعات الرئيسية.
3. تعبئة مدارات d (وستتم مناقشتها في الفصل 10)، وكيف يؤثر عدد إلكترونات مدارات d في الشكل (مثل الشكل المستوي المربع والرباعي الأوجه).

4. التداخل المجسامي (Steric interference) بين الليجندات الكبيرة الحجم حول الفلز.
5. الترتيب البلوري الذي يعتمد على حجم أيونات المعقد وشكله النهائي. ويمكن أن تتشوه الأشكال المنتظمة للمعقدات عند ترتيبها داخل الشبكة البلورية. وقد يصبح من الصعب تحديد ما إذا كان السبب في هذا التشوه هو الترتيب البلوري، أم تأثيرات داخل المعقد نفسه.
- لا تتسجم زوايا المركبات في بلوراتها مع الحالات المثالية. وقد يكون من الصعب أحياناً تحديد الشكل إلا عندما تتوافر الأدلة العملية.

1-4-9 عدد التناسق 1, 2, 3

يندر وجود معقدات لها عدد تناسق يساوي 1 إلا في أزواج الأيونات في الحالة الغازية. وقد يتبادر للذهن أن المركبات الأيونية الثنائية لها عدد تناسق يساوي 1 في محاليلها المائية، ولكن هذه الأيونات ترتبط في الحقيقة مع جزيئات الماء، مما يزيد عدد تناسقها. يبين الشكل 9-21 مثلاً على معقد $Tl(I)$ مع ليغاند $2,6-Trip_2C_6H_3$ كبيرة الحجم^{32,31} والتي تمنع أيون الفلز $Tl(I)$ من أي ارتباط عدا واحد. ويكون أيون $In(I)$ مع ليغاند $2,6-Trip_2C_6H_3$ مركباً مع $Mn(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2-Ga[C(SiMe_3)_3]$ في الحالة الغازية³³ له عدد تناسق يساوي 1. ومن المركبات غير المستقرة ذات عدد تناسق 1 مركب VO^{2+} .

وكذلك يندر وجود معقدات لها عدد تناسق 2. وأفضل مثال هو diamminesilver (I) $[Ag(NH_3)_2]^+$. لأيون الفضة $(1+)$ توزيع إلكتروني d^{10} (مدار ممتلئ)، وبناءً على ذلك، فإن الإلكترونات التي تؤخذ بعين الاعتبار في VSEPR هي الإلكترونات التي تكون الروابط فيها مع ليجندات الأمونيا، والشكل المتوقع خطي متكون من رابطتين. ومن الأمثلة الأخرى على الشكل الخطي للتوزيع d^{10} : $[CuCl_2]^-$ ، $[Hg(CN)_2]$ ، $[Au(CN)_2]^-$. ولكن هنالك



الشكل 9-21 مثال على

مركب له عدد تناسق يساوي

$2,6-Trip_2C_6H_3TI$
(Trip = $2,4,6-iPr_3C_6H_2$).

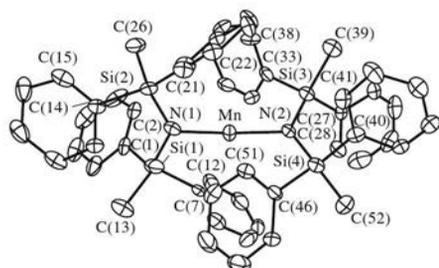
المرجع:

(Reproduced with permission from
M. Niemeyer and P. P. Power,
Angew. Chem., Int. Ed., **1998**, *37*,
1277.)

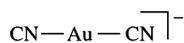
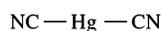
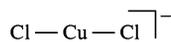
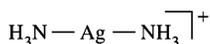
³¹M. Niemeyer and P. P. Power, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**, *37*, 1277; S. T. Haubrich and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 2202.

³²The earlier editions of this book included $Cu(I)$ and $Ag(I)$ complexes of $2,4,6-Ph_3C_6H_2-$ (5'-phenyl-m-terphenyl-2'-yl) as having $CN = 1$. Later analysis made this claim unlikely. (A. Haaland, K. Rypdal, H. P. Verne, W. Scherer, and W. R. Thiel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1994, *33*, 2443.)

³³A. Haaland, K.-G. Martinsen, H. V. Volden, W. Kaim, E. Waldhör, W. Uhl, and U. Schütz, *Organometallics*, **1996**, *15*, 1146.



[Mn(N(SiMePh₂)₂)₂]



الشكل 9-22 مثال على مركب له عدد

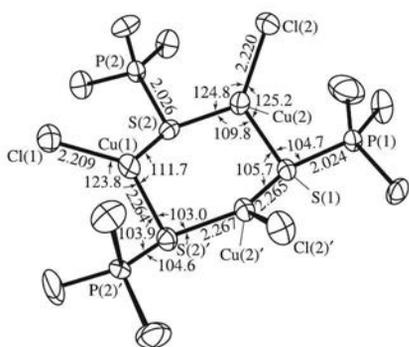
2. تناسق يساوي [Mn(N(SiMePh₂)₂)₂].

المرجع

with permission from H. Chen, R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 4338. © 1989 American Chemical Society.)

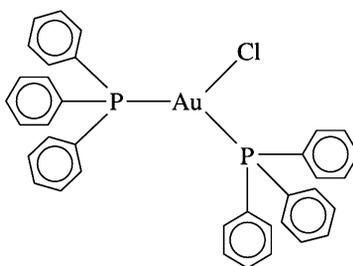
أمثلة أخرى على معقدات فلزات لها مدار d غير ممتلئ مثل معقد $\text{Mn}(\text{N}(\text{SiMePh}_2)_2)_2$ المبين في الشكل 9-22 حيث تجبر الليجندات الكبيرة الحجم المعقد على اتخاذ شكل شبه خطي. وهناك أمثلة على معقدات d^7 ، d^6 لها عدد تناسق 2^{35,34}.

يبين الشكل 9-23 أمثلة على معقدات مثلثة مستوية لها العدد التناسقي 3 الأكثر شيوعاً من العدد التناسقي 2، أو 1. تتميز هذه المعقدات بأن أيون الفلز له مدار d^{10} ممتلئ، وبأن الليجاند الكبيرة الحجم مثل triphenylphosphine (PPh₃), di(trimethylsilyl)amide (N(SiMe₂)), حيث تمنع الليجاند الكبيرة الحجم من اتخاذ عدد تناسق أكبر. ومن هذه الأمثلة: [Au(PPh₃)₃Cl]⁺, [Au(PPh₃)₃]⁺, [Cu(SPPPh₃)₃]⁺ يمكن للعناصر الانتقالية جميعها في الصف الأول ما عدا Mn(III) تكوين معقدات لها عدد تناسق 3 مشابهة، وشكل مسطح مثلث تقريباً مع ثلاث ليجندات أو ليجاندين. ومن الأمثلة الأخرى على المعقدات ذات عدد تناسق 3 (الشكل 9-23): HgI_3^- , MnO_3^+ ، والمركب الحلقي [Cu(SPMe₃)Cl]₃.



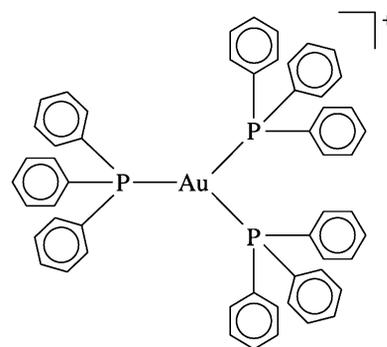
[Cu(SP(CH₃)₃)Cl]₃

(ج)



[Au(PPh₃)₂Cl]

(ب)



[Au(PPh₃)₃]⁺

(أ)

الشكل 9-23 أمثلة على معقدات لها عدد تناسق يساوي 3. المرجع:

reproduced with permission from (ج)

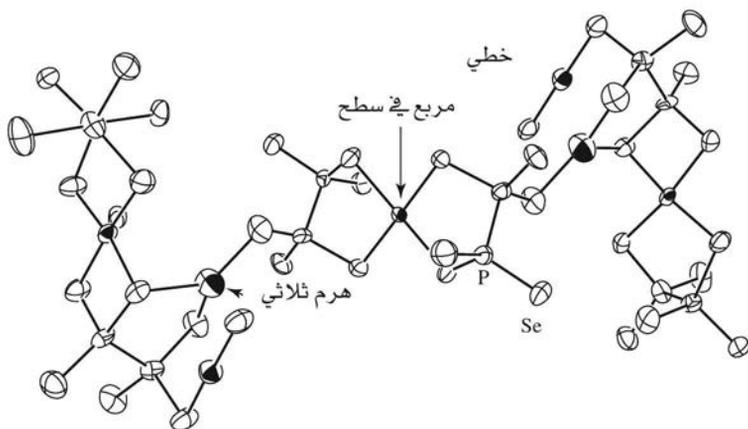
J. A. Tiethof, J. K. Stalick, and D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 1170. © 1973 American Chemical Society.]

³⁴D. C. Bradley and K. J. Fisher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 2058.

³⁵H. Chen, R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 4338.

³⁶F. Klanberg, E. L. Muetterties, and L. J. Guggenberger, *Inorg. Chem.*, **1968**, *7*, 2273.

³⁷N. C. Baenziger, K. M. Dittmore, and J. R. Doyle, *Inorg. Chem.*, **1974**, *13*, 805.



الشكل 9-24 معقد الذهب $K_2Au_2P_2Se_6$

الذي يحتوي على ثلاثة أشكال مختلفة.

Au = دوائر كبيرة مفتوحة،

Se = دوائر صغيرة مفتوحة

$[P_2Se_6]^{4-}$ جسر أيوني.

Au(I) في شكل هندسي خطي ومثلثي

Au(III) في الشكل المربع المستوي

والشكل جميعه سلسله طويلة متراسة

لتكون قنوات مفتوحة تحتوي على

أيونات K^+

المرجع:

(Reproduced with permission from K. Chordroudis, T. J. McCarthy, and M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 3451. © 1996 American Chemical Society.)

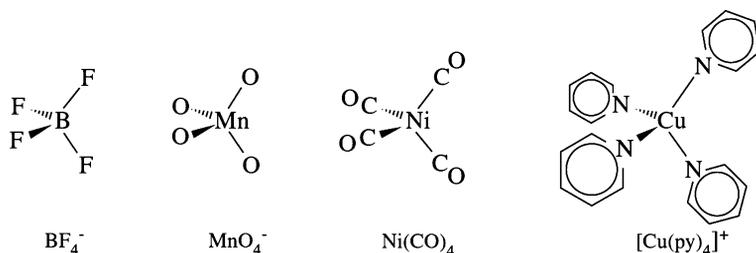
يبين الشكل 9 - 24 مثالاً نادراً على معقد يحتوي على فلز الذهب في ثلاثة أعداد تناسقية مختلفة، أي ثلاثة

أشكال مختلفة: خطي Au(I) ومثلث مستوي Au(I) ومربع مستوي Au(III).³⁸

9-4-2 عدد التناسق 4³⁹

تتخذ المعقدات ذات العدد التناسقي 4 بناءً رباعي الأوجه، أو مربعاً مستوياً. ويجب التذكير أن مركبات فلزات المجموعات الرئيسية ذات الأربع روابط وزوج إلكترونات واحد مثل SF_4 ، و $TeCl_4$ لها شكل "سيسو" (seesaw) كما بينا في الفصل الثالث (الشكل 3 - 11). إن كبر حجم الليجندات حول فلز صغير له شحنة موجبة كبيرة مثل $Cr(VI)$ ، $Mn(VII)$ يؤدي إلى تقليل عدد التناسق إلى 4، ويمنع الفلز من اتخاذ عدد تناسق أكبر. هنالك الكثير من المعقدات ذات توزيع d^0 ، d^{10} التي تتخذ بناءً رباعي الأوجه مثل MnO_4^- ، CrO_4^{2-} ، $[Ni(CO)_4]$ ، $[Cu(py)_4]^+$ ، وهنالك بعض منها ذات توزيع d^5 مثل $MnCl_4^{2-}$. يمكن تفسير هذا الشكل استناداً إلى نظرية VSEPR؛ لأن تعبئة المدار d تماثلة (مدار d فارغ، أو نصف ممتلئ، أو ممتلئ تماماً). مع ذلك هنالك معقدات ذات توزيع d^7 لها بناء رباعي الأوجه مثل $CoCl_4^{2-}$ ، $[Co(PF_3)_4]$ ، $TiCl_4$ ، $[NiCl_4]^{2-}$ ، $[NiCl_2(PPh_3)_2]$. تتخذ معقدات فلز النحاس $Cu(II)$ رباعية الهاليدات مثل $CuCl_4^{2-}$ بناءً رباعي الأوجه في المركبات $Cs_2[CuCl_4]$ و $(NMe_4)_2[CuCl_4]$. ومن الجدير بالذكر أن تأثير جان تيلير (Jahn Teller effect) الذي سيناقش في الفصل العاشر يؤدي إلى تشوه في البناء الرباعي الأوجه بحيث تكون زاويتا $Cl - Cu - Cl$ 102° و 125° . وتتخذ معقدات البروميد أشكالاً مشابهة. يبين الشكل 9 - 25 بعض الأمثلة على معقدات لها بناء رباعي الأوجه.

يمكن أن تتخذ المعقدات ذات العدد التناسقي 4 شكلاً مستوياً مربعاً، بحيث تكون الزوايا بين الليجندات 90 درجة كما في الشكل ثماني الأوجه. ومن الأمثلة المعقدات ذات توزيع d^8 مثل معقدات $Ni(II)$ ، $Pd(II)$ ، $Pt(II)$ (الشكل 9-26)، مع أن معقدات $Ni(II)$ و $Cu(II)$ يمكن أن تتخذ بناءً رباعي الأوجه، أو مستوياً مربعاً، أو بناءً

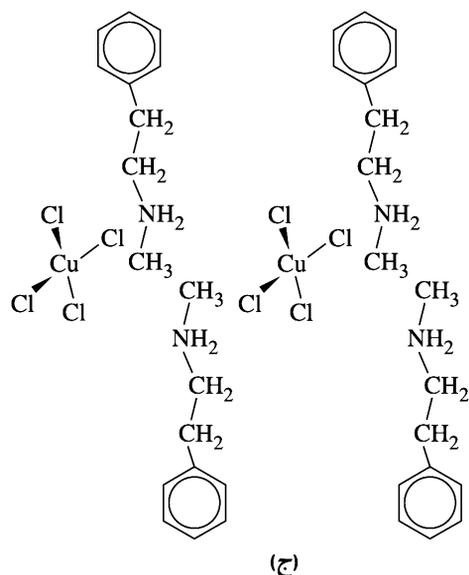


الشكل 9-25 معقدات لها بناء رباعي

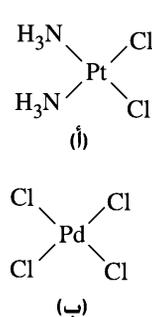
الأوجه.

³⁸K. Chordroudis, T. J. McCarthy, and M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 3451.

³⁹M. C. Favas and D. L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.*, **1980**, 27, 325.



(ج)



الشكل 9-26 معقدات لها بناء مستوٍ مربع.

 (أ) $[PtCl_2(NH_3)_2]$ (ب) $[PdCl_4]^{2-}$

(ج) N-methylphenethylammonium tetrachlorocuprate(II)

 عند درجة حرارة $25^\circ C$. وعند درجة حرارة $70^\circ C$ يكون شكل $CuCl_4^{2-}$ تقريباً هرمي

الشكل. المرجع:

 tetrahedral. (Adapted with permission from R. L. Harlow, W. J. Wells, III, G. W. Watt, and S. H. Simonsen, *Inorg. Chem.*, **1974**, *13*, 2106. © 1974 American Chemical Society.)

بينهما، وذلك بحسب طبيعة الليجندات والأيون المرافق في البلورة. ويدل هذا على أن فرق الطاقة بين البناء رباعي الأوجه والمربع المستوي قليل، وأن الترتيب البلوري هو العامل الأهم في تحديد أي من هذين البنائين هو المفضل للمعقد. ولبعض معقدات النحاس شكل سداسي التناسق مشوه، وهو شكل متوسط بين ثماني الأوجه والمربع المستوي. تتخذ معقدات Pd(II) و Pt(II) بناءً مستوياً مربعاً، وكذلك المعقدات ذات توزيع d^8 مثل $[AgF_4]^-$ ، $[RhCl(PPh_3)_3]$ ، $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ، $[NiCl_2(PMe_3)_2]$. ومن الأمثلة المثيرة للاهتمام المعقد $[NiBr_2(P(C_6H_5)_2)(CH_2C_6H_5)_2]$ الذي له بناءان في البلورة نفسها⁴⁰ أحدهما مستوٍ مربع، والآخر رباعي الأوجه (الشكل 9-26).

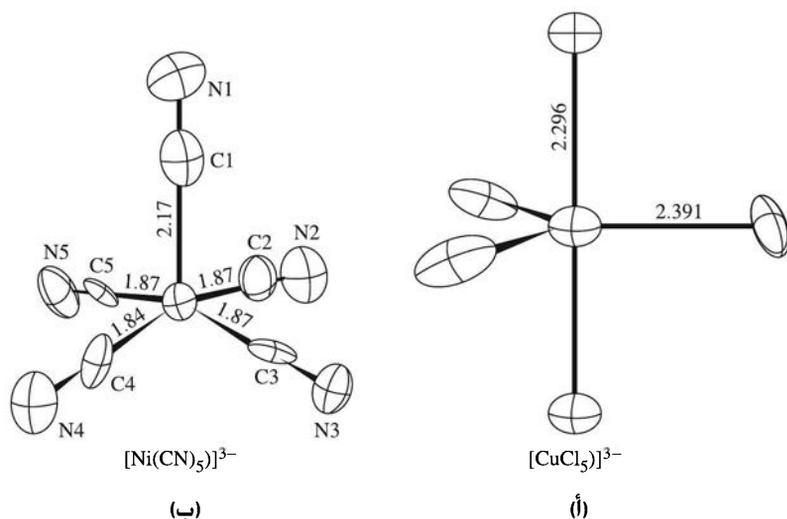
9-4-3 عدد التناسق 5⁴¹

تتخذ المعقدات ذات العدد التناسقي 5 بناءً هرمياً ثنائياً مثلثاً، أو هرمياً مربعاً، أو هرمياً خماسي الأوجه. والأمثلة على البناء الأخير قليلة جداً (مثل $[XeF_5]^-$)؛ لأن التنافر بين الليجندات يكون كبيراً. والفرق في الطاقة بين كل من البناء الهرمي الثنائي المثثل، والهرم المربع قليل جداً؛ مما يجعل الكثير من المعقدات تتخذ شكلاً بين هذين البنائين، أو تتقلب بينهما. ومن الدلائل على ذلك أن محاليل المركبين $Fe(CO)_5$ ، و PF_5 لها طيف طنين مغناطيسي (^{13}C و ^{19}F) يحتوي على حزمة واحدة، مما يدل على أن هذه المركبات تتقلب بسرعة بين البنائين الهرمي الثنائي المثثل، والهرم المربع في زمن قياس الطنين المغناطيسي. وبما أن كلا الشكلين؛ الهرمي الثنائي المثثل، والهرمي المربع لهما ليجنادات في بيئة مختلفة، فإن التجربة تدل على أن المركبات تتقلب بين هذين الشكلين بسرعة، أو أن الشكل في المحلول هو متوسط بين هذين الشكلين. أما في الحالة الصلبة، فيتخذ معقد $[VO(acac)_3]$ شكلاً يحتوي على بناء هرمي ثنائي مثثل، وبناء هرمي مربع يرتبطان برابطة ثنائية بين ذرتي أكسجين. وهناك دلائل تشير إلى أن المعقد $[Cu(NH_3)_5]^{2+}$ يتخذ بناءً هرمياً مربعاً في الأمونيا السائلة⁴² ومن الأمثلة الأخرى على معقدات لها عدد تناسق 5، معقد $[CuCl_5]^{3-}$ و $[FeCl(S_2C_2H_2)_2]$. ويبين الشكل 9-27 أمثلة على معقدات ذات عدد تناسق 5.

⁴⁰ B. T. Kilbourn, H. M. Powell, and J. A. C. Darbyshire, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 207.

⁴¹ R. R. Holmes, *Prog. Inorg. Chem.*, **1984**, *32*, 119; T. P. E. Auf der Heyde and H.-B. Bürgi, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 3960.

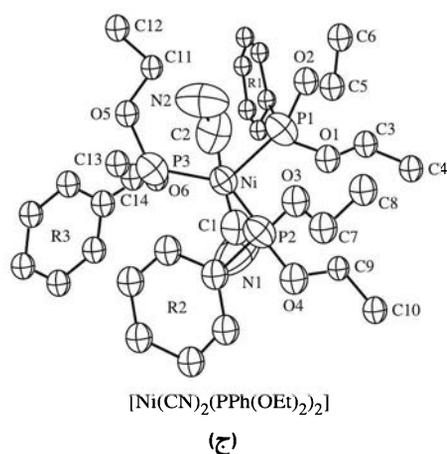
⁴² M. Valli, S. Matsuo, H. Wakita, Y. Yamaguchi, and M. Nomura, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 5642.



الشكل 27-9 معقدات لها عدد تناسق

يساوي 5. المراجع:

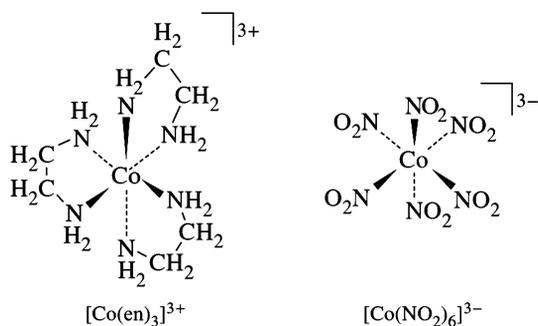
(أ) $[\text{CuCl}_5]^{3-}$. (From $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]$ Meek, and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 1111.)
 (ب) $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$. (From $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5]$, K. N. Raymond, P. W. R. Corfield, and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 1362.)
 (ج) $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{PPh}(\text{OEt})_2)_3]$. (From J. K. Stalick and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 1084.)
 (Reproduced with permission of the American Chemical Society. © 1968 and 1969.)



6 4-4-9 عدد التناسق

إن عدد التناسق 6 هو الأكثر شيوعاً في المعقدات التناسقية. تتخذ المعقدات ذات العدد التناسقي 6 بناءً ثماني الأوجه في معظم الحالات، وقد تتخذ بناءً منشورياً مثلثاً في بعضها. يمكن تبرير البناء ثماني الأوجه لمعقدات الفلزات كبيرة الحجم باستخدام نظرية VSEPR بغض النظر عن مدارات d. في حين تتخذ معقدات العناصر الانتقالية ذات مدارات d^9 ، d^{10} جميعها بناءً ثماني الأوجه على الإطلاق.

وقد أوردنا في الجزء الأول من هذا الفصل أمثلة كثيرة على معقدات ثمانية الأوجه. وبين الشكل 28-9 المزيد من هذه الأمثلة على معقدات $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ و hexanitrocobaltate(III) و tris(ethylenediamine)cobalt(III).



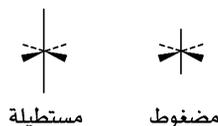
الشكل 28-9 معقدات لها بناء ثماني الأوجه.

يمكن أن يحدث نوعان من التشوه في المعقدات الثمانية الأوجه، حيث يتم في الأول مطّ رابطتين متقابلتين. أما في النوع الثاني، فيحدث العكس، حيث يتم مطّ الروابط الأربع التي تشكل المربع المستوي (الشكل 9 - 29).

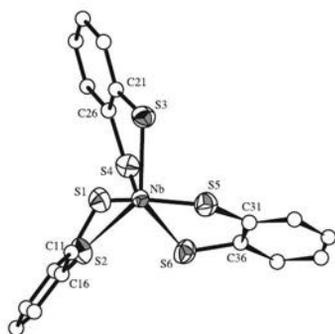
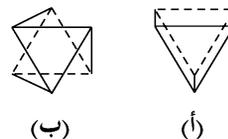
ويؤدي هذا التشوه إلى تغيير شكل المعقدات إلى رباعي الأضلاع (tetragonal). يظهر النوع الأول من التشوه في بلورة معقد CrF_2 حيث يكون طول رابطتين $\text{Cr}-\text{F}$ ، 243 pm، وأربع روابط 200 pm. وهناك أمثلة أخرى على هاليدات Cr(II) لها أطوال روابط مشابهة، لكن شكلها البلوري مختلف.⁴³

يؤدي تشوه الشكل الثماني الأوجه الذي ينتج من مطّ رابطتين إلى شكل منشوري مثلثي معكوس (trigonal antiprism) عندما تكون الزاوية بين وجهي المثلث العلوي والسفلي 60° ، ويؤدي إلى شكل منشوري مثلثي (trigonal prism) عندما يكون الوجهان العلوي والسفلي متوازيين (الشكل 9 - 30). وتتميز المعقدات التي لها شكل منشوري مثلثي بأنها تحتوي على ليجندات ذات سنين تصل بين المثلثين العلوي والسفلي مثل $(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)$ oxalate و dithiolates. ومن الجدير بالذكر أن معقدات الليجندات β -diketone لها بناء ثماني الأوجه مشوه. يبين الشكل 9-30 بناء المعقد $\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_3$ وهو منشوري مثلثي بسبب التأثير المتبادل من نوع π بين ذرات الكبريت في وجه المثلث مع ذرات الكبريت الموازية لها في وجه المثلث الآخر. وقد لخص العالمان كامبل (Campbell) وهاريس (Harris)⁴⁴ العوامل التي تؤدي إلى ثباتية الشكل المنشوري المثلثي نسبة إلى ثماني الأوجه.

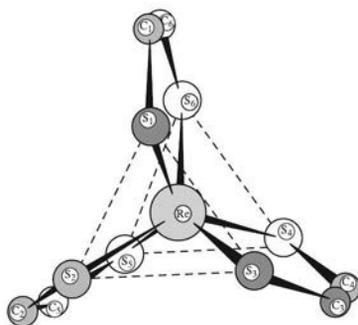
يُذكر المعقد $(\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4]$ عادةً مثالاً على معقد $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ له بناء مربع مستوي، ولكن في حقيقة الأمر تترتب أيونات هذا المعقد بحيث تكون ليجنديين إضافيين أعلى وأسفل سطح المعقد لهما طول رابطة أكبر من طول روابط الليجندات في السطح المربع. وبذلك ينتج شكل ثماني الأوجه مشوه بسبب تأثير جان تيلور الموضح في الفصل العاشر. ومن الأمثلة الأخرى معقد $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ الذي يتكون من أربع ليجندات مع أيون النحاس في ترتيب مستوي مربع، وجزيئين من الماء أعلى السطح وأسفله.



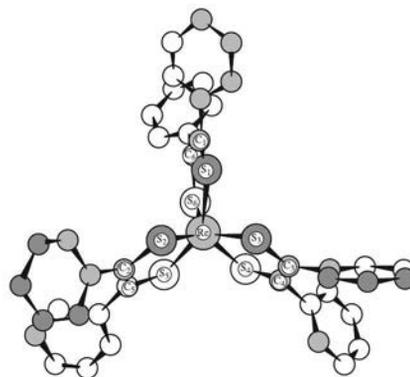
الشكل 9-29 تشوه ثماني الأوجه إلى رباعي الأضلاع.



(هـ)



(د)



(ج)

الشكل 9-30 معقدات لها شكل منشوري مثلثي (أ) منشور مثلث (ب) منشور مثلث معكوس (ج) و (د) $\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_3$ (د) هو (ج) مع حذف حلقات الفينيل.

المرجع: (Reproduced with permission from R. Eisenberg and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 411. © 1966 American Chemical Society.) (e) Tris(benzene-1,2-dithiolato) niobate(V), $[\text{Nb}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]^-$, omitting the hydrogens. (Reproduced with permission from M. Cowie and M. J. Bennett, *Inorg. Chem.*, 1976, 15, 1589. © 1976 American Chemical Society.)

⁴³ A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, Oxford, 1984, p. 413.

⁴⁴ S. Campbell and S. Harris, *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 3285.

يتميز أيون $[CuCl_6]^{4-}$ في المركب $[CuCl_6]Cl_4 \cdot 2H_2O$ في المركب $[tris(2-aminoethyl)amineH_4]_2[CuCl_6]Cl_4 \cdot 2H_2O$ بأن له تماثلاً D_{2h} بحيث تكون أطوال روابط Cu—Cl 236.1, 225.1, 310.5 pm لكل رابطتين متقابلتين (في وضعية trans). ويُعزى طول بعض أزواج الروابط إلى روابط هيدروجينية قوية بين أيون الكلور، وجزيئات الماء في بلورة المعقد، وتكون روابط Cu—Cl أطول.

5-4-9 عدد التناسق 7⁴⁶

تتخذ المعقدات ذات العدد التناسقي 7 بناءً هرمياً مزدوجاً خماسي الأضلاع، أو منشورياً مثلثاً منصفاً، أو ثماني الأوجه منصفاً بحيث تغيّر الليجاند السابعة التي تضاف إلى وجه البناء من زوايا الروابط المعتادة. ومع أن عدد التناسق 7 ليس شائعاً، إلا أن هذه الأشكال الثلاثة موجودة عملياً. وتنشأ الفروق بين هذه الأشكال بسبب الفرق في الأيون المصاحب والمتطلبات المجسامية لليجندات وبخاصة لليجندات الكلابية.

ومن الأمثلة معقد $[M(trenpy)]^{2+}$ حيث M هي العناصر [Mn, ... Zn]

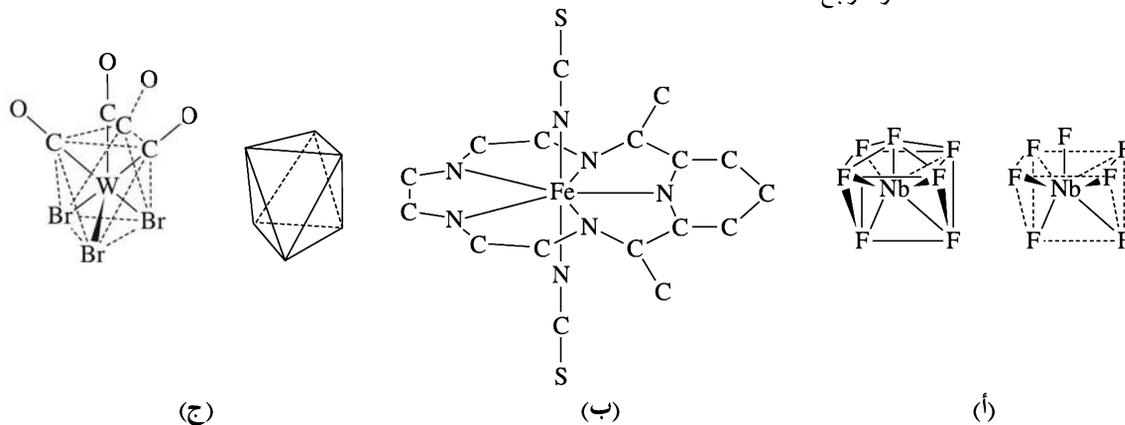
و $trenpy = (C_5H_4NCH=NCH_2CH_2)_3N$

حيث تتصف ذرة النيتروجين المركزية الوجه ثلاثي الأضلاع لثماني الأوجه. وكذلك المعقد في الشكل 9 - 31 (ب) الذي له بناء هرمي مزدوج خماسي الأضلاع وهو:

2,13 - dimethyl - 3 , 6, 9, 12, 18 - pentaazaabicyclo [12 .3 .1] - octadeca -

1 (18), 2, 12, 14, 16, - pentaenebis (thiocyanato) iron.

ومن الأمثلة الأخرى، المعقدان $[UO_2F_5]^{3-}$ ، و $[NbOF_6]^{3-}$ ولهما بناء هرمي مزدوج خماسي الأضلاع والمعقدان $[NiF_7]^{2-}$ ، و $[NbF_7]^{2-}$ لهما بناء منشوري مثلثي منصف Capped، حيث تتصف ذرة الفلور السابعة الوجه المستطيل للشكل المنشوري المثلي. ومن الأمثلة على المعقدات التي تتخذ بناءً ثماني الأوجه منصف معقد $[W(CO)_4 Br_3]^-$ (الشكل 9-31). وقد قام لين (Lin) وبيثوي (Bytheway)⁴⁷ بتحليل أمثلة على هذه الأشكال. انظر المرجع.



الشكل 9-31 معقدات لها عدد تناسق يساوي 7. (أ) $[NbF_7]^{2-}$ heptafluoroniate (V) منشوران مثلثي منصف، حيث إن ذرة الفلور المنصفة في الأعلى (ب) معقد 2,13-dimethyl-3,6,9,12,18-pentaazabicyclo[12.3.1]-octadeca-1(18),2,12,14,16-pentaene مع Fe(II) لجاندي thiocyanate وهو هرمي مزدوج خماسي الأضلاع (ج) أيون I tribromotetracarbonyltungstate $[W(CO)_4 Br_3]^-$ (ثماني الأوجه منصف. المرجع:

(From E. Fleischer and S. Hawkinson, *J. Am. Chem. Soc.*,

1967, 89, 720.) (c) Tribromotetracarbonyltungstate(II) anion, $[W(CO)_4 Br_3]^-$, a capped octahedron, and an octahedron in the same orientation. The capping CO is at the top. (From M. G. B. Drew and A. P. Wolters, *Chem. Commun. (Cambridge UK)*, 1972, 457.)

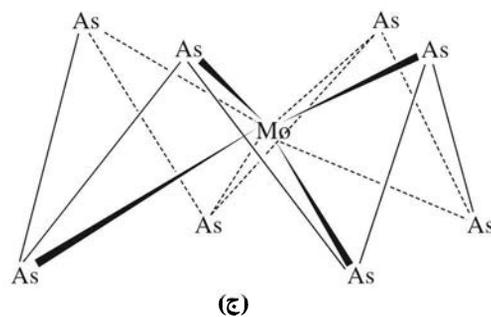
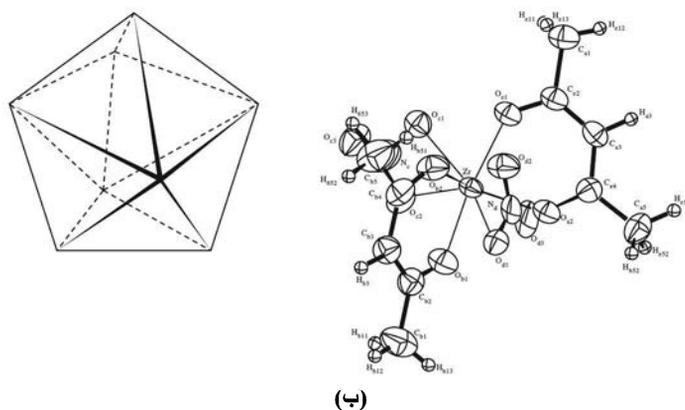
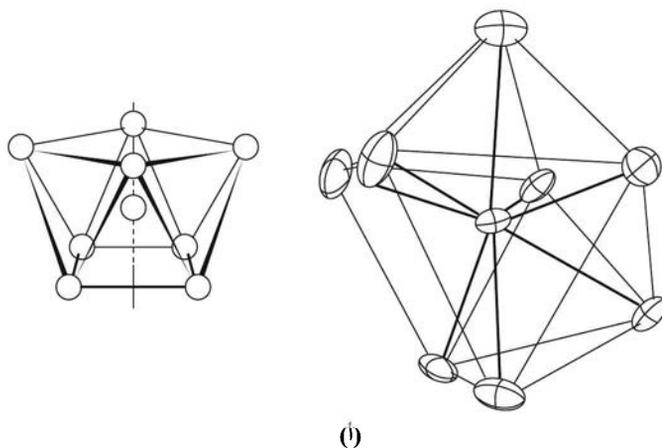
⁴⁶M. Wei, R. D. Willett, and K. W. Hipps, *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 5300.

⁴⁸D. L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.*, 1979, 25, 41.

⁴⁷Z. Lin and I. Bytheway, *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 594.

6-4-9 عدد التناسق 8⁴⁸

مع أن عدد تناسق المكعب 8، إلا أنه يوجد في بلورات المركبات الأيونية مثل CsCl. ويوجد البناء المنشوري الرباعي المعكوس (Square antiprism) والبناء ذو العشرة أوجه (dodecahedron) بكثرة في المعقدات الثمانية التناسق. يجب أن تكون الذرة المركزية في المعقد الذي له عدد تناسق 8 كبيرة كفاية لتحمل هذا العدد الكبير من الليجندات. لذا يندر وجود مثل هذه المعقدات في فلزات الصف الأول الانتقالية ما عدا في حالة محلول المعقد معكوسًا مثل ZrF_8 في بلورة $Na_7Zr_6F_{31}$ ، أو بناءً ذا عشرة أوجه مثل $[Zr(acac)_4]$.



الشكل 9-32 معقدات لها عدد تناسق يساوي 8. (أ) $Na_7Zr_6F_{31}$ منشورا رباعي معكوس (ب) $[Zr(acac)_2(NO_3)_2]$ ذو عشرة أوجه. (ج) $MoAs_8^{2-}$. المراجع.

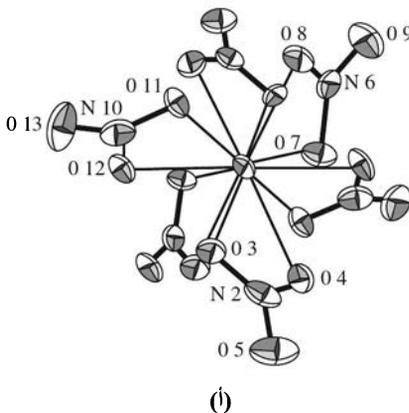
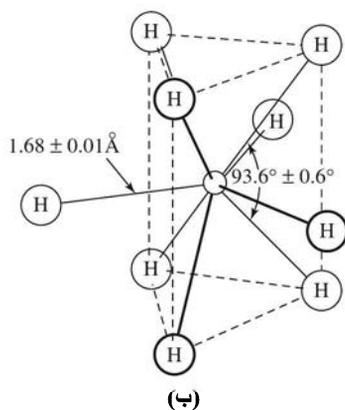
sion from J. H. Burns, R. D. Ellison, and H. A. Levy, *Acta Crystallogr.*, **1968**, B24, 230.)
 (b) $[Zr(acac)_2(NO_3)_2]$, regular dodecahedron. (Reproduced with permission from V. W. Day and R. C. Fay, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 5136. © 1975 American Chemical Society.) (c) $MoAs_8^{2-}$. (Redrawn from B. W. Eichhorn, S. P. Mattamana, D. R. Gardner, and J. C. Fettingner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 9708.)

⁴⁸D. L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.*, **1978**, 24, 179.

ومن الأمثلة الأخرى على المعقدات ذات تناسق 8 معقد $[AmCl_2(H_2O)_6]^+$ والذي له شكل منشوري ثلاثي منصف، حيث يُنصف الوجه الثلاثي الأضلاع من قبل ليجاند الكلوريد (الشكل 9-32). وكذلك يتخذ المعقد $[Yb(NH_3)_8]^{3+}$ بناءً منشورياً رباعياً معكوساً 49 . ويتخذ المعقد $[Mo(CN)_8]^{4-}$ 50 والمعقد $MoAs_8^{2-}$ بناءً منشورياً رباعياً معكوساً مضغوطاً كما في الشكل 9-32 حيث تكون ذرات الزرنيخ حلقة تاجية. وهناك أمثلة أخرى. انظر المراجع 51 .

7-4-9 عدد التناسق أكبر من 8

تعدّ المعقدات ذات عدد تناسق أكبر من 8 حالات خاصة 52 . مع أن عدد تناسق بعض المعقدات قد يبلغ 16. يبين الشكل 9-33 أمثلة على معقدات ذات عدد تناسق أكبر من 8. ومن الأمثلة الأخرى، معقد $[La(NH_3)_9]^{3+}$ الذي له بناء منشوري رباعي منصف 53 .



الشكل 9-33 معقدات لها عدد تناسق

أكبر من 8. (أ) $[Ce(NO_3)_6]^{3-}$ الذي

يحتوي على Nitrate ثنائي المخلب.

(ب) $[ReH_9]^{2-}$ وهو منشور مثلث منصف.

المراجع.

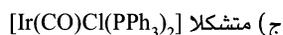
(Reproduced with permission from T. A. Beinecke and J. Delgado, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 715. © 1968 American Chemical Society.)

(Reproduced with permission from S. C. Abrahams, A. P. Ginsberg, and K. Knox, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 558. © 1964 American Chemical Society.)

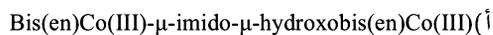
The official documents on IUPAC nomenclature are G. J. Leigh, ed., *Nomenclature of Inorganic Chemistry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, England, 1990, and J. A. McCleverty and N. G. Connelly, eds., *IUPAC, Nomenclature of Inorganic Chemistry II: Recommendations 2000*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2001. The best single reference for isomers and geometric structures is G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, eds., *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1987. The reviews cited in the individual sections are also very comprehensive.

مراجع عامة

1-9 سمّ المعقدات التالية:



2-9 ارسم البناء الجزيئي للمعقدات التالية:



(ب) متشكلات Diaquadiiododinitrito جميعها.

3-9 ارسم متشكلات المعقد الذي له الصيغة العامة: $M(AB)_3$ جميعها، حيث إن AB هي ليجاند ذات سنين وغير متماثلة.

المسائل

49 D. M. Young, G. L. Schimek, and J. W. Kolis, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 7620.

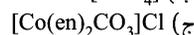
50 W. Meske and D. Babel, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1999**, 54, 117.

51 B. W. Eichhorn, S. P. Mattamana, D. R. Gardner, and J. C. Fettinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 9708; J. Li and K. Wu, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1538.

52 M. C. Favas and D. L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.*, **1981**, 28, 309.

53 D. M. Young, G. L. Schimek, and J. W. Kolis, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 7620.

4-9 سمِّ المعقدات التالية:



5-9 ارسم البناء الجزيئي للمعقدات التالية:

(أ) متشكلات Triammineaquadichlorocobalt(III) chloride جميعها.

(ب) أيون $\mu\text{-oxo-bis[pentaamminechromium(III)]}$

(ج) potassium diaquabis(oxalate)manganate(III)

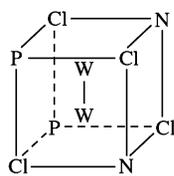
6-9 ارسم متشكلات معقد tris(glycinato) cobalt(III) جميعها حيث تنتج ليجاند glycinato الكلايية من فقد

بروتون حمضي من مركب glycine $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})$ لتتمكن من الارتباط مع أيون النحاس من خلال

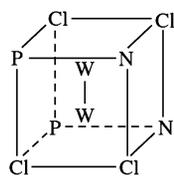
ذرة الأكسجين والنيتروجين.

7-9 حدِّ مجموعة تماثل (point group) كل من متشكلات $\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{NHR})_2(\text{PMe}_2)_2$ الثلاث التالية.

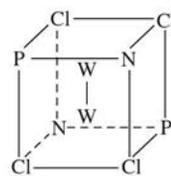
المرجع: (F. A. Cotton, E. V. Dikarev and W. Wong . Inorganic chem. . 1997 , 36, 2670)



I

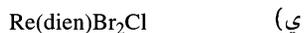
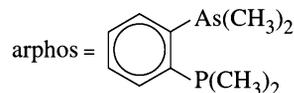
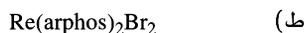
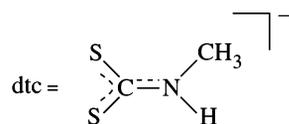
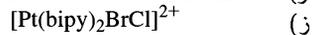
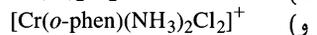
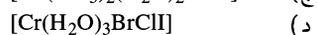
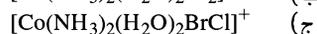
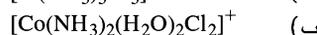
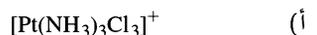


II



III

8-9 ارسم متشكلات المعقدات التالية جميعها مع تحديد أي منها هو صور مرآوية (enantiomers) غير منطبقة.



9-9 عند تحضير معقد له صيغة جزيئية $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ ، تم رصد طيفه في المنطقة تحت الحمراء ووجد أن له

حزمتي امتصاص C - O، وحزمة امتصاص C - N واحدة. ما البناء المقترح لهذا المعقد؟

10-9 سمِّ المعقدات في السؤال 9 - 8 جميعها.

11-9 سمِّ المعقدات في السؤال 9 - 15 جميعها (دون التطرق للمتشكلات).

9-12 سمِّ المعقدات التالية:

- (أ) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
 (ب) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
 (ج) $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3$
 (د) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$
 (هـ) $[\text{ReH}_9]^{2-}$
 (و) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2][\text{BF}_4]$
 (ز) $\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CH}_3\text{NC})_4$
 (ح) $[\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3]\text{Br}$
 (ط) $[\text{Co}(\text{N}_3)(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$

9-13 ارسم البناء الجزيئي للمعقدات التالية:

(أ) cis-diamminebromochloroplatinum(II)

(ب) Diaquadiiododinitritopalladium(IV) (الليجنادات في وضعية trans)

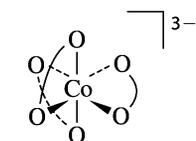
(ج) Tri- μ - carbonylbis(tricarbonyl)iron(0)

9-14 ما عدد المتشكلات الممكنة للمعقد الثماني الأوجه الذي له صيغة جزيئية $\text{M}(\text{ABC})(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{Br}$ ، حيث إن

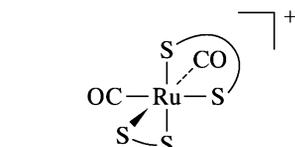
ABC هي ليجاند ذات ثلاثة أسنان: $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{PH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{AsH}_2$. كم زوجًا من هذه المتشكلات هو

صورة مرآوية غير منطبقة (enantiomer) للآخر. ارسم هذه المتشكلات جميعها.

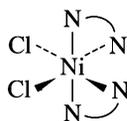
9-15 حدّد المميزات الكايرالية ($\Delta-\Lambda$) للمعقدات التالية:



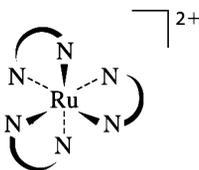
(ب) $\text{O}=\text{O} = \text{oxalate}$



(أ) $\text{S}=\text{S} = \text{dimethyldithiocarbamate}$

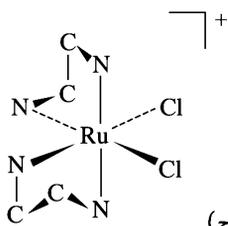


(د) $\text{N}=\text{N} = 2, 2'\text{-bipyridine}$

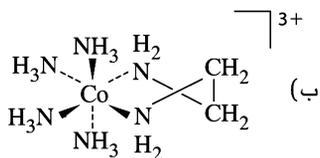


(ج) $\text{N}=\text{N} = \text{ethylenediamine}$

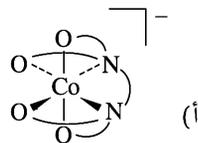
9-16 أي من هذه المركبات هو مركب كايرالي؟



(ج)



(ب)



(أ)

ليجاندا = EDTA

حذف الهيدروجين لزيادة التوضيح

17-9 حدّد مميزات تماثل λ أو δ للحلقات الكلابية في المعقدات المذكورة في سؤال 9 - 16 فرع ب، و ج.

18-9 عند إذابة $\text{cis-OsO}_2\text{F}_4$ في SbF_5 يتكون الأيون الموجب $^+\text{OsO}_2\text{F}_3$. وعند رصد ^{19}F NMR لهذا الأيون وجد أن له حزمتين؛ الأولى ثنائية، والثانية ثلاثية. ووجد أن نسبة مساحة الأولى إلى مساحة الثانية 1 : 2. ما البناء المتوقع لهذا الأيون؟ وما مجموعة تماثله؟

المرجع: (W . J . Casteel, Jr., D . A . Dixon, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4310)

19-9 عند تفتيت عينة صلبة من معقد $\text{Cu}(\text{CN})_2$ بواسطة شعاع ليزر طول موجته 1064 nm ، تكونت عدة أيونات تحتوي على Cu^{2+} له عدد تناسق 2 مرتبط من خلال ليجاند جسرية CN^- . وأعطيت هذه الأيونات مجتمعة الاسم 'abacus'. ما البناء المقترح لهذه الأيونات؟

المرجع: (I . G . Dance, P . A . W. Dean and K. J. Fisher, *Inorg. Chem.* **1994**, 33 , 6261)

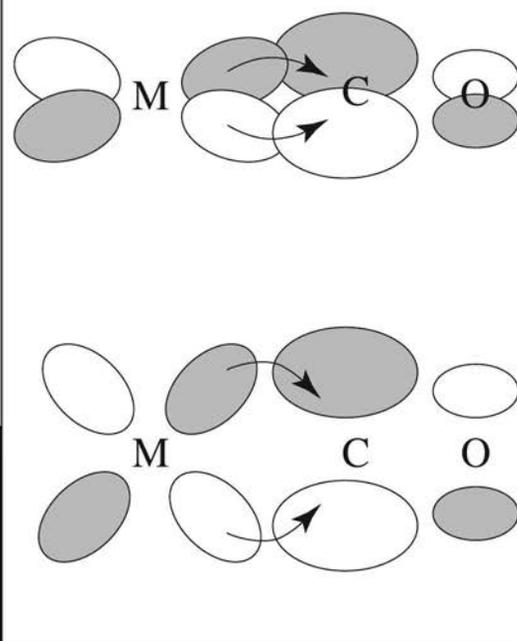
20-9 ما عدد المتشكلات الممكنة للمعقد $[\text{Au}(\text{PR}_3)_2]^+$ حيث إن $\text{R} = \text{mesityl}$ علمًا بأن المعقد أظهر ميلًا لتغيير متشكلاته على درجة حرارة منخفضة؛ بسبب الاكتظاظ حول ذرة الفوسفور.

المرجع: (A. Baylor, G. A. Bowmaker and H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.*, **1996** , 35, 5959)

الفصل

10

الكيمياء التناسقية II: الربط



1-10

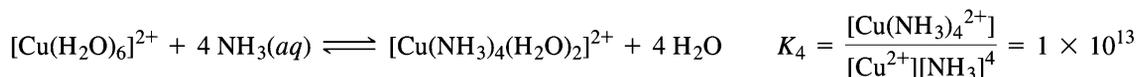
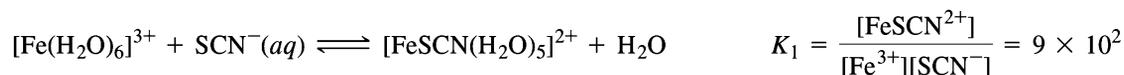
الأدلة التجريبية على البناء الإلكتروني

إن المعيار الأساسي لنجاح أي نظرية ربط في المعقدات التناسقية هو القدرة على تفسير سلوك هذه المعقدات الذي يتم رصده في المختبر. وسنناقش في هذه الوحدة الطرق المستخدمة في دراسة سلوك المعقدات التناسقية، وكيف استخدمت هذه الطرق لتطوير نظريات حول البناء الإلكتروني، والربط في المعقدات التناسقية.

1-1-10 البيانات التيرموديناميكية

إن أي نظرية ربط مقننة يجب أن تكون قادرة على تفسير طاقة المركبات التناسقية. وتحدد طاقة المركبات عملياً بطريقة غير مباشرة من خلال قياسات الإنثالبي، والطاقة الحرة للتفاعلات.

يستخدم علماء الكيمياء غير العضوية ثابت التكوين أو الاستقرار (Formation or Stability Constant) كمؤشر على طاقة الربط (الجدول 1-10). ويتم عادةً قياس ثوابت التكوين - وهي ثوابت اتزان - في المحاليل المائية. ومن الأمثلة على ثوابت اتزان تكوين المعقدات التناسقية:



لاحظ أنه قد تم حذف جزيئات الماء من معادلات ثوابت التكوين للتبسيط. تبين القيم الكبيرة لثوابت تكوين هذه المعقدات أن ربط الليجندات محبذ أكثر من ربط الماء مع الفلز، مع الأخذ بعين الاعتبار تأثير الأنثروبي (entropy).

يمكن قياس الإنثالبي (enthalpy) بشكل مباشر من التغير في درجة حرارة التفاعل.

الجدول 1-10
ثوابت التكوين (log K)

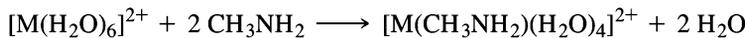
Br ⁻	Cl ⁻	F ⁻	NH ₃	
4.30	3.08	-0.17	3.30	Ag ⁺
-0.07	0.09	0.9	4.24	Cu ²⁺

المصدر: R. M. Smith and A. E. Martell, *Critical Stability Constants, Vol. 4, Inorganic Complexes*, Plenum Press, New York, 1976, pp. 40-42, 96-119.

وكذلك يمكن تحديد الإنثالبي والأنتروبي من خلال التغير في ثابت الاتزان (ثابت التكوين) مع تغير درجة الحرارة (البند 6-4-2). ويجب الأخذ بعين الاعتبار تأثير جزيئات المذيب في المواد المتفاعلة، والنتيجة في أي تفاعلات في المحلول. عملياً لا تكفي قيم الثيرموديناميكية لوحدها في التنبؤ بخواص أخرى، أو بنبوءات، أو صيغ المعقدات التناسقية على وجه العموم. ولكن يمكن إيجاد علاقة بين الخواص الثيرموديناميكية والبناء الإلكتروني لسلسلة من المعقدات التي تحتوي على فلز واحد، وليجندات مختلفة، أو ليجندات متشابهة، وفلزات مختلفة كما سنرى في البند 10-3-2؛ حيث يمكن إيجاد علاقة بين إنثالبي التمهيه والبناء الإلكتروني.

يبين الجدول 1-10 نوعاً من النتائج التي تحتاج إلى تفسير، حيث توضح قيم ثوابت الاتزان الفروقات بين الليجندات والفلزات. يعطي الجدول ثوابت تكوين معقدات Ag⁺، Cu²⁺ مع ليجندات NH₃، F⁻، Cl⁻، Br⁻. تتقارب قيم ثوابت تكوين معقدات الفلزين مع الليجندات القاسية (hard) مثل F⁻، NH₃، لكنها تختلف كثيراً في حالة الليجندات اللينة (soft) مثل Cl⁻، Br⁻. أي أن ليجندي Cl⁻، و Br⁻ تتنافس بشكل أقوى مع جزيئات الماء للارتباط مع أيون الفضة من ليجاند F⁻. وبما أن Ag⁺ هو أكثر ليونة من Cu²⁺، فإن ارتباط Ag⁺ مع الليجندات اللينة محبذ أكثر من ارتباط Cu²⁺ معها. ويوضح هذا المثال العلاقة بين الخواص الثيرموديناميكية ونظرية HSAB التي تمت مناقشتها في الفصل السادس. لا يرتبط الفلزان بقوة مع أيون F⁻ القاسي، ولكن الفلز Ag⁺ يرتبط بقوة (أكبر من Cu²⁺) مع الأيونات الأكثر ليونة مثل Cl⁻، و Br⁻. ومع أن هذا التفسير الوصفي مفيد، إلا أن انسجامه تماماً مع الحسابات النظرية الرصينة صعب.

يظهر تأثير الأنتروبي في تفاعلات الفلزات مع الليجندات ذات السنين مثل ethylenediamine NH₂CH₂CH₂NH₂ مقارنة مع الليجندات ذات المخلب مثل methylamine (CH₃NH₂). عند ارتباط ذرة النيتروجين الأولى من ليجاند ethylenediamine مع أيون الفلز يصبح ارتباط ذرة النيتروجين الثانية أسهل. ويعزى هذا إلى تأثير الأنتروبي. لا يؤدي ارتباط ليجاندين من CH₃NH₂ مع الفلز إلى زيادة في الأنتروبي، في حين يؤدي ارتباط ليجاند واحدة من NH₂CH₂CH₂NH₂ مع الفلز إلى زيادة في الأنتروبي:

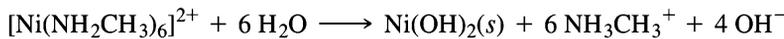


(عدد جزيئات المواد المتفاعلة يساوي عدد جزيئات المواد الناتجة).



(عدد جزيئات المواد الناتجة أكبر من عدد جزيئات المواد المتفاعلة).

وبناءً على ذلك، فإن معقدات الليجندات الكلايية أكثر استقراراً من معقدات الليجندات الأحادية المخلب. ومثال ذلك أن معقد [Ni(en)₃]²⁺ مستقر في محلوله المخفف في الماء، أما معقد [Ni(NH₂CH₃)₆]²⁺ فهو غير مستقر في الظروف نفسها، وبتفكك منتجاً راسباً من هيدروكسيد النيكل:



ويبين الجدول 10-2 مقارنة بين ثوابت تكوين معقدات Cd²⁺ مع ليجندات CH₃NH₂ و NH₂CH₂CH₂NH₂، حيث تتقارب هذه المعقدات في قيم الإنثالبي، ولكنها تختلف في قيم الأنتروبي. لذا فإن

الجدول 2-10

ثوابت تكوين معقدات Cd^{2+} : $[Cd(CH_3NH_2)_2]^{2+}$ و $[Cd(en)_2]^{2+}$

log β	ΔG° (kJ/mol)	$-T\Delta S^\circ$ (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	ΔH° (kJ/mol)	الرابطة
6.52	-37.2	+20.1	-67.3	-57.3	4 CH_3NH_2
10.6	-60.7	-4.2	+14.1	-56.5	2 en

المصدر: F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., 1988, Wiley-Interscience, New York, p. 46.

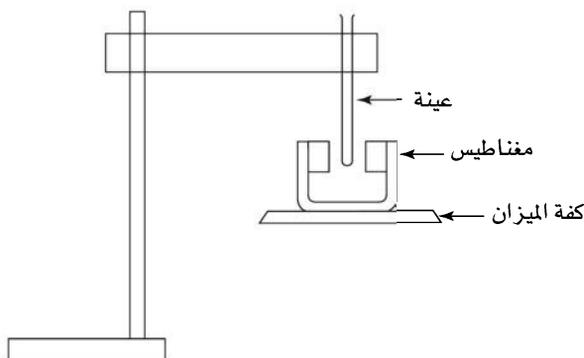
ملاحظة: β ثابت الاتزان الكلي لتكوين المركبات المعقدة في المحلول.

الفرق الكبير في قيم ثوابت تكوين هذه المعقدات (حوالي 10^4 مرة) يُعزى إلى الفرق في قيم الأنتروبي. تسمى هذه الظاهرة بالتأثير الكلابي (Chelate effect) وتكون أكثر وضوحاً عندما تكون الحلقة التي تكونها الليجاندا مع الفلز خماسية أو سداسية. أما إذا كانت الحلقة أقل من ذلك، فإن المعقد يعاني من الجهد (Strain). وإذا كانت الحلقة أكبر، فإن تكوين الرابطة الكلابية يحتاج إلى ثني كبير في سلسلة الحلقة. ومع أن تأثير الأنتروبي السائد في معظم الحالات، إلا أن تأثير الإنتالبي قد يظهر في بعضها¹.

2-1-10 القابلية المغناطيسية Magnetic Susceptibility

توفر الخواص المغناطيسية للمعقدات التناسقية معلومات غير مباشرة عن مستويات طاقة المدارات لهذه المعقدات كما في أمثلة الجزيئات الثنائية الذرة (الفصل الخامس). تنص قاعدة هوند (Hund's rule) على أن عدد الإلكترونات غير المتزاوجة (المنفردة unpaired) يجب أن يكون أعلى ما يمكن في المدارات ذات الطاقة المتساوية أو المتقاربة. تتنافر المركبات الديامغناطيسية مع المجال المغناطيسي؛ لأن إلكترونات هذه المركبات جميعها متزاوجة. في حين تنجذب المركبات البارامغناطيسية إلى المجال المغناطيسي؛ لأنها تحتوي على إلكترونات منفردة في مداراتها. وتسمى عملية قياس الخاصية المغناطيسية للمركبات بالقابلية المغناطيسية².

يبين الشكل 1-10 رسماً توضيحياً لطريقة جوي (Gouy)³ في قياس الحساسية المغناطيسية⁴ التي تعتمد على ميزان حساس ومغناطيس. توضع العينة في أنبوب زجاجي ثم يوزن مغناطيس على شكل حرف U أربع مرات: (1) يُوزن المغناطيس لوحده (2) مع الأنبوب الزجاجي المملوء بالعينة (3) مع عينة مرجعية لها حساسية مغناطيسية معروفة (4) مع الأنبوب الزجاجي فارغاً (بحيث تسمح بتصحيح أي تأثير مغناطيسي للأنبوب). إذا كانت العينة ديامغناطيسية، فإن الأنبوب يتنافر مع المغناطيس، مما يؤدي إلى زيادة وزن المغناطيس.



الشكل 1-10 جهاز قياس القابلية المغناطيسية

بطريقة جوي. (المرجع:

S. S. Eaton and G. R. Eaton,
J. Chem. Educ., 1979, 56, 170.)

¹ J. J. R. Fausto da Silva, *J. Chem. Educ.*, 1983, 60, 390; R. D. Hancock, *J. Chem. Educ.*, 1992, 69, 615.

² D. P. Shoemaker, C. W. Garland, and J. W. Nibler, *Experiments in Physical Chemistry*, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1989, pp. 418-439.

³ B. Figgis and J. Lewis, in H. Jonassen and A. Weissberger, eds., *Techniques of Inorganic Chemistry*, Vol. IV, Interscience, New York, 1965, p. 137.

⁴ S. S. Eaton and G. R. Eaton, *J. Chem. Educ.*, 1979, 56, 170.

أما إذا كانت العينة بارامغناطيسية، فإنها تجذب إلى المغناطيس، مما يؤدي إلى نقصان وزن المغناطيس بشكل قليل جداً. وتستخدم العينة المرجعية لمعايرة عملية قياس القابلية المغناطيسية لكل غرام من العينة (القابلية الكتلية)، ومن ثم تحويلها لكل مول (القابلية المولارية).

وتحتاج القياسات الأكثر دقة إلى ضبط درجة الحرارة، وعدة قياسات أخرى مع تغيير قوة مجال المغناطيس. تُقاس الحساسية المغناطيسية (χ) بوحدة cm^3/mole حيث ترتبط مع العزم المغناطيسي (**magnetic moment**) من خلال العلاقة:

$$\mu = 2.828 (\chi T)^{\frac{1}{2}} \quad \text{حيث } T \text{ هي درجة الحرارة (Kelvin)، و } \mu \text{ هي العزم المغناطيسي بوحدة Bohr magneton التي تساوي } 9.27 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$$

تنشأ الخواص البارامغناطيسية من أن الإلكترونات تتصرف كمغناط صغيرة جداً. تولد الأجسام المشحونة مثل الإلكترونات عند دورانها في حركة غزلية (Spining) ويسمى هذا بعزم المغزل المغناطيسي (Spin magnetic moment) أو **المغزل الإلكتروني (Electron spin)**. توصف الإلكترونات التي لها $m_s = -\frac{1}{2}$ بأن لها مغزلاً سالباً، في حين توصف الإلكترونات التي لها $m_s = +\frac{1}{2}$ بأن لها مغزلاً موجباً. ويستخدم **العدد الكمي للمغزل Spin quantum number** للتعبير عن مجموع قيم m_s للإلكترونات الموجودة في التوزيع الإلكتروني جميعها. مثال: التوزيع الإلكتروني لذرة أكسجين معزولة هو $1s^2 2s^2 2p^4$ يحتوي مدار p على إلكترونين غير متزاوجين، وإلكترونين متزاوجين. وبناءً على ذلك: $1 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$ ينتج من عزم المدار الزاوي (orbital angular momentum) والذي يوصف بالعدد الكمي مدار L عزم مغناطيسي إضافي. ويمكن حساب قيمة L من مجموع قيم m_l للإلكترونات الموجودة جميعها. فإذا كانت القيم القصوى لـ m_l للإلكترونات الموجودة في مدار p^4 لذرة الأكسجين هي: $+1$ لإلكترونين، و 0 لإلكترون، و -1 لإلكترون.

فإن: $L = +1 + 0 - 1 + 1 = 1$ وعند جمع مساهمته S ، و L للعزم المغناطيسي، فإنها تجمع كمتجهتين لتعطي العزم المغناطيسي الكلي للذرة أو الجزئية. وسنناقش في الفصل 11 الأعداد الكمية S ، و L .

تمرين 1-10

احسب قيم S ، و L لذرة النيتروجين.

وللتعبير عن مساهمة عزم المغزل المغناطيسي للإلكترون، وعزم المدار الزاوي في العزم المغناطيسي الكلي، فقد وضعت المعادلة التالية:

$$\mu_{S+L} = g \sqrt{[S(S + 1)] + [\frac{1}{4}L(L + 1)]}$$

حيث μ = العزم المغناطيسي الكلي.

g = ثابت التحويل إلى العزم المغناطيسي (gyromagnetic ratio).

S = عدد الكم المغزلي.

L = عدد الكم المداري.

ومع أن تحديد البناء الإلكتروني يحتاج إلى أخذ عزم المدار بعين الاعتبار، فقد وجد أنه عند دراسة معقدات فلزات الصف الأول الانتقالية أن مساهمة عزم المدار الزاوي قليلة جداً؛ لذا فإن عزم المغزل كافٍ.

$$\mu_S = g \sqrt{S(S + 1)}$$

أما بالنسبة لمعقدات الفلزات الانتقالية الأثقل، واللانثانيدات، فإن مساهمة عزم المدار الزاوي كبيرة، ويجب أخذها بعين الاعتبار. ويغلب الاهتمام بعدد الإلكترونات المنفردة عند دراسة المعقدات الانتقالية. وبما أن قيم μ تتغير بشكل كبير مع تغيير عدد الإلكترونات المنفردة، فإن الخطأ الناتج من أخذ عزم المغزل فقط

بعين الاعتبار قليل. لذا سنركز على عزم المغزل فقط اعتباراً من الآن.

وتبلغ قيمة g بوحدة Bohr magnetons 2.00023 أي 2 تقريباً:
عندها تصبح معادلة عزم العزل فقط μ_S ، كما يلي:

$$\mu_S = 2\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{4S(S+1)}$$

وبما أن: $S = \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$ لكل من الالكترونات غير المتزاوجة، فإن المعادلة تكتب كالاتي:

$$\mu_S = \sqrt{n(n+2)}$$

حيث إن n هو عدد الالكترونات غير المتزاوجة، وهذه المعادلة التي تستعمل في الغالب.

ويبين الجدول 3-10 تغير قيم μ_S ، μ_{S+L} مع تغير قيم n ، وكذلك بعض قيم العزوم التجريبية.

تمرين 2-10

بين أن $\sqrt{4S(S+1)}$ و $\sqrt{n(n+2)}$ متكافئين

تمرين 3-10

احسب العزم المغناطيسي للمغزل فقط لكل من الأيونات والذرات التالية: (ملحوظة: راجع البند 2-2-4 في التوزيع الإلكتروني لهذه الذرات والأيونات)

Cu²⁺ Cu Cr³⁺ Cr Fe²⁺ Fe

هنالك عدة تقنيات تستخدم لقياس القابلية المغناطيسية مثل: الطنين المغناطيسي⁵، وطريقة فارادي التي توظف مجالاً مغناطيسياً غير متماثل⁶.

الجدول 3-10

العزوم المغناطيسية العملية والنظرية

الأيون	n	S	L	μ_S	μ_{S+L}	القيم التي تم ملاحظتها
V ⁴⁺	1	$\frac{1}{2}$	2	1.73	3.00	1.7-1.8
Cu ²⁺	1	$\frac{1}{2}$	2	1.73	3.00	1.7-2.2
V ³⁺	2	1	3	2.83	4.47	2.6-2.8
Ni ²⁺	2	1	3	2.83	4.47	2.8-4.0
Cr ³⁺	3	$\frac{3}{2}$	3	3.87	5.20	~3.8
Co ²⁺	3	$\frac{3}{2}$	3	3.87	5.20	4.1-5.2
Fe ²⁺	4	2	2	4.90	5.48	5.1-5.5
Co ³⁺	4	2	2	4.90	5.48	~5.4
Mn ²⁺	5	$\frac{5}{2}$	0	5.92	5.92	~5.9
Fe ³⁺	5	$\frac{5}{2}$	0	5.92	5.92	~5.9

المصدر: F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed., Wiley, New York, 1980, pp. 627-628.

ملاحظة: اعطيت قيم العزوم جميعها بوحدة Bohr magnetons

⁵ D. F. Evans, *J. Chem. Soc.*, 1959, 2003.

⁶ L. N. Mulay and I. L. Mulay, *Anal. Chem.*, 1972, 44, 324R.

10-1-3 الأطياف الإلكترونية (Electronic Spectra)

توفر الأطياف الإلكترونية معلومات مهمة حول مستويات طاقة المدارات، حيث إن طاقة الضوء الممتص تساوي الفرق بين طاقة المستوى الذي ينتقل منه الإلكترون ومستوى الطاقة الذي ينتقل إليه الإلكترون. وتعتمد طاقة الضوء الممتص على مستويات طاقة المدارات، ومدى إشغالها بالإلكترونات. ومن الملاحظ أن أطياف امتصاص الضوء أكثر تعقيداً مما تبدو من مستويات الطاقة التي سندرسها في هذا الفصل. وستتم مناقشة الأطياف الإلكترونية للمعقدات التناسقية في الفصل 11 الذي سيبين أن الكثير من المعلومات حول الربط في المعقدات التناسقية قد تم استنباطها من الأطياف الإلكترونية.

10-1-4 عدد التناسق والشكل الجزيئي

يمكن تحديد عدد التناسق والشكل الجزيئي بالاعتماد على التركيب الإلكتروني للمعقد التناسقي في بعض الحالات. هذا مع التذكير بأن هنالك عوامل أخرى تحدد عدد التناسق والشكل الجزيئي. فعلى سبيل المثال؛ يمكن أن يأخذ المعقد الرباعي التناسق أي من البنائين رباعي الأوجه أو المستوى المربع. تتخذ معقدات Pt(II) شكلاً مستويًا مربعاً بشكل شبه مطلق، في حين تتخذ معقدات Ni(II) ، و Cu(II) الشكلين؛ رباعي الأوجه، والمستوى المربع استناداً إلى طبيعة الليجندات. ويمكن أن تساعد الفروق في التركيب الإلكتروني في تفسير الفروق في البناء كما سنرى في هذا الفصل.

10-2-1 المصطلحات (Terminology)

هناك الكثير من المصطلحات التي استخدمت في وصف النظريات المقترحة حول البناء الإلكتروني للمعقدات التناسقية، والتي قد تختلف من مؤلف إلى آخر. لذا لا بد من تعريف هذه المصطلحات التي ستستخدم في هذا الكتاب، وذلك بحسب تسلسلها التاريخي:

نظرية رابطة التكافؤ (Valence bond theory): تعتمد هذه النظرية في تفسير الربط في المعقدات التناسقية على المدارات المهجنة (hybrid orbitals) وأزواج الإلكترونات غير المرتبطة (electron pairs) كما في المركبات البسيطة. ومع أن هذه النظرية لا تستخدم هذه الأيام، إلا أن فكرة التهجين ما تزال شائعة.

نظرية المجال البلوري (crystal field theory): نظرية إلكتروستاتيكية، تستخدم لوصف انقسام مدارات d للفلز إلى عدة مستويات من الطاقة. ويمكن أن تحدد هذه النظرية مستويات الطاقة الإلكترونية التي تحدد الأطياف المرئية، وفوق البنفسجية للمعقدات التناسقية، ولكنها لا تفسر الربط في هذه المعقدات.

نظرية مجال الليجاند (Ligand field theory): تفسر هذه النظرية الربط في المعقدات التناسقية بالاعتماد على مستويات الطاقة الإلكترونية للمدارات الحدودية (frontier orbitals). وتستخدم هذه النظرية بعض مصطلحات نظرية المجال البلوري، ولكنها تضيف مصطلحات جديدة حول مدارات الربط. ولا تتضمن هذه النظرية وصفاً لطاقة مدارات الربط هذه.

طريقة الاندماج الزاوي (Angular overlap method): تستخدم هذه الطريقة لتحديد طاقة المدارات النسبية بالاعتماد على حسابات المدارات الجزيئية. لذا تأخذ هذه الطريقة بالحسبان طاقة الربط، واتجاه المدارات الحدودية كذلك.

وسنناقش في الصفحات القادمة نظريتي رابطة التكافؤ، والمجال البلوري بشكل مختصر لبيان التسلسل التاريخي في تطور هذه النظريات. أما نظريتا مجال الليجاند والاندماج الزاوي اللتان يمكن استخدامهما في تقدير مستويات طاقة المدارات، فستتم مناقشتها بشكل أوسع؛ وذلك لأن هاتين النظريتين توفران أساس دراسة الربط في المعقدات التناسقية في هذا الكتاب.

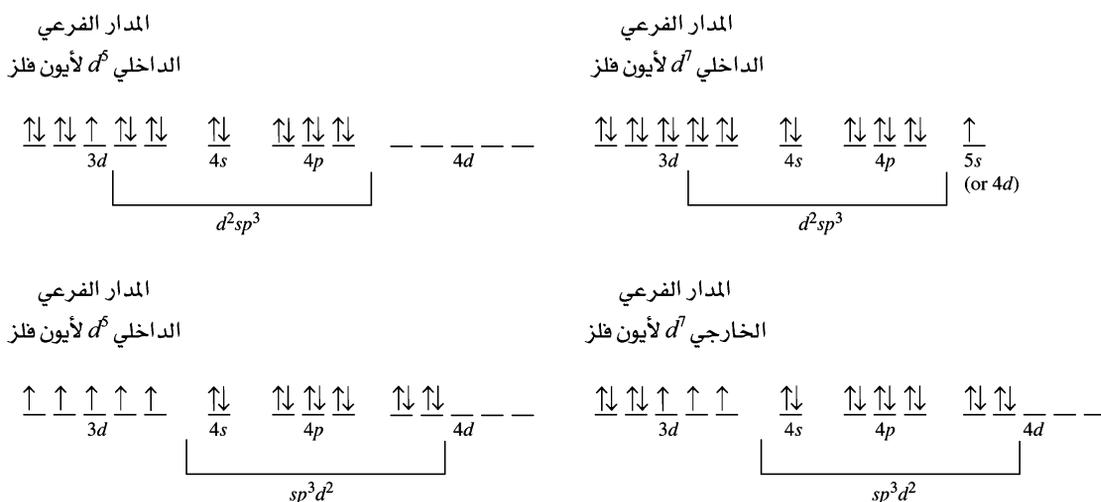
2-2-10 مقدمة تاريخية

نظرية رابطة التكافؤ

تعتمد نظرية رابطة التكافؤ التي وضعها باولينغ في الثلاثينيات من القرن العشرين على فكرة التهجين التي تمت مناقشتها في الفصل الخامس⁷. تعتمد المعقدات الثمانية الأوجه على تهجين مدارات d^2sp^3 للفلز. ويمكن استعمال مدارات $3d$ ، أو $4d$ في عملية تهجين مدارات فلزات الصف الأول الانتقالية. وقد اقترح باولينج في البداية أن البناء تساهمي في حالة تهجين $3d$ ، وأيون في حالة تهجين $4d$. ولكنه غيّر هذا الوصف إلى ربط عالٍ، وربط منخفض. أو إلى معقدات المدار الداخلي ($3d$)، والمدار الخارجي ($4d$). ويحدد قياس القابلية المغناطيسية عدد الإلكترونات المنفردة. كما تحدد أي مدارات d قد تستعمل في عملية التهجين. ويستخدم حالياً مصطلح منخفض، أو عالي المغزل لوصف التوزيعين الإلكترونيين المحتملين لأيونات d^4 إلى d^7 كما سنناقش في البند 2-3-10.

يحتوي أيون $Fe(III)$ خمسة إلكترونات غير متزاوجة في مدارات $3d$. ويبلغ عدد الإلكترونات المنفردة في المعقدات التناسقية (d^5) الثمانية الأوجه 1، أو 5. فإذا كان عدد الإلكترونات المنفردة في المعقد 1، فإن إلكترونات الليجندات تجبر إلكترونات مدارات $3d$ على التزاوج، ويستخدم مدارين من $3d$ (الداخلية) في التهجين والربط (الشكل 2-10). أما إذا كان عدد الإلكترونات المنفردة في المعقد 5، فإن الليجندات لا ترتبط بشكل قوي، ولا تجبر الإلكترونات مدارات $3d$ على التزاوج، الأمر الذي اضطرر باولينج إلى استعمال مدارات $4d$ (الخارجية) في عملية التهجين والربط (الشكل 2-10).

يبلغ عدد الإلكترونات المنفردة في معقدات d^7 (مثل معقدات $Co(II)$) 1، أو 3. وإذا كان عدد الإلكترونات المنفردة 1 (المغزل المنخفض)، فإن الإلكترون السابع يجب أن يوضع في $5s^8$ (الشكل 2-10). أما إذا كان عدد الإلكترونات المنفردة 3 (المغزل العالي)، فإن مدارات $4d$ يجب أن تستعمل في عملية التهجين والربط دون استعمال مدارات $3d$. ويمكن تطبيق المبادئ نفسها في حالة معقدات d^8 ، أو d^9 للفلزات $Ni(II)$ و $Cu(II)$ مع أن هذه المعقدات قد تتخذ بناءً رباعي الأوجه، أو بناءً مستوياً مربعاً.



الشكل 2-10 معقدات المدارين الخارجي والداخلي. تبعاً إلكترونات الليجاند في كل حالة في d^2sp^3 . أما المدارات الأخرى فتعبأً بالإلكترونات للفلز.

⁷ L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960, Chapter 5.

⁸ B. N. Figgis and R. S. Nyholm, J. Chem. Soc., 1959, 338; J. S. Griffith and L. E. Orgel, Q. Rev. Chem. Soc., 1957, XI, 381.

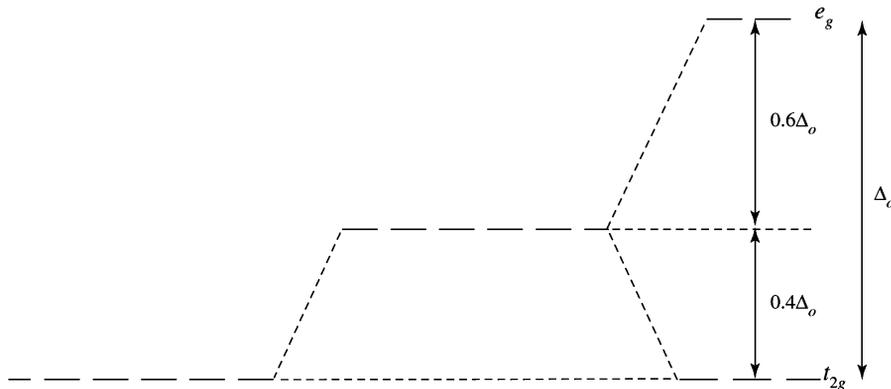
كان لنظرية رابطة التكافؤ دور بارز في تطوير نظرية الربط في المعقدات التناسقية، ولكنها لا تستخدم بشكل كبير في الوقت الراهن إلا عند نقاش المدارات المهجنة. والسبب في ذلك أن استعمال مدارات $4d$ ذات الطاقة المرتفعة غير مبرر، كما أن هذه النظرية لا تستطيع تفسير الأطياف الإلكترونية للمعقدات. وبما أن الكثير من النتائج العملية تُشتق من الأطياف الإلكترونية؛ فهذه مشكلة كبيرة.

نظرية المجال البلوري

تم تطوير نظرية المجال البلوري في بداية الأمر⁹ في الثلاثينيات من القرن العشرين لتفسير الأطياف الإلكترونية لأيونات الفلزات في بلوراتها، حيث يحيط بالفلز أيون معين (مثل أيون الأكسيد) يقوم بتوليد مجال إلكتروستاتيكي له تماثل يعتمد على التركيب البلوري. ويؤدي المجال الإلكترونيستاتيكي إلى انقسام مدارات d . حيث يمكن حساب طاقة الانقسام بصورة تقريبية. لا تتعامل نظرية المجال البلوري مع الروابط التساهمية؛ لأنها غير موجودة في البلورات الأيونية. لذا تم تطوير النظرية الجزيئية¹⁰ بعد زمن قصير، وذلك بعد أن تبين وجود ترتيب مشابه لليجنات المشحونة والمتعادلة المانحة لزوج الإلكترونات حول أيون الفلز في المعقدات التناسقية. ولكن لم تستخدم أي من النظريتين بشكل واسع حتى 1950 عندما زاد الاهتمام بالمعقدات التناسقية.

عند وضع مدارات d لأيون معين في مجال ثماني الأوجه لليجنات لكل منها زوج من الإلكترونات، فإن إلكترونات مدارات d تتناثر مع هذا المجال. وبما أن مداري $d_{x^2-y^2}$ ، و d_{z^2} موجهان نحو الليجنات بشكل مباشر، فإن طاقتهم تزداد. أما مدارات d_{xy} ، و d_{xz} ، و d_{yz} التي تقع بين محاور الليجنات، فلا تتأثر بالمجال الذي تحدته الليجنات. ويرمز إلى الفرق في الطاقة بين المدارات المنقسمة بـ Δ_o (حيث يشير الحرف o إلى الشكل الثماني الأوجه). وتستخدم المراجع القديمة $10Dq$ بدلاً من Δ_o . وتوفر هذه النظرية طريقة سهلة لفهم انقسام مدارات d في المعقدات التناسقية. كما يمكن توسيع نطاق هذه النظرية لتشمل حسابات كمية أكثر. وقد تم تطوير نظرية المجال البلوري إلى نظرية مجال الليجاند لتفسير الربط الثنائي (π) في المعقدات التناسقية، وكذلك لحساب طاقة مستويات الطاقة بدقة أكثر.

يبين الشكل 10-3 تأثير مجال الليجنات على مدارات d لأيون الفلز. ترتفع طاقة مدارات d جميعها إذا كان تأثير المجال كروياً إلى سطح أعلى من سطح طاقة مدارات d في أيون الفلز الحر. يقع سطح طاقة المدارات التي تُسمى t_{2g} تحت سطح طاقة المجال الكروي بقيمة $0.4 \Delta_o$. في حين يقع سطح طاقة المدارات التي تسمى e_g فوق سطح طاقة المجال الكروي بقيمة $0.6 \Delta_o$ (الشكل 10-3). وبناءً على ذلك، فإن الطاقة الكلية لمدارات t_{2g} تساوي $-1.2\Delta_o \times 3 = -0.4\Delta_o$. وكذلك فإن طاقة مدارات e_g الكلية تساوي $+1.2\Delta_o \times 2 = +0.6\Delta_o$.



الأيون الحر

المجال الفراغي

المجال الثماني الأوجه

الشكل 10-3 انقسام مدارات d في المجال البلوري.

⁹ H. Bethe, *Ann. Phys.*, **1929**, 3, 133.

¹⁰ J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.*, **1935**, 3, 807.

ويسمى الفرق في الطاقة بين التوزيع الإلكتروني الواقعي والتوزيع الإلكتروني في المجال الكروي المتماثل بطاقة استقرار المجال البلوري (CFSE, Crystal field stabilization energy) وتساوي طاقة استقرار مجال الليجاند (LFSE, Ligand field stabilization energy) والتي ستم مناقشتها في هذا الفصل.

تعاني نظرية المجال البلوري من مشاكل رئيسة تتمثل في عدم مقدرتها على تفسير الربط في المعقدات التناسقية، وكذلك عدم وضوح مفهوم التناظر بين مدارات الفلز والليجندات. وكما تبين لنا في مناقشة المدارات الجزيئية، فإن أي تأثير متبادل بين المدارات سيؤدي إلى مدارات ذات طاقة أعلى، ومدارات أخرى ذات طاقة أقل. وتكمن مشكلة نظرية المجال البلوري في أنها لا تتضمن هذه المدارات ذات الطاقة الأقل (مدارات الربط)؛ لأنها تعتمد على التأثير المتبادل الإلكتروني. وبناءً على ذلك، لم تنجح نظرية المجال البلوري في تفسير البناء الإلكتروني بشكل كامل.

قام العالمان جريفت (Griffith) وأورجيل (Orgel)¹¹ بدمج نظريتي المجال البلوري والمدارات الجزيئية في نظرية أكثر تطوراً، وهي نظرية مجال الليجاند. وستتم مناقشة هذه النظرية استناداً إلى أعمال هذين العالمين.

3-10

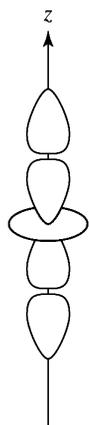
نظرية مجال الليجاند

1-3-10 المدارات الجزيئية للمعقدات الثمانية الأوجه

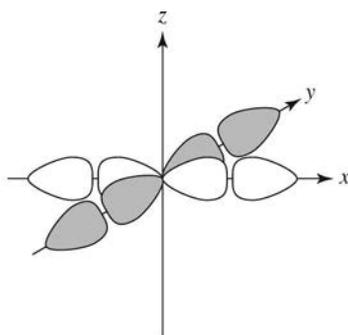
تنتج المدارات الجزيئية للمعقدات الثمانية الأوجه من دمج ذرة الفلز المركزية مع ست ليجندات قادرة على منح ستة أزواج من الإلكترونات من نوع σ . يبين الشكل 4-10 التأثير المتبادل بين مدارات d للفلز مع الليجندات. تكون مدارات d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$ للفلز مع مدارات الليجندات مدارات ربط، أما مدارات d_{xy} ، d_{xz} ، و d_{yz} للفلز فلا تستطيع ذلك. وكذلك ترتبط مدارات s للفلز مع مدارات الليجندات (بشكل ضعيف، ولكن بشكل متماثل مع الليجندات جميعها). وكذلك ترتبط مدارات p للفلز مع زوج من مدارات الليجاند.

تكون مدارات الليجندات الستة مجتمعة تمثيلاً مختزلاً (Γ) في المجموعة النقطية O_h . ويمكن اختزال هذا التمثيل بالطريقة المبينة في البند 4-4-2 باستعمال جدول صفة تماثل O_h (الجدول 4-10) إلى:

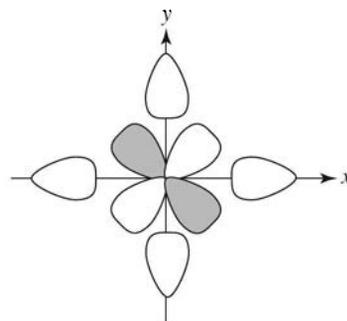
$$\Gamma = A_{1g} + T_{1u} + E_g$$



تفاعل الروابط بين مدارات ليجندين ومدار d_{z^2} للفلز



تفاعل الروابط بين أربع ليجنندات ومدار $d_{x^2-y^2}$ للفلز



التفاعل بين المدارات غير المترابطة لأربع ليجنندات والمدار d_{xy} للفلز

الشكل 4-10 تأثير مدارات الفلز بالليجندات في معقدات ثمانية الأوجه.

¹¹J. S. Griffith and L. E. Orgel, *Q. Rev. Chem. Soc.*, 1957, XI, 381.

الجدول 4-10

 جدول صفة تماثل O_h

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	(R_x, R_y, R_z)	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1		
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1		
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		
Γ	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2		$x^2 + y^2 + z^2$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	(x, y, z)	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		

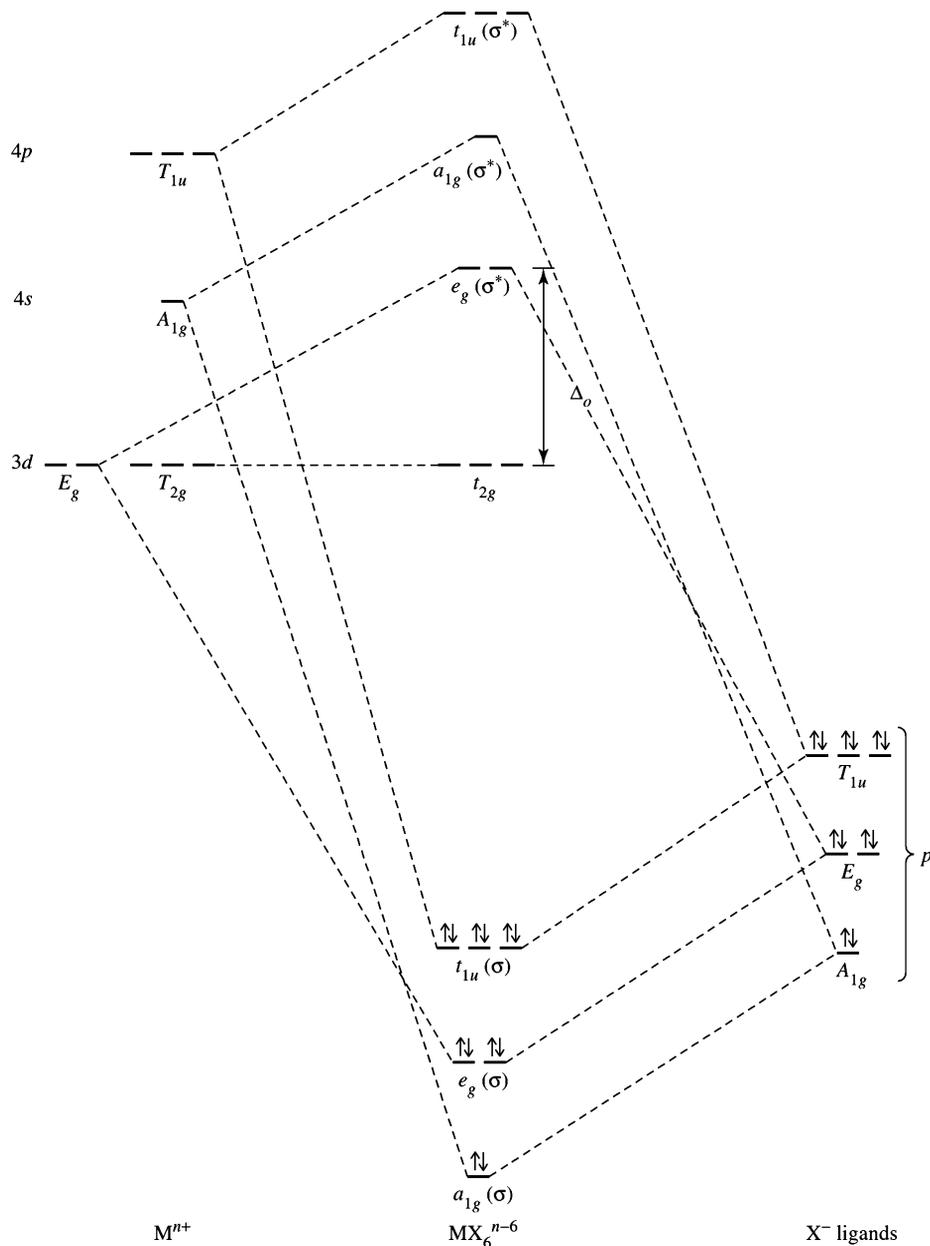
يتوافق تماثل مدارات الليجنندات الستة من نوع σ (مدارات مهجنة من نوع p) مع تماثل مدارات $4s$ ، و $4p_x, 4p_y, 4p_z$ ، و $3d_{z^2}$ و $3d_{x^2-y^2}$ للفلز. وينتج من دمج مدارات الليجنندات مع مدارات الفلز ستة مدارات ربط (bonding) وستة مدارات نابذ للارتباط (antibonding) لها تماثل a_{1g}, e_g ، و t_{1u} . تبعاً لمدارات الربط بستة إلكترونات من الليجنندات. أما مدارات الفلز التي لها تماثل T_{2g} وهي (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) فلا تتوافق مع تماثل مدارات الليجنندات مما يبقيها مدارات غير رابطة (nonbonding). وتبعاً لمدارات نابذ للارتباط وغير الربط بالإلكترونات الفلز.

ويبين الشكل 5-10 مستويات طاقة المدارات الجزيئية للمعقدات الثمانية الوجه مع الأخذ بعين الاعتبار أن الربط من نوع π محذوف، وذلك لحين مناقشته في البند 10-3-3.

تركز معظم نقاش مجالات الليجنندات الثمانية الأوجه على مدارات t_{2g} ، والمدارات الأخرى الأعلى طاقة. توفر الإلكترونات المعبأة في مدارات الربط الطاقة اللازمة لجمع أجزاء المعقد بعضها مع بعض. وتحدد الإلكترونات المعبأة في مدارات غير رابطة، ومدارات نابذ للارتباط (والتي تعتمد على طبيعة الليجاند) تفاصيل أخرى مثل: البناء، والخواص المغناطيسية، والطيف الإلكتروني.

10-3-2 انقسام المدارات والغزل الإلكتروني

تشغل إلكترونات الليجنندات في المعقدات الثمانية الأوجه مدارات الربط الجزيئية الستة. أما إلكترونات الفلز، فتشغل مدارات غير رابطة t_{2g} ، ونابذ للارتباط e_g . ويسمى الفرق في الطاقة بين مجموعة مدارات (t_{2g} ، و e_g) بـ Δ_o . وتشبه هذه الحالة الانقسام في مدارات d التي تمت مناقشتها في هذا الفصل سابقاً. وتسمى الليجنندات التي ترتبط بشكل قوي مع الفلز بليجنندات المجال القوي. وتؤدي هذه الليجنندات إلى انقسام كبير بين مدارات t_{2g} ، و e_g (قيمة Δ_o كبيرة). أما الليجنندات التي ترتبط بشكل ضعيف مع الفلز، فتسمى ليجنندات المجال الضعيف، وتؤدي إلى انقسام قليل بين مدارات t_{2g} ، و e_g (قيمة Δ_o صغيرة). عند توزيع إلكترونات الأيون الذي له d^0 إلى d^1 ، و d^8 إلى d^{10} في مدارات t_{2g} ، و e_g يكون هنالك توزيع محتمل واحد، ولا يكون هنالك فرق بين ليجنندات



الشكل 5-10 المدارات الجزيئية لمعقد الفلز الانتقالي الثماني الأوجه. يُرمز إلى تماثل مدارات الفلز بحرف كبير، ويرمز إلى تماثل المدارات الجزيئية بحرف صغير. المرجع:

(Adapted from F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed., Wiley-Interscience, New York, 1990, p. 232, omitting π orbitals. © 1990, John Wiley & Sons, Inc. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

المجالين القوي والضعيف في محصلة المغزل.

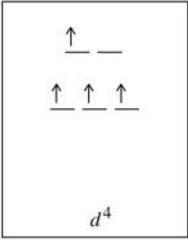
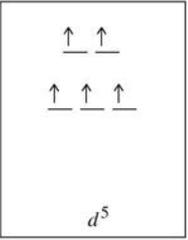
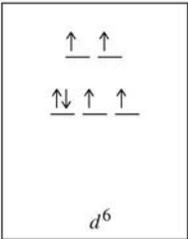
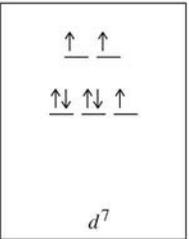
أما عند توزيع إلكترونات الأيون الذي له d^7 إلى d^8 فسيكون هنالك توزيعان محتملان: أحدهما **عالي المغزل (high spin)**، والآخر **منخفض المغزل (low spin)** كما هو مبين في الجدول 5-10. وتؤدي ليجندات المجال القوي إلى توزيع منخفض المغزل، أما ليجندات المجال الضعيف فتؤدي إلى توزيع عالي المغزل.

ليجاند المجال القوي = قيمة Δ_o كبيرة = توزيع منخفض المغزل

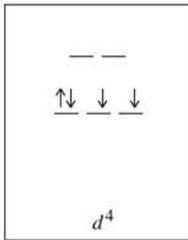
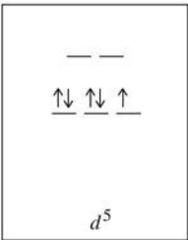
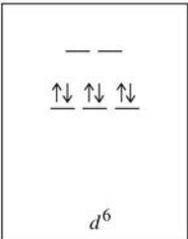
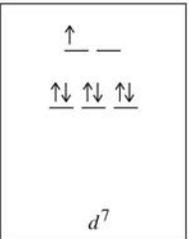
ليجاند المجال الضعيف = قيمة Δ_o قليلة = توزيع عالي المغزل

الجدول 5-10
حالات المغزل وقوة مجال الليجاند

مركب معقد بليجنادات ضعيفة التأثير (المغزل المرتفع)

Δ_o					
	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5
Δ_o					
	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}

مركب معقد بليجنادات قوية التأثير (المغزل المنخفض)

Δ_o					
	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5
Δ_o					
	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}

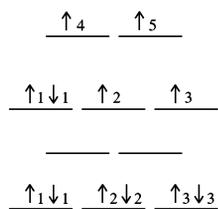
تعتمد طاقة التزاوج بين إلكترونين (كما بينا في البند 2-3) على طاقة التنافر الكولومبية بين الإلكترونين (Π_e) في المنطقة نفسها، وعلى طاقة التبادل الميكانيكي الكمي Π_e . وتحدد قيم Δ_o ، Π_e ، و Π_e ما إذا كان التوزيع الإلكتروني عالي المغزل أو منخفض المغزل، حيث يفضل التوزيع ذو الطاقة الأقل للمعقد في الحالة الأكثر استقراراً. هذا مع التذكير بأن قيمة Π_e موجبة (مؤشر لعدم الاستقرار) وقيمة Π_e سالبة (مؤشر لزيادة الاستقرار).

فعلى سبيل المثال؛ يحوي الأيون الذي له d^5 خمسة إلكترونات موزعة؛ ثلاثة في مدارات t_{2g} ، واثنين في مدارات e_g (توزيع عالي المغزل) أو خمسة في مدارات t_{2g} (توزيع منخفض المغزل). ويكون عدد الإلكترونات المنفردة في الحالة الأولى خمسة، وفي الحالة الثانية إلكترون واحدًا. ويبين الجدول 5-10 التوزيعات المحتملة للحالات التي لها توزيع إلكتروني: $d^1 - d^{10}$.

يبلغ التغير في طاقة التبادل صفرًا عند الانتقال من التوزيع عالي المغزل إلى التوزيع منخفض المغزل في حالة أيون الفلز d^5 . أما في حالة أيون الفلز d^6 ، فإن هذا التغير يكون سالبًا؛ أي أن الانتقال من التوزيع عالي المغزل إلى

مثال

احسب طاقة التبادل للتوزيعين عالي المغزل، ومنخفض المغزل في معقد أيون فلز له d^6 ثماني الأوجه. لأيون d^6 أربعة أزواج تبادل في المعقد عالي المغزل، وستة أزواج في المعقد منخفض المغزل. طاقة التبادل للتوزيع عالي المغزل $= 4\Pi_e$ وتنتج عن تبادل الإلكترونات 1-2، 1-3، 2-3، و 3-4، و 4-5 (انظر الشكل إلى اليسار) حيث إن التبادل متاح فقط بين الإلكترونات التي لها الطاقة نفسها.



طاقة التبادل للتوزيع منخفض المغزل $= 6\Pi_e$ ، وتنتج من تبادل الإلكترونات التي لها المغزل نفسه 1-2، 1-3، 2-3 (انظر الشكل إلى اليسار) مكررة مرتين. وبذلك فإن الفرق بين المعقدات العالية المغزل والمنخفضة المغزل هو زوجان قابلان للتبادل

تمرين 4-10

احسب طاقة التبادل للتوزيع العالي المغزل والمنخفض المغزل لمعقد أيون الفلز الذي له d^5 .

التوزيع المنخفض المغزل يكون محيدًا. وتتساوى طاقة التزاوج Π في الحالتين d^5 ، و d^6 (الجدول 5-10)، حيث يختلف التوزيع العالي المغزل عن المنخفض المغزل في زوجين من الإلكترونات. وبالمحصلة فإن التوزيع عالي المغزل إلى منخفض المغزل أسهل من ناحية حسابات الطاقة لأيون d^6 .

وعلى عكس طاقة التزاوج Π ، فإن قيمة Δ_o تعتمد بشكل كبير على طبيعة الليجانده والفلز. يبين الجدول 6-10 قيم Δ_o لفلزات في محاليلها المائية، أي أن الليجانده هي الماء، وهي ليجانده مجال ضعيف تؤدي إلى قيمة Δ_o قليلة. وبشكل عام فإن قيمة Δ_o لأيونات الفلزات الثلاثية الشحنة أكبر من قيمة Δ_o لأيونات الفلزات الثنائية الشحنة. وكذلك يتبين من الجدول 6-10 أن قيم Δ_o لأيونات d^6 أقل منها لأيونات d^8 ، و d^9 . ويعتمد عدد الإلكترونات المنفردة في المعقد على التوازن بين قيم Δ_o ، و Π . إذا كانت $\Delta_o > \Pi$ ، فإن الاستقرار يزيد، والطاقة تقل بتزاوج الإلكترونات في مدارات t_{2g} ، ويُحيد التوزيع المنخفض المغزل؛ لأنه أكثر استقرارًا.

الجدول 6-10

قيم انقسام المدارات (Δ_o) ومعامل طاقة التزاوج (Π) لأيونات مائية. أ

أيون	Δ_o	Π	أيون	Δ_o	Π	
d^1			Ti^{3+}	18,800		
d^2			V^{3+}	18,400		
d^3	V^{2+}	12,300	Cr^{3+}	17,400		
d^4	Cr^{2+}	9,250	23,500	Mn^{3+}	15,800	28,000
d^5	Mn^{2+}	7,850 ^b	25,500	Fe^{3+}	14,000	30,000
d^6	Fe^{2+}	9,350	17,600	Co^{3+}	16,750	21,000
d^7	Co^{2+}	8,400	22,500	Ni^{3+}		27,000
d^8	Ni^{2+}	8,600				
d^9	Cu^{2+}	7,850				
d^{10}	Zn^{2+}	0				

المصدر: M^{2+} data from D. A. Johnson and P. G. Nelson, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 5666; M^{3+} data from D. A. Johnson and P. G. Nelson, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4949. For Π : Data from D. S. McClure, The Effects of Inner-orbitals on Thermodynamic Properties, in T. M. Dunn, D. S. McClure, and R. G. Pearson, *Some Aspects of Crystal Field Theory*, Harper & Row, New York, 1965, p. 82.

ملاحظة: أ القيم المعطاة بوحدات cm^{-1}
ب قيم مقدره

أما إذا كانت $\Delta_o < \Pi$ ، فإن الاستقرار يزيد في حين تقل الطاقة بزيادة عدد الإلكترونات المنفردة، ويُحبذ التوزيع العالي المغزل. ونلاحظ من الجدول 10-6 أن أيون Co^{3+} يتميز بأن له قيم Δ_o و Π متقاربة. لذا فإن معقد $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ هو المعقد المائي الحر الذي له توزيع منخفض المغزل مع أن مجال ليجاند الماء ضعيف. وفي المقابل تحتاج أيونات فلزات الصف الأول الانتقالية الأخرى إلى الارتباط مع ليجندات المجال القوي حتى يكون التوزيع الإلكتروني لمعقداتها منخفض المغزل.

ومن العوامل الأخرى التي تؤثر في التوزيع والمغزل الإلكتروني في المعقدات هو موقع الفلز في الجدول الدوري. تُكوّن فلزات كل من الصفتين الثاني والثالث الانتقالية معقدات ذات توزيع إلكتروني منخفض المغزل أكثر من فلزات الصف الأول الانتقالية. وتُعزى هذه الظاهرة إلى سببين: الأول: التداخل الكبير بين مدارات الفلز $4d$ و $5d$ الكبيرة مع مدارات الليجندات. والثاني: نقصان طاقة التزاوج مع زيادة الحجم المتاح للإلكترونات في مدارات $4d$ و $5d$ مقارنةً مع مدارات $3d$.

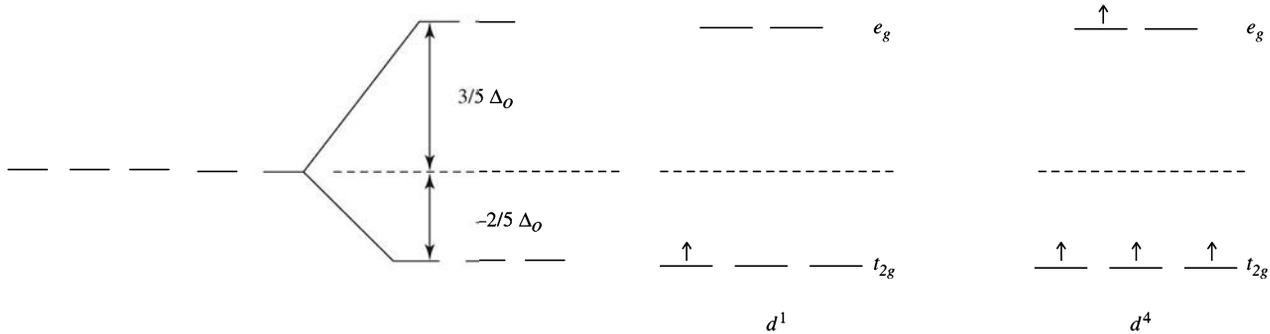
10-3-3 طاقة استقرار مجال الليجاند

تُعرّف طاقة استقرار مجال الليجاند (LFSE) بأنها تساوي الفرق بين طاقة المعقد التناسقي الكلية التي تنتج من انقسام المدارات تحت تأثير مجال الليجاند من جهة، وطاقة المعقد التناسقي الكلية التي تنتج من مدارات d غير المنقسمة الممتلئة بالتساوي من جهة أخرى. لذا تمثل LFSE مدى زيادة استقرار إلكترونات مدارات d نتيجة تأثير الليجاند. ويبين الشكل 10-6 طريقة حساب LFSE. يؤدي التأثير المتبادل بين مدارات d للفلز، ومدارات الليجندات إلى نقصان طاقة مدارات t_{2g} بمقدار $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ، وزيادة طاقة مدارات e_g بمقدار $(\frac{3}{5}\Delta_o)$ (مقارنة مع طاقة مدارات d غير المنقسمة). وبناءً على ذلك، فإن طاقة إلكترون في معقد d^1 تساوي $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ، وطاقة إلكترونات معقد d^4 عالي المغزل تساوي $-\frac{3}{5}\Delta_o + 3(-\frac{2}{5}\Delta_o) = -\frac{9}{5}\Delta_o$. وهناك طريقة أخرى لحساب LFSE للعالم كوتون (Cotton)¹².

تمرين 10-5

احسب LFSE لمعقد d^6 في معقد له توزيع إلكتروني عالي المغزل، وآخر توزيعه الإلكتروني منخفض المغزل.

يبين الجدول 10-7 نتائج حساب LFSE لمعقدات لها توزيعان إلكترونيان؛ عالي المغزل ومنخفض المغزل، حيث تستخدم هذه النتائج كقيم تقريبية حتى بوجود ربط π كبير. ويبين العمود الأخير في الجدول 10-7 الفرق في LFSE بين التوزيعين: المنخفض المغزل والعالي المغزل. ونستنتج من هذا الفرق أنه لا يوجد فرق في LFSE، أو في عدد الإلكترونات المنفردة لمعقدات d^1 ، و d^2 ، و d^3 ، و d^8 ، و d^9 ، و d^{10} . أما في معقدات d^4 ، و d^5 ، و d^6 ، و d^7 فيظهر فرق كبير في عدد الإلكترونات المنفردة وفي قيم LFSE.



شكل 10-6 انقسام طاقة المدارات تحت تأثير مجال الليجاند.

الجدول 7-10
طاقة استقرار مجال الليجاند

الطاقة المتبادلة	الطاقة الكولومية	LFSE (Δ_o)	تركيبات المجال الضعيف				عدد الإلكترونات
			e_g	t_{2g}			المدار d
		$-\frac{2}{5}$					1
Π_e		$-\frac{4}{5}$					2
$3\Pi_e$		$-\frac{6}{5}$					3
$3\Pi_e$		$-\frac{3}{5}$					4
$4\Pi_e$		0	↑	↑	↑	↑	5
$4\Pi_e$	Π_c	$-\frac{2}{5}$	↑	↑	↑	↑	6
$5\Pi_e$	$2\Pi_c$	$-\frac{4}{5}$	↑	↑	↑	↑↓	7
$7\Pi_e$	$3\Pi_c$	$-\frac{6}{5}$	↑	↑	↑↓	↑↓	8
$7\Pi_e$	$4\Pi_c$	$-\frac{3}{5}$	↑	↑↓	↑↓	↑↓	9
$8\Pi_e$	$5\Pi_c$	0	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	10

مجال قوي مجال ضعيف	الطاقة المتبادلة	الطاقة الكولومية	LFSE (Δ_o)	تركيبات المجال القوي				عدد الإلكترونات
				e_g	t_{2g}			المدار d
0			$-\frac{2}{5}$					1
0	Π_e		$-\frac{4}{5}$					2
0	$3\Pi_e$		$-\frac{6}{5}$					3
$-\Delta_o + \Pi_c$	$3\Pi_e$	Π_c	$-\frac{8}{5}$					4
$-2\Delta_o + 2\Pi_c$	$4\Pi_e$	$2\Pi_c$	$-\frac{10}{5}$					5
$-2\Delta_o + 2\Pi_c + 2\Pi_e$	$6\Pi_e$	$3\Pi_c$	$-\frac{12}{5}$					6
$-\Delta_o + \Pi_c + \Pi_e$	$6\Pi_e$	$3\Pi_c$	$-\frac{9}{5}$					7
0	$7\Pi_e$	$3\Pi_c$	$-\frac{6}{5}$	↑	↑	↑↓	↑↓	8
0	$7\Pi_e$	$4\Pi_c$	$-\frac{3}{5}$	↑	↑↓	↑↓	↑↓	9
0	$8\Pi_e$	$5\Pi_c$	0	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	10

ملاحظة: بالإضافة إلى طاقة التثبيت العقلية لليجاند يحوي كل زوج من الإلكترونات طاقة كولومية موجبة، ويحوي كل زوج Π_c من الإلكترونات لها المغزل نفسه طاقة تبادل سالبة Π_e عندما تكون $\Pi_c > \Delta_o$ أول لكل من d^4 عندما تكون $\Pi_c + \Pi_e > \Delta_o$ لكل من d^6 أو d^7 فإن ترتيبات المجال القوي (المغزل الضعيف) تكون هي المفضلة.

يظهر تأثير LFSE في البيانات الثيرموديناميكية جلياً عند دراسة إنتالبي تمييه أيونات فلزات الصف الأولى

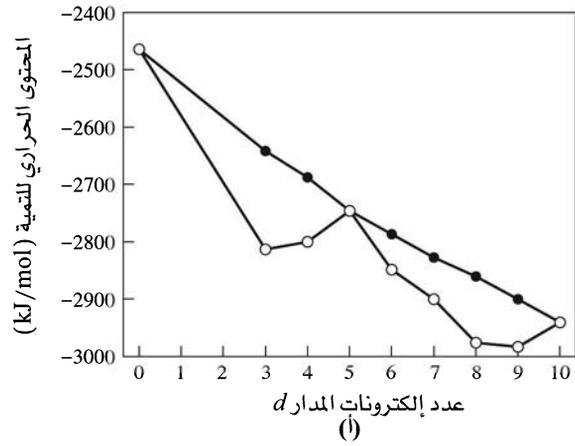
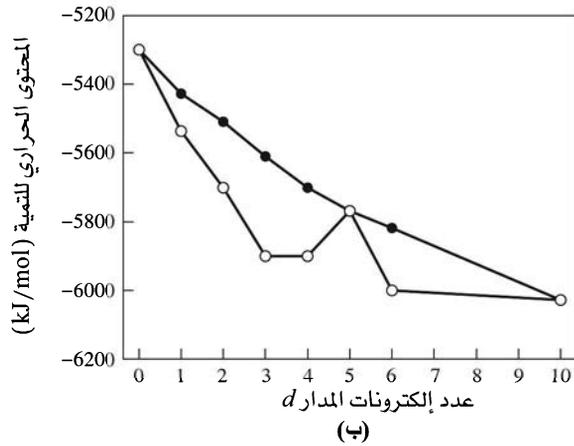
الانتقالية الشائبة الشحنة التي ترتبط مع ست ليجندات من الماء:



من المفترض أن تزداد قيمة ΔH (تصبح أكثر سالبية؛ لأن التفاعل طارد للحرارة) بالانتقال عبر فلزات الصف الأول الانتقالية؛ وذلك لأن نصف قطر الأيون يقل، وهذا يؤدي إلى زيادة شحنة النواة، وزيادة القوى الإلكترونية استاتيكية بين أيون الفلز وليجندات الماء التي تتوزع في محيط كروي متماثل حول أيون الفلز كذلك. وبدلاً من ذلك، تُظهر أيونات فلزات الصف الأول الانتقالية شكل الحلقة المضاعفة المميز (الشكل 7-10) لقيم ΔH . والمتوقع أن تكون العلاقة خطية بين قيم الإنتالبي المصححة مع تناقص نصف قطر الأيون. لذا، فإن الفرق بين هذا الخط المتوقع والقيم العملية التي تأخذ شكل تلتين تساوي LFSE (الجدول 7-10) للمعدن العالية المغزل¹³. ويجب أخذ العوامل التالية بعين الاعتبار: قيم التصحيح الصغيرة لانقسام المغزل - مدار (Spin-orbit splitting) القليلة (0 - 16kJ/mol)، والتأثير الاسترخائي (relaxation effect) الذي يسببه انقباض المسافة بين الفلز والليجاند (0 - 24kJ/mol)، وطاقة التناظر الداخلي للإلكترونات التي تعتمد على طاقة التبادل بين الإلكترونات التي لها المغزل نفسه (0-19kJ/mol للإيونات الشائبة و 0 - 156kJ/mol للإيونات الثلاثية)¹⁴.

¹³L. E. Orgel, J. Chem. Soc., 1952, 4756; P. George and D. S. McClure, Prog. Inorg. Chem., 1959, 1, 381.

¹⁴D. A. Johnson and P. G. Nelson, Inorg. Chem., 1995, 34, 3253; 1995, 34, 5666; 1999, 38, 4949.



○ القيم المخبرية (التجريبية)
● القيم المعدلة

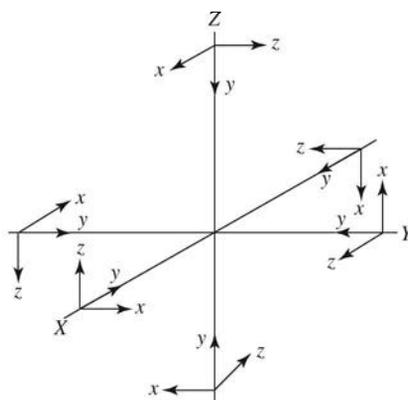
الشكل 10-7 إنتالبي التمهيه لأيونات الفلزات الانتقالية. المنحنى السفلي للقيم العملية والمنحنى العلوي للقيم المحسوبة بعد حسم مساهمة انقسام المغزل - مدار والاسترخاء الناتج من تغير طول رابطة الفلز - فلز وطاقة التنافر الإلكترونية الداخلية. (أ) أيونات 2+ (ب) أيونات 3+. المرجع: (Reproduced with permission from D. A. Johnson and P. G. Nelson, Inorg. Chem., 1995, 34, 5666 (M²⁺ data); and D. A. Johnson and P. G. Nelson, Inorg. Chem., 1999, 4949 (M³⁺ data). © 1995, 1999, American Chemical Society.)

ويجب التأكيد على أن التأثير الكلي لهذه العوامل الثلاثة قليل، إلا أنه يحسن من الشكل المخروطي للقيم المصححة. أما في حالة معقدات الفلزات الانتقالية الثلاثية الشحنة مع ست ليجندات من الماء أو الفلوريد، فإن قيمة التنافر الداخلي للإلكترونات (nephelauxetic effect) تكون أكبر، وهي مهمة لإزالة الانحراف عن المنحنى الناعم لقيم d^0 ، d^5 ، و d^{10} .

والسؤال الذي يطرح نفسه: لماذا هذا الاهتمام ب LFSE؟ والجواب أن LFSE توفر مدخلاً كمياً لتحديد التوزيع الإلكتروني للمعقدات (العالي المغزل، أو المنخفض المغزل). وكذلك فإن LFSE هي الأساس في دراسة أطيايف المعقدات. وتوفر قيم Δ_o المقاسة أساساً كمياً لفهم الربط في المعقدات التناسقية. ويجب التأكيد هنا على أن قيم Δ_o ، Π_e ، Π_c ، والنسبية مهمة جداً.

10-3-4 الربط من نوع باي (π -bonding)

اقتصرت مناقشة الربط في المعقدات التناسقية وعلاقته مع LFSE على الربط من نوع σ . ولكن بعض الليجندات تمتلك مدارات قادرة على الارتباط من خلال روابط π مثل مدارات p أو π^* لليجاندا (التي لم تشترك في الربط σ). يمكن تمثيل محاور ذرات الليجندات (الشكل 10-8) بحيث يتجه المحور y نحو الفلز، ويصنع المحوران x، z زوايا متعامدة مع محور y، مما يجعلهما مناسبين لتمائل π . ومن الملاحظ في الشكل 10-8 أن محاور x لليجندات المتقابلة متعامدة بعضها مع بعض ومحاور z أيضاً.



الشكل 8-10 اتجاه مدارات الربط π في ثماني الأوجه.

يمكن معاملة محاور X و Z و (مدارات الليجندات المصاحبة لهذه المحاور) كمجموعة واحدة؛ لأنه يمكن تحويلها إلى بعضها بعضاً باستخدام عملية التماثل C_4 ، أو σ . ويمكن كتابة التمثيل المختزل للمدارات الاثني عشر في أعلى الجدول 8-10 كما يلي:

$$\Gamma_{\pi} = T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$$

تمرين 6-10

كيف يمكن الحصول على التمثيلات في الجدول 8-10 من خلال المدارات المبينة في الشكل 8-10

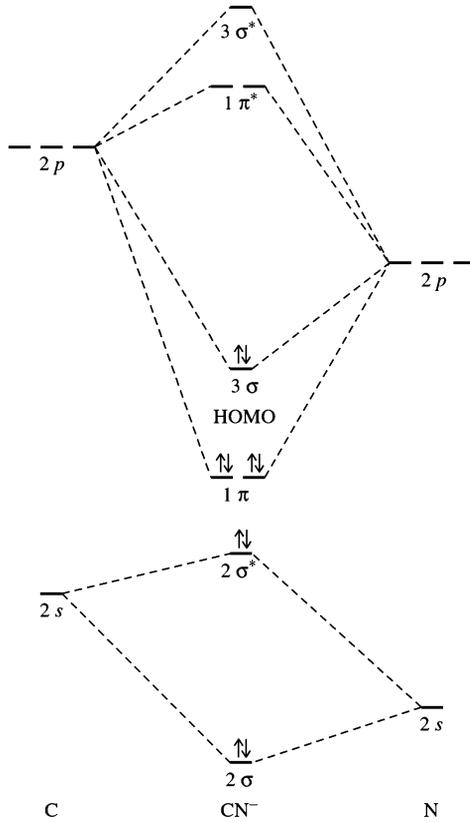
لا يتوافق تماثل T_{1g} ، و T_{2u} مع أي من مدارات الفلز. في حين يتوافق تماثل T_{2g} مع مدارات d_{xy} ، d_{xz} ، d_{yz} للفلز، وكذلك يتوافق تماثل T_{1u} مع مدارات p_x ، p_y ، p_z للفلز. وبما أن مدارات p للفلز مشغولة في الربط σ ، ولن تتداخل بشكل جيد مع مدارات π لليجندات؛ بسبب طول الروابط في المعقدات التناسقية، فإن مدارات p للفلز لن تستخدم في الربط من نوع π . وبناءً على ذلك، فإن هنالك ثلاثة مدارات متبقية للفلز قادرة على عمل روابط π مع الليجندات وهي: (d_{yz} ، d_{xz} ، d_{xy}). لذا فإن مدارات t_{2g} للفلز، والتي ظهرت كمدارات غير رباط عند مناقشة الربط σ (الشكل 5-10)، تشترك في الربط π لتعطي مجموعة رباط أقل طاقة، ومجموعة مضاد رباط أعلى طاقة.

الجدول 8-10

تمثيلات مدارات الربط π في ثماني الأوجه

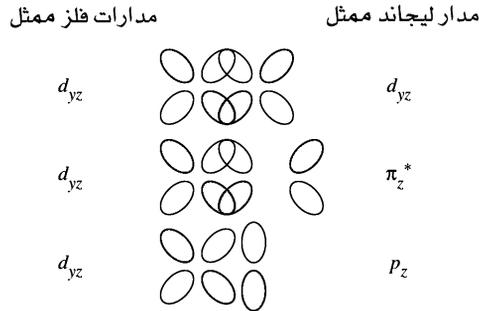
O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(= C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
Γ_{π}	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0	
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(p_x, p_y, p_z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

تتمكن الليجندات التي تحتوي على مدارات p، أو π^* من عمل روابط π في المعقدات التناسقية شريطة أن تكون مدارات π^* فارغة من الإلكترونات؛ وذلك لأن تأثيرات المدارات الممتلئة قليلة، أو أن تكون الليجندات قادرة على قبول الإلكترونات (π -acceptor).



الشكل 10-9 المدارات الجزيئية للسيانيد (CN⁻)

يبين الشكل 9-10 المدارات الجزيئية لليجانيد CN⁻ حيث يمكن تصور هذه المدارات الجزيئية كحالة متوسطة بين جزيئية N₂، وجزيئية CO (الفصل الخامس)؛ لأن الفرق في الطاقة بين مدارات الكربون والنيتروجين أقل من الفرق في الطاقة بين مدارات الكربون والأكسجين. ويكون مدار HOMO لجزيئية CN⁻ من نوع σ، ويكون ممتلئاً بالإلكترونات بحيث تكون الكثافة الإلكترونية على ذرة الكربون. حيث يستخدم هذا المدار لعمل رابطة σ مع الفلز في المعقد. أما مدارات LUMO الأعلى في الطاقة لأيون CN⁻ من نوع π* فتكون فارغة، لذا تستخدم لعمل رابطة π مع الفلز في المعقد. ويبين الشكل 10-10 عملية التداخل بين مدارات الليجانيد ومدارات d الفلز.



الشكل 10-10 التداخل بين مدارات d، و π^* ، و p لليجانيد مع مدارات d للفلز. التداخل جيد للمدارات d، و π^* لليجانيد، ولكنه ضعيف للمدارات p لليجانيد.

وبما أن طاقة مدارات π^* لليجانيد أعلى من طاقة مدارات t_{2g} (d_{yz} ، d_{xz} ، d_{xy}) للفلز فإنه ينشأ عن ائتلاف هذه المدارات مع بعضها مدارات جزيئية جديدة لها طاقة أقل من طاقة مدارات t_{2g} الأولية، ومدارات جزيئية أخرى لها طاقة أعلى من طاقة مدارات e_g (ناذب للارتباط σ). مما يزيد قيمة Δ_0 ، ويزيد قوة الربط في المعقد كذلك

ويمكن أن يُعزى أثر الربط الإرجاعي في استقرار المعقد بشكل جزئي إلى نقل الشحنة السالبة بعيداً عن أيون الفلز. يقبل أيون الفلز الموجب الإلكترونات من الليجندات ليكون روابط σ ، مما يؤدي إلى زيادة الشحنة السالبة على الفلز. وعندما يرجع جزء من هذه الشحنة السالبة من خلال ربط π الإرجاعي إلى الليجندات، فإن استقرار المعقد يزداد. وتعدّ الليجندات التي تقبل الإلكترونات من خلال مدارات π (ليجندات π قابلة) والقادرة على عمل ربط إرجاعي مع الفلز من الليجندات المهمة في الكيمياء العضو معدنية كما سنرى في الفصل 13.

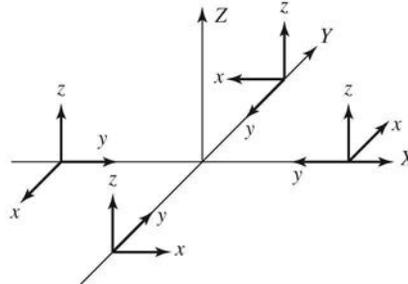
ويجب الأخذ بعين الاعتبار تأثير ربط π على LFSE بسبب تأثير ربط π على مستويات طاقة مدارات t_{2g} . وكذلك يجب التأكيد على أن الليجندات القادرة على اكتساب إلكترونات π تُكوّن معقدات ذات فرق طاقة كبير بين مستويات t_{2g} و e_g . ويمكن حساب هذا التغير في مستويات الطاقة بالاعتماد على طريقة الاندماج الزاوي التي ستناقش في البند 4-10.

10-3-5 المعقدات المستوية المربعة

الربط σ

يمكن تطبيق المبادئ التي تم استخدامها في دراسة المعقدات الثمانية الأوجه على المعقدات المستوية المربعة مثل $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ التي لها تماثل D_{4h} . ويبين الشكل 10-12 محاور الليجندات في المعقدات المستوية المربعة، حيث يتجه محور y لليجاندا نحو الفلز. ويصنع المحوران x ، z زاوية متعامدة مع محور y . تستعمل مدارات الليجندات من مجموعة p_y في عمل روابط σ . وخلافاً للمعقدات الثمانية الأوجه، هنالك مجموعتان من المدارات القادرة على عمل روابط π : الأولى موازية (p_x أو $\pi_{||}$) للمستوى الجزيئي، والثانية متعامدة (p_z أو π_{\perp}) مع المستوى الجزيئي. وبأخذ كل مجموعة على حدة، وتطبيق تقنيات الفصل الرابع، يمكننا إيجاد التمثيلات المختزلة التي تتسجم مع التماثلات المختلفة كما في الجدول 10-9.

تشارك مدارات فلزات الصف الأول الانتقالية في روابط σ مع الليجندات إذا كانت فصوص هذه المدارات في اتجاه x ، y و z : $3d_{x^2-y^2}$ ، $4p_x$ ، $4p_y$ ، و $4p_z$ مع مساهمة قليلة من مدارات $3d_{z^2}$ ، و $4s$ الأقل اتجاهًا. وإذا تجاهلنا المدارات الأخرى لوهلة، فإنه يمكن عمل رسم توضيحي لمستويات الطاقة لروابط σ في المعقدات المستوية المربعة (الشكل 10-13). ويتبين من مقارنة الشكل 10-5 مع الشكل 10-13 أن رسم مستويات طاقة المعقدات المستوية المربعة أكثر تعقيداً من رسم مستويات طاقة المعقدات ثمانية الأوجه؛ لأن المستوى المربع أقل تماثلاً، مما يؤدي إلى عدد أقل من مستويات الطاقة المتساوية منه في حالة ثماني الأوجه. يؤدي التماثل D_{4h} إلى انقسام مدارات d إلى ثلاثة تمثيلات أحادية (a_{1g} ، b_{1g} ، b_{2g} للمدارات d_{z^2} ، $d_{x^2-y^2}$ ، d_{xy} على التوالي) وتمثيل e_g لزوج مدارات d_{xz} ، d_{yz} المتساوية في الطاقة. ولا يتوافق تماثل مدارات b_{2g} مع مدارات الليجندات، مما يبقي هذه المدارات كمدارات غير رابط (في ربط σ). ويكون الفرق بين مدارات غير رابطة هذه ومدارات نايبذ للارتباط a_{1g} مساوياً لقيمة Δ .



الشكل 10-12 اتجاه مدارات المستوى المربع.

تمرين 10-7

اشتق التمثيلات المختزلة لربط المعقد المستوي المربع، ثم بين أن التمثيلات غير المختزلة هي تلك المبينة في الجدول 10-9.

الجدول 9-10
تمثيلات مدارات المستوى المربع وتمائلها

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		$x^2 - y^2$
B_{1g}	1	-1	1	1	1	1	-1	1	1	-1		xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0		z
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	(x, y)	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
B_{1u}	1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1		
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0		

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
Γ_{p_x}	4	0	0	-2	-2	0	0	4	-2	0	p_x	
Γ_{p_y}	4	0	0	2	2	0	0	4	2	0	p_y	
Γ_{p_z}	4	0	0	-2	-2	0	0	-4	2	0	p_z	

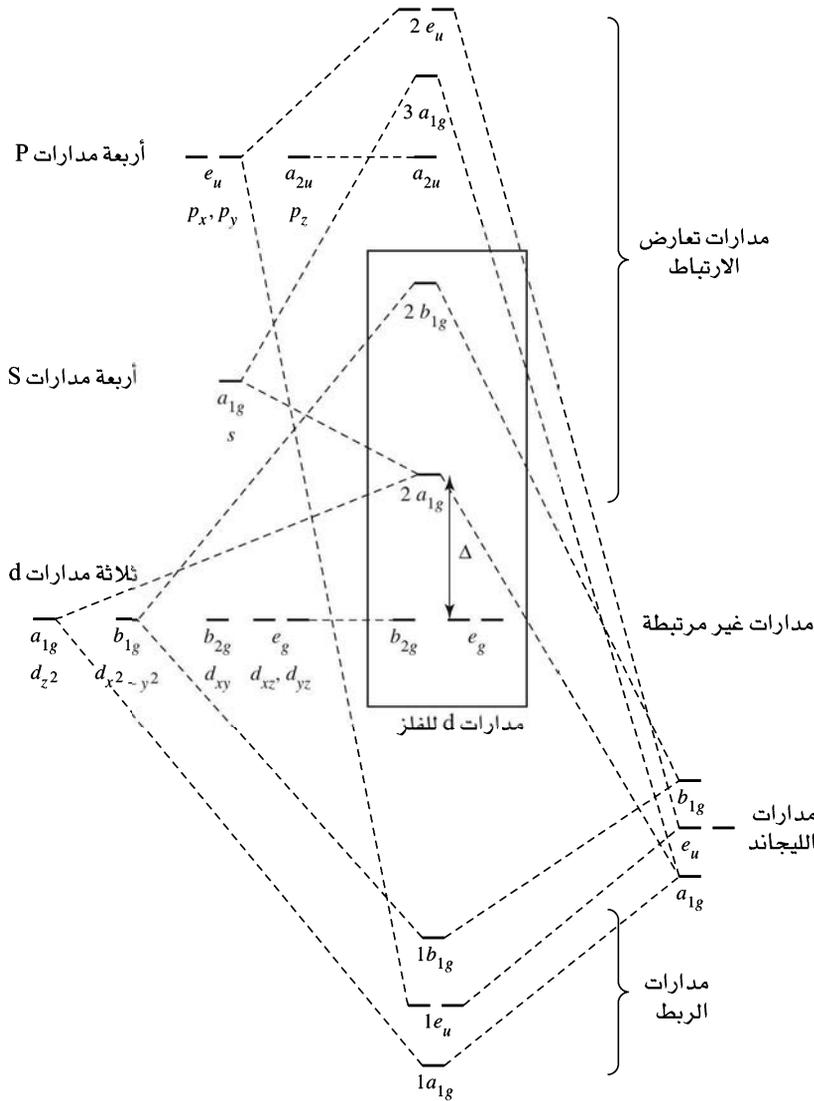
$\Gamma_{p_y} = A_{1g} + B_{1g} + E_u$	(σ)	مدارات متقابلة على الذرة المركزية $s, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, (p_x, p_y)$
$\Gamma_{p_x} = A_{2g} + B_{2g} + E_u$	(\parallel)	مدارات متقابلة على الذرة المركزية $d_{xy}, (p_x, p_y)$
$\Gamma_{p_z} = A_{2u} + B_{2u} + E_g$	(\perp)	مدارات متقابلة على الذرة المركزية $p_z, (d_{xz}, d_{yz})$

الربط π

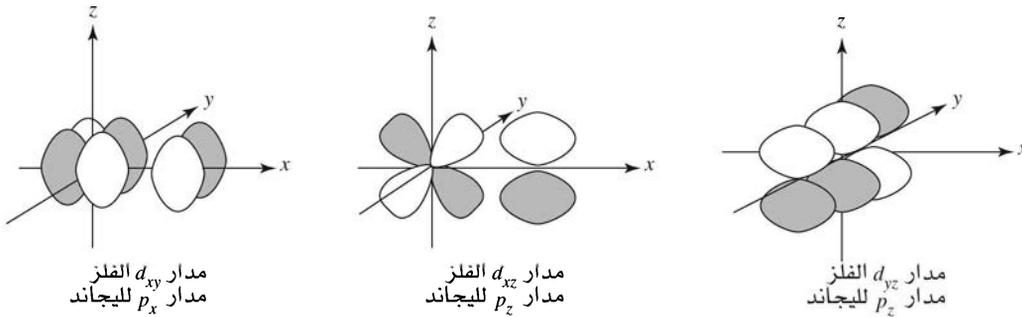
يبين الجدول 9-10 مدارات ربط π في المعقدات المستوية المربعة. يتوافق مدار d_{xy} (b_{2g}) للفلز مع مدارات p_x (π_1) للليجانده، وتتوافق مدارات d_{yz} و d_{xz} (e_g) للفلز مع مدارات p_z (π_2) للليجانده (الشكل 10-14). ومن الملاحظ أن مدار b_{2g} يقع في سطح المعقد، أما مدارا e_g فيقعان فوق المستوى وتحتيه. ويحوي مدارا p_y و p_z للفلز التماثل المناسب لتكوين روابط π ، ولكنهما لا يتداخلان بشكل جيد مع مدارات الليجانده. ويبين الشكل 10-15 الربط في المعقد $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$.

يمكن فهم الشكل 10-15 المعقد إذا درس كل جزء منه على حدة. يرمز لمدارات الليجانده π و π^* الموازية لمستوى المعقد (على محور x) بالرمز \parallel ، والمتعامدة مع المستوى (على محور z) بالرمز \perp . ويمكن تمييز المدارات الجزيئية كمجموعات داخل مربعات في الشكل 10-15. تحتوي المجموعة الأولى التي لها أقل طاقة على مدارات ربط σ (المبينة في الشكل 10-13)، وتعبأ بثمانية إلكترونات من الليجانده. وتتكون المجموعة الثانية الأعلى من ثمانية مدارات لليجانده π القادرة على منح الإلكترونات مثل أزواج الإلكترونات المنفردة في أيونات الهاليدات، و CN^- . ويكون تأثير هذه المدارات في مدارات الفلز ضعيفاً، ولكنه يقلل من فرق الطاقة بين مدارات المجموعة الثالثة. تتكون مدارات المجموعة الثالثة بشكل رئيس من مدارات d للفلز المعدلة نتيجة تأثيرها بمدارات الليجانده. ويعتمد ترتيب هذه المدارات الجزيئية على طريقة الحساب¹⁵. أما الترتيب المبين في الشكل 10-15 فهو نتيجة استخدام التصحيحات النسبية في الحساب. وعلى كل حال، فهناك إجماع على أن سطح طاقة مدارات b_{2g} ، و e_g ، و a_{1g} منخفض، والفرق في الطاقة بين هذه المدارات قليل ($1000-12,600\text{cm}^{-1}$)، وأن سطح طاقة مدار b_{1g} أعلى كثيراً

¹⁵T. Ziegler, J. K. Nagle, J. G. Snijders, and E. J. Baerends, J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 5631, and the references cited therein.

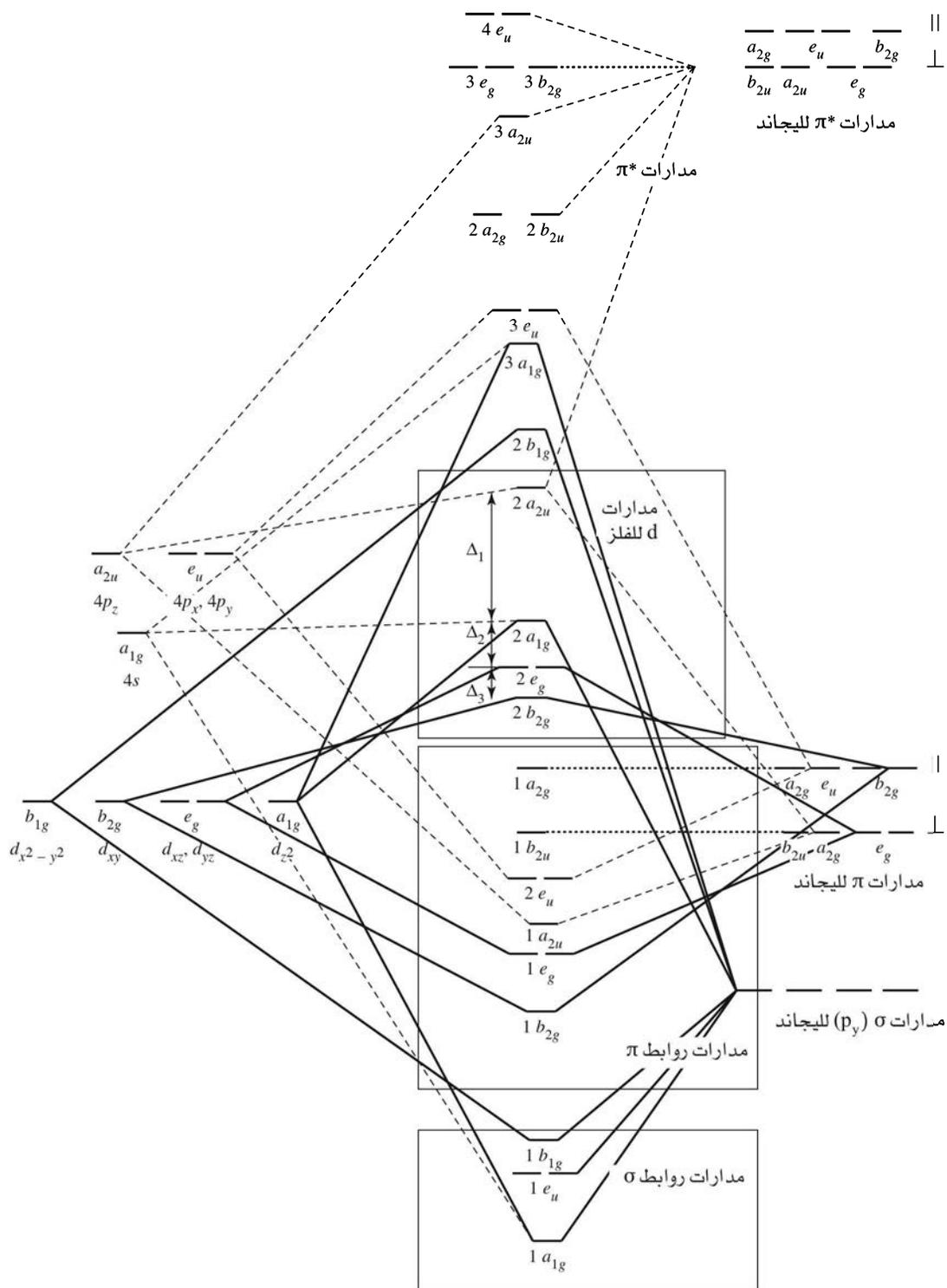


الشكل 10-13 مدارات D_{4h} الجزيئية
 (Adapted from T. A. Albright, J. K. Burdett, and M.-Y. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1985, p. 296. © 1985, John Wiley & Sons, Inc. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)



الشكل 10-14 مدارات الربط π في مركبات D_{4h}

($20,000-30,000\text{cm}^{-1}$). وقد ذكر أن طاقة مدار b_{1g} أعلى من طاقة مدار a_{2u} (المكون بشكل أساسي من مدارات p_z للفلز) في المعقد $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$. وليس لطاقة المدارات الأخرى الأهمية الكبرى إلا في حالة دراسة حالة التهيج. لذا فإنها لن تُناقش أكثر من ذلك.



الشكل 10-15 مدارات D_{4h} الجزيئية، وتشمل مدارات π . حُدد التأثير بمدارات d للفلز بخط غليظ، في حين حُدد التأثير بمدارات s، و p للفلز بخط شرط، أما مدارات غير رابطة فحددت بخط نقطي.

تُعبأ مجموعة المدارات الجزيئية الأولى (التي تكون روابط σ) بثمانية إلكترونات من الليجندات. أمأ مجموعة المدارات الجزيئية الثانية (التي تكون روابط π ، أو تبقى مدارات غير رابطة) فتعبأ بستة عشر إلكترونأ من الليجندات. في حين تعبأ مجموعة المدارات الجزيئية الثالثة بالإلكترونات الفلز. تمتلك معقدات Pt^{2+} و Ni^{2+} ثمانية إلكترونات في مدارات d للفلز، ويكون الفرق في الطاقة بين ($2a_{2g}$) LUMO ومدارات المجموعة الثالثة الأخرى (الشكل 10-15) كبيرأ، مما يؤدي إلى معقدات ديامغناطيسية. وتؤدي مدارات π^* لليجاند إلى زيادة الفرق بين هذه المدارات. فعلى سبيل المثال؛ يبلغ الفرق بين $2e_g$ و $2a_{1g}$ حوالي 6000cm^{-1} ، والفرق بين $2a_{1g}$ و $2a_{2g}$ حوالي $23,500\text{cm}^{-1}$ في معقد $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ الذي لا يحتوي على مدارات π^* . ومن جهة أخرى تبلغ هذه الفروق $12,600\text{cm}^{-1}$ وأكثر من $30,000\text{cm}^{-1}$ في معقد $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$.¹⁶

ويرمز إلى فرق الطاقة بين مدارات المجموعة الثالثة Δ_1 ، Δ_2 ، و Δ_3 من الأعلى طاقة إلى الأقل طاقة (الشكل 10-15). وتتأثر طاقة مدارات b_{2g} و e_g بطبيعة الليجاند؛ لأن هذه المدارات هي مدارات π . ومن الملاحظ أن قيمة Δ_1 (ترتبط مع Δ_0) أكبر بكثير من قيمة Δ_2 و Δ_3 وكذلك أكبر من طاقة التزاوج Π . وهذا يعني أن مدارات b_{1g} و a_{2g} الأقل طاقة تبقى فارغة في معقدات أيونات الفلزات التي لها إلكترونات d أقل من 9.

10-3-6 المعقدات رباعية الأوجه

الربط σ

يبين الشكل 10-16 محاور مدارات الليجندات في المعقدات الرباعية الأوجه التي تؤدي إلى النتائج في الجدول 10-10 اعتمادأ على مبادئ التماثل. ويضم التمثيل المختزل للربط σ تمثيلين غير مختزلين A_1 و T_2 ، مما يؤدي إلى أربعة مدارات جزيئية. وبالمقارنة مع المعقدات الثمانية الأوجه، فإن مستويات طاقة المدارات الجزيئية للمعقدات الرباعية الأوجه مقلوبة، بحيث إن e هي مدارات رابطة، و t_2 هي مدارات غير رابطة ونابذ للارتباط. والمهم هو، أن الفرق في طاقة انقسام (Δ_1) مدارات المعقدات الرباعية الأوجه أقل من طاقة انقسام (Δ_0) مدارات المعقدات الثمانية الأوجه $\Delta_1 = \frac{4}{9}\Delta_0$ (الشكل 10-17).

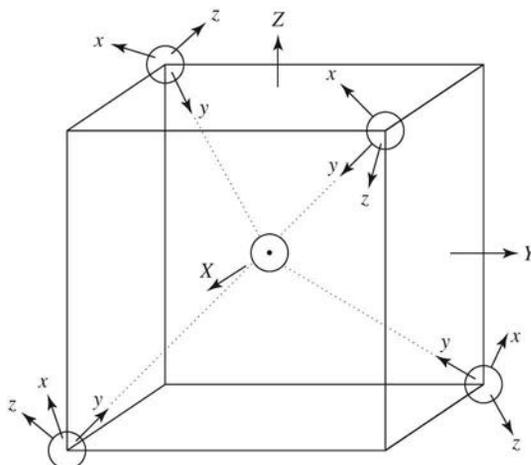
الربط π

إن تصور مدارات π هو أكثر تعقيدأ. ولكن إذا افترضنا أن محور y لمدارات الليجندات موجه نحو محور الربط، وتم ترتيب محاور x و z بحيث تعمل عملية C_2 بشكل صحيح، فإنه يتم الحصول على النتائج المبينة في الجدول 10-10. ويضم التمثيل المختزل لربط π التمثيلات غير المختزلة E ، T_1 ، و T_2 . ولا يتوافق تماثل T_1 مع مدارات الفلز، في حين يتوافق تماثل E مع مدارات d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$ للفلز، وأما تماثل T_2 فيتوافق مع مدارات d_{xy} و d_{xz} و d_{yz} للفلز. يقلل التأثير المتبادل بين مدارات E و T_2 لليجندات مع مدارات الفلز من طاقة مدارات الربط الجزيئية، ويزيد من طاقة مدارات نابذ للارتباط الجزيئية، مما يؤدي إلى زيادة كلية في Δ_1 . وتصيح الأمور معقدة أكثر عندما تتوافر مدارات رابطة ونابذ للارتباط في الليجاند كما في الليجندين CO و CN^- . ويبين الشكل 10-18 المدارات الجزيئية

الجدول 10-10

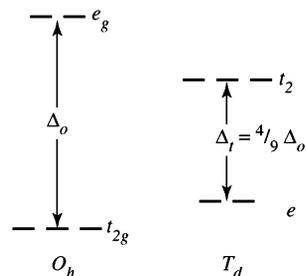
تمثيلات مدارات رباعية الأوجه.

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	-1	1	-1		
E	2	-1	2	0		$(2x^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	(x, y, z)	(xy, yz, xz)
Γ_σ	4	1	0	0		$A_1 + T_2$
Γ_π	8	-1	0	0		$E + T_1 + T_2$

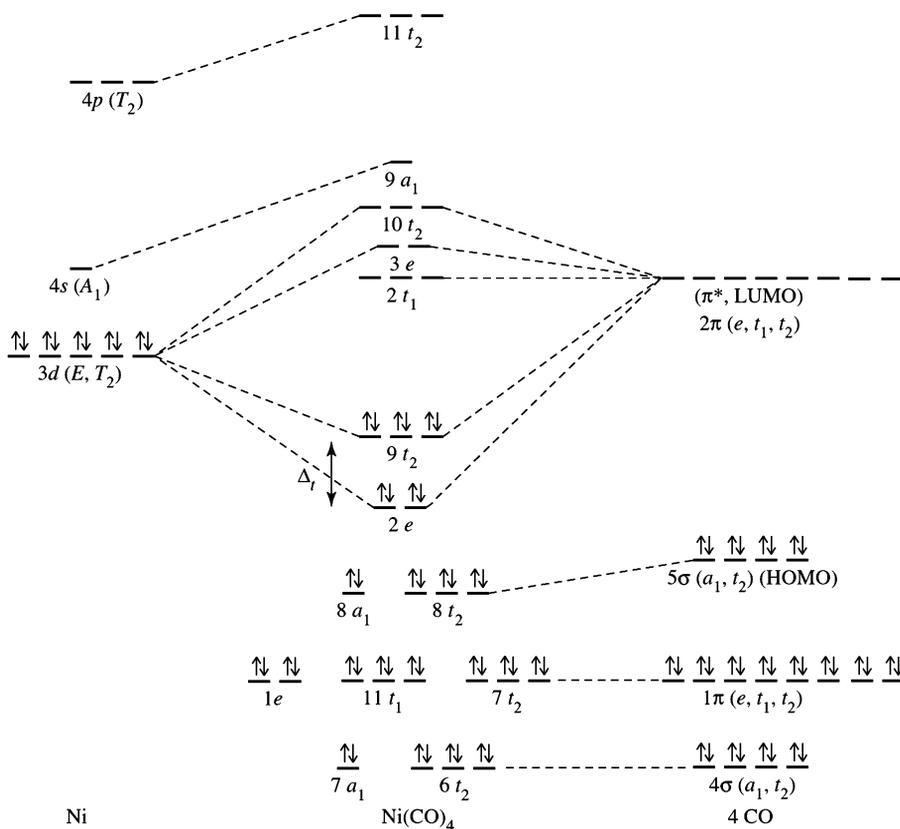


الشكل 16-10 اتجاه مدارات رباعي الأوجه.

للمعقد $\text{Ni}(\text{CO})_4$ الذي يكون فيه تأثير مدارات π ، و σ في بعضها بعضاً قليلاً. ويمكن وصف معظم الربط π على أنه من النوع الذي تمنح فيه الإلكترونات من الفلز إلى الليجاند. أما في حالة معقدات الفلزات ذات مدارات d غير الممتلئة، فإن الربط σ يكون أكثر أهمية من الربط π ، مما يدفع بمدارات a_1 ، و t_2 إلى مستويات طاقة أقل، ومدارات $4s$ ، و $4p$ إلى مستويات طاقة أعلى.



الشكل 17-10 انقسام مدارات ثماني الأوجه ورباعي الأوجه.



Ni

$\text{Ni}(\text{CO})_4$

4 CO

الشكل 18-10 المدارات الجزيئية للمعقد رباعي الأوجه $\text{Ni}(\text{CO})_4$. المرجع:

C. W. Bauschlicher, Jr., and P. S. Bagus, *J. Chem. Phys.*, **1984**, *81*, 5889, argue that there is almost no σ bonding from the $4s$ and $4p$ orbitals of Ni, and that the d^{10} configuration is the best starting place for the calculations, as shown here. G. Cooper, K. H. Sze, and C. E. Brion, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 5051, include the metal $4s$ as a significant part of σ bonding, but with essentially the same net result in molecular orbitals.

4-10

الاندماج الزاوي

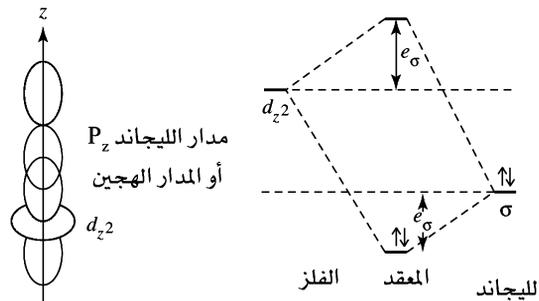
مع أن نظرية مجال الليجاند تتضمن وصفاً لتكوين مدارات الروابط، إلا أنها تعاني من مشكلتين: الأولى: أن التغير في طاقة المدارات لا يستفاد منه بشكل جيد. والثانية: أن تطبيق نظرية مجال الليجاند على المعقدات التي لها تماثل مختلف عن ثماني الأوجه ومستوى مربع ورباعي الأوجه عملية صعبة جداً. وقد تم اقتراح نظرية أكثر مرونة للتعامل مع المعقدات ذات الأشكال المختلفة وهي نظرية الاندماج الزاوي^{17,18}. وتقدر هذه النظرية قوة التفاعل بين مدارات الليجاند ومدارات d للفلز بالاعتماد على التداخل بينها، ثم تجمع قيم مدارات الليجاند ومدارات d جميعها لتعطي فهماً كاملاً للموضوع. تأخذ نظرية الاندماج الزاوي الربط σ ، و π بعين الاعتبار. وكذلك يمكن تطبيقها على العديد من المعقدات التي لها أعداد تناسق وأشكال مختلفة والتي تمت دراستها سابقاً. وقد سميت نظرية الاندماج الزاوي بهذا الاسم؛ لأن التداخل يعتمد بشكل كبير على زوايا مدارات الفلز، والزاوية التي تقترب بها الليجاند من الفلز.

تُحدد طاقة مدار d للفلز في المعقد باستخدام نظرية الاندماج الزاوي من خلال جمع تأثيرات الليجاندات في هذا المدار. تؤثر بعض الليجاندات بشكل قوي في مدار d معين، ويؤثر الآخر بشكل أضعف، في حين لا يؤثر بعضها مطلقاً. يعتمد ذلك كله على الزاوية التي تقترب بها الليجاند من الفلز. ويؤخذ الربط σ ، و π بعين الاعتبار عند تحديد طاقة مدار d النهائية. وعند تطبيق نظرية الاندماج الزاوي على مدارات d الخمسة، فإنه يمكن الوصول إلى توزيع طاقة نهائي للبناء التناسقي حول الفلز.

1-4-10 ليجنادات تمنح إلكترونات من خلال ربط σ (ليجنادات σ مانحة)

يبين الشكل 10-19 تفاعل σ الأقوى بين مدار d_{z^2} للفلز؛ ومدار p لليجاند (أو مدار مهجن لليجاند له التماثل نفسه). وتحدد قوة التفاعلات الأخرى من نوع σ نسبةً إلى هذا التأثير المرجعي. ينتج من تفاعل مدار d_{z^2} للفلز مع مدار p لليجاند مدار ربط، ومدار نابذ للارتباط. يتكون مدار الربط بشكل أساسي من مدار الليجاند، أما مدار نابذ للارتباط فيتكون من مدار الفلز. ومع أن زيادة طاقة مدار نابذ للارتباط نسبةً إلى طاقة مدار d_{z^2} وانخفاض طاقة مدار الربط نسبةً إلى طاقة مدار الليجاند غير متساويتين، إلا أنه وبوصفه نوعاً من التقريب، يمكن افتراض أن الزيادة والانخفاض تساوي e_σ (الشكل 10-19).

تنتج تغيرات مشابهة في طاقة المدارات من تأثير مدارات d للفلز بمدارات الليجاند. وتعتمد قيمة هذا التأثير على موقع الليجاند، وعلى أي من مدارات d تحت الدراسة. ويبين الجدول 10-11 نتائج قيم التأثير بين مدارات d للفلز مع مدارات الليجاند التي تعتمد قيمها على مواقعها (زوايا) المختلفة حول مدارات d ، وعلى ذلك المدار. إن حساب هذه القيم (بوحدة e_σ) هو خارج نطاق هذا الكتاب، ولكن يجب على القارئ أن يبرر هذه القيم بشكل وصفي من خلال مقارنة مقدار ائتلاف المدارات.

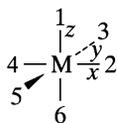


الشكل 10-19 تأثيرات σ في الاندماج الزاوي.

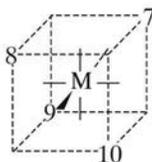
¹⁷E. Larsen and G. N. La Mar, J. Chem. Educ., 1974, 51, 633. (Note: There are misprints on pp. 635 and 636.)

¹⁸J. K. Burdett, Molecular Shapes, Wiley-Interscience, New York, 1980.

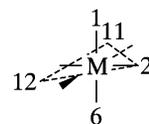
الجدول 11-10 قيم الاندماج الزاوي. تأثيرات σ



وضع الثماني الأوجه



أوضاع الرباعي الأوجه



أوضاع الهرم المنشور الثلاثي الأوجه

تفاعلات σ (جميعها بوحدات $e\sigma$)
مدار d للفلز

الأوضاع	الشكل	CN	yz	xz	xy	$x^2 - y^2$	z^2	وضع الليجاند
1, 6	خطي	2	0	0	0	0	1	1
2, 11, 12	مثلثي الشكل	3	0	0	0	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	2
1, 3, 5	شكل T	3	0	0	0	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	3
7, 8, 9, 10	رباعي الأوجه	4	0	0	0	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	4
2, 3, 4, 5	مربع مستو	4	0	0	0	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	5
1, 2, 6, 11, 12	هرم منشور ثلاثي الأوجه	5	0	0	0	0	1	6
1, 2, 3, 4, 5	الهرم المربع القاعدة	5	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0	0	7
1, 2, 3, 4, 5, 6	ثماني الأوجه	6	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0	0	8
			$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0	0	9
			$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0	0	10
			0	0	$\frac{9}{16}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{1}{4}$	11
			0	0	$\frac{9}{16}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{1}{4}$	12

ويمكن توضيح نظرية الاندماج الزاوي من خلال المثال التالي على معقد ثماني الأوجه الأكثر شيوعاً.

مثال:

المعقد الثماني الأوجه $[M(NH_3)_6]^{n+}$ ، حيث لا تمتلك ليجاند NH_3 مدارات π . لذا يقتصر التأثير بين مدارات الفلز والليجندات على الربط σ . يمكن اعتبار أن زوج الإلكترونات المنفرد على ذرة النيتروجين في الأمونيا موجود في مدار p_z ، وأن مدارات p الأخرى مشغولة بالارتباط مع ذرات الهيدروجين (انظر الشكل 5-31).

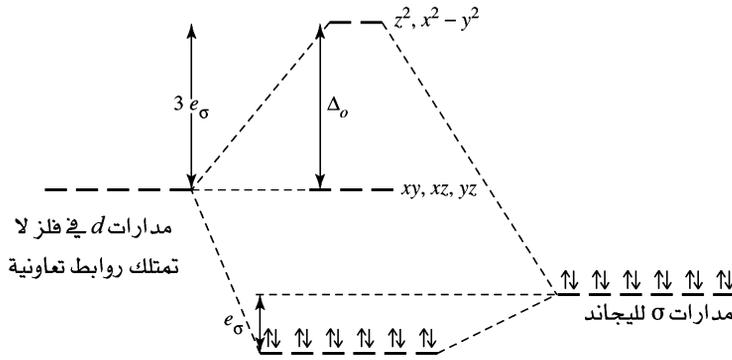
يمكن حساب طاقة مدار d معين من خلال جمع الأرقام الموجودة في ذلك العمود في الجدول 10 - 11 والتي تخص هذا المدار، مع الأخذ بعين الاعتبار مواقع الليجندات حول الفلز (الشكل أو البناء). وكذلك يمكن حساب طاقة ليجاند من خلال جمع الأرقام الموجودة لها في الجدول أفقياً.

مدار d_{z^2} للفلز: تتأثر الليجندات في الموقعين 1، و 6 (على محور z) بقوة بمدار d_{z^2} بقيمة (e_0) . أما الليجندات في المواقع 2، و 3، و 4، و 5 فتتأثر بشكل أضعف، بقيمة $e_0 \frac{1}{4}$. وبالمحصلة تزداد طاقة المدار d_{z^2} بقيمة تساوي هذه القيم (التأثيرات) وتساوي $3e_0$.

مدار $d_{x^2-y^2}$ للفلز: لا تتأثر الليجندات في الموقعين 1، و 6 بهذا المدار. أما الليجندات في المواقع 2، و 3، و 4، و 5 فتتأثر بقيمة $e_0 \frac{3}{4}$. وبالمحصلة تزداد طاقة المدار $d_{x^2-y^2}$ بحاصل جمع هذه القيم (الجدول 10 - 11) عمودياً، وبمجموع كلي $3e_0$.

مدارات d_{yz} ، d_{xz} ، d_{xy} للفلز: لا تتأثر هذه المدارات بأي من مدارات الليجندات من خلال الربط σ . لذا تبقى طاقة هذه المدارات كما هي.

مدارات الليجندات: تتأثر الليجندات في الموقعين 1، و 6 بقوة بمدار d_{z^2} للفلز، وتخفض طاقتها بمقدار (e_0) .



الشكل 10-20 طاقات مدارات d في المعقد الثماني الأوجه: الليجندات المانحة لروابط $\Delta_o = 3e_g$ وكذلك تساهم مدارات الفلز p, s في مدارات الروابط الجزيئية.

ولكن، لا تتأثر هذه الليجندات بمدارات d الأخرى. تنخفض طاقة الليجندات في المواقع 2، 3، 4، 5 بقيمة $\frac{1}{4}e_g$ نتيجة التأثير مع مدار d_{z^2} ، وبقيمة $\frac{3}{4}e_g$ نتيجة التأثير مع مدار $d_{x^2-y^2}$. وأخيراً فإن كل مدار ليجاند (في كل موقع 1-6) ينخفض بقيمة e_g التي تنتج من جمع قيم التأثير بمدارات الفلز الموجودة في الجدول 10-11 أفقياً لكل ليجاند على حدة.

ينتج الرسم المبين في الشكل 10 - 20 من تطبيق حسابات نظرية الاندماج الزاوي على معقد ثماني الأوجه، وهو يشبه الرسم الناتج من تطبيق نظرية مجال الليجاند؛ لأن النظريتين تصفان كيفية استقرار المعقد كما يلي: تزداد طاقة مدارين من مدارات d للفلز، في حين تبقى طاقة ثلاثة مدارات كما هي. وتنخفض طاقة مدارات الليجندات التي تعبأ بالكترونات الليجندات لتكوين روابط σ بين الليجندات والفلز. أما طاقة الاستقرار فتساوي $12e_g$ ، في حين تساوي طاقة عدم الاستقرار $3e_g$ لكل إلكترون يُعبأ في سطح e_g الأعلى طاقة.

وقد بيّنا سابقاً في الشكل 10-5 رسم المدارات الجزيئية MO الذي يشمل مدارات s، p و للفلز، ومدارات نابذ للارتباط الأربعة الإضافية. وليس هنالك أمثلة على معقدات لها إلكترونات في مدارات نابذ للارتباط الناتجة من مدارات s، p. وكذلك فإن طاقة مدارات نابذ للارتباط هذه عالية، وليست مهمة في وصف أطيف المعقدات. لذا فلن نتناقص أكثر من ذلك.

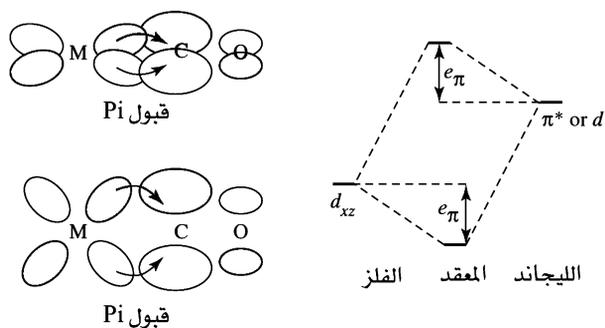
تمرين 8-10

احسب طاقة مدارات d لفلز في معقد ML_4 رباعي الأوجه باستخدام نظرية الاندماج الزاوي، حيث L هي ليجاند قادرة على الربط من نوع σ فقط. من خلال القيم المحسوبة، قارن بين قيمتي Δ_o و Δ_o .

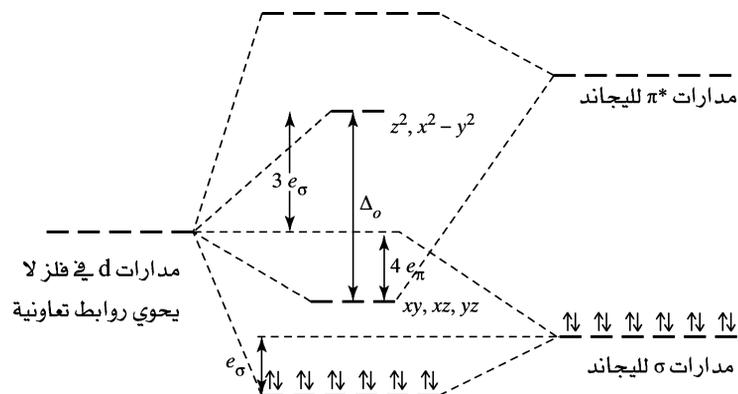
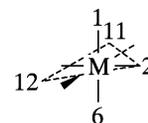
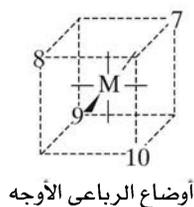
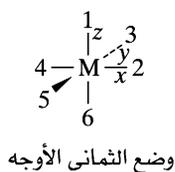
10-4-2 ليجندات تقبل إلكترونات من خلال ربط π (ليجندات π مستقبلية)

تمتلك الليجندات CO، و CN^- ، و PR_3 (phosphines) القدرة على التأثير مع مدارات d للفلز من نوع π ، وتصنف هذه الليجندات كليجندات π قابلة للإلكترونات. ويعدّ التأثير من نوع π أقوى ما يمكن بين مدارات d_{xz} للفلز، ومدارات π^* للليجاند (الشكل 10-21). وتنتج مدارات ربط جزيئية لها طاقة أقل من طاقة مدارات d للفلز بمقدار e_π ، ومدارات نابذ للارتباط جزيئية لها طاقة أكبر من طاقة مدارات π^* للليجاند بمقدار e_π . وتعبأ إلكترونات d في مدارات الربط الجزيئية، مما يؤدي إلى تغير صافي في الطاقة يساوي $-4e_\pi$ لكل إلكترون (الشكل 10-22)

وتأخذ e_π قيماً أقل من قيم e_g ؛ لأن الائتلاف في الربط π أقل من الائتلاف في الربط σ . وتعتمد قيمة تأثير π على مدى ائتلاف المدارات. ويبين الجدول 10 - 12 قيم e_π لليجندات لها مواقع مشابهة لتلك الموجودة في الجدول 10-11، أي لها الزوايا نفسها.

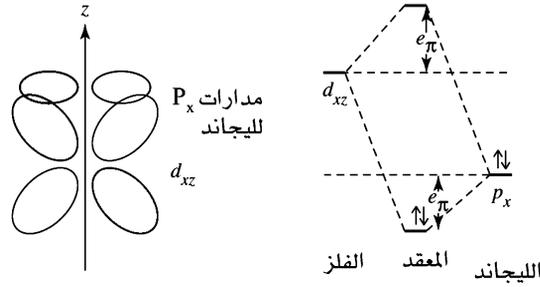
الشكل 10-21 تأثيرات π المستقبلية.

الشكل 10-22 طاقة مدارات d في المعقدات الثمانية الأوجه الناتجة من ليجندات σ مانحة و π مستقبلية وكذلك تساهم مدارات s، p والفلز في المدارات الجزيئية.

الجدول 10-12 قيم التداخل. تأثيرات π 

تفاعلات d (جميعها بوحدات e_π) مدار d للفلز

الأوضاع	الشكل	CN	yz	xz	xy	$x^2 - y^2$	z^2	وضع الليجاندا
1, 6	خطي	2	1	1	0	0	0	1
2, 11, 12	مثلثي الشكل	3	0	1	1	0	0	2
1, 3, 5	شكل T	3	1	0	1	0	0	3
7, 8, 9, 10	رباعي الأوجه	4	0	1	1	0	0	4
2, 3, 4, 5	مربع مستوي	4	1	0	1	0	0	5
1, 2, 6, 11, 12	هرم منشور ثلاثي الأوجه	5	1	1	0	0	0	6
1, 2, 3, 4, 5	الهرم مربع القاعدة	5	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	7
1, 2, 3, 4, 5, 6	ثمانى الأوجه	6	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	8
			$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	9
			$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	10
			$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	11
			$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	12



الشكل 10-23 تأثيرات π مانحة

مثال:

المعقد $[M(CN)_6]^{n-}$. بالاعتماد على الجدول 10 - 12، تنخفض طاقة المدارات d_{yz} ، d_{xz} ، d_{xy} و d_{yz} بقيمة $4e_{\pi}$ لكل منها. وتزداد طاقة مدارات الليجاندا في المواقع جميعها بقيمة $2e_{\pi}$ لكل منها. ويبين الشكل 10-22 النتائج النهائية لاعتبار التفاعل من نوع σ ، و π في المعقد الثماني الأوجه الذي يحتوي على ليجاندا قادرة على منح إلكترونات من خلال الرابطة σ ، وقبول الإلكترونات من خلال الرابطة π (ليجاندا σ مانحة، و π مستقبلية). ويتبين من هذا الشكل أن صافي قيمة انقسام تساوي $\Delta_o = 3e_{\sigma} + 4e_{\pi}$.

10-4-3 ليجاندا تمنح إلكترونات من خلال رابطة π (ليجاندا π مانحة)

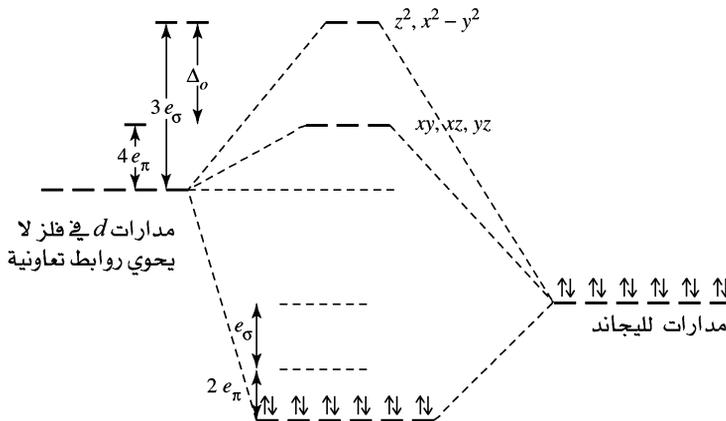
إن تأثير مدارات p ، d ، و π^* الممتلئة بالإلكترونات لليجاندا بمدارات d للفلز مشابه لذلك في ليجاندا π المستقبلية. لذا تتعامل نظرية الاندماج الزاوي مع ليجاندا π المانحة بصورة مشابهة لتلك التي تتعامل بها النظرية مع ليجاندا π المستقبلية، مع عكس إشارة قيم التغير في الطاقة (الشكل 10-23). تزداد طاقة مدارات d للفلز، وتنخفض طاقة مدارات π لليجاندا نتيجة التأثير بين الليجاندا والفلز (الشكل 10 - 24).

مثال:

المعقد $[MX_6]^{n-}$ حيث X هي ليجاندا هاليد قادرة على منح الإلكترونات عبر مدارات p_y (رابطة σ). وكذلك فإن الليجاندا X تمتلك مدارات p_x ، و p_y القادرة على منح كثافة إلكترونية إضافية إلى الفلز (رابطة π). لذا فإن الليجاندا X هي ليجاندا σ مانحة، و π مانحة.

مدارات d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$: لا يتأثر هذان المداران بالليجاندا من خلال رابطة π . لذا لا يظهر تأثير مدارات π لليجاندا في طاقة هذين المدارين؛ وذلك لأنه ليس لهما الاتجاه الصحيح.

مدارات d_{xy} ، d_{xz} ، d_{yz} : يتأثر كل مدار من هذه المدارات مع الليجاندا في المواقع 2، 3، 4، و 5 بقيمة $1e_{\pi}$ لكل ليجاندا. ومن هنا تزداد طاقة كل من المدارات d_{xy} ، d_{xz} ، و d_{yz} بقيمة $4e_{\pi}$ (ناتج جمع القيم في الجدول 10-12).



الشكل 10-24 طاقة مدارات d في المعقدات الثمانية الأوجه الناتجة من ليجاندا σ مانحة، و π مانحة ليجاندا σ ، وكذلك تساهم مدارات s ، و p للفلز في المدارات الجزيئية.

عمودياً). ويبين الشكل 10-24 تأثير الليجندات المانحة من خلال ربط σ ، و π على طاقة مدارات d للفلز.

تمرين 10-9

احسب طاقة مدارات d للفلز في معقد MX_4 رباعي الأوجه باستخدام نظرية الاندماج الزاوي حيث X هي ليجاند مانحة من خلال ربط σ ، و π .

وبشكل عام تزيد ليجندات π المستقبلية للإلكترونات من قيم Δ_0 . أما في الليجندات التي لها خواص π مستقبلية ومانحة مثل CN^- ، و CO ، فإن الخواص المستقبلية تكون هي السائدة.

تمرين 10-10

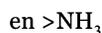
احسب طاقة مدارات d باستخدام نظرية الاندماج الزاوي للمعقدات المستوية المربعة:

(أ) إذا أخذ الربط σ بعين الاعتبار فقط.

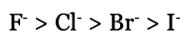
(ب) إذا أخذ تأثير مانح σ ومستقبل π بعين الاعتبار.

4-4-10 أنواع الليجندات والسلسلة الكيميائية المطيافية. Spectrochemical series

تُصنف الليجندات بناءً على قدرتها على استقبال الإلكترونات أو منحها. فعلى سبيل المثال، تصنف الأمونيا على أنها ليجاند σ مانحة؛ لأنها لا تمتلك مدارات ذات تماثل مناسب لربط π . ويمكن وصف الربط في معقدات هذه الليجندات ببساطة باستخدام مدارات σ كما في الشكل 10-4. وتعتمد قيمة طاقة الانقسام Δ على طاقة مدارات الفلز، والليجاند، ومقدار ائتلاف هذه المدارات. ويكون تأثير ليجاند Ethylenediamine أكبر من تأثير ليجاند الأمونيا، مما يؤدي إلى قيم أكبر لطاقة الانقسام Δ ، حيث ينسجم هذا الترتيب مع قاعدية هذه الليجندات:

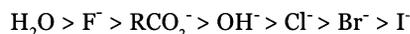


وترتب الهاليدات بناءً على قوة تأثير مجالها كما يلي:



وينسجم هذا الترتيب أيضاً مع قاعدية هذه الليجندات.

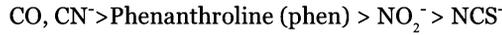
تُصنف الليجندات التي تمتلك مدارات p ممتلئة بالإلكترونات كليجندات π مانحة. تمنح هذه الليجندات الإلكترونات إلى الفلز من خلال الربط π . وكما بينا في البند 10-4-3 فإن التأثير بين ليجاند π المانحة والفلز يؤدي إلى نقصان قيمة Δ . وبناءً على ذلك، فإن معظم معقدات الهاليدات لها توزيع إلكتروني عالي المغزل. ومن الأمثلة الأخرى على ليجندات π المانحة وهي ليجندات σ مانحة أيضاً: H_2O ، OH^- ، RCO_2^- ، ويمكن دمجها في سلسلة على الترتيب التالي:



وقد تم وضع ليجاند OH^- تحت H_2O لأن OH^- أكثر قدرةً على منح الإلكترونات من H_2O من خلال الربط π .

وعندما تمتلك الليجندات مدارات π^* ، أو d فارغة من الإلكترونات، فإنها تكون قادرة على عمل ربط π

إرجاعي مع الفلز. وتصنف هذه الليجندات كليجندات π مستقبلية. ويؤدي هذا النوع من ربط π الإرجاعي إلى زيادة قيم Δ . ومن الأمثلة على هذه الليجندات ذات المجال القوي (على الترتيب بحسب قوتها):



ويمكن دمج الليجندات جميعها في ترتيب واحد يسمى السلسلة الكيميائية المطيافية:



منخفض المغزل	عالي المغزل
مجال ليجاند قوي	مجال ليجاند ضعيف
قيمة Δ كبيرة	قيمة Δ قليلة
ليجندات π مستقبلية	ليجندات σ مانحة

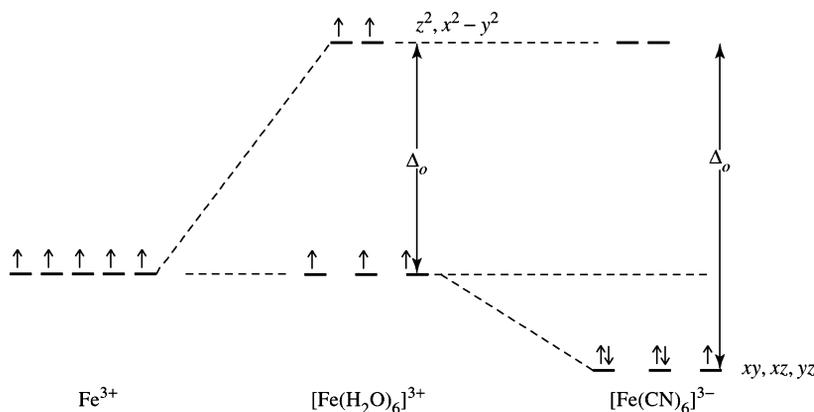
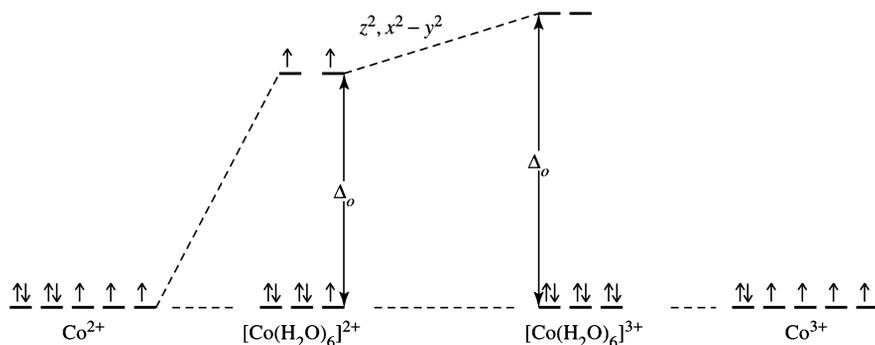
ومن الملاحظ أن مجال ليجاند NCS^- ، أضعف من مجال ليجاند NH_3 مع أن الأولى هي ليجاند π مستقبلية. ويمكن وضع الكثير من الليجندات ضمن هذه السلسلة، ولكنه أمر ليس ذا جدوى كبيرة؛ لأن تأثير الليجاند يعتمد على عوامل أخرى، مثل شحنة أيون الفلز والليجندات الأخرى الموجودة في المعقد.

5-4-10 قيم e_σ و e_π و Δ

تعتمد قيم e_σ ، e_π ، و Δ على طبيعة الليجاند والفلز. وتحدد هذه القيم عدد الإلكترونات غير المتزاوجة في المعقد. عندما تتحد ليجاند الماء (وهي ليجاند ضعيفة المجال) مع Co^{2+} ينتج معقد ثماني الأوجه له توزيع إلكتروني عالي المغزل، مما يؤدي إلى ثلاثة إلكترونات غير متزاوجة. وعند اتحاد ليجاند الماء مع Co^{3+} ، ينتج معقد له توزيع إلكتروني منخفض المغزل، مما يؤدي إلى تراوج الإلكترونات جميعها. لذا فإن زيادة شحنة الفلز تؤدي إلى زيادة قيمة Δ . لذا يحيد التوزيع الإلكتروني منخفض المغزل كما في الشكل 10-25.

ويظهر تأثير طبيعة الليجاند في المعقد $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ الذي له توزيع إلكتروني عالي المغزل والمعقد $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ منخفض المغزل. لذا فإن تبادل ليجاند H_2O بليجاند CN^- يزيد قيمة Δ . لذا يحيد التوزيع الإلكتروني المنخفض المغزل. وكما بينا في البند 10-3، فإن التوازن بين قيم Δ ، و Π_0 ، و Π_1 (الطاقة الكولومبية وطاقة التبادل) هو الذي يحدد ما إذا كان المعقد عالي المغزل أو منخفض المغزل، وبما أن قيم Δ قليلة، فإن المعقدات الرباعية الأوجه تمتلك توزيعاً إلكترونياً عالي المغزل، أما الليجندات ذات المجال القوي فتكون معقدات ثمانية الأوجه منخفضة المغزل.

يبين الجدولان 10-13، و 10-14 قيم الاندماج الزاوي المشتقة من المطيافية الإلكترونية، حيث يمكن الوصول إلى بعض الاستنتاجات. إن قيم e_σ دائماً أكبر من قيم e_π (من 2-9 أضعاف)؛ لأن ربط σ ينتج من اثتلاف أكبر بين المدارات من ربط π ؛ لأن مدارات π أقل توجهاً. وتقل قيم e_σ و e_π مع زيادة حجم الكهروسالبية ونقصانها لأيونات الهاليدات، حيث تؤدي زيادة كل من حجم الليجاند وطول الرابطة إلى نقصان التداخل بين مدارات الليجاند ومدارات d للفلز. وكذلك يؤدي نقصان الكهروسالبية إلى نقصان سحب الليجاند لإلكترونات d للفلز. وبذلك، فإن كلا العاملين يعزز بعضهما بعضاً.



الشكل 25-10 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ،
 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ، $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. والإلكترونات المنفردة.

تم ترتيب الليجندات في الجدول 10-13 بحسب ترتيبها في السلسلة الكيميائية المطيافية. ففي معقدات Cr^{3+} ثمانية الأوجه وُضعت ليجاند CN^- أولاً؛ لأنها الأولى في السلسلة الكيميائية المطيافية، وهي ليجاند π مستقبلية (قيمة e_p سالبة). ثم وُضعت بعدها ليجاند ethylenediamine وليجاند NH_3 ، وهي ليجندات σ مانحة بحسب قيم e_p . وُضعت ليجندات الهاليدات في أسفل السلسلة؛ لأنها ليجندات π ، و σ مانحة.

وعند مقارنة معقدات $\text{Pa}(\text{IV})$ ، و $\text{U}(\text{V})$ ، يتبين أن قيم e_p ، و e_g تزداد بزيادة شحنة النواة، وذلك لزيادة قوى سحب النواة لليجاند. مع التذكير بأن أيوني $\text{Pa}(\text{IV})$ ، و $\text{U}(\text{V})$ متكافئان إلكترونياً.

أظهرت قيم e_p ، و e_g المشتقة من أطيف معقدات الهاليدات أن ليجندات الهاليدات تتأثر مع الفلز على الترتيب التالي: $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$ وهو عكس الترتيب المتوقع بناءً على قدرة هذه الليجندات على منح إلكترونات. ويمكن تفسير هذا التناقض لأن القياسات المطيافية تعتمد على انتقال الإلكترونات إلى مدارات نابذ للارتباط، في حين تعتمد القياسات الأخرى على مدارات الربط الجزيئية. وقد بينت حسابات طاقة المدارات الجزيئية أن طاقة مدارات نابذ للارتباط تتأثر بشكل كبير بمدارات الليجاند. أما مدارات الربط، فتتأثر بشكل كبير بمدارات الفلز¹⁹. ويظهر تأثير مدارات نابذ للارتباط بشكل كبير.

حالات خاصة

تمكنت نظرية الاندماج الزاوي من تقدير الطاقة الإلكترونية للمعقدات بأشكالها وليجنداتها المختلفة. حيث يمكن تقدير قيم e_p ، و e_g لليجندات، وتحديد تأثيرها في الطاقة الإلكترونية لمعقدات مثل $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$. يحوي هذا المعقد مثل سائر معقدات $\text{Co}(\text{III})$ (ماعداً $[\text{CoF}_6]^{3-}$ و $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$) توزيعاً إلكترونياً منخفض المغزل. وبناءً على ذلك، لا تعتمد الخواص المغناطيسية على قيمة Δ_o . ولكن قيمة Δ_o تظهر تأثيراً كبيراً في الطيف المرئي للمعقد.

الجدول 13-10
قيم الاندماج الزاوي

الفلز	X	$e_{\sigma} (cm^{-1})$	$e_{\pi} (cm^{-1})$	$\Delta_o = 3e_{\sigma} - 4e_{\pi}$	$\Delta\sigma (cm^{-1})$	
المركبات المعقدة MX_6 للثمانية الأوجه Cr^{3+}	CN ⁻	7530	-930	26,310		
	en	7260		21,780		
	NH ₃	7180		21,540		
	H ₂ O	7550	1850	15,250		
	F ⁻	8200	2000	16,600		
	Cl ⁻	5700	980	13,180		
	Br ⁻	5380	950	12,340		
	I ⁻	4100	670	620		
Ni ²⁺	en	4000				
	NH ₃	3600				
المركبات المعقدة $M(NH_3)_5X$ Cr(III)	CN ⁻				1310	
	OH ⁻	8670	3000			
	NH ₃	7030	0			
	H ₂ O	7900			-1100	
	NCS ⁻				-1000	
	F ⁻	7390	1690		-1410	
	Cl ⁻	5540	1160		-2120	
	Br ⁻	4920	830		-2510	
	I ⁻				-2970	
	Pa(IV)	py	5850	-670		
		F ⁻	2870	1230		
Cl ⁻		1264	654			
Br ⁻		976	683			
U(V)	I ⁻	725	618			
	F ⁻	4337	1792			
	Cl ⁻	2273	1174			
	Br ⁻	1775	1174			

المصدر: MX_6 data from B. N. Figgis and M. A. Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Applications*, Wiley-VCH, New York, 2000, p. 71, and references therein; $M(NH_3)_5X$ data adapted from J. K. Burdett, *Molecular Shapes*, Wiley-Interscience, New York, 1980, p. 153, with permission.

ملاحظة: $\Delta\sigma = e_{\sigma}(NH_3) - e_{\sigma}(X)$ ، الفرق في الطاقة بين مدارات $a_1 (d_{z^2})$ و $b_1 (d_{x^2-y^2})$ يحدد الفرق بين الأشرطة الخاصة.

كما سنناقش في الفصل 11. يمكن استخدام قيم الاندماج الزاوي لمقارنة طاقة الأشكال المختلفة للمعقدات، مثل تحديد ما إذا كان شكل المعقد ذا عدد تناسق 4 رباعي الأوجه، أو مستويًا مربعًا (البند 10-6). وكذلك يمكن استخدام نظرية الاندماج الزاوي لتقدير التغير في طاقة التفاعلات التي تتضمن حالات انتقالية لها عدد تناسق أكبر أو أصغر من المعقد المتفاعل أو الناتج. كما هو مبين في الفصل 12.

تنص نظرية جان تيللر²⁰ على أنه لا يمكن أن يكون هنالك إشغال غير متكافئ للإلكترونات في مدارات لها طاقة متساوية. لذا يحدث تشوه في شكل المعقد لتصبح المدارات ذات الإشغال غير المتكافئ غير متساوية في الطاقة. فعلى سبيل المثال؛ يحوي معقد Cu (II) ثماني الأوجه (d^9)، ثلاثة إلكترونات في مداري e_g دون تأثير جان تيللر كما في وسط الشكل 10-26. يتطلب تأثير جان تيللر تغييرًا طفيفًا في شكل المعقد، مما يؤدي إلى تغيير في طاقة المدارات. يؤدي تأثير جان تيللر إلى تغيير شكل المعقد من خلال زيادة طول الرابطين على محور معين أو نقصانه. وتتأثر طاقة مدارات e_g بالتشوه في شكل المعقد أكثر من مدارات t_{2g} ؛ وذلك لأن مدارات $e_g (d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ في المعقد الثماني الوجه

5-10

أثر جان تيللر

²⁰H. A. Jahn and E. Teller, Proc. R. Soc. London, 1937, A161, 220.

الجدول 14-10

قيم الاندماج الزاوي للمعقدات MA_4B_2

		(A) الليجاند الاستوائي		(B) الليجاند المحوري		المرجع	
		$e_\sigma (cm^{-1})$	$e_\pi (cm^{-1})$	$e_\sigma (cm^{-1})$	$e_\pi (cm^{-1})$		
Cr^{3+}, D_{4h}	en	7233	0	F^-	7811	2016	a
		7233		F^-	8033	2000	c
		7333		Cl^-	5558	900	a
		7500		Cl^-	5857	1040	c
		7567		Br^-	5341	1000	a
		7500		Br^-	5120	750	c
		6987		I^-	4292	594	b
		6840		OH^-	8633	2151	a
		7490		H_2O	7459	1370	a
		7833		H_2O	7497	1410	c
		7534		dmsO	6769	1653	b
Ni^{2+}, D_{4h}	H ₂ O	7626	1370 (assumed)	F^-	8510	2539	a
		6967	0	F^-	7453	1751	a
$[CuX_4]^{2-}, D_{2d}$	py	4670	570	Cl^-	2980	540	c
		4500	500	Br^-	2540	340	c
		5480	1370	Cl^-	2540	380	c
		5440	1350	Br^-	1980	240	c
$[CuX_4]^{2-}, D_{2d}$	Cl ⁻	6764	1831				c
		4616	821				c

المصدر: ^a M. Keeton, B. Fa-chun Chou, and A. B. P. Lever, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 192; erratum, *ibid.*, **1973**, *51*, 3690.^b T. J. Barton and R. C. Slade, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1975**, 650.^c M. Gerloch and R. C. Slade, *Ligand Field Parameters*, Cambridge University Press, London, 1973, p. 186.

موجهة نحو الليجنادات على المحاور.

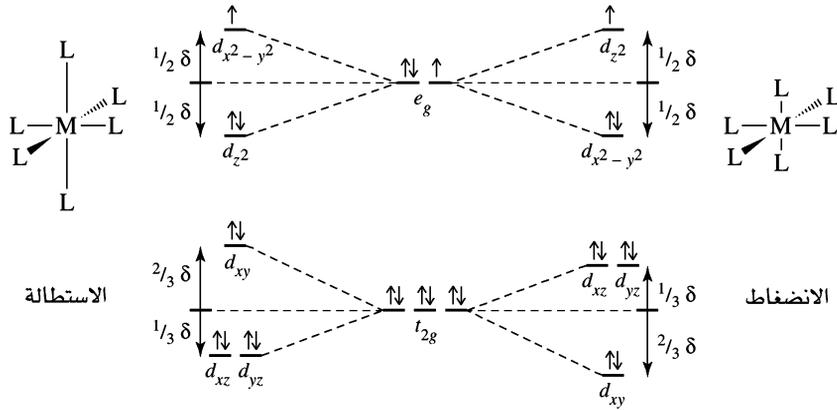
ويبين الشكل 10-26 تأثير زيادة طول الروابط على طاقة مدارات d أو نقصانه. كما يبين الجدول التالي الحالات التي يكون فيها تأثير جان تيللر قويًا.

عدد الإلكترونات	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Jahn-Teller المرتفع ذات المغزل	w	w		s		w	w		s	
Jahn-Teller المنخفض ذات المغزل	w	w		w	w		s		s	

w = weak Jahn-Teller effect expected (t_{2g} orbitals unevenly occupied); s = strong Jahn-Teller effect expected (e_g orbitals unevenly occupied); No entry = no Jahn-Teller effect expected.

تمرين 11-10

بين كيف تتسجم نتائج الجدول مع ما تم مناقشته في الفقرة السابقة.



الشكل 10-26 تأثير جان تيللر في معقد d^9 . تتزامن زيادة طول الروابط على المحور z مع نقصان طول الروابط الأخرى. ويظهر تغيير مشابه عندما تكون الروابط المحورية أقصر. ونلاحظ أن انقسام مدارات e_g أكبر من انقسام مدارات t_{2g} .

هنالك الكثير من الأمثلة على تأثير جان تيللر:

(1) معقدات $Cr(II)$ (d^4).

(2) معقدات $Mn(III)$ (d^4 عالي المغزل).

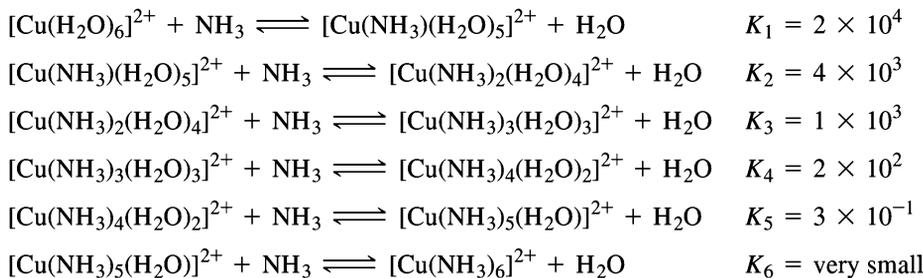
(3) معقدات $Cu(II)$ (d^9).

ومع أن تأثير جان تيللر يجب أن يظهر في معقدات $Ni(III)$ (d^7) ومعقدات $Co(II)$ (d^7 - منخفض المغزل) إلا أن هنالك مثالا واحداً وهو NiF_6^{3-} له شكل مشوه، مما ينسجم مع تأثير جان تيللر.

تُظهر معقدات $Cr(II)$ منخفضة المغزل ذات الشكل الثماني الأوجه المشوه (تشوه رباعي الأضلاع، تماثل D_{4h}) حزمتي امتصاص؛ الأولى: في المنطقة المرئية، والثانية: في المنطقة تحت الحمراء. ولولا وجود تأثير جان تيللر الذي يؤدي إلى التشوه، فإن معقدات $Cr(II)$ منخفضة المغزل ثمانية الأوجه يجب أن تظهر حزمة واحدة ناتجة عن انتقال الإلكترون من مدار d إلى مدار آخر (انظر الفصل 11 لمزيد من التفاصيل). ونتيجة لتأثير جان تيللر يكون $Cr(II)$ معقدًا ثنائيًا ($Cr-Cr$) مثل معقد $Cr_2(OAc)_4$ حيث تكون OAc جسراً بين ذرتي الكروم المرتبطتين، مما يؤدي إلى معقد ديامغناطيسي.

ومن المثير للفضول أن يكون شكل أيون $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ ثماني الأوجه غير مشوه في المركب $CsMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ مع أن معقدات $Mn(III)$ الأخرى لها شكل مشوه^{22,21}.

تعدّ معقدات $Cu(II)$ الأكثر شيوعاً كأمثلة على تأثير جان تيللر. ويزيد طول رابطتين متقابلتين في المعقد نتيجة تشوه الشكل الثماني الأوجه، مع أن بعض الحالات مثل K_2CuF_4 أظهرت نقصاناً في طول الرابطتين. وتؤدي هذه الزيادة في طول الرابطتين إلى تغيير ثوابت تكوين المعقد. يتكون المعقد $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ بسهولة في محلول مائي، ويأخذ شكلاً ثماني الأوجه مشوهاً حيث يكون طول رابطتي $Cu-H_2O$ المتقابلتين أكبر من طول روابط $Cu-NH_3$. وبالمقابل يتكون المعقد $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$ في الأمونيا السائلة. وتبين قيم ثوابت تكوين المعقدات صعوبة إدخال ليجاند الأمونيا الخامسة والسادسة على الفلز²³؛ وذلك لأن طول رابطتي $Cu-NH_3$ على المحور (z) أكبر من طول الروابط على المحاور الأخرى الاستوائية. وبذلك فإن قيم ثوابت الاتزان الخامسة والسادسة أقل.



²¹A. Avdeef, J. A. Costamagna, and J. P. Fackler, Jr., Inorg. Chem., 1974, 13, 1854.

²²J. P. Fackler, Jr., and A. Avdeef, Inorg. Chem., 1974, 13, 1864.

²³R. M. Smith and A. E. Martell, Critical Stability Constants, Vol. 4, Inorganic Complexes, Plenum Press, New York, 1976, p. 41.

يمكن أن تأخذ معقدات Cu(II) أشكالاً أخرى مثل المستوي المربع، ورباعي الأوجه. ويأخذ المعقد $[CuCl_4]^{2-}$ أشكالاً مختلفة تبعاً لطبيعة الأيون الموجب المرافق مثل رباعي الأوجه، والمستوي المربع، وثمانى الأوجه المشوه²⁴.

تعطي القيم الناتجة من حسابات الاندماج الزاوي فكرةً عن مدى استقرار الأشكال الممكنة لمعقدات لها عدد إلكترونات d مختلفة نسبة إلى بعضها بعضاً. وسندرس في هذا الفصل الأشكال الثلاثة الرئيسية وهي: الثماني الأوجه، والمستوي المربع، والرباعي الأوجه. وستتم مناقشة علاقة هذه الحسابات مع تفاعلات المعقدات في الفصل 12.

يبين الشكل 10-27 نتائج حساب قيم e_g لمعقدات d^0 إلى d^{10} باستخدام نظرية الاندماج الزاوي. يقارن الشكل 10-27 (أ) بين طاقتي كل من الشكلين الثماني الأوجه والمستوي المربع. وبما أن عدد الروابط في الشكل الثماني الأوجه أكبر، فإن هذا الشكل أكثر استقراراً (له أقل طاقة) من الشكل المستوي المربع ما عدا في حالة معقدات d^8 ، و d^9 ، و d^{10} حيث تتساوى طاقة الشكل المستوي المربع المنخفض المغزل مع طاقة الشكل الثماني الأوجه العالي المغزل أو المنخفض المغزل، مما يجعل الشكلين متساويين في الاحتمالية.

يقارن الشكل 10-27 (ب) بين طاقتي الشكلين المستوي المربع والرباعي الأوجه. يُحبذ الشكل المستوي المربع في معقدات الليجندات قوية المجال في الحالات جميعها ما عدا معقدات d^0 ، d^1 ، و d^2 ، و d^{10} ، حيث بينت الحسابات أنه في هذه الحالات الأربع تتساوى طاقة الشكلين المستوي المربع والرباعي الأوجه، مما يجعل الشكلين متساويين في الاحتمالية. وتتساوى طاقة الشكلين في معقدات فلزات d^5 ، d^6 ، و d^7 مع ليجندات ضعيفة المجال.

تم أخذ الربط σ فقط بعين الاعتبار. (أ) الشكلان الثماني الأوجه والمستوي المربع في مجال قوي وضعيف (ب) الشكلان الرباعي الأوجه والمستوي المربع في مجال قوي وضعيف.

إلى أي مدى يتم تحديد الشكل المفضل بدقة؟ يتفاوت ذلك؛ لأن هنالك فروقات كبيرة بين الفلزات والليجندات. وكذلك تعتمد طول رابطة الفلز - ليجاند على شكل المعقد. فبالإضافة إلى طاقة إلكترونات مدارات d، يجب أخذ التأثير المتبادل لمدارات s، و p للفلز مع مدارات الليجاند بعين الاعتبار، حيث تنتج مدارات ربط لها طاقة أقل من تلك الناتجة من مدارات d، وتكون مدارات الربط هذه معبأة بشكل كامل بالإلكترونات. ويمكن التعبير عن الطاقة الكلية للمعقد بأنها تساوي حاصل جمع طاقة مدارات الفلز الذرية (طاقة وضع المدارات) مع طاقة مدارات الليجندات. تترادى سالبية قيم طاقة وضع الفلزات الانتقالية مع زيادة عددها الذري، مما يؤدي إلى زيادة سالبية قيم إنتالبي التكوين لها. لذا يجب أن ينحدر ميل المنحنى في الشكل 10-27 (أ) في اتجاه الأسفل مع زيادة العدد الذري ($d^0 \leftarrow d^{10}$). بيّن العالم برديت (Burdett)²⁵ أن قيم إنتالبي التمهيه المحسوبة بهذه الطريقة من طاقة وضع المدارات تتطابق مع قيم إنتالبي التمهيه العملية. يبين الشكل 10-28 المنحنى الناتج من إضافة $-0.3e_0$ (تم اختيار القيمة عشوائياً) إلى قيمة الإنتالبي الكلية لكل إلكترون في مدار d في اتجاه زيادة z (التي تساوي عدد إلكترونات d). إن إضافة إلكترون في مدارات d فوق مجموعة المغزل المكتملة (d^0 ، d^5) يؤدي إلى زيادة سالبية قيم إنتالبي التكوين حتى اكتمال مجموعة المغزل التالية. وتبين الخطوط المتوازية الميل عبر نقاط d^0 ، d^5 ، و d^{10} . وعند مقارنة الشكل 10-28 مع الشكل 10-7 يتبين أن هذه الطريقة فاعلة في مطابقة القيم المحسوبة مع القيم العملية. ويمكن أن تكون هنالك عوامل أخرى تلزم للحصول على التوافق التام بين القيم النظرية والعملية. ولكن تأثيرها قليل.

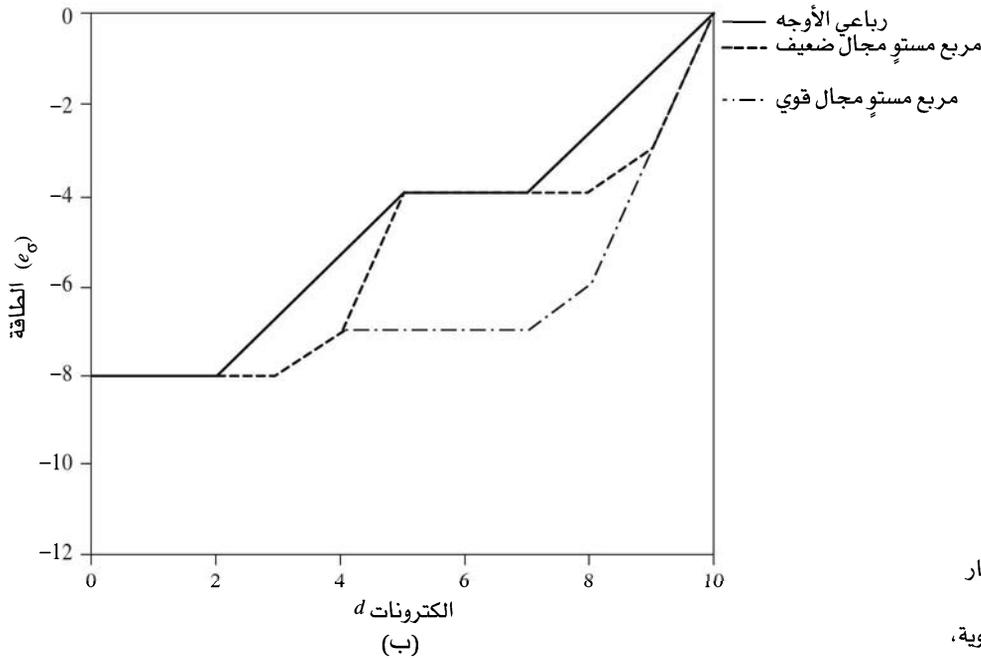
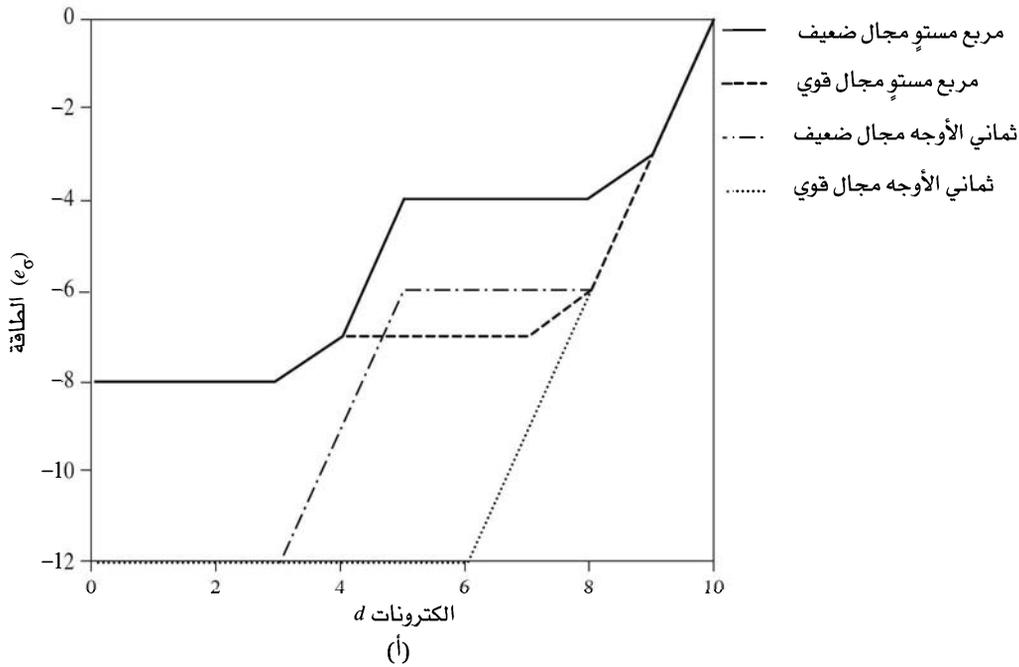
تأخذ معقدات Cu(II) (d^9) أشكالاً مختلفة بالاعتماد على الشكل 10-27. إن التغير في طول الرابطة المصاحب لتغير الشكل يعقد موضوع اختيار الشكل المفضل. وأخيراً تأخذ معقدات Cu(II) شكلين هما: رباعي الأضلاع (أربع ليجندات في شكل المستوي المربع، وليجنديان محوريان لهما طول رابطة أكبر) ورباعي الأوجه منبسط إلى حد أنه يقترب من شكل المستوي المربع. ويمكن أن تأخذ معقدات Cu(II) شكل ثنائي الهرم الثلاثي مثل الأيون $[CuCl_3]^{3-}$ في المعقد $[CuCl_5] [Co(NH_3)_6]$.

6-10

المفاضلة بين عدد التناسق الرباعي والسداسي

²⁴N. N. Greenwood and A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, pp. 1385-1386.

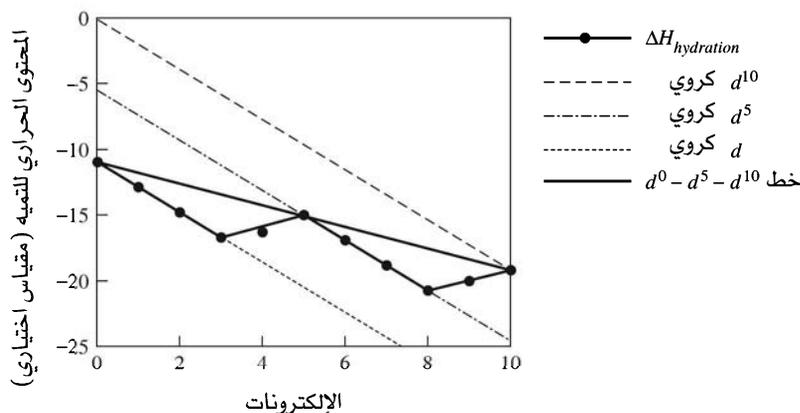
²⁵J. K. Burdett, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1976, 1725.



الشكل 10-27 قيم طاقة الاندماج الزاوي لمعقدات رباعية وسداسية التناسق. حيث تم الأخذ بعين الاعتبار رابطة سيجما فقط. (أ) الأشكال الثمانية والرباعية المستوية، لكل من حالات المجال القوي والمجال الضعيف.

(ب) الأشكال رباعية الأوجه والرباعية المستوية، لكل من حالات المجالات القوية والضعيفة (حيث لا يعرف بوجود مركبات رباعية الأوجه لها عزل منخفض).

وبناءً على الليجندات، يمكن أن تأخذ معقدات الفلزات الانتقالية شكلاً غير ثماني الأوجه. وتأخذ معقدات d⁸ مثل معقدات Pt(II)، Au(III)، Pd(II) شكلاً مستويًا مربعًا. أما المعقد [NiCl₄]²⁻ فيأخذ شكلاً رباعي الأوجه، ويأخذ المعقد [Ni(en)₃]²⁺ شكلاً ثماني الأوجه، في حين يأخذ المعقد [Ni(CN)₄]²⁻ شكلاً مستويًا مربعًا، والمعقد [Ni(CN)₅]³⁻ يأخذ شكلاً هرميًا رباعيًا. يكون الأيون Co(II) معقدًا رباعي الأوجه أزرق [CoCl₄]²⁻ ومعقدًا ثماني الأوجه أحمر [Co(H₂O)₆]²⁺، ومعقدًا مستويًا مربعًا [Co(salen)] حيث تُحبذ ليجاند (salen: bis(salicylaldehyde-ethylenedilmine) الشكل المستوي،



الشكل 28-10 قيم إنثالبي التمييه المحسوبة لأيونات الفلزات الانتقالية M^{2+}

ومعقد ثنائي الهرم الثلاثي $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$. ويمكن إيجاد المزيد من الأمثلة في أعمال جرينود (Greenwood) وارنشاو (Earnshaw)²⁶.

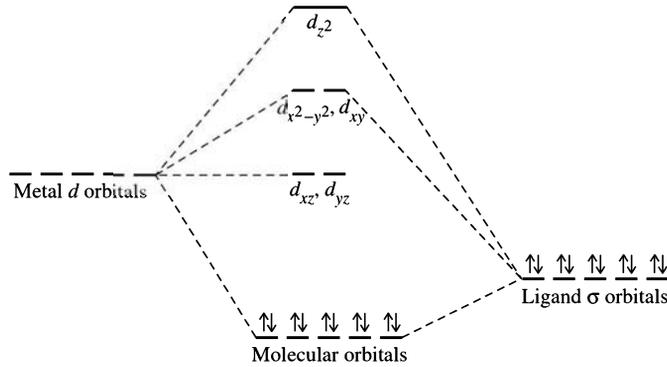
يمكن استخدام نظرية المجموعات، ونظرية الاندماج الزاوي لتحديد مدارات d التي تتفاعل مع مدارات الليجاند، وذلك لتكوين فكرة عن طاقة المدارات الجزيئية الناتجة من اتخاذ المعقد أشكالاً أخرى غير ثماني الأوجه، والمستوي المربع. وكما جرت العادة، يتم إيجاد التمثيل المختزل لمدارات σ لليجندات ومكوناته غير المختزلة. ثم يستخدم جدول الرموز لتحديد مدارات d التي يتوافق تماثلها مع التمثيلات غير المختزلة. ومن ثم تقدر طاقة المدارات بناءً على تفحص أشكال المدارات وتداخلها باستخدام نظرية الاندماج الزاوي.

ومثالاً على هذه العملية، سندرس المعقد ML_5 الذي يأخذ شكل ثنائي الهرم الثلاثي حيث L هي ليجاندا σ مانحة. وبما أن المجموعة النقطية لهذا المعقد هي D_{3h} ، فإن التمثيلات المختزلة وغير المختزلة هي كما يلي:

يبين الجدول اللاحق الأوضاع المذكورة سابقاً

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	مدارات
Γ	5	2	1	3	0	3	
A_1'	1	1	1	1	1	1	s
A_1''	1	1	1	1	1	1	d_{z^2}
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	p_z
E'	2	-1	0	2	-1	0	$(p_x, p_y), (d_{x^2-y^2}, d_{xy})$

يتداخل مدار d_{z^2} مع مداري ليجاندين، ويكون المدار الجزيئي الأعلى طاقةً. ومع أن المدارات $d_{x^2-y^2}$ و d_{xy} في سطح الليجندات الثلاث الاستوائية، إلا أنها تتداخل بشكل ضعيف مع الليجندات لعدم ملائمة زوايا التداخل. لذا تكون هذه المدارات مدارات جزيئية ذات طاقة أقل من المدار الجزيئي الذي يكونه d_{z^2} . ولا يتوافق تماثل المدارين d_{yz} و d_{xz} مع تماثل مدارات الليجندات. وتؤدي هذه الاستنتاجات إلى الرسم المبين في الشكل 10-29. وتتسجم هذه النتائج مع نتائج نظرية الاندماج الزاوي التي تقرر أن مدارات الليجندات تتفاعل بشكل قوي مع مدار d_{z^2} ، في حين تتفاعل بشكل أضعف مع مدارات $d_{x^2-y^2}$ و d_{xy} . ولكنها لا تتفاعل أبداً مع مدارات d_{yz} و d_{xz} .



الشكل 10-29 مستويات طاقة ثنائي الهرم الثلاثي. تساهم مدارات s، و p للفلز في مدارات الربط الجزيئية.

One of the best sources is G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, eds., *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1987; Vol. 1, *Theory and Background*, and Vol. 2, *Ligands*, are particularly useful. Others include the books cited in Chapter 4, which include chapters on coordination compounds. Some older, but still useful, sources are C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York, 1962; T. M. Dunn, D. S. McClure, and R. G. Pearson, *Crystal Field Theory*, Harper & Row, New York, 1965; and C. J. Ballhausen and H. B. Gray, *Molecular Orbital Theory*, W. A. Benjamin, New York, 1965. More recent volumes include T. A. Albright, J. K. Burdett, and M. Y. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1985; and the related text by T. A. Albright and J. K. Burdett, *Problems in Molecular Orbital Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1992, which offers examples of many problems and their solutions.

مراجع عامة

المسائل

1-10 حدد عدد الإلكترونات المنفردة في كل مما يلي:

(أ) أيون d^6 رباعي الأوجه.

(ب) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

(ج) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

(د) أيون d^7 مستو مربع.

(هـ) مركب تناسقي له عزم مغناطيسي يساوي 5.1 Bohr magnetons.

2-10 حدد المركبات البارامغناطيسية، مع شرح الإجابة، وتقدير العزم المغناطيسي.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $[\text{CoF}_6]^{3-}$ $[\text{RhF}_6]^{3-}$

3-10 فسّر كيف يمكن أن يكون العزم المغناطيسي للمركب $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CN})_2$ يساوي $2\frac{2}{3}$ إلكترون منفرد لكل ذرة حديد. (ملحوظة: يحتوي المركب على معقدين Fe(II) ثمانيي الأوجه ويحتوي كل معقد على نوع واحد من الليجندات).

4-10 كيف تتوقع أن تتغير قيمة الإنثالبي ΔH للتفاعل:



عبر صف الفلزات الانتقالية الأول (من Sc إلى Zn).

5-10 يبين الجدول التالي قيم ثوابت تكوين المعقدات $[\text{M}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ، $[\text{M}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ، $[\text{M}(\text{en})_3]^{2+}$ لفلز النحاس والنيكل. لماذا تختلف القيمة الثالثة بشكل كبير عن القيم الأخرى. (ملحوظة: تذكر طبيعة معقدات d^9 الخاصة).

	$[\text{M}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	$[\text{M}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$[\text{M}(\text{en})_3]^{2+}$
Cu	3×10^{10}	1×10^9	0.1 (estimated)
Ni	2×10^7	1×10^6	1×10^4

6-10 حدد طاقة مدارات d للفلز في المعقدات ذات الأشكال التالية استناداً إلى نظرية الاندماج الزاوي: أولاً: لليجنات σ المانحة، ثانياً: لليجنات σ المانحة و π القابلة.

(أ) ML_2 خطي.

(ب) ML_3 مستو مثلث.

(ج) ML_5 هرم مربع.

(د) ML_5 ثنائي الهرم الثلاثي.

(هـ) ML_8 مكعب (المكعب عبارة عن شكلين رباعيين الأوجه متداخلين).

7-10 استخدم نظرية الاندماج الزاوي لحساب طاقة مدارات d لفلز في معقد ثنائي الهرم الثلاثي ML_4L' :

(أ) بأخذ الربط σ فقط بعين الاعتبار (إذا كان لليجاندين L و L' خواص σ مانحة متشابهة).

(ب) إذا كان لليجاندين L' خواص π مستقبلية. افترض أن الليجاندين L' في وضع (1) استوائياً (2) محوري.

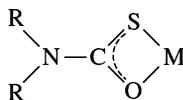
(ج) بالاعتماد على إجابة الفرع (أ) و (ب) هل تتوقع أن تفضل ليجاندين π المستقبلية موقفاً استوائياً أم محورياً؟ ما العوامل الأخرى التي تؤثر في هذا التفاضل؟

8-10 بالاعتماد على إجابتك عن السؤالين 6-10 و 7-10، أي من الشكلين التاليين هو المفضل للمعقد الخماسي التناسقي: هرم مربع، أم ثنائي الهرم الثلاثي (بالاعتماد على نظرية الاندماج الزاوي)؟ خذ بعين الاعتبار ما إذا كانت الليجاندين σ مانحة و π مستقبلية.

9-10 ما قيم العزم المغناطيسي الممكنة لأيون Co(II) في معقد رباعي الأوجه، وثماناني الأوجه، والمستوي المربع؟

10-10 تم تحضير معقد Fe(III) مع ليجاندين monothiocarbamate. ووجد أن العزم المغناطيسي للمعقدات في حالة ما إذا كانت R مجموعة methyl أو ethyl يساوي $5.8-5.7 \mu_B$ على درجة حرارة 300 K، ويساوي $4.70-5 \mu_B$ على درجة حرارة 150 K ويساوي $3.6-4 \mu_B$ على درجة حرارة 78 K. وكذلك يتغير لون المعقدات مع نقصان درجة الحرارة. أما إذا كانت R مجموعة أكبر حجماً مثل propyl، piperidyl، pyrrolidyl فإن قيمة العزم المغناطيسي للمعقدات تكون أكبر من $5.3 \mu_B$ على درجات الحرارة جميعها وأكبر من $6 \mu_B$ في بعضها. فسّر هذه التغيرات. ليجاندين monothiocarbamate لها التركيب التالي:

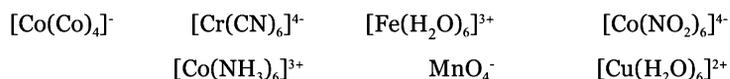
المرجع: (K.R.Kunze, D.L. Perry and L.J. Wilson. Inorg. Chem. 1977, 16, 594)



11-10 فسّر الفرق في سلوك المعقدين $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ و $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ حيث إن الأول عامل مؤكسد قوي للماء.

أما الثاني، فهو مستقر في المحاليل المائية. راجع الجدول 6-10 للمعقد المائي، $\Delta_o = 24,000 \text{ cm}^{-1}$ للمعقد مع الأمونيا. يحوي المعقدان توزيعاً إلكترونيّاً منخفض المغزل.

12-10 (أ) حدّد: عدد الإلكترونات غير المتزاوجة، والعزم المغناطيسي، وطاقة استقرار مجال الليجاندين لكل من المعقدات التالية:



(ب) هنالك معقدان من المعقدات في (أ) لهما شكل رباعي الأوجه، والباقي ثماني الأوجه. لماذا؟

(ج) لماذا يكون الشكل رباعي الأوجه أكثر استقراراً لمعقدات Co(II) مقارنة مع استقراره لمعقدات Ni(II)؟

13-10 فسّر الترتيب التالي لقيم Δ_o في معقدات Cr(III) بالاعتماد على خواص σ و π المانحة والقابلة لليجنات.

Ligand	F^-	Cl^-	H_2O	NH_3	en	CN^-
$\Delta_o (\text{cm}^{-1})$	15,200	13,200	17,400	21,600	21,900	33,500

14-10 (أ) فسّر تأثير نقصان طول الروابط على المحور z لمعقد ثماني الأوجه في طاقة مدارات d.

(ب) فسّر تأثير زيادة طول الروابط على المحور z لمعقد ثماني الأوجه في طاقة مدارات d. (ملحوظة: مع زيادة طول الروابط ينتج معقد مسطح مربع).

15-10 تُظهر معقدات فلزات الصف الأول الانتقالية ثنائية الشحنة ميلاً إلى اتخاذ شكل ثماني الأوجه. مع ذلك، فإن عدد المعقدات رباعية الأوجه على الترتيب التالي: $Co > Fe > Ni$.

أ) احسب طاقة استقرار مجال الليجاند لمعقدات هذه الأيونات إذا كان شكلها رباعي الأوجه وثمانى الأوجه.

هل تفسّر نتائج الحسابات هذا الترتيب؟

ب) هل تستطيع نظرية الاندماج الزاوي تفسير هذا الترتيب بشكل أفضل من نظرية مجال الليجاند؟
10-16 لماذا تتخذ معقدات d^7 ، d^8 ، و d^9 مع ليجنات المجال القوي (ليجنات π قابلة) شكلاً مستويًا مربعًا في هذه الحالات فقط؟

10-17 فسّر لماذا يكون مجال ليجاند الفلوريد أقوى منه للهاليدات الأخرى، في حين يكون مجال ليجاند الأمونيا أقوى من مجال ليجاند الماء، مع العلم بأن الأكسجين أكثر كهروسالبية من النيتروجين، والفلورين أكثر كهروسالبية من باقي الهالوجينات.

10-18 استخدم نظرية المجموعات (الفرع 10-7) لعمل رسم توضيحي لمستويات الطاقة في معقد هرم مربع.
10-19 يتكون مركب CrF_3 من أيون $Cr(III)$ محاط بست ليجنات F^- في شكل ثمانى الأوجه، وطول رابطة 190 pm. أما في مركب MnF_3 فيكون الشكل مشوهًا، وطول الروابط 179، 191، 209 pm لكل رابطتين متقابلتين. فسّر ذلك.

10-20 لماذا يكون طول رابطة $Mn-O$ في المعقد $[MnO_4]^{2-}$ أكبر بحوالي 3.9 pm منه في المعقد $[MnO_4]^-$ فسّر بالاعتماد على المدارات الجزيئية.

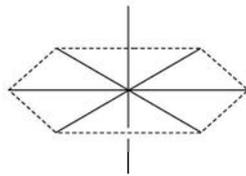
مرجع: (G.J. Palenik, Inorg. Chem., 1967, 6, 503, 507)

10-21 حدد العزم المغناطيسي (بالاعتماد على المغزل فقط) لكل مما يلي:

- أ) $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$
- ب) $[Cr(CN)_6]^{4-}$
- ج) $[FeCl_4]^-$
- د) $[Fe(CN)_6]^{3-}$
- هـ) $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$
- و) $[Cu(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$

10-22 استخدم نظرية الاندماج الزاوي لحساب طاقة مدارات الليجنات والفلز للمعقد $trans-[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$ ، حيث إن ليجاند NH_3 أقوى كليجاند σ مانحة من ليجاند Cl^- ، وليجاند Cl^- أقوى كليجاند π مانحة. اجعل ليجندي Cl^- في الموقعين 1 و 6.

10-23 يمكن لمعقد ML_8 أن يأخذ شكلاً هرمياً ثنائياً مسدسًا:



أ) استخدم نظرية الاندماج الزاوي لتحديد تأثير الليجنات الثمانية في مدارات d للفلز، حيث إن الليجنات σ مانحة. (ملحوظة: تحتاج إلى إضافة مواقع أخرى إلى جدول 10-11 لتحديد قيم e_g).

ب) ما تماثل مدارات d (التمثيلات غير المختزلة)؟

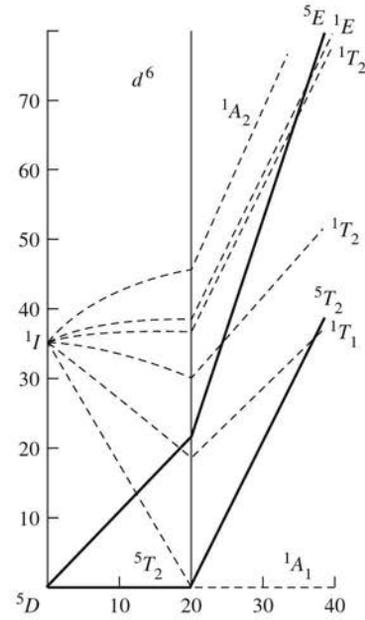
ج) أعد حسابات الفرع (a) لليجنات σ مانحة، و π مستقبلية.

د) ما عدد الإلكترونات في d^n الذي يتوقع أن يُظهر تأثير جان تيللر؟ (افترض توزيعًا إلكترونيًا منخفض المغزل).

الفصل

11

الكيمياء التناسقية III: الأطياف الإلكترونية



يُعد اللون القوي والزاهي للمركبات التناسقية من أكثر الأمور إثارة للدهشة. فقد استخدمت صبغة بروسيا الزرقاء على سبيل المثال في الصباغة لأكثر من قرنين من الزمان، وما زالت تستخدم حتى الآن. وتتكون صبغة بروسيا من معقد تناسقي من أيون الحديد الثنائي والثلاثي المرتبط مع ليجندات السيانيد في شكل ثماني الأوجه. وتنتج ألوان الأحجار الكريمة الثمينة من معقدات تناسقية داخل الشبيكة البلورية لهذه الأحجار. فعلى سبيل المثال، ينتج اللون الأخضر للزمرد من كميات قليلة من أيونات الكروم الثلاثي في بلورة $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. وينتج اللون البنفسجي للجمشت من كميات قليلة من أيون الحديد الثنائي، والثلاثي، والتيتانيوم الرباعي في شبكة Al_2O_3 . ويُعزى لون الياقوت الأحمر إلى أيونات الكروم الثلاثية في شبكة Al_2O_3 أيضاً. وينتج لون الدم من مجموعة الهيم وهي مركب تناسقي للحديد في الهيموجلوبين. ومن الأمثلة الشائعة على المركبات التناسقية الملونة مركب الأزرق ذي البلورات الكبيرة عالية التماثل. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

لذا فإنه من المهم الإجابة عن السؤال: لماذا هنالك الكثير من المركبات التناسقية الملونة مقارنةً مع المركبات العضوية التي معظمها شفافة غير ملونة، أي لا تمتص في المنطقة المرئية. سنراجع أولاً مفهوم امتصاص الضوء وكيفية قياسه. تتضمن أطيايف المركبات التناسقية في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية عملية انتقال إلكترونات الفلزات الانتقالية من مدار d إلى آخر. لذا فإننا نحتاج إلى دراسة طاقة هذه المدارات (كما في الفصل 10) والطرق الممكنة التي تنتقل بها الإلكترونات من سطح طاقة أدنى إلى سطح طاقة أعلى. وتعدّ طاقة مستويات التوزيعات الإلكترونية d أكثر تعقيداً من طاقة الإلكترونات نفسها؛ لأننا نحتاج إلى معرفة كيفية تأثر الإلكترونات في مداراتها الذرية ببعضها بعضاً.

يوفر طيف الامتصاص الإلكتروني طريقة مقننة لتحديد أثر الليجندات في مدارات d للفلز في المركبات التناسقية. ومع أنه يمكن دراسة هذا الأثر في المركبات التناسقية جميعها، إلا أننا سنركز على المعقدات الثمانية الأوجه الأكثر شيوعاً، وكيفية استخدام طيف الامتصاص لتحديد قيمة انقسام مجال الليجاند Δ_o للمعقدات المختلفة.

1-11

امتصاص الضوء



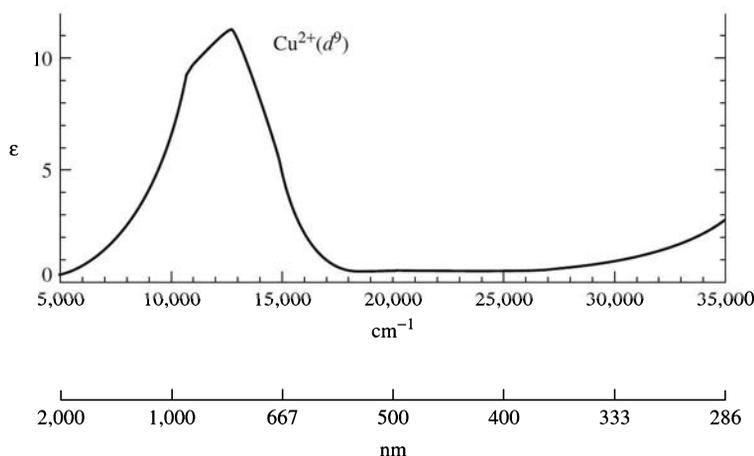
تستخدم ظاهرة الألوان المكاملة (Complementary Colors) لفهم ألوان المركبات التناسقية. إذا امتص مركب ضوءاً له لون معين، فإننا نرى اللون المكامل لهذا اللون. فعلى سبيل المثال؛ عند مرور الضوء الأبيض (الذي يحتوي على طيف واسع من أطوال الموجات المرئية) من خلال مادة تمتص الضوء الأحمر، يظهر لون المادة للمشاهد أنه أخضر. واللون الأخضر هو اللون المكامل للون الأحمر. ويمكن توضيح الألوان المكاملة لبعضها كأزواج متقابلة في إطار الألوان المين في الهامش.

ومن الأمثلة كذلك محلول أيون النحاس الثنائي المائي الأزرق اللون والذي يحتوي على $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. ينتج اللون الأزرق لهذا المحلول من امتصاص الضوء بين طول موجة 1000 – 600 nm (قمة الامتصاص عند 800 nm) كما في الشكل 1-11، أي في المجال الذي يقع بين منطقة الضوء الأصفر إلى المنطقة تحت الحمراء. واللون الأزرق المشاهد هو متوسط اللون المكامل للضوء الممتص.

ولا يمكن دائماً التنبؤ بلون المركب التناسقي من طيف امتصاصه؛ لأن الكثير من المركبات التناسقية لها أكثر من حزمة امتصاص لها طاقة وشدة مختلفتين. وينتج اللون النهائي بعد طرح هذه الامتصاصات من الضوء الأبيض. ويبين الجدول 1-11 أطوال الموجات التقريبية والألوان المكاملة للألوان الرئيسية في الطيف المرئي.

1-1-11 قانون بير – لمبرت لامتصاص الضوء

إذا مر ضوء كثافته I_0 ذو طول موجة معينة من خلال محلول يحتوي على مواد قادرة على امتصاص الضوء، فإنه يخرج بكثافة أقل من I والتي يمكن قياسها بمكشاف معين (الشكل 11 – 2).



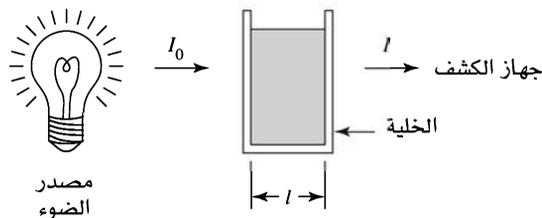
الشكل 1-11 طيف امتصاص

$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. المرجع

B. N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, Wiley-Interscience, New York, 1966, p. 221.)

الجدول 1-11
الضوء المرئي والألوان المكاملة.

مدى الطول الموجي	أعداد الموجة	اللون	اللون المكامل
<400	>25,000	فوق البنفسجية	أصفر
400–450	22,000–25,000	بنفسجي	برتقالي
450–490	20,000–22,000	أزرق	أحمر
490–550	18,000–20,000	أخضر	بنفسجي
550–580	17,000–18,000	أصفر	أزرق
580–650	15,000–17,000	برتقالي	أخضر
650–700	14,000–15,000	الأشعة تحت الحمراء	
>700	<14,000		



الشكل 2-11 امتصاص الضوء

يُستخدم قانون بير - لمبرت لوصف عملية امتصاص الضوء (بغض النظر عن الضوء المتشتت والمنعكس) من قبل مادة في محلول:

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \epsilon lc$$

حيث $A =$ الامتصاص، وهو كمية ليس لها وحدة.

$\epsilon =$ الامتصاصية المولارية ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

$l =$ طول مسار الضوء في المحلول (cm).

$c =$ تركيز المادة في المحلول (mol L^{-1}).

ليس للامتصاص وحدة. تكافئ قيمة امتصاص $A = 1.0$ امتصاص 90% من الضوء عند طول موجة معينة¹، وتكافئ قيمة $A = 2.0$ امتصاص 99% من الضوء وهكذا. وقد تم بيان وحدة كل متغير في قانون بيرلمبرت بين قوسين أعلاه.

ويمكن الحصول على الأطياف، وهي منحنيات تنتج عن رسم الامتصاص مع طول الموجة باستخدام جهاز القياس الضوئي. وتعَد الامتصاصية المولارية خاصية للمادة التي تمتص الضوء، وتعتمد بشكل كبير على طول الموجة. والطياف الناتج عن رسم قيم الامتصاصية المولارية مع طول الموجة هو خاصية للجزيئة أو الأيون المدروس كما في الشكل 11 - 1. وكما سنرى ينتج هذا الطيف نتيجة انتقال الإلكترونات بين مستويات طاقة مختلفة. لذا يمكن أن يوفر طيف الامتصاص معلومات مهمة حول طاقة هذه المستويات، ومن ثم يمكن الاستفادة من هذه المعلومات في تفسير البناء والربط في المركبات.

ومع أن طول الموجة أكثر القيم استخداماً في وصف الضوء الممتص، إلا أن طاقة الموجة وترددها يستخدمان أيضاً لهذا الغرض. وكذلك يستخدم العدد الموجي (عدد الموجات لكل سنتيمتر) ويتناسب طردياً مع طاقة الموجة وترددها. ويمكن ربط هذه الكميات جميعها بالعلاقة.

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} = hc \left(\frac{1}{\lambda} \right) = hc\bar{\nu}$$

حيث $E =$ الطاقة

$$h = \text{ثابت بلانك} = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$c = \text{سرعة الضوء} = 2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

$$\nu = \text{التردد} (\text{s}^{-1}).$$

$$\lambda = \text{طول الموجة (nm)}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \text{العدد الموجي} (\text{cm}^{-1})$$

¹For absorbance = 1.0, $\log(I_0/I) = 1.0$. Therefore, $I_0/I = 10$, and $I = 0.10 I_0 = 10\% \times I_0$; 10% of the light is transmitted, and 90% is absorbed.

2-11

أعداد الكم للذرات عديدة الإلكترونات

يحدث امتصاص الضوء نتيجة تحفيز الإلكترونات من سطح طاقة منخفض إلى سطح طاقة مرتفع. وبما أن مستويات الطاقة مكمية، فإننا نحصل على حزمة امتصاص (الشكل 11 - 1) لها طاقة تساوي الفرق في الطاقة بين سطح الطاقة المرتفع والمنخفض. ولفهم مستويات الطاقة في الذرات، وانتقال الإلكترونات بين هذه المستويات، فإننا نحتاج إلى دراسة كيفية تأثير الإلكترونات في بعضها بعضاً.

يمكن وصف أعداد الكم للإلكترونات بسهولة إذا لم يؤخذ تأثيرها في بعضها بعضاً بعين الاعتبار، ولكن الصورة تتعقد كثيراً عند أخذ هذا التأثير بعين الاعتبار. وقد تمت دراسة بعض من هذه التأثيرات في البند 2 - 3 مثل طاقة التناظر Π_e ، التي تؤدي إلى تعبئة الإلكترونات في مدارات مختلفة، وطاقة التبادل (Π_e) التي تؤدي إلى أن تأخذ الإلكترونات المعبأة في المدارات المختلفة غزلاً متوازياً.

إذا أخذنا التوزيع الإلكتروني لذرة الكربون: $1s^2 2s^2 2p^2$ فإننا نتوقع أن تكون طاقة الإلكترونين في مدار p متساوية. ولكن في حقيقة الأمر، هنالك ثلاثة مستويات للطاقة لإلكترونات p^2 تختلف عن بعضها في طاقة التزاوج (Π_e)، وطاقة التبادل (Π_e). وكذلك ينقسم سطح الطاقة الأدنى الرئيس إلى ثلاثة مستويات تختلف عن بعضها في الطاقة بشكل طفيف، مما يجعل محصلة عدد مستويات الطاقة خمسة. وكما ذكرنا في البند 2 - 3، يمكن وصف سطح الطاقة من خلال الجمع بين قيم m_s ، و m_l للإلكترونات.

يمكن أن يأخذ كل إلكترون في $2p$ أيًا من الاحتمالات الستة لجمع m_s ، و m_l :

$$n = 2, l = 1 \quad (\text{أعداد الكم التي تعرف مدارات } 2p)$$

$$m_l = +1, 0, \text{ or } -1 \quad (\text{ثلاث قيم محتملة})$$

$$m_s = +\frac{1}{2} \text{ or } -\frac{1}{2} \quad (\text{قيمتان محتملتان})$$

ولكن إلكترونات $2p$ ليست معزولةً بعضها عن بعض، وإنما تتأثر العزوم الزاوية للمدارات (التي تتميز بقيم m_l) والعزوم الزاوية للمغزل (التي تتميز بقيم m_s) لإلكترونات $2p$ ببعضها بعضاً من خلال إزدواج راسل - ساندر (Russel - saunder coupling, LS) (2). ويوصف هذا الإزدواج أو التأثير من خلال أعداد كم جديدة:

$$M_L = \sum m_l \quad (\text{مجموع العزم الزاوي للمدار})$$

$$M_s = \sum m_s \quad (\text{مجموع العزم الزاوي للمغزل})$$

ولتحديد قيم m_l ، و M_s نحتاج إلى تحديد احتمالات جمع قيم كل m_l ، و m_s في التوزيع الإلكتروني وبعد معرفة هذه التجميعات p^2 (3)، يمكن تحديد قيم كل M_L ، و M_s . وسنرمز إلى قيمة $m_s = +\frac{1}{2}$ بالرمز +، وقيمة $m_s = -\frac{1}{2}$ بالرمز - للاختصار. فعلى سبيل المثال، سيكتب وصف الإلكترون الذي له قيمة $m_l = +1$ ، وقيمة $m_s = +\frac{1}{2}$ باختصار 1^+ .

وبناءً على ذلك هنالك قيم محتملة لتوزيع إلكترونين في توزيع p^2 كما يلي:

$$1^+0^- \quad \left. \begin{array}{l} \text{طريقة} \\ \text{التعبير} \end{array} \right\} \begin{array}{l} m_l = +1 \quad \text{و} \quad m_s = +\frac{1}{2} \\ m_l = 0 \quad \text{و} \quad m_s = -\frac{1}{2} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{الإلكترون الأول} \\ \text{الإلكترون الثاني} \end{array}$$

ويرمز للإلكترونين باختصار 1^+0^- ، ويسمى العدد 1^+0^- بالحالة المصغرة (microstate).

ولتحديد الحالات المصغرة الأخرى الممكنة، يجب أخذ الأمور التالية بعين الاعتبار:

(1) مبدأ باولي للاستبعاد: لا يمكن للإلكترونين في الحالة المصغرة نفسها أن يتطابقا في قيم أعداد الكم جميعها.

(2) حذف الحالة المصغرة المكررة. تعدّ الحالة المصغرة 1^+0^- في توزيع p^2 مكافئة للحالة المصغرة 0^-1^+ وتؤخذ واحدة فقط عند تحديد عدد الاحتمالات الممكنة للحالات المصغرة.

² For a more advanced discussion of coupling and its underlying theory, see M. Gerloch, *Orbitals, Terms, and States*, Wiley-Interscience, New York, 1986.

³ Electrons in filled orbitals can be ignored, because their net spin and angular momenta are both zero.

ويبين الجدول 2-11 قائمة بالحالات المصغرة الممكنة للتوزيع الإلكتروني p^2 وعددها 15⁽⁴⁾ مرتبة بحسب قيم M_S و M_L

الجدول 2-11
جدول الحالات المصغرة للتوزيع الإلكتروني p^2

		M_S		
		-1	0	+1
M_L	+2		$1^+ 1^-$	
	+1	$1^- 0^-$	$1^+ 0^-$ $1^- 0^+$	$1^+ 0^+$
	0	$-1^- 1^-$	$-1^+ 1^-$ $0^+ 0^-$ $-1^- 1^+$	$-1^+ 1^+$
	-1	$-1^- 0^-$	$-1^+ 0^-$ $-1^- 0^+$	$-1^+ 0^+$
	-2		$-1^+ -1^-$	

مثال:

حدّد الحالات المصغرة الممكنة للتوزيع الإلكتروني $s^1 p^1$ واستخدمها لعمل جدول الحالات المصغرة.

يأخذ إلكترون المدار s قيمة $m_l = 0$ وقيمة $m_s = \pm \frac{1}{2}$
 يأخذ إلكترون المدار p قيم $m_l = +1, 0, -1$ وقيمة $m_s = \pm \frac{1}{2}$
 وبناءً على ذلك، تنتج الحالات المصغرة المبينة في الجدول التالي:

		M_S		
		-1	0	+1
M_L	+1	$0^- 1^-$	$0^- 1^+$ $0^+ 1^-$	$0^+ 1^+$
	0	$0^- 0^-$	$0^+ 0^-$ $0^- 0^+$	$0^+ 0^+$
	-1	$0^- -1^-$	$0^- -1^+$ $0^+ -1^-$	$0^+ -1^+$

ومن الجدير بالذكر أن الحالة المصغرة $0^+ 0^-$ ، والحالة المصغرة $0^0 0^+$ غير متكافئتين؛ لأن الإلكترون الأول في مدار s ، والإلكترون الثاني في مدار p ، لذا يتم احتساب الحاليتين.

تمرين 1-11

حدّد الحالات المصغرة الممكنة للتوزيع الإلكتروني d^2 ، ثم استخدمها لترتيب جدول الحالات المصغرة. (يجب أن يحتوي جدولك على 45 حالة مصغرة.)

⁴ The number of microstates = $i!/[j!(i-j)!]$, where i = number m_l, m_s combinations (six here, because ml can have values of 1, 0, and -1 and ms can have values of + 1/2 and -1/2) and j = number of electrons.

بيئنا حتى الآن كيف يمكن جمع أعداد الكم الإلكترونية m_l ، و m_s في أعداد كم ذرية M_L و M_S تستخدم في وصف الحالات المصغرة الذرية. وكذلك يمكن استخدام M_L ، و M_S للحصول على أعداد الكم الذرية L ، S ، J والتي تعطي وصفاً لطاقة الذرة وتمائلها، أو الأيون وطاقة الانتقال بين حالات لها طاقة مختلفة. ويمكن استخدام قيم طاقة الانتقال لتفسير ألوان المعقدات الانتقالية كما سنرى في هذا الفصل.

أعداد الكم المستخدمة في وصف حالات الذرات العديدة الإلكترونية هي:

$$L = \text{العدد الكمي للعزم الزاوي الكلي للمدار.}$$

$$S = \text{العدد الكمي للعزم الزاوي الكلي للمغزل.}$$

$$J = \text{العدد الكمي للعزم الزاوي الكلي.}$$

ويمكن تحديد أعداد الكم للعزم الزاوي الكلي من خلال جمع متجهات أعداد الكم كما سنرى في هذا البند والذي يليه.

تصف أعداد الكم L و S تجمعاً من الحالات المصغرة، في حين تصف أعداد الكم M_L ، و M_S الحالات المصغرة نفسها. لذا فإن L ، و S هي أعلى قيم ممكنة لقيم M_L ، و M_S . وترتبط M_L مع L كما ترتبط m_l مع l ، وكذلك ترتبط M_S مع S ، كما ترتبط m_s مع s .

الإلكترونات المخصصة	الحالات الذرية
$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$	$M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L$
$m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$M_S = S, S - 1, S - 2, \dots, -S$

وكما يصف العدد الكمي m_l أجزاء العدد الكمي l في الاتجاه المغناطيسي للإلكترون، فإن العدد الكمي M_L يصف مكون العدد الكمي L في الاتجاه المغناطيسي لحالة الذرة. أما m_s فإنه يصف مغزل الإلكترون في اتجاه مرجعي، في حين يصف M_S مكون المغزل S في اتجاه مرجعي لحالة الذرة.

يأخذ العدد الكمي L قيمةً لحالة الذرة توصف بالحروف (L = 0) S، (L = 1) P، (L = 2) D، (L = 3) F وهي تشبه رموز المدارات الذرية s, p, d, f . يُستخدم العدد الكمي S لحساب قيمة **تعددية المغزل (Spin multiplicity)** التي تساوي $2S + 1$. فعلى سبيل المثال، تسمى الحالات التي لها تعددية مغزلية 1، 2، 3، 4 **بأحادية (Singlet) والثنائية (doublet)، والثلاثية (triplet)، والرابعة (quartet)** على الترتيب. وتوضح قيمة تعددية المغزل كرقم فوقي (superscript). ويبين الجدول 11-3 أمثلة على الحالات الذرية، كما أن هنالك أمثلة أخرى ستناقش في الفقرات التالية⁽⁵⁾.

تتميز الحالات الذرية بحدود الأيون الحر (free - ion terms) وهي S ، و L لأنها تصف ذرات، أو أيونات معينة، وليجندات غير مرتبطة، وتسمى بالرموز الحدية (term symbols)⁽⁶⁾. تتكون الرموز الحدية من حرف يرتبط مع قيمة L ، ورقم فوقي على يسار هذا الحرف لتحديد قيمة تعددية المغزل. فعلى سبيل المثال، يصف الرمز الحدي D^3 حالة $L = 2$ ، وتعددية مغزلية $(2S+1)$ تساوي 3، في حين يصف الرمز الحدي 5F حالة $L = 3$ وتعددية مغزلية $(2S+1)$ تساوي 5.

$L = 0$	S state
$L = 1$	P state
$L = 2$	D state
$L = 3$	F state

⁵ Unfortunately, S is used in two ways: to designate the atomic spin quantum number and to designate a state having $L = 0$. Chemists are not always wise in choosing their symbols!

⁶ Although "term" and "state" are often used interchangeably, "term" is suggested as the preferred label for the results of Russell-Saunders coupling just described, and "state" for the results of spin-orbit coupling (described in the following section), including the quantum number J . In most cases, the meaning of "term" and "state" can be deduced from the context. See B. N. Figgis, "Ligand Field Theory," in G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, eds. Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 1, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1987, p. 231.

وللرموز الحدية أهمية كبيرة في تفسير أطراف المركبات التناسقية. ويبين المثال التالي كيفية تحديد قيم M_L و M_S ، و S ، و M_S للرموز الحدية، وكيفية عمل جدول الحالات المصغرة منها.

الجدول 3-11 أمثلة على الحالات الذرية (حدود الأيون الحر) وأعداد الكم.

S	L	التعبير
0	0	1S
$\frac{1}{2}$	0	2S
1	1	3P
$\frac{3}{2}$	2	4D
2	3	5F

أمثلة:

1S (S أحادي تعدد المغزل) $L = 0$ للرمز الحدي S. لذا $M_L = 0$.

وبما أن تعددية المغزل $2S + 1 = 1$ إذن قيمة S تساوي 0، لذا فإن $M_S = 0$. وبذلك فإن عدد الحالات المصغرة هو واحد له $M_L = 0$ و $M_S = 0$ للحد 1S . وفي حالة التوزيع الإلكتروني لإلكترونيين على الأقل كما يلي:

	M_S	
	0	0
M_L	0	0^+0^-

أو

	M_S	
	0	x
M_L	0	x

2P (P ثنائي تعدد المغزل) $L = 1$ للرمز الحدي P. لذا $M_L = +1, 0, -1$. وبما أن تعددية المغزل $2S + 1 = 2$. إذن قيمة S تساوي $\frac{1}{2}$. لذا $M_S = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$. وبذلك فإن عدد الحالات المصغرة هو ستة للرمز الحدي 2P (ثلاثة صفوف \times عمودين). وفي حالة التوزيع الإلكتروني لإلكترون واحد على الأقل:

	M_S		
	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	
	1	1^-	1^+
M_L	0	0^-	0^+
	-1	-1^-	-1^+

أو

	M_S		
	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	
	1	x	x
M_L	0	x	x
	-1	x	x

ونلاحظ أن تعددية المغزل تساوي عدد الأعمدة في جدول الحالات المصغرة.

تمرين 2-11

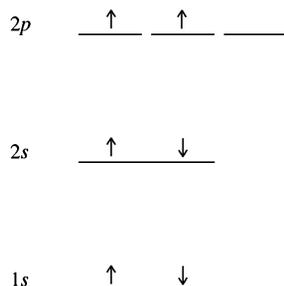
حدد قيم L ، و M_L ، و S ، و M_S و جدول الحالات المصغرة للرموز الحدية: 2D ، 1P و 2S

والآن أصبح بمقدورنا العودة إلى جدول الحالات المصغرة للتوزيع الإلكتروني p^2 وتجزئته إلى الحالات الذرية (الرموز الحدية). ولعمل ذلك؛ فإنه يكفي أن نرمز إلى الحالة المصغرة بالرمز x دون تفصيل، أي أنه من الضروري ترتيب الحالات المصغرة في جدول، ولكن ليس من الضروري كتابة كل منها بالتفصيل.

ونلاحظ من المثال أعلاه أن كل رمز (2P ، 1S) يتكون من مستطيل يحتوي على الحالات المصغرة (الجدول 11 - 4). ولتجزئة جدول الحالات المصغرة إلى الرموز الحدية فإنه يجب إيجاد المستطيلات الممكنة. لاحظ أن تعددية مغزلية كل رمز تساوي عدد أعمدة الحالات المصغرة في المستطيل: 1D له عمود واحد، 3P له ثلاثة أعمدة وهكذا.

لذا فإن التوزيع الإلكتروني p^2 يعطي ثلاثة حدود 3P ، و 1D ، و 1S لها طاقة مختلفة؛ لأنها تختلف عن بعضها بتأثير الإلكترونات في بعضها بعضاً، وقد تم ملاحظتها عملياً. ويمكن تحديد أي هذه الرموز الحدية أقل طاقة بالاعتماد على قاعدتي هوند (Hund's rule).

1) يمتلك الرمز الحدي ذو الطاقة الأقل (ground state term) أعلى قيمة مغزل متعددة. وفي حالة التوزيع الإلكتروني p^2 ، فإن الحد 3p يمتلك أعلى قيمة متعددة مغزلية. لذا فهو الحد ذو الطاقة الأقل. وله التوزيع التالي:



2) إذا كان لرمزين حديين قيمة متعددة المغزل نفسها، فإن الرمز الحدي الذي له قيمة L أكبر هو الأقل طاقة. مثال على ذلك، طاقة الرمز الحدي 4F أقل من طاقة الرمز الحدي 4P ؛ لأن $L = 3$ للرمز 4F ، و $L = 1$ للرمز 4P .

مثال:

جزئياً جدول الحالات المصغرة للتوزيع الإلكتروني s^1p^1 إلى رموزه الحدية، وقرّر أياً من هذه الرموز هو الأقل طاقة. يتكون جدول الحالات المصغرة (الذي تم إعداده في التمرين 1-11) من مجموع جداول الحالات المصغرة للرموز الحدية 3p و 1p .

		M_S		
		-1	0	+1
M_L	+1	x	x	x
	0	x	x	x
	-1	x	x	x
		3p		

		M_S		
		-1	0	+1
M_L	+1		x	
	0		x	
	-1		x	
		1p		

وبالاعتماد على قاعدة هوند، فإن 3p الذي له أعلى قيمة مغزلية هو الحالة الأقل طاقة.

تمرين 11-3

جزئياً الحالات المصغرة للتوزيع الإلكتروني d^2 الذي حصلت عليه من التمرين 1-11 إلى رموزه الحدية، وقرّر أي هذه الرموز هو الأقل طاقة.

الجدول 4-11 جدول الحالات المصغرة للتوزيع الإلكتروني P^2 واختزالها إلى حدود الأيون الحر.

		M_S		
		-1	0	+1
	+2		x	
	+1	x	x x	x
M_L	0	x	x x x	x
	-1	x	x x	x
	-2		x	

		M_S		
		-1	0	+1
	+2		x	
	+1		x	
M_L	0		x	
	-1		x	
	-2		x	

 1D

		M_S		
		-1	0	+1
	+2			
	+1	x	x	x
M_L	0	x	x	x
	-1	x	x	x
	-2			

 3P

		M_S		
		-1	0	+1
	+2			
	+1			
M_L	0		x	
	-1			
	-2			

 1S

ملاحظة: تمتلك المصطلحات 1S و 1D طاقة أعلى من 3P ، ولكنه لا يمكن التعبير عنها باستعمال الكترون واحد فقط. لا يمكن تجديد كما أن الطاقات النسبية للمصطلحات ذات الطاقة المرتفعة مثل هذه بطرق بسيطة.

1-2-11 ازدواج المغزل مع المدار (Spin - Orbit coupling).

تم معاملة عزمي المغزل والمدار في دراسة الذرات عديدة الإلكترونات حتى الآن كل على حدة، دون الأخذ بعين الاعتبار ازدواجهما مع بعض. تندمج الأعداد الذرية في الذرات عديدة الإلكترونات S ، و L في العدد الذري للعزم الزاوي الكلي J . يأخذ العدد الذري J القيم التالية:

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S|$$

توضع قيمة J كرقم سفلي بجانب الرموز الحدية (كما توضع قيمة تعددية المغزل كرقم علوي).

مثال:

ما قيم J الممكنة للرموز الحدية للتوزيع الإلكتروني لذرة الكربون؟

$$^1S: J = 0 + 0 = 0 \quad (\text{له قيمة } J \text{ واحدة})$$

$$^1D: J = 2 + 0 = 2 \quad (\text{له قيمة } J \text{ واحدة})$$

$$^3P: J = 1 + 1, 1 + 1 - 1, 1 + 1 - 2$$

$$J = 2, 1, 0 \quad (\text{له ثلاث قيم } J)$$

تمرين 4-11

ما قيم J الممكنة للرموز الحدية التي حصلت عليها من التمرين 11-3 للتوزيع الإلكتروني $^5d^2$

يؤدي ازدواج المغزل مع المدار إلى انقسام حدود الأيون الحر إلى حالات لها طاقة مختلفة. ينقسم الرمز الحدي 3p إلى ثلاث حالات لها طاقة مختلفة، مما يؤدي بمستويات الطاقة الكلية لذرة الكربون أن تأخذ الشكل التالي:

	الطاقة (cm^{-1})
1S _____ 1S_0	21648.8
1D _____ 1D_2	10193.7
3P _____ 3P_2	43.5
_____ 3P_1	16.4
_____ 3P_0	0

تزاوج مغزل - مدار (مقياس 3P مكبر)

تزاوج مغزل
منخفض فقط

وهذه هي مستويات الطاقة الخمسة لذرة الكربون التي تمت الإشارة إليها في بداية هذا البند. ويمكن تحديد الحالة الأقل طاقة (مع أخذ ازدواج المغزل - مدار بعين الاعتبار) بالاعتماد على قاعدة هوند الثالثة:

(3) إذا كانت الإلكترونات تملأ أقل من نصف المدار الفرعي مثل p^2 ، فإن الرمز الحدي الذي له أقل قيمة J هو الرمز الأقل طاقة مثل 3p_0 . أما إذا كانت الإلكترونات تملأ أكثر من نصف المدار الفرعي، فإن الرمز الذي له أكبر قيمة J هو الرمز الأقل طاقة. ولكن إذا كانت الإلكترونات تملأ نصف المدار، فإن J لها قيمة واحدة فقط.

يؤثر الاندماج المداري المغزلي بشكل كبير في أطياف المعقدات التناسقية، وخصوصاً تلك التي تحتوي على فلز عدده الذري أكبر من 40.

والآن وصلنا إلى المرحلة التي يمكن عندها الربط بين تأثير الإلكترونات ببعضها، والأطياف الإلكترونية للمركبات التناسقية. وقد ناقشنا في البند 11-2 طريقة تحديد الحالات المصغرة، وحدود الأيون الحر للتوزيعات الإلكترونية. وعلى سبيل المثال، يعطي التوزيع الإلكتروني d^2 خمسة رموز حدية هي: 3F ، و 3P ، و 1G ، و 1D ، و 1S حيث إن الرمز الحدي 3F هو الأقل طاقة (تمرين 11-1، 11-3). تُعزى أطياف امتصاص المعقدات التناسقية إلى انتقال الإلكترونات من مدارات d إلى مدارات أخرى. لذا، فإن من المهم معرفة الرموز الحدية الناتجة عن التوزيعات الإلكترونية المختلفة للمدار d . ولكن عملية تحديد الحالات المصغرة، وتجزئتها إلى رموزها الحدية للتوزيع الإلكتروني الذي له عدد إلكترونات أكبر من 3 صعبة ومملة. لذا فقد تم وضعها في الجدول 11-5.

عند دراسة أطياف المركبات التناسقية، فإن من المهم معرفة الحد الذي له أقل طاقة. وهناك طريقة سريعة وبسيطة لمعرفة ذلك. إذا أخذنا التوزيع الإلكتروني d^3 في تماثل ثماني الأوجه مثلاً:

	<p>(1) ارسم مستويات طاقة d مع الإلكترونات</p> <p>(2) احسب تعددية مغزلية الحالة الأقل طاقة = الإلكترونات المنفردة + 1</p>
$3 + 1 = 4$	

وهذا مكافئ لتعددية العزل = $2S + 1$ ، كما بينا سابقاً

3-11

أطياف المعقدات التناسقية

الجدول 5-11

حدود الأيون الحر للتوزيعات الإلكترونية المختلفة d^n

		مصطلح الأيون - الحر		التركيب الإلكتروني	
				$2D$	d^1
		$3P^3F$	$1S^1D^1G$		d^2
		$2P^2D^2F^2G^2H$	$4P^4F$	$2D$	d^3
		$1S^1D^1F^1G^1I$	$3P^3D^3F^3G^3H$	$3P^3F$	$1S^1D^1G$
$6S$	$4D^4G$	$2S^2D^2F^2G^2I$	$2P^2D^2F^2G^2H$	$4P^4F$	$2D$
					d^4 مثل d^4
					d^3 مثل d^3
					d^2 مثل d^2
					d^1 مثل d^1
				$1S$	d^{10}

ملاحظة: لأي تركيب إلكتروني يكون مصطلح الأيون الحر هو مجموع تلك المكتوبة. مثال التركيب الإلكتروني d^2 يكون المصطلح الأيون الحر مجموع $3F + 3P + 1G + 1D + 1S$

$$(3) \text{ حدد أعلى قيمة } M_L \text{ (مجموع قيم } m_l) = 3 = 2 + 1 + 0 = 3$$

$$(4) \text{ اجمع بين نتيجة كل من الخطوتين الثانية والثالثة لتحصل على الرمز الحدي الذي له أقل طاقة. وهو } 4F \text{ في حالة التوزيع الإلكتروني } d^3.$$

تحتاج الخطوة الثالثة إلى تفصيل؛ إن القيمة القصوى m_l التي يمكن أن يأخذها الإلكترون الأول هي 2، (وهي أقصى قيمة لإلكترون في مدار d). لاحظ أنه لا يمكن توزيع الإلكترونات بحيث تكون قيمة m_l للإلكترون الأول والثاني تساوي 2؛ لأن الإلكترونين يجب أن يكونا متوازيين، ولا يمكن أن يكون لهما أعداد الكم نفسها بحسب مبدأ باولي للاستبعاد. وكذلك لا يمكن أن تكون قيمة m_l للإلكترون الثالث تساوي 2، أو 1؛ لأنه لا يمكن أن تكون أعداد الكم للإلكترون الثالث مطابقة للإلكترون الأول أو الثاني. لذا فإنه لا بد أن تكون قيمة m_l القصوى للإلكترون الثالث هي 0، وبذلك تكون قيمة M_L القصوى هي $M_L = 2 + 1 + 0 = 3$

مثال:

 d^4 (منخفض المغزل)

(1)

(2) تعددية المغزل = $2 + 1 = 3$ (3) قيمة M_L القصوى = $5 = 0 + 1 + 2 + 2$ لذا فإن الرمز الحدي هو H .لاحظ أن هنالك إلكترونين لهما قيمة $m_l = 2$ ، ولكن لهما مغزل مختلف. وهذا لا يخرق مبدأ الاستبعاد.(4) الرمز الحدي الذي له أقل طاقة هو $3H$.

تمرين 5-11

ما الرمز الحدي الذي له أقل طاقة للتوزيع الإلكتروني d^6 المنخفض والعالي المغزل في تماثل ثماني الأوجه.

استناداً إلى ذلك، وبعد مراجعة الحالات الذرية، نصل إلى المرحلة التي تمكننا من دراسة الحالات الإلكترونية للمركبات التناسقية، وكيف أن انتقال الإلكترونات بين هذه الحالات يؤدي إلى الأطياف الإلكترونية. ولكن قبل ذلك علينا أن ندرس أنواع هذا الانتقال، وأي هذه الأنواع هو الأكثر احتمالية (الذي يؤدي إلى الامتصاص الأقوى).

11-3-1 قواعد الانتقاء (Selection rules)

يمكن تحديد كثافة حزم الامتصاص النسبية في الطيف الإلكتروني للمركبات التناسقية استناداً إلى مجموعة من القواعد تسمى قواعد الانتقاء. تعتمد هذه القواعد على تماثل وتعددية مغزلية للحالتين المستقرة والمتهيجة والقاعدتين كما يلي^{8,9}

(1) يُمنع الانتقال بين حالتين لهما التماثل نفسه بالنسبة إلى مركز الانقلاب (center of inversion). فعلى سبيل المثال؛ الانتقال بين مدارات d (الانتقال $g \rightarrow g$) ممنوع، في حين أن الانتقال من مدار d إلى مدار p مسموح (الانتقال $g \rightarrow u$)؛ لأن مدار d تماثل بالنسبة لمركز الانقلاب على عكس مدار p. وتسمى هذه قاعدة لابورتى (Laporte selection rule).

(2) يمنع الانتقال بين حالتين لهما تعددية مغزلية مختلفة. فعلى سبيل المثال؛ الانتقال بين $4A_2$ ، و $4T_1$ مسموح من حيث المغزل. ولكن الانتقال بين $4A_2$ ، و $2A_2$ ممنوع من حيث المغزل. وتسمى هذه قاعدة انتقاء المغزل (Spin selection rule).

ويبدو لأول وهلة من هذه القواعد أن انتقال الإلكترون في معقدات الفلزات الانتقالية ممنوع. لكن هذه المعقدات ملونة؛ لأن هنالك آليات تعمل على تطويع هذه القواعد. ومن هذه الآليات:

(1) يتغير تماثل المعقدات التناسقية نتيجة اهتزاز (Vibration) الروابط فيها. فعلى سبيل المثال، يؤدي اهتزاز روابط المعقدات الثمانية الأوجه إلى فقدان مؤقت لمركز التماثل. ويسمى هذا بالازدواج الاهتزازي – الإلكتروني (Vibronic coupling). وهذا يؤدي إلى تطويع القاعدة الأولى من قواعد الانتقاء حيث لوحظ أن الامتصاصية المولارية لانتقال d-d تتراوح بين $10 - 50 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ مما يفسر ألوان المعقدات الساطع.

(2) تمتص المعقدات الرباعية الأوجه الضوء بشكل أقوى من المعقدات الثمانية الأوجه التي تحتوي على فلز له حالة التأكسد نفسها. يمكن وصف الرابطة في المعقد الرباعي الأوجه على أنها تنتج من دمج تهجين sp^3 مع sd^3 لمدارات الفلز. لذا فإن ائتلاف مدارات p التي لها تماثل u مع مدارات d يؤدي إلى طريقة أخرى لتطويع القاعدة الأولى من قواعد الانتقاء.

(3) يؤدي الاندماج المداري المغزلي إلى تطويع القاعدة الثانية من قواعد الانتقاء، مما يسمح بالانتقال بين حالات لها تعددية مغزلية مختلفة. ولكن تنتج امتصاصات ضعيفة جداً من هذا النوع من الانتقال في معقدات فلزات الصف الأول الانتقالية. تبلغ قيمة الامتصاص المولارية فيها أقل من $1 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. وتزداد أهمية الاندماج المداري المغزلي في معقدات فلزات الصنفين الثاني والثالث الانتقالية.

وسنبين في هذا الفصل أمثلة على تطبيق قواعد الانتقاء، وسيكون أول هذه الأمثلة معقد $d^2 [V (H_2O)_6]^{3+}$ ثماني الأوجه. ومن المهم ربط الأطياف الإلكترونية للمعقدات التناسقية الثمانية الأوجه مع مقدار انقسام مدارات d (Δ_0) الناتج من مجال الليجاند. ولتحقيق ذلك؛ فإنه يجب مناقشة نوعين من الرسومات التخطيطية: الأول: مخططات التعالق (correlation diagrams) والثاني: مخططات تاناابي ساجانو (Tanabe – Sugano diagrams).

⁸ B. N. Figgis and M. A. Hitchman, Ligand Field Theory and its Applications, Wiley-VCH, New York, 2000, pp. 181–183.

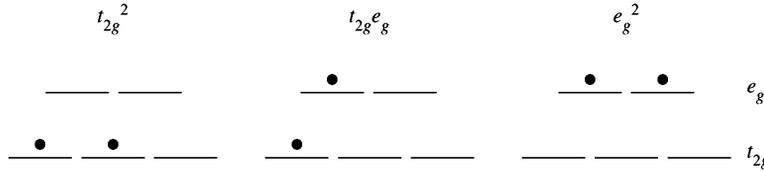
⁹ B. N. Figgis, "Ligand Field Theory", in G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, eds., Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 1, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1987, pp. 243–246.

2-3-11 مخططات التعلق (Correlation diagrams)

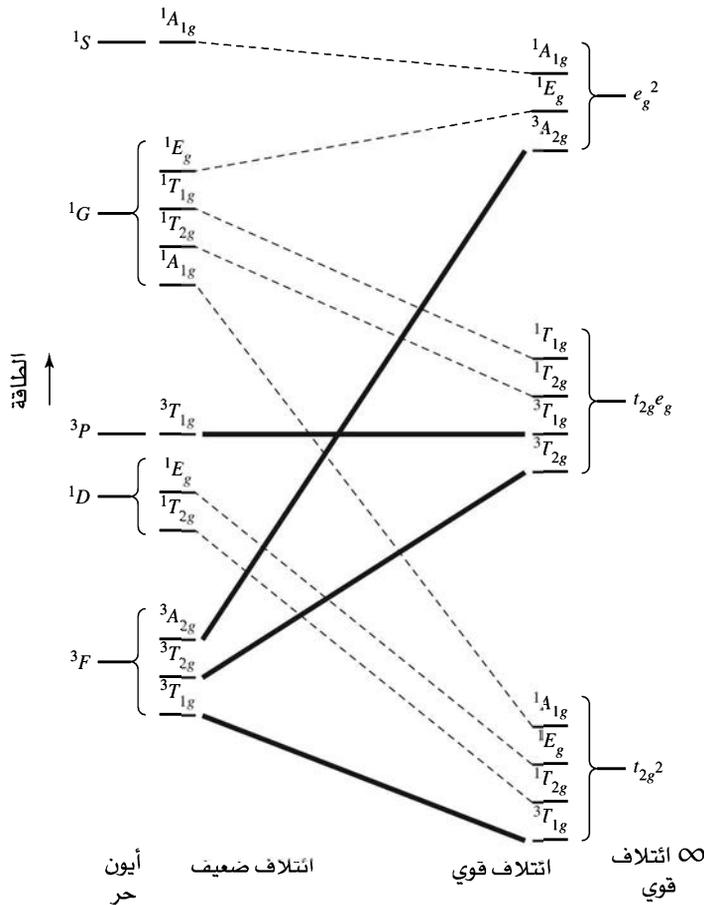
يبين الشكل 3-11 مثلاً لمخطط تعلق التوزيع الإلكتروني d^2 . تربط هذه المخططات بين نقيضين:

(1) أيونات الفلز الحرة (دون تأثير الليجاند). تم تحديد الرموز الحدية 3F ، 3P ، 1G ، 1D ، و 1S للتوزيع الإلكتروني d^2 في التمرين 4-11 حيث إن الحد 3F هو الأقل طاقة. تمثل هذه الحدود مستويات طاقة أيون d^2 الحر (V^{3+}) بعيداً عن تأثير أي ليغاند. وتظهر هذه الحدود للأيون الحر على أقصى اليسار في مخطط التعلق.

(2) أيونات مجال ليغاند قوي. هنالك ثلاثة توزيعات ممكنة لإلكترونات d^2 في مجال ليغاند ثماني الأوجه.



وهذه هي التوزيعات الإلكترونية المحتملة لأيون V^{3+} في مجال ليغاند قوي جداً حيث تمثل t_{2g}^2 الحالة الأقل طاقة و e_g^2 و $t_{2g}e_g$ المحفزة. وتظهر هذه الحالات (مستويات طاقة d^2 في مجال ليغاند قوي) على اليمين في مخطط التعلق. ويكون تأثير مجال الليجاند قوياً إلى درجة أنه يلغي تأثير ازدواج LS.



الشكل 3-11 مخطط التعلق للتوزيع الإلكتروني d^2 تحت تأثير مجال ثماني الأوجه لليجندات.

وتمثل المركبات التناسقية الحقيقية حالة متوسطة بين هذين النقيضين. عندما لا يكون هنالك تأثير مجال الليجاند، تزدوج قيم كل من m_1 و m_2 للإلكترونات d^2 لتكوين خمسة رموز حدية هي: 3F ، 3P ، 1G ، 1D ، و 1S تمثل خمس حالات ذرية ذات طاقة مختلفة. أما عندما يكون تأثير مجال الليجاند قوياً فإن التوزيعات t_{2g}^2 ، $t_{2g}e_g$ ، و e_g^2 تسود. ويبين مخطط التعلق الحالات المتوسطة بين هذين النقيضين.

إن طريقة إنشاء مخطط التعلق هي خارج نطاق هذا الكتاب، وعلى القارئ المهتم مراجعة الأدبيات الكيميائية¹⁰ للمزيد من التفاصيل.

تمتلك حدود الأيون الحر أو الرموز الحدية (على يسار مخطط التعلق) خواص تماثل تمكننا من اختزالها إلى تمثيلات غير مختزلة وهي تمثيلات ثمانية الأوجه O_h في الحالة التي ندرسها. ففي مجال ليجندات المعقدات الثمانية الأوجه تنقسم حدود الأيون الحر إلى حالات التمثيلات غير المختزلة كما في الجدول 11-6.

الجدول 11-6
انقسام حدود الأيون الحر في تماثل ثمانية الأوجه

المصطلح	طرق تمثيل لا يمكن اختصارها
S	A_{1g}
P	T_{1g}
D	$E_g + T_{2g}$
F	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
G	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
H	$E_g + 2T_{1g} + T_{2g}$
I	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g}$

ملاحظة: على الرغم من أن طرق التمثيل المعتمدة على المدارات الذرية لها تماثل إما هي أو u ، إلا أن التمثيلات المبينة هنا هي مدارات d ، ولذلك منها ما له تماثل واحد هي.

بالطريقة نفسها، يمكن الحصول على التمثيلات غير المختزلة لتوزيعات مجال الليجاند القوي (على اليمين في مخطط التعلق وهي: $t_{2g}^2 e_g^2$ ، $t_{2g}^3 e_g^1$ ، $t_{2g}^4 e_g^0$). ويجب أن تتوافق التمثيلات غير المختزلة للأيون الحر مع تلك لمجال الليجاند القوي، وذلك لإنشاء علاقة بينهما في مخطط تعلق توزيع d^2 في الشكل 11-3.

لاحظ الخواص التالية لمخطط التعلق:

- 1) تظهر حالات الأيون الحر (النتيجة عن ازدواج LS) على يسار المخطط.
- 2) تظهر حالات مجال الليجاند القوي على أقصى يمين المخطط.
- 3) يمكن اختزال حالات الأيون الحر وحالات مجال الليجاند القوي إلى تمثيلات غير مختزلة لها تماثل متشابه. وكما بينا في البند 11 - 3 - 1 فإن الانتقال بين الحالة الأقل طاقة والحالة المحفزة يكون محبباً أكثر عندما يكون لكلتا الحالتين تعددية المغزل نفسها. ولتوضيح ذلك، يتم تمييز الحالة الأقل طاقة، والحالات الأخرى ذات تعددية المغزل نفسها بخطوط غامقة. أما الحالات الأخرى ذات تعددية مغزلية مختلفة، فستميز بخطوط متقطعة.

وترتّب الحالات في مخطط التعلق استناداً إلى سطح طاقتها. ومن الملاحظ أن الخطوط التي تصل بين حالات لها التماثل نفسه لا تتقاطع، فيما يسمى بقاعدة عدم التقاطع. وتتوافر مخططات تعلق للتوزيعات الأخرى لمدارات d ¹¹.

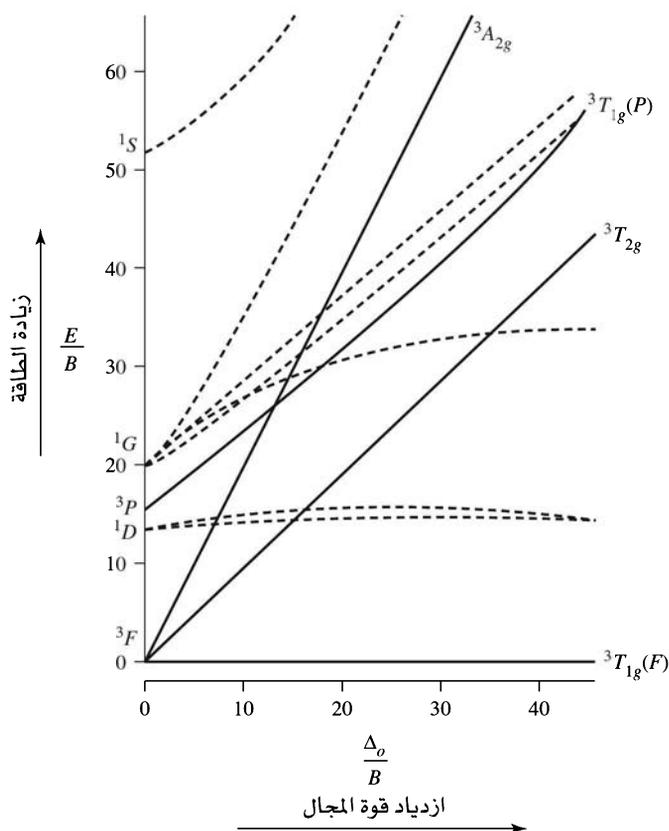
¹⁰ F. A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, 3rd ed., Wiley-Interscience, New York, 1990, Chapter 9, pp. 253-303.

¹¹ B. N. Figgis and M. A. Hitchman, Ligand Field Theory and Its Applications, Wiley-VCH, New York, 2000, pp. 128-134.

3-3-11 مخططات تاناابي ساجانو (Tanabe – Sugano diagrams)

تعدّ مخططات تاناابي ساجانو مخططات علائقية خاصة، وتستخدم في تفسير الأطيايف الإلكترونية للمركبات التناسقية¹². تُرسم الحالة الأقل طاقة في مخططات تاناابي ساجانو على المحور الأفقي، وبناءً على ذلك، فإن المسافة العمودية فوق هذا المحور هي مقياس لطاقة الحالات المحفزة نسبة إلى طاقة الحالة الأقل طاقة. فعلى سبيل المثال؛ يربط خط في مخطط تعالق توزيع d^2 بين ${}^3T_{1g}$ الناتجة عن الرمز الحدي للأيون الحر 3F مع ${}^3T_{1g}$ الناتجة عن مجال الليجانند القوي t_{2g}^2 ، ويمثل هذا الخط الحالة الأقل طاقة (الشكل 3-11). ويصبح هذا الخط أفقيًا في مخطط تاناابي ساجانو (الشكل 4-11)، ويرمز إليه ${}^3T_{1g}(F)$ ؛ لأنه ينتج عن الرمز الحدي 3F للأيون الحر¹³.

وكذلك يبين مخطط تاناابي ساجانو الحالات المهيجة، وبالأخص الحالات المحفزة (المهيجة) التي لها تعددية مغزلية مساوية للتعددية المغزل للحالة الأقل طاقة وهي ${}^3T_{2g}$ و ${}^3T_{1g}(P)$ و ${}^3A_{2g}$ في حالة التوزيع d^2 ، ويجب أن يكون القارئ قادرًا على برهنة الحالات المحفزة الثلاثة للتوزيع d^2 في مخطط التعالق. ومع أن الحالات المحفزة الأخرى التي لها تعددية مغزلية مختلفة قد تظهر في المخطط، إلا أنها ليست ذات أهمية في تفسير الأطيايف.



الشكل 4-11 مخطط تاناابي ساجانو للتوزيع الإلكتروني d^2 تحت تأثير مجال ثماني الأوجه لليجندات.

¹² Y. Tanabe and S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan, 1954, 9, 766.

¹³ F الموجودة فيما بين الأقواس تميز ${}^3T_{1g}$ مصطلح الطاقة ${}^3T_{1g}$ الناتج عن $3p$ في حدود الأيون الحر.

ويمكن تعريف القيم المبينة في مخطط تاناابي ساجانو كما يلي:

$$\begin{array}{l} \text{المحور الأفقي:} \\ \frac{\Delta_o}{B} \\ \text{حيث } \Delta_o \text{ هي مقدار انقسام مدارات } d \text{ في مجال ليجندات ثماني الأوجه (الفصل 10).} \\ \text{هي معامل راکا (Racah) وهو مقياس للتناظر بين الرموز الحدية التي لها التعددية} \\ \text{المغزلية نفسها. وعلى سبيل المثال، يبلغ الفرق بين } ^3F \text{، و } ^3P \text{ قيمة } 15B \text{ للتوزيع } d^2 \\ \text{المحور العمودي:} \\ \frac{E}{B} \\ \text{حيث } E \text{ هي طاقة الحالة المحفزة نسبةً إلى طاقة الحالة الأقل طاقة.} \end{array}$$

وكما ذكرنا سابقاً، فإن مخططات تاناابي ساجانو تتميز بأن الحالة الأقل طاقة تقع على المحور الأفقي؛ مما يجعل تحديد قيم E/B فوق هذه الحالة سهلاً.

مثال:

يمكن تفسير الطيف الإلكتروني لمعدن $[V(H_2O)_6]^{3+}$ (d^2) باستخدام مخطط تاناابي ساجانو. تبعاً للحالة الأرضية الأقل طاقة وهي $^3T_{1g}(F)$ بالإلكترونات في الظروف العادية. وعندما يمتص المعدن الضوء، فإن الإلكترونات تنتقل من الحالة الأقل طاقة إلى حالة مهيجة لها تعددية المغزل 3 نفسها، وهي $^3T_{2g}(P)$ ، وبناءً على ذلك، فإن عدد حزم الامتصاص المتوقعة هو ثلاثة. ولكن في الواقع يظهر طيف امتصاص $[V(H_2O)_6]^{3+}$ حزمتين: الأولى عند $17,800 \text{ cm}^{-1}$ ، والثانية عند $25,700 \text{ cm}^{-1}$ (الشكل 11-6) وتُغطى الحزمة الثالثة المتوقعة عند $38,000 \text{ cm}^{-1}$ بحزم امتصاص انتقال الشحنة التي ستناقش في هذا الفصل. أما في الحالة الصلبة، فيمكن ملاحظة حزمة امتصاص عند $38,000 \text{ cm}^{-1}$ نتيجة انتقال $^3T_{1g} \rightarrow ^3A_{2g}$. وبذلك فإن حزم الامتصاص الثلاث تتوافق مع الانتقالات v_1, v_2, v_3 المبينة في مخطط تاناابي ساجانو (الشكل 11-5)

التوزيعات الإلكترونية الأخرى

يبين الشكل 11-7 مخططات تاناابي ساجانو للتوزيعات الإلكترونية من d^2 إلى d^8 . وسنناقش التوزيعات d^1 ، و d^9 في البند 11-3-4. ونلاحظ أن مخططات d^4 ، و d^5 ، و d^6 ، و d^7 متقطعة ومعلمة بخطوط عمودية قرب المركز؛ وذلك لأن فيها احتمالية غزل عالٍ ومنخفض. فعلى سبيل المثال: التوزيع d^4 .

$$\begin{array}{l} \text{يمتلك التوزيع } d^4 \text{ العالي المغزل (مجال} \\ \text{ضعيف) أربعة إلكترونات منفردة لها} \\ \text{مغزل متوازٍ، مما يؤدي إلى قيمة تعددية} \\ \text{مغزلية 5.} \end{array}$$

$$\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$$

$$; S = 4\left(\frac{1}{2}\right) = 2$$

$$\text{التعددية المغزلية} = 2S + 1 = 2(2) + 1 = 5$$

$$\begin{array}{l} \text{يمتلك التوزيع } d^4 \text{ منخفض المغزل (مجال} \\ \text{قوي) إلكترونين منفردين، مما يؤدي إلى} \\ \text{قيمة تعددية مغزلية 3.} \end{array}$$

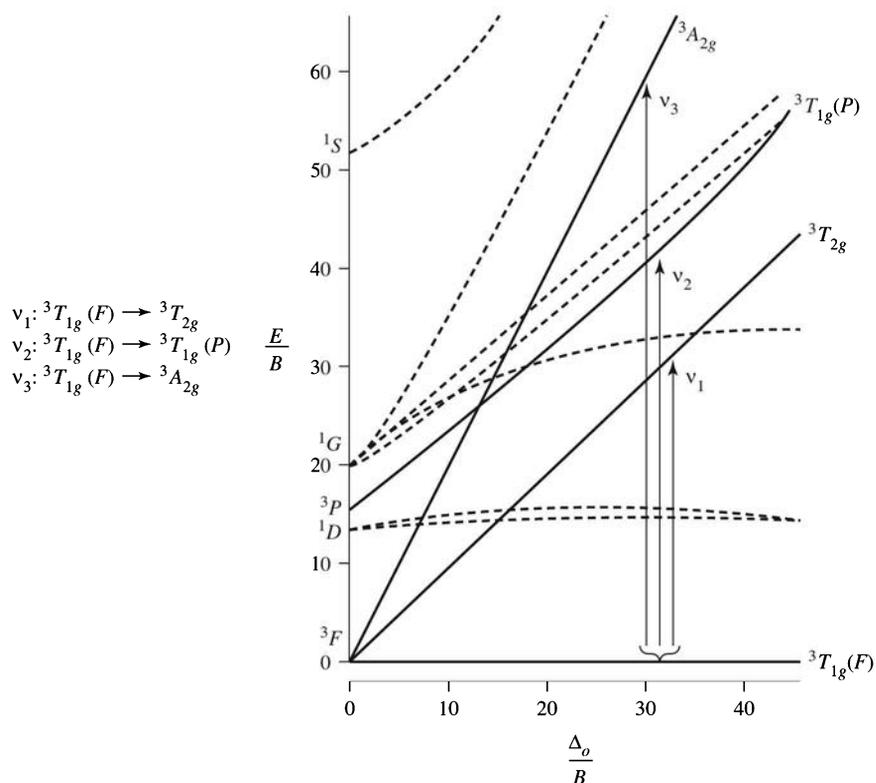
$$\uparrow \downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow$$

$$; S = 2\left(\frac{1}{2}\right) = 1$$

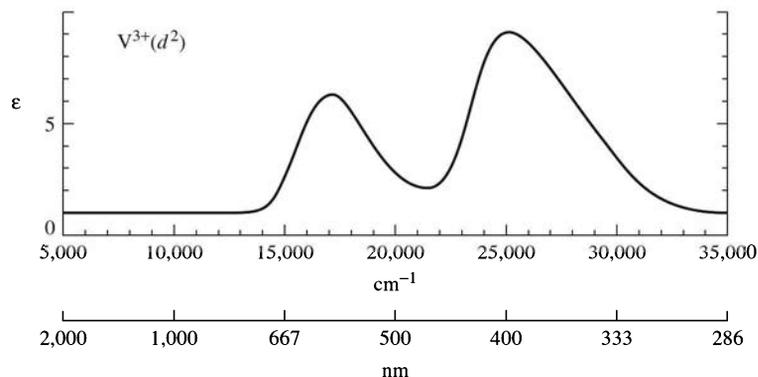
$$\text{التعددية المغزلية} = 2S + 1 = 2(1) + 1 = 3$$

14 For a discussion of Racah parameters, see Figgis, "Ligand Field Theory," in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 1, p. 232.

15 The third band is in the ultraviolet and is off-scale to the right in the spectrum shown; see B. N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, Wiley-Interscience, New York, 1966, p. 219.



الشكل 5-11 انتقال الإلكترون المسموح من حيث المغزل للتوزيع الإلكتروني d^2 .

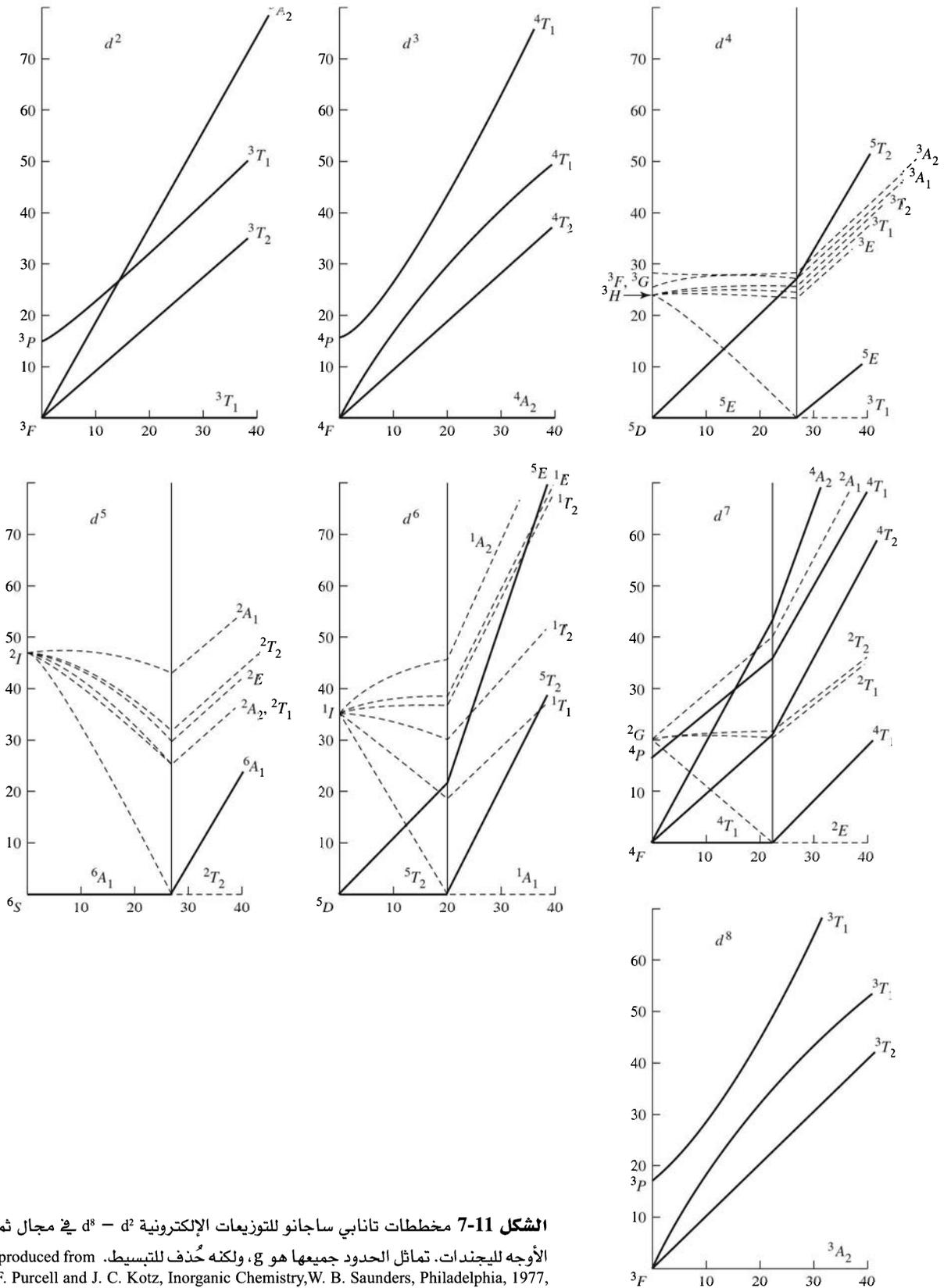


الشكل 6-11 طيف امتصاص

$[V(H_2O)_6]^{3+}$. المرجع:

B. N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, Wiley-Interscience, New York, 1966, p. 221.)

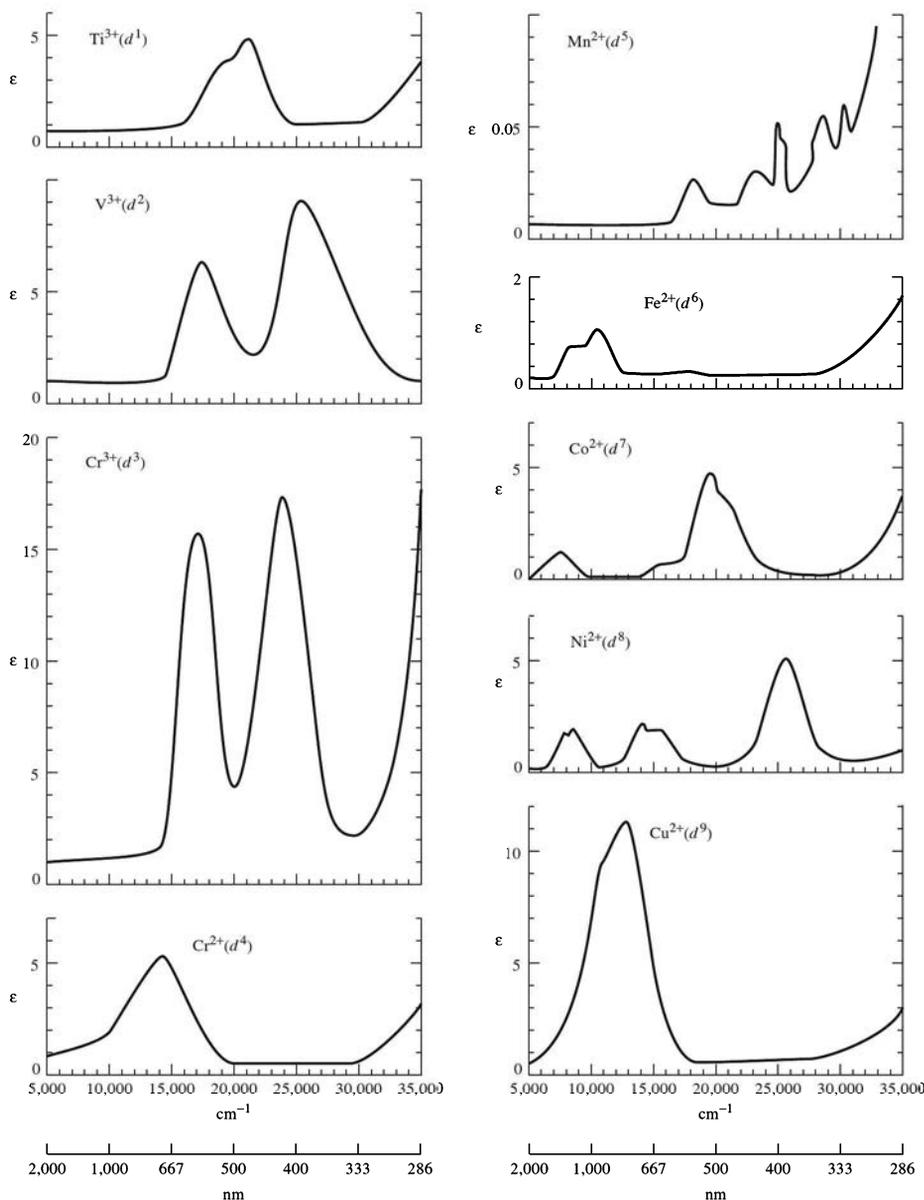
ففي حالة مجال الليجاند الضعيف d^4 (يسار المخطط $\Delta o/B = 27$) تكون الحالة الأقل طاقة هي 5E_g (تعددية مغزلية = 5). أما في حالة مجال الليجاند القوي (يمين المخطط) فتكون الحالة الأقل طاقة هي $^3T_{1g}$ (تعددية مغزلية = 3). وترتبط مع الرمز الحدي 3H للأيون الحر. وبذلك يفصل الخط العمودي في وسط المخطط بين مجال الليجاند الضعيف (عالي المغزل) على اليسار، ومجال الليجاند القوي (منخفض المغزل) على اليمين. حيث تتغير الحالة الأقل طاقة عند هذا الخط الفاصل من 5E_g إلى $^3T_{1g}$. ويعكس تغير التعددية المغزل من 5 إلى 3 التغير في عدد الإلكترونات المنفردة.



الشكل 11-7 مخططات تانابي ساجانو للتوزيعات الإلكترونية d² - d⁸ في مجال ثماني الأوجه لليجنادات. تماثل الحدود جميعها هو g، ولكنه حُذف للتبسيط. (Reproduced from K. F. Purcell and J. C. Kotz, Inorganic Chemistry, W. B. Saunders, Philadelphia, 1977, pp. 584-585. © 1977 by Saunders College Publishing, a division of Holt, Rinehart and Winston, Inc.; reprinted by permission of the publisher.)

يبين الشكل 8-11 أطياف امتصاص معقدات فلزات الصف الأول الانتقالية مع ليجاند الماء $[M(H_2O)_6]^{n+}$. وتمتلك هذه المعقدات توزيعاً إلكترونيّاً عالي المغزل؛ لأن مجال ليجاند الماء ضعيف. ويمكن ربط عدد حزم الامتصاص في هذه الأطياف مع عدد الانتقالات الممكنة بالاعتماد على الجهة اليسرى لمخططات تاناابي ساجانو (جهة المجال الضعيف). ويجب ملاحظة أن بعض حزم الامتصاص في الأطياف تقع خارج الرسم في المنطقة فوق البنفسجية.

يمثل المحور العمودي في الشكل 8-11 الامتصاصية المولارية. تتقارب قيم الامتصاصية المولارية $(1-20 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$ للمعقدات جميعها ما عدا $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ الذي له حزم امتصاص ضعيفة جداً. وهذا واضح من لون $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ الوردى الفاتح (الباهت) مقارنةً مع ألوان المعقدات الأخرى القوية. والسؤال الذي يطرح نفسه: لماذا يكون امتصاص $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ ضعيفاً؟ ويمكن إجابة هذا السؤال بالاعتماد على مخطط تاناابي ساجانو (الشكل 11 - 7) للتوزيع d^5 العالي المغزل (لأن ليجاند الماء ضعيفة المجال)، حيث إن A_g^6 هو الحالة



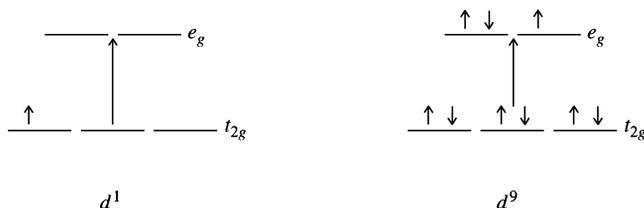
الشكل 8-11 أطياف الامتصاص الإلكترونية للمعقدات المائية $[M(H_2O)_6]^{n+}$ لفلزات الصف الأول الانتقالية.

(Reproduced with permission from B. N. Figgis, Introduction to Ligand Fields, Wiley- Interscience, New York, 1966, pp. 221, 224.)

الأرضية الأقل طاقة. وبما أنه لا توجد حالات محفزة لها تعددية مغزلية تساوي تعددية المغزل للحالة الأقل طاقة (6)، فإن الامتصاصات جميعها ممنوعة، مما يؤدي إلى حزم امتصاص ضعيفة. لذا فإن اللون الباهت للمعقد $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ هو نتيجة انتقالات ضعيفة وممنوعة إلى حالات محفزة لها تعددية مغزلية، (هنالك حالات محفزة كثيرة مما يعقد الطيف).

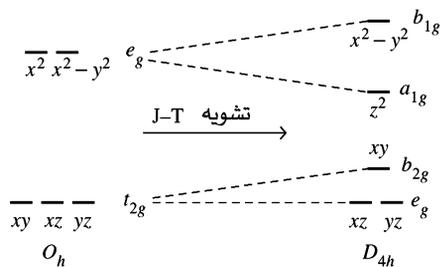
11-3-4 أثر جان تيللر والأطياف.

لم تتم حتى الآن مناقشة أطياف معقدات d^1 ، و d^9 . وبالاعتماد على التوزيع الإلكتروني البسيط لهذه المعقدات، فإننا نتوقع حزمة امتصاص واحدة في طيف كل من هذه المعقدات نتيجة انتقال الإلكترون من سطح t_{2g} إلى e_g .



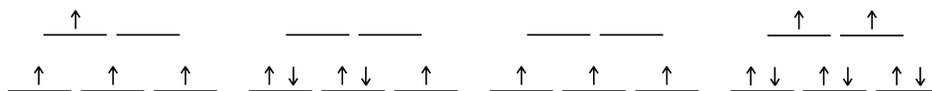
ولكن يتبين من (الشكل 11-8) أن أطياف $[Ti(H_2O)_6]^{2+} (d^1)$ ، و $[Cu(H_2O)_6]^{2+} (d^9)$ تحتوي على حزمتي امتصاص متداخلتين، وليس حزمة واحدة.

يمكن تفسير انقسام الحزم في أطياف هذه المعقدات بالاعتماد على التشوهات التي تحدث في المعقدات (البند 10-5). بين العالم جان تيللر في عام 1937 أن المركبات غير الخطية التي تحتوي على حالات إلكترونية متساوية في الطاقة (degenerate) تتشوه إلى شكل أقل تماثلاً لتقليل عدد الحالات الإلكترونية ذات الطاقة المتساوية. وتسمى هذه نظرية جان تيللر¹⁶. وبالاعتماد على هذه النظرية، يتشوه شكل معقد d^9 ثماني الأوجه؛ لأن توزيع الفلز الإلكتروني $t_{2g}^6 e_g^3$. وإذا تشوه المعقد عن طريق زيادة طول الروابط على محور z (وهو الأكثر شيوعاً من الناحية العملية) فإن مدارات t_{2g} ، و e_g سوف تتأثر كما في الشكل 11-9. ويؤدي هذا التشوه من تماثل O_h إلى D_{4h} إلى زيادة استقرار المركب نتيجة انقسام المدار e_g إلى سطح طاقة أقل a_{1g} ، ومستوى أعلى طاقة b_{1g} .



الشكل 11-9 تأثير جان تيللر في تشوه مدارات d للمعقدات الثمانية الأوجه.

ويكون تشوه جان تيللر أكثر احتماليةً عندما يكون التوزيع الإلكتروني في المدارات غير متماثل (تعبئة غير متكافئة للإلكترونات في المدارات). فعلى سبيل المثال، يظهر تشوه جان تيللر في التوزيعين الإلكترونيين الأول والثاني، ولكنه لا يظهر في التوزيعين الإلكترونيين الثالث والرابع:

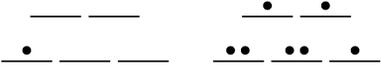
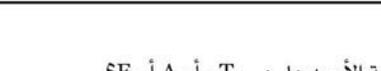
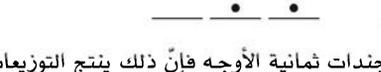


لذا لوحظ عملياً أن المعقد ذا التوزيع الإلكتروني d^4 عالي المغزل (وهو غير متمائل في توزيع الإلكترونات في مدارات e_g). يظهر تشوه جان تيلر بشكل كبير في المعقدات الثمانية الأوجه (تماثل O_h). ومع أن نظرية جان تيلر لا تستطيع أن تقرر ما إذا كان التشوه ناجماً عن زيادة طول الروابط أو نقصانها على المحور z ، إلا أنه قد لوحظ عملياً أن زيادة طول الروابط هي الأكثر شيوعاً. ومع أن نظرية جان تيلر تتنبأ بأن المعقد ذا التوزيع الإلكتروني d^5 المنخفض المغزل يجب أن يظهر تشوهاً؛ لأن توزيع الإلكترونات غير متمائل في t_{2g} ، إلا أن هذا التشوه ضعيف إلى درجة أنه لا يمكن قياسه.

ويظهر تأثير جان تيلر على الأطيايف جلياً في معقد $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ (d^9). ويبين الشكل 11-9 أثر جان تيلر في تشوه شكل O_h إلى D_{4h} على مدارات d ، والذي يسبب انقسام هذه المدارات.

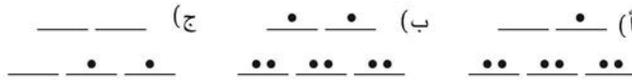
دلالات التماثل في التوزيعات الإلكترونية (Symmetry labels for configuration)

تستخدم دلالات التماثل لتحديد عدد الحالات الإلكترونية ذات الطاقة المتساوية (degenerate states) كما يأتي:

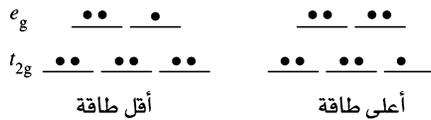
أمثلة		
		T إذا كان عدد الحالات الإلكترونية ذات الطاقة المتساوية ثلاثاً.
		E إذا كان عدد الحالات الإلكترونية ذات الطاقة المتساوية اثنتين.
		A أو B إذا لم يكن هنالك حالات إلكترونية ذات طاقة متساوية.

تمرين 11-6

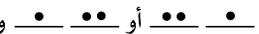
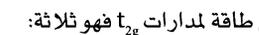
حدد دلالات تماثل التوزيعات الإلكترونية التالية في معقدات ثمانية الأوجه هل هي: T، أم A أم E؟

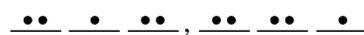
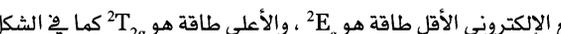


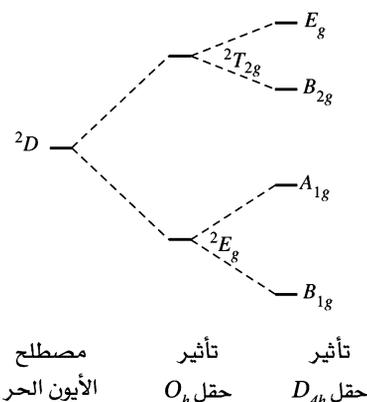
عند انقسام الرمز الحدي 2D لتوزيع d^9 نتيجة مجال ليجندات ثمانية الأوجه فإن ذلك ينتج التوزيعات الإلكترونية التالية: شكل كما في الأصل



ونلاحظ أن عدد الحالات الإلكترونية ذات الطاقة المتساوية في التوزيع الأقل طاقة مدارات e_g اثنان:

 أو  ويرمز إليه 2E_g . أما عدد الحالات الإلكترونية ذات الطاقة المتساوية في التوزيع الأعلى طاقة مدارات t_{2g} فهو ثلاثة:

 ،  أو  ويرمز إليه بدلالة التماثل ${}^2T_{2g}$. لذا فإن التوزيع الإلكتروني الأقل طاقة هو 2E_g ، والأعلى طاقة هو ${}^2T_{2g}$ كما في الشكل 11-10، وهو عكس ترتيب المدارات في الشكل 11-9 (حيث t_{2g} أقل طاقة من e_g). وكذلك فإن ترتيب المدارات الناتجة من تشوه D_{4h} في الشكل 11-9 هو عكس ترتيب دلالات تماثل التوزيع الإلكتروني في الشكل 11-10.

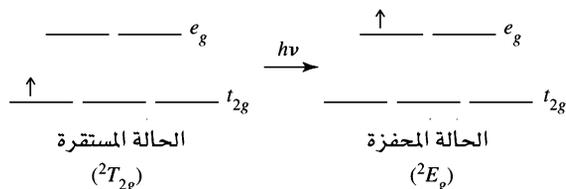


الشكل 10-11 تأثير جان تيلر في انقسام حدود الأيون الحر في التوزيع الإلكتروني d^9 في مجال ثماني الأوجه.

ولتلخيص ما سبق، ينقسم حد الأيون الحر $2D$ إلى $2E_g$ و $2T_{2g}$ نتيجة المجال ثماني الأوجه O_h ، ثم ينقسم أكثر نتيجة التشوه إلى تماثل D_{4h} . ويكون ترتيب دلالات التماثل للحالات الناتجة عن حد الأيون الحر (الشكل 10-11) عكس ترتيب دلالات التماثل للمدارات. فعلى سبيل المثال؛ المدار الذري b_{1g} هو الأعلى طاقة، أما الحالة الناتجة عن حد الأيون الحر $2D$ فهي الأقل طاقة¹⁷.

في التوزيع الإلكتروني d^9 وتماثل ثماني الأوجه، تكون الحالة الأقل طاقة هي $2E_g$ والحالة المحفزة هي $2T_{2g}$. وتتقسم هذه الحدود نتيجة التشوه إلى D_{4h} كما في الشكل 10-11. لذا فإننا نتوقع حزمة امتصاص واحدة للمعقد d^9 الثماني الأوجه O_h نتيجة انتقال الإلكترون من $2E_g$ إلى $2T_{2g}$. أما بعد التشوه إلى D_{4h} ، فهناك ثلاثة انتقالات ممكنة وهي من B_{1g} (الأقل طاقة) إلى A_{1g} ، أو E_g ، أو B_{2g} (الانقسام المبين في الشكل 10-11). ولكن طاقة الانتقال $B_{1g} \rightarrow A_{1g}$ قليلة جداً إلى درجة أنه لا يمكن ملاحظتها في الطيف المرئي. وإذا كان التشوه قوياً جداً، فإنه يمكن ملاحظة حزمتي امتصاص في المنطقة المرئية للمعقد d^9 نتيجة انتقال الإلكترون من B_{1g} إلى E_g ، أو B_{2g} أو حزمتين متداخلتين عريضتين كما في المعقد $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$.

أما في حالة معقد d^1 ، فننتوقع حزمة امتصاص واحدة نتيجة انتقال الإلكترون من t_{2g} إلى e_g :



ولكن يحتوي طيف المعقد $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (d^1) على حزمتي امتصاص متداخلتين، وليس حزمة امتصاص واحدة. كيف يمكن تفسير هذا؟

يمكن تفسير هذه الظاهرة إذا أخذنا بعين الاعتبار تأثير جان تيلر في الحالة المحفزة¹⁸. كما في الشكل 10-11 في المثال السابق فإن مدارات e_g المعبأة تنقسم بشكل غير متماثل إلى مدارات ذات طاقة مختلفة (لها تماثل A_{1g} و B_{1g}). ينتقل الإلكترون من سطح t_{2g} إلى A_{1g} ، أو B_{1g} . لذا وكما هو الحال في التوزيع d^9 ، فهناك حالتان محفزتان، وكذلك حزمتا امتصاص متوقعتان، أو حزمتان متداخلتان كما في المعقد $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ ، أو حزمتان منفصلتان بشكل كامل¹⁹ في بعض الحالات الأخرى.

¹⁷ Figgis, "Ligand Field Theory," in Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 1, pp. 252–253.

¹⁸ C. J. Ballhausen, Introduction to Ligand Field Theory, McGraw-Hill, New York, 1962, p. 227, and references therein.

¹⁹ F. A. Cotton and G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 4th ed., Wiley-Interscience, New York, 1980, pp. 680–681.

وهناك نقطة إضافية لا بد من مناقشتها بالنسبة إلى مخططات تاناابي ساجانو. تفترض مخططات تاناابي ساجانو أن الحالة الأقل طاقة، والحالة المحفزة كذلك لهما تماثل O_h . وهذه المخططات مفيدة لتفسير الخواص العامة لأطياف المعقدات. وتتوافق حزم امتصاص بعض المعقدات بشكل كبير مع مخططات تاناابي ساجانو مثل معقدات d^2 ، d^3 ، و d^4 (الشكل 11-8). ولكن يحدث انقسام لبعض حزم الامتصاص نتيجة تشوه المعقد عن الشكل ثماني الأوجه. وقد يكون هذا التشوه كبيراً إلى درجة أنه لا يمكن تفسير حزم الامتصاص في الطيف. ويبين الشكل 11-8 أمثلة أخرى على انقسام هذه الحزم.

تمرين 11-7

فسر لماذا يُظهر طيف المعقد $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ حزمة امتصاص على شكل سنامين عند 1000 nm باستخدام مخططات تاناابي ساجانو. ثم اشرح سبب انقسام حزمة الامتصاص.

11-3-5 أمثلة على تطبيقات مخططات تاناابي ساجانو: تحديد قيمة Δ_o من الأطياف.

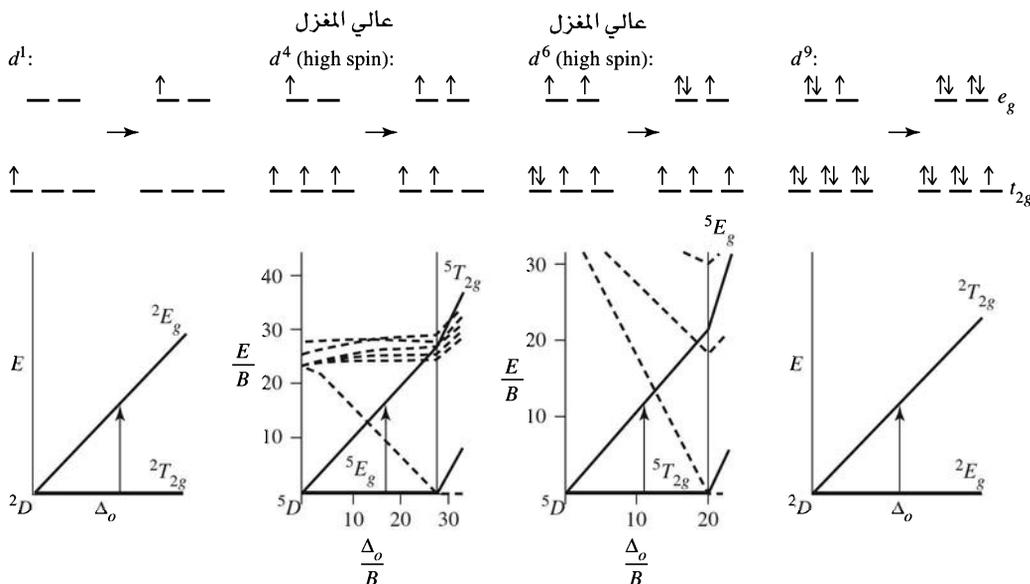
يمكن استخدام أطياف المركبات التناسقية لتحديد قيمة الانقسام الناتج من مجال الليجاند (Δ_o) في المعقدات الثمانية الأوجه. ولكن يجب التوضيح أن دقة تحديد قيمة Δ_o تعتمد على الأدوات الرياضية المستخدمة في تحويل الحزم المتداخلة إلى حزم مفصولة بعضها عن بعض (وهذا موضوع خارج عن نطاق هذا الكتاب). مع ذلك يمكن تحديد قيمة Δ_o ، و B بدقة مقبولة باستخدام مواقع قمم حزم الامتصاص في الأطياف. وتعمد سهولة تحديد Δ_o ، و B على التوزيع الإلكتروني لمدار d في الفلز؛ ففي بعض الحالات يمكن تحديد Δ_o بسهولة من طيف الامتصاص، وفي حالات أخرى نحتاج إلى تحليل معقد. وسناقش هذه الحالات بدءاً من الأسهل إلى الأكثر تعقيداً.

d^1 ، d^6 (عالي المغزل)، d^9 (عالي المغزل)

يبين الشكل 11-11 أن لكل من هذه الحالات انتقال إلكترون واحد من مدار t_{2g} إلى مدار e_g بحيث إن الحالة المحفزة لها تعددية مغزلية مساوية للحالة الأقل طاقة. لذا فإن كلا من هذه الحالات لها حالة محفزة واحدة لها تعددية مغزلية مساوية للحالة الأقل الطاقة. وبناءً على ذلك، فإن امتصاصاً واحداً (مسموح بناءً على المغزل) له طاقة تساوي Δ_o للمعقدات: $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ ، $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ ، $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ، $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

لاحظ من الشكل 11-8 أن كلا من هذه المعقدات له حزمة امتصاص واحدة. وقد يحصل انقسام في الحزم

نتيجة تأثير جان تيلر كما بينا في البند 11-3-4



الشكل 11-11 تحديد قيم Δ_o للتوزيعات الإلكترونية d^1 ، d^4 (عالي المغزل)، d^6 ، d^9 (عالي المغزل).

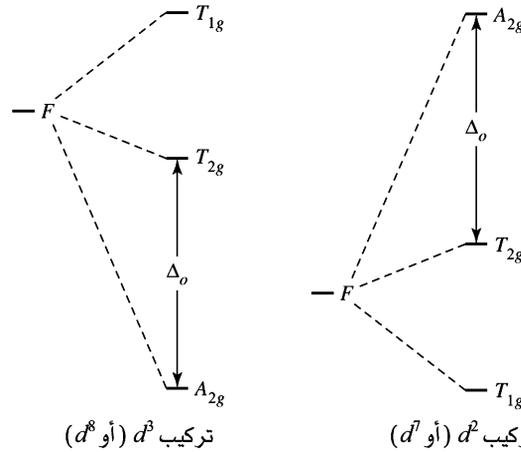
d^8 ، d^3

يكون الرمز الحدي الذي له أقل طاقة في هذه التوزيعات هو F . وينقسم الرمز الحدي F في مجال ليجندات ثمانية الأوجه إلى ثلاثة حالات A_{2g} ، و T_{2g} ، و T_{1g} ، وبين الشكل 11-12 أن A_{2g} هو الأقل طاقة للتوزيعات الإلكترونية d^3 ، أو d^8 . ويساوي الفرق بين A_{2g} و T_{2g} قيمة Δ_o . لذا يمكن إيجاد قيمة Δ_o من طيف الامتصاص ببساطة من خلال إيجاد طاقة حزمة الامتصاص التي لها أقل طاقة. وتبلغ قيمة طاقة حزمة الامتصاص ذات الطاقة الأقل في أطياف المعقدات $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ، و $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ ، $17,500 \text{ cm}^{-1}$ ، و $8,500 \text{ cm}^{-1}$ (الشكل 11-8) على التوالي، وتساوي هذه قيم Δ_o لهذه المعقدات. وتنتج هذه الحزمة من انتقال الإلكترون من A_{2g}^4 إلى T_{2g}^4 .

 d^7 ، d^2 (عالي المغزل)

كما هو الحال في d^3 ، و d^8 ، فإن الرمز الحدي الذي له أقل طاقة في هذه التوزيعات هو F . ولكن تحديد Δ_o ليس سهلاً في حالة d^2 ، و d^7 . يمكن من الشكل 11-7 ملاحظة تشابه مخططات تانابي ساجانو للتوزيعات d^3 ، و d^2 وكذلك تشابه مخططات d^8 ، و d^7 (عالي المغزل). لذا سنأخذ المقارنة بين مخططات d^3 ، و d^2 ، وكذلك المقارنة بين مخططات d^8 ، و d^7 (عالي المغزل) كأساس لفهم تحديد Δ_o للتوزيعات d^2 ، و d^7 (عالي المغزل).

تكون الحالة A_{2g}^4 هي الحالة الأقل طاقة في التوزيع d^3 . وهناك ثلاث حالات رباعية المغزل $4T_{2g}$ ، و $4T_{1g}$ (من $4F$) و $4T_{1g}$ (من $4P$). لاحظ أن هنالك حالتين لهما التماثل ($4T_{1g}$) نفسه مما يسمح بخلطهما. يؤدي هذا الخلط إلى زيادة التناظر بين هاتين الحالتين مع زيادة قوة مجال الليجاند. لذا نلاحظ من مخطط تانابي ساجانو للتوزيع d^3 (الشكل 11-7) أن الخطين يبتعدان عن بعضهما مع زيادة قوة مجال الليجاند. ولا يسبب هذا أي صعوبة في تحديد قيمة Δ_o للمعقد d^3 ؛ لأن الانتقال ($A_{2g}^4 \rightarrow 4T_{2g}$) ذا الطاقة الأقل لا يتأثر بهذا التباعد. (يبين مخطط تانابي ساجانو أن طاقة $4T_{2g}$ تتغير بشكل خطي مع زيادة قوة مجال الليجاند).

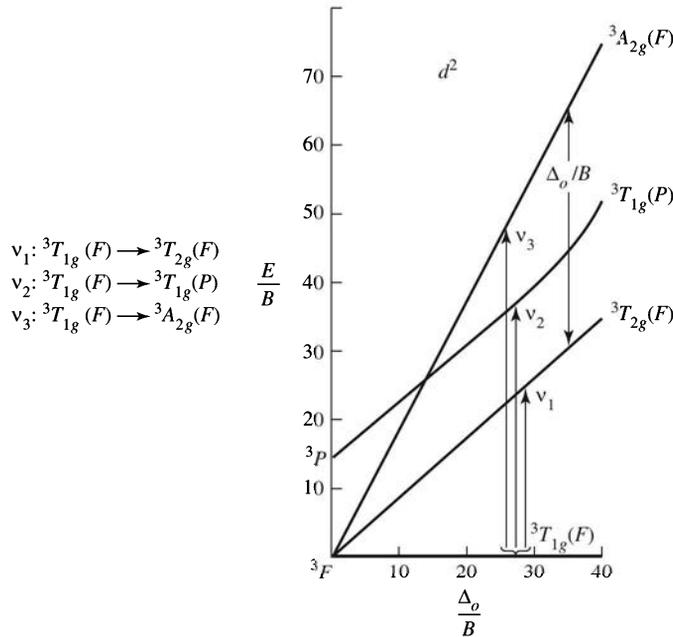


الشكل 11-12 انقسام حدود F في تماثل ثماني الأوجه.

ولكن الوضع ليس بهذه السهولة في التوزيع d^2 ؛ حيث ينقسم حد الأيون الحر F إلى $3A_{2g} + 3T_{2g} + 3T_{1g}$ في ترتيب معاكس لترتيب التوزيع d^3 . (الشكل 11-12). تكون الحالة الأقل طاقة في توزيع d^2 هي $3T_{1g}$. ومن المفري أن نعتبر أن طاقة الانتقال $3T_{1g}(F) \rightarrow 3T_{2g}$ تساوي قيمة Δ_o . يمكن تشخيص الحالة $3T_{1g}(F)$ بأنها التوزيع $t_{2g}^2 e_g$ (مخططات التماثل في الشكل 11-3)، وكذلك يمكن تشخيص الحالة $3T_{2g}$ بأنها التوزيع $t_{2g} e_g$. وبذلك فإن الفرق بين الحالتين يساوي Δ_o ولكن يمكن أن تختلط الحالة $3T_{1g}(F)$ مع الحالة $3T_{1g}$ الناتجة عن حد الأيون الحر $3P$ ، مما يسبب انحناءً في خطوط هاتين الحالتين في مخطط تانابي ساجانو. يؤدي هذا الانحناء إلى خطأ في الاعتماد على الحالة الأقل طاقة لتحديد قيمة Δ_o لذا يجب إيجاد طريقة بديلة لتحديد Δ_o وهذه الطريقة تعتمد على فرق الطاقة بين التوزيعين $t_{2g} e_g$ و e_g^2 والذي يساوي Δ_o ؛ لأن الطاقة اللازمة لتحفيز إلكترون من t_{2g} إلى e_g تساوي Δ_o وهذا يعني أنه يمكن استخدام الفرق بين $3T_{2g}$ (للتوزيع $t_{2g} e_g$) و $3A_{2g}$ (للتوزيع e_g^2) لحساب قيمة Δ_o : (الشكل 11-3)

$$\begin{array}{r} \text{طاقة الانتقال } ^3T_{1g} \longrightarrow ^3A_{2g} \\ \text{طاقة الانتقال } ^3T_{1g} \longrightarrow ^3T_{2g} \\ \hline \Delta_o = \text{الفرق في الطاقة بين } ^3T_{2g} \text{ و } ^3A_{2g} \end{array} \quad (\text{انظر الشكل 11-13})$$

وتكمن صعوبة هذه الطريقة في تقاطع الخطتين في مخططات تانابي ساجانو، مما يجعل عملية تشخيص حزم الامتصاص محل تساؤل. يمكن أن نرى في مخطط تانابي ساجانو للتوزيع d^2 أنه يمكن تشخيص حزمة امتصاص الحالة الأقل طاقة ($^3T_{2g}$) بسهولة. ولكن يبقى هنالك احتمالان للحزمة الثانية: $^3A_{2g}$ في مجال ليجاند ضعيف جداً، أو $^3T_{1g}(P)$ في مجال ليجاند قوي. وكذلك يمكن أن تتداخل الحزمتان الثانية والثالثة، مما يصعب تحديد مواقع الحزم الدقيقة (ببغير مواقع الحزم نتيجة تداخلها). وفي هذا الوضع المعقد لا بد من اللجوء إلى طريقة حساب أخرى تعتمد على حساب B (معامل رাকা)، والذي يمكن توضيحه في المثال التالي.



الشكل 11-13 الانتقال الإلكتروني المسموح من حيث المغزل للتوزيع الإلكتروني d^2 .

مثال:

للمعقد $[V(H_2O)_6]^{3+}$ حزمتا امتصاص عند $17,800 \text{ cm}^{-1}$ ، و $25,700 \text{ cm}^{-1}$. استخدم مخطط تانابي ساجانو للتوزيع d^2 لتقدير قيمة Δ_o ، و B لهذا المعقد.

هنالك ثلاثة انتقالات محتملة في مخطط تانابي ساجانو وهي مبينة في (الشكل 11-13):

$$\left. \begin{array}{l} ^3T_{1g}(F) \longrightarrow ^3T_{2g}(F) \quad \nu_1 \\ ^3T_{1g}(F) \longrightarrow ^3T_{1g}(P) \quad \nu_2 \\ ^3T_{1g}(F) \longrightarrow ^3A_{2g}(F) \quad \nu_3 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{أقل طاقة)} \\ \text{يجب أن تكون إحداها هي مدى الطاقة الأعلى)} \end{array}$$

ومن المفيد حساب نسبة طاقة الحزم إلى بعضها بعضاً:

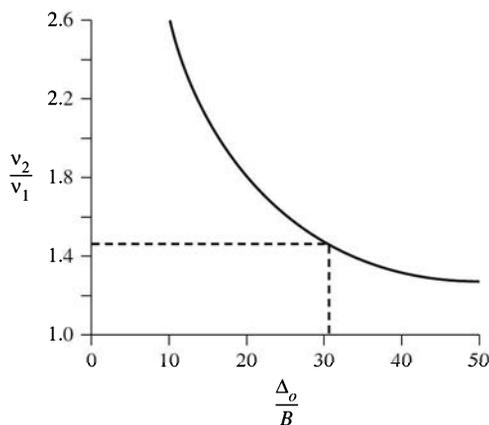
$$\frac{25,700 \text{ cm}^{-1}}{17,800 \text{ cm}^{-1}} = 1.44$$

لذا يجب أن تكون نسبة الانتقاليين الأعلى طاقة إلى (ν_3 أو ν_2) الانتقالي الأقل طاقة حوالي 1.44 . وبما أن نسبة ν_3 إلى ν_1 حوالي 2 ، فإنه يمكن استبعاد أن يكون الانتقال ν_3 مسؤولاً عن حزمة الامتصاص عند $25,700 \text{ cm}^{-1}$. وبناءً على ذلك ، فإن هذه الحزمة تخص الانتقال ${}^3T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{P})$

$$1.44 = \frac{\nu_2}{\nu_1}$$

ν_2 الناتج من الانتقال ${}^3T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{P})$. تتغير قيمة ν_2 / ν_1 مع تغير قوة مجال الليجاند . وعند رسم نسبة ν_2/ν_1 مع Δ_o/B (الشكل 11 - 14) فإن $\nu_2/\nu_1=1.44$ عند $\Delta_o/B = 31$.^{21,20}

Δ_o/B	E/B		ν_2/ν_1
	ν_1	ν_2	
0	0	15	—
10	8.74	21.5	2.46
20	18.2	31.4	1.73
30	27.9	40.8	1.46
40	37.7	50.4	1.34
50	47.6	60.2	1.26



الشكل 11-14 قيمة ν_2 / ν_1 للتوزيع الإلكتروني d^2 .

At $\frac{\Delta_o}{B} = 31$:

$$\nu_2: \frac{E}{B} = 42 \text{ تقريباً}$$

$$\nu_1: \frac{E}{B} = 29 \text{ تقريباً}$$

$$B = \frac{E}{42} = \frac{25,700 \text{ cm}^{-1}}{42} = 610 \text{ cm}^{-1}$$

$$B = \frac{E}{29} = \frac{17,800 \text{ cm}^{-1}}{29} = 610 \text{ cm}^{-1}$$

للسبب $\frac{\Delta_o}{B} = 31$:

$$\Delta_o = 31 \times B = 31 \times 610 \text{ cm}^{-1} = 19,000 \text{ cm}^{-1}$$

²⁰N. N. Greenwood and A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, p. 1161; B. N. Figgis and M. A. Hitchman, Ligand Field Theory and Its Applications, Wiley-VCH, New York, 2000, pp. 189-193.

²¹ تورد المراجع المختلفة مواقع مختلفة لا نطقة الامتصاص وبذلك قيم مختلفة لكل من Δ_o و B .

ويمكن استخدام هذه الطريقة في حساب Δ_0 (و B) للتوزيعات d^2 ، و d^7 في المعقدات الثمانية الأوجه.

تمرين 8-11

استخدم طيف امتصاص Co(II) في الشكل 8-11 ومخطط تانايب ساجانو في الشكل 7-11 لإيجاد قيمة Δ_0 و B. تخص الحزمة العريضة عند $20,000 \text{ cm}^{-1}$ الانتقال $4T_{1g} \rightarrow 4A_{2g}$ وتخص الحزمة الكتفية (Shoulder) عند $16,000 \text{ cm}^{-1}$ الانتقال $4T_{1g}(F) \rightarrow 4T_{1g}(P)$ عند قيمتها. الانتقال $4T_{1g} \rightarrow 4A_{2g}$ ضعيف في معقدات Co^{2+} ثمانية الأوجه؛ لأنه ينتج من انتقال متزامن للإلكترونين. لذلك، فهو أقل احتمالية من الانتقالات الأخرى الناتجة عن انتقال إلكترون واحد.²²

التوزيعات الأخرى: d^5 (عالي المغزل) إلى d^4 إلى d^7 (منخفض المغزل)

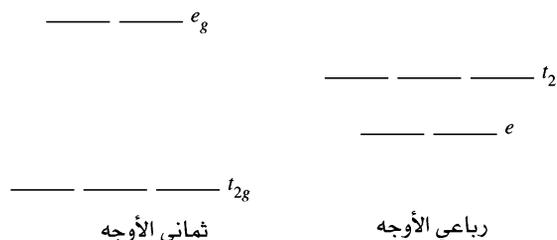
كما ذكرنا سابقاً، لا توجد حالات محفزة لها تعددية مغزلية تساوي تعددية المغزل للحالة الأقل طاقة (6) في معقدات d^5 (عالي المغزل). وبناءً على ذلك، فإن حزم الامتصاص التي تظهر في أطيايف هذه المعقدات ضعيفة؛ لأنها تنتج من انتقال ممنوع من ناحية المغزل، كما في طيف المعقد $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ الذي نوقش سابقاً. وعلى القارئ المهتم مراجعة الأدبيات الكيميائية⁽²³⁾ لتفسير أطيايف هذه المعقدات. ومن الصعب جداً تفسير أطيايف معقدات d^4 إلى d^7 (منخفض المغزل)؛ لأن هنالك الكثير من الحالات المحفزة التي لها تعددية تساوي التعددية المغزل للحالة الأقل طاقة (انظر الشكل 7-11، مخططات تانايب ساجانو لهذه التوزيعات). وتوفر الأدبيات الكيميائية⁽²³⁾ أمثلة على تحليل أطيايف معقدات d^4 إلى d^7 (منخفض المغزل).²⁴

6-3-11 المعقدات الرباعية الأوجه

بشكل عام تمتص المعقدات الرباعية الأوجه الضوء بشكل أقوى من المعقدات الثمانية الأوجه. ويُعزى هذا إلى قاعدة الانتقاء الأولى (البند 11 - 3 - 1) والتي تنص على أن الانتقال بين مدارات d في المعقدات التي لها تماثل مركز انقلاب ممنوع. وبناءً على هذه القاعدة، فإن المعقدات الثمانية الأوجه تمتص الضوء بشكل ضعيف. تُظهر أطيايف امتصاص المعقدات الثمانية الأوجه حزم امتصاص ضعيفة نتيجة اهتزاز الروابط التي تشوه المركبات عن تماثل O_h .

الوضع مختلف في المعقدات الرباعية الأوجه؛ وذلك لأن هذه المعقدات لا تحتوي على تماثل مركز انقلاب. لذا فإن الانتقال بين مدارات d مسموح. وبناءً على ذلك، تُظهر أطيايف المعقدات رباعية الأوجه حزم امتصاص أقوى من تلك التي تُظهرها المعقدات ثمانية الأوجه.²⁵

وكما بيينا سابقاً، تنقسم مدارات d في المعقدات الرباعية الأوجه بطريقة معاكسة لانقسام مدارات d في المعقدات الثمانية الأوجه:



²²عادة ما يكون الانتقال $4T_{1g} \rightarrow 4T_{1g}$ ضعيف عادة في المركبات المعقدة الثمانية Co^{2+} وذلك بسبب كون الانتقال عائد إلى إثارة متوافقة للإلكترونين

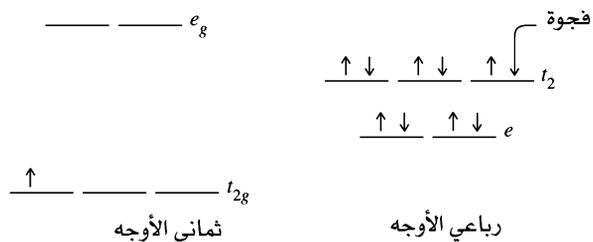
وهو أقل احتمالاً من انتقالات العزل المسموح به والتي تعود إلى إثارة إلكترونات مفردة.

²³Figgis and Hitchman, Ligand Field Theory and its Applications, pp. 204–207; B. N. Figgis, in G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, eds., Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 1, Pergamon, Elmsord, NY, 1987, pp. 243–246.

²⁴Figgis and Hitchman, Ligand Field Theory and Its Applications, pp. 211–214; Cotton, Chemical Applications of Group Theory, 3rd ed., pp. 295–303.

²⁵ هناك احتمال وجود نوعين من المدارات المهجنة لتمثيل الذرة المركزية T_d و sp^3 (انظر الفصل 5) قد يمكن النظر إلى هذين النوعين على أنهما اختلاط بينهما لإنتاج مدارات مهجنة بها بعض خصائص P (تذكر أن P غير متماثلة عن القلب) وسماته. كما يمكن اعتبار اختلاط خصائص P للقيام بانتقالات بين هذه المدارات بسهولة أكبر. ولزيد من النقاش العمق حول هذه الظاهرة، يرجى الرجوع إلى F.A. Cotton، التطبيقات الكيميائية لنظرية المجموعات، Wiley-Interscience, new York, 1990, pp. 295-296 كما أن الصفحات 289-297 من هذا المرجع تعطى نقاشاً أكثر تفصيلاً حول قوانين الاختبار.

ويمكن المقارنة بينهما باستخدام شكلية الفجوة (hole formalism) التي يمكن توضيحها باستخدام مثال. يُعبأ إلكترون d^1 في معقد ثماني الأوجه في مدار له ثلاثة مستويات طاقة متساوية (t_{2g}). ويمكن اعتبار أن التوزيع d^9 في معقد رباعي الأوجه يمتلك فجوة في ثلاثة مستويات طاقة متساوية (t_2). وبناءً على ذلك، فإن توزيع $d^1 O_h$ مكافئ لتوزيع $d^9 T_d$ ؛ لأن الفجوة في d^9 لها تماثل مكافئ لإلكترون في d^1 .



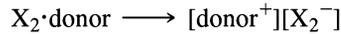
ومن الناحية العملية يمكن استخدام مخططات تعالق d^{10-n} في المعقدات الثمانية الأوجه لوصف d^n في المعقدات الرباعية الأوجه. فعلى سبيل المثال؛ يمكن استخدام مخطط تعالق $d^8 O_h$ لوصف $d^2 T_d$ ، ومخطط تعالق $d^7 O_h$ لوصف $d^3 T_d$. وبذلك يمكن تحديد الانتقال المسموح من ناحية المغزل في المعقدات الرباعية الأوجه بين الحالتين الأقل طاقة والمحفزة التي لها تعددية المغزل نفسها.

وعلى القارئ المهتم بأطياف المعقدات ذات الأشكال الأخرى مراجعة الأدبيات الكيميائية مع الأخذ بعين الاعتبار أن المبادئ التي ناقشناها في حالة المعقدات الثمانية الأوجه، والمعقدات الرباعية الأوجه تنطبق على المعقدات ذات الأشكال الأخرى²⁶.

²⁶Figgis and Hitchman, Ligand Field Theory and Its Applications, pp. 211–214; Cotton, Chemical Applications of Group Theory, 3rd ed., pp. 295–303.

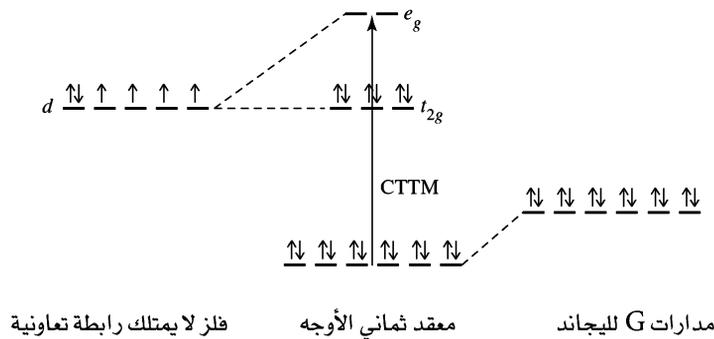
7-3-11 أطيايف انتقال الشحنة (Charge transfer spectra)

تمت مناقشة أمثلة على امتصاص انتقال الشحنة في محاليل الهالوجينات في الفصل 6، تتكون معقدات انتقال الشحنة نتيجة التأثير المتبادل بين المذيب المانح للإلكترونات، وجزيئية الهالوجين X_2 ، حيث تقبل الحالة المحفزة (التي تتكون بشكل أساسي من X_2^-) الإلكترونات من HOMO (التي تتكون بشكل أساسي من المذيب) عند امتصاص ضوء له طاقة مناسبة:



وتسمى حزمة الامتصاص الناتجة بحزمة انتقال الشحنة، وهي قوية جداً، وهي المسؤولة عن اللون الفاقع للهالوجينات في بعض المذيبات المانحة.

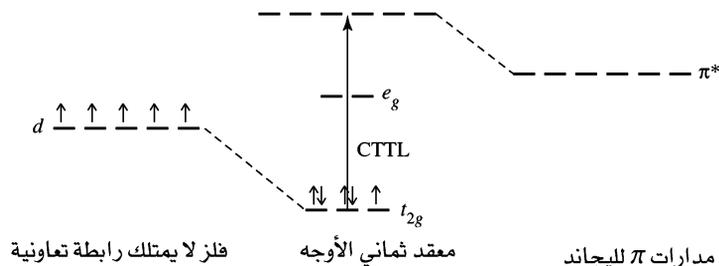
تُظهر أطيايف بعض المركبات التناسقية أيضاً حزم امتصاص انتقال الشحنة في المنطقة المرئية أو فوق البنفسجية. ويكون الامتصاص الناتج من انتقال الشحنة (الامتصاصية المولارية $50,000 \text{ L mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ أو أكثر) أقوى بكثير من الامتصاص الناتج من انتقال d-d (الامتصاصية المولارية أقل من $20 \text{ L mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). تتضمن حزم امتصاص انتقال الشحنة انتقال الإلكترونات من المدارات الجزيئية لليجندات إلى مدارات الفلز أو العكس. وإذا أخذنا معقد d^6 ثماني الأوجه مع ليجاند σ مانحة كمثال، فإن طاقة أزواج إلكترونات الليجاند تنخفض نتيجة تكوين معقد انتقال الشحنة (الشكل 11 - 15).



الشكل 11-15 انتقال الشحنة إلى الفلز.

هنالك احتمالان لانتقال الشحنة أو الإلكترونات؛ الأول: من t_{2g} إلى e_g . والثاني: من مدارات σ لليجاند إلى e_g . ويسمى الانتقال الثاني انتقال الشحنة إلى الفلز (CTTM)، أو من الليجاند إلى الفلز (LMCT). ويؤدي هذا الانتقال إلى تقليل الشحنة التقديرية على الفلز، أي اختزاله. فعلى سبيل المثال: يؤدي تحفيز انتقال الشحنة (CTTM) في معقدات Co (III) إلى الحالة المحفزة Co (II).

ومن الأمثلة على المعقدات التي تظهر في أطيايفها حزم امتصاص انتقال الشحنة معقدات $\text{IrBr}_6^{2-} (d^5)$ ، و $\text{IrBr}_6^{3-} (d^6)$. يُظهر طيف المعقد IrBr_6^{2-} حزمتين عند 600 nm ، و 270 nm ، الأولى: نتيجة الانتقال إلى سطح t_{2g} . والثانية: نتيجة الانتقال إلى سطح e_g . أما طيف المعقد IrBr_6^{3-} فيظهر حزمة امتصاص (CTTM) عند 250 nm فقط؛ لأن سطح t_{2g} مليء بالإلكترونات، مما يجعل الانتقال إلى e_g هو المتاح فقط. لذا لا يظهر الامتصاص ذو الطاقة الأقل عند 600 nm . ومن الأمثلة الشهيرة على معقدات انتقال الشحنة MnO_4^- رباعي الأوجه الذي له لون أرجواني مركز نتيجة انتقال الشحنة من مدارات p الممتلئة بالأكسجين إلى مدارات Mn (VII) الفارغة.



الشكل 11-16 انتقال الشحنة إلى الليجاندا.

ويمكن حدوث انتقال الشحنة إلى الليجاندا (CTTL) أو من الفلز إلى الليجاندا (MLCT) في المعقدات التي تحتوي على ليجندات π القابلة، حيث تنتقل الإلكترونات إلى مدارات π^* لليجاندا عند امتصاص المعقد للضوء. يبين الشكل 11-16 هذه الظاهرة لمعقد d^5 .

ويؤدي هذا النوع من انتقال الشحنة (CTTL) إلى تأكسد الفلز، حيث إن تحفيز معقد Fe (III) يؤدي إلى الحالة المحفزة Fe(IV). ويحدث انتقال الشحنة من الفلز إلى الليجاندا في المعقدات التي تحتوي على مدارات π^* فارغة مثل CO ، CN^- ، bipyridine SCN^- ، $\text{dithiocarbamate (S}_2\text{CNR}_2^-)$.

يعدّ المعقد Cr(CO)_6 مثلاً على معقد يُظهر في طيفه نوعين من انتقال الشحنة من الليجاندا إلى الفلز، ومن الفلز إلى الليجاندا؛ وذلك لأنه يحتوي على مدارات σ مانحة، ومدارات π قابلة. وليس من السهل تحديد نوع انتقال الشحنة في المركبات التناسقية حيث تُظهر هذه المعقدات حزم امتصاص متداخلة في المنطقة المرئية وال فوق بنفسجية. وفي الكثير من الحالات، فإن امتصاص $d-d$ يغطي عليه تماماً، ومن المستحيل ملاحظته.

ومن الجدير بالذكر أن بعض الليجاندا لها حزم امتصاص **Chromophore** وهو نوع آخر من حزم الامتصاص المسمى بحزم الليجاندا الضمنية **intraligand band**، والممكن ملاحظتها وتشخيصها في المعقدات عند مقارنة طيف الليجاندا مع طيف المعقد، مع الأخذ بعين الاعتبار أن طاقة مدارات الليجاندا تتغير نتيجة تكوين المعقد مع الفلز، مما يصعب عملية المقارنة. وهناك بعض الليجاندا التي لا توجد كمادة مستقرة حرة إلا في معقداتها. وسنناقش بعضها في الفصول القادمة.

تمرين 11-9

تُظهر أطياف المعقدات VO_4^{3-} ، و CrO_4^{2-} ، و MnO_4^- حزم امتصاص انتقال شحنة قوية عند أطوال موجات متزايدة، حيث إن MnO_4^- له أعلى طول موجة. فسّر ذلك.

مراجع عامة

B. N. Figgis and M. A. Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Applications*, Wiley-VCH, New York, 2000, and B. N. Figgis, "Ligand Field Theory," in G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, eds., *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 1, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1987, pp. 213–280, provide extensive background in the theory of electronic spectra, with numerous examples. Also useful is C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York, 1962. Important aspects of symmetry applied to this topic can be found in F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed., Wiley-Interscience, New York, 1990.

1-11 قم بإنشاء جدول الحالات المصغرة للتوزيعات الإلكترونية التالية، واختزل الجدول إلى حدود الأيون الحر. أي من هذه الرموز الحديدية له أقل طاقة؟

(أ) p^3

(ب) p^1d^1 (كما في التوزيع الإلكتروني $(4p^1 3d^1)$).

2-11 ما قيم J الممكنة لحد الأيون الحر الأقل طاقة في سؤال 1-11. ما قيمة J الأقل طاقة؟

3-11 حدد قيم L ، M_L ، و S ، و M_S لحدود الأيون الحر التالية:

(أ) $^2D (d^3)$

(ب) $^3G (d^4)$

(ج) $^4F (d^7)$

4-11 ما قيم J الممكنة لحدود الأيون الحر في السؤال 1-11 وأي من هذه الرموز الحديدية هو الأقل طاقة؟

5-11 إذا كانت الامتصاصية المولارية لحزمة امتصاص $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ عند $24,900 \text{ cm}^{-1}$ تساوي $0.038 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ، ما تركيز $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ الذي له قيمة امتصاص 0.10 في وعاء طول مساره الضوئي

51.00 cm

6-11 (أ) احسب طول الضوء الذي له قيمة عدد موجي $24,900 \text{ cm}^{-1}$ وتردده.

(ب) احسب طاقة الضوء الذي له طول موجة 366 nm وتردده.

7-11 ما الرمز الحدي الأقل طاقة للتوزيعات الإلكترونية التالية:

(أ) d^8 (تماثل O_h).

(ب) d^5 (تماثل O_h عالٍ ومنخفض المغزل).

(ج) d^4 (تماثل T_d).

(د) d^9 (تماثل D_{4h} سطح مربع).

8-11 أظهر طيف $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ (الشكل 11-8) ثلاث حزم امتصاص رئيسة من ضمنها حزمتان منقسمتان. استخدم مخططات تاناابي ساجانو لحساب قيمة Δ_o . فسّر حدوث الانقسام في الحزمتين.

9-11 احسب قيم Δ_o باستخدام بيانات الأطياف التالية، ومخططات تاناابي ساجانو (الشكل 11-7).

(أ) للمعدن $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ الذي له حزمتا امتصاص عند $23,600 \text{ cm}^{-1}$ و $17,400 \text{ cm}^{-1}$ وحزمة ثالثة في المنطقة فوق البنفسجية.

(ب) للمعدن $[Ti(NCS)_6]^{3-}$ الذي له حزمة منقسمة عند $18,400 \text{ cm}^{-1}$ (فسّر حدوث الانقسام في الحزمة).

(ج) للمعدن $[Ni(en)_3]^{2+}$ الذي له ثلاث حزم امتصاص عند $11,200 \text{ cm}^{-1}$ ، $18,350 \text{ cm}^{-1}$ ، و $29,000 \text{ cm}^{-1}$.

(د) للمعدن $[VF_6]^{3-}$ ، الذي له حزمتا امتصاص عند 14800 cm^{-1} و 23250 cm^{-1} وحزمة ثالثة في المنطقة فوق البنفسجية. (أحسب قيمة B لهذا الأيون).

(هـ) للمعدن $[VCl_3(CH_3CN)_3]$ الذي له حزمتا امتصاص عند 694 nm و 467 nm . احسب قيمة Δ_o و B لهذا المعدن.

10-11 للمعدن $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ حزمتا امتصاص عند $9,000 \text{ cm}^{-1}$ و $21,100 \text{ cm}^{-1}$. احسب قيم Δ_o و B لهذا الأيون (ملاحظة الانتقال $^4T_{1g} \rightarrow ^4A_{2g}$ لهذا المعدن ضعيف جداً، ولا يمكن ملاحظته. يمكن استخدام المخطط في الشكل

11-13 للتوزيع d^7 و d^2).

11-11 صنف التوزيعات الإلكترونية التالية إلى A ، E ، أو T في معقدات ثمانية الأوجه. بعض هذه التوزيعات هي لحالات محفزة:

(أ) $t_{2g}^4 e_g^2$ (ب) t_{2g}^6 (ج) $t_{2g}^3 e_g^3$ (د) t_{2g}^5 (هـ) e_g

12-11 أي من فلزات الصف الأول الانتقالية يمكن أن يُظهر تأثير جان تيللر في معقداته مع الأمونيا $[M(NH_3)_6]^{3+}$

13-11 MnO_4^- عامل مؤكسد أقوى من ReO_4^- . يُظهر كلا الأيونين في أطياهما حزم امتصاص انتقال الشحنة، ولكنها في المنطقة فوق البنفسجية للأيون ReO_4^- وفي المنطقة المرئية للأيون MnO_4^- . فسّر مواقع حزم

الامتصاص بالاعتماد على قوة العامل المؤكسد.

11-14 للمعقدات $[Co(NH_3)_3X]^{2+}$ حزم امتصاص انتقال الشحنة من الليجاند إلى الفلز

(حيث $X = Cl, Br, I$). أي من هذه المعقدات له حزمة امتصاص أقل طاقة؟ لماذا؟

11-15 للمعقد $[Fe(CN)_6]^{3-}$ حزم امتصاص انتقال الشحنة الأولى الأضعف في المنطقة المرئية، والثانية الأقوى

في المنطقة فوق البنفسجية. وبالمقابل للمعقد $[Fe(CN)_6]^{4-}$ حزمة امتصاص قوية واحدة في المنطقة فوق

البنفسجية. فسر ذلك.

11-16 إذا كان تماثل المعقدين $[Cr(O)Cl_3]^{2-}$ و $[Mo(O)Cl_3]^{2-}$ هو e_g :

(أ) استخدم نظرية التداخل الزاوي (الفصل 10) لحساب الطاقة النسبية لمدارات d في هذه المعقدات.

(ب) استخدم جدول رموز C_{4v} لتحديد التمثيلات غير المختزلة لمدارات d في هذه المعقدات.

(ج) يحدث الانتقال ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$ عند 12900 cm^{-1} للمعقد $[Cr(O)Cl_3]^{2-}$ وعند

14400 cm^{-1} للمعقد $[Mo(O)Cl_3]^{2-}$. لماذا تكون طاقة انتقال معقد الموليبيدينوم أعلى من معقد الكروم.

المرجع: W.A. Nugent and J.M. Mayer. Metal – Ligand Multiple Bonds, John Wiley

and Sons, New Yourk, 1988, P. 33-35

11-17 هل تزيد طاقة حزم امتصاص انتقال الشحنة مع زيادة شحنة المعقدات المتكافئة إلكترونياً: $[V(CO)_6]^-$ ،

$[Cr(CO)_6]$ ، $[Mn(CO)_6]^+$ أم تقل؟ لماذا؟

(K. Pierloot, J. verhulst, P. verbeke, L.G.vanquickenborne Inorg. Chem. 1989. 28, 3059)

11-18 يزداد العزم المغناطيسي للمعقد $trans-Fe(o-phen)_2(NCS)_2$ بزيادة الحرارة من magnton

0.65 Bohr عند 80 K إلى 5.2 Bohr عند 300 K.

(أ) احسب عدد الإلكترونات المنفردة عند 80K و 300K (خذ بعين الاعتبار عزم المغزل فقط).

(ب) لماذا يزداد العزم المغناطيسي مع زيادة درجة الحرارة (ملاحظة: يتغير طيف المعقد بشكل كبير مع زيادة

درجة الحرارة).

11-19 يظهر طيف المعقد الخطي NiO_2^{2-} حزم امتصاص عند $9,000\text{ cm}^{-1}$ و $16,000\text{ cm}^{-1}$ نتيجة انتقال d - d

(أ) استخدم نظرية التداخل الزاوي (الفصل 10) لتحديد نمط انقسام مدارات d لأيون النيكل.

(ب) فسّر ظهور حزم امتصاص.

(ج) احسب قيم e_g و e_g التقريبية.

(المرجع) M.A. Hitchman, H. Stratemeier, R.Hoppe. Inorg. Chem. 1988, 27, 2506)

11-20 تُظهر أطياف المعقدات ذات الصيغة العامة: $Re(CO)_3(L)(DBSQ)$

حزمة امتصاص في المنطقة المرئية حيث DBSQ = 3,5- ditert – butyl – 1,2-benzosemiquinone

وتتراوح قيم الامتصاصية المولارية لهذه المعقدات بين $5,000 - 6,000\text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. وتقع قمم حزم امتصاص

هذه المعقدات عند:

L	$\nu_{max}, \text{cm}^{-1}$
$P(OPh)_3$	18,250
PPh_3	17,300
NEt_3	16,670

هل تنتج هذه الحزم من انتقال الشحنة من الليجاند إلى الفلز، أم من الفلز إلى الليجاند؟

(مرجع: F. Hartl and A.Vleek Jr. Inorg. Chem, 1996, 35, 1257)

11-21 من الأمثلة المعروفة على معقدات d^2 : CrO_4^{4-} ، MnO_4^{3-} ، FeO_4^{2-} ، RuO_4^{2-}

(أ) أي من هذه المعقدات له قيمة Δ أكبر؟ وأيها له قيمة Δ أصغر؟ فسّر ذلك.

(ب) أي من المعقدات الثلاث الأولى لها أقصر رابطة بين الفلز والأكسجين؟ فسّر إجابتك.

(ج) يحدث انتقال الشحنة للمعقدات الثلاث الأولى عند: $43,000\text{ cm}^{-1}$ ، $33,000\text{ cm}^{-1}$ ، $21,000\text{ cm}^{-1}$ على

التوالي. هل هذه الانتقالات ناتجة من انتقال الشحنة من الليجاند إلى الفلز، أم من الفلز إلى الليجاند؟

فسّر إجابتك؟

(مرجع: T.C.Brunchold and U.Gudel, Inorg. Chem. 1997,36, 2084)

11-22 عند إضافة محلول الأمونيا إلى محلول $Ni(NO_3)_2$ الأخضر، يتحول اللون إلى أزرق. أما عند إضافة

ethylenediamine إلى محلول $Ni(NO_3)_2$ فإن اللون يتحول إلى بنفسجي. فسّر تغير ألوان المعقدات. هل يتفق

هذا التفسير مع مواقع هذه الليجندات في السلسلة المطيافية؟

11-23 يستخدم أيون pertechnetate بيرتخنات TeO_4^- لإدخال Tc المشع إلى المركبات التي تستعمل في التشخيص الطبي. ولكن لون هذا الأيون (أحمر باهت جداً) يختلف عن لون الأيون المكافئ إلكترونياً وهو MnO_4^- (وردي غامق).

(أ) ما الامتصاص المسؤول عن ألوان هذه الأيونات؟ ارسم مستويات طاقة مدارات d للمعقد الذي يتأثر بمدارات الأكسجين ليكون مدارات جزيئية.

(ب) لماذا يكون لون TeO_4^- أحمر، ولون MnO_4^- وردياً غامقاً؟

(ج) لماذا يكون لون MnO_4^{2-} أخضر؟ فسّر هذا بالاعتماد على إجابتك للفرعين (أ) و (ب).

11-24 محلول $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$ تركيزه $2.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ في الكلوروفورم وله حزمة امتصاص على درجة حرارة 25°C عند 350 nm ($A=2.34$)، 514 nm ($A=0.532$)، 590 nm ($A=0.370$)، 1540 nm ($A=0.0016$):

(أ) احسب الامتصاصية المولارية للمركب عند كل طول موجة.

(ب) هل يُعزى هذا الامتصاص إلى انتقال d - d أو انتقال الشحنة؟ فسّر إجابتك.

11-25 التوزيع الإلكتروني الخارجي لذرة النيتروجين هو p^3 (السؤال 11 - 1). كما هو الحال في ذرة الكربون، هنالك خمسة مستويات طاقة لتوزيع ذرة النيتروجين p^3 : 0، 19224.46، 19233.18، 28838.92، 28839.31 cm^{-1}

(أ) فسّر مستويات الطاقة الخمسة.

(ب) احسب Πe و Πe . باستخدام المعلومات في البند 2 - 2 - 3.

11-26 أوجد الرموز الحدية للحالة المستقرة والمحفزة لكل معقد باستخدام البيانات المطيافية المعطاة، واحسب قيمة Δ_0 و B لكل منهما.

مدى الامتصاص			الأيونات
26,000	15,400	8,500	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
28,200	17,500	10,750	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
24,038	12,970	7,728	$[\text{Ni}(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_6]^{2+}$
23,809	12,738	7,576	$[\text{Ni}(\text{dma})_6]^{2+}$

11-27 لكل من المعقدين $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ و $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$:

(أ) أوجد الرمز الحدي للحالة الأقل طاقة.

(ب) حدد الحزم المطيافية باستخدام مخططات تاناابي ساجانو.

(ج) احسب طاقة استقرار مجال الليجاند.

(د) هل تتوقع أن تكون حزم الامتصاص عريضة أم ضيقة في مناطق الأشعة المرئية وفوق البنفسجية؟

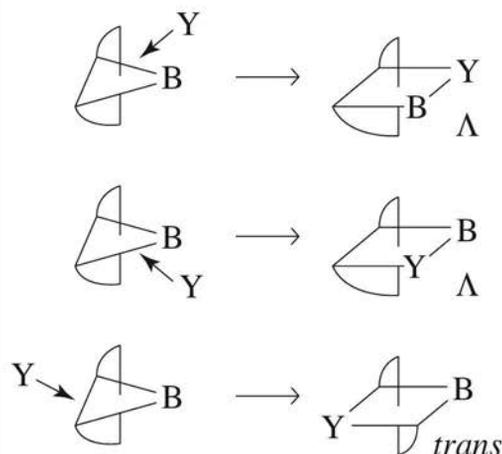
(هـ) ارسم مستويات طاقة المدارات الجزيئية لكل معقد.

	$\nu_1 (\text{cm}^{-1})$	$\nu_3 (\text{cm}^{-1})$
$[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$	11,300	22,000
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	9,000	21,100

الفصل

12

الكيمياء التناسقية IV: التفاعلات وآلياتها



تتشابه تفاعلات المركبات غير العضوية مع تفاعلات المركبات العضوية في بعض الجوانب، ولكنها تختلف في الكثير من النواحي؛ لأن بناء المركبات التناسقية أكثر تعقيداً، وهناك احتمالات كثيرة لتغير ترتيب الليجندات. وتتفاوت الفلزات في تفاعلاتها، مما يزيد من عدد المتغيرات التي تؤثر في سير التفاعل.

يكن تصنيف تفاعلات المعقدات التناسقية إلى الأقسام التالية:

تفاعلات استبدال على ذرة الفلز المركزية.

تفاعلات تأكسد واختزال.

تفاعلات على الليجاند بحيث لا تؤثر في الروابط مع الفلز المركزي.

تفاعلات إعادة ترتيب تركيب الليجاند في المركبات العضو معدنية، والتي ستناقش في الفصل (14).

كان تحضير المركبات التناسقية على الدوام الجزء الأساسي في الكيمياء. فقد اشتغل الكيميائيون الأوائل مثل فيرنر وجورجنسن بتحضير المركبات التناسقية، ووصفها بالطريقة التي تناسب تلك الحقبة على الرغم من عدم معرفتهم الدقيقة بتركيب هذه المركبات. وقد وضعوا حجر الأساس للصورة الحديثة لأشكال هذه المعقدات، وأطلقوا منهجية تطوير تفاعلاتها. وسنناقش في هذا الفصل نتائج العديد من سنوات البحث في مجال تفاعلات المركبات التناسقية مع أن هذه النتائج لا تزال غير مؤكدة. وما زال البحث جارياً عن نظرية موحدة لتفاعلات المواد العضوية وغير العضوية، والتناسقية، والعضو معدنية، والمبلمرات، والمركبات الصلبة، والسائلة، والغازية جميعها. إلا أن هذا الهدف ما زال صعب المنال. إن اكتشاف المزيد من التفاعلات الجديدة قد تناقض مع التفسيرات الموجودة، ولكنه سيؤدي إلى توسيع المعرفة بشكل تدريجي. ومع أن تحديد نواتج التفاعلات المناسبة وظروفها ما زال نوعاً من الفن بالإضافة إلى كونه علماً، إلا أن العدد الكبير من التفاعلات قد أدى إلى تطوير بعض التعميمات.

1-12

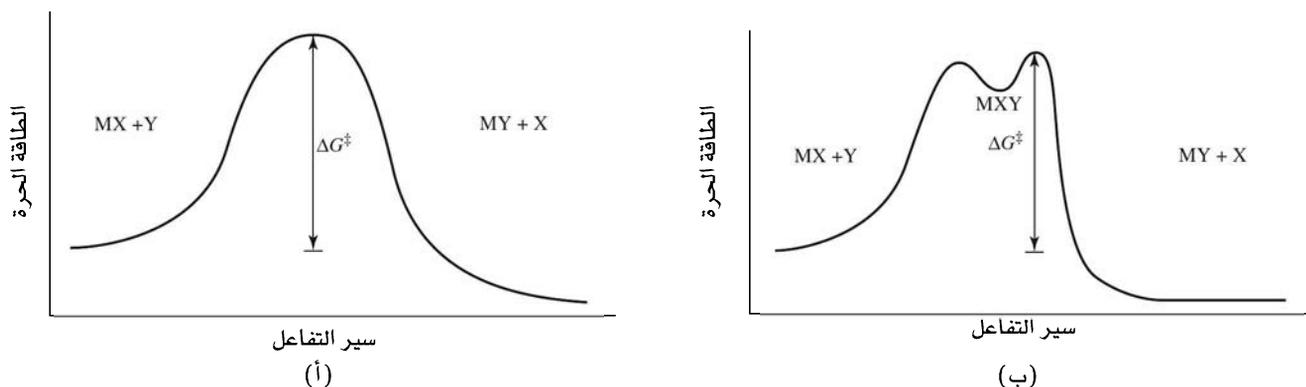
لمحة تاريخية والمبادئ العامة

تهدف دراسة حركية التفاعلات وآليتها إلى فهم التركيب الإلكتروني للمركبات وتفاعلاتها المتبادلة. وكذلك يوفر هذا النوع من الدراسات معلومات مفيدة في مجال تصميم خطوات التفاعلات المستخدمة في عملية تحضير المركبات. ومن المثير للدهشة رؤية تغير ألوان المركبات التناسقية مع تغير الليجندات والفلزات في أثناء دراسة تفاعلاتها وحركيتها.

وسنبدأ بعرض المبادئ العامة الضرورية لفهم آلية التفاعلات، ثم سنستعرض الأنواع الرئيسية لهذه الآليات، ونصنف أخيراً بعضاً من نتائج دراسة آلية التفاعلات.

تنتقل التفاعلات الكيميائية من حالة طاقة منخفضة (المواد المتفاعلة) إلى حالة طاقة أعلى (الحالة الانتقالية) ثم إلى حالة طاقة منخفضة أخرى (المواد الناتجة). ويمكن وصف طاقة الروابط وطولها باستخدام سطح ثلاثي الأبعاد حيث يُمثل السطح الأساسي بطول رابطين مختلفتين، ويُمثل المحور العمودي على هذا السطح بالطاقة الحرة. يبدأ التفاعل $MX + Y \rightarrow MY + X$ من نقطة تمثل رابطة $M-X$ قصيرة ومسافة كبيرة بين المواد المتفاعلة MX و Y . وخلال سير التفاعل، تنكسر الرابطة $M-X$ ، وتتكون الرابطة $M-Y$ ، وينتقل التفاعل إلى نقطة تمثل رابطة $M-Y$ قصيرة، وإلى مسافة كبيرة بين المواد الناتجة MY و X . ويأخذ منحني الطاقة الحرة شكل سرج الفرس، أو تلة بين واديين في بعض التفاعلات البسيطة. أما في التفاعلات المعقدة، فمن الصعب وصف الطاقة الحرة بهذه البساطة. ولكن يجب أن يكون المسار بين المواد المتفاعلة والناتجة هو الأقل طاقة، كما يجب أن يكون المسار من المواد المتفاعلة إلى الناتجة هو المسار نفسه من المواد الناتجة إلى المتفاعلة، ويسمى هذا مبدأ المعكوسية الميكروسكوبية.

إذا كان التحول من المتفاعلات إلى النواتج يتم دون تردد عند النقطة الانتقالية، فإن التركيب الذي يقع في أعلى المنحنى المبين في الشكل 1-12 (أ) يسمى الحالة الانتقالية (transition state). أما التركيب الذي له طاقة أقل بقليل من الحالة الانتقالية، ويدوم فترة زمنية أطول، فيطلق عليه الحالة الوسيطة (intermediate state) مثل MX_Y في الشكل 1-12 (ب) الذي يمكن الكشف عن تركيبه عملياً في بعض الحالات. وفي الكثير من الأحيان، تتضمن معادلات الحركية الحالات الوسيطة من خلال تقريب الحالة المستقرة (steady state approximation) الذي ينص على أن تركيز المركب الوسيط قليل، ولا يتغير خلال سير التفاعل. وستتم مناقشة هذه المسائل بصورة مفصلة لاحقاً.



الشكل 1-12: منحنيات الطاقة وتكون الوسيط (أ) دون تكون وسيط. تساوي طاقة التنشيط الفرق في الطاقة بين كل من المواد المتفاعلة والحالة الانتقالية. (ب) يقع الوسيط في المنطقة الأقل طاقة في أعلى المنحنى. تقاس طاقة التنشيط نسبة إلى أعلى نقطة في المنحنى.

$[Fe(H_2O)_5(F)]^{2+}$ مستقر جداً (له قيمة ثابت اتزان كبير) ولكنه نشط. وفي المقابل المركب $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ غير مستقر من الناحية الثيرموديناميكية في الحمض، ويتفكك في اتجاه اليمين:



فهذا المركب يتفاعل ببطء شديد (له طاقة تنشيط كبيرة) لذا فهو غير نشط. ومن أجل الدقة يمكن أن يطلق الوصف نشط حركياً أو خاملاً حركياً، مع أن هذا الوصف غير مستخدم بشكل كبير في الوقت الحالي.

درس فيرنر مركبات (Co (III)، Cr (III)، Pt (II)، Pt (IV) لأنها خاملة، مما تسهل عملية تشخيصها. وبالاعتماد على هذه المنهجية ذاتها، فقد استمرت دراسة المركبات الخاملة؛ لأنه يمكن بلورتها وتشخيصها بسهولة. وقد درست المركبات النشطة بشكل كبير، ولكن باستخدام تقنيات خاصة تمكن تشخيص المركب في زمن قصير جداً (طرق وقف التدفق والاسترخاء مثل قفزة الضغط، أو الحرارة، أو الطنين النووي المغناطيسي).

ويمكن وضع قواعد عامة (مع بعض الشواذ) للعلاقة بين التركيب الإلكتروني من جهة ونشاط المركب أو خموله من جهة أخرى. إن المعقدات الثمانية الأوجه الخاملة هي تلك التي لها طاقة استقرار مجال ليجاند كبيرة (الفصل 10) وبالتحديد هي التي لها توزيع إلكتروني d^3 أو d^4-d^6 (منخفض المغزل). أما المعقدات التي لها توزيع إلكتروني d^8 فتتفاعل بصورة أسرع، ولكنها أبداً من المعقدات التي لها توزيع إلكتروني d^7 ، d^9 ، d^{10} . أما معقدات d^8 مع ليجاندات قوية المجال فتكون مستوية مربعة، وهي بشكل عام خاملة. في حين تكون المركبات الأخرى التي لها توزيع إلكتروني مختلف عما نوقش الآن نشطة. ويمكن تلخيص هذا كما يلي:

(نشط) تفاعل سريع	متوسط	(خامل) تفاعل بطيء
d^1, d^2, d^4, d^5, d^6 عزل-عالٍ	d^8 مجال ضعيف	d^3, d^4, d^5, d^6 عزل-منخفض (مربع مستوي) d^8 مجال قوي

2-12-2 آليات الاستبدال

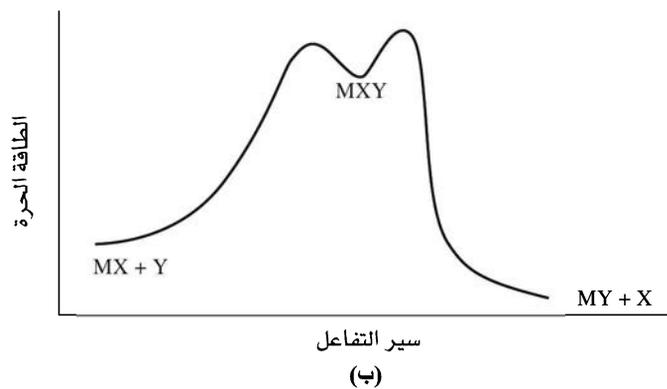
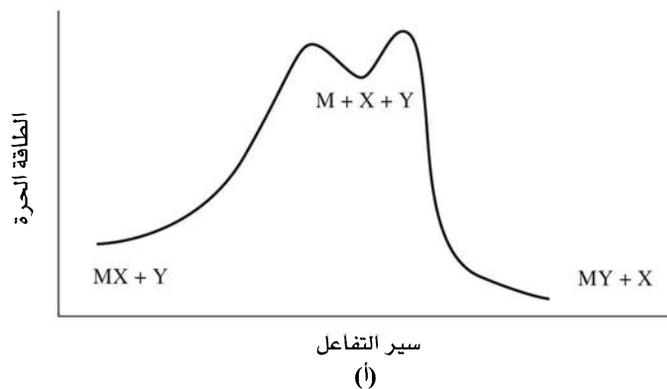
وضع العالمان لانغفورد (Langford) وجراي (Gray)² عدداً من الآليات الممكنة لتفاعلات الاستبدال (الجدول 1-12) وتقع هذه الآليات بين نقيضين؛ في الأول: تفكك الليجاند المغادرة من المعقد بشكل كامل لتكون مركباً وسطيّاً له عدد تناسق أقل. وتسمى هذه الآلية D مأخوذة من الكلمة تفكك (dissociation). وفي النقيض الثاني، تضاف الليجاند القادمة إلى المعقد لتكون مركباً وسطيّاً له عدد تناسق أكبر. وتسمى هذه الآلية A اختصاراً للكلمة (association). وتقع الآلية I من الكلمة تبادل (interchangeable) بين هذين النقيضين، حيث تساعد الليجاند الجديدة في فك الليجاند المغادرة دون تكوين مركب وسطي. تسمى الآلية I_a (dissociative interchange) عندما يكون مقدار هذه المساعدة قليلاً. وتسمى الآلية I_a (associative interchange) عندما تبدأ الليجاند القادمة بتكوين رابطة مع الفلز المركزي قبل أن تضعف الرابطة بين الفلز والليجاند المغادرة. وتستخدم الآليات I_a و I_a أكثر من الآليات D، و A عندما تشير الدلائل الحركية إلى حدوث تجمع أو تفكك دون كشف المركب الوسطي. وقد أطلق لانغفورد وجراي على هذه التصنيفات اسم آليات النسب، فيما أطلق اسم الآليات الجوهرية على التصنيفات التي تعتمد على عملية التنشيط (ما إذا كانت تجمّعاً أو تفككاً). ويبين الشكل 12-2 منحني طاقة تفاعلات التفكك والتجمع. وليس من السهل عملياً التمييز بين الآليتين بشكل حاسم، وقد يحدث اثتلاف بالاعتماد على الدلائل المتاحة.

²C. H. Langford and H. B. Gray, *Ligand Substitution Processes*, W. A. Benjamin, New York, 1966.

الجدول 1-12
تصنيف آليات الاستبدال

آلية الحسابات الكيميائية		
تفاعلات ثمانية الأوجه لتفاعلات ثمانية الأوجه 7 حالات انتقالية تجميعي	تفاعلات ثمانية الأوجه 5 حالات انتقالية تجميعي	الآلية الأكثر تقيلاً
A	I_d I_a	D
		الغالبية التوزيعية الغالبية التجميعية
عنوانين بديلة		
حدود تفاعل S_N2 تفاعل تبديل محب للنواة من الرتبة الأولى		حدود تفاعل S_N1 تفاعل تبديل محب للنواة من الرتبة الأولى

يتم إجراء تجارب الحركية عادة باستخدام كمية فائضة من الليجاند المتفاعلة Y ، مما يؤدي إلى تبسيط تحليل نتيجة التجربة. ولكن من الضروري عمل عدد من التجارب باستخدام تراكيز مختلفة من الليجاند Y ، وذلك لتحديد قيمة رتبة التفاعل بالنسبة إلى Y .

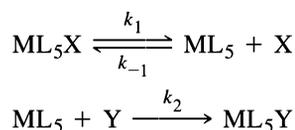


الشكل 12-2 منحنيات الطاقة لتفاعلات التفكك والتجمع. (أ) آلية التفكك، حيث يكون للوسيط عدد تناسق أقل من المادة المتفاعلة. (ب) آلية التجمع، حيث يكون للوسيط عدد تناسق أكبر من المادة المتفاعلة.

مع أن قانون معدل الحركية مفيد جداً في تحديد آلية التفاعل، إلا أنه ليس كافياً. وعندما يحدث غموض، فإننا نحتاج إلى أدلة أخرى لتحديد آلية التفاعل. سنعرض في هذا الفصل عدة أمثلة على استخدام قانون معدل الحركية، ودلائل عملية أخرى في تحديد آلية التفاعل. والهدف هو توفير نوعين مرتبطين من المعلومات: (1) المعلومات المستخدمة في تحديد آلية التفاعل. (2) اختيار تفاعلات معينة لها آلية معروفة بشكل شبه مؤكد. والنوع الأول من المعلومات هو الأكثر أهمية؛ لأنه يمكن الكيميائي من دراسة تفاعلات جديدة وتحديد آلياتها. أما النوع الثاني من المعلومات، فهو مفيد؛ لأنه يوفر القاعدة المعرفية اللازمة لتصميم عمليات تحضير مركبات جديدة. ويمكن وصف كل من آليات الاستبدال بقانون معدل حركية معين³.

1-3-12 آلية التفكك (الآلية D)

في هذه الآلية، تفكك الليجانند المغادرة عن الفلز لتكون مركباً وسطيّاً له عدد تناسق أقل، ثم ترتبط الليجانند القادمة مع المركب الوسطي:



واستناداً إلى فرضية الحالة المستقرة، فإن تركيز المركب الوسطي ML_5 قليل جداً. لذا فإن معدل كل من تكونه وتفاعله متساويان. وبناءً على ذلك، فإن معدل تغير $[\text{ML}_5]$ يساوي صفراً خلال التفاعل. ويمكن التعبير عن ذلك كما يلي:

$$\frac{d[\text{ML}_5]}{dt} = k_1[\text{ML}_5\text{X}] - k_{-1}[\text{ML}_5][\text{X}] - k_2[\text{ML}_5][\text{Y}] = 0$$

وبالتعويض بدلاً من $[\text{ML}_5]$

$$[\text{ML}_5] = \frac{k_1[\text{ML}_5\text{X}]}{k_{-1}[\text{X}] + k_2[\text{Y}]}$$

وبالتعويض في قانون معدل حركية تكوين الناتج:

$$\frac{d[\text{ML}_5\text{Y}]}{dt} = k_2[\text{ML}_5][\text{Y}]$$

ويؤدي هذا إلى قانون معدل الحركية:

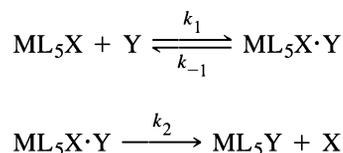
$$\frac{d[\text{ML}_5\text{Y}]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}]}{k_{-1}[\text{X}] + k_2[\text{Y}]}$$

³ في تفاعلات هذا الفصل، سترمز X إلى الليجانند التي تترك المعقد، وترمز Y إلى الليجانند الذي سيتصل بالمعقد، وL أي ليجانندات لا تتغير خلا للتفاعل. وفي حال تبديل المنزيب، قد تكون (X, Y, Z) جميعها النوع نفسه، ولكن في الحالة العامة تكون دائماً مختلفة. ستحدف الشحنات في الحالة العامة، ولكن نذكر أي منها قد يكون أيون. وسيكون المثال العام - عدد تنسيقه-6، ولكن قد يتم اختيار أعداد تنسيق أخرى وستكون المناقشة نفسها.

وبما أن تركيز المركب الوسطي ML_5 قليل جداً، فإنه من الصعب جداً كذلك كشفه عملياً، مما يجعل الجزم بأن الآلية هي D مستحيلًا. وفي معظم الأحيان، فإن الدليل على آلية معينة هو غير مباشر؛ لعدم إمكانية فصل الوسيط. لذا فإن هذه التفاعلات توصف عادة بأن لها آلية تبادل (interchange).

12-3-2 آلية التبادل (آلية I)

في هذه الآلية يحدث اتزان سريع بين الليجاند المتفاعلة القادمة والمعقد المتفاعل سداسي التناسق، اللذين يكونان زوجاً أيونياً أو جزئية ضعيفة الارتباط لا يمكن الكشف عنها، حيث تتفكك إلى الناتج لتحرر الليجاند المغادرة.



إذا كان $k_2 \ll k_{-1}$ فإن التفاعل المعكوس للخطوة الأولى سريع إلى درجة أن الخطوة الأولى لا تعتمد على الخطوة الثانية. ويمكن وصف الخطوة الأولى بثابت اتزان $K_1 = k_1/k_{-1}$. ويتطبيق فرضية الحالة المستقرة:

$$\frac{d[ML_5X \cdot Y]}{dt} = k_1[ML_5X][Y] - k_{-1}[ML_5X \cdot Y] - k_2[ML_5X \cdot Y] = 0$$

إذا كان $[Y]$ أكبر من $[ML_5X]$ (في معظم ظروف التفاعلات) فإن تركيز المركب الانتقالي غير المستقر يكون كبيراً جداً إلى درجة أنه يؤدي إلى تغير ملحوظ في تركيز ML_5X ، ولكنه لا يغير تركيز Y . لذا يجب التعويض بدلاً من تركيز ML_5X و Y بدلالة التراكيز الابتدائية بـ $[M]_0$ و $[Y]_0$:

$$[M]_0 = [ML_5X] + [ML_5X \cdot Y]$$

وإذا افترضنا أن تركيز الناتج $[ML_5Y]$ قليل جداً بحيث لا يغير تركيز Y :

$$[Y]_0 \cong [Y]$$

ومن معادلة الحالة المستقرة:

$$k_1([M]_0 - [ML_5X \cdot Y])[Y]_0 - k_{-1}[ML_5X \cdot Y] - k_2[ML_5X \cdot Y] = 0$$

وبذلك فإن قانون معدل الحركية:

$$\frac{d[ML_5Y]}{dt} = k_2[ML_5X \cdot Y] = \frac{k_2 K_1 [M]_0 [Y]_0}{1 + K_1 [Y]_0 + (k_2/k_{-1})} \cong \frac{k_2 K_1 [M]_0 [Y]_0}{1 + K_1 [Y]_0}$$

حيث إن قيمة k_2/k_{-1} قليلة جداً، ويمكن حذفها؛ لأن $k_{-1} \gg k_2$ لتحقيق أن التفاعل الأول هو تفاعل اتزان.

يمكن قياس قيمة K_1 عملياً في بعض الحالات، ويمكن حسابها نظرياً في حالات أخرى بالاعتماد على طاقة التفاعل المتبادل الإلكترونيستاتيكية. وقد تتوافق القيم العلمية مع القيم النظرية أحياناً.

تختلف آلية I_1 (التبادل التفككي) عن آلية I_2 (التبادل التجمعي) في درجة تكوّن الروابط في الخطوة الأولى؛ فإذا كان ارتباط الليجاند القادمة مع الفلز قوياً، فإن الآلية هي I_1 . أما إذا كان انفكاك الليجاند المغادرة أكثر أهمية، فإن الآلية هي I_2 . وبما أن التمييز بين الآليتين دقيق، فإننا نحتاج إلى تصميم تجارب عملية بعناية لتحديد أي من هاتين الآليتين هي الأنسب.

يمكن وصف الآليتين D و I باستخدام المعادلات الرياضية المستخدمة في قانون معدل الحركية. (إذا قسمنا بسط قانون معدل حركية الآلية D ومقامه على k_1/k_{-1} فنحصل على معادلتين متشابهتين):

$$\text{معدل السرعة} = \frac{k[M][Y]}{[X] + k'[Y]} \quad \text{معدل السرعة} = \frac{k[M]_0[Y]_0}{1 + k'[Y]_0}$$

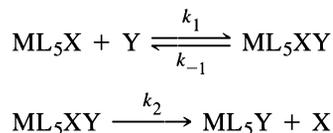
إذا كانت قيمة $[Y]$ قليلة، فإن مقام معادلة التفكك يؤول إلى $[X]$ ويؤول مقام معادلة التبادل إلى 1 وبناءً على ذلك، فإن رتبة كلا التفاعلين ثنائية (أحادية الرتبة بالنسبة إلى M و Y ومعدل السرعة $k[M]_0[Y]_0 =$ أو معدل السرعة $= k[M]_0[Y]_0/[X]$) ومن هنا فإن معدل سرعة تفاعل التفكك يقل كلما زاد تكون X .

إذا كانت قيمة $[Y]$ كبيرة وهو أكثر شيوعاً في تجارب الحركية، فإن مقام معادلة التفكك يؤول إلى $k[Y]$ ، في حين يؤول مقام معادلة التبادل إلى $[X] + k'[Y] = k'[Y]$ و $(1 + k'[Y]_0 = k'[Y]_0)$ ، مما يسمح باختصار $[Y]$ من البسط والمقام. وهذا يجعل التفاعل أحادي الرتبة بالنسبة إلى المعقد، وصفر الرتبة بالنسبة إلى Y و السرعة $= (k/k')[M]_0$.

ويعتمد التغير من قانون معدل حركة إلى آخر على قيم ثوابت السرعة. ويؤدي هذا التشابه في قانون معدل الحركية لكل من الآليتين D و I إلى عدم إمكانية التمييز بينهما استناداً إلى نتائج دراسة حركية التفاعلات.

3-3-12 التجمع (الآلية A)

في هذه الآلية يكون التفاعل الأول وهو تفاعل تكوين ML_5XY هو الأبطأ؛ أي أن هذه الخطوة هي التفاعل المحدد لمعدل الحركية (rate determining step). وتتبع هذه الخطوة بتفاعل فك الليجاند المغادرة وهو تفاعل سريع.



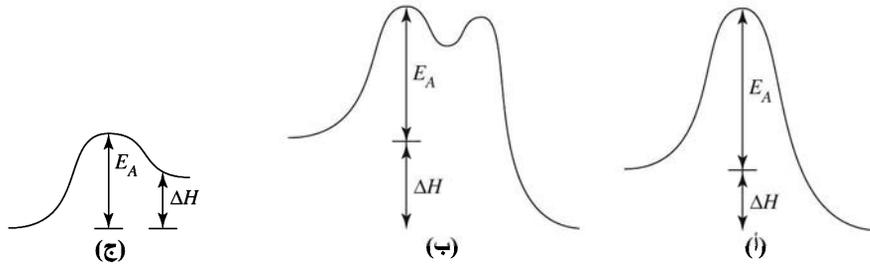
وباستخدام فرضية الحالة المستقرة كما في السابق:

$$\frac{d[ML_5Y]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [ML_5X][Y]}{k_{-1} + k_2} = k[ML_5X][Y]$$

وهي معادلة معدل حركية ذات رتبة ثنائية بغض النظر عن تركيز Y .

تمرين 1-12

اشتق المعادلة السابقة باستخدام فرضية الحالة المستقرة.



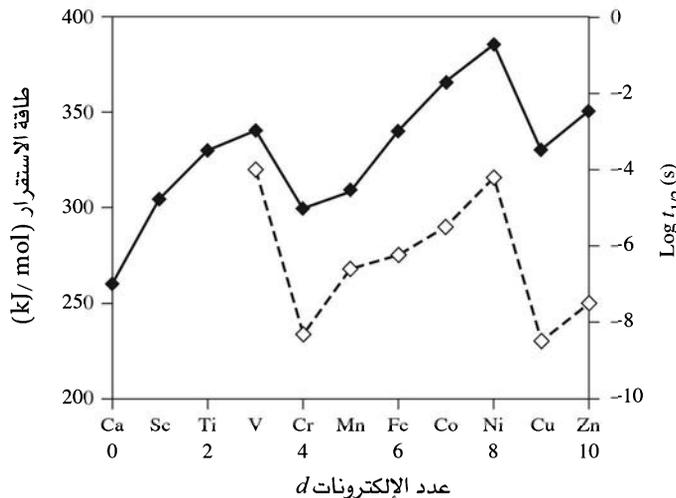
الشكل 3-12 طاقة التنشيط واثالبي التفاعل. (أ)، (ب) قيمة E_a كبيرة والتفاعل بطيء. (ج) قيمة E_a صغيرة والتفاعل سريع. (أ)، (ب) $\Delta H < 0$ وثابت الاتزان كبير. (ج) $\Delta H > 0$ وثابت الاتزان قليل. يمكن الكشف عن الوسيط في (ب).

يمكن أن يكون للتفاعلات المحبذة من الناحية الثيرموديناميكية طاقة تنشيط كبيرة، وبذلك تكون هذه التفاعلات بطيئة. أما التفاعلات غير المحبذة من الناحية الثيرموديناميكية فلا يمكن أن تحدث، حتى وإن كان لها طاقة تنشيط قليلة. ويعتمد معدل سرعة التفاعل على طاقة التنشيط كما في معادلة أرهينيوس (Arrhenius equation):

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{أو} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

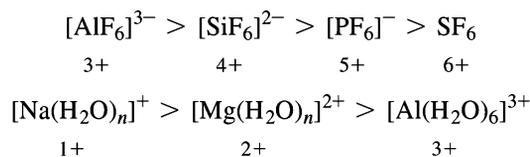
يبين الشكل 3-12 بعضاً من علاقات الطاقة المحتملة للتفاعلات. كما يبين هذا الشكل (أ) و(ب) مثالين على تفاعل طارد للحرارة ($\Delta H < 0$)، وله ثابت اتزان كبير (مع إهمال تأثير الأنتروبي). وفي هذا الشكل أيضاً (أ) فإن التفاعل تلقائي، ولكن طاقة تنشيطه E_a كبيرة حيث يمتلك عدد قليل من الجزيئات الطاقة الكافية لتجاوز العائق، وبالنتيجة النهائية فإن التفاعل بطيء. كما يبين الشكل (ب) مثلاً على تفاعل تلقائي أيضاً مع وجود وسيط يمكن كشفه في بعض الحالات. كما أن في هذا الشكل (ج) التفاعل سريع؛ لأن طاقة التنشيط قليلة، وثابت الاتزان قليل؛ لأن الإثالبي موجبة.

وعند إضافة تأثير مدارات s و p ، فإن النتائج الحركية تتسجم مع النتائج الثيرموديناميكية التي تتعلق بإثالبي التمهيه المبين في الشكل 7-10 تتفاعل أيونات فلزات d^3 و d^8 بعمر نصف كبير، في حين تتفاعل أيونات فلزات d^4 و d^9 و d^0 بعمر نصف قليل (الشكل 4-12).

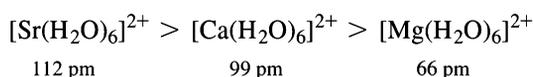


الشكل 4-12. طاقة الاستقرار وقيم عمر النصف العملية لتفاعل الاستبدال مع الماء. (بيانات التداخل الزاوي (الخط المتصل)) من المرجع: J. K. Burdett, J. Chem. Soc. Dalton, 1976, 1725. وبيانات عمر النصف لتفاعل الاستبدال (الخط المنقطع) من المرجع: F. Basolo and R. G. Pearson, Mechanisms of Inorganic Reactions, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1967, p. 155.

ومن العوامل الأخرى التي تعتمد على أيون الفلز، وتؤثر في سرعة تفاعلات المعقدات الثمانية الأوجه ما يلي:
 (1) حالة تأكسد أيون الفلز المركزي: يتفاعل الأيون المركزي الذي له أكبر حالة تأكسد بصورة بطيئة (تفاعل تبادل لليجاند).



(2) نصف قطر الأيون: يتفاعل الأيون المركزي الصغير بصورة بطيئة.



ويعزى هذان التأثيران إلى التجاذب الإلكتروني الكبير بين أيون الفلز المركزي والليجندات، الأمر الذي يؤدي إلى بطء تبادل الليجاند مع ليجاند أخرى. والسبب في ذلك أن حدوث التفاعل يحتاج إلى تفكك الليجاند المغادرة من المعقد. ويبين الشكل 12-4 زمن عمر النصف لتفاعل تبادل ليجاند الماء لمعقدات أيونات الفلزات الانتقالية المائية (2+)، حيث إن هذه الأيونات جميعها نشطة؛ لأن زمن عمر نصف تفاعلات معقداتها المائية أقل من ثانية واحدة. ويتم قياس مثل هذا الزمن القصير بطرق الاسترخاء⁴ (مثل NMR وقفزة الحرارة والضغط). ويكون عمر نصف تفاعلات أيونات الفلزات القلوية الأحادية قصير جداً حوالي 10^{-9} ثوانٍ أو أقل، أما عمر نصف تفاعلات Be^{2+} ، V^{2+} فحوالي 0.01 ثانية، في حين عمر نصف تفاعل Al^{3+} حوالي ثانية واحدة، وأخيراً عمر نصف تفاعل Cr^{3+} حوالي 40 ساعة وهو الأيون الحر الخامل. يمكن تلخيص الدلائل التي تؤيد آلية التفكك كما يلي^{8,7,6,5}:

(1) لا يتأثر معدل سرعة التفاعل كثيراً مع تغيير طبيعة الليجاند المتفاعلة القادمة. فالتبادل مع ليجاند الماء أو الأنيونات الأخرى له معدل سرعة متقارب. وهذا يؤيد أن الخطوة المحددة لحركية التفاعل هي خطوة التفكك (الخطوة الأبطأ) وأن خطوة إضافة الليجاند المتفاعلة القادمة سريعة لا تؤثر في حركية التفاعل. إن التغير في ثابت السرعة عندما يكون أقل من 10 أضعاف لا يعدّ مهماً، مع أنه لا يوجد معيار محدد لهذا.

(2) إن نقصان الشحنة السالبة، وزيادة الشحنة الموجبة على المعقد المتفاعل يقللان من معدل سرعة تفاعل الاستبدال. والسبب في ذلك أن زيادة التجاذب الإلكتروني بين الفلز الموجب والليجاند السالبة يببط تفاعل انفكك الليجاند.

(3) إن زيادة التأثير الجسمامي (زيادة حجم الليجندات الفراغي) في المعقد المتفاعل يزيد من معدل سرعة انفكك الليجاند. وفي المقابل إذا كانت الآلية A أو I_e ، فإن زيادة التأثير الجسمامي يقلل من معدل سرعة التفاعل؛ لأن هذا التأثير يمنع الليجاند القادمة من الاقتراب من الفلز، وبذلك يببط التفاعل.

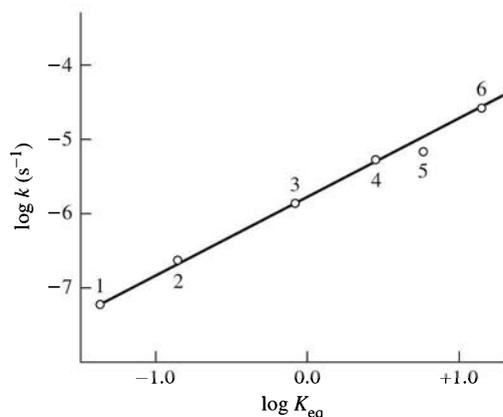
⁴F. Wilkinson, *Chemical Kinetics and Reactions Mechanisms*, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1980, pp. 83-91.

⁵F. Basolo and R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1967, pp. 158-170.

⁶R. G. Wilkins, *The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, Allyn and Bacon, Boston, 1974, pp. 193-196.

⁷J. D. Atwood, *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms*, Brooks/Cole, Monterey, CA, 1985, pp. 82-83.

⁸C. H. Langford and T. R. Stengle, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1968**, 19, 193.



الشكل 5-12 الطاقة الحرة الخطية وتمييه المعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$. تم رسم لوغاريتم ثابت السرعة مع لوغاريتم ثابت الاتزان لتميه الأيون $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ في وسط حمضي، وعلى درجة حرارة
 1, $\text{X}^- = \text{F}^-$; 2, $\text{X}^- = \text{H}_2\text{PO}_4^-$;
 3, $\text{X}^- = \text{Cl}^-$; 4, $\text{X}^- = \text{Br}^-$;
 5, $\text{X}^- = \text{I}^-$; 6, $\text{X}^- = \text{NO}_3^-$.
 مأخوذ من المرجع بعد الموافقة: المرجع
 C. H. Langford, *Inorg. Chem.*, **1965**,
 4, 265. Data for F^- from S. C. Chan,
J. Chem. Soc., **1964**, 2375, and for I^-
 from R. G. Yalman, *Inorg. Chem.*,
1962, 1, 16. All other data from
 A. Haim and H. Taube. *Inorg.*
Chem., **1964**, 3, 1199.

يبين الجدولان 3-12 و 4-12 أمثلة على تأثير الليجاند المتفاعلة أو عدم تأثيرها. كما يبين الجدول 3-12 نتائج دراسة التفاعلات في مجال تركيز Y الذي يعطي رتبة أحادية لقانون معدل الحركية (first order)، حيث يبين العمود الأول ثوابت معدل سرعة تفاعل تبادل الأنيون k_1 ، أما العمود الثاني فيبين نسبة k_1 إلى ثابت تبادل الماء $k_1/k_1(\text{H}_2\text{O})$ تتقارب قيم ثوابت سرعة تبادل الأنيونات المختلفة مع ثابت تبادل الماء، مما يؤكد الفكرة أن آلية

الجدول 3-12

ثوابت معدل سرعة تفاعلات استبدال الأنيونات أو الماء للمعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ عند درجة حرارة 45°C

المرجع	$k_1/k_1(\text{H}_2\text{O})$	$k_1 (10^{-6} \text{ s}^{-1})$	Y^{m-}
a	1.0	100	H_2O
b	1.0	100	N_3^-
c	0.24	24	SO_4^{2-}
d	0.21	21	Cl^-
d	0.16	16	NCS^-

المصدر: ^a W. Schmidt and H. Taube, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 698.

^b H. R. Hunt and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 75, 1463.

^c T. W. Swaddle and G. Guastalla, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 1604.

^d C. H. Langford and W. R. Muir, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 3141.

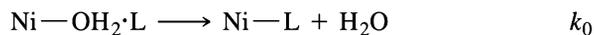
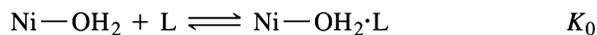
الجدول 4-12

ثوابت معدل سرعة الاستبدال للمعقد $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Y	$k_0 K_0 (10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$K_0 (\text{M}^{-1})$	$k_0 (10^4 \text{ s}^{-1})$
$\text{CH}_3\text{PO}_4^{2-}$	290	40	0.7
CH_3COO^-	100	3	3
NCS^-	6	1	0.6
F^-	8	1	0.8
HF	3	0.15	2
H_2O			3
NH_3	5	0.15	3
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, pyridine	~4	0.15	~3
$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$, pyrazine	2.8	0.15	2
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_3^+$	0.4	0.02	2

المصدر: Adapted with permission from R. G. Wilkins, *Acc. Chem. Res.*, **1970**, 3, 408; $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ data are from J. M. Malin and R. E. Shepherd, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1972**, 34, 3203.

التفاعل هي آلية التفكك. وفي المقابل بين الجدول 4-12 نتائج دراسة تبادل الماء مع الأنيون في مجال تركيز Y الذي يعطي رتبة ثنائية (second order) لتفاعل $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ مع أنيونات مختلفة. يعرف ثابت معدل سرعة التفاعل ذي الرتبة الثنائية k_0k_0 بأنه حاصل ضرب ثابت اتران الزوج الأيوني K_0 مع ثابت السرعة k_0 :



تحسب K_0 من النموذج الإلكترونيستاتيكي الذي يتفق مع الأدلة العملية في بعض الحالات. يتغير ثابت سرعة التفاعل k_0 بخمسة أضعاف أو أقل، ولكنه يبقى قريباً من ثابت سرعة تبادل الماء. وهذا التقارب في قيم ثابت سرعة التبادل بين الليجندات المختلفة يؤيد الفكرة التي تقول بأن تأثير الليجاند المتفاعلة في الخطوة الثانية ضعيف. ونصل إلى النتيجة التي تشير إلى أن كلا التفاعلين يتبع آلية D، أو I_d حيث يتكون زوج أيوني في الخطوة الأولى من تفاعل الشكل.

4-12-3 آلية التجمع

إن آلية التجمع أقل شيوعاً في تفاعلات استبدال المعقدات الثمانية الأوجه من آلية التفكك¹¹. بين الجدول 5-12 نتائج دراسة حركية تبادل تفكك وتجمع لمعقدات متفاعلة متشابهة. ونلاحظ أن ثوابت سرعة تبادل الماء مع ليجانداً أيونية مختلفة للمعقد $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ متقاربة، مما يشير إلى آلية I_d . وفي المقابل هنالك فرق كبير (أكثر من 2000 ضعف) بين ثوابت تفاعل الليجندات نفسها مع المعقد $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ، مما يشير إلى آلية I_d . وتشير تفاعلات مشابهة لمعقدات Co(III) إلى آلية I_d ولكن ليس بشكل مطلق.

وتتبع تفاعلات مركبات Ru(III) آلية تجمع في بعض الأحيان، فيما تتبع تفاعلات Ru(II) آلية تفكك. وتشير قيم أنتروبي التنشيط السالبة إلى أن تفاعلات استبدال $[\text{Ru}(\text{III})(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ تتبع آلية تجمع في الحالة الانتقالية. ويؤكد هذا أن هنالك فروقات كبيرة بين ثوابت سرعة تفاعلات استبدالها بالليجندات المبينة في

الجدول 5-12

أثر الليجاند المتفاعلة والليجندات المجاورة لها في معدل سرعة التفاعل. المرجع أسفل الجدول

ثابت سرعة التفاعل		الليجاند الداخل
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ $k (10^{-4} M^{-1} s^{-1})$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $k (10^{-8} M^{-1} s^{-1})$	
4.2	180	NCS^-
—	73	NO_3^-
0.7	2.9	Cl^-
3.7	1.0	Br^-
—	0.08	I^-
1.4	—	CF_3COO^-

المصدر: Reproduced with permission from J. D. Atwood, *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms*, Books/Cole, Monterey, CA, 1985, p. 85; data from D. Thusius, *Inorg. Chem.*, **1971**, *10*, 1106; T. Ramasami and A. G. Sykes, *Chem. Commun. (Cambridge)*, **1978**, 378.

¹¹Atwood, *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms*, p. 85.

الجدول 6-12

 ثوابت سرعة استبدال $[\text{Ru(III)(EDTA)(H}_2\text{O)}]$.

ΔS^\ddagger ($J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$)	ΔH^\ddagger ($kJ \text{ mol}^{-1}$)	k_1 ($M^{-1} s^{-1}$)	الليجاند
-20 ± 3	5.7 ± 0.5	$20,000 \pm 1,000$	بيرازين
-19 ± 3	6.6 ± 0.5	$8,300 \pm 600$	أيزو نيكوتينا مايد
		$6,300 \pm 500$	بيردين
		$1,860 \pm 100$	إيمادازول
-18 ± 3	8.9 ± 0.5	270 ± 20	SCN^-
-24 ± 4	8.3 ± 0.5	30 ± 7	CH_3CN

 المصدر: T. Matsubara and C. Creutz, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 1956.

الجدول 7-12

 ثوابت سرعة استبدال $[\text{Ru(II)(EDTA)(H}_2\text{O)}]^{2-}$.

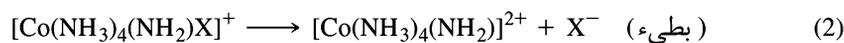
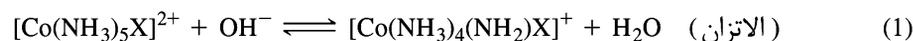
k_1 ($M^{-1} s^{-1}$)	الليجاند
30 ± 15	أيزو نيكوتينا مايد
13 ± 1	CH_3CN
2.7 ± 0.2	SCN^-

 المصدر: T. Matsubara and C. Creutz, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 1956.

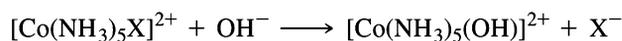
الجدول 6-12 مما يشير إلى آلية I_a . ولكن ثوابت سرعة تفاعلات استبدال $[\text{Ru(II)(EDTA)(H}_2\text{O)}]^{2-}$ متقاربة (الجدول 7-12)، مما يشير إلى آلية I_d . والسبب في هذا السلوك المتباين بين معقدي Ru (II) و Ru (III) ليس واضحاً؛ لأن كلا المعقدين يحتوي على ليجاندا EDTA (وهي تحتوي على خمس زمر كربوكسيلية) ترتبط مع أيون الفلز من خلال خمس روابط، وليجند ماء تكمل عدد التناسق إلى ستة. وقد تؤدي الروابط الهيدروجينية بين الزمرة الكربوكسيلية ليجاندا EDTA مع ليجاندا الماء إلى تشوه في شكل معقد Ru (III)، مما يتيح المجال أمام الليجاندا القادمة إلى الارتباط (آلية تجمع). ومع أن احتمالية الروابط الهيدروجينية متاحة أيضاً في معقد Ru (II) إلا أن الشحنة السالبة الأكبر (-2) على معقد Ru (II) تضعف من ارتباط $\text{Ru-H}_2\text{O}$ ، مما يؤدي إلى تفكك هذه الرابطة (آلية تفكك).

12-4-4 آلية اقتران القاعدة

وجد أن الكثير من التفاعلات التي لها حركية ثنائية الرتبة، وتشير إلى آلية تفكك هي في الحقيقة تفاعلات تتبع آلية اقتران القاعدة¹² $\text{S}_{\text{N}}1\text{CB}$ ، وهي تستخدم للإشارة إلى الاستبدال، محب النواة، أحادي الجزيئية و اقتران القاعدة عند إنجلود (Inglood)¹³. تعتمد هذه التفاعلات على ليجاندا ammine ، amine ، aqua التي يمكن أن تفقد بروتوناً لتكون amido ، أو hydroxo ثم تفقد الليجاندا التي في وضع مقابل (trans) ليجاندا amido أو hydroxo .



إجمالي



¹²Wilkins, *The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, pp. 207-210; Basolo and Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, pp. 177-193.

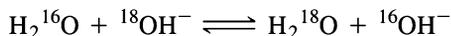
¹³C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953, Chapters 5 and 7.

يمكن إضافة ليجاند أخرى غير الماء في الخطوة الثالثة، ففي الوسط القاعدي يكون k_{OH} هو ثابت سرعة التفاعل، و K_{OH} هو ثابت اتزان التفاعل.

وهناك دلائل أخرى تشير إلى آلية اقتران القاعدة هي:

(1) تحدث تفاعلات تبادل الهيدروجين في الزمر الأمينية باستخدام محفز قاعدي؛ أي تحت الظروف نفسها لتفاعلات اقتران القاعدة.

(2) وجد أن نسبة ^{18}O إلى ^{16}O في المركب الناتج من تفاعل في الماء $H_2^{18}O$ هي نفسها في الماء بغض النظر عن الزمرة المغادرة ($X^- = Cl^-, Br^-, NO_3^-$). ولو كان هنالك تأثير كبير للماء (آلية تجمع) لزادت نسبة ^{18}O كثيراً في الناتج؛ لأن ثابت اتزان تفاعل الماء مع أيون الهيدروكسيد يساوي 1.040:

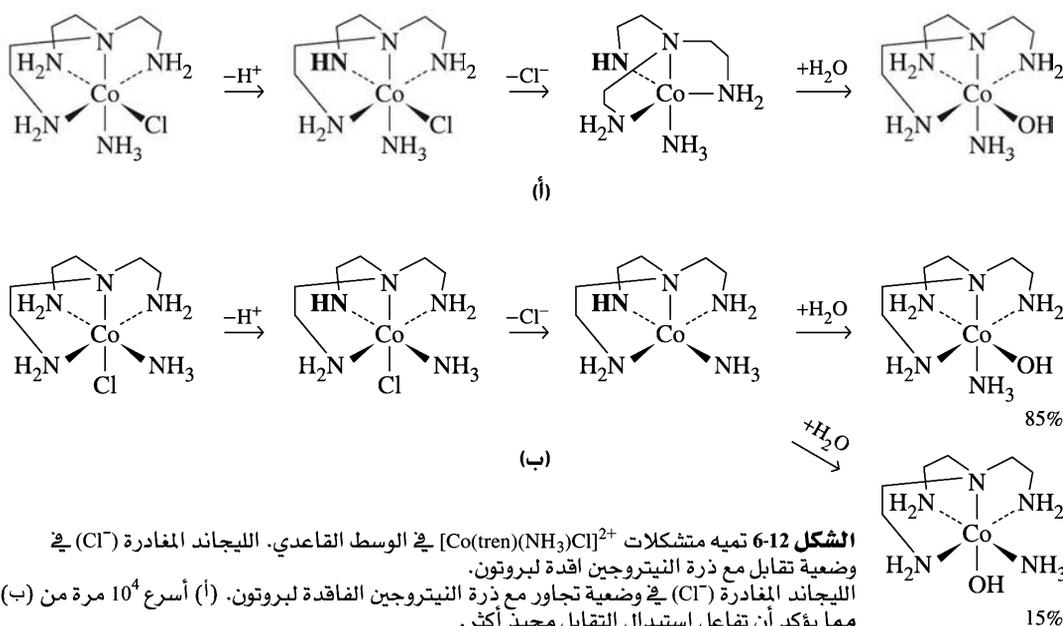


(3) تتفاعل الأمينات RNH_2 (R= alkyl) بشكل أسرع من تفاعل الأمونيا NH_3 ؛ لأن التأثير المجسامي يجذب الوسيط الذي له عدد تناسق 5 في الخطوة الثانية من آلية اقتران القاعدة.

(4) ترتبط كل من ثوابت السرعة والتفكك لهذه المركبات من خلال علاقة الطاقة الحرة الخطية (LFER)، حيث إن رسم قيم k_{OH} مع K_{OH} يعطي علاقة خطية.

(5) عند استخدام أمينات ثلاثية - لا يوجد فيها بروتون مرتبط مع النيتروجين - وجد أن التفاعل بطيء جداً أو أنه لا يحدث أصلاً.

وعند دراسة تفاعلات متشكلات $[Co(tren)(NH_3)Cl]^{2+}$ وجد أن الموقع المقابل (trans) ليجاند المغادرة هو الذي يفقد بروتوناً في آلية اقتران القاعدة¹⁴. لذا فإن التفاعل في الشكل 12-6 (أ) أسرع بعشرة آلاف مرة من التفاعل في الشكل 12-6 (ب). ويمكن تفسير نواتج التفاعلين بافتراض الوسيط أو الحالة الانتقالية ذات الشكل ثنائي هرم مثلث، حيث يكون الأمين الذي يفقد البروتون في السطح المثلث. يكون التفاعل في الشكل 12-6 (أ) هذه الحالة الانتقالية بشكل مباشر، في حين يحتاج التفاعل في الشكل 12-6 (ب) إلى إعادة ترتيب الليجندات في الشكل الهرمي المربع الابتدائي.



الشكل 12-6 تسمية متشكلات $[Co(tren)(NH_3)Cl]^{2+}$ في الوسط القاعدي. الليجاند المغادرة (Cl^-) في

وضعية تقابل مع ذرة النيتروجين اقدة لبروتون. الليجاند المغادرة (Cl^-) في وضعية تجاور مع ذرة النيتروجين الفاقدة لبروتون. (أ) أسرع 10^4 مرة من (ب)، مما يؤكد أن تفاعل استبدال التقابل محبذ أكثر.

(D. A. Buckingham, P. J. Cressell, and A. M. Sargeson, Inorg. Chem., 1975, 14, 1485.)

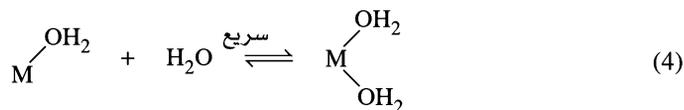
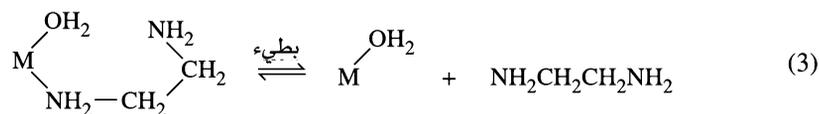
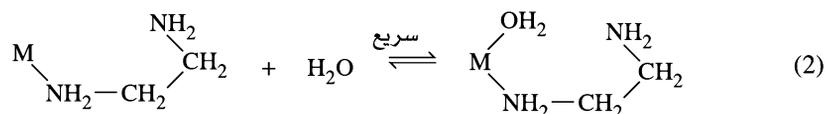
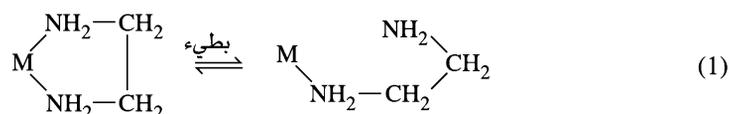
يُعزى تأثير الزمرة الأمين في هذا النوع من التفاعلات إلى قوتها كقاعدة ترتبط مع الفلز من خلال رابطة σ ، أو لأنها ترتبط مع الفلز من خلال رابطة π . ويكون الارتباط من نوع π أكبر ما يمكن عندما تكون زمرة الأمين جزءاً من السطح المثلث للحالة الانتقالية ذات الشكل الهرمي المثلث، ولكن هنالك شواذ لهذا التعميم، حيث لا يمكن تحقيق هذا الشكل في بعض الحالات¹⁵.

12-4-5 التأثير الكلابي في حركية التفاعلات

سبق أن تعرضنا لتأثير الليجندات ذات الأسنان المتعددة في ثباتية المعقدات من الناحية الثيرموديناميكية مقارنةً مع الليجندات الأحادية المخلب¹⁶ (البند 10-1-1). وكذلك يختلف ارتباط أو تفكك المخلب الثاني (أو الثالث أو أكثر) لليجاندا من الناحية الحركية.

إن تفاعلات استبدال الليجندات الكلابية بطيئة بشكل عام مقارنةً مع الليجندات أحادية المخلب. والسبب في ذلك هو أن التفاعل يحتاج إلى طاقة عالية، كما أنه قابل للانعكاس¹⁷.

يجب أن يحدث تفاعل استبدال الليجاندا ذات السنين على خطوتي تفكك؛ واحدة لكل سن (تفاعل إضافة الماء في الخطوتين 2 و 4 سريع؛ لأن تركيز الماء كبير):



يُتوقع أن يكون التفاعل (1) أبطأ من تفاعل مشابه ليجاندا NH_3 ؛ لأن إبعاد زمرة الأمين عن الفلز يحتاج إلى قنبي الليجاندا ولفها. وكذلك فإن التفاعل (3) وهو تفاعل التفكك الثاني بطيء؛ لأن تركيز الوسيط قليل، ولأن التفاعل الأول قابل للانعكاس كذلك.

¹⁵D. A. Buckingham, P. A. Marzilli, and A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1595.

¹⁶Basolo and Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, pp. 27, 223; G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, 1952, 35, 2344.

¹⁷D. W. Margerum, G. R. Cayley, D. C. Weatherburn, and G. K. Pagenkopf, "Kinetics of Complex Formation and Ligand Exchange," in A. E. Martell, ed., *Coordination Chemistry*, Vol. 2, American Chemical Society Monograph 174, Washington, DC, 1978, pp. 1-220.

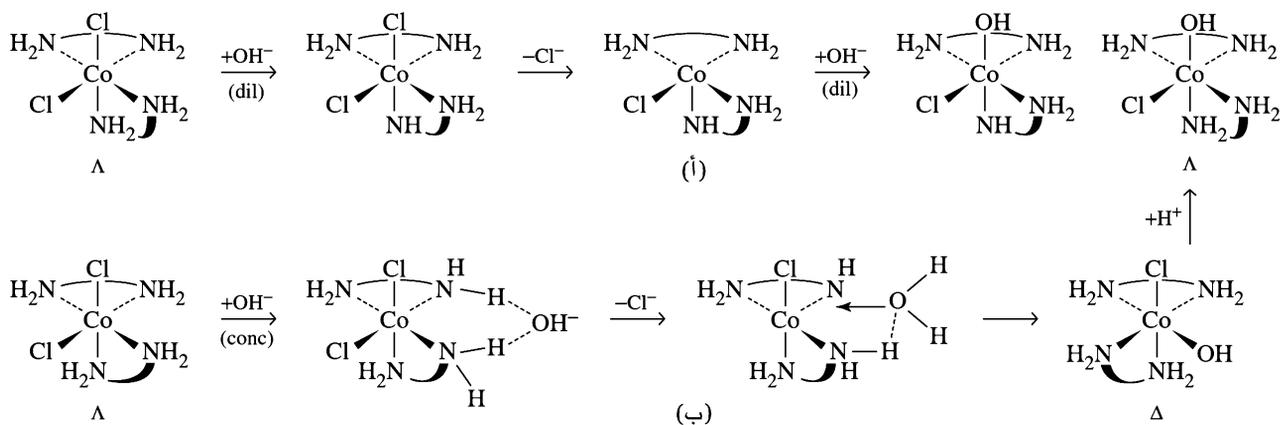
والسبب في أن التفاعل الأول قابل للانعكاس هو أن زمرة الأمين تبقى قريبة من الفلز؛ لأن الزمرة الأخرى ما زالت مرتبطة مما يسهل إعادة ارتباطها. وبالمحصلة يؤدي التأثير الكلابي إلى تقليل سرعة التفاعل من $10^5 - 20$ مرة.

يمكن الافتراض أن آلية التفكك تؤدي إلى خليط من المتشكلات الفراغية، في حين أن آلية التجمع تؤدي إلى متشكل واحد، ولكن الدلائل العملية ليست قاطعة. يمكن أن تؤدي آلية التفكك إلى متشكل واحد يحفظ الترتيب الأصلي للمعقد المتفاعل أو يغيره بحسب الظروف. فعلى سبيل المثال، يعطي تفاعل تمييه Λ -*cis*-[Co(en)₂Cl₂]⁺ في محلول مخفف (< 0.01 M) من الهيدروكسيد المركب Λ -*cis*-[Co(en)₂(OH)₂]⁺، ولكنه يعطي المركب Δ -*cis*-[Co(en)₂(OH)₂]⁺ في محلول هيدروكسيد أكثر تركيزاً (> 0.25 M) (الجداول 8-12 و 9-12 والشكل 7-12)¹⁸.

ويتوقع أن يتبع التفاعل آلية اقتران القاعدة في الحالتين حيث ينتزع أيون الهيدروكسيد بروتوناً من زمرة الأمين، ثم يفقد المعقد ليجاند Cl⁻ المقابلة لهذه الزمرة. وينتج الزوج الأيوني ([Co(en)₂Cl₂]⁺·OH⁻) في حالة المحلول المركز من الهيدروكسيد، وعندما يفقد الزوج الأيوني جزئية ماء (H⁺ من زمرة الأمين وOH⁻ من موقع، فهذا يسهل عملية انقلاب المركز الكايرالي.

وكذلك يتغير ترتيب الناتج الفراغي للتفاعل نفسه مع تغير درجة الحرارة. كما يحدث انقلاب في الترتيب الفراغي عند حدوث عملية استبدال الكلوريد بالأمونيا لمعقد [Co(en)₂Cl₂]⁺¹⁹ على درجة حرارة منخفضة (أقل من 33°C في الأمونيا السائلة)، في حين لا يتغير الترتيب الفراغي على درجة حرارة مرتفعة (أكبر من 25°C في الأمونيا السائلة أو في الكحول، أو عند تعريض المادة الصلبة لغاز الأمونيا). وتنتج كمية قليلة من متشكل *trans* في الحالتين.

تحدث عملية انقلاب المركز الكايرالي بحسب آلية اقتران القاعدة بشكل عام، مع عدم وجود تفسير مطلق²⁰.



الشكل 7-12 آليات تمييه Λ -*cis*-[Co(en)₂Cl₂]⁺ في الوسط القاعدي.

(أ) بقاء الترتيب في محلول مخفف من OH⁻.
(ب) انقلاب الترتيب في محلول مركز من OH⁻.

¹⁸L. J. Boucher, E. Kyuno, and J. C. Bailar, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 3656.

¹⁹J. C. Bailar, Jr., J. H. Haslam, and E. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, 58, 2226; E. Kyuno and J. C. Bailar, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 88, 1125.

²⁰Basolo and Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, p. 272.

الجدول 8-12
الكيمياء الفراغية للتميه في وسط حمضي

$$[\text{Co}(\text{en})_2\text{LX}]^{n+} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{Co}(\text{en})_2\text{LH}_2\text{O}]^{(1+n)+} + \text{X}^-$$

<i>cis-L</i>	X	% <i>cis</i> Product	<i>trans-L</i>	X	% <i>cis</i> Product
OH ⁻	Cl ⁻	100	OH ⁻	Cl ⁻	75
OH ⁻	Br ⁻	100	OH ⁻	Br ⁻	73
Br ⁻	Cl ⁻	100	Br ⁻	Cl ⁻	50
Cl ⁻	Cl ⁻	100	Br ⁻	Br ⁻	30
Cl ⁻	Br ⁻	100	Cl ⁻	Cl ⁻	35
N ₃ ⁻	Cl ⁻	100	Cl ⁻	Br ⁻	20
NCS ⁻	Cl ⁻	100	NCS ⁻	Cl ⁻	50-70
NCS ⁻	Br ⁻	100	NH ₃	Cl ⁻	0
NO ₂ ⁻	Cl ⁻	100	NO ₂ ⁻	Cl ⁻	0

المصدر: Table reproduced with permission from F. Basolo and R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1967, p. 257.

الجدول 9-12
الكيمياء الفراغية للاستبدال بالقاعدة

$$[\text{Co}(\text{en})_2\text{LX}]^{n+} + \text{OH}^- \longrightarrow [\text{Co}(\text{en})_2\text{LOH}]^{n+} + \text{X}^-$$

<i>cis-L</i>	X	% <i>cis</i> Product			<i>trans-L</i>	X	% <i>cis</i> Product
		Δ	Racemic ^أ	Λ			
OH ⁻	Cl ⁻	61		36	OH ⁻	Cl ⁻	94
OH ⁻	Br ⁻		96		OH ⁻	Br ⁻	90
Cl ⁻	Cl ⁻	21		16	Cl ⁻	Cl ⁻	5
Cl ⁻	Br ⁻		30		Cl ⁻	Br ⁻	5
Br ⁻	Cl ⁻		40		Br ⁻	Cl ⁻	0
N ₃ ⁻	Cl ⁻		51		N ₃ ⁻	Cl ⁻	13
NCS ⁻	Cl ⁻	56		24	NCS ⁻	Cl ⁻	76
NH ₃	Br ⁻	59		26	NCS ⁻	Br ⁻	81
NH ₃	Cl ⁻	60		24	NH ₃	Cl ⁻	76
NO ₂ ⁻	Cl ⁻	46		20	NO ₂ ⁻	Cl ⁻	6

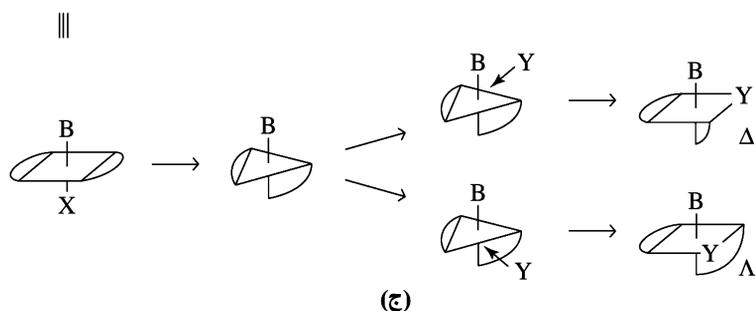
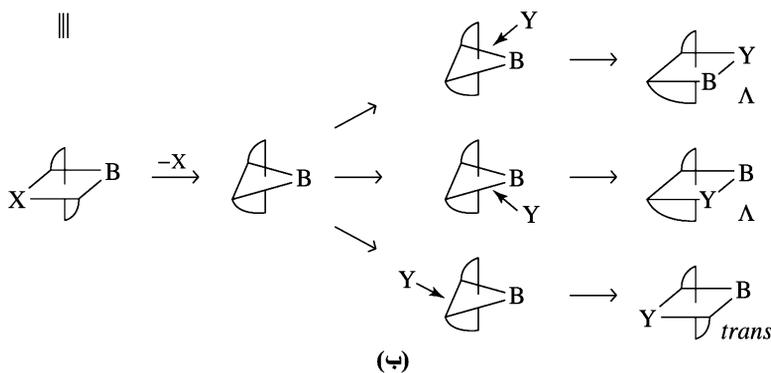
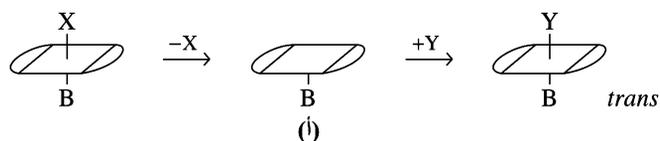
المصدر: Table reproduced with permission from F. Basolo and R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1967, p. 262.

ملاحظة: المجموع الكلي للنسبة المئوية (%) للنتيجه Cis من الناتج يساوي مجموع (Δ) من Cis المواد المتفاعلة أما، المتشكل ترانس وغير النشط ضوئياً فإنه سينتج خليطاً، أي يحتوي على نسبة متكاملة من المتشكلات Cis وترانس، حيث تكون نسبة ترانس بحسب المعادلة التالية % *cis* = 100% - % *trans*
^أ المتفاعلات راسمية؛ لذا فالنواتج راسمية.

يُحدد اتجاه اقتراب الليجاند من الوسيط الثنائي الهرم المثلث ترتيب الناتج، الذي يحدد كذلك بواسطة الترتيب الفراغي ليجاند أحياناً. فعلى سبيل المثال، الصيغة β لمعقدات trien أكثر استقراراً من الصيغة α (الشكل 8-9)

1-5-12 تفاعلات استبدال معقدات *trans*

يمكن لتفاعلات استبدال الليجاند X بالليجاند Y في المعقد $[\text{M}(\text{LL})_2\text{BX}]$ *trans* أن تأخذ ثلاثة مسارات مختلفة، حيث إن LL ليجاند ذات سنين. إذا انفكت الليجاند X من المعقد لتعطي وسيطاً هرمياً مربعاً، ثم تمت إضافة الليجاند Y في الموقع الشاغر، فإن الناتج سيكون معقد *trans* أي أن له ترتيب المعقد المتفاعل نفسه (الشكل 8-12 (أ)). أما إذا كان الوسيط هرمياً ثنائياً مثلثاً، بحيث إن الليجاند B في السطح المثلث، فسينتج خليط من معقد *cis*، و *trans* (الشكل 8-12 (ب)). وفي هذه الحالة يمكن أن تدخل الليجاند Y من اتجاهات المستوى المثلث

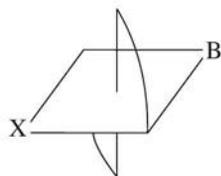
**الشكل 8-12 آلية التفكك والتغيرات**

الكيميائية الفراغية للمعقد

.trans-[M(LL)₂BX]

(أ) الوسيط هرم ثنائي مربع (بقاء الترتيب). (ب) الوسيط هرم ثنائي مثلث (ثلاثة نواتج مختلفة). (ج) الوسيط هرم ثنائي مثلث أقل احتمالية (ناتجان محتملان).

الثلاثة، مما يؤدي إلى احتمالين: cis، وtrans. أما إذا كان الوسيط هرمًا ثنائيًا مثلثًا، بحيث إن الليجاند B في موقع محوري، فإنه يمكن دخول الليجاند Y من اتجاهين (الاتجاه الثالث للمثلث مغلق بالليجاند LL)، مما يؤدي إلى معقد cis (الشكل 8-12 ج). والوسيط الذي يحتوي على ليغاند B في موقع محوري أقل احتمالية من الوسيط الذي يحتوي على ليغاند B في موقع استوائي؛ لأن الأول يحتاج إلى عمليات إعادة ترتيب أكثر من الوسيط الثاني (تغيير 90°، وتغييران 30° للأول، مقارنة مع تغييرين 30° للثاني)، وكذلك يحتاج الوسيط الأول إلى مط أكثر لحلقة الليجاند LL. وبناءً على ذلك، فإن الاحتمالية الإحصائية للتغير من cis إلى trans هي ثلثان للوسيط الذي له شكل هرمي ثنائي مثلث.

تمرين 2-12

بالاعتماد على الشكل في الجهة اليسرى، برهن أن ناتج التفاعل المبين في الشكل 8-12 (ب) هو Δ وليس Λ .
(ملحوظة): الصيغتان الكابرياليتان متكافئتان عملياً؛ لأن طريقة رسم الشكل لا تؤثر في النتيجة العملية.

في الحقيقة دلت التجارب العملية أن الاحتمالية الإحصائية أعلاه لا تنطبق في الواقع إلا في حالات قليلة. تُنتج تفاعلات استبدال المعقدات trans بحمض أو قاعدة خليطاً من المتشكلات، وتعتمد نسبة cis إلى trans على الليجاند الباقية، وتتراوح هذه النسبة بين 100% trans إلى 94% cis كما هو مبين في الجدولين 8-12 و 9-12.

الجدول 10-12
ثوابت سرعة تفاعلات $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{X}]^{m+}$ على درجة حرارة 25°C ، k (10^{-5} s^{-1})

H_2O تبادل	راسميايزشن	$trans \longrightarrow cis$	$cis \longrightarrow trans$	X
160	—	300	200	OH^-
—	—	16.1	5.4	Br^-
—	2.4	7.2	2.4	Cl^-
—	—	7.4	2.5	N_3^-
0.13	0.022	0.071	0.0014	NCS^-
1.0	~0.015	0.68	0.012	H_2O
0.10	0.003	0.002	<0.0001	NH_3
—	—	0.005	0.012	NO_2^-

المصدر: Adapted with permission from R. G. Wilkins, *The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, Allyn and Bacon, Boston, 1974, p. 344. Data from M. L. Tobe, in J. H. Ridd, ed., *Studies in Structure and Reactivity*, Methuen, London, 1966, and M. N. Hughes, *J. Chem. Soc., A*, **1967**, 1284.

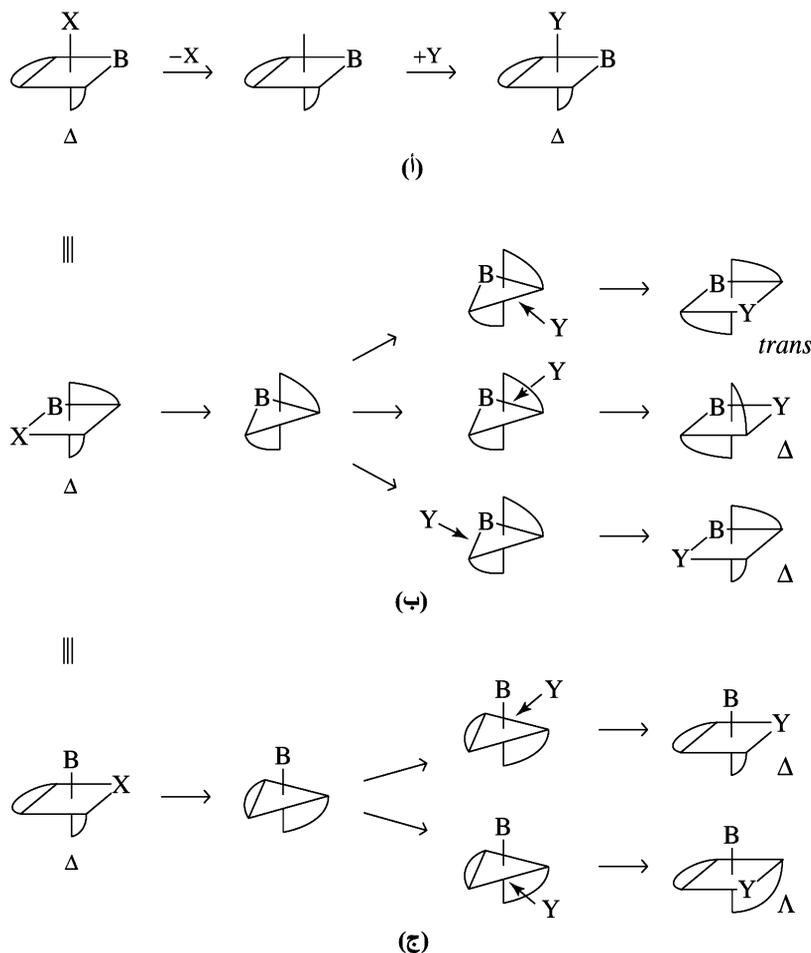
وبالتأكيد فإن أي cis ينتج من متفاعل $trans$ ليس له نشاط ضوئي هو عبارة عن خليط من Λ ، و Δ . ولكل من حالتي الوسيط الذي له شكل هرم ثنائي مثلث، تتحدد الخواص الكايرالية للنواتج بناءً على أي من السطوح المربعة سيتحول إلى سطح مثلث في الوسيط؛ أي أن احتمالية نواتج Δ و Λ متساوية.

ومن العوامل الأخرى التي تؤثر في الناتج، طبيعة الليجاند المغادرة X التي تؤثر في آلية التفاعل والنواتج، مما يؤدي إلى انحراف النواتج عن الاحتمالية الإحصائية. يبين الجدول 10-12 نواتج تفاعلات $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{X}]^{m+}$ حيث $X = \text{Cl}^-$, SCN^- , H_2O . ونلاحظ أن احتمالية تحول $cis \longrightarrow trans$ ، واحتمالية تكوين خليط متساوية تقريباً، مما يؤكد أن للعمليات الوسيط نفسه. يحدث تفاعل الاستبدال بالماء أسرع من الاستبدال بليجندات أخرى إلا إذا كانت $X = \text{OH}^-$ ، حيث لا يحتاج الاستبدال مع المذيب إلى إعادة ترتيب الليجندات، وكذلك التركيز المرتفع من الماء يجعل التفاعل محبباً أكثر. أما إذا كانت $X = \text{NH}_3$ ، فإن إنتاج خليط من المتشككين وتحويل $cis \longrightarrow trans$ أسرع من تحويل $cis \longrightarrow trans$. وأسباب هذه الاختلافات غير واضحة.

12-5-2 تفاعلات استبدال معقدات cis

تمر تفاعلات استبدال معقدات cis بثلاثة وسطاء مشابهة لتلك التي في معقدات $trans$. يؤدي الوسيط الهرمي المربع إلى معقد cis له ترتيب المعقد المتفاعل نفسه. أما إذا كان الوسيط هرمياً ثنائياً مثلثاً، بحيث إن الليجاند B في السطح المثلث، فإن هنالك ثلاثة مواقع محتملة لإضافة Y في المستوى المثلث، حيث يؤدي اثنان منها إلى ناتج cis ، في حين يؤدي واحد منها إلى ناتج $trans$. أما إذا كان الوسيط هرمياً ثنائياً مثلثاً بحيث إن الليجاند B في موقع محوري وهو غير محبذ (إذا كان المعقد المتفاعل cis أو $trans$) فإنه يؤدي إلى ناتجين: cis الأول Δ والثاني Λ مناصفةً ويبين الشكل 9-12 هذه الحالات جميعها.

يمكن أن ينتج من معقد cis الذي له نشاط ضوئي نواتج لها الترتيب نفسه، أو $trans$ أو خليط من الاثنين. ومن الناحية الإحصائية، فإن ناتج استبدال المعقد cis - $[\text{M}(\text{LL})_2\text{BX}]$ مروراً بالوسيط الذي له شكل هرم ثنائي مثلث هو $trans$ 1/6 إذا كانت احتمالية الوسيطين متساوية و $trans$ 1/3 إذا لم يتكون الوسيط الذي يكون فيه B في موقع محوري مطلقاً. وعملياً يؤدي تمهيد المعقد cis - $[\text{M}(\text{LL})_2\text{BX}]$ في وسط حمضي إلى متشكل cis بنسبة 100%



الشكل 9-12 آلية التفكك والتغيرات الكيميائية الفراغية للمعقد $cis-[M(LL)_2BX]$
 (أ) الوسيط هرم ثنائي مربع (بقاء الترتيب).
 (ب) الوسيط هرم ثنائي مثلث (ثلاثة نواتج مختلفة).
 (ج) الوسيط هرم ثنائي مثلث أقل احتمالية (نواتج محتملان).

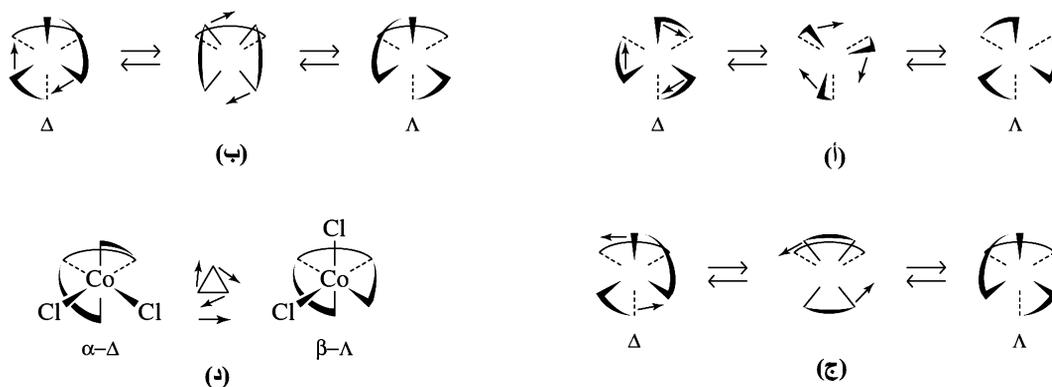
(الجدول 9-12) الأمر الذي يدل على وسيط مسطح مربع في الحالة الانتقالية. ويؤدي استبدال معقدات cis ذات النشاط الضوئي في وسط قاعدي إلى نواتج تتراوح بين 95% إلى 30% cis وبنسبة 2:1 من بقاء الترتيب الكايرالي (الجدول 9-12).

(لاحظ أن هنالك أربعة تفاعلات في الجدول 9-12 هي خليط من Δ ، و Λ . ومن ثم، فإن الناتج هو خليط من cis). ومن المعقدات التي تحتفظ بنشاطها الضوئي خلال تفاعلات التمييه $[M(en)_2Cl_2]^+$ حيث إن $M = Co$ ، Ru ، Rh .²¹ ويمكن إطلاق القاعدة العامة وهي أن التفاعلات cis تحتفظ بترتيبها الأصلي، أما التفاعلات $trans$ فتنتج خليطاً من cis ، و $trans$.

3-5-12 تشكل الحلقات الكلابية.

تم مناقشة التشكل سابقاً لعدد من المعقدات التي تحتوي على ليجاندات أحادية المخبل وليجاندين كلا بيتين ذات سنين. وتبعب تفاعلات المعقدات التي تحتوي على ثلاث ليجاندات ذات سنين أو ليجاندات أكثر تعقيداً آليتين مختلفتين. ينفك طرف من الليجاندين الكلابية، مما يؤدي إلى وسيط خماسي التناسق يعيد ترتيب نفسه قبل إعادة ربط الطرف المنفك. ولا تختلف هذه الآلية كثيراً عن تفاعلات الاستبدال التي تمت مناقشتها في البندين 1-5-12 و 2-5-12. الآن الليجاندين المنفك في الخطوة الأولى ترتبط في الخطوة الأخيرة بعد حدوث عملية إعادة الترتيب.

²¹S. A. Johnson, F. Basolo, and R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 1741; J. A. Broomhead and L. Kane-Maguire, Inorg. Chem., 1969, 8, 2124.



الشكل 10-12 آليات اللوي لتشكيل المعقدات $M(LL)_3$ و $[Co(trien)Cl_2]^+$. (أ) اللوي ثلاثي الأضلاع. يدور وجه المثلث الأمامي بالنسبة للوجه الخلفي للمثلث. (ب) عملية لوي بالنسبة للحلقات المتعامدة. تبقى الحلقات الخلفية ثابتة، وتدور الحلقتان الأماميتان مع اتجاه دوران عقارب الساعة (c) عملية لوي بالنسبة للحلقات المتوازية. تبقى الحلقات الخلفية ثابتة، وتدور الحلقتان الأماميتان عكس اتجاه دوران عقارب الساعة. (د) تشكل α و β . $[Co(trien)Cl_2]^+$. تحدد الحلقات الليجاند من هذا التشكل إلى لوي ثلاثي الأضلاع للوجه الأمامي للمثلث.

شبه الدوران

تتضمن آليات التشكل الأخرى على عدة أنواع من لوي الليجندات الكلابية. ويبين الشكل 10-12 بعضاً من آليات لوي حلقات الليجندات الكلابية. يتطلب اللوي ثلاثي الأضلاع (الشكل 10-12 (أ)) لوي وجهين مثلثين متقابلين مروراً بحالة انتقالية لها شكل منشوري مثلث. أما في اللوي رباعي الأضلاع، فتبقى حلقة كما هي، في حين تلوي الأخرى بطريقتين؛ الأولى: تمر عبر حالة انتقالية تكون فيها الحلقة الثابتة عمودية على الحلقة الملوية (الشكل 10-12 (ب)). والثانية: تمر عبر حالة انتقالية تكون فيها الحلقات الثلاث متوازية (الشكل 10-12 (ج)). لقد بذلت محاولات عدة لتحديد أي من هذه الآليات هو الفعال، ولكن تعقيدات التفاعلات، والطرق غير المباشرة حالت دون ذلك. ودلت دراسات NMR لمعقدات $tris(trifluoroacetylacetonato)metal(III)$ الكلابية أن آلية اللوي ثلاثي الأضلاع غير ممكنة إذا كان الفلز $Al, Ge, In, Cr, fac-$ ، ولكنها ممكنة في حالة ما إذا كان الفلز $fac-$ $Co^{(22)}$. يسمح تركيب المعقد $cis-\alpha-[Co(trien)Cl_2]^+$ متعدد الحلقات بحدوث تحول إلى المشكل β من خلال آلية اللوي ثلاثي الأضلاع كما في الشكل 10-12 (د).

تنتج تفاعلات استبدال المعقدات المستوية المربعة (من الأمثلة الأساسية معقدات البلاطين (II) معقدات لها ترتيب المعقدات نفسه المتفاعلة، حيث تستبدل الليجاند المغادرة بالليجاند المتفاعلة بشكل مباشر. تتفاوت هذه التفاعلات بمعدل سرعتها، وذلك بناءً على طبيعة الليجاند المتفاعلة والمغادرة. وسناقش في الفرع 12-7 أثر الليجندات في معدل سرعة التفاعل.

6-12

تفاعلات استبدال المعقدات المستوية المربعة

1-6-12 حركية تفاعلات استبدال المعقدات المستوية المربعة وكيميائيتها الفراغية.

يتضمن قانون حركية تفاعلات استبدال المعقدات المستوية المربعة بندين:

$$\text{Rate} = k_1[\text{Cplx}] + k_2[\text{Cplx}][\text{Y}]$$

حيث إن [Cplx] هو تركيز المعقد المستوي المربع، و[Y] هو تركيز الليجاند الجديدة المتفاعلة. يمكن اعتبار البندين في المعادلة دليلاً على آلية التجمع. وينسجم البند الذي يحتوي على k_2 مع آلية التجمع حيث تكون الليجاند المتفاعلة مع المعقد المتفاعل حالة انتقالية خماسية التناسق. ويمكن تفسير البند الذي يحتوي على k_1 إذا افترضنا أن المذيب يحل محل الليجاند المغادرة X من خلال حالة انتقالية خماسية التناسق، ثم يستبدل المذيب بالليجاند المتفاعلة Y. والخطوة الثانية أسرع من الخطوة الأولى (الشكل 12-11) كما أن تركيز المذيب كبير ولا يتغير خلال التفاعل، مما يؤدي إلى أن تكون رتبة التفاعل بالنسبة إلى المعقد أحادية.

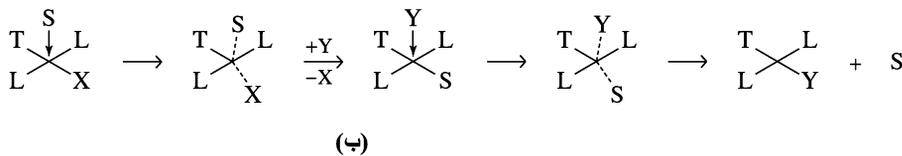
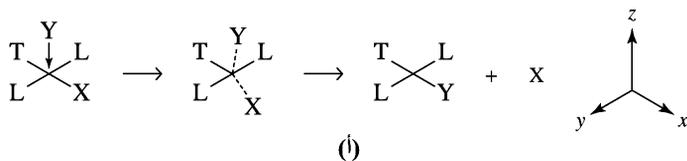
وبما أن معظم التفاعلات المدروسة هي لمعدقات البلاتين، فإننا سنستخدم التفاعل المبسط

$(T - Pt - X + Y \rightarrow T - Pt - Y + X)$ ، حيث إن T هي الليجاند المقابلة (trans) ليجاند المغادرة X، وY هي الليجاند المتفاعلة. وسنفترض أن المعقد المستوي المربع في المستوى xy وأن الروابط T-Pt-X في المحور x. أما الليجندات L فهي غير مهمة.

2-6-12 دلائل على آلية التجمع

هنالك إجماع على أن تفاعلات استبدال المعقدات المستوية المربعة تتم عبر آلية التجمع. ولكن هنالك اختلاف حول درجة هذا التجمع. لذا توصف آلية التفاعل أنها I_a . وبين الشكل 12-11 آليتين توصفان كما سلف بأنهما آليتا تجمع. تقترب الليجاند المتفاعلة عبر محور Z، وعندما ترتبط مع الفلز، فإن المعقد يعيد ترتيب نفسه إلى شكل هرم ثنائي مثلث تقريباً حيث يكون Pt، X، Y في السطح المثلث. وكلما ابتعدت الليجاند X تقترب الليجاند Y من سطح T، Pt، وليجاند L. وينطبق هذا الوصف العام إذا كانت الليجاند Y ترتبط بشك قوي مع Pt قبل ضعف الرابطة بين Pt والليجاند X (I_a)، وكذلك إذا ضعفت الرابطة بين Pt والليجاند X بشكل كبير قبل ارتباط الليجاند Y (I_d). تتبع الآلية التي يساهم فيها المذيب هذه الآلية نفسها، ولكنها تتضمن خطوتين للتجمع من أجل أن تكتمل.

وتشير دلائل قوية إلى وجود وسيط خماسي التناسق. منها: فصل عدة معقدات خماسية التناسق لها شكل هرم ثنائي مثلث مثل $[Pt(SnCl_3)_3]^{3-}$ ، $[Ni(CN)_5]^{3-}$ وغيرها) مع أن بعض العلماء مثل باسلو وبيرسون يفترضون أن الحالة الانتقالية سداسية التناسق بوجود ليجاند سادسة من المذيب²³. وتتكون الحالة الانتقالية، والتي لها طاقة عالية بالنسبة للمتفاعلات والنواتج، خلال تكون الوسيط، أو عندما تنفك الليجاند المغادرة من الوسيط.



الشكل 11-12 آلية الاستبدال الداخلي لتفاعلات المستوي المربع. (أ) استبدال مباشر بالليجاند Y. (ب) استبدال مدعم بالمذيب.

الجدول 11-12
ثوابت السرعة ومتغيرات LFER للليجنات المتفاعلة. المراجع أسفل الجدول

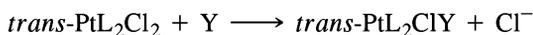
$$trans\text{-PtL}_2\text{Cl}_2 + Y \longrightarrow trans\text{-PtL}_2\text{ClY} + \text{Cl}^-$$

Y	$k (10^{-3} M^{-1} s^{-1})$		
	$L = py (s = 1)$	$L = PEt_3 (s = 1.43)$	η_{Pt}
PPh ₃	249,000		8.93
SCN ⁻	180	371	5.75
I ⁻	107	236	5.46
Br ⁻	3.7	0.93	4.18
N ₃ ⁻	1.55	0.2	3.58
NO ₂ ⁻	0.68	0.027	3.22
NH ₃	0.47		3.07
Cl ⁻	0.45	0.029	3.04

المصدر: U. Belluco, L. Cattalini, F. Basolo, R. G. Pearson, and A. Turco, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 241; PPh₃ and η_{Pt} data from R. G. Pearson, H. Sobel, and J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 319.

ملاحظة: s و η هما المتغيران اللذان نوقشا في النص.

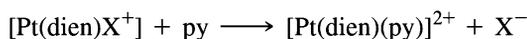
تفسر الآلية التي تمت مناقشتها أثر الليجان القادمة. وتتفاعل قواعد لويس القوية بسرعة، ولكن تلعب طبيعة القاعدة القاسية أو اللينة دوراً أكبر في تحديد أثر الليجان. يعدّ أيون Pt (II) حمضاً ليناً. وبناءً على ذلك، يتفاعل مع الليجنات اللينة بسرعة أكبر. لذا تتبع الليجنات Y الترتيب التالي في سرعة تفاعلاتها في الميثانول كما يلي (الجدول 11-12):



وقد وجد الترتيب نفسه تقريباً في حالة ما إذا كانت الليجان T غير Cl.

$PR_3 > CN^- > SCN^- > I^- > Br^- > N_3^- > NO_2^- > py > NH_3 \sim Cl^- > CH_3OH$
ونلاحظ من هذا الترتيب أن الفرق في ثوابت سرعة التفاعل كبير جداً، حيث $k(PPh_3)/k(CH_3OH) = 9 \times 10^8$. وبما أن الليجنين T، و Y متشابهتان في موقعهما في الحالة الانتقالية، فإن لهما تأثيرين متشابهين كما سنرى عند مناقشة تأثير التقابل (trans effect) في البند 7-12.

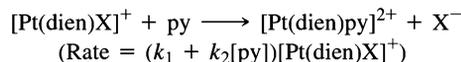
وتؤثر الليجان المغادرة X بشكل كبير في سرعة التفاعل كذلك (الجدول 12-12)²⁴. وتتبع الليجنات X ترتيباً معاكساً لترتيب الليجنات القادمة Y أعلاه في سرعة تفاعلاتها، حيث تغادر الليجنات القاسية مثل Cl⁻، NH₃، NO₃⁻ بشكل أسرع من الليجنات اللينة. والسبب في ذلك أن الليجنات اللينة مثل CN⁻ و NO₂⁻ ترتبط بروابط π مع الفلز، مما يصعب من انفكاكها في التفاعل:



تبلغ سرعة التفاعل إذا كانت H₂O=X 10⁵ ضعف سرعة التفاعل إذا كانت X=CN⁻ أو NO₂⁻ تؤدي قوة الرابطة π بين الفلز والليجان المغادرة إلى إبطاء التفاعل بشكل كبير. وكذلك يحول ارتباط مدارات π للفلز مع الليجان المغادرة من ارتباطها مع الليجان القادمة في السطح المثلث للوسيط. لذا فإن تفاعلات المعقدات التي تحتوي على روابط π أبطأ بكثير من تفاعلات المعقدات التي تحتوي على روابط σ .

²⁴Wilkins, The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes, p. 231.

الجدول 12-12
ثوابت السرعة لليجنادات المغادرة.



X^-	$k_2 (M^{-1} s^{-1})$
NO_3^-	very fast
Cl^-	5.3×10^{-3}
Br^-	3.5×10^{-3}
I^-	1.5×10^{-3}
N_3^-	1.3×10^{-4}
SCN^-	4.8×10^{-5}
NO_2^-	3.8×10^{-6}
CN^-	2.8×10^{-6}

المصدر: Calculated from data in F. Basolo, H. B. Gray, and R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 4200.

إذا كانت الليجنادات X سهلة المغادرة، فإن تأثير الليجنادات القادمة يصبح قليلاً. وهذا يؤكد أن كسر رابطة Pt-X له الأولوية على تكوين رابطة Pt-Y. أما إذا كانت الليجنادات X صعبة المغادرة، فإن تأثير الليجنادات الأخرى سيكون كبيراً. وكلما زادت ليونة الليجاند القادمة Y مثل PEt_3 و AsEt_3 ، زاد تأثير الانتقائية مقارنة مع الليجنادات القاسية مثل dien و en. ويمكن كتابة معادلة LFER²⁵ لتوضيح هذه المقارنة:

$$\log k_Y = s \eta_{\text{Pt}} + \log k_S$$

حيث k_Y = ثابت سرعة التفاعل مع الليجاند Y.

k_S = ثابت سرعة التفاعل مع المذيب.

s = معامل الانتقائية للمعقد.

η_{Pt} = ثابت نشاط الليجاند القادمة.

ويعرف s بأنه يساوي 1 للمعقد $[\text{Pt}(\text{py})_2\text{Cl}_2]$ ويساوي 0.44 للمعقد القاسي $[\text{Pt}(\text{dien})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ ويساوي 1.43 للمعقد اللين $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2]$. وتحسب قيم η_{Pt} من المعادلة $\eta_{\text{Pt}} = \log(k_Y/k_S)$ ، حيث تشير k_S إلى تفاعل $[\text{Pt}(\text{py})_2\text{Cl}_2]$ في الميثانول على درجة حرارة 30°C . يبين الجدول 12-11 كلاً من هذين العاملين. إذا كانت $L = \text{PEt}_3$ فإن التغيير في ثابت سرعة التفاعل أكبر منه إذا كانت $L = \text{py}$ ؛ لأنه في الحالة الأولى تكون قيمة s أكبر، ولأن زيادة ثوابت السرعة تتواءم مع زيادة η_{Pt} بمعامل 3 من التفاعلات السريعة إلى البطيئة، مما يؤدي إلى نسبة كلية تساوي 10^6 لمعدل السرعة.

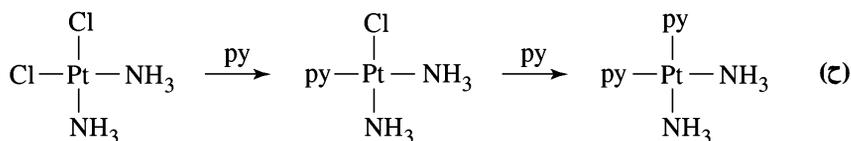
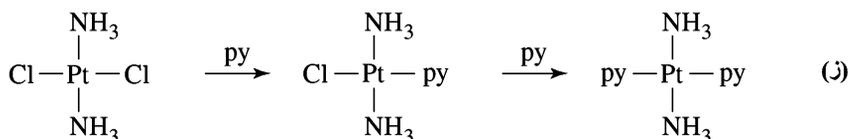
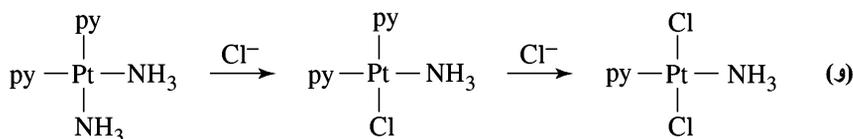
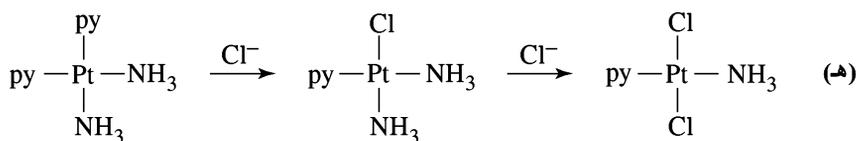
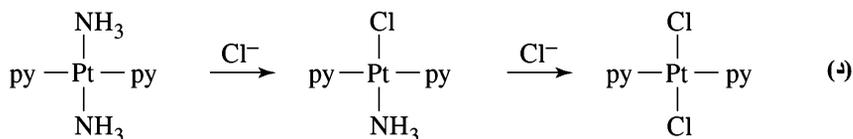
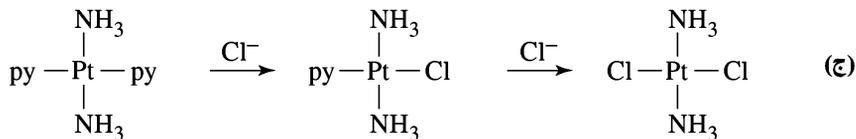
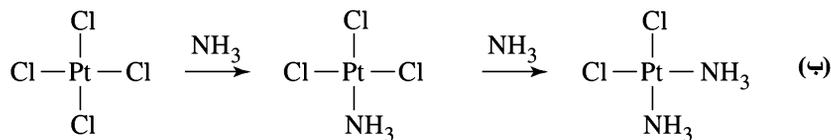
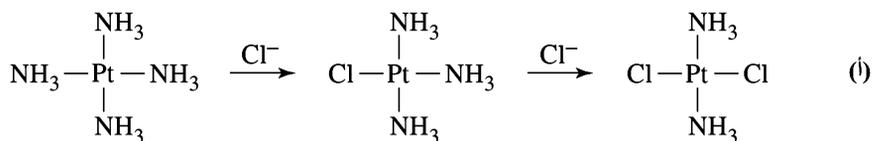
أدخل العالم تشيرنيف (Chernyaev)²⁶ مفهوم تأثير التقابل في كيمياء البلاتين. لوحظ في تفاعلات معقدات Pt (II) المستوية المربعة أن الليجنادات المقابلة ليجاند Cl تُستبدل بشكل أسهل من الليجنادات المقابلة ليجاند NH_3 ، لذا فإن تأثير التقابل ليجاند Cl أقوى من تأثير تقابل ليجاند NH_3 وإذا أخذنا هذا التأثير، بالإضافة إلى أن انفكاك ليجاند Cl أسهل من ليجاند NH_3 فإنه يمكن تفسير التفاعلات في الشكل 12-12 في التفاعل (أ) بعد الاستبدال الأول ليجاند NH_3 بليجاند Cl يحدث الاستبدال الثاني في الموقع المقابل ليجاند Cl المرتبطة. وفي التفاعل (ب) يحدث الاستبدال الثاني أيضاً في الموقع المقابل ليجاند Cl. يحدث الاستبدال الأول في التفاعلات (ج)

7-12

تأثير التقابل

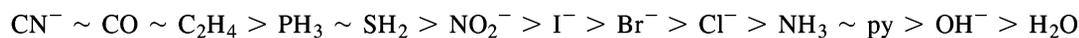
²⁵Atwood, *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms*, pp. 60-63.

²⁶I. Chernyaev, *Ann. Inst. Platine USSR*, **1926**, 4, 261.



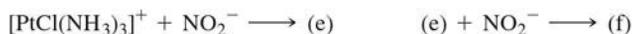
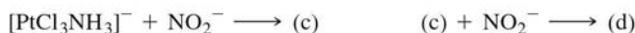
الشكل 12-12 الكيمياء الفراغية وتأثير التقابل في تفاعلات Pt (II). تم حذف الشحنتان للتوضيح. من (أ) إلى (و): يحدث الاستبدال الأول على أي موقع، يليه استبدال بحسب تأثير التقابل. من (ز) إلى (ح) يحدث كل من الاستبدال الأول والثاني بحسب ضعف قوة رابطة Pt-Cl.

إلى (و) باحتمالات متساوية لاستبدال الأمونيا أو البيريدين. أما الاستبدال الثاني في التفاعلات (ج) إلى (و) فيعتمد على تأثير التقابل ليجاند Cl. في حين تعتمد التفاعلات (ز) و (ح) على سهولة كسر رابطة Pt-Cl. وبالاعتماد على التفاعلات في الشكل 12-12، يمكن تحضير متشكلات مختلفة لليجندات مختلفة. وقد وضع تشرنيف ترتيباً لتأثير التقابل لليجندات المختلفة بالاعتماد على عدد كبير جداً من التفاعلات:

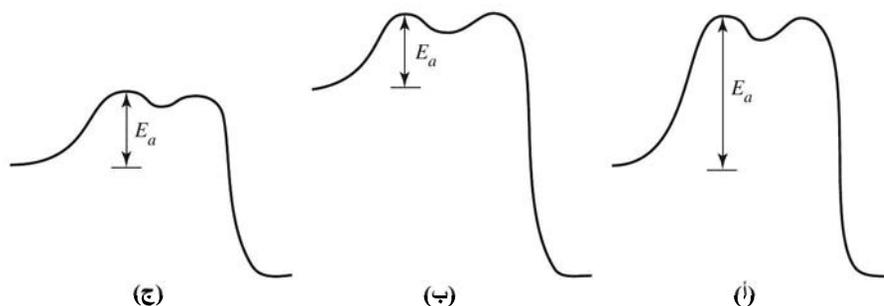


تمرين 12-3

حدد نواتج التفاعلات التالية: (يمكن أن يكون هنالك أكثر من ناتج واحد).

1-7-12 تفسير تأثير التقابل²⁷تأثير الربط σ

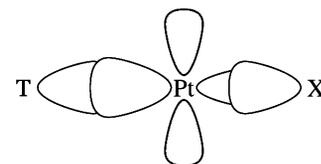
يمكن تفسير التقابل استناداً إلى عاملين رئيسيين؛ الأول: إضعاف رابط $\text{Pt}-\text{X}$. والثاني: زيادة استقرار الحالة الانتقالية الخماسية التناسق. يبين الشكل 12-13 تأثير التقابل على كل من طاقة التنشيط، والمتفاعلات، والحالات الانتقالية.



الشكل 12-13 طاقة التنشيط وتأثير التقابل.

يعتمد عمق منحني الطاقة للوسيط، وكذلك ارتفاع القمتين على طبيعة التفاعل. (أ) تأثير تقابل ضعيف، طاقة الحالة المستقرة قليلة، طاقة الحالة الانتقالية مرتفعة. (ب) تأثير الربط σ ، طاقة الحالة المستقرة مرتفعة (تأثير التقابل). (ج) تأثير الربط π ، طاقة الحالة الانتقالية قليلة (تأثير التقابل).

تتأثر رابطة $\text{Pt}-\text{X}$ برابطة $\text{Pt}-\text{T}$: لأنهما تستخدمان مدارات $\text{Pt } p_x$ و d_{xz} فلز البلاتين. تستخدم رابطة $\text{Pt}-\text{T}$ σ القوية جزءاً أكبر من هذه المدارات تاركة جزءاً أقل لرابطة $\text{Pt}-\text{X}$ (الشكل 12-14). لذا تضعف رابطة $\text{Pt}-\text{X}$ (رابطة σ) وتصبح طاقة المتفاعل أكبر، الأمر الذي يؤدي إلى نقصان طاقة التنشيط لكسر هذه الرابطة (الشكل 12-13 (ب)). ويسمى هذا التأثير في الحالة المستقرة للمتفاعلات بحث التقابل (trans influence) ويتعلق بشكل أساسي بالليجانيد المغادرة. ويعد حث التقابل عاملاً ثيرموديناميكياً يساهم في نتائج الحركية من خلال تغيير طاقة الحالة المستقرة للمتفاعلات. ويفسر هذا العامل تأثير التقابل بشكل جزئي بالاعتماد على قدرة الليجانيدات النسبية على منح إلكترونات σ :

الشكل 12-14 تأثير الربط σ . رابطة σ القوية بين Pt و T تضعف رابطة $\text{Pt}-\text{X}$.

$\text{H}^- > \text{PR}_3 > \text{SCN}^- > \text{I}^- \sim \text{CH}_3^- \sim \text{CO} \sim \text{CN}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_3 > \text{OH}^-$
ولكن هذا الترتيب ليس صحيحاً تماماً لتأثير التقابل خصوصاً لليجاندين CO، و CN^- اللتين لهما تأثير تقابل قوي.

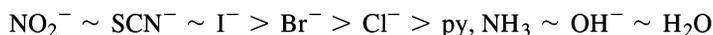
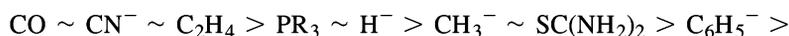
²⁷Atwood, *Inorganic and Organometallic Reactions Mechanisms*, p. 54; Basolo and Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, p. 355.

تأثير الربط π

عندما تكون T ليجاند، و π مستقبلية، فإنها تكون قادرة على عمل رابطة π قوية مع فلز Pt وبناءً على ذلك، تقل الشحنة السالبة (بسبب الربط الإرجاعي) على الفلز. ويحبذ هذا دخول الليجاند الجديدة لتكوين الحالة الانتقالية الخماسية التناسيق. وبالإضافة إلى ذلك، تساهم مدارات $d_{x^2-y^2}$ المشتركة في الربط σ ، وتساهم مدارات d_{yz} و d_{zx} في الربط π للحالة الانتقالية التي لها شكل هرم ثنائي مثلث. تتغير طاقة الحالة المستقرة للتفاعلات بشكل قليل نتيجة لتأثير الربط π . ولكن طاقة الحالة الانتقالية تنخفض بشكل كبير، مما يؤدي إلى نقصان طاقة التنشيط (الشكل 12-13 ج). تُرتب الليجندات بناءً على قدرتها على قبول الإلكترونات (ليجندات π المستقبلية) كما يلي:



ويعد جمع مساهمة الربط σ ، والربط π في تأثير التبادل، نحصل على الترتيب التالي الكلي لتأثير التبادل:



ونلاحظ أن الليجندات التي تقع في أعلى السلسلة هي ليجندات π مستقبلية، وتليها ليجندات σ مانحة قوية. أما الليجندات التي تقع في أسفل السلسلة فهي ليجندات σ مانحة ضعيفة وليجندات π مستقبلية ضعيفة. ومن الجدير بالذكر أن تأثير التبادل في سرعة التفاعلات كبير جداً؛ حيث تصل سرعة تفاعل المعقد الذي يكون فيه تأثير التبادل كبيراً إلى 10^6 ضعف معدل سرعة تفاعل المعقد الذي يكون فيه هذا التأثير ضعيفاً.

تمارين 4-12

يمكن تحضير متشكلات مختلفة من معقدات Pt(II) مع أربع ليجندات مختلفة. حدّد نواتج تفاعلات مول واحد من $[PtCl_4]^{2-}$ بشكل متتابع مع المواد التالية (استخدم ناتج تفاعل a كمادة متفاعلة لتفاعل b):

(أ) مولان من NH_3

(ب) مولان من pyridine (انظر التفاعلات ز إلى ح في الشكل 12-2).

(ج) مولان Cl^- .

(د) مول واحد من NO_2^-

8-12

تفاعلات الأكسدة والاختزال

تتضمن تفاعلات الأكسدة والاختزال لمعقدات الفلزات الانتقالية انتقال الإلكترونات من معقد إلى آخر. يمكن أن يرتبط المعقدان من خلال ليجاند واحدة ليتم نقل الإلكترونات عبر هذه الليجاند، ويسمى هذا النوع من التفاعلات تفاعل المحيط الداخلي (inner-sphere reaction) أو تفاعلاً جسرياً (bridging). وبالمقابل يمكن أن يحدث تبادل للإلكترونات بين معقدين دون ليجاند جسرية. وعندها يسمى التفاعل تفاعل المحيط الخارجي (outer-sphere reaction).

وقد تمت دراسة سرعة تفاعلات الأكسدة والاختزال باستخدام طرق مختلفة مثل: تحليل نواتج التفاعل كيميائياً، مطيافية وقف التدفق، وتتبع النظائر المشعة. وتغطي الدراسات التي قام بها العالم تايبوب (Taube) هذا المجال.²⁸

تعتمد سرعة تفاعلات انتقال الإلكترونات على عدة عوامل تشمل ما يلي: سرعة الاستبدال في المحيط التناسقي للمركبين المتفاعلين، وتقارب مستويات طاقة المركبين المتفاعلين، وتأثير المذيب في المركبين المتفاعلين، وطبيعية الليجندات.

²⁸T. J. Meyer and H. Taube, "Electron Transfer Reactions," in G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, eds., Pergamon, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 1, London, 1987, pp. 331-384; H. Taube, *Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution*, Academic Press, New York, 1970; Chem. Rev., 1952, 50, 69; J. Chem. Educ., 1968, 45, 452.

1-8-12 تفاعلات المحيطين الداخلي والخارجي

عندما تكون الليجندات في المعقدين المتفاعلين مرتبطة بشكل قوي بحيث لا يتغير المحيط التناسقي، فإن المعقدين يتفاعلان من خلال انتقال الإلكترونات عبر المحيط الخارجي. ويبين الجدول 12-13 أمثلة على هذه التفاعلات وثوابت سرعتها.

الجدول 12-13

ثوابت سرعة تفاعلات انتقال الإلكترون في المحيط الخارجي (أ)
اختزال

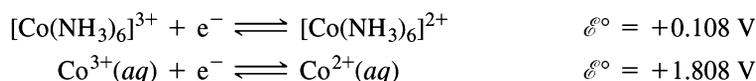
[Ru(NH ₃) ₆] ²⁺	[Cr(bipy) ₃] ²⁺	الأكسدة
1.1 × 10 ⁻²	6.9 × 10 ²	[Co(NH ₃) ₅ (NH ₃)] ³⁺
	1.8 × 10 ³	[Co(NH ₃) ₅ (F)] ²⁺
4 × 10 ⁻²	3 × 10 ⁴	[Co(NH ₃) ₅ (OH)] ²⁺
3.4 × 10 ¹		[Co(NH ₃) ₅ (NO ₃)] ²⁺
3.0	5 × 10 ⁴	[Co(NH ₃) ₅ (H ₂ O)] ³⁺
2.6 × 10 ²	8 × 10 ⁵	[Co(NH ₃) ₅ (Cl)] ²⁺
1.6 × 10 ³	5 × 10 ⁶	[Co(NH ₃) ₅ (Br)] ²⁺
6.7 × 10 ³		[Co(NH ₃) ₅ (I)] ²⁺

المصدر: [Cr(bipy)₃]²⁺ data from J. P. Candlin, J. Halpern, and D. L. Trimm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 1686. [Ru(NH₃)₆]²⁺ data from J. F. Endicott and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 1686.

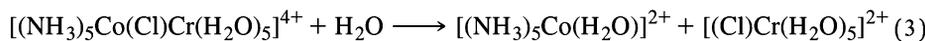
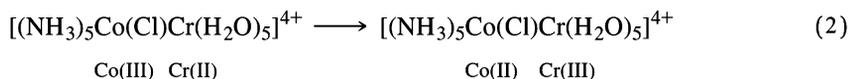
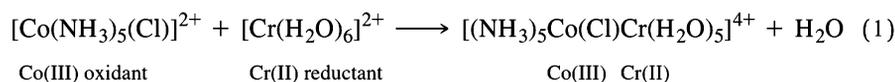
ملاحظة: (أ) رتبة التفاعل ثنائية وثوابت السرعة بوحدة M⁻¹s⁻¹ على درجة حرارة 25°C

تختلف سرعة تفاعلات الأكسدة والاختزال بشكل كبير بناءً على طبيعة التفاعلات. وبشكل خاص تعتمد السرعة على قدرة الإلكترونات على التنقل عبر الليجندات. وهذه خاصية ميكانيكية كمية، حيث تمر الإلكترونات عبر حاجز طاقة مرتفع لتسمح بعملية النقل. توفر الليجندات التي تحتوي على إلكترونات p أو π (أو مدارات يمكن استخدامها في الربط) طريقة جيدة لنقل الإلكترونات. ولا تتمكن ليجاندات مثل NH₃ من نقل الإلكترونات؛ لأنها لا تحتوي على زوج إلكترونات (بعد ارتباطها)، ولا تحتوي كذلك على مدارات مضاد ربط لها طاقة منخفضة.

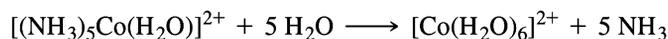
لا يحدث تغير في ليجاندات المحيط التناسقي خلال تفاعلات المحيط الخارجي، وإنما يصاحب نقل الإلكترونات تغير في طول الرابطة. تؤدي زيادة حالة الأكسدة للفلز إلى نقصان طول رابطة σ. ويزداد التغير في طول الرابطة عندما يتضمن التفاعل تغيراً في إلكترونات e_g مثل تغير التوزيع الإلكتروني من عالي المغزل في حالة Co (II) (t_{2g}⁵e_g²) إلى منخفض المغزل في حالة Co (III) (t_{2g}⁶). وبما أن مدارات e_g هي مدارات نابذ للارتباط، فإن إزالة الإلكترونات منها تؤدي على زيادة استقرار المعقد، ونقصان طول الروابط. لذا فإن زيادة طاقة استقرار مجال الليجاند تؤدي إلى تسهيل عملية الأكسدة. وعند مقارنة ليجاند الماء مع ليجاند الأمونيا، فإن الأخيرة (والتي لها مجال أقوى) تجعل من عملية أكسدة Co (II) أسهل مقارنة مع الأولى. إن المعقد [Co(NH₃)₆]³⁺ هو عامل مؤكسد ضعيف جداً. وفي المقابل يمتلك أيون Co (III) المائي قيمة جهد كبيرة تمكنه من أكسدة الماء:



تنتقل الإلكترونات في تفاعلات المحيط الداخلي عبر قناة ليجاند واحدة. يحدث التفاعل من خلال ثلاث خطوات هي: (1) تفاعل استبدال يصل العامل المؤكسد بالعامل المختزل من خلال ليجاند جسرية (2) انتقال الإلكترون (يصاحب أحياناً بانتقال لليجاند) (3) انفصال النواتج.²⁹



ثم تتبع هذه التفاعلات بالتفاعل التالي نتيجة الطبيعة النشطة لأيون Co (II):



يمكن تتبع انتقال أيون الكلوريد إلى فلز الكروم عملياً في هذه التفاعلات بسهولة؛ لأن أيون Cr(III) خامل، ويمكن فصل النواتج وتشخيصها باستخدام تقنية التبادل الأيوني. وعند تطبيق هذه التقنية، وُجد أن أيون Cr(III) يوجد على شكل CrCl^{2+} ، وقد تم دراسة تفاعل تبادل $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} - [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ (الذي لا يؤدي إلى تغير كلي) باستخدام طريقة تتبع ^{30}Cr النظير المشع ^{51}Cr ، وتبين أن الكلوريد نتج عن المتفاعلات، وليس من أيونات Cl الفائضة الموجودة في المحلول. ويمكن تتبع معدل سرعة التفاعل من خلال تتبع كمية الإشعاع في CrCl^{2+} عند أوقات مختلفة من سير التفاعل.

ويصعب في حالات كثيرة الاختيار بين آلية كل من المحيطين الداخلي والخارجي. وفي الأمثلة المبينة في الجدول 12-13، تفرض طبيعة العامل المختزل آلية المحيط الخارجي. فالمعقد $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ خامل، ولا يسمح بتكوين جسر مع المعقد المتفاعل. ومع أن المعقد $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{2+}$ نشط إلا أن توازي قيم ثوابت سرعة تفاعل هذا المعقد مع تلك التي للمعقد $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ يقترح أن آلية التفاعل هي آلية المحيط الخارجي أيضاً. وقد يعزز العامل المؤكسد آلية المحيط الداخلي في بعض الحالات. يتبع المعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ والمعقد $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ آلية المحيط الخارجي؛ لأن الليجندات لا تحتوي على زوج إلكترونات قادر على عمل جسر مع العامل المختزل (الجدول 12-14). ولا يمكن الجزم بألية التفاعلات الأخرى المبينة في الجدول 12-14 مع أنه يفترض عادة أن أيونات Cr^{2+} المائية تتفاعل بحسب آلية المحيط الداخلي في حالة ما إذا كان عمل جسر مع العامل المؤكسد ممكناً.

الجدول 12-14
ثوابت السرعة للعوامل المختزلة المائية^a

	Cr^{2+}	Eu^{2+}	V^{2+}
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	$\sim 2 \times 10^{-5}$	$\sim 5 \times 10^{-3}$	$\sim 2 \times 10^{-4}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	8.9×10^{-5}	2×10^{-2}	3.7×10^{-2}
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	5×10^{-1}	1.5×10^{-1}	$\sim 5 \times 10^{-1}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)]^{2+}$	$\sim 9 \times 10^1$	$\sim 1 \times 10^2$	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{Cl})]^{2+}$	6×10^5	3.9×10^2	~ 5
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{Br})]^{2+}$	1.4×10^6	2.5×10^2	2.5×10^1
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{I})]^{2+}$	3×10^6	1.2×10^2	1.2×10^2

المصدر: J. P. Candlin, J. Halpern, and D. L. Trimm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 1019; data for Cr^{2+} reactions with halide complexes from J. P. Candlin and J. Halpern, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 756; data for $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ reactions with Cr^{2+} and V^{2+} from A. Zwickel and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 793.

ملاحظة: (أ) ثوابت السرعة بوحدة $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

³⁰D. L. Ball and E. L. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 1091.

تتشابه تفاعلات أيون V^{2+} المائية مع تفاعلات Cr^{2+} مع أن قيم ثوابت السرعة أقل من قيم ثوابت السرعة في حالة Cr^{2+} . ويدل هذا على أن الليجندات أقل أهمية، مما يجعل آلية المحيط الخارجي محبذة أكثر. ومما يؤكد هذه النتيجة المقارنة بين ثوابت سرعة تفاعلات $[Cr(bipy)_3]^{2+}$ (محيط خارجي، الجدول 12-13) وسرعة تفاعلات V^{2+} (الجدول 12-14) مع العوامل المؤكسدة نفسها. وقد تتبع تفاعلات V^{2+} آلية مختلفة مع عوامل مؤكسدة أخرى كما هو الحال في Cr^{2+} .

تعد تفاعلات أيون Eu^{2+} المائي حالة غير طبيعية. ولا تتقارب قيم ثوابت سرعة تفاعلات Eu^{2+} مع سرعة المتفاعلات التي تتبع آلية كل من المحيطين الداخلي أو الخارجي. ولا يتوافق ترتيب ثوابت سرعة تفاعلات الهاليدات في معقداتها (الجدول 12-14 مع Eu^{2+}) مع ثوابت سرعة تفاعلات المعقدات نفسها مع Cr^{2+} ، و V^{2+} . والسبب في ذلك أن استقرار EuX^+ يزيد من سرعة تفاعل F^- مقارنة مع الهاليدات الأخرى. وبما أن قيم ثوابت سرعة تفاعلات معقدات Eu^{2+} تقع في نطاق ضيق، فإن هذه التفاعلات تصنف على أنها تفاعلات محيط خارجي.

عندما يتفاعل المعقد $[Co(CN)_5]^{3-}$ مع عامل مؤكسد $Co(III)$ $[Co(CN)_5]^{2+}$ يحتوي على ليجاند قادرة على عمل جسر، فإن الناتج وهو $[Co(CN)_5X]^{2+}$ يدل على آلية محيط داخلي. ويبين الجدول 12-15 قيم ثوابت سرعة بعض من هذه التفاعلات. يجب أن يتبع التفاعل مع hexamminecobalt (III) الأمين كوبلت (III) آلية المحيط الخارجي، ولكن ثابت سرعة هذا التفاعل متقارب مع ثوابت سرعة التفاعلات الأخرى. وقد تبين أن التفاعل مع المعقد الذي يحتوي على ليجاند قادرة على عمل جسر مثل $thiocyanate SCN^-$ أو $nitrite NO_2^-$ يسلك سلوكاً مثيراً للاهتمام. إذا كانت ليجاند مرتبطة في المعقد من طرف ذرة النيتروجين $([NH_3)_5CoNCS]^{2+}$ فإنها تتفاعل من خلال تكوين جسر من ذرة الكبريت. أما إذا كانت ليجاند SCN^- مرتبطة في المعقد من طرف ذرة الكبريت $([NH_3)_5CoSCN]^{2+}$ فإنها تتفاعل من خلال تكوين جسر من ذرة النيتروجين، ثم تعيد ترتيب نفسها بحيث تكون ذرة الكبريت مرتبطة في المعقد. وبالطريقة نفسها تم الكشف عن الوسيط الذي يكون جسراً عبر ذرة الأكسجين في تفاعل $[Co(CN)_5]^{3-}$ ³¹.

الجدول 15-12
ثوابت سرعة التفاعلات مع $[Co(CN)_5]^{3-}$

$k (M^{-1} s^{-1})$	مواد مؤكسدة
1.8×10^3	$[Co(NH_3)_5(F)]^{2+}$
9.3×10^4	$[Co(NH_3)_5(OH)]^{2+}$
8×10^{4a}	$[Co(NH_3)_5(NH_3)]^{3+}$
1.1×10^6	$[Co(NH_3)_5(NCS)]^{2+}$
1.6×10^6	$[Co(NH_3)_5(N_3)]^{2+}$
$\sim 5 \times 10^7$	$[Co(NH_3)_5(Cl)]^{2+}$

المصدر: J. P. Candlin, J. Halpern, and S. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 2517.

ملاحظة: (أ) آلية المحيط الخارجي بسبب العامل المؤكسد. تتفاعل المعقدات التي تحتوي على ليجاندات جسرية أخرى (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} وزمر كربوكسيلية) من خلال آليات المحيط الخارجي، وثوابت سرعة تتراوح بين 5×10^2 إلى 4×10^4 .

تمت دراسة تفاعلات أخرى تتبع آلية المحيط الداخلي لتحديد الليجندات التي تقوم بعمل جسر بشكل جيد. يعتمد معدل سرعة التفاعل عادةً على الخطوتين الأولى والثانية (استبدال الإلكترون ونقله). فعلى سبيل المثال، توفر الليجندات القابلة للاختزال مسارات أفضل. لذا فإن معقداتها تُختزل بسرعة³². تُختزل ليجاند حمض البنزويك Benzoic acid بصعوبة، في حين تُختزل ليجاند 4-carboxy-N-methylpyridine بسهولة نسبياً. ويبلغ ثابت سرعة تفاعل معقد خماسي الأمين كوبلت (III) pentammine Co الذي يحتوي على الليجاند

³¹J. Halpern and S. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 3002, J. L. Burmeister, *Inorg. Chem.*, **1964**, *3*, 91

³²Taube, *Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution*, pp. 64-66; E. S. Gould and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 1318

الجدول 16-12
قابلية الليجندات للاختزال ونقل الإلكترون.

ملاحظات	ثابت سرعة التفاعل $k_2 (M^{-1} s^{-1})$	L
		$[(NH_3)_5CoL]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+} \longrightarrow Co^{2+} + 5 NH_3 + [Cr(H_2O)_5L]^{2+} + H_2O$
يصعب اختزال البنزوات	0.15	$C_6H_5C(=O)-O$
يصعب اختزال حمض الخل	0.34	$CH_3C(=O)-O$
أسهل للاختزال N-methyl-4-carboxypyridine	1.3	$CH_3NC_5H_4C(=O)-O$
سهولة الاختزال Glyoxylate	3.1	$O=CHC(=O)-O$
يسهل اختزالها كثيرًا Glycolate	7×10^3	$HOCH_2C(=O)-O$

المصدر: H. Taube, *Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution*, Academic Press, New York, 1970, pp. 64-66.

الأخيرة 10 أضعاف ثابت سرعة تفاعل المعقد الذي يحتوي على ليجاند benzoic acid (الجدول 12-16). ويتبع التفاعل في كلتا الحالتين آلية المحيط الداخلي، بحيث ترتبط الليجاند مع فلز Cr(II) من خلال ذرة أكسجين زمرة الكربونيل. ويتشابه التفاعل في الخطوة الأولى وهي خطوة الاستبدال، ولكنهما يختلفان في الخطوة الثانية وهي خطوة نقل الإلكترون عبر الليجاند. وتبين النتائج المبينة في الجدول 12-16 أن لينجديتي جلايوكسيلات glyoxylate وجلايكولات glycolate تؤديان إلى تفاعل سريع جداً في معقداتها؛ لأن هاتين الليجندتين تختزلان بسهولة أكبر.

تحتوي ليجاند isonicotinamide على مجموعتين قادرتين على الارتباط مع الفلز، حيث ترتبط هذه الليجاند من زمرة البردين pyridine مع الفلز في المعقد؛ وكذلك ترتبط خلال تفاعلها مع Cr^{2+} من زمرة carbonyl لتنتقل الإلكترون من Cr^{2+} عبر الليجاند إلى الفلز الآخر. ويبين الجدول 12-17 ثوابت سرعة هذا التفاعل لفلزات مختلفة. تتقارب قيم ثوابت سرعة تفاعل خماسي أمين الكوبلت cobalt pentammine وخماسي أمين الكروم chromium pentammine بشكل غير معتاد في هذا التفاعل، مع أن سرعة تفاعلات مركبات Co التي تحتوي على ليجاندات جسرية أخرى أكبر بـ 10^5 مرات من سرعة تفاعلات مركبات Cr؛ لأن Co (III) عامل مؤكسد أقوى. في حالة تفاعلات مركبات الليجاند الجسرية أيزونيكوتين الأميد isonicotinamide، تعتمد سرعة التفاعل أكثر على سرعة نقل الإلكترون من Cr^{2+} إلى الليجاند الجسرية حيث تجعل هذه الليجاند سهولة الاختزال من التفاعلين في حالة Co، و Cr متكافئتين. ويمكن تفسير سرعة التفاعل الفائقة في حالة خماسي أمين الروثينيوم ruthenium pentammine نتيجة انتقال الإلكترون عبر نظام π لليجاند إلى مدارات t_{2g} لأيون Ru (III) (تكون مدارات t_{2g} شاغرة في حالة Ru (III) منخفض المغزل). وفي حالة انتقال الإلكترون إلى أيون Co (III) وأيون Cr (III) تنتقل الإلكترونات إلى مدارات e_g التي لها تماثل 3σ .

الجدول 17-12

ثوابت سرعة اختزال معقدات Isonicotinamide (4-Pyridine Carboxylic Acid Amide) بواسطة $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

$k_2 (M^{-1} s^{-1})$	مادة مؤكسدة
1.8	$[(\text{NH}_2\text{C}(\text{O})-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$
17.6	$[(\text{NH}_2\text{C}(\text{O})-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$
5×10^5	$[(\text{NH}_2\text{C}(\text{O})-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$

المصدر: H. Taube, *Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution*, Academic Press, New York, 1970, pp. 66-68.

2-8-12 ظروف عدد الأكسدة المرتفع والمنخفض

يعتمد استقرار المعقدات التي يحمل الفلز فيها شحنات مختلفة على عوامل متعددة وتشمل LFSE طاقة روابط الليجندات، وخواص الأكسدة والاختزال لليجندات. وكذلك فإن الخواص اللينة أو القاسية لليجاند تقوم بدور في استقرار المعقدات. وقد تبين وجود فلزات العناصر الانتقالية التي لها رقم تأكسد مرتفع في معقدات مع ليجاندا قاسية مثل الفلوريد fluouide والأكسيد oxide. ومن الأمثلة على هذه المعقدات AgF_2 ، FeO_4^{2-} ، CrO_4^{2-} ، MnO_4^- ، وفي المقابل توجد الفلزات التي لها رقم تأكسد منخفض مع الليجندات اللينة مثل أول أكسيد الكربون carbon monoxide. والليجاندا الأخيرة موجودة بكثرة في مركبات الفلزات التي لها رقم تأكسد يساوي صفرًا مثل $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ، $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ، $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ، $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ، $\text{V}(\text{CO})_6$ ، وهذه المعقدات جميعها مستقرة إلى درجة أنه يمكن تشخيصها في الهواء، إلا أن بعضها يتفاعل ببطء، أو يتفكك إلى الفلز وCO. وستتم مناقشة هذه المركبات في الفصلين 13 و 14

يبين الجدول 12-18 جهد قطب بعض تفاعلات معقدات النحاس، وذلك لتوضيح أثر الليجاندا. وإذا أخذنا تفاعل أيونات Cu (II) المائية مع أيونات Cu (I) المائية مرجعًا للمقارنة، فإنه يتبين أن ارتباط Cu (II) مع

الجدول 18-12
جهد القطب للكوبالت والنحاس.

تفاعلات Cu(II)-Cu(I)	$\mathcal{E}^\circ (V)$
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{CN}^- + e^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{CN})_2]^- (\text{aq})$	+1.103
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{I}^- + e^- \rightleftharpoons \text{CuI}(\text{s})$	+0.86
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cl}^- + e^- \rightleftharpoons \text{CuCl}(\text{s})$	+0.538
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+(\text{aq})$	+0.153
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + e^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2 \text{NH}_3$	-0.01
تفاعلات Cu(II)-Cu(0)	$\mathcal{E}^\circ (V)$
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$	+0.337
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + 4 \text{NH}_3$	-0.05
تفاعلات Co(III)-Co(II)	$\mathcal{E}^\circ (V)$
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + e^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1.808
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	+0.108
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	-0.83

المصدر: T. Moeller, *Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1982, p. 742.

ليجانند فاسية مثل NH_3 يقلل من جهد القطب أي أنه يؤدي إلى زيادة استقرار الحالة التي لها رقم تأكسد أعلى مقارنةً مع $Cu(I)$ ، و $Cu(0)$. وفي المقابل يؤدي ارتباط ليجاند لينة مثل CN^- مع $Cu(II)$ إلى زيادة جهد القطب أي أن الليجانند اللينة تحبذ الفلز الذي له رقم تأكسد أقل ($Cu(I)$) والأمر مشابه في حالة ليجانندات الهاليدات. وعلى الرغم مع أن الأمر هنا معقد أكثر؛ بسبب حدوث عملية الترسيب، إلا أن ليجاند I^- اللينة تجعل $Cu(I)$ أكثر استقرارًا من ليجاند Cl^- القاسية.

أما في الحالات الأخرى، فيمكن أن تزيد أي ليجاند من استقرار المعقد، وذلك بسبب التفاضل بين العوامل المختلفة التي تؤثر في استقراره، والتي نوقشت في بداية هذا البند. ومن الأمثلة على ذلك، تفاعل $Co(II)-Co(III)$ الذي نوقش في البند 12-8-1 يتفاعل أيون $Co(III)$ المائي (المعقد المائي) وهو عامل مؤكسد قوي بسرعة مع الماء ليعطي O_2 و $Co(II)$. أما عندما يرتبط أيون $Co(III)$ مع ليجانندات أخرى غير الماء و F^- فإن أيون $Co(III)$ يصبح مستقرًا من الناحية الحركية والثيرموديناميكية. والسبب في ذلك أن قيمة Δ_o كبيرة مع معظم الليجانندات، مما يسهل التغيير في توزيع $Co(II)$ عالي المغزل ($t_{2g}^5 e_g^2$) إلى توزيع $Co(III)$ منخفض المغزل (t_{2g}^6). وهذا يعني أن الاختزال العكسي غير محبذ، أي أن معقدات أيون $Co(II)$ غير قادرة على أكسدة المركبات الأخرى، ويبين الجدول 12-18 أن ترتيب الليجانندات لتفاعل $Co(II)-Co(III)$ بحسب جهد القطب هو: $H_2O > NH_3 > CN^-$ وهو ترتيب زيادة Δ_o ونقصان قساوة الليجانندات نفسه.

ويبدو أن زيادة التغير في LFSE كبيرة لدرجة أنها تتجاوز تأثير الليجانندات اللينة المعتاد لتزيد من استقرار الحالة التي لها رقم تأكسد أقل.

تمت حتى الآن مناقشة تفاعلات الاستبدال، وتفاعلات الأكسدة والاختزال للمعقدات التناسقية. وسنناقش الآن تفاعلات الليجانندات المرتبطة على الفلز، حيث سنرى كيف أن ارتباط الليجانند مع الفلز يؤدي إلى تغيير سرعة تفاعلات الليجانندات وطبيعتها. وسنناقش هذا النوع من التفاعلات المتعلق بالمركبات العضو معدنية في الفصل 14، أما التفاعلات المتعلقة بالكيمياء الحيوية فسنناقش في الفصل 16 وفيما تبقى من هذا الفصل، سنناقش بعضاً من هذه التفاعلات. وعلى القارئ المهتم الاطلاع على المراجع في نهاية الفصل لدراسة المزيد من الأمثلة.

يوظف علماء الكيمياء العضوية منذ زمن المركبات العضوية في تفاعلاتهم. فعلى سبيل المثال تستخدم أحماض لويس مثل $AlCl_3$ ، $FeCl_3$ ، $SnCl_4$ ، $ZnCl_2$ ، $SbCl_5$ في تفاعلات استبدال فريدل- Crafts. Friedel- Crafts. وتعتمد هذه التفاعلات على تكوين شحنة موجبة على ذرات الكربون نتيجة تفاعل أحماض لويس مع هاليد الأسيل acyl halides أو هاليد الألكيل alkyl halides، ثم تتفاعل ذرة الكربون التي تحمل الشحنة الموجبة مع المركبات الأروماتية. ومع أن هذا التفاعل قد يتم دون أملاح الفلزات، إلا أنه أسرع بكثير بوجود مثل هذه الفلزات.

وكالعادة من الأسهل دراسة تفاعلات المركبات الخاملة مثل مركبات $Co(III)$ ، $Cr(III)$ ، $Pt(II)$ ، $Pt(IV)$ حيث تبقى الليجانندات مرتبطة مع الفلز. ولكن يجب التذكير أنه في حالة تفاعلات التحفيز فمن الأفضل أن ينفصل الناتج عن الفلز، ومع أن التفاعلات الموضحة في هذا البند لا تمتلك هذه الخاصية، إلا أن التفاعلات البيولوجية تمتلكها. وقد أدى هذا الأمر بالكيميائيين الدارسين لتفاعلات الليجانندات إلى اعتمادها في تفاعلاتهم.

12-9-1 تميه الأسترات والاميدات والبيبتيدات

إن إضافة أيونات فلزات مختلفة خلال تميه أسترات الأحماض الأمينية والأميدات والبيبتيدات في وسط قاعدي يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعلات. والسبب في ذلك أن المعقدات النشطة لأيونات $Cu(II)$ ، $Co(II)$ ، $Ni(II)$ ، $Mn(II)$ ، $Ca(II)$ ، $Mg(II)$ تسرع التفاعل. وقد تتم هذه التفاعلات من خلال ارتباط ليجاند أستر الحمض الأميني من طرفين (مجموعتا الأمين والكاربونيل) أو طرف واحد (زمرة الأمين) مع أيون الفلز، حيث يعتمد هذا

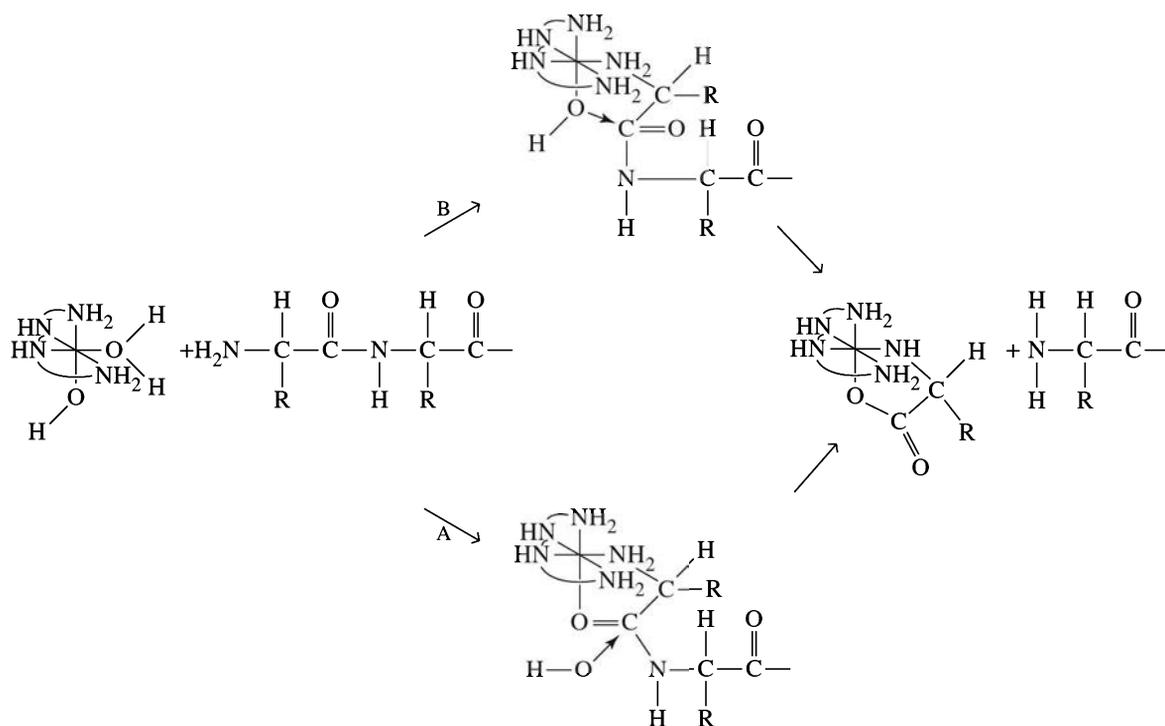
9-12

تفاعلات الليجانندات المرتبطة

على التراكيز. وبما أن التفاعل يعتمد على تكوين المعقد كخطوة أولى، ثم على التمييه كخطوة ثانية، فإن تفسير اعتماد التفاعل على درجة الحرارة معقد³⁴.

تحفز معقدات Co(III) تفاعلات مشابهة. وعندما تكون أربعة مواقع لمعقد Co(III) من أصل ستة مشغولة بليجندات أمين، ويكون الموقعان الشاغران في وضع تجاوز (cis) فإن المعقد يمكن أن يحفز تفاعلات تمييه مع الآخذ بعين الاعتبار التأثير الجسامي للمعقد. وبشكل عام تحفز هذه المعقدات تمييه الأحماض الأمينية التي تحتوي على زمرة أمين على طرفها من البيبتيدات، حيث يصبح الحمض الأميني المتحرر جزءاً من المعقد. يحدث التفاعل في اتجاهين بعد ارتباط الأمينات مع الكوبالت: الاتجاه الأول: ارتباط زمرة الكاربونيل مع الكوبالت، ويتبع بتفاعل مع OH⁻ أو H₂O (الاتجاه A في الشكل 12-15) والاتجاه الثاني: تفاعل ذرة الكربون لزمرة الكاربونيل مع زمرة الهيدروكسيد المرتبطة مع الكوبالت (الاتجاه B في الشكل 12-15)³⁵. ونتيجة لذلك يتحرر الحمض الأميني من الببتيد، ويصبح جزءاً من معقد الكوبالت من خلال ارتباط مجموعتي الكاربونيل والأمين للحمض الأميني مع الكوبالت. يحدث تفاعل تمييه الأسترات والأميدات من خلال الآلية نفسها مع إعطاء الأفضلية للاتجاه A، أو B بحسب طبيعة المركبات المتفاعلة.

تتميه المركبات الأخرى مثل أسترات الفوسفات والبيروفوسفات، وأميدات حمض الفوسفوريك بالطريقة نفسها. وترتبط مركبات الفوسفات من خلال ذرة أكسجين واحدة، ولكن التأثير النهائي هو نفسه.



الشكل 12-15 تمييه الببتيد بواسطة $[Co(trien)(H_2O)OH]^{2+}$.

المرجع: D. A. Buckingham J. P. Collman, D. A. R. Hopper, and L. G. Marzilli, J. Am. Chem. Soc., 1967, 89, 1082.

³⁴M. M. Jones, *Ligand Reactivity and Catalysis*, Academic Press, New York, 1968. Chapter III summarizes the arguments and mechanisms.

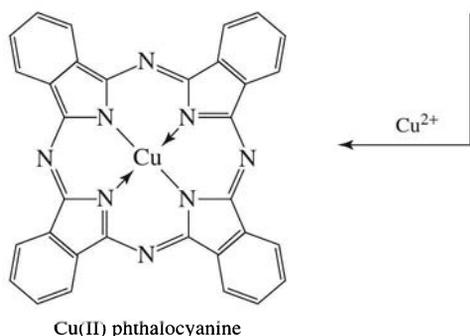
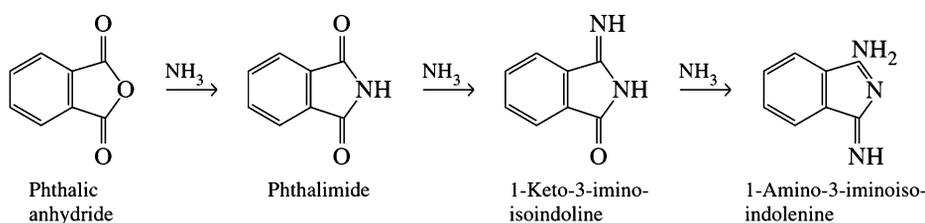
³⁵J. P. Collman and D. A. Buckingham, J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 3039; D. A. Buckingham, J. P. Collman, D. A. R. Hopper, and L. G. Marzelli, J. Am. Chem. Soc., 1967, 89, 1082.

12-9-2 تفاعلات القالب

تُعرف تفاعلات القالب على أنها التفاعلات التي تتم من خلال تكوين معقد يضع الليجندات في وضع مناسب للتفاعل. ومن الأمثلة الأولى على هذا التفاعل، تكوين الفثالوسيانين phthalocyanines الموضح في الشكل 12-16 ومع أن هذه المركبات كانت معروفة قبل عام 1928، إلا أن دراستها بشكل مركز قد بدأت في هذا التاريخ بعد اكتشاف شوائب زرقاء غامقة في فثال إيميد phthalimide الذي تم تحضيره من تفاعل فثالك أنهيدريد phthalic anhydride مع الأمونيا في وعاء مطلي بالمينا. وقد تم تشخيص هذه الشوائب بعد ذلك بأنها معقد iron phthalocyanines نتج عن تحرر الحديد من شق في سطح المينا. تحدث تفاعلات متشابهة مع النحاس وتتج أصبغاً مفيدة. وقد تم عزل المركبات الوسيطة في الشكل 12-16 كحمض الفثاليك phthalic acid مع الأمونيا فثال إيميد phthalimide ثم 1-keto-3-iminoisoindoline ثم 1-amino-3-iminoisoindolenine. يتم تكوين الحلقة بعد ذلك بمساعدة أيون الفلز الذي يضع المتفاعلات الكلابية في الوضع المناسب للتفاعل. وفي حالة عدم وجود أيون، فإن تكوين الحلقة لا يحدث. الأمر الذي يبرهن على أهمية أيون الفلز⁽³⁶⁾. يمكن استخدام مواد أخرى لعمل مثل هذه التفاعلات، ولكن هذه التفاعلات تشترك كلها في أن المركب الحلقي يتكون من خلال ارتباط مكونات الحلقة مع أيون الفلز.

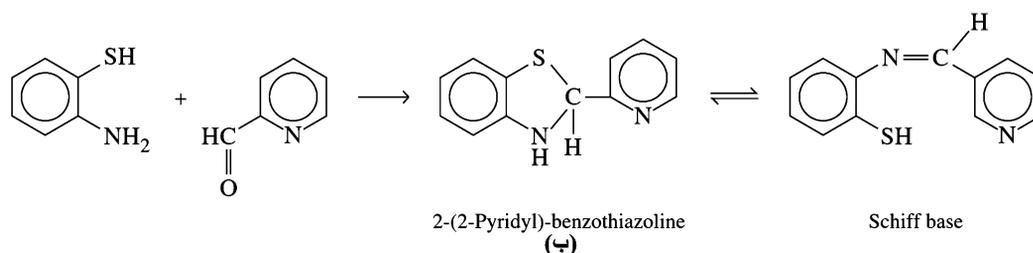
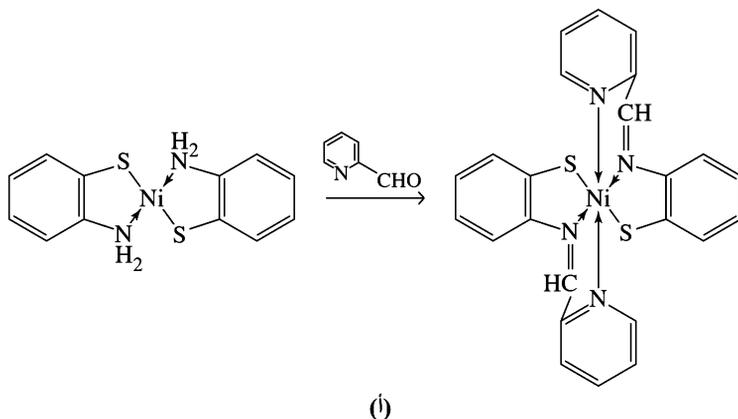
وقد استخدمت حديثاً تفاعلات متشابهة بشكل كبير لتكوين المركبات الحلقية الكبيرة. ودرست معقدات Schiff base ($R_1N=CHR_2$) بشكل مفصل، حيث يمكن تكوين حلقات من هذه الليجندات دون أيون الفلز، ولكن التفاعل أسرع بوجوده. ويبين الشكل 12-17 مثلاً على هذه التفاعلات. ويحبذ تكوين بنزوثيازولين benzothiazoline بدلاً من إيمين imine في حالة عدم وجود أيون النحاس مع وجود كمية قليلة من قاعدة شف Schiff base في حالة اتران.

يعتمد تكوين الحلقة في تفاعلات القالب بشكل أساسي على تكوين المعقد الذي يقرب المتفاعلات بعضها من بعض ليجعلها في الوضع المناسب للتفاعل. وقد يغير تكوين المعقد من التركيب الإلكتروني للمواد المتفاعلة بحيث



الشكل 16-12 عملية تحضير Phthalocyanine

³⁶R. Price, "Dyes and Pigments," in G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, eds., *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 6, Pergamon Press, Oxford, 1987, pp. 88-89.



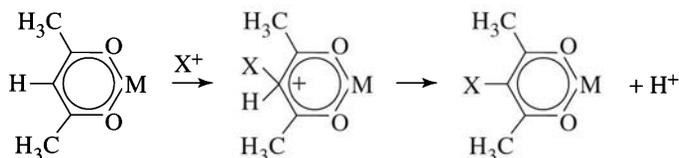
الشكل 17-12 تفاعل القالب لمعدلات قاعدة شف Schiff base. (أ) يتفاعل معقد Ni(II)-o-aminothiophenol مع Schiff base. (ب) في حالة عدم وجود أيون الفلز، ينتج pyridine-1-carboxaldehyde لتكوين معقد قاعدة شف Schiff base. (ب) في حالة عدم وجود أيون الفلز، ينتج بنزثيازولين benzthiazoline وبكمية قليلة من قاعدة شف Schiff base (المراجع L. F. Lindoy and S. E. Livingstone, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 1149)

يُحبد التفاعل، ولكن يبقى العامل الهندسي لتكوين المعقد هو الأهم في تحديد تركيب الناتج. وهناك الكثير من الأدبيات الكيميائية التي تتعلق بتفاعلات القالب.³⁷

12-9-3 الاستبدال الإلكتروفيلي

تمت دراسة الكثير من تفاعلات معقدات أسيتل أسيتون actylacetone التي تشبه تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي الأروماتي مثل تفاعلات إضافة البروم bromination، وإضافة النيترو nitration وغيرها⁽³⁸⁾.

ويؤدي ارتباط ليجاند أسيتل أسيتون acetylacetone مع الفلز إلى تحويلها إلى صيغة إنول enol، مما يشجع تفاعلات ذرة الكربون المركزية لهذه الليجاند مع الإلكتروفيلات، ويمنع تفاعلات ذرات الأكسجين. ويبين الشكل 12-18 هذا النوع من التفاعلات والآلية الممكنة:



الشكل 12-18 الاستبدال الإلكتروفيلي في معقدات أسيتل أسيتون actylacetone. X = Cl, Br, SCN, SAR, SCl, NO₂, CH₂Cl, CH₂N(CH₃)₂, COR, CHO.

³⁷D. St. C. Black, "Stoichiometric Reactions of Coordinated Ligands," in Wilkinson, Gillard, and McCleverty, *Comprehensive Coordination Chemistry*, pp. 155-226.

³⁸J. P. Collman, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1965**, 4, 132.

مراجع عامة

The general principles of kinetics and mechanisms have been described by J. W. Moore and R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, 3rd ed., Wiley-Interscience, New York, 1981, and F. Wilkinson, *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1980. The classic for coordination compounds is F. Basolo and R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1967. More recent books are by J. D. Atwood, *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms*, Brooks/Cole, Monterey, CA, 1985, and D. Katakis and G. Gordon, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, Wiley-Interscience, New York, 1987. The reviews in G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, eds., *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, Elmsford, New York, 1987, provide a more comprehensive collection and discussion of the data. Volume 1, *Theory and Background*, covers substitution and redox reactions, and Volume 6, *Applications*, is particularly rich in data on ligand reactions.

12-1 معقد $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ d^4 عالي المغزل نشط، أما معقد $[Cr(CN)_6]^{4-}$ d^4 فهو منخفض المغزل خامل. فسّر ذلك.

المسائل

12-2 لماذا يدل اختلاف ثوابت سرعة تفاعل الليجنندات المختلفة على أن التفاعل يتبع آلية التجمع (A أو I_a)؟
12-3 قرّر ما إذا كانت المعقدات التالية نشطة أم خاملة مع تفسير إيجابتك. العزم المغناطيسي معطى بوحدة Bohr magnetons (μ_B) لكل معقد.

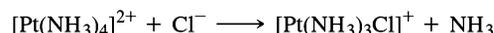
Ammonium oxopentachlorochromate (V)	1.82
Potassium hexaiodomaganate (IV)	3.82
Potassium hexacyanoferrate (III)	2.40
Hexaammineiron (II) chloride	5.45

12-4 إذا كان زمن عمر النصف لتفاعلات استبدال أزواج المعقدات التالية كما يلي:

فترة عمر النصف أقل من دقيقة	فترات عمر النصف أكبر من يوم
$[Cr(CN)_6]^{4-}$	$[Cr(CN)_6]^{3-}$
$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	(تبادل $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ H_2O)

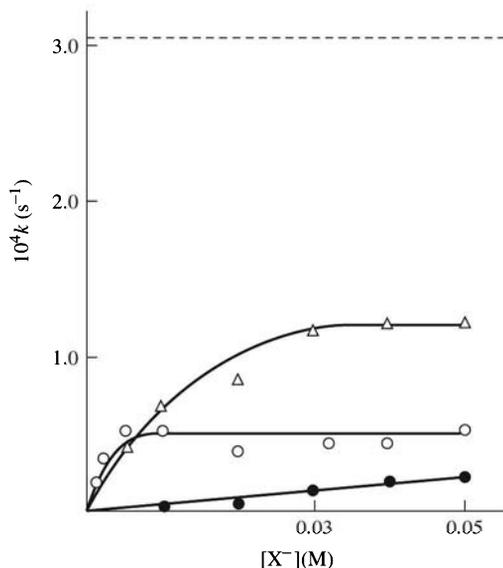
فسّر الفرق في عمر النصف بالاعتماد على التركيب الإلكتروني.

12-5 إذا كان قانون معدل حركية تفاعل استبدال معقدات Pt(II) المستوية المربعة مثيراً للتفاعل:



فصمّم التجارب اللازمة لتأكيد ذلك، وتحديد ثوابت السرعة. ما النتائج العلمية اللازمة لذلك؟ وكيف تعالج هذه النتائج؟

6-12 يبين الرسم البياني المنحنيات الناتجة عن رسم k_{obs} مع $[X^-]$ لتفاعلات
 $[Co(en)_2(NO_2)(DMSO)]^{2+} + X^- \rightarrow [Co(en)_2(NO_2)X]^+ + DMSO$
 التالية: $\bullet = SCN^-$ ، $\circ = Cl^-$ ، $\Delta = NO_2^-$. ويبين الخط المتقطع معدل تبادل DMSO.
 (الرسم البياني مأخوذ من المرجع بعد الموافقة: WR.Muir and C.H. Langford, Inorg chem, 1968, 7, 1032)



إذا افترضنا أن التفاعلات الثلاثة تتبع آلية واحدة.

(أ) فلماذا يكون تبادل DMSO أسرع كثيراً من التفاعلات الأخرى؟

(ب) لماذا تأخذ المنحنيات هذا الشكل؟

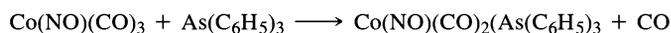
(ج) فسّر القيم التي تؤول إليها ثوابت سرعة التفاعلات عند تراكيز مرتفعة في ضوء آليات D و I_A.

(د) إذا كانت القيم التي تؤول إليها ثوابت سرعة التفاعلات هي: $1.2 \times 10^{-4} s^{-1}$ ، $0.5 \times 10^{-4} s^{-1}$ ، $1 \times 10^{-4} s^{-1}$ في الحالات Cl^- ، NO_2^- ، SCN^-

على التوالي، فهل تدل هذه القيم على آلية I_A؟

7-12 لماذا يكون للمعقد $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ معدلاً تبادل في المحاليل المائية؟

8-12 يبين الجدول التالي نتائج دراسة حركية التفاعل التالي:



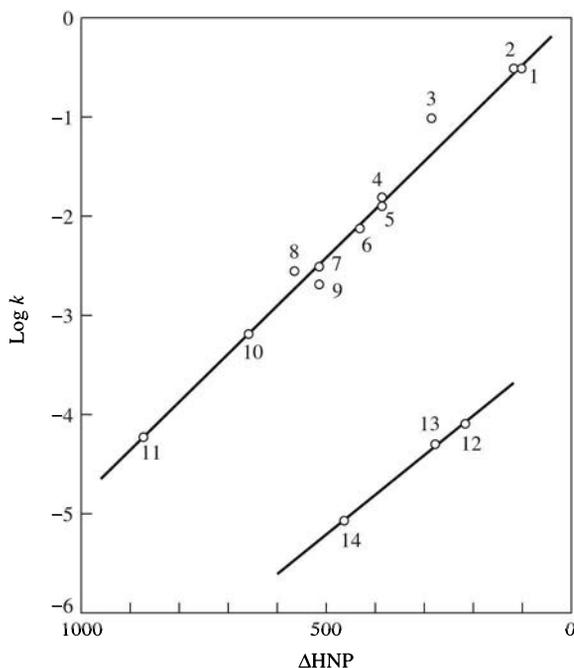
في مذيب التولوين toluene على درجة حرارة $45^\circ C$. ويتبع التفاعل رتبة أحادية بالنسبة للمعقد

$Co(NO)(CO)_3$ في الحالات جميعها. احسب ثابت أو ثوابت سرعة هذا التفاعل وناقش أهميتها. (المرجع:

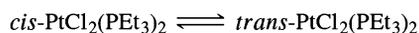
(E.M.Thorsteinson and F. Basolo, J. Am. Chem. Soc. 1966 88, 3929)

$[As(C_6H_5)_3](M)$	$k (10^{-5} s^{-1})$
0.014	2.3
0.098	3.9
0.525	12
1.02	23

12- 9 بين الشكل رسم لوغاريتم ثابت السرعة لتفاعلات استبدال Co في المركب $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$ بليجندات تحتوي على الفوسفور والنيتروجين مع قيمة جهد النصف لمعادلة الليجندات (ΔHNP , half-neutralization Potential). حيث تعبر قيمة ΔHNP عن قاعدية الليجندات. فسّر العلاقة الخطية في الرسم، لماذا هنالك خطان اثنان وليس خطأ واحداً؟ الليجندات هي: (1) $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (2) $\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ (3) $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (4) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (5) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{n-C}_4\text{H}_9)$ (6) $\text{P}(\text{p-CH}_3\text{O}_6\text{H}_4)_3$ (7) $\text{P}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_3$ (8) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (9) $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ (10) $\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (11) $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ (12) 4- Picoline (13) Pyridine (14) 3-Chloropyridine (المرجع بعد الموافقة: E. M. Thorsteinson and F. Basolo, J. Am. Chem. Soc., 1966, 88, 3929. © 1966 American Chemical Society.)



12-10 المركب $\text{cis-PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2$ مركب مستقر في مذيب البنزين. ولكن إضافة كمية قليلة من triethylphosphine تحفز الاتزان بين المتشكل *cis* و *trans*:



إذا كانت $\Delta\text{H}^\circ = 10.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، $\Delta\text{S}^\circ = 55.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ لتفاعل تحويل المتشكل *cis* إلى *trans*.

(أ) فاحسب التغير في الطاقة الحرة ΔG° وثابت الاتزان لهذا التفاعل.

(ب) أي من المتشكلين له طاقة ربط أكبر؟ هل ينسجم الجواب مع ما تتوقعه بناءً على الربط π في المتشكلين؟ اشرح ذلك؟

(ج) لماذا يحفز ثلاثي إيثيل الفوسفين triethylphosphine عملية تحويل المتشكل *cis* إلى *trans*؟

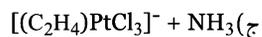
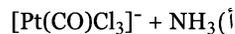
12-11 يبين الجدول تأثير تغير الليجندات على معدل سرعة تفكك CO المجاور (*cis*) لهذه الليجندات. فسّر تأثير هذه الليجندات في سرعة التفكك. ما تأثير هذه الليجندات في رابطة Cr-CO وعلى الحالة الانتقالية (التي يفترض أن تتخذ شكلاً هرمياً مربعاً).

(المرجع: J.D. Atwood and T.L. Brown, J. Am. Chem. Soc., 1976, 98, 3160)

$k (s^{-1})$ for CO Dissociation	المركب
1×10^{-12}	$Cr(CO)_6$
3.0×10^{-10}	$Cr(CO)_5(PPh_3)$
$< 10^{-5}$	$[Cr(CO)_5I]^-$
2×10^{-5}	$[Cr(CO)_5Br]^-$
1.5×10^{-4}	$[Cr(CO)_5Cl]^-$

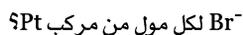
12-12 عندما يتفاعل متشكلا $Pt(NH_3)_2Cl_2$ مع thiourea ثيوريا، $[tu = S=C(NH_2)_2]$ ينتج $[Pt(tu)_4]^{2+}$ و $[Pt(NH_3)_2(tu)_2]^{2+}$. شخّص المتشكلات المتفاعلة، وفسّر هذه النتائج.

13-12 حدّد نواتج التفاعلات التالية (التفاعل مول واحد: مول واحد):



14-12 (أ) صمّم سلسلة من التفاعلات تبدأ بالمعقد $[PtCl_4]^{2-}$ ، وتنتج معقدات Pt(II) ذات أربع ليجاندات مختلفة: CH_3NH_2 ، NO_2^- ، NH_3 ، py ، بحيث يكون هنالك مجموعتان من الليجندات المتقابلة. لليجاند CH_3NH_2 والليجاند NH_3 تأثير تقابل متشابه.

(ب) يتأكسد Pt(II) إلى Pt(IV) باستخدام Cl_2 دون أن يتغير الترتيب (تضاف أيونات الكلوريد من أعلى سطح معقد Pt(II) وأسفله. ما نواتج تفاعل المركبين الناتجين من (أ) مع Cl_2 ومن ثم مع مول واحد من



15-12 إذا كان ثابت سرعة تبادل الإلكترونات بين أيون V^{2+} المائي وأيون V^{3+} المائي يعتمد على تركيز الهيدروجين:

$$k = a + b/[H^+]$$

فاقتح آلية للتفاعل، وعبر عن a و b بدلالة ثوابت السرعة. (تميمه أيون V^{3+} بشكل أسهل من تميمه أيون V^{2+}).

16-12 هل يتبع التفاعل $[Cr(H_2O)_6]^{2+} + [Co(NH_3)_6]^{3+}$ آلية المحيط الخارجي أم آلية المحيط الداخلي؟ فسّر إجابتك.

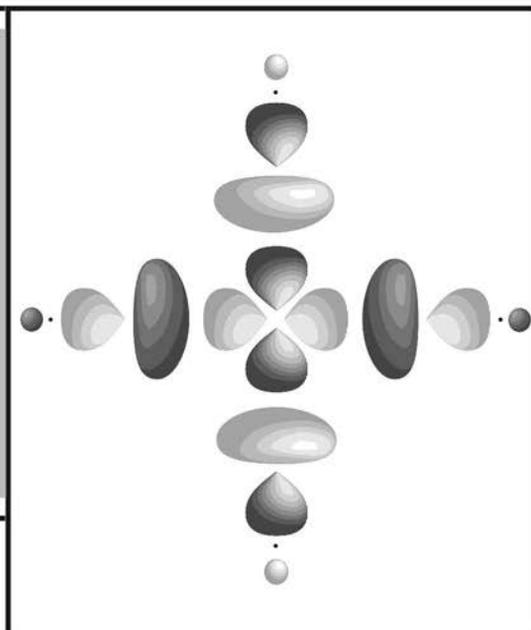
17-12 يبين الجدول ثوابت سرعة تفاعل التبادل على درجة حرارة 0 مئوية وتركيز



$HClO_4$ يساوي 1 M، حيث إن $*Cr$ هو ^{51}Cr المشع. فسّر الفروقات في ثوابت السرعة في ضوء آلية التفاعل المقترحة.

X^-	$k (M^{-1} s^{-1})$
F^-	1.2×10^{-3}
Cl^-	11
Br^-	60
NCS^-	1.2×10^{-4} (at 24°C)
N_3^-	>1.2

الفصل 13 الكيمياء العضو معدنية

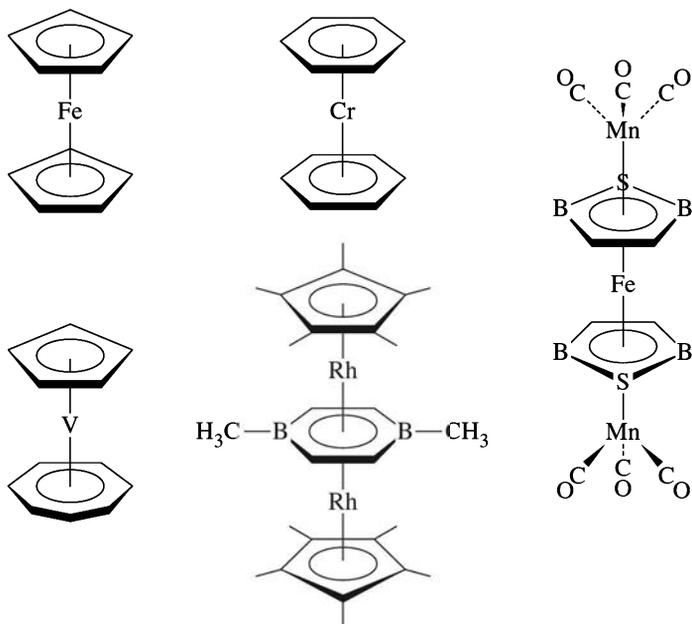


لقد تطورت الكيمياء العضو معدنية Organometallics-كيمياء المركبات التي تحتوي على روابط فلز-كربون-بشكل هائل بوصفه حقلاً دراسياً خلال العقود الأربعة الماضية. ويحتوي هذا النوع من الكيمياء على أنواع عديدة من المركبات الكيميائية وتفاعلاتها، متضمنة مركبات تحتوي على رابطتي σ ، و π بين ذرتي الفلز والكربون. وكذلك على جزيئات ذات أنواع بنائية غير عادية، أو غير معروفة في الكيمياء العضوية. وهناك أوجه تشابه في بعض الحالات بين كل من تفاعلات المركبات العضو معدنية، وتفاعلات الكيمياء العضوية المعروفة. إلا أنها تختلف اختلافاً كبيراً في حالات أخرى. وبالإضافة لطبيعتها الذاتية الممتعة، فإنها تكون مواد حفّازة مفيدة تقوم عليها صناعات مهمة. وسنشرح في هذا الفصل أنواعاً عديدة من المركبات العضو معدنية، كما سنعرض وصفاً لليجندات ligands العضوية، وكيفية ربطها بالفلزات. ويتبع الفصل 14 بمخطط للأنواع الرئيسة للمركبات العضو معدنية، وكيفية جمعها في حلقات حفزية catalytic cycles. في حين يبحث الفصل 15 أوجه التطابق المشاهدة بين كل من الكيمياء العضو معدنية، وكيمياء المجموعة الرئيسة main group chemistry.

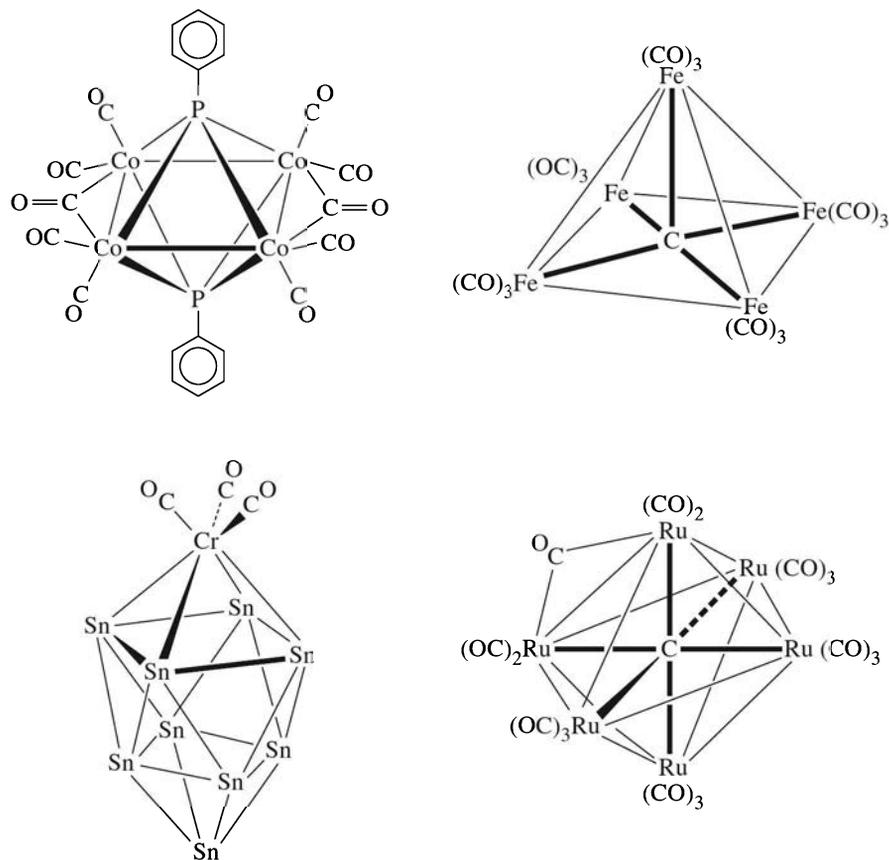
بعض المركبات العضو معدنية تشبه أنواعاً من المركبات التعاونية التي ستبحث في هذا الفصل. وعلى سبيل المثال، فإن كلا من $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ، و $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ثماني الأوجه Octahedral. وكلا من CO ، و H_2O ليجاند مانحة σ -donor، وكذلك فإن CO مكتسب π acceptor قوي. وتبدي ليجندات أخرى كلا السلوكين مثل CN^- ، PPh_3 ، SCN^- وليجندات عضوية كثيرة.

ويمكن وصف روابط فلز-ليجاند، والأطياف الإلكترونية للمركبات التي تحتوي على هذه الليجندات باستخدام مفاهيم وردت في الفصلين 10، و 11. لذا فإن الكثير من الجزيئات العضو معدنية مختلفة بشكل لافت للنظر كما دُرّس سابقاً. فعلى سبيل المثال، ترتبط ليجندات عضوية حلقيّة ذات نظام π غير الموضعي مع ذرات الفلز لتكوّن مركبات (ساندويش) sandwich كما يظهر في الشكل 1-13. ومن مميزات ذرات الفلزات المرتبطة مع الليجندات العضوية، وخصوصاً CO ، أن لها القدرة على تكوين روابط تساهمية مع ذرات الفلز الأخرى لتكوّن مركبات عنقودية cluster¹. ويمكن لهذه العناقيد أن تحتوي-فقط-على ذرتين أو ثلاث ذرات، أو على عدة جزيئات من ذرات الفلز، وليس هناك حدّ لحجمها أو أنواعها.

¹تعرف أيضاً مركبات عنقودية لا تحتوي على ليجندات عضوية.

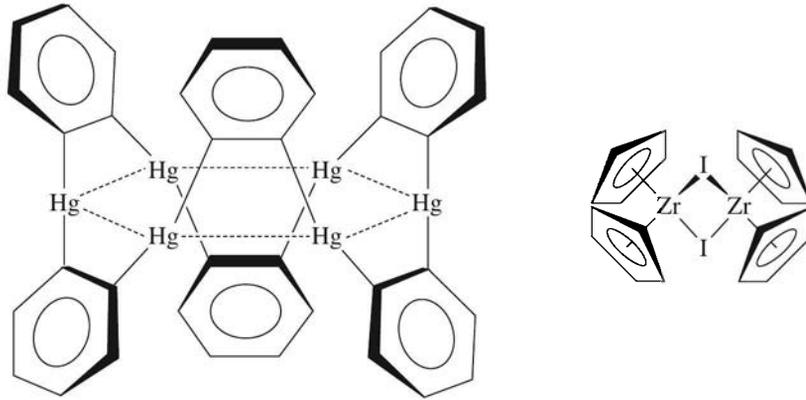
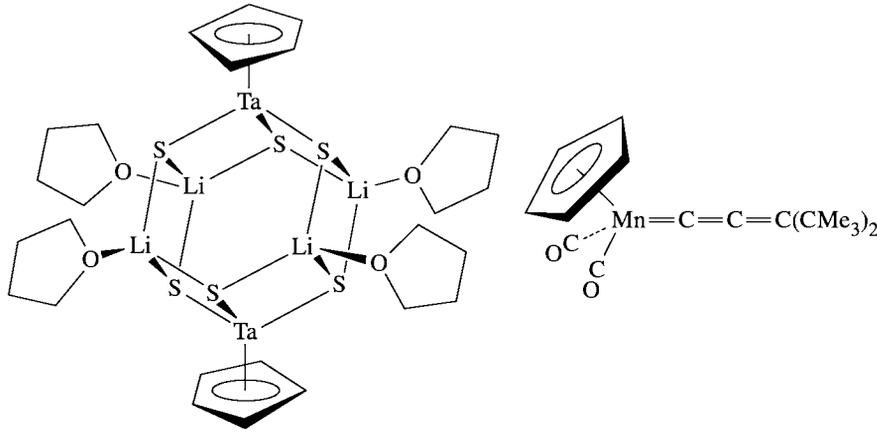


الشكل 1-13 أمثلة على مركبات (ساندويش).



الشكل 1-13 أمثلة على مركبات عنقودية.

ويمكن أن تحتوي كذلك على روابط: أحادية، أو ثنائية، أو ثلاثية، أو رباعية بين ذرات الفلزات. وقد تحتوي في بعض الأحيان على ليجندات جسرية لوصول ذرتي فلز أو أكثر. وتظهر أمثلة على المركبات العنقودية الفلزية والمحتوية على ليجندات عضوية في الشكل 2-13.



الشكل 13-3 أمثلة أخرى لمركبات عضو معدنية.

قد يلعب الكربون ذاته دوراً مختلفاً تماماً عن الدور الذي يلعبه في الكيمياء العضوية. تغلف بعض عناقيد الفلزات ذرات الكربون؛ وتدعى العناقيد متمركزة الكربون الناتجة غالباً بعناقيد الكريبد. وفي بعض الحالات يحتوي على كربون مرتبط مع خمسة، أو ستة، أو أكثر من الفلزات. ويجب إعادة النظر بأن الكربون يميل عادة لتكوين روابط مع أربع ذرات كحد أقصى². ويتضمن الشكل 13-2 مثالين على عناقيد الكريبد.

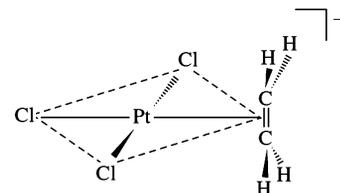
وللأنواع الأخرى الكثيرة من المركبات العضو معدنية بناءات وخواص كيميائية مهمة. يبين الشكل 13-3 عدة أمثلة إضافية لمختلف البناءات الجزيئية التي نواجهها في هذا المجال.

وبصورة دقيقة فإن المركبات المصنفة عضو معدنية هي التي تحتوي على روابط فلز-كربون ولكنها عملياً هي المعقدات التي تحتوي على عدة ليجندات أخرى تشبه CO في ترابطها، مثل NO و N₂، وغالباً ما تتضمنها. (تكوّن CN⁻ كذلك معقدات تشبه بطريقة ما CO، ولكنها تعدّ ليجاند غير عضوية كلاسيكية). وغالباً توجد ليجندات مستقبل-π أخرى، مثل الفوسفينات، في المعقدات العضو معدنية التي يمكن دراسة كيميائيتها بالاشتراك مع كيمياء الليجندات العضوية. بالإضافة إلى ذلك، يشارك ثنائي الهيدروجين، H₂، في الأوجه المهمة للكيمياء العضو معدنية، مما يدعو إلى الاهتمام به.

وسوف نذكر أمثلة لتلك الليجندات، ولليجندات غير عضوية أخرى ملائمة في نقاشنا للكيمياء العضو معدنية.

² بعض أمثلة الكربون المرتبط مع أكثر من أربع ذرات معروفة أيضاً في الكيمياء العضوية. انظر على سبيل المثال: G.A. Olan and G. Rasul, Acc. Chem. Res., 1997,30,245.

حُضِرَ أول مركب عضو معدني تم نشره من قبل العالم زايس في عام 1827 حيث حصل على بلورات أبرية صفراء بعد تسخين خليط من $PtCl_4$ و $PtCl_2$ في الأيثانول عند درجة الغليان، ثم أضاف إليه محلول KCl ³، وأكد زايس بشكل صحيح أن هذا الناتج الأصفر (لاحقاً، سمي ملح زايس) قد احتوى على مجموعة أثيلين. وقد أثار هذا التأكيد شك كيميائيين آخرين خصوصاً العالم ليبج. ولم يثبت ذلك بشكل قاطع حتى أجريت التجارب من قبل العالم بيرنيوم في عام 1868. ومع ذلك ثبت أن بناء المركب ظل غير مؤكّد، ولم يعين إلا بعد أكثر من 100 عام لاحقاً ⁴، وكان ملح زايس أول المركبات التي عرفت، وهو يحتوي على جزيء عضوي مرتبط بفلز باستخدام إلكترونات π لجزيء العضوي. أنيون مركب زايس مركب أيوني ذو الصيغة $K[Pt(C_2H_4)Cl_3] \cdot H_2O$ ، يعتمد بناؤه على أساس المربع المستوي الموضح في الشكل 13-4، حيث تشغل ثلاث ليجندات كلوروزايا المربع، في حين يشغل الأثيلين الزاوية الرابعة، ولكنه متعامد مع المستوى.

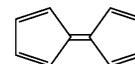


الشكل 13-4 أنيون مركب زايس

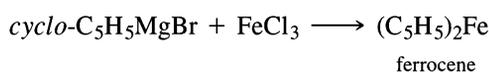
وكان أول مركب يحضّر ومحتويًا على ليجاند أول أكسيد الكربون هو معقد كلوريد بلاتين آخر، والذي نشر في عام 1867. في عام 1890 نشر العالم موند تحضير $Ni(CO)_4$ ، ذلك المركب الذي له فوائد تجارية حيث يستخدم لتقنية النيكل ⁵. وحضرت بعد ذلك معقدات أخرى مثل (كربونيل) CO الفلز.

وأنجزت تفاعلات بين الماغنسيوم وهاليدات الألكيل من قبل العالم باربير في عامي 1898، و 1899، مما مهد الطريق أمام العالم جرينيارد لتحضير معقدات ألكيل المغنيزيوم المعروفة الآن بكواشف جرينيارد ⁶. ولهذه المعقدات بناءات معقدة تحتوي على روابط ماغنسيوم-كربون من نوع σ . وقد اعترف باستخداماتها التحضيرية مبكراً؛ وبحلول عام 1905، ظهر أكثر من 200 بحث منشور عن هذا الموضوع. وكانت مركبات جرينيارد وغيرها من مركبات محتوية على روابط فلز-ألكيل من نوع σ (مثل مركبات الخارصين، والكادميوم العضوية) ذات أهمية كبيرة في تطوير الكيمياء العضوية التحضيرية.

لقد تطوّرت الكيمياء العضو معدنية بصورة بطيئة منذ اكتشاف ملح زايس في عام 1827، وحتى حوالي عام 1950. ووجدت بعض المركبات العضو معدنية مثل مركبات جرينيارد استخداماً في التحضيرات العضوية. ولكن هنالك القليل من الدراسات المنهجية للمركبات التي تحتوي على روابط فلز-كربون. في عام 1951، وفي محاولة لتحضير فولفالين،-الموضح في الحاشية-من بروميد سيكلوبنتادايثيل، فقد نشط العالمان كيلبي وبوسون مركب جرينيارد $cyclo-C_5H_5MgBr$ مع $FeCl_3$ باستخدام داي إثيل إيثر اللامائي مذيئاً ⁷. لم ينتج هذا التفاعل الفولفالين الشدلوب، ولكنه أنتج راسباً برتقاليًا من الفيروسين $(C_5H_5)_2Fe$:



فولفالين



وكانت المفاجئة ثبات المركب الذي يتسامى في الهواء دون تحلل، كما أنه كان مقاومًا للدرجة الحفزية ولتفاعلات ديلز-ألدر. وبيّنت حيود الأشعة السينية في عام 1956 أن البناء يتكون من ذرة حديد بين حلقتي C_5H_5 المتوازيتين على شكل (ساندويش) ⁸، ولكن تفاصيل البناء أثبتت اختلاف وجهات النظر حولها، وبيّنت الدراسة الأولية أن الحلقتين في تشكّل خلافي (تماثل D_{5d}). وبيّنت دراسات الحيود الإلكترونية للفيروسين في الحالة الغازية أن الحلقتين في حالة خسوف (D_{5h})، أو قريبة من ذلك. وقد عرفت دراسات حيود الأشعة السينية الحديثة والكثيرة عدة حالات بلورية بمتشكل خسوف عند 98 K، ومتشكلات حلقاتها ملتوية قليلاً (D_2) وذلك لحالات بلورية عند

³توجد ترجمة لمقتطفات من هذه النشرة في ... الأصلي وقد نشرت مقالة مرجعية عن تاريخ أنيون ملح زايس. انظر ...

W. C. Zeise, *Ann. Phys. Chem.*, **1831**, 21, 497-541. A translation of excerpts from this paper can be found in G. B. Kauffman, ed., *Classics in Coordination Chemistry*, Part 2, Dover, New York, 1976, pp. 21-37. A review of the history of the anion of Zeises salt, including some earlier references, has recently been published. See D. Seyferth, *Organometallics*, **2001**, 20, 2.

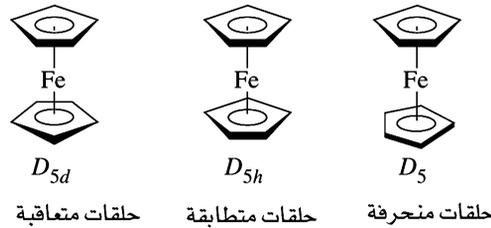
⁴R. A. Love, T. F. Koetzle, G. J. B. Williams, L. C. Andrews, and R. Bau, *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 2653..

⁵L. Mond, *J. Chem. Soc.*, **1890**, 57, 749.

⁶V. Grignard, *Ann. Chim.*, **1901**, 24, 433. An English translation of most of this paper is in P. R. Jones and E. Southwick, *J. Chem. Ed.*, **1970**, 47, 290.

⁷T. J. Kealy and P. L. Pauson, *Nature*, **1951**, 168, 1039.

⁸J. D. Duntiz, L. E. Orgel, and R. A. Rich, *Acta Crystallogr.* **1956**, 9, 373.

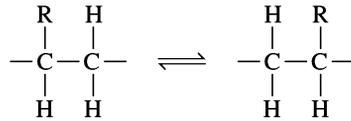


الشكل 13-5 متشكلات فيروسين.

درجات حرارة عالية (الشكل 13-5)⁹.

وأدى اكتشاف أول مركب (ساندويش) الفيروسين سريعاً إلى تحضير مركبات (ساندويش) أخرى، ومركبات أخرى تحتوي على ذرات مرتبطة مع حلقة C_5H_5 بالطريقة نفسها، ومجموعة واسعة من المركبات التي تحتوي على ليجندات عضوية أخرى. ولذلك غالباً ما يقال إن اكتشاف الفيروسين يعد بداية حقبة الكيمياء العضو معدنية الحديثة، وهي لا تزال مستمرة بالنمو سريعاً وهذا القول له ما يبرره¹⁰.

وأخيراً سيكون تاريخ الكيمياء العضو معدنية ناقصاً إذا لم يذكر بكل تأكيد أقدم مركب عضو معدني معروف، كوانزيم فيتامين B_{12} . هذا معقد الكوبالت المتوافر في الطبيعة، والموضح بناؤه في الشكل 13-6 ويحتوي على رابطة كوبالت-كربون من نوع σ . وهو عامل ملازم لعدد من الأنزيمات التي تحفز انتقال 1,2 في أنظمة الكيمياء الحيوية:



بعض الليجندات العضوية الأكثر شيوعاً موضحة في الشكل 13-7، واستنبطت تسميات خاصة لتدل على الهيئة التي ترتبط فيها هذه الليجندات مع ذرات الفلزات؛ ويمكن أن ترتبط عدة ليجندات في هذا الشكل من خلال عدد من الذرات المختلفة، ويعتمد محور الدراسة على الجزيء. ويشار إلى عدد ذرات الليجاند الرابطة بحرف يوناني η (إيتا) كما يشار في أعلاه إلى عدد ذرات الليجاند المرتبطة مع الفلز. فعلى سبيل المثال، وبسبب ارتباط ليجاندي سيكلوبنتاداينيل في فيروسين عن طريق ذراتها الخمسة جميعها، فإنه يشار إليها بـ $C_5H_5 - \eta^5$. ولذلك يمكن كتابة صيغة فيروسين $Fe(\eta^5 - C_5H_5)_2$ (وبشكل عام سنكتب الليجندات الهيدروكربونية قبل الفلز). ويشار إلى الليجاند $C_5H_5 - \eta^5$ بـ بنتاهابتوسيكلوبنتاداينيل. وهابتو كلمة يونانية للربط؛ ولذلك تعني بنتاهابتو "مرتبط من خمس ذرات". وتعدّ C_5H_5 ثاني أكثر الليجندات مواجهة في الكيمياء العضو معدنية (بعد CO)، وترتبط عادة من خلال خمس ذرات، ولكن في ظروف معينة، فإنها ترتبط من خلال ذرة، أو ثلاث ذرات. وعادة تختصر الليجاند C_5H_5 بـ Cp. ويشار إلى الصيغ والأسماء المقابلة في هذا النظام كما يلي¹¹:

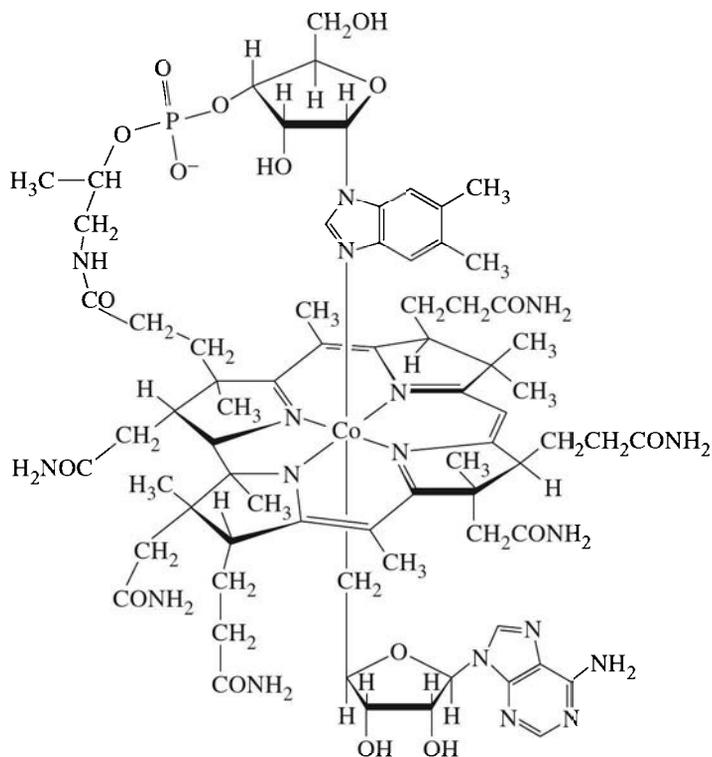
2-13

الليجندات العضوية والتسمية

⁹E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, and S. Craddock, *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, Blackwell Scientific, Oxford, 1987.

¹⁰A special issue of the Journal of *Organometallic Chemistry* (2002, 637, 1) was recently devoted to ferrocene, including recollections of some involved in its discovery; a brief summary of some of these recollections has appeared in Chem. Eng. New, December 3, 2001, p. 37. عدد خاص .. كرس حديثاً للفيروسين متضمناً انطباعات لبعض الذين قاموا
 باكتشافه؛ وظهر ملخص مختصر لبعض من هذه الانطباعات في ...

¹¹وعندما تكون ذرات الليجاند جميعها مرتبطة مع الفلز، فإن الرقم العلوي يحذف أحياناً. لذلك يمكن كتابة فيروسين $Fe(\eta - C_5H_5)_2$ ، وداينزين كروميوم $Cr(\eta - C_5H_5)_2$. وبالمثل يمكن استخدام π دون الرقم العلوي لتدل على أن الذرات جميعها في نظام π مرتبطة مع الفلز (على سبيل المثال، $(\pi - C_5H_5)_2 Fe$).

الشكل 6-13 كوانزيم فيتامين B₁₂.

الاسم	الليجاندا	الاسم	الليجاندا
كاربونيل	CO	بنزين	
كاربين (alkylidene)	=C	1,5-سيكلوأوكتااين-3 (1,5-COD) سيكلوأوكتااين (هي مركبات معروفة أيضا)	
كارباين (alkylidyne)	≡C	إيثيلين	H ₂ C=CH ₂
سيكلوبروفينيل (cyclo-C ₃ H ₃)		أستيلين	HC≡CH
سيكلوبيوتااين (cyclo-C ₄ H ₄)		π-Allyl (C ₃ H ₃)	
سيكلوبنتااينيل (cyclo-C ₅ H ₅)(Cp)		ألكل	-CR ₃
		أسل	

الشكل 7-13 ليجنادات عضوية شائعة.

عدد أماكن الارتباط	الصيغة	الاسم
1	$\eta^1-C_5H_5$	monohaptocyclopentadienyl
3	$\eta^3-C_5H_5$	trihaptocyclopentadienyl
5	$\eta^5-C_5H_5$	pentahaptocyclopentadienyl

وكما في حالة المركبات التناسقية الأخرى، فإن ليجندات التجسير الشائعة في الكيمياء العضو معدنية يمكن أن يشار إليها بالمقطع μ ، وتتبع برقم سفلي يشير إلى عدد ذرات الفلز المجسرة، ويشار إلى ليجندات الكربونيل المجسرة مثلًا كما يلي.

عدد الذرات المجسرة	الصيغة
غير (طرفية)	CO
2	μ_2-CO
3	μ_3-CO

تناولنا قاعدة الثمانية في كيمياء المجموعة الرئيسية، حيث يمكن فهم بناءاتها الإلكترونية على أساس حاجة مدار التكافؤ إلى 8 إلكترونات. وبالتشابه تعتمد البناءات الإلكترونية في الكيمياء العضو معدنية على أن يكون عدد مجموع إلكترونات التكافؤ 18 على ذرة الفلز المركزية. وكما في حالة القاعدة الثمانية، هنالك الكثير من الاستثناءات لقاعدة 18 إلكترونًا¹²، ولكن على الرغم من ذلك تقدم القاعدة بعض الإرشادات المفيدة لكيمياء معقدات العضو معدنية الكثيرة، وخصوصًا تلك التي تحتوي على ليجندات مستقبل π -القوية.

3-13 قاعدة-18 إلكترونًا

1-3-13 عد الإلكترونات

هنالك عدة مخططات لعد الإلكترونات في المركبات العضو معدنية. لذا سنوضح اثنين منها. وهنالك طريقتان لعد الإلكترونات في أمثلة 18 إلكترونًا:

أمثلة:

Cr(CO) ₆ لذرة Cr 6 إلكترونات خارج لب الغاز النبيل. وتعدّ كل CO مانحة لإلكترونين، ولذلك يكون العدد الكلي للإلكترونات:	
Cr	6 إلكترونات
6(CO)	$2 \times 6 = 12$ إلكترونًا
المجموع	$= 18$ إلكترونًا

¹²غالبًا ما يسمى التعبير في قاعدة 18 إلكترونًا بقاعدة العدد الكلي التشط (ع ك ف) (EAN) وهو مبني على عدد الإلكترونات بالنسبة لعدد الإلكترونات في الغازات النبيلة. وتعطي قاعدة (ع ك ف) نتائج قاعدة 18 إلكترونًا نفسها. لذا لن نتناولها ثانية في هذا الكتاب.

ولذلك يعدّ $\text{Cr}(\text{CO})_6$ معقد 18 إلكترونًا. وهو ثابت حراريًا. فعلى سبيل المثال، فإنه يتسامى دون تحلل. ومن جهة أخرى فإن عينات مثل $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ، 16 إلكترونًا، و $\text{Cr}(\text{CO})_7$ ، 20 إلكترونًا هي أقل ثباتًا. ومعروفة فقط كعينات وسيطة. وبالمثل فإن $[\text{Cr}(\text{CO})_6]^+$ 17 إلكترونًا، و $[\text{Cr}(\text{CO})_6]^-$ 19 إلكترونًا هي أقل ثباتًا بكثير من المتعادل $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ذي 18 إلكترونًا. ويقدم الترابط في $\text{Cr}(\text{CO})_6$ تعليلاً منطقيًا للثبات الخاص لعدة أنظمة 18 إلكترونًا، وسيتم التطرق له في الجزء 13-3-2

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ ويمكن عد الإلكترونات في هذا المعقد بطريقتين هما:

أ- مانح الأزواج

في هذه الطريقة تمنح الليجندات أزواجًا من الإلكترونات للفلز. ولتعيين عدد الإلكترونات الكلي، علينا أن نأخذ شحنة الليجاند بعين الاعتبار، ونعين حالة أكسدة المتعارفة للفلز.

وبهذه الطريقة تعد $\text{pentahapto-C}_5\text{H}_5^-$ ك C_5H_5^- ، مانحة 3 أزواج من الإلكترونات؛ أي مانحة 6 إلكترونات. وكما في المثال الأول فإن CO مانحة إلكترونين. ويعد الكلوريد Cl^- ، مانحًا إلكترونين. ولذلك يكون $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ فعليًا معقد $\text{Fe}(\text{II})$. ويملك $\text{Fe}(\text{II})$ 6 إلكترونات زيادة على ترتيب لب الغاز النبيل. ولذلك يكون عدد الإلكترونات:

ب- الليجاند المتعادلة

$\text{Fe}(\text{II})$	6 إلكترونات
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$	6 إلكترونات
2 (CO)	4 إلكترونات
Cl^-	2 إلكترون

المجموع = 18 إلكترونًا

تستخدم هذه الطريقة عدد الإلكترونات التي يمكن أن تمنحها الليجندات فيما لو كانت متعادلة. وفي حالة الليجندات غير العضوية البسيطة، فإن هذا يعني أنه يمكن اعتبار أن الليجندات تمنح عددًا من الإلكترونات المساوي لشحنتها السالبة كأيونات حرة. فعلى سبيل المثال:

Cl مانح 1- إلكترون (شحنة الأيون الحر = -1)

O مانح 2- إلكترون (شحنة الأيون الحر = -2)

N مانح 3- إلكترونات (شحنة الأيون الحر = -3)

وبهذه الطريقة؛ فإننا لا نحتاج إلى تعيين حالة التأكسد للفلز كي نحدد عدد الإلكترونات الكلي ل $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ ؛ لأن لذرة الحديد 8 إلكترونات خارج لب الغاز النبيل. والآن تعد $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$ كما لو كانت ليغاند متعادلة (نظام 5π إلكترونات)، وفي هذه الحالة تسهم بـ 5 إلكترونات. وتكون CO مانحة إلكترونين، و Cl (تحتسب كما لو كانت عينة متعادلة) وهي مانحة إلكترونًا واحدًا، ويكون عدد الإلكترونات كما يلي:

العديد من معقدات العضو معدنية الكثيرة مشحونة. لذا يجب أخذ الشحنة بعين الاعتبار عند تعيين عدد

ذرة Fe	8 إلكترونات
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$	5 إلكترونات
2 (CO)	4 إلكترونات
Cl	1 إلكترون

المجموع = 18 إلكترونًا

الإلكترونات الكلي. وربما يرغب القارئ التأكيد (باستخدام أي من الطريقتين لعد الإلكترونات) بأن $\text{Mn}(\text{CO})_6^+$ ، و $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5]\text{Fe}(\text{CO})_2$ كلاهما أيونات 18 إلكترونًا. إضافة إلى ضرورة عد روابط فلز-فلز.

وتعد رابطة فلز-فلز (فلز-فلز) أحادية الإلكترون لكل فلز، في حين أن الرابطة الثنائية هي إلكترونات لكل فلز، وهكذا على سبيل المثال، في المعقد ثنائي الجزيء $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{-Mn}(\text{CO})_5$ يكون عدد الإلكترونات لكل ذرة Mn (بأي من الطريقتين):

Mn	7 إلكترونات
5 (CO)	10 إلكترونات
رابطة Mn—Mn	1 إلكترون

المجموع = 18 إلكترونًا

الجدول 1-13
مخطط عد الإلكترونات لليجندات الشائعة

الطريقة ب	الطريقة أ	رابطة
1	2 (H ⁻)	H
1	2 (X ⁻)	Cl, Br, I
1	2 (OH ⁻ , OR ⁻)	OH, OR
1	2 (CN ⁻)	CN
1	2 (CH ₃ ⁻ , CR ₃ ⁻)	CH ₃ , CR ₃
1	2 (NO ⁻)	NO (bent M—N—O)
3	2 (NO ⁺)	NO (linear M—N—O)
2	2	CO, PR ₃
2	2	NH ₃ , H ₂ O
2	2	=CRR' (carbene)
2	2	H ₂ C=CH ₂ (ethylene)
2	2	CNR
2	4 (O ²⁻ , S ²⁻)	=O, =S
3	2 (C ₃ H ₅ ⁺)	η ³ -C ₃ H ₅ (π-allyl)
3	3	≡CR (carbyne)
3	6 (N ³⁻)	≡N
4	4 (2 per nitrogen)	Ethylenediamine (en)
4	4 (2 per nitrogen)	Bipyridine (bipy)
4	4	Butadiene
5	6 (C ₅ H ₅ ⁻)	η ⁵ -C ₅ H ₅ (cyclopentadienyl)
6	6	η ⁶ -C ₆ H ₆ (benzene)
7	6 (C ₇ H ₇ ⁺)	η ⁷ -C ₇ H ₇ (cycloheptatrienyl)

عد الإلكترونات لليجندات الشائعة بحسب كلا المخططين معطى في الجدول 1-13.

أمثلة:

عد الإلكترونات بكلتا الطريقتين موضَّح للمعادن التالية:

الطريقة ب		الطريقة أ		
Mn	7 e ⁻	Mn(I)	6 e ⁻	CIMn(CO) ₅
Cl	1 e ⁻	Cl ⁻	2 e ⁻	
5 CO	$\frac{10 e^-}{18 e^-}$	5 CO	$\frac{10 e^-}{18 e^-}$	
Fe	8 e ⁻	Fe(II)	6 e ⁻	(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ Fe
2 η ⁵ -C ₅ H ₅	$\frac{10 e^-}{18 e^-}$	2 η ⁵ -C ₅ H ₅ ⁻	$\frac{12 e^-}{18 e^-}$	(ferrocene)
Re	7 e ⁻	Re(I)	6 e ⁻	[Re(CO) ₅ (PF ₃)] ⁺
5 CO	10 e ⁻	5 CO	10 e ⁻	
PF ₃	2 e ⁻	PF ₃	2 e ⁻	
+ charge	$\frac{-1 e^-}{18 e^-}$	+ charge	*	

* حسب شحنة الأيون عند تحديد حالة أكسدة Re.

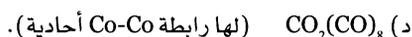
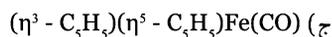
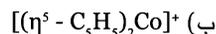
يعتمد اختيار طريقة عد الإلكترونات على رغبة الشخص؛ حيث تضمن الطريقة أ حالة أكسدة الفلز، في حين لا تعتمد الطريقة ب ذلك. ويمكن أن تكون الطريقة ب أبسط استخداماً في حالة الليجندات التي لها أنظمة π ممتدة. فعلى سبيل المثال، لليجندات η⁵ عد إلكتروني 5، والليجاندا η³ عد إلكتروني 3، وهكذا. وبسبب عدم وجود وصف يوضح الترابط بصورة حسية، علينا أخذ الطريقتين بعين الاعتبار كما في طريقة العالم لويس إلكترون-نقطة في كيمياء المجموعة الرئيسية، كوسيلة لمتابعة الإلكترونات بشكل أساسي، إن القياسات الفيزيائية ضرورية لتقدم

الدليل على توزيع الإلكترونات الفعلي في الجزيئات لتطوير مخططات عد أخرى ومن الأفضل اختيار طريقة واحدة واستخدامها بشكل ثابت.

وأما في حالة الليجندات مثل CO التي تتفاعل مع ذرات الفلز بطرق عديدة، فإن عدد الإلكترونات المحسوبة تعتمد على منح σ . فعلى سبيل المثال، وعلى الرغم من اعتبار CO كمستقبل π . وكمانح π (ضعيف)، فإن عدد إلكترونات المنح هو 2 والتي تعتمد على قدرتها المانحة فقط. ومع هذا فإن قدرة الليجندات على منح π ومستقبل π لها تأثيرات مهمة في درجة موافقتها مع قاعدة 18 إلكترونًا. وتفاعل أنظمة π عضوية خطية وحلقية مع الفلزات بطرق أكثر تعقيدًا. وهذا ما سيتم تناوله في هذا الفصل لاحقًا.

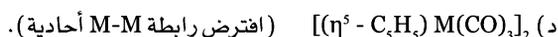
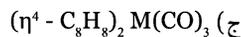
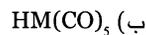
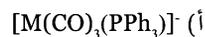
تمرين 1-13

عين عدد إلكترونات التكافؤ للفلزات الانتقالية في المعقدات التالية:



تمرين 2-13

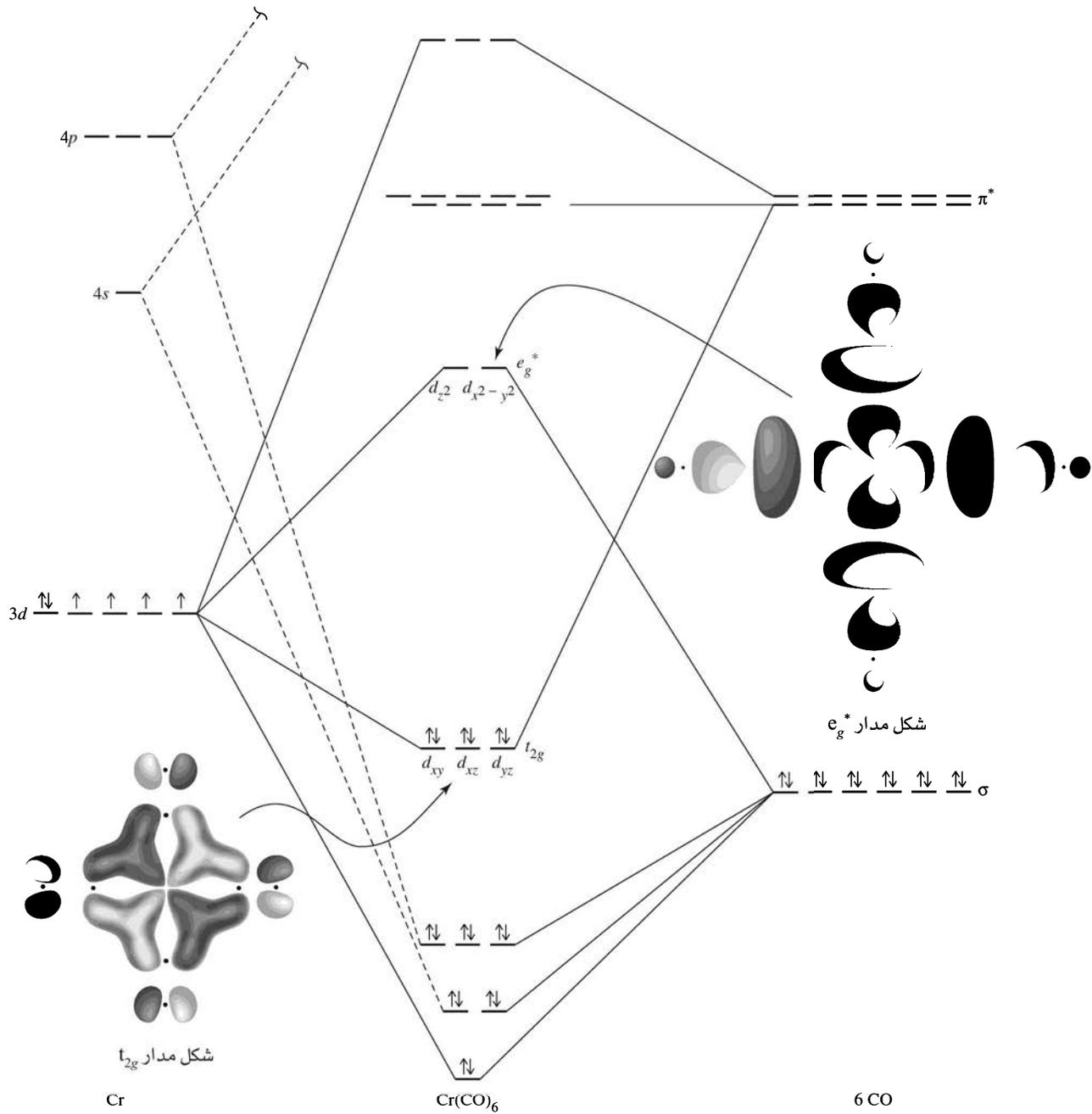
ما رمز الفلز الانتقالي في السلسلة الأولى (3d) للعينات ذات 18 إلكترونًا التالية؟



13-3-2 لماذا 18 إلكترونًا؟

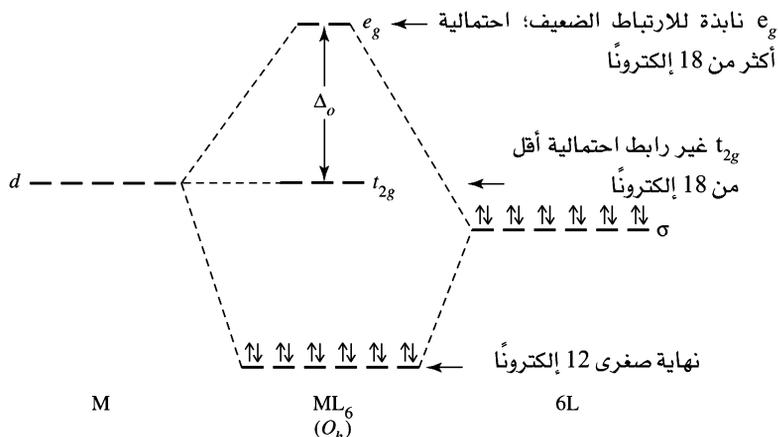
يمكن عمل فكرة مبسطة جدًا للأهمية الخاصة لقاعدة 18 إلكترونًا، وذلك بالمقارنة مع قاعدة الثمانية في كيمياء المجموعة الرئيسية، وإذا كانت الثمانية تمثل الترتيب الإلكتروني لمدار التكافؤ (s^2p^6)، فإن العدد 18 يمثل مدارات التكافؤ للعنصر الانتقالي ($s^2p^6d^{10}$). وهذه المقارنة طريقة مفيدة لربط علاقة الترتيب الإلكتروني مع فكرة إلكترونات مدارات التكافؤ للذرات، ولكنها لا تقدم تفسيرًا لشذوذ كثير من المعقدات عن قاعدة 18 إلكترونًا. وعلى وجه الخصوص، فإن فكرة مدارات التكافؤ لا تميز بين أنواع الليجندات (مثلًا مانحة σ ، أو مستقبلة π)؛ وهذه الميزة لها اعتبارات في تحديد المعقدات التي تتفق مع القاعدة، والمعقدات التي تشذ عنها. يعدّ معقد $\text{Cr}(\text{CO})_6$ مثالاً جيدًا يتفق مع قاعدة 18 إلكترونًا. إن المدارات الجزيئية المهمة في هذا الجزيء هي التي تنتج بشكل رئيس من تفاعل مدارات d من Cr مع مدارات مانح σ (HOMO) ومستقبل π (LUMO) لليجندات CO الستة. الطاقة النسبية للمدارات الجزيئية الناتجة من هذه التأثيرات مبيّنة في الشكل 13-8.

وللكروم (0) 6 إلكترونات خارج لب الغاز الخامل. وتساهم كل CO بزوج من الإلكترونات لتعطي عددًا إلكترونيًا كليًا يساوي 18. وفي الرسم التخطيطي للمدارات الجزيئية، تظهر الـ 18 إلكترونًا كـ 12 σ إلكترونًا (إلكترونات σ لليجندات CO مستقرة عن طريق تفاعلها مع مدارات الفلز) و 6 f_{2g} إلكترونات. وسيتم إشغال مدارات e_g بإضافة إلكترون أو أكثر إلى $\text{Cr}(\text{CO})_6$ والتي هي نابذة للارتباط؛ والنتيجة هي عدم استقرار الجزيء. إن إزالة الإلكترونات من $\text{Cr}(\text{CO})_6$ سيفرغ مدارات f_{2g} ، والتي هي رابطة نتيجة قابلية استقبال π القوية لليجندات CO؛ ويميل عدم ثبات المعقد بسبب نقص الكثافة الإلكترونية في هذه المدارات، والنتيجة هي أن الترتيب الإلكتروني 18 لهذا الجزيء يجعله الأكثر ثباتًا.



الشكل 8-13 مستويات طاقة المدارات الجزيئية لـ Cr(CO)_6 . (نقل بإذن من G. O. Spessard and G. L. Miessler, Organometallic Chemistry, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 1997, pp. 53-54, Figs. 3-2 and 3-3.)

وباعتبار الجزيئات ذات التناسق 6 لثمانى الأوجه، يمكن تسليط الضوء على ما يمكن توقعه من القاعدة 18 إلكتروناً بأن تكون الأكثر صحة.



الشكل 9-13 استثناءات لقاعدة 18 إلكترونًا.

يتوافق $\text{Cr}(\text{CO})_6$ مع القاعدة بسبب عاملين هما: أ- قدرة CO على منح σ القوي الذي يرفع طاقة مداري e_g ، ويصنع منها مدارات نايدة للارتباط (ورفعاً طاقة الإلكترونات في حالة الزيادة عن 18)؛ ب- قدرة CO على استقبال π القوية حيث يخفض طاقة مدارات t_{2g} ، ويصنع منها مدارات ربط (وتقلل طاقات الإلكترونات ذات الأعداد 13-18). الليجندات التي هي مانحة σ قوية ومستقبلة π قوية ستكون هي الأكثر فاعلية في تمسكها بقاعدة 18 إلكترونًا. وهناك ليجندات أخرى متضمنة بعض الليجندات العضوية، وليس لها هذه المميزات. ونتيجة لذلك يمكن لهذه المركبات أن تتوافق مع القاعدة أولاً.

ويمكن ملاحظة أمثلة على الاستثناءات. $[\text{Zn}(\text{en})_3]^{2+}$ صنف له 22 إلكترونًا؛ له مدارات t_{2g} ، و e_g وكلاهما مملوء. ومع أن en (إثيلين ديامين) مستقبِل σ قوي، إلا أنها ليست مانحةً قويًا مثل CO. ونتيجة لذلك فإن الإلكترونات في مداري e_g ليست نايدة للارتباط بدرجة كافية لتقلل ثبات المعقد. وتكون أصناف 22 إلكترونًا التي لديها 4 إلكترونات في e_g ثابتة. في حين يكون TiF_6^{2-} مثلاً على أصناف 12 إلكترونًا. وفي هذه الحالة، فإن ليجانيد الفلوريد هي مانحة لكل من π ، و σ . إن قدرة F^- على منح π تقلل ثبات مدارات t_{2g} في المعقد، وتجعلها نايدة للارتباط بصورة قليلة. ولصنف TiF_6^{2-} 12 إلكترونًا في مدارات σ الرابطة ولا توجد إلكترونات في مدارات t_{2g} ، و e_g نايدة للارتباط. وهذه الأمثلة على الاستثناءات لقاعدة 18 إلكترونًا موضحة تخطيطياً في الشكل 13-9⁽¹³⁾.

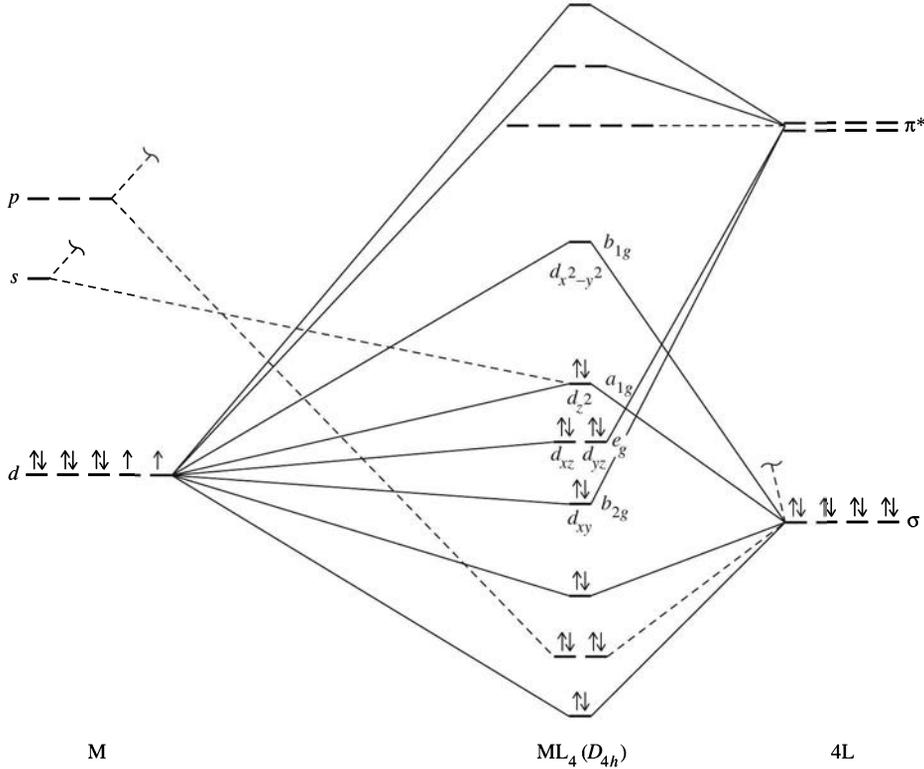
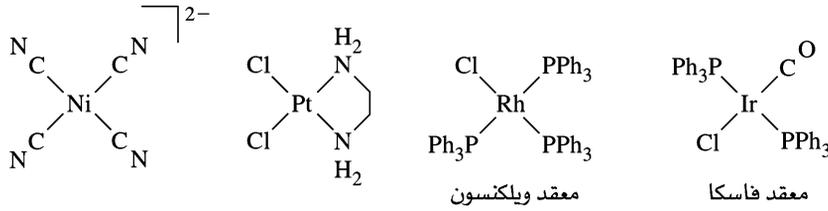
ويمكن مناقشة معقدات أشكال أخرى بالطريقة نفسها. وفي معظم الحالات-ليس جميعها-فإن هناك معقدات ذات ترتيب إلكتروني 18 لها ثبات خاص لوجود ليجندات وخاصة مستقبلة π قوية. وهذه الحالات تحتوي أمثلة على الشكل الثنائي الهرم الثلاثي (مثل $\text{Fe}(\text{CO})_5$) والشكل رباعي الأوجه (مثل $\text{Ni}(\text{CO})_4$). ويكون الشكل المربع-المستوي أكثر الاستثناءات شيوعاً؛ حيث يمكن لترتيب 16 إلكترونًا أن يكون الأكثر ثباتاً وخصوصاً في معقدات الفلزات d^8 .

3-3-13 معقدات المربع المستوي

أمثلة على معقدات المربع المستوي متضمنة d^8 ، ومعقدات 16 إلكترونًا موضحة في الشكل 13-10. ولكي نفهم لماذا تكون معقدات المربع-المستوي 16 إلكترونًا ثابتة بشكل خاص، علينا أن نتحقق المدارات الجزيئية لجزيء المربع المستوي ذات الصيغة ML_4 . (L = ليجانيد تتصرف بوصفها مانح σ ومستقبِل π معاً) وهو موضح في الشكل 13-11⁽¹⁴⁾.

¹³P. R. Mitchell and R. V. Parish, J. Chem. Ed., 1969, 46, 311.

¹⁴ يبين الشكل 10 - 15 مخطط أكثر اكتمالاً



في هذا الرسم التخطيطي، تُنتج المدارات الجزيئية الأربعة ذات الطاقة الدنيا من تأثير الربط بين ليجندات مدارات مانحة σ ومدارات $p_y, p_x, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ للفلز. وتكون هذه المدارات الجزيئية مملوءة بـ 8 إلكترونات من الليجاند. المدارات الأربعة التالية تكون: رابطة قليلة، أو غير رابطة، أو نابذة للارتباط قليلاً (وهي مشتقة بشكل رئيس من مدارات $d_{z^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$ للفلز)¹⁵. وكحد أقصى تملأ هذه المدارات بـ 8 إلكترونات من الفلز¹⁶. قد تملأ إلكترونات إضافية مداراً مشتقاً من تأثير مدار نابذ للارتباط $d_{x^2-y^2}$ للفلز مع مدارات الليجندات المانحة σ (ويكون المدار $d_{x^2-y^2}$ في اتجاه الليجندات؛ ولذلك يكون التفاعل نابذ للارتباط هو الأقوى). وتبعاً لذلك فإن لمعدّات المربع-المستوي لليجندات التي لها خاصيتها مانح σ ، ومستقبل π ، ترتيب 16 إلكترونات الأكثر ثباتاً من ترتيب 18 إلكترونات. وأيضاً يمكن أن تكون معقدات المربع-المستوي 16 إلكترونات قادرة على استقبال ليجاند أو ليجاندين عند

¹⁵ مدار d_{z^2} تماثل A_{1g} ، يتفاعل مع مجموعة مدارات A_{1g} . وإذا كان هذا هو مدار الفلز الذي له هذا التماثل، فسيكون المدار الجزيئي d_{z^2} نابذ للارتباط في الشكل 13 - 11. ولذلك فإن مدار الفلز s ثاني أعلى طاقة، إلى جانب أن له تماثل A_{1g} وكلما زادت درجة مشاركة هذا المدار نقصت طاقة المدار الجزيئي.
¹⁶ تعتمد الطاقة النسبية لهذه المدارات الأربعة جميعها على طبيعة الليجندات الخاصة، والفلزات المشتركة. وفي بعض الحالات، وكما هو مبين في الشكل 10 - 15، فإن قدرة الليجندات على منح π يمكن أن تسبب اختلافاً في ترتيب مستويات الطاقة عما هو مبين في الشكل 13 - 11.

مواقع التناسق الفارغة (على طول محور z)، ولذلك يصل إلى ترتيب 18 إلكترونًا. وكما سيبين في الفصل التالي، فإن هذا تفاعل شائع لمعدقات المربع-المستوي 16 إلكترونًا.

تمرين 3-13

أثبت أن المعقدات في الشكل 10-13 هي أصناف لها 16 إلكترونًا.

إن أصناف المربع-المستوي 16 إلكترونًا معروفة بشكل عام لفلزات d^8 ، وعلى وجه الخصوص للفلزات التي لها حالات تأكسد متعارفة (Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}) و $2+$ (Rh^+ , Ir^+) و $1+$. إضافة إلى أن الشكل المربع-المستوي أكثر شيوعًا لمعدقات الصنفين الثاني والثالث للفلزات الانتقالية من معدقات الصنف الأول. ولبعض معدقات المربع-المستوي سلوك حفزي مهم، ويُستخدم مثالان لمعددي مربع-مستوي d^8 كمحفزين وهما معقدًا ولكنسون وقياسكا المبيينين في الشكل 10-13.

4-13

الليجنادات في الكيمياء العضو معدنية

من المعروف أن مئات الليجنادات ترتبط مع ذرات الفلزات عن طريق الكربون. ويكون أول أكسيد الكربون عددًا كبيرًا جدًا من معدقات الفلزات التي يجب تناولها بشكل خاص بالتلازم مع عدة ليجنادات ثنائية الذرة مشابهة. كما تكون عدة جزيئات عضوية تحتوي على نظامي π الخطي أو الحلقي معدقات عضو معدنية كثيرة. وسيتم بحث المعدقات التي تحتوي على هذه الليجنادات لاحقًا، وذلك بعد مراجعة مختصرة لأنظمة π في الليجنادات نفسها. وهناك اهتمام خاص لنوعين من المركبات العضو معدنية هما: أ- معدقات الكربين carbene التي تحتوي على روابط فلز-كربون الثنائية. ب- معدقات كرباين carbyne التي تحتوي على روابط فلز-كربون الثلاثية.

1-4-13 معدقات كربونيل (CO)

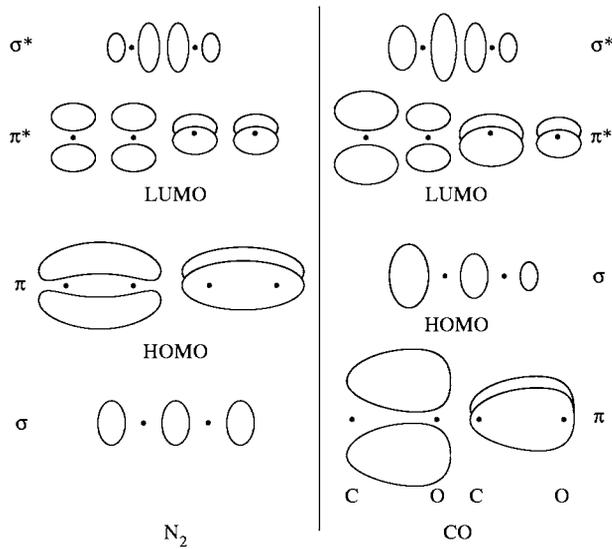
يعد أول أكسيد الكربون من أكثر الليجنادات شيوعًا في الكيمياء العضو معدنية. وتخدم كليجاندر حرة في مركبات ثنائية تحتوي الكربونيل $Ni(CO)_4$ ، $W(CO)_6$ ، و $Fe_2(CO)_9$ وهذه المعدقات أكثر شيوعًا من خلال ضمها إلى ليجنادات أخرى عضوية وغير عضوية. ويمكن أن يتم ترابط CO مع فلز واحد، كما يمكن أن يجسر بين فلزين أو أكثر. وفي هذا الجزء سوف ننظر في الترابط بين الفلزات و CO، والتحضير، وبعض التفاعلات لمعدقات CO، إلى جانب أمثلة عن أنواع معدقات CO المختلفة.

الترابط

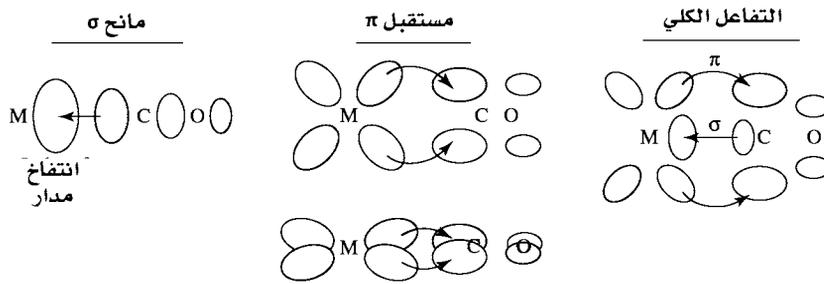
من المفيد أن نراجع ترابط CO، وصورة المدار الجزيئي له المبينة في الشكل 5-14، وهي شبيهة لـ N_2 . ورسومًا تخطيطيًا للمدارات الجزيئية المشتقة بشكل خاص من مدارات 2p الذرية لهذه الجزيئات المبينة في الشكل 12-13. هناك ميزتان مدارات CO الجزيئية جديرتان بالانتباه: الأولى: أن للمدار المملوء ذات الطاقة الأعلى (HOMO) أكبر انتفاخ على الكربون. وأنه من خلال هذا المدار الممتليء بزوج إلكترونات، هناك CO يؤدي وظيفة مانح σ ، ومانح كذلك كثافة إلكترونية بشكل مباشر باتجاه مدار الفلز المناسب (مثل مدار d غير الممتليء أو المهجن). ولأول أكسيد الكربون مدارا π^* فارغان (الأدنى غير الممتليء أو LUMO)؛ وهذه أيضًا لها انتفاخات أكبر على ذرة الكربون من الانتفاخات التي على ذرة الأكسجين.

ويمكن لذرة الفلز التي لها إلكترونات في مدار d ذات التماثل المناسب منح كثافة إلكترونية مدارات π^* . وأن هذا التأثير مانح σ ومستقبل π موضح في الشكل 13-13.

إن التأثير الكلي له طبيعة ثنائية؛ حيث يمكن لـ CO أن تمنح كثافة إلكترونية عن طريق مدار σ إلى ذرة الفلز. وكلما زادت الكثافة الإلكترونية على الفلز، زادت النشاطية بإمكانية إعادة الكثافة الإلكترونية مدارات π^* لـ CO. ويمكن أن يكون التأثير الصافي هو الترابط القوي بين الفلز و CO ولذلك وكما سيوضح لاحقًا، فإن هذا الترابط



الشكل 12-13 المدارات الجزيئية المختارة لـ N_2 و CO التفاعل الكلي مستقبل π مانح σ .



الشكل 13-13 تفاعلات σ و π بين CO وذرة الفلز انتفاخ مدار.

يعتمد على عوامل كثيرة متضمنة الشحنة على المعقد، وبيئة الليجاند للفلز.

تمرين 4-13

لـ N_2 مدارات جزيئية شبيهة إلى حد ما بالمدارات الجزيئية التي لـ CO كما هي مبينة في الشكل 12-13. هل تتوقع أن يكون N_2 أقوى أم أضعف مستقبل π من CO ؟

وإذا كانت صورة الترابط بين CO وذرات الفلز صحيحة، فيجب دعم ذلك بالدليل العملي. وهناك مصدران لهذا الدليل هما: أ- طيف الأشعة تحت الحمراء IR. ب- علم البلورية باستخدام أشعة X. في المصدر الأول، ينعكس التغيير في الترابط بين الكربون والأكسجين في اهتزازات شد $C-O$ التي لوحظت بواسطة IR. وكما في المركبات العضوية، فإن شد $C-O$ في المعقدات العضو معدنية غالباً ما يكون شديد الكثافة (يؤدي شد $C-O$ إلى تغير كبير في عزم ذي القطبين)، وغالباً ما تزود طاقته معلومات قيمة عن البناء الجزيئي. ولأول أكسيد الكربون الحر شد $C-O$ عند 2143 cm^{-1} . ومن جهة أخرى فإن $Cr(CO)_6$ له شد $C-O$ عند 2000 cm^{-1} . وقلة الطاقة في حالة الشد تعني

أن رابطة C—O هي أضعف في $\text{Cr}(\text{CO})_6$. وتتناسب الطاقة الضرورية لشد الرابطة مع $\sqrt{\frac{k}{\mu}}$ ، حيث k = ثابت القوة و μ = الكتلة المختزلة. وفي حالة كتلة ذرتي m_1 ، و m_2 فإن الكتلة المختزلة تعطى بالعلاقة:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

وكلما قويت الرابطة بين ذرتين ازداد ثابت القوة. ونتيجة لذلك ازدادت الطاقة الضرورية لشد الرابطة، ومن هنا تزداد طاقة الحزمة (ازداد عدد الموجة (cm^{-1}) ، wave number، في طيف الأشعة تحت الحمراء). وبالمثل كلما زادت كتلة الذرات المشتركة في الرابطة التي تنعكس في زيادة الكتلة المختزلة، قلت الطاقة الضرورية لشد الرابطة، وقلت طاقة الامتصاص في طيف الأشعة تحت الحمراء أيضاً.

وأنه يتوقع من كل من مانح σ (الذي يمنح الكثافة الإلكترونية من مدار الترابط على CO) ومستقبل π (الذي يضع كثافة إلكترونية في مدارات نابذة للارتباط في C—O) أن يضعف رابطة C—O، ويقلل من الطاقة الضرورية لشد تلك الرابطة.

ويقدم العلم البلوري لأشعة X دليلاً إضافياً. حيث قيست المسافة C—O، ووجد أنها 112.8 pm في أول أكسيد الكربون. إن إضعاف رابطة C—O من قبل العوامل الموضحة أعلاه يتوقع أن يسبب زيادة في هذه المسافة. وقد وجدت مثل هذه الزيادة في طول الرابطة في المعقدات التي تحتوي على CO، ومسافة C—O هي 115 pm تقريباً لعدة كربونيلات. ومع أن مثل هذه القياسات تقدم قياساً محددًا لأطوال الروابط، لذا فإن استخدام أطراف تحت الحمراء للحصول على معلومات عن قوة الروابط يعد أكثر ملاءمة بصورة عملية.

وكذلك تنعكس الشحنة في معقد الكربونيل على طيف الأشعة تحت الحمراء. ولخمس معقدات سداسي الكربونيل المتساوية إلكترونياً روابط شد C—O التالية (مقارنة مع $\nu(\text{CO}) = 2143 \text{ cm}^{-1}$ لـ CO الحر)¹⁷.

معقد	$\nu(\text{CO}), \text{cm}^{-1}$
$[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$	1748
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	1859
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	2000
$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	2100
$[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$	2204

ومن هذه الخمس $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$ ، الذي له فلز بأقل شحنة للنواة؛ ويعني ذلك أن للتيتانيوم أضعف قدرة على جذب الإلكترونات، وأقوى ميل لمنح عكسي للكثافة الإلكترونية إلى CO. وبطريقة أخرى، تزداد الشحنات الفعلية -2 في $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$ إلى +2 في $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2-}$. والتيتانيوم في $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$ ، له أعلى شحنة فعلية سالبة، وله أقوى ميل منح إلى CO. وهذا يؤدي إلى إشغال قوي لمدارات $\text{CO } \pi^*$ في $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$ وتقصان قوة رابطة C—O. وبشكل عام، كلما زادت الشحنة السالبة على أصناف العضو معدنية، زاد ميل الفلز لمنح الإلكترونات إلى مدارات π^* لـ CO. وتقصت طاقة اهتزازت عملية شد C—O.

تمرين 5-13

تنبأ أي المعقدات $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ ، أم $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ، أم $[\text{V}(\text{CO})_6]$ لها أقصر رابطة C—O.

¹⁷ويمكن أن تتأثر مواضع اهتزازات الشد C—O بتفاعلها مع المذيبات أو الأيونات المقابلة، كما يمكن أن تختلف أطراف المعاليل والمواد الصلبة قليلاً.

كيف يمكن لمعدنات كربونيل الكتيونية مثل $[Fe(CO)_6]^{2+}$ التي لها حزم شد C—O ذات طاقة أعلى من تلك التي لـ CO الحر؟ يمكن أن نقول بأن مثل هذه المعدنات ذات الليجاند CO ليس لها قابلية استقبال- π ، وأن HOMO لـ CO، وهو مدار σ الذي هو نابذ للإرتباط قليلا وذلك بالنسبة لرابطة C—O، سيعمل كمانح للفلز. وإذا عمل هذا المدار كمانح، فإنه سيقبل إشغال الـ HOMO وتبعاً لذلك تقوى رابطة C—O. لذا، بينت الحسابات-على الأغلب- أن المنح من HOMO إلى الفلز في المعدنات الكتيونية هو مهم إذا ما قورن بتأثير الاستقطاب الذي سببه كتيون الفلز¹⁸. وفي CO الحر، تستقطب الإلكترونات باتجاه الأكسجين الأكثر كهروسالبية. فعلى سبيل المثال، تتمركز الإلكترونات في مدارات π والأقرب إلى ذرة الأكسجين منها إلى ذرة الكربون. ويميل وجود كتيون الفلز الانتقالي إلى تقليل الاستقطاب في رابطة C—O عن طريق جذب إلكترونات الترابط:

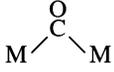
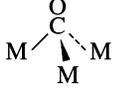


ونتيجة لذلك فإن إلكترونات المعقد ذي الشحنة الموجبة غالباً تشترك بالتساوي بين الكربون والأكسجين، مما يؤدي إلى رابطة أقوى، وطاقة شد C—O أعلى.

حالات التجسيرية CO

على الرغم من أن CO توجد كليجاند طرفية مرتبطة بذرة الفلز عادة، إلا أنها معروفة في حالات كثيرة بحيث تكون جسراً بين فلزين أو أكثر. والكثير من حالات التجسير هذه معروفة، وأكثرها شيوعاً مبيّنة في الجدول 13-2.

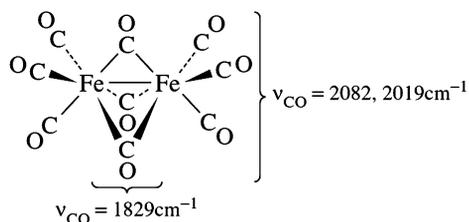
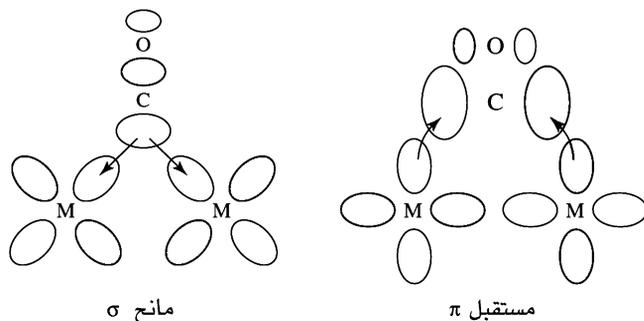
الجدول 13-2 حالات CO التجسيرية

المدى التقريبي $\nu(\text{CO})$ ل	نوع CO
2143	CO حرة
1850–2120	M—CO طرفية
1700–1860	CO— μ_2 متماثل
	
1600–1700	CO— μ_3 متماثل
	

ملاحظة: ^a تجسير غير متماثل μ_2 -CO و μ_3 -CO هي أيضاً معروفة.

لحالة التجسير علاقة قوية مع موضع حزم شد C—O. وفي الحالات التي تجسّر CO بين ذرتي فلز، تساهمات بالكثافة الإلكترونية في مدارات π^* لـ CO تضعف رابطة C—O، وتقلل طاقة الشد. وتبعاً لذلك فإن شد C—O ثنائية التجسير ذا طاقة أقل كثيراً من ليجندات CO الطرفية. ومثال على ذلك موضع في الشكل 13-14. وتفاعل ثلاث ذرات من الفلز مع CO ثلاثية التجسير يضعف كذلك رابطة C—O. ولا تزال حزمة تحت

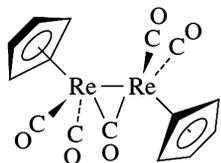
¹⁸A. S. Goldman and K. Krogh-Jespersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 12159.



الشكل 14-13 تجسير CO.

الحمراء لشد C—O أقل من حالة ثنائية التجسير. (وللمقارنة، يكون شد الكربونيل في الجزيئات العضوية عادة في المدى $1700-1850 \text{ cm}^{-1}$).

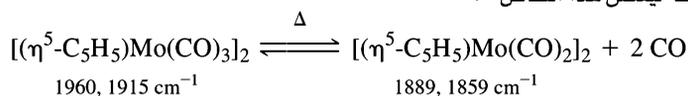
وتعد ليجندات الكربونيل الطرفية والتجسيرية مانحة إلكترونين عادة. وتشارك الإلكترونات المانحة مع ذرات الفلز في الحالات التجسيرية. فعلى سبيل المثال، في المعقد.



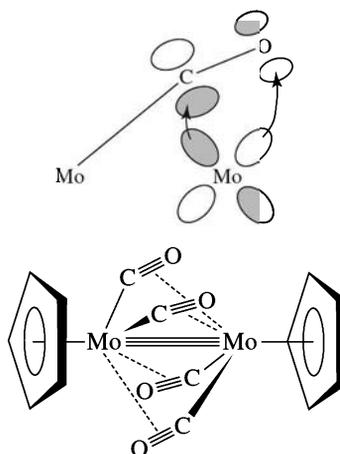
فإن CO التجسيرية هي مانحة إلكترونين للكل، كما تمنح إلكترونًا واحدًا لكل معقد. وعدّ إلكترونات كل ذرة Re بحسب الطريقة ب هي:

Re	$7 e^{-}$
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$	$5 e^{-}$
2 CO (terminal)	$4 e^{-}$
$\frac{1}{2}(\mu_2\text{-CO})$	$1 e^{-}$
M—M bond	$1 e^{-}$
Total =	$18 e^{-}$

وهناك حالة مهمة بشكل خاص هي كربونيلات مجسرة وخطية كما في $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ فعندما تسخن $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ ينطلق بعض من أول أكسيد الكربون؛ ويتفاعل الناتج $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ مع CO بسرعة ليعكس هذا التفاعل¹⁹:



¹⁹D. S. Ginley and M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 3533; R. J. Klingler, W. Butler, and M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 3535.



الشكل 13-15 تجسير
CO في $[\eta^5-C_5H_5]_2Mo(CO)_2$.

ويكون التفاعل مصحوباً بتغيرات في طيف الأشعة تحت الحمراء في منطقة CO، كما هو مذكور أعلاه، وكذلك تقصر مسافة الرابطة Mo—Mo بحوالي 100 pm متفقة مع الزيادة في مرتبة الرابطة فلز-فلز من 1 إلى 3. ولقد افترض قديماً بأنه يمكن لليجاندا CO "الخطية" أن تمنح بعض الكثافة الإلكترونية من مدارات π إلى الفلز المجاور، وتشير الحسابات اللاحقة بأن تأثيرات مهمة أكثر وهي منح من مدار الفلز d إلى مدار π^* لـ CO موضحة في الشكل 13-15²⁰. ويضعف مثل هذا المنح رابطة C—O في الليجاندا، وتنتج عنه مشاهدة الإزاحة إلى طاقات أقل في حزم شد C—O.

وهناك معلومات إضافية عن أطيف تحت الحمراء لمعقدات الكربونيل متضمنة في الجزء 7-13 في نهاية هذا الفصل.

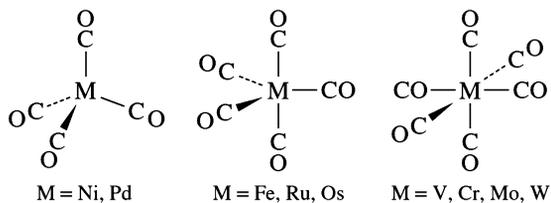
معقدات ثنائية الكربونيل

هناك العديد من معقدات ثنائية الكربونيل المحتوية فقط على ذرات الفلز وجزئيات CO. بعض هذه المعقدات موضح في الشكل 13-16. تطبق معظم هذه المركبات قاعدة 18 إلكترونًا. باستثناء المركبين العنقوديين $Co_2(CO)_8$ و $Rh_2(CO)_4$ ويكون من الضروري إجراء تحليل مفصل آخر للترابط في المركبات العنقودية لبيان عدد الإلكترونات في هذه المركبات العنقودية. وسوف يُبحث في الفصل 15. $V(CO)_6$ ذو 17 إلكترونًا وهو أحد ثنائي الكربونيلات الذي لا يطبق هذه القاعدة. وهذا المعقد هو أحد الحالات القليلة؛ لأن الليجاندا المستقبلة للإلكترونات π القوية لا تتجح بحصولها على ترتيب 18 إلكترونًا. وفي $V(CO)_6$ ، فإن الفانديوم صغير جدًا لا يسمح بموقع تناسق سابع؛ ولذلك ليس من الممكن وجود دايمر (ثنائي) فلز-فلز ليعطي ترتيب 18 إلكترونًا. ولذلك يختزل $V(CO)_6$ إلى $[V(CO)_6]^-$ بسهولة وهو المعقد ذو 18 إلكترونًا والمدروس جيدًا.

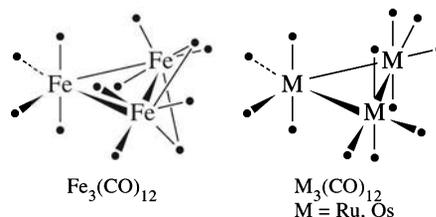
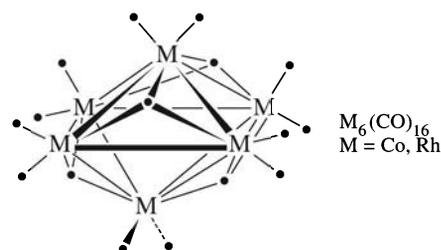
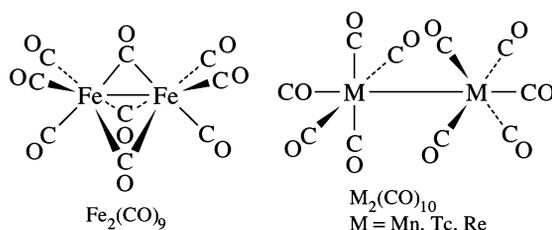
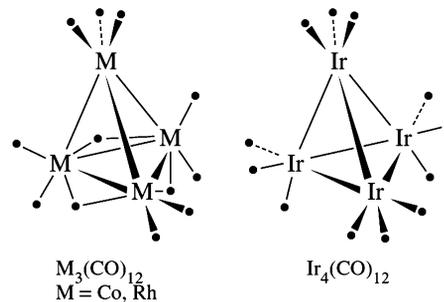
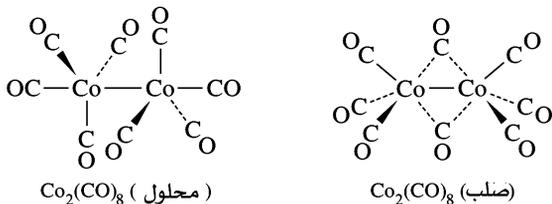
تمرين 6-13

طبق قاعدة 18 إلكترونًا على خمسة من معقدات ثنائية الكربونيلات (ما عدا $V(CO)_6$ و $Co_2(CO)_8$ و $Rh_2(CO)_4$) الموضحة في الشكل 13-16.

²⁰A. L. Sargent and M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 1563, and references therein.

أحادية الذرة $[M(CO)_x]$ 

عديدة الفلز (Co ممثلة بـ • للتوضيح) متعدد الذرة

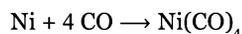
ثنائية الذرة $[(CO)_x]_2$ 

الشكل 13-16 معقدات ثنائية الكربونيل.

إن الميزة المهمة لبناءات معقدات ثنائية الكربونيل هي في ميل CO لتجسير الفلزات الانتقالية، والذي يقل كلما نزلنا في الجدول الدوري. وعلى سبيل المثال، في $Fe_2(CO)_9$ هنالك ثلاث كربونيلات مجسرة، ولكن في $Ru_2(CO)_9$ و $Os_2(CO)_9$ هنالك كربونيلان، واحد منهما للتجسير. والتفسير الممكن هو أن مدارات CO التجسيرية تكون أقل قدرة على التفاعل بشكل نشط مع ذرات الفلزات الانتقالية كلما ازداد حجم الفلزات.

ويمكن تحضير معقدات ثنائية الكربونيل بعدة طرق. أما الطرق الأكثر شيوعاً فهي:

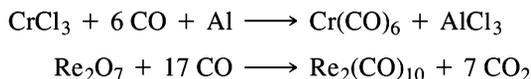
(1) التفاعل المباشر للفلزات الانتقالية مع CO. وأسهل هذه التفاعلات هي التي تتضمن النيكل؛ لأنه يتفاعل مع CO عند درجة حرارة الغرفة و 1 جوي:



$Ni(CO)_4$ سائل متطاير وسام جداً، ويجب التعامل معه بحذر شديد، حيث تم التوصل إلى ذلك عن طريق دراسة قام بها موند Mond لتفاعل CO مع الصمامات المصنوعة من النيكل²¹. وبما أنه يمكن عكس التفاعل عند درجات الحرارة العالية، فإن ازدواج التفاعلين الأمامي والخلفي يستخدم تجارياً في عملية موند لتحضير نيكل نقي من خاماته. ويمكن الحصول على معقدات ثنائي كربونيلات أخرى من التفاعل المباشر بين مسحوق الفلز مع CO، باستخدام درجات الحرارة المرتفعة والضغط العالي.

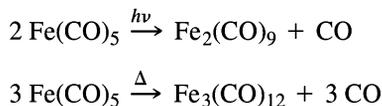
²¹L. Mond, *J. Chem. Soc.*, 1890, 57, 749.

(2) إضافة الكربونيل مع الاختزال: حيث يختزل مركب الفلز في وجود CO وعامل مختزل. ومثال ذلك ما يلي:

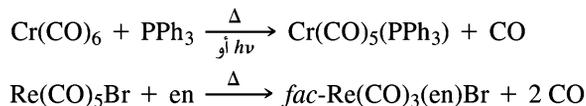


(تعمل CO عاملاً مختزلاً في التفاعل الثنائي؛ درجة الحرارة العالية والضغط العالي ضروريان).

(3) التفاعل الحراري أو الكيميائي الضوئي لثنائي كربونيل أخرى، ومثال ذلك ما يلي: ويُشار إلى أن تحلل CO لمعدنات الكربونيل هو أكثر التفاعلات شيوعاً. وهذا التفاعل يمكن البدء به حرارياً



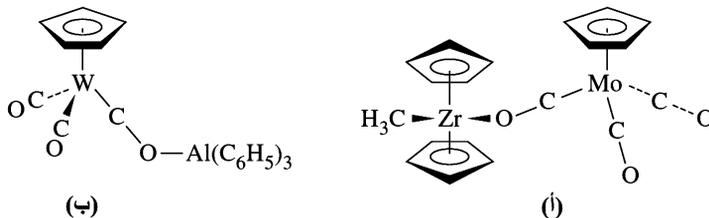
أو عن طريق امتصاص الضوء فوق البنفسجي، ويتميز بفقد CO من معقد 18 إلكترونياً ليعطي مادة غير ثابتة ذات 16 إلكترونياً، والتي يمكن أن تتفاعل بطرق عدّة، معتمدة على طبيعة المعقد وبيئته. والتفاعل الشائع هو إحلال CO المفقود بليجانداً أخرى لتكون أصناف 18 إلكترونياً جديدة كنتاج. ومثال ذلك ما يلي:



ولذلك فإن هذا النوع من التفاعل يقدم طريقة تستخدم معقدات CO مادةً أوليةً لتحضير عدة معقدات للليجانداً أخرى. وسيتم بحث أوجه إضافية لتفاعلات تحلل CO في الفصل 14.

كربونيلات مرتبطة بالأكسجين

تعد مناقشة Co كليجانداً جزءاً متمماً لهذا الفصل، حيث يمكن الارتباط أحياناً عن طريق الأكسجين أو الكربون. وقد لوحظت هذه الظاهرة لأول مرة في قدرة أكسجين لمعدن فلز-كربونيل على العمل بوصفه مانحاً في اتجاه أحماض لويس مثل AlCl_3 ، أو كجسر بين فلزين. وهناك أمثلة كثيرة معروفة الآن حيث ترتبط CO من خلال الأكسجين إلى ذرات الفلزات الانتقالية بترتيب فلز—O—C—منحن، وينتج من التصاق حمضي لويس مع الأكسجين ضعف رابطة C—O واستطالتها، وكذلك إزاحة اهتزاز شد C—O إلى طاقة أقل في منطقة تحت الحمراء. وعادة ما تكون هذه الإزاحة في المدى $100\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$. هناك أمثلة على كربونيلات مرتبطة من خلال الأكسجين (تسمى آيسوكربونيل أحياناً) موضحة في الشكل 13-17. ولقد درست الخواص الفيزيائية والكيميائية للكربونيلات المرتبطة بالأكسجين²².



الشكل 13-17. كربونيلات ليجانداً عن طريق الأكسجين.

2-4-13 ليجنادات شبيهة لـ CO

هناك ليجنادات ثنائية الذرة لا بد من تناولها باختصار؛ فعلى سبيل المثال، ليجاندي CS (ثيوكربونيل) و CSe (سيلينو كربونيل) المهمتان، وذلك من أجل المقارنة مع CO. وفي معظم الحالات يكون تحضير معقدي CS و CSe عادة أكثر صعوبة من تحضير معقدات CO الشبيهة؛ لأن CS و CSe لا يوجدان بوصفها جزيئين ثابتين حرين، ولهذا فهما لا يوفران مصدرًا جاهزًا للجاندين²³. لذا فهناك عدد صغير نسبيًا مثل هذه المعقدات، ويجب ألا ينظر لهذا بوصفه دليلًا على ثباتها. ومعقدات ثيوكربونيل كذلك مهمة كونها متوسطات محتملة في بعض تفاعلات انتقال الكبريت في عملية إزالته من الوقود الطبيعي. وفي السنوات الأخيرة تقدمت كيمياء المعقدات المحتوية على هذه الليجنادات بسرعة كبيرة مثل ابتكار طرق لتحضيرها.

إن طرق الترابط في كل من CS و CSe تشبه طرق ترابط CO، وذلك أنهما تتصرفان بوصفهما مانح σ ومستقبل π ويمكن أن ترتبطا مع الفلزات بطريقتين؛ طرفية وتجزيرية. ومن بين هاتين الليجاندين، فإن CS قد درست عن قرب أكثر. وهي أقوى بوصفها مانح σ ومستقبل π من CO²⁴.

وهناك ليجنادات شائعة وعديدة أخرى متساوية إلكترونيًا مع CO، وليس متسفرًا أنها تتفق مع CO من حيث البناء والكيمياء. ومثال ذلك: CN^- و N_2 . وقد عرفت معقدات CN^- لفترة أطول من معقدات CO. فعلى سبيل المثال، فإن المعقدات الزرقاء (أزرق بروسى وأزرق تيرنيل) التي تحتوي على أيون $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ قد استخدمت أصبغًا في الدهانات والأحبار لمدة 300 سنة تقريبًا. ويعدّ السيانيد أقوى بوصفه مانح σ ، ولكنه أضعف بوصفه مستقبل π من CO تقريبًا؛ كما أنه أقرب لـ CO في السلسلة الطيفية الكيميائية. وعلى نقيض معظم الليجنادات العضوية التي ترتبط مع الفلز في حالات التأكسد الفعلية المنخفضة، فإن السيانيد يرتبط بسرعة مع الفلزات ذات حالات التأكسد العالية. ومانح σ جيد، يتفاعل CN^- بقوة مع أيونات الفلز الموجبة الشحنة؛ ومستقبل π أضعف من CO (بسبب وجود الشحنة السالبة على CN^-)، إضافة إلى أن السيانيد غير قادر على تثبيت الفلز في حالات التأكسد المنخفضة. ولذلك فغالبًا ما درست مركباته في سياق كيمياء التاسق الكلاسيكية، وليس في الكيمياء العضو معدنية.

إن الاكتشاف الحديث بأن أنزيمات هيدروجينيز التي تحتوي على CO و CN^- المرتبطتين بالحديد قد حفز الاهتمام في المعقدات المحتوية لكلا الليجاندين. ومن الملاحظ أن هناك معقدين للحديد فقط يحتويان على كل من CO و CN^- وذرة حديد واحدة؛ الأول: $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{CN})_5]^{3-}$ (نشر عام 1887) والثاني: $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CN})]^-$ (نشر عام 1974)، حيث كانا معروفين قبل عام 2001. في حين رسم المشكلان *cis*- و *trans*- $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{2-}$ و $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]^-$ حديثًا بطرق بسيطة. كما يمكن تحضير اثنين من المعقدات المختلطة الليجنادات باستخدام $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ كمادة أولية²⁵:



ويمكن تحضير $\text{trans-}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{2-}$ بسهولة، من خلال إضافة السيانيد إلى محلول FeCl_2 تحت ضغط جوي من غاز CO²⁶:



وشائي النيتروجين أضعف كمانح وكمستقبل من CO. لذا فإن معقدات N_2 مهمة جدًا خصوصًا بوصفها مواد وسيطة محتملة في التفاعلات التي تحفز العمليات الطبيعية لتثبيت النيتروجين.

²³E. J. Moltzen and K. J. Kabunde, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 391, provides a detailed review of CS chemistry. تزودك بمراجعة .

مفصلة للمركبات الكيميائية المعقدة
²⁴P. V. Broadhurst, *Polyhedron*, **1985**, 4, 1801.

²⁵J. Jiang and S. A. Koch, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 158.

²⁶J. Jiang and S. A. Koch *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 2629; T. B. Rauchfuss, S. M. Contakes, S. C. N. Hsu, M. A. Reynolds, and S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6933; S. M. Contakes, S. C. N. Hsu, t. b. Rauchfuss, and S. R. Wilson, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 1670.

معقدات NO

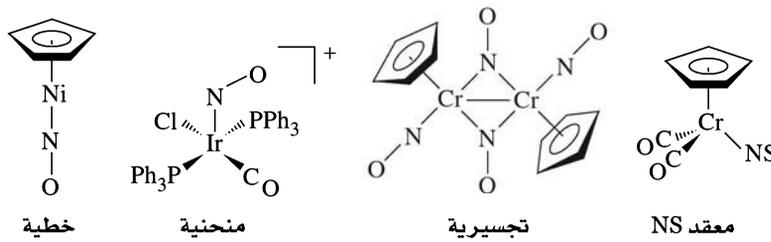
على الرغم من أن NO (نيتروسل) ليست ليجاند عضوية، إلا أنها تستحق البحث هنا؛ لأنها تشبه CO، في أن كلاً منهما مانح σ ومستقبل π ، وقد تعمل كذلك كليجاند طرفية أو تجسيرية؛ ويمكن الحصول على معلومات مفيدة عن مركباتها عن طريق تحليل أطياؤها تحت الحمراء. ولكنها تختلف عن CO، في أن NO الطرفية لها حالتا تناسق شائعة، خطية (مثل CO) ومنحنية. وهناك أمثلة على معقدات NO موضحة في الشكل 13-18.

وغالبًا ما توجد مشابهة فعلية بين حالات الترابط الخطي لكتنا الليجاندين. يعد أيون NO^+ متساويًا إلكترونيًا مع CO؛ ولذلك ففي ترابطه مع الفلزات، فإن NO خطية بحسب مخطط (أ) للعد الإلكتروني كـ NO^+ المانح إلكترونين. وبحسب طريقة الليجاند المتعادلة (ب)، تعد NO خطية وكمانح 3 إلكترونات (لها إلكترون واحد أكثر من CO المانح إلكترونين).

ويمكن اعتبار حالة NO التناسقية المنحنية ناتجًا فعليًا من وجود NO^- ، ويقترح الشكل المنحني تهجين sp^2 عند النيتروجين. وبحسب مخطط (أ) لعد الإلكترونات، تعد NO^- المنحنية المانح إلكترونين، وعن طريق نموذج الليجاند المتعادلة المانحة إلكترونًا. ومع أن طرق عد الإلكترونات في معقدات NO مفيدة، إلا أنها لا تصف كيفية ارتباط NO عادة بالفلزات. واستخدام NO^+ ، أو NO، أو NO^- لا يعني بالضرورة وجود درجات الخصائص الأيونية أو التساهمية في الليجاند NO. وهذه الأنواع هي وسيلة ملائمة وبسيطة لعد الإلكترونات.

وهناك معلومات مفيدة عن حالات ربط NO الخطية والمنحنية ملخصة في الشكل 13-19. كما توجد عدة معقدات تحتوي على كل حالة معروفة، وأمثلة معروفة أخرى حيث يوجد كل من الخطي والمنحني في المعقد نفسه. وعلى الرغم من أن التناسق الخطي عادة يعطي اهتزاز شد NO عند طاقة أعلى من حالة المنحني، إلا أن هناك تداخلًا كافيًا في مدى هذه الحزم؛ لأن أطيايف تحت الحمراء لا تكفي وحدها للتمييز بين الحالتين. وعلاوة على ذلك، فإن طريقة الرص في البلورات قد تحني رابطة O—N—الفلز بشكل كبير من 180° في حالة التناسق الخطي.

هناك مركب واحد معروف يحتوي على فلز وليجندات NO فقط هو، $\text{Cr}(\text{NO})_4$ ، وهو جزيء رباعي الأوجه ومتساو إلكترونيًا مع $\text{Ni}(\text{NO})_4$ ²⁷.



الشكل 13-18 أمثلة NO وNS.

	خطية	منحنية
M—N—O زاوية	$165^\circ - 180^\circ$	$119^\circ - 140^\circ$
ν (N-O) في الجزيئات المتعادلة	$1610 - 1830 \text{ cm}^{-1}$	$1520 - 1720 \text{ cm}^{-1}$
عدد الإلكترونات الممنوحة	2 (مثل NO^+)	2 (مثل NO^-)
	3 (متعادلة NO)	1 (متعادلة NO)

الشكل 13-19 حالات ترابط NO خطية ومنحنية.

²⁷ مركبات تحتوي فقط على ليجاند واحدة مثل NO في $\text{Cr}(\text{NO})_4$ و CO في $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ، وتدعى مركبات هوموليبتيك homoleptic.

هناك معقدات معروفة تحتوي على ليجندات نيتروسيل تجسيرية. وتعد الليجاندا المتعادلة التجسيرية مانحة 3 إلكترونات فعلياً. معقد NO واحد، هو أيون نيتروبروسيد، $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ ، المستخدم بشكل كبير كموسع للشرايين في علاج ارتفاع ضغط الدم. ويعزى سبب أثره العلاجي إلى قدرته على إطلاق ليجانده NO التي تساعد على توسيع الشرايين.

ومؤخراً حُصِرَ عدد كبير من المركبات التي تحتوي على ليجاند NS (ثيونيتروسيل) المتساوية إلكترونياً، أحدها مبين في الشكل 13-18. وقد بيّنت معلومات تحت الحمراء أن NS تعمل على NO في الحالات الخطية والمنحنية والتجسيرية. وبشكل عام فإن NS تشبه NO في قدرتها على التصرف كليجاندا مستقبلي π ؛ وتعتمد نسبة قابلية استقبال π لـ NO و NS على البيئة الإلكترونية للمركبات المدروسة²⁸.

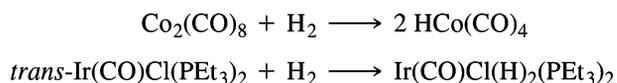
3-4-13 معقدات الهيدريد وثنائي الهيدروجين

إن ذرة الهيدروجين هي الأبسط من بين الليجنادات الممكنة جميعها؛ وبالمثل يكون H_2 أبسط الليجنادات الثنائية الذرة الممكنة. وليس مستغرباً إن وجدت هذه الليجنادات العنانية؛ نظراً لبساطتها الظاهرة وكنموذج لمخططات الترابط في المركبات التناسقية. وعلاوة على ذلك قامت كلتا الليجاندين بدور مهم في تطوير تطبيقات الكيمياء العضو معدنية لتحضير المركبات العضوية وخصوصاً العمليات الحفزية. ومع أن ذرة الهيدروجين (عادة تسمى ليجاند الهيدريد) قد عُرِفت كليجاندا مهمة منذ عدة سنوات، إلا أن أهمية ليجاند ثنائي الهيدروجين قد عُرِفت مؤخراً.

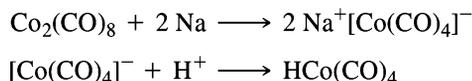
معقدات الهيدريد

تكوّن ذرات الهيدروجين روابط مع كل عنصر تقريباً. ومع ذلك فإننا سوف نعتبر المركبات التناسقية خصوصاً تلك التي تحتوي على H مرتبطة مع الفلزات الانتقالية²⁹. ولأن ذرة الهيدروجين تحوي مدار 1s فقط ذا الطاقة المناسبة للترابط، فيجب أن تؤثر الرابطة بين H والفلز الانتقالي بالضرورة في σ متضمنة مدارات الفلز s, p, و d (أو مدار هجين). وكليجاندا يمكن اعتبارها مانحاً إلكترونين في الهيدريد (H^- : طريقة أ) أو مانحاً إلكترونات واحداً متعادلاً (ذرة H، طريقة ب).

بعض معقدات الفلزات الانتقالية التي تحتوي على ليجاند الهيدريد فقط هي المعروفة، ومن هذه المعقدات التي لاقت الاهتمام أيون $[\text{ReH}_9]^{2-}$ الذي له عدد تناسق 9 (شكل 9-33)، وهو مثال كلاسيكي لمنشور ثلاثي ذي تيجان ثلاثة³⁰ - ونحن مهتمون بشكل رئيس بالمعقدات التي تحتوي على H وتتحد مع ليجندات أخرى. ويمكن تحضير مثل هذه المعقدات بطرق متنوعة. وربما يكون التحضير الأكثر شيوعاً من خلال تفاعل معقد الفلز الانتقالي مع H_2 . فمثلاً:



ويمكن تكوين معقدات كربونيل هيدريد عن طريق اختزال معقدات الكربونيل، متبوعاً بإضافة الحمضي، وعلى سبيل المثال:



وأن معظم أوجه الاهتمام بكيمياء هيدريد الفلز الانتقالي تنبع من العلاقة بين هذه الليجاندا وكيمياء ثنائي الهيدروجين H_2 السريعة التطور.

²⁸H. W. Roesky and K. K. Pandey, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1983**, 26, 337.

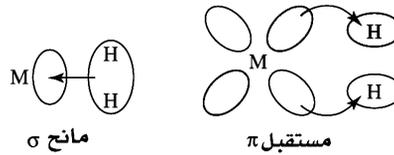
²⁹G. J. Kubas, *Comments Inorg. Chem.*, **1988**, 7, 17; R. H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 95; G. J. Kubas, *Acc. Chem. Res.*, **1988**, 21, 120.

³⁰S. C. Abrahams, A. P. Ginsberg, and K. Knox, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 558.

معقدات ثنائية الهيدروجين

ومع أن المعقدات التي تحتوي على جزيئات H_2 كليجاندا مع الفلزات الانتقالية قد اقترحت لسنوات عدة، إلا أنه لم يتم التشخيص البنائي لمعقد ثنائي الهيدروجين حتى عام 1984، وذلك عندما رسم كوباس ومساعدوه المركب $M(CO)_3(PR_3)_2(H_2)$ ($R; M = Mo, W$) سيكلوهكسيل، أيزوبروبيل³¹. وبعد ذلك شخصت عدة معقدات H_2 ، وقد طوّرت كيمياء هذه الليجاندا سريعاً³².

ويمكن وصف الترابط بين ثنائي الهيدروجين والفلز الانتقالي كما هو مبين في الشكل 13-20. ويمكن منح إلكترونات σ في H_2 إلى مدار فلز فارغ ومناسب (مثل مدار d أو مدار مهجن)، وقد يستقبل مدار الليجاندا σ^* الفارغ كثافة إلكترونية من مدار الفلز d الممتلئ. والنتيجة النهائية هي إضعاف رابطة $H-H$ ، وإطالتها إذا ما قورنت برابطة H_2 الحر. ومسافات $H-H$ النموذجية في المعقدات التي تحتوي على ثنائي الهيدروجين هي في المدى 82-90 pm، بالمقارنة مع 74.14 pm في H_2 الحر.



الشكل 13-20 الترابط في معقدات ثنائي الهيدروجين.

ويؤدي مخطط الترابط إلى تفرعات مهمة تميزه عن ليجندات مانح-مستقبل الأخرى مثل CO . وإذا كان الفلز غنياً بالإلكترونات ومانحاً بقوة إلى مدار $H_2 \sigma^*$ ، فإنه يمكن كسر رابطة $H-H$ لتعطي ذرتي H . ولذلك فإن البحث عن معقدات H_2 ثابتة قد تركز على الفلزات المانحة الضعيفة نسبياً مثل حالات التأكسد العالية، أو تلك المحاطة بليجندات تعمل مانح إلكترونات قوي. وعلى وجه الخصوص، يمكن لمستقبلات π مثل CO و NO أن تكون في تثبيت ليجاندا ثنائي الهيدروجين.

تمرين 13-7

اشرح لماذا $Mo(PMe_3)_3H_2$ هو ثنائي الهيدريد (يحتوي على ليجاندين H منفصلتين) في حين يحتوي $Mo(CO)_3(PR_3)_2(H_2)$ على ليجاندا ثنائي الهيدروجين ($Me =$ ميثيل، $R =$ أيزوبروبيل).

وقد اقترحت معقدات ثنائي الهيدروجين غالباً وسيطاً محتملاً في عدة تفاعلات للهيدروجين على مراكز الفلزات. وبعض هذه التفاعلات هي خطوات في عمليات محفزة لها اهتمامات تجارية مهمة. وكلما أصبحت هذه الليجاندا مفهومة بشكل تام، فإن تطبيقاتها الكيميائية على وشك أن تصبح في غاية الأهمية.

³¹G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Verganmini, and J. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 451.

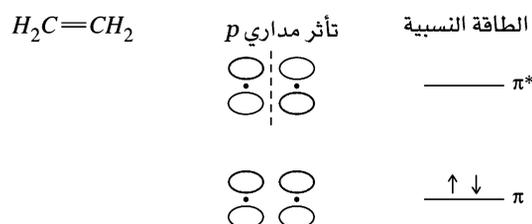
³²J. K. Burdett, O. Eisenstein, and S. A. Jackson, "Transition Metal Dihydrogen Complexes: Theoretical Studies," in A. Dedieu, ed., *Transition Metal Hydrides*, VCH, New York, 1992, pp. 149-184.

4-4-13 ليجنادات لها نظام π ممتد

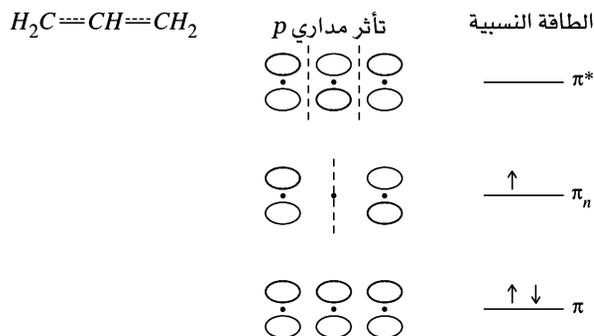
مع أنه من السهل وصف ارتباط ليجنادات مثل CO و PPh₃ مع الفلزات، إلا أن شرح الترابط بين الفلزات والليجنادات العضوية التي لها أنظمة π ممتدة يمكن أن يكون أكثر تعقيداً. فعلى سبيل المثال، كيف ترتبط حلقات C_5H_5 مع Fe في الفيروسين، وكيف يمكن أن ترتبط 1,3-butadiene مع الفلزات؟ ولكي نفهم الترابط بين الفلزات وأنظمة π ، علينا دراسة ترابط π في الليجنادات نفسها أولاً. وفي النقاش التالي سوف نبدأ بتوضيح الأنظمة الخطية ومن ثم الحلقية، وبعد ذلك سنأخذ بعين الاعتبار كيف يمكن أن ترتبط جزيئات تحتوي على مثل هذه الأنظمة مع الفلزات.

أنظمة π الخطية

الإثيلين الذي له رابطة π أحادية ناتجة عن تأثير مداري 2p على ذرتي الكربون هو أبسط مثال لجزيء عضوي له نظام π . وينتج تأثير مداري كل من p، مدارات π ؛ حيث أحدهما رابط والآخر نابذ للارتباط كما هو مبين:



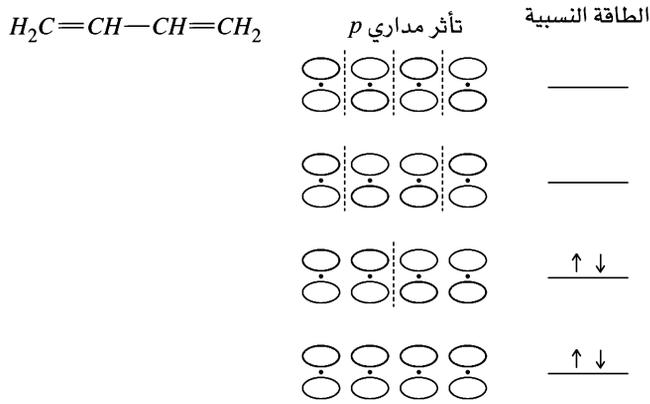
ولتأثر نابذ للارتباط سطح عقدي عمودي على المحور المار بالنواتين، بخلاف تأثير الرابط مثل الذي ليس له المستوى العقدي. والمثال الآخر هو نظام π ذو ثلاث ذرات، كالجذر الحر π -الليل، C_3H_5 . وفي هذه الحالة يمكن أخذ ثلاثة مدارات 2p، واحدة من كل من ذرات الكربون لتكون نظام π ، والتأثيرات المحتملة هي كما يلي:



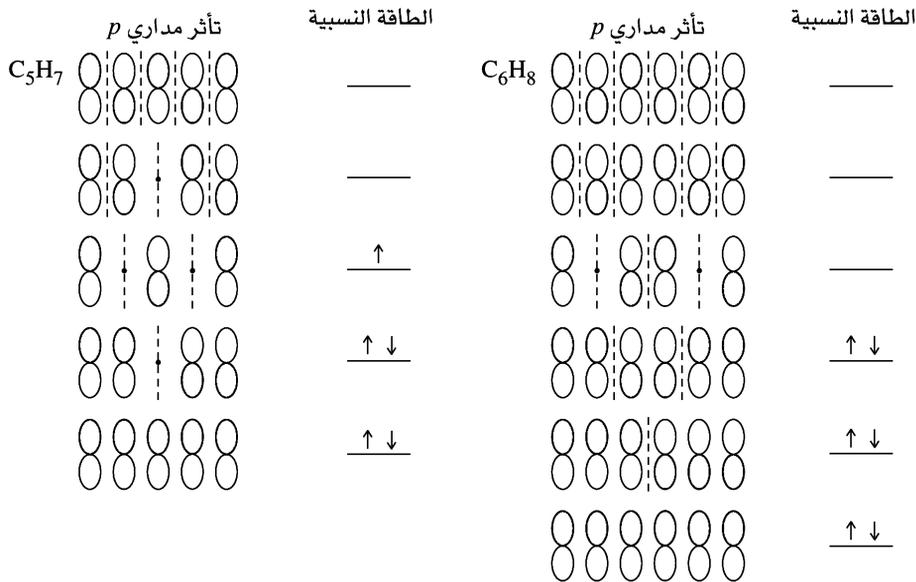
وللمدار الجزيئي π ذي الطاقة الدنيا لهذا النظام ثلاثة مدارات p متأثرة بشكل بناء لإعطاء مدار جزيئي رابط. أما المدار الأعلى في الطاقة فهو مدار غير رابط (π_n)، حيث يقطع المستوى العقدي الجزيء من خلال ذرة الكربون المركزية. وفي هذه الحالة لا يشترك المدار p على ذرة الكربون المركزية في المدار الجزيئي؛ ويمر المستوى العقدي من خلال المركز لمدار π ، ولذلك يلغيه من المشاركة في المدار الجزيئي. ويكون المدار π^* نابذ للارتباط هو الذي طاقته أعلى، حيث هنالك تأثير نابذ للارتباط بين مدارات p لكل زوج كربون متجاور.

ويزداد عدد العقد العمودية على سلسلة الكربون كلما اتجهنا من مدارات ذات طاقة قليلة إلى مدارات ذات طاقة أعلى؛ وعلى سبيل المثال، ففي نظام π الليل، يزداد عدد العقد من صفر إلى واحد إلى اثنين من مدار الطاقة الدنيا إلى مدار الطاقة الأعلى. ويظهر هذا التسلسل كذلك في الأمثلة التالية.

ولشرح هذه الخطوات نذكر المثال الآتي: يمكن وجود 1,3-Butadiene في شكلين: cis و trans. ولغرض الدراسة سوف نعامل كليهما كنظامين خطيين؛ والسلوك العقدي للمدارات الجزيئية هي نفسها في كل حالة نظام π الخطي لأربع ذرات. ويمكن أن تتأثر مدارات 2p لذرات الكربون في السلسلة بطرق أربعة. وللمدار الجزيئي ذات الطاقة الدنيا التأثيرات البناءة جميعها بين مدارات p المجاورة. وتزداد طاقة مدارات π الأخرى مع زيادة عدد العقد بين الذرات.



ويمكن الحصول على نماذج مشابهة لأنظمة π الأطول؛ وهناك مثالان آخريان في الشكل 13-21. وكما في الأمثلة الأخرى، فإن عدد المدارات الجزيئية π يساوي عدد ذرات الكربون في نظام π .

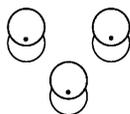


الشكل 13-21 مدارات π للأنظمة الخطية.

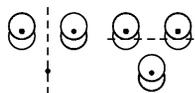
أنظمة π الحلقية

إن خطوات العمل للحصول على تمثيل وصفي لمدارات أنظمة π الحلقية للهيدروكربونات مشابهة للأنظمة الخطية الموضحة أعلاه. وأن أصغر حلقة هيدروكربون هي سيكلو- C_3H_3 . ويكون المدار الجزيئي π ذات الطاقة

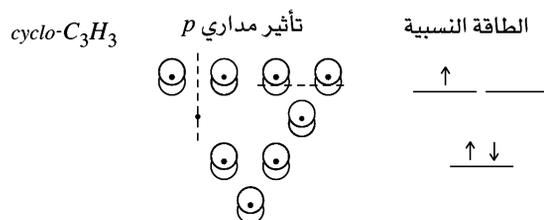
الدنيا لهذا النظام هو الناتج عن تأثيرات بنائه بين كل من مدارات 2p في الحلقة.



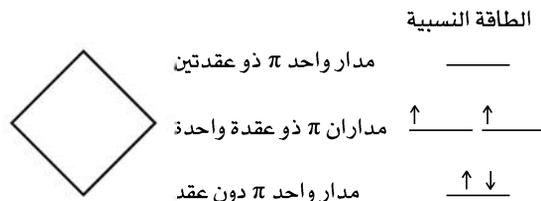
ولأن عدد المدارات الجزيئية يجب أن يساوي عدد المدارات الذرية المستخدمة، فإننا نحتاج إلى مدارين إضافيين. ولكل منهما سطح عقدي واحد، ويكونا متعامدين على سطح الجزيء، ومتقاطعين معه كذلك. كما يجب أن تكون عقدتا المدارين الجزيئيين متعامدتين مع بعضهما:



إن طاقة هذه المدارات الجزيئية هي نفسها؛ وتكون المدارات الجزيئية π التي لها عدد العقد نفسه في أنظمة الحلقة الهيدروكربونية لها الطاقة نفسها degenerate ديجنريت. ويمكن تلخيص الرسم التخطيطي للمدارات الجزيئية π لـ $\text{cyclo-C}_3\text{H}_3$ نفسها على النحو الآتي:

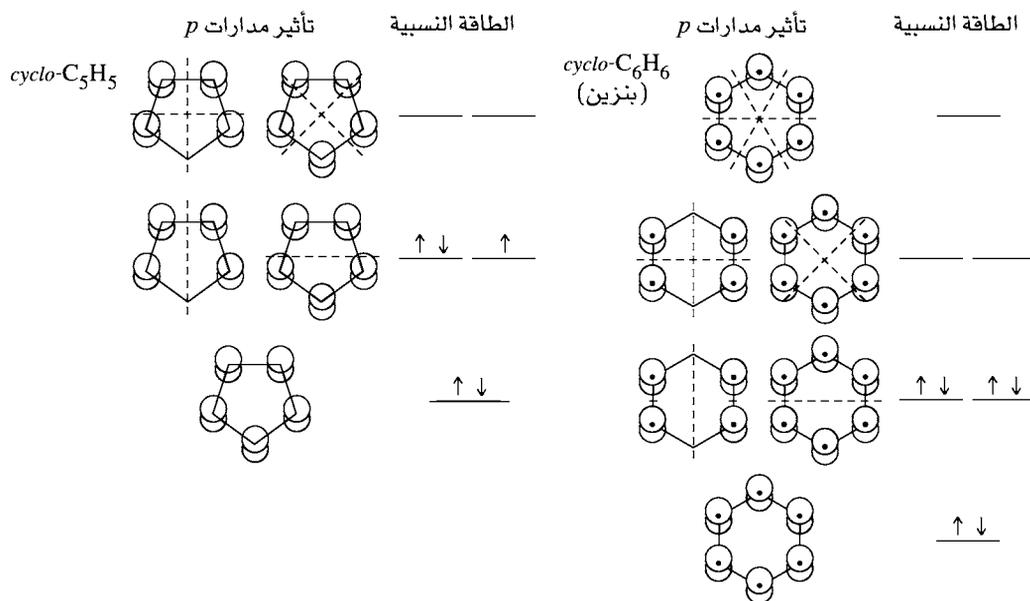


إن أبسط طريقة لتعيين تأثيرات مدارات p والطاقة النسبية لأنظمة π الحلقية التي هي مضلع منتظم هي عن طريق رسم المضلع بحيث يكون أحد رؤوسه إلى أسفل. وعندئذ، يمثل كل رأس طاقة نسبية للمدار الجزيئي. زد على ذلك، فإن عدد المستويات العقدية المتعامدة مع مستويات الجزيئات يزداد كلما سرنا باتجاه زيادة الطاقة، ويكون المدار السفلي بلا عقد، ولزوج المدارات التالي عقدة واحدة، وهكذا فعلى سبيل المثال، يتبأ هذا المخطط أن لنظام π الحلقية التالي، $\text{cyclo-C}_4\text{H}_4$ (سيكلو بيوتاديين) مدارات جزيئية كما يلي³³:



وسنحصل على نتائج مشابهة لأنظمة π الحلقية الأخرى. الشكل 13-22 يبين نظامين منها. وفي هذه المخططات، تكون المستويات العقدية مرتبة بشكل متماثل. فعلى سبيل المثال، في $\text{cyclo-C}_4\text{H}_4$ يقطع المداران الجزيئيان ذوا العقدة الواحدة الجزيء من خلال الجوانب المتقابلة؛ وتكون المستويات العقدية متعامدة بعضها مع بعض. كما أن هناك مستويات عقدية متعامدة للمدار ذي العقدتين لهذا الجزيء.

³³ يتوقع هذا النهج وجود راديكالين لكل سيكلوبيوتاديين (الكثرون واحد في مدار كل عقدة) وعلى الرغم من كون سيكلوبيوتاديين نفسها شديدة التفاعل (P. Reeves, T. Devon, and R. Pettit, *J. A.M. Chem. Soc.*, 1969, 91, 5890), معروفة إلا أنه قد تم فصلها في مصفوفة أرغون, 1973, 95, (O. L. Chapman, C. L. McIntosh, and J. Pacansky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 2746). A. Krantz, C. Y. Lin, and M. D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 2746).



الشكل 13-22 المدارات الجزيئية لأنظمة π الحلقية.

تبدو هذه الطريقة بسيطة جداً، ولكن السلوك العقدي والطاقات النسبية هي نفسها التي حصلنا عليها نتيجة حساب المدارات الجزيئية. وأعطيت طريقة الحصول على معادلات المدارات الجزيئية للهيدروكربون الحلقي C_nH_n ($n = 3$ إلى 8) من قبل العالم كوتن³⁴. ولم نبين خلال هذا البحث الأشكال الحقيقية للمدارات الجزيئية π ، ولكن بالأحرى مدارات p . ويكون السلوك العقدي لكلا المجموعتين (استخدمت مدارات π و p) متطابقاً وكافياً لبحث الترابط مع الفلزات التالية³⁵.

5-13

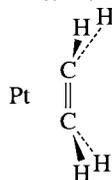
الترابط بين ذرات الفلز وأنظمة π العضوية

سنناقش الآن تأثيرات فلز-ليجاند المتضمنة مثل هذه الأنظمة. وسوف نبدأ بأبسط الأنظمة الخطية، الإثيلين، ونختتم بالمثال الكلاسيكي الفروسين.

1-5-13 أنظمة π الخطية

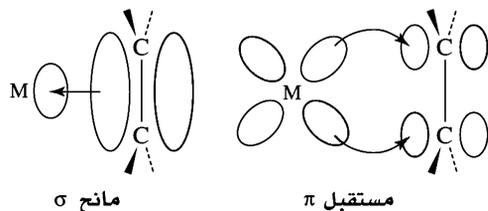
معقدات π -إثيلين.

هناك عدة معقدات تتضمن إثيلين، C_2H_4 ، كليجاند، مثل أنيون ملح زايس، $[Pt(\eta^2-C_2H_4)Cl_3]^-$ ، وهو أحد المعقدات العضو معدنية الأولية. هذه المعقدات بشكل عام تعما، كليجاند ترتبط جانبياً مع الفلز كما في الشكل التالي:



³⁴ F. A. Cotton. *Chemical Application of Group Theory*, 3rd ed., Wiley-Interscience, 1990, pp. 142-159.

³⁵ رسم تخطيطي لعدة مدارات جزيئية لأنظمة π خطية وحلقية يمكن إيجادها في
W. L. Jorgenson and L. Salem, *The Organic Chemist's Book of Orbitals*, Academic Press, New York, 1973.



الشكل 13-23 الترابط في معقدات إيثيلين.

ويكون الهيدروجين في معقدات الإيثيلين عادة منحنيًا إلى الخلف، وبعيدًا عن الفلز، كما هو مبين. ويمنح الإيثيلين كثافة إلكترونية إلى الفلز على هيئة σ ، مستخدمًا زوج إلكترونات الترابط π ، كما هو مبين في الشكل 13-23. وفي الوقت نفسه، يمكن أن تمنح الكثافة الإلكترونية خلفيًا إلى الليجاند على هيئة π من مدار الفلز d إلى مدار الليجاند π^* الفارغ. وهذا مثال آخر على تأثير الحافز المساعد لمانح σ ومستقبل π الذي نُوقش سابقًا مع الليجاند CO.

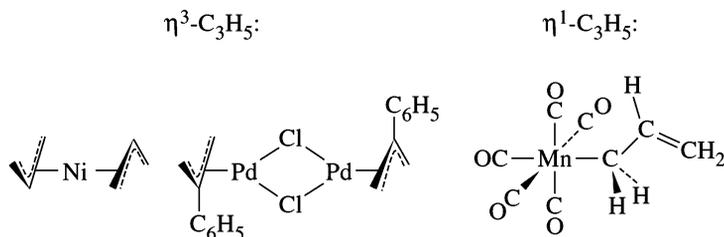
وإذا كانت صورة الترابط في الإيثيلين صحيحة، فيجب أن تكون متفقة مع مسافة C—C المقاسة. ومسافة C—C في ملح زايس هي 137.5 pm إذا ما قورنت بـ 133.7 pm في الإيثيلين الحر. ويمكن تفسير إطالة هذه الرابطة بأنها مجموع عاملين متضمنين في العامل المساعد لطبيعة مانح σ ومستقبل π لليجاند: يقلل منح كثافة إلكترونية إلى الفلز على هيئة σ من الكثافة الإلكترونية لترابط π في الليجاند، في حين يزيد من رابطة C—C. وزيادة على ذلك يقلل كذلك المنح-الخلفي للكثافة الإلكترونية من الفلز إلى مدار π^* لليجاند، وقوة الرابطة C—C عن طريق تعبئة مدار نابذ للارتباط. ويكون التأثير الصافي هو إضعاف الرابطة C—C وإطالتها في ليجاند C_2H_4 . إضافة لذلك تكون ذبذبات الاهتزاز للإيثيلين المتصل ذات طاقة أقل مما في الإيثيلين الحر. فعلى سبيل المثال، يكون شد C=C في أنيون ملح زايس عند 1516 cm^{-1} بالمقارنة بـ 1623 cm^{-1} في الإيثيلين الحر.

معقدات π الليل

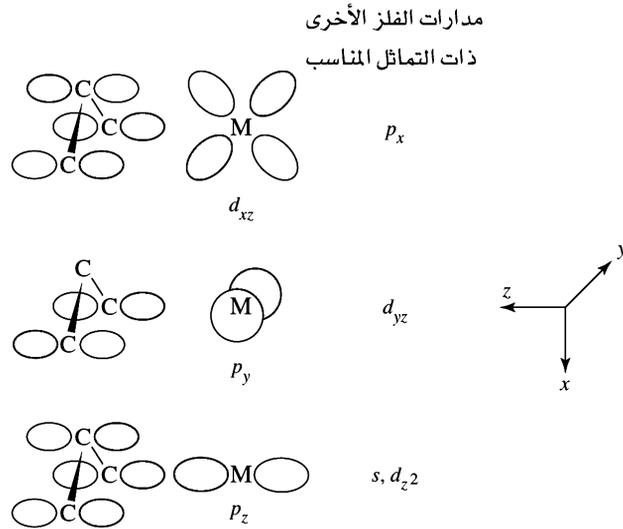
تتصرف مجموعة الليل بشكل شائع كليجاند ثلاثية المخلب باستخدام مدارات π غير الموضعية كما هي موضحة سابقًا، أو كليجاند أحادية المخلب، وترابط σ مع الفلز بشكل رئيس. وأمثلة على هذه الأنواع من التناسق مبينة في الشكل 13-24. والترابط بين $\eta^3-C_3H_5$ وذرة الفلز مبين خطيًا في الشكل 13-25.

يمكن للمدار π ذي الأقل طاقة أن يمنح كثافة إلكترونية على هيئة رابطة σ لمدار مناسب في الفلز.

كما يمكن للمدار التالي غير الرابطة في الليل الحر أن يعمل مانحًا أو مستقبلًا. وهذا يعتمد على التوزيع الإلكتروني بين الفلز والليجاند. ويعمل مدار π ذو الطاقة الأعلى مستقبلًا؛ ولذلك هنالك حافز مساعد من تأثير σ و π بين الليل والفلز. إن زاوية C—C—C لليجاند هي عادة حوالي 120° ، وهي متفقة مع تهجين sp^2 . وتكون معقدات الليل (أو معقدات الليل المستبدلة) وسيطة في عدة تفاعلات، حيث يستفيد بعضها من قدرة الليجاند على أن تعمل على كلتا الهيئتين؛ η^3 و η^1 .

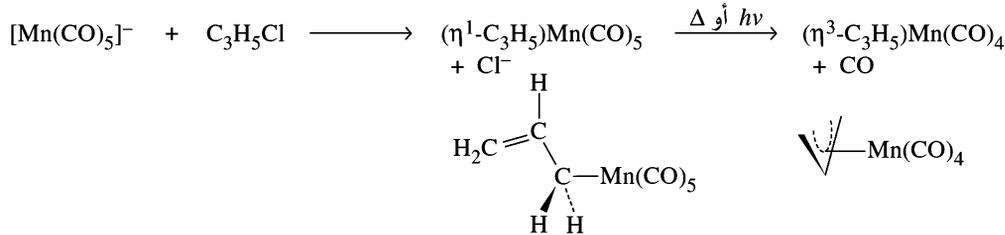


الشكل 13-24 أمثلة على معقدات الليل.



الشكل 13-25 الترابط في معقدات η^3 -Allyl

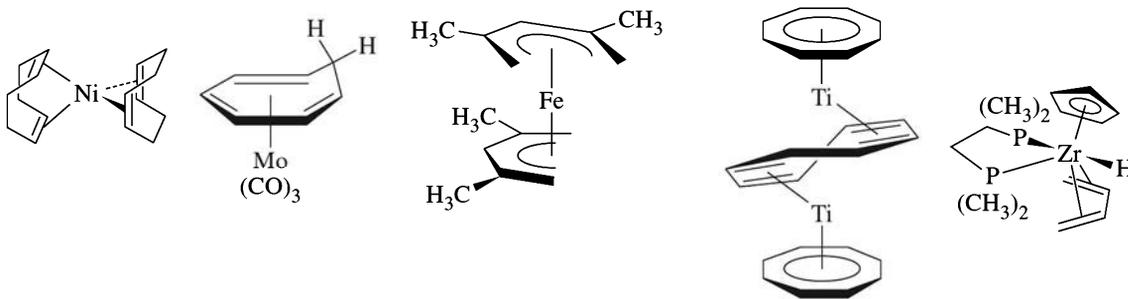
وغالبًا ما ينجم عن فقد CO من معقدات كربونيل المحتوية على ليجندات η^3 -allyl بتحويل η^1 إلى η^3 -الليل. فعلى سبيل المثال:



يحل $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ محل Cl^- من كلوريد الليل ليعطي ناتجًا ذا 18-إلكترونًا محتويًا على $\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5$. وتتحول ليجاند الليل إلى ثلاثية المخلب عندما تفقد ليجاند CO، وتبقى محتفظة بـ 18-إلكترونًا.

أنظمة π خطية أخرى

هناك عدد آخر من الأنظمة المشابهة المعروفة؛ وهناك عدة أمثلة لليجندات العضوية التي لها أنظمة π مبينة في الشكل 13-26. ويمكن أن يكون لليجندات البيوتادايين وأنظمة π الطويلة الأخرى متشكلات أيزوميرية مثل (cis و trans-بيوتادايين). وقد يكون لأكبر الليجندات الحلقية نظام π ممتد خلال جزء من الحلقة. ويكون سيكلو أوكتادايين (COD) مثالًا على ذلك

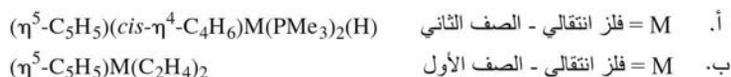


الشكل 13-26 أمثلة على جزيئات محتوية على أنظمة π خطية.

ل 1, 3-أيزومر نظام π من 4-ذرات بالمقارنة مع بيوتاديين؛ 1, 5-سيكلو أكتاديين له رابطتان ثنائيتان مفصولتان، يمكن أن تتفاعل إحدهما أو كلاهما مع الفلز بطريقة مشابهة للإثيلين.

تمرين 8-13

ما الفلز الانتقالي في المعقدات ذات 18 إلكترونًا التالية:

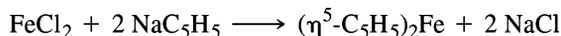


5-13-2 أنظمة π حلقية

معقدات سيكلوبنتادايينيل (Cp)

يمكن أن ترتبط مجموعة سيكلوبنتاداينيل، C_5H_5 ، مع الفلزات بعدة طرق، وهناك العديد من الأمثلة المعروفة لحالات ترابط η^5- ، η^3- ، η^1- . وكما هو موضح سابقًا في هذا الفصل، فقد كان اكتشاف أول معقد سيكلوبنتاداينيل، فروسين، معلمًا في تطور الكيمياء العضو معدنية. وقد نشط البحث عن مركبات أخرى تحتوي على ليجندات عضوية لها ترابط π . وكذلك ليجندات سيكلوبنتاداينيل مستعاضة معروفة مثل $C_5(CH_3)_5$ (تختصر غالبًا Cp^*) و $C_5(benzyl)_5$.

ويمكن تحضير فروسين ومعقدات سيكلوبنتاداينيل أخرى بتفاعل أملاح الفلزات مع $C_5H_5^-$.³⁶

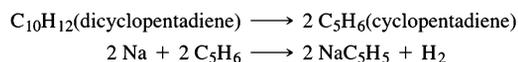


فروسين، $(\eta^5-C_5H_5)_2Fe$ هو الأصل لسلسلة من المركبات المسماة بالساندويش، والمتالوسينز ذي الصيغة $(C_5H_5)_2M$. وينظر إلى عد الإلكترونات فيها بطريقتين؛ الأولى: يتم اعتباره معقد حديد (II) مع اثنتين من أيون سيكلوبنتاداينيل ذي 6-إلكترونات ($C_5H_5^-$)، أما الثانية، فننظر إليه باعتباره حديدًا (0) ليجاند مع ليجاندين $5 C_5H_5$ -إلكترونات متعادلة. ووضع الترابط الحقيقي هو أكثر تعقيدًا كثيرًا، كما أنه يتطلب تحليل فلز-ليجاند المتعددة في هذا الجزيء. وكالعادة نتوقع تأثر مدارات الحديد المركزي والحلقتين C_5H_5 إذا كان لهم التماثل المناسب. إلى جانب أننا نتوقع أن يكون التأثير الأقوى إذا كان بين مدارات متشابهة في الطاقة.

ولأغراض تحليل هذا الجزيء، فإنه يبدو مفيدًا أن نشير إلى الشكل 13-22 للرسم التخطيطي للمدارات الجزيئية π لحلقة C_5H_5 . والحلقتان مرتبتان على هيئة متوازية في فروسين لتحيط مثل الساندويش بذرة الفلز. وسيتمتع بحثنا على شكل الخسوف eclipsed D_{5h} للفروسين، وهناك تطابق مع بيانات الحالة الغازية عند درجة حرارة منخفضة لهذا الجزيء.^{37,38}

وبالطريقة نفسها وباستخدام تطابق متبادل Staggered، سنحصل على صورة مشابهة للمدارات الجزيئية. ويعتمد وصف الترابط في فروسين على تماثل D_{5h} ، وهو تماثل شائع في الأدبيات الكيميائية؛ وذلك لأنه اعتقد سابقًا بأنه سيكون أكثر الأشكال ثباتًا.³⁹

³⁶محاليل NaC_5H_5 في تتراهيدرو فيوران متوفرة تجاريًا. وبدلًا يمكن تحضير NaC_5H_5 في المختبر عن طريق تكسير دايسكلوبنتاديين، وتتبع بالاختزال:

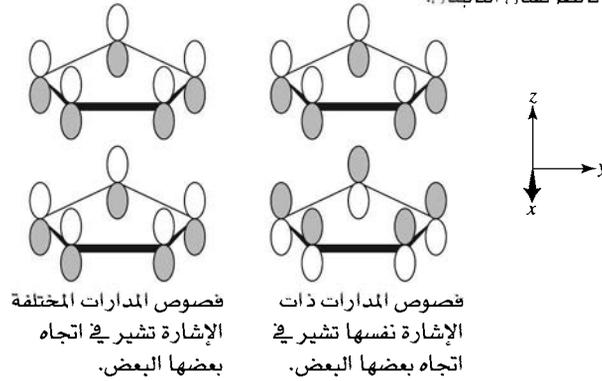


³⁷A. Haaland and J. E. Nilsson, Acta Chem. Scand., 1968, 22, 2653; A. Haaland, Acc. Chem. Res., 1979, 12, 415

³⁸P. Seiler and J. Dunitz, Acta Crystallogr., Sect. B, 1982, 38, 1741.

³⁹ولمشابهات فروسين $C_5(CH_3)_5$ و $C_5(benzyl)_5$ تماثل D_{5h} المتبادل، كما في عدة متالوسينز أخرى. ودون عد المستويات العنقودية في المستوى نفسه لحلقات C_5H_5 . M.D. Rausch, W-M. Tsai, J. W. Chambers, R. D. Rogers, and H. G. Alt, Organometallics, 1989, 8, 816.

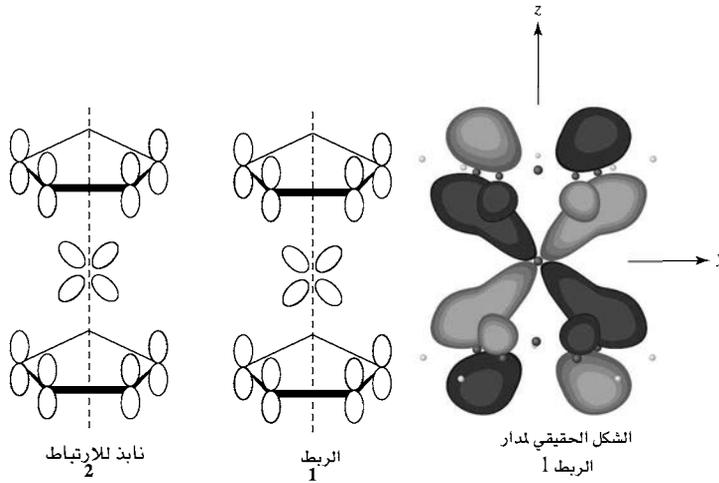
وفي تطوير مجموعة مدارات حلقتي C_3H_3 ، نصنع أزواجاً من المدارات الجزيئية التي لها الطاقة نفسها وعدد العقد ذاته؛ فعلى سبيل المثال، مزوجة مدار صفر-عقدة لإحدى الحلقات مع مدار صفر-عقدة للأخرى⁴⁰. وكذلك، علينا أن نزاوج المدارات الجزيئية بطريقة بحيث تتطابق المستويات العقدية. وزيادة على هذا، ففي كل تزاوج هنالك اتجاهان محتملان للمدارات الجزيئية للحلقة؛ الأول: حيث تكون الفصوص المتشابهة الإشارة بعضها في اتجاه بعض، والآخر حيث الفصوص المختلفة الإشارة بعضها في اتجاه بعض. وعلى سبيل المثال، يمكن أن نزاوج مدارات صفر-عقدة لحلقتي C_3H_3 بالطريقة، التالبتين:



ومجموعات المدارات العشرة الناتجة عن ليجاندي C_3H_3 مبيّنة في الشكل 13-27.

وقد أصبحت عملية تطوير صورة المدارات الجزيئية للفروسين الآن من خلال تطابق مجموعات المدارات مع مدارات s، p، و d ذات التماثل المناسب في الحديد.

وسوف نشرح أحد هذه التأثيرات بين مدار d_{yz} للحديد، ومجموعة المدارات المناسبة (إحدى مجموعة المدارات ذات العقدة الواحدة والمبيّنة في الشكل 13-27). ويمكن أن يحدث هذا التأثير على هيئة الربط وتناوب للارتباط:



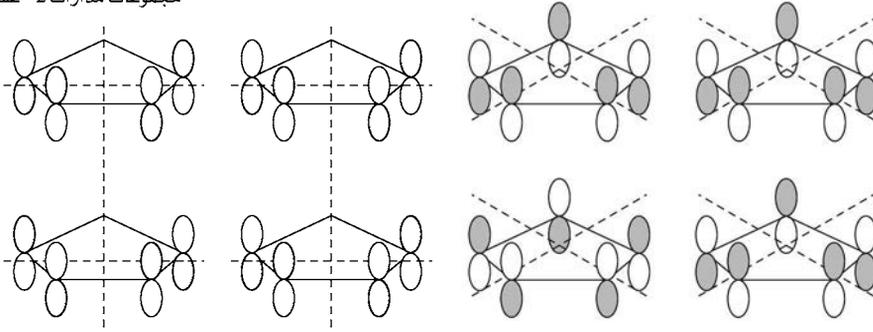
أخذت بإذن من G. O. Spessard and G. L. Miessler, *Organometallic Chemistry*, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 1997, p. 93, Fig. 5-7.

تمرين 9-13

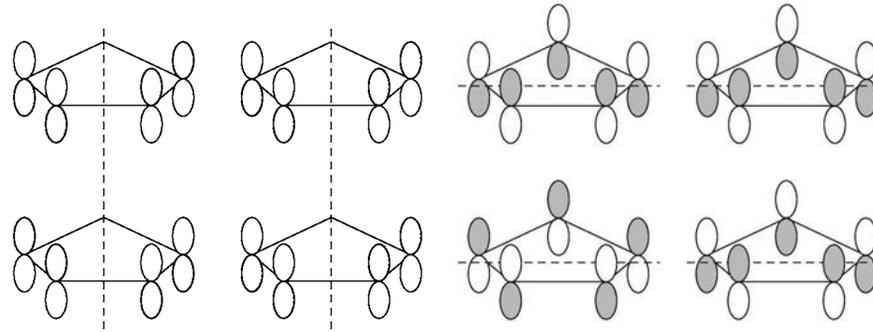
عين أي المدارات التي في الحديد تكون ملائمة لتأثر مع مجموعات المدارات المتبقية في الشكل 13-27.

⁴⁰ لا يحتوي على مستويات العقد التي تكون في نفس المستوى مع حلقات C_3H_3

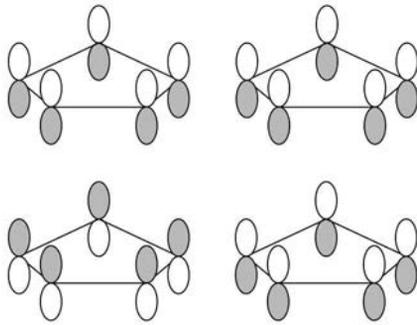
مجموعات مدارات 2- عقدة



مجموعات مدارات 1- عقدة



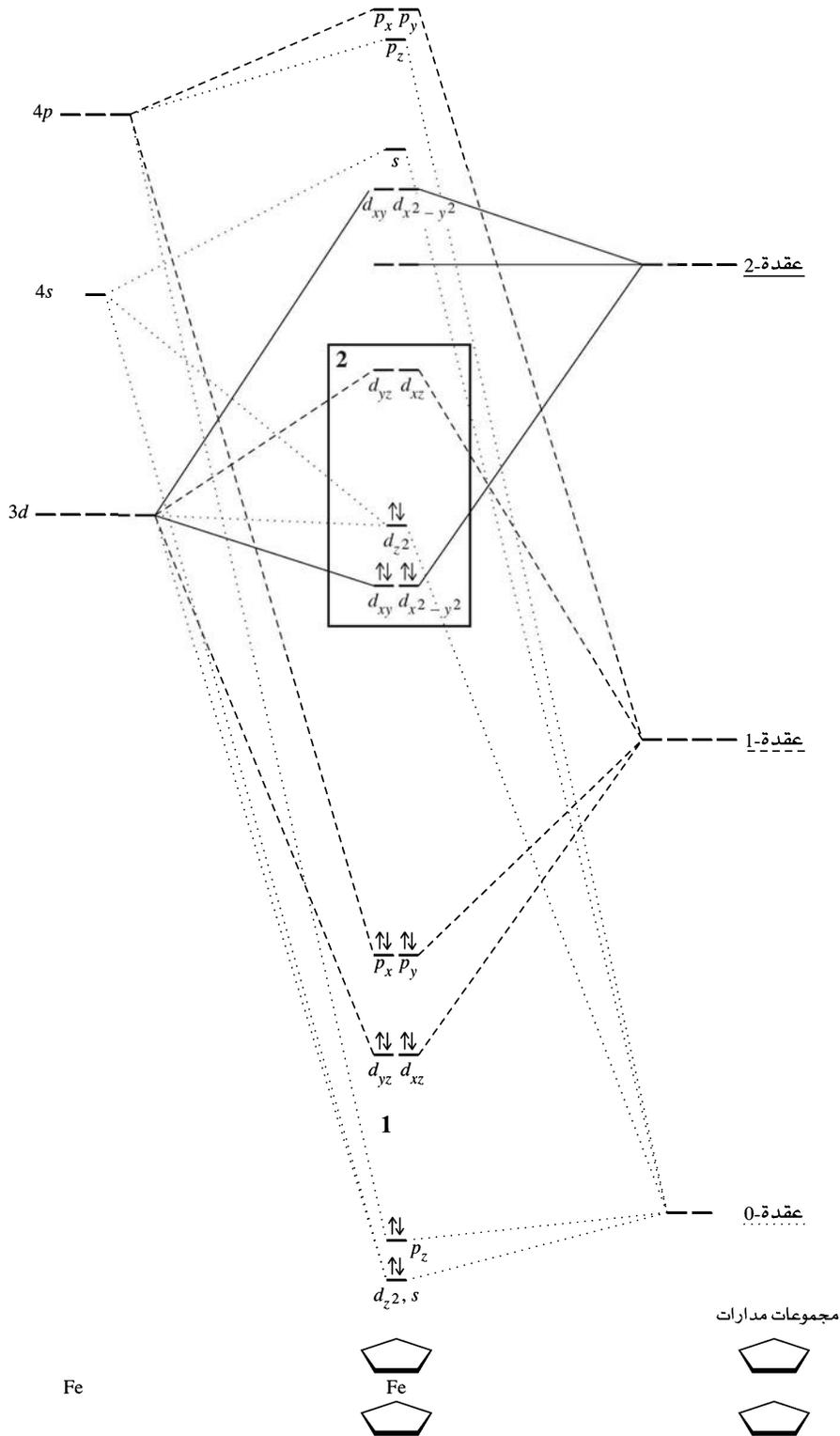
مجموعات مدارات 0- عقدة



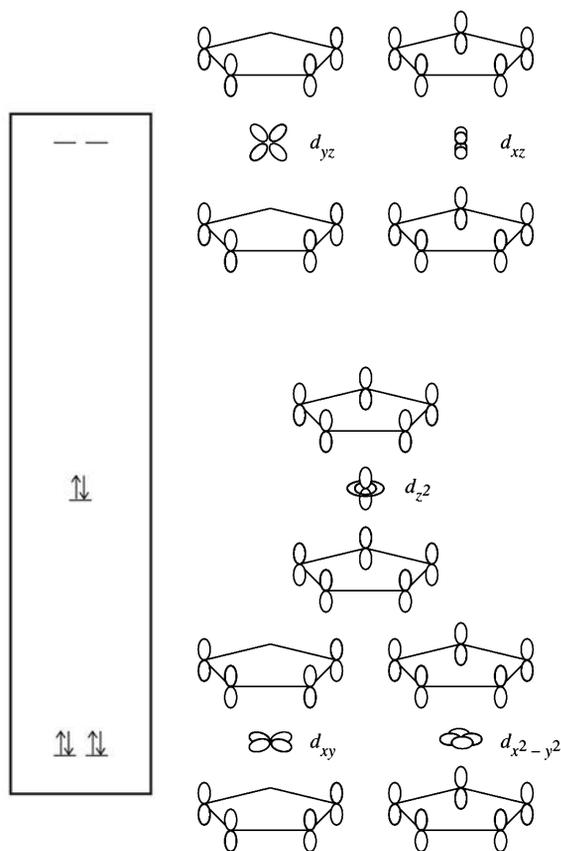
الشكل 27-13 مجموعات المدارات

الرسم التخطيطي الكامل لمستويات الطاقة للمدارات الجزيئية للفلورين مبين في الشكل 13-28. يحتوي المدار الجزيئي الناتج عن تأثير ترابط d_{yz} ، الموسوم 1 في الرسم التخطيطي للمدارات الجزيئية MO على زوج من الإلكترونات. ويكون الجزء المقابل نابذ للارتباط 2 فارغاً. وأنه لتمرين مفيد لتطابق مجموعات المدارات الأخرى من الشكل 13-27 مع المدارات الجزيئية في الشكل 13-28 لتأكيد أنواع تأثيرات فلز-ليجاندا التي تحدث.

ومدارات الفلورين التي هي الأكثر اهتماماً هي تلك التي لها الخاصية العظمى لمدار d ؛ وكذلك هي المدارات الممتلئة العليا، والمدارات المنخفضة غير الممتلئة (HOMO و LUMO). هناك مداران من المدارات المعلمة داخل الصندوق في الشكل 13-28 لهما سمات d_{xy} و d_{yz} بصورة كبيرة. وهما رابطان ضعيفان وممتلئان بأزواج الإلكترونات؛ أحدهما له سمة d_{yz} بشكل كبير، وهي أصلاً غير رابطة، وكذلك مملوءة بزوج من الإلكترونات؛ و زوجين لهما سمة d_{yz} و d_{xz} بصورة



الشكل 13-28 سطح طاقة المدارات الجزيئية في الفروسين.



الشكل 13-29 المدارات الجزيئية للفرسين، والتي لها خاصية مدارات d كبيرة.

رئيسة وهما فارغان. والطاقة النسبية لهذه المدارات وتأثرات مجموعة مدارات d - مع مدارات المجموعة مبينة في الشكل 13-29 (41، 42).

ويمكن الآن تلخيص الترابط الكلي في الفروسين. ويتم استقرار المدارات المشغولة في η^5 - C_5H_5 بواسطة تأثيرها مع الحديد. لاحظ بشكل خاص الاستقرار في الطاقة لمجموعات مدارات 0-عقدة و 1-عقدة التي لها تأثيرات ربط مع الفلز، مكونة مدارات جزيئية أساسية لها طبيعة الليجاند بشكل رئيس (وهذه مدارات موسومة من أدنى إلى أعلى طاقة، d_{z^2} ، s ، p_z ، d_{yz} ، d_{xz} ، p_x ، p_y).

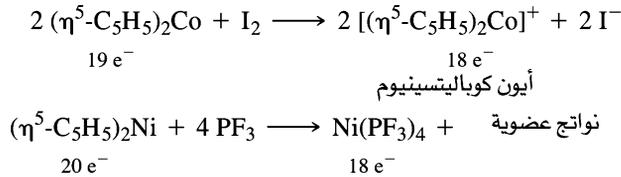
والمدارات التالية الأعلى طاقة هي بشكل كبير مشتقة من مدارات d للحديد، وهي مشغولة بـ 6 إلكترونات كما يتوقع من الحديد (II)، أيون فلز له d^6 . وكذلك فإن لهذه المدارات الجزيئية بعض خصائص الليجاند، ما عدا المدار الجزيئي المشتق من d_{z^2} الذي ليس له ذلك؛ لأن السطح العقدي ذا الشكل-المخروطي يكون عادة باتجاه فصوص مجموعة المدارات المتطابقة، عاملة تداخلاً بسيطاً ومعطية مدارات غير رابطة موجودة على الحديد. ويتفق وصف المدارات الجزيئية للفرسين مع قاعدة 18-إلكترونًا.

للمتالوسينات الأخرى بناءات مشابهة ولكنها ليست بالضرورة متطابقة مع القاعدة. وعلى سبيل المثال، فإن الكوبالتوسين والنيكلوسين بناءات متشابهة وذات 19-إلكترونًا و 20-إلكترونًا على التوالي.

⁴⁴ كانت الطاقات النسبية للمدارات المنخفضة الثلاثة المبينة في الشكل 13 - 29 مثار جدل. ويشير طيف إلكترون ضوئي فوق البنفسجي بأن الترتيب كما هو مبين. ويمكن عكس هذا الترتيب بـ d_{xy} و d_{z^2} بشكل كبير هو أعلى قليلاً في الطاقة من الزوج الذي له الطاقة نفسها الذي له خاصية d_{z^2} حيث المدار ذات خاصية في بعض المتالوسينات. A. Haaland, Acc. Chem. Res., 1979, 12, 415.

⁴⁵J. C. Giordan, J. H. Moore, and J. A. Tossell, Acc. Chem. Res., 1986, 19, 281; E. Ruhl and A. P. Hitchcock, J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 5069.

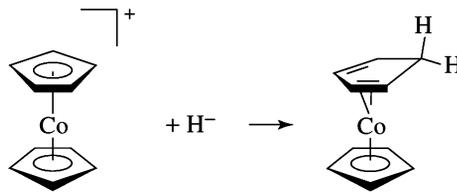
إن الإلكترونات الزائدة لها نتائج كيميائية وفيزيائية مهمة، كما يشاهد من مقارنة البيانات في الجدول 13-3. وتشغل الإلكترونات 19 و 20 في المتالوسينات مدارات نابذة للارتباط (خاصية d_{xz} و d_{yz} موجودة بوفرة)؛ ونتيجة لذلك تزداد المسافة بين فلز-ليجاندا، وتتنقص ΔH لتفكك فلز-ليجاندا. ويبين الفروسين ذاته ثباتاً كيميائياً أكثر كثيراً من الكوبالتوسين والنكلوسين الذي تتميز عدة تفاعلات كيميائية له بميلها لإعطاء نواتج ذات 18-إلكترونات. وعلى سبيل المثال، لا يتفاعل الفروسين مع اليود، ونادراً ما يتسرب باستبدال ليجاندا سيكلوبنتادايين بليجاندا أخرى. في حين يتفاعل الكوبالتوسين والنكلوسين ليعطيا نواتج ذات 18-إلكترونات كالتالي:



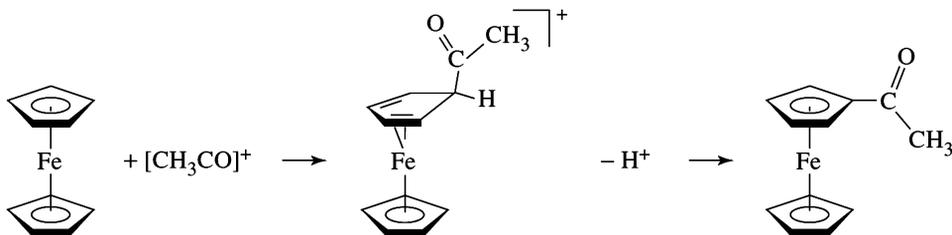
الجدول 3-13
بيانات مقارنة ميتالوسينات مختارة

تفكك $M^{2+}\text{-C}_5\text{H}_5^-$ (kJ/mol)	المسافة M—C (pm)	عدد الإلكترونات	معقد
1470	206.4	18	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$
1400	211.9	19	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$
1320	219.6	20	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$

يتفاعل أيون كوبالتيسينيوم مع الهيدريد لإعطاء مركب ساندويش متعادل ذي 18-إلكترونات، والذي تحولت فيه ليجاندا سيكلوبنتادايين واحدة إلى $\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6$ كما هو مبين في الشكل 13-30. ولهذا لا يعّد الفروسين خاملاً كيميائياً. بل إنه يدخل في عدة تفاعلات، متضمنة بعضها حلقتي سيكلوبنتادايين. أحد الأمثلة الجيدة هو استعاضة أسيل الإلكتروفيلية (الشكل 13-31)، وهو تفاعل يوازني البنزين ومشتقاته. وبشكل عام تكون تفاعلات الاستعاضة العطرية (الأروماتية) الإلكتروفيلية أسرع كثيراً في الفروسين منها في البنزين، مشيراً إلى زيادة تركيز الكثافة الإلكترونية في حلقتي مركب الساندويش.



الشكل 30-13 تفاعل أيون كوبالتيسينيوم مع هيدريد.

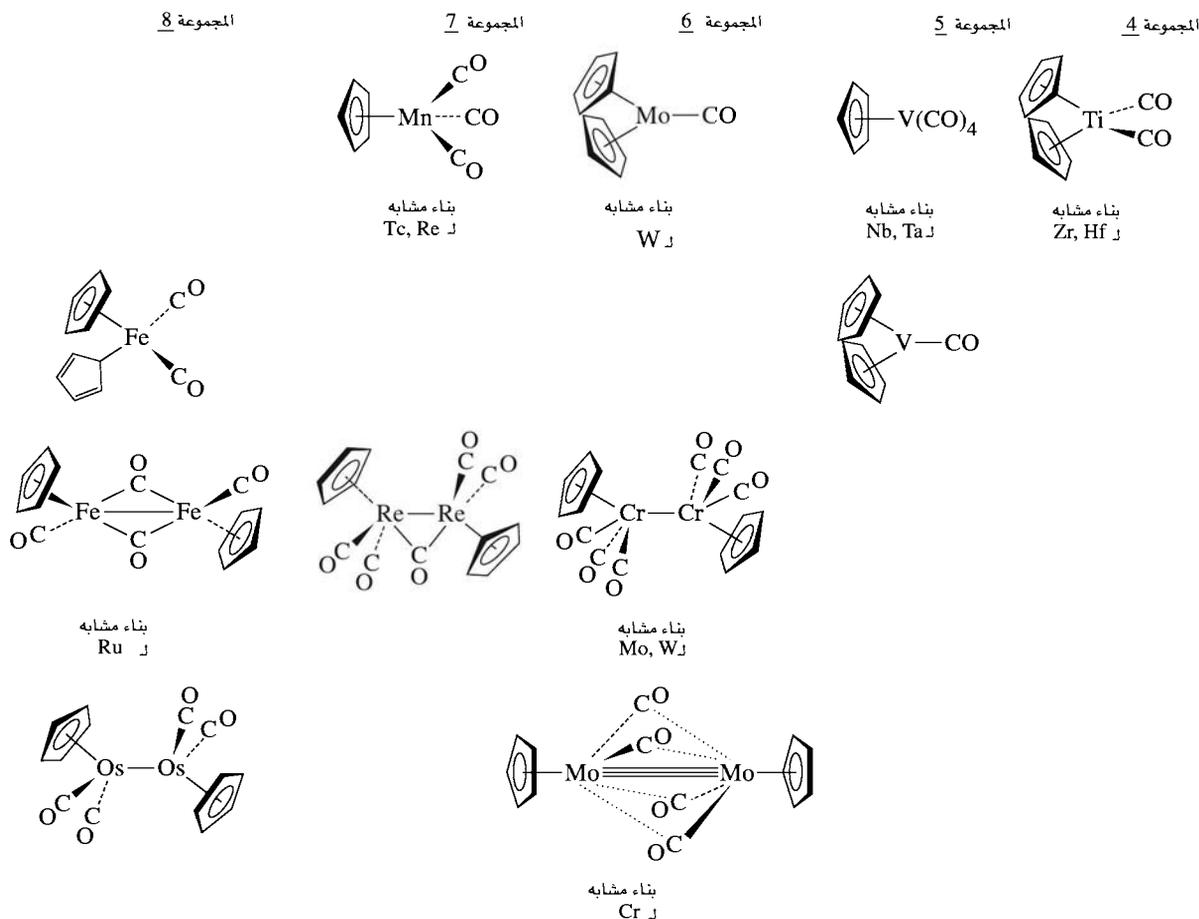
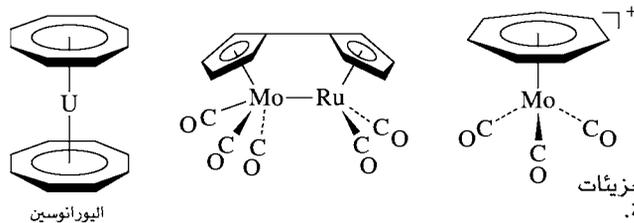


الشكل 31-13 استعاضة أسيل الإلكتروفيلية في الفروسين.

معقدات تحتوي على ليجاندي سيكلوبنتاداينيل و CO

ليس مستغرباً أن عدة معقدات معروفة تحتوي على كلتا الليجاندين Cp و CO. وتتضمن مركبات "نصف-ساندويش" مثل $(\eta^5-C_5H_5)_2Mn(CO)_3$ مركبات ثنائية وجزئيات عنقودية كبيرة. وهذه الأمثلة مبينة في الشكل 13-32. وكما في معقدات CO الثنائية، تبين معقدات الفلزات الانتقالية من الصفين الثاني والثالث نقصاً في ميل CO لتتصرف كليجاندي تجسيرية.

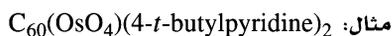
توجد عدة ليجندات π خطية وحلقية أخرى معروفة. وهناك أمثلة على معقدات تحتوي على بعض هذه الليجندات مبينة في الشكل 13-33. واعتماداً على الليجاندي والمتطلبات الإلكترونية للفلز (أو الفلزات)، فإن هذه الليجندات يمكن أن تكون قادرة على الترابط على هيئة أحادي المخلب monohapto وعديد المخالب polyhapto، ويمكن أن تجسر فلزين أو أكثر. ومن المهم على وجه الخصوص الحالات التي تستطيع فيها الليجندات الحلقية تجسير الفلزات لتعطي مركبات ساندويش ذات ثلاث طبقات "triple-decker" أو رتبة أعلى.

الشكل 13-32 معقدات تحتوي على C_5H_5 و CO.الشكل 13-33 أمثلة على الجزئيات المحتوية على أنظمة π الحلقية.

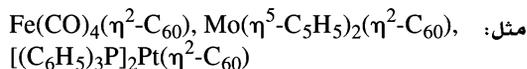
3-5-13 معقدات فوليرين

ومن أنظمة π غير المحدودة، عرفت الفوليرينات في السابق كليجاند مع الفلزات الانتقالية. وتم تحضير مركبات فلز-فوليرين⁴³ لعدة فلزات. وتشمل هذه المركبات على الأنواع البنائية الآتية:

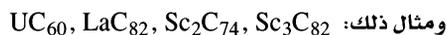
- نواتج إضافة للأكسجين في رباعي أكسيد الأوزميوم⁴⁴.



- معقدات يتصرف الفوليرين فيها كليجاند⁴⁵.



- مركبات تحتوي على كرسولة وبدخلها فلزات. ويمكن أن تحتوي هذه على فلز أو اثنين أو ثلاثة من الفلزات داخل كرة الفوليرين⁴⁶.



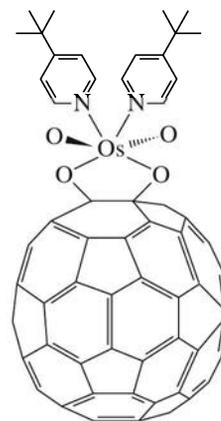
- مركبات رقائق Intercalation تحوي شوائب للفلزات القلوية⁴⁷. وتحتوي هذه على أيونات الفلزات القلوية، وتشغل مواقع بينية كالتالي بين عناقيد الفوليرين.



هذه المواد موصلة، وفي بعض الأحيان تكون عالية التوصيل مثل (Rb_3C_{60} و K_3C_{60}). وهي مهمة جداً في مجال علم المواد. وهي بشكل رئيس أيونية أكثر من كونها مركبات تساهمية. للحصول على معلومات إضافية عن هذه المركبات؛ ارجع إلى المرجع في الأسفل⁴⁸.

- نواتج إضافة للأكسجين في رباعي أكسيد الأوزميوم⁴⁹

حُضرت أول مشتقة فوليرين نقيه وهي $C_{60}(OsO_4)(4-t\text{-butylpyridine})_2$. وأعطى أول بناء بلوري بأشعة-X أول دليل مباشر على أن البناء المقترح لـ C_{60} كان في الحقيقة صحيحاً. أما رباعي أكسيد الأوزميوم فهو عامل مؤكسد قوي يمكن أن يضاف عبر الروابط الثنائية لعدة مركبات، متضمنة هيدروكربونات عطرية عديدة الحلقات. وعند تفاعل OsO_4 مع C_{60} و t -بيوتيل بريدن تكونت نواتج الإضافة التالية: 1 : 1 و 2 : 1، وهذه النواتج توازي النواتج المتوقعة في الكيمياء العضوية الكلاسيكية. ولقد شخص الناتج 1 : 1 بواسطة علم البلورات بأشعة-X. وبناءً ميبين في الشكل 13-34.



الشكل 13-34 بناء $C_{60}(OsO_4)(4-t\text{-butylpyridine})_2$

⁴³For a review of metal complexes of C_{60} through 1991, see P. J. Fagan, J. C. Calabrese, and B. Malone, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 134.

⁴⁴J. M. Hawkins, A. Meyer, T. A. Lewis, S. D. Loren, and F. J. Hollander, *Science*, **1991**, 252, 312.

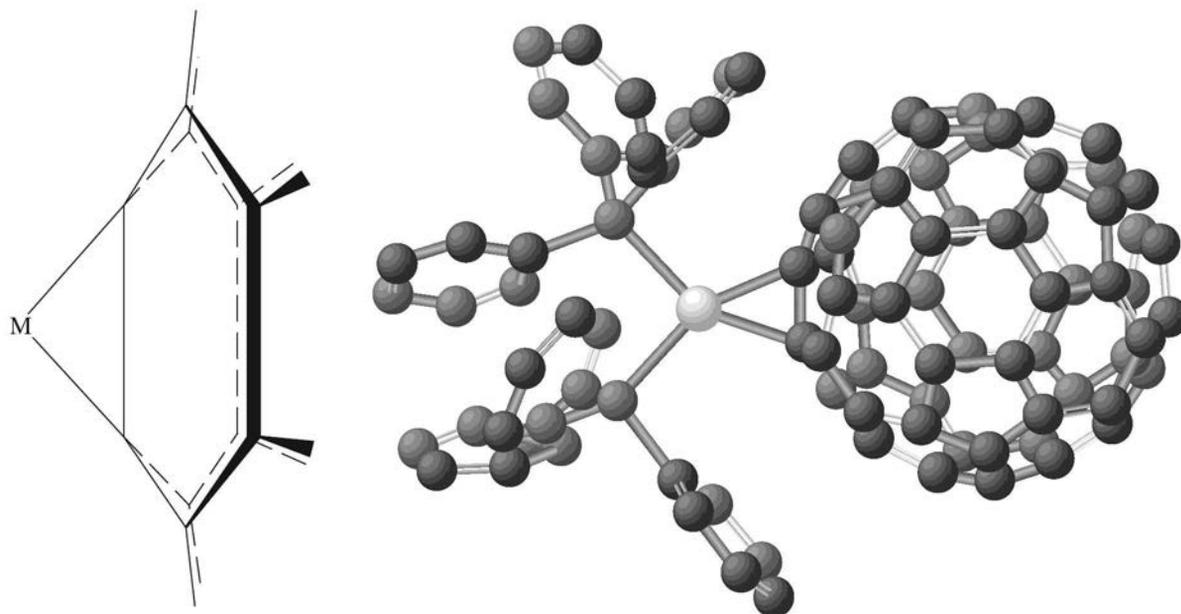
⁴⁵P. J. Fagan, J. C. Calabrese, and B. Malone, "The Chemical Nature of C_{60} as Revealed by the synthesis of Metal Complexes," in G. S. Hammond and V. J. Kuck, eds., *Fullerenes*, ACS Symposium Series 481, American Chemical Society, Washington, DC, 1992, pp. 177-186; R. E. Douthwaite, M. L. H. Green, A. H. H. Stephens, and J. F. C. Turner, *Chem. Commun. (Cambridge)*, **1993**, 1522; P. J. Fagan, J. C. Calabrese, and B. Malone, *Science*, **1991**, 252, 1160.

⁴⁶J. R. Hecht, S. C. O' Brien, Q. Zhang, m Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, and R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 7779; H. Yamaguchi, N. Hayashi, H. Sato, M. Ohkohchi, Y. Ando, and Y. Saito, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 4259.

⁴⁷R. C. Haddon, A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Plastr, *Alkali Metal Doped C_{60}* , in Hammond and Kuck, *Fullerenes*, pp. 71-89.

⁴⁸R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 127.

⁴⁹J. M. Hawkins, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 150, and references therein.



الشكل 35-13 ترابط C_{60} للفلز (معد بالسماح من G. O. Spessard and G. L. Miessler, *Organometallic Chemistry*, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 1997, p. 509, Fig. 13-11)

الفوليرينات كليجنادات⁵⁰

يتصرف C_{60} كليجانداً، بشكل رئيس كألكين ناقص-إلكتروناً (أو أرين)، وترتبط مع الفلزات على هيئة ثنائي المخلب من خلال رابطة C—C عند التحام حلقتين سداسيتين كما هو مبين في الشكل 13-35. وكذلك هنالك حالات حيث يرتبط C_{60} على هيئة خماسي أو سداسي الاتصال. وشوهد ترابط ثنائي المخلب في أول مركب يحضر حيث يتصرف C_{60} كليجانداً نحو الفلز وكذلك، $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(\eta^2-C_{60})$ ⁵¹، مبين في الشكل 13-35.

والطريقة الشائعة لتحضير معقدات تتضمن فوليرينز كليجنادات تتم باستبدال ليجنادات أخرى، حيث يكون اتصالها بالفلزات ضعيفاً عامة. وعلى سبيل المثال، فإن معقد البلاطين المبين في الشكل 13-35 يمكن أن يحضر باستبدال الإثيلين:



ويمكن أن تمنح كثافة d الإلكترونية للفلز إلى مدار فوليرين نابذ للارتباط الفارغ. ويسحب هذا ذرتي الكربون المتضمنة بعيداً قليلاً من سطح C_{60} . وبالإضافة لتطول المسافة بين ذرتي الكربون قليلاً نتيجة هذا التفاعل الذي يشغل المدار نابذ الارتباط بالنسبة لرابطة C—C، وهذه الزيادة في طول رابطة C—C شبيهة بالإطالة التي تحدث عندما يرتبط الإثيلين والألكينات الأخرى مع الفلزات، كما بحث في البند 1-5-13.

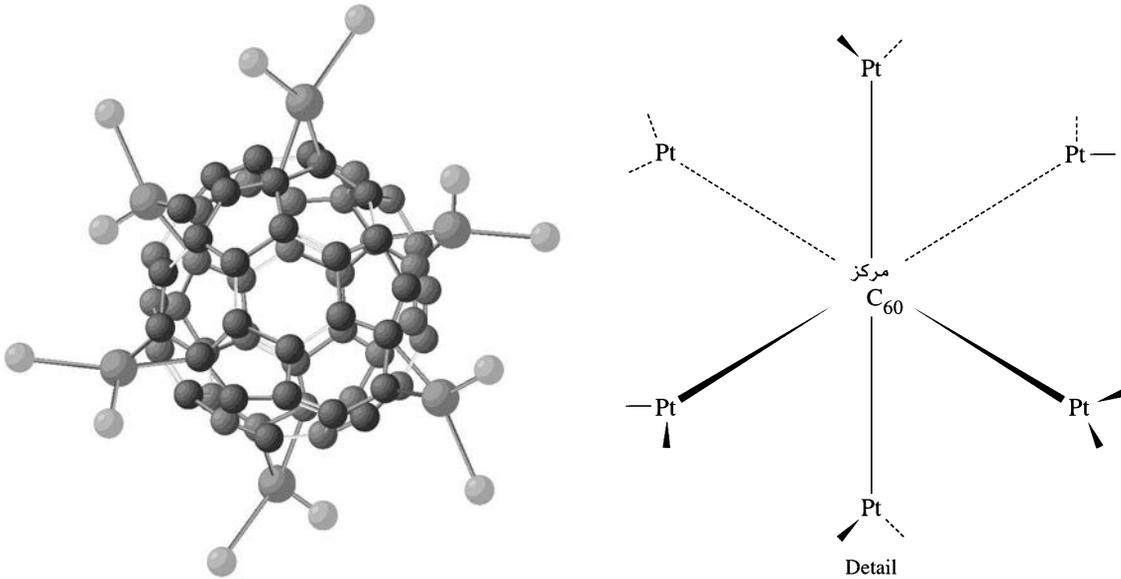
⁵⁰P. J. Fagan, J. C. Calabrese, and B. Malone, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 134.

⁵¹P. J. Fagan, J. C. Calabrese, and B. Malone, *Science*, **1991**, 252, 1160.

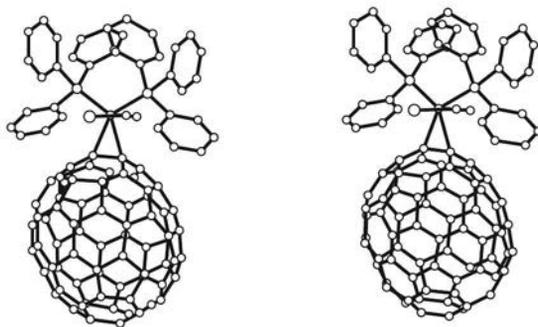
وفي بعض الحالات، يمكن أن يتصل أكثر من فلز بسطح الفوليرين. وأفضل مثال على ذلك هو $^{52}[(Et_3P)_2Pt]_6C_{60}$ المبين في الشكل 13-36، ففي هذا البناء، تترتب مقياس $(Et_3P)_2Pt$ الست كثمانى الأوجه حول C_{60} .

ومع أن معقدات C_{60} قد درست بشكل مكثف جداً، فإن معقدات أخرى للفوليرينز قد حضرت. ومن الأمثلة $(\eta^2-C_{70})Ir(CO)Cl(PPh_3)_2$ المبين في الشكل 13-37. وفي حالة معقدات C_{60} المعروفة، يحدث ترابط الفلز عند اندماج حلقتين لكل منهما 6 ذرات.

ويرتبط C_{60} بالفلزات الانتقالية بشكل رئيس على هيئة ثنائي المخلب، ولكن على الأقل هنالك مثال لبناء سداسي المخلب قد نشر. وحالة التناسق لـ C_{60} في عنقود ثلاثي الروثينيوم موضحة في الشكل 13-38 (أ) ربما تكون أحسن وصف لها حيث يكون η^2-C_{60} ، η^2 ، η^2 بدلاً من η^6-C_{60} ؛ لأن روابط $C-C$ مجسرة بذرات الروثينيوم التي تكون أقصر قليلاً من روابط $C-C$ الأخرى في الحلقات السداسية.

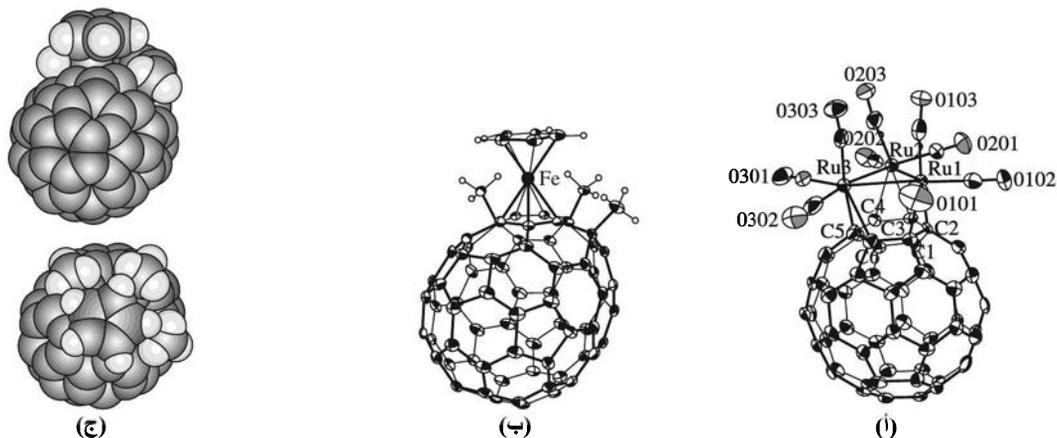


الشكل 13-36 بناء $[(Et_3P)_2Pt]_6C_{60}$. (معد بالإذن من G. O. Spessard and G.L. Miessler, Organometallic Chemistry, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 1997, p. 511, Fig. 13-13).



الشكل 13-37 منظر فراغي $(\eta^2-C_{70})Ir(CO)Cl(PPh_3)_2$. (معد بالإذن من A. L. Balch, V. J. Catalano, J. W. Lee, M. M. Olmstead, and S. R. Parkin, J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 8953, ©1991 American Chemical Society).

⁵²P. J. Fagan, J. C. Calabrese, and B. Malone, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 9408. See also P. V. Broadhurst, *Polyhedron*, **1985**, 4, 1801.

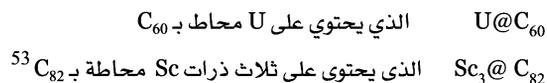


الشكل 38-13 (a) $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{60})$ و (ب) $(\text{C})\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_{70}(\text{CH}_3)_3)$ في أوربت orbit ومجسمات. H,-F. Hsu and J.R. Shapley, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 9192, and from (معد بالإذن من) in Ortep and space-filling formats. M. Sawamura, Y. Kuninobu, M. Toganoh, Y. Matsuo, M.Yamanaka, and E. Nakamura, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 9354. (©1996 American Chemical Society.

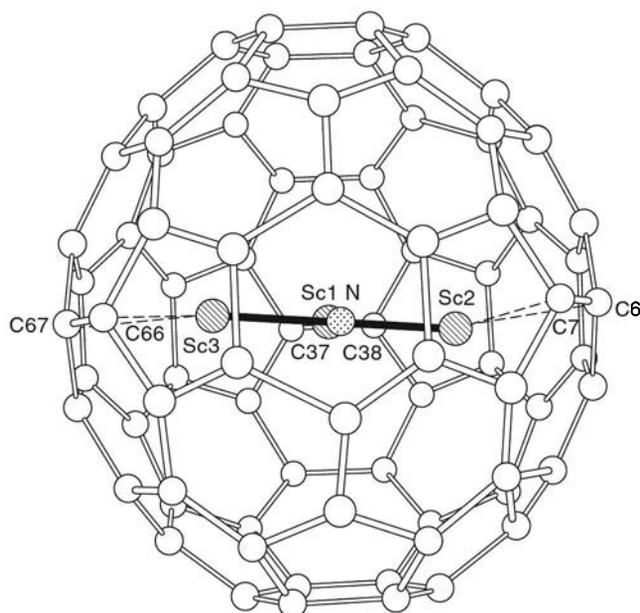
تم نشر معلومات عن هيدريد الفوليرين والفروسين حيث يكون الأيون داخل الساندويش بين حلقة $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ وفوليرين $\eta^5\text{-}$ المبين في الشكل 38-13 (ب). والفوليرينان المستخدمان $\text{C}_{70}(\text{CH}_3)_3$ و $\text{C}_{60}(\text{CH}_3)_5$ لهما مجموعات مثيل تساعد على ثبات هذه المركبات. وترتبط مجموعات المثيل بالكربون المجاور للحلقة الخماسية التي ترتبط مع الحديد.

معقدات الكبسولة التي بداخلها فلزات

هذه المعقدات هي أمثلة بنائية لمعقدات عضو معدنية، حيث يحاط الفلز كلية بالفوليرين. وتحضر عادة هذه المعقدات عن طريق تفاعلات الحالة الغازية المستحثة بالليزر بين الكربون والفلزات. كما تحتوي هذه المركبات كتيونات على الفلز المركزية المحاطة بالفوليريد، وهو فوليرين مختزل. وتكتب الصيغ الكيميائية لمركبات الفوليرين المحتوية على كبسولات بداخلها فلزات بالرمز @ لتعني أنها مكبسلة: مثال ذلك:



وهذا يشير إلى البناء فقط، ولكنه لا يتضمن الشحنات التي تحدث على الأيونات. فعلى سبيل المثال، يعتقد أن La@C_{82} يحتوي على La^{3+} محاط بـ C_{82}^{3-} . وكذلك يمكن للجزيئات أو الأيونات الصغيرة أن تتحوصل داخل الفوليرينز. وكمثال على ذلك $\text{Sc}_3\text{N@C}_{78}$ الذي يحتوي على مثلث Sc_3N داخل قفص C_{78} المبين في الشكل 13-39.



الشكل 13-39 $Sc_3N@C_{80}$ عملت الدراسة بأشعة X- عند درجة حرارة منخفضة، Sc_3N مستوي زواياه 130.3° ، 113.8° ، 115.9° ، ويرتبط كل Sc بضعف مع رابطة C-C التي هي جزء من حلقتين سداسيتين. لذا وعند درجات الحرارة المرتفعة يتحرك العنقود بحرية داخل القفص. (معد باذن من M. M. Olmstead, A. de Bettencourt-Dias, J. C. Duchamp, S. Stevenson, D. Marciu, H. C. Dorn, and A. L. Balch, Angew. (Chem., Int. Ed., 2001, 40, 1223.

لقد درست معقدات تحتوي على روابط مباشرة فلز-كربون أحادية وثنائية وثلاثية بشكل مكثف. ويعطي الجدول 13-4 أمثلة على أكثر أنواع الليجنات أهمية في هذه المعقدات.

1-6-13 الألكيل والمعقدات الليجاندها

لبعض المعقدات العضو معدنية المعروفة أولاً روابط σ بين ذرات فلزات المجموعة الرئيسية ومجموعات الألكيل. وتتضمن هذه الأمثلة مواد جرينيارد التي لها روابط ماغنسيوم-ألكيل (الشكل 8-10) ومعقدات ألكيل مع الفلزات القلوية، مثل مثيل الليثيوم

الجدول 4-13

معقدات تحتوي M=C و M=C و M-C

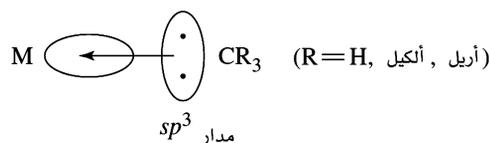
مثال	الصيغة	الليجاندها
$W(CH_3)_6$	$-CR_3$	الكيل
$(OC)_5Cr=C$ 	$=CR_2$	الكربين
$X-Cr \equiv C-C_6H_5$ 	$\equiv CR$	الكربانين
$Cl-Ir$ 	$=C(=C)_nRR'$	الكيمولين

6-13

معقدات محتوية على روابط

$M \equiv C, M = C, M - C$

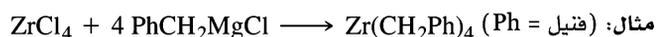
ولقد حُضِر أول ألكيل فلز انتقالي ثابت في العقد الأول من القرن العشرين؛ وهناك عدة معقدات كهذه معروفة حتى الآن. ويمكن أن ينظر إلى الترابط فلز-ليجاندا في هذه المعقدات على أنها تتضمن مساهمة تساهمية للإلكترونات بصورة أساسية بين الفلز والكربون على هيئة σ كما هو مبين هنا:



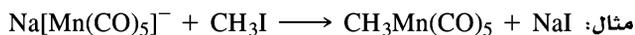
وبالنسبة لعدد الإلكترونات، فيمكن اعتبار ليجاندا الألكيل مانحة إلكترونين CR_3^- (طريقة أ) أو مانحة لإلكترون واحد $CR_3 \cdot$ (طريقة ب). ويمكن أن تحدث مساهمة أيونية مهمة للترابط في معقدات العناصر العالية الشحنة الموجبة مثل الفلزات القلوية والترابية القلوية.

ولقد طُوِّرت عدة طرق لتحضير معقدات الكيل الفلزات الانتقالية. وأهم اثنتين هما:

(1) تفاعل هاليد الفلز الانتقالي مع مركب ليشيوم عضوي، أو ماغنسيوم عضوي، أو ألومنيوم عضوي.



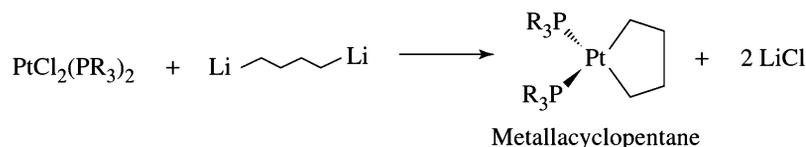
(2) تفاعل أيون فلز كربونيل مع هاليد الألكيل.



ومع أن هناك عدة معقدات تحتوي على ليجندات ألكيل، فإن معقدات الفلزات الانتقالية المحتوية على مجموعات ألكيل كليجندات حرة هي نادرة نسبياً، مثل $\text{Cr}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_4$ و $\text{W}(\text{CH}_3)_6$ ، $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$ ، ويزداد الثبات بالتزاحم البنائي الذي يحمي ولمعقدات الألكيل ميل لعدم الثبات حركياً، ويصعب فصلها أيضاً⁵⁴. ويزداد الثبات بالتزاحم البنائي الذي يحمي مواضع الاتصال للفلز، وذلك بسد طرق التحلل، فعلى سبيل المثال، فإن سداسي التناسق $\text{W}(\text{CH}_3)_6$ ينصهر عند 30°C دون أن يتحلل، أما رباعي التناسق $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$ فيتعرض للتحلل عند 40°C -⁵⁵.

وفي استخدام مهم غير عادي للألكيلات، يستخدم ثنائي أثيل الزنك لمعالجة الكتب والوثائق (معادلاً للحمضي في الورق) لحفظها مدة طويلة. وهناك عدة معقدات ألكيل مهمة في العمليات الحفزية؛ و سوف تؤخذ أمثلة على تفاعلات هذه المعقدات بعين الاعتبار في الفصل 14.

ولعدة ليجندات مهمة أخرى روابط فلز-كربون σ مباشرة. وهناك أمثلة مذكورة في الجدول 13-5. إضافة إلى أن هناك عدة أمثلة على حلقات تحوي فلز metallacycles، ومعقدات تحتوي على فلزات داخل الحلقات العضوية. ويزود التفاعل التالي مثالا على تحضير حلقة تحتوي على فلز:



ولأن هذه المركبات مهمة بحد ذاتها، فهي تصلح وسيطاً في عمليات حفزية متنوعة.

⁵⁴An interesting historical perspective on alkyl complexes is in G. Wilkinson, *Science*, 1974, 185, 109.

⁵⁵A. J. Shortland and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, 872.

الجدول 5-13

ليجندات أخرى مكونة روابط σ مع الفلز

مثال	الصيغة	الليجاند
		أريل
		الكينيل
		الكائينيل

2-6-13 معقدات الكربين

تحتوي معقدات الكربين على روابط فلز-كربون ثنائية⁵⁶. وقد حُضرت لأول مرة عام 1964 من قبل العالم فيشر⁵⁷، وهي معروفة الآن لغالبية الفلزات الانتقالية، وإلى مدى واسع من الليجندات، متضمنة كربيناً أولياً CH_2 . وتحتوي غالبية هذه المعقدات-حتى الأولى التي حضرها فيشر- على ذرة أو اثنتين لها كهروسالبية عالية مثل: O، أو، N، أو S مرتبطة مباشرة مع كربون الكربين. وتعرف هذه عادة بمعقدات كربين من نوع-فيشر. وقد درست هذه المعقدات بشكل مكثف. وهناك معقدات كربين أخرى تحتوي على كربون فقط و/ أو هيدروجين مرتبط مع كربون الكربين. وكانت أول ما رسم بعد عدة سنوات من معقدات كربين فيشر الأولية⁵⁸، وقد درست هذه المعقدات من قبل مجموعة شروك البحثية وآخرين غيرهم بصورة مكثفة. وهذه المعقدات تعرف بمعقدات كربين نوع-شروك، وعادة يشار إليها بالكليدينز. والفروق بين نوع فيشر وشروك ملخصة في الجدول 6-13. في هذا الكتاب، سنسلط الضوء بشكل رئيس على معقدات كربين فيشر.

الجدول 6-13

معقدات كربين نوع فيشر وشروك

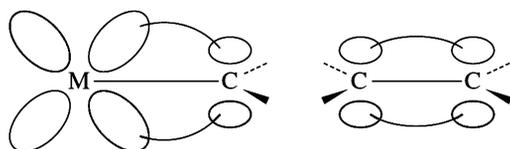
مميزات	معقد كربين-نوع فيشر	معقد كربين-نوع شروك
فلز نموذجي (حالة أكسدة)	وسط إلى آخر الفلزات الانتقالية	الفلزات الانتقالية الباكراة
استعاضة مرتبطة بـ كربين C.	على الأقل ذرة واحدة مختلفة عالية الكهروسالبية (مثل S, N, O)	مانح σ أو π جيد H أو ألكيل
ليجندات أخرى نموذجية في المعقد	مستقبل π جيد.	
عدد الإلكترونات	18	18-10

⁵⁶ تصحت IUPAC أن المصطلح "الكليدين" يستخدم لوصف المعقدات المحتوية على روابط فلز - كربون ثنائية جميعها، وأن "كربين" يقتصر استعماله على CR_2 الحر. وتوصف شذول للتمييز بين المصطلحين (وبين "كرباين" و "كليديان"، التي ستبحث لاحقاً في هذا الفصل) انظر.....

W. A. Nugent and J. M. Mayer, Metal-Ligand Multiple Bonds, Wiley-Interscience, New York, 1988, pp. 11-16.

⁵⁷ E. O. Fischer and A. Maasbol, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1964, 3, 580.

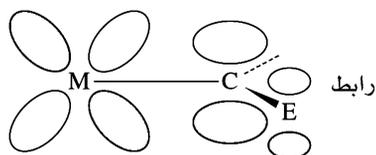
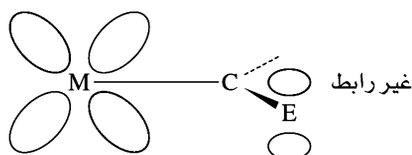
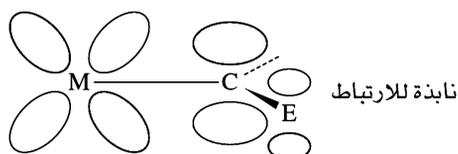
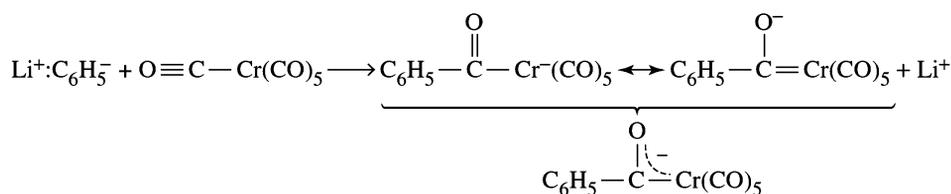
⁵⁸ R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 6796.



الشكل 13-40 الترابط في معقدات كربين في الألكينات.

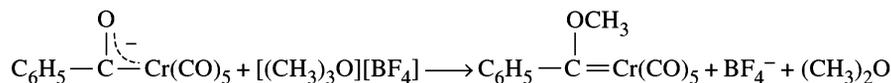
ويمكن مقارنة الرابطة الثنائية المتعارفة في معقدات الكربين مع الرابطة الثنائية في الألكينات. وفي حالة معقد الكربين، يستخدم الفلز مدار d (أكثر من مدار p) ليكون رابطة π مع الكربون كما هو موضح في الشكل 13-40. وهناك وجه آخر لأهمية الترابط في معقدات الكربين في أن هذه المعقدات لها ذرة عالية الكهروسالبية مثل O، أو N، أو S ليجاند مع كربون الكربين، كما أنها تميل لتكون معقدًا أكثر ثباتًا من المعقدات التي تفتقر مثل هذه الذرة. فعلى سبيل المثال، $Cr(CO)_5[C(OCH_3)_2C_6H_5]$ ، الذي فيه ذرة أكسجين على كربون الكربين- هو أكثر ثباتًا من $Cr(CO)_5[C(H)C_6H_5]$. ويزداد ثبات المعقد إذا اشتركت ذرة عالية الكهروسالبية في ترابط π ، والنتيجة نظام π من 3-ذرات غير متموضع ومتضمن مدار d على الفلز، ومدارات p على الكربون، وعلى الذرة ذات الكهروسالبية. يعطي مثل هذا النظام بثلاث-ذرات متموضعة أكثر ثباتًا لزوج الإلكترونات الرابط من رابطة π فلز-كربون البسيطة. ومثال على نظام π مبين في الشكل 13-41.

ويوضح معقد ميثوكسي كربين $Cr(CO)_5[C(OCH_3)_2C_6H_5]$ الترابط الذي وصف، كما أنه يعطي بعض الكيمياء ذات العلاقة المهمة⁵⁹. ولتحضير هذا المعقد، يمكن أن نبدأ بالهكسكاربونيول، مثل $Cr(CO)_6$. وكما في الكيمياء العضوية، فإن المواد العالية النيكليوفيلية تستطيع مهاجمة كربون الكربونيل. فعلى سبيل المثال، يمكن أن يتفاعل فنييل الليثيوم مع $Cr(CO)_6$ ليعطي الأنيون $[C_6H_5C(O)Cr(CO)_5]^-$ الذي له بناءا طنين مهمان كما هو مبين هنا:



الشكل 13-41 ترابط π غير المتموضع في معقدات الكربين. وتدل E على ذرة مختلفة عالية الكهروسالبية مثل N، أو O، أو S

وإضافة ألكيل بواسطة مصدر لـ CH_3^+ مثل $[(\text{CH}_3)_3\text{O}][\text{BF}_4]$ أو CH_3I يعطي معقد ميثوكسي كربين:



يأتي الدليل على الترابط الثنائي بين الكروميوم والكربون من العلم البلوري لأشعة-X التي تقيس المسافة بـ 204 pm، ومقارنة بمسافة الرابطة الأحادية النموذجية Cr—C وهي 220 pm تقريباً.

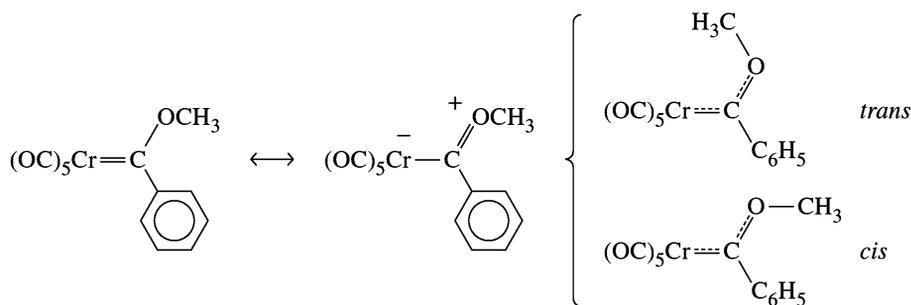
وتأتي أهمية هذا المعقد في أن له طيف $^1\text{H NMR}$ وطنيناً مغناطيسياً يعتمد على درجة الحرارة. وعند درجة حرارة الغرفة، فإن الطنين الأحادي موجود لبروتونات الميثيل. لذا كلما انخفضت الحرارة، ازداد عرضها أولاً، ومن ثم تنقسم إلى قمتين. كيف يمكن تفسير ذلك؟

يمثل طنين بروتون أحادي، بيئة مغناطيسية أحادية متوقعة لمعقد الكربين كما هو موضح برابطتين؛ الأولى ثنائية بين الكروم والكربون، والأخرى أحادية (تسمح بدوران سريع حول الرابطة) بين الكربون والأكسجين.

ويكون طيف NMR عند درجة حرارة الغرفة كما هو متوقع. لذا يقترح انقسام هذه القمة عند حرارة منخفضة إلى قمتين أي إلى بيئتي بروتونين مختلفين⁶⁰. وهاتان البيئتان ممكنتان إذا أعيق الدوران حول رابطة C—O. ويمكن رسم بناء طنيني للمعقد مبيئاً احتمالية بعض الترابط الثنائي بين C و O؛ حيث إن هذا الترابط الثنائي مهم لإعطاء متشكلين من cis و trans كما هو مبين في الشكل 13-42، حيث يمكن مشاهدتهما عند درجات الحرارة المنخفضة.

والدليل على خاصية الرابطة الثنائية في رابطة C—O يأتي أيضاً من بيانات البناء البلوري التي تبين طول رابطة C—O 133 pm، مقارنة مع طول رابطة C—O الأحادية والنموذجية 143 pm⁶¹. وعلى الرغم من ضعف الترابط الثنائي بين C و O، (تكون روابط C=O النموذجية أقصر، تقريباً حوالي 116 pm)، إلا أنه كافٍ لإبطاء الدوران حول الرابطة. وعند درجات الحرارة المنخفضة، فإن $^1\text{H NMR}$ يلتقط بروتوني cis و trans وكأنهما بروتونان منفصلان. أما عند درجات الحرارة المرتفعة، فهناك طاقة كافية لتسبب دوراناً سريعاً حول رابطة C—O. لذا فإن NMR ترى فقط إشارة متوسطة تُشاهد كقمة أحادية.

وتشير بيانات علم البلورة لأشعة-X إلى خاصية الرابطة الثنائية في كلتا الرابطين Cr—C و C—O. ويدعم هذا الفكرة التي ذكرت في هذا الجزء والتي أشارت إلى أن رابطة π في معقدات من هذا النوع (المحتوية على ذرة عالية الكهروسالبية، وفي هذه الحالة الأكسجين) يمكن اعتبارها موزعة فوق الذرات الثلاث. ومع أنه ليس ضرورياً بالشدق لمعقدات الكربين جميعها، فإن عدم تموضع الكثافة الإلكترونية π فوق الذرات الثلاثة (أو أكثر) تقدم قياساً إضافياً للثبات لعدة معقدات كهذه⁶².



الشكل 13-42 بناءات طنينية. متشكلا
cis و trans في $[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]\text{Cr}(\text{CO})_5$

⁶⁰C. G. Kreiter and E. O. Fischer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1969, 8, 761.

⁶¹O. S. Mills and A. D. Redhouse, *J. Chem. Soc. A*, 1968, 642.

⁶²K. H. Dotz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, D. Schubert, AND k. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1983, pp. 120-122.

وتظهر معقدات كربين كوسيط مهم في تفاعلات التبادل المزدوج (ميتاثيسس metathesis)، التي لها اهتمامات صناعية مهمة؛ وستبحث هذه التفاعلات في الفصل 14.

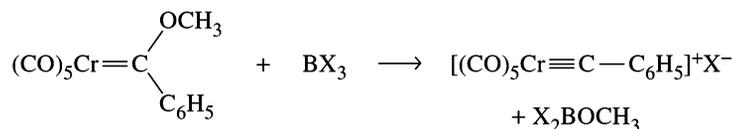
3-6-13 معقدات كرباين (الكليدياين)

توجد لمعقدات كرباين روابط فلز-كربون ثلاثية؛ وهي تشبه الألكاينات⁶³ بصورة فعلية، إضافة إلى أن هناك عدة معقدات كرباين معروفة الآن؛ وتتضمن أمثلة ليجندات كرباين التالي:

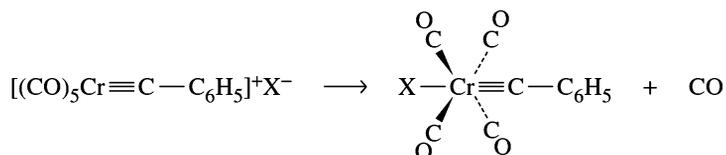


حيث R = أريل، ألكيل H, SiMe₃, NEt₂, PMe₃, SPh, Cl. وقد حضرت معقدات الكرباين بداية بكثرة في عام 1973 كنواتج تفاعلات معقدات الكربين مع أحماض لويس⁶⁴. وعلى سبيل المثال، وجد أن معقد ميثوكسي كربين Cr(CO)₅[C(OCH₃)C₆H₅] يتفاعل مع أحماض لويس BX₃ (X = Cl, Br, or I):

أولاً يهاجم حمضي لويس الأكسجين، الموقع القاعدي على الكربين:



وبعد ذلك يفقد الوسيط CO، حيث الهالوجين المرتبط بموقع trans إلى الكرباين:



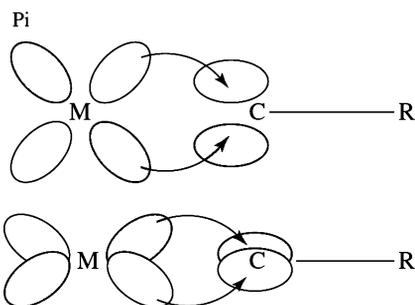
وأفضل دليل على طبيعة الكرباين للمعقد يأتي من العلم البلوري لأشعة X- التي تعطي طول رابطة Cr—C (إذن X = Cl) 168 pm التي تعد أقصر من 204 pm لمعقد كربين الأب. وكما هو متوقع، تكون الزاوية Cr ≡ C — C لهذا المعقد. ولقد لوحظ انحراف قليل عن الخطية لعدة معقدات في الشكل البلوري، ويعزى هذا جزئياً إلى طريقة الرص في البلورة.

ويمكن أن ينظر إلى معقدات كرباين كتجميع لرابطة σ زائد رابطتي π، كما هو موضح في الشكل 43-13.

ولليجاندا كرباين زوج من الإلكترونات الحرة في مدار مهجن sp على الكربون؛ ويمكن منح هذا الزوج الحر إلى مدار مناسب على Cr ليكون رابطة σ. إضافة إلى أن للكربون مداري p يمكنهما استقبال كثافة إلكترونية من مدارات d على Cr لتكوين روابط π. وهكذا تكون الوظيفة الكلية لليجاندا كرباين كمانح σ ومستقبل π. ولأغراض عد الإلكترونات، يمكن اعتبار الليجاندا CR⁺ مانحة لإلكترونين؛ وعادة يكون الأنسب عد CR المتعادلة كمانحة لثلاثة إلكترونات).

⁶³IUPAC and recommended the "alkylidyne" be used to designate complexes containing metal-carbon triple bonds.

⁶⁴E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Muller, G. Huttner, and H. Lorentz, *Angew. Chem., Int. ED.*, 1973, 12, 564.



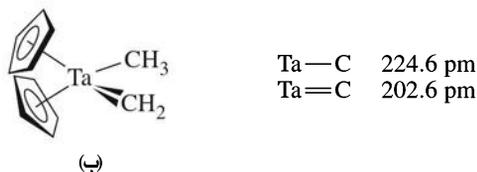
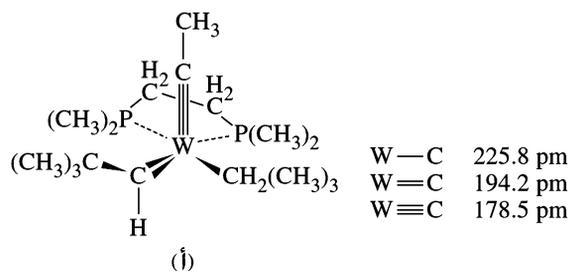
الشكل 13-43 الترابط في معقدات كرباين.

ويمكن تحضير معقدات كرباين بعدة طرق، إضافة إلى مهاجمة حمضي لويس على معقدات الكربين. ولقد روجعت طرق تحضير معقدات كرباين وتفاعلات هذه المعقدات المختلفة في المرجع⁶⁵.

وفي بعض الحالات، حضرت جزيئات تحتوي على نوعين أو ثلاثة أنواع من التي قد بحثت في هذا الجزء (ألكيل، كربين، وكرباين). وتعطي مثل هذه الجزيئات فرصة لعمل مقارنة مباشرة بين روابط فلز-كربون أحادية وثنائية وثلاثية كما هو مبين في الشكل 13-44.

تمرين 10-13

هل المركبات المبينة في الشكل 13-44 هي أصناف ذات 18- إلكترونات؟



الشكل 13-44 معقدات محتوية

ليجنادات ألكيل، كربين، وكرباين
M. R. Churchill and W.J., (أ)
Young, Inorg. Chem., 1979,
18, 2454.
L. J. Am. Chem. Soc., (ب)
1975, 97, 6578.

⁶⁵H. P. Kim and R. J. Angelici, "Transition Metal Complexes with Terminal Carbyne Ligands," in Adv. Organomet. Chem., 1987, 27, 51; H. Fischer, P. Hoffmann, F. R. Kreissl, R. R. Schrock, U. Schubert, and K. Weiss, Carbyne Complexes, VCH, Weinheim, Germany, 1988.

أحد أكثر أوجه التحدي (وأحياناً الأكثر إرباطاً) في أبحاث العضو معدنية هو تشخيص نواتج التفاعل الجديدة. وعلى فرض أنه يمكن فصلها (بواسطة طرق الفصل الكروماتوغرافية، إعادة البلورة، أو طرق أخرى)، فإن تحديد البناء يعدّ تحدياً مهماً. ويمكن بلورة البناء وتشخيصه بواسطة العلم البلوري بأشعة X؛ المشكلة أنه لا يمكن بلورة المعقدات العضو معدنية جميعها، وليس كل ما يتم بلورته يسهل حل بنائه بتقنيات أشعة أكس. إضافة إلى ذلك، فمن المرغوب فيه القدرة على استخدام أكثر التقنيات ملاءمة من العلم البلوري لأشعة X (على الرغم من أنه في بعض الحالات يكون تحديد البناء بأشعة X الطريقة الحرة لمعرفة ماهية المركب بشكل قاطع. لذا يمكن اعتبارها الطريقة الأكثر سرعة وغير المكلفة). وتكون أطيايف الأشعة تحت الحمراء IR والطنين المغناطيسي NMR الأكثر فائدة غالباً. إضافة إلى أنه يمكن استعمال شدياف الكتلة، أو التحليل إلى العناصر، أو قياسات التوصيل بوصفها طرق أخرى ذات قيمة في تشخيص نواتج تفاعلات العضو معدنية. وسوف نعتبر بشكل رئيسي IR و NMR كتقنية مستخدمة في تشخيص معقدات العضو معدنية.

1-7-13 أطيايف الأشعة تحت الحمراء

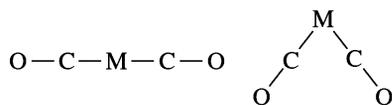
يمكن أن تكون IR مفيدة في ناحيتين: أ- يعتمد عدد حزم IR- كما بحثت في الفصل 4- على التماثل الجزيئي؛ ونتيجة لذلك فتعيين عدد هذه الحزم لليجاندي خصوصاً مثل (CO) ساعد في اختيار بديل للمركب من بين عدة أشكال بديلة، أو على الأقل اختزال عدد الاحتمالات. ب- يمكن أن يشير مكان حزم IR إلى وظيفة الليجاندي (مثال: حالة طرفية مقابل جسرية) ويمكن في حالة الليجاندي مستقبل-π وصف البيئة الإلكترونية للفلز.

عدد حزم (IR) تحت الحمراء

وصفت طريقة استخدام التماثل الجزيئي لتعيين عدد اهتزازات شد IR النشطة في الجزء 4-4-2. ويستند أساس هذه الطريقة إلى أن تكون أنماط الاهتزاز IR نشطة، كما يجب أن تؤدي إلى تغير في العزم القطبي للجزيء. وفي حدود التماثل، تكون العبارة المكافئة هي لتكون أنماط اهتزاز IR- نشطة والتي يجب أن يكون لها تمثيلات غير مختزلة ويكون لها التماثل نفسه كإحداثيات كرتيزية X، y أو z (أو جمع خطي لهذه الإحداثيات) والطريقة الشدورة في الفصل 4 تستخدم في الأمثلة التالية. وكتمرين؛ فقد اقترح على القارئ أن يؤكد بعض هذه النتائج باستخدام الطريقة الموضحة في الفصل 4. وسوف تكون الأمثلة من معقدات الكربونيل. وينطبق التعليل المماثل على الليجاندي أحادية السن الخطية الأخرى (مثل CN⁻ و NO).

معقدات أحادي الكربونيل. لهذه المعقدات حالة شد C—O واحدة محتملة، ولذلك تظهر كحزمة واحدة في IR.

معقدات ثنائية الكربونيل. يجب اعتبار شكلين؛ خطي ومنحن:



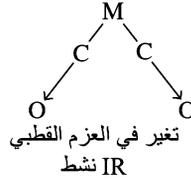
وفي حالة أن الليجاندين مرتبطتان خطياً، فإن الاهتزاز غير التماثل يكون IR نشطاً فقط؛ ولا تنتج حالة الاهتزاز التماثل تغيراً في العزم القطبي، ولذلك فهو غير نشط. أما إذا كان اتجاه ليجاندي CO في هيئة لاخطية فسينتج تغير في العزم القطبي عن كلا الاهتزازين التماثل وغير التماثل، وكلاهما IR نشط؛ شد تماثلي لذلك،

يمكن أن يكون طيف IR أداة مناسبة لتحديد بناء الجزيئات المعروفة بأن لها ليجاندي CO فقط، وتشير حزمة أحادية إلى اتجاه خطي ليجاندي CO، كما تشير حزمتان إلى اتجاه غير خطي.

شد تماثلي Symmetric Stretch



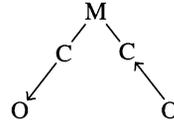
لا تغير في العزم
القطبي IR غير نشط



شد نابذة التماثلي



Change in dipole moment;
شد نابذة تماثلي تغير في العزم
القطبي IR غير نشط



وللجزيئات المحتوية تماماً على ليجاندي CO على ذرة الفلز ذرة، يمكن استخدام الشدة النسبية لحزم IR تقريباً لتعيين الزاوية بين ليجندات CO باستخدام المعادلة

$$\frac{I_{\text{symmetric}}}{I_{\text{antisymmetric}}} = \cotan^2\left(\frac{\phi}{2}\right)$$

حيث تكون الزاوية بين الليجاندين ϕ ، وعلى سبيل المثال، لليجاندين CO عند 90° ، $\cotan^2(45^\circ) = 1$ ، ويلاحظ لهذه الزاوية، حزمتا IR متساويتا الشدة.

ولزاوية $90^\circ < \phi$ ، فإن النسبة تكون أقل من 1؛ وتكون حزمة IR للشد التماثل أقل شدة من الحزمة للشد نابذة التماثلي. أما إذا كانت $90^\circ > \phi$ ، فإن حزمة IR للشد التماثل تكون أكثر شدة. (تحدث الحزم المتماثلة لاهتزازات شد C—O، عند طاقة أعلى من تلك الحزم نابذة التماثل). وبشكل عام تكون هذه الحسابات تقريبية. وتتطلب قيم متكاملة شدة حزم الامتصاص (أفضل من الشدة المعينة بسهولة عند طول موجة الامتصاص العظمى).

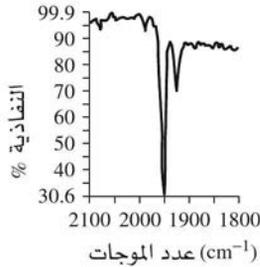
معقدات محتوية على ثلاثة كربونيلات أو أكثر وهنا، لا تكون التوقعات بهذه البساطة. ويمكن تحديد عدد حزم الكربونيل بدقة بحسب طريقة التماثل في الفصل 4. وكمراجع ملائم، فإن عدد الحزم المتوقعة لعدة معقدات CO معطاة في الجدول 13-7.

وهناك عدة نقاط إضافية متعلقة بعدد حزم IR تستحق الملاحظة. فعلى الرغم من قدرتنا على توقع عدد حزم IR النشطة بطرق نظرية المجموعات، إلا أنه يمكن ملاحظة عدد حزم أقل أحياناً. وفي بعض الحالات يمكن أن تتداخل لدرجة يصعب تمييزها، وبالمقابل يمكن أن تكون هناك حزمة أو أكثر ذات شدة قليلة جداً لا يمكن ملاحظتها بسهولة. ولكن في حالات أخرى يمكن وجود مشكلات في العينة نفسها، وأحياناً من الصعب تحديد أي امتصاص IR ينتمي لأي مركب.

الجدول 7-13
حزم شد الكربونيل

عدد التناسق			عدد ليجندات CO
6	5	4	
			3
2	1	2	حزم IR
			3
3	3		حزم IR
			3
			حزم IR
			4
1	4	1	حزم IR
			4
4	3		حزم IR
			5
3	2		حزم IR
			6
1			حزم IR

وفي معقدات الكربونيل، لا يمكن أن يتجاوز عدد حزم شد C—O عدد ليجندات CO. إلا أن البديل ممكن في بعض الحالات (مجموعات CO أكثر من حزم IR)، وذلك عندما لا تكون الأنماط الاهتزازية IR نشطة (لا تسبب تغييراً في العزم القطبي). وهناك أمثلة معطاة في الجدول 7-13. وبسبب التماثل فإن لمعدتات كربونيل ذات تماثل T_d و O_h حزمة كربونيل واحدة في طيف IR.

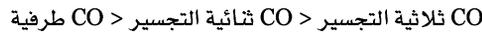


تمرين 11-13

للمعقد $Mo(CO)_3(NCC_2H_5)_3$ طيف الأشعة تحت الحمراء مبين هنا. هل هذا المركب على الأغلب متشكل *fac* أم *mer*؟

مواقع حزم IR

لقد ذُكر في هذا الفصل مثالان حيث يزود موقع حزمة شد الكربونيل معلومات مهمة. وفي حالة الأصناف المتساوية الإلكترونية $[V(CO)_6]^-$ ، $Cr(CO)_6$ ، $[Mn(CO)_6]^+$ فإن الزيادة في الشحنة السالبة على المعقد تسبب نقصاً مهماً في طاقة حزمة C—O نتيجة للترابط-العكسي π من الفلز إلى الليجندات (البند 1-4-13). وتظهر حالة الترابط كذلك في طيف الأشعة تحت الحمراء. أما الطاقة فتتناقص بحسب الترتيب التالي:



وكذلك فإن مواقع حزم تحت الحمراء هي دالة لليجندات الموجودة الأخرى. وعلى سبيل المثال ادرس البيانات في الجدولين 7-13 و 8-13.

الجدول 8-13

أمثلة حزم شد الكربونيل: معقدات المولبيديوم

معقد	$\nu(CO), cm^{-1}$
<i>fac</i> - $Mo(CO)_3(PF_3)_3$	2090, 2055
<i>fac</i> - $Mo(CO)_3(PCI_3)_3$	2040, 1991
<i>fac</i> - $Mo(CO)_3(PClPh_2)_3$	1977, 1885
<i>fac</i> - $Mo(CO)_3(PMe_3)_3$	1945, 1854

المصدر: F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 1964, 3, 702.

إذا نزلنا إلى أسفل السلسلة في الجدول 8-13، فإن قابلية ليجندات فوسفين لمنح- σ تزداد، وقابلية استقبال- π تنقص. وتكون PF_3 المانحة الأضعف (نتيجة الكهروسالبية العالية للفلورين) والاستقبال الأقوى. وبالعكس تكون PMe_3 المانحة الأقوى والمستقبلة الأضعف. ونتيجة لذلك يحمل المولبيديوم في $Mo(CO)_3(PMe_3)_3$ الكثافة الإلكترونية الأعظم؛ وهو الأكثر قابلية لمنح كثافة إلكترونية لمدارات π^* لليجندات CO. ونتيجة لذلك فلليجندات CO في $Mo(CO)_3(PMe_3)_3$ روابط C—O هي الأضعف وحزم شد ذات طاقة أقل. وهناك عدة سلاسل مقارنة معروفة.

الفكرة الجديرة بالاهتمام هي أن موقع حزم الكربونيل يمكن أن تقدم الدليل المهم للبيئة الإلكترونية للفلز. وكلما زادت الكثافة الإلكترونية على الفلز (وزادت الشحنة السالبة)، زاد الترابط العكسي لـ CO، وانخفضت طاقة اهتزازات شد الكربونيل. وهناك علاقات متبادلة متشابهة بين بيئة الفلز وأطياف IR يمكن مشاهدتها لعدة ليجندات أخرى، عضوية وغير عضوية. NO، على سبيل المثال، طيف IR؛ ذو علاقة قوية بالبيئة بطريقة شبيهة

لنتك التي في CO. وجمعها مع معلومات عن عدد حزم IR، يمكن لمواقع مثل هذه الحزم لـ CO والليجنات الأخرى أن يكون ذا فائدة كبيرة في تشخيص المركبات العضو معدنية.

2-7-13 أطياف الطنين المغناطيسي

تعدّ NMR أداة قيمة في تشخيص المعقدات العضو معدنية. إن اختراع أجهزة NMR ذات المجال العالي باستخدام المغناطيس فائقة التوصيل قد أحدث ثورة بطرق عدة في دراسة هذه المركبات. والآن يمكن أخذ أطياف NMR الملائمة باستخدام عدة أنوية فلزية، وكذلك الأنوية الأكثر تقليدية مثل ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P ، ومكنت البيانات الطيفية المجتمعة لعدة أنوية العلماء من التعرف إلى عدة مركبات من خلال طيف NMR فقط. وكما في الكيمياء العضوية، فإن الإزاحة الكيميائية، ونماذج الانقسام، وثوابت الاقتران مفيدة في تشخيص بيئة الذرات الفردية في المركبات العضو معدنية. ويمكن أن يجد القاريء أنه من المفيد مراجعة نظرية NMR الأساسية كما قدمت في الكيمياء العضوية. وقد عرضت بحوث NMR متقدمة كثيرة وخصوصاً تلك المتعلقة بـ ^{13}C ، في أماكن أخرى⁶⁶.

^{13}C NMR

أصبح كربون-13 NMR مفيداً بشكل متزايد بعد استعمال الأجهزة الحديثة. كما أن لنظير ^{13}C وفرة طبيعية قليلة (حوالي 1.1%) وحساسية قليلة لتجربة NMR (حوالي 1.6% إذا قورنت بحساسية ^1H). والآن تجعل تقنيات تحول فوريور إمكانية الحصول على أطياف ^{13}C مفيدة لمعظم أصناف العضو معدنية التي لها ثبات معقول. ومع ذلك ما زال يشكل الوقت الضروري للحصول على طيف ^{13}C صعوبة عملية للمركبات الموجودة بكميات ضئيلة جداً، أو المركبات التي لها ذاتية قليلة. وتكون التفاعلات السريعة صعبة المنال بواسطة هذه التقنية. وتتضمن بعض الملامح المفيدة لأطياف ^{13}C التالي:

(1) الفرصة لملاحظة الليجنات العضوية التي لا تحتوي على هيدروجين (مثل CO و $\text{CF}_3\text{—C}\equiv\text{C—CF}_3$).

(2) يمكن مشاهدة هيكل الكربون لليجنات العضوية بصورة مباشرة.

(3) تكون إزاحات ^{13}C الكيميائية مشتقة بشكل أوسع كثيراً من إزاحات ^1H . وهذا يجعل من السهل التمييز بين الليجنات في المركبات المحتوية على عدة ليجنات عضوية مختلفة.

كما تعدّ ^{13}C NMR أداة قيمة لملاحظة عمليات إعادة التنظيم داخل الجزيء⁶⁷.

وأدرج مدى تقريبي للإزاحات الكيميائية لأطياف ^{13}C لبعض الأنواع لمعدتات العضو معدنية في الجدول 9-13.

وملامح البيانات التي تستحق الذكر في هذا الجدول هي:

(1) توجد قمم الكربونيل الطرفية-عادة- في المدى من δ 195 إلى 225 ppm، وهذا مدى مميز بدرجة كافية

بحيث يمكن تمييز مجموعات CO عادة بسهولة عن الليجنات الأخرى.

⁶⁶B. E. Mann, " ^{13}C NMR Chemical Shifts and Coupling Constants of Organometallic Compounds," in Adv. Organomet. Chem., 1974, 12, 135; P. W. Jolly and R. Mynott, "The Application of ^{13}C NMR Spectroscopy to Organo-Transition Metal Complexes," in Adv. Organomet. Chem., 1981, 19, 257; E. Breitmaier and W. Voelter, Carbon 13 NMR Spectroscopy, VCH, New York, 1987.

⁶⁷Breitmaier and Voelter, Carbon 13 NMR Spectroscopy. Pp. 127-133, 166-167, 172-178.

الجدول 9-13

إزاحات ^{13}C الكيميائية للمركبات العضو معدنية

الليجاندا	إزاحات كيميائية (مدى أ)			
$\text{M}-\text{CH}_3$	-28.9 - 23.5			
$\text{M}=\text{C}$	190 - 400			
$\text{M}\equiv\text{C}-$	235 - 401			
$\text{M}-\text{CO}$	177 - 275			
Neutral binary CO	183 - 223			
$\text{M}-(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)$	-790 - 1430			
$\text{Fe}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2$	69.2			
$\text{M}-(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)$	$\frac{\text{C}_2}{91 - 129}$	$\frac{\text{C}_1 \text{ و } \text{C}_3}{46 - 79}$		
$\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\frac{\text{M}-\text{C}}{130 - 193}$	$\frac{\text{ortho}}{132 - 141}$	$\frac{\text{meta}}{127 - 130}$	$\frac{\text{para}}{121 - 131}$

ملاحظة: أجزاء من المليون نسبة إلى سالين $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

(2) توجد علاقة بين إزاحات ^{13}C الكيميائية وقوة رابطة $\text{C}-\text{O}$ ؛ وبشكل عام كلما قويت رابطة $\text{C}-\text{O}$ قلت الإزاحة الكيميائية⁶⁸.

(3) للكربونيلات الجسرية؛ الإزاحات الكيميائية أكبر بقليل من الكربونيلات الطرفية. ونتيجة لذلك فمن السهل التعرف إليها. (لهذا تكون تقنية IR عادة أفضل أداة من NMR للتمييز بين الكربونيل الجسري والطرفي).

(4) لليجنيدات سيكلوبينتا دايثيل مدى واسع من الإزاحات الكيميائية. حيث القيمة للفروسين 68.2 ppm، وهي الأقرب من النهاية المنخفضة مثل هذه القيم. ويمكن أيضاً أن يكون لليجنيدات عضوية أخرى مدى عريض في إزاحات ^{13}C الكيميائية⁶⁹.

 ^1H NMR

يمكن أن تزود أطيايف ^1H للمركبات العضو معدنية المحتوية على الهيدروجين معلومات بنائية مفيدة. وعلى سبيل المثال، فإن البروتونات المرتبطة مباشرة مع الفلزات (في معقدات الهيدريد التي بحثت في البند 3-4-13) محجوبة بقوة شديدة، وبإزاحات كيميائية عادة في المدى التقريبي 5- إلى 20 ppm بالنسبة إلى $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. وعادة يسهل الكشف عن مثل هذه البروتونات، لأن بروتونات قليلة أخرى تظهر عادة في هذه المنطقة.

ولبروتونات معقدات الميثيل ($\text{M}-\text{CH}_3$) إزاحات كيميائية بين 1 و 4 ppm، عادة وهي مشابهة لبروتوناتها في الجزيئات العضوية. ولليجنيدات π الحلقية، مثل C_5H_5 و $\eta^5-\text{C}_6\text{H}_6$ على الأغلب إزاحات ^1H الكيميائية بين 4 و 7 ppm، ويسهل التعرف إليها⁷⁰؛ بسبب العدد الكبير نسبياً للبروتونات المتضمنة. وكذلك للبروتونات الموجودة في أنواع أخرى من الليجنيدات العضوية إزاحات كيميائية مميزة؛ والأمثلة معطاة في الجدول 10-13.

وكما في الكيمياء العضوية، يمكن أن يزود تكامل قمم NMR للمعقدات العضو معدنية بنسبة الذرات في البيئات المختلفة. فعلى سبيل المثال، تتناسب مساحة قمة ^1H عادة مع عدد الأنوية التي تعطي تلك القمة. ولذا تكون هذه الحسابات لـ ^{13}C غير موثوق بها. تختلف فترات التراخي لذرات الكربون المختلفة في المعقدات العضو معدنية كثيراً جداً، مما يؤدي إلى عدم الصحة في علاقة مساحة القمة مع عدد الذرات (تعتمد العلاقة بين المساحة وعدد الذرات على سرعة التراخي). وبإضافة مواد بارامغناطيسية يمكن أن تزيد سرعة

⁶⁸P. C. Lauterbur and R. B. King, J. Am. Chem. Soc., 1965, 87, 3266.

⁶⁹جداول مكثفة للإزاحات الكيميائية وثوابت الاقتران يمكن إيجادها في Adv. Organomet. Chem., 1974, 12, 135.

⁷⁰تلك مدى لمعدنات ديامغناطيسية. ويمكن أن يكون لمعدنات بارامغناطيسية إزاحات كبيرة جداً، وأحياناً عدة مئات ppm بالنسبة إلى $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

الجدول 10-13

إزاحات ^1H الكيميائية للمركبات العضو معدنية

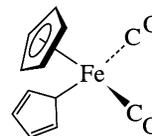
^1H Chemical Shift ^a	Complex
-7.5	$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$
1.80	$\text{W}(\text{CH}_3)_6$
3.06	$\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_3$
4.04	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$
4.12	$(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$
10.22	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{CH}_3)(=\text{CH}_2)$

NOTE: ^a Parts per million relative to $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

التراخي، وبذلك تتحسن صحة بيانات التكامل. وأحد المركبات البارامغناطيسية المستخدمة هو $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ($\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3^-$ = أسيتيل أسيتونات = acac)⁷¹.

عمليات إعادة الترتيب الجزيئية

للمركب $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2$ سلوك NMR مهم. ويحتوي هذا المركب على كلتا الليجاندين $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ و $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ (ولذلك يتبع قاعدة 18-إلكترونًا). ويبين طيف ^1H NMR قمتين متساويتين المساحة عند درجة حرارة الغرفة. ويتوقع خمسة أماكن أحادية المخلب لخمسة بروتونات متكافئة في حلقة $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ، ولكنها مستغربة لحلقة $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ ؛ لأن البروتونات جميعها غير متكافئة. وعند درجات الحرارة المنخفضة، تبقى القمة عند 4.5 ppm ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) ثابتة، ولكن القمة الأخرى عند 5.7 ppm تنتشر، ثم تنقسم إلى قمم جديدة قرب 3.5 و 5.9 و 6.4 ppm وكلها متفقة مع ليجاند $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$. وقد اقترحت ميكانيكية "أزيز الحلقي" "ring whizzer"⁷²، الشكل 13-45 حيث تتبادل الأماكن الخمسة في الحلقة للارتباط الأحادي المخلب عن طريق إزاحة 2.1 الفلز وبسرعة عند 30°C، حيث يرى جهاز طيف NMR إشارة أحادية للحلقة⁷³. وتتباطأ هذه العملية عند درجات الحرارة المنخفضة. إضافة إلى أن أشكال الطنين المختلفة لبروتونات $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ تصبح ظاهرة كما هي مبينة في الشكل 13-45. وهناك نقاش شديداً لأطياف NMR للمركبات العضو معدنية، متضمنة أنوية لم تذكر هنا، قد نوقش من قبل العالمان أيلشن براوش وسالزر⁷⁴.



3-7-13 أمثلة على التشخيص

في هذا الفصل سندرس أنواعاً قليلة فقط من تفاعلات المركبات العضو معدنية وخصوصاً استبدال CO بليجنيدات أخرى، وتفاعلات تتضمن تحضير معقدات الكربين والكربايين. وهناك أنواع إضافية أخرى سوف تبث في الفصل 14. وسوف نختم هذا الفصل بمثالين عن كيفية استخدام البيانات الطيفية في تشخيص المركبات العضو معدنية. كما يمكن إيجاد أمثلة أخرى في المسائل في نهاية هذا الفصل، وفي الفصل 14.

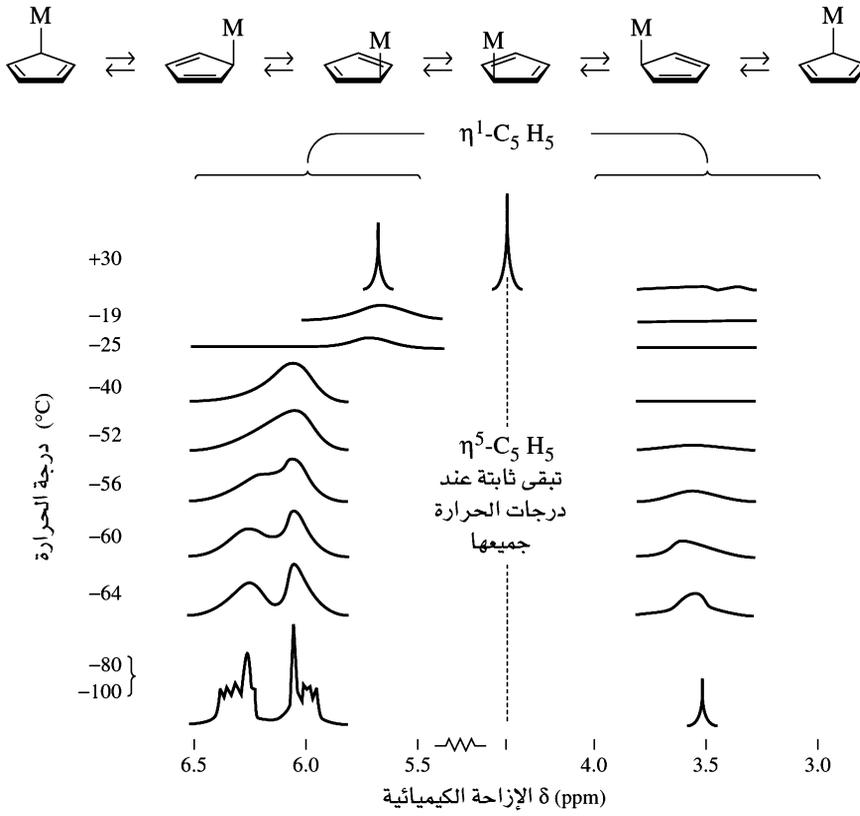
⁷¹بحث المسائل الليجاندين بالتكامل في ^{13}C NMR انظر...

J. K. M. Saunders and B. K. Hunter, Modern NMR Spectroscopy, W. B. Saunders, New York, 1992.

⁷²C. H. Campbell and M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 1318.

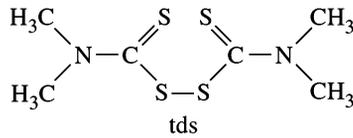
⁷³M. J. Bennett, Jr., F. A. Cotton, A. Davison, J. W. Faller, S. J. Lippard, AND s. m. Morehouse, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 88, 4371.

⁷⁴C. Elshenbroich and A. Salzer, *Organometallics*, 2nd ed., VCH, New York, 1992.



الشكل 13-45 ميكانيكية الأيزم الحلقي وطيف NMR عند درجات الحرارة المختلفة لـ $(C_5H_5)_2Fe(CO)_2$. والقمة المتوسطة عند 4.5 ppm تخص ليجاند $\eta^5-C_5H_5$ ، وتبقى ثابتة دائماً؛ ولا يظهر إلا في الطيف عند أعلى درجة حرارة لكي يبسط الشكل (أعدت أطياف NMR بالإذن من M. H. Bennett, Jr., F. A. Cotton, A. Davison, J. W. Faller, S. J. Lippard, and S. M. Morehouse, J. Am. Chem. Soc., 1966, 88, 4371. ©1966 American Chemical Society). تبقى ثابتة عند درجات الحرارة جميعها الإزاحة الكيميائية

مثال:



يتفاعل $[(C_5H_5)_3Mo(CO)_3]_2$ مع تترامثيل ثيورامد أسلفيد (tds) في التولوين عند درجة الغليان ليعطي ناتجاً يحتوي على الموليبدينوم وله الخصائص التالية:

1H NMR: أحاديان، عند δ 5.48 (المساحة النسبية = 5) و δ 3.18 (المساحة النسبية = 6) (للمقارنة $[(C_5H_5)_3Mo(CO)_3]_2$ ، له قمة 1H NMR أحادية عند δ 5.30).

IR: حزمتان قويتان عند 1950 و 1860 cm^{-1} .

طيف الكتلة: نموذج مشابه لنموذج نظير Mo ومع قمة أكثر كثافة عند $m/e=339$. (ونظير Mo الأكثر وفرة هو ^{98}Mo).

ما هوية هذا الناتج الأكثر احتمالاً؟

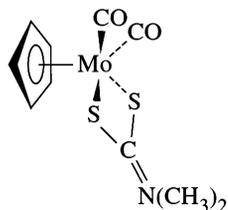
تقترح القمة الأحادية في 1H NMR الاحتفاظ بشكل الليجاند C_5H_5 (الإزاحة الكيميائية قريبة جداً للمادة الأولية). وتعزى القمة عند δ 3.18 بشكل كبير إلى مجموعات CH_3 الأتية من tds. ونسبة الهيدروجين 5:6 تقترح نسبة 1 : 2 ليجندات C_5H_5 إلى مجموعات CH_3 .

وتبين IR حزمتين في منطقة الكربونيل، مشيرة على الأقل إلى وجود اثنتين من CO في الناتج، ويجعل من الممكن لشدياف الكتلة أن يضيق الخناق على الصيغة الجزيئية. وبطرح الشظايا الجزيئية التي يعتقد بوجودها من الكتلة الكلية:

339	الكتلة الكلية
-98	كتلة Mo (من نموذج طيف الكتلة)
-65	كتلة C ₅ H ₅
-56	كتلة 2CO
120	الكتلة الباقية

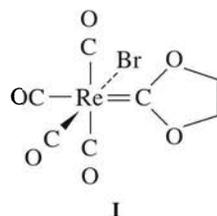
والقيمة 120 هي نصف كتلة tds تمامًا، وهي تمثل كتلة S₂CN(CH₃)₂، الليجاند داي ميثيل دايثيوكاربامات التي مرّت بنا في الفصول السابقة. لذا تكون صيغة الناتج

(C₅H₅)Mo(CO)₂[S₂CN(CH₃)₂] على الأرجح. ولهذه الصيغة نسبة البروتونات 5 : 6 الضرورية في بيئتين مغناطيسيتين، ويجب أن ينشأ عنها اهتزازي شد C—O (لأنه لا يتوقع من ليجاندي الكربونيل أن يتجه بزواوية 180° بالنسبة لكل منهما في هذا الجزيء).



عملياً، يمكن أن تتوافر معلومات إضافية لتشخيص نواتج التفاعل؛ فعلى سبيل المثال، يبين الفحص الإضافي لطيف الأشعة تحت الحمراء في هذه الحالة حزمة متوسطة الشدة عند 1526 cm⁻¹، وهذا الموقع معروف لحزم شد C—N في معقدات دايثيوكاربامات. ويمكن أن يزود تحليل نموذج التشظي لأطياف الكتلة معلومات مهمة عن الشظايا الجزيئية.

مثال:



عندما يسخن محلول تولوين محتويًا على I و زيادة من ترايفينيل فوسفين لدرجة الغليان، يتكون أولاً مركب II، ومن ثم مركب III. للمركب II حزم تحت الحمراء عند 2038، و1958، و1906 cm⁻¹ وللمركب III حزم تحت الحمراء عند 1944 و1860 cm⁻¹. وبيانات ¹H و ¹³C NMR [قيم δ (المساحة النسبية)] هي كما يلي:

I	II	III
¹ H: 4.83 مفردة	7.62, 7.41 متعددات (15) 4.19 متعددة (4)	7.70, 7.32 متعددات (15) 3.39 مفردة (2)
¹³ C: 224.31	231.02	237.19
187.21	194.98	201.85
185.39	189.92	193.83
184.01	188.98	127.75–134.08 (عدة قمم)
73.33	129.03–134.71 (عدة قمم) 72.26	68.80

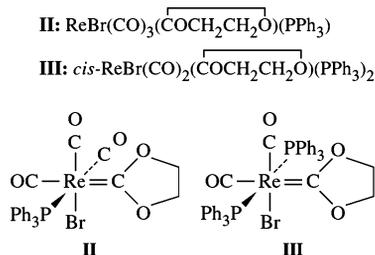
معلومات إضافية مفيدة: قمة ^{13}C للمركب I عند 224.31 δ وهي مماثلة للإزاحة الكيميائية لكربونات الكاربين في المركبات المماثلة؛ وتخص القيم بين 184 δ و 202 الكربونيل؛ أما القمة عند 73.33 δ فتمثل جسر CH_2CH_2 في معقدات داي أوكسوكاربين.

تعرف إلى المركبين II و III

هذا مثال جيد على استخدام ^{13}C NMR. ولكل من II و III قمم بإزاحات كيميائية مماثلة للقمة عند 224.31 δ ل I، ويقترح أن ليجاند الكاربين محافظ عليها في التفاعل. وبالمثل فإن لكل من II و III قممًا قريبة من 73.33 δ ، وهذا دليل آخر على أن ليجاند الكربين لا تزال باقية على حالها.

ويمكن تعيين قمم ^{13}C في المدى 184 δ إلى 202 إلى مجموعات الكربونيل. ويظهر في كل من II و III قمم جديدة في المدى 129 δ إلى 135. ويكون التفسير الأكثر احتمالاً هو أن التفاعل الكيميائي يتضمن استبدال الكربونيلات بترايفينيل فوسفينات، وأن القمم الجديدة في المدى 129 إلى 135 تعزى إلى كربونات الفينيل في الفوسفينات. تتفق بيانات ^1H NMR مع استبدال CO بالفوسفينات. وفي كل من II و III يعطي تكامل قمم $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (4.19 δ و 3.39 δ بالترتيب) وقمم فنيل (7.32 δ إلى 7.70) النسب المتوقعة لاستبدال إحدى أو كلا CO. وأخيراً تكون بيانات IR متفقة مع هذه الاستنتاجات. وفي المركب II، تكون الحزم الثلاث في منطقة الكربونيل متفقة مع وجود ثلاث CO بترتيب mer أو fac 75 . وفي المركب III، فإن شد C—O الاثنتين يمثل كربونيلتين اثنتين cis لبعضهما بعضاً.

ويمكن الآن كتابة الصيغ الكيميائية لهذه النواتج كما يلي:



تمرين 13-12

باستخدام بيانات ^{13}C NMR، عيّن التشكل الأكثر احتمالاً؛ أم mer للمركب II 76 .

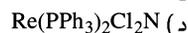
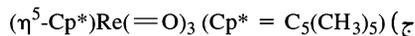
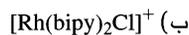
مراجع عامة

الكثير من المعلومات عن المركبات العضو معدنية متضمنة في عدة مراجع غير عضوية هي: N.N. Greenwood and A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, 2nd ed., Butterworth Heinemann, Oxford, 1997, and F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, and M. Bochman, Advanced Inorganic Chemistry, 6th ed., Wiley-Interscience, New York, 1999. G. O. Spessard and G. L. Miessler, Organometallic Chemistry, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 1997, C. Elschenbroich and A. Salzer, Organometallics, 2nd ed., VCH, New York, 1992, and J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, and R. G. Finke, Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University Science Books, Mill Valley, CA, 1987، والتي تزودنا بنقاش عميق، وبعده مراجع، ولعدة أنواع إضافية من المركبات العضو معدنية، بالإضافة لتلك التي بحثت في هذا الفصل. والمراجع الأكثر شمولية في الكيمياء العضو معدنية هي مجموعات بعدة أجزاء Comprehensive Organometallic Chemistry، Pergamon Press, Oxford, 1982، and E. W. Abel, F. G. A. Stone, and G. Wilkinson, eds. Comprehensive Organometallic Chemistry II, Pergamon Press, Oxford, 1995. J. Buckingham and J. E. Macintyre, eds., Dictionary of Organometallic Compounds, Chapman and Hall, London, 1984, to which supplementary volumes have also been published. The series Advances in Organometallic Chemistry, Academic Press, San Diego

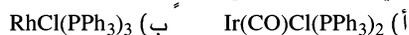
75 وفي معقد ثماني الأوجه ذات الصيغة $\text{ML}_3(\text{CO})_3$ (fac له تماثل C_{3v}). يتوقع فقط حزمًا شد كربونيل إذا كانت ليجندات L جميعها متساوية. لذا في هذه الحالة هنالك ثلاث ليجندات مختلفة بالإضافة إلى CO، ومجموعة النقطة هي C_1 ، ويتوقع ثلاث حزم.

76 G. L. Miessler, S. Kim, R. A. Jacobson, and R. A. Angelici, *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 1690.

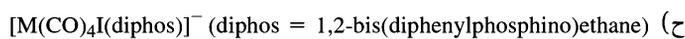
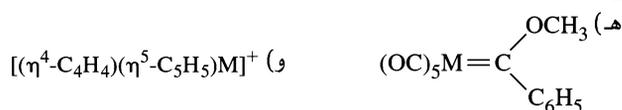
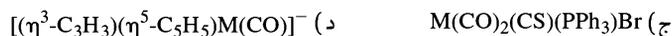
1-13 أي مما يلي يتبع قاعدة 18-إلكترونياً؟



13-2 أي من معقدات مربع-مستوى التالية لها ترتيب تكافؤ 16-إلكترونياً؟



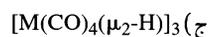
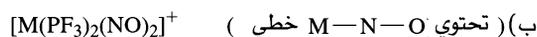
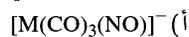
13-3 على أساس قاعدة 18-إلكترونياً، عرف الفلز الانتقالي من الصف-الأول لكل من التالي:



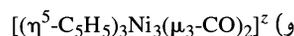
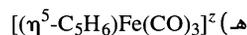
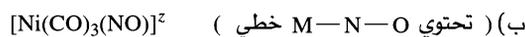
13-4 عيّن رتبة الرابطة فلز-فلز المنفقة مع قاعدة 18-إلكترونياً لما يلي:



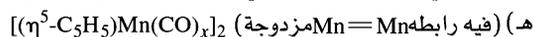
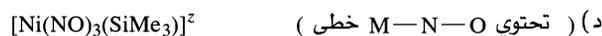
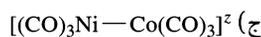
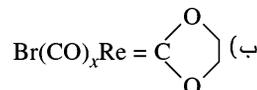
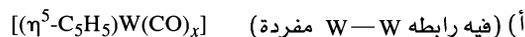
13-5 عرف الفلز الانتقالي من الصف-الثاني الأكثر احتمالاً لكل مما يلي:



13-6 على أساس قاعدة 18-إلكترونياً، عيّن الشحنة المتوقعة على التالي:



13-7 عيّن الكمية غير المعروفة:



13-8 يكون رباعي كربونيل النيكل، $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ، صنفاً ذا 18-إلكترونياً. اشرح باستخدام الرسم التخطيطي الكيفي

للمدارات الجزيئية ثبات هذا الجزيء بـ 18-إلكترون تكافؤ.

المراجع: A. W. Ehlers, S. Dapprich, S. V. Vyboishchikov, and G. Frenking, *Organometallics*,

13-9 يكون اهتزاز شد Re—O في $(\text{Re}^{16\text{O}})\text{I}(\text{HC}\equiv\text{CH})_2$ عند 975 cm^{-1} . تتباً بموقع حزمة شد Re—O في $(\text{Re}^{18\text{O}})\text{I}(\text{HC}\equiv\text{CH})_2$. المرجع: J.M.Mayer, D.L.Thorn, and T.H.Tulip, J.Am.chem. Soc.,1985, 107, 7454

13-10 للمركب $\text{W}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{CO})(\text{PMePh}_2)_2$ تردد $\nu(\text{CO})$ عند 2006 cm^{-1} . هل تتنبأ بأن تكون $\nu(\text{CO})$ في $\text{W}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{CO})(\text{PMePh}_2)_2$ عند طاقة أعلى أم أقل؟ اشرح باختصار. المرجع: J. C. Bryan, S. J. Geib, A. L. Rheingold, and J. M. Mayer, J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 2826

13-11 مسافة فناديوم-كربون في $\text{V}(\text{CO})_6$ هي 200 pm ، ولكنها فقط 193 pm في $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$. اشرح.

13-12 وضع باستخدام الرسم كيف يمكن للجندات التالية أن تعمل معاً كمانح σ ومستقبل π :

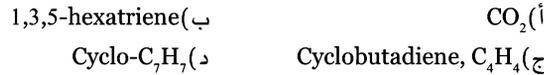


13-13 (أ) علل الاتجاه التالي في تردد IR:



(ب) لأيون $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ حزم شد N—O عند 1687 و 1845 cm^{-1} وتكون حزم شد C—O لمعدنات ثنائي الكربونيل عادة ذات طاقة قريبة جداً. اشرح.

13-14 ارسم مدارات π الجزيئية للتالي:



13-15 للجزيء الافتراضي $(\eta^4 - \text{C}_4\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_4$:

(أ) تتباً بعدد حزم C—O تحت الحمراء-النشطة بفرض أن الشكل C_{4v} .

(ب) ارسم المدارات الجزيئية π ل سيكلوبيوتاديين. وأشر لكل منها أي المدارات s, p, d في Mo ذات التماثل المناسب للتأثر (ملحوظة: اجعل محور z منطبقاً على محور C_4).

13-16 باستخدام جدول الرمز ل D_{5h} في الملحق ج (C):

(أ) عيّن رموز التماثل (رموز التمثيلات غير المختزلة) لمدارات المجموعات المبينة في الشكل 13-27.

(ب) عيّن رموز التماثل للمدارات الذرية ل Fe في بيئة D_{5h} .

(ج) أثبت أن التأثير المداري للفروسين الميين في الشكل 13-28 هي بين مدارات الحديد الذرية ومدارات المجموعة التي لها تماثل تطابقي.

13-17 يكون دايبينزين كروميوم، $(\eta^6 - \text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ ، مركب سانديش، وله حلقتا بنزين متوازيتان في شكل خسوف. ولهذا الجزيء:

(أ) ارسم مدارات π للبنزين.

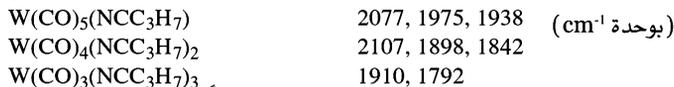
(ب) ارسم مدارات المجموعة باستخدام مدارات π لحلقتي البنزين.

(ج) عين مدارات Cr ذات التماثل المناسب للتأثر لكل من مدارات المجموعة 12.

(د) ارسم مخطط مستويات الطاقة للمدارات الجزيئية.

13-18 تتباً بعدد ترددات شد C—O تحت الحمراء-النشطة ل $\text{W}(\text{CO})_3(\eta^6 - \text{C}_6\text{H}_6)$ ، بفرض شكل المركب C_{3v} .

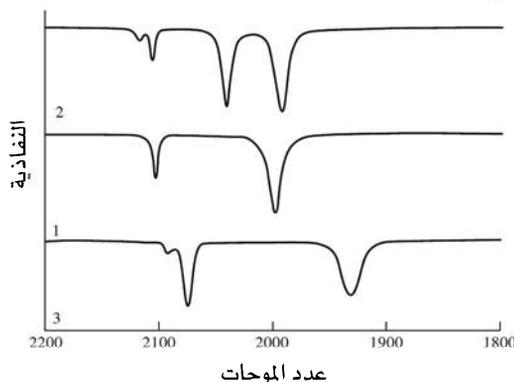
13-19 يعطي التسخين عند درجة الغليان ل $\text{W}(\text{CO})_6$ في بيوتيرونيتريل $(\text{C}_3\text{H}_7\text{CN})$ بالتتابع النواتج التالية حيث تستبدل واحدة، أو اثنتان، أو ثلاث كربونيلات بليجاندي بيوتيرونيتريل. وقد شوهدت حزم شد الكربونيل



(أ) عيّن، على أساس عدد حزم IR، المتشكلات الأكثر احتمالاً ل $\text{W}(\text{CO})_3(\text{NCC}_3\text{H}_7)_3$ و $\text{W}(\text{CO})_4(\text{NCC}_3\text{H}_7)_2$ المتكونة في هذا لتفاعل.

(ب) علل الاتجاه في مواقع حزم C—O، عندما تستبدل (CO) ب بيوتيرونيتريل. المرجع: G.J.Kubas, Inorg.,1983,22,296

20-13 إن أطياف تحت الحمراء ل-*trans* و-*cis*-[Fe(CO)₂(CN)₄]²⁻ (1 و 2، بالترتيب) و-³⁻[Fe(CO)(CN)₅] مبينة في الشكل أسفل.



(أ) أي من حزم الشد تحدث عند طاقة أقل، هل هي في ليجاند CO أم في ليجاند ⁻CN؟ اشرح.
 (ب) ما عدد حزم شد C – O، N – C التي تتنبأ بها لكل من تلك المعقدات على أساس تماثلها؟ وقارن تنبأتك مع الأطياف المشاهدة (أعدت بإذن من S. M. Contakes, S. C. N. Hsu, T. B. Rauchfuss, (and S. R. Wilson, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1670. © American Chemical Society.

21-13 تظهر عينات من ⁴⁻(PF₃)₄Fe(CO) حزمتي شد كربونيل، عند 2038 و 2009 cm⁻¹:

(أ) كيف يمكن لهذا المركب أن يظهر هاتين الحزمتين؟
 (ب) لمركب ⁵⁻Fe(CO) حزمتا كربونيل عند 2025، و 2000 cm⁻¹. هل تضع PF₃ فوق CO أم تحتها في السلسلة الطيفية الكيميائية؟ اشرح باختصار. (المرجع: H. Mahnke, R. J. Clark, R. Rosanske, Reference: H. Mahnke, R. J. Clark, R. Rosanske, (and R. K. Sheline, *J. Chem. Phys.*, **1974**, *60*, 2997.

22-13 تم إعطاء الدليل على متشكلين للمركب ³⁻(PET₂)₃Ru(CO)₂، أحدهما حيث يشغل الكربونيل موضعاً محورياً في بناء ثنائي الهرم الثلاثي، وفي الآخر حيث يشغل الكربونيل مواضع استوائية. هل يمكن لطيف الأشعة تحت الحمراء التمييز بين هذين المتشكلين؟ ما عدد اهتزازات الشد C-O المتوقعة لكل منهما؟

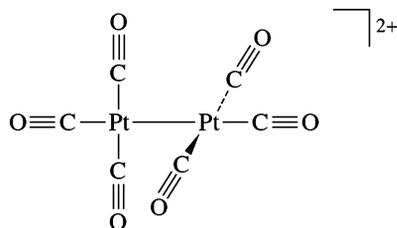
(المرجع: M. Ogasawara, F. Maseras, N. Gallego-Planas, W. E. Streib, Reference: M. Ogasawara, F. Maseras, N. Gallego-Planas, W. E. Streib, (O. Eisenstein, and K. G. Caulton, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 7468.)

23-13 علّل المشاهدة أن ل- ⁺[Co(CO)₃(PPh₃)₂] فقط تردد شد كربونيل أحادي.

24-13 بالإضافة إلى معقدات سداسي الكربونيل المبينة في الجزء 13-4، فقد ذكر الأيون ³⁺[Ir(CO)₆]. تنبأ عن مواقع اهتزاز شد الكربونيل في هذا المعقد. (المرجع: C. Bach, H. Willner, C. Wang, S. J. Rettig, J. Trotter, (and F. Aubke, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1996**, *35*, 1974.

25-13 لقد طوّرت طرق لكتيونات الفلزات الانتقالية الهومولبتيّة Homolyptic الآن:

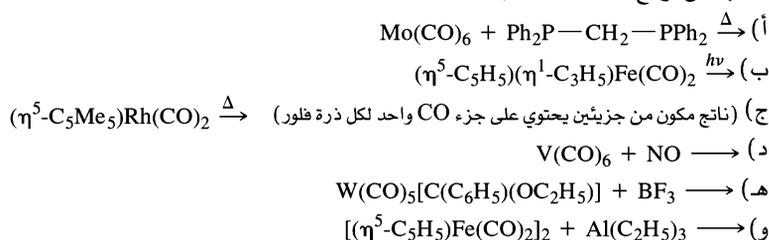
(أ) وتكوّن ثلاث من مثل هذه الكتيونات هي: ²⁺[Pt(CO)₄], ²⁺[Os(CO)₆], ²⁺[Hg(CO)₂]. تنبأ أي منها له أقل طاقة اهتزاز شد C-O في IR (المرجع: H. Willner and F. Aubke, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1997**, *36*, 2402.
 (ب) يعتقد أن للكتيون ²⁺[Pt(CO)₃]₂ البناء المبين ذا تماثل D_{2d}. تنبأ عن عدد حزم شد C-O المشاهدة في IR لهذا الأيون، وتنبأ كذلك عن المنطقة التقريبية في الطيف حيث يمكن مشاهدة هذه الحزم.



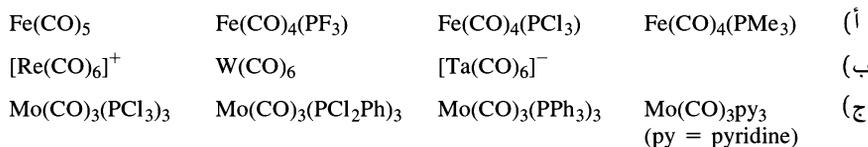
26-13 كتب تقرير عن أحد أول معقدات الثيونايتروسيل وهو $(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)_2(NS)$. ولهذا المركب حزم كربونيل عند 1962 و 2033 cm^{-1} . والحزم المقابلة لـ $(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)_2(NO)$ هي عند 1955 و 2028 cm^{-1} . وعلى أساس دليل IR، هل تسلك NS كمستقبل π أقوى أم أضعف في هذه المركبات؟ اشرح باختصار. (المرجع: T. J. Greenough, B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins, and J. Trotter, Chem. Commun. (Cambridge), 1978, 1036.).

27-13 للمركب $[Ru(CO)_6][Sb_2F_{11}]_2$ حزمة IR قوية عند 2199 cm^{-1} وكتب تقرير عن طيف $[Ru(^{13}CO)_6][Sb_2F_{11}]_2$. هل تتوقع الحزمة عند 2199 cm^{-1} لمركب ^{12}C أن تزاح إلى طاقة أعلى أم أقل لمركب ^{13}C المشابه؟ (المرجع: C. Wang, B. B.ey, G. Balzer-Jöllenneck, A. R. Lewis, S. C. Siu, H. Willner, and F. Aubke, Chem. Commun. (Cambridge), 1995, 2071.)

28-13 تنبأ عن نواتج التفاعلات التالية:

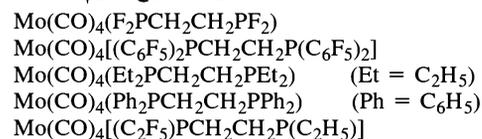


29-13 للمعقدات ذات الصيغة $Rh(CO)(\text{phosphine})_2Cl$ حزم شد $O-C$ مبينة أسفل. طابق حزم IR مع الفوسفين المناسب. $P(p-C_6H_4F)_3$, $P(p-C_6H_4Me)_3$, $P(t-C_4H_9)_3$, $P(C_6F_5)_3$.
 $\nu(CO), \text{cm}^{-1}$: 1923, 1965, 1984, 2004



30-13 لكل من المجموعات التالية، أي المعقدات يتوقع أن يكون لها أعلى اهتزاز شد $O-C$ ؟

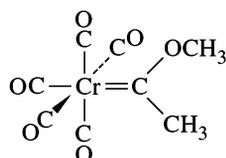
31-13 رتب المعقدات التالية بحسب التردد المتوقع لحزم $\nu(CO)$.



(المرجع: M. F. Ernst and D. M. Roddick, *Inorg. Chem.*, 1989, 28, 1624.)

32-13 لـ N_2 الحر اهتزاز شد (لم يشاهد في IR؛ لماذا؟) عند 2331 cm^{-1} . هل تتوقع أن يكون اهتزاز شد للمتناسقة N_2 عند طاقة أعلى أم أقل؟ اشرح باختصار.

33-13 يبين طيف 1H NMR لمعقد الكربين المشاهد أسفل قمتين متساويتين في الشدة عند 40°C ، تبين NMR أربع قمم، اثنتين ذات شدة أقل، واثنتين ذات شدة أعلى. ويمكن تسخين المحلول وتبريده بشكل متكرر دون تغيير



خواص NMR عند درجات الحرارة هذه. علل سلوك NMR.

34-13 يبين طيف 1H NMR لـ $(C_5H_5)_2Fe(CO)_2$ قمتين متساويتين في المساحة عند درجة حرارة الغرفة، ولكن لها أربع طنات ذات شدة نسبية 5:2:2:1 عند درجات الحرارة المنخفضة. اشرح. (المرجع: C. H. Campbell, and M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 1318.)

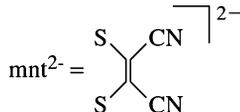
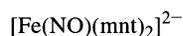
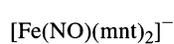
35-13 أي من هذين المركبين $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PCl}_3)$ و $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PF}_3)$ تتوقع أن يكون له:

(أ) أقصر روابط C—O

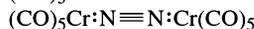
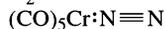
(ب) أعلى طاقة حزم شد Cr—C في طيف IR

36-13 اختر أفضل الخيارات لكل من التالي:

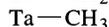
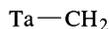
(أ) أعلى تردد شد N—O:



(ب) أطول رابطة N—N:



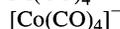
(ج) أقصر مسافة Ta—C في: $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)$:



(د) أقصر مسافة Cr—C:



(هـ) أقل تردد شد C—O:



13-37 كان التأكيد في هذا الفصل أن ثنائي الكربونيل العالي التماثل ذا التماثل T_d و O_h يجب أن يظهر حزمة شد C—O أحادية في IR. اختبر هذا التأكيد بتحليل اهتزازات C—O لـ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ و $\text{Cr}(\text{CO})_6$ بطريقة التماثل الموضحة في الفصل 4.

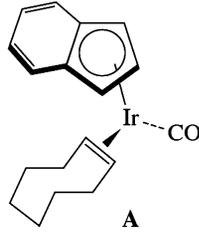
38-13 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ و $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ لهما تماثل D_{4h} . فما عدد حزم شد الكربونيل IR-النشطة التي تتنبأ بها لهذين المركبين؟
13-39 عومل محلول أزرق من $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2$ بزيادة أكثر من 10- أضعاف من 2- بيوتانين ليعطي ناتجاً أخضر اللون غامقاً X. ولـ X حزم في $^1\text{H NMR}$ عند 0.90 δ (مساحة نسبية = 3)، 1.63 (2)، 3.16 (1). وكانت القمة عند 3.16 أحادية عند درجة حرارة الغرفة، ولكنها تنقسم إلى قمتين عند درجات الحرارة الأقل من 20°C -. وبيئت $^{31}\text{P NMR}$ طينياً أحادياً فقط. وبيئت IR حزمة أحادية قوية عند 1950 cm^{-1} . الوزن الجزيئي لـ X يساوي 580 ± 15 . اقترح بناء X، وعلل معظم البيانات الممكنة. (المرجع: P. B. Winston, S. J. Nieter Burgmayer, and J. L. Templeton, Organometallics, 1983, 2, 168).

13-40 ينتج عن التحلل الضوئي لـ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$ عند 78°C - فقدان غاز عديم اللون وتكوين ناتج يحتوي على الحديد له حزمة كربونيل أحادية عند 1785 cm^{-1} ومحتوياً على 14.7% أكسجين بالكتلة. اقترح بناءً للناتج.

13-41 يتفاعل كربونيل النيكل مع سيكلوبنتاديين لينتج مركباً ديامغناطيسياً أحمر اللون بالصبغة $\text{NiC}_{10}\text{H}_{12}$. وبيين طيف $^1\text{H NMR}$ لهذا المركب أربعة أنواع من الهيدروجين؛ ويعطي التكامل مساحات نسبية 1:2:4:5، وأكثر القمم شدة تلك التي في المنطقة الأروماتية. اقترح بناءً لـ $\text{NiC}_{10}\text{H}_{12}$ يتفق مع هذا الطيف NMR.

13-42 زاوية كربون-موليبدينوم-كربون في $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}[\mu\text{-S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2]_2$ MoCp ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) هي 76.05° . احسب نسبة شدة I_{symmetric}/I_{antisymmetric} المتوقعة لحزم شد C—O لهذا المركب. (المرجع: K. Roesslelet, K. E. Doan, S. D. Johnson, P. Nicholls, G. L. Miessler, R. Kroeker, and S. H. Wheeler, Organometallics, 1987, 6, 480).

43-13 أعطى تفاعل معقد A مع C_{60} راسباً صلباً أسود اللون B وبالتشخيصات الطيفية التالية: طيف الكتلة: 1H NMR; $M^+ = 1056$: δ 7.65 ppm (متعددة، 2H)، 7.48 (متعددة، 2H)، 6.89 (ثلاثية، 1H)، و 5.97 (ثنائية، 2H): IR: $\nu(CO) cm^{-1} = 1998$.



أ) اقترح بناء B.

ب) كُتِبَ تقرير عن شد الكربونيل في A عند $1954 cm^{-1}$. كيف تتغير الكثافة الإلكترونية على Ir بالانتقال من A إلى B؟

ج) عندما عوملت B بـ PPh_3 تكون معقد C سريعاً مع بعض C_{60} . فما بناء C المحتمل؟ (المرجع:

(R. S. Koefod, M. F. Hudgens, and J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 8957.)

44-13 جزيء داي آيسوسيانوميثان، $H_2C(NC)_2$ ، لم يفصل بعد على الرغم من بساطته، ولم يشخص بواسطة العلم البلوري لأشعة X- حتى وقت قريب. وقد استخدم في تحضيرات المركبات العضو معدنية على النحو التالي: أذيب $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_3$ في تتراهيدروفوران، ومن ثم تحلل ضوئياً شدلماً بعض CO ومكوناً مركب Q. وعند $-40^\circ C$ ، أضيف محلول $H_2C(NC)_2$ في داي كلوروميثان إلى محلول Q. وأدت كروماتوغرافيا العمود للمحلول الناتج إلى فصل المركب R. الذي له التشخيصات التالية: (1H NMR في CD_2Cl_2): δ 4.71 (مساحة نسبية 5)، 5.01 (2): ^{13}C NMR: 83.4، 850.1، 162.0، 210.5، 228.1، 2147 IR: 2086، 1903 cm^{-1} . اقترح بناء ل Q و R. (المرجع: J. Buschmann, R. Bartolmäs, D. Lentz, *Angew. Chem., Intl. Ed.*, **1997**, *36*, 2372.)

45-13 يتفاعل مركب دايامرسيكولوبنتادايينيل ترائي كربونيل $[CpMo(CO)_3]_2$ و $[CpW(CO)_3]_2$ في المحلول لتكوين معقد ثنائي الفلز المختلف $Cp_3Mo-W(CO)_3Cp$. ولذا لا يذهب التفاعل إلى الاكتمال؛ وينتج خليط حيث يكون $[CpMo(CO)_3]_2$ و $[CpW(CO)_3]_2$ في حالة اتزان مع المركب ذي الفلزين المختلفين. ويحكم وفرة المعقدات العضو معدنية الثلاث إحصائياً عدد شظايا $CpMo(CO)_3$ و $CpW(CO)_3$ الموجودة. وإذا أذيب 0.00100 mmol من $[CpMo(CO)_3]_2$ و 0.00200 mmol من $[CpW(CO)_3]_2$ في التولوين حتى الوصول إلى حالة الاتزان، فاحسب كميات المعقدات العضو معدنية الثلاث في المحلول في حالة الاتزان. (المراجع: T. Madach and H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch.*, **1979**, *34b*, 573.)

46-13 نتج عن إضافة $BH_3 \cdot THF$ إلى ملاط من $[Ti(CO)_6][K([15]crown-5)]_2$ في تتراهيدروفوران عند $-60^\circ C$ محلول أحمر حساس للهواء، فُصل منه الأيون Z، ولد Z قمماً IR قويتان عند 1945 و $1811 cm^{-1}$. (ملحوظة: لـ $[Ti(CO)_4(\eta^5-C_5H_5)]$ حزمتان عند 1921 و $1779 cm^{-1}$). وتشاهد قمم أخرى عند 2495، و 2132 و $2058 cm^{-1}$ وتكون هذه في المنطقة الطيفية حيث يحدث عادة شد B-H. وبين طيف 1H NMR عند $95^\circ C$ - قمتين أحاديتين عريضتين لهما نسبة الشدة التالية: 1:3؛ وأصبحت هاتان القمتان أكثر تعقيداً عند درجات الحرارة المرتفعة. اقترح صيغة وبناء ل Z. (المرجع:

(P. J. Fischer, V. G. Young, Jr., and J. E. Ellis, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, *39*, 189.)

استخدم سوفت وير مجسمات جزيئية للمسائل التالية:

47-13 أ) كَوْن واعرض مدارات π و π^* لمجموعة سيكلوبنتادايينل، C_5H_5 . وقارن النتائج مع الرسومات التخطيطية في الشكل 13-22. عرّف العقد التي تقع عبر سطح الذرات.

ب) كَوْن واعرض المدارات الجزيئية للفروسين. وعرف المدارات الجزيئية التي تنتج من تأثر مدارات π ليجاندي C_5H_5 مع الحديد. حدّد المدارات التي تبين تأثر d_{xz} و d_{yz} للفلز مع الليجاندين، وقارن مع الرسم التخطيطي الذي يسبق تمرين 13-9.

ج) قارن بين قيم الطاقة النسبية للمدارات الجزيئية مع المدارات الجزيئية المبينة في الشكل 13-28. وكيف تقارن قيم الطاقة النسبية للمدارات في الصندوق في الشكل 13-28 مع نتائج حساباتك؟

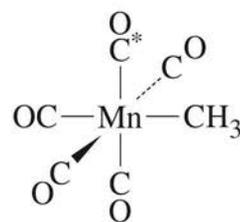
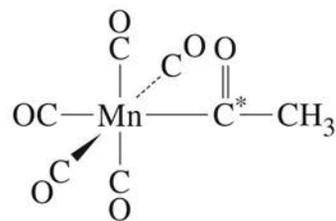
د) غالباً ما يوصف مدار d_{z^2} أساساً بأنه غير رابط في الفروسين. هل تدعم نتائجك هذا الوصف؟
48-13 كَوْن واعرض المدارات الجزيئية لأنيون ملح زايس المين في الشكل 13-4. عرّف المدارات الجزيئية التي تبين كيف تتأثر مدارات π و π^* للإثيلين مع المدارات التي على البلاطين.

49-13 كَوْن واعرض المدارات الجزيئية لـ $Cr(CO)_6$. وعرّف مدارات t_{2g} و e_g^* (الشكل 13-8). أثبت أن هنالك ثلاثة مدارات t_{2g} متكافئة ومتساوية الطاقة degenerate وأن هنالك مداري e_g^* متساويين في الطاقة. ماذا لمداري e_g^* شكلان مختلفان؟

الفصل

14

التفاعلات العضو معدنية والمحفزات



تخضع المركبات العضو معدنية لتفاعلات كثيرة ومتنوعة، بحيث تقارن في تنوعها بتفاعلات الجزيئات العضوية. تتضمن هذه التفاعلات كسب الليجندات أو فقدانها أو كلا العمليتين. يشير التعديل الجزيئي إلى تكوين روابط بين فلز وآخر أو تكسيرها، أو حدوث تفاعلات على الليجاند نفسها.

تتضمن ميكانيكيات التفاعل عدداً من الخطوات عادة، وأحياناً لا يُنتج التفاعل مادة واحدة، وإنما نواتج متنوعة. إن جمع تسلسل سير خطوات التفاعل في دوائر تحفيزية (Catalytic cycles) قد تكون مفقودة في بعض الحالات من الناحية التجارية.

وفي هذا الفصل لن نحاول تغطية الأنواع المحتملة من التفاعلات العضو معدنية جميعها، بل سيتم التركيز على التفاعلات الأكثر شيوعاً وفائدتها في عمليات التحضير والتحفيز.

سوف نناقش التفاعلات العضو معدنية اعتماداً على المخطط التمهيدي التالي:

(1) التفاعلات التي تتضمن كسب الليجندات أو فقدانها.

(أ) تفكك الليجاند واستبدالها (Ligand dissociation and substitution).

(ب) الإضافة المؤكسدة (oxidative addition).

(ج) الحذف الاختزالي (Reductive elimination).

(د) التبادل النيوكليوفيلي (Nucleophilic displacement)

(2) التفاعلات التي تتضمن تعديل الليجاند.

(أ) الإدخال (Insertion)

(ب) إدخال الكربونيل (هجرة الألكيل) (alkyl migration) (carbonyl insertion)

(ج) حذف الهيدروجين (Hydride elimination)

(د) التجريد (Abstraction)

بعض أهم تفاعلات المركبات العضو معدنية يتضمن التغير في رقم التناسق للفلز من خلال كسب الليجانده أو فقدانها. في حال ثبات حالة التأكسد الأولية للفلز خلال التفاعل، فإن هذه التفاعلات تعد تفاعلات إضافية أو تفككاً. أما إذا تغيرت حالة التأكسد للفلز، فإنها تعد تفاعلات إضافة بالأكسدة أو بالحذف الاختزالي.

1-14 التفاعلات المتضمنة كسب الليجانده أو فقدانها

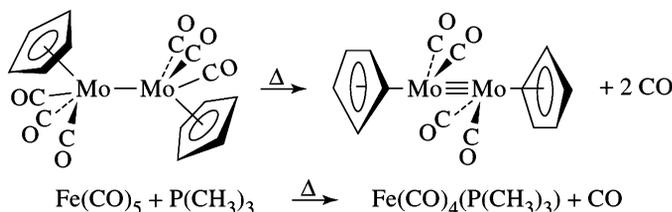
التفاعلات التي تتضمن كسب الليجانده أو فقدانها		
نوع التفاعل	التغير في رقم التناسق	التغير في حالة التأكسد الأولية للعنصر
الإضافة	يزداد	لا تأثير
التفكك	ينقص	لا تأثير
الإضافة بالأكسدة	يزداد	يزداد
الحذف الاختزالي	ينقص	ينقص

عند تصنيف هذه التفاعلات، من الضرورة تحديد حالة التأكسد الأولية للعنصر في المركب العضوي الفلزي عادة. بشكل عام يمكن تطبيق الطريقة A (طريقة الزوج المانح، Donor pair method)، التي تم ذكرها في الفصل 13، لتعيين حالة التأكسد لاحقاً، سوف يتم إعطاء أمثلة في هذا الفصل ضمن تفاعلات الأكسدة بالإضافة. ولكن سوف نأخذ بعين الاعتبار تفاعلات تفكك الليجانده أولاً. عند حدوث تفاعلات التفكك مع تفاعلات الإضافة، فإنها تكون مفيدة في النواحي التحضيرية، كما أنها تزودنا بوسيلة لاستبدال الليجانده مثل أول أكسيد الكربون والفوسفينات بواسطة ليجانده أخرى.

1-1-14 إحلال الليجانده وتفككها

تفكك CO

يعطي الفصل 13 مقدمة قصيرة عن تفاعلات تفكك الكربونيل (CO) والتي يتم فيها فقدان أول أكسيد الكربون حرارياً أو فوتوكيميائياً. مثل هذه التفاعلات، قد تؤدي إلى إعادة تنظيم الجزيئات المتبقية حول الفلز، أو استبدال CO بواسطة ليجانده أخرى:



يتضمن نوع التفاعل الثنائي استبدال الليجانده، وهذه طريقة مهمة لتقديم ليجانده جديدة إلى المعقدات (Complexes) ويحتاج هذا إلى مناقشة إضافية.

معظم التفاعلات الحرارية التي تتضمن استبدال CO بواسطة ليجانده أخرى L، لها سرعات (Rates) لا تعتمد على تركيز L، وهي تفاعلات أحادية الرتبة (first order) بالنسبة لمعقد الفلز. وهذا السلوك يتوافق مع ميكانيكية التفكك التي تتضمن فقدان CO بشكل بطيء، يتبعه تفاعل سريع مع L:



يُعدّ فقدان CO من المعقد الثابت ذي 18 إلكترونات $\text{Ni}(\text{CO})_4$ خطوة بطيئة نسبياً بالمقارنة مع إضافة L إلى المركب النشط ذي 16 إلكترونات $\text{Ni}(\text{CO})_3$. وبناءً عليه تكون الخطوة الأولى هي المحددة لسير التفاعل. هذه

الميكانيكية لها قانون السرعة (Rate law) التالي:

$$k_1[\text{Ni}(\text{CO})_4] = \text{السرعة}$$

بعض التفاعلات تظهر حركيات أكثر تعقيداً، مثل دراسة التفاعل:

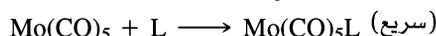


حيث أظهرت بأن صورة قانون السرعة لوضع ليجندات الفوسفين هي:

$$\text{Rate} = k_1[\text{Mo}(\text{CO})_6] + k_2[\text{Mo}(\text{CO})_6][\text{L}] = \text{السرعة}$$

الحدان في قانون السرعة يدلان على مسارين متوازيين لتكوين $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}$. الحد الأول مرة أخرى يتبع

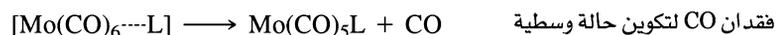
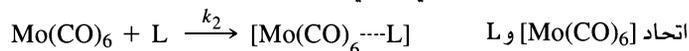
ميكانيكية التفكك:



$$k_1[\text{Mo}(\text{CO})_6] = \text{السرعة}_1$$

أما الحد الثاني في قانون السرعة فيتبع عملية الإضافة متضمنًا تفاعل ثنائي الجزيء لكل من $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$

و L لتكوين حالة وسطية (transition state) والتي بالتالي تفقد CO :



تكوين الحالة الوسطية هي الخطوة المحددة للتفاعل في هذه الميكانيكية؛ قانون السرعة لهذا المسار هو:

$$k_2[\text{Mo}(\text{CO})_6][\text{L}] = \text{السرعة}_2$$

هناك أيضاً دليل قوي على أن المذيب له دور في الميكانيكية أحادية الرتبة لاستبدال CO ، ولكن لأن المذيب

موجود بكمية زائدة، فإنه لا يظهر في قانون السرعة. إن قانون السرعة الملاحظ في هذه الحالة هو نفسه القانون

الذي ذكر آنفاً¹.

بسبب المسارين؛ السرعة الكلية لتكوين $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}$ هي مجموع سرعات الميكانيكية الأحادية الجزيء

والثنائية الجزيء، السرعة₁ + السرعة₂.

على الرغم من أن تفاعلات إحلال CO تتم مبدئياً بواسطة ميكانيكية التفكك، إلا أن مسار الإضافة على

الأغلب هو لمعقدات الفلزات الكبيرة (تزود أماكن أفضل لليجندات القادمة للدخول) للتفاعلات المتضمنة ليجندات

نيوكليوفيلية قوية.

كما أشير سابقاً في المقدمة لهذا الجزء، وعلى الرغم من أن تفكك الليجاند وإضافتها يتضمن تغيرات في عدد

التناسق، إلا أنها لا تتضمن تغيرات في حالة التأكسد للفلز².

تفكك الفوسفين

أول أكسيد الكربون (CO) ليس هو الليجاند الحرة التي تخضع للتفكك عن معقدات الفلز. بل هناك

ليجندات متعددة يمكن أن تتفكك. إن سهولة التفكك هي دالة على قوة الترابط بين الفلز والليجاند، كما أنها في

بعض الحالات دالة على درجة الازدحام لليجندات حول الفلز. هذه التأثيرات الفراغية تم التحقق منها لليجندات

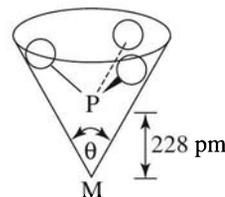
متعددة، وخصوصاً الفوسفينات والليجندات المماثلة.

¹W.D.Covey and T.L. Brown, *Inorg. Chem.*, 1973, 12, 2820.

²مع افتراض عدم حدوث تفاعل أكسدة-اختزال بين الليجاند والفلز.

الجدول 1-14
الزوايا المخروطية لليجانء

زاوية مخروطية θ	رابطة	زاوية مخروطية θ	رابطة
136°	P(CH ₃)(C ₆ H ₅) ₂	87°	PH ₃
137°	P(CF ₃) ₃	104°	PF ₃
145°	P(C ₆ H ₅) ₃	107°	P(OCH ₃) ₃
170°	P(<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁) ₃	109°	P(OC ₂ H ₅) ₃
182°	P(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₃	118°	P(CH ₃) ₃
184°	P(C ₆ F ₅) ₃	124°	PCl ₃
194°	P(<i>o</i> -C ₆ H ₄ CH ₃) ₃	131°	PBr ₃
		132°	P(C ₂ H ₅) ₃



الشكل 1-14 الزاوية المخروطية لليجانء.

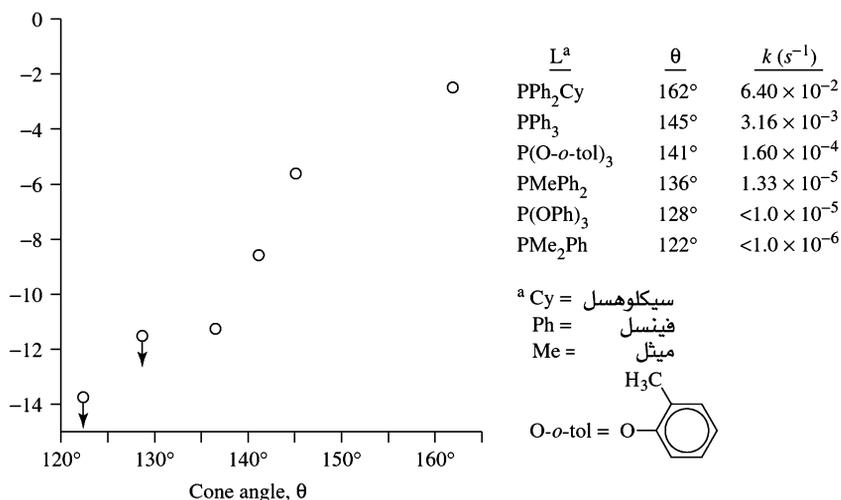
لوصف التأثيرات الحجمية (steric effects)، عرّف تولمان (Tolman) الزاوية المخروطية بالزاوية الرأسية θ للمخروط، والتي تشمل نصف قطر فان دير فال (van der Waals) للذرات الخارجية الأبعد في الليجانء، كما هو موضح في الشكل 1-14. ³ قيم الزوايا المخروطية لبعض الليجانء المختارة معطاة في الجدول 1-14.

وكما هو متوقع، فإن وجود ليجندات ضخمة، لها زوايا مخروطية كبيرة، يمكن أن يؤدي إلى تفكك أسرع لليجانء نتيجة الازدحام حول الفلز. فعلى سبيل المثال، سرعة التفاعل.



والذي هو أحادي الرتبة لـ $cis\text{-Mo(CO)}_4\text{L}_2$ ، يزداد بزيادة ضخامة الليجانء، كما هو موضح في الشكل 1-14؛ كلما كانت الزاوية المخروطية أكبر، كان فقدان الفوسفين أو الفوسفات أسرع.⁴ إن التأثير الكلي جوهري. وعلى سبيل المثال، فإن السرعة كما هو ظاهر لليجانء الأكبر ضخامة هو أكثر بأربعة أضعاف من سرعة الليجانء الأقل ضخامة.

أمثلة متعددة أخرى على تأثير ضخامة الليجانء في تفكك الليجانء تم نشرها في الأدبيات الكيميائية (chemical literature).⁵ في العديد من تفاعلات التفكك، قد يكون تأثير ازدحام الليجانء أكثر أهمية من التأثيرات الإلكترونية (electronic effects) في تقدير سرعات التفاعل.



الشكل 1-14 ثابت سرعة التفاعل مقابل الزاوية المخروطية لتفكك الفوسفين.

³C.A. Tolman, *J. AM. Chem.Sec.*, **1970**, 92, 2953; *Chem.Rev.*, **1977**, 77, 313.

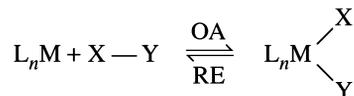
⁴D.J. Darensbourg and A.H. Graves, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 1257.

⁵M. J. Wovkulich and J. D. Atwood, *Organometallics*, **1982**, 1, 1316; J. D. Atwood, M. J. Wovkulich, and D. C. Sannenberger, *Acc. Chem. Res.*, **1983**, 16, 350.

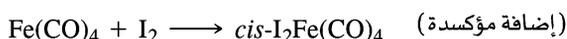
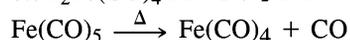
14-1-2 الإضافة المؤكسدة

تتضمن هذه التفاعلات كما يقترح الاسم، زيادة لكل من حالة التأكسد المتعارف عليها ورقم التناسق للفلز. تعدّ تفاعلات الإضافة المؤكسدة هي ضمن أهم التفاعلات العضو معدنية، وهي خطوات أساسية في معظم العمليات الحفزية. التفاعل من النوع العكسي، والذي يطلق عليه الحذف الاختزالي (Reductive elimination, RE). هو أيضاً مهم جداً.

هذه التفاعلات يمكن وصفها تخطيطياً بالمعادلة:



على سبيل المثال، يؤدي تسخين $Fe(CO)_5$ بوجود I_2 إلى تكوين $cis-I_2Fe(CO)_4$. التفاعل يتم على خطوتين:



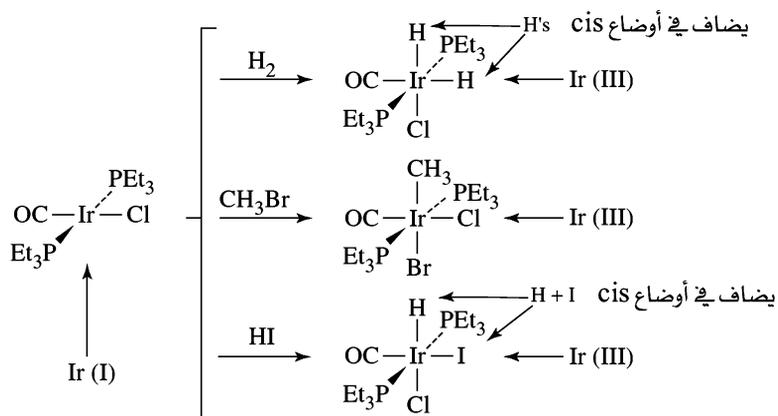
الخطوة الأولى: تتضمن تفكك CO لإعطاء الوسيط الجديد (0) رباعي التناسق. في الخطوة الثانية: يتأكسد الحديد رسمياً إلى الحديد (II)، ورقم التناسق يتمدد نتيجة إضافة لينجاندي الأيودو. والخطوة الثانية هي مثال على الإضافة المؤكسدة. حيث تتضمن هذه الخطوة زيادة بقيمة 2 لكن من حالة التأكسد ورقم التناسق للفلز، مثل معظم الإضافات المؤكسدة.

من الممكن أن يكون مفيداً عند هذه المرحلة المراجعة باختصار تحديد حالات التأكسد. إن الليجنادات المرتبطة تحدد بشكل عام شحنات الليجاندا الحرة (مثال: صفر لليجاندا المتعادلة مثل CO، I^- ، Cl^- ، CN^-). ليجنادات ذرة الهيدروجين والجذور العضوية تعامل كأيونات سالبة (anions):

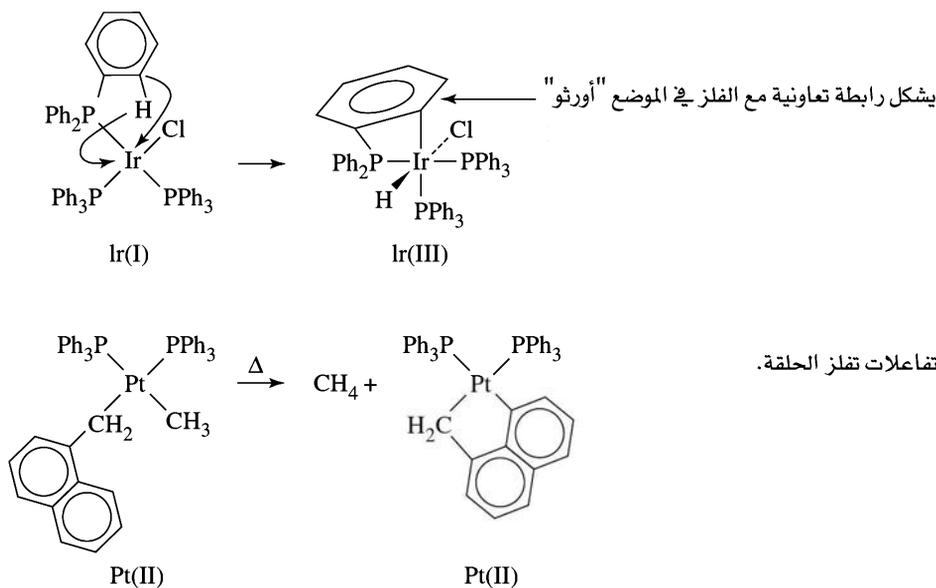


(قد يكون للشحنات المحددة على هذه الليجنادات مغزى كيميائي قليل. فعلى سبيل المثال، في معقدات الميثيل، رابطة الكربون-الفلز هي تساهمية بشكل كبير، ويجب عدم رؤية هذه المعقدات على أنها تحتوي على أيون CH_3^- الحر. إن تحديد هذه الشحنات هو شكلي ومخطط آخر لعد الإلكترونات).

تفاعلات OA للمعقدات المربعة المسطحة d^8 لها مغزى كيميائي خاص. وبالتالي سوف نستخدم مثل المعقد، $trans-Ir(CO)Cl(PEt_3)_2$ ، لتوضيح هذه التفاعلات. (الشكل 14-3).



الشكل 14-3 أمثلة على تفاعلات الإضافة المؤكسدة.



الشكل 4-14 تفاعلات تفلز الحلقة.

في كل من المعقدات الموضحة، حالة التأكسد المتعارف عليها للأيريديوم (Ir) تزداد من (I) إلى (III)، ورقم التناسق يزداد من 4 إلى 6.

من الممكن أن تضاف الليجندات الجديدة بصورة *cis*، أو *trans*، واتجاهها هو دالة على المسار الميكانيكي. إن تمدد عدد التناسق للفلز هو معلم مهم لمثل هذه التفاعلات، فالليجندات الجديدة المضافة تقترب من الليجندات الأصلية، وهذا قد يمكن من حدوث تفاعلات كيميائية بين الليجندات. مثل هذه التفاعلات تصادف بشكل متكرر في ميكانيكيات حلقات التحفيز التي تتضمن مركبات عضو معدنية. وسيتم مناقشتها لاحقاً في هذا الفصل.

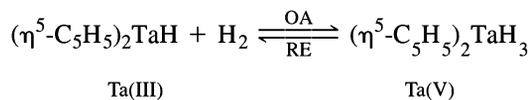
تفلز الحلقة

وهي تفاعلات تدمج الفلزات في حلقات عضوية. ويعدّ تفلز أورثو أكثرها شيوعاً، وهو إضافة مؤكسدة يرتبط خلالها موقع أورثو في الحلقة الأروماتية بالفلز. المثال الأول في الشكل 4-14 هو OA: يتم فيه إضافة الكربون أورثو والهيدروجين الموجود أصلاً في موقع أورثو إلى الأيريديوم.

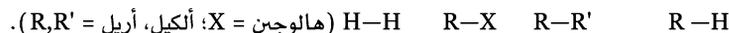
تفاعلات تفلز الحلقة ليس جميعها OA: المثال الثاني في الشكل 4-14 يوضح تفلز للحلقة ليس OA بشكل كامل (على الرغم من أن الخطوة الأولى في الميكانيكية قد تكون OA).

3-1-14 الحذف الاختزالي

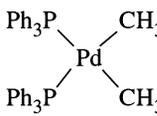
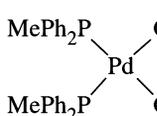
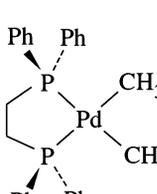
الحذف الاختزالي هو عكس الإضافة المؤكسدة. ولتوضيح هذا الاختلاف؛ نأخذ بعين الاعتبار الاتزان التالي:



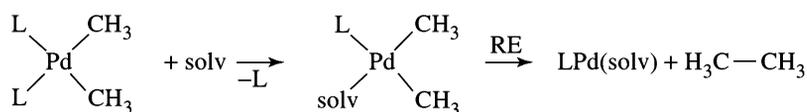
التفاعل الأمامي يتضمن التأكسد المتعارف عليه للفلز، يرافقه زيادة في رقم التناسق؛ وهذا OA. التفاعل العكسي مثال على RE، والذي يتضمن نقصاناً في كل من رقمي التأكسد والتناسق. وتتضمن تفاعلات الحذف الاختزالي (RE) حذف جزيئات مثل:



الجدول 2-14
السرعات النسبية للحذف الاختزالي

$T(^{\circ}C)$	ثابت السرعة (s^{-1})	معقد
60	1.04×10^{-3}	
60	9.62×10^{-5}	
80	4.78×10^{-7}	

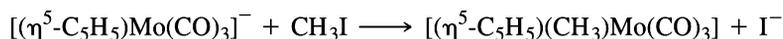
ممکن أن تكون النواتج المحذوفة بواسطة هذه التفاعلات مركبات عضوية مهمة ومفيدة (R-H, R-R', R-X). وفي بعض الحالات تخضع المتجزئات العضوية (R, R') إلى إعادة ترتيب أو لتفاعلات أخرى في أثناء ارتباطها بالفلز. وهناك أمثلة على هذه الظاهرة ستناقش لاحقاً في هذا الفصل. كما هو متوقع، فإن سرعة تفاعلات RE تتأثر أيضاً بضحامة الليجاند. مثال على هذا التأثير موضح في الجدول 14-2. تخضع معقدات cis-ثنائي الميثيل الثلاثة الظاهرة إلى RE بعد استبدال ليجاندا الفوسفين بواسطة جزيء مذيب (solv):



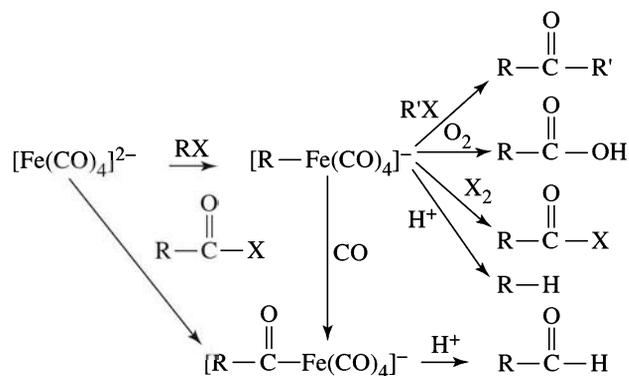
ينتج RE إيثان في كل حالة. فالمعقد الأكثر ازدحاماً، $\text{Pd}(\text{CH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2$ ، هو الأسرع في الخضوع للحذف الاختزالي⁶.

14-1-4 الإحلال النيوكليوفيلي

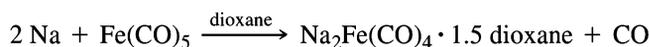
يمكن وصف تفاعلات إحلال الليجاندا بأنها استبدال نيوكليوفيلي، ويتضمن الليجاندا الداخلة كنيوكليوفيلات. من الممكن أن تتصرف المعقدات العضو معدنية ذاتياً، خصوصاً تلك التي تحمل شحنة سالبة، كنيوكليوفيلات. في تفاعلات الإحلال، على سبيل المثال، يمكن أن يحل الأيون السالب، $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]^-$ مكان اليود في أيوديد الميثيل:



⁶A. Gillie and J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 4933. تم أيضاً نشر السرعات لتفاعلات حذف اختزالي أخرى في هذا المرجع.

الشكل 5-14 مسارات التحفيز باستخدام $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$

$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ هونيوكليوفيل عضو معدني مفيد جدًا. لقد قام كل من كوك وكولمان بتطوير تحضير المركب الأصيل لهذا النيوكليوفيل، $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ والمعروف بشكل شائع بمادة كولمان، بمفاعلة الصوديوم مع $\text{Fe}(\text{CO})_5$ في الديوكسان⁷:



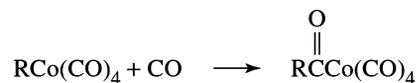
يمكن استخدام الناتج من هذا التفاعل في تحضير العديد من المركبات العضوية. على سبيل المثال: المهاجمة النيوكليوفيلية لـ $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ على الهاليد RX العضوي ينتج $[\text{RFe}(\text{CO})_4]^-$ ، والذي يمكن بالتالي تحويله إلى ألكانات، كيتونات، أحماض كربوكسيلية، دهيدات، هاليدات الأحماض، أو نواتج عضوية أخرى.

هذه التفاعلات ملخصة في الشكل 5-14، لاحظ أن $[\text{RFe}(\text{CO})_4]^-$ يخضع لتفاعلات من أنواع أخرى بالإضافة إلى الإحلال النيوكليوفيلية، كما هو موضح لبعض الأمثلة في الشكل. ويمكن إيجاد تفاصيل إضافية عن هذه التفاعلات في الأدبيات⁸.

أيون سالب آخر مفيد هو $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ، تم تطوير كيميائه من قبل هيك (Heck)⁹. وهو نيوكليوفيل معتدل، $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ويمكن تحضيره باختزال $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ بواسطة الصوديوم، كما أنه يتفاعل مع الهاليدات العضوية لتوليد معقدات الألكيل:



يتفاعل معقد الألكيل مع أول أكسيد الكربون (CO) ليدخل بوضوح CO ضمن رابطة كويالت ألكيل (سوف تناقش تفاعلات الإدخال لاحقًا في هذا الفصل) ليعطي معقد الأسيل (يحتوي الليجانء $\text{R}-\text{C}(=\text{O})$).



يمكن أن يتفاعل معقد الأسيل بدوره مع الكحولات ليعطي أسترات:



يمكن أن يولد تفاعل $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ، الحمض القوي، مع القاعدة $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ليكمل العملية الكاملة تحفيزية. تم دراسة أيونات سالبة نيوكليوفيلية أخرى متعددة للمعقدات العضو معدنية، والنيوكليوفيلية النسبية لعدد

⁷M. P. Cooke, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 6080; J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.*, **1975**, 8, 342; R. G. Finke and T. N. Sorrell, *Org. Synth.*, **1979**, 59, 102.

⁸J. P. Collman, R. G. Finke, J. n. Cawse, and J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 2515; *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 4766.

⁹R. F. Heck, in I. Wender and P. Pino, eds., *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, Vol. 1, Wiley, New York, 1986, pp. 373-404.

من أيونات الكربونيل السالبة، وتم نشرها¹⁰. سوف يناقش التماثل بين هذه الأيونات السالبة لعناصر المجموعة الرئيسية في الفصل 15.

2-14 التفاعلات المتضمنة تعديل الليجاند

هناك حالات عديدة معروفة تدخل فيها الليجاند أو شظية جزئية نفسها ضمن رابطة الفلز-الليجاند. على الرغم من الاعتقاد بأن بعض هذه التفاعلات تحدث مباشرة، أي إدخال بخطوة واحدة، فإن العديد من تفاعلات "الإدخال" هي أكثر تعقيداً، ولا تتضمن خطوة إدخال مباشرة إطلاقاً. وتعدّ تفاعلات إدخال الكربونيل هي الأكثر دراسة من هذه التفاعلات؛ وسوف تتم مناقشة هذه التفاعلات، ومناقشة مقدمة موجزة لبعض تفاعلات الإدخال الشائعة كذلك.

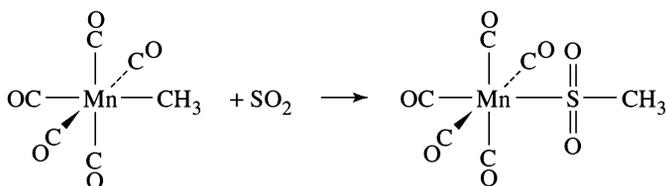
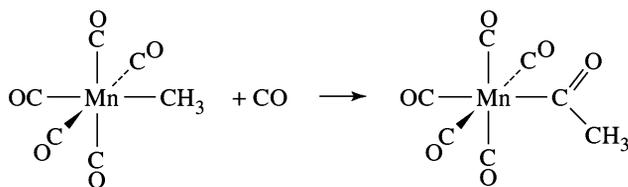
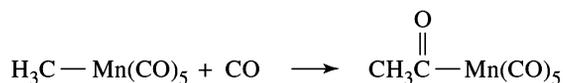
1-2-14 الإدخال

يمكن وصف التفاعلات في الشكل 14-6 بأنها إدخال 1، 1، مما يدل على أنّ الرابطين بالنسبة للجزء المدخل هي مع الذرة في الجزيء نفسها. فعلى سبيل المثال، في الإدخال الثاني، كل من Mn، و CH₃ مرتبطتان مع الكبريت في SO₂ المدخل.

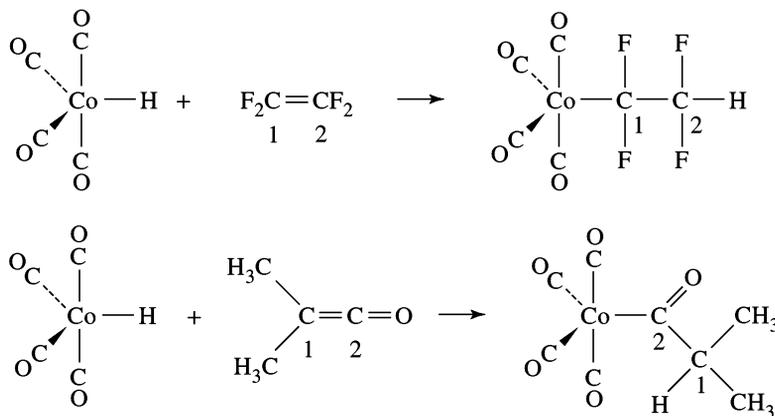
إدخالات 1، 2 تعطي نواتج تكون فيها الروابط مع الجزيء المدخل مع الذرات المجاورة لهذا الجزيء. على سبيل المثال: في تفاعل HCo(CO)₄ مع رباعي فلورو إيثيلين، كما هو موضح في الشكل 14-7، توجد بالنواتج مجموعة Co(CO)₄ مرتبطة مع ذرة كربون واحدة و H مرتبطة مع ذرة الكربون المجاورة.

2-2-14 إدخال الكربونيل (هجرة الألكيل)

إن تفاعل إدخال الكربونيل ربما يكون أكثر تفاعل إدخال تمت دراسته، وهو يتضمن تفاعل CO مع معقد ألكيل ليعطي ناتج الأسيل [—C(=O)R]. فعلى سبيل المثال: تفاعل CH₃Mn(CO)₅ مع CO لديه الستوكيومترية (العلاقة المولية) التالية:



الشكل 14-6 أمثلة على تفاعلات الإدخال 1، 1



الشكل 7-14 أمثلة على تفاعلات

الإدخال 1، 2.

لإدخال CO داخل رابطة فلز-كربون في معقدات الألكيل أهمية خاصة في تطبيقاته الممكنة في التحضير العضوي والتحفيز (سوف تناقش أمثلة في الجزء 3-14)، وميكانيكته جديرة بالاهتمام.

من المعادلة الناتجة أو النهائية (net)، يمكن أن نتوقع بأن CO يدخل مباشرة داخل رابطة $\text{Mn}-\text{CH}_3$. على أي حال، ميكانيكيات أخرى ممكنة سوف تعطي كميات تكافؤية للتفاعل الكلي بحيث تتضمن خطوات غير إدخال CO الداخلة. وهناك ثلاث ميكانيكيات مناسبة تم اقتراحها لهذا التفاعل هي:

ميكانيكية 1: إدخال CO

إدخال مباشر لـ CO داخل رابطة فلز-كربون.

ميكانيكية 2: هجرة CO

هجرة CO لتعطي إدخال CO داخلي الجزيئية. وسينتج هذا وسيطاً خماسي التناسق، مع وجود جانب فارغ لاستقبال CO الداخلة.

ميكانيكية 3: هجرة ألكيل

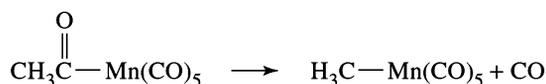
في هذه الحالة سوف تهجر مجموعة الألكيل بدلاً من CO، وتربط نفسها مع CO الموجودة بوضع cis لمجموعة الألكيل. وسينتج هذا وسيطاً خماسي التناسق مع وجود جانب فارغ لاستقبال CO الداخلة.

هذه الميكانيكيات موضحة بالرسم في الشكل 8-14. في كل من الميكانيكية 2، و3، ويمكن اعتبار حدوث الهجرة داخل الجزيء (intramolecular) لواحدة من أقرب المجموعات للمجموعة المهاجرة الواقعة في وضع cis.

يتضمن الدليل العملي الذي يمكن استخدامه لتقييم هذه الميكانيكيات التالي¹¹:

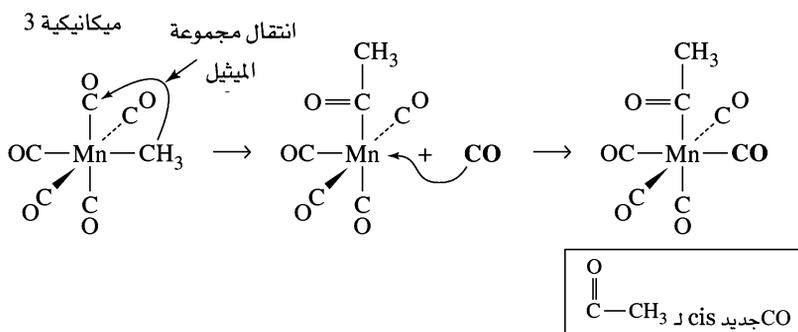
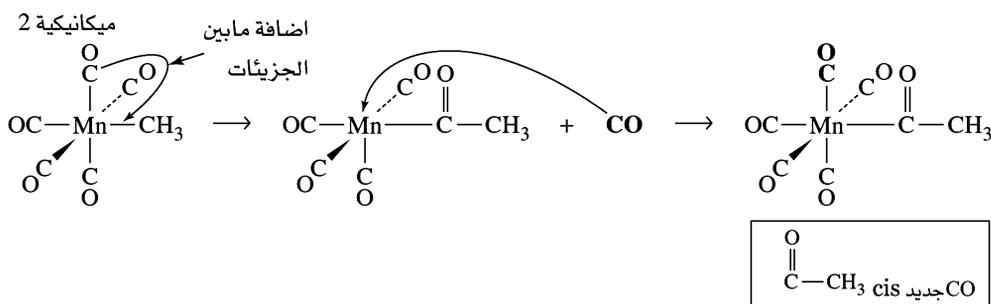
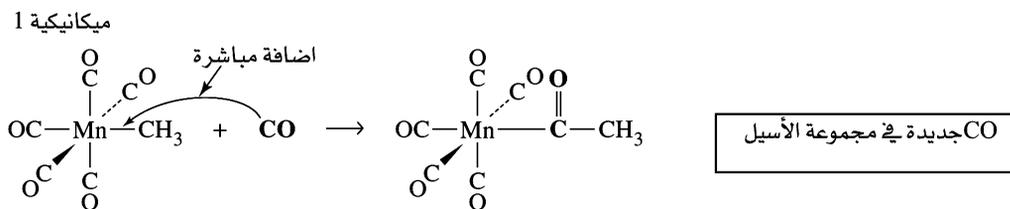
(1) تفاعل $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ مع ^{13}CO يعطي ناتجاً يكون فيه CO الموسوم ضمن ليجنات الكربونيل فقط؛ وليس موجوداً في موقع الأسيل.

(2) التفاعل العكسي:



والذي يحدث مباشرة بواسطة تسخين $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{Mn}(\text{CO})_5$ ، عند إجرائه بوجود ^{13}CO في موقع الأسيل ليعطي الناتج $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ ، بوجود CO الموسوم كلياً، بوضع سيس لـ CH_3 . ولا يتم فقدان CO الموسوم في هذا التفاعل.

¹¹T.C. Flood, J.E. Jensen, and J.A. Slater, J. Am. chem. Soc., 1981, 103, 4410. والمراجع الموجودة فيه.

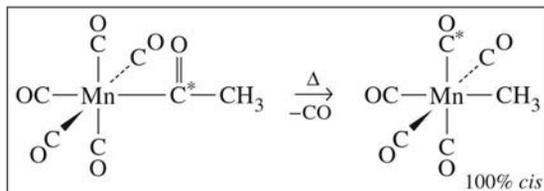


الشكل 8-14: الميكانيكيات المحتملة لتفاعلات إدخال CO مجموعات الأسيل تظهر كـ —C(=O)—CH_3 . للتوضيح: الشكل الهندسي الحقيقي حول كربون الأسيل هو ثلاثي.

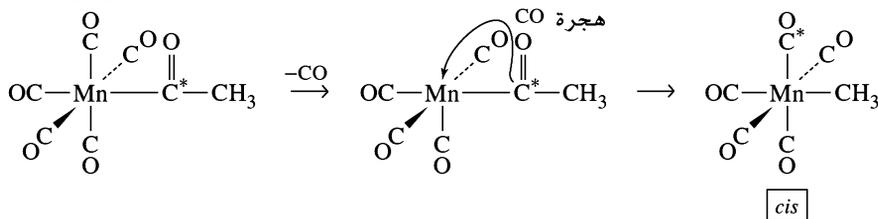
(3) عندما يتم إجراء التفاعل العكسي بوجود ^{13}C في ليجاند الكربونيل cis لمجموعة الأسيل، يعطي ناتج بنسبة 1 : 2 cis إلى trans و trans تعود على موقع CO الموسوم بالنسبة لـ CH_3 في الناتج). بعض CO الموسوم يُفقد أيضاً في أثناء التفاعل.

يمكن أن تقيم الميكانيكيات الآن بالاعتماد على البيانات الآتية: أولاً: تستثنى ميكانكية 1 قطعياً بواسطة التجربة الأولى. الإدخال المباشر لـ ^{13}CO يجب أن ينتج ^{13}C في ليجاند الأسيل؛ ولعدم وجوده، فإن هذه الميكانكية لا يمكن أن تكون إدخالاً مباشراً. ثانياً: تتسجم ميكانيكية كل من 2 و 3، من الناحية الأخرى، مع نتائج هذه التجربة. يشير مبدأ المعكوسية الميكروسكوبية إلى أن أي تفاعل عكسي يجب أن يكون له مسارات متماثلة للتفاعلات الأمامية والعكسية، أي السير في اتجاهات متعاكسة. (هذا المبدأ يشبه فكرة أن المسار الأسفل على سطح سلسلة جبلية يجب أن يكون نفسه بغض النظر عن اتجاه التقل). إذا كان التفاعل الأمامي هو هجرة الكربونيل (ميكانكية 2)،

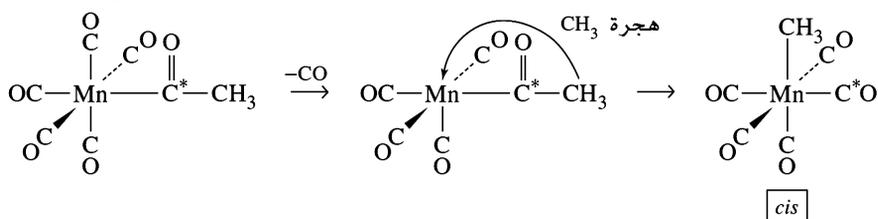
ميكانيكية 2 مقابل ميكانيكية 3



ميكانيكية 2



ميكانيكية 3



الشكل 9-14 ميكانيكيات التفاعلات العكسية لهجرة CO وإدخال الألكيل (1). C* تدل على موقع ¹³C

فيجب أن يسير التفاعل العكسي بفقدان ليجاند CO، يتبعه هجرة CO من ليجاند الأسيل إلى الجانب الفارغ (empty site).

لأن هذه الهجرة على الأغلب لا تتم على موقع ترانس، فإن الناتج جميعه يجب أن يكون cis.

أما إذا كانت الميكانيكية هي هجرة الألكيل (ميكانيكية 3)، فيجب أن يسير التفاعل العكسي نحو فقدان الليجانده CO، تتبعه هجرة جزء الألكيل من ليجاند الأسيل إلى الجانب الفارغ. مرة أخرى، يجب أن يكون الناتج كله cis. الميكانيكيتان 2 و 3 سوف تنقل CO الموسوم في مجموعة الأسيل إلى موقع cis. وبالتالي تتوافق مع البيانات العملية للتجربة الثانية (الشكل 9-14)

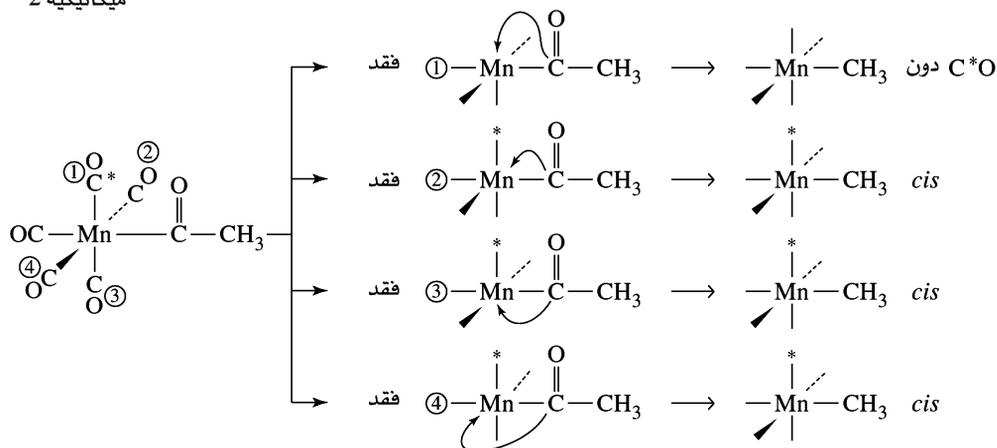
تمرين 1-14

وضَّح أن تسخين $\text{CH}_3\text{—}^{13}\text{C—Mn(CO)}_5$ قد لا يتوقع منه إعطاء ناتج cis بالاعتماد على ميكانيكية 1.

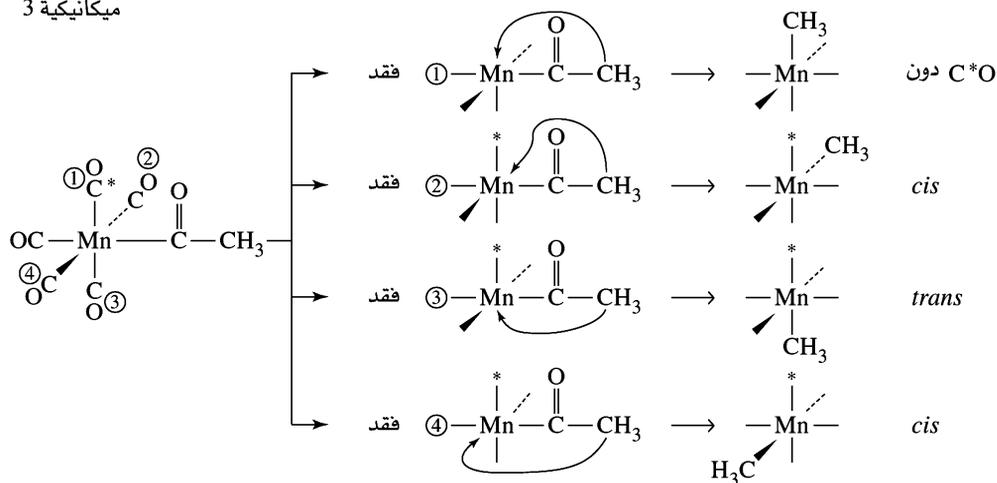
تميز التجربة الثالثة بشكل حاسم بين ميكانيكيتي 2 و 3. هجرة CO في ميكانيكية 2، بوجود ^{13}CO cis لليجانده الأسيل، يتطلب هجرة CO من ليجاند الأسيل إلى الجانب الفارغ. والنتيجة أن 25% من الناتج يجب أن لا يحتوي على ^{13}CO الموسوم، و 75% يجب أن يحتوي على CO الموسوم cis للألكيل. كما هو موضح في الشكل 10-14. وأما من الناحية الأخرى، فإن هجرة الألكيل، ميكانيكية 3 يجب أن تنتج 25% دون وسم، و 50% موسوم cis للألكيل، و 25% موسوم trans للألكيل، لأن هذه النسبة بين cis و trans وجدت بالتجربة، والدليل يدعم ميكانيكية 3، والذي هو المسار المقبول لهذا التفاعل.

النتيجة هو أن التفاعل الذي ظهر للوهلة الأولى بأنه يتضمن إدخال CO، وغالبًا ما وصف كهذا، لا يتضمن إدخال CO إطلاقًا. من الشائع عند التدقيق أن يتبين بأن بعض التفاعلات تختلف جوهرياً عما تبدو عليه في البداية.

ميكانكية 2



ميكانكية 3



لأي ميكانكية بديلة محتملة.

قد يكون "إدخال الكربونيل" كتفاعل في المواقع أكثر تعقيداً مما وصف هنا. في هذا التفاعل كما في التفاعلات الكيميائية جميعها، يجب أن تكون لدى الكيميائيين القابلية لإجراء دراسات ميكانكية، والاحتفاظ بعقلية ممتحة

الشكل 10-14 ميكانكيات التفاعلات العكسية لهجرة CO وإدخال الألكيل (2). C* تدل على موقع ¹³C

لا يمكن إثبات أي ميكانكية؛ ولكن من المحتمل دائماً اقتراح بدائل تتوافق مع البيانات المعروفة. نقطة أخيرة بخصوص ميكانكية هذه التفاعلات لا بد من توضيحها؛ في المناقشة السابقة للميكانكيتين 2 و 3، تم الافتراض بأن الوسيط هو هرم رباعي، ولا تحدث إعادة تنظيم إلى أشكال أخرى (مثل مثلث ثنائي الهرم). دراسات وسمية أخرى، تتضمن تفاعلات CH₃Mn(CO)₅ الموسوم مع الفوسفين، أيدت وجود الوسيط الهرم الرباعي¹².

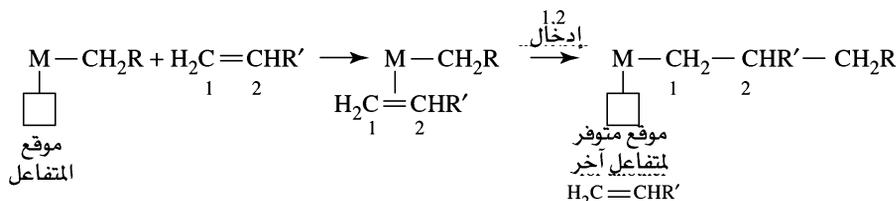
تمرين 12-14

تتبعاً توزيع الناتج لتفاعل $PR_3(R=C_2H_5)$ مع $cis-CH_3Mn(CO)_4(^{13}CO)$

¹²T.C. Flood, J.E. Jensen, and J.A. Salter, J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 4410 والمراجع المذكورة فيه

2-14-3 إدخالات 1، 2

يوضح الشكل 14-7 مثالين لإدخالات 1، 2. من التطبيقات المهمة لإدخالات 1، 2 للألكينات داخل روابط الفلز-ألكيل هو تكوين البوليمرات. مثال على هذه العملية هو ميكانيكية كوزي-أرلمان¹³. المقترحة لبلمرة زيغلر-ناتا للألكينات (نوقش ذلك أيضًا في الجزء 14-4-1). بناءً على هذه الميكانيكية، يمكن أن تنمو سلسلة البوليمر نتيجة إدخالات 1، 2 المتكررة داخل جانب التناسق الفارغ، كالتالي:



2-14-4 حذف الهيدريد

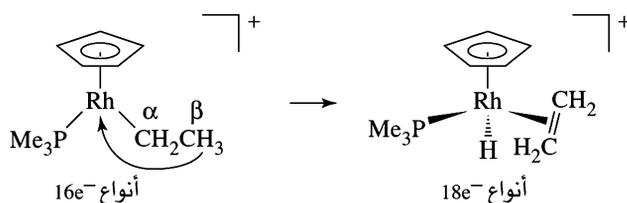
تشخص تفاعلات حذف الهيدريد بانتقال ذرة الهيدروجين من الليجانده إلى الفلز. وبصورة مؤكدة يمكن اعتباره إضافة مؤكسدة، تؤدي إلى زيادة كل من رقم التناسق وحالة التأكسد المتعارف عليها (يمكن اعتبار الهيدروجين المنتقل وسميًا كهيدريد، H^-). النوع الأكثر شيوعًا هو حذف β . ينتقل بروتون في موقع β ¹⁴ على ليجانده الألكيل إلى الفلز بواسطة وسيط يكون فيه الفلز والكربون α ، و β والهيدريد في سطح واحد. ومثال على ذلك موضع في الشكل 14-11. إن حذف β هو عكس إدخال 1، 2.

تمارين 14-3

بين أن التفاعل العكسي الظاهر في الشكل 14-11 هو إدخال 1، 2.

إن حذفات β مهمة في العديد من عمليات الحفز المتضمنة معقدات عضو معدنية كما سوف نرى في هذا الفصل.

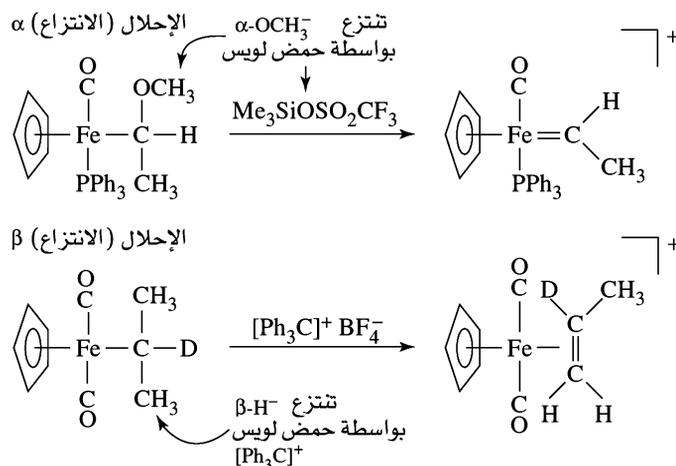
يمكن وضع ملحوظات عامة عديدة على تفاعلات حذف β هي: أولاً: المعقدات التي تحوي هيدروجينات β هي فقط التي تخضع لهذه التفاعلات، وثانياً: معقدات الألكيل التي لا تحتوي على هيدروجينات β تبدو أكثر استقرارًا حراريًا مقارنة مع تلك التي تحتوي على مثل هذه الهيدروجينات (على الرغم من أن السابق يمكن أن يخضع إلى أنواع أخرى من التفاعلات). ثالثاً: المعقدات المشبعة تناسقياً (معقدات فيها جوانب التناسق ممتلئة جميعها) تحتوي على هيدروجينات β وهي بشكل عام أكثر استقراراً من المعقدات التي لديها جوانب تناسقية فارغة؛



الشكل 14-11 حذف β .

¹³P. Cossee, *J. Catal.*, 1964, 3, 80; E. J. Arlman and P. Cossee, *J. Catal.*, 1964, 3, 99.

¹⁴ يستخدم الرمز اليوناني الإغريقي α ليعين ذرة الكربون المتصلة مباشرة مع الفلز، ويستخدم الرمز β للكربون التي تليها وهكذا



الشكل 12-14 Abstraction Reaction تفاعل الانتزاع.

تحتاج ميكانيكية حذف β إلى انتقال الهيدروجين إلى جانب تناسقي فارغ. وفي نهاية المطاف هناك أنواع أخرى من تفاعلات الحذف معروفة (مثل حذف الهيدروجين من مواقع α ، γ)، يمكن للقارئ المهتم الرجوع إلى مصادر أخرى تحتوي أمثلة على هذه التفاعلات¹⁵.

14-2-5 التجريد

تفاعلات التجريد هي تفاعلات حذف لا يتغير فيها رقم التناسق للفلز. فهي بشكل عام تتضمن إزالة مجموعة أو ذرة من الليجاند، وذلك عادة بفعل مادة خارجية (Reagent)، مثل حمض لويس. نوعان من تفاعلات التجريد، تجريد α ، β ، موضحة في الشكل 12-14؛ وتتضمن بشكل متتابع، إزالة مجموعات أو ذرات من مواقع α ، β ، (بالنسبة للفلز) من الليجندات المرتبطة. وُردَ حذف α سابقاً، في تحضير معقدات الكارباين في الجزء 13-6-3.

بالإضافة إلى وجود اهتمام جوهري لدى الكيميائيين بها، فإن التفاعلات العضو معدنية مهمة جداً أيضاً صناعياً، وخصوصاً في تطوير حفازات لتفاعلات لها أهمية تجارية. الاهتمام التجاري في علم التحفيز نشطته المشكلة الأساسية التي تتمثل في كيفية تحويل خامات رخيصة نسبياً (مثل: الفحم، والبتترول، والماء) إلى جزيئات ذات قيمة تجارية. وهذا كثيراً ما يتضمن - بوصفه جزءاً من العملية الصناعية - تحويل جزيئات بسيطة إلى جزيئات أكثر تعقيداً (مثل: تحويل الإيثيلين إلى أسيتالديهايد، والميثانول إلى حمض الخل، ووحدة البناء العضوية إلى بولييرات)، أو تحويل جزيء واحد إلى آخر من النوع نفسه (الكنين معين إلى آخر)، أو تفاعل انتقائي على جانب جزيئي معين (مثل: استبدال الهيدروجين بواسطة الديوتيريوم، الهدرجة الانتقائية لرابطة ثنائية معينة). تاريخياً، العديد من الحفازات غير متجانسة بطبيعتها-وهذا يعني، مواد صلبة لديها جوانب تحفيزية نشطة على سطحها، بحيث يكون السطح فيها فقط معرضاً للتفاعلات. والحفازات المتجانسة، ذائبة في وسط التفاعل، وهي أصناف جزيئية أسهل للدراسة والتعديل لتطبيقات محددة من الحفازات غير المتجانسة.

14-3

التحفيز العضو معدني

¹⁵J. D. Fellmann, R. R. Schrock, and D. D. Traficant, *Organometallics*, 1982, I, 481; J. P. Collman, L. S. Hegdus, J. R. Norton, and R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University, Science Books, Mill Valley, CA, 1987, and references therein.

قد يزود التصميم المناسب لجزيئات الحفاز العمليات المحفزة انتقائية عالية؛ وليس من المستغرب بأن تطوير حفازات متجانسة عالية الانتقاء أصبح من الأولويات التي تهتم بها الصناعة. وليس كل حلقة حفازة، على أي حال قد تكون فعالة أو مربحة لدرجة كافية لتكون ذات مردود تجاري.

وفي أمثلة التحفيز التالية سيجد القارئ أنه من المفيد تعريف الحفازات والأصناف التي تنتج في كل حلقة كاملة للتفاعل. بالإضافة إلى ذلك، الخطوات المنفردة في هذه الحلقات تزود أمثلة لأنواع المختلفة للتفاعلات العضو معدنية التي تم تقديمها في هذا الفصل. كما يجب النظر إلى الميكانيكيات المقترحة المعروضة في هذا الجزء كموضوع قابل للتعديل في حال خضوعه لبحث إضافي.

14-3-1 مثال على التحفيز:

الديترة بالتحفيز

عند إضافة فقاعات غاز الديوتيريوم (D_2) خلال محلول بنزين لـ $TaH_3(C_5H_5)_2(\eta^5 - C_5H_5)$ عند حرارة مرتفعة، فإن ذرات الهيدروجين في البنزين تستبدل ببطء بواسطة الديوتيريوم، وفي آخر الأمر ينتج بيرديوتيريوبنزين، C_6D_6 (يستخدم على سبيل المثال مذبذباً في NMR)¹⁶. يحدث إحلال لـ D مكان H في سلسلة متتابعة من خطوات الحذف الاختزالي والإضافة المؤكسدة، كما هو موضح في الشكل 14-13

الخطوة الأولية في هذه العملية هي فقدان H_2 (رسمياً، حذف اختزالي) من $TaH_3(C_5H_5)_2(\eta^5 - C_5H_5)$ ذي الـ 18 إلكترونًا لينتج $TaH(C_5H_5)_2(\eta^5 - C_5H_5)$ ذو الـ 16 إلكترونًا. يتفاعل $TaH(C_5H_5)_2(\eta^5 - C_5H_5)$ بعدها مع البنزين في الخطوة الثانية (إضافة مؤكسدة) لينتج شكل ذو 18 إلكترونًا يحتوي على مجموعة الفينيل المرتبطة بواسطة رابطة σ مع الفلز.

هذا الشكل يخضع لفقدان H_2 مرة ثانية ليعطي شكلاً ذا 16 إلكترونًا آخر، $TaH(C_5H_5)_2 - C_6H_5$. فيما بعد يضاف D_2 إلى $TaH(C_5H_5)_2 - C_6H_5$ (إضافة مؤكسدة أخرى) لينتج شكل ذو 18 إلكترونًا (الخطوة 4)، والذي في الخطوة النهائية يحذف C_6H_5D . تكرر هذه السلسلة المتعاقبة مع وجود زيادة D_2 يؤدي في نهاية الأمر إلى C_6D_6 . يتم توليد الصنف المحفز $TaD(C_5H_5)_2(\eta^5 - C_5H_5)$ في كل حلقة متتابعة.

14-3-2 الهيدروفورميل

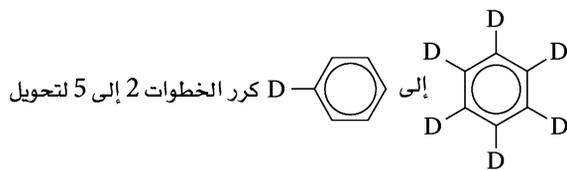
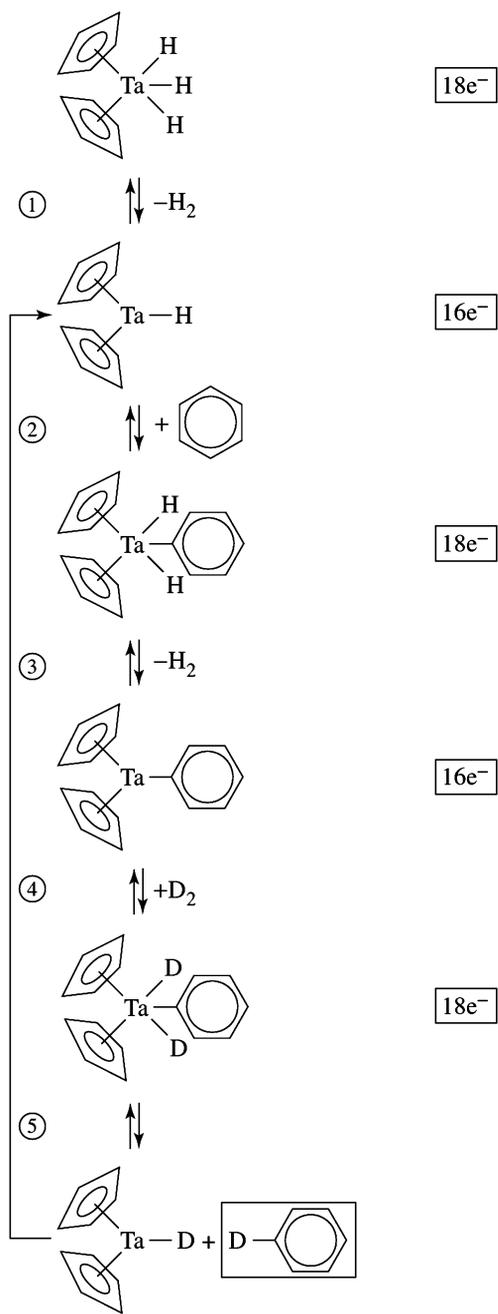
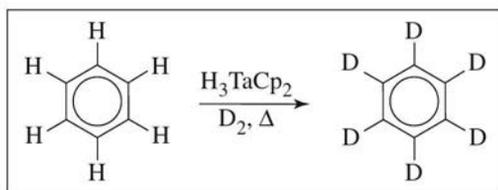
عملية الهيدروفورميل أو أكسو (oxo) مفيدة تجارياً في تحويل الألكينات الطرفية إلى نواتج عضوية أخرى متعددة، وخصوصاً تلك النواتج التي تزداد بها سلسلة الكربون بذرة أخرى. من هذه العمليات: تحويل الألكين ذي الصيغة $R_2C = CH_2$ إلى الألدheid $R_2C = CH_2 - CHO$ ، موضح في الشكل 14-14¹⁷.

يمكن تصنيف كل خطوة في حلقة الهيدروفورميل بناءً على نوع التفاعل العضوي الفلزّي المميز كما هو مبين في الشكل. الوسائط المحتوية على الكوبالت في هذه الحلقة تنتقل بتتابع بين الصنفين 18- و 16- إلكترونًا.

تتفاعل الأصناف ذات الـ 18- إلكترونًا رسمياً لتختزل إلكترونين من إلكتروناتها (بواسطة تفكك الليجاندا، إدخال 1، 2 للألكين المرتبط، هجرة الألكيل، الحذف الاختزالي)، أما الأصناف ذات الـ 16- إلكترونًا فيزيد عدد إلكتروناتها المتعارف عليه (بواسطة ارتباط الألكين، أو CO، أو بالإضافة المؤكسدة). نلاحظ شيوع مثل هذا السلوك في حلقات التحفيز المتضمنة معقدات عضو معدنية، وتعتمد الفاعلية الحفزية بشكل كبير على قدرة الفلز للتفاعل عن طريق وسائط 18- و 16- إلكترونًا متعددة.

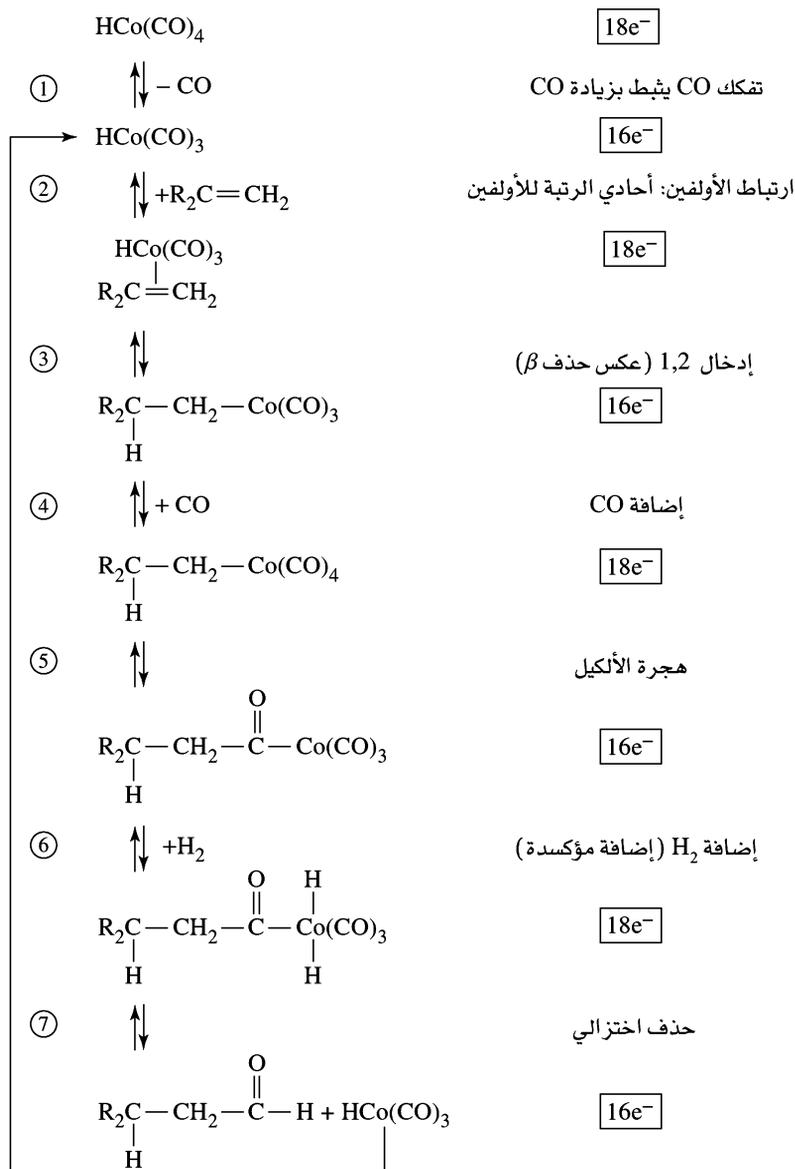
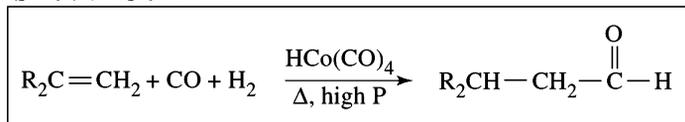
¹⁶J. W. Lauher and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 1729; and References therein.

¹⁷R. F. Heck and D. S. Breslow *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 83, 4023; see also F. Heck, *Adv. Organomet. Chem.*, 1966, 4, 243.



الشكل 13-14 الديترة بالتحفيز.

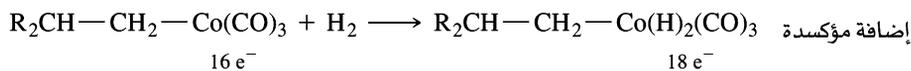
عملية الهيدروفورميل (أوكسو)



الشكل 14-14 عملية الهيدروفورميل (أوكسو).

تستحق بعض الخطوات في عملية الهيدروفورميل التعليق. فالخطوة الأولى تتضمن تفكك CO من $\text{HCo}(\text{CO})_4$ التي تثبط بواسطة ضغط CO العالي، علاوة على ذلك فإن الخطوة الرابعة تحتاج إلى CO؛ ومن ثم فإن الحصول على سرعات ونواتج قصوى يتطلب التحكم الحذر بهذا الضغط¹⁸. أما الخطوة الثانية، فهي أحادية الرتبة للألكين؛ وهي الخطوة البطيئة (المتحكم بها بالسرعة). وفي الخطوة الثالثة: يتكون الناتج بصورة أفضل بوجود مجموعة CH_2 بدلاً من مجموعة CR_2 المرتبطة مع الفلز؛ هذه الميزة لارتباط CH_2 مع الفلز تزداد بوجود مجموعات مزدحمة. في حين تتضمن الخطوة 6 إضافة H_2 (OA)؛ ولكن ضغط H_2 إلى الوسيط ذي 16- إلكترونات في خطوة 3، قد يؤدي بالتالي إلى حذف ألكان:

¹⁸ للمزيد من المعلومات عن ظروف التفاعل، انظر: for more information on reaction conditions, see G. W. Parshall and S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, 2nd., John Wiley & Sons, New York, 1992, pp. 106-111.



مرة أخرى التحكم الحذر في ظروف التفاعل ضروري لزيادة كمية النواتج المطلوبة¹⁹. صنف الحفاز الحقيقي (actual catalyst) في هذه الميكانيكية هو $\text{HCo}(\text{CO})_3$ ذو 16- إلكترونًا.

التطبيق الصناعي الرئيس لعملية الهيدروفورميل هو إنتاج بيوتانال من البروبين ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$). تعطي هدرجة الناتج لاحقاً بيوتانولاً، وهو مذيب صناعي مهم. وتنتج بعض الأدهيدات الصناعية الأخرى بواسطة الهيدروفورميل باستخدام حفازات الكوبالت كالتالي في الشكل 14-14، أو حفازات أساسها الروديوم.

تمرين 4-14

بين كيف يمكن تحضير $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHO}$ من $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ بواسطة عملية الهيدروفوريل.

النبذة التالية لعملية الهيدروفورميل المعتمدة على كوبالت-كربونيل موضحة في الشكل 14-14 هو أنها تنتج حوالي 80% فقط من الأدهيد الخطي ذي القيمة الأعلى، في حين يملك الباقي سلاسل متفرعة. تعديل الحفاز بإحلال ليجاند CO واحدة في المعقد الأولي بواسطة PBU_3 ($\text{Bu} = n\text{-butyl}$) يعطي $^{20}\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PBU}_3)$ ²¹ يؤدي إلى زيادة انتقائية العملية لتعطي نسبة 9:1 من الأدهيد الخطي إلى المتفرع. وفي النهاية ينتج إحلال الكوبالت بواسطة الروديوم حفازاً أكثر فاعلية (بوجود كمية أقل من الحفاز) ويمكن أن يعمل بانتقائية عالية من الخطي والمتفرع عند درجة حرارة وضغط منخفضين وهو يتميز عن الحفازات الأخرى المحتوية على الكوبالت²¹. الشكل 14-15 يظهر ميكانيكية مقترحة كمثال على عملية التحفيز هذه باستخدام $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{pPh}_3)_2$.

تمرين 5-14

صنف كل خطوة ميكانيكية في الشكل 14-15 بناء على نوع تفاعلها.

14-3-3 عملية مونسانتو لحمض الخل

تحضير حمض الخل من الميثانول، وCO عملية استخدمت بنجاح تجاري عظيم بواسطة مونسانتو منذ 1971. وميكانيكية هذه العملية معقدة. مخطط توضيحي مقترح يظهر في الشكل 14-16. كما في عملية الهيدروفورميل، الخطوات المنفردة في هذه الميكانيكية هي الأنواع المميزة من التفاعلات العضو معدنية التي تم وصفها سابقاً في هذا الفصل؛ الوسائط من الأصناف 18- و 16- إلكترونًا لديها قدرة على فقدان إلكترونين أو كسبهما على التوالي. (جزيئات المذيب قد تشغل جوانب تناسقية فارغة في الوسائط رباعية وخماسية التناسق ذات 16- إلكترونًا). الخطوة الأولى: إضافة مؤكسدة لـ CH_3I إلى $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$ ، وهي الخطوة المحددة للسرعة²³.

¹⁹ للحصول على مناقشة تفاصيل إضافية تتضمن خطوات بديلة ممكنة في هذه الميكانيكية، انظر....

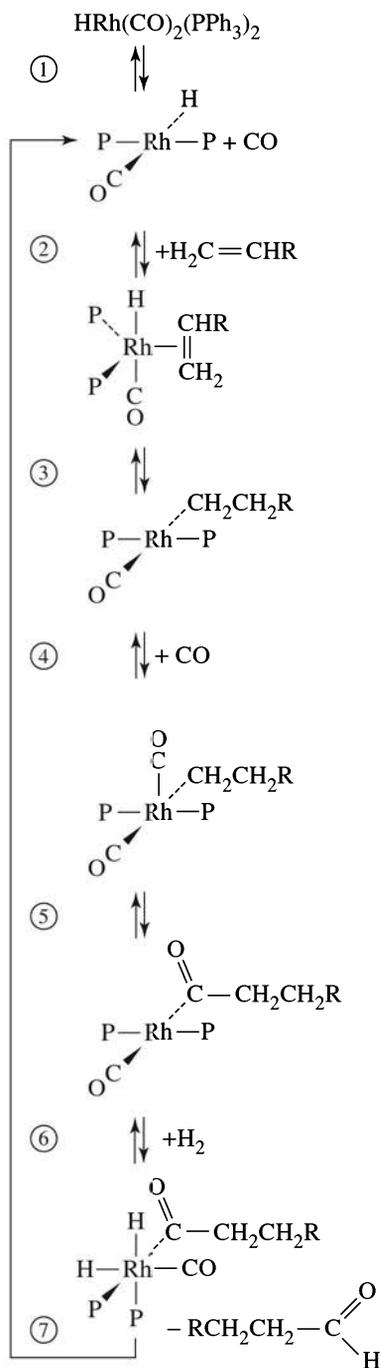
T. Ziegler and L. Versluis, "The Tricarbonylhydrocobalt-Based Hydroformylation Reaction," in W. R. Moser and D. W. Slocum, eds, *Homogeneous Transition Metal-Catalyzed Reactions*, American Chemical Society, Washington, DC, 1992, PP. 75-93.

²⁰L. H. Slauh and R. D. Mullneaux, *J. Organomet. Chem.*, 1968, 13, 469.

²¹J. A. Osborne, J. F. Young, and G. Wilkinson, *Chem. Commune*, (Cambridge), 1965, 17; C. K. Brown and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, 2753.

²² للحصول على مخطط توضيح بتفاصيل أكثر لحفازات الهيدروفورميل المعتمدة على الكوبالت والروديوم ومراجع إضافية، انظر....
G. O. Spessard and G. L. Miessler, *Organometallic Chemistry*, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 1977, pp.257-265.

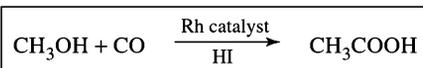
²³ مناقشة ميكانيكية هذا التفاعل توجد في: D.Forster and T. W. Dekiava, *J. chem.. Ed.*, 1986, 63, 204, والمراجع المذكورة.



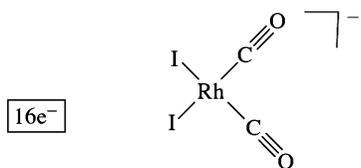
الشكل 15-14 الهيدروفورميل
 باستخدام $\text{P} = \text{PPh}_3$. $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3$
 من المرجع: C. K. Brown and G. Wilkinson, J. chem. Soc., A, 1970, 2753.

الخطوة الأخيرة المتضمنة الروديوم هي حذف اختزالي لـ $\text{IC}(\text{=O})\text{CH}_3$. حمض الخل يتكون بواسطة التحلل المائي (hydrolysis) لهذا المركب. الأصناف التحفيزية،

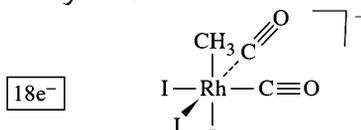
مونساتو لتحضير حمض الخل



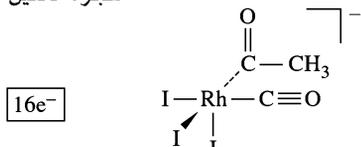
الميكانيكية المقترحة



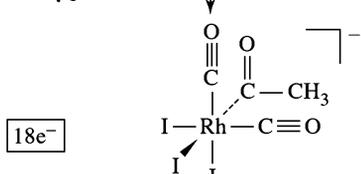
② إضافة مؤكسدة خطوط محددة للسرعة



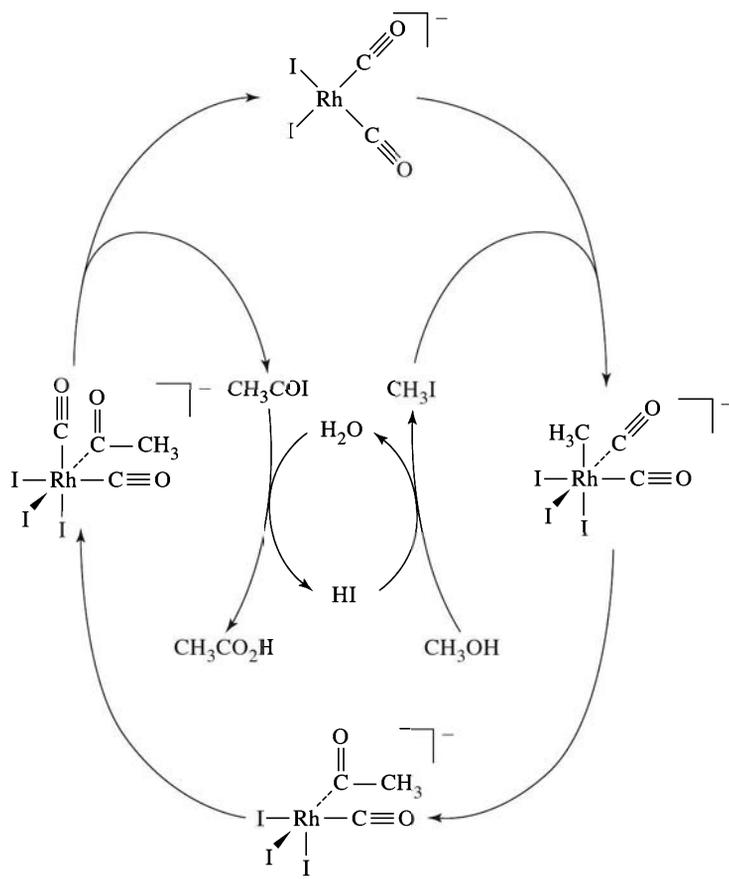
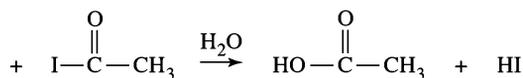
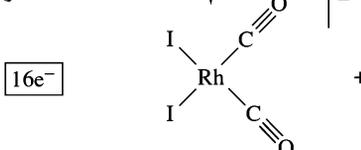
③ إدخال =CO هجرة الألكيل



④ ارتباط CO



⑤ حذف اختزالي



الشكل 14-16 عملية مونساتو لحمض الخل. (المراجع: A. Haynes, B. E. Mann, D. J. Gulliver, G. E. Morris, and P. M. Maitlis, J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 8567, and M. Cheong, R. Schmid, and T. Ziegler, Organometallics, 2000, 19, 1973.)

$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ (التي يمكن أن تحتوي على مذيب في الجوانب التناسقية الفارغة) تتجدد، كما يظهر في الشكل.

بالإضافة إلى الحفازات المبينة على الروديوم، تم تطوير حفازات مبينة على الأيريديوم في عملية معروفة بعملية كاتيفا (Cativa Process). نظام الأيريديوم هنا يتبع حلقة تحفيزية مشابهة لنظام الروديوم في الشكل 14-16، حيث يبدأ بإضافة مؤكسدة لـ CH_3I إلى $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$. الخطوة الأولى في نظام الأيريديوم هي أكثر سرعة مقارنة مع تلك التي في عملية مونساتو. أما الخطوة الثانية فهي أكثر بطئاً؛ الخطوة الثانية المتضمنة هجرة الألكيل، هي الخطوة المحددة للسرعة في عملية كاتيفا²⁴.

²⁴M. Cheong, R. Schmid, and T. Ziegler, Organometallics, 2000, 19, 1973, والمراجع المذكورة فيه.

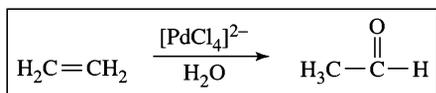
4-3-14 عملية فاكر (شميدت)

تستخدم عملية فاكر أو شميدت لتحضير الأسيتالدهيد من الإيثيلين، وتتضمن حلقة تحفيزية تستخدم PdCl_4^{2-} . مخطط توضيحي موجز للحلقة المقترحة لهذه العملية يظهر في الشكل 14-17. الخطوة الرابعة في الحلقة هي فعلياً أكثر تعقيداً من تلك الظاهرة في الشكل، كما أنها كانت موضوعاً مكثفاً للدراسة²⁵.

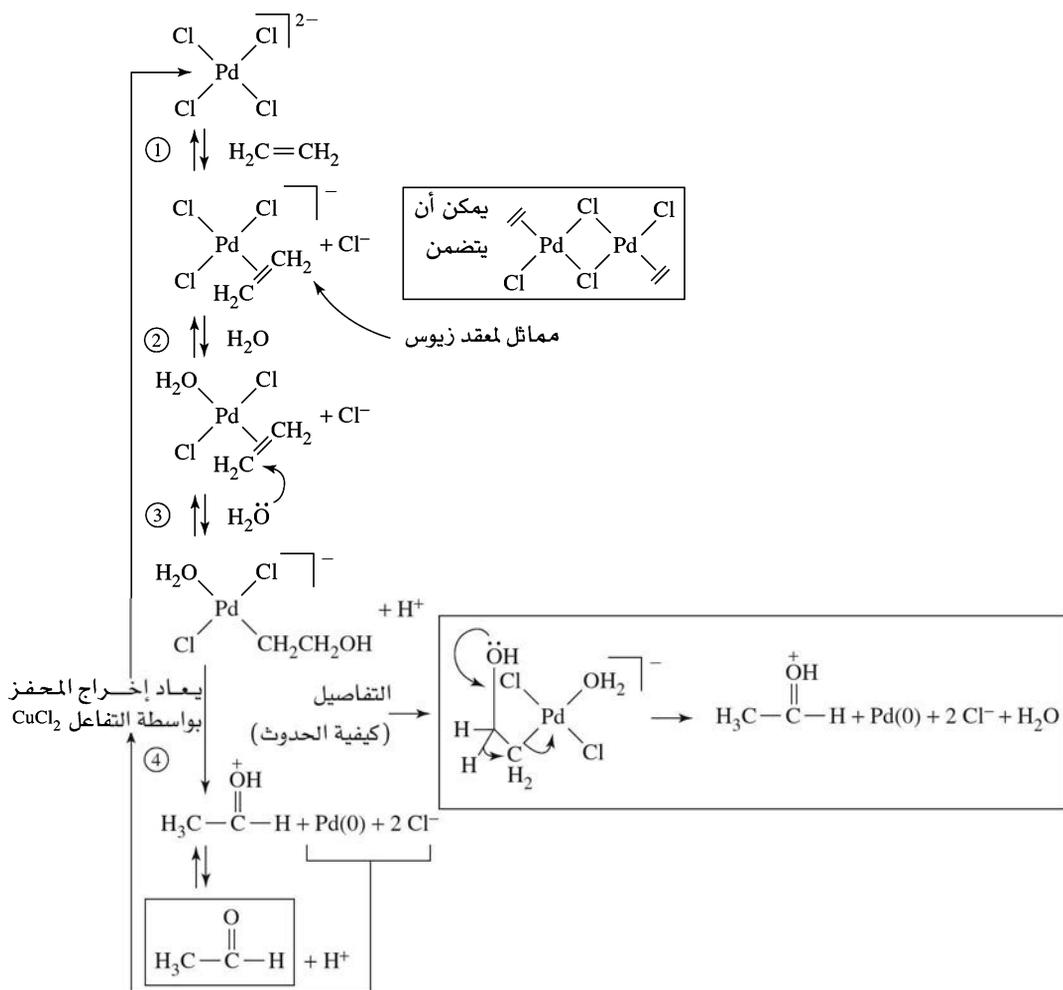
الميزة المهمة لهذه العملية أنها تستخدم قدرة البالاديوم على تكوين معقدات مع المتفاعلات الإيثيلين، مع الكيمياء المهمة للإيثيلين التي تحدث خلال ارتباطه مع الفلز. بكلمات أخرى يعدل البالاديوم السلوك الكيميائي للإيثيلين لتمكين حدوث تفاعلات لا يحدثها للإيثيلين الحر.

وبالصدفة معقد الإيثيلين الأول مع البالاديوم في الشكل 14-17 متكافئاً إلكترونياً (isoelectronic) مع معقد زيوس (Zeise's complex) $[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)]^-$.

عملية فاكر (شميدت)



أو آلية محتملة

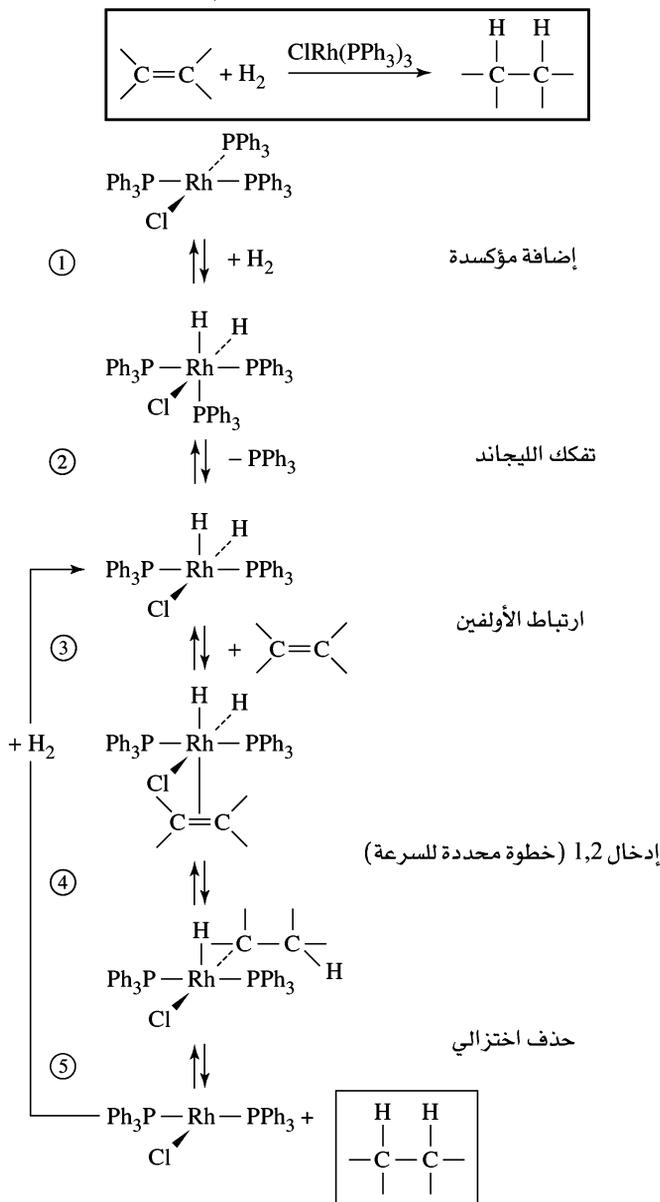


الشكل 14-17 عملية فاكر (شميدت)

14-3-5 الهدرجة بواسطة حفاز وكنسون

حفاز وكنسون $RhCl(pph_3)_3$ ، هو نفسه ليس مركباً عضوياً معدنياً، ولكنه يشارك في أنواع التفاعلات نفسها كما هو متوقع للمركبات العضو معدنية رباعية التناسق؛ فعلى سبيل المثال، هناك تفاعلات عديدة لديها تشابه مع حفاز فاسكا (*Vaska's Catalyst*)، $trans-IrCl(CO)(pph_3)_2$. يشارك $RhCl(pph_3)_3$ في عمليات حفزية وغير حفزية واسعة التنوع. وتقوم ليجندات الفوسفين المزدحمة بدور مهم في جعل المعقد انتقائياً. مثال واحد يتضمن الهدرجة التحفيزية للألكين، يظهر في الشكل 14-18²⁶.

الهدرجة باستخدام حفاز وكنسون

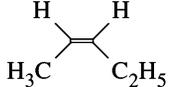
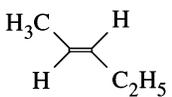
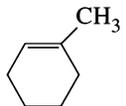
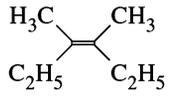


الشكل 14-18 هدرجة بالتحفيز متضمنة حفاز وكنسون.

²⁶B. R. James, *Adv. Organomet. Chem.*, **1979**, 17, 319; see also J. P. Collman, L. S. Hegerdus, J. R. Norton, and R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1987, pp. 531-535, and references therein.

الجدول 3-14

السرعات النسبية للهدرجة باستخدام حفاز ولكنسون عند 25°C.

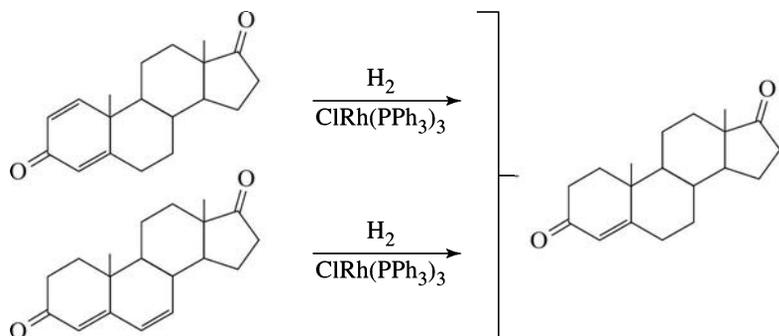
المركب الخاضع للهدرجة	ثابت السرعة $\times 100 (L mol^{-1} s^{-1})$
	31.6
	9.9
	1.8
	0.6
	<0.1

المصدر: A. J. Birch and D. H. Williamson, *Org. React.*, 1976, 24, 1.

أول خطوتين في هذه العملية تنتج الصنف التحفيزي $RhCl(H)_2(PPh_3)_2$ ، والذي لديه جانب تناسقي فارغ. رابطة $C=C$ ثنائية ترتبط في هذا الجانب، وتكتسب ذرة الهيدروجين المرتبطة مع Rh، ومن ثم تغادر إذا لم تكن الرابطة الثنائية معاقة بالازدحام. التأثير موضح في الجدول 3-14، والذي يظهر السرعات النسبية للهدرجة باستخدام حفاز ولكنسون.

في الجزيئات المحتوية على عدة روابط ثنائية، تختزل الرابطة الثنائية الأقل إعاقة. أما المواقع الأكثر إعاقة فإنه لا يمكنها أن ترتبط مع الـ Rh بفاعلية (على الأغلب بسبب وجود الفوسفينات المزدحمة). ونتيجة ذلك فإنها لا تتفاعل بسرعة. حفاز ولكنسون مفيد في الهدرجة الانتقائية للروابط $C=C$ غير المعاقة بالازدحام. الشكل 14-19 يظهر أمثلة على ذلك.

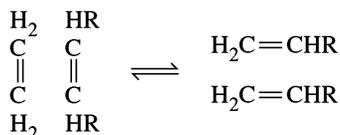
بسبب أن انتقائية حفاز ولكنسون تعود إلى نتيجة ليجندات ثلاثي الفوسفين المزدحمة بدرجة كبيرة، فإن بالإمكان التحكم بالانتقائية بصورة دقيقة باستخدام فوسفينات لديها زوايا مخروطية مختلفة عن PPh_3 . إن حفاز ولكنسون والمركبات المشابهة التي لديها ليجندات فوسفين مختلفة مفيدة في حلقات تحفيزية أخرى متعددة.



الشكل 14-19 الهدرجة الانتقائية بواسطة حفاز ولكنسون.

14-3-6 التبادل المزدوج للأولفين

التبادل المزدوج للأولفين، اكتشف أولاً في الخمسينيات (1950s)، ويتضمن التبادل المتعارف عليه لـ CR_2 :
(ألكيل $R = H$) بين الأولفينات. على سبيل المثال، التبادل المزدوج بين جزيئات ذات الصيغة $H_2C = CH_2$ سوف يُنتج جزيئين من $HRC = CHR$:

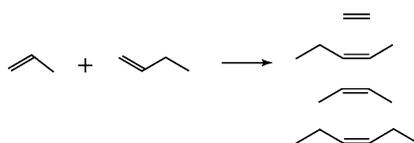


تتكون روابط ثنائية جديدة بين ذرتي الكربون العليا والسفلى في المخطط، وتبقى الروابط الثنائية الأصلية كما هي²⁷:

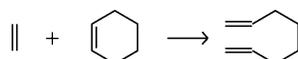
مثال:

توقع النواتج المحتملة للتبادل المزدوج للأولفينات التالية: تأكد من وجود جزيئين لهما التركيب نفسه من التبادل المزدوج (تخضع لتبادل مزدوج ذاتي).

(أ) بين بروبين و 1-بيوتين.



(ب) بين إيثلين وهكسين حلقي.



المثال b هو مثال على تبادل مزدوج لفتح حلقة (ring-opening metathesis (ROM)، وفيه يفتح التبادل المزدوج حلقة الألكين الحلقي. التفاعل العكسي لهذه العملية يدعى (تبادل مزدوج لإغلاق حلقة ring-closing metathesis (RCM) على الأغلب. مثال على التبادل المزدوج لإغلاق حلقة موضع في الشكل 14-22.

تمرين 14-6

توقع نواتج التبادل المزدوج:

(أ) بين جزيئين بروبين.

(ب) بين بروبين وبوبيوتان حلقي.

التبادل المزدوج الانعكاسي الذي يمكن تحفيزه بمعقدات عضو معدنية متعددة، كان موضوع تحقيقات كثيرة، ونشر العديد من الملخصات في هذا الموضوع²⁸. في العام 1970 اقترح هيرسون وشاوفن (Hérisson and Chauvin) أن هذا التفاعل يحضر بمعقدات الكربين (الألكيدين) التي تتفاعل مع الأولفينات من خلال تكوين وسائط بيوتان حلقي متفلز، كما يظهر في الشكل 14-20.²⁹

هذه الميكانيكية تعرف الآن بميكانيكية شاوفن (Chauvin mechanism) وتلفت الكثير من الدعم، ويعتمد بأنها مسار الغالبية العظمى من تفاعلات التبادل المزدوج المحفز بالفلزات الانتقالية.

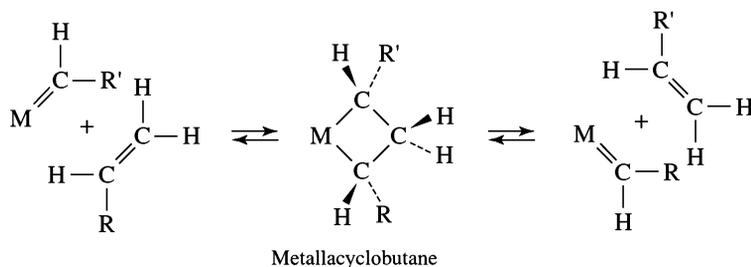
²⁷ مناقشات لتاريخ تفاعل التبادل المزدوج مكتوبة من قبل اثنين من مكتشفي التفاعل يمكن أن توجد في:

R. L. Banks, *Chemtech*, 1986, 16, 112 and H. Eleuterio, *Chemtech*, 1991, 21, 92.

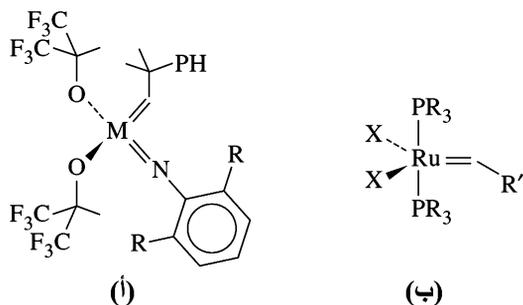
²⁸ على سبيل المثال، انظر:

T. M. Trnka and R. H. Grubbs, *Acc. chem. Res.*, 2001, 34, 18, and A. Fürstner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, 39, 3012.

²⁹ J.-L. Hérisson and Y. Chauvin, *Makromol. Chem.*, 1970, 141, 161.



الشكل 20-14 تبادل الألوفين المزدوج.

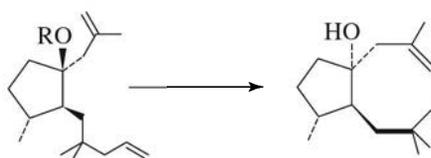


الشكل 21-14 (أ) حفازات التبادل المزدوج (M = Mo, W) (ب) حفازات غريس (X = Cl, Br)

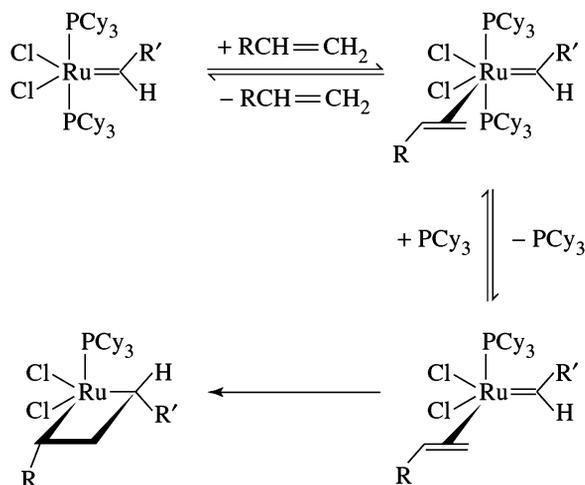
في هذه الميكانيكية، يتفاعل أولاً معقد كربين فلزي مع الألكين لإعطاء وسيط بيوتان حلقي متفلز. يمكن لهذا الوسيط أن يعود إلى المتفاعلات، أو يكون نواتج جديدة؛ وبسبب أن الخطوات في العملية جميعها متزنة، ينتج خليط اتزاني للألكينات. معظم الحفازات المدروسة بعناية والتي تؤثر في التبادل المزدوج للألكين هي من نوعين، موضحة في الشكل 14-21 حفازات شروك (Schrock) مثال للتبادل المزدوج وهي الأكثر فاعلية بين حفازات التبادل المزدوج جميعها، إلا أنها حساسة للأكسجين والماء بصورة عامة. هذه الحفازات متوافرة تجارياً. والحفاز المحتوي على $R = \text{R}$ ، $\text{Mo} = \text{M}$ أيزوبروبين يدعى أحياناً حفاز شروك (Schrock's catalyst). مثال على تفاعل يطبق هذا الحفاز هو الخطوة الأخيرة لتحضير الناتج الطبيعي داكلول (dactyol)، يظهر في شكل 14-22.³⁰

التفاعل الموضح في الشكل 14-22 مثال على التبادل المزدوج لإغلاق حلقة (RCM)، وفيه يؤدي التبادل المزدوج للرابطين المزدوجتين إلى تكوين حلقة. مثل التبادل المزدوج الدراج، يعتقد بأن التبادل المزدوج لإغلاق الحلقة يحدث عن طريق وسيط بيوتان حلقي متفلز؛ وهذا الوسيط هو المسؤول عن جمع ذرات الكربون الأصلية على شكل حلقة.

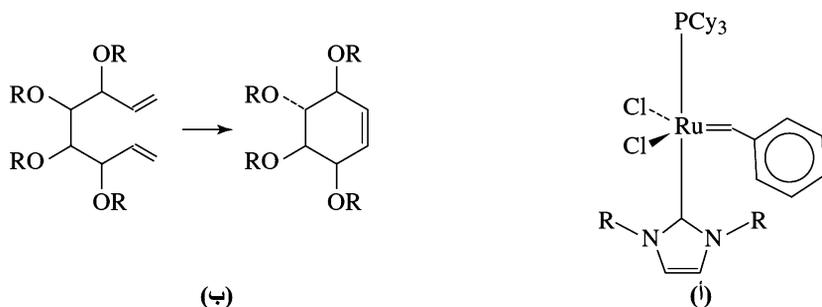
بشكل عام فإن حفازات غريس (Grubbs catalysts) للتبادل المزدوج لها نشاط حفزي أقل من حفازات شروك (Schrock)، ولكنها أقل حساسية تجاه الأكسجين والماء. وهي أيضاً رخيصة بالمقارنة مع حفازات الموليبيدينوم والتنجستون. الحفاز المحتوي على $R = \text{سيكلوهكسل}$ ، $X = \text{Cl}$ ، $R' = \text{فينيل}$ يلقى اهتماماً متميزاً، ويسوق كحفاز غريس (Grubbs's catalyst). لهذه الحفازات متطلب واحد وهو وجود ليجندات فوسفينية مزدحمة.



الشكل 22-14 التبادل المزدوج لإغلاق الحلقة (RCM).



الشكل 14-23 ميكانيزم مقترحة لتكوين بيوتان حلقي متفلز من حفاز الروثينيوم.



الشكل 14-24 تبادل مزدوج لإغلاق حلقة محفز بواسطة معقد N-كربين حلقي غير متجانس. (أ) حفاز (R = ميزتيل) متجانس. (ب) تفاعل إغلاق حلقة (R = بنزيل).

ومثل هذا الازدحام يشجع على تفكك الفوسفين. الخطوة الرئيسية في الميكانيزم المقترحة والمتضمنة حفاز غريس تظهر في الشكل 14-23.³¹

على الرغم من أن الكثير من البحث في حقل تحفيز التبادل المزدوج المتجانس ركز على معقدات تمثل تلك التي لشروك وغريس، إلا أن العديد من السبل الأخرى تم اتباعها كذلك. إحدى الطرق المطورة الحديثة الواعدة هي تقديم حفازات تحتوي على روثينيوم، وليجنيدات N-كربين حلقي غير متجانس.³² هذه الليجنيدات تجاوزت الفوسفينات الثلاثية الألكيل من حيث متطلبات الازدحام، ولها قدرة أعلى على منح الإلكترونات³³. والميزتان تدعمان النشاط الحفزي المحسن. مثال على هذا الحفاز وعملية التبادل المزدوج لإغلاق الحلقة التي يحفزها، تظهر في الشكل 14-24.³⁴

تقارن أفضلية مثل هذه الحفازات من حيث النشاط مع حفاز شروك وثباتها حراريًا إلى حد عالٍ مع حساسية أقل تجاه الأوكسجين والماء. تم أيضًا إجراء العملية الظاهرة في الشكل 14-24 باستخدام حفاز كل من شروك وغريس كذلك. كما يظهر في الجدول 4-14، الأفضلية هي للحفاز N-الحلقي غير المتجانس بالمقارنة مع حفاز شروك، وهو متفوق كثيرًا على حفاز غريس، على الأقل في هذا التفاعل.

الجدول 4-14
النشاط النسبي لحفازات التبادل المزدوج

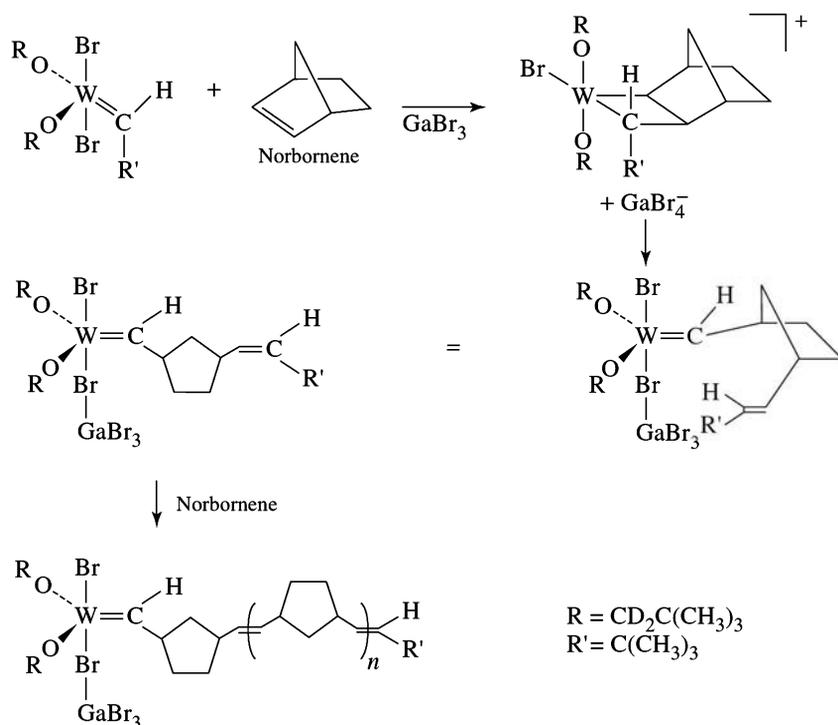
الحفاز	زمن التفاعل (h)	الناتج %
حفاز شروك	1	92
حفاز غريس	60	32
الحفاز في الشكل 14-24	2	89

³¹E. L. Dias, S. T. Nguyen, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 3887.

³²M. S. Sanford, J. A. Love, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6543.

³³J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, and S. P. Nolan *Organometallics*, **1999**, 18, 2370.

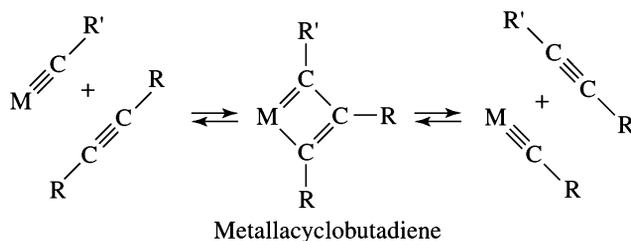
³⁴L. Ackermann, D. El Tom, and Fürstner, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 2195.



الشكل 14-25 النوربورنين باستخدام حفاز كربين.

تنوع شائق لتبادل الأولفين المزدوج يتمثل في استخدام معقدات الكربين لتحفيز بلمرة الألكين، وذلك عبر وسيط بيوتان حلقي متفلز كذلك. مثال على ذلك استخدام $W(CH-t-Bu)(OCD_2-t-Bu)_2Br_2$ كحفاز في بلمرة فتح حلقة النوربورنين (Norbornen) بوجود $GaBr_3$ ، كما يظهر في الشكل 14-25.³⁵ بيانات البروتون و ^{13}C NMR متفقة مع التركيب المقترح للبيوتان الحلقي المتفلز، وكذلك نمو البوليمر لكربون الكربين.

يمكن أن تخضع الألكينات كذلك إلى تفاعلات التبادل المزدوج المحفزة بواسطة معقدات الكربين للفلزات الانتقالية. حيث يعتقد بأن الوسائط في هذه التفاعلات هي أصناف بيوتان حلقي متفلز، يتكون بإضافة الكاين عبر رابطة فلز-كربون الثلاثية للكرباين (الشكل 14-26). أظهرت بعض التركيبات لعدة أنواع من معقدات البيوتان الحلقي المتفلز التي تم تقديرها تحفيزاً لتبادل المزدوج للألكين.³⁶



الشكل 14-26 التبادل المزدوج للألكين.

³⁵J. Kress, J. A. Osborn, R. M. E. Greene, K. J. Ivin, and J. J. Rooney, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 899.

³⁶W. A. Nugent and J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley-Interscience, New York, 1988, p. 311, المراجع فيه U. H. W. Bunz and L. Kloppenburg, *Angew. Chem., Int., Ed.*, **1999**, 38, 478.

4-14

الحفازات غير المتجانسة

بالإضافة إلى عمليات التحفيز المتجانسة المذكورة سابقاً، فإن العمليات غير المتجانسة التي تتضمن أصنافاً حفازة صلبة مهمة جداً، على الرغم من صعوبة تأكيد الصورة الدقيقة للتفاعلات التي تحدث على سطح الحفاز. من الكيماويات الـ 20 المنتجة في 1995 بكميات ضخمة في الولايات المتحدة، هناك 14 منها تم إنتاجها تجارياً بواسطة عمليات تتضمن حفازات فلزية على الأقل؛ معظم هذه العمليات تتضمن تحفيزاً غير متجانس. أمثلة مختارة من 2001 معطاة في الجدول 5-14.³⁷

الجدول 5-14
مركبات كيميائية رائدة وحفازات فلزية

المركب	انتاج U.S 2001 ($\times 10^9$ kg)	مثال على الحفاز الفلزي المستخدم
إيثيلين	22.56	
بروبيلين	13.20	TiCl ₃ or TiCl ₄ + AlR ₃ (R = ألكيل)
يوريا	12.65	
201 - ثنائي كلوروايثان	9.36	FeCl ₃ , AlCl ₃
بنزين	6.42	Pt على Al ₂ O ₃ support
إيثيل بنزين	4.65	AlCl ₃
ستيرين	4.22	ZnO, Cr ₂ O ₃
أكسيد الإيثيلين	3.35	Ag
كيومين	3.16	
3,1 - بيوتاديين	1.72	Fe ₂ O ₃ أو أكسيد فلز آخر
أكريلونيترييل	1.35	BIPMe ₁₂ O ₄₀
فينيل أستيات	1.26	Pd أملاح

إن طرق تحضير الحفازات، وأي معلومات عن طريقة عملها، وتكون العديد من الحالات، ملكية لنتاج استثمارات مشتركة ضخمة. وعلى الرغم من ذلك، فمن المهم أن نذكر أن العديد من هذه العمليات هي تطبيقات عملية مهمة للتفاعلات العضو معدنية.

14-4-1 بلمرة زيغلر-ناتا

في العام 1955 نشر زيغلر ومساعدوه أن محاليل TiCl₄ في المذيبات الهيدروكربونية، وبوجود Al(C₂H₅)₃، تعطي محاليل متجانسة قادرة على بلمرة الإيثيلين³⁸. وفيما بعد تم تطوير العديد من عمليات البلمرة الأخرى لبلمرة الألكينات باستخدام ألكيلات الألمنيوم مع معقدات العناصر الانتقالية. مخطط توضيحي للميكانيكية المحتملة لعملية زيغلر-ناتا مقترح من قبل كوزي (Cossee) وأرلمان (Arلمان) مبين في الشكل 14-27³⁹.

يتفاعل TiCl₄ أولاً مع ألكيل الألمنيوم ليعطي TiCl₃، والذي في تفاعل إضافي مع ألكيل الألومنيوم يعطي معقد ألكيل التيتانيوم، كما يظهر في الشكل. يمكن أن يدخل بعدها الإيثيلين (أو البروبيلين) ضمن رابطة تيتانيوم-كربون ليكون ألكيل الأطول. هذا الألكيل عرضة بعدها لإدخال الإيثيلين لإطالة السلسلة.

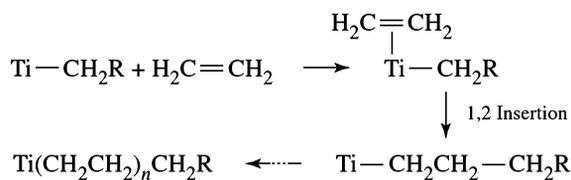
وعلى الرغم من صعوبة فهم ميكانيكية عملية زيغلر-ناتا، إلا أن الإدخالات المباشرة للمركبات العضوية متعددة الربط ضمن روابط تيتانيوم-كربون تم إثباتها، مما دعم ميكانيكية كوزي-أرلمان. ومع ذلك تم اقتراح ميكانيكية بديلة، تتضمن التكوين الأولي للألكيلدين من معقد ألكيل الفلز، يتبعه إضافة الإيثيلين ليعطي بيوتاً حلقياً متفلزاً⁴⁰.

³⁷R. Chang and W. Tikkanen, *The Top Fifty Industrial Chemicals*, Random House, New York, 1988; Chem Eng. News, June 24, 2002, p. 61. The 1995 and 2001 data are not directly comparable because of differences in data collection. لا يمكن مقارنتها بسبب الاختلافات في جمع البيانات. 1995 - 2001 بيانات الأرقام

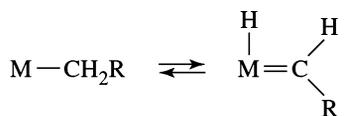
³⁸K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breiland, and H. Martin, *Angew. Chem.*, 1955, 67, 541.

³⁹J. Cossee, *J. Catal.*, 1964, 3, 80; E. J. Arلمان, *J. Catal.*, 1964, 3, 89; E. J. Arلمان and J. Cossee, *J. Catal.* 1964, 3, 99.

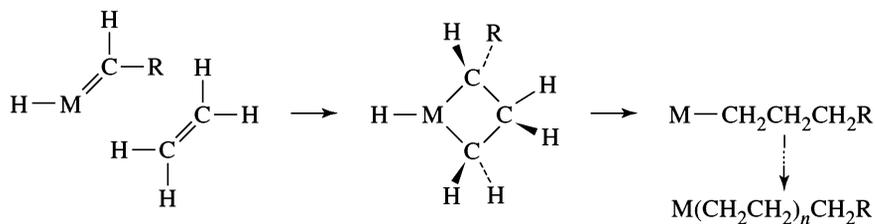
⁴⁰J. J. Eisch, A. M. Poitrowski, S. K. Brownsetein, E. J. Gabe, and F. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 7219.



بلمرة من خلال المركب الوسيط
للبيوتان الحلقي الفلزي



إضافة من خلال البيوتان الحلقي الفلزي

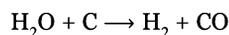


الشكل 14-27 بلمرة زيغلر - ناتا.

والذي يعطي بعدها ناتجاً به إيثيلين مدخل في رابطة فلز-كربون الأصلية⁴¹. كان التمييز بين هاتين الميكانيكيتين عملية طويلة وصعبة، ولكن التجارب التي أجراها غربس ومساعدوه دعمت بشكل قوي ميكانيكية كوزي-أرلمان كمسار مفضل للبلمرة في معظم الحالات⁴². على الأقل في مثال واحد، هناك على أي حال دليل قوي لبلمرة الإيثيلين التي تتضمن وسيطاً حلقياً متفلزاً⁴³.

2-4-14 تفاعل الغاز والماء

يحدث هذا التفاعل عند درجات حرارة وضغوط عالية بين الماء (بخار) والمصادر الطبيعية للكربون، مثل الفحم أو الكوك:



⁴¹K. J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, and M. L. H. Green, Chem. Commun. (Cambridge), 1978, 604.

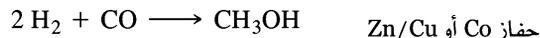
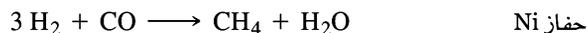
⁴²L. Clauson, J. Sato, S. L. Buchwald, M. L. Steigerwald, and R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 3377.

⁴³W. H. Turner and R. R. Schrock, J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 2331.

⁴² كملخص مختصر للتجارب المستخدمة للتمييز بين الميكانيكيتين، انظر.....

G. O. Spessard and G. L. Miessler, Organometallic Chemistry, Prentice Hall, UpperSaddle River, NJ, 1997, pp. 357-369.

نواتج هذا التفاعل هي خليط متكافئ من H_2 و CO (يدعى الغاز المحضر أو غاز سين، *syn gas* أو *synthesis gas*)؛ يمكن أن ينتج CO_2 كنتاج جانبي، ويمكن أن يستخدم حفازات غير متجانسة لتحضير مركبات عضوية متنوعة مفيدة. فعلى سبيل المثال، تستخدم عملية فيشر-تروبش (Fischer-Tropsch process)، التي طورت بواسطة كيميائيين ألمان في بدايات 1900، حفازات فلزية انتقالية لتحضير هيدروكربونات، وكحولات، وألكينات، ونواتج أخرى من الغاز المحضر⁴⁴. مثل:

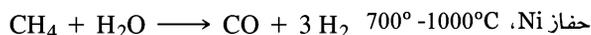


هناك حفازات غير متجانسة متعددة تم استخدامها صناعياً على سبيل المثال، فلزات انتقالية على سطح Al_2O_3 ، وخليط من أكاسيد الفلزات الانتقالية.

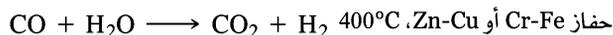
معظم هذه العمليات تم إجراؤها تحت ظروف غير متجانسة. ومع ذلك فقد كان هناك اهتمام واسع لتطوير أنظمة متجانسة لتحفيز تحويل فيشر-تروبش.

تم استخدام هذه العمليات لإنتاج الوقود المصنوع من قبل عدد من الدول خلال الحرب العالمية الثانية. وعلى الرغم من ذلك فقد كانت غير اقتصادية في معظم الحالات؛ لأنه يجب الحصول على الهيدروجين وأول أكسيد الكربون بكميات كافية من الفحم والمواد البترولية. تستخدم جنوب أفريقيا التي لديها مخزون كبير من الفحم، تفاعلات فيشر-تروبش بشكل كبير في تحضير الوقود في مصانع ساسول في الوقت الحالي.

في استخدام البخار (Steam reforming)، يخلط الغاز الطبيعي (يتكون بشكل رئيس من الميثان) مع البخار عند درجات حرارة عالية على سطح حفاز غير متجانس لتوليد أول أكسيد الكربون والهيدروجين:



(تتفاعل ألكانات أخرى أيضاً مع البخار لتعطي خليطاً من CO و H_2). إن استخدام البخار هو المصدر الصناعي الرئيس لغاز الهيدروجين، ويمكن إنتاج كميات هيدروجين إضافية بإعادة تدوير CO (recycling) ليتفاعل مجدداً مع البخار في تفاعل إزاحة الماء والغاز (Water Gas shift reaction)⁴⁵.



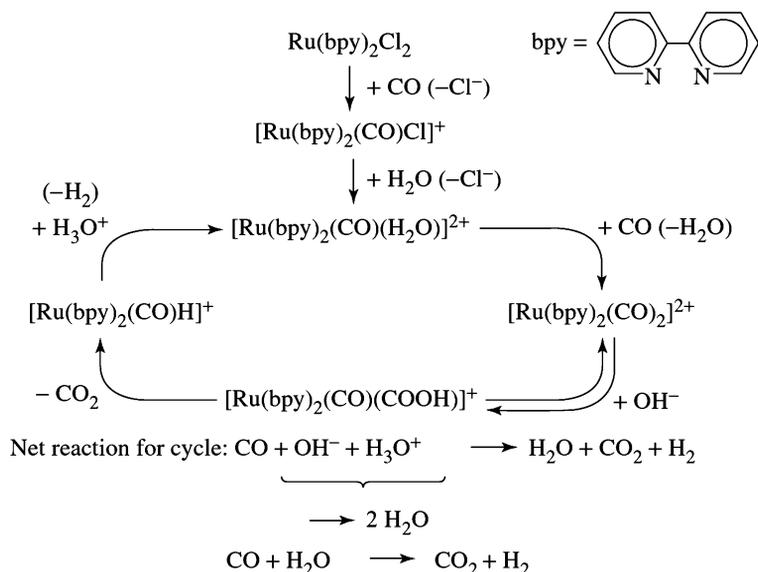
هذا التفاعل مفضل ثيرموديناميكياً؛ على درجة حرارة $400^\circ C$ ، $\Delta G^\circ = -14.0 \text{ kJ/mol}$.

إن إزالة CO_2 بالطرق الكيميائية من الناتج يمكن أن ينتج كميات بنقاوة أعلى من 99%. دُرِسَ هذا التفاعل بتوسع مع التركيز على هدف التمكن من تكوين H_2 بشكل متجانس⁴⁶. ومع ذلك كما في حالة تفاعل إزاحة الماء والغاز، فقد كان هناك اهتمام شديد بتطوير حفازات متجانسة يمكن أن تؤدي الوظائف نفسها عند ظروف أكثر اعتدالاً.

⁴⁴E. Fisher and H. Tropsch, *Brennst. Chem.* **1923**, 9, 276.

⁴⁵J. P. Collins, R. Ruppert, and J. P. Sauvage, *Nouv. J. chim.* **1985**, 9, 395.

⁴⁶J. P. Collins, R. Ruppert, and J. P. Sauvage, *Nouv. J. chim.* **1985**, 9, 395.



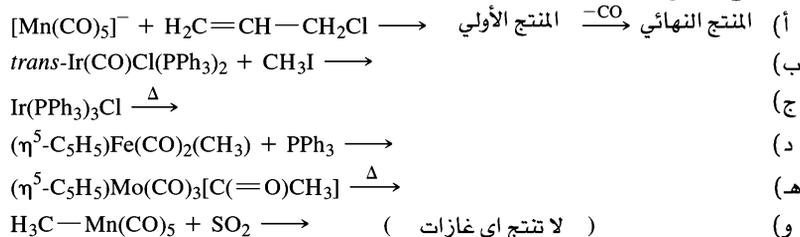
الشكل 14-28 التحفيز المتجانس لتفاعل إزاحة الماء والغاز (مأخوذ بإذن H. Ishida, K. Tanaka, من M. Morimoto, and T. Tanaka, Organometallics, 1986, 5, 724. © 1986 American Chemical Society.

J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton and R. G. Finke Principles and applications of organotransition Metal chemistry, University science Books, Mill Valley, CA, 1987. يقدم مناقشة وافية، مع عدد كبير من المراجع للعديد من التفاعلات والعمليات الحفزية المذكورة في هذا الفصل، بالإضافة إلى أنواع أخرى متعددة من التفاعلات العضو معدنية. كما يقدم معلومات غنية حول خواص الترابط والبناء للمركبات العضو معدنية. G. Wilison, F. G. A. Stone, and E. W. Abel, eds, Comprehensive Organometallic chemistry, Pergamon press, Oxford, 1982, and E. W. Abel, F. G. A. Stone and G. Wilkinson, eds, Comprehensive organometallic chemistry II, Pergamon Press, Oxford, Oxford, 1995, يعطي معظم المعلومات الشاملة للتفاعلات العضو معدنية، مع عدد كبير من المراجع من الأدبيات الأصلية. S. T. Oyama and G. A. Somorjai, "Homogeneous, Heterogeneous, and Enzymatic Catalysis" in J. chem. Edu. 1988, 65, 765, يعطي أمثلة على أنواع وكميات الحفازات المستخدمة في العديد من العمليات الصناعية. المراجع الأخرى المذكورة في نهاية الفصل 13 مفيدة أيضاً فيما يتعلق بهذا الفصل.

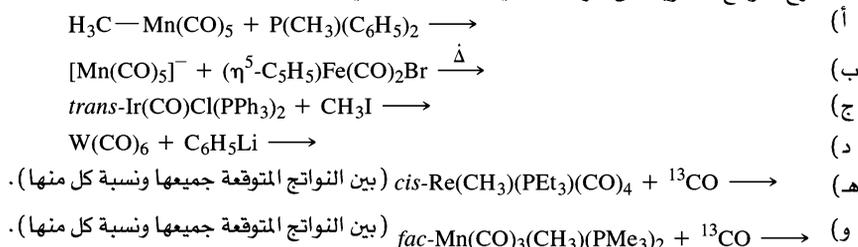
مراجع عامة

المسائل

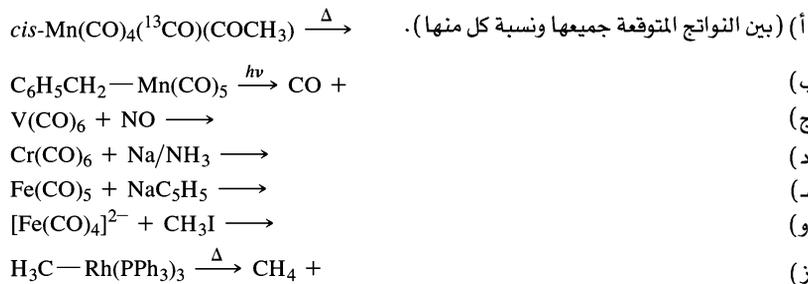
1-14: اقترح النواتج المحتوية على فلزات انتقالية للتفاعلات التالية:



2-14: اقترح النواتج المحتوية على فلزات انتقالية للتفاعلات التالية:



14-3 اقترح النواتج المحتوية على فلزات انتقالية للتفاعلات التالية:



14-4 تسخين $[\eta^5-C_5H_5Fe(CO)_3]^+$ مع NaH يعطي المحلول A ذا الصيغة الأولية $C_7H_6O_2Fe$. يتفاعل A بسرعة عند درجة حرارة الغرفة ليحذف غازاً عديم اللون B، ويكون صلباً بنفسجياً-بنياً C له الصيغة الأولية $C_7H_5O_2Fe$. معالجة C مع الأيودين تولد صلباً بنياً D له الصيغة الأولية $C_7H_5O_2FeI$ والذي بعد معالجته مع TlC_5H_5 يعطي الصلب E، ذا الصيغة الأولية $C_{12}H_{10}O_2Fe$. عند تسخين E، يتصاعد غاز عديم اللون، ويترك صلب F الذي له الصيغة الأولية $C_{10}H_{10}Fe$ ، اقترح صيغاً جزيئية للنواتج من A إلى F.

14-5 يتفاعل $Na[\eta^5-C_5H_5Fe(CO)_2]$ مع $ClCH_2CH_2SCH_3$ يعطي A، مادة أحادية الجزيء، وديامغناطيسية ذات كمية تكافؤية $C_{10}H_{12}FeO_2S$ لها حزمتان قويتان في الأشعة تحت الحمراء (IR) عند 1980 cm^{-1} و 1940 cm^{-1} . تسخين A يعطي B، مادة أحادية الجزيء، وديامغناطيسية لها حزم قوية في الأشعة تحت الحمراء عند 1920 cm^{-1} وعند 1630 cm^{-1} . تعرف على كل من A، و B.

14-6 التفاعل بين $V(CO)_5(NO)$ و $P(OCH_3)_3$ والذي ينتج $V(CO)_4[P(OCH_3)_3](NO)$ له قانون السرعة:

$$\frac{-d[V(CO)_5(NO)]}{dt} = k_1[V(CO)_5(NO)] + k_2[P(OCH_3)_3][V(CO)_5(NO)]$$

(أ) اقترح ميكانيكية لهذا التفاعل تتماشى مع قانون السرعة.

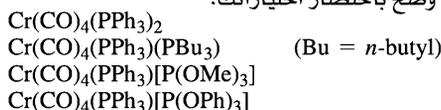
(ب) ميكانيكية واحدة محتملة تتماشى مع الحد الأخير من السرعة تتضمن حالة انتقالية لها الصيغة $V(CO)_5[P(OCH_3)_3](NO)$. هل ستكون هذه من الصنف ذي 20-إلكترونات؟ فسّر ذلك.

14-7 قانون السرعة للتفاعل $2 HCo(CO)_4 + CO_2(CO)_8 \longrightarrow 2 H_2 + Co_2(CO)_8$ هو:

$$\text{السرعة} = \frac{k[Co_2(CO)_8][H_2]}{[CO]}$$

اقترح ميكانيكية تتوافق مع قانون السرعة هذا.

14-8 أي من معقدات ترانس التالية تتوقع أن يكون الأسرع في التفاعل مع CO وكذلك الأقل سرعة؟ وضح باختصار اختياراتك.



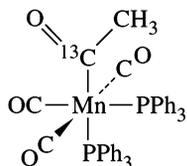
(المرجع: M. J. Wovkulich and J. D. Atwood, organometallics, 1982, 1, 1316).

14-9 تم تقدير ثوابت الاتزان لتفاعل تفكك الليجاندا $NiL_4 \rightleftharpoons NiL_3 + L$ لفوسفينات متنوعة.

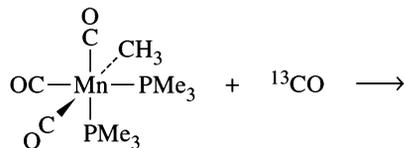
(المرجع: C. A. Tolman, W. C. Seidel, and L. W. Gosser, J. Am. Chem. Soc., 1974, 96, 53).

لليجاندا $L = PMe_3$, PEt_3 , $PMePh_2$ و PPh_3 ، رتب هذه الاتزان بحسب القيم المتوقعة لثابت اتزانها (من الأكبر إلى الأصغر).

14-10 المعقد الظاهر في الأسفل يفقد أول أوكسيد الكربون بالتسخين. هل تتوقع أن يكون أول أوكسيد الكربون هذا ^{12}CO أم ^{13}CO أم خليطاً منهما؟ لماذا؟

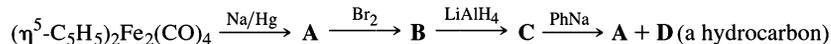


11-14: أ) توقع نواتج التفاعل التالي، بين بوضوح البناء لكل منهما:



ب) كل ناتج من هذا التفاعل له حزمة IR جديدة وقوية تختلف بالطاقة عن أي حزم للمتفاعلات. فسّر هذه الحزمة، وتوقع موقعها التقريبي (بوحدة cm^{-1}) في طيف الأشعة تحت الحمراء.

12-14: أعط الصيغ البنائية لـ A حتى D:



$$\nu_{\text{CO}} = 1961, 1942, 1790 \text{ cm}^{-1} \text{ for } (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$$

A له حزم IR قوية عند 1880 و 1830 cm^{-1} ؛ C له طيف ${}^1\text{H NMR}$ يتكون من أحاديّتين بنسبة 1:5 عند حوالي 12 ppm - δ و 5 ppm δ ، على التوالي.

(فائدة: غالباً هيدريدات الفلز لديها بورتون ذو إزاحة كيميائية سالبة).

13-14: يتفاعل $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ مع الأيون $\text{Br}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}^-$ ليعطي المركب $\text{Y} + \text{Br}^-$.

أ) ما الجانب الأكثر احتمالاً على المركب $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ لهجوم هذا الأيون؟

(تلميح: خذ بعين الاعتبار الصلابة (الفصل السادس) لقاعدة لويس).

ب) باستخدام المعلومات التالية، اقترح صيغة جزيئية لـ Y، وفسّر كلاً من التالي: Y يحقق قاعدة 18-إلكترونًا.

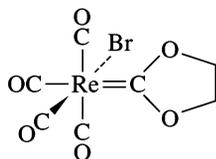
لا يتساعد غاز في التفاعل.

${}^{13}\text{C NMR}$ يثبت بأن هناك خمسة بيئات مغناطيسية متميزة للكربون في Y.

إضافة محلول Ag^+ إلى محلول Y يعطي رسباً أبيض.

(مرجع M. M. Singh and R. J. Angelici, Inorg. chem., 1984, 23, 2699).

14-14 يخضع معقد الكربين I الظاهر في الأسفل إلى التفاعلات التالية. اقترح الصيغ البنائية لنواتج التفاعل.



أ) عند تسخين محلول تولوين يحتوي I وكمية زائدة من ثلاثي فينيل الفوسفين لدرجة الغليان، يتكون أولاً المركب II، يليه المركب III. المركب II له حزم تحت حمراء عند 2038، و 1985، و 1906 cm^{-1} بيانات ${}^1\text{H NMR}$ بقيم δ (المساحة النسبية) هي كالتالي:

II: متعددة 7.62 و 7.41 (15) III: متعددة 7.70 و 7.32 (15)

متعددة 4.19 (4) أحادية 3.39 (2).

ب) عند تسخين محلول I لدرجة الغليان مع 1، 1-ثنائي (ثنائي الفينيل فوسفينوا) ميثان، يتكون ناتج عديم اللون IV الذي له الخواص التالية:

IR: 2036, 1959, 1914 cm^{-1}

تحليل العناصر (صحة القياس لـ 0.3%): C: 35.87%, H: 2.73%.

ج) يتفاعل I بسرعة مع أيون ثنائي ميثل ثنائي ثيوكارباميت $\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2^-$ في المحلول ليكون $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br} + \text{V}$ ، ناتجاً لا يحتوي على ذرة فلزية. هذا الناتج ليس له حزم تحت حمراء بين 1700 و 2300 cm^{-1} . ومع ذلك، تظهر حزم متوسطة الشدة عند 1500 و 977 cm^{-1} .

طيف الـ $^1\text{H NMR}$ لـ V يظهر حزمًا عند 3.91 δ (ثلاثية)، 3.60 (ثلاثية)، 3.57 (أحادية)، و 3.41 (أحادية).

المرجع: (G. L. Miessler, S. Kim, R. A. Jacobson, and R. J. Angelici, Inorg. Chem., 1987, 26, 1690).

14-15 يمكن تحضير المعقد I الوارد في التصمين السابق من $\text{Rc}(\text{CO})_5\text{Br}$ و 2-بروموايثانول في محلول أوكسيد الإيثيلين مع وجود NaBr . اقترح ميكانيكية لتكوين ليجاند الكربين.

14-16 يتكون $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$ من تفاعل $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ لينتج معقد كربين. اقترح البناء لهذا المعقد، واقترح ميكانيكية تكوينه.

14-17 بشكل عام، من السهل إضافة الهيدريد إلى كربونيل أسيل الفلز $(\text{R} - \text{C}(\text{C}=\text{O}) \text{M}(\text{CO})_x)$ مقارنة مع كربونيل الفلز أو كيتون عضوي مثل الأسيتون. فسّر ذلك.

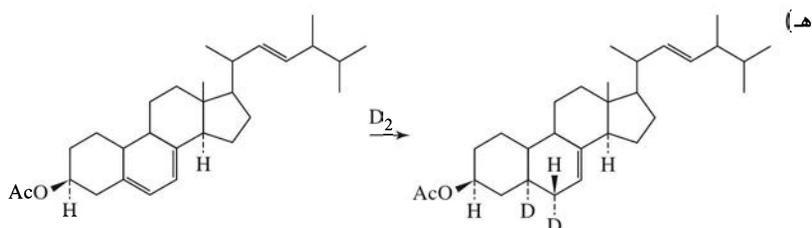
14-18: بين كيف يمكن استخدام معقدات الفلز الانتقالية للتأثير في التحضيرات التالية:

(أ) أستيلدهيد من الأثيلين.

(ب) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ من $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$

(ج) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ من $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$

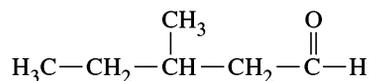
(د) $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ من الألكين (Ph = فينيل).



(و) $\text{C}_6\text{D}_5\text{CH}_3$ من التولوين $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

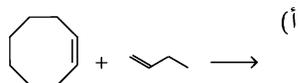
14-19 يمكن استخدام المعقد $\text{Rh}(\text{H})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ لتحفيز تحضير n-بينتال من ألكين أقل بذرة كربون. اقترح ميكانيكية هذه العملية. ما التسمية المناسبة لكل نوع من خطوات التفاعل (مثل إضافة مؤكسة، أو هجرة الألكيل)؟ وعرف الصنف المحفز.

14-20 من الممكن تحضير الأدهيد التالي من الألكين الخماسي الكربون المناسب باستخدام حفاز فلز انتقالي مناسب.



بين كيف يمكن لهذا التحضير أن يتأثر تحفيزياً. وعرف الصنف التحفيزي.

14-21 توقع النواتج إذا خضعت المركبات التالية إلى الاستبدال المزدوج:



(ب) 1-بيوتين + 2-بيوتين.

(ج) 1، 7-أوكتادين.

14-22 يتفاعل المعقد $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ مع البوران العالي الإلكتروليفية $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ليكون ناتجاً له كمية مكافئة $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$ ؛ الناتج هو مثال نادر على الكربون خماسي الترابط.

(أ) اقترح البناء لهذا الناتج.

(ب) $[(C_5H_5)_2ZrH]^+[CH_2\{B(C_6F_5)_2\}_2(\mu-H)]^-$ هو متشكل للناتج تم اقتراحه كحفاز زيغلر-ناتا محتمل. اقترح ميكانيكية توضح كيفية عمل هذا المتشكل كحفاز.

مرجع: (R. E. von H. Spence, D. J. Parks, W. E. Piers, M. MacDonald, M. J. Zaworotko, and S. J. Retting, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1995, 34, 1230).

14-23 يحدث تفاعل غازي بين ذرات الحديد والتولوين عند درجة حرارة وضغط منخفضين. الناتج مركب (ساندويش) غير مستقر، يتفاعل مع الإثيلين ليعطي المركب X. ينكسر المركب X عند حرارة الغرفة ليحرر الأثيلين؛ عند $-20^\circ C$ يتفاعل مع $P(OCH_3)_3$ ليعطي $[P(OCH_3)_3]_2[Fe]$ (تولوين Fe). اقترح البناء للمركب. (مرجع: (U. Zenneck and W. Frank, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1986).

14-24 تفاعل $RhCl_3 \cdot 3 H_2O$ مع ثلاثي-*o*-توليل فوسفين عند $25^\circ C$ يعطي معقدًا أزرق-أخضر I $(C_{42}H_{42}P_2Cl_2Rh)$ الذي له $\nu (Rh-Cl)$ عند 351 cm^{-1} و $\mu_{eff} = 2.3\text{ BM}$ عند حرارة أعلى، يتكون معقد أصفر دايامغناطيسي ذو Rh: Cl بنسبة 1:1 وله حزمة مركزة بالقرب من 920 cm^{-1} . بإضافة NaSCN إلى II، تُستبدل Cl بـ SCN ليعطي الناتج III والذي له طيف $^1H\text{ NMR}$ التالي:

النوع	المساحة النسبية	الإزاحة الكيميائية
أروماتي	12	6.9-7.5
ثنائية لـ 1:2:1 الثلاثية	1	3.5
أحادية	3	2.84
أحادية	3	2.40

معالجة المركب II مع NaCN يعطي ليجاند الفوسفين IV، التي لها الصيغة الأولية $C_{21}H_{19}P$ والوزن الجزيئي 604. IV يظهر حزمة امتصاص عند 965 cm^{-1} وطيف $^1H\text{ NMR}$ التالي:

النوع	المساحة النسبية	الإزاحة الكيميائية
أحادية	1	7.64
أروماتية	12	6.9-7.5
أحادية	6	2.37

حدّد الصيغ البنائية للمركبات من I إلى IV، وفسّر ما يمكن من البيانات.

(مرجع: (M. A. Bennett and P. A. Longstaff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 91, 6266).

14-25 لا يقتصر التبادل المزدوج لإغلاق حلقة (RCM) على الألكينات، هناك تفاعلات مشابهة معروفة أيضاً للألكينات. تم استخدام معقد ألكيليدن للتنجستون $W(\equiv CMe_3)(OCMe_3)_3$ كحفاز لهذه التفاعلات. توقع البناء للنواتج الحلقية للتبادل المزدوج لكل من:



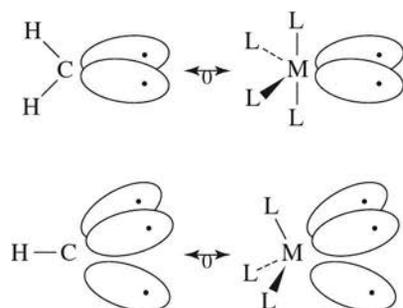
(مرجع: (A. Fürstner and G. Seidel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, 37, 1734).

14-26 أكثر من عقدين مضت ما بين تطور عملية التحفيز المتجانس لإنتاج حمض الخل في أواخر الستينيات (1960s) والدليل العملي المقنع للوسيط $[CH_3Rh(CO)_2I_3]^-$ (الشكل 14-16). صف الدليل المعروض لهذا الوسيط في: (A. Haynes, B. E. Mann, D. J. Gulliver, G. E. Morris, and P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 8567).

الفصل

15

التوافق بين كيمياء المجموعة الرئيسية والكيمياء العضو معدنية



من الشائع تناول الكيمياء العضوية، وغير العضوية كموضوعين منفصلين، وضمن حدود الكيمياء غير العضوية، مع الأخذ بعين الاعتبار كيمياء مركبات المجموعة الرئيسية، والمركبات العضو معدنية كل على حدة، وذلك بشكل عام كما فعلنا إلى حد كبير في هذا الفصل. مع ذلك يمكن إعطاء صورة قيمة من خلال فحص التوافق بين تلك التصنيفات المختلفة للمركبات. وقد يؤدي مثل هذا الفحص إلى فهم الأنواع المختلفة من هذه المركبات التي تتم مقارنتها بشكل أعمق، كما يؤدي إلى اقتراح مركبات كيميائية جديدة، أو أنواع جديدة من التفاعلات. الهدف من هذا الفصل، هو الأخذ بعين الاعتبار العديد من هذه التوافقات، وخصوصاً بين مركبات المجموعة الرئيسية، والمركبات العضو معدنية.

تم مناقشة المقارنات ضمن كيمياء المجموعة الرئيسية في الفصول السابقة، حيث تضمنت التشابهات (والاختلافات) بين البورازين والبنزين، وعدم الثبات النسبي للسيلانات بالمقارنة مع الألكانات، والاختلاف في الترابط في الأصناف الثنائية الذرة المتجانسة وغير المتجانسة (مثل المتماثلات إلكترونياً CO و N_2). بشكل عام تمركزت هذه التوافقات حول الأصناف المتماثلة إلكترونياً، وهناك أصناف تحتاج إلى العدد نفسه من الإلكترونات للوصول إلى توزيع تكافؤ ممتلئ¹.

فعلى سبيل المثال؛ فإن ذرة الهالوجين ينقصها إلكترون واحد عن مدار التكافؤ الثماني، ويمكن اعتبارها متكافئة إلكترونياً مع $\text{Mn}(\text{CO})_5$ ، من صنف ذي 17 - إلكترون الذي ينقصه إلكترون واحد عن التوزيع ذي 18- إلكترون. سوف نناقش في هذا الجزء - بشكل مختصر - بعض التوافقات بين ذرات المجموعة الرئيسية وأيوناتها من جهة، ومعقدات الكربونيل الثنائية المكافئة إلكترونياً لها من جهة أخرى.

يمكن تسوية الكثير من كيمياء أصناف المجموعة الرئيسية وكربونيلات الفلزات في أن هذه الأصناف يمكن أن تحقق توزيع المدارات المغلقة (ثمانية و 18- إلكترون). سوف يتم توضيح هذه الطرق للوصول إلى توزيعات أكثر استقراراً للأصناف المتكافئة إلكترونياً التالية:

1-15

توافقات المجموعة الرئيسية مع معقدات الكربونيل الثنائية

¹ J.E Ellis, J. Chem. Educ., 1976, 53, 2.

أمثلة على أصناف متكافئة إلكترونياً		النقص في
كربونيلات الفلزات	المجموعة الرئيسية	إلكترونات المدار الممتلئ
Mn(CO) ₅ , Co(CO) ₄	Cl, Br, I	1
Fe(CO) ₄ , Os(CO) ₄	S	2
Co(CO) ₃ , Ir(CO) ₃	P	3

لذرات الهالوجين التي ينقصها إلكترون واحد عن مدار التكافؤ الثماني، تشابهات كيميائية مع الأصناف العضو معدنية ذات 17- إلكترونًا، بعض أكثر الحالات اللافتة للنظر هي التوافق بين ذرات الهالوجين، و Co(CO)₄، كما هو مملخص في الجدول 1-15. كلاهما يمكنه الوصول إلى التوزيع الإلكتروني مدار ممتلئ، وذلك بالحصول على إلكترون، أو بتكوين دايمر (dimerization). هذه الثنائيات (dimers) لها القدرة على التجمع عبر روابط كربون-كربون المتعددة، ويمكنها أن تخضع إلى التجمع بواسطة قواعد لويس. تمتلك الأيونات السالبة (anions) لكلا الأصناف المتكافئة إلكترونياً شحنة -1، ويمكنها أن تتحد مع H⁺ لتكون أحماضًا، يعد كل من HX (X = Cl, Br, I) و HCo(CO)₄ أحماضًا قوية في المحلول المائي. ويكوّن كل من النوعين من الأيونات السالبة راسبًا مع أيونات الفلزات الثقيلة مثل Ag⁺ في المحلول المائي. التشابه بين ذرات الهالوجين ذي 7- إلكترونات، وأصناف الكربونيل الثنائي ذي 17- إلكترونًا قوي لدرجة كافية تبرر توسيع تصنيف أشباه الهالوجينات (الفصل 8) ليشمل هذه الكربونيلات.

بشكل مشابه تُظهر أصناف المجموعة الرئيسية ذات 6- إلكترونات تشابهات كيميائية مع الأصناف العضو معدنية ذات 16- إلكترونًا. كما للهالوجينات والمعقدات العضو معدنية ذات 17- إلكترونًا، يمكن تحديد العديد من هذه التشابهات بالاعتماد على طرق تمكن هذه الأصناف من الحصول على إلكترونات أو تشابهات للوصول إلى توزيعات المدار الممتلئ. الجدول 2-15 يحتوي على بعض التشابهات بين الكبريت (S)، والمكافئ الإلكتروني له Fe(CO)₄.

يمكن توسيع مبدأ المجموعات المتكافئة إلكترونياً إلى عناصر المجموعة الرئيسية ذات 5- إلكترونات [المجموعة 15 (VA)] والأصناف العضو معدنية ذات 15- إلكترونًا. فعلى سبيل المثال؛ يكوّن كل من الفوسفور (phosphorus)، و Ir(CO)₃ رباعيات من رباعي الأوجه، كما يظهر في الشكل 1-15. يمكن لـ Co(CO)₃ ذي 15- إلكترونًا، وهو متماثل إلكترونياً مع Ir(CO)₃، أن يستبدل ذرة فوسفور أو أكثر في P₄ رباعي الأوجه، كما يظهر أيضاً في هذا الشكل.

التوافقات بين أصناف المجموعة الرئيسية والعضو معدنية المتكافئة إلكترونياً مثيرة، وتلخص كمية هائلة من كيمياء هذه الأصناف. ومع ذلك لا بد من معرفة حدود هذا التوافق. فعلى سبيل المثال؛ تمتلك مركبات المجموعة الرئيسية مدارات موسعة (يزيد عدد إلكترونات الذرات المركزية على 8) قد لا يكون لها مثيلات عضو معدنية. المثيلات العضو معدنية لمركبات مثل IF₇، و XeF₄ غير معروفة.

الجدول 1-15 التوافقات بين Cl، و Co(CO)₄

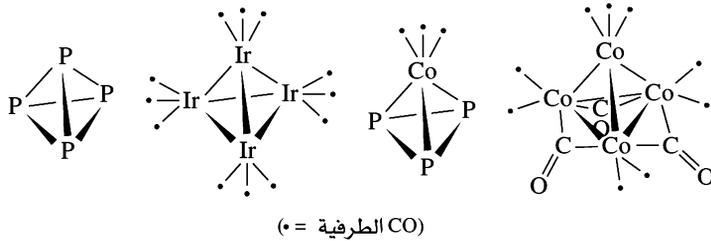
أمثلة	أمثلة	الخواص
[Co(CO) ₄] ⁻	Cl ⁻	أيون ذو شحنة -1
[Co(CO) ₄] ₂	Cl ₂	صنف ثنائي متعادل
HCo(CO) ₄ (حمض قوي في المحلول المائي)	HCl (حمض قوي في المحلول المائي)	حمض هيدروهاليك
I ₂ + [Co(CO) ₄] ₂ → 2 ICo(CO) ₄	Br ₂ + Cl ₂ ⇌ 2 BrCl	تكوين مركبات بين ذرات هالوجين
AgCo(CO) ₄	AgCl	(interhalogen)
[Co(CO) ₄] ₂ + F ₂ C=CF ₂ → (CO) ₄ Co—C(F) ₂ —C(F) ₂ —Co(CO) ₄	Cl ₂ + H ₂ C=CH ₂ → H—C(Cl)—C(Cl)—H	تكوين أملاح فلزات ثقيلة ذات ذاتية ضعيفة في الماء
[Co(CO) ₄] ₂ + C ₅ H ₁₀ NH → [(CO) ₄ Co(C ₅ H ₁₀ NH)][Co(CO) ₄] (piperidine)	Cl ₂ + N(CH ₃) ₃ → [ClN(CH ₃) ₃]Cl	التجمع بواسطة قواعد لويس

ملاحظة: أعادة ما يكون (اسم المركب) قليل الذائبية في الماء.

الجدول 2-15 التوافقات بين الكبريت (S)، و $Fe(CO)_4$

أمثلة	الخصائص
$[Fe(CO)_4]^{2-}$ $Fe_2(CO)_9$, $[Fe(CO)_4]_3$ $H_2Fe(CO)_4$: $pK_1 = 4.44$ $pK_2 = 14$ $Ph_3PFe(CO)_4$	S^{2-} S_8 H_2S : $pK_1 = 7.24$ $pK_2 = 14.92$ Ph_3PS
$(\pi$ معقد)	مركب مع الاثيلين

ملاحظة: أ قيم pK في المحاليل المائية عند درجة حرارة $25^\circ C$



الشكل 1-15 $P_3[Co(CO)_3]_4$, $P_3[Co(CO)_3]_4$, $Co_4(CO)_{12}$

لا تتبع المعقدات العضو معدنية لليجندات الأضعف كثيراً من CO في سلسلة الكيمياء الطيفية قاعدة 18- إلكتروناً. وبناءً عليه قد تتصرف بشكل مختلف عن أصناف المجموعة الرئيسية المكافئة لها إلكترونياً. بالإضافة إلى ذلك، قد تختلف كيمياء التفاعل للمركبات العضو معدنية عن كيمياء المجموعة الرئيسية كثيراً. فعلى سبيل المثال، يعد فقدان الليجندات مثل CO شائعاً بكثرة في الكيمياء العضو معدنية بالمقارنة مع كيمياء المجموعة الرئيسية. لذلك كما في أي نموذج يعتمد على بنية بسيطة مثل العد الإلكتروني، فإن مبدأ المجموعات المتكافئة إلكترونياً - على الرغم من فائدته - إلا أنه محدود. فهو يساعد كمرجعية قيمة. ومع ذلك فإن مبدأ المجموعات الإيزولوبال (isolobal groups) هو الطريقة الفعالة والمتنوعة للبحث عن متوافقات بين كيمياء المجموعة الرئيسية، والعضو معدنية.

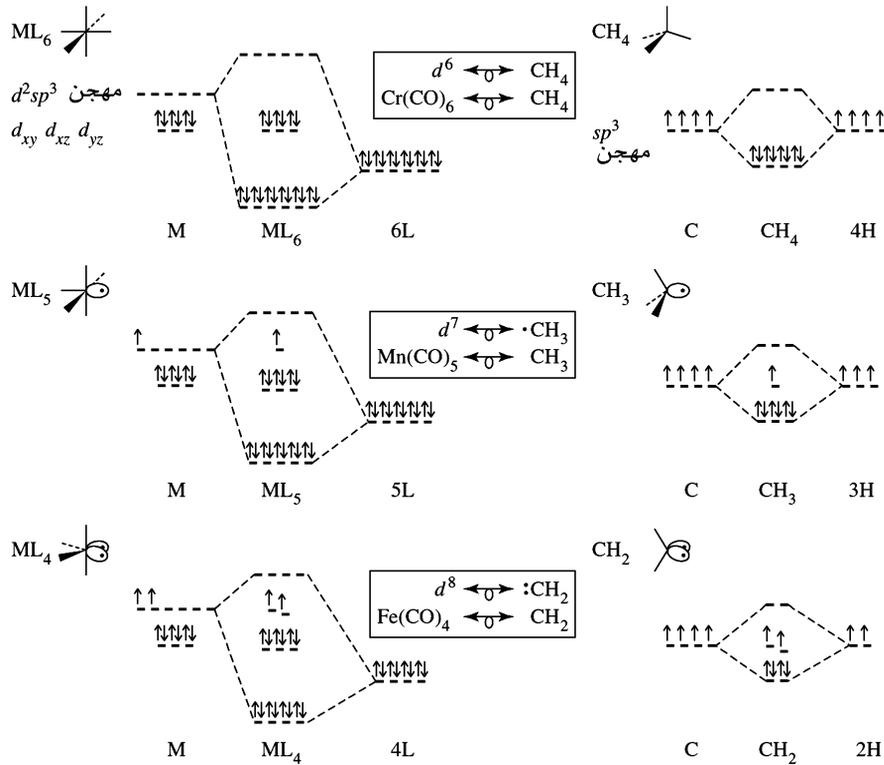
ساهم مبدأ الشظايا الجزيئية الإيزولوبالية في فهم التكافؤ بين الكيمياء العضوية وغير العضوية بصورة جيدة، حيث تم وصفه Roald Hoffmann بشكل دقيق في محاضراته لجائزة نوبل في العام 1982². عرّف هوفمان الشظايا الجزيئية لتكون الإيزولوبال: إذا كان الرقم، والخواص التماثلية، والطاقة التقريبية، وشكل المدارات الأمامية، وعدد الإلكترونات فيها متماثلاً - ليس متطابقاً. لتوضيح هذا التعريف، نجد أنه من المفيد المقارنة بين شظايا الميثان مع شظايا معقد عنصر انتقالي ذي تناسق ثماني الأوجه (Octahedral)، ML_6 . للتبسيط: سوف نأخذ بعين الاعتبار ترابط سيجما (σ) فقط بين الفلز والليجان في المعقد³. ستم مناقشة الشظايا (Fragments) التي تظهر في الشكل 2-15.

2-15

التشابه الإيزولوبالي

²R. Hoffmann, Angew. Chem., Int. Ed. 1982, 21, 711; see also H-J. Krause, Z. Chem., 1988, 28, 129.

³ يمكن تحسين النموذج ليتضمن التفاعلات بين المستويات d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} والليجان ذات المانحة المناسبة وأو المستويات المستقبلية



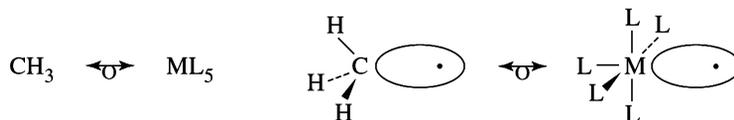
الشكل 2-15 مدارات شظايا ثمانية الأوجه ورباعية الأوجه.

يمكن تعديل النموذج ليتضمن اثتلافات π بين مدارات d_{xy} ، و d_{xz} و d_{yz} مع الليجندات التي لديها 3 مدارات مانحة و / أو مستقبلة مناسبة.

تمتلك المركبات الأصلية توزيعاً إلكترونياً ممتلئاً لمدارات التكافؤ؛ ثمانى ل CH_4 ، و 18 ل Cr(CO)_6 ML_6 كمثال على مركب، ML_6 . يمكن افتراض أن الميثان قد يستخدم مدارات sp^3 المهجنة في الارتباط. بوجود ثمانية إلكترونات تحتل الأزواج الرابطة المتكونة من الائتلاف ما بين المدارات المهجنة و مدارات ال 15 الموجود على الهيدروجين. بالطريقة نفسها، يستخدم الفلز في ML_6 مدارات d^2sp^3 المهجنة في الترابط مع الليجندات. بوجود 12 إلكترونات تحتل المدارات الرابطة و 6 إلكترونات غير رابطة المدارات d_{xy} ، d_{xz} و d_{yz} . يمكن الآن وصف الشظايا الجزيئية التي تمتلك ليجندات أقل بالمقارنة مع متعددة الأوجه الأصلية. على سبيل التشابه، سوف يتم الافتراض بأن هذه الشظايا تحافظ على شكل الليجندات المتبقية.

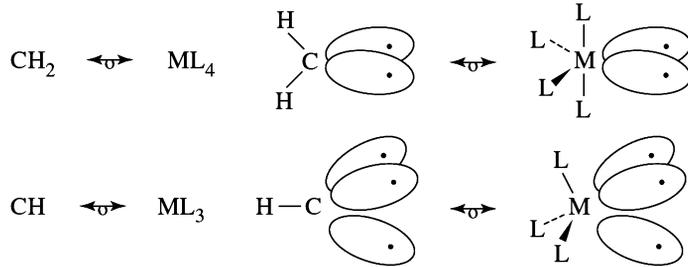
في شظية CH_3 ذات 7 إلكترونات، تشترك ثلاثة مدارات sp^3 للكربون في ارتباط σ مع الهيدروجين. المدار المهجن الرابع هو أحادي المحتوى، وذو طاقة أعلى بالمقارنة مع أزواج σ الرابطة لدى CH_3 ، كما هو موضح في الشكل 2-15. هذا الوضع مشابه لشظية Mn(CO)_5 ذات ال 17 إلكترونات. يمكن اعتبار ائتلاف بين الليجندات و Mn في هذه الشظية. المدار المهجن السادس وهو أحادي المحتوى، وذو طاقة أعلى بالمقارنة مع المدارات الخمسة ذات الترابط σ .

كما هو موضح في الشكل 2-15، لدى كل من تلك الشظايا إلكترون منفرد في مدار مهجن عند الجزء الفارغ لثمانى الأوجه الأصلي. هذه المدارات متشابهة بما يكفي للتوافق مع تعريف الإيزولوبال لهوفمان. وباستخدام رمز هوفمان \rightarrow لوصف المجموعات بأنها إيزولوبال، يمكننا كتابة:



بصورة مشابهة فإن CH_2 ذا 6 إلكترونات و ML_4 ذا 16 إلكترونًا هما إيزولوبال. كل من CH_2 و ML_4 ينقصهما إلكترونان من المستوى الثماني الممتليء، أو التوزيع ذي 18 إلكترونًا. وبالتالي فهما متكافئان إلكترونياً، ويمتلك كل منهما إلكترونين منفردين يشغلان المدارات المهجنة في الجوانب الفارغة.

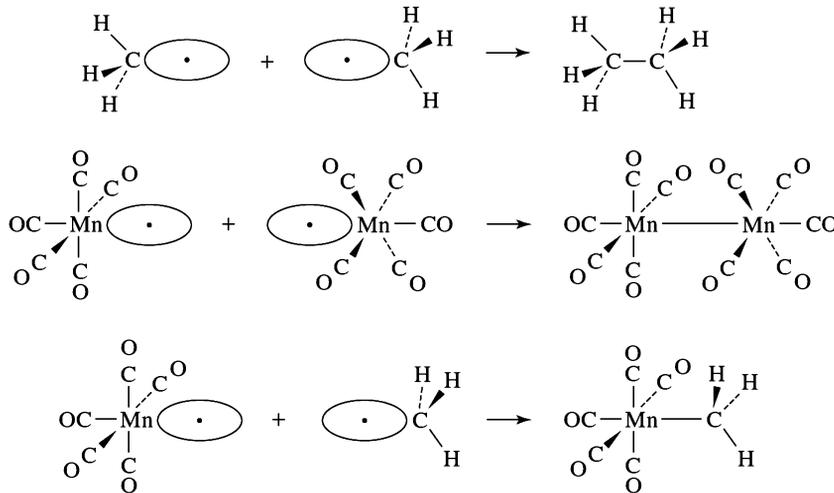
بشكل مشابه فإن عدم وجود ليجاند ثالثة يعطي زوجً من الشظايا الإيزولوبالية CH ، و ML_3 .



ملخص:

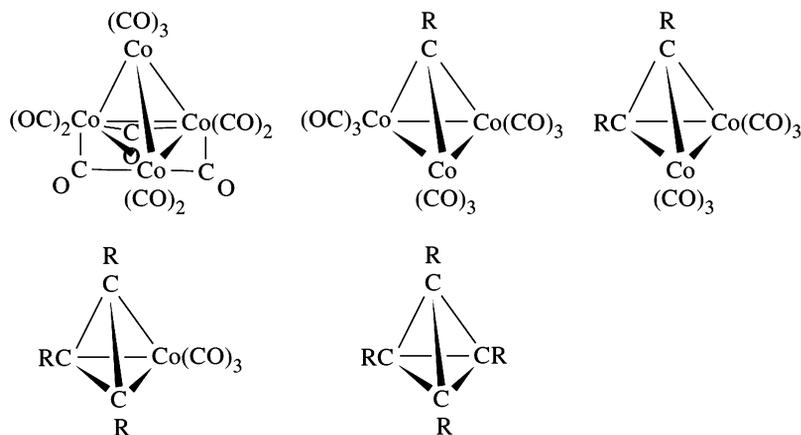
التقص في الإلكترونات من المستوى الممتليء	الرؤوس المفقودة من متعدد الأوجه الأصلي	مثال عضو معدني	غير عضوي	عضوي	
0	0	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	ML_6	CH_4	الشظايا الأصلية
1	1	$\text{Mn}(\text{CO})_5$	ML_5	CH_3	
2	2	$\text{Fe}(\text{CO})_4$	ML_4	CH_2	
3	3	$\text{Co}(\text{CO})_3$	ML_3	CH	

ويمكن أن تجمع هذه الشظايا على شكل جزيئات. فعلى سبيل المثال؛ شظيتا CH_3 تكونان الإيثان، وشظيتا $\text{Mn}(\text{CO})_5$ تكونان $(\text{OC})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5$. بالإضافة إلى ذلك، يمكن ائتلاف هذه الشظايا العضوية والعضو معدنية لتكوين $\text{H}_3\text{C}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ ، والذي هو مركب معروف.



المركبات العضوية، والعضو معدنية المتشابهة ليست بهذا الاكتمال دائماً. فعلى سبيل المثال؛ على الرغم من أن شظيتي CH_2 ذات 6 إلكترونات تكون الإيثيلين $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ، فإن الثنائي للإيزولوبال $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ليس ثابتاً تقريباً، فهو معروف كصنف وسيط يتم الحصول عليه فوتوكيميائياً من $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.⁴ على أي حال، يكون كل من CH_2 و $\text{Fe}(\text{CO})_4$ حلقات ثلاثية، والبروبان الحلقي، و $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. وعلى الرغم من أن البروبان الحلقي ثلاثي

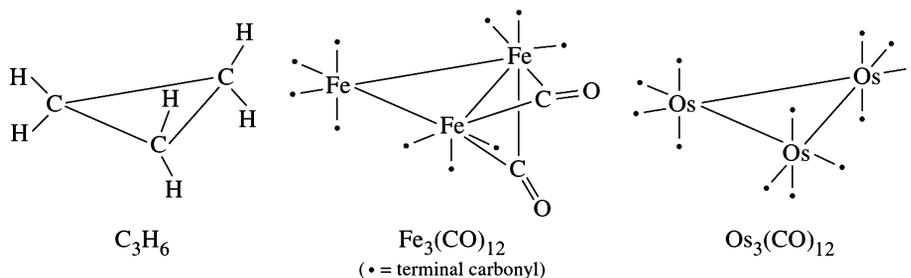
⁴M. Poliakoff and J. J. Turner, J. Chem. Soc., A, 1971, 2403.



الشكل 3-15 الأشكال الناتجة عن مزج الإيزولوبال $\text{Co}(\text{CO})_3$ و CR .

مكوّن من ثلاث شظايا CH_2 ، فإن $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ لديه مجموعتا كربونيل مجسرة، وهو بالتالي ليس ثلاثياً كاملاً لـ $\text{Fe}(\text{CO})_4$.

من الناحية الأخرى، المكافئ الإلكتروني $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ خليط ثلاثي ثلاث شظايا $\text{Os}(\text{CO})_4$ ، والتي هي إيزولوبال مع كل من $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ، و CH_2 ، ويمكن وصفها بصورة صحيحة كـ $[\text{Os}(\text{CO})_4]_3$.

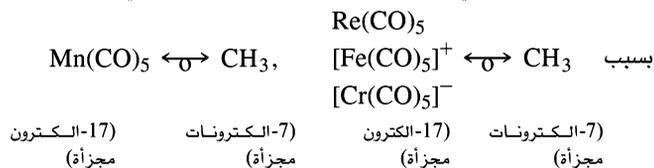


يمكن أن تخلط الأصناف الإيزولوبالية $\text{Ir}(\text{CO})_3$ ، و $\text{Co}(\text{CO})_3$ ، و CR ، و P بطرق مختلفة أيضاً. كما ذكر سابقاً، تكوّن $\text{Ir}(\text{CO})_3$ ، الشظية ذات -15 إلكترونًا، $[\text{Ir}(\text{CO})_3]_4$ ، التي لها تماثل T_h ، ولدى المكافئ الإلكتروني المعقد $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ترتيب رباعي الأوجه لذرات الكوبالت تقريباً، كما أن لديه ثلاث مجموعات كربونيل جسرية. وبالتالي فله تماثل C_{3v} . وهناك مركبات معروفة أخرى لديها شكل رباعي الأوجه مركزي، بوجود شظية $\text{Co}(\text{CO})_3$ أو أكثر [وهي إيزولوبال، أو المكافئة إلكترونياً مع $[\text{Ir}(\text{CO})_3]$ مستبدلة بواسطة شظية CR إيزولوبالية، كما هو موضح في الشكل 3-15. هذا يشابه استبدال ذرات الفوسفور في رباعي الأوجه P_4 بواسطة شظايا $\text{Co}(\text{CO})_3$. يمكن وصف P أيضاً بأنها إيزولوبال مع CR .

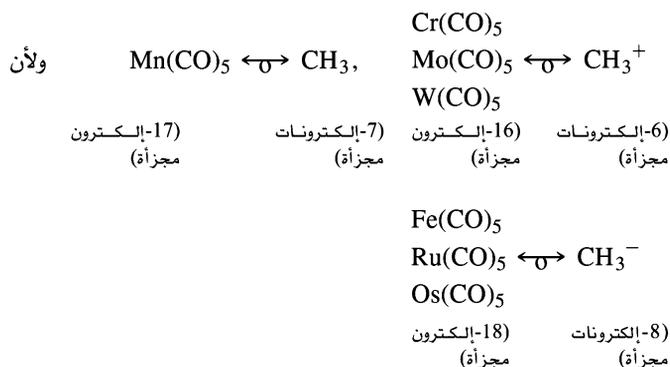
1-2-15 امتدادات التشابه الإيزولوبالي

يمكن أن يمتد مبدأ الشظايا الإيزولوبالية إلى أبعد من الأمثلة التي تم إعطاؤها، بحيث يتم احتواء الأصناف المشعونة، والعديد من الليجنيدات غير CO والشظايا العضو معدنية، وذلك بالاعتماد على أشكال أخرى غير ثمانية الأوجه. ويمكن تلخيص بعض طرق الامتداد للمتشابهات الإيزولوبالية كما يلي:

1. يمكن تمديد التعريف الإيزولوبالي ليشمل الشظايا المكافئة إلكترونياً، والتي لديها عدد التناسق نفسه.



2. يُنتج كسبُ الإلكترونات أو فقدانها من شظيتي إيزولوبال شظايا إيزولوبالية. على سبيل المثال،



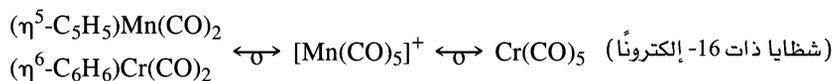
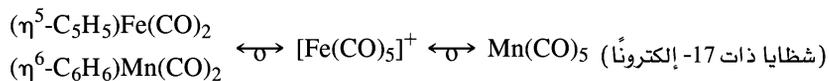
لاحظ أن الأمثلة المذكورة أعلاه جميعها يتقصها ليجاند واحدة عن المركب الأصلي. Fe(CO)_5 هو إيزولوبال مع CH_3^- على سبيل المثال وذلك لأن كلا منهما يمتلك مستويات إلكترونية ممتلئة، وكلا منهما ينقصه رأس واحد مقارنة مع متعدد الأوجه الأصلي. وعلى العكس من ذلك، فإن Fe(CO)_5 و CH_4 ليسا إيزولوبالاً، فكلهما له مدارات ممتلئة 18 و 8 إلكترونات على الترتيب) علمًا بأن CH_4 رباعي الأوجه، ورؤوسه مشغولة جميعها. وبالمقابل فإن Fe(CO)_5 لديه رأس فارغ ضمن ثماني الأوجه.

3. مانحات إلكترونين أخرى تعامل مثل CO :

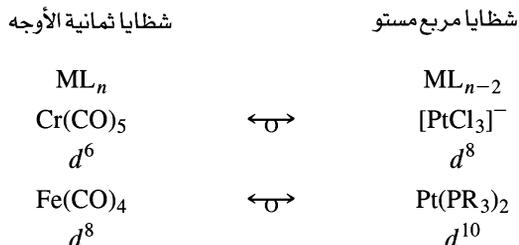


استخدم هوفمان طريقة العدد الإلكتروني A، وفيها يعد الكلوريد سالب الشحنة، ومانحًا إلكترونين كذلك 5

4. تعد كل من $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ و $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ بأنها تشغل ثلاثة جوانب تناسقية ومانحات 6- إلكترونات⁶:

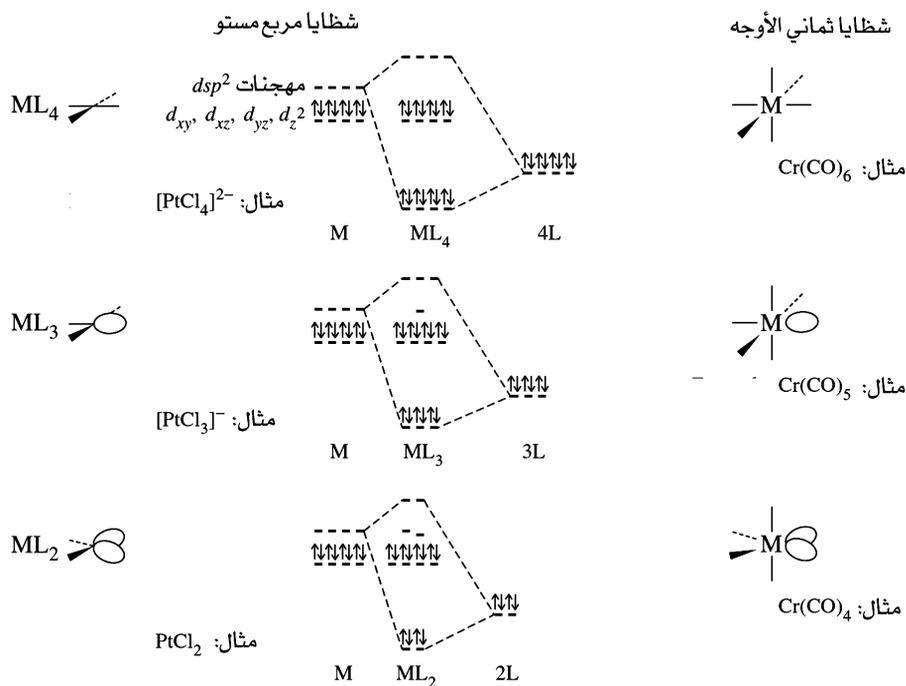


5. شظايا ثمانية الأوجه ذات الصيغة ML_n (حيث M لديه توزيع d^x هي إيزولوبال مع شظايا المسطح الرباعي ذي الصيغة ML_{n-2} (حيث M لديه توزيع d^{x+2} و $L =$ مانح إلكترونين).



يعد الامتداد الخامس للإيزولوبالي أقل وضوحًا مقارنة مع الامتدادات الأخرى المتبقية، كما أنه يحتاج إلى تفسير. سوف نأخذ بعين الاعتبار مثالين: التشابه بين شظايا ML_5 (ثمانية الأوجه)، و ML_3 (مسطح رباعي) والتشابه بين شظايا ML_2 (مسطح رباعي) و ML_2 (مسطح رباعي).

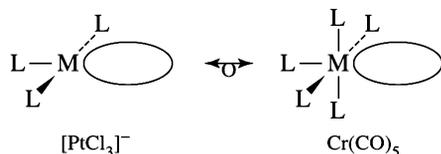
⁵ يستخدم هوفمان أسلوب طلاء الإلكترون A، الذي يكون فيه أيون الكلوريد سالب الشحنة، ومانح لإلكترونين.
⁶ يعتبر $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$ مانح الإلكترونات الخمسة C_5H_5^- .



الشكل 4-15 مقارنة بين شظايا المسطح الرباعي وشظايا ثماني الأوجه.

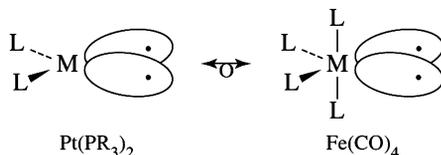
الشظايا ML_3 ، و ML_2 للشكل المسطح الرباعي الأصلي موضحة في الشكل 4-15. سوف يتم مقارنتها مع شظايا الجزئية ثماني الأوجه ML_6 الموضح في الشكل 2-15.

تمتلك شظية المسطح الرباعي $d^8 ML_3$ (مثل $[PtCl_3]^-$) فصًا فارغًا للمدار المهجن غير الرابط وهو LUMO. وهذا مشابه لـ LUMO شظية ثماني الأوجه $d^6 ML_5$ (مثال: $Cr(CO)_5$)⁷.



وبالتالي سوف تكون شظية d^8 مثل $[PtCl_3]^-$ إيزولوبالاً مع $Cr(CO)_5$ ، وشظايا ML_5 الأخرى التي تزود الفص الفارغ في كل حالة طاقة مناسبة⁸.

تمتلك شظية $d^{10} ML_2$ مثل $Pt(PR_3)_2$ إلكترونات تكافؤ أكثر من المثال $PtCl_2$ الموضح في الشكل 4-15. تشغل هذه الإلكترونات المدارين المهجنين غير الرابطين. هذا الوضع يشبه وضع الشظية $Fe(CO)_4$ (الشكل 2-15)؛ ويمتلك كل من المعقدين فصوصاً أحادية ممتلئة. مثل تلك الشظية، ينقصها إلكترون واحد بالمقارنة مع $Mn(CO)_3$ الموضح في الشكل 2-15 المدار الممتلئ الأعلى لـ ML_3 لديه طاقة مماثلة. وللحصول على تحليل مفصل للطاقة والتمائل لـ ML_5 ، ML_3 ، والشظايا الأخرى، انظر:



⁷ تمتلك مثل هذه الشظية إلكترونًا واحدًا أقل مما تمتلكه $Mn(CO)_2$ في الشكل 15 - 2

⁸ تمتلك المستويات الأعلى من ML_3 ، وللاطلاع على المزيد من تحليل الطاقات والتمائل لكل من ML_3 و ML_5 وغيرها من الشظايا يرجى الاطلاع على M. Eljan and R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 1975, 14, 1058, and T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibault, and D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 3801.

يحتوي الجدول 3-15 على أمثلة لشظايا إيزولوبالية تحتوي على ليجندات CO، و $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$.

الجدول 3-15 أمثلة على شظايا إيزولوبالية

CH	CH	CH ₂	CH ₃	CH ₄	هيدروكربونات متعادلة
Co(CO) ₃ [Ni(CO) ₃] ⁺ CpNi	Co(CO) ₃ [Ni(CO) ₃] ⁺ CpNi	Fe(CO) ₄ [Co(CO) ₄] ⁺ CpCo(CO)	Mn(CO) ₅ [Fe(CO) ₅] ⁺ CpFe(CO) ₂	Cr(CO) ₆ [Mn(CO) ₆] ⁺ CpMn(CO) ₃	أجزاء المركب (Cp = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)
		CH ⁻	CH ₂ ⁻	CH ₃ ⁻	أجزاء تركيب هيدروكربوني سالب الشحنة تم الحصول عليه بواسطة انتزاع H ⁺
		Ni(CO) ₃	Co(CO) ₄	Fe(CO) ₅	
CH ⁺	CH ₂ ⁺	CH ₃ ⁺	CH ₄ ⁺		أجزاء تركيب هيدروكربوني موجب الشحنة تم الحصول عليه بواسطة اكتساب H ⁺
Fe(CO) ₃	Mn(CO) ₄	Cr(CO) ₅	V(CO) ₆		

مثال:

اقترح أمثلة على شظايا عضو معدنية إيزولوبالية مع CH_2^+ .

لأغراض هذا المثال، سوف نحدد أنفسنا بالليجاند CO، والصف الأول من الفلزات الانتقالية. يمكن استخدام ليجندات و فلزات أخرى لها نتائج مساوية وصحيحة. ينقص CH_2^+ ليجاندين، وثلاثة إلكترونات بالمقارنة مع مركبه الأصلي (CH_4). وبالتالي ستكون تلك الشظية ثمانية الأوجه من صنف 15- إلكترونًا بالصيغة ML_4 (ليجنديان وثلاثة إلكترونات أقل من الأصل M(CO)_6).

إذا كان $L = \text{CO}$ ، فإن 4 ليجندات أول أكسيد الكربون تساهم بـ 8 إلكترونات، ويقدم الفلز الإلكترونات الـ 7

المتبقية. إنَّ الفلز d^7 من الصف الأول وهو Mn. والنتيجة الكلية هي $\text{Mn(CO)}_4 \leftarrow \text{CH}_2^+$

يمكن إيجاد شظايا إيزولوبالية ثمانية الأوجه أخرى بتغيير الفلز والشحنة على المعقد.

تعبّر الشحنة الموجبة لفلز عن إلكترون واحد زائد، في حين تعبر الشحنة السالبة لفلز عن إلكترون واحد أقل:



تمرين 1-15

اقترح أمثلة لشظايا عضو معدنية إيزولوبالية غير المذكورة في الجدول 3-15 لكل مما يلي:

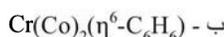
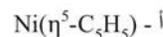
أ- شظية إيزولوبالية مع CH_2^+ .

ب- شظية إيزولوبالية مع CH^- .

ج- ثلاث شظايا إيزولوبالية مع CH_3 .

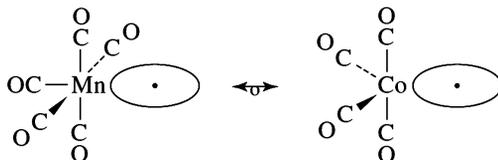
تمرين 2-15

أوجد شظايا عضوية إيزولوبالية لكل مما يلي:



المشابهات غير محددة بأي وسيلة بين الشظايا العضو معدنية ذات الثمانية أوجه من جهة، والمسطح الرباعي من جهة أخرى. ويمكن استخدام شظايا مشابهة لاشتقاق شظايا متعددة الأوجه مختلفة.

على سبيل المثال: $\text{Co}(\text{CO})_4$ ، شظية ثنائية الهرم ثلاثي ذات 17- إلكترونًا، وهي إيزولوبال مع $\text{Mn}(\text{CO})_5$ والتي هي شظية ثمانية الأوجه ذات 17- إلكترونًا.



أمثلة لتوزيعات إلكترونية لشظايا إيزولوبالية متعددة الأوجه لديها من 5 إلى 9 رؤوس مذكورة في الجدول 4-15.

الجدول 4-15

العلاقات الإيزولوبالية لشظايا متعددة الأوجه

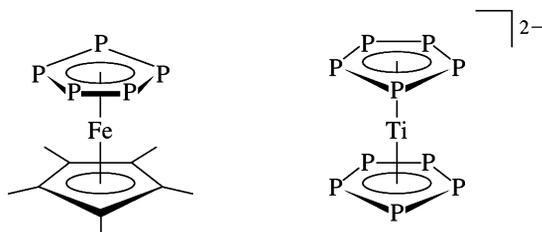
الشظية العضوية	عدد التناسق للفلز الانتقالي للمركب المتعدد الأوجه الأصلي					إلكترونات التكافؤ للشظية
	9	8	7	6	5	
17	$d^1\text{-ML}_8$	$d^3\text{-ML}_7$	$d^5\text{-ML}_6$	$d^7\text{-ML}_5$	$d^9\text{-ML}_4$	CH_3
16	$d^2\text{-ML}_7$	$d^4\text{-ML}_6$	$d^6\text{-ML}_5$	$d^8\text{-ML}_4$	$d^{10}\text{-ML}_3$	CH_2
15	$d^3\text{-ML}_6$	$d^5\text{-ML}_5$	$d^7\text{-ML}_4$	$d^9\text{-ML}_3$		CH

نشجع القارئ المهتم على الرجوع إلى محاضرة نوبل لهوفمان للحصول على معلومات إضافية عن كيفية امتداد التشابه الإيزولوبالي ليحتوي على ليجندات، ومتشكلات أخرى.

2-2-15 أمثلة على تطبيقات التماثل

يُمكن مد التماثل الإيزولوبالي إلى أي شظية جزيئية لديها مدارات أمامية ذات حجم، وشكل وتماثل وطاقة مناسبة. على سبيل المثال، الشظية CH ذات 5- إلكترونات CH هي إيزولوبال مع P ، وبعض ذرات المجموعة 15. إن البحث عن متشابهات تتضمن الفوسفور لمعدات عضو معدنية، تتضمن ليجندات π الحلقية مثل C_5H_5 و C_6H_6 - هو من التطبيقات الممكنة. معظم الأمثلة التي تطورت حتى الآن كانت مع الميتالوسين، $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}]^n$. يمكن تحضير P_5^- المشابهة لأيون السيكلوبنتا داين C_5H_5^- ، في المحلول⁹ وكذلك يمكن تحضير مركبات (ساندويتش) تحتوي حلقات P_5 مثل المذكورة في الشكل 5-15.

أول ما تم تحضيره هو $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)$ ، ليس بشكل مباشر من P_5^- ، ولكن عن طريق تفاعل $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ مع الفوسفور الأبيض (P₄)¹⁰.



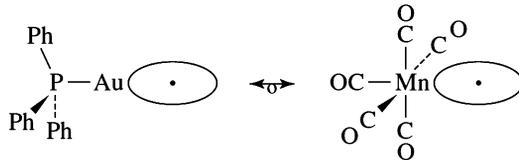
الشكل 5-15 ميتالوسينات تتضمن حلقات P_5

⁹M. Baudler, S. Akpapoglou, D. Onzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, and H. Münster, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 280.

¹⁰O. J. Scherer and T. Brück, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1987**, 26, 59.

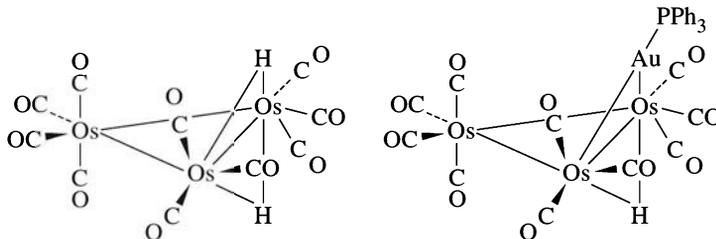
ربما لا يحتوي أول ميتالوسين على كربون، $[(\eta^5-P_3)Ti]^{2-}$ وهو الأكثر أهمية بين كل مشابهات الفوسفور من الميتالوسينات. يحضر هذا المعقد بمفاعلة $[Ti(naphthalene)_2]^{2-}$ مع P_4 ، ويحتوي مشابهات، وحلقات P_3 المنكسفة¹¹. إن وظيفة الليجان P_3 في هذا المعقد وغيره من المعقدات هي كمانح ضعيف، ولكن استقبالها أقوى من استقبال الليجان سيكلوبنتادين.

مثال آخر هو $Au(PPh_3)$ ، شظية ذات 13- إلكترونًا، تمتلك هذه الشظية إلكترونًا منفردًا في مدار مهجن موجه بعيدًا عن الفوسفين¹². ويوجد هذا الإلكترون في مدار ذي تماثل مشابه، ولكن إلى حد، فإن طاقته أعلى من طاقة المدار المهجن ذي الإلكترون المنفرد في الشظية $Mn(CO)_5$.



رغم ذلك يمكن أن يدمج $Au(PPh_3)$ مع الإيزولوبال $Mn(CO)_5$ ، و CH_3 لتكوين $Au(PPh_3) - (OC)_5Mn$ ، و $H_3C - Au(pph_3)$.

ويمكن في بعض الحالات اعتبار ذرة الهيدروجين، بواسطة إلكترون منفرد في المدار $1s$ ، شظية إيزولوبالية مع أصناف مثل CH_3 ، و $Mn(CO)_5$ ، و $Au(PPh_3)$ ، هيدرايدات المركبين الأول والثاني معروفة. H و $Au(PPh_3)$ ، حيث تظهر في بعض الأحيان سلوكًا مشابهًا لافتًا للنظر، كالقدرة على التجسير بين عناقيد الأوزميوم الثلاثية كما يظهر هنا^{14,13}.



إن الاستخدام العملي المميز للمشابهات الإيزولوبالية هو في اقتراح تحضير مركبات جديدة. فعلى سبيل المثال، CH_2 هو أيزولوبال مع $Cu(\eta^5-C_5Me_5)$ ذي ال 16- إلكترونًا (الامتداد 4 للمشابهات) و PTL (الامتداد 5، $L = PR_3, CO$) ذي ال 14- إلكترونًا. وبعد التعرف إلى هذه الشظايا بأنها إيزولوبال فقد تم استثمارها في تحضير مركبات عضو معدنية تتكون من شظايا إيزولوبالية مع شظايا مركبات معروفة¹⁵. تظهر بعض المركبات التي تم الحصول عليها في هذه الدراسات في الشكل 6-15.

تم في الجزء السابق استخدام مفهوم الإيزولوبال لوصف تكوين روابط فلز - فلز. تختلف هذه الروابط عن غيرها في استخدام مدارات d على الذرتين فقط، وهناك احتمال لوجود روابط رباعية في مركبات الفلزات الانتقالية إضافة إلى روابط σ و π العادية. أضف إلى ذلك فإن التجسير بين الليجندات والقدرة على تكوين مركبات عنقودية يؤدي إلى تنوع متعدد في الأشكال التي تتضمن روابط فلز - فلز.

3-15

روابط فلز - فلز

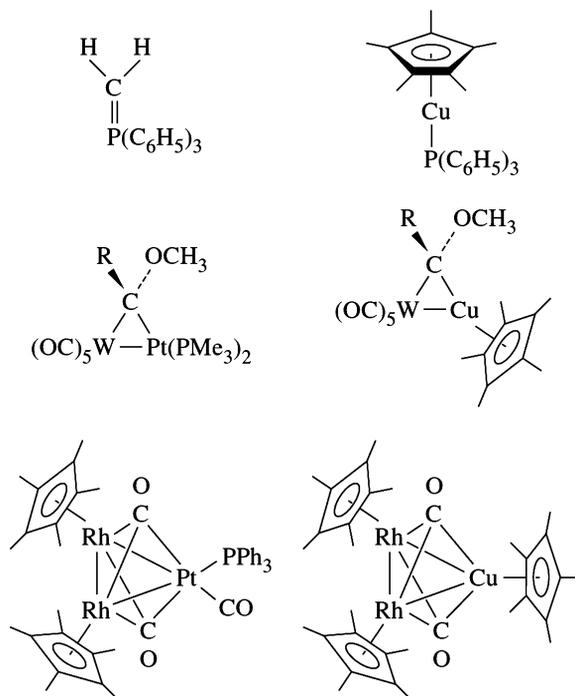
¹¹E. Urneziius, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, J. E. Ellis, and P. von Ragué Schleyer, *Science*, **2002**, 295, 832.

¹²D. G. Evans and D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 232, 171.

¹³A. G. Orpen, A. V. Rivera, E. G. Bryan, D. Pippard, G. Sheldrick, and K. D. Rouse, *Chem. Commun. (Cambridge)*, **1978**, 723.

¹⁴B. F. G. Johnson, D. A. Kaner, J. Lewis, and P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 215, C33.

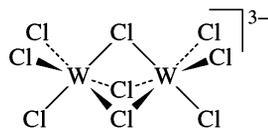
¹⁵G. A. Carriedo, J. A. K. Howard, and F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 250, C28.



الشكل 6-15 مركبات متشكلة من شظايا إيزولوبالية.

أمثلة على مركبات تتضمن كربون - كربون، ومجموعة رئيسة أخرى، وكذلك روابط فلز - فلز أحادية، وثنائية، وثلاثية، إضافة إلى رابطة فلز - فلز رباعية جميعها موضحة في الشكل 15-7.

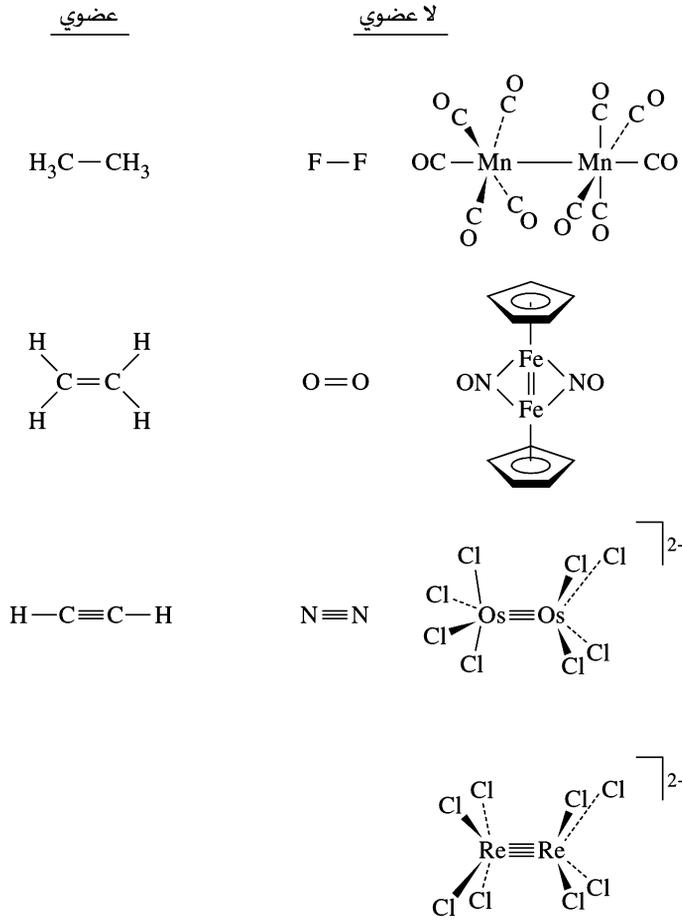
المركبات المحتوية على ذرتي فلز أو أكثر معروفة منذ قرن تقريباً. وأول هذه المركبات التي تم التعرف إليها بشكل صحيح، من قبل فيرنر (Werner)، كانت ليجاند مع بعضها بواسطة ليجندات تجسيرية مشتركة من الفلزات الموجودة. أظهرت دراسات العلم البلوري بأشعة X (X-ray crystallography) بصورة نهائية بأن الذرات الفلزية بعيدة كثيراً عن بعضها لتتشارك بتأثر مباشر لمدارات فلز - فلز. ولكن العلم البلوري بأشعة X لم يوضح الترابط المباشر لفلز - فلز حتى 1935. في هذه السنة، نشر بروسيت (Brosset) شكل $K_3W_2Cl_9$ ، الذي يحتوي الأيون $[W_2Cl_9]^{3-}$. لقد وجد أن المسافة بين تنجستون - تنجستون في هذا الأيون (240 pm) أقصر من مسافة الانتلاف الذري في فلز التنجستون (275 pm):



أظهر قصر المسافة بين ذرات الفلز في هذا الأيون لأول مرة جدية احتمال التأثير الربطي المباشر بين مدارات الفلز. ومع ذلك تم صرف القليل من الاهتمام للإجابة عن هذا التساؤل المهم خلال العديد من السنوات، على الرغم من تحضير العديد من المركبات الإضافية التي تحتوي على مسافات فلز - فلز قصيرة جداً.

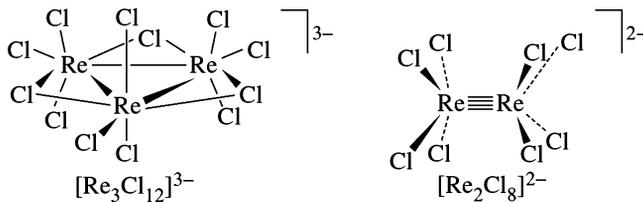
تم دعم التطور الحديث لكيمياء الأصناف المحتوية على ترابط فلز - فلز من خلال الأشكال البلورية لـ $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$ و $[Re_2Cl_8]^{2-}$.¹⁶ ولقد تبين في 1963 بأن المركب الأول الذي تم الاعتقاد سابقاً بأنه الجزيء الأحادي $ReCl_4^-$ هو أيون حلقي ثلاثي الجزيئية، ولديه مسافات رهنسيوم - رهنسيوم قصيرة جداً (248 pm). وفي السنة

¹⁶F.A.Cotton, *Chem. Soc. Rev.*, 1975,4,27.



الشكل 7-15 روابط أحادية، ثنائية، ثلاثية، ورباعية.

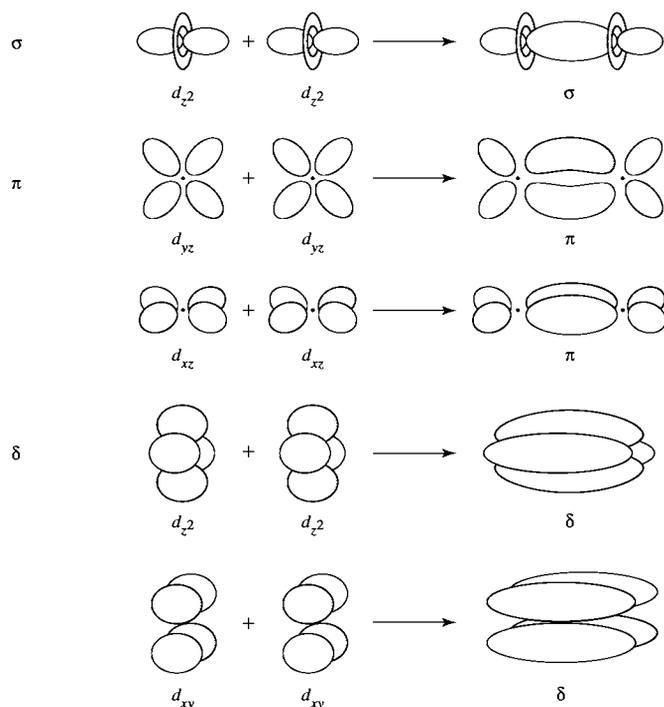
التالية لذلك، وخلال دراسة تناولت تحضير معقدات ثلاثية الروثينيوم، فقد تم تحضير $[Re_2Cl_8]^{2-}$ ثنائي الجزيء. يمتلك الأيون مسافة فلز - فلز قصيرة بشكل ملحوظ (224pm) وهو أول معقد وجد يحتوي على رابطة رباعية.



تم تحضير الآلاف من المركبات العنقودية للفلزات الانتقالية خلال العقود المتعاقبة، وتتضمن مئات من تلك التي تحتوي على روابط رباعية. لذلك فإننا يجب نأخذ بعين الاعتبار بشكل مختصر كيف يمكن أن ترتبط ذرات الفلز بعضها مع بعض. و بشكل خاص كيف أن الروابط الرباعية بين الفلزات محتملة.

1-3-15 روابط فلز - فلز المتعددة

يمكن أن تكون الفلزات الانتقالية روابط أحادية، ثنائية، ثلاثية، أو رباعية (أوروابط جزئية) مع ذرات فلزات أخرى.



الشكل 8-15 التأثير الترابطي بين مدارات d للفلز.

كيف تكون الروابط الرباعية مختلفة؟ في كيمياء المجموعة الرئيسية، يمكن للمدارات الذرية بشكل عام أن تتأثر على شكل σ ، أو π ، وبأعلى رتبة رابطة 3 محتملة مكونة من دمج رابطة أحادية ورباطتي π . عند تأثر فلزين انتقاليين، فإن التأثيرات الأكثر أهمية هي بين مدارات d الخارجية الأبعد بالنسبة إليهما. ويمكن لمدارات d هذه أن تدمج لتكوين مدارات σ ، و π ، وكذلك مدارات δ (دلتا) أيضاً، كما هو موضح في الشكل 8-15. إذا تم اختيار المحور z كمحور بين الأنوية، فإن الترابط الأقوى (متضمناً الائتلاف الأقوى) هو تأثير σ بين مدارات d_{z^2} . يلي ذلك لفاعلية الائتلاف مدارات d_{xz} ، و d_{yz} ، والتي تكون مدارات π نتيجة للتأثر بين منطقتين في الفراغ. في النهاية فإن التأثير الأضعف بين الائتلافات هو بين d_{xy} ، و $d_{x^2-y^2}$ ، والذي يتأثر في أربعة اتجاهات ليكون المدارات الجزيئية δ .

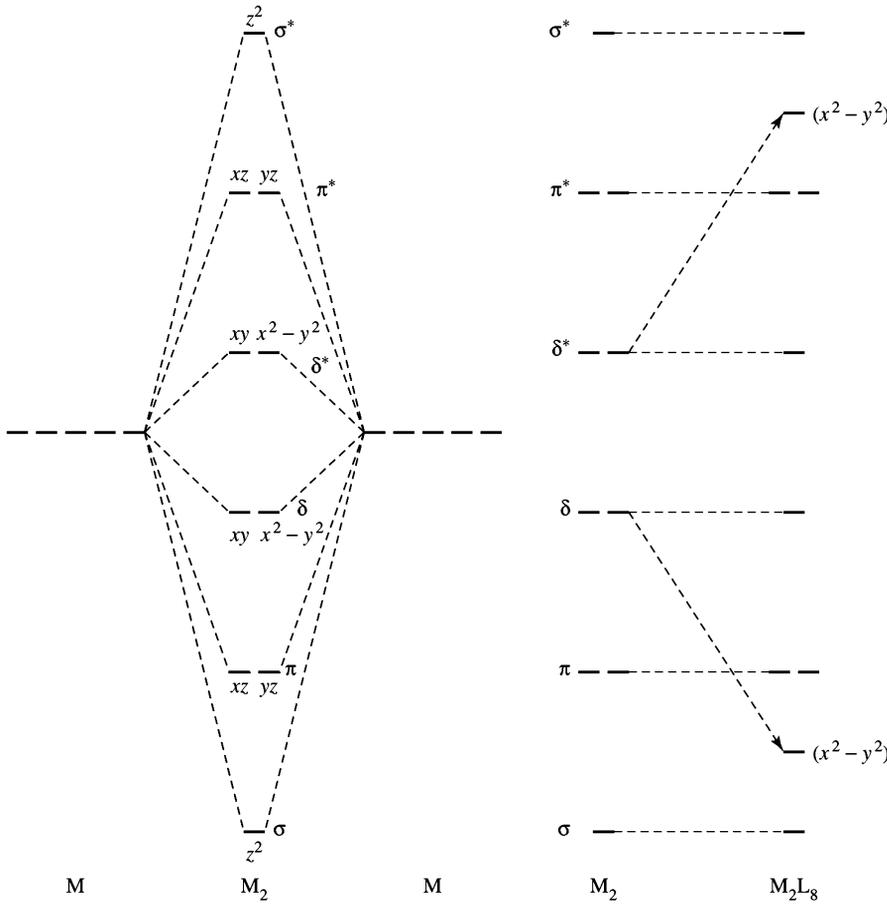
الطاقات النسبية للمدارات الجزيئية الناتجة موضحة تخطيطياً في الشكل 9-15.

في حالة غياب الليجاند، فإن الشظية M_2 سوف يكون لديها خمسة مدارات رابطة من التأثيرات $d-d$ ، ومدارات جزيئية تزداد في الطاقة بحسب الترتيب σ ، π ، δ ، δ^* ، π^* ، σ^* ، كما هو موضح في $[Re_2Cl_8]^{2-}$ ، مثالنا ذو الترابط الرباعي، التوزيع هو ذو هيئة منكسفة (تماثل D_{4h}). لملاءمة ذلك، يمكننا أن نختار الروابط $Re-Cl$ لتكون موجهة إلى المستويات xz ، و yz .

تتأثر مدارات الليجاند بفاعلية أعلى مع مدارات الفلز الموجهة نحوها، في هذه الحالة هي مدارات δ و δ^* المشتقة أصلاً من المدارات الذرية $d_{x^2-y^2}$ ¹⁷.

تكونت مدارات جزيئية جديدة نتيجة لهذه التأثيرات، كما هو موضح في الجانب الأيمن في الشكل 9-15. تعتمد الطاقة النسبية لهذه المدارات على قوة تأثير الفلز - الليجاند، وبالتالي فإنه يتغير في المعقدات الأخرى. في $[Re_2Cl_8]^{2-}$ ، فإن كل رهيونيوم هو أصلاً $Re(III)$ ، وتمتلك كل واحدة 4 إلكترونات d. إذا تم وضع 8 إلكترونات d لهذا الأيون في المدارات الأربعة ذات الأقل طاقة الموضحة في الشكل 9-15 (لا تتضمن المدار ذو الطاقة القليلة والناجم عن تأثيرات $d_{x^2-y^2}$ الذي يحتوي إلكترونات الليجاند)، فإن رتبة الرابطة الكلي هي 4،

¹⁷Analysis of the symmetry of this ion shows that the s, p_x , and p_y orbitals are also involved.



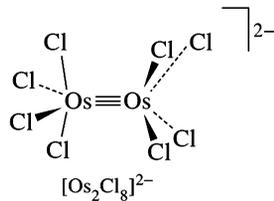
الشكل 9-15 الطاقات النسبية للمدارات المكونة من تأثيرات مدارات d .

تعود إلى (ازدياد الطاقة) رابطة σ واحدة، ورابطتي π ، ورابطة δ واحدة. رابطة δ هي الأضعف، ومع ذلك فهي قوية بشكل كافٍ ل يبقى هذا الأيون على الهيئة المنكسفة. ضعف الرابطة δ مبين من خلال الفرق البسيط بين طاقة مدارات δ ، و δ^* . وهذا الفرق في الطاقة ينسجم بشكل مثالي مع طاقة الضوء المرئي.

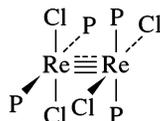
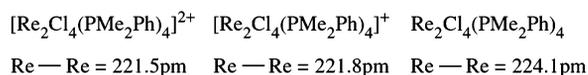
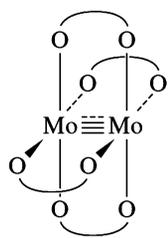
نتيجة لذلك، فإن معظم المعقدات ذات الترابط الرباعي ملونة بشكل قوي. على سبيل المثال، $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ هو أزرق ملكي، و $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ أحمر فاتح. على سبيل المقارنة، فإن مركبات المجموعة الرئيسية التي تمتلك مدارات π ، و π^* فارغة هي عادة عديمة اللون (مثال: CO و N_2)؛ لأن فرق الطاقة بين هذه المدارات يوجد في الجزء فوق البنفسجي لطيف بصورة عامة.

تملأ مدارات δ^* إلكترونات إضافية تؤدي إلى خفض رتبة الرابطة. على سبيل المثال، $[\text{Os}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ ، هو صنف أوزميوم (III) لديه عدد كلي من 10 إلكترونات d ، كما أن لديه رابطة ثلاثية.

إن رتبة رابطة δ في هذا الأيون هي صفر، وفي غياب مثل هذه الرابطة، يغيب التشكل الانكسافي الذي يوجد في المعقدات ذات الترابط الرباعي مثل $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$. أظهر التحليل البلوري بأشعة X أن $[\text{Os}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ هو - تقريباً - أقتلا في الترتيب (متشكل D_{4d})، كما هو متوقع بناءً على اعتبارات VSEPR.



δ^*	—	—	—	\uparrow	\updownarrow
δ	—	\uparrow	\updownarrow	\updownarrow	\updownarrow
π	$\updownarrow \updownarrow$	$\updownarrow \updownarrow$	$\updownarrow \updownarrow$	$\updownarrow \updownarrow$	$\updownarrow \updownarrow$
σ	\updownarrow	\updownarrow	\updownarrow	\updownarrow	\updownarrow
رتب الرابطة	3	3.5	4	3.5	3
الأمثلة	$[\text{Mo}_2(\text{HPO}_4)_4]^{2-}$	$[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{3-}$	$[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{4-}$		
	Mo — Mo = 223pm	Mo — Mo = 217pm	Mo — Mo = 211pm		



الشكل 10-15 رتبة الرابطة والعدد الإلكتروني في المعاقيد الثنائية الفلز (مأخوذ من A. Bino and F. A. Cotton, Inorg. Chem., 1979, 18, 3562, and F.A.Coyyon, Chem. Soc. Rev. 1983, 12, 35.)

بشكل مشابه، فإن إلكترونات تكافؤ أقل من 8 سوف تعطي أيضاً رتبة رابطة أقل من 4. أمثلة على مثل هذه المعقدات موضحة في الشكل 10-15.

يمكن أن يكون للترابط المتعدد فلز - فلز تأثيرات درامية على مسافات الرابطة، حيث تم قياسها باستخدام التحليل البلوري بواسطة X-ray.

إحدى الطرق لوصف قصر المسافات بين الذرات بواسطة الروابط المتعددة يتم بمقارنة مسافات الرابطة في الروابط المتعددة مع المسافات للروابط الأحادية. معدل هذه المسافات يدعى أحياناً معدل التقصير الأصلي. تم مقارنة هذا المعدل في الأسفل للروابط الثلاثية للمجموعة الرئيسية وبعض أقصر الروابط الرباعية المقاسة للفلزات الانتقالية.

مسافة الرابطة المتعددة / مسافة الرابطة الأحادية			
المعدل	الرابطة	المعدل	الرابطة
0.767	Cr \equiv Cr	0.783	C \equiv C
0.807	Mo \equiv Mo	0.786	N \equiv N
0.848	Re \equiv Re		

المعدلات الموجودة للعديد من معقدات الكروم رباعية الترابط هي أصغر المعدلات الموجودة حتى هذا التاريخ لأي مركبات. تم ملاحظة تغيرات كثيرة على مسافات الرابطة. وتم وجود روابط رباعية Mo-Mo على سبيل المثال، في المدى 203.7 إلى 230.2 pm.¹⁸

يمكن أن يكون تأثير وجود الإلكترونات في المدارات δ ، و δ^* في بعض الأحيان قليلاً بشكل لافت. على سبيل المثال، فإن إزالة إلكترونات δ^* من خلال أكسدة $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ يؤدي إلى تقصير بسيط على المسافة Re-

¹⁸F. A. Cotton and R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, John Wiley & Sons, New York, 1982, pp. 161-165.

الجدول 5-15

تأثير الأكسدة على طول الرابطة Re—Re في مركبات Re₂ المعقدة

المعقد	عدد إلكترونات <i>d</i>	طول الرابطة Re—Re	حالة التأكسد المرئية لـ Re	المسافة Re—Re (pm)
Re ₂ Cl ₄ (PMe ₂ Ph ₄) ₄	10	3	2	224.1
[Re ₂ Cl ₄ (PMe ₂ Ph ₄) ₄] ⁺	9	3.5	2.5	221.8
[Re ₂ Cl ₄ (PMe ₂ Ph ₄) ₄] ²⁺	8	4	3	221.5

Re، كما يظهر في الجدول 5-15.¹⁹

كتفسير بسيط للتغير القليل في مسافة الرابطة هو انكماش مدارات *d* إذا زادت حالة التأكسد للفلز. قد يؤدي هذا الانكماش إلى اتلاف مدارات *d* في ترابط π ليكون أقل تأثيراً. وبالتالي كلما أزيلت الإلكترونات δ^* ، تضعف التأثيرات من نوع π . العاملان (زيادة رتبة الرابطة، وزيادة حالة التأكسد لـ Re) يوازنان تقريباً بعضهما بعضاً.

تم إعطاء أمثلة على المركبات العنقودية في الجزء السابق من هذا الفصل، والعديد من الفصول السابقة. تطورت كيمياء عناقيد الفلزات الانتقالية بسرعة منذ العام 1980. ابتداءً بالجزيئات الثنائية السهلة مثل $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ و $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.²⁰

طوّر الكيميائيون تحضير مركبات عنقودية أكثر تعقيداً، بعضها ذات أشكال وخواص كيميائية غير عادية ومثيرة. تم دراسة العناقيد الكبيرة بهدف تطوير عوامل حفازة يمكن أن تضاعف خواص العوامل الحفازة غير المتجانسة أو تطورها؛ حيث يمكن في مثل هذه الحالات أن يماثل سطح العنقود الكبير سلوك سطح العامل الحفاز الصلب.

قبل مناقشة عناقيد الفلزات الانتقالية بتفاصيل أكثر، سوف نجد أنه من المفيد الأخذ بعين الاعتبار مركبات البورون التي تملك كيمياء عناقيد كثيرة التفاصيل. وكما ذكر في الفصل 8، يكوّن البورون العديد من الهيدريدات (بورينات، boranes) ذات أشكال مثيرة. ترابط بعض هذه وأشكالها يتشابه مع عناقيد الفلزات الانتقالية.

1-4-15 البورينات

يوجد العديد من الأصناف الأيونية والمتعادلة التي تتكون من بورون وهيدروجين لدرجة لا يمكن وصفها في هذا الفصل. بفرض توضيح التشابه بين هذه الأصناف وعناقيد الفلزات الانتقالية، سوف نأخذ بعين الاعتبار أولاً فئة واحدة من البورينات، بورينات مغلقة (قفصية) التي لديها الصيغة $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$. تتكون هذه البورينات من متعدد الأوجه مغلق له زوايا *n*، وأوجهه جميعها ثلاثية (متعدد الأوجه ثلاثي الزوايا). يشغل كل زاوية مجموعة BH.

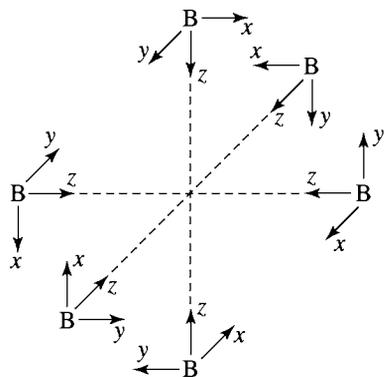
أظهرت حسابات المدارات الجزيئية أن بورينات مغلقة لديها مدارات جزيئية رابطة $2n + 1$ ، وتتضمن مدارات رابطة σ B—H *n*، و مدارات رابطة $n + 1$ في لب المركز (يوصف بالهيكل، أو مدارات رابطة هيكلية)²¹. مثال مفيد على ذلك هو $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ ، الذي لديه تماثل O_h . في هذا الأيون، لكل بورون أربعة مدارات تكافؤ يمكنها أن تشارك في الترابط، لتعطي ما مجموعه 24 مدار بورون للعنقود.

يمكن تصنيف هذه المدارات إلى مجموعتين: الأولى: تم اختيار المحور *z* لكل ذرة بورون ليكون موجهاً نحو مركز متعدد الأوجه (الشكل 15-11)، فإن مدارات p_z و s هي مجموعة ذات تماثل مناسب للارتباط مع ذرات الهيدروجين. الثانية: تتكون من مدارات البورون p_x ، و p_y ، وتكون بالتالي موجودة للترابط بورون-بورون.

¹⁹ F. A. Cotton, Chem. Soc. Rev., 1983, 12, 35.

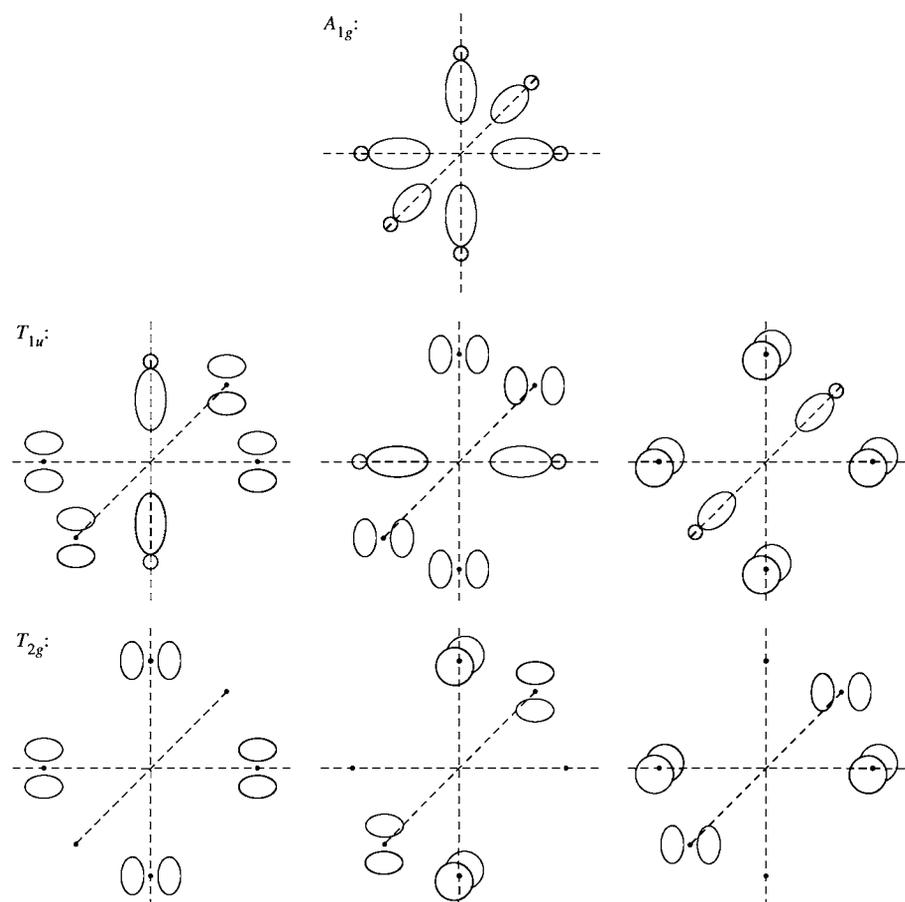
²⁰ بعض الكيميائيين عرفوا العناقيد بأنها التي تحتوي ثلاث ذرات فلزية على الأقل.

²¹ K. Wade, Electron Deficient Compounds, Thomas Nelson & Sons, London, 1971.



الشكل 11-15 نظام التناسق للترابط في $B_6H_6^{2-}$.

لدى كل من مدارات البورون s و p_z إجمالاً التماثل نفسه (والذي يختصر إلى التمثيلات غير المختزلة $A_{1g} + E_g + T_{1u}$ ؛ تحليل المدارات من حيث التماثل سوف يترك كتمرين في المسألة 15-17 في نهاية الفصل. وبالتالي يمكن الاعتبار بأنه يكوّن مدارات sp مهجنة. هذه المدارات المهجنة، مداران على كل بورون، موجهة إلى الخارج في اتجاه ذرات الهيدروجين، وإلى الداخل في اتجاه مركز العنقود، كما هو موضح في الشكل 12-15.



الشكل 12-15 الترابط في $B_6H_6^{2-}$.

تكوّن ستة من المدارات المهجنة روابط مع مدارات 1s لذرات الهيدروجين. في حين تبقى المدارات الستة الأخرى من المدارات المهجنة ومدارات 2p غير المهجنة للبورون للمشاركة في الترابط ضمن لب B_6 تؤدي سبعة تركيبات للمدارات إلى الترابط التآثري، هذه أيضاً موضحة في الشكل 15-12. ينتج الاختلاط البناء للمدارات المهجنة الستة جميعها عند مركز ثماني الأوجه مدار رابط هيكلية ذا تماثل A_{1g} ، كما يوضح الرسم التماثلي، هذا المدار هو كلياً متماثل بالنسبة إلى عمليات التماثل جميعها للمجموعة النقطية O_h . التأثيرات الرابطة الإضافية ذات نوعين: أ- اثتلاف مدارين sp مع مدارات p مشابهة على ذرات البورون الأربعة المتبقية (ثلاثة من هذه التأثيرات، جميعاً ذات تماثل T_{1u}) ب- اثتلاف مدارات p على أربع ذرات في المستوى نفسه (ثلاث تأثيرات، تماثل T_{2g}). تؤدي بقية تأثيرات المدار إلى مدارات جزيئية غير رابطة أو مضادة للربط.

من ضمن المدارات الذرية التكافؤية الـ 24 للبورون هناك:

13 مداراً رابطاً $(= 2n+1)$ ، تتكون من

7 مدارات جزيئية هيكلية $(= 1+n)$ ، تتكون من

مدار 1 رابط (A_{1g}) من اثتلاف مدارات sp المهجنة

6 مدارات رابطة من اثتلاف مدارات p للبورون مع مدارات sp المهجنة

(T_{1u}) أو مع مدارات بورون p أخرى (T_{2g})

6 مدارات بورون - هيدروجين رابطة $(= n)$

11 مداراً غير رابطة أو مضادة للربط

يمكن اشتقاق أوصاف مشابهة للربط لبورينات مغلق أخرى. في كل حالة يمكن إيجاد تشابه واحد مفيد: هناك زوج ترابطي هيكلية آخر أكثر من عدد الزوايا في متعدد الأوجه. زوج الترابط الهيكلية الإضافية هو مدار متماثل كلياً (مثل مدار A_{1g} في $B_6H_6^{2-}$) الناتج من اثتلاف المدارات الذرية (أو المهجنة) في مركز متعدد الأوجه. بالإضافة إلى ذلك، توجد فجوة مؤثرة في الطاقة. بين المدار الرابط الأعلى (HOMO) والمدار غير الرابط الأقل (LUMO).²² يظهر الجدول 15-6 أعداد الأزواج الرابطة للمتشكلات الشائعة

الجدول 15-6 الأزواج الرابطة لـ مغلق البورينات

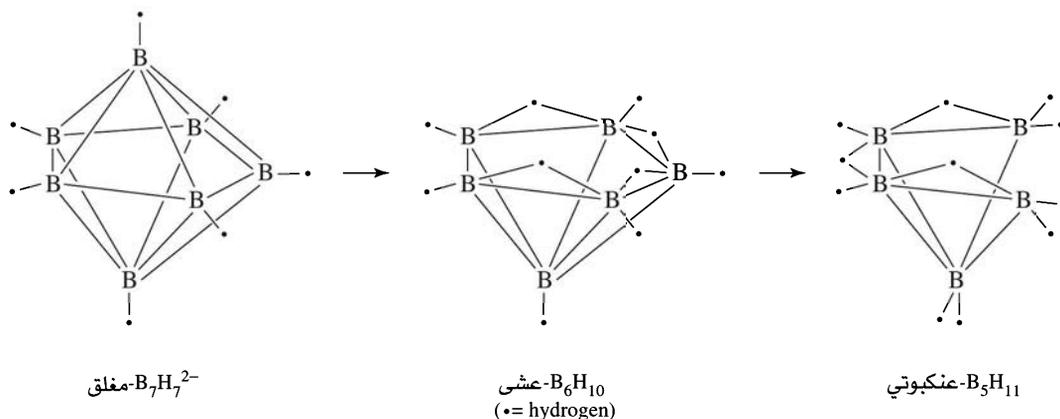
أزواج إطار الترابط		A_1 تماثل	العدد الكلي لأزواج إلكترونات التكافؤ	الصفة
B - H الأزواج الرابطة	تماثلات أخرى			
6	6	1	13	$B_6H_6^{2-}$
7	7	1	15	$B_7H_7^{2-}$
8	8	1	17	$B_8H_8^{2-}$
n	n	1	2n + 1	$B_nH_n^{2-}$

ملاحظة: أ تعتمد دلالة التماثل على المجموعة (مثل A_{1g} تماثل O_h).

في الوقت نفسه تشكل أشكال مغلق جزءاً بسيطاً جداً فقط من أصناف البورون المعروفة الكلية. يمكن الحصول على أنواع من الأشكال الإضافية بإزالة زاوية أو أكثر في هيكل مغلق. ينتج إزالة زاوية واحدة شكل عشي (اثتلافي، nido structure) في حين ينتج إزالة زاويتين شكل عنكبوتي (arachno) (نسيج عنكبوتي)، أما إزالة ثلاث زوايا فيعطي شكل هايبو (hypso) (شبيكي) وإزالة أربع زوايا ينتج شكل كلادو (klado) (متفرع)²³. أمثلة على أشكال

²²K. Wade, "Some Bonding Considerations," in B. F. G. Johnson, ed., *Transition Metal Clusters*, John Wiley & Sons, New York, 1980, p. 217.

²³البناءات هايبو وكلادو معروفة فقط كمشتقات، معلومات إضافية عن تسمية هيدريدات البورون والركبات المثيلة موجودة في نشرة IUPAC: G. J. Leigh, ed., *Nomenclature of Inorganic Chemistry: Recommendations 1990*, Blackwell Scientific Publications, Cambridge, MA, 1990, pp. 207-237.



الشكل 13-15 أشكال البورينات مغلق، وعشى، وأراخنو

البورينات الثلاثة: مغلق، وعشى، وعنكبوتي موضحة في الشكل 13-15، وأشكال هذه البورينات التي لديها 6 إلى 12 ذرة بورون تظهر في الشكل 14-15.

يمكن إعادة إجراء تصنيف أنواع الأشكال بشكل أفضل استناداً إلى عدد إلكترونات التكافؤ. تم اقتراح العديد من النماذج لربط عدد الإلكترونات مع الأشكال، واعتمد أكثر الاقتراحات على مجموعة من القواعد صاغها واد (Wade).²⁴

يلخص الجدول 7-15 نموذج التصنيف الذي يعتمد على هذه القواعد. في هذا الجدول، يقدر عدد أزواج إلكترونات الترابط الهيكلية بطرح زوج B-H رابط واحد لكل بورون؛ يمكن أن تستخدم $n + 1$ من أزواج الإلكترونات الهيكلية المتبقية في ترابط بورون - بورون، أو في روابط بين البورون وذرات الهيدروجين الأخرى.

بالإضافة إلى ذلك، فمن المفيد أحياناً ربط عدد إلكترونات التكافؤ الكلي في البورينات مع أنواع الأشكال. في بورينات مغلق، العدد الكلي لأزواج إلكترونات التكافؤ يساوي مجموع عدد الرؤوس في متعدد الأوجه (كل رأس لديه زوج بورون - هيدروجين رابط) وعدد أزواج الربط الهيكلية. على سبيل المثال، في $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ هناك 26 إلكترونات تكافؤ، أو 13 زوجاً ($= 2n + 1$)، كما ذكر سابقاً). ستة من هذه الأزواج تشترك في الترابط مع ذرات الهيدروجين (واحد لكل بورون)، وسبعة أزواج تشترك في الترابط الهيكلية. متعدد الأوجه ذو الشكل مغلق هو الأصل لأنواع الأشكال الأخرى. يلخص الجدول 8-15 عد الإلكترونات والتصنيفات للعديد من الأمثلة على البورينات.

طريقة لتصنيف البورينات

يمكن تصنيف البورينات بشكل مناسب استناداً إلى ما يلي:-

بورينات مغلق ذات الصيغة $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$ ،

بورينات عشى التي يتم اشتقاقها من أيونات $\text{B}_n\text{H}_n^{4-}$ ،

بورينات عنكبوتي التي يتم اشتقاقها من أيونات $\text{B}_n\text{H}_n^{6-}$ ،

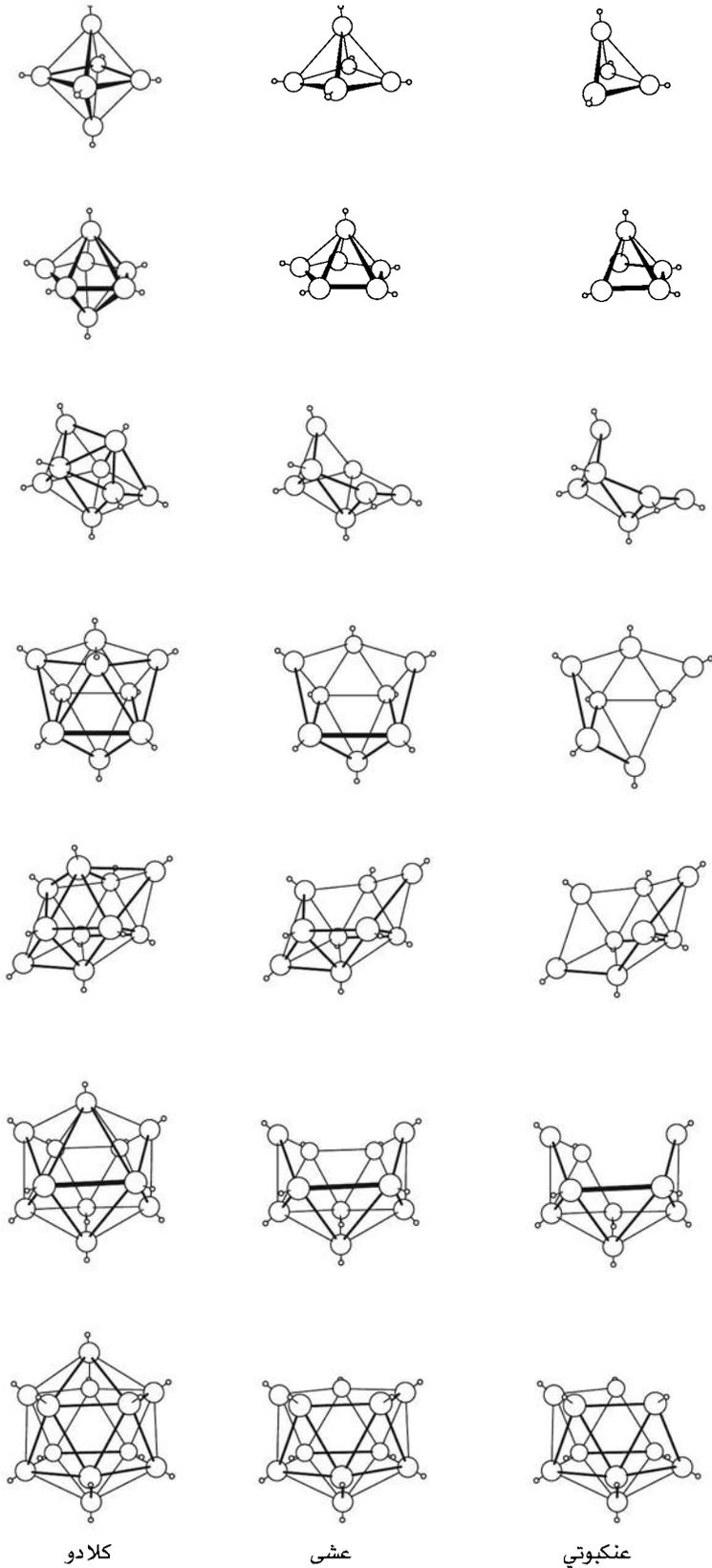
بورينات هايبو التي يتم اشتقاقها من أيونات $\text{B}_n\text{H}_n^{8-}$ ،

وبورينات كلادو التي يتم اشتقاقها من أيونات $\text{B}_n\text{H}_n^{10-}$ ،

يمكن ربط صيغ البورينات مع تلك الصيغ بشكل أساسي بطرح أيونات H^+ من الصيغة ليصبح عدد ذرات كل B، و H متساوياً. على سبيل المثال، لتصنيف $\text{B}_9\text{H}_{14}^-$ يمكننا - بشكل أساسي - اعتبارها مشتقة من $\text{B}_9\text{H}_9^{6-}$:



بالتالي فإن تصنيف هذا البوران هو عنكبوتي (arachno).



الشكل 14-15 أشكال البورينات معلق.
 عشى وعنكبوتي. (تم إعادة إنتاجه واستخدامه
 بإذن من R.W.Rudolph, Acc. Chem. Res., 1976, 9, 446, © 1976 American
 Chemical Society).

الجدول 7-15 تصنيف أشكال المناقيد

نوع التشكل	الزوايا المشغولة	أنواع إلكترونات الترابط الهيكلية	الزوايا الفارغة
مغلق	n زوايا متعدد الأوجه ذي n -زوايا	$n + 1$	0
عشى	$(n - 1)$ زوايا متعدد الأوجه ذي n -زوايا	$n + 1$	1
عنكبوتي	$(n - 2)$ زوايا متعدد الأوجه ذي n -زوايا	$n + 1$	2
هايبيو	$(n - 3)$ زوايا متعدد الأوجه ذي n -زوايا	$n + 1$	3
كلادو	$(n - 4)$ زوايا متعدد الأوجه ذي n -زوايا	$n + 1$	4

الجدول 8-15 أمثلة على عدد الإلكترونات في البورينات

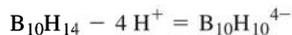
الصورة المشتقة المتعارفة	أمثلة	زوج الإلكترونات الهيكلية	إلكترونات التكافؤ	ذرات البورون في العنقود	التصنيف	الرؤوس في متعدد الأوجه الأصلي
$B_6H_6^{2-}$	$B_6H_6^{2-}$	7	26	6	مغلق	6
$B_5H_5^{4-}$	B_5H_9	7	24	5	عشى	
$B_4H_4^{6-}$	B_4H_{10}	7	22	4	عنكبوتي	
$B_7H_7^{2-}$	$B_7H_7^{2-}$	8	30	7	مغلق	7
$B_6H_6^{4-}$	B_6H_{10}	8	28	6	عشى	
$B_5H_5^{6-}$	B_5H_{11}	8	26	5	عنكبوتي	
$B_{12}H_{12}^{2-}$	$B_{12}H_{12}^{2-}$	13	50	12	مغلق	12
$B_{11}H_{11}^{4-}$	$B_{11}H_{13}^{2-}$	13	48	11	عشى	
$B_{10}H_{10}^{6-}$	$B_{10}H_{15}^{2-}$	13	46	10	عنكبوتي	

أمثلة:

صنف البورينات التالية بحسب نوع البناء:



(nido) التصنيف هو عشى



(arachno) التصنيف هو عنكبوتي

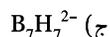


(hypho) التصنيف هو هايبيو



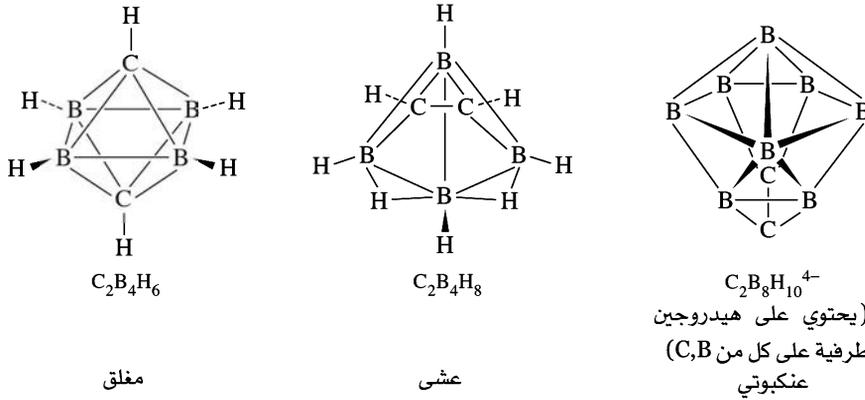
تمرين 3-15

صنف البورينات التالية بحسب نوع البناء:



2-4-15 البورينات غير المتجانسة

يمكن من نماذج العد الإلكتروني للأصناف المتكافئة إلكترونياً مثل الكربورينات (تعرف أيضاً بالكربابورينات). الوحدة CH^+ متكافئة إلكترونياً مع BH. ومن المعروف أن العديد من المركبات التي لديها مجموعة BH أو أكثر تم استبدالها بـ CH^+ (أو C، والتي لديها أيضاً العدد نفسه من الإلكترونات مثل BH). على سبيل المثال، استبدال مجموعتين من BH بواسطة CH^+ يعطي مغلق - $C_2B_4H_6$ ، وهو مركب متعادل. الكربورينات من صنف مغلق، عشى وعنكبوتي جميعها معروفة، ومعظمها يحتوي عادة على ذرتي كربون، يظهر الشكل 15-15 أمثلة.



الشكل 15-15 أمثلة على الكربورينات

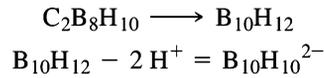
الصيغ الكيميائية لهذه الأشكال معطاة في الجدول 9-15.

الجدول 9-15
أمثلة على صيغ البورينات والكربورينات

النوع	بوران	مثال	كربوران	مثال
مغلق	$B_nH_n^{2-}$	$B_{12}H_{12}^{2-}$	$C_2B_{n-2}H_n$	$C_2B_{10}H_{12}$
عشى	$B_nH_{n+4}^a$	$B_{10}H_{14}$	$C_2B_{n-2}H_{n+2}$	$C_2B_8H_{12}$
عنكبوتي	$B_nH_{n+6}^a$	B_9H_{15}	$C_2B_{n-2}H_{n+4}$	$C_2B_7H_{13}$

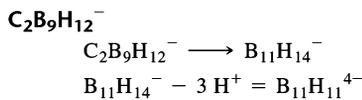
ملاحظة: قد تمتلك بورينات عشى الصيغ $B_nH_{n+3}^-$ و $B_nH_{n+2}^{2-}$ قد تمتلك بورينات عنكبوتي الصيغ $B_nH_{n+5}^-$ و $B_nH_{n+4}^{2-}$.

يمكن تصنيف الكربورينات استناداً إلى نوع التركيب باستخدام الطريقة نفسها التي تم وضعها سابقاً للبورينات؛ لأن ذرة الكربون لديها عدد إلكترونات التكافؤ لذرة البورون مع ذرة هيدروجين نفسه، وبشكل رئيس كل C يجب أن تبدل إلى BH في نموذج التصنيف. فعلى سبيل المثال، للكربورينات التي لها الصيغة $C_2B_8H_{10}$.



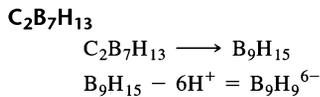
إذن تصنيف الكربوران $C_2B_8H_{10}$ هو مغلق.

أمثلة:

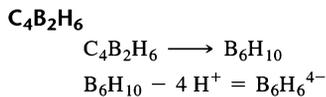


صنّف الكربورينات التالية تبعاً لنوع البناء.

التصنيف هو عشى



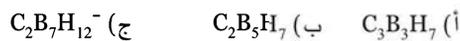
التصنيف هو عنكبوتي



التصنيف هو عشى

تمرين 4-15

صنّف الكربورينات التالية تبعاً لنوع البناء:



العديد من مشتقات البوران تحتوي على ذرات أخرى من المجموعة الرئيسية (توصف بالذرات غير المتجانسة) وهي أيضاً معروفة. ويمكن تصنيف هذه البورينات غير المتجانسة أساساً بتبديل الذرة غير المتجانسة إلى مجموعة BH_x التي لديها العدد من إلكترونات التكافؤ نفسه، وبعد ذلك الاستمرار كما في الأمثلة السابقة. فإن الإحالات لبعض الذرات غير المتجانسة الأكثر شيوعاً هي:

للتبديل بـ	الذرة غير المتجانسة
BH	C, Si, Ge, Sn
BH ₂	N, P, As
BH ₃	S, Se

أمثلة:

صنف البورينات غير المتجانسة التالية تبعاً لنوع البناء:

SB₉H₁₁

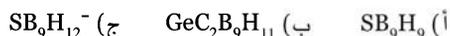
التصنيف هو عشى

CPB₁₀H₁₁

التصنيف هو مغلَق

تمرين 5-15

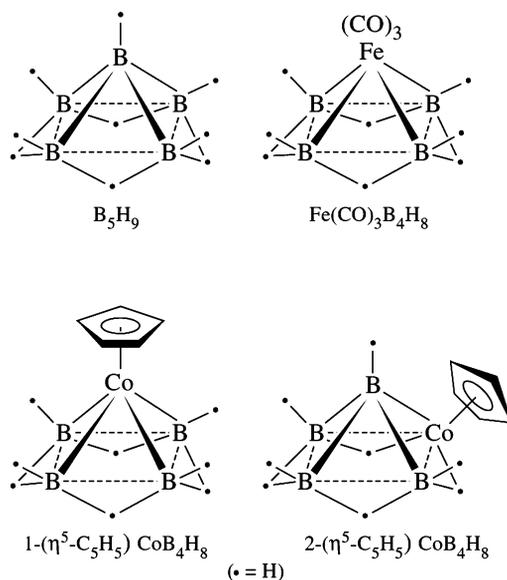
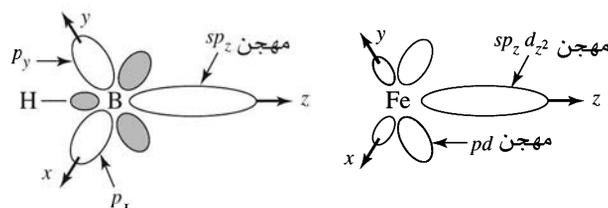
صنف البورينات التالية تبعاً لنوع البناء:



على الرغم من أنه ليس من المستغرب استخدام مجموعة قواعد عد الإلكترونات نفسها بسهولة لوصف مثل تلك المركبات المتشابهة مثل البورينات، والكربورينات بصورة مرضية. فيجب أن نمتحن إلى أي حد يمكن أن تمتد المقارنة. هل بإمكان قواعد واد (Wade's rules)، على سبيل المثال، أن تستخدم بفاعلية على مركبات تتضمن فلزات مرتبطة مع البورينات أو الكربورينات؟ هل يمكن مد القواعد إلى درجة أقصى لوصف الترابط في عناقيد متعددة الأوجه؟

3-4-15 البورينات الفلزية والكربورينات الفلزية

تعدّ مجموعة CH في الكربوران إيزولوبال مع الشظايا ذات 15- إلكترونات لثمانية الأوجه مثل $Co(CO)_3$. بشكل مشابه، BH، والذي لديه 4 إلكترونات تكافؤ، وهو إيزولوبال مع الشظايا ذات 14- إلكترونات مثل $Fe(CO)_3$ ، و $Co(\eta^5-C_5H_5)$. توجد هذه الشظايا العضو معدنية في البورينات والكربورينات التي لديها مجموعات مستبدلة، والتي فيها استبدلت الشظايا العضو معدنية بشظايا المجموعة الرئيسية الإيزولوبالية. فعلى سبيل المثال، فقد تم تحضير المشتقات العضو معدنية لـ B_5H_9 والتي تظهر في الشكل 15-16. دعمت الحسابات النظرية على مشتقات الحديد وجهة النظر التي تشير إلى أن $Fe(CO)_3$ في هذا المركب ترتبط بصورة إيزولوبالية مع ^{25}BH . في الشظيتين، تتشابه المدارات المشتركة في الترابط الهيكلي في العنقود (الشكل 15-17). المدارات المساهمة في BH ضمن الترابط


 الشكل 16-15 المشتقات العضو معدنية لـ B_3H_9 .

 الشكل 17-15 مدارات الشظايا الإيزولوبالية $Fe(CO)_3$ و BH.

الهيكلية هي sp_z المهجنة والموجهة نحو مركز متعدد الأوجه (يشابه المدارات المشاركة في ترابط تماثل A_{1g} في $B_6H_6^{2-}$ ، الشكل (12-15) ومدارات p_x ، و p_y التي لها تماس مع سطح العنقود.

إن مدارات $Fe(CO)_3$ ، sp_z المهجنة موجهة نحو المركز، ومدارات pd المهجنة تكون موجهة وعلى تماس مع سطح العنقود. وهناك العديد من البورينات الفلزية والكربورينات الفلزية. أمثلة مختارة ذات أشكال مغلق معطاة في الجدول 10-15.

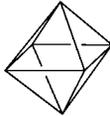
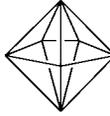
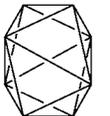
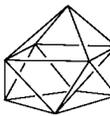
يمكن أن تتصرف أنيونات البورينات والكربورينات كليجندات نحو الفلزات بصورة تمثل تلك التي لليجندات العضوية الحلقية. على سبيل المثال، تمتلك كربورينات عشى ذات الصيغة $C_2B_9H_{11}^{2-}$ فصوص مدار p موجه نحو الجانب «المفقود» لـ ذي العشرين وجهاً (تذكر أن شكل عشى يعود على الشكل مغلق، في هذه الحالة ذو الأوجه العشرين بـ 12 رأساً، ورأس مفقود) يمكن مقارنة هذا الترتيب لمدارات p مع مدارات p لحلقة سايكلوبنتاديين، كما يظهر في الشكل 15-18.

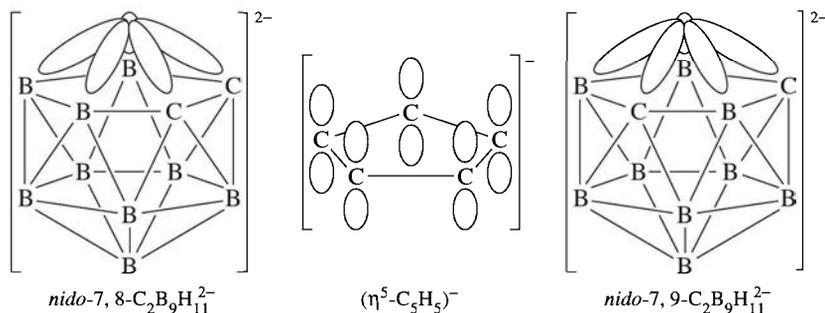
على الرغم من أن المقارنة بين هذه الليجندات غير أكيدة، فإن التشابه كافٍ بأن $C_2B_9H_{11}^{2-}$ يمكن أن يرتبط مع الحديد ليعطي كربوريناً مشابهاً للفروسين، $[Fe(\eta^5-C_2B_9H_{11})_2]^{2-}$. وتم أيضاً تحضير مركب (ساندويش) ذي ليجندات مختلفة يحتوي على كربورين- واحد، وليجاندا سايكلوبنتاديين واحدة، $[Fe(\eta^5-C_2B_9H_{11})(\eta^5-C_5H_5)]$ (الشكل 15-19)²⁶ هناك أيضاً العديد من الأمثلة الأخرى المعروفة من البورينات والكربورينات ليجندات مع الفلزات الانتقالية²⁷.

²⁶M.F.Hawthorne, D.C. Young, and P.A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 1818.

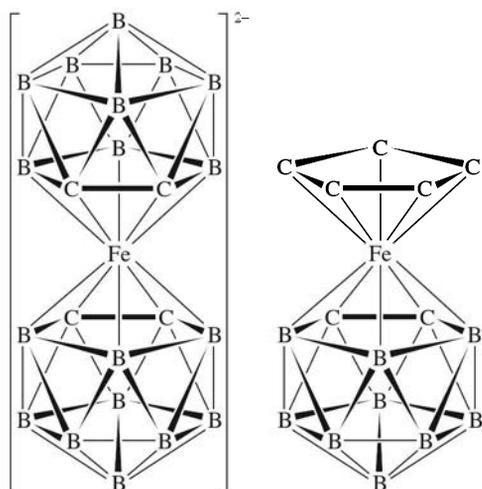
²⁷K. P. Callahan and M. F. Hawthorne, *Adv. Organomet. Chem.*, 1976, 14, 145.

الجدول 10-15
البورينات الفلزية، والكربورينات الفلزية ذات أشكال مغلقة

الأمثلة	الشكل	عدد الذرات في الهيكل
$C_2B_3H_5Fe(CO)_3$ $B_4H_6(CoCp)_2$		ثمانى الأوجه 6
$C_2B_3H_5(CoCp)_2$ $C_2B_4H_6Ni(PPh_3)_2$		هرمي خماسى القاعدة لهرمين مشتركى بقاعدة واحدة 7
$C_2B_4H_4[(CH_3)_2Sn]CoCp$		شكل له 12 جانباً 8
$C_2B_5H_7(CoCp)_2$ $C_2B_6H_8Pt(PMe_3)_2$		مركب داخل منشور مقلوب القاعدة 9
$CB_7H_8(CoCp)(NiCp)$ $[B_9H_9NiCp]^-$		مربعان داخل منشور مقلوب القاعدة 10
$C_2B_8H_{10}IrH(PPh_3)_2$ $[CB_9H_{10}CoCp]^-$		ثمانى الأوجه 11
$C_2B_9H_{11}Ru(CO)_3$ $C_2B_7H_9(CoCp)_3$		شكل له 20 جانباً 12



الشكل 18-15 مقارنة بين $C_2B_9H_{11}^{2-}$ و $C_5H_5^-$. (مأخوذ بإذن من: N.N. Greenwood and A. Earnshaw, chemistry of the Elements, Pergamon press, Oxford, 1984, p. 210. © 1984 (Pergamon Press PLC.



الشكل 15-19 كبريتين مشابه للفروسين.

(مأخوذ بإذن من:

N.N. Greenwood and A. Earnshaw, chemistry of the Elements, Pergamon press, Oxford, 1984, p. 211-212. © (1984 Pergamon Press PLC.

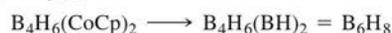
يمكن تصنيف البورينات الفلزية والكربورينات الفلزية بنائياً باستخدام طريقة مشابهة للطريقة التي تم وصفها سابقاً للبورينات ومشتقاتها من المجموعة الرئيسية. لتصنيف مشتقات البوران مع الشظايا المحتوية على فلزات انتقالية، من المفيد أن يتم تقدير عدد الإلكترونات التي تحتاج إليها الشظية المحتوية على الفلزات لتحقيق قاعدة 18- إلكترونات.

يمكن اعتبار هذه الشظية مكافئة لشظية BH التي تحتاج إلى العدد نفسه من الإلكترونات لتحقيق قاعدة الثمانية، والتي هي أقل من الثمانية بأربعة إلكترونات. يظهر هنا أمثلة على شظايا عضو معدنية، وشظايا BH_x المتطابقة معها:

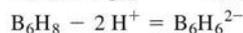
إلكترونات التكافؤ في الشظية العضو معدنية	مثال	(حلت مكان)
13	Mn(CO) ₅	B
14	CoCp	BH
15	Co(CO) ₃	BH ₂
16	Fe(CO) ₄	BH ₃

أمثلة :

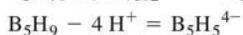
صنف البورينات الفلزية التالية تبعاً لنوع البناء:



نوع التصنيف مغلق



نوع التصنيف عشى



تمرين 15-6

صنف البورينات الفلزية التالية تبعاً لنوع البناء:



15-4-4 عناقيد الكربونيل

ظهر في الفصل 13 العديد من تركيبات عناقيد الكربونيل. ولدى العديد من عناقيد الكربونيل تركيبات مشابهة للبورينات، لذلك من الممتع تقدير إلى أي مدى يمكن أيضاً تطبيق النموذج الذي استخدم لوصف الترابط في البورينات على الترابط في عناقيد الكربونيل والعناقيد الأخرى.

استناداً إلى قاعدة واد (Wade)، يمكن أن تستخدم إلكترونات التكافؤ في العنقود للترابط الهيكلي، أو ترابط فلز - ليجاند²⁸.

عدد إلكترونات التكافؤ الكلي في العنقود = عدد الإلكترونات المشتركة في الترابط الهيكلي + عدد الإلكترونات المشاركة في ترابط ليجاند - فلز

كما رأينا سابقاً، فإن عدد الإلكترونات المشتركة في الترابط الهيكلي في البورينات مرتبط بتصنيف التراكيب كونها: مغلق، عشى، عنكبوتي، هاييو أو كلادو.

إعادة ترتيب هذه المعادلة يعطي:

عدد الإلكترونات المشتركة في الترابط الهيكلي = عدد الإلكترونات التكافؤ الكلي في العنقود - عدد الإلكترونات المشتركة في ترابط ليجاند - فلز

للبوران، زوج إلكترونات، أحدهما يعود إلى رابطة بورون - هيدروجين واحدة على كل بورون. تعدّ أزواج إلكترونات التكافؤ المتبقية أزواج ترابط هيكلية²⁹. وبالنسبة لمعد كربونيل الفلز الانتقالي، من ناحية أخرى فقد اقترح واد (Wade) أن تشترك 6 أزواج إلكترونات لكل فلز سواء في ترابط الفلز- كربونيل (للكربونيل كله على الفلز) أو دون ترابط. وبالتالي فإنها غير متوافرة للمشاركة في الترابط الهيكلي. يمتلك عنقود فلز- كربونيل 5 أزواج إلكترونات أخرى لكل ذرة هيكلية، أو 10 إلكترونات إضافية، مقارنة مع البوران المشابه. وسيحتاج كربونيل الفلز المشابه إلى مغلق $B_6H_6^{2-}$ ، والذي لديه 26 إلكترون تكافؤ، إلى 86 إلكترون تكافؤ ليأخذ تركيب مغلق.

العنقود ذو 86- إلكترون الذي يحقق هذا المتطلب هو $Co_6(CO)_{16}$ الذي له هيكل ثماني الأوجه مشابه لـ $B_6H_6^{2-}$. وكما في حالة البورينات، فإن تركيبات عشى تعود إلى متشكلات مغلق التي منها رأس واحد فارغ، و تركيبات عنكبوتي التي ينقصها رأسان، وهكذا.

كطريقة أسهل لمقارنة عدد الإلكترونات في البورينات وعناقيد الفلزات الانتقالية هي الأخذ بعين الاعتبار الأرقام المختلفة لمدارات التكافؤ الموجودة للذرات الهيكلية. الفلزات الانتقالية بتسعة مدارات (واحد s ثلاثة p، وخمسة مدارات d) أي أن لديها خمسة مدارات إضافية موجودة للترابط بالمقارنة مع البورون، والذي لديه أربعة مدارات تكافؤ فقط، تعطي هذه المدارات الخمسة الإضافية، عندما تمتلئ نتيجة الترابط خلال الهيكل مع الليجندات المحيطة، زيادة تساوي 10 إلكترونات لكل ذرة هيكلية. تبعاً لذلك، وكقاعدة مفيدة تزداد الإلكترونات المطلوبة للعنقود بـ 10 لكل ذرة هيكلية عند استبدال البورون بذرة الفلز الانتقالي. في المثال المذكور سابقاً تم استبدال ستة بورينات في مغلق $B_6H_6^{2-}$ بستة كوبالت، وسوف يؤدي هذا بالتالي إلى زيادة العدد الإلكتروني من 26 إلى 86 لعنقود مغلق كوبالت المقارن $Co_6(CO)_{16}$ ، عنقود ذو 86- إلكترون، وهذا يحقق المطلوب.

أعداد إلكترونات التكافؤ للعديد من التصنيفات التركيبية لعناقيد المجموعة الرئيسية. والفلزات الانتقالية ملخصة في الجدول 11-15.³⁰ في هذا الجدول تعود n إلى عدد الذرات الهيكلية.

الجدول 11-15 العدد الإلكتروني في عناقيد المجموعة الرئيسية والفلزات الانتقالية

نوع التركيب	عنقود مجموعة رئيسية	عنقود فلز انتقالي
مغلق	4n+2	14n+2
عشى	4n+4	14n+4
عنكبوتي	4n+6	14n+6
هاييو	4n+8	14n+8

²⁸ K.Wade, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1980, 18, 1.

²⁹For structures involving bridging hydrogen atoms, the bridging hydrogens are considered to be involved in framework bonding.

³⁰D.M.P. Mingos, Acc. Chem. Res., 1984, 17, 311.

الجدول 12-15

بورينات مغلقة، وعشى، وعنكبوتي، وعضائيد الفلزات الانتقالية

إلكترونات التكافؤ (عنقود الفلز الانتقالي)				إلكترونات التكافؤ (بورينات)				الروؤس في متعدد أزواج الإلكترونات		
مثال	أراخنو	عشى	مغلق	مثال	أراخنو	عشى	مغلق	الهيكلي	الأوجه الأصلي	الذرات في العنقود
			58				18	5	4	4
Co ₄ (CO) ₁₂		60		B ₄ H ₇ ⁻		20		6	5	
[Fe ₄ C(CO) ₁₂] ²⁻	62			B ₄ H ₁₀	22			7	6	
Os ₅ (CO) ₁₆			72	C ₂ B ₃ H ₅			22	6	5	5
Os ₅ C(CO) ₁₅		74		B ₅ H ₉		24		7	6	
[Ni ₅ (CO) ₁₂] ²⁻	76			B ₅ H ₁₁	26			8	7	
Co ₆ (CO) ₁₆			86	B ₆ H ₆ ²⁻			26	7	6	6
Os ₆ (CO) ₁₇ [P(OMe) ₃] ₃		88		B ₆ H ₁₀		28		8	7	
	90			B ₆ H ₁₂	30			9	8	

أمثلة على بورينات مغلقة، وعشى، وعنكبوتي، وعضائيد الفلزات الانتقالية المذكورة في الجدول 12-15. ومن ضمن الفلزات الأكثر شيوعاً عضائيد الفلزات الانتقالية التي تحتوي أساساً سبعة أزواج فلز - فلز هيكلية رابطة، يوضح الجدول 13-15، والشكل 15-20 أمثلة على التنوع التركيبي لهذه العضائيد.

إن توقع تركيب معقدات كربونيلات الفلزات الانتقالية باستخدام قواعد واد (Wade) هو بالعادة صحيح، ولكن ليس بشكل دائم. على سبيل المثال، العضائيد M₄(CO)₁₂ (M= Co, Rh, Ir) لديها 60 إلكترون تكافؤ، ويتوقع أن تكون معقدات عشى (إلكترونات التكافؤ 4 + 14n). يمكن أن يكون تركيب عشى ثنائي الهرم مثلث (التركيب

الجدول 13-15

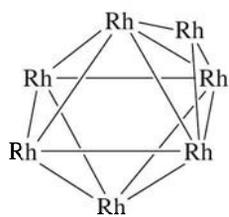
العضائيد المحتوية أساساً سبعة أزواج فلز- فلز هيكلية رابطة

الأمثلة	الشكل	نوع العنقود	عدد الذرات الهيكلية
[Rh ₇ (CO) ₁₆] ³⁻	ثمانية الأوجه ذو الرأس.	أغلق ذو الرأس	7
Os ₇ (CO) ₂₁			
Rh ₆ (CO) ₁₆	ثمانية الأوجه	مغلق	6
Ru ₆ C(CO) ₁₇			
H ₂ Os ₆ (CO) ₁₈	هرم رباعي ذو رأس.	أعشى ذو الرأس	6
Ru ₅ C(CO) ₁₅	هرم رباعي	عشى	5
[Fe ₄ (CO) ₁₃ H] ⁻	فراشة	عنكبوتي	4

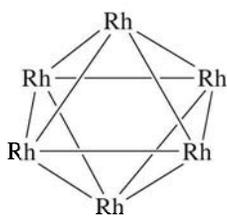
المصدر: K. Wade, "Some Bonding Considerations," in B.F.G. Johnson, de, Transition Metal Clusters, John Wiley & Sons, 1980, p. 232.

ملاحظة: أ لدى عنقود مغلق ذي الرأس عدد إلكترونات تكافؤ يساوي B_nH_n المتعادل. عنقود عشى ذو الرأس لديه عدد الإلكترونات نفسها التي لعنقود مغلق. هذا المعقد له عدد إلكتروني يطابق تركيب عشى، ولكنه يأخذ شكل الفراشة المتوقع ل عنكبوتي. هذا من العديد من الأمثلة التي فيها بناء عنقود الفلز غير متنبأ به بدقة بواسطة واد (Wade). تم مناقشة حدود قواعد واد في:

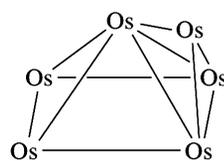
R.N. Grims. "Metallacarboranes and Metallaboranes," in G. Wilkinson, F.G.A. Stone, and W. Abel, eds., Comprehensive Organometallic Chemistry, vol.1, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1982, P. 473.



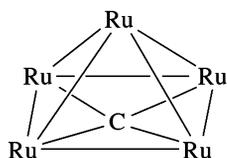
$[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$
ثماني الأوجه ذو الرأس



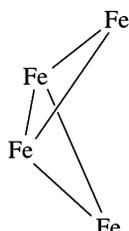
$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$
ثماني الأوجه



$\text{H}_2\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$
هرم رباعي ذو رأس



$\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$
هرم رباعي



$[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}\text{H}]^-$
فراشة

الشكل 20-15 مراكز الفلز للعناقيد المحتوية على سبعة أزواج رابطة هيكلية.

الأصلي) بموضع واحد فارغ. ومع ذلك فقد أظهرت دراسات علم تحليل الفلزات بواسطة X-ray أن هذه المعقدات تملك مركزاً فلزياً رباعي الأوجه.

يمكن أيضاً تصنيف عناقيد عناصر المجموعة الرئيسية الأيونية بواسطة نموذج مشابه لذلك الذي تم استخدامه للعناقيد الأخرى. العديد من أمثال هذه العناقيد معروف³¹، وهي في بعض الأحيان تدعى أيونات زينتل (Zintl ions). ويظهر الشكل 21-15 أمثلة على ذلك.

أمثلة

صنف عناقيد المجموعة الرئيسية التالية:

أ- Pb_5^{2-} : عدد إلكترونات التكافؤ الكلي 22 (متضمناً 4 إلكترونات تكافؤ لكل Pb، بالإضافة إلى إلكترونين للشحنة). لأن $n = 5$ ، فإن العد الإلكتروني الكلي = $4n + 2$ ، التصنيف هو مغلق (انظر الجدول 11-15).

ب- Sn_9^{4-} : عدد إلكترونات التكافؤ الكلي = $40 = 9 \times 4$ ، عدد الإلكترونات = $4n + 4$ ، التصنيف هو عشى. البناء كما يظهر في الشكل 21-15 لديه رأس مفقود.

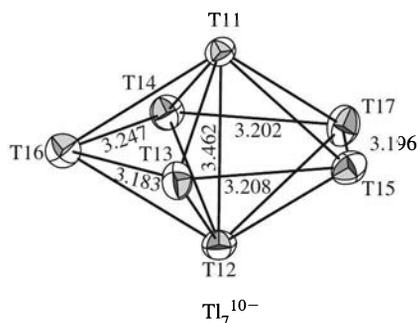
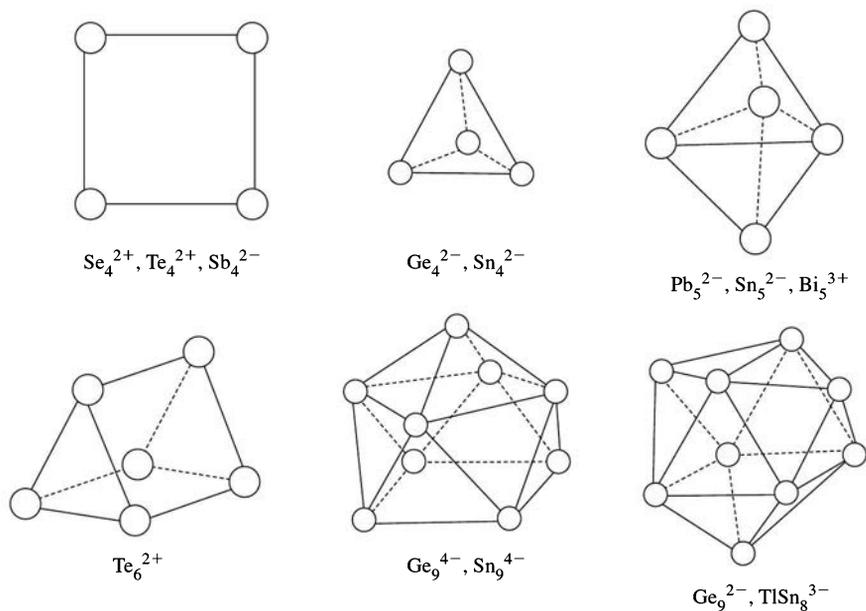
ج- Sb_4^{2-} : عدد إلكترونات التكافؤ = $22 = 4n + 6$. التصنيف هو عنكبوتي. البناء الرباعي لهذا الأيون (الشكل 21-15) يعود إلى متعدد أوجه ذي رأسين مفقودين.

تمارين 7-15

صنف عناقيد المجموعة الرئيسية التالية:

أ) Ge_9^{2-}

ب) Bi_5^{3+}



الشكل 21-15 عناقيد أيونية لعناصر المجموعة الرئيسية (أيونات زينتل). (نموذج Tl_7^{10-} تم إعادة الطباعة بإذن من: S. Kaskel and J.D. Corbett, Inorg. Chem. 2000, 39, 778. © American Chemical society.)

مؤخرًا تم وصف امتداد لقواعد واد لعدد الإلكترونات في البورينات، والبورينات غير المتجانسة، والبورينات الفلزية، والعناقيد الأخرى، وحتى الميتالوسينات³². هذا النموذج يدعى قاعدة *mno*، وتنص على أنه حتى يكون التركيب العنقودي المغلق مستقرًا، يجب أن يكون $m + n + o$ زوج إلكترونات هيكليًا، وفيه:

$$m = \text{عدد متعدد الأوجه (مرتبط) المكثف}$$

$$n = \text{العدد الكلي للرؤوس}$$

$$o = \text{عدد جسور الذرة المنفردة بين متعددي أوجه اثنين}$$

يجب أن يضاف الرمز الرابع، *p*، للتركيب ذات الرؤوس المفقودة:

$$p = \text{عدد الرؤوس المفقودة (مثال: } p=1 \text{ للعشى، } p=2 \text{ لـ عنكبوتي)}$$

تم تطوير هذا النموذج على الخصوص للتطبيق على بنائات ثماني الأوجه الكبيرة، عناقيد تتضمن متعدد أوجه ليجاند، والعديد من الأمثلة التي تم وصفها بالتفصيل³³.

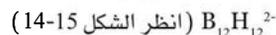
³²E. D. Jemmis, M. M. Balakrishnarajan, and P. D. Pancharatna, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 4313.

³³E. D. Jemmis, M. M. Balakrishnarajan, and P. D. Pancharatna, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 93

أفضل توضيح لهذا النموذج من خلال بعض الأمثلة.

أمثلة:

حدد عدد أزواج الإلكترونات الهيكلية المتوقع بواسطة قاعدة منو (mno) لما يلي:



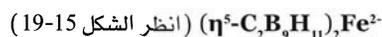
m : يتكون هذا البناء من متعدد أوجه منفرد $m = 1$

n : كل ذرة بورون في متعدد الأوجه هي رأس $n = 12$

o : لا يوجد جسور بين متعددة الأوجه $o = 0$

p : البناء هو مغلق. وبالتالي $p = 0$

13 زوج إلكترونات $m + n + o =$



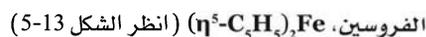
m : لدى هذا البناء اثنتان من متعددة الوجه ليجاند $m=2$

n : الكربون كله، والبورون، و Fe هي رؤوس $n = 23$

o : تخدم ذرة الـ Fe لربط متعددات الأوجه $o = 1$

p : البناء هو مغلق. وبالتالي $p = 0$

26 زوج إلكترونات $m + n + o =$



m : يمكن أن ينظر للبناء على أنه متعدد أوجه ليجاند $m = 2$

(ثنائي الهرم خماسي)

n : كل ذرة في البناء هي رأس $n = 11$

o : تجسر ذرة Fe بين متعددة الأوجه $o = 1$

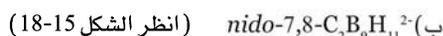
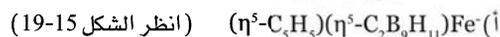
p : البناء ليس مغلق. يمكن أن ينظر للجزء الأعلى أو الأسفل على أنه ثنائي الهرم خماسي ينقصه رأس واحد، التصنيف هو عشى.

$p = 2$ (وجه واحد مفتوح لكل متعدد أوجه)

16 زوجًا إلكترونيًا $m + n + o + p =$

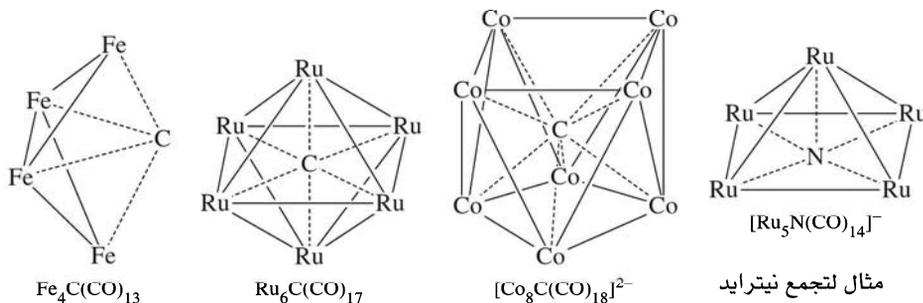
تمرين 8-15

حدد عدد أزواج الإلكترونات الهيكلية المتوقعة من خلال قاعدة منو (mno) لما يلي:

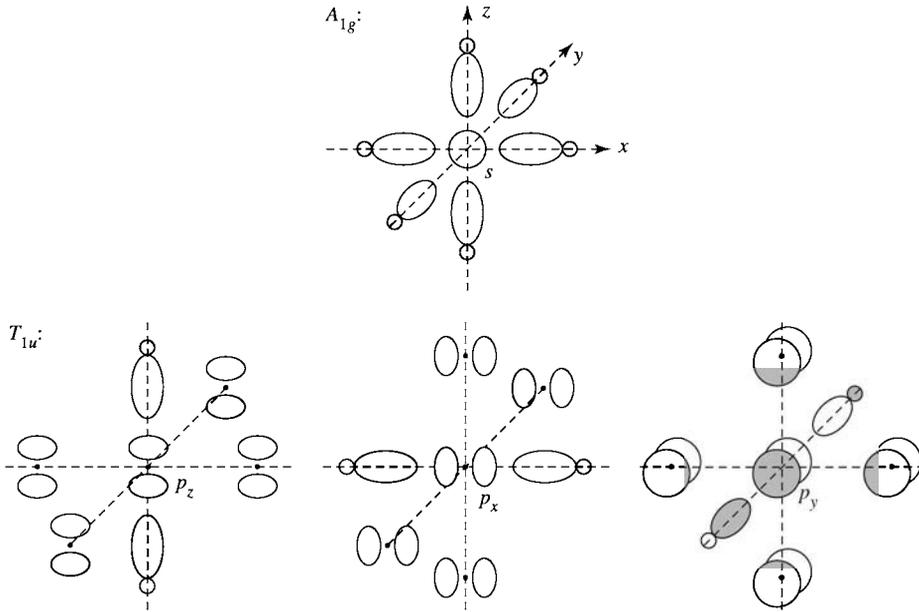


5-4-15 عناقيد الكربيد

تم تحضير العديد من المركبات - بالصدفة غالبًا - وفيها تم جزئيًا أو كليًا (تحوصل) ذرة أو أكثر ضمن عناقيد الفلز. وكانت العناقيد الأكثر شيوعًا من هذه الحالات عناقيد الكربيد. وفيها يمتلك الكربون عددًا تناسقيًا ومتشكلات غير موجودة في التراكيب العضوية الكلاسيكية. أمثلة على هذه المتشكلات التناسقية غير العادية تظهر في الشكل 15-22.



الشكل 15-22 عناقيد الكربيد، تم حذف ليجندات Co للتوضيح.



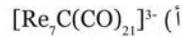
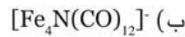
الشكل 15-23 التأثيرات الترابطية بين الكربون المركزي وثمانية الأوجه Ru₆.

تساهم الذرات المغلفة في إلكترونات التكافؤ التي لديها في العدد الكلي للإلكترونات. على سبيل المثال، يساهم الكربون بإلكتروناته التكافؤية الأربعة في Ru₆C(CO)₁₇ ليعطي 86 إلكترونًا كليًا، منسجمًا مع العدد الإلكتروني للكلوزو (الجدول 15-12).

كيف يمكن للكربون تكوين روابط مع أكثر من أربع ذرات فلز انتقالي محيطة بوجود أربعة مدارات تكافؤ فقط؟ لدى مدار 2s في الكربون تماثل A_{1g}، أما مدارات 2p فلها تماثل T_{1u} في المجموعة O_h. ولدى مركز ثماني الأوجه Ru₆ مدارات ترابط هيكلية من التماثل نفسه في B₆H₆²⁻ الذي تم وصفه سابقًا في هذا الفصل (انظر الشكل 15-12): مجموعة مدارات A_{1g} موجهة مركزيًا، ومجموعتان من المدارات موجهة تماسيًا لمركز تماثل T_{1u}، و T_{2g}. لذلك هناك طريقتان يكون فيهما تطابق التماثل صحيحًا للتأثيرات بين الكربون ومركز Ru₆، تأثر A_{1g} و T_{1u} يظهر في الشكل 15-23 (تساهم مدارات T_{2g} في ترابط تكوين أربعة مدارات C-Ru ترابطية، مشغولة بأزواج الإلكترونات في العنقود، وأربعة مدارات نابذ للارتباط غير ممتلئة³⁴).

تمرين 15-9

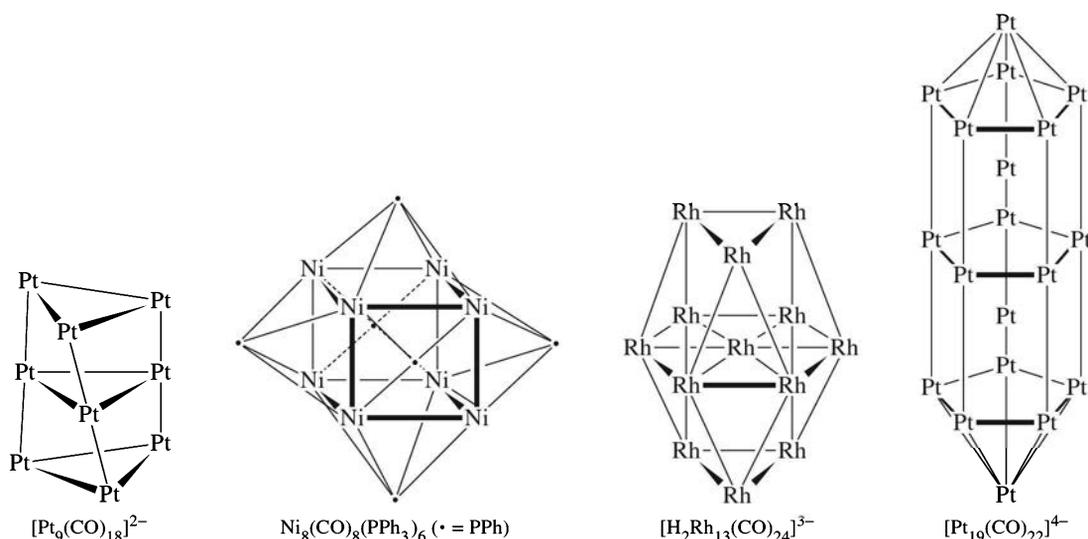
صنف العناقيد التالية تبعًا لنوع البناء:



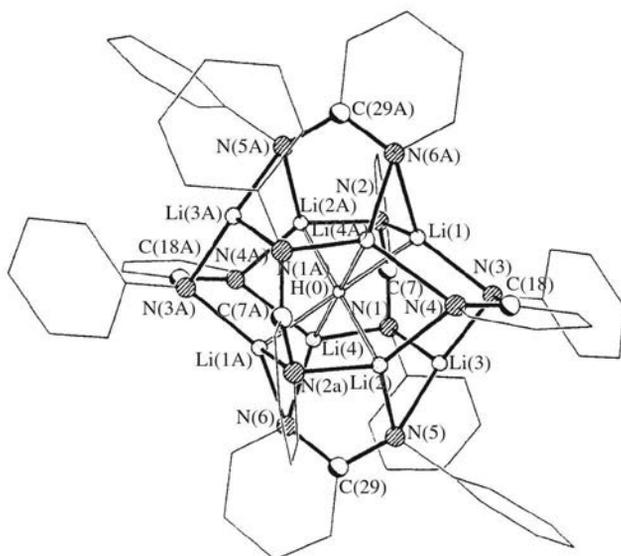
15-4-6 تعقيبات إضافية على العناقيد

كما رأينا، يمكن أن تتضمن عناقيد الفلزات الانتقالية متشكلات متعددة كثيرة، و يمكن أن تتضمن كذلك روابط فلز - فلز من رتب تصل إلى 4. قد تتضمن العناقيد أيضًا متعددات أوجه أكبر كثيرًا، مما ظهر في هذا

³⁴G.A. Olah, G. K. S. Prakash, R. E. Williams, L. D. Field, and K. Wade, *Hypercarbon Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1987, pp. 123-133.



الشكل 15-24 أمثلة على عناقيد كبيرة، تم حذف ليجندات CO، وهيدريد لإظهار ترابط فلز - فلز بشكل أكثر وضوحًا.



الشكل 15-25 أيون هيدريد في قفص من ثمانية أيونات ليشيوم (نشر باذن من D. R. Armstrong, W. Clegg, R. P. Davies, S. T. Liddle, D. J. Linton, P. R. Raithby, R. Snaith, and A. E. H. Wheatley, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1999, 38, 3367. © 1999, Wiley-VCH and A. E. H. Wheatley.)

الفصل، متعددات أوجه ليجاند من خلال الرؤوس، الحواف، أو الأوجه، وترتيبات ثلاثية الإبعاد ممتدة. أمثلة على هذه الأنواع من العناقيد معطاة في الشكل 15-24. ولقد تم نشر مثال على عنقود ذي مركز هناك هيدريدي، وفيه أيون الهيدريد ضمن قفص من ثمانية أيونات ليشيوم (الشكل 15-25).

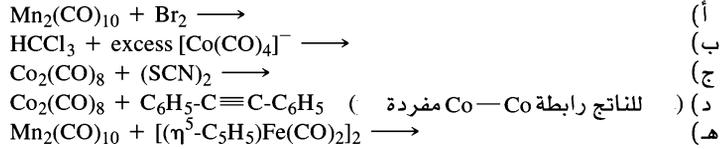
أفضل المراجع على التماثلات بين الكيمياء العضو معدنية، وكيمياء المجموعة الرئيسية محاضرة نوبل لـ رولد هوفمان (Roald Hoffmann) يكتب المرجع هنا من الكتاب والذي يصف بالتفصيل التماثل الإيزولوبالي.

بحث علمي آخر هو: John Ellis's "The Teaching of Wade, K. Wade, *Electron Deficient Compounds*, Thomas Nelson, New York, 1971, يزدود وصف تفصيلي عن الترابط في البورينات والمركبات المثلية. تم نشر مراجعة علمية بشكل مكثف عن الكربورينات الفلزية:- يكتب المرجع بالكتاب مواضيع تتعلق بالروابط المتعددة بين ذرات الفلز تم مناقشتها بالتفصيل في

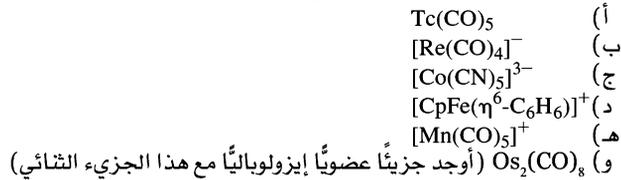
يكتب المرجع من الكتاب F. A. Cotton بحثان آخران في Chemical and Engineering News ينصح بهما عن مناقشات إضافية عن تطبيقات كيمياء العناقيد: يكتب المرجع من الكتاب E. L. Muetterterties,

المسائل

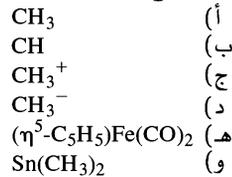
1-15 توقع النواتج التالية:



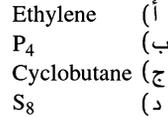
2-15 أوجد شظايا عضوية إيزولوبال مع:



3-15 اقترح شظيتين عضويتين فلزيتين لم تذكر في هذا الفصل وتكوّنان إيزولوبالاً مع:



4-15 اقترح جزيئاً عضوياً إيزولوبالياً مع كل مما يلي:



5-15 تفاعلت الهيدريدات مثل $NaBH_4$ و $LiAlH_4$ مع المعقدات $[(C_5H_5)Fe(CO)_3]^+$ و $[(C_5Me_5)Fe(C_6H_6)]^+$

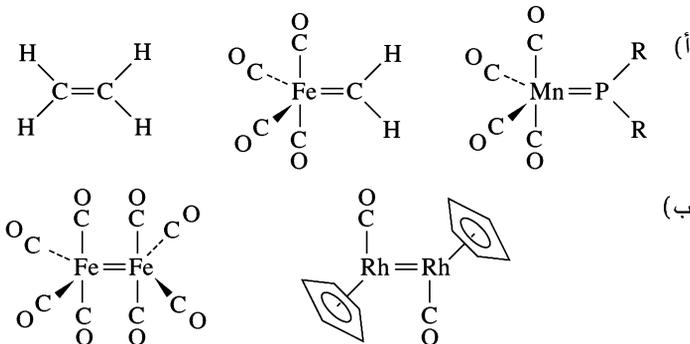
و $[(C_5H_5)Fe(CO)_2(PPh_3)]^+$ (المرجع: P. Michaud, C. Lapinte and D. Astruc, Ann. N.Y. Acad. Sci., 1983, 415, 97)

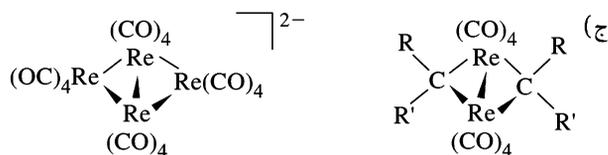
(أ) بيّن أن هذه المعقدات إيزولوبالية.

(ب) توقع نواتج تفاعلات هذه المعقدات مع الهيدريدات.

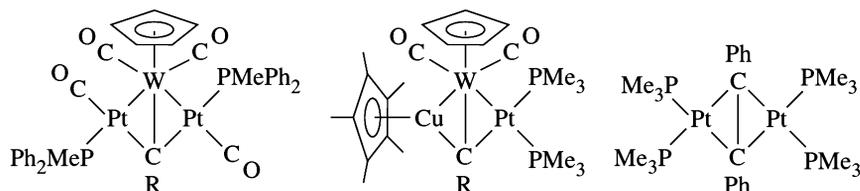
6-15 وصف هوفمان الجزيئات التالية بأنها مكونة من شظايا إيزولوبالية. جزيء الجزيئات إلى شظايا، وبيّن أن

الشظايا إيزولوبالية.





7-15 برهن أن المركبات التالية مكونة من شظايا إيزولوبالية:



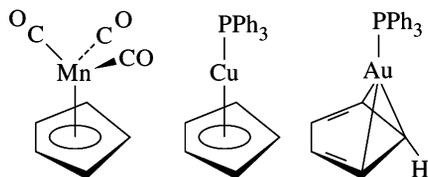
المرجع: G, A, Carriedo, J, A, K, Howard, and F, G, A, Stone, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 250, C28.

8-15 أظهرت الحسابات المنشورة عن الشظايا $\text{Mn}(\text{CO})_3$, $\text{Mn}(\text{CO})_5$, $\text{Cu}(\text{PH}_3)_3$, $\text{Au}(\text{PH}_3)_3$ أن طاقة مداراتها

المهجنة مفردة الامتلاء هي بالترتيب $\text{Mn}(\text{CO})_5 > \text{Mn}(\text{CO})_3 > \text{Cu}(\text{PH}_3)_3 > \text{Au}(\text{PH}_3)_3$

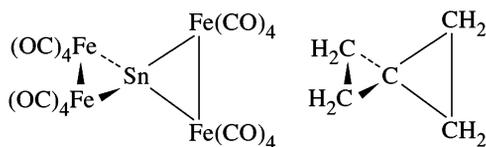
(أ) في المركب $\text{Au}(\text{PH}_3)_3 - \text{Mn}(\text{CO})_5$ ، هل تتوقع أن الإلكترونات في رابطة $\text{Mn} - \text{Au}$ ستكون موجبة قطبيًا نحو Mn أم Au؟ لماذا؟ [ملحوظة للمساعدة: خطط نموذجًا لمستوى الطاقة للمدار الجزيئي المتكون بين Au و Mn].

(ب) ترتبط الشظوية $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3$ مع C_5H_5 بأسلوب مشابه للشظوية الإيزولوبالية $\text{Mn}(\text{CO})_3$. ومع ذلك فإن شكل المعقد المماثل $\text{Au}(\text{PPh}_3)_3$ يختلف كليًا:



اقترح تفسيرًا. (المرجع: D. G. Evans and D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 232, 171).

9-15 (أ) يمكن لذرة القصدير أن تجسر مجموعتين $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ بشكل مشابه لشكل سبيروبتان. بين أن هذين الجزيئين يتكونان من شظايا إيزولوبالية.



(ب) يمكن للقصدير أيضًا أن يجسر بين شظيتين من $\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$. يمتلك المركب المتكون $\text{Mn} - \text{Sn} - \text{Mn}$ مرتبة خطأ. فسّر هذا الترتيب الخطي. (ملحوظة للمساعدة: أوجد هيدروكربونًا يكون إيزولوبالًا مع هذا المركب).

(المرجع: W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Inr. Ed.*, **1986**, 25, 56).

10-15 الشظوية AuPPh_3 هي إيزولوبالية مع ذرة الهيدروجين. بالإضافة إلى ذلك، يمكن تحضير المشيلات غير المستقرة للأيونات CH_5^+ , CH_6^{2+} و CH_7^{3+} باستخدام AuPPh_3 بدلًا من H. توقع تراكيب AuPPh_3 المثيلة لهذه الأيونات، واقترح سببًا لثباتها. (ملحوظة للمساعدة: انظر G.A. Olah and G. Resul, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 25, 56 والمراجع المذكورة فيه).

11-15 يمكن أن تكون الوحدة C_2 جسورًا بين الفلزات الانتقالية. على سبيل المثال، تم ظهور تقرير عن $(CO)_5$

P. Balanzoni, N. Re, A. Sgamellotti, and C. Floriani, J. *Mn*(μ_2 - C_2) $Mn(CO)_5$ المرجع: (Chem. Soc., Dalton Trans., 1997, 4773).

(أ) بين كيف يمكن لشظيتي $Mn(CO)_5$ التآثر بصورة σ مع ليجاند C_2 مجسرة.

(ب) بين كيف يمكن للتآثرات π أن تحدث بين شظايا C_2 و $Mn(CO)_5$ ، باستخدام مدارات غير مشاركة في تأثيرات σ .
(ج) قارن نتائجك مع النتائج المنشورة في الأدبيات العلمية.

12-15 يحتوي المعقد $Mo_2(NMe_2)_6$ (ميثيل $Me =$) رابطة فلز - فلز ثلاثية. هل تتوقع أن يكون هذا الجزيء على الأغلب ذا هيئة منسكفة أم غير منسكفة؟ فسر.

13-15 في $[Re_2Cl_8]^{2-}$ تتأثر مدارات $d_{x^2-y^2}$ للرهنينوم بقوة مع الليجندات. ارسم مدارات المجموعة الأربعة لليجندات الكلوريد لوحدة واحدة من $ReCl_4$ في هذا الأيون. (افترض مدار σ مانحًا واحدًا لكل Cl). عرّف مجموعة المدارات ذات التماثل المناسب للتآثر مع مدارات $d_{x^2-y^2}$

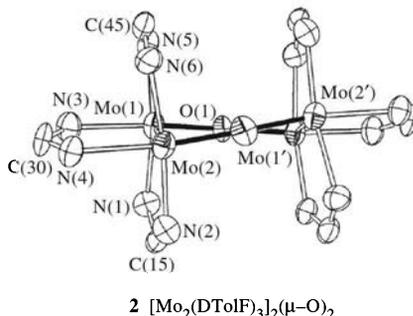
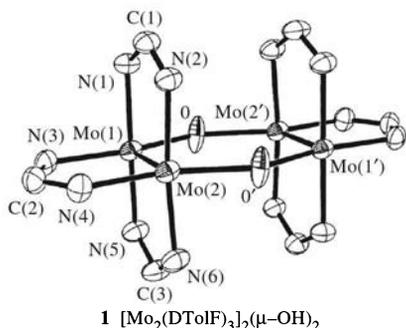
14-15 في الرهنينوم. $[Tc_2Cl_8]^{2-}$ له رتبة رابطة أكثر من $[Tc_2Cl_8]^{2-}$. ومع ذلك، فإن مسافة الرابطة $Tc - Tc$

في $[Tc_2Cl_8]^{2-}$ أطول. فسر ذلك. (ملحوظة للمساعدة: F. A. Cotton, Chem. Soc. Rev., 1983, 122, 35, or F. A. Cotton and R. A. Walton, Multiple Bonds Between Metal Atoms, Clarendon Press, Oxford, 1993, pp. 122-123).

15-15 يمكن أن تكون رتب الروابط المتعارفة مضللة أحيانًا. على سبيل المثال، $[Re_2Cl_8]^{2-}$ ، والذي فيه رتبة رابطة فلز - فلز 3.0، لها رابطة $Re-Re$ أطول (270.4 pm) من الرابطة في $[Re_2Cl_9]^{2-}$ (247.3 pm) والتي لها رابطة 2.5.

علل قصر الرابطة في $[Re_2Cl_9]^{2-}$. (ملحوظة للمساعدة: G. A. Heath, J. E. McGrady, R. G. Raptis, and A. C. Willis, Inorg. Chem., 1996, 35, 6838).

16-15 لدى مركبات الموليبدنوم $[Mo_2(DToIF)_3]_2(\mu-OH)_2$, **1**, and $[Mo_2(DToIF)_3]_2(\mu-O)_2$ متشابه، يظهر في الأسفل ($[p\text{-tolyl}NC(H)N(p\text{-tolyl})]^-$) المسافة موليبدنوم-موليبدنوم **2** في (214.0pm). اقترح تفسيرًا لهذا الفرق. (تم أخذه بموافقة من I. F. A. Cotton, L. M. Daniels, Guimet, R. W. Henning, G. T. Jordan IV, C. Lin, C. A. Murillo; and A. J. Schultz, J. (Am. Chem. Soc., 1998, 120, 12531. © 1998, American Chemical Society).



تم حذف الهيدروجينات وحلقات التلوين لإظهار الترابط مع MO بشكل أوضح.

17-15 باستخدام نظام التناسق في الشكل 11-15، ل $B_6H_6^{2-}$

(أ) بين أن مدارات p_z للبورون لديها التماثل نفسه لمدارات s بشكل كامل (اقترح تمثيلًا يعتمد على مدارات p_z الستة للبورون وتمثيلًا آخر للنشيء نفسه للمدارات s الستة).

(ب) بين أن هذه التمثيلات تختصر إلى $A_{1g} + E_g + T_{1u}$.

(ج) بين أن مدارات p_x ، و p_y للبورينات تكون مدارات جزيئية ذات تماثل T_{2g} ، و T_{1u} .

18-15 أثبت وجود 8 أزواج إلكترونات رابطة هيكلية لعنقود مغلق $B_7H_7^{2-}$ الذي له تماثل D_{5h} .

19-15 صنف ما يلي إلى: مغلق، أو عشى، أو عنكبوتي:

- (أ) $C_2B_3H_7$
- (ب) B_6H_{12}
- (ج) $B_{11}H_{11}^{2-}$
- (د) $C_3B_5H_7$
- (هـ) $CB_{10}H_{13}^-$
- (و) $B_{10}H_{14}^{2-}$

20-15 صنف ما يلي إلى: مغلق، أو عشى، أو عنكبوتي:

- (أ) $SB_{10}H_{10}^{2-}$
 (ب) $NCB_{10}H_{11}$
 (ج) $SiC_2B_4H_{10}$
 (د) $As_2C_2B_7H_9$
 (هـ) $PCB_9H_{11}^-$

21-15 صنف ما يلي إلى: مغلق، أو عشى، أو عنكبوتي:

- (أ) $B_3H_8Mn(CO)_3$
 (ب) $B_4H_6(CoCp)_2$
 (ج) $C_2B_7H_{11}CoCp$
 (د) $B_5H_{10}FeCp$
 (هـ) $C_2B_9H_{11}Ru(CO)_3$

22-15 صنف ما يلي إلى: مغلق، أو عشى، أو عنكبوتي:

- (أ) Ge_9^{4-}
 (ب) $InBi_3^{2-}$
 (ج) Bi_8^{2+}

23-15 حدّد عدد أزواج الإلكترونات الهيكلية المتوقعة تبعاً لقاعدة منو (mno) لما يلي:

- (أ) $arachno-B_5H_{11}$
 (ب) $1-(\eta^5-C_5H_5)CoB_4H_{10}$ (انظر الشكل 16-15)
 (ج) $(\eta^5-C_5H_5)Fe(\eta^5-C_2B_9H_{11})$ (انظر الشكل 19-15)

24-15 تم نشر تقرير بأن الليجاند P_5^- تتصرف كمستقبل أقوى من $\eta^5-C_5H_5^-$

(أ) باستخدام نموذج مدارات المجموعة كما في الفروسين (انظر الشكل 13-27)، ارسم مدارات المجموعة الناجمة عن حلقات P_5 . ثم بين كيف يمكن لمدارات المجموعة أن تتأثر مع المدارات المناسبة على الفلز الانتقالي المركزي.

(ب) بالاعتماد على نموذجك، اقترح سبب تصرف الليجاند P_5^- كمستقبل أقوى من $\eta^5-C_5H_5^-$.

(ج) باستخدام برنامج حاسوب للتصميم الجزيئي، احسب واعرض المدارات الجزيئية لـ $[(\eta^5-P_5)_2Ti]^{2-}$.

قارن نتائجك مع النتائج المذكورة في الأدبيات العلمية لهذا المعقد. (مرجع: E. Urnezis, W. W.

Brennessel, C. J. Cramer, J. E. Ellis, and P. von Ragué Schleyer, Science, 2002,

(295, 832).

التمارين التالية تحتاج إلى استخدام برنامج حاسوب للتصميم الجزيئي:

25-15 استخدم برنامج حاسوب للتصميم الجزيئي لرسم $Os_2Cl_8^{2-}$ و $Re_2Cl_8^{2-}$ (انظر الشكل 15-8) واحسب

المدارات الجزيئية المشتركة في ترابط فلز - فلز ومن ثم اعرضها. كيف يمكن مقارنة نتائجك مع الروابط

الثلاثية والرابعة المنشورة سابقاً - على التوالي - لهذه الأيونات.

26-15 باستخدام برنامج حاسوب للتصميم الجزيئي، ارسم مغلق- $B_6H_6^{2-}$ (انظر الشكل 15-11)، واحسب

مداراته الجزيئية. عرّف واعرض ما يلي:

(أ) المدارات التي لديها تماثل A_{1g} الناتجة من ائتلاف مدارات p المهجنة الموجهة نحو مركز ثنائي الأوجه

(انظر الشكل 15-12).

(ب) ثلاثة مدارات لديها تماثل T_{1u} تتضمن تأثيرات π بين مجموعات من أربعة مدارات p للبيرون.

(ج) ثلاثة مدارات لديها تماثل T_{2g} تتضمن ائتلاف مجموعات أربعة مدارات p للبيرون ضمن المسطح نفسه.

27-15 باستخدام برنامج حاسوب للتصميم الجزيئي، ارسم نواة عنقود الكربون المركزي لـ $Ru_6C(CO)_{17}$ (انظر

الشكل 15-22) واحسب مداراته الجزيئية. عرّف واعرض ما يلي:

(أ) المدار الذي لديه تماثل A_{1g} الناتج من ائتلاف مدارات p المهجنة الموجهة نحو مركز ثنائي الأوجه مع

مدارات 2s للكربون. (انظر الشكل 15-23).

(ب) ثلاثة مدارات لديها تماثل T_{1u} المتضمنة تأثيرات π بين مجموعات أربعة مدارات p، أو d للريثينيوم مع

مدارات 2p على الكربون.

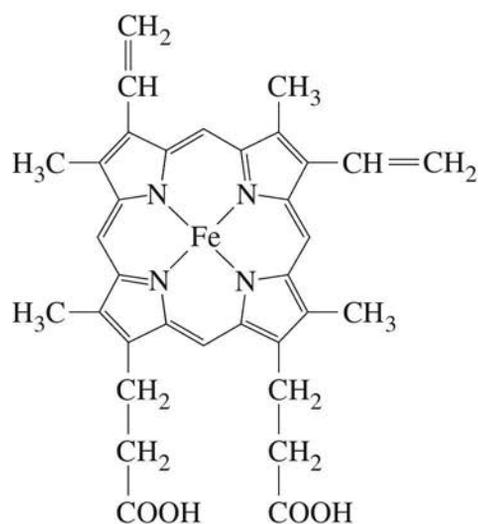
(ج) ثلاثة مدارات لديها تماثل T_{2g} متضمنة ائتلاف مجموعات أربعة مدارات p، أو d للريثينيوم ضمن المسطح

نفسه.

الفصل

16

الكيمياء الحيوية غير العضوية وكيمياء البيئة



إن العديد من المركبات غير العضوية تتسم بنشاط حيوي - فعلى سبيل المثال، يعدّ التوكسين وابتلاع الأدوية جزءاً من نشاط الجسم الطبيعي، وكذلك ما تقوم به النباتات من عمليات ضرورية. والأمثلة على ذلك كثيرة جداً، ولا يمكن احتواؤها في فصل دراسي قصير. والهدف هنا هو إيراد أمثلة معبرة عن هذه المركبات الحيوية غير العضوية ونشاطها، إضافة إلى إيراد بعض الأمثلة على التأثيرات البيئية لكل من الفلزات واللافلزات.

يعتمد العديد من التفاعلات الكيميائية الحيوية على وجود أيونات فلزات. فقد توجد هذه الأيونات في معقدات تناسقية خاصة، أو ربما تسهل التفاعلات في المحلول أو تثبطها. في الجزء الأول من هذا الفصل، سنصف بعضاً من هذه المركبات والتفاعلات، إضافة إلى الكيمياء الحيوية لـ NO، التي لديها العديد من الوظائف التي طوّرت حديثاً.

هناك العديد من الفلزات الضرورية في حياة كل من النبات والحيوان، ومع ذلك فإن دورها في العديد من الحالات غير مؤكد. تتضمن القائمة فلزات الصف الأول من العناصر الانتقالية جميعها ما عدا الصوديوم، والتيتانيوم، والموليبدنيوم، وربما التنجستون الذي هو من الفلزات الانتقالية الثقيلة¹. يتضمن الجدول 1-16 العديد مما يعدّ مهماً في الكيمياء الحيوية للتدييات. وتعد أهمية الحديد واضحة من خلال ما يقوم به باعتباره حاملاً للأكسجين في الهيموجلوبين (hemoglobin) و الميوجلوبين (myoglobin) إضافة إلى أنه حامل إلكتروني في السيتوكرومات (cytochromes) إلى عامل مزيل للسمية في الكتالاز والبيروكسيداز. كيف تساعد المركبات غير العضوية والأيونات على حدوث التفاعلات الكيميائية الحيوية؟ ستعطي هنا قائمة موازية لنشاطها، أغلبها متعلقة بمعقدات أيونات الفلزات.

1. توضيح التفاعلات بتزويد الأشكال المناسبة لكسر الروابط وتكوينها. ومع ذلك فإن العديد من الجوانب التناسقية في الجزيئات الحيوية غير العضوية هي تقريباً رباعية الأوجه، وثمانية الأوجه، أو مستوية مربعة، ولديها متغيرات ذكية متوافرة للتفاعلات غير العادية. يمكن أن توفر الليجاند العضوية جيلاً كبيراً أو صغيراً تقريباً لمفاعل بحد

¹E. Frieden, *J. Chem. Educ.*, 1985,65,917.

ذاته، أو ربما لديها زوايا تعمل جوانب أخرى أكثر نشاطاً على الفلز. ويمكن أن يؤدي ارتباط جزيئات صغيرة أيضاً إلى خلق أصناف فاعلة مجبرة على امتلاك زوايا أو أطوال روابط غير عادية.

الجدول 1-16

أنزيمات وبروتينات تحتوي على الفلز

المرَكبات والنشاط	الفلز
هيموجلوبين، بيروكسيداز، سايتوكروم P-450، تريبتوفان ديوكسيجيناز، سايتوكروم C، نيتريت ريدكتيز	Fe (heme)
بيروكاتيكيز، فيروديكسين هميميريثرين، ترانسفيرين، أكونيتاز، نيتروجينيز، تيروسينيز،	Fe (ليس هيم، Non-heme)
أمين أوكسيديز، لأكيز، أسكوريبات أوكسيداز، سيرلويلاز، ديسميوناز فوق الأوكسيد، بلاستوسيانين، نيتريت ريدكتيز،	Cu
ميوتيز جلوتامات، ديول ديهيدراز، ميثيونين سينثيتيز	Co (كوانزيم B ₁₂)
دايبيتيز	Co(II) (غير كورين)
كربونيك الهيدريز، كربوكي بيتيداز، كحول هيدروجينيز DNA بوليميريز	Zn(II)
ينشط فوسفوترانسفيرازو فوسفوهيدراز، DNA بوليمراز	Mg(II)
ينشط بيروفات فوسفوكينازو K-الخاص ATPase	K(I)
ينشط Na-الخاص ATPase	Na(I)
نيتروجينيز، نيتريت ديركتيز، أكسانثين أوكسيديز، فورمات ديهيدروجينيز، كبريتيت أوكسيديز، DMSO ريدكتيز	Mo
ألدهايد فيرودوكس أوكسيدو ريدكتيز	W

2. التغيرات في فاعلية الحمض-القاعدة، إن ارتباط الماء بأيون الفلز كثيراً ما يكون أكثر حمضية من الماء الحر، والتناسق مع البروتينات يزيد من هذا التأثير. كما أنه ينتج الأصناف M-OH التي يمكنها أن تتفاعل مع مواد أخرى مثل Mg^{2+} ، و Zn^{2+} وهي أيونات فلزية تخدم هذه الوظيفة.

3. التغيرات في جهود التأكسد. يغير التناسق مع ليجندات مختلفة جهود التأكسد، ويجعل بعض التفاعلات سهلة، وبعضها الآخر أكثر صعوبة، ويزود مسارات لانتقال الإلكترون كذلك.

4. تتصرف بعض الأيونات (Cl^- , Ca^{2+} , K^+ , Na^+) كحاملات شحنة متخصصة، مع المحافظة على تراكيز التدرجات وتعديلها بواسطة مضخات أيونية غشائية وميكانيكات التحريك. وتعدّ التغيرات الفجائية في منحنيات التركيز إشارات على نشاط عصبي أو عضلي.

5. تخلق التفاعلات العضو معدنية أصنافاً لا يمكن الحصول عليها، ومن أمثلة ذلك أنزيمات الكوبال أمين بشكل خاص التي تعدّ أمثلة على هذه الحفازات.

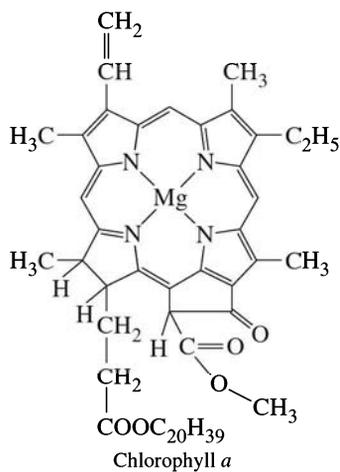
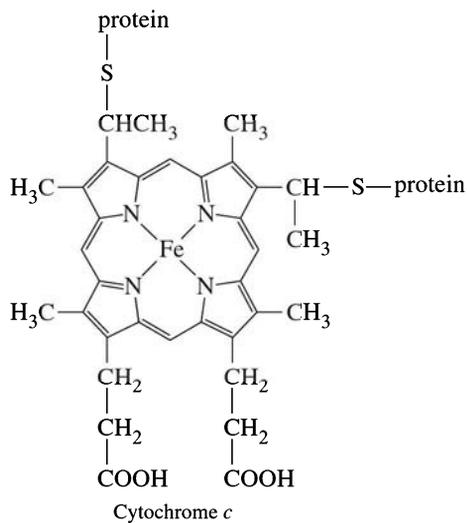
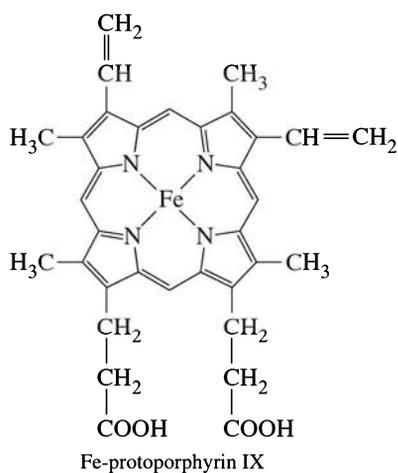
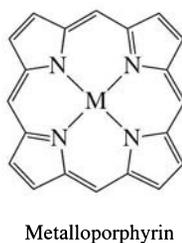
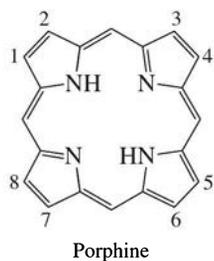
6. الأيونات غير العضوية: تستخدم كل من الأيونات الموجبة السالبة كوحدة بنائية لتكوين العظام والبناء الصلبة الأخرى. كما أن صيانة أغشية الخلية، وبناء DNA تعتمد أيضاً على وجود أيونات موجبة لمعادلة الشحنات في الأجزاء العضوية.

7. تمتلك بعض الجزيئات الصغيرة تأثيرات لا تتطابق بسهولة مع أي من الأصناف السابقة. وربما NO هو الأكثر تمثيلاً، حيث إن لديه العديد من الوظائف المرتبطة بشكل أساسي بتنظيم تدفق الدم، والإشارات العصبية، والتعلم، والتذكر. وعند تراكيز أعلى، فإنه يكون سيتوتوكسيناً دفاعياً ضد الخلايا السرطانية والجراثيم.

إن استخدام حسابات المدارات الجزيئية هي ميزة جديدة نسبياً لدراسة الجزيئات غير العضوية لتوجيه البحث نحو ميكانيكات نشاطها. وهذا يشبه حسابات الطاقة الأقل، والحالات الانتقالية للتفاعلات الأخرى، ولكن يحتاج هذا إلى التصميم الدقيق للنماذج كي تتضمن المزايا الضرورية للبروتينات الكبيرة وجزيئات الأحماض النووية أو شمولها في الحسابات، على الرغم من تعقيد ذلك، وحاجته إلى فترة زمنية طويلة. ومع ذلك فإن مثل تلك الحسابات يمكن أن تكشف عن احتمالات جديدة، وتظهر أخرى غير ممكنة، وهي لم تصل إلى المرحلة التي يمكن عندها أن تثبت ميكانيكية ما بأنها الوصف الحقيقي. تعتمد النتائج أحياناً على تصميم النموذج، وصعوبة مجموعة البيانات المستخدمة، وطرق الحساب باستخدام الحاسوب؛ ويمكن أيضاً أن تكون البيئة المحيطة بالجانب النشاط مؤثرة ومهمة جداً للنتائج.

واحدة من أهم المجموعات المهمة للمركبات هي البورفيرينات التي يكون فيها أيون الفلز محاطاً بذرات النيتروجين الأربع ل حلقة البورفيرين في شكل مستو رباعي والجوانب المحورية متوافرة لليجندات أخرى. تنتج السلاسل الجانبية المختلفة وأيونات الفلز، والأصناف المحيطة تفاعلات وأدوار مختلفة جداً لهذه المركبات. يظهر الشكل 1-16 حلقة البورفيرين الأصلية وبعض مركبات البورفيرين الخاصة.

1-16 البورفيرينات و المعقدات المتعلقة بها

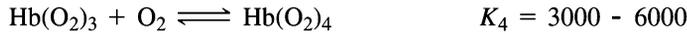
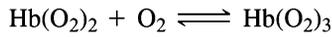
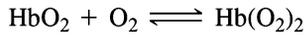


الشكل 1-16 بورفين، بورفيرين والمركبات المتعلقة بها.

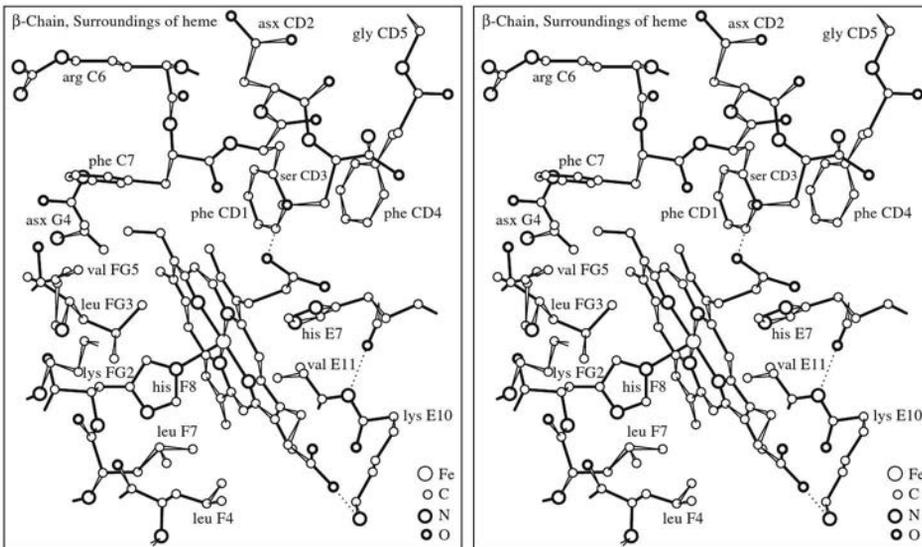
1-1-16 بورفيرينات الحديد

الهيموجلوبين والميوجلوبين

أفضل المركبات المعروفة لبورفيرين الحديد (Iron Porphyrin) هي الهيموجلوبين والميوجلوبين، ناقل الأكسجين والعوامل المخزنة في الدم وأنسجة العضلات على التوالي. كل منا لديه 1 Kg هيموجلوبين في جسمه تقريباً، يحمل الأكسجين الجزيئي في الرئتين، وينقله إلى بقية الجسم. كل جزيء هيموجلوبين مكون من أربع مقياس بروتين جلوبين؛ α 2 و β . في كل منها، يطوق جزيء البروتين جزيئاً مجموعة هيم مرتبطة بواحد من المواقع المحورية من خلال نيتروجين الإيميدازول (imidazole)، كما يظهر في الشكل 16-2. أما الموقع المحوري الآخر فيبقى فارغاً، أو أن يكون لديه ماء مرتبط به (حلقة الإيميدازول من هيسثيدين E7 بعيدة جداً عن ذرة الحديد كي ترتبط بها). عند وجود الأكسجين المذاب، يمكن أن يشغل هذا الموقع، وينتج تغيرات بالغة الدقة في هيئات البروتين. حيث إن حديداً واحداً يربط جزيء الأكسجين، ويتغير الشكل ليحفظ ريبط جزيئات الأكسجين الأخرى أكثر سهولة. ويمكن أن تحمل كل من أيونات الحديد الأربعة O_2 واحداً، وبشكل عام زيادة ثوابت الاتزان.

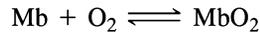


تزداد ثوابت الاتزان، ويكون الثابت أكبر عدة مرات (بالاعتماد على الأصناف البيولوجية التي يأتي منها الهيموجلوبين) من الأول. وفي غياب التغيرات البنائية، سوف يكون K_4 أقل بكثير من K_1 . ونتيجة لذلك، كلما ارتبط بعض الأكسجين مع الجزيء، فإن جزيئات الحديد الأربعة جميعها ستصبح مؤكسدة بسرعة. وبصورة مماثلة، تنشط الإزالة الأولية للأكسجين بدء تحرير البقية وحمولة الأكسجين جميعها، وتوصيلها إلى الجانب المناسب.



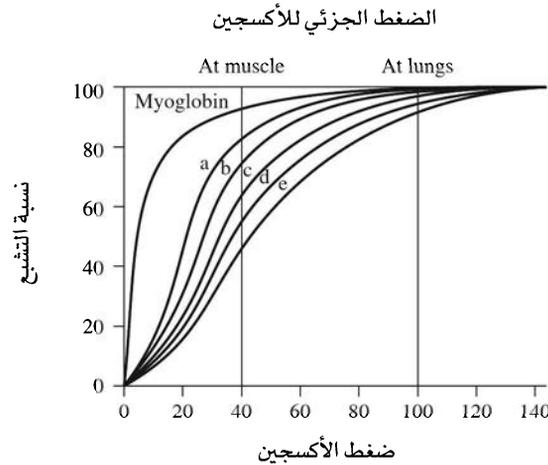
الشكل 2-16 ارتباط مجموعة الهيم في الهيموجلوبين يظهر هنا رسم فراغي لمحيط الهيم في سلسلة β للهيموجلوبين، تدل الخطوط المتقطعة على الروابط الهيدروجينية. (طُبعت بإذن من J.F. Perutz and H. Lehmann, *Nature*, 1968, 219, 902, ©1968, Mocomillan Magazines Limited)

تم وصف التغيرات البنائية التي ترافق الأكسدة (Exygenation)، بالتفصيل من قبل بالدوينو كوثيا (Baldwin and Chothia)² كذلك ديكسون وجيس (Dickerson and Geis)³. ويعد هذا التأثير مفضلاً من خلال تغيرات الـ pH التي تحدث نتيجة زيادة تركيز CO₂ في الشعيرات الدموية. كلما زاد تركيز CO₂، فإن تكوّن البايكربونات (HCO₃⁻ + H₃O⁺) يؤدي إلى نقصان الـ pH، وزيادة الحمضية تفضل انطلاق O₂ من الهيموجلوبين، ويسمى هذا تأثير بور (Bohr effect). لدى الميوجلوبين مجموعة هيم واحدة لكل جزيء، وتعمل كجزيء للأكسجين في العضلات. إن جزيء الميوجلوبين يشبه وحدة فرعية واحدة من الهيموجلوبين. والترابط بين الحديد وجزيء الأكسجين مشابه لذلك في الهيموجلوبين، ولكن الاتزان أسهل؛ لأن جزيء أكسجين واحد هو المرتبط:



عندما يطلق الهيموجلوبين الأكسجين إلى أنسجة العضلات، يستقبله الميوجلوبين ويخزنه لحين الحاجة. إن تأثير بور وكذلك التعاون بين جوانب الهيموجلوبين الرابطة الأربعة يجعلان الانتقال أكثر كمالاً عندما يكون تركيز الأكسجين أقل، وتركيز ثاني أكسيد الكربون أعلى. أما الظروف العكسية في الرئتين فإنها تشتمل انتقال الأكسجين إلى الهيموجلوبين، وانتقال CO₂ إلى الحالة الغازية في الرئتين أيضاً. يرتبط الميوجلوبين O₂ بقوة أكبر من O₂ الأولى للهيموجلوبين، كما يظهر في الشكل 16-3. إن ثابت الاتزان الرابع للهيموجلوبين أكبر من ثابت اتزان الميوجلوبين بحوالي 50 مرة.

في الهيموجلوبين، الحديد هو بالأساس Fe(II)، والارتباط بالأكسجين لا يؤكسده إلى Fe(III). ومع ذلك فعند إزالة مجموعة هيم من البروتين، فإن التعرض للأكسجين يؤكسد الحديد بسرعة إلى μ-أكسو ثنائي يحتوي على أيونين من Fe(III). ويبدو أن وجود بروتين هيدروفيلي حول الهيم سيمنع أكسدة Fe(II) في الهيموجلوبين، ولكن وجود الماء وحده يسمح بأكسدة الهيم الحر. واختبار هذه الفرضية؛ غرس وانغ (Wang)⁴ مشتقة للهيم مشبعة بـ CO في نسيج بولي ستيرين، ودرس اتزانه مع CO و O₂. واستطاع تحويل المادة بين الهيئة المؤكسدة، هيئة CO- المرتبط، والهيم الحر الذي لا يتم فيه الأكسدة إلى Fe(III). ومن خلال هذا الدليل، استنتج أن البيئة غير المائية ضرورية للترابط العكسي لكل من O₂ و CO. في الهيموجلوبين، يوفر البروتين المحيط المجموعات الهيم بيئة غير مائية، ويمنع الأكسدة. في حين رأى آخرون بأن الأكسدة تنتج من جزيء أكسجين واحد مرتبط مع مجموعتي هيم في وقت واحد، والذي تم منعه بكفاءة بواسطة نسيج وانغ البولي ستيرين أو جلوبين الهيموجلوبين الأصلي.



الشكل 16-3 منحنيات الترابط للميوجلوبين والهيموجلوبين. الميوجلوبين والهيموجلوبين عند خمس قيم pH مختلفة، (a) 7.6، (b) 7.4، (c) 7.2، (d) 7.0، (e) 6.8. (تم نشره بإذن من R.E. Dickerson and Z. Geis, Hemoglobin, Benjamin Cummings, Menlo Park, CA, 1983, P.24) (حقوق مملوكة لـ Howard Hughes Medical Institute لا يجوز نشرها بدون إذن).

² J. Baldwin and C. Chothia, *J. Mol. Biol.*, 1979, 129, 175.

³ R.E. Dickerson and I. Geis, *Hemoglobin*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA, 1983.

⁴ J. H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 3168.

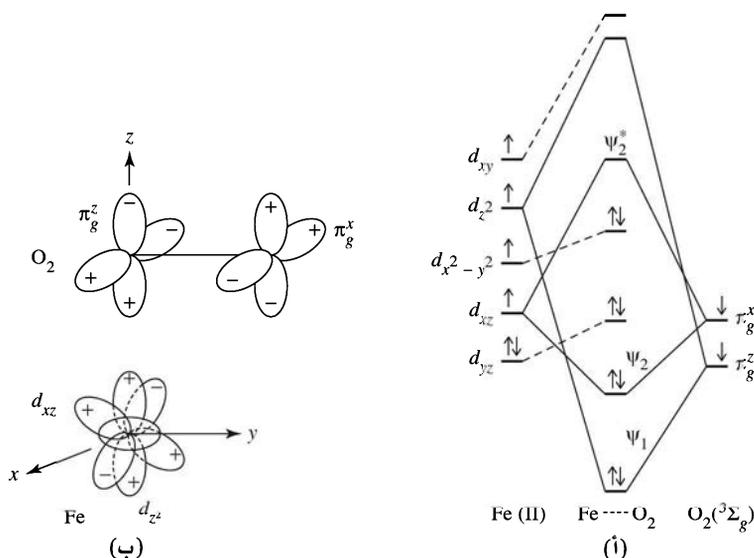
إحدى الطرق لدراسة الهيموجلوبين (والعديد من الأنظمة البيولوجية المعقدة) هو من خلال مركبات نموذجية مثل المركبات المستخدمة من قبل وانغ. تم تخليق العديد من مشتقات الهيم وفحصها من حيث ارتباطها بالأكسجين لفهم العملية بصورة وافية⁵.

تم تصميم هذه المركبات لحماية الهيم من اقتراب هيم آخر لحماية الحديد (II) من الأكسدة بواسطة التفاعل التناسقي بين مجموعتي حديد هيم مجسرة بواسطة O₂.

بالإضافة إلى ذلك، تتصل بعض المركبات النموذجية التي فيها إيميدازول أو بيريدين نيتروجين بالهيم للإبقاء عليه في موقع مناسب كي يرتبط بالحديد. ولقد تم فحص بعض المركبات كهيموجلوبين مخلق كبداية في دم الإنسان. تتضمن المرشحات الحديثة⁶ بوفن (Bovine) معدّل أو هيموجلوبين بشري (ميلمر لتقليل فقدان بواسطة التحلل في الكلى وتقليل تأثيره الأسموزي في الدم) و بيرفلوروكربون (Perfluorocarbon).

ما زالت النواتج الهيموجلوبينية تتضمن مشاكل بالنسبة لانقباض الأوعية (vasoconstriction)، ربما بسبب سحب الهيموجلوبين لـ NO من خط الأوعية الدموية، مانعاً بذلك تأثيره الاسترخائي. كما أن لديها منحنيات امتصاص الأكسجين نفسها كالهيموجلوبين الطبيعي في الخلايا الدموية الحمراء، فلدى البيرفلوروكربون منحنيات امتصاص خطية تقريباً، ولكنها كانت مفيدة في معالجة المشاكل التنفسية الحادة لدى الأطفال في المراحل المبكرة.

في الهيموجلوبين يوجد Fe(II) بعيداً عن مسطح نيتروجين البورفيرين بحوالي 70 pm تقريباً في اتجاه نيتروجين الإيميدازول الرابطة في الموقع المحوري (الشكل 16-2) وهو أيون d⁶ عالي المغزل مثالي. عندما يرتبط الأكسجين أو أول أكسيد الكربون بالموقع السادس، يصبح الحديد في المستوى (Coplanar) نفسه مع البورفيرين، ويكون المركب الناتج ديامغناطيسياً. يعدّ أول أكسيد الكربون ليجاند قوية بشكل كافٍ لتزواج المغزل والترابط π الخلفي الناتج الذي يمنح المعقد الاستقرار. يرتبط الأكسجين عند زاوية 130° تقريباً، مع انتقال إلكتروني من الفلز إلى الليجاند بشكل كافٍ لإنتاج رابطة ثنائية بسيطة بين ذرات الأكسجين. ولقد تم اقتراح الصورة الظاهرة في الشكل 16-4، والذي تخلط فيه O₂ الثلاثية و Fe(II) عالي المغزل لتكوين مركب تزواج المغزل (spin-paired). التأثير الأقوى هو بين مدارات d_{z²} و π_g^* (مضاد للربط π^*). في حين أن التأثير الأضعف هو الذي بين d_{xz} و π_g^* (مضاد للربط π^*).



الشكل 16-4 البناء الإلكتروني لأكسي هيموجلوبين. (أ) التأثير الأكثر تفضيلاً بين O₂ في الحالة الخاملة و Fe(II) في الحالة عالية المغزل (high-spin)، المحاور x و y تحصر

الزاوية N—Fe—N. الإشارات على مدارات الأكسجين مناسبة لمدارات π^* .

(ب) التأثير بين O₂ وهيم — Fe(II). يعبر عنه نموذج سطح الطاقة. يوجد في حالة المغزل العالي بعيداً قليلاً عن سطح البورفيرين، وعندما يسير التفاعل، يعتقد أنه يتحرك إلى مركز المسطح. ويظهر هذا التأثير من خلال الخطوط المتقطعة. (تم نشره باذن من E.-I. Ochiai, J. Inorg. Nucl. Chem., 1974, 36, 2129. © 1974, Pergamon (Press PLC. press PLC.

⁵K.S. Su slick and T. J. Keinert, *J. Chern. Educ.*, 1985, 62,974-983.

⁶J. E. Squires, *Science*, 2002, 295, 1004.

تؤدي الزيادة في حقل الليجاند إلى مزاججة الإلكترونات، وإضعاف رابطة O-O كذلك. ويمكن أيضاً أن يكون CO في الهيموجلوبين روابط مثنية مع Fe على الأغلب بسبب أن المجموعات المحيطة في الهيموجلوبين تجبره على الخروج من الهيئة الخطية. وهكذا يقلل من ثابت التكوين لـ CO-Hb. ودون هذا التقليل، فإن كميات عادية من CO في الجسم تكون كافية للتداخل مع نقل الأكسجين.

سيتوكروم، بيروكسيد، وكاتلايز

هناك مركبات هيم أخرى هي أيضاً فاعلة بيوكيميائياً، حيث يحفز السيتوكروم P-450 تفاعلات الأكسدة في الكبد، والطبقة الخارجية للغدة الكظرية، مساعداً بذلك عدم تسمم بعض المواد بإضافة المجموعات الهيدروكسيل التي تجعل المركبات أكثر ذائبية في الماء، وأكثر تعرضاً لتفاعلات أخرى. لسوء الحظ في بعض الأوقات، فإن هذه العملية لها تأثير معاكس لأن بعض الجزيئات الآمنة نسبياً تتحول إلى سرطانات نشطة.

البيروكسيد والكاتلايز هي مركبات هيم (III)-Fe حيث تفكك بيروكسيد الهيدروجين والبيروكسيدات العضوية. وعلى ما يبدو فإن التفاعلات تسير من خلال تكون مركبات Fe(IV) مع إلكترونات أخرى غير متزاوجة على البورفيرين، والتي تصبح كاتيوناً لجذر حر. وهناك مركبات وسيطة مشابهة معروفة أيضاً في جزيئات بورفيرين أسط⁷.

تم تحضير مركب نموذج يعمل على تفكيك بيروكسيد الهيدروجين بسرعة من Fe(III) وثلاثي الإيثيلين رباعي الأمين (trien)⁸. ومع ذلك فإن السرعة ليست عالية كسرعة الكاتلايز. الجدول (16-2)، فهو أسرع بعدة مرات من أوكسيد الحديد المائي والذي لديه على ما يبدو تأثير سطحي أكبر. تظهر الميكانيكية المقترحة لتفاعل [Fe (trien)]³⁺ في الشكل 16-5.

أظهرت دراسات التتبع (Tracer) باستخدام الماء ذي ¹⁸O - الموسوم أن التفاعل ينتج غاز الأكسجين الذي تأتي فيه ذرات الأكسجين جميعها من البيروكسيد. ونتيجة ذلك، فإن خطوات تكوين O₂ يجب أن تتضمن إزالة الهيدروجين من H₂O₂. يحتاج تكون الماء كنتاج آخر إلى كسر الرابطة أكسجين - أكسجين. وتعمل مجموعة من السيتوكروم (الموسومة a و b و c بالاعتماد على أطيافها) كموامل أكسدة - اختزال، وتحول طاقة عملية الأكسدة إلى تكوين ثلاثي فوسفات الأدينوسين (ATP) الذي يجعل الطاقة أكثر توافراً للتفاعلات الأخرى. يشترك النحاس أيضاً في هذه التفاعلات وحلقات النحاس بين Cu(I) و Cu(II)، وحلقات الحديد بين Fe(II) و Fe(III) خلال التفاعلات. تفاصيل التفاعلات متوافرة في مصادر أخرى.^{10,9}

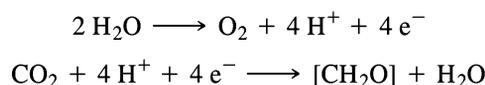
الجدول 2-16
سرعات تفكك بيروكسيد
الهيدروجين

المحفز	السرعة النسبية
كاتلايز	10 ⁸
[Fe(trien)] ³⁺	10 ⁴
ميثيموجلوبين [Fe(III) Hb]	1

16-1-2 مركبات حلقيّة مشابهة

الكلوروفيلز

تدعى حلقة البورفيرين ذات الرابطة المضاعفة الواحدة كلوريناً. الكلوروفيلز (الشكل 16-1) هي أمثلة على مركبات تحتوي على تلك الحلقة؛ فهي صبغات خضراء توجد في النباتات، وتحتوي على الماغنسيوم، وتبدأ عملية البناء الضوئي، إنها تمتص الضوء عند النهاية الحمراء من الطيف المرئي، مما يؤدي إلى نقل إلكترون إلى مركب مجاور، ومن خلال سلسلة من التفاعلات المعقدة، تنتقل أخيراً طاقة الضوء إلى عملية الأيض (metabolic processes) للنبات. يمكن تلخيص العملية الكلية بتفاعلين يمثل [H₂O] السكريات، والكاربوهيدرات، والسيليلوز المصنع في النبات.

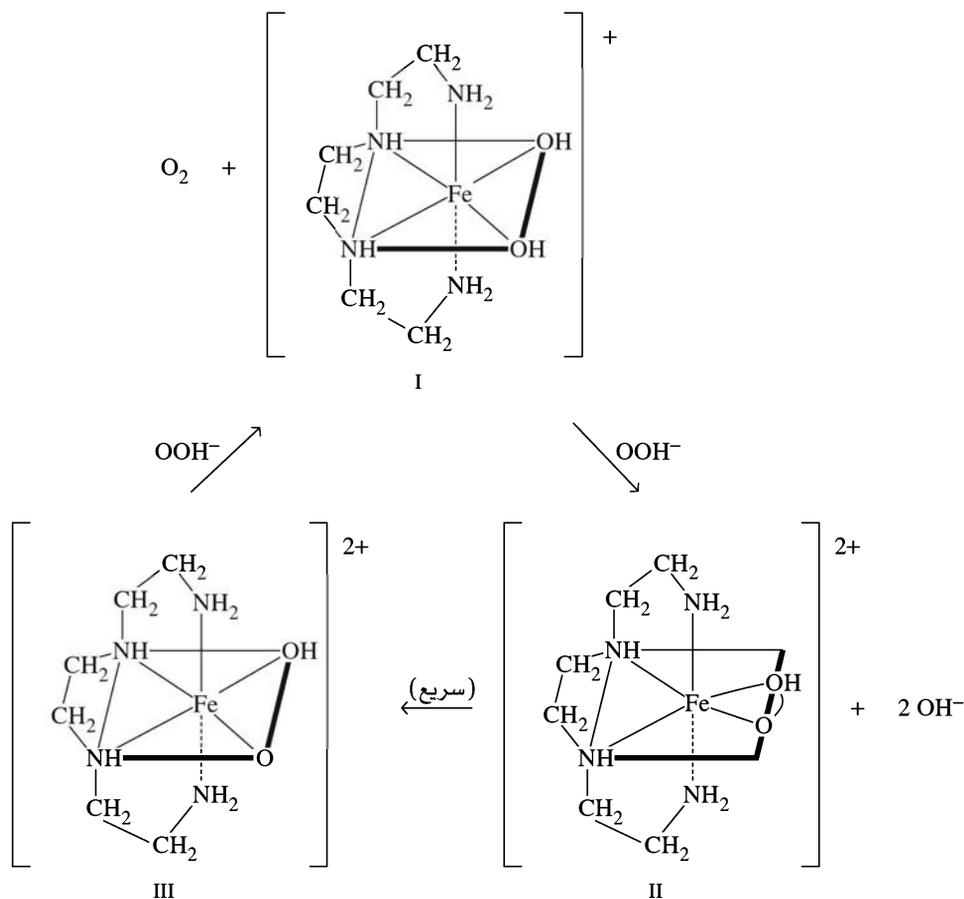


⁷D.L. Hickman, A. Nanthakumar, and H. M. Goff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6384.

⁸J.H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 822, 4715; *Acc. Chem. Res.*, **1970**, *3*, 90; R. C. Jarnagin and J. H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 786

⁹J.T. Groves, *J. Chem. Educ.*, **1988**, *11*, 928.

¹⁰E.-I. Ochiai, *Bioinorganic Chemistry*, Allyn and Bacon, Boston, **1977**, pp. 150-165; T. E. Meyer and M. D. Kamen, *Adv. Protein Chem.*, **1982**, *35*, 105; G. R. Moore, C. G. S. Eley, and G. Williams, *Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.*, **1984**, *3*, 1.



الشكل 5-16 ميكانيكية تفاعل $[\text{Fe}(\text{trine})]^{3+} - \text{H}_2\text{O}_2$. (تم نشره بإذن من J.H.Wang, J. Am. Chem. Soc. 1955, 77, 4715. © 1955 American Chemical Society)

في الواقع، يمكن لهذه العملية عكس عملية الأكسدة التي تنتج الطاقة اللازمة لحياة الحيوان، وفيها مركبات $[\text{CH}_2\text{O}]$ التي تعود لتتحول إلى الماء وثاني أكسيد الكربون. إن العملية الكاملة معقدة جداً وبعيدة عن الفهم كلياً، ولكنها تتضمن دوراً أساسياً للمغنيز في التفاعل الأول.

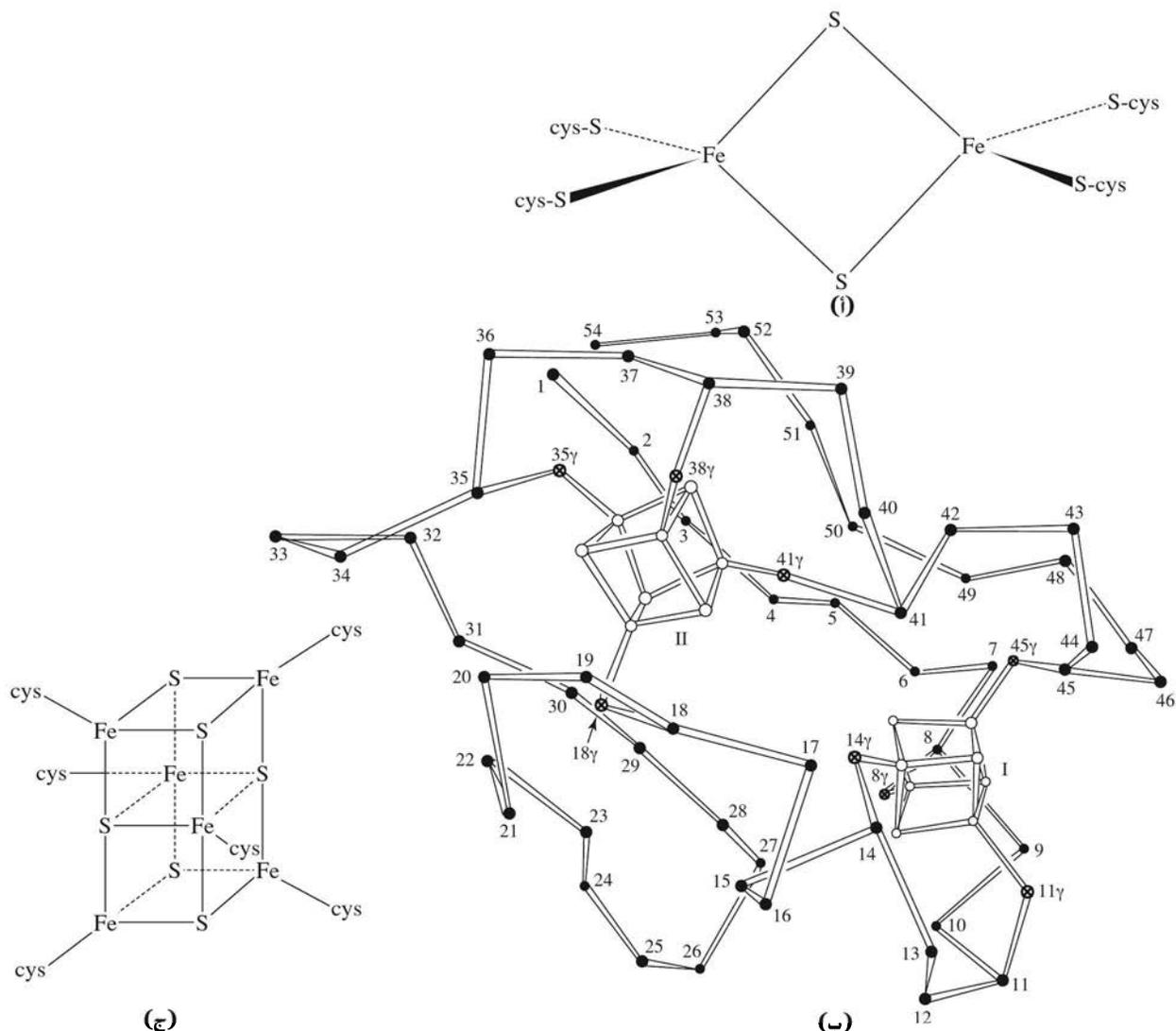
تشارك مركبات أخرى تحتوي أيونات فلزات مثل فيري ديكسين (Ferredoxin)¹¹، في تفاعلات انتقال الإلكترون، وكجزء من مسار البناء الضوئي في النباتات، وسلاسل الانتقال الإلكتروني المرتبطة بتفاعلات إضافة الهيدروكسيل والتفاعلات الأخرى في الثدييات والبكتيريا. الفيري ديكسينات هي مركبات حديد - كبريت. والعديد منها لديه جانب نشط في بعض الأحيان حيث يتم اختصارها بـ $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{cys})_4$ (cys = cysteine $\text{HSCH}_2\text{NH}_2\text{CHCOOH}$).

تتنوع البناءات، ولكن على ما يبدو أن فيها $\text{Fe}(\text{II})$ و $\text{Fe}(\text{III})$ في الجوانب رباعية الأوجه مجسرة بواسطة أيون الكبريتيد، ومرتبطة بالبروتين بواسطة روابط Fe-S مع السيستين (Cysteine). وهناك أيضاً جسور أكثر تعقيداً تحتوي على وحدات Fe_4S_4 أو Fe_3S_4 ، مرة أخرى بجسور مع حديد رباعي الأوجه وكبريتيد.

تم اقتراح بناء مشابه لمركب Fe_6S_6 غير مؤكد بشكل كبير.

وتظهر في الشكل 6-16 بناءات مقترحة للجوانب الفاعلة لـ Fe-S لبعض هذه المركبات.

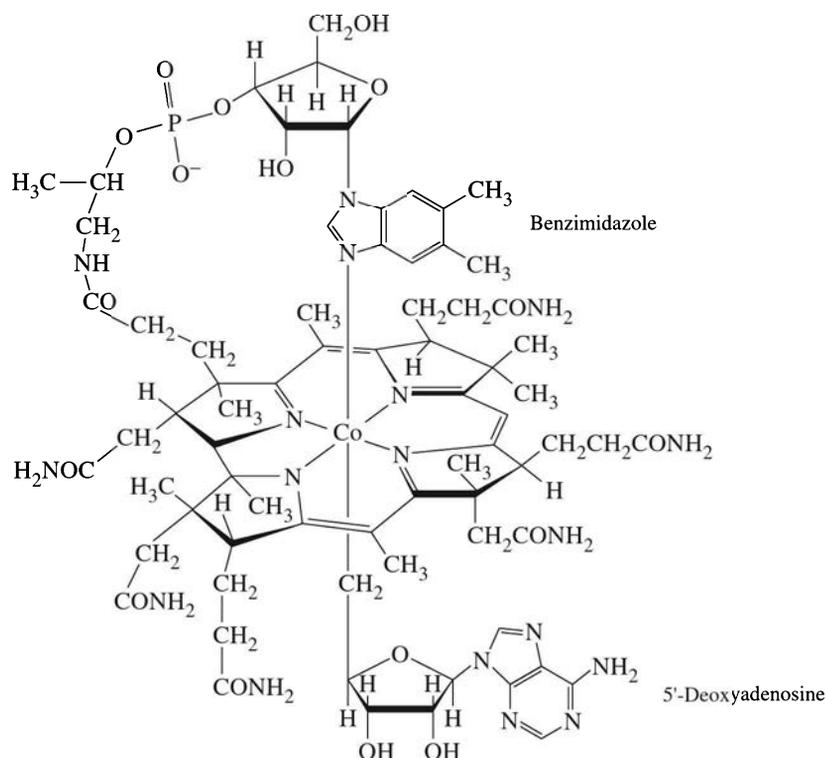
¹¹C. R. Crossnoe, J. P. Germanas, P. LeMagueres, B. Mustata, and K. L. Krause, *J. Mol. Biol.*, 2002, 318, 503; R. Morales, M. Frey, and J.-M. Mousca, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 6714.



الشكل 16-6 بناءات بروتين Fe-S، المواقع الفاعلة، Ferredoxin. (From E.-I. Ochiai, *Bioinorganic Chemistry*, Allyn and Bacon, Boston, 1977, p. 184.) (ب) Clostridial ferredoxin. (Reproduced with permission from E. T. Adman, L. C. Sieker, and L. H. Jensen, *J. Biol. Chem.*, 1973, 248, 3987.) (ج) A model for the structure of the Fe₆S₆ active unit. (Reproduced with permission from E.-I. Ochiai, *Bioinorganic Chemistry*, Allyn and Bacon, Boston, 1977, p. 192.)

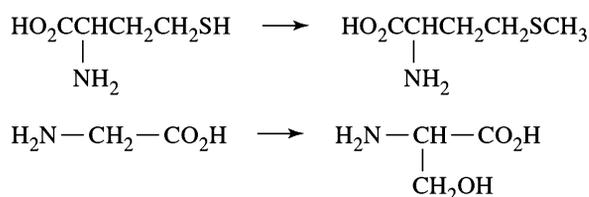
كوانزيم B₁₂

الفيتامين المعروف بكوانزيم B₁₂ هو المركب العضوي الفلزي الحر المعروف في الطبيعة. يدمج هذا المركب الكوبالت ضمن بناء حلقي كوريني، كما أن لديه جسراً واحداً = CH- أقل بين حلقات البيروول بالمقارنة مع البورفيرينات (الشكل 16-7). إضافة إلى أن هذا المركب يمنع الأنيميا، كما وُجدت خواص حفزية متعددة لديه. وعند فصل هذا المركب من المصادر الطبيعية، فإن السيانيد يحل مكان الأدينوسين (adenosine) في شكل السيانوكوبال أمين (Vitamin B₁₂) الذي يستخدم طبيئاً. يمكن اعتبار الكوبالت بأنه Co(III) في هذه المركبات، حيث تساهم نيتروجين الكورين الأربعة بالإلكترونات وشحنة ب-2. كما تساهم نيتروجين البينزيميدازول بالإلكترونين، في حين يساهم السيانيد أو الأدينوسين في الموقع السادس بالإلكترونين وشحنة ب-1 دون الليجانند السادسة. ويدعى الجزيء كوبال أمين.

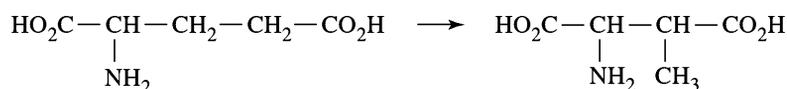
الشكل 7-16 كوانزيم B₁₂ .

يمكن أن يمنح ميثل كوبال أمين مجموعة الميثل إلى العديد من المركبات، كذلك الفلزات. تعتمد تفاعلات ألكيل كوبال أمين على انفكاك الرابطة ألكيل - كوبالت، والذي قد يُنتجُ Co(I)، وأيون ألكيل موجباً، Co(II)، والجذر الحر للألكيل، Co(III)، وأيون ألكيل سالباً، مع كون ميكانيكية الجذر الحر هي الأكثر شيوعاً. ويمكن أن تتفاعل نواتج الألكيل بعدة طرق. إن بعض هذه التفاعلات تتضمن التالي¹²:

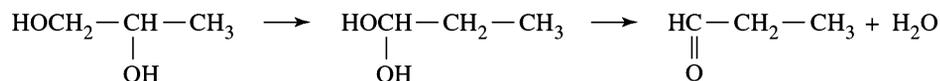
إضافة مجموعة المثل أو مجموعه هيدوكسيل المثل



التشكل



التشكل وانتزاع الماء



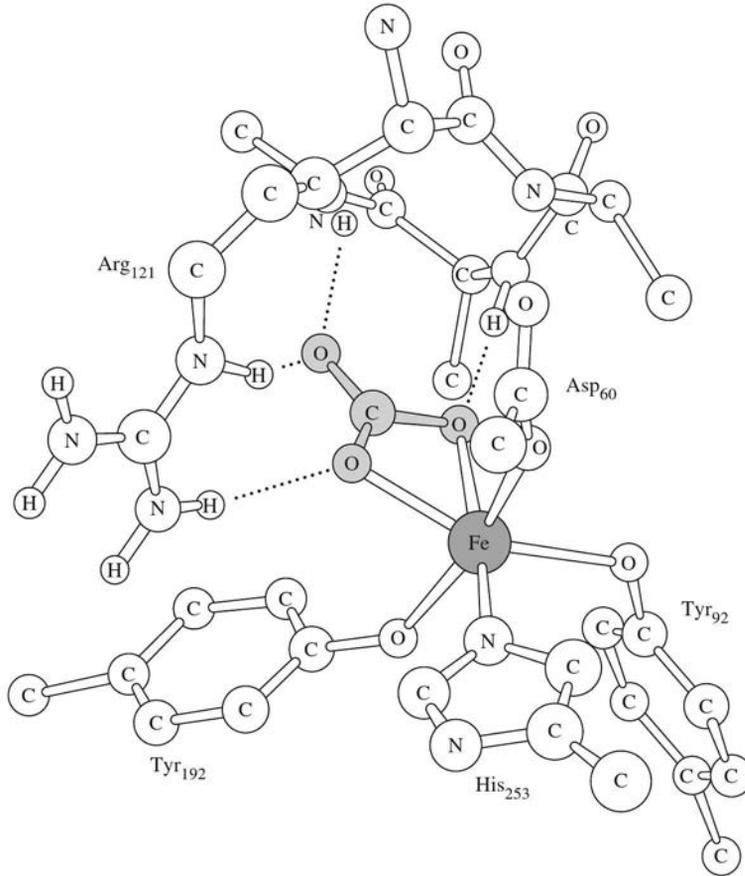
¹²R. H. Abeles, "Current Status of the Mechanism of Action of B₁₂-Coenzyme" in A. W. Addison, W. R. Cullen, D. Dolphin, and B. R. James, eds., *Biological Aspects of Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1977, pp. 245-260.

2-16

فيريتين وترانس فيرين

مركبات حديد أخرى

يخزن الحديد في كل من أعضاء النبات والحيوان ممتزجًا مع بروتين يدعى أبوفيرتين (apoferritin). ويحتوي الفيريتين الناتج على مُذيلة هيدروكسيد الحديدك - أكسيد - فوسفات محاطة بالبروتين وتوجد بشكل رئيس في الطحالب، والكبد، ونخاع العظم في الثدييات. إن الوزن الجزيئي للوحدات الفرعية المنفردة من الأبوفيريتين حوالي 18,500، وأن وحدة من هذه الوحدات الفرعية تمتزج لتكوّن المعقد بوزن جزيئي للبروتين يقدر بحوالي 44,500 ويحد أعلى 4,300 ذرة من الحديد في نواة الحديد، مخزنة على شكل فيري هيدرايت الفوسفات. $[(Fe(O)(OH)_8(FeOPO_3H_2) \cdot xH_2PO_4]$. ولكن ميكانيكية اندماج الحديد في هذا المعقد وإزالته للاستخدام في الجسم غير مؤكدة، ولكن يبدو أن الاختزال إلى Fe(II)، والاتصال متعدد الأسنان لـ Fe(II) ضروري لإزالة الحديد من لب المركب، والعملية العكسية تحركه إلى لب التخزين في المعقد. يعرف من تجارب الافتقاء أن ذرات الأكسجين في الفيري هيدرايت (Ferrihydrite) جميعها تأتي من الماء، وليس من O_2 . وهناك بروتينات حديد أخرى تدعى ترانس فيرين تعمل على نقل الحديد على شكل Fe(III) في الدم والسوائل الأخرى. وأحد هذه البروتينات لديه حديد مرتبط على شكل Fe(III) بواسطة مجموعتي تيروسين فينوكسي، ومجموعة الكربوكسيل لحمض أسبارتك وهستيدين إيميدازول، وأو HCO_3^- أو CO_3^{2-} ، كما يظهر في الشكل 16-8.¹³

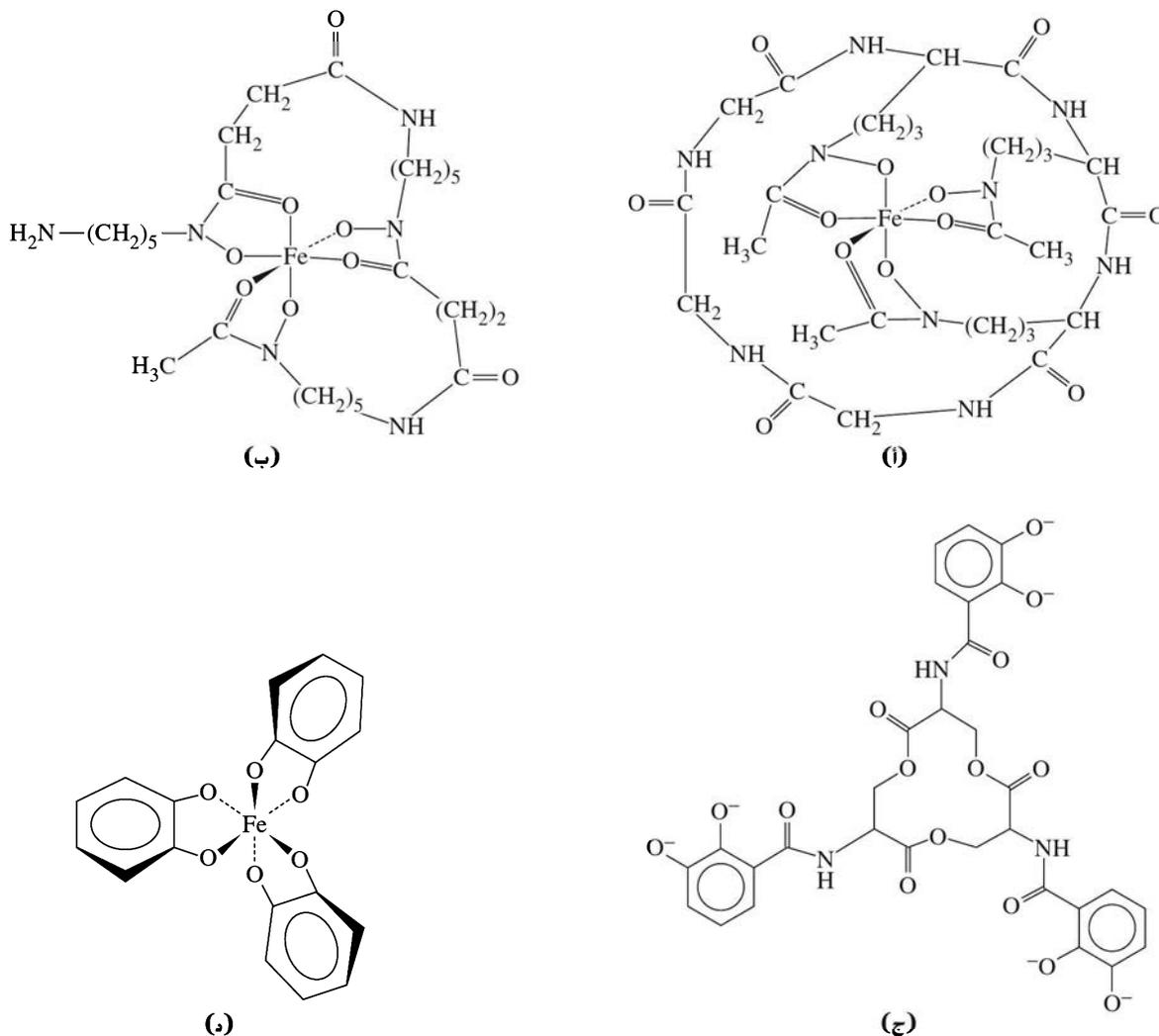


الشكل 16-8 لآكتوترانس فيرين (Lactotransferrin) تم إعادة نشره بإذن من S.J. Lippard and J.M. Berg, principles of Bioinorganic Chemistry, University Science Books, Mill Valle, CA, 1994, p.144

¹³R. E. Feeney and S. K. Komatsu, *Struct. Bonding*, 1966, 1, 149-206; E. E. Hazen, cited in B. L. Vallee and W. E. C. Wacker, *Metalloproteins*, Academic Press, New York, 1969, p. 89.

سيدروروكروم

تكون البكتيريا والفطريات أيضًا مركبات لنقل الحديد، تسمى سيدروروكروم¹⁴. والبناء الشائع هو معقد هيدروكساميت (يدعى أيضًا فيري كروفز أو فيري أوكسامين) أو معقد كاتيكول (أنتروباكتين). وتظهر جميعها في الشكل 9-16. كما أن لديها خلفيات ببتيدية، وتعد عوامل كلابة قوية (10^{50} إلى $10^{30} \approx K_f$)، سامحة للأعضاء باستخلاص الحديد من المحيط الذي يحتوي على كميات قليلة منه، أو أنها قاعدية بشكل أن الحديد يوجد كهيدروكسيد غير ذائب أو أكسيد. تتصرف بعض هذه المركبات كعوامل نمو للبكتيريا، في حين يتصرف بعضها الآخر كمضادات حيوية. وهناك أيضًا بعض الأمثلة التي يكون فيها الحديد مرتبطًا مع خليط من المجموعات الفينول، والهيدروكسيل، والهيدروكساميت، والأمين، والهيدروكسيل الكحولي.



الشكل 9-16 فيري كروم، فيري أوكسامين، وسايدروكروفز (أ)، فيري كروم (ب)، أ. فيراوكسامين (ج)، B. أنتروباكتين، كاتيكول سيدروروكروم (د)، معقد الكاتيكول لـ أنتروباكتين مع Fe(III) تملك حلقة اللاكتون الثلاثي (محذوف من الرسم) هيئات 5 جميعها في الذرات الكيرالية، والذي يؤدي بدوره إلى هيئات Δ عندما ترتبط ذرات أكسجين الكاتيكول مع Fe(III).

¹⁴K.N. . Raymond, G. Müller, and B. F. Matzanke, Top. Curr Chem., 1984, 123,49.

يوجد الزنك في أكثر من 80 أنزيمًا. اثنان من هذه الأنزيمات سوف تناقش هنا وهي الكربوكسي بيبتيديز، وكربونيك أنهيدريز¹⁵. أما النحاس، فهو عنصر شائع في الأنزيمات، ويوجد أيضًا في أربعة أشكال مختلفة. وكذلك سنصف أنزيمين من أنزيمات النحاس.

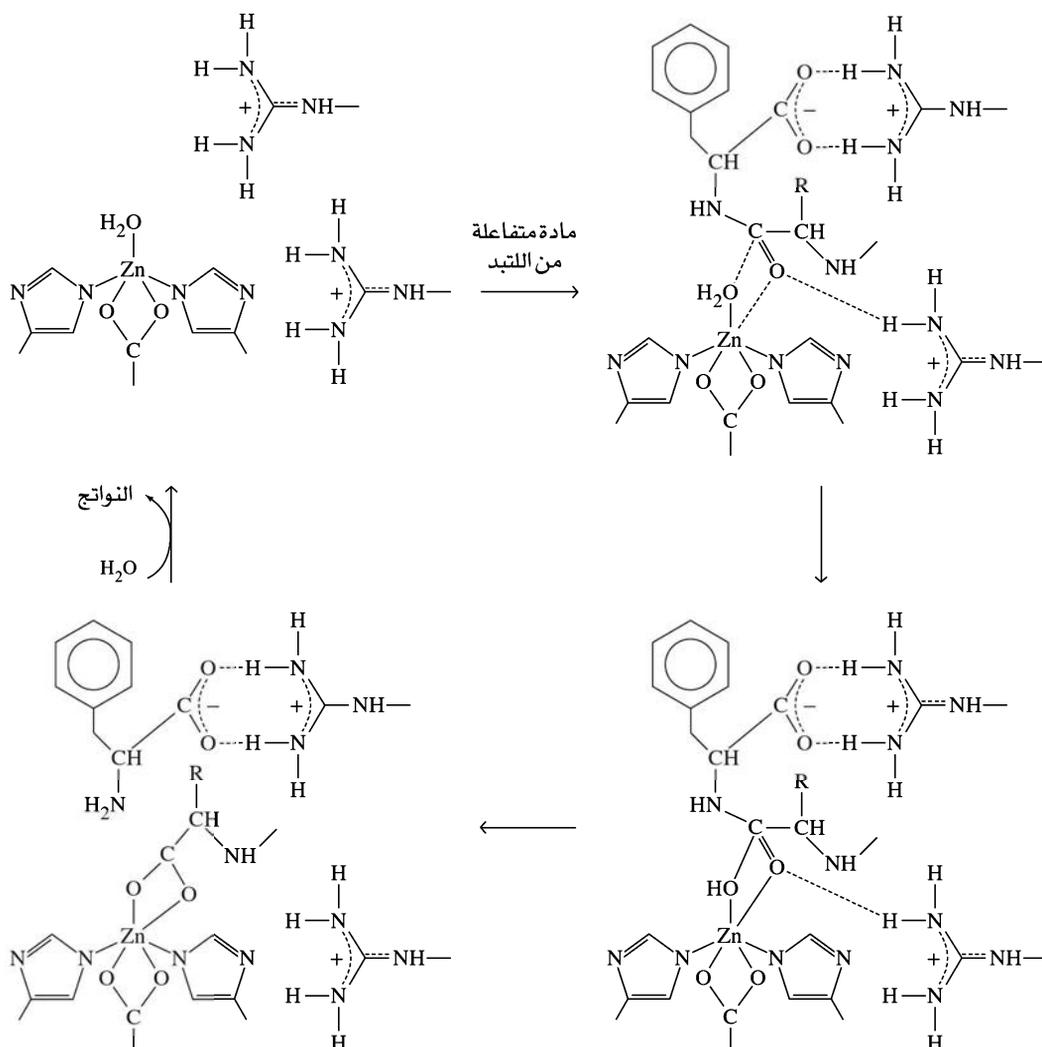
3-16

أنزيمات الزنك والنحاس

كربوكسي بيبتيديز

الكربوكسي بيبتيديز هو أنزيم بنكرياسي يحفز التحلل المائي للبيبتيد المرتبط في النهاية الكربوكسيلية للبروتين والبيبتيد، بأفضلية أكبر للأحماض الأمينية ذات الفروع الأروماتية أو الأليفاتية والمتفرعة. يرتبط أيون الزنك بخمسة مواقع تناسقية بواسطة اثنتين من نيتروجين الهستيدين، وذرتي الأكسجين من مجموعة الكربوكسيل لحمض الجلوماتيك وجزء ماء حيث يستوعب جيب في بناء البروتين السلسلة الجانبية للركيزة.

تشير الأدلة إلى أن مجموعة الكربوكسيل السالبة للركيزة ترتبط هيدروجينيًا بالأرجنين على الإنزيم، في حين يرتبط الزنك مع أكسجين كربونيك اللتبد، كما يظهر في الشكل 10-16. ويبدو أن مزيجًا من $Zn-OH$ ، أو $Zn-OH_2$



الشكل 10-16 ميكانيكية مقترحة لعمل الكربوكسي بيبتيديز. لا يظهر نقل العديد من أيونات الهيدروجين غير ظاهر.

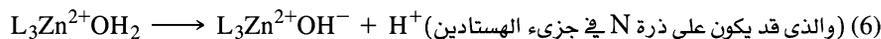
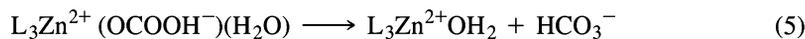
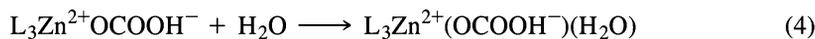
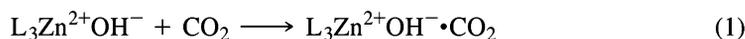
تعدُّ المجموعة التي تتفاعل مع كربون الكربونيل بمساعدة مجموعة كربوكسيل حمض الجلوتاميك من الإنزيم الذي يساعد في نقل H^+ من الماء المرتبط مع ناتج الحمض الأميني¹⁶. تم تحضير مركب نموذج لبيبتيديز صناعي مع $Cu(II)$ مرتبط بواسطة أربعة من نيتروجين في سلسلة تنتهي بأيون جوانيدينيوم، وكلها ليجاند مع بولي ستيرين متآطر التشابك¹⁷. إن الفاعلية الحفزية الأعلى لتحلل الأמיד ذي المجموعات الكربوكسيل الليجاند، مشابهة لفاعلية كربوكسي بيبتيديز. ويمكن لـ H^+ على مجموعة جوانيدينيوم عمل رابطة هيدروجين مع مجموعة الكربوكسيل، حاملة بذلك الركيزة (substrate) إلى موقع قريب من Cu . والذي يعدُّ موقعًا فاعلاً.

كربونيك أنهيدريز

في بعض الحالات، تغطي الحسابات النظرية لطاقة الحالة الانتقالية والوسائط البينية والأشكال تأكيداً للدراسات العملية لميكانيكية تفاعلات الإنزيم، وتقتصر اتجاهات لدراسات إضافية. واحدة من هذه الحالات هي تمييه ثاني أكسيد الكربون المحفز بواسطة كربونيك الهيدريز، وهو إنزيم زنك. تحت pH 7، ويكون التفاعل غير المحفز هو المفضل $HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O + CO_2$ ، كما أن التفاعل $OH^- + CO_2 \rightleftharpoons HCO_3^-$ يُحفز بواسطة كربونيك أنهيدريز I, II, III. على وجه الخصوص، فإن II هو النشط، وبزيادة السرعة إلى 10^6 أو أكثر، مقترباً بذلك من سرعة انتشار مضبوطة¹⁸.

يوجد في الموقع النشط أيون زنك (II) مرتبط مع ثلاث مجموعات هيسثيدين ايميدازول وموقع رابع مشغول بالماء، أو أيون الهيدروكسيد. $L_3Zn^{2+}OH^-$. حيث $N=L$ ايميدازول من الهيسثيدين. عملياً، يفقد الإنزيم فاعليته تحت pH 7، مما يدل على أن مجموعة متأينة ذات pK 7 هي جزء من الموقع الفاعل. بالإضافة إلى ذلك، فإن ناتج تمييه CO_2 هو HCO_3^- ، كما هو متوقع في المحلول المتعادل أو القاعدي.

أظهرت الحسابات أن الماء المرتبط بأيون الزنك يمكن أن يفقد بروتوناً بسرعة، ولكن الايميدازول المرتبط بأيون الزنك لا يمكنه ذلك. وما زال هناك سؤال لم يتم البت بأمره عن التأين الأول من جزء الماء المرتبط بالزنك. فعلى ما يبدو فإن هذا التفاعل سريع جداً، ويعتمد على تركيز المنظم (buffer). على الرغم من أن دور المنظم مازال غير معروف، ولكنه بشكل ما يساعد في التفاعل. ويمكن وصف تسلسل التفاعلات المستخدم لوصف التفاعل كما يلي:



المعقد المتكون في (1) ضعيف الارتباط، ويتحرك إلى الناتج ذي الارتباط الأقوى في (2). يمكن أن تكون الحالة الانتقالية في التفاعل (3) هيدروجين كربونات ثنائية المخلب¹⁹، أو ربما هناك انتقال لبروتون بين ذرة الأكسجين الرابطة، وواحدة من ذرات الأكسجين غير الرابطة²⁰.

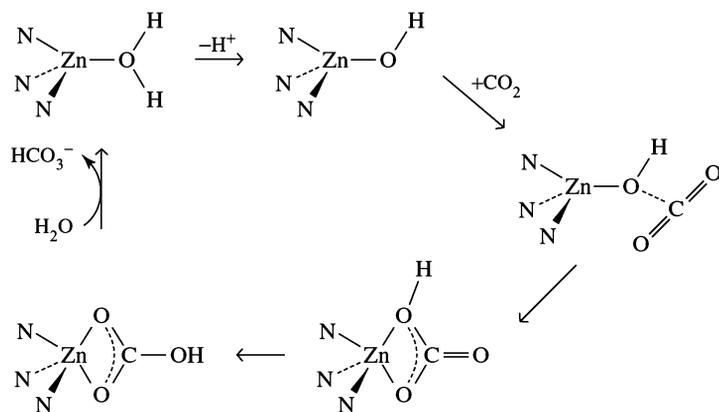
¹⁶D. W. , Christianson and W.N . Lipscomb, *Acc. Chem. Res.*, **1989**,22,62.

¹⁷J. Suh and S.-J. Moon, *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**,4890.

¹⁸S. Lindskog, *Adv. Bioinorg. Chem.*, **1982**,**4**, **116**; P. J. Stein, S. P. Merrill, and R. W. Henkens, *J. Am.Chem. Soc.*, **1977**, **99**, **3194**; *Biochemistry*, **1985**, **24**, **2459**.; S. Lindskog in T. G. Spiro, ed., *Zinc Enzymes*, Wiley, New York, **1983**, p. 77.

¹⁹S.Lindskog, *Ann. N.Y: Acad. Sci.*, **1984**, 429, 61; D. N. Silverman and S. Lindskog, *Acc. Chem. Res.*, **1988**,21,30.

²⁰W. N. Lipscomb, *Ann. Rev. Biochem.*, **1983**,429, 17.



الشكل 11-16 ميكانيكية مقترحة
لكربونيك أنهيدريز.

إن النتيجة في كلتا الحالتين المذكورتين أعلاه، هي على الأغلب أيون هيدروجين كربونات مرتبط له مجموعة OH بعيدة بمسافة كبيرة قدر الإمكان عن Zn. وبغض النظر فإن وجود Zn خماسي التناسق بالإضافة إلى جزيء ماء في تعامل (5) غير أكيد، وقد يكون جزءاً من الحالة الانتقالية فقط. هناك العديد من المحاولات لتحديد الميكانيكية والحالات الانتقالية بواسطة الحسابات النظرية²¹، ولكن التفاصيل ما زالت غير مؤكدة.

تظهر بعض الاحتمالات في الشكل 11-16. ويمكن أن تؤدي حسابات مستقبلية تتضمن بناء بروتين أكثر يحيط بالموقع النشط إلى الميكانيكية الصحيحة.

أظهرت دراسة على كربونيك أنهيدريز للسبانخ سلوكاً حركياً مشابهاً جداً، كما أظهرت أيضاً أن الزنك مرتبط مع ذرة كبريت²². لذا فقد تم الاستنتاج بأن كلا من الإنزيمين ينطلق بشكل متقارب، وبناءات مختلفة، كما أن وظائفها متكافئة.

سيريلوبلازمين وسوبرأوكسيد ديسميوتيز

يوجد النحاس في الثدييات في السيريلوبلازمينو السوبرأوكسيد ديسميوتيز (Superoxide dismutase) وهو جزء من عدد من الأنزيمات في النباتات وكائنات حية أخرى، وتشمل كلاً من: لأكيز (Laccase) وأسكوريات أوكسيديز (Ascorbate oxidase)، ووبلاستوسيانين (Plastocyanin) وفي هذه المركبات، فإن النحاس يوجد على أربع هيئات مختلفة، مذكورة في الجدول 3-16.

الجدول 3-16
هيئات النحاس في البروتين

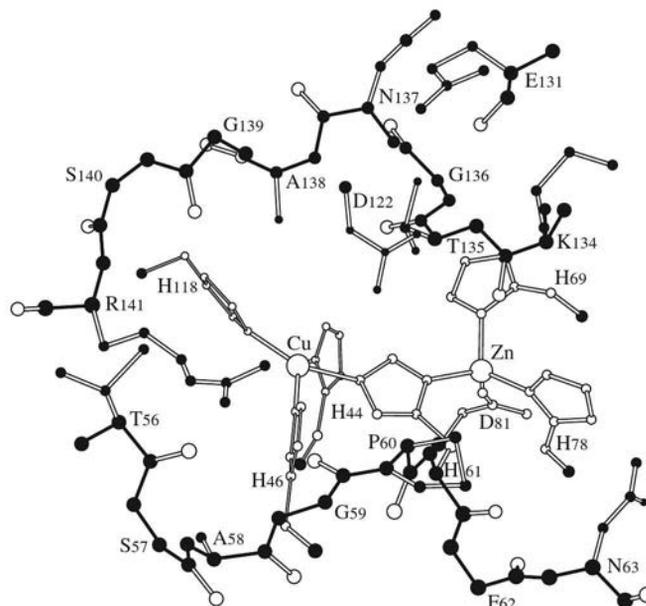
ملحوظات	معامل الانطفاء ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	الحد الأقصى للامتصاص (nm)	النوع
مسؤول عن اللون الأزرق في الأوكسيديز الأزرق وبروتينات نقل الإلكترونات $L \leftarrow M$ طيف انتقال الشحنة لرابطة Cu — S	1000–4000	600 nm	النوع 1
أيونات Cu(II) متزاوجة، دايا مغناطيسي، مرافق لتفاعلات اختزال O_2 حيث يخضع لتغير إلكترونين، متجاوزاً المرور بالسوبرأوكسيد.	300	Near 600 nm	النوع 2
أيونات Cu(II) متزاوجة، دايا مغناطيسي، مرافق لتفاعلات اختزال O_2 حيث يخضع لتغير إلكترونين، متجاوزاً المرور بالسوبرأوكسيد.	3000–5000	330 nm	النوع 3
غير ملون، دايا مغناطيسي، ليس له طيف epr (عدم وجود إلكترونات منفردة).			Cu(I)

²¹J. -Y. Liang and W. N. Lipscomb, *Biochemistry*, 1987, 26, 5293; K. M. Merz, Jr., R. Hoffmann, and M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 5636; Y.-J. Zheung and K. M. Merz, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10498; M. Solà, A. Lledós, M. Duran, and J. Bertrán, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 869.
²²R. S. Rowlett, M. R. Chance, M. D. Wirt, D. E. Sidelinger, J. R. Royal, M. Woodroffe, Y.-F. A. Wang, R. P. Saha, and M. G. Lam, *Biochemistry*, 1994, 33, 13967.

السيريلوبلازمين²³ هو جلايكوبروتين أزرق، عالي الكثافة للجزء α_2 -جلوبيين من دم الثدييات، ويعمل كبروتين ناقل للنحاس. وعلى الأغلب، فإن له دوراً في تخزين الحديد. البناء له معروف²⁴، فهو يحتوي على ثلاثة مواقع من النوع 1 (T1) (أحدها على ما يبدو غير نشط، والثاني عنقود ثلاثي النواة من النوع 2، أما النوع 3 فهو (T2/T3)). ويعتقد أنه جزء من عملية أكسدة Fe(II) إلى Fe(III) في حال انتقال الحديد من فيرتين إلى ترانسفيرين. ويعد اختزال الموقعين T1 و T3 سريعاً، ولكن اختزال الموقع Cu T2 بطيء. وقد تم التحقق من مسارات انتقال الإلكترون بين المواقع، ولكن الميكانيكية الكاملة لذلك ما زالت غير معروفة²⁵.

يحتوي بوفين سوبرأوكسيد ديسميوتيز (Bovine superoxide dismutase)²⁶ على ذرة Cu(II) واحدة، وعلى ذرة Zn(II) واحدة كذلك في كل من الوحدتين الفرعيتين، والتي لها وزن جزيئي يقدر بحوالي 16,000. والنحاس ذو موقع ثنائي الهرم-رباعي مشوه، مرتبط مع أربعة نيتروجينات هستيديين (متضمناً حلقة أيميدازول مجسرة مرتبطة مع كل من أيونات الفلز) وأكسجين الكربوكسيل للاسبارتيت في بناء رباعي الأوجه مشوه، كما يظهر في الشكل 12-16.

والنحاس فلز ذو أهمية كبيرة، حيث لا يمكن استبداله في أثناء فاعلية التثبيت. ومن ناحية أخرى، يمكن استبدال الزنك بواسطة فلزات أخرى ثنائية التساهم مع الاحتفاظ بمعظم الفاعلية الحفزية. ويمكن أن يكون الدور الرئيس للزنك هو تزويد الثبات البنائي، كما هو مثبت من خلال ثبات الأنزيم عند درجات حرارة عالية، ولكن الإنزيم بوجود Cu على الموقعين يبقى فاعلاً بوجود SCN⁻، الذي يكسر جسر الهستيديين بين ذرات Cu²⁺.²⁷ إن أيون السوبرأوكسيد، O₂⁻ الذي يمكن تكوينه بواسطة تفكك الأكسجين من بروتينات الهيم (تاركاً خلفه Fe(III))، غير نشط نسبياً، ولكن أحد نواتجه، HO₂، فعال جداً. وبالتالي فإن السوبرأوكسيد يجب إزالته بسرعة. يوجد O₂⁻ في العديد من عمليات الأيض، ويبدو أنه ضروري للبعض (على سبيل المثال عامل النخر السرطاني، التأثير المضاد للبكتيريا لـ ميلوييروكسيديز)، ولكن هناك كميات كبيرة تتكون في بعض الظروف المرضية، مما يؤدي إلى أضرار جسيمة. أحد مسارات التفاعل هو تكون جذور OH حرة وأكسجين أحادي كلاهما سام.



الشكل 12-16 الموقع الفاعل لـ بوفين سوبرأوكسيد ديسميوتيز. يظهر رسم لقنوات الموقع الفاعل كما هو مشاهد من المذيب. تظهر السلسلة الرئيسية باللون الأسود، أما السلاسل الفرعية لليجانيد فتظهر كدوائر مفتوحة وروابط. في حين تظهر السلاسل الفرعية الأخرى كذرات داكنة. (تم إعادة نشره بإذن من: J. A. Tainter, E. D. Getzoff, J. S. Richardson, and D. C. Richardson, Nature, 1983, 306, 284. © 1983 Macmillan Magazines Limited.

²³S. H. Lawrie and E. S. Mohammed, *Coord. Chem. Rev.*, **1980**,33,279.

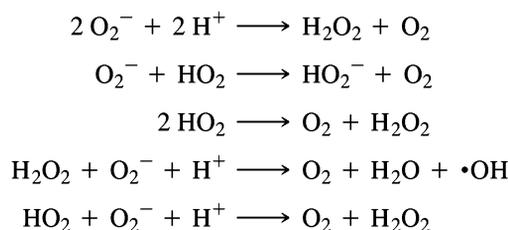
²⁴I. Zaitseva, V. Zaitsev, G. Card, K. Moshov, B. Bax, A. Ralph, and P. Lindley, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **1996**, 1, 15; P. F. Lindley, G. Card, I. Zaitseva, V. Zaitsev, B. Reinhammar, E. Selin-Lindgren, and K. Yoshida, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **1997**, 2, 454; V. N. Zaitsev, I. Zaitseva, M. Papiz, and P. F. Lindley, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **1999**,4, 579.

²⁵T. E. Machonkin and E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 12547.

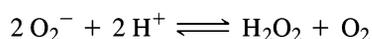
²⁶I. Fridovich, *Adv. Inorg. Biochem.* 1979,1, 67; J. S. Valentine and D. M. de Freitas, *J. Chem. Educ.*, **1985**,62,728.

²⁷K. G. Strothcamp and S. J. Lippard, *Biochemistry*, **1981**,20, 7488.

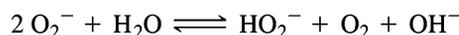
بعض تفاعلات السوبرأوكسيد كما يلي :



والتفاعلات المحفزة بواسطة سوبر أكسيد ديسميوتيز



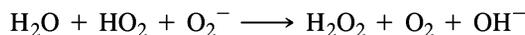
و



لديها ثوابت اتزان كبيرة ، ويمكن أن تسير بحسب التفاعلات الآتية:



و

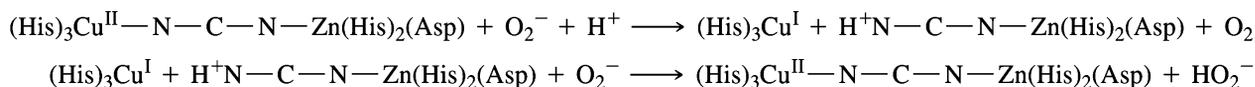


أو



وعلى ما يبدو، فإن التفاعلات تتضمن حلقة Cu(II)-Cu(I) بإحلال H^+ على الهستيدين المجسر في مرحلة واحدة. الخطوط المحددة للتفاعل هي اقتراب و/أو ارتباط O_2^- مع Cu. في الظروف المشبعة، يمكن أن يكون انتقال H^+ هو الخطوة المحددة.

إن تفاعل O_2^- و H^+ لتكوين Cu(I) و H^+ -هستيدين-Zn و O_2^- ، وبعد ذلك يتفاعل O_2^- مع الأنزيم لإعادة تكوين Cu(II) - هستيدين-Zn. ويعد H_2O_2 نموذجًا مبسطًا للتفاعل كما يلي:



وفي نموذج أكثر تفصيلاً²⁸: يحل O_2^- مكان H_2O كليجاند خامسة على Cu، مع وجود روابط هيدروجينية مع مجموعة أرجنين جوانيديميوم. إن انتقال H^+ من الماء إلى الهستيدين، وتحرير O_2 ، سيؤدي لتكوين Cu(I) و H^+ -هستيدين-Zn. ومن ثم سيتفاعل مع O_2^- و H^+ ، لتكوين أصناف أرجنين H^+ - O_2^- Cu مرتبطة بروابط هيدروجينية مع H^+ هستيدين والماء. إن تحرير H_2O_2 سيعيد تكوين الإنزيم الأصل. تم أيضًا اقتراح²⁹ بأن دور Zn^2+ هستيدين هو لتسهيل تحرير HO_2^- من النحاس في هذه الخطوة الأخيرة وذلك بواسطة إجبار HO_2^- للتوجه

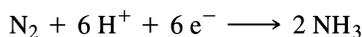
²⁸R.Osman and H. Basch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106,5710.

²⁹L. S. Ellerby, D. E. Cabelli, J. A. Graden, and J. S. Valentine, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118,6556.

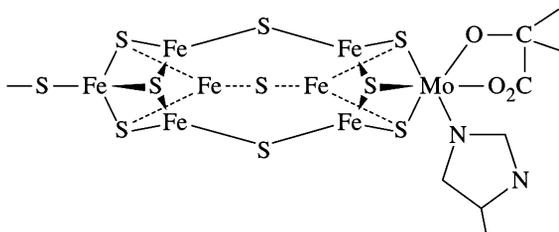
إلى الموقع الطرفي، والذي يكون مرتبطاً بشكل أكثر ضعفاً. إن أدوار إنزيمات النحاس هي في نقل الإلكترونات، ونقل الأكسجين. كما أن تفاعلات الأكسدة ضمنت اهتماماً مستمراً لدراستها.

بالإضافة إلى الدراسات المتعلقة بالمركبات الطبيعية، هناك محاولات عديدة لتصميم بناءات نموذجية لهذه الإنزيمات، وعلى وجه الخصوص، للأصناف ثنائية النواة. يتضمن العديد منها كلاً من مانحات النيتروجين والأكسجين المبنية في الليجندات ضخمة الحلقة، على الرغم من استخدام الكبريت أيضاً³⁰.

هناك تسلسل تفاعلات مهم جداً يحول النيتروجين في الغلاف الجوي إلى أمونيا:



يمكن أن تتحول الأمونيا بعد ذلك إلى نيترات أو نيتريت، أو أنها تستخدم مباشرة في تكوين الأحماض الأمينية ومركبات ضرورية أخرى. يحدث هذا التفاعل عند ضغط N_2 0.8 atm ودرجات حرارة المحيط في بكتيريا ريهزوبيوم (*Rhizobium*) في العقد (nodules) على جذور البقوليات مثل البازلاء والفاصوليا، وكذلك في البكتيريا المستقلة الأخرى. وعلى عكس هذه الظروف المعتدلة، يحتاج التحضير الصناعي للأمونيا إلى درجات حرارة وضغط عاليين بوجود حفازات أكسيد الحديد. وحتى عند هذه الظروف، ينتج تحويل للنيتروجين إلى الأمونيا بنسبة 15% إلى 20%. وقد حققت الجهود المكثفة لتقدير ميكانيكية البكتيريا تطور فاعلية العملية الصناعية إلى حد ما نجاحاً معتدلاً، والرغبة في الوصول إلى الفاعلية الأنزيمية بكميات صناعية ما زال هدفاً فقط.

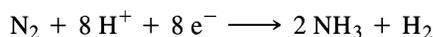


الشكل 13-16 موقع العامل المساعد FeMo - للنيتروجينيز.

تحتوي إنزيمات النيتروجينيز المسؤولة عن تثبيت النيتروجين على بروتينين. ويحتوي بروتين الحديد-موليبدينوم على مركزين معدنيين؛ الأول يدعى العامل المساعد - FeMo، ويحتوي على الموليبدينوم، والحديد، والكبريت (الشكل 13-16). وقد يكون هذا هو موقع اختزال النيتروجين، وهناك مواقع رابطة مفتوحة على بعض ذرات الحديد في الوسط وجيب كبير لربط الركيزة. في حين يدعى الموقع الآخر عنقود P-cluster الذي يحتوي على ثماني ذرات حديد، وثمانية ذرات كبريت في وحدتين فرعيتين مكعبتين تقريباً³¹.

يعتقد بأن عنقود P يساعد التفاعل من خلال نقل الإلكترونات، ولكن ميكانيكية التفاعل غير معروفة بشكل كامل. يحتوي البروتين الثاني على وحدتين فرعيتين متشابهتين لكل منهما عنقود 4Fe:4S أحادي جزيء أدينوسين فوسفات (ADP) مرتبط بين الوحدتين الفرعيتين. وفي بعض الصور، يختزل هذا البروتين وينقل إلكترونات منفرداً إلى بروتين العامل المساعد - FeMo، حيث يتم التفاعل مع النيتروجين.

يلزم ثمانية إلكترونات لتحويل النيتروجين إلى 2NH_3 بواسطة الأنزيمات؛ لأن التفاعل ينتج أيضاً H_2 ³². بالإضافة إلى ذلك، فإن 16 جزيئاً من MgATP تتحول إلى MgADP وفسفات غير عضوية.



³⁰K.D.Karlin and Y. Gultneh, *J. Chem. Educ.*, **1985**, **62**, 983, K. G. Strothcamp and S. J. Lippard, *Acc. Chem. Res.*, **1982**, **15**, 318.

³¹M.M. Georgiadis, H. Komiya, P. Chakrabarti, D. Woo, J. J. Kornuc, and D. C. Rees, *Science*, **1992**, **257**, pp.1653, 1677.

³²F.B. . Simpson and R. H. Burris, *Science*, 1984, 224. 1095.

وعلى ما يبدو، فإن تفاعل النيتروجين يبدأ بسلسلة من انتقال أربعة إلكترونات، مما يؤدي إلى هيئة مختزلة من الأنزيم ترتبط بأربعة أيونات H^+ . وبعد هذه التغيرات، يمكن أن يربط N_2 عند تحريره إلى NH_3 ويتحرر من المعقد³³.

تم اقتراح موقعين بديلين لارتباط البروتون الأول؛ أحدهما في وسط عنقود Fe_6S_3 في موقع MoFe النشط، والآخر على أكسجين الألكوسي للهيموستيرات مرتبط مع Mo عند نهاية واحدة من العنقود³⁴. ولقد أظهرت الحسابات إمكانية ارتباط N_2 لاتناظرياً مع واحدة من ذرات N بالقرب من مركز ذرات الحديد الأربع، وبالتحديد عند زوايا مربع في الوجه الأمامي الظاهر في الشكل 16-13 والآخر ممتد خارجياً نحو أعلى الوجه³⁵. تتمركز N الأبعد لقبول ذرات H من ذرات S القريبة، مما يؤدي إلى تحرير NH_3 . ويمكن بعد ذلك أن تقبل N المتبقية ذرات H بالطريقة نفسها من ذرات S لتكوين NH_3 الثانية.

بالإضافة إلى النيتروجين الذي يحتوي عامله المساعد على البناء $MoFe_7S_9$ ، فإن بعضها الآخر يحتوي على معقدات دون Mo. ولقد أظهرت الحسابات النظرية³⁶ المعتمدة على عنقود Fe_2S_3 (جزء من عامل مساعد أكبر)، مع واحدة S تجسر ما بين ذرتي Fe(II)، أن إضافة ذرة H إلى S المجسرة ضروري للسماح بتكوين جسر N_2 بين ذرات الحديد. وعند حدوث ذلك، يمكن أن تضاف H إلى N_2 من خلال التكوين الطارد للحرارة لـ N_2H_4 و N_2H_2 و N_2H_3 .

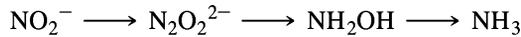
تعد الخطوات التالية أقل سهولة، حيث إن ذرة H التالية تمتزج مع H من الكبريت المجسر لتكوين H_2 المعروف بكونه واحداً من نواتج التفاعل. ويمكن أن تضاف ذرة H التالية إلى N_2H_4 لتكوين NH_3 ، و NH_2 حيث يرتبط كل منهما بذرة حديد، و H النهائية تكون NH_2 الثانية بقيمة طاردة للحرارة كبيرة.

تعطي الحسابات الأولية المعتمدة على عنقود $Fe_6S_9^{2-}$ ، ذي البناء الذي يشبه بناء العامل المساعد، ولكن بتماثل أكثر بسبب أن الحديد يستبدل Mo في العامل المساعد للنيتروجين النتائج نفسها، وفيها يتطلب إضافة ذرات H إلى ذرات الكبريت المجسرة لفتح البناء بفاعلية لإضافة N_2 . وهناك محاولات عديدة غير ناجحة لعمل مركبات نموذجية لإنتاج الأمونيا. إن كيفية إدارة الإنزيم لإجراء التفاعل عند درجة حرارة المحيط وضغط N_2 أقل من 1 atm ما زالت غير معروفة.

النترة ونزع النترات

تدعى أكسدة الأمونيا إلى نيتريت NO_2^- ، ونترات NO_3^- بالنترة. أما التفاعل العكسي فيدعى أمنة (ammonification). في حين يدعى اختزال النيتريت إلى نيتروجين نزع النترات. تحدث هذه التفاعلات جميعها وأكثر بأنظمة الأنزيمات. ويتضمن العديد منها فلزات انتقالية. يختزل أنزيم الموليبيدينوم، والنيترات ريدكتيز، والنيترات إلى النيتريت.

يبدو أن الاختزال التالي إلى الأمونيا يحدث بواسطة خطوات 2- إلكترون، وكذلك من خلال وسيط غير مؤكد ذي حالة تأكسد +1 (يعتقد أنه هايبونيتريت، $N_2O_2^{2-}$) و هيدروكسيل الأمين أيضاً:



تحتوي بعض نيتريت ريدكتيز على حديد ونحاس، وهناك أنزيمات أخرى فاعلة في هذه التفاعلات تحتوي على منغنيز. لقد تم نشر تفاعلات تحفز بواسطة أنزيمات النحاس والحديد تعطي NO، و N_2O ، و N_2 كنواتج. تصنع نيترات ريدكتيز من الكاليجينيز أكسايلوسوكسيدان من ثلاث مقياس فرعية متطابقة، كل منها مطعم بنحاس من (النوع I)، ونحاس من (النوع II) مرتبط بواسطة بقايا وحدتين من الوحدات الفرعية.

ويبدو أن عملية الحفز تسير بارتباط NO_2^- إلى النوع II من النحاس³⁷، وترتبط كربوكسيلات من بقايا

³³R.N. F. Thornley and D. Lowe, in T. G. Spiro, ed., *Molybdenum Enzymes*, Wiley-Interscience, New York, 1985.

³⁴T. Lovell, J. Li, D. A. Case, and L. Noodleman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 4546.

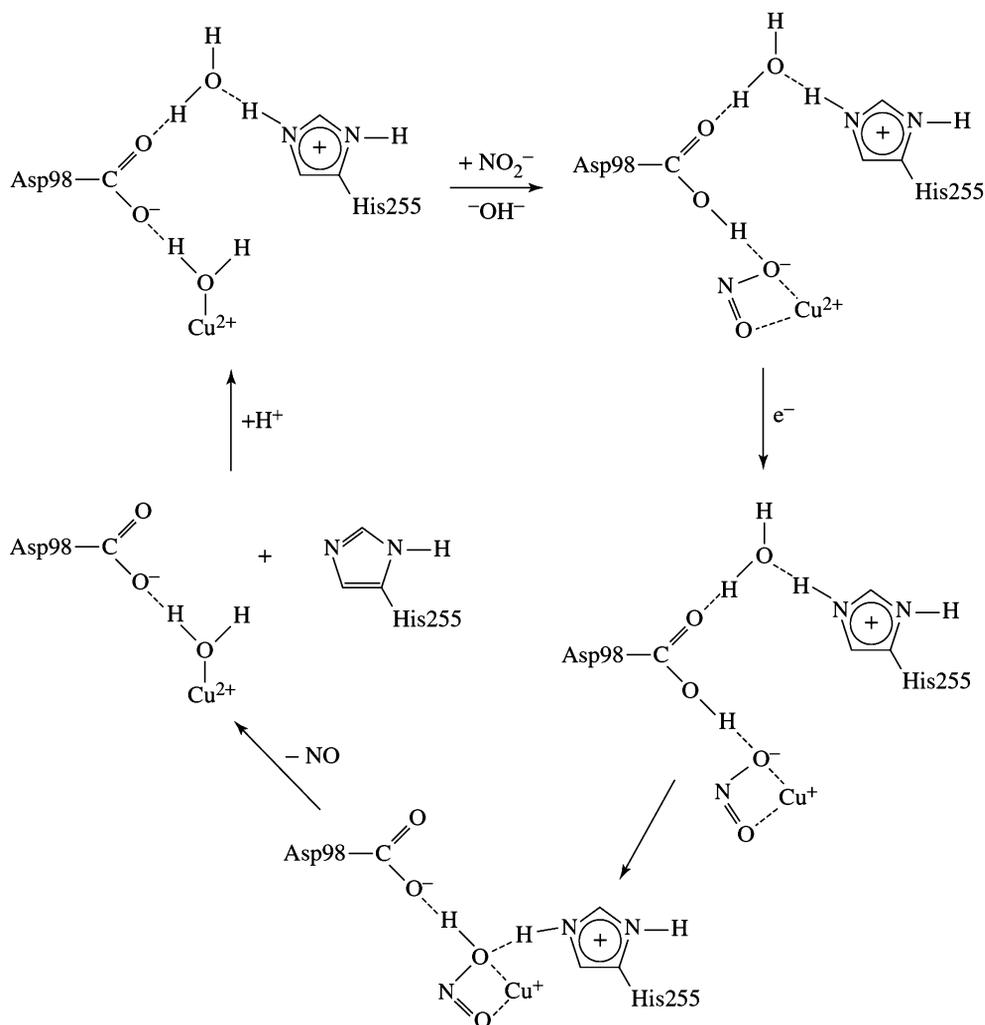
³⁵I. Dance, *Chem. Commun. (Cambridge)*, **1997**, 165.

³⁶P. E. M. Siegbahn, J. Westerberg, M. Svensson, and R. H. Crabtree, *J. Phys. Chem.*, **1998**, 102, 1615.

³⁷S. Suznki, K. Kataoka, and K. Yamaguchi, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 728.

الأسبارتين هيدروجينياً مع واحدة من أكسجينات NO_2^- ، ويتبع ذلك انتقال إلكترون من النوع Cu I، وانتقال H^+ إلى الأكسجين نفسه من بقايا الهستيدين، وتحرير NO لإعادة إنتاج الموقع الفاعل المرتبط هيدروجينياً بالأسبارتين من خلال جزيء الماء، كما يظهر في الشكل 14-16. تم إثبات هذه الميكانيكية بواسطة دراسة الطفرات mutants التي تم فيها تعديل الأسبارتين والهستيدين، مما أدى إلى تقليل فاعلية الأنزيم³⁸. وأما ميكانيكية سيتوكروم cd_1 نيتريت ريدكتيز من باراكوكس بانتوتروفوس (*paracoccus pantotrophus*) فهي مختلفة³⁹، بوجود وحدتين فرعيتين متطابقتين، كل منهما لها مجال يحتوي على هيم سيتوكروم نوع-c، وهيم سيتوكروم نوع-d₁. تدخل الإلكترونات من المانح الخارجي خلال هيم c؛ وأما هيم d₁ فهو موقع اختزال النيتريت إلى NO، واختزال الأكسجين إلى الماء.

تعد كيفية تسرب NO من الهيم الذي لديه قابلية عالية أحد الغاز هذه الميكانيكية. وكما في حالة ريدكتيز نيتريت النحاس، تقوم ذرات النيتروجين ذات البروتون على بقايا الهستيدين بدور مهم. كما يظهر في الشكل 15-16. وتشير أدلة العلم البلوري إلى أنزيم مؤكسد، مع الهيم المرتبط برابطة هستيدين-Fe في أسفل حلقة الهيم، وأكسجين النيتروسين في الأعلى.

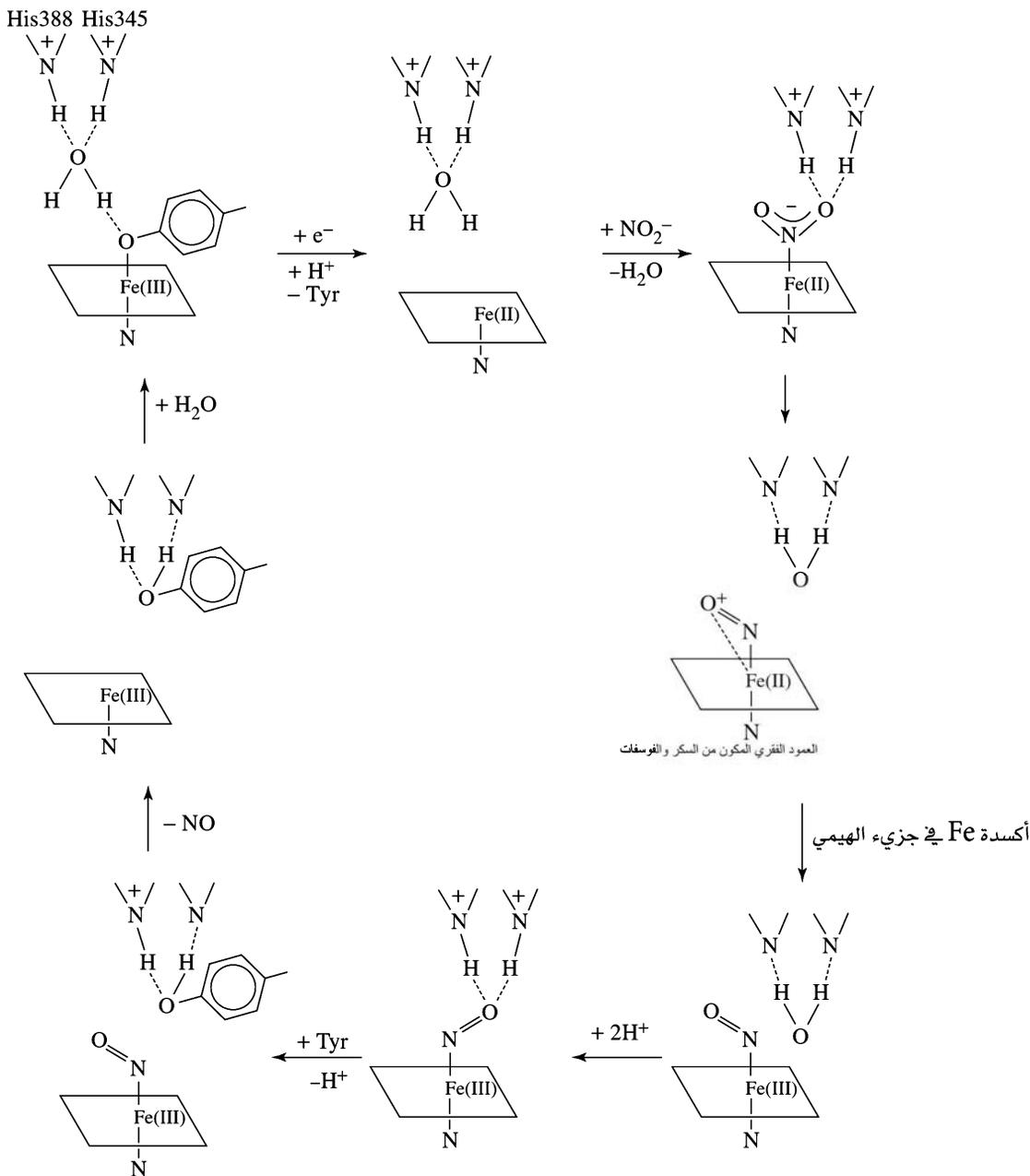


الشكل 14-16 ميكانيكية مقترحة لنيترايت ريدكتيز أخذ من (M. J. Boulanger, M. Kukimoto, M. Nishiyama, S. Horinouchi, and M. E. P. Murphy, *J. Biol. Chem.*, 2000, 275, 23957.)

³⁸M. J. Boulanger, M. Kukimoto, M. Nishiyama, S. Horinouchi, and M. E. P. Murphy, *J. Biol. Chem.*, 2000, 275, 23957.

³⁹G. Ranghino, E. Scorza, T. Sjögren, P. A. Williams, M. Ricci, and J. Hajdu, *Biochemistry*, 2000, 39, 10958.

يرتبط الأكسجين برابطة هيدروجينية مع جزيء ماء، يرتبط بدوره برابطة هيدروجينية مع اثنين هستيدين. عند الاختزال، يفقد كل من رابطة النيتروسين وجزيء الماء، تاركاً المجال للنيتريت للدخول والارتباط من خلال ذرة النيتروجين مع الحديد، وربما تتم المساعدة بدخوله بواسطة الشحنات الموجبة على الهستيدين البروتوني. ويشارك كلا الهستيدين على ما يبدو بإزالة واحدة من أكسجينات النيتريت (تصبح الروابط الهيدروجينية مع الأكسجين أقوى كلما ضعفت رابطة N-O) ويعتقد أن Fe-N-O المثني يتغير من Fe(II)-NO⁺ إلى Fe(III)-NO



الشكل 15-16 طرق محتملة لاختزال النيتريت بواسطة سيتوكروم نيتريت ريدكتيز، تم إعادة رسمه من: G. Ranghino, E. Scorza, T. Sjögren, P. A. Williams, M. Ricci, and J.: Hajdu, Biochemistry 2000, 39, 10958.)

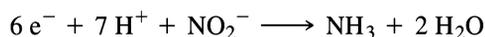
الذي يبقى مثنياً على عكس بناءات Fe(III)–NO الأخرى. ويمكن أن تشارك نيتروجينات الهستيدين البروتوني في الترابط الهيدروجيني مع NO قبل تحررها، ومن الممكن أيضاً أن تبدأ الحلقة مرة أخرى. قد يحلّ أكسجين التيروسين مكان NO على Fe(III)، مما يؤدي إلى تحرير أكثر من 330 kJ/mol من الطاقة.

تتبع الميكانيكية المقترحة الخطوات التالية:

- (أ) يبرتن كل من His345 و His388 في الموقع الفاعل للهيئة المختزلة للسيتوكروم cd₁ غير المتصل.
- (ب) يرتبط النيتريت مع هذه الهيئة من الإنزيم الثنائي البرتة.
- (ج) يبدأ اختزال النيتريت بانتقال بروتون من الهستيدين إلى أيون النيتريت المرتبط حيث تفصل هذه العملية جزيء الماء عن الركيزة، ويترك كاتيون NO⁺ على هيم d₁ الذي ما يزال مختزلاً.
- (د) ينشئ انتقال الإلكترون من هيم d₁ إلى الكاتيون NO⁺ المرتبط المعقد الناتج الأكثر ثباتاً [Fe(II)-No]. ويعتمد الاتجاه والثبات لأكسيد النيتريك في هذا المعقد على تأثيرات الترابط الهيدروجيني المحتملة مع His345 و His388 في الموقع الفاعل.
- (هـ) يمكن حدوث تحرير لأكسيد النيتريك من هيم d₁ بأكثر من طريقة. عدم التوضع غير مستمر في الهيم d₁، ونتيجة لذلك، فإن ليجندات النيتروجين الأربع المحيطة بالحديد في سطح الهيم غير متكافئة. يمكن أن يسهل Tyr25 أو أي ليجاند أخرى قد تكون رابطة مؤقتاً بين الهستيدينات – تحرير NO، متأثرة بواسطة البرتة أو انعدامها.

يبقى نيتريت ريدكتيز آخر وهو السيتوكروم NIR c الذي يحتوي على خمس مجموعات من الهيم، واحدة منها فقط تعمل كموقع نشط⁴⁰. اقترح مزيجاً من الحسابات ودراسات التحليل البلوري ميكانيكية يتم فيها استبدال النيتريت بجزيء ماء من جانب واحد لهيم Fe(II) (N لايسين على الجهة المعاكسة)، واحدة من أكسجينات NO₂⁻ مبرتة، وتفسير رابطة N–O مع فقدان H₂O، تاركة أصناف Fe(III) – NO خطية ذات Fe(III) سبيني – منخفض.

إن إضافة إلكترونينو H⁻ تؤدي إلى Fe^{II}HNO الذي يختزل فيما بعد إلى Fe^{II}H₂NOH. ومع ذلك يسمح إلكترون آخر H⁻ آخر بتحرير H₂O، وتكوين معقد Fe^{III}NH₃. وتكتمل هذه الحلقة بتحرر الأمونيا وإضافة إلكترون آخر إضافة إلى الماء. وأخيراً فإن ستة إلكترونات، وسبعة أيونات هيدروجين تتفاعل مع النيتريت:



بهذا الإنزيم لا ينطلق NO- ويضاف NO إلى الإنزيم، مما يؤدي إلى اختزال بحوالي 1%. وقد عرفت عناقد FeS في النيتروجينز وإنزيمات أخرى منذ زمن، حيث درست كأصناف أقل تعقيداً، وذلك بأمل توضيح ميكانيكية النيتروجينز، وبسبب العدد الكبير من الاحتمالات وطبيعتها المثيرة للاهتمام.

يوجد بناء Fe₄S₄ المكعب في بروتينات Fe ذات القدرة العالية والفيريدوكسين؛ يحتوي النيتروجينز على منطقة Fe-S-Mo (الشكل 13-16) الموقع النشط. ويظهر العنقود بناءات ذات تشكيلة واسعة وتفاعلات عدة، مما يجعلها صعبة التصنيف. وهناك ملخص شامل يصف عدداً كبيراً من عناقد حديد – كبريت البيولوجية وتفاعلاتها⁴¹.

⁴⁰O. Einsle, A. Messerschmidt, R. Huber, P. M. H. Kroneck, and F. Neese, *J Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11737.

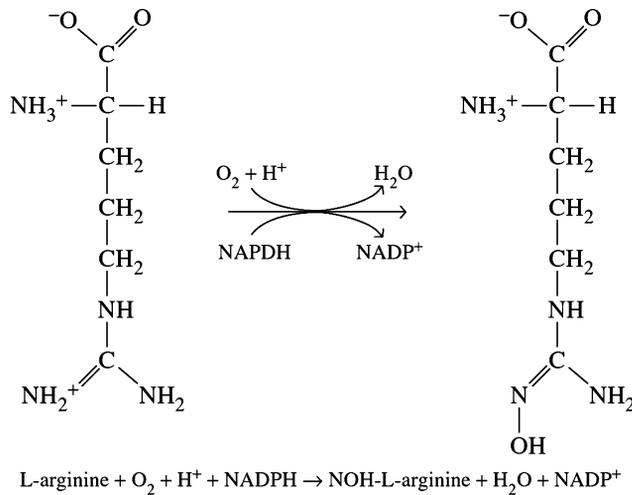
⁴¹H. Ogino, S. Inomata, and H. Tobita, *Chem. Rev.*, **1998**, **98**, 2093.

5-16

أكسيد النيتريك

عُرفت أهمية NO في الكيمياء الحيوية في منتصف الثمانينات من القرن الماضي فقط ، ولكن تمت تسميته بجزء في سنة 1992 من قبل مجلة Science.⁴² قبل ذلك الوقت كان يعرف مبدئيًا كغاز نشيط جدًا يتكون خلال الاحتراق، ويتفاعل مع الأكسجين في الهواء ليكون NO₂. هذان الغازان معًا، مع كميات صغيرة من أكاسيد أخرى للنيتروجين معروفة في الكيمياء البيئية بـ NO_x، وهما مركبان أوليان لكثير من التفاعلات. ومن المعروف أن هناك مجموعة أخرى من التفاعلات محتملة داخل الجسم، وما زالت محاولات اكتشاف تأثيرات NO قائمة⁴³. فعلى سبيل المثال، فإن الزيادة في إنتاج NO مرتبط بمرض السكري-النوع المناعي، وأمراض التهابات الأمعاء، والتهاب المفاصل الروماتويدي، والسرطان، والصدمة الخمجية، والتصلب المتعدد، ورفض الأعضاء المزروعة، والسكتة الدماغية. ويرتبط الإنتاج غير الكافي من NO بارتفاع ضغط الدم، والعجز الجنسي، وتصلب الشرايين والقابلية للعدوى⁴⁴.

يتم تصنيع NO في الجسم بواسطة عدد من الإنزيمات، بعضها ينتج كميات كبيرة للدفاع ضد الخلايا السرطانية. وعند إنتاج كميات كبيرة، يكون لـ NO تأثير سلبي أيضًا، مثل الهبوط العالي في ضغط الدم، وتلف الأنسجة، مما يؤدي إلى أمراض الالتهابات، وضمور في الأعصاب وأنسجة الدماغ. وتم تحديد البناء للموقع النشط لأحد هذه الإنزيمات وهو أكسيد النيتريك سينثيز أوكسيجينيز القابل للتولد⁴⁵، والذي يحتوي على مجموعة هيم في جيب كبير من البروتين، وبموقع واحد لذرة الحديد المرتبط مع ذرة كبريت السيستين، والموقع الآخر موجود للارتباط مع الركيزة (substrate). ويعمل من خلال أكسدة الأرجنين، وذلك من خلال التفاعل الذي يعتقد بأنه يتم بالخطوتين الآتيتين:



تأتي طاقة هذه التفاعلات من أكسدة نيكوتين-أدينين-داي نيوكليوتيد فوسفات (NADPH) إلى NADP⁺، ومن تحويل الأكسجين الجزيئي إلى ماء.

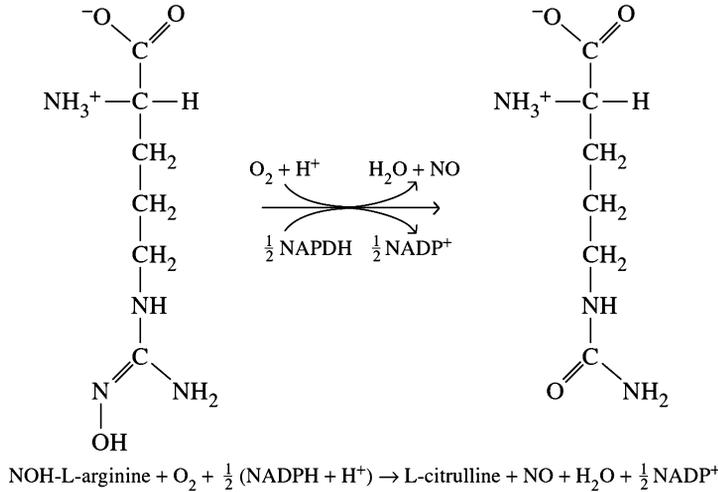
تم تتبع تخليق هذا الأنزيم بواسطة المؤثرات الخارجية، مثل سايتوكيز الذي يتحرر من خلال الخلايا السرطانية. وبمجرد تحضيره، ينتج الإنزيم كميات كبيرة من NO الذي ينتشر بعدها خلال الخلايا السرطانية،

⁴²D. E. Koshland, Jr., *Science*, **1992**, **258**, 1861.

⁴³P. J. Feldman, O. W. Griffith, and D. J. Stuehr, *Chem. Eng. News*, Dec. **20**, **1993**, p. 26.

⁴⁴S. Moncada and A. Higgs, *N. Engl. J. Med.*, **1993**, **329**, **2002**; C. Nathan and Q. Xie, *Cell*, **1994**, **78**, 915; H. H. Schmidt and U. Walter, *Cell*, **1994**, **78**, 919; O. W. Griffith and D. J. Stuehr, *Ann. Rev. Physiol.*, **1995**, **57**, **707**; O. W. Griffith and C. Szabo, *Biochem. Pharmacol.*, **1996**, **51**, **383**.

⁴⁵B. R. Crane, A. S. Arvai, R. Gachhui, C. Wu, D. K. Ghosh, E. D. Getzoff, D. J. Stuehr, and J. A. Tainer, *Science*, **1997**, **278**, **425**.



ومعطلًا تكوين DNA، ومثبطًا نمو الخلايا. توجد إنزيمات NO سينثيز الأخرى في الأوقات جميعها، ولكنها تنشط بخطوات متتابعة تعتمد على تركيز Ca^{2+} . إن تحرر الخلايا العصبية المنشطة يؤدي إلى إفراز رسول كيميائي يفتح قنوات الكالسيوم في الخلية العصبية التالية.

وبمجرد دخول Ca^{2+} إلى الخلية العصبية، فإنه يرتبط مع كالموديولين (Calmodulin) و NO سينثيز ليعمل على تنشيطه. يحدث التفاعل الذي تم ذكره سابقًا لتكوين NO، حيث يقوم إنزيم آخر بتنشيط NO وهو جوانيليل سايكليز (guanylyl cyclase). ومن هنا فإن التأثيرات غير مؤكدة، ولكن قد تتضمن عودة انتشار إلى الخلية الأولى وتعزيز التحفيز. ويبدو أن أحد النتائج النهائية هو استرخاء العضلات الملساء، والمرتبط بالتأثير الذي لوحظ في الأوعية الدموية.

في الأوعية الدموية، يتم تنشيط NO سينثيز مشابه بواسطة الارتباط ب Ca^{2+} وكالموديولين. يتم التحكم بزيادة تركيز Ca^{2+} في الخلايا الغشائية للأوعية الدموية بواسطة قنوات الكالسيوم التي يمكن أن تؤدي إلى استجابة لعمل عدد من الهرمونات والأدوية، أو بواسطة زيادة الضغط في الأوعية الدموية. مرة أخرى ينشط ذلك الإنزيم، وينتشر NO المتكون في الطبقة التالية من خلايا العضلات الملساء، حيث تنشط جوانيليل سايكليز لتكوين جوانوسين مونوفوسفات حلقي (GMP).

يسبب هذا المركب بدوره نقصًا في Ca^{2+} الحر. وبسبب حاجة عملية انقباض العضلات إلى Ca^{2+} ، فإن النتيجة النهائية هي استرخاء العضلات، واتساع الأوعية الدموية، وانخفاض ضغط الدم. وبشكل مشابه، يمكن أن يتحقق تأثير لا إنزيمي بواسطة النيتروجلسرين، وهو دواء شائع للقلب؛ فهو يحرر NO، ويوسع الأوعية الدموية، وبالتالي يزيد تدفق الدم إلى القلب (والأجزاء الأخرى في الجسم).

وللمحافظة على ضغط دم ملائم، يبدو أن هناك حاجة إلى تكوين مستمر لـ NO بمستويات منخفضة؛ لأن دورة حياة NO في الدم أو في الخلايا قصيرة جدًا (نصف عمرها ثوانٍ قليلة، وتعتمد على المحيط). ويمكن أن ينتشر NO في الدم، وهذا يضعف قدرته على التخثر. يتحول NO في خلايا الدم الحمراء بسرعة إلى نيترات من خلال التفاعل مع الأوكسي هيموجلوبين، والذي يتحول فيه Fe(II) تلقائيًا إلى هيئة Fe(III) غير الفاعلة، أو ميثيموجلوبين. تختزل تفاعلات إنزيمية أخرى Fe(III) ليعود إلى Fe(II) وتخزن بالتالي الفاعلية.

في كائنات حية مختلفة، فإن تأثير pH يكون في ارتباط NO مع مجموعة الهيم في البروتين نيتروفورين 1 (nitrophorin 1) والذي يساعد الحشرة الممتصة للدم رودينيوس بروليكسوس (Rhodnius prolixus) في الحصول على وجبتها⁴⁶.

⁴⁶J.M.C. Ribeiro, J. M. Hazzare, R. H. Suxxenveig, D. E. Champagne, and F. A. Walker, Science, 1993,260,539.

في لعاب الحشرة، فإن pH تساوي 5 تقريباً، ويكون المعقد ثابتاً. وعند حقن المعقد مع اللعاب في دم المصاب، ترتفع pH إلى حوالي 7، ويتحرر NO. ويجعل كل من التوسع الوعائي ومضاد التخثر ل NO عملية امتصاص الدم من المصاب أسهل.

لقد تم استعراض كيمياء الفلزات الانتقالية المحتوية على نيتروزيل⁴⁷، باستخدام أطيفاء متعددة الأنواع لدراسة البناء الإلكتروني. يمكن النظر إلى الترابط، كما تم وصفه في الفصل 13، في معقد خطي ل NO⁺، المتكافئ إلكترونياً مع CO، وله تردد شد ل NO عند 1700 حتى 2000 cm⁻¹، أو أنه معقد مثني ل NO⁻، متكافئ إلكترونياً مع O₂، وله تردد شد ل NO عند 1500 حتى 1700 cm⁻¹. يوفر عدد الإلكترونات على أيون الفلز والتأثير لليجندات الأخرى على الفلز التغيرات من واحد إلى آخر من خلال التفاعلات.

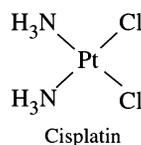
لدى NO فترة نصف عمر تقدر بثوان، يتحول بعدها إلى نواتج أخرى متعددة، ويتضمن ذلك NO⁺، و NO⁻ و ONOO⁻ الذي يتفكك إلى OH + NO₂، أو يتشكل إلى NO₃⁻ + H⁺ بعد البرتنة (Protonation). وهذا كله يخضع إلى تفاعلات إضافية يتسبب فيها كل من •OH، و ONOO⁻ على وجه الخصوص بحدوث تفاعلات متعددة ذات تأثيرات سلبية.

تاريخياً، تم استخدام عدد من المركبات الفلزية في الطب، ويتضمن ذلك مركبات الزرنيخ (arsenic) لمعالجة الزهري (syphilis) ومركبات الزئبق كمطهرات ومدرات للبول. إلا أن هذه المركبات قد تم استبدالها بسبب سميتها العالية.

ولكن تم تطوير مركبات أخرى لأمراض أخرى. فالليتيوم يؤثر بصورة نشطة في الدماغ، ويستخدم لمعالجة النشاط المفرط. في حين تستخدم مركبات الذهب لمعالجة التهاب المفاصل، أما مركبات الأنتيمون فلمعالجة البهارسيا (schistosomiasis). إلى جانب كبريتات الباريوم التي تستعمل في تصوير الجهاز الهضمي بالأشعة السينية. وعلى الرغم من سمية الباريوم، فإن ذائبة الكبريتات المنخفضة للغاية تمنع هذه التأثيرات السلبية. وهناك أمثلة أخرى ذات استعمال عادي، مثل مضادات الحموضة، والفلوريد الذي يحمي الأسنان من التسوس، وهناك أدوية أخرى تحتوي على النحاس، والزنك والقصدير. وسنقوم بوصف ثلاث المجموعات من هذه المركبات فقط هي: معقدات البلاطين المضادة للسرطان، ومركبات الذهب المستخدمة في معالجة التهاب المفاصل، ومركبات الفاناديوم المستخدمة في معالجة مرضى السكري والسرطان.

16-6-1 سيس بلاتين والمركبات المثيلة

يستخدم حالياً مركب واحد لمعالجة سرطانات محددة، وهو سيس-داي أمين-داي كلورو بلاتين (II) { cis-diamminedichloroplatinum(II) }، أو سيس بلاتين. حيث إنه يصنف ضمن فئات العلاج الكيماوي، وذلك من خلال منع نمو الخلايا والحد من انتشارها. ويشارك أيضاً في السمية العامة بالتأثير في الخلايا العادية، وكذلك الخلايا السرطانية، ولكن أثره أكبر في الخلايا السرطانية؛ بسبب سرعة نموها.



تم اكتشاف تأثيره في نمو الخلايا بواسطة B. Rosenberg⁴⁸، عند وضع البكتيريا E. Coli في حقل إلكتروني، توقف الانقسام والنمو إلى شعيرات طويلة، بشكل مشابه لدورها عند معالجتها بمعاملات مضادة للسرطان. كما وجد أن المنظم كلوريد الأمونيوم، وقطب البلاطين الكهربائي تكون مركبات، من ضمنها سيس بلاتين.

يقوم سيس بلاتين في تثبيته هيكلية حمض ديوكسي ريبونوكليك (DNA) للخلية، مشوهاً البناء الحلزوني لها

⁴⁷B.L. Westcott and J. H. Enemark, "Transition Metal Nitrosyls," in E. I. Solomon and A. B. P. Lever, eds., *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 1999, pp. 403-450.

⁴⁸Chem. Eng. News, June 21, 1999, p. 9.

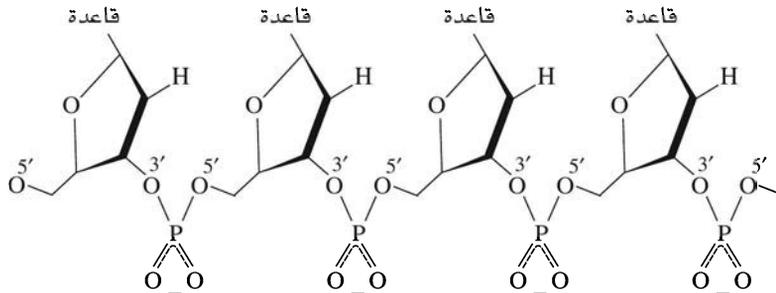
6-16

المركبات الطبية غير العضوية

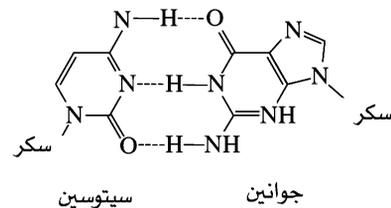
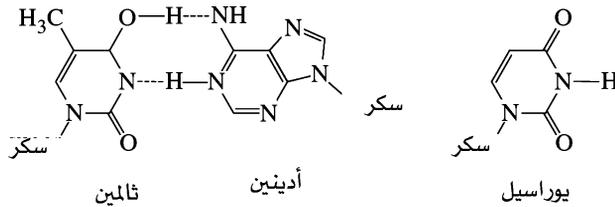
ومنع نموها. إن أحماض ميوكسي ريبونوكليك عبارة عن سلاسل من حلقات سكر ديوكسي ريبوز خماسية الحلقة ليجاند بواسطة ترابطات فوسفات بين ذرات الأكسجين 3' و 5' ، مع كل سكر مرتبط مع واحدة من القواعد الأربعة وهي: سيتوسين، وجوانين، وثيامين، وأدينين، وتختصر إلى: C, G, T, A تظهر في الشكلين 16-16 و 17-16. يأخذ DNA عادة بناء سلم ملفوف ثنائي السلسلة (حلزوني مزدوج) يظهر في الشكل 16-18 بترتيب للقواعد المكتملة يسمح بوجود للروابط الهيدروجينية بين سلسلتين، كالتالي:



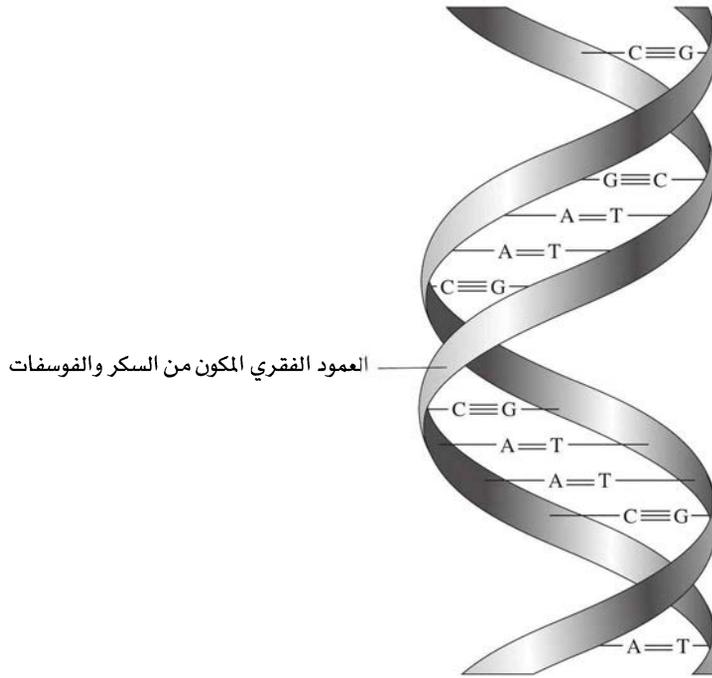
مع النهاية 3' لسلسلة تعاكس النهاية 5' للأخرى وفي هذا البناء، تتكسد الحلقات المستوية للقواعد بمستويات متوازية في داخل الحلزون، في حين تتكسد المجموعات الفوسفات السالبة على الجهة الخارجية. وتمتلك أحماض ريبونوكليك (RNAs) هيكلية مشابهة، ولكن السكريات لها OH بدلاً من H في المواقع 2' ويحل اليوراسيل مكان الثيامين. لدى RNAs بناءات أكثر تنوعاً، وعادة لا يشكل حلزون مزدوج والذي هو شائع في DNAs. يحمل DNA الرمز الجيني الذي يملئ الترتيب للحمض الأميني خلال تكوين البروتين، وبالتالي فهو يملئ شكل الحياة ومواصفات البناء والحركة. كان يعتقد لوقت قريب أن RNA هو رسول في الأصل، يحمل المعلومات من DNA إلى الموقع المصنع. إلا أنه وفي الآونة الأخيرة وجد أن لـ RNA فاعلية أنزيمية خاصة به. خلال النمو، فإن جزيء DNA يفتح "unzips" وتتكون جزيئات مجاورة جديدة على كل من السلاسل، منتجة جزيئين أحدهما كان موجوداً من قبل.



الشكل 16-16 بناء العمود الفقري لـ DNA . القواعد هي: سيتوسين، جوانين، ثيامين، أو أدينين (GGTA)



الشكل 17-16 قواعد بيورين وبيريميدين لـ DNA و RNA الأدينين والجوانين هما بيورينات. أما السيتوسين، ثيامين، و اليوراسيل فهي بيريميدات.



الشكل 16-18 الحلزون المزدوج لـ DNA

يظهر مزيج الروابط الهيدروجينية لأزواج القواعد المكتملة.

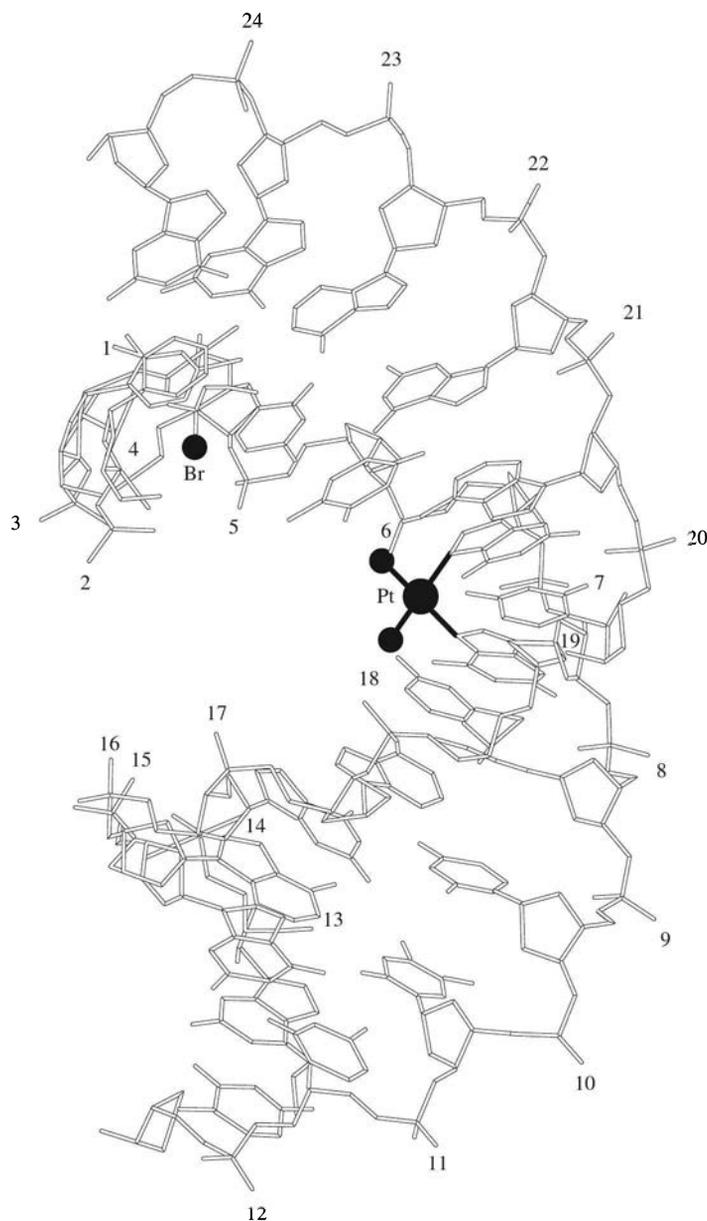
تعتمد العديد من معالجات السرطان على تشويش هذه العملية لمنع النمو السريع الانتشار الذي يميز السرطان. يتمه سيس بلاتين إلى المعقد ثنائي الماء الذي يتفاعل لاحقاً مع ذرات النيتروجين للجوانين في DNA، مكوناً وصلة بين قواعد الجوانين المجاورة ضمن الجديلة نفسها عادة أو بين الجداول (strands) أحياناً. والنتيجة هي وصل في DNA الحلزوني بزاوية تصل إلى 34°.

يعدّ هذا التغير في الشكل كافياً للتدخل في الاستنساخ الذاتي لـ DNA، كما أنه يحدّ من نمو الخلايا السرطانية. وفي الحقيقة تؤدي هذه المعالجة في الواقع إلى انكماش الخلايا السرطانية، على الرغم من أن ميكانيكية ذلك ما زالت غير واضحة. يظهر بناء سيس بلاتين المرتبط بقطعة قصيرة من DNA ثنائي – الحبل في الشكل 16-19. ويظهر بناء البروتين الذي يعتقد أنه مشترك بفاعلية المضاد للسرطان عندما يمتزج مع معقد DNA المعدل بـ سيس بلاتين⁴⁹ الذي لها التفاف بحوالي (61°) في الـ DNA وبقوام حلقة فينيل الأنين من البروتين في الحز الناتج (وفيه تكون حلقة الفينيل الأنين مكدسة بين طبقتي القاعدة). وقد يمنع ارتباط كهذا إزالة سيس بلاتينو التفاعلات التصليحية الأخرى لـ DNA. تم فحص مركبات أخرى لتحديد المتطلبات البنائية لعامل الطفرة النشط. ومن أجل ذلك لابد من توافر ما يلي⁵⁰:

- (1) زوج من ليجندات أيونية – سيس لديها ذرات (مثل مانحات الكلوريد أو الأكسجين) قد تخضع للإحلال بواسطة قواعد النيتروجين في الـ DNA.
- (2) الذائبية في الماء والقدرة على المرور خلال أغشية الخلية (معقدات غير مشحونة).
- (3) ليجندات غير فاعلة في المواقع الأخرى، وتكون أمينات أحادية أو ثنائية.

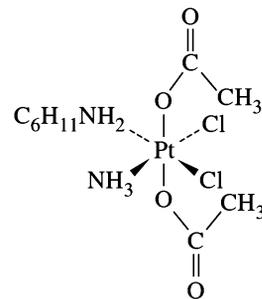
⁴⁹U.-M. . Ohndorf, M. A. Rould, Q. He, C. O. Pabo, and S. J. Lippard, *Nature*, **1999**,**399**, 708.

⁵⁰D.B.. Brown, A. R. Khokhar, M. P. Hacker, .I.J . MacCormack, and R. A. Newman, "Synthesis and Biological Studies of a New Class of Antitumor Platinum Complexes," in S. J. Lippard, ed., *Platinum, Gold, and Other Metal Chemotherapeutic Agents*, American Chemical Society, Washington, DC, 1983, pp. 265-277.



الشكل 19-16 بناء المعقد سيسبلاتين-DNA مظهر مثني بزواوية 26° مفروضة من تراكيب GG. تم أخذها بإذن من P.M. Takahara, C.A. Frederick, and S.J.Lippard, J. Am. Chem. Soc. 1996, (118, 12309).

تحدد هذه المتطلبات الخيارات ، ولكن تم استخدام مركبات أخرى قليلة مشابهة للسيسبلاتين (Cisplatin) بنجاح عملياً. إن هدف البحث في هذا المجال يكمن في إيجاد دواء يمكن تناوله عن طريق الفم. (يجب أن يعطى السيسبلاتين بالوريد). وهناك على الأقل مركب Pt(IV) واحد، ثنائي (أستيتاتو-O) أمين ثنائي كلورو (سيكلوهكسان أمين) بلاتين (IV)، تم فحصه بتجارب سريرية كعامل نشط مضاد للسرطان عن طريق الفم⁵¹. ويبدو أن سلوكه مشابه للسيسبلاتين، ولكن بوجود ميزة أخرى في أن ليجنداته تحميه من التفاعل في الجهاز الهضمي، وتسمح له بالامتصاص في مجرى الدم.



الشكل 20-16 ثنائي (أستيتاتو-O) -أمين ثنائي كلورو (سيكلوهكسان أمين) بلاتين (IV).

⁵¹ C.M. Giandomenico, M. J. Abrams, B. A. Murrer, J. F. Vollano, M. I. Kheinheimer, S. B. Wyer, G. E. Bossard, and J. D. Higgins III, *Inorg. Chem.*, 1995, 34, 1015.

16-6-2 أورانوفين (Auranofin) ومعالجة التهاب المفاصل

تم استخدام الذهب بأشكال متعددة طبيًا منذ مئات السنين، وذلك بفوائد مثبتة قليلة نسبيًا مع وجود العديد من الأمثلة على سميته. وفي الأونة الأخيرة، تم استخدام معقدات الذهب المحتوية على الثيول-الشكل 16-21 (أ) و(ب)-لمعالجة التهاب المفاصل، ولكن تمثلت المساوىء الرئيسة في أن هذه المعقدات يتم تعاطيها بواسطة الحقن في موقع الالتهاب. حديثًا، تم تطوير المركب أورانوفين، (2، 3، 4، 6- رباعي -0- أسيتيل -1- thio -β- جلوكوبيرانوساتو -S-) (ثلاثي الفوسفين) ذهب (I)

(2,3,4,6-tetra-0-acetyl-1-thio-β-glucopyranosato-S-)(triethylphosphine)gold (I)

الشكل 16-21(ج) الذي يمكن تعاطيه عن طريق الفم، ومع ذلك يبقى نشطًا.

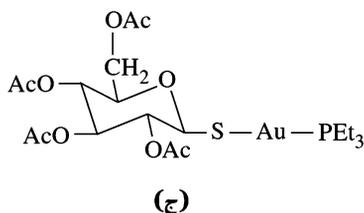
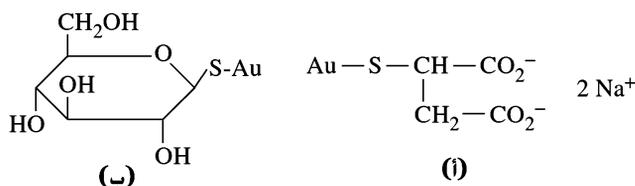
ما زالت ميكانيكية عمل هذه المركبات غير معروفة. وأحد الاحتمالات هو العمل من خلال تكوين معقدات ذهب - كبريت التي يمكنها تثبيط تكون روابط ثنائية الكبريتيد (disulfide). ولكون الكثير من الكيمياء الحيوية لالتهاب المفاصل غير مؤكدة، فإن تصميم أدوية ذات أدوار محددة يعدّ صعب المنال.

16-6-3 معقدات الفاناديوم في الطب

تم العثور على العديد من مركبات الفاناديوم (IV) ذات الفاعلية المشابهة للإنسولين (insulin-like). ومع ذلك فإن سميتها حالت دون استخدامها في المجال الطبي. في حين أن (داي بيكولوناتو)-أوكسوفانادات (V) (V) (Dipicolinato) oxovanadate(V)، [VO₂dipic]⁻، فعّال كعامل يُتناول عن طريق الفم في الحيوانات⁵²، ولديه سمية أقل. خواص هذا المركب، حمض - قاعدة تجعل من المرجح أنه يُمتصّ في البيئة الحمضية للمعدة، أو الجزء الأول من الأمعاء الصغيرة، فهو يبرتن عند (pH~1). يظهر الشكل 16-22 العديد من مركبات V(IV)، التي لها فاعلية ضد السرطان أيضًا.⁵³

يعمل DNA بوليمرازيز (Polymerases) بواسطة ربط نيوكليوتيدان مع بعضهما؛ الأول: على النهاية 3' لسلسلة DNA، والآخر: على حمض ديوكسي نيوكليك ثلاثي الفوسفات. ويبقى الاثنان في موقع قريب من بعضهما عن طريق الترابط الهيدروجيني مع هيكل سلسلة DNA، كما ويشتركان بواسطة تفاعل الفوسفات الأول من ثلاثي الفوسفات مع OH من حلقة السكرين (Saccharide) في القاعدة الأخرى، وتحرير ثنائي الفوسفات. ترتبط أيونات Mg²⁺ المتباعدة حوالي 390 pm على كل جانب للفسفور في الحالة الانتقالية، كما في الشكل 16-23.

يمكن الحصول عن معلومات على البناء الثلاثي الأبعاد ل RNA بواسطة عوامل الربط الانقسامى لمواقع معروفة، وبعد ذلك دراسة الشظايا الناتجة بواسطة تفاعلات الانقسام، وتم استخدام ذلك لدراسة RNA



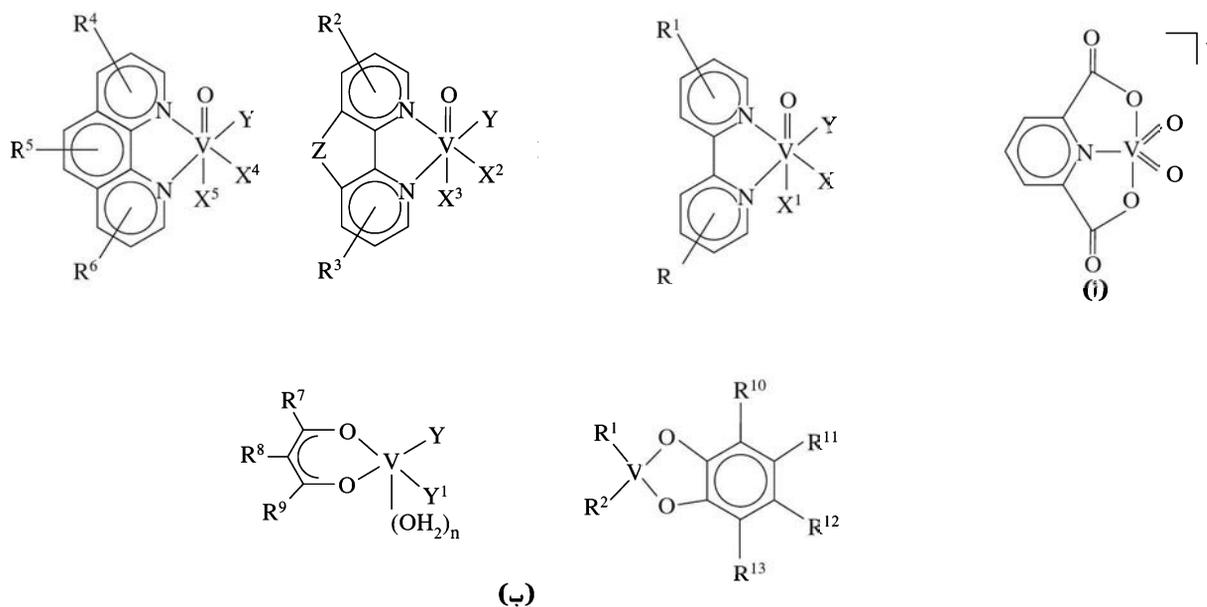
7-16

دراسة DNA باستخدام العوامل غير العضوية

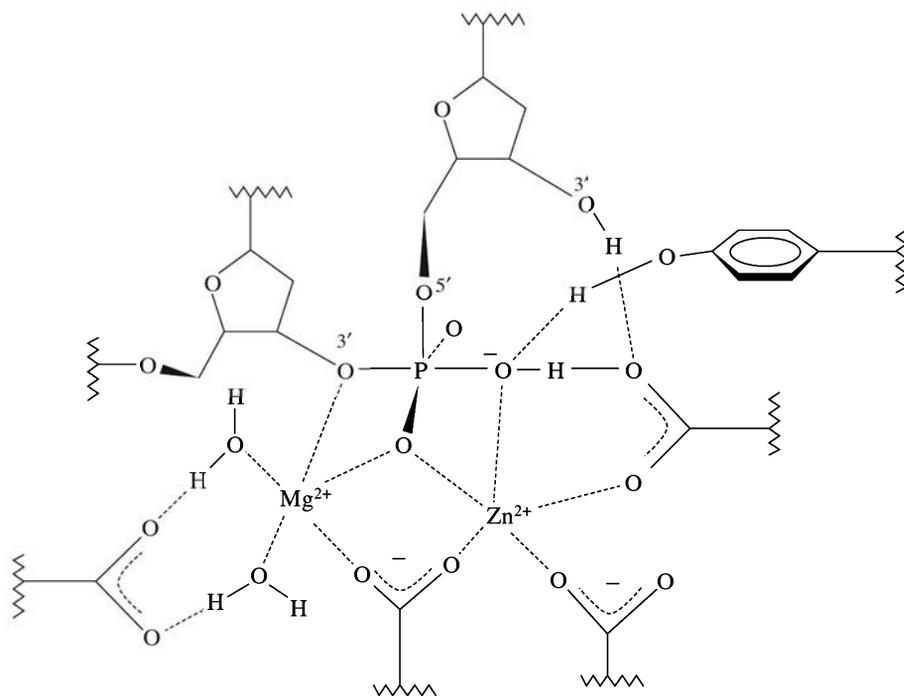
الشكل 16-21 أدوية الذهب المضادة لالتهابات المفاصل (أ) صوديوم أوروثيومانالايت (ب) أوروثيوجلوكوز (ج) أورانوفين.

⁵²D. C. Crans, L. Yang, T. Jakusch, and T. Kiss, *Inorg., Chem.*, **2000**,39,4409, and references therein. !

⁵³F.M. Uckun, Y. Dong, and P. Gosh, U.S. Patent 6,245,808,2002.

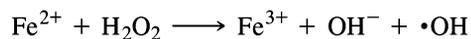


الشكل 16-22 (ثنائي بيكوليناتو) أوكسوفاندات (V) ومركبات V(IV) المضادة للسرطان. R-R⁹ هي H، ألكيل، الكوكسي، ألكيلات هالوجينية، الكانويوكسي، أو NO₂؛ R¹⁰-R¹³ هي H، هالوجين أو ألكيل C₁-C₆، وY¹، Y، X²، X³ هي ليجنات أحادية أو ثنائية المخلب.



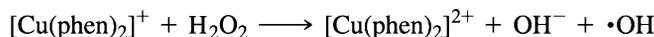
الشكل 16-23 الحالة الوسطية لبوليميريز DNA (تم أخذه بأذن من T. A. Steitz and J. A. Steitz, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 1993, 90, 6498).

الريبوسومي ل ايشيرشيا كولي (Escherichia Coli)⁵⁴. لقد أضيفت Fe(II) كعامل انقسام إلى الطرف 5' للشظية 3'، وإلى موقعين متخصصين آخرين مثل (أ - برومواسيتاميدو بنزيل-Fe(II)EDTA). ينتج من إضافة H₂O₂ وحمض أسكوربيك جذور هيدروكسيل حرة من خلال التفاعل.



⁵⁴L.F. Newcomb and H. F. Noller, *Biochemistry*, 1999, 38, 945.

يمكن لهذه الجذور الحرة أن تنتشر في المواقع القريبة، وتتفاعل مع حلقة السكرين بواسطة نزع H من الموقع 1'. يتبع ذلك العديد من التفاعلات التي تؤدي أخيراً إلى انشقاق سلسلة الـ RNA، وتكوين جزيء عضوي صغير كنتيجة تدمير حلقة السكرين (Saccharide ring). إن بعض نقاط الانشقاق قريبة من نقطة الربط في السلسلة نفسها، أما بعضها الآخر فهو بعيد من حيث موقع السلسلة، ولكنه قريب من حيث الطي الثلاثي الأبعاد. ونتيجة لهذه التجارب، تم التعرف إلى أن أجزاء متعددة من السلسلة قريبة من بعضها بعضاً في البناء المطوي. وهناك دراسات مشابهة واعدة تقدم المزيد من التوضيحات للبناء الكامل. يعدّ الميثيديوم - Fe(II)-EDTA عامل ربط انقسامي، فهو يؤكسد سوبراوكسيد من O₂، وجذور الهيدروكسيل الحرة من البيروكسيد، ويختزل إلى Fe(II) بواسطة داي ثيوثريتول (dithiothreitol)⁵⁵. ويمكن أن تتولد جذور الهيدروكسيل الحرة بواسطة التفاعل.



بعد ذلك يمكن أن تختزل الثيولات أو حمض الأسكوربيك أيون Cu(II) إلى Cu(I). يربط [Cu(Phen)]⁺ (الذي يدخل بين الحلقات المتوازية للقواعد) في الأخدود الثانوي لـ DNA ثنائي الحلزون الأيمن⁵⁶. ترتخي سلسلة الـ DNA بحوالي 11°، وذلك بالارتباط مع زوجين من القاعدة. ويظهر التفاعل تفضيلاً بسيطاً فقط لـ GC. إن المعقدات Cu-phen المربوطة أيضاً محتملة، ولقد تم استعراض هذه المعقدات وتفاعلات انشقاقها⁵⁷.

يتداخل [Ru(en)₂phi]³⁺ = فينانثرين كوينون ثنائي أمين) مع B-DNA. يفضل المتشكل Δ مواقع 5'-GC في الأخدود الرئيس، والمتشكل Λ هو موقع متعادل⁵⁸. في التنشيط الضوئي، ينزع المعقد H3' من حلقة ديوكسي رايبوز، وتنقسم السلسلة، تاركة خلفها 3' و 5' فوسفات، حمض بروبيونيكو 3'-فوسفوجالايكالديهيد، متناسقاً مع التفاعل ما بين O₂ وكربون 3'، كما يظهر في الشكل 16-24.

8-16 الفلزات

الكيمياء البيئية

الزئبق والقصدير من أكثر ملوثات البيئة شهرة هذه الأيام. وعلى الرغم من وجود جهود متواصلة لمنع انتشار هذين المعدنين، وتنظيف مصادر التلوث، إلا أنهما ما زالا مصدرًا لمشاكل خطيرة. وهناك فلزات أخرى وأشباه فلزات مثل الزرنيخ تؤدي إلى تأثيرات صحية مهمة سيتم وصف بعضها هنا.

الزئبق Mercury

الزئبق لديه ضغط بخاري متميز، ولهذا يمكن أن يكون الفلز النقي منه مشكلة خطيرة كمركبته. وعلى الرغم من أن المشكلة أقل حدة في المختبرات هذه الأيام عادة، إلا أن التلوث والتسمم بالزئبق مازال مشكلة في مختبرات الكيمياء والفيزياء منذ سنوات عديدة؛ فانسكاب الزئبق أمر لا مفر منه عند استخدام كميات كبيرة من السائل في المانوميترات (manometers)، ومضخات توبيلر، ومضخات انتشار الزئبق في الخطوط المفرغة (vacuum lines). وبما أن الزئبق يتكسر إلى قطرات صغيرة، فإن تنظيفه صعب للغاية. ويبقى التلوث موجوداً حتى بعد بذل جهود حثيثة لإزالته. ونتيجة لذلك يوجد سطح قليل من بخار الزئبق في العديد من المختبرات. كما أنه يمكن أن يؤدي إلى تفاعلات سامة.

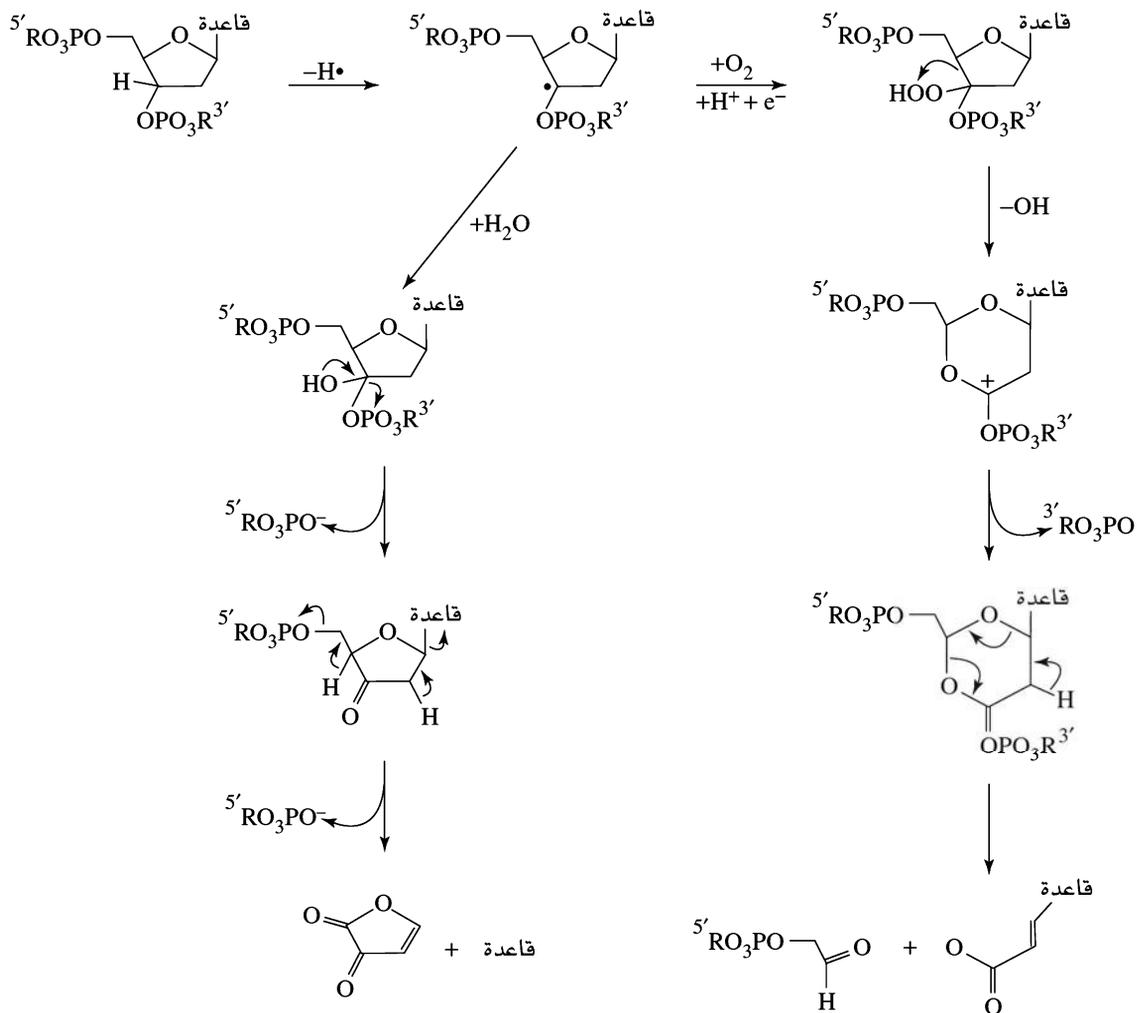
يتداخل الزئبق مع عمل الأعصاب، مؤدياً إلى أعراض بدنية ونفسية معاً. حيث ظهر ذلك في تعبير (المجنون صانع القبعات) الذي ورد ذكره في قصة (مغامرات أليس في بلاد العجائب)، ولكن وبسبب استخدام مركبات الزئبق في صناعة اللباد (felt making)، فإن بعض صانعي القبعات كانوا ضحايا للتسمم بالزئبق.

⁵⁵R.P. Hertzberg and P. R. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**,104, 313.

⁵⁶L.E. Marshall, D. R. Graham, K. A. Reich, and D. S. Sigman, *Biochemistry*, **1981**,20,244;C.Yoon, M. D. Kubawara, A. Spassky, and D. S. Sigman, *Biochemistry*, **1990**,29,2116.

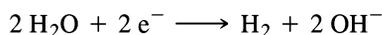
⁵⁷D. S. Sigman, T. C. Bruice, A. Mazunder, C. L. Sutton, *Acc. Chem. Res.*, **1993**,26,98.

⁵⁸T. P. Shields and J. K. Barton, *Biochemistry*, **1995**, 34, 15037.

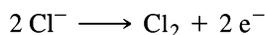


الشكل 24-16 ميكانيكيات مقترحة لانفكاك الـ DNA، منشط بواسطة $[\text{Ru}(\text{en})_2(\text{phi})]^{3+}$ ، تم إعادة رسمه من A. Sitlani, E. C. Long, A. M. Pyle, and J. K. Barton, J. Am. Chem. Soc., 1992, 114,2303.)

تستخدم العديد من العمليات الصناعية الزئبق بكميات كبيرة. ومن هنا فإن هناك كميات مسكوبة تؤثر في البيئة بشكل سلبي كبير. ومن أهم هذه الصناعات هي صناعة قلوبات الكلور، حيث يستخدم فيها الزئبق كقطب في التحليل الكهربائي لمحلول البحر لإنتاج غاز الكلور، وهيدروكسيد الصوديوم:



و



في أحد الحوادث المحزنة، تم تسمم مجتمع كامل في ميناء ميناماتا (Minamata Bay) في اليابان، مع حدوث حالات جديدة حادة من التشوهات الولادية، والتأثيرات المؤلمة جداً، والاضطرابات العقلية، والعديد من الوفيات. وبعد بحث طويل تم التوصل إلى أن مركبات الزئبق الملقاة في النهر من قبل مصانع البلاستيك كانت السبب في ذلك.

وسواء كانت هناك أملاح غير عضوية، أو مركبات ميثيل الزئبق وهي غير مؤكدة، إلا أن التلوث كان ضخماً، حيث وجدت مركبات ميثيل الزئبق في الطين والحيوانات والإنسان. ويتم استهلاك ميثيل الزئبق بواسطة الكائنات

الحياة التي تعيش في الماء، وبسبب اعتماد سكان هذه المنطقة على الأسماك والأطعمة البحرية الأخرى في غذائهم، لذا فقد تسمم السكان هنا كافة.

هذه الحادثة تبين تأثير التركيز في السلسلة الغذائية، وضرورة الحذر الشديد في التنبؤ بنتائج إلقاء أي مواد في البيئة. وعلى الرغم من أن تركيز الزئبق منخفض، فقد كان من السهل تناوله من قبل النباتات والكائنات الدقيقة في المياه. ولأن هذه الكائنات تؤكل من قبل كائنات أكبر، وحيث يحتفظ كل كائن بالزئبق في سلسلته الغذائية، وبالتالي يزداد تركيز الزئبق في هذه الأسماك الكبيرة، فإن هذا يؤدي إلى تركيزات ضارة في هذه الأسماك وغيرها من الكائنات التي يتغذى عليها الناس.

وفي أثناء البحث عن تفاعلات الزئبق في البيئة، تم أيضاً اكتشاف أن الزئبق الفلزي غير قابل للذوبان، ويمكن تحويله إلى ميثيل الزئبق القابل للذوبان بواسطة البكتيريا التي تنطوي على ميثيل كوبال أمين. كان يعتقد في وقت سابق، أن عنصر الزئبق غير نشط في البحيرات والأنهار، أما الآن، فمن المعروف أن هذا يمكن أن يكون خطراً. ونتيجة لذلك، فهناك الآن العديد من مصادر الفلزات السامة أكثر مما عرف سابقاً، فلقد تم إلقاء كميات كبيرة من فلز الزئبق في منطقة البحيرات الكبرى ومناطق مائية أخرى اعتقاداً بأنه غير سام⁵⁹. وبما أن تنظيف هذه المواقع من الزئبق مستحيلًا، فستظل هذه المشكلة قائمة في المستقبل المنظور.

وعلى الرغم من أن القلق بشأن التلوث بالزئبق أصبح الآن أكثر وضوحاً، فقد خففت المصانع من إلقاء مخلفاتها في البيئة. إن الاستخدام المتزايد للزئبق في البطاريات الصغيرة والمنتجات الأخرى أدى إلى توزيع أكبر للزئبق في البيئة ككل. ونتيجة لذلك، فإن المشكلة هي في انتقال التلوث من مصدر ذي حيز كبير وتلوث قليل إلى مصادر أخرى عديدة ذات مساحات صغيرة وبكثير من التلوث لكل بقعة. لذا فإن الحاجة ماسة لاستبدال التقنيات المستخدمة للحد من تفاقم هذه المشكلة.

تم التعبير عن المخاوف بالتلوث بالفلزات الثقيلة للغلاف الجوي بواسطة محارق حرق القمامة والنفايات، لذا يجب إزالة هذه الفلزات من القمامة قبل حرقها، أو تنقية غازات المداخن لإزالة المنتجات المتبخرة. وهناك مصدر آخر من مصادر الزئبق في الغلاف الجوي (وبغیرها من العناصر) هو حرق الفحم لتوليد الطاقة الكهربائية.

ومن هنا فإن حرق 6×10^8 طن من الفحم سنوياً في مصنع واحد، يؤدي إلى إطلاق 60 طناً من الزئبق، و12,000 طن من الرصاص، و240 طناً من الكاديوم، و3,000 طن من الزرنيخ، و3,000 طن من السيلينيوم، و2,400 طن من الأنتيمون، و15,000 طن من الفاناديوم، و120,000 طن من الزنك كجسيمات أو غازات⁶⁰. ويعتقد الآن أن المصدر الرئيس للزئبق في العديد من البحيرات هو من الغلاف الجوي.

تم العثور على ثنائي ميثيل الزئبق في الغازات المنبعثة من مدافن النفايات في فلوريدا⁶¹، وقد تكون مدافن النفايات مصدراً لأصناف الزئبق المرتبط بالميثيل الذي يظهر في المطر. وسرعان ما يتكسر ثنائي ميثيل الزئبق إلى أحادي ميثيل الزئبق، CH_3Hg^+ وهو نوع قابل للذوبان في الماء، ويوجد عادة في الأسماك والكائنات المائية الأخرى.

تم تصميم دراسة كندية لتتبع دورات للزئبق في الغلاف الجوي والبحيرات باستخدام ثلاثة نظائر مستقرة للزئبق هي: ^{198}Hg للأراضي الرطبة، و ^{200}Hg للأراضي المرتفعة، و ^{202}Hg للبحيرات⁶². وهذه النظائر جميعها شائعة في الطبيعة بنسبة (10%، 23%، 30%، على التوالي). ثم أضيفت هذه النظائر إلى المنطقة بكميات مماثلة لتلك التي أحضرت من البحيرات الأكثر تلوّناً من الجو في شرق أمريكا الشمالية خلال فترة 3 سنوات. وتتم تتبع مسيرها بواسطة مطياف الكتلة لتحديد مصادر الزئبق. وطُبقت النظائر على المرتفعات والأراضي الرطبة بواسطة طائرة في أثناء العواصف الماطرة، وتم وضع جامعات العينات تحت مظلات في الغابة لتحديد الكميات التي تصل إلى الأرض. ويجري أيضاً أخذ عينات النباتات البرية والقمامة لتحديد ما إذا كان وجود الزئبق فيها قديماً وتم إعادة تدويره،

⁵⁹A. T. Schwartz, D. M. Bance, R. G. Silberman, C. L. Stanitzi, W. J. Stratton, and A. P. Zipp, *Chemistry in Context*, 2nd ed., American Chemical Society, Washington, DC, Wm. C. Brown, Dubuque, IA, 1997. Chapter 7, describes the effects on Onondaga Lake in New York.

⁶⁰N.E. Bolton, J. A. Carter, J. F. Emery, C. Feldman, W. Fulkerson, L. D. Hulett, and W. S. Lyon, in S. P. Babu, ed., *Trace Elements in Fuel*, American Chemical Society, Washington, DC, 1975, p. 175.

⁶¹S.E. Lindberg, *Atmos. Environ.*, 2001, 35,4011.

⁶²*Chem. Eng. News*, Sept. 24, 2001, pp. 35-38.

أو أن الزئبق جديد، وجاء عن طريق الجو. وقد دلت النتائج الأولية على تفاعلات مختلفة لزئبق جديد في البداية، ولكن بعد بضعة أيام أو أسابيع فقد وُجد أن المركبات والتفاعلات هي نفسها بالنسبة إلى الزئبق الموجود بالفعل في التربة والغطاء النباتي.

يدور الزئبق في القطب الشمالي مع المواسم ما بين الغلاف الجوي والثلوج على الأرض⁶³. وفي الربيع، وحيث تعود الشمس بالظهور بعد عتمة الشتاء، ينخفض سطح الزئبق في التروبوسفير لمدة 3 أشهر. وفي الوقت نفسه، فإن سطح الزئبق في الثلج يزداد 100 مرة على شكل ميثيل الزئبق مركبات غير عضوية للزئبق. وفي وقت لاحق من العام، وعندما يذوب الثلج، تنخفض المستويات في الثلج، ويعود الزئبق للظهور في الغلاف الجوي.

يتحول عنصر الزئبق في الغلاف الجوي إلى جسيمات أو أصناف فعّالة، موازياً لانخفاضه في طبقة الأوزون في الغلاف الجوي، ومن ثم يخزن في الثلج. وأما في فصل الصيف، فتزداد مستويات الزئبق في الغلاف الجوي ربما بسبب الحرارة أو أشعة الشمس التي يسببها انبعاث أصناف الزئبق المتبخرة من على سطح الأرض.

الرصاص Lead

الرصاص هو فلز آخر ينتشر على قطاع واسع في البيئة، وبصورة رئيسة نتيجة للأنشطة البشرية. إن أكبر مصادر الرصاص في البيئة هما أصباغ الطلاء والبنزين المحتوي على الرصاص. وكلاهما انخفضت أهميتهما الآن. تم استخدام الرصاص الأبيض (كربونات الرصاص القاعدي، $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$) كصبغة في الطلاء لسنوات عديدة وما تزال المباني القديمة تحتوي على الرصاص في طلائها، وكثيراً ما يكون في الطبقات السفلية للطلاء الأكثر حداثة. وإذا أكل الأطفال الذين يعيشون في هذه البيئات رقائق الطلاء، فمن المرجح استيعاب كميات كبيرة من الرصاص. في الواقع، وفي بعض المدن، فإن تسمم الأطفال بالرصاص يعد من أكثر المشاكل شيوعاً⁶⁴. وكما هو الحال في الزئبق، يمكن أن يؤثر الرصاص في عمل الأعصاب، ويسبب التخلف وغير ذلك من المشاكل العقلية، فضلاً عن التسبب في أمراض عضال. ولسوء الحظ فإن العلاج الحر هو الإزالة الكاملة للطلاء، وهي عملية تحتاج إلى وقت طويل وكلفة عالية.

وعلى الرغم من أن استخدام الفلزات الثقيلة محظور في التصنيع التجاري للسيراميك المزجج في العديد من البلدان، إلا أن هناك تقارير عن ظهور الرصاص وفضلات ثقيلة سامة أخرى في القطع المستوردة من البلدان التي ليس لديها ضوابط مشابهة، أو أنواع سيراميك تم تصنيعها من قبل أفراد لم يأخذوا الاحتياطات المناسبة؛ لأن التزجج على ما يبدو دائم، وغير منفذ للماء. وقد تكون هذه المواد خطيرة من حيث تأثيرها في الأغذية العادية، ولكن يمكن للمحاليل الحمضية استخلاص كميات كبيرة من الفلزات الثقيلة، مما يؤدي إلى تسمم مزمن بالرصاص ذي المستوى المنخفض. في البلدان الصناعية، يجري التخلص من الرصاص في الغازولين على مراحل، ولكنها مشكلة مستمرة في البلدان النامية. ولقد تم استخدام رباعي إيثيل الرصاص، $Pb(C_2H_5)_4$ كمركب مقاوم للقرقرة في الغازولين لسنوات عديدة. فعند وجود هذا المركب، يحترق الغازولين ذو الدرجة المنخفضة بشكل نشط في محركات السيارات مثل الغازولين ذي الدرجة العالية الخالي من الرصاص. لقد وجدت بعض الدراسات زيادة مستويات الرصاص في النباتات والتربة على جانب الطرقات، وبسبب ذلك تعرض السكان بصفة عامة لمستويات عالية من الرصاص نتيجة ذلك.

ولقد طالبت القوانين التي تتعلق باستخدام الغازولين الذي لا يحتوي على الرصاص في السيارات الأحدث بتعديلات أخرى على المحركات، وكذلك في تكرير الغازولين لمواكبة ذلك.

المحولات الحفازة Catalytic Converters

إن استخدام المحولات الحفازة لتقليل كميات الهيدروكربونات غير المحترقة في غازات العادم مثالاً أضاً في استخدام الفلزات. وسوف يتم لاحقاً وصف تفاعلات هذه الهيدروكربونات غير المحترقة في الغلاف الجوي في الجزء المتعلق في الضباب الدخاني الفوتوكيميائي. إن المحفز المستخدم حالياً هو الكورديريت، أو الألومينا المدعم والمعالج بواسطة غسله بطبقة Al_2O_3 المحتوية على أكاسيد الفلزات النادرة و 0.10% إلى 0.15% Pt و Pd أو Rh، الذي يحفز احتراق المواد الهيدروكربونية في غازات العادم إلى ثاني أكسيد الكربون والماء. البلاطين والبالاديوم،

⁶³W.H. Schroeder, K. G. Anlauf, L. A. Barrie, J. Y. Lu, A. Steffen, D. R. Schneeberger, and T. Berg, *Nature*, 1998, 394, 331.

⁶⁴M.W. Oberle, *Science*, 1969, 165, 991; P. Mushak and A. F. Crocetti, *Environ. Res.*, 1989, 50, 210.

والسيكل، من أكثر المواد المحفزة الفاعلة (مستخدمة على نطاق واسع)، ويتم استخدامها في العديد من المركبات المعنية المختلفة وعلى أشكال مختلفة لتفاعلات ذات تخصصية مدهشة في الصناعات البترولية والكيميائية. وفي العديد من التأثيرات الأخرى بين المشاكل وحلولها، فإن المحفزات في المحولات الحفزية تتسم بالرصاصة. لهذا السبب تحتاج السيارات ذات المحولات الحفزية إلى استخدام بنزين خال من الرصاص. إن أحد الآثار الجانبية السلبية للمحولات الحفزية هو زيادة انبعاث NO_2 . تقلل المحولات NO ، و NO_2 إلى N_2O ، والذي له تأثير مباشر أقل ولكن له آثاراً ظاهرة في الاحتباس الحراري أو تأثير البيت الزجاجي (green house) (سيتم وصفها لاحقاً في هذا الفصل).

ما زال هناك التأثير الجانبى الذي تم اكتشافه في الآونة الأخيرة وهو ترسيب البلاتين، والبالاديوم، والروديوم على جنبات الطرق نتيجة تكسر المحفز⁶⁵. الكميات قليلة (الحد الأقصى كان 70 ng/g Pt)، ولكنها ذات جدوى اقتصادية بسبب سهولة الحصول عليها مقارنة مع عمليات التعدين المعروفة.

الزرنيخ Arsenic

كشفت الجهود المبذولة لازالة المواد السامة من المواقع الصناعية، والمنازل، والمزارع عن مشاكل أخرى. فعلى سبيل المثال، وفي ثلاثينيات القرن الماضي، حارب المزارعون جنذب الجراد بالنخالة المسمومة بمركبات الزرنيخ. وفي وقت لاحق، وبعد خمسين عاماً أو أكثر، تم وجود أكياس من الخيش من النخالة المسمومة بالزرنيخ في النخالة وحظائر التخزين، حيث يحتمل أن تكون خطيرة جداً. لقد بدأت عدة دول برامج لتحديد هذه السموم وإزالتها والتخلص الآمن منها، ولكن بسبب عدم وجود طريقة للتخلص من الفلزات الثقيلة، فإن هذه المواد السامة ستبقى إلى الأبد. لذا فإن الطريقة الحرة الممكنة للتخفيف من حدة المشكلة هي ختم هذه المادة في حاويات للنفايات السامة، واتخاذ الوسائل الممكنة لمنع الرشح، أو أي طرق لانتشار هذه المواد، أو العثور على بعض الاستخدامات الأخرى لمركبات الفلزات الثقيلة التي تكون مريحة بما يكفي لجعل إعادة المعالجة ممكناً. حتى الآن، مثل هذه الاستخدامات ما زالت نادرة. يوجد الزرنيخ في المياه الجوفية كلما حدث تسرب للمواد الخام المحتوية على مركبات الزرنيخ. ومثال ذلك ما هو موجود في إحدى مناطق بنجلاديش. وفي محاولة للحد من الأمراض التي تنتقل عن طريق المياه، ساعدت الوكالات الدولية على حفر الآبار لتوفير المياه غير الملوثة بالبكتيريا والملوثات السطحية الأخرى. إلا أن هذا الإجراء رافقه حدوث عيوب خلقية ومشاكل صحية أخرى. وكان السبب في ذلك هو ما اكتشف بعد ذلك من وجود مستويات عالية من الزرنيخ في الماء، 50 ppm، أو أكثر. وتتطلب معايير مياه الشرب في الولايات المتحدة مستويات أقل من 50 ppb؛ وهناك معيار جديد سوف يتطلب خفض في تركيزه في إمدادات المياه إلى 10 ppb حتى العام 2005⁶⁶.

ليس هناك أي دليل على أن As(III) يعطل وظيفة الغدد الصماء حتى ولو كان ذا تركيز منخفض للغاية، ويتعارض هذا مع قدرة إصلاح الحمض النووي DNA⁶⁷. ولقد كشفت بحوث إضافية الميكانيكيات المفضلة لهذه التأثيرات، حتى إذا وصلت هذه التأثيرات إلى حدود أكثر صرامة، وعلى الرغم من ارتفاع تكاليفها. بعض الفلزات الثقيلة هي أيضاً سامة، ولكن لحسن الحظ، فإنها أقل انتشاراً، كما أنها توجد بكميات قليلة. وأما المصادر الرئيسية لمثل هذه الفلزات فهي النفايات الصادرة من محطات المعالجة (النفايات الصخرية المتبقية بعد إزالة الخامة القيمة) ولقد تم الاعتراف بوجود مشكلة رئيسية في العديد من الأنهار والبحيرات، حيث وجد فيها مصادر للتلوث بالفلزات من الصناعات التي طورت عملياتها ومرافقها، والتي تم بناؤها قبل السيطرة على المخلفات.

النفايات المشعة Radioactive Waste

يعد التخلص من النفايات المشعة موضوعاً خاضعاً للجدل المستمر، ففي حين يرى بعضهم أن المشاكل التقنية قد تم حلها، ولم يتبق سوى الاهتمام بعملية التخزين الدائم الفعال لمثل هذه الفضلات. ومن أجل ذلك يشيد الآن

⁶⁵J. C. Ely, C. R. Neal, C. F. Kulpa, M. A. Schneegurt, J. A. Seidler, and J. C. Jain, *Environ. Sci. Technol.*, **2002**,35,3816.

⁶⁶Details can be found at www.epa.gov/safewater/ars/arsenic.html.

⁶⁷A.S. Andrew, M. R. Karagas, and J. W. Hamilton, *Int. J. Cancer*, **2003**,104,263; R. C. Kaltreider, A. M. Davis, J. P. Lariviere, and J. W. Hamilton, *Env. Health Persp.*, **2001**, **109**, 225.

موقع رئيس في جبال يوكا في ولاية نيفادا. إلا أن آخرين يرون أن المشاكل التقنية لا تزال بعيدة عن الحل، بالإضافة إلى ذلك، فإن فترة نصف-العمر الطويلة لبعض النظائر تتطلب حماية مواقع النفايات لمئات أو حتى آلاف السنين. وفي هذا الوقت من المستحيل التنبؤ بالنتيجة، وملاحظة أنه لا يوجد موقع مثالي للتخلص من هذه النفايات المشعة، سواء من الناحية الجيولوجية أو السياسية.

أدت التقارير عن تلوث المياه والأراضي المجاورة لمواقع العمليات إلى زيادة الشكوك لأي حلول مذكورة، حتى أن الخيارات أصبحت أكثر صعوبة. وبتزايد القلق عند إجراء عملية نقل هذه النفايات المشعة إلى مواقع التخزين التي تم اختيارها؛ فعلى الرغم من تطوير وسائل النقل المستخدمة كالمشاحنات والقطارات بصورة كافية، فإن آخرين يرون أن ذلك كله لم يحقق بعد مطالب السلامة العامة وشروطها، ولا بد من إنجاز الكثير.

أحد العوامل التي أهملت في الكثير من المناقشات هو أن عملية تسليم قضبان الوقود الجديدة إلى المفاعلات النووية لسنوات لم ينجم عنها إلا بعض الحوادث البسيطة. ومرة أخرى فإن السؤال المطروح هو حول درجة الأمان المطلوبة، وكيفية ضمانها.

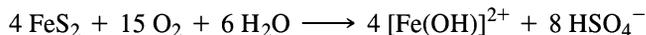
وكما في حالة الفلزات الثقيلة التي تم وصفها، فإن المشكلة هي البقاء في الطبيعة الدائم للذرات. على الرغم من أنها تمر بالانحلال الإشعاعي، وهذه العملية من شأنها أن تترك بعض المواد المشعة لآلاف السنين، وسوف يكون الإشعاع خطيراً طول هذا الوقت. وهناك مشكلة ليجاند أخرى.

وهي التنوع الواسع للعناصر في الكثير من النفايات المشعة. ومن أمثلة ذلك قضبان الوقود المستنفذ من المفاعلات النووية التي تحتوي على كميات كبيرة من ^{235}U ، وكميات قليلة من ^{239}Pu ، والانشطار، وبعض نواتج الانحلال ذات التنوع الواسع، والأكسيدات المعدنية التي أصبحت مشعة بسبب تدفق النيوترونات المكثف من المفاعلات. وكذلك المواد الإنشائية من المفاعلات النووية التي انتهت صلاحيتها والمنتجات الثانوية من تجهيز الخام، هي أمثلة أخرى على نفايات ذات سطح عالٍ نسبياً. تمثل النفايات منخفضة المستوى كما هو موجود في المختبرات والمستشفيات مشاكل تقنية مختلفة بسبب أحجامها الكبيرة نسبياً، على الرغم من انخفاض مستوياتها الإشعاعية. ولبعض الأغراض، فإن تركيز مثل هذه النفايات مرغوب فيه، ولكن تظهر مشاكل أخرى في التسرب الإشعاعي إلى البيئة في أثناء عملية المعالجة التي تعدّ مشكلة صغيرة نسبياً، ولكن المشكلة الكلية الأكبر هي التخلص من النفايات المشعة وهي موضوع العديد من النقاشات الحادة في البرلمانات والصحف.

16-8-2 غير الفلزات Nonmetals

الكبريت Sulfur

تعد مخلفات التعدين مصدر التلوث كله بالفلزات وغير الفلزات. إن بيريت الحديد، Fe_2S_2 هي المادة الأكثر شيوعاً في مناجم الفحم. وكمثل للفحم، يساهم هذا المركب ومركبات أخرى في إنتاج ثاني أكسيد الكبريت في غازات المداخن عندما يتم حرق الفحم. وكمادة في بقايا المناجم، فهو يساهم في كل من الحديد والكبريت في تلوث الماء عندما يتأكسد الكبريتيد في سلسلة من التفاعلات إلى الكبريتات، ويتأكسد Fe(II) إلى Fe(III) :

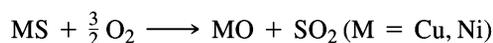


ولأن Fe(III) كاتيون حمضي قوي، فإن النتيجة الصافية هي محلول مخفف من حمض الكبريتيك يحتوي على Fe(II) و Fe(III) ، وبعض أيونات الفلزات الثقيلة الذائبة في المحلول الحمضي (تم قياس قيم pH من 2 إلى 3.5). أما المناطق التي يوجد فيها المناجم، فإن مثل هذه المحاليل أمر شائع في الجداول والأنهار، حيث تقوم بدور نشط وفاعل في القضاء على النباتات والحياة الحيوانية في الماء.

وعند حرق الفحم الذي يحتوي على كبريت، فإن ثاني أكسيد الكبريت وثالث أكسيد الكبريت الناتجين يمكن أن يؤديا إلى تلوث الغلاف الجوي. هناك الكثير من الجدل في أنحاء العالم بأسره بشأن مثل هذا التلوث؛ لأنه ينتقل عبر الحدود السياسية والطبيعية، على الرغم من أن الذين يكونون السبب في التلوث نادراً ما يعانون من آثاره المباشرة. تذوب أكاسيد الكبريت وأكاسيد النيتروجين الناتجة عن الاحتراقات ذات الحرارة العالية بسرعة في

قطرات الماء في الغلاف الجوي، وتعود إلى الأرض كمطر حمضي. وعلى الرغم من أن الأدلة لا تزال قيد النقاش، إلا أنه يبدو أن هناك شكاً قليلاً بأن مثل هذا المطر الحمضي قد ألحق الضرر بالغابات والبحيرات في العالم، فضلاً عن مهاجمته مواد البناء والأعمال الفنية. أظهرت دراسات على الأضرار التي لحقت بتماثيل الحجر الجيري وتيرة متسارعة من الدمار، مع وجود العديد من المنحوتات والتماثيل التي أصبح من الصعب التعرف إليها خلال فترة زمنية قصيرة نسبياً.

وعلى الرغم من أن كميات الكبريت الناتجة عن الانصهار هي 10% تقريباً من المجلد المطلق في الجو، فإنه يمكن ملاحظة التأثيرات المخزنة لأكاسيد الكبريت محلياً حول صناعات الصهر، حيث يتم استخراج النيكل والنحاس وتنقيتهما. إن الخامات الرئيسية لهذه الفلزات هي الكبريتيدات، والطريقة لاستخراج الفلز تبدأ بتحميص الخام في الهواء ليتم تحويله إلى أكسيد:



وبالمقارنة مع الولايات المتحدة، فإن الجزء الأكبر من ثاني أكسيد الكبريت في كندا هو ناتج عن عمليات الصهر؛ لأن الكثير من مولدات الطاقة في كندا كهرومائية، وإجمالي الطاقة المولدة هو أصغر. والموقعان اللذان درسا بصورة دقيقة هما: تريل في كولومبيا البريطانية، وسودبيري في أونتاريو. وعند دراسة المنطقة المحيطة لتريل من عام 1929 وحتى عام 1936، بعد 30 إلى 40 عاماً من عملية الصهر، لم يتم العثور على الصنوبريات ضمن 12 ميلاً، وأن الأضرار على الحياة النباتية يمكن أن تلاحظ على بعد 39 ميلاً من المصدر⁶⁸. كما يمكن أيضاً رؤية تأثيرات مماثلة حول سودبيري، مع الأدلة على أثر البحيرات الحمضية الذي يصل إلى 40 ميلاً. إن الجهود المبذولة للتحكم في انبعاث كل من SO₂ و SO₃ قد حدث من أثر التلوث، ولكن انتعاش البيئة عملية بطيئة جداً.

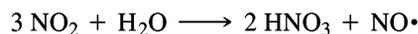
هناك ميزة واحدة لاستعادة أكاسيد الكبريت من الصهر وهي أن الكميات كبيرة بما يكفي لتكون مفيدة اقتصادياً. في معظم الأحيان، فإن تركيز كل من ثاني أكسيد الكبريت وثالث أكسيد الكبريت الموجود في غازات المداخن لمحطات توليد الكهرباء هو من الضالّة بحيث إنهما يشكلان عبئاً إضافياً على إزالتها. ومن أجل ذلك يُستخدم نوعان من التقنيات هما: أ-إزالة مركبات الكبريت من الفحم قبل الحرق ب-تنقية غازات المداخن لإزالة الأكاسيد؛ لأن FeS₂ هو أكثر كثافة من الفحم، وكثير منه يمكن إزالته عن طريق تحويل الفحم الحجري إلى مسحوق، وفصل الاثنين بواسطة تقنيات الجاذبية. تزيل المعالجة مع هيدروكسيد الصوديوم أيضاً الكثير من ملوثات الكبريتيد، ولكن تنقية غازات المداخن بمادة مثل الطين المائي من CaCO₃ مازالت مطلوبة للإزالة الكاملة. ويجب أيضاً التخلص من النواتج CaSO₃ و CaSO₄ واستخدامهما بطريقة أو بأخرى. وهناك تقنيات أخرى تتطلب تغويز الفحم (عملية احتراق جزئي بخاري تعطي H₂ و CO) ومن ثم تنقية الغاز لإزالة S₂H الناتج وعملية الاحتراق لذات القيعان المميعة لمسحوق الفحم والحجر الجيري، أو التحويل الكامل لـ SO₂ إلى SO₃ على محفز V₂O₅، وإزالة SO₃ على شكل H₂SO₄.

أكاسيد النيتروجين الضباب الدخاني الفوتوكيميائي Nitrogen oxides and photochemical smog

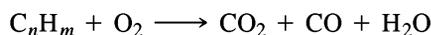
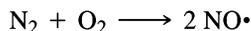
تعدّ أكاسيد النيتروجين هي أيضاً ملوثات رئيسة. وهي ناتجة أساساً عن السيارات. تتم عملية الاحتراق في محركات السيارات عند درجات حرارة مرتفعة بما يكفي لتكون كل من NO و NO₂. وفي الجو يتحول NO بسرعة إلى NO₂، وكلاهما يمكنه أن يتفاعل مع الهيدروكربونات التي تنطلق أيضاً من السيارات. والمركبات الناتجة هي من بين الأسباب الرئيسية التي يعزى إليها الضبخن الملاحظ في المناطق الحضرية، وبخاصة تلك التي تمنع فيها الجغرافيا المزج السهل للغلاف الجوي وإزالة الملوثات. وعلى الرغم من أنه تم عمل بعض التحسينات، إلا أن المشاكل

⁶⁸C.G. . Down and J. Stocks, *Environmental Impact of Mining*, Wiley, New York, 1977, p. 63.

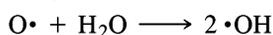
الخطيرة ما زالت قائمة. ويمكن أن تكون أكاسيد النيتروجين حمض النيتريك أيضاً، والذي يمكن أن يساهم في المطر الحمضي:



يمكن أن يتكون الضباب الدخاني الفوتوكيميائي كلما حوَّس الهواء المثلث بالغازات العادمة بواسطة الظروف الجوية والطبوغرافية، والتعرض لأشعة الشمس. يتكون الأوزون والفورمالدهيد في الغلاف الجوي من أكاسيد النيتروجينو الهيدروكربونات وهما أيضاً من المساهمين الرئيسيين لتكوين الضباب الدخاني. فيما يلي بعض التفاعلات الرئيسية في هذا المجال⁶⁹: يتضمن التفاعل خلال احتراق البنزين مايلي:



يمكن أن يتحلل الأوزون ضوئياً، وينتج جذور الهيدروكسيل الحرة كنواتج رئيسة؛ لأنه يؤدي إلى مركبات أخرى كثيرة:



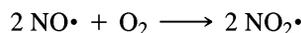
أصناف أخرى مهمة، جذور الهيدروبيروكسي الحرة حيث تتكون بواسطة التحلل الضوئي للفورمالدهيد:



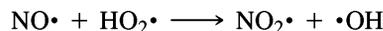
(M هو جزيء غير نشط، أو جسيم أكبر يزيل طاقة الحركة من النواتج بعد التفاعل الطارد للحرارة التالي:



تنتج أكسدة NO عند التراكيز العالية NO₂·



وأكسدة NO₂ بواسطة HO₂ عند تراكيز NO منخفضة، والتي هي أكثر شيوعاً، وينتج أيضاً NO₂·:



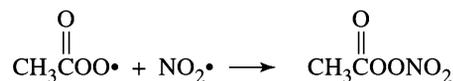
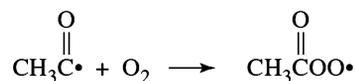
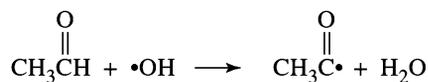
يكون التحلل الضوئي لـ NO₂ ذرات أكسجين:



(يحتاج ذلك إلى ضوء ذي $\lambda < 395 \text{nm}$ ، عند حافة المنطقة فوق البنفسجية للمنطقة المرئية). في النهاية، يحدث إنتاج الأوزون:



تتفاعل ذرات الأكسجين والأوزون مع NO، و NO₂ لتكوين NO₃·، و NO₃·، و N₂O₃·. عندها، تتفاعل هذه النواتج بعد ذلك مع الماء لتكوين HNO₂ و HNO₃. ثم تتفاعل هذه أيضاً مع الهيدروكربونات لتكوين الفورمالدهيد، وأصناف لجذور حرة تحتوي أكسجيناً وفي النهاية ألكيل نيتريت ونترات، وجميعها ذات فاعلية عالية تساهم في تهيج العين والرئة، كما أن لها آثاراً ضارة في النباتات، والمطاط، والبلاستيك. يعد بيروكسي أستيل نترات أكثرها فاعلية، وهو يتكون من تفاعل لالدهيدات مع جذور الهيدروكسيلو NO₂·:



⁶⁹B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts, Jr., *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimented Techniques*, Wiley, New York, 1986, pp. 29-37.

تولد التفاعلات الفوتوكيميائية للدهيدات وألكيل النيتريت جذورًا أكثر، وتعمل على استمرار سلسلة التفاعلات.

طبقة الأوزون The Ozone Layer

على الرغم من أن الأوزون من الملوثات الضارة في الغلاف الجوي السفلي، إلا أنه عامل الحماية الأساسية في الستراتوسفير. وتتكون هذه الطبقة من التفكك الفوتوكيميائي للأكسجين.



(يحتاج هذا إلى ضوء ذي $\lambda < 242 \text{ nm}$ ، في الأشعة فوق البنفسجية)

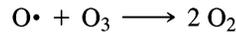
تتفاعل ذرات الأكسجين الفاعلة O^* مع الأكسجين الجزيئي لتكوين أوزون:



يمتص الأوزون المتكون بهذه الطريقة الأشعة فوق البنفسجية $\lambda < 340 \text{ nm}$ مولدًا الأكسجين الجزيئي.

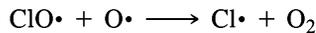
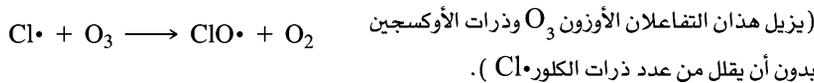
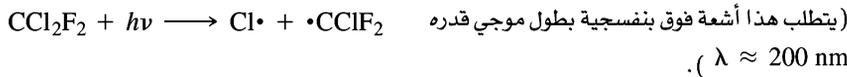


ويتبعه التفاعل

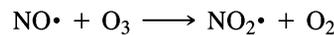
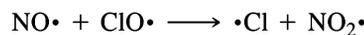


تعمل هذه الميكانيكية على تصفية الكثير من أشعة الشمس فوق البنفسجية، وتحمي النباتات والحياة الحيوانية على سطح الأرض من التفاعلات الفوتوكيميائية الضارة الأخرى. يتأثر هذا التوازن الطبيعي بواسطة مركبات تضاف إلى الغلاف الجوي بواسطة الإنسان. ومن أكثر المركبات المعروفة هي كلوروفلوروكربونات، وخصوصًا CF_2Cl_2 ، CCl_3F ، المعروفان بـ CFC 12 و CFC 11، على التوالي. ويمكن فك شفرة الأسماء بإضافة 90 إلى الأرقام. يعطي تسلسل الأرقام الناتج عدد ذرات كل من الكربون، والهيدروجين والفلور؛ ويمكن اشتقاق عدد ذرات الكلور من هذه المعلومة. تم استخدام هذه المركبات على نطاق واسع في المبردات، وعوامل النفخ المستخدمة في تصنيع الرغى البلاستيكية، والطوارق (Propellants) في علب الإيروسول. وبسبب أن آثارها الضارة قد أثبتت بشكل قاطع، فقد تم إيجاد بدائل لـ كلور وفلور وهيدروكربونات، كما تم حظر الاستخدامات غير الضرورية.

وللمفارقة يتم تدمير الأوزون بواسطة هذه المركبات من خلال ثباتها العالي، وانعدام التفاعل في ظل الظروف العادية. وبسبب الثبات العالي، فإنها تبقى في الغلاف الجوي لأجل غير مسمى، وتنتشر أخيرًا إلى الستراتوسفير. تسبب الإشعاعات المكثفة فوق البنفسجية ذات الطاقة العالية في الستراتوسفير التفكك، وتكون ذرات الكلور التي تخضع لسلسلة من التفاعلات التي تدمر الأوزون⁷⁰.



تساهم مركبات أخرى مثل NO، وNO₂ أيضًا في سلسلة من التفاعلات:

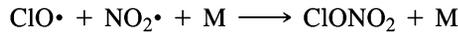


⁷⁰M.J. .Molina and F. S. Rowland, *Nature*, 1974,249, 810; F. S. Rowland, *Am. Sci.*, 1989, 77, 36.

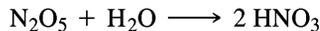
يتم إنهاء السلاسل بواسطة تفاعلات مثل:



والتي تتبع بخلط الجذور الحرة الجديدة لتكوين جزيئات مستقرة مثل CH_4 ، و H_2 ، و C_2H_6 وبواسطة تفاعل يعمل على معادلة الكلور:



لقد تنبأ رولاند وموليننا بنضوب تركيزات الأوزون من هذه التفاعلات. ومع ذلك فقد كان هناك العديد من الذين يشككون في استنتاجاتهما. ولكن الظاهرة التي جلبت أخيراً أنظار العالم هي في اكتشاف «ثقب» الأوزون فوق القطب الجنوبي في عام 1985⁷¹. ففي فصل الشتاء، تم مزج نمط تدفق الهواء ومع درجة الحرارة المنخفضة، مما أدى إلى إنشاء السحب الستراتوسفيرية من ذرات من الثلج. إن سطح هذه الجزيئات هو المكان المثالي لتفاعل NO_2 ، و OCl ، و O_3 . وتحتوي هذه الغيوم على حمض النيتريك المائي الذي يتشكل بواسطة:



و



تزيل هذه التفاعلات، بالإضافة إلى:



الكلور من الهواء، وتكون Cl_2 على سطح بلورات الثلج في الربيع. وتعمل الزيادة في أشعة الشمس على انشقاق هذه الجزيئات إلى ذرات الكلور. ولكن تحلل الأوزون يتم بمعدل أعلى من ذلك بكثير.

إن التفاعل مع NO_2 الذي من شأنه إزالة ClO من الجو أمر غير مرغوب فيه؛ لأن معظم NO_2 مرتبط على شكل HNO_3 في الجليد. تمنع الدوامة القطبية الاختلاط مع الجو الذي يحتوي على تراكيز أعلى من الأوزون، والنتيجة هي خفض تركيز الأوزون فوق القطب المتجمد الجنوبي. عندما يدفأ الهواء في الصيف، تتغير الدوائر، وتتبدد الغيوم، ويعود سطح الأوزون إلى المستوى الطبيعي تقريباً. وفي غضون عامين من اكتشاف ثقب الأوزون، تقبل المجتمع الدولي ذلك كدليل على وجود مشكلة عالمية، عقد على إثرها بروتوكول مونتريال المتعلق بالمواد المستنفذة لطبقة الأوزون. ولقد وضع جدول زمني لخفض استخدام وإنتاج مركبات CFC. وفي نهاية المطاف فرض حظرها بشكل تام. وللأسف فإن القيود التي وضعت للحد من إنتاج CFC واستخدامه قد أدى إلى رواج السوق السوداء، والتجارة الدولية غير المشروعة.

ولقد تم تقليص الحجم، وكذلك عمر ثقب الأوزون في القطب الجنوبي⁷²، ولكن هذا على ما يبدو كان بسبب أنماط غير عادية لطقس الستراتوسفير، وليس بسبب الحد من إنتاج مركبات CFC واستخدامها. ومن غير المؤكد معرفة الوقت الذي سيستغرق لتعود مستويات الأوزون إلى كمياتها السابقة، وأكثر التوقعات تشير إلى فترة 50 سنة أو أكثر، اعتماداً على افتراضات حول مصادر الطاقة الجديدة. ومن خلال الحد من استخدام الكلوروفلوروكربون الذي سيكون كافياً لمنع نتائج خطيرة في أنحاء العالم جميعه بسبب تدمير طبقة الأوزون، ولكن لا يزال هذا في عالم الغيب.

تشير التوقعات-استناداً إلى المواد الموجودة بالفعل في الجو-إلى أن الأضرار ستكون كبيرة، حتى لو توقف الإنتاج فوراً. ولكن مثل هذه التوقعات مبنية على نماذج حاسوبية لم تختبر، لذا فتوقع الخطأ وارد بشكل كبير. لقد توقف الإنتاج بشكل كبير في معظم البلدان أو أنه تراجع، ولكن المركبات التي تم اقتراحها كبديل هي في المقام الأول تلك التي تحتوي على Cl، و H، و C و F ذات استقرار منخفض. فإذا كانت هذه البدائل حقاً تقلل الآثار، فإن هذا لا يزال غير مؤكد. كما أن الاستبدال الكامل لمركبات CFC يحتاج إلى سنوات⁷³.

⁷¹J.C. . Farman, B. G. Gardiner, and J. D. Shanklin, *Nature*, 1985,315,2 07.

⁷²*Chem.Eng. News*, Oct. 7, 2002, p. 26.

⁷³L.E. Manaer, *Science*, 1990,249, 31.

تم تطوير طرق لإعادة تدوير مركبات CFC من أجهزة تكييف الهواء والتبريد، ولكن لا تزال هناك كميات كبيرة من CFC يتم استخدامها، وسوف تنتقل أخيراً إلى الغلاف الجوي.

وهناك مزيد من الملاحظات في الأونة الأخيرة أدت إلى اكتشاف ثقب أوزون مماثل في القطب الشمالي، ولكنه أصغر حجماً، وأكثر تنوعاً. وعلى الأغلب فإن هذا يعود إلى اختلاف درجة الحرارة بين القطبين⁷⁴. يعدّ النشاط البركاني الذي يضح ثاني أكسيد الكبريت في الجو ذا تأثير أيضاً، ويعتمد على درجة الحرارة، وعلى الارتفاع الذي يتم فيه حقن SO₂ كذلك. يتفاعل SO₂ مع الهواء لتشكيل SO₃ الذي يتفاعل مع الماء ليعطي إيروزولات حمض الكبريتيك. إن هذه البراكين الإيروزلوية، وخصوصاً في درجات الحرارة القطبية الباردة تحد من تركيز أكسيد النيتروجين في الهواء، ومكونة أصناف الكلور التي تدمر طبقة الأوزون. وكذلك الحال بالنسبة إلى السحب القطبية في الستراتوسفير التي تم وصفها سابقاً. ولأن هذه الإيروزولات مستقرة عند درجات الحرارة الدافئة (~200K) بالمقارنة مع السحب الستراتوسفيرية الطبيعية، وأيضاً بسبب احتمالية وجودها على ارتفاعات منخفضة، يمكن أن تكون لها آثار كبيرة. وإلى انخفاض سطح الكلور إلى مستويات ما قبل وجود الصناعة، ومن المحتمل أن تؤدي درجات الحرارة المنخفضة، والنشاط البركاني إلى إحداث ثقب في طبقة الأوزون في القطب الشمالي في ربيع كل سنة نتيجة للتفاعلات خلال فصل الشتاء.

ظاهرة الاحتباس الحراري (البيت الزجاجي)

ثمة مشكلة أخرى هي ظاهرة الاحتباس الحراري. ويعزى سبب المشكلة الرئيس إلى ثاني أكسيد الكربون الصادر عن احتراق المادة العضوية وتحللها. كما أن هناك غازات أخرى بما فيها غاز الميثان ومركبات CFC تساهم أيضاً في إيجاد هذه المشكلة. وفي هذا التأثير تصل الأشعة المرئية وفوق البنفسجية من الشمس التي لم يتم امتصاصها في طبقة الستراتوسفير في الغلاف الجوي العلوي إلى سطح الأرض، ويتم استيعابها وتحولها إلى حرارة. وتنتقل هذه الحرارة في شكل الأشعة تحت الحمراء من الأرض عبر الغلاف الجوي.

تمتص جزيئات مثل CO₂ و CH₄ التي لها مستويات طاقة منخفضة من مستويات طاقة التذبذب هذه الإشعاعات، وتعيد الكثير من إشعاع الطاقة نحو الأرض. ونتيجة لذلك، لا يمكن للطاقة الهروب من الأرض، ويصبح سطحها وغلافها الجوي دافئين.

وفي الأونة الأخيرة تم العثور على غاز جديد من الغازات الدفينة وهو SF₆، وهو غير معروف المنشأ، وتركيزه في الغلاف الجوي نحو 0.1 جزء في التريليون فقط، ولكنه غاز ذو فترة حياة طويلة جداً (عدة مئات من السنين)، ويملك أكبر ظاهرة وجدت للاحتباس الحراري. فهو قد يأتي من انهيار عالي الفولتية SF₆ الذي يستخدم على نطاق واسع بمثابة عازل في المعدات العالية الفولتية.

وعلى الرغم من وجود اعتراضات، وعدم اتفاق على التفاصيل التي تعد مصدراً للجدل إلى حد كبير بسبب عدم كفاية النماذج الحاسوبية، وعدم وجود بيانات كافية من أجل عمل توقعات سليمة، إلا أن هناك اتفاقاً عاماً على وجود ظاهرة الاحتباس الحراري، ولكن توقيت الاحترار وكميته غير مؤكدين. تم التوصل إلى اتفاق مبدئي بشأن الحد من الاحتباس الحراري في مؤتمر دولي عقد في كيوتو، اليابان عام 1997، ولكن تنفيذ الاتفاقات سيكون صعباً وطويلاً مع اعتراض الولايات المتحدة رسمياً على تخفيضات في إنتاج CO₂ المقترحة.

يزداد الجدل الدائر حول ارتفاع درجة حرارة الأرض تعقيداً على ما يبدو بسبب الأدلة المتناقضة. فعلى سبيل المثال، تزايدت برودة القارة القطبية الجنوبية عموماً في السنوات الأخيرة⁷⁶، ولكن متوسط درجة الحرارة في شبه الجزيرة القطبية الجنوبية التي تمتد شمالاً نحو أمريكا الجنوبية، قد ارتفع .. (انكسر جرف رف عملاق من الثلج في بداية 2002)⁷⁷ أظهر تحليل حديث آخر⁷⁸ أن التقلبات هي نتيجة تبرير طبقة الغلاف الجوي العليا،

⁷⁴A. Tabazadeh, K. Drdla, M. R. Schoeberl, P. Hajill, and O. B. Toon, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 2002, 99, 2609.

⁷⁵W.T. Sturges, Science, 2000, 289, 611.

⁷⁶P. T. Doran, J. C. Priscu, W. B. Lyons, J. E. Walsh, A. G. Fountain, D. M. McKnight, D. L., Moorhead, R. A. Virginia, D. H. Wall, G. D. Clow, C. H. Fritson, C. P. McKay, and A. N. Parsons, Nature, 2002, ; 415, 517.

⁷⁷Chem Eng. News, March 25, 2002, p. 12.

⁷⁸D.W.J. Thompson and S. Solomon, Science, 2002, 296, 895.

وفقدان الأوزون الذي يمتص الطاقة الشمسية. والنتيجة هي اندفاع أقوى للهواء حول القطب الجنوبي مؤدياً إلى هذين التأثيرين.

لو كان هناك دفاء كافٍ، حتى بزيادة 3° إلى 4° في معدل الحرارة على نطاق واسع على الأرض، فإن النتيجة ستكون مخيفة؛ سيتغير معدل سقوط الأمطار بشكل كبير، وسيرتفع منسوب المحيطات بالتزامن مع انصهار القطع الجليدية والتمدد الحراري للماء (عانت قريتان في ألاسكا من حث الطبقات المتجمدة وذوبانها تحت سطح الأرض، لذا فإن سكان هاتين القريتين عازمون على مغادرتها)⁷⁹ وسيتأثر كل جزء من أجزاء سطح الأرض بذلك.

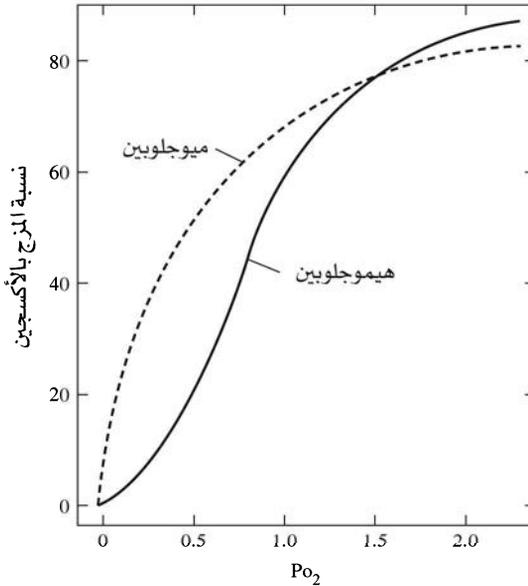
تم بذل جهد لتقليل إنتاج CO₂ وإطلاق الهيدروكربونات إلى الغلاف الجوي، ولكن المصادر المطلقة منتشرة للغاية، مما يجعل عملية السيطرة صعبة. المصادر الرئيسية للميثان في الغلاف الجوي هي سبخات الأرز، والمستنقعات، والحيوانات. وينتج الميثان نتيجة تحلل النبات الموجود تحت سطح الماء (السبخات والمستنقعات) وكنتيجة لعمليات الهضم عند الحيوانات المجترة. إن زيادة أعداد السكان مصحوبة بزيادة الأراضي الزراعية، وزيادة الحيوانات العاشبة يؤدي كله إلى زيادة كمية الميثان المنطلق إلى الغلاف الجوي.

يوجد عدد من كتب الكيمياء الحيوية غير العضوية، وتتضمن:

مراجع عامة

S.J. Lippard and J. M. Berg, Principles of Bioinorganic Chemistry, University Science Books, Mill Valley, CA, 1994, J.A. Cowan, Inorganic Biochemistry, VCH, New York , 1993, W. Kaim and B. Schwederski, Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life, John Wiley & Sons, Chichester, England, 1994 , and I. Bertini H.B. Gry, S. J. Lippard, and J.S. Valentine, eds., Bioinorganic Chemistry , University Science Books, Sausalito, CA, 1994 J.E. Fergusson, Inorganic Chemistry and the Earth, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1983, And J.O.M. Bockris Ed., Environmental Chemistry, Plenum Press, New York, 1977. يعرض وجهات نظر العديد من المؤلفين. R.A. Bailey , H. M. Clarke, J.P. Farris, S. Krause, and R.L. Strong, Chemistry of the Environment, Academic Press, New York, 1978 يعرض وجهات نظر العديد من المؤلفين في مستويات S.E. Manahan, Environmental Chemistry, 7th ed, CRC Press, boca Raton, FL, and P. Oneill Environmental Chemistry, 2nd ed, Chapman & Hall London مرجعان شاملان حول B.J. Finalyson-Pitts and J.N. Pitts, Jr. Atomspheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques , John Wiley & New York, 1986 يعرض تغطية كاملة للمختبر. ولحالات دراسة أنواع الكيماويات وتفاعلاتها جميعها. تقرير الأكاديمية الوطنية للعلوم من قبل لجنة تقدير ثاني National academy Press أكسيد الكربون وتغيرات المناخ يعد الأكثر دقة وتخصصاً حول البيت الزجاجي. D.N. Newton, The Ozone Dilemma, Instructional Horizons and ABC-CLIO, Santa Barbara, CA, 1995. أخيراً يجب ذكر مرجعين F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, and M. Bochman, Advanced Inorganic Chemistry, 6th ed, Wiley-Interscience, New York, 1999. يحتوي ملخصاً جيداً عن الكيمياء الحيوية غير العضوية مثل G. Wilkinson. R.D. Gillard, and J.A. McCleverty, Comprehensive Coondination Chemistry , Vol.6 Applications , Pergamon Press, Oxford, 1987.

1-16 صف الآليات المحتملة التي يقوم من خلالها فيتامين B₁₂ بتسريع التفاعلات أو تنشيطها كما ورد في النص.
 2-16 يظهر المنحنى في الرسم البياني درجة الإشباع للهيموجلوبين والميوجلوبين مقرونة بضغط الأكسجين. وضح كيف أن هذين المركبين متكيفان أو ملائمان لأدوارهما المحددة؛ الهيموجلوبين في نقل الأكسجين من الرئتين إلى الدم والميوجلوبين في نقل الأكسجين من الدم إلى الأنسجة الأخرى. الرسم البياني من: J. M. Rifkin "Hemoglobin and Myoglobin," in G. L. Eichhorn, ed., *Inorganic Biochemistry*, Vol. 2, Elsevier, New York, 1973, p. 853. © Elsevier Science Publishing Co., Inc. (تم النشر باذن من الناشر)



3-16 حمض أسيتوهيدروكساميك (AcHA) هو CH_3CNHOH . ارسم البناء المتوقع لمعقد Fe^{+3} و AcHA. متضمنًا البناءات الرئيسة المحتملة.

4-16 يمكن أن يرتبط الأكسجين بالفلزات بطرق مختلفة. تم وضع اقتراحات للارتباط الخطي، والثنائي من عدة جوانب بالهيموجلوبين والمركبات المماثلة. لخص أدلة هذه الاقتراحات جميعها، وكذلك الدليل على البناء المستخدم في هذا الفصل لـ HbO_2 . (المرجع: W. Kaim and B. Schwederski, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, John Willey & Sons, Chichester, England, 1994, pp. 92-96, or a similar source)

5-16 تتطلب عملية فصل NO_2 لإعطاء NO و O ضوءًا بطول موجة أقل من 395 nm. احسب الطاقة اللازمة لتفكيك NO_2 مفترضًا أن الطاقة كلها متركزة في التفاعل. يتطلب تفكيك O_2 طول موجة أقل من 242 nm. احسب الطاقة اللازمة لتفكيك O_2 مع الافتراض السابق نفسه. هل تتفق نتائجك في كلتا الحالتين مع الترابط في هذه الجزيئات التي تم ذكرها في الفصلين 3 و 5؟

6-16 يوصف ميثيل كوبال أمين عادة بأنه مركب CO(II) الذي يتغير إلى CO(III) عند تفكك CH_3^- . صف بناءً إلكترونيًا مناسبًا (انقسام مستويات d وعدد من الإلكترونات غير المتزاوجة) للكوبالت في كلتا الحالتين.

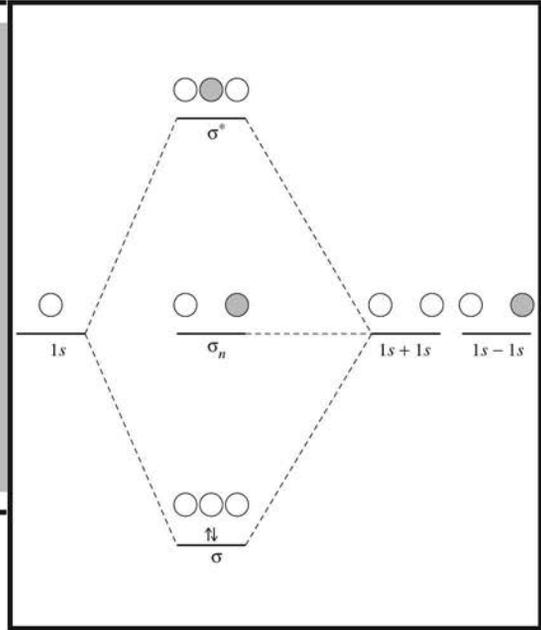
7-16 يمكن أن يتراكم الرصاص في العظام وأنسجة الجسم الأخرى ما لم تتم إزالته بسرعة بعد ابتلاعه. وفي بعض الحالات، تستخدم المعالجة بالمواد أو المركبات الكلالية مثل EDTA لإزالة الرصاص، والزنك، والفلزات الثقيلة الأخرى من الجسم. ناقش حسنات مثل هذه المعالجة وسيئاتها، متضمنًا الديناميكا الحرارية والأدلة الحركية في إجابتك.

8-16 بعض تفاعلات NO في الدم لا تسبب المشاكل إذا كانت ذات تراكيز قليلة، ولكن إذا كانت بتراكيز عالية فإنها قد تؤثر في التفاعلات الطبيعية للهيموجلوبين. كما قد تؤدي التفاعلات ذاتها إلى مشكلة إذا كان الدم البديل المصنوع يحتوي على جزيء شبيه بالهيموجلوبين، ولكنه لا يحتوي على الإنزيمات الطبيعية الأخرى جميعها التي يفترض أن تكون في خلايا الدم الحمراء. وضح هذه المشكلة وكيفية ظهورها.

الملحق

A

إجابات التمارين



$$E = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = R_H \left(\frac{5}{36} \right) = 2.179 \times 10^{-18} \text{ J} \left(\frac{5}{36} \right) = 3.026 \times 10^{-19} \text{ J}$$

الفصل الثاني 1-2

$$= 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \left(\frac{5}{36} \right) = 1.524 \times 10^6 \text{ m}^{-1} \times \frac{\text{m}}{100 \text{ cm}} = 1.524 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

2-2 تتطلب السطوح العقدية أن يكون $2z^2 - x^2 - y^2 = 0$ ، لذا يكون السطح العقدي الزاوي لمدار d_{z^2} هو السطح المخروطي بحيث إن $2z^2 = x^2 + y^2$.

3-2 تكون السطوح العقدية الزاوية لمدار d_{xz} هي المستويات بحيث يكون $xz=0$ ، والذي يعني أن تكون إما x أو z صفرًا بشكل إجباري.

وتستوي في مستويات xz و yz هذه المتطلبات.

4-2 إذا كان لإلكترونات $3p$ كلها المغزل نفسه كما في $\uparrow_1 \uparrow_2 \uparrow_3$ ، فيكون هناك ثلاثة احتمالات تبادلية (1 و 2، أو 1 و 3، أو 2 و 3) دون أزواج. وتكون الطاقة الكلية بالمجمل هي $3\Pi_e$.

وإذا كان هناك إلكترون واحد غير متزاوج كما في $\uparrow \downarrow \uparrow$ ، فإن هناك إلكترونًا واحدًا بمغزل \downarrow دون أي احتمالية تبادل، والإلكترونين اثنين بمغزل # باحتمال تبادل واحد وزوج واحد. وتكون الطاقة الكلية بالمجمل هي $\Pi_e + \Pi_e$.

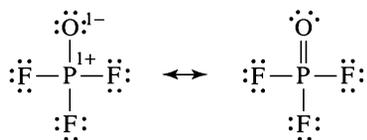
تكون طاقة التركيب ذي الثلاثة إلكترونات غير المتزاوجة هي الأقل؛ لأن Π_e هي سالبة و Π_e موجبة.

Tin	$Total$	$5p$	$5s$	$4d$
Z	50	50	50	50
$(1s^2)$	2	2	2	2
$(2s^2 2p^6)$	8	8	8	8
$(3s^2 3p^6)$	8	8	8	8
$(3d^{10})$	10	10	10	10
$(4s^2 4p^6)$	8	8×0.85	8×0.85	8
$(4d^{10})$	10	10×0.85	10×0.85	9×0.35
$(5s^2 5p^2)$	4	3×0.35	3×0.35	
Z^*		5.65	5.65	10.85

5-2

6-2

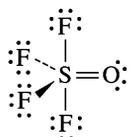
Uranium	Total	7s	5f	6d
Z	92	92	92	92
(1s ²)	2	2	2	2
(2s ² 2p ⁶)	8	8	8	8
(3s ² 3p ⁶)	8	8	8	8
(3d ¹⁰)	10	10	10	10
(4s ² 4p ⁶)	8	8	8	8
(4d ¹⁰)	10	10	10	10
(4f ¹⁴)	14	14	14	14
(5s ² 5p ⁶)	8	8	8	8
(5d ¹⁰)	10	10	10	10
(5f ³)	3	3	2 × 0.35	3
(6s ² 6p ⁶)	8	8 × 0.85		8
(6d ¹)	1	1 × 0.85		
(7s ²)	2	1 × 0.35		
Z*		3.00	13.30	3.00



POF₃: تؤدي قاعدة الثمانية لتكوين الروابط الفردية. P-O و P-F، وتؤدي نقاشات الشحنة المتعارفة لتكوين رابطة مزدوجة P=O.

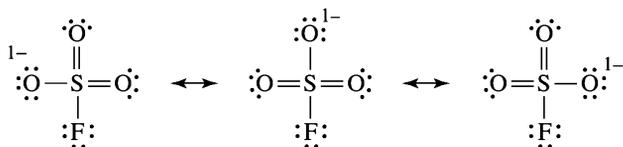
وتكون المسافة الفعلية هي 143 pm، وهي أقصر بشكل واضح من رابطة P-O الفردية (164 pm).

الفصل الثالث 1-3



SOF₄: لهذا المركب بناء ثنائي الهرم الثلاثي المشوه، بوجود رابطة S=O مزدوجة، وروابط S-F فردية وفق ما تتطلبه نقاشات الشحنة المتعارفة، حيث يتفق طول الرابطة S=O القصيرة والمساوي لـ 140 pm مع هذا الاستنتاج.

SO₃F⁻: أساساً هو بناء رباعي الأوجه، برابطتين مزدوجتين مع ذرات الأكسجين وروابط فردية مع الفلور وذرة الأكسجين الثالثة. وتكون رتبة الرابطة S-O مساوية لـ 1.67 وطولها مساوٍ لـ 143 pm، والتي هي أقصر من الروابط في SO₄²⁻ ذات طول 149 pm ورتبة رابطة 1.5.



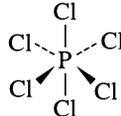
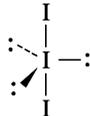
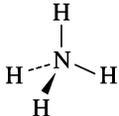
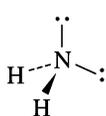
NH₂⁻
H—N—H < 109.5°
بسبب التنافر مع زوج الإلكترونات المفرد

NH₄⁺
رباعي الأوجه

I₃⁻
خطي

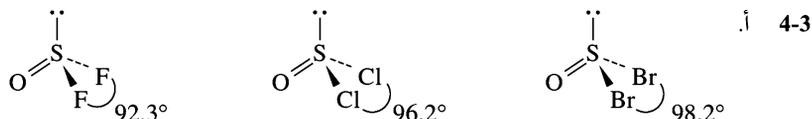
PCl₆⁻
ثماني الأوجه

2-3

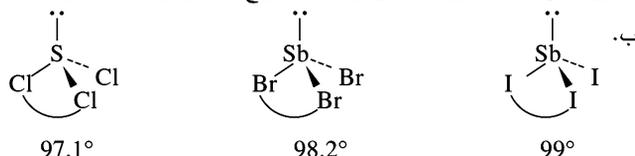


3-3

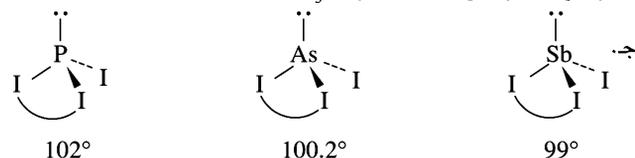
	XeOF ₂	ClOF ₃	SOCl ₂
عدد التشعبات	5	5	4
الزوايا	F—Xe—O near 90°	F—Cl—F < 90° F—Cl—O > 90°	Cl—S—Cl = 96° Cl—S—O = 106°



تظهر ذرات الفلور في OSF₂ تجاذبًا قويًا لإلكترونات روابط S—F. وهذا يقلل التنافر بين الإلكترونات القريبة من ذرة الكبريت؛ مما يعزز قدرة الزوج الحر والرابطة المزدوجة لضغط بقية المركب مع بعضه.



تسحب ذرة الكلور الأكثر كهروسالبية من بين هالوجينات هذه السلسلة، الإلكترونات المشتركة، بقوة هي الأكبر، بعيدًا عن Sb، مما يقلل الكثافة الإلكترونية قريبًا من Sb. ويترتب على ذلك أن يمارس الزوج الحر أقوى تأثير على الشكل في مركب SbCl₃.

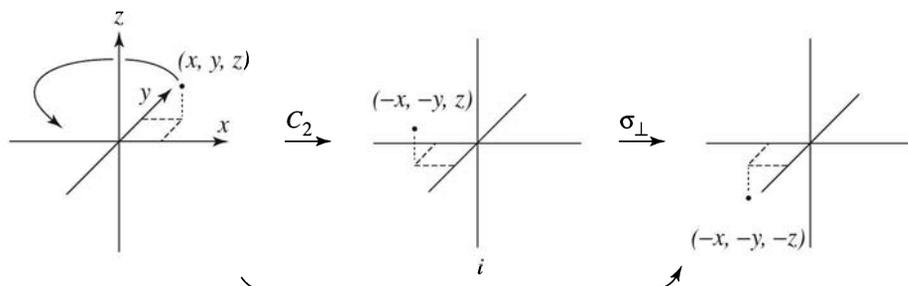


إن ذرة الفسفور هي الأكثر كهروسالبية من بين الذرات المركزية، وينجم عن ذلك أن تمارس السحب الأقوى على الإلكترونات المشتركة، مما يركز هذه الإلكترونات قريبًا من P ويزيد تنافرات زوج رابط-زوج رابط، مؤديًا بالتالي للزاوية الأكبر في PI₃. ويكون تأثير ذرة Sb معاكسًا؛ لأنها الذرة المركزية الأقل كهروسالبية. فتتجذب الإلكترونات المشتركة بعيدًا عن Sb، مما يقلل التنافرات بين روابط Sb—I. ويترتب على ذلك أن يكون تأثير الزوج الحر كبيرًا في SbI₃، والذي له الزاوية الأقل.

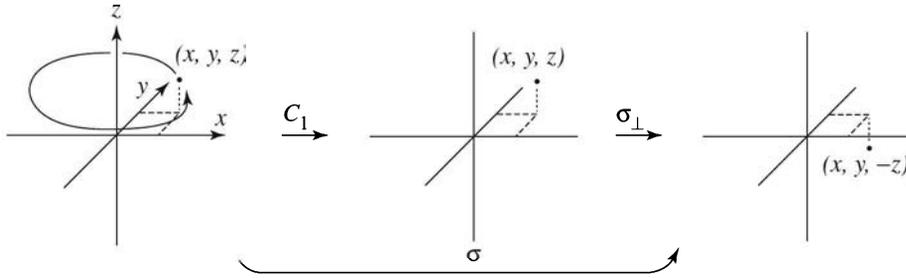
ومن الممكن استخدام نقاشات الحجم الذري لهذه المركبات؛ بحيث تنتج زوايا أكبر بوجود ذرات خارجية أكبر، وزوايا أصغر بوجود ذرات مركزية أكبر.

الفصل الرابع

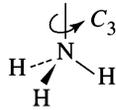
1-4 تتكون S₂ من C₂ متبوعة بـ σ₁، وكما يتضح من الشكل أدناه فإنها مماثلة لـ i:



تتكون S1 من C1 متبوعة بـ σ ، وكما يتضح من الشكل أدناه فإنها مماثلة لـ σ :



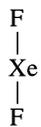
2-4 للأومونيا محور ثلاثي من خلال N، عمودي على مستوى ذرات الهيدروجين الثلاثة، وثلاثة من مستويات المرآة، كل منها محتوية على N وواحدة من H. $3\sigma_v$ و $2C_3$



لمركب الهكسان الحلقي ذي هيئة القارب محور C_2 عمودي على مستوى ذرات الكربون الأربعة السفلى، ويكون مستويي المرآة المحتويين على هذا المحور عموديين على بعضهما. $2\sigma_v$ و C_2 .



لمركب الهكسان الحلقي ذي هيئة الكرسي محور C_3 عمودي على متوسط مستوى الحلقة، وتمر ثلاثة محاور C_2 عمودية بين ذرات الكربون، في حين تمر ثلاثة مستويات مرآة من خلال ذرات الكربون المعاكسة، وعمودية على متوسط مستوى الحلقة. ويحتوي أيضاً على مركز انقلاب ومحور S_6 على خط واحد مع محور C_3 . وسيكون وجود نموذج مفيداً جداً لتحليل هذا المركب. $2C_3, 3C_2, 3\sigma_h, 6\sigma_v, 2S_6$. XeF_2 مركب خطي، بمحور C_∞ من خلال الأنوية الثلاثة وعدد لا نهائي من محاور C_2 المتعامدة، ومستوى مرآة أفقي (وهو أيضاً مركز انقلاب)، وعدد لا نهائي من مستويات المرآة المحتوية على محور C_∞ $C_2 \infty \sigma_v, \infty \sigma_h, i$.



3-4 للعديد من الجزيئات أدناه عناصر تماثل إضافية، إضافة إلى تلك المستخدمة لتحديد الزمرة النقطية. ارجع إلى جداول الرموز في الملحق C للقائمة الكاملة لكل زمرة.

يمر مستوى مرآة من خلال الذرات جميعها في N_2F_2 ، وهو مستوى σ_h ، ويكون عمودياً على محور C_2 من خلال رابطة $N=N$ ، ولا يوجد أي عناصر تماثل أخرى. لذا فهو C_{2h} .

ولمركب $B(OH)_3$ أيضاً مستوى مرآة، وهو مستوى الجزيء، ويكون عمودياً على محور C_3 من خلال ذرات B. ولا يوجد غيره أيضاً. لذا فهو C_{3h} .

لمركب H_2O محور C_2 في مستوى الرسم من خلال ذرة O وبين ذرتي H. وله أيضاً مستوي مرآة، أحدهما في مستوى الرسم، والآخر عمودي عليه. وبالإجمال يكون C_{2v} .

لمركب PCl_3 محور C_3 من خلال ذرة P وعلى أبعاد متساوية من ذرات Cl الثلاثة. وكما في NH_3 ، فله أيضاً ثلاثة مستويات σ_v ، يمر كل منها من خلال ذرة P وواحدة من ذرات Cl. وبالإجمال يكون C_{3v} .

لمركب BrF_3 محور C_4 واحد من خلال ذرة Br وذرة F في مستوى الرسم، وكذلك مستوي σ_v (يمر كل منهما من خلال ذرة Br وذرة F في مستوى الرسم، وذرتين من ذرات F الأخرى)، ومستوي σ_h بين ذرات F الاستوائية. وإجمالاً يكون C_{4v} .

إن مركبات HF و CO و HCN جميعها خطية، بمحور دوران لا نهائي من خلال مركز الذرات جميعها. وهناك أيضاً عدد لا نهائي من مستويات σ_v ، تحتوي جميعها على محور C_∞ . وإجمالاً يكون $C_{\infty v}$.

لمركب N_2H_4 محور C_2 عمودي على رابطة N-N، وهو يقسم الزاوية بين الزوجين الحرين. وبسبب عدم وجود أي عناصر تماثل أخرى، فهو C_2 .

لمركب $P(C_6H_5)_3$ محور C_3 واحد، يشبه بذلك ما هو موجود في NH_3 أو $B(OH)_3$. ويمنع التواء حلقات الفينيل وجود أي تماثل آخر، فيكون C_3 .

لمركب BF_3 محور C_3 عمودي على مستوى σ_h للجزيء، وثلاثة محاور C_2 ، كل منها من خلال ذرة B وذرة F، وإجمالاً يكون D_{3h} .

لمركب $PtCl_4^{2-}$ محور C_4 عمودي على مستوى σ_h للجزيء، وله أيضاً أربعة محاور C_2 بمستوى الجزيء، منها اثنان من خلال ذرات Cl المعاكسة، واثنان يقسمان زاوية Cl-Pt-Cl، مما يجعله D_{4h} .

لمركب $Os(C_5H_5)_2$ محور C_5 من خلال مركز حلقتي البنثادايثيل الحلقي وOs، وخمسة محاور C_2 موازية للحلقات، ومن خلال ذرة OS ومستوى σ_h مواز للحلقات من خلال ذرة Os، مما يخصصه كـ D_{5h} .

للبنزين محور C_6 عمودي على مستوى σ_h للحلقة، وستة محاور C_2 في مستوى الحلقة، ثلاثة منها من خلال ذرتي C لكل منها، وثلاثة بين الذرات. وهذا يكون كافياً لجعله D_{6h} .

إن مركبات F_2 و N_2 و $H-C \equiv C-H$ جميعها خطية، كل منها بمحور C_∞ من خلال الذرات. ويوجد أيضاً عدد لا نهائي من محاور C_2 عمودية على محاور C_∞ ، ومستوى σ_h عمودي على محاور C_∞ ، مما يكون كافياً لجعلها $D_{\infty h}$.

لمركب اللألين $H_2C=C=CH_2$ محور C_2 من خلال ذرات الكربون الثلاثة ومحور C_2 عموديان على خط ذرات الكربون، وكلاهما بزاوية 45° من مستويات ذرات H. ويكمل وجود مستويي مرآة σ_d من خلال كل تركيبة من H-C-H التصنيف D_{2d} .

لمركب $Ni(C_4H_4)_2$ محور C_4 من خلال مركز حلقات C_4H_4 ، وذرة الـ Ni، وأربعة محاور C_2 عمودية على المار من خلال Ni، وأربعة مستويات σ_d ، كل منها يحتوي على ذرتي الكربون المتعاكستين على الحلقة نفسها، وذرة Ni، وإجمالاً يكون D_{4h} .

لمركب $Fe(C_5H_5)_2$ محور C_5 من خلال مركز الحلقات وذرة Fe، وخمسة محاور C_2 عمودية على ذرات الكربون من خلال Fe، وخمسة مستويات σ_d محتوية على محور C_5 ، وإجمالاً يكون D_{5h} .

لمركب $[Ru(en)_3]^{2+}$ محور C_3 عمودي على الرسم من خلال Ru وثلاثة محاور C_2 في مستوى الورقة، كل منها متقاطع مع حلقة en في المنتصف، ويمر من خلال Ru، وإجمالاً يكون D_3 .

$$4-4 \text{ أ. } \begin{bmatrix} 5 & 1 & 3 \\ 4 & 2 & 2 \\ 1 & 2 & 3 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 3 \\ 5 & 4 & 3 \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} (5 \times 2) + (1 \times 1) + (3 \times 5) & (5 \times 1) + (1 \times 2) + (3 \times 4) & (5 \times 1) + (1 \times 3) + (3 \times 3) \\ (4 \times 2) + (2 \times 1) + (2 \times 5) & (4 \times 1) + (2 \times 2) + (2 \times 4) & (4 \times 1) + (2 \times 3) + (2 \times 3) \\ (1 \times 2) + (2 \times 1) + (3 \times 5) & (1 \times 1) + (2 \times 2) + (3 \times 4) & (1 \times 1) + (2 \times 3) + (3 \times 3) \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} 26 & 19 & 17 \\ 20 & 16 & 16 \\ 19 & 17 & 16 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 1 & -1 & -2 \\ 0 & 1 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 2 \\ 1 \\ 3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (1 \times 2) - (1 \times 1) - (2 \times 3) \\ (0 \times 2) + (1 \times 1) - (1 \times 3) \\ (1 \times 2) + (0 \times 1) + (0 \times 3) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -5 \\ -2 \\ 2 \end{bmatrix} \text{ ب.}$$

$$[1 \ 2 \ 3] \times \begin{bmatrix} 1 & -1 & -2 \\ 2 & 1 & -1 \\ 3 & 2 & 1 \end{bmatrix} \text{ ج.}$$

5-4 الإحداثيات الجديدة هي:

$$\text{مصفوفة تحويلية لـ } E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \begin{array}{l} x = \text{الجديدة } x = x' \\ y = \text{الجديدة } y = y' \\ z = \text{الجديدة } z = z' \end{array}$$

وبترميز المصفوفات:

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad \text{or} \quad \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

$\sigma_v'(yz)$: تعكس نقطة بإحداثيات (x, y, z) من خلال مستوى yz .

$$\sigma_v'(yz) \text{ مصفوفة تحويلية لـ} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{matrix} x = \text{الجديدة } x = x' \\ y = \text{الجديدة } y = y' \\ z = \text{الجديدة } z = z' \end{matrix}$$

وبترميز المصفوفات:

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad \text{or} \quad \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

6-4 قد يكون للجزيئات الكايرالية دوران اعتيادي. ويتوافر في مجموعات C_1 , C_n , و D_n ، إضافة إلى مجموعات T , O , و I النادرة، طبق هذه الحالة.

7-4 أ. $\Gamma_1 = A_1 + T_2$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_1	4	1	0	0	2
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1

For A_1 : $\frac{1}{24} \times [(4 \times 1) + 8(1 \times 1) + 3(0 \times 1) + 6(0 \times 1) + 6(2 \times 1)] = 1$
 For A_2 : $\frac{1}{24} \times [(4 \times 1) + 8(1 \times 1) + 3(0 \times 1) + 6(0 \times (-1)) + 6(2 \times (-1))] = 0$
 For E : $\frac{1}{24} \times [(4 \times 2) + 8(1 \times (-1)) + 3(0 \times 2) + 6(0 \times 0) + 6(2 \times 0)] = 0$
 For T_1 : $\frac{1}{24} \times [(4 \times 3) + 8(1 \times 0) + 3(0 \times (-1)) + 6(0 \times 1) + 6(2 \times (-1))] = 0$
 For T_2 : $\frac{1}{24} \times [(4 \times 3) + 8(1 \times 0) + 3(0 \times (-1)) + 6(0 \times (-1)) + 6(2 \times 1)] = 1$

تؤكد إضافة الرمزين A_1 و T_2 لكل عملية هذه النتيجة.

ب. $\Gamma_2 = A_1 + B_1 + E$

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$
Γ_2	4	0	0	2	0
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

For A_1 : $\frac{1}{8} \times [(4 \times 1) + 2(0 \times 1) + (0 \times 1) + 2(2 \times 1) + 2(0 \times 1)] = 1$
 For A_2 : $\frac{1}{8} \times [(4 \times 1) + 2(0 \times 1) + (0 \times 1) + 2(2 \times (-1)) + 2(0 \times (-1))] = 0$
 For B_1 : $\frac{1}{8} \times [(4 \times 1) + 2(0 \times (-1)) + (0 \times 1) + 2(2 \times 1) + 2(0 \times (-1))] = 0$
 For B_2 : $\frac{1}{8} \times [(4 \times 1) + 2(0 \times (-1)) + (0 \times 1) + 2(2 \times (-1)) + 2(0 \times 1)] = 0$
 For E : $\frac{1}{8} \times [(4 \times 2) + 2(0 \times 0) + (0 \times (-2)) + 2(2 \times 0) + 2(0 \times 0)] = 1$

تؤكد إضافة الرمزين A_1 و B_1 لكل عملية هذه النتيجة.

$$\Gamma_3 = A_2 + B_1 + B_2 + 2E \text{ ج.}$$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_3	7	-1	-1	-1	-1
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

$$\text{For } A_1: \frac{1}{8} \times [(7 \times 1) + 2((-1) \times 1) + ((-1) \times 1) + 2((-1) \times 1) + 2((-1) \times 1)] = 0$$

$$\text{For } A_2: \frac{1}{8} \times [(7 \times 1) + 2((-1) \times 1) + ((-1) \times 1) + 2((-1) \times (-1)) + 2((-1) \times (-1))] = 1$$

$$\text{For } B_1: \frac{1}{8} \times [(7 \times 1) + 2((-1) \times (-1)) + ((-1) \times 1) + 2((-1) \times 1) + 2((-1) \times (-1))] = 1$$

$$\text{For } B_2: \frac{1}{8} \times [(7 \times 1) + 2((-1) \times (-1)) + ((-1) \times 1) + 2((-1) \times (-1)) + 2((-1) \times 1)] = 1$$

$$\text{For } E: \frac{1}{8} \times [(7 \times 2) + 2((-1) \times 0) + ((-1) \times (-2)) + 2((-1) \times 0) + 2((-1) \times 0)] = 2$$

8-4 التحليل الاهتزازي لـ NH_3 :

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
Γ	12	0	2	
A_1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$

$$A_1: \frac{1}{6}[(12 \times 1) + 2(0 \times 1) + 3(2 \times 1)] = 3 \quad \text{أ.}$$

$$A_2: \frac{1}{6}[(12 \times 1) + 2(0 \times 1) + 3(2 \times (-1))] = 1$$

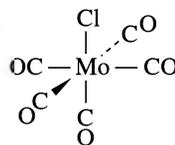
$$E: \frac{1}{6}[(12 \times 2) + 2(0 \times (-1)) + 3(2 \times 0)] = 4$$

$$\Gamma = 3A_1 + A_2 + 4E$$

- ب. الانتقالية: $A_1 + E$ ، بناءً على قيم x, y, z في الجدول.
 الدورانية: $A_2 + E$ ، بناءً على قيم R_x, R_y, R_z في الجدول.
 الاهتزازية: يتبقى $2A_1 + 2E$ من المجموع الكلي، بحيث إن اهتزازي A_1 هما الشد المتماثل والثني المتماثل. وتكون اهتزازات E غير متماثلة.
 ج. توجد ثلاثة أنماط انسحابية، وثلاثة أنماط دورانية، وستة أنماط اهتزازية، بمجموع يساوي 12 نمطاً. وبوجود 4 ذرات في الجزيء، فإن $3N=12$ فهناك 3N درجة حرية لجزيء الأمونيا.
 د. الأنماط الاهتزازية جميعها نشطة بما يتعلق بطيف الأشعة تحت الحمراء (IR) (تحتوي جميعها على تماثل (x, y, z)).

9-4 بأخذ أنماط C-O الشدّية لـ $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ (بحيث تؤخذ المتجهات بين ذرات C وO فقط):

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
Γ	5	1	1	3	1	
A_1	1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	1	-1	
B_2	1	-1	1	-1	1	
E	2	0	-2	0	0	$(x, y) (R_x, R_y)$



$$\Gamma = 2A_1 + B_1 + E$$

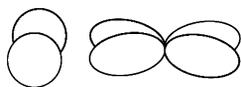
يجب أن يكون لـ $Mn(CO)_5Cl$ أربعة أنماط تحت حمراء نشطة، ونمطان من A_1 ، ونمطان آخران من E . وتكون أنماط E زوجًا متماثل الطاقة، وتعطي إشارة الأشعة تحت الحمراء كحزمة واحدة. وتكون أنماط B_1 تحت حمراء غير نشطة.

p_x and d_{xz}

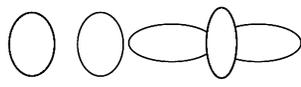
p_z and d_{z^2}

s and $d_{x^2-y^2}$

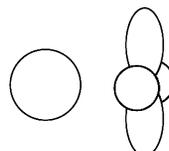
1-5 الفصل الخامس



تفاعلات π



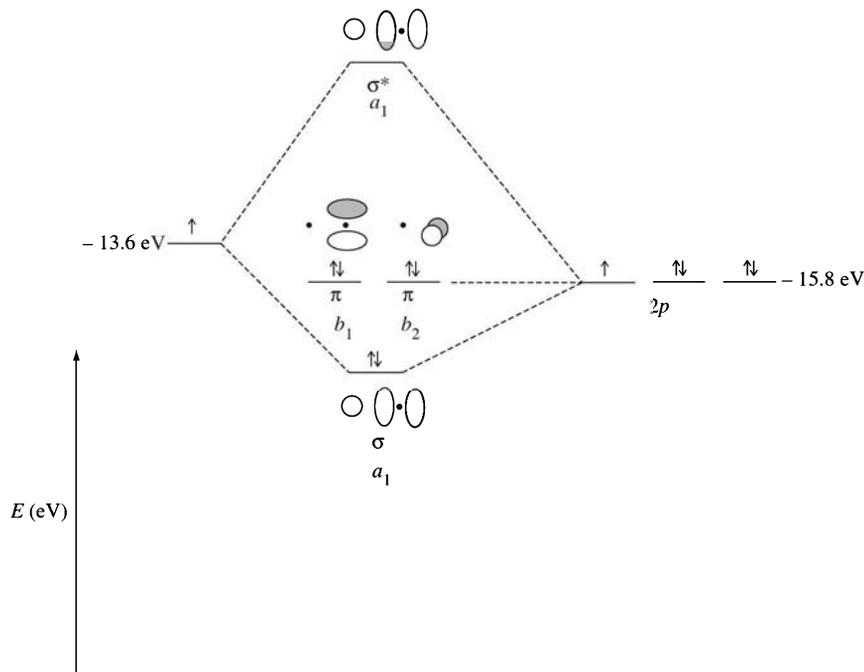
تفاعلات σ



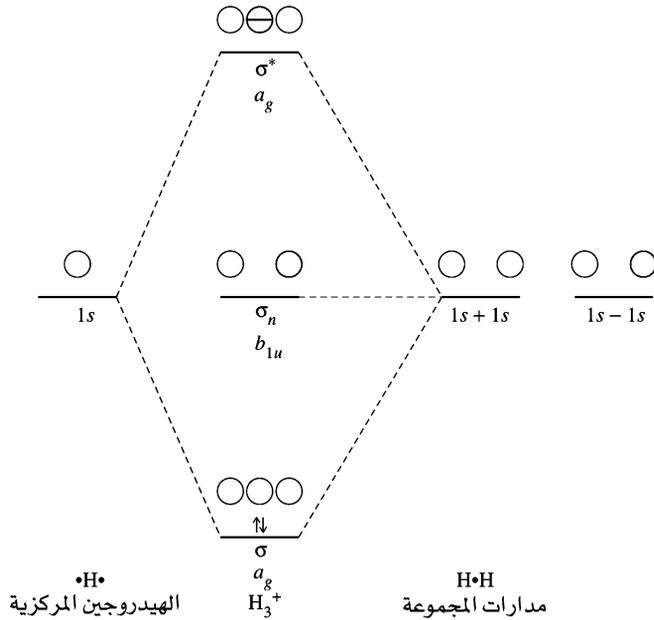
لا تفاعل

2-5 في الشكل 3-5، σ^* هي σ_u ، σ هي σ_g ، π^* هي π_u ، π هي π_g ، δ^* هي δ_u ، δ هي δ_g .

3-5 الترابط في أيون OH^- :

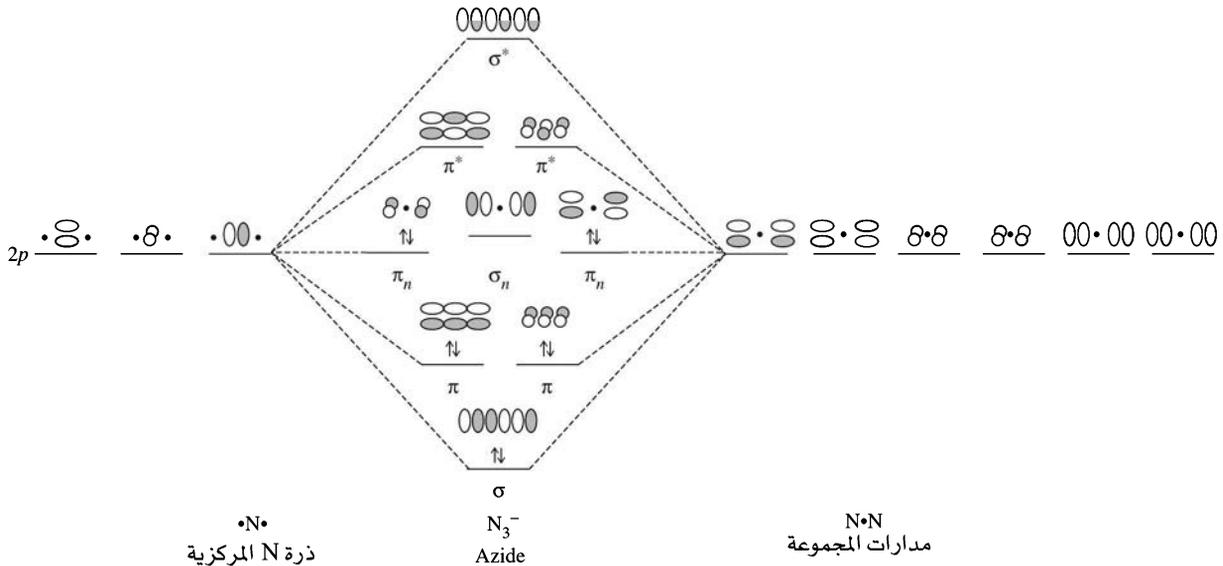


إن تطابق طاقة مدارات 1s لذرة H و 2p لذرة O جيد نوعاً ما، ولكن تطابق 1s لذرة H مع 2s لذرة O سيء. لذلك تتكون المدارات الجزيئية بين 1s لذرة H و 2pz لذرة O كما هو مبين أعلاه (بحيث يكون z هو محور الأنوية). وتكون مدارات O الأخرى جميعها غير رابطة، إما بسبب التطابق السيء للطاقة أو لانعدام التداخل المفيد.

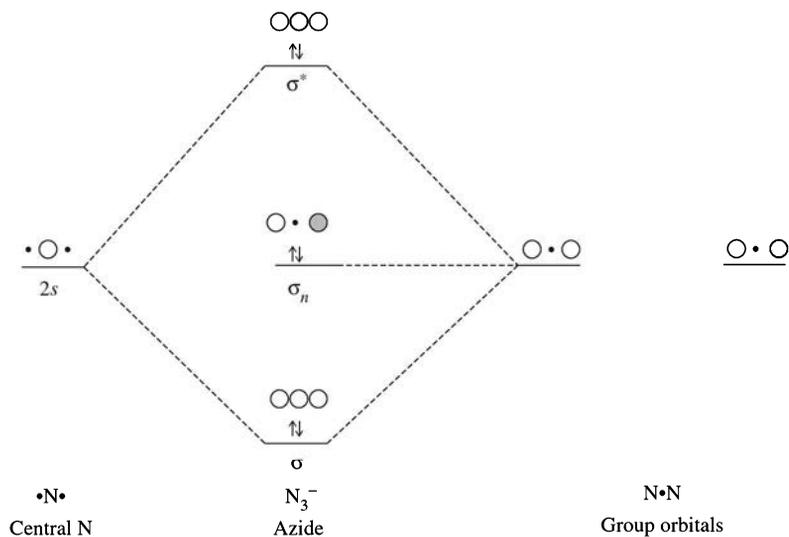
4-5 مستويات الطاقة في H_3^+ 

5-5 يتكون مدار الزمرة 2 من مدارات 2s للأوكسجين، بطاقة وضع للمدار مساوية لـ 32.4 eV . ويتكون مدار الزمرة 4 من 2p_z للأوكسجين، ذات طاقة وضع مساوية لـ 15.9 eV . وتكون طاقة وضع مدار الكربون 2p_z مساوية لـ 10.7 eV ، والتي تكون تطابق أفضل لمدار الزمرة 4. وبشكل عام فإن فروق الطاقة الأكبر من 12 eV تعدّ كبيرة جداً لعمل تركيبية نشطة في المدارات الجزيئية.

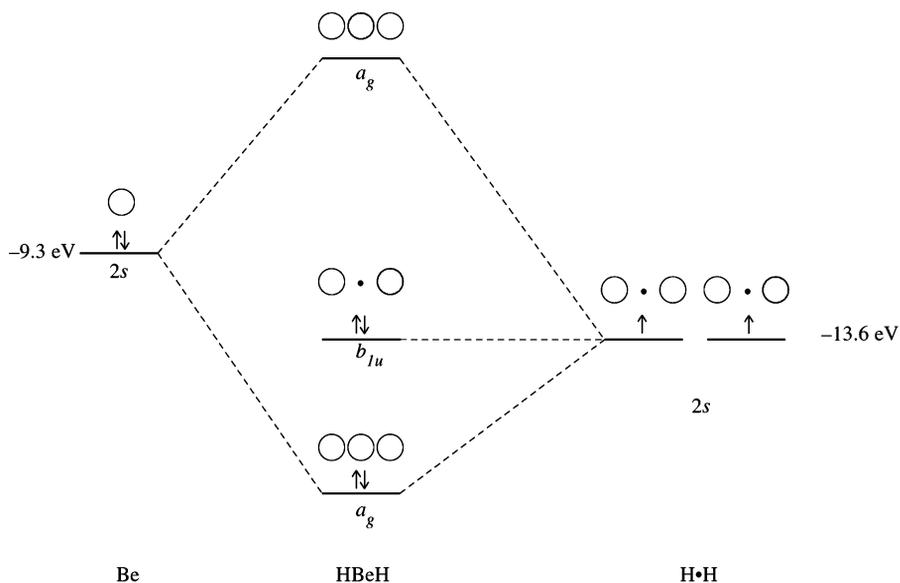
6-5 تختلف المدارات الجزيئية لـ N_3^- عن تلك التي لـ CO_2 والموصوفة في القسم 5-4-2؛ لأن الذرات جميعها لها طاقات المدارات الابتدائية نفسها. وبسبب ذلك، تتكون أفضل المدارات بين تراكيب من مدارات 2s الثلاثة أو مدارات 2p الثلاثة من النوع نفسه (x أو y أو z). ويكون النمط الناتج للمدارات كما هو مبين في الشكل. لاحظ أن مدار σ_n هو أعلى طاقة بشكل قليل من مدارات π_n نتيجة للتأثر نابذ للارتباط بين مدارات 2s للنيتروجين المركزية. انظر الشكل 5-26 لترميز تماثل المدارات.



يتبع



7-5 مدارات BeH_2 الجزيئية:



8-5 أ.مركب PF_5 شكل ثنائي الهرم الثلاثي بتماثل D_{3h} . ومن الممكن إيجاد مدارات المجموعة مدارات الفلور $2s$ أو $2p$, الخمسة من التمثيلات المختزلة (تتجه محاور y نحو p).

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
Γ	5	2	1	3	0	3		
A_1'	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1		
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

ويمكن التحقق من الاختزال لـ $\Gamma = 2A_1' + E' + A_2''$ بالخطوات المعتادة.

وحينها تكون مدارات p المطابقة هي: $3s$ ، و $3d_z^2$ و $3p_x$ و $3p_y$ و $3p_z$ لمهجنات dsp_3 .

ب. لمركب $[PtCl_4]^{2-}$ شكل المربع المستوي زمرة D_{4h} . ومن الممكن إيجاد مدارات المجموعة من التمثيلات

المختزلة، حيث $\Gamma = A_{1g} + B_{1g} + E_u$.

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
Γ	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)

وتكون حينها مدارات Pt المستخدمة في الربط هي: s و d_z^2 (كلاهما A_{1g})، و $d_{x^2-y^2}$ و d_{xy} (B_{1g}) و p_x و p_y (E_u).
ويسمح التماثل بمجموعتين من المهجنات dsp^2 أو d^2p^2 .

9-5 لمركب $SOCl_2$ مستوى مرآة واحد يعود إلى الزمرة C_s . وباستخدام مدارات s على ذرة O وذرتي Cl، فإننا نستطيع الحصول على التمثيل المختزل ومكوناته المختزلة، كما هو مبين في الجدول:

C_s	E	σ_h		
Γ	3	1		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz

$$\Gamma = 2A' + A''$$

وتكون مدارات الكبريت المستخدمة في ترابط s هي مدارات $3p_x$ ، و $3p_y$ ، و $3p_z$.

ومن الممكن أن تشتمل على $3s$ ، ولكن يتطلب الشكل غير القطبي للمركب أن يتم استخدام مدارات p الثلاثة جميعها.

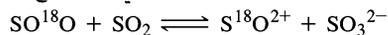
$$\Gamma = 2A' + A''$$

$$2 IF_5 \rightleftharpoons IF_4^+ + IF_6^- \quad 1-6 \quad \text{الفصل السادس}$$

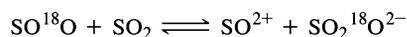
يزيد $IF_4^+ + SbF_6^- \rightleftharpoons IF_5 + SbF_5$ من تركيز IF_4^+ ، وهو الحمض في هذا المذيب،

وينجم عن $IF_5 + F^- \rightleftharpoons IF_6^-$ زيادة تركيز IF_6^- ، وهي القاعدة في هذا المذيب.

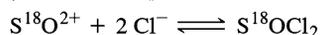
2-6 إذا تم وسم SO_2 بـ ^{18}O فسيكون $SO^{18}O$. وعندئذ سيعطي تفاعله مع جزيء SO_2 آخر النتائج التالية:



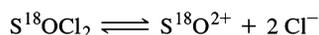
أو



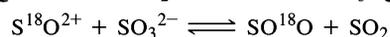
وإذا تفاعل الناتج $S^{18}O^{2+}$ مع Cl^- ، فستكون النتيجة هي $SOCl_2$ الموسوم:



وإذا كان $SOCl_2$ موسومًا، فإنه سيكون $S^{18}O^{2+}$ مرة أخرى عندما يتفكك:



ولكن إذا تفاعل هذا الناتج مع SO_3^{2-} ، المتكون من تفكك SO_2 ، فسيكون الناتج SO_2 الموسوم:



3-6 أ. Fe^{3+} هو حمض على الحد الفاصل، و S^{2-} هي قاعدة لينة، و OH^- هو حمض قاسٍ. يتأثر OH^- بصورة أكثر قوة مع الأحماض الأكثر قساوة من Fe^{2+} ، ويكون التطابق بين S^{2-} اللين و Fe^{2+} على الحد الفاصل مفضلاً بشكل أكبر.

ب. Ag^+ حمض لين، و S^{2-} قاعدة لينة، و Cl^- قاعدة قاسية. يكون التأثير بين Ag^+ اللين و S^{2-} اللين مفضلاً، مما يؤدي إلى ذاتية أقل.

ج. تصنف أيونات العناصر القلوية والقلويات الترابية على أنها أيونات قاسية، في حين تكون أيونات الفلزات الانتقالية (بخاصة منها ذات الشحنة +2) على الحد الفاصل أو لينة. وينتج العديد من أملاح العناصر القلوية والقلويات الترابية الذائبة نتيجة للتنافس بين الأيونات السالبة (حتى القاسية منها) والماء؛ وبذلك تسمح إلكترونات مدارات d لأيونات المعادلة الانتقالية بتأثر أقوى في المواد الصلبة، مع معظم الأيونات السالبة.

4-6 أ. يكون Cu^{2+} حمضاً ليناً على الحد الفاصل، وسيكون تفاعله مع NH_3 أكثر سهولة من OH^- الأقسى، ويتكون $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ في المحلول، محتوياً على كمية كافية من NH_3 و OH^- وبالطريقة نفسها، سيكون تفاعله مع S^{2-} أكثر سهولة من O^{2-} ، مكوناً CuS في محلول الكبريتيد القاعدي.

ب. من ناحية أخرى، Fe^{3+} حمض قاسٍ، وسيكون أكثر قابلية للتفاعل مع OH^- و O^{2-} . وسينتج $Fe(OH)_3$ في الأمونيا القاعدية (يكون الناتج، تقريباً، هو أكسيد Fe(III) المميه بشكل سيء وخليط من الهيدروكسيد). ويكون الناتج هو $Fe(OH)_3$ نفسه في محلول الكبريتيد القاعدي (قد يكون هناك بعض الاختزال لـ Fe(III) ليتكون Fe(II) و FeS الراسب).

ج. أيون الفضة حمض لين، ومن المرجح أن يتحد مع PH_3 بشكل أكبر من NH_3 .

د. CO قاعدة لينة نسبياً، و Fe^{3+} حمض قاسٍ جداً، و Fe^{2+} حمض على الحد الفاصل، و Fe حمض لين. لذلك من المرجح بشكل أكبر أن تتحد CO بفاعلية مع $Fe(0)$ بصورة أكبر من Fe(II) أو Fe(III).

5-6 أ. Al^{3+} له $I = 119.99$ و $A = 28.45$ ، لذا فإن

$$\chi = \frac{119.99 + 28.45}{2} = 74.22 \quad \eta = \frac{119.99 - 28.45}{2} = 45.77$$

لـ Fe^{3+} له $I = 54.8$ و $A = 30.65$ ، ومن ثم فإن

$$\chi = \frac{54.8 + 30.65}{2} = 42.7 \quad \eta = \frac{54.8 - 30.65}{2} = 12.1$$

لـ Co^{3+} له $I = 51.3$ و $A = 33.50$ ، إذن

$$\chi = \frac{51.3 + 33.50}{2} = 42.4 \quad \eta = \frac{51.3 - 33.50}{2} = 8.9$$

ب. OH^- لها $I = 13.17$ و $A = 1.83$ ، وبذا فإن

$$\chi = \frac{13.17 + 1.83}{2} = 7.50 \quad \eta = \frac{13.17 - 1.83}{2} = 5.67$$

لـ Cl^- لها $I = 13.01$ و $A = 3.62$ ، لذلك

$$\chi = \frac{13.01 + 3.62}{2} = 8.31 \quad \eta = \frac{13.01 - 3.62}{2} = 4.70$$

لـ NO_2^- لها $I > 10.1$ و $A = 2.30$ ، وهكذا فإن

$$\chi = \frac{>10.1 + 2.3}{2} > 6.2 \quad \eta = \frac{>10.1 - 2.3}{2} > 3.9$$

ج. H_2O لها $I = 12.6$ و $A = -6.4$ ، لذا

$$\chi = \frac{12.6 + (-6.4)}{2} = 3.1 \quad \eta = \frac{12.6 - (-6.4)}{2} = 9.5$$

$$\chi = \frac{10.7 + (-5.6)}{2} = 2.6 \quad \eta = \frac{10.7 - (-5.6)}{2} = 8.2$$

لها NH_3 $I=10.7$ و $A=-5.6$ ، ومن ثم فإنّ

$$\chi = \frac{10.0 + (-1.9)}{2} = 4.0 \quad \eta = \frac{10.0 - (-1.9)}{2} = 6.0$$

لها PH_3 $I=10.0$ و $A=-1.9$ ، إذن

6-6 أ.

الحمض

Acid	E_A	C_A	Base	E_B	C_B	$\Delta H (E)$	$\Delta H (C)$	$\Delta H (total)$
BF_3	9.88	1.62	NH_3	1.36	3.46	-13.44	-5.60	-19.04
			CH_3NH_2	1.30	5.88	-12.84	-9.53	-22.37
			$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	1.09	8.73	-10.77	-14.14	-24.91
			$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	0.808	11.54	-7.98	-18.70	-26.68

القاعدة

ب.

Base	E_B	C_B	Acid	E_A	C_A	$\Delta H (E)$	$\Delta H (C)$	$\Delta H (total)$
py	1.17	6.40	Me_3B	6.14	1.70	-7.18	-10.88	-18.06
			Me_3Al	16.9	1.43	-19.77	-9.15	-28.92
			Me_3Ga	13.3	0.881	-15.56	-5.64	-21.20

تبين سلسلة الأمين زيادة ثابتة في C_B ، ونقصاً في E_B كلما أضيفت مجموعات الميثيل. وتدفع مجموعات الميثيل الإلكترونات نحو ذرة N، مما يجعل إلكترونات الزوج الحر أكثر توافراً للحمض BF_3 . ونتيجة لذلك، يكون احتمال تكون روابط تساهمية مع BF_3 أكبر بوجود مجموعات ميثيل أكثر. تكون الأزواج الحرة في الجزيئات ذات مجموعات الميثيل الأقل عدداً مرصوفة بإحكام أكبر، وبوجود ترابط أيوني أكثر، و E_B و $\Delta H (E)$ أكبر. ويكون التأثير التساهمي أقوى وله تغيير أكبر، واستناداً إلى ذلك فإنه يحدد الرتبة الإجمالية.

إن سلسلة Ba, Al, Ga هي أقل اعتيادية، بحيث إن النقاشات الممكنة لـ Al بأن له أقوى EA تحتوي على التالي:
1. تؤدي الذرة المركزية الأكبر لترابط كهروستاتيكي أكبر وترابط تساهمي أقل. وهذا يجعل ترتيب الترابط الكهروستاتيكي $B < \text{Al} < \text{Ga}$ وليس $B < \text{Ga} < \text{Al}$ كما تم حسابه.

2. تحجب إلكترونات d في Ga الإلكترونات الخارجية، فتكون ممسوكة بصورة أقل إحكاماً. وهذا يؤدي إلى تجاذب كهروستاتيكي أقل بين الإلكترونات الخارجية والإلكترونات البيريدين، مما يجعل احتمال تكوينها لرابطة كهروستاتيكية (أيونية) أو تساهمية أقل.

7-6 تفكك حمض الأسيتيك:

أ. بحسب قانون هس:

$$\Delta H^\circ = +55.9 - 56.3 = -0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

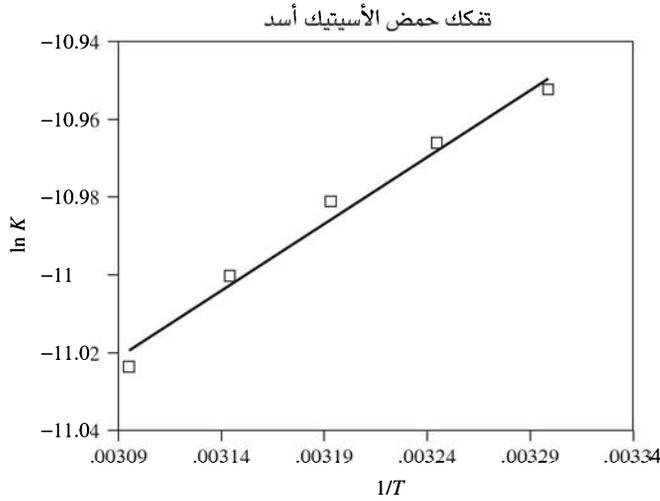
$$\Delta S^\circ = -80.4 - 12.0 = -92.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ب. بحسب تبعية درجة الحرارة (انظر الرسم على الصفحة التالية):

$$\Delta H^\circ = -2.8 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ من الميل.}$$

$$\Delta S^\circ = -100 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ من التقاطع.}$$

وعلى الرغم من مدى درجة الحرارة القليل هنا، فإن النتائج تبين التغيير في هذه الدالات مع درجة الحرارة، وأنه يتم الحصول على قيم مختلفة بطرق مختلفة.

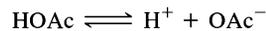


	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	أ. 8-6
$pK_a (9 - 7n)$	2	7	
$pK_a (8 - 5n)$	3	8	
pK_a (exptl)	1.9	7.2	
	H ₃ PO ₃	H ₂ PO ₃ ⁻	ب. 9-6
$pK_a (9 - 7n)$	2	7	
$pK_a (8 - 5n)$	3	8	
pK_a (exptl)	1.8	6.2	

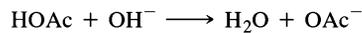
9-6 يحتوي ثلاثي فلوريد البورون على ذرات فلور ساحبة لإلكترونات، في حين يحتوي ثلاثي ميثيل البورون على مجموعات ميثيل مانحة إلكترونات. ونتيجة لذلك يجب أن يكون ثلاثي فلوريد البورون الحمض الأقوى نحو الأمونيا بوجود ذرة بورون أكثر إيجابية. ولا يوجد هناك أي تأثيرات حجمية تذكر مع الأمونيا.

يجب التوصل إلى النتيجة نفسها بوجود قواعد أكبر حجماً؛ لأن BF₃ أقل حجماً، وله تأثير حجمي أقل بغض النظر عن بناء القاعدة. وفي هذه الحالة فإن BF₃ هو الحمض الأقوى نحو كل من القواعد المعاقة حجمياً وغير المعاقة حجمياً.

10-6 أ. يتفكك حمض الخل في الماء بشكل قليل فقط حسب المعادلة:

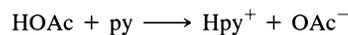


ويتفكك هيدروكسيد الصوديوم بشكل كامل إلى Na⁺ و OH⁻. ويكون التفاعل الرئيس خلال المعايرة هو:

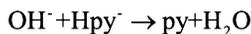


وتكون نصف كمية حمض الخل الأصلية موجودة عند نقطة الوسط كـ HOAc ونصفها كـ OAc⁻. وفي نقطة النهاية، يكون قد تم تحول كمية HOAc كلها إلى OAc⁻ ويتكون المحلول بشكل أساسي من Na⁺ و OAc⁻. ولا تتفاعل الزيادة التالية من OH⁻، بل تبقى كـ OH⁻.

ب. يتصرف حمض الخل كحمض قوي مع البيريدين مكوناً أيون البيريدينيم والخلات:



إن هيدروكسيد رباعي ميثيل الأمونيوم قاعدة قوية، تتفكك بالكامل إلى $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ + \text{OH}^-$. ويتفاعل الهيدروكسيد خلال المعايرة مع أيون البيريدينيم:



ويكون نصف البيريدين في نقطة الوسط هو Hpy^+ والنصف الآخر هو py . في حين تكون كمية البيريدين كلها عند نقطة النهاية قد تحولت إلى القاعدة الحرة py ، وتكون الأيونات الباقية هي $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ و OH^- . وببساطة فإن أي إضافة جديدة من المحلول المعيار ستضاف إلى كمية $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ و OH^- .

1-7 أ. ذرة أو أيون في مركز الخلية = 1

8 ذرات أو أيونات على زوايا الخلية، كل منها $\frac{1}{8}$ في داخل الخلية = 1.

المجموع = ذرتين أو أيونين لكل وحدة خلية.

ب. 8 ذرات على زوايا الخلية، 4 منها $\left(\frac{1}{6} \times \frac{1}{2}\right)$ في الخلية، و 4 منها $\left(\frac{1}{3} \times \frac{1}{2}\right)$ في الخلية = $\frac{4}{12} + \frac{4}{6}$ ذرة لكل وحدة خلية.

2-7 إذا كان طول جانب الخلية a ، والوجه القطري $\sqrt{2}a$ ، والجسم القطري $\sqrt{3}a$ ، بحسب نظرية فيثاغوروس، فإن طول القطر من خلال وحدة خلية متمركزة الجسم هو $4r$ ، حيث r نصف القطر للذرات جميعها (r للذرات الزوايا كلها، و $2r$ للذرة المتمركزة الجسم). لذا فإن $a = 2.31r$ أو $4r = \sqrt{3}a$

$$4r = \sqrt{3}a, \text{ or } a = 2.31r$$

3-7 إن طول الجسم القطري هو $2\sqrt{3}r$ - لصفيحة مكعبة بسيطة من الأيونات السالبة ذات نصف قطر مساوٍ لـ r . وهذه المسافة تساوي أيضاً $2r_+ + 2r_-$ لأيون موجب ذي الحجم المثالي لمركز الجسم. ونجد بمساواتهما لبعضهما بعضاً وحل المعادلة أن $r_+ = 0.732r$ ، أو نسبة نصف قطرية $r_+/r_- = 0.732$. ويجب أن تتلائم أي نسبة بين 0.732 و 1.00 بناء الفلوريت (وهي القيمة والمثالية للرقم التناسقي CN=12). تكون قيمة r_+/r_- لـ CaCl_2 بين 0.754 (CN=8) و 0.683 (CN=6) و $114/167 = 0.683$. وقيمة r_+/r_- لـ CaBr_2 هي بين 0.692 (CN=8) و 0.626 (CN=6). إن CaCl_2 هي على حافة الحد لكل من CN=8 و CN=6، أما CaBr_2 فمن الواضح أنها في منطقة CN=6. ويتبلور كلاهما بـ CN=6 في البناء المشابه للروتيل (TiO_2).

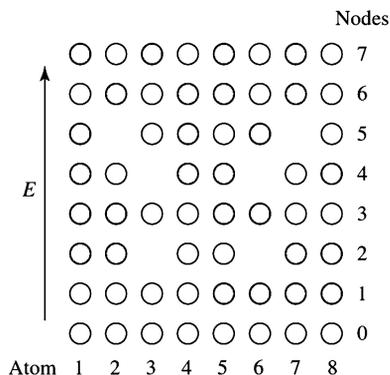
4-7 باستخدام معادلة بورن-هابر من القسم 1-2-7:

$$U = \frac{NMZ_+Z_-}{r_0} \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right] \left(1 - \frac{\rho}{r_0} \right)$$

حيث: $N = 6.02 \times 10^{23}$ ، $M = 1.74756$ ، $r_0 = r_+ + r_- = 116 + 167 = 283 \text{ pm}$ ، وتكون النتيجة 766 kJ mol^{-1} وبعد تغيير r_0 للأمتار في الجزء الأول،

5-7

هذا المخطط تقريبي؛ لأن العقد متقاربة من نواة ذرية، ولكنها ليست عليها بالضبط. وتصبح الإشارات المتناوبة أكثر وضوحاً باستخدام أعداد كبيرة جداً من الذرات.



6-7 اعتبر أن رباعي الأوجه السفلي له أربع ذرات أوكسجين، أو SiO_4 . وبلاستمرار مع اتجاه عقارب الساعة، فإن رباعي الأوجه التالي يضاعف ذرة أوكسجين واحدة (مشاركة مع رباعي الأوجه الأول) بإضافة SiO_3 . ويشارك رباعي الأوجه الأخير كلاً من ذرات الأوكسجين مع أول اثنين من رباعي الأوجه بإضافة SiO_2 ، ليصبح المجموع ثلاث ذرات سليكون وتسع ذرات أوكسجين. ونحصل على الصيغة $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ عند استخدام الشحنات Si^{+4} و O^{2-} .

1-8 الفصل الثامن يكون الجزء المتبقي للاضمحلال ذي الرتبة الأولى = 0.5^n ، حيث n عدد أنصاف الأعمار.

$$n \log 0.5 = \log (3.5 \times 10^{-2}) \quad 3.5 \times 10^{-2} = 0.5^n$$

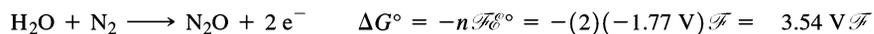
$$n = \frac{\log(3.5 \times 10^{-2})}{\log 0.5} = 4.836$$

أنصاف أعمار

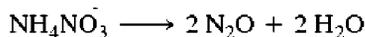
$$\text{العمر} = n (5730 \text{ سنة}) = 2.77 \times 10^4 \text{ سنة}$$



3-8 رقم التأكسد ل N في NH_4^+ -3، وفي NO_3^- +5. ويكون المعدل +1 الذي يلائم N_2O . لذا يكون التفاعل:



$$\mathcal{E}^\circ = 3.18 \text{ V} / 2 = 1.59 \text{ V}$$



وبوجود صا في طاقة وضع موجبة، سيتم التفاعل بشكل عفوي. ومن الممكن استخدام هذا التفاعل مع التسخين لتحضير كميات قليلة من N_2O ، ولكنه خطر؛ لأنه قد يصبح متفجراً.

1-9 الفصل التاسع أ. ثلاثي أمين ثلاثي كلورو الكروم (III).

ب. ثنائي كلوروايثيلين ثنائي أمين البلاتين (II).

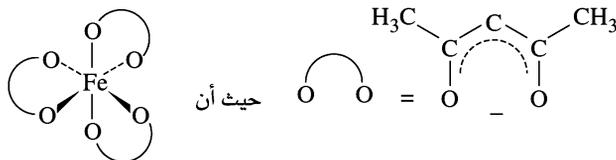
ج. ثنائي (أوكسالاتو) البلاتين (II) أو ثنائي (أوكسلاتو) البلاتينات (-2).

د. خماسي أكوا برومو الكروم (III) أو خماسي أكوا برومو الكروم (+2).

هـ. رباعي كلورو إيثيلين ثنائي أمين النحاسات (II) أو رباعي كلوروايثيلين ثنائي أمين النحاسات (-2).

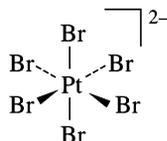
و. رباعي هيدروكسو الحديد (III) أو رباعي هيدروكسو الحديدات (-1).

2-9 أ. رباعي (أسيتيل أسيتوناتو) الحديد (III).

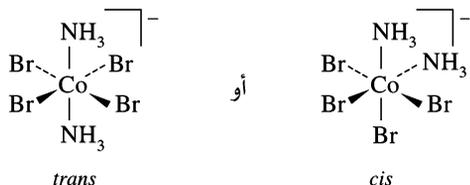


المتشكل Δ ، يكون L ممكناً أيضاً. (القسم 9-3-5).

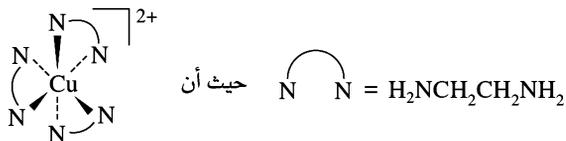
ب. سداسي برومو البلاتينات (-2)



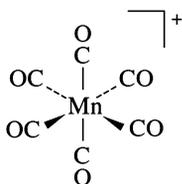
ج. ثنائي أمين رباعي برومو الكوبلتات (III)



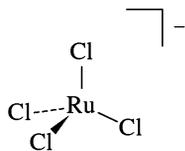
د. ثلاثي (إيثيلين ثنائي أمين) النحاس (II).



هـ. سداسي أيضًا في المتشكل Δ . (القسم 5-3-9).

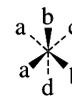
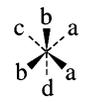
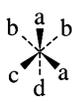
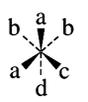


و. سداسي كاربونييل المنغنيز (I).



ز. رباعي كلورو الروثينات (1-).

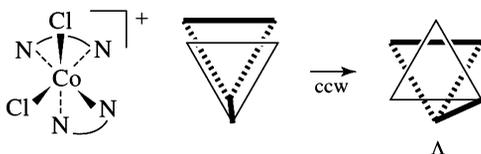
3-9 لمركب Ma_2b_2cd ثمانية متشكلات، بما فيها زوجان من المتخايلات بحسب الطريقة في القسم (4-3-9).



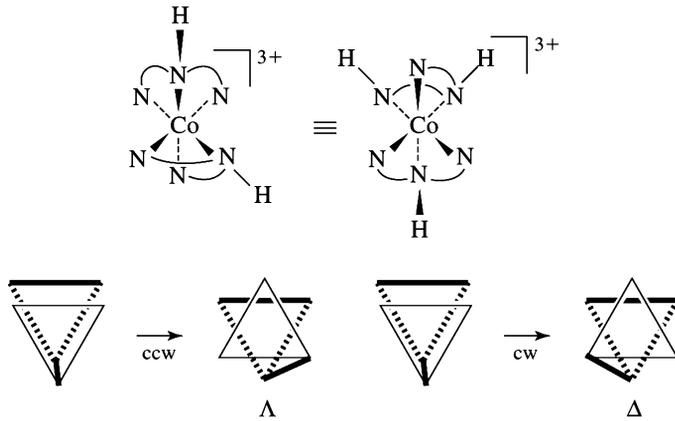
4-9 لمركب $M(AA)bcde$ ستة متشكلات هندسية، كل منها بمتخايلات، مما يجعل المجموع 12 متشكلاً.



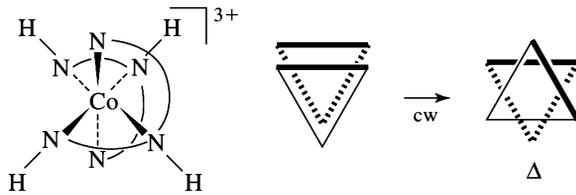
5-9 هذه هي هيئة Δ :



6-9 قد يكون التحليل أكثر سهولة إذا تم قلبه، بتدويره حول محور أفقي على مستوى الورقة. ويمكن فحص النتيجة على اليمين للحلقتين على المقدمة السفلى عند دورانهما على الحلقة الخلفية. ويكون أحدهما Δ والآخر Δ :

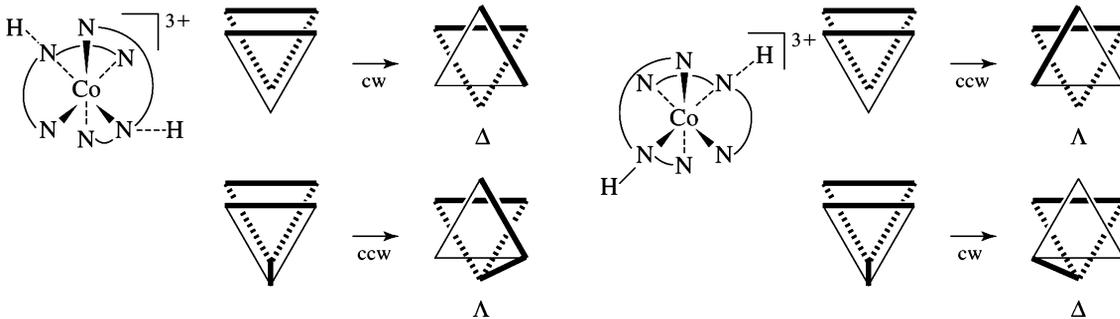


وعند تدوير المعقد لإحضار الحلقة العليا الأخرى (من الأعلى لليمين الخلفي) للموقع الأفقي، نجد أن إحدى الحلقات الأمامية هي بالمستوى نفسه، أما الأخرى فهي Δ :



وبالإجمال $\Delta \Delta \Delta$.

ويكون المشكل الآخر بالصورة المحيطة، وله تركيبان من Δ و تركيبان من Λ . وتكون المجموعة الأولى بالحلقات كما هو مبين بالأصل، على حين ترى المجموعة الثانية بعد عمل تدوير C_4 في اتجاه عقارب الساعة حول المحور المار في المقدمة العليا والمؤخرة الخلفية قريباً من ذرات النيتروجين لثنائي إيثيلين أمين الأفقي.



الفصل العاشر

1-10 للنتروجين ثلاثة إلكترونات بمستوى $2p$ ب $m_l = -1, 0, 1$ وجميعها ب $m_s = +\frac{1}{2}$

$$M_S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}, \quad M_L = -1 + 0 + 1 = 0, \quad \text{so } S = \frac{3}{2} \text{ and } L = 0.$$

2-10 $S = n/2$ ، حيث n عدد الإلكترونات غير المتزاوجة.

$$4S(S + 1) = 4(n/2)(n/2 + 1) = n^2 + 2n = n(n + 2), \quad \text{so } \sqrt{4S(S + 1)} = \sqrt{n(n + 2)}$$

3-10 التوزيع الإلكتروني لـ Fe هو $4s^23d^6$ ، بوجود أربعة إلكترونات غير متزاوجة، ونجد من المعادلة الموجودة في التمرين 10-2:

$$\mu = \sqrt{4(4 + 2)} = 4.9 \mu_B \text{ (مغنون بور)}$$

التوزيع الإلكتروني لـ Fe^{2+} هو $3d^6$ (يتم فقدان إلكترونات $4s$ أولاً)، بوجود أربعة إلكترونات غير متزاوجة:

$$\mu = \sqrt{4(4 + 2)} = 4.9 \mu_B$$

التوزيع الإلكتروني لـ Cr هو $4s^23d^5$ بوجود ستة إلكترونات غير متزاوجة:

$$\mu = \sqrt{6(6 + 2)} = 6.9 \mu_B$$

التوزيع الإلكتروني لـ Cr^{3+} هو $3d^3$ بوجود ثلاثة إلكترونات غير متزاوجة:

$$\mu = \sqrt{3(3 + 2)} = 3.9 \mu_B$$

التوزيع الإلكتروني لـ Cu هو $4s^13d^{10}$ بوجود إلكترون غير متزاوج واحد:

$$\mu = \sqrt{1(1 + 2)} = 1.7 \mu_B$$

التوزيع الإلكتروني لـ Cu^{2+} هو $3d^9$ بوجود إلكترون غير متزاوج واحد:

$$\mu = \sqrt{1(1 + 2)} = 1.7 \mu_B$$

4-10 يكون تبادل الإلكترونات بين المستويات ممكناً إذا كان المستويان متقاربين في الطاقة. وفي هذه الحالة يكون أيون d^5 عالي المغزل محتوياً على خمسة إلكترونات غير متزاوجة وعشرة احتمالات تبادل (1-2، 1-3، 1-4، 1-5 و 2-3، 2-4، 2-5، 3-4، 3-5، 4-5)، لذا تكون طاقة التبادل $10P_e$. وإذا كانت المستويات مفصولة بطاقة كافية لمنع التبادل (ولكنها غير كافية لإجبارها على التزاوج)، فيكون لأيون d^5 عالي المغزل ثلاثة احتمالات تبادل في مستوى t_{2g} (1-2، 1-3، 2-3)، واحتمال تبادل واحد في مستوى e_g (4-5) حتى تكون طاقة التبادل الكلية مساوية لـ $4P_e$.

إن لإلكترون d^5 منخفض المغزل إلكترونات غير متزاوجة واحد. ويكون لمجموعة مكونة من ثلاثة بالمغزل نفسه ثلاثة احتمالات تبادل هي: (1-2، 1-3، 2-3)، أما لمجموعة من احتمالين فلها تبادل واحد (4-5)، ليكون المجموع أربعة، وطاقة التبادل الكلية $4P_e$.

5-10 إن الإلكترونات الستة لأيون d^6 منخفض المغزل جميعها في مستويات t_{2g} المنخفضة، وكل منها عند $-2/5\Delta_o$ ، لذا فإن LFSE الكلية = $6(-2/5\Delta_o) = -12/5\Delta_o$

لأيون d^6 عالي المغزل أربعة إلكترونات في مستويات t_{2g} عند $-2/5\Delta_o$ وإلكترونات في مستويات e_g عند $3/5\Delta_o$ ، فيكون $= 4(-2/5\Delta_o) + 2(3/5\Delta_o) = -2/5\Delta_o$

6-10 يمكن إيجاد تمثيل مدارات π الخاصة بثمانية الأوجه عن طريق استخدام إحداثيات x و z لليجنات الموجودة في الشكل 10-8. وتكون رموز عمليات التماثل في الصف المعلم بـ Γ_π في الجدول 10-8. إن بعض المتجهات في عمليات C_2 ، C_4 ، C_6 ، و s لا تتحرك، ولكنها توازن بمتجهات معكوسة الاتجاه. فقط عمليات E و $C_2=C_4^2$ لها مجاميع لا تساوي صفراً، لذا فهي الحرة المستخدمة لإيجاد التمثيلات غير المختزلة.

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
Γ_π	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0	
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(p_x, p_y, p_z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

$$T_{1g}, T_{2g}, T_{1u}, \text{ and } T_{2u} \text{ each total} = \frac{1}{48} [(12 \times 3) + 3(-4)(-1)] = 1.$$

مجموع كل من T_{1g} و T_{2g} و T_{1u} و T_{2u} على حدة = $\frac{1}{48} [(12 \times 3) + 3(-4)(-1)] = 1$ ومجموع التمثيلات الأخرى جميعها صفراً.

7-10 عند استخدام مدارات p_y لليجنادات الأربعة، فإنه يكون هناك أربعة متجهات ثابتة لتمثيل المختزل لكل من عمليات E و σ_h ومتجهان اثنان لعمليات C_2' و σ_v (تكون المتجهات على محور C_2' ومحتواه بمستوى σ_v). وينتج من العمليات الأخرى جميعها مواقع متغيرة ورمز 0. وتتشابه مدارات p_x و p_z ، باستثناء أن مدارات p_x تغير اتجاهها مع عمليات C_2' و σ_v ، أما مدارات p_z فتغير اتجاهها مع عمليات C_2' و σ_h .

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
Γ_{p_y}	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0	σ
Γ_{p_x}	4	0	0	-2	0	0	0	4	-2	0	$\pi_{ }$
Γ_{p_z}	4	0	0	-2	0	0	0	-4	2	0	π_{\perp}

نحتاج فقط إلى استخدام العمليات غير الصفيرية لإيجاد التمثيلات غير المختزلة.

Γ_{p_y} : كل من A_{1g} و B_{1g} بمجموع = 1 $\frac{1}{16}[(4 \times 1) + 2(2)(1) + 1(4)(1) + 2(2)(1)] = 1$
 E_u totals $\frac{1}{16}[(4 \times 2) + 2(2)(0) + 1(4)(2) + 2(2)(0)] = 1$

Γ_{p_x} : كل من A_{2g} و B_{2g} بمجموع = 1 $\frac{1}{16}[(4 \times 1) + 2(-1)(-2) + 1(1)(4) + 2(-1)(-2)] = 1$
 E_u totals $\frac{1}{16}[(4 \times 2) + 2(-2)(0) + 1(4)(2) + 2(-2)(0)] = 1$

Γ_{p_z} : كل من A_{2u} و B_{2u} بمجموع = 1 $\frac{1}{16}[(4 \times 1) + 2(-1)(-2) + 1(-1)(-4) + 2(1)(2)] = 1$
 E_g totals $\frac{1}{16}[(4 \times 2) + 2(-2)(0) + 1(-4)(-2) + 2(2)(0)] = 1$

ومجموع الأخرى جميعها 0.

8-10 شحنات الطاقة:

d_{xy} بمجموع لـ 7, 8, 9, 10 = $1.33e_{\sigma}$

d_{xz} بمجموع لـ 7, 8, 9, 10 = $1.33e_{\sigma}$

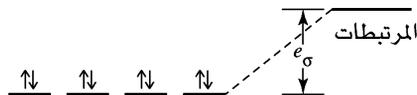
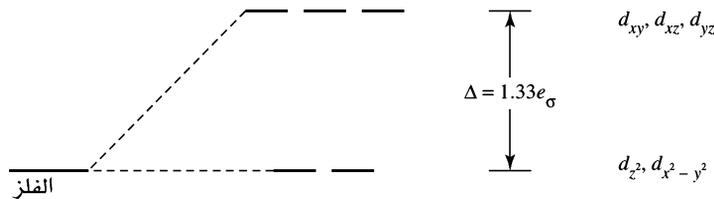
d_{yz} بمجموع لـ 7, 8, 9, 10 = $1.33e_{\sigma}$

d_{z^2} بمجموع لـ 7, 8, 9, 10 = 0

$d_{x^2-y^2}$ بمجموع لـ 7, 8, 9, 10 = 0

تقل الليجنادات بمقدار e_{σ} لكل منها.

$\Delta_0 = 3e_{\sigma}$, $\Delta_t = 1.33e_{\sigma}$, $\Delta_l = \frac{4}{9}\Delta_0$

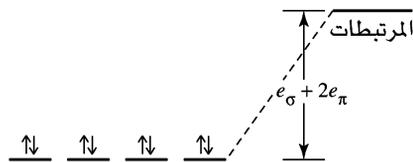
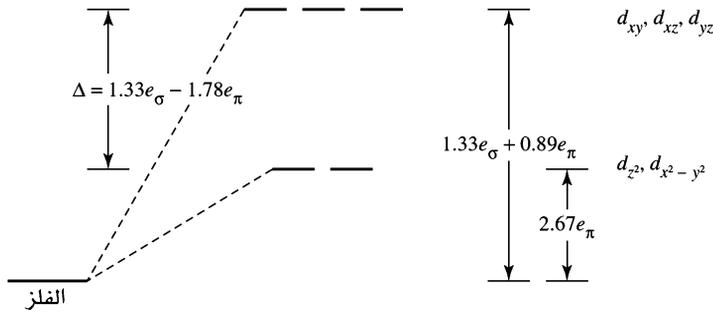


9-10 تتج شحنات الطاقة هذه عند إضافة ترابط π لنتائج التمرين 8-10:

لكل منها مجموع يساوي $\pi 0.89e_{\sigma}$ لـ 7, 8, 9, 10. d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}

لكل منها مجموع يساوي $2.67\pi e_{\sigma}$ لـ 7, 8, 9, 10. $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$

تقل الليجنادات بمقدار $2e_{\pi}$ لكل منها



10-10 شكل المربع المستوي (المواقع 2 و3 و4 و5)

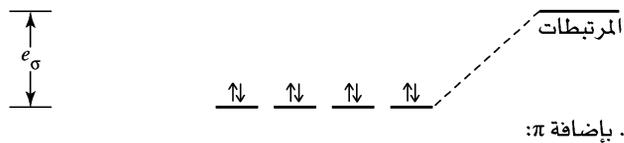
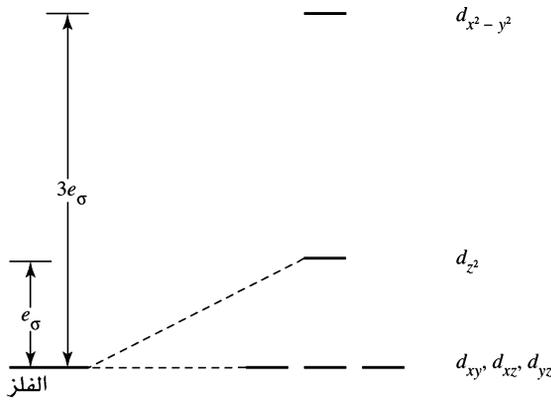
أ. شحنات الطاقة لـ s فقط:

d_{z^2} بمجموع لـ 2، 3، 4، و5 e_σ .

$d_{x^2-y^2}$ بمجموع لـ 2، 3، 4، و5 $3e_\sigma$.

d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} بمجموع لـ 2، 3، 4، و5 0 .

وتقل الليجنادات بمقدار e_σ لكل منها.



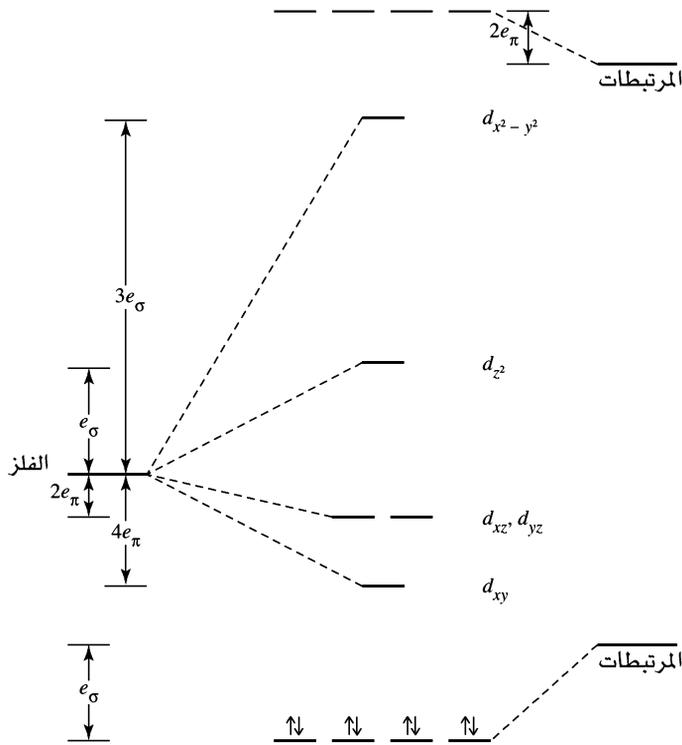
ب. بإضافة π :

$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ بمجموع لـ 2، 3، 4، و5 0 .

d_{xz}, d_{yz}, d_{xy} بمجموع لـ 2، 3، 4، و5 $2e_\pi$.

بمجموع لـ 2، 3، 4، و5 $4e_\pi$.

وتقل ليجنادات مدارات π^* بمقدار $2e_\pi$ لكل منها.



11-10 انظر الجدول 5-10 لتوزيعات المغزلين العالي والمنخفض.

عدد الإلكترونات	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
الدوران المرتفع										
e_g	0	0	0	1	2	2	2	2	3	4
Jahn-Teller	w	w		s		w	w		s	
t_{2g}	1	2	3	3	3	4	5	6	6	6
الدوران المنخفض										
e_g	0	0	0	0	0	0	1	2	3	4
Jahn-Teller	w	w		w	w		s		s	
t_{2g}	1	2	3	4	5	6	6	6	6	6

ويكون لحالات J-T الضعيفة إحلال غير متساوٍ لمدارات t_{2g} ، في حين يكون لحالات J-T القوية إحلال غير متساوٍ لمدارات e_g .

الفصل الحادي عشر 1-11 جدول الحالات المصغرة لـ d^2 :

		M_S		
		-1	0	+1
M_L	+4		2^+ 2^-	
	+3	2^- 1^-	2^+ 1^- 2^- 1^+	2^+ 1^+
	+2	2^- 0^-	2^+ 0^- 2^- 0^+ 1^+ 1^-	2^+ 0^+
	+1	2^- -1^- 1^- 0^-	2^+ -1^- 2^- -1^+ 1^+ 0^- 1^- 0^+	2^+ -1^+ 1^+ 0^+
	0	-2^- 2^- -1^- 1^-	-2^+ 2^- -1^+ 1^- 0^+ 0^- -1^- 1^+ -2^- 2^+	-2^+ 2^+ -1^+ 1^+
	-1	-1^- 0^- -2^- 1^-	-1^+ 0^- -1^- 0^+ -2^- 1^+ -2^+ 1^-	-1^+ 0^+ -2^+ 1^+
	-2	-2^- 0^-	-1^+ -1^- -2^+ 0^- -2^- 0^+	-2^+ 0^+
	-3	-2^- -1^-	-2^+ -1^- -2^- -1^+	-2^+ -1^+
	-4		-2^+ -2^-	

${}^2D \quad L = 2, S = \frac{1}{2}$

$M_L = -2, -1, 0, 1, 2$

$M_S = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

${}^1P \quad L = 1, S = 0$

$M_L = -1, 0, 1$

$M_S = 0$

${}^2S \quad L = 0, S = \frac{1}{2}$

$M_L = 0$

$M_S = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

2-11

		M_S	
		$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$
M_L	+2	x	x
	+1	x	x
	0	x	x
	-1	x	x
	-2	x	x

$L = 4, S = 0, J = 4$

$L = 3, S = 1, J = 4, 3, 2$

$L = 2, S = 0, J = 2$

$L = 1, S = 1, J = 2, 1, 0$

$L = 0, S = 0, J = 0$

		M_S
		0
M_L	+1	x
	0	x
	-1	x

1G

3F

1D

3P

1S

		M_S	
		$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$
M_L	0	x	x

3-11

وباتباع قواعد هند:

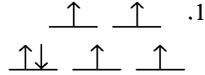
1. أعلى مغزل (S) هو 1، لذا تكون الحالة الأرضية 3P أو 3F .

2. أعلى L في الخطوة 1 هي L=3، لذا تكون 3F هي الحالة الأرضية.

4-11 تكون قيم J لكل حد كما هو مبين في حل التمرين 11-3. وتكون المجموعة الكاملة من رموز الحد لتوزيع d^2

هي: $^1S_0, ^3P_0, ^3P_1, ^3P_2, ^1D_2, ^3F_2, ^3F_3, ^3F_4, ^1G_4$ وتتنبأ قاعدة هوند الثالثة بقيمة J التي تعود إلى الحالة الأقل طاقة. وبما أن مدارات d هي أقل من نصف ممتلئة، فإن قيمة J الدنيا لـ 3F (J=2) هي الحالة الأرضية. وبالإجمال، يكون 3F_2 .

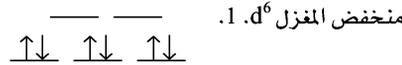
5-11 d^6 عالي المغزل.



2. التعددية المغزلية = $S=2, 5 = 1+4$

3. أكبر قيمة لـ $M_L = 2 = 2-1-0+1+2+2$ ؛ لذا يكون حد D، L=2.

4. 5D



2. التعددية المغزلية = $S=0, 1=0+1$

3. أكبر قيمة لـ $ML = 6 = 0+0+1+1+2+2$ ؛ لذا يكون حد I، L=6.

4. 1I

6-11 أ) مستوى e_g معبأ بشكل لا تماثلي، لذا تكون الحالة E.

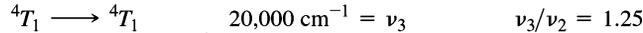
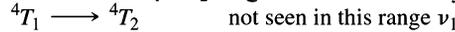
ب) مستويا e_g و t_{2g} معبآن بشكل تماثلي، مما يجعل الحالة A.

ج) مستويات t_{2g} معبأة بشكل لا تماثلي، إذن تكون الحالة T.

7-11 مركب $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ هو معقد d^6 عالي المغزل، ويبين جزء المجال الضعيف (اليسار) من مخططات تانابي

– ساجانو لـ d^6 أن الحالة المحفزة الحرة ذات التعددية المغزلية نفسها (5) كالحالة الأرضية هي 5E . لذلك يكون الانتقال $^5E \rightarrow ^5T_2$. وتعرض الحالة المحفزة $t_{2g}^3 e_g^3$ لتشوه جان-تيلر، وعليه تنقسم حزمة الامتصاص كما في معقد $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

8-11 أولاً: تحديد الانتقالات التي على يسار نقطة التقاطع بين 4A_2 و 4T_1 :



لا ترى في هذا المدى ونجد من مخطط تانابي – ساجانو أن $\nu_3/\nu_2 = 1.25$ عند $\nu_3/\nu_2 = 1.25$ ، $\Delta/B=10$ و $\nu_2=20$ و $\nu_3=25$ ،

$\nu_3/\nu_2=1.25$ ومن الممكن حساب Δ و B عندها:

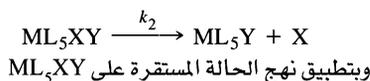
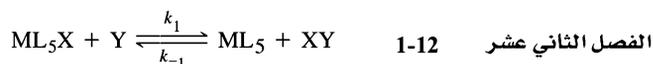
$$\nu_2 = 20 \quad B = E/\nu_2 = 16,000/20 = 800 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_3 = 25 \quad B = E/\nu_2 = 20,000/25 = 800 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta/B = 10, \Delta = 10 \times 800 = 8,000 \text{ cm}^{-1}$$

9-11 البيرومنجانات، MnO_4^- الكرومات، CrO_4^{2-} الفانادات، VO_4^{3-} بنفسجي أصفر عديم اللون

يتم سحب مدارات d الفارغة للفلز إلى مستوى طاقة أقل، وذلك بزيادة شحنة النواة. ويقبل الفرق بين مدارات الأكسجين المانحة ومدارات d للفلز، لذا يحتاج انتقال CTTM إلى طاقة أقل.



Applying the stationary-state approach to ML_5XY ,

$$\frac{d[\text{ML}_5\text{XY}]}{dt} = k_1[\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}] - k_{-1}[\text{ML}_5\text{XY}] - k_2[\text{ML}_5\text{XY}]$$

$$\text{and } [\text{ML}_5\text{XY}] = \frac{k_1[\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}]}{k_{-1} + k_2}$$

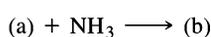
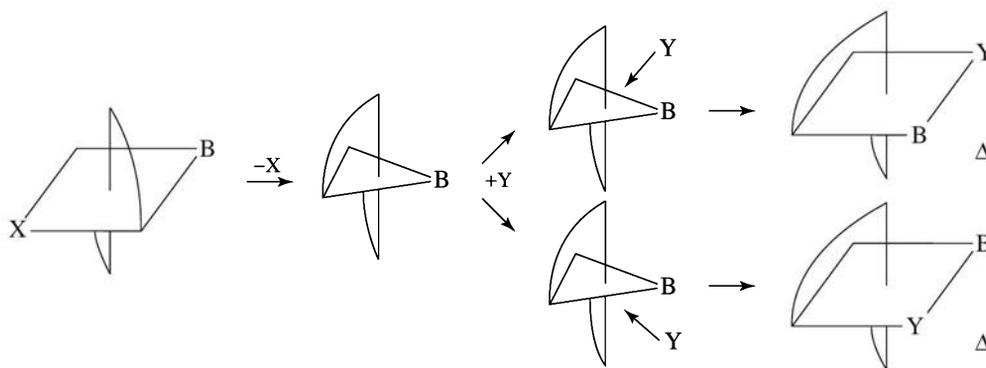
From the second equation,

$$\frac{d[\text{ML}_5\text{Y}]}{dt} = k_2[\text{ML}_5\text{XY}]$$

Combining the two,

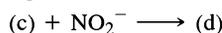
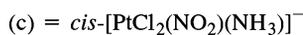
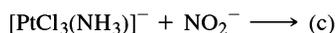
$$\frac{d[\text{ML}_5\text{Y}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}]}{k_{-1} + k_2} = k[\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}]$$

2-12



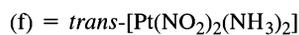
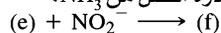
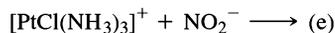
3-12

ويكون لأيون NO_2^- تأثير تقابل أفضل من Cl^- .

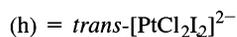
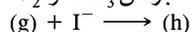
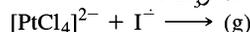


لأيون Cl^- تأثير تقابل أكبر من NH_3 ، و NO_2^- له تأثير تقابل أكبر من Cl^- أو NH_3 . وفي الخطوة الأولى يكون

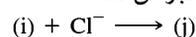
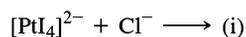
Cl^- مجموعة مغادرة أفضل من NH_3 .



لأيون Cl^- تأثير تقابل أكبر من NH_3 ، و NO_2^- له تأثير تقابل أكبر من Cl^- أو NH_3 .



لأيون I^- تأثير تقابل أكبر من Cl^- .



لأيون I^- تأثير تقابل أكبر من Cl^- ، ولا يؤدي استبدال Cl^- في الخطوة الثانية لأي نتيجة تغيير.

	الطريقة A		الطريقة B		3-13
[Ni(CN) ₄] ²⁻	Ni(II)	8	Ni	10	
	4 CN ⁻	8	4 CN	4	
			2-	2	
		<hr/>		<hr/>	
		16		16	
PtCl ₂ en	Pt(II)	8	Pt	10	
	2 Cl ⁻	4	2 Cl	2	
	en	4	en	4	
		<hr/>		<hr/>	
		16		16	
RhCl(PPh ₃) ₃	Rh(I)	8	Rh	9	
	Cl ⁻	2	Cl	1	
	3 PPh ₃	6	3 PPh ₃	6	
		<hr/>		<hr/>	
		16		16	
IrCl(CO)(PPh ₃) ₂	Ir(I)	8	Ir	9	
	Cl ⁻	2	Cl	1	
	CO	2	CO	2	
	2 PPh ₃	4	2 PPh ₃	4	
		<hr/>		<hr/>	
		16		16	

4-13 يتقارب مستوي σ و π لـ N_2 في الطاقة (انظر الفصل الخامس) وهما متماثلان أو متشابهان. وتبتعد مستويات CO بعيداً في الطاقة وهي منحرفة في اتجاه C. لذا يكون التداخل الهندسي لـ CO أفضل، ويكون لـ CO صفات مانح σ ومستقبل π أفضل من N_2 .

5-13 كلما ازدادت شحنة المعقد سالبية، تزداد درجة استقبال π من قبل ليجندات CO. وهذا يزيد امتلاء مدارات π^* لـ CO، مما يضعف رابطة الكربون - الأوكسجين. ومن ثم، فإن للمعقد $[V(CO)_6]^-$ أطول رابطة C-O وللمعقد $[Mn(CO)_6]$ أقصرها.

6-13 تتكافأ طريقتا عدّ الإلكترونات لهذه المعقدات.

M(CO) ₄ (M = Ni, Pd)	M	10	
	4 CO	8	
		<hr/>	
		18	
M(CO) ₅ (M = Fe, Ru, Os)	M	8	
	5 CO	10	
		<hr/>	
		18	
M(CO) ₆ (M = Cr, Mo, W)	M	6	
	6 CO	12	
		<hr/>	
		18	
Co ₂ (CO) ₈ (محلول) لكل Co	Co	9	
	4 CO	8	
	Co—Co	1	
		<hr/>	
		18	
Co ₂ (CO) ₈ صلب لكل Co	Co	9	
	3 CO	6	
	2 μ_2 -CO	2	
	Co—Co	1	
		<hr/>	
		18	
Fe ₂ (CO) ₉ لكل Fe	Fe	8	
	3 CO	6	
	3 μ_2 -CO	3	
	Fe—Fe	1	
		<hr/>	
		18	
M ₂ (CO) ₁₀ (M = Mn, Tc, Re) لكل M	M	7	
	5 CO	10	
	M—M	1	
		<hr/>	
		18	

$Fe_3(CO)_{12}$	على اليسار Fe	Fe	8
		4 CO	8
		2 Fe—Fe	$\frac{2}{18}$
	أخرى Fe	Fe	8
		3 CO	6
		2 μ_2 -CO	2
		2 Fe—Fe	$\frac{2}{18}$
$M_3(CO)_{12}$ لكل M	(Ru, Os)	M	8
		4 CO	8
		2 M—M	$\frac{2}{18}$
$M_4(CO)_{12}$	(M = Co, Rh), M on top	M	9
		3 CO	6
		3 M—M	$\frac{3}{18}$
	أخرى M	M	9
		2 CO	4
		2 μ_2 -CO	2
		3 M—M	$\frac{3}{18}$
$Ir_4(CO)_{12}$ لكل Ir		Ir	9
		3 CO	6
		3 Ir—Ir	$\frac{3}{18}$

7-13 يكون PMe_3 مانح σ أقوى ومستقبل π أضعف من CO. لذلك فإن تركيز إلكترونات Mo في $Mo(PMe_3)_3H_2$ وتوجهها لعمل رابطة خلفية مع الهيدروجين يكون أعلى عن طريق المنح لمدار σ^* لـ H_2 . ويكون هذا المنح قوياً بدرجة كافية لكسر رابطة H-H، محولاً H_2 إلى لينجدي هيدريد.

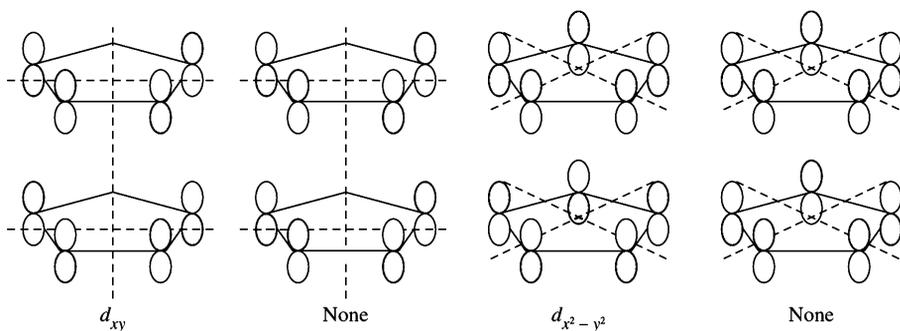
	A الطريقة		B الطريقة		8-13
a. $(\eta^5-C_5H_5)(cis-\eta^4-C_4H_6)M(PMe_3)_2(H)$	$\eta^5-C_5H_5^-$	6	$\eta^5-C_5H_5$	5	
	$\eta^4-C_4H_6$	4	$\eta^4-C_4H_6$	4	
	PMe_3	2	PMe_3	2	
	H^-	$\frac{2}{14}$	H	$\frac{1}{12}$	

يحتاج M^{2+} إلى 4 إلكترونات، في حين يحتاج M إلى 6. لذا يكون Mo مناسباً.

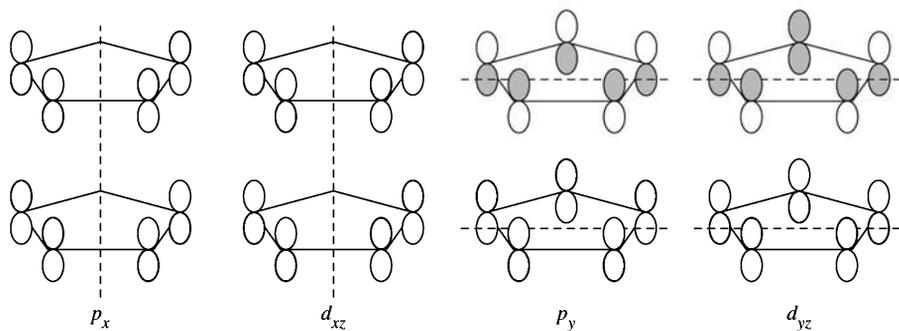
b. $(\eta^5-C_5H_5)M(C_2H_4)_2$	$\eta^5-C_5H_5^-$	6	$\eta^5-C_5H_5$	5
	2 C_2H_4	$\frac{4}{10}$	2 C_2H_4	$\frac{4}{9}$

يحتاج M^+ إلى 8 إلكترونات، ويحتاج M إلى 9. ومن ثم يكون Co مناسباً.

9-13 مدارات المجموعات ذات العقدتين.



مدارات المجموعة ذات العقدين.



A الطريقة

B الطريقة

10-13

a. $[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}][(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2](\text{CCH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4(\text{P}(\text{CH}_3)_2)_2)\text{W}]$

W^+	5	W	6
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}$	2	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}$	2
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2^-$	2	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$	1
CCH_3	3	CCH_3	3
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{P}(\text{CH}_3)_2)_2$	4	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{P}(\text{CH}_3)_2)_2$	4
	<u>16</u>		<u>16</u>

b. $\text{Ta}(\text{Cp})_2(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)$

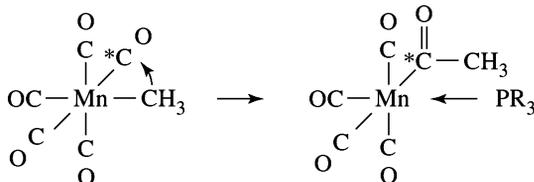
Ta^{3+}	2	Ta	5
2Cp^-	12	2Cp	10
CH_3^-	2	CH_3	1
CH_2	2	CH_2	2
	<u>18</u>		<u>18</u>

11-13 هناك احتمال كبير أن يكون هذا هو المتشكل fac (فاك)؛ بسبب وجود حزمتين فقط. يظهر متشكل mer (مير) ثلاث حزم، وقد يظهر حزمتين اثنتين فقط إن تطابقت حزمتان منها بالطاقة.

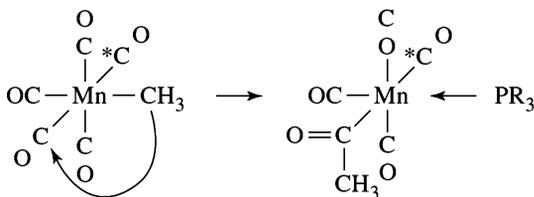
12-13 يوجد ثلاث حزم طنين ل II في مدى CO (عند 194.98، و 189.92، و 188.98)، ومن المرجح أن يكون المتشكل (فاك). ومن المتوقع أن يكون للمتشكل (مير) حزمتا كربونيل ذات بيئة مغناطيسية متكافئة وواحدة مختلفة.

1-14 الفصل الرابع عشر يكون ناتج سيس المحتوي على CO الموسوم بحالة سيس مع CH_3 . ويحرك عكس الميكانيكية ^{13}C الخاصة بالأسيتيل من الجزيء بشكل كامل. أي أن المركب الناتج يجب ألا يحتوي على ^{13}C الموسوم أبداً.

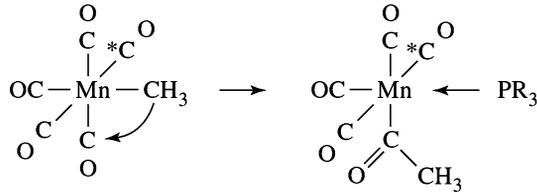
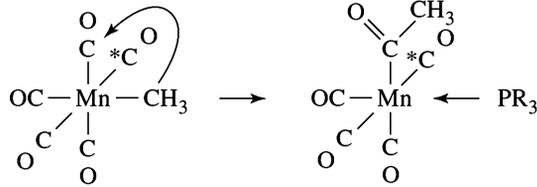
2-14 توزيع الناتج لتفاعل $\text{cis-CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_4(^{13}\text{C})$ مع $\text{PR}_3(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5, ^*\text{C}=\text{C}^{13})$:



25% يحتوي على ^{13}C في مركب CH_3CO



25% يحتوي على ^{13}C بحالة ترانس مع CH_3CO



50% يحتوي على ^{13}C بحالة سيس مع CH_3CO
تحتوي النواتج جميعها على PEt_3 بحالة سيس مع CH_3CO .

3-14 يكون لعكس هذا التفاعل إيثيلين مرتبطة عن طريق π ، وهيدريد مرتبطة مع Rh خلفية النطاق بوجود Rh متجهة نحو الكربون 1 من الإيثيلين، وذرة الهيدروجين متجهة نحو الكربون 2 من الإيثيلين. كما يحدث إدخال 1.2 من Rh و H على الرابطة المزدوجة.

4-14 تكون عملية الهيدروفورميل لتحضير $(\text{CH}_3)_3\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ من $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ هي نفسها الموجودة في الشكل 14-14 بوجود $\text{R}=\text{CH}_3$

5-14 تفكك الليجاندا.

1. تناسق الأوليفين.

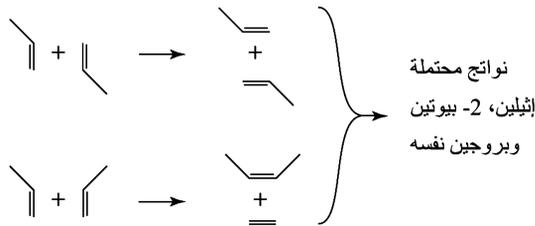
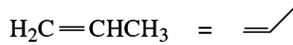
2. إدخال 1.2.

3. تناسق الليجاندا.

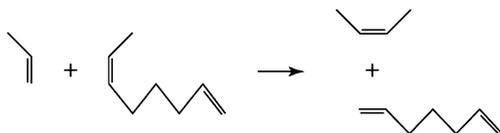
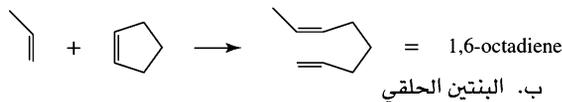
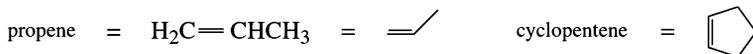
4. هجرة الألكيل (إدخال الكاربونيل).

5. إضافة مؤكسدة.

6. حذف اختزالي.

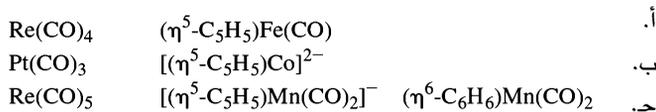


6-14 أ. تبادل مزدوج بين جزيئي بروبين $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3$:



وقد يشترك 1,6- ثماني دابين في المزيد من تفاعلات التبادل المزدوج، فعلى سبيل المثال:

1-15 الفصل الخامس عشر يوجد العديد من الإجابات المحتملة، تشمل الأمثلة التالية:



2-15 أ. مركب ذو خمسة عشر إلكترونًا بثلاثة مواقع فارغة، وهو أيزولوبالي مع CH.

ب. مركب ذو ستة عشر إلكترونًا بموقع فارغ واحد، وهو أيزولوبالي مع CH_3^+ .

ج. مركب ذو خمسة عشر إلكترونًا بثلاثة مواقع فارغة، وهو أيزولوبالي مع CH.

3-15 أ. يشتق $\text{B}_{11}\text{H}_{13}^{2-}$ من $\text{B}_{11}\text{H}_{11}^{4-}$ ، وهو مركب عشى (nido).

ب. يشتق $\text{B}_5\text{H}_8^{4-}$ من $\text{B}_5\text{H}_5^{4-}$ ، وهو مركب عشى.

ج. $\text{B}_7\text{H}_7^{2-}$ هو مركب مغلق (closo).

د. يشتق $\text{B}_{10}\text{H}_{18}^-$ من $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{8-}$ ، وهو مركب شارد فوق مكثفة.

4-15 أ. يتكافأ $\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_7$ مع B_6H_{10} ، المشتق من $\text{B}_6\text{H}_6^{4-}$ ، وهو مركب عشى.

ب. يتكافأ $\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_7$ مع B_7H_9 ، المشتق من $\text{B}_7\text{H}_7^{2-}$ ، وهو مركب مغلق.

ج. يتكافأ $\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_{12}$ مع B_9H_{14} ، المشتق من $\text{B}_9\text{H}_9^{6-}$ ، وهو مركب عنكبوتي (arachno).

5-15 أ. يتكافأ SB_9H_9 مع $\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ ، المشتق من $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ ، وهو مركب مغلق.

ب. يتكافأ $\text{GeC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ مع $\text{B}_{12}\text{H}_{14}$ ، المشتق من $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ ، وهو مركب مغلق.

ج. يتكافأ SB_9H_{12} مع $\text{B}_{10}\text{H}_{15}$ ، المشتق من $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{6-}$ ، وهو مركب عنكبوتي.

6-15 أ. يتكافأ $\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_9(\text{CoCp})_3$ مع $\text{B}_9\text{H}_{11}(\text{CoCp})_3$ أو $\text{B}_{12}\text{H}_{14}$ ، المشتقة من $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ ، وهي مركبات مغلق.

ب. يتكافأ $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2$ مع $\text{B}_6\text{H}_8\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2$ أو B_7H_9 ، المشتقة من $\text{B}_7\text{H}_7^{2-}$ ، وهي مركبات مغلق.

7-15 أ. Ge_9^{2-} : يكون مجموع عدد إلكترونات التكافؤ 38؛ أربعة لكل Ge إضافة إلى 2 للشحنة. وبما أن $n=9$ ، فإن عدد الإلكترونات هو $4n+2$ ، والبناء مغلق.

Bi_5^{3+} : يكون مجموع عدد إلكترونات التكافؤ 22، خمسة لكل Bi، ناقص 3 للشحنة. وبما أن $n=5$ ، فإن المجموع هو $4n+2$ ، والبناء مغلق.

8-15 أ. $m = 2$ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})\text{Fe}$ اثنان من متعددات الأوجه.

$n = 17$ ذرات C و Fe جميعها رأسية.

$o = 1$ تجسر ذرة واحدة، وهي Fe متعددات الأوجه.

$p = 1$ متعدد الأوجه العلوي غير كامل.

ب. $m + n + o + p = 21$ أزواج الإلكترونات.

$m = 1$ $nido\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$ متعدد أوجه واحد.

$n = 11$ كل ذرة من B و C رأسية.

$o = 0$ لا تجسير بين متعددات الأوجه.

$p = 1$ تصنيف عشى.

$m + n + o + p = 13$ أزواج الإلكترونات.

9-15 أ.

$[\text{Re}_7\text{C}(\text{CO})_{21}]^{3-}$	Re	49
	C	4
	21 Co	42
	3-	3
	المجموع	98

يقل العنقود المكون من 98 إلكترونًا و7 فلزات إلكترونين عن تركيب المغلق. ويتوقع أن يكون البناء ذو تركيب مغلق

متوجًا. ويبين الجدول 13-15 بعضًا من مركبات 98 إلكترونًا الشبيهة مثل $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ و $[\text{Os}_7(\text{CO})_{21}]^{3-}$.

ب. $[\text{Fe}_4\text{N}(\text{CO})_{12}]^-$ 4 Fe 32

N 5

12 CO 24

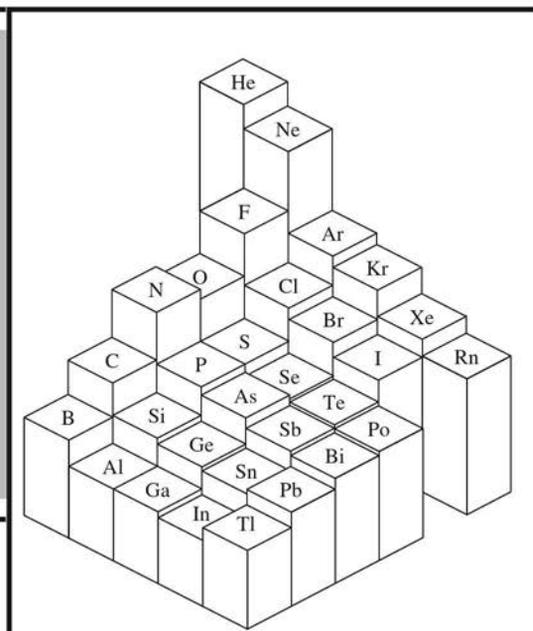
1- 1

المجموع 62

يصنف العنقود المكون من 62 إلكترونًا و4 فلزات بأنه عنكبوتي.

الملحق

B



إن القيم المعطاة هي أنصاف الأقطار البلورية لشانون التي تم حسابها باستخدام خرائط الكثافة الإلكترونية والمسافات البين - نووية من قيم الأشعة السينية. ويمكن رؤية بعض التوجهات في أنصاف الأقطار هذه كما يلي:

الملحق B - 1 أنصاف الأقطار الأيونية

1. يزداد الحجم بازدياد الرقم التناسقي.
 2. يزداد الحجم لرقم تناسقي ما بزيادة Z خلال مجموعة دورية.
 3. يقل الحجم بازدياد الشحنة النووية للأيونات متساوية الإلكترونات.
 4. يقل الحجم بازدياد الشحنة الأيونية لقيمة Z نفسها.
 5. يقل الحجم بصورة غير منتظمة وبطيئة بازدياد Z لأيونات الفلزات الانتقالية، أو اللانثيدات، أو الأكتينيدات ذات الشحنة نفسها.
 6. تكون الأحجام الأكبر لأيونات عالية المغزل مقارنة بأيونات منخفضة المغزل للمركب نفسه والشحنة نفسها. وهناك عامل آخر ظاهري، ولكنه لم يوضح في الجدول، وهو النقصان في الحجم الأيوني بازدياد قوة مجال الأيون الموجب الذي يتم تحديده باستخدام شحنة الأيون الموجب وحجمه في البلورة.
- انظر O. Jonson. Inorg. Chem.. 1973, 12, 780 لمزيد من التفاصيل.

Z	الرقم التناسقي						
	2	4	6	8	10	12	14
1 H	-4						
2 He							
3 Li ⁺		73	90	106			
4 Be ²⁺		41	59				
5 B ³⁺		25					
6 C ⁴⁺		29					
7 N ³⁻		132					
8 O ²⁻	121	124	126	128			
OH ⁻	118	121	123				
9 F ⁻	115	117	119				
10 Ne							
11 Na ⁺		113	116	132		153	
12 Mg ²⁺		71	86	103			
13 Al ³⁺		53	68				
14 Si ⁴⁺		40	54				
15 P ³⁺			58				
16 S ²⁻			170				
17 Cl ⁻			167				
18 Ar							
19 K ⁺		151	152	165	173	178	
20 Ca ²⁺			114	126	137	148	
21 Sc ³⁺			89	101			
22 Ti ²⁺			100				
Ti ³⁺			81				
Ti ⁴⁺		56	75	88			
23 V ²⁺			93				
V ³⁺			78				
24 Cr ²⁺			hs 94				
Cr ²⁺			ls 87				
Cr ³⁺			76				
25 Mn ²⁺		hs 80	hs 97				
Mn ²⁺			ls 81				
Mn ³⁺			hs 79				
Mn ³⁺			ls 72				
26 Fe ²⁺		hs 77	hs 92				
Fe ²⁺			ls 75				
Fe ³⁺		hs 63	hs 79				
Fe ³⁺			ls 69				
27 Co ²⁺		hs 72	hs 89				
Co ²⁺			ls 79				
Co ³⁺			hs 75				
Co ³⁺			ls 69				
28 Ni ²⁺		69	83				
Ni ²⁺		sq 63					
Ni ³⁺			hs 74				
Ni ³⁺			ls 70				
29 Cu ⁺	60	74	91				
Cu ²⁺		71	87				
30 Zn ²⁺		74	88	104			
31 Ga ³⁺		61	76				

Z	الرقم التناسقي						
	2	4	6	8	10	12	14
32 Ge ⁴⁺		53	67				
33 As ³⁺			72				
As ⁵⁺		48	60				
34 Se ²⁻			184				
35 Br ⁻			182				
36 Kr							
37 Rb ⁺			166	175	180	186	197
38 Sr ²⁺			132	140	150	158	
39 Y ³⁺			104				
40 Zr ⁴⁺		73	86	98			
41 Nb ³⁺			86				
Nb ⁴⁺			82	93			
42 Mo ³⁺			83				
Mo ⁴⁺			79				
43 Tc ⁴⁺			79				
44 Ru ³⁺			82				
Ru ⁴⁺			76				
45 Rh ³⁺			81				
Rh ⁴⁺			74				
46 Pd ²⁺		sq 78	100				
47 Ag ⁺	81	114	129	142			
Ag ⁺		sq 116					
48 Cd ²⁺		92	109	124		145	
49 In ³⁺		76	94	106			
50 Sn ⁴⁺		69	83	95			
51 Sb ³⁺			90				
52 Te ²⁻			207				
53 I ⁻			206				
54 Xe							
55 Cs ⁺			181	188	195	202	
56 Ba ²⁺			149	156	166	175	
57 La ³⁺			117	130	141	150	
58 Ce ³⁺			115	128	139	148	
59 Pr ³⁺			113	127			
60 Nd ³⁺			112	125		141	
61 Pm ³⁺			111	123			
62 Sm ³⁺			110	122		138	
63 Eu ³⁺			109	121			
64 Gd ³⁺			108	119			
65 Tb ³⁺			106	118			
66 Dy ³⁺			105	117			
67 Ho ³⁺			104	116	126		
68 Er ³⁺			103	114			
69 Tm ³⁺			102	113			
70 Yb ³⁺			101	113			
71 Lu ³⁺			100	112			
72 Hf ⁴⁺		72	85	97			
73 Ta ³⁺			86				
Ta ⁴⁺			82				
74 W ⁴⁺			80				
75 Re ⁴⁺			77				
76 Os ⁴⁺			77				

Z	الرقم التناسقي						
	2	4	6	8	10	12	14
77 Ir ³⁺			82				
Ir ⁴⁺			77				
78 Pt ²⁺		sq 74	94				
Pt ⁴⁺			77				
79 Au ⁺			151				
Au ³⁺		sq 82	99				
80 Hg ²⁺	83	110	116	128			
81 Tl ³⁺		89	103	112			
82 Pb ²⁺		112	133	143	154	163	
Pb ⁴⁺		79	92	108			
83 Bi ³⁺			117	131			
84 Po ⁴⁺			108	122			
85 At ⁷⁺			76				
86 Rn							
87 Fr ⁺			194				
88 Ra ²⁺				162		184	
89 Ac ³⁺			126				
90 Th ⁴⁺			108	119	127	135	

SOURCE: R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, 1976, A32, 751.

ملحوظة: hs: عالي المغزل، ls: منخفض المغزل، sq: مربع مستوي.

قيم CN = 4 هي لشكل رباعي الأوجه، إلا إذا تم تحديده كمربع مستوي. القيم جميعها بوحدة بيكومتر (pm).

B - 2 الملحق

طاقة التأين

العدد الذري	العنصر	eV	$kJ mol^{-1}$	العدد الذري	العنصر	eV	$kJ mol^{-1}$
1	H	13.598	1,312.0	30	Zn	9.394	906.4
2	He	24.587	2,372.8	31	Ga	5.999	578.8
3	Li	5.392	520.2	32	Ge	7.899	762.1
4	Be	9.322	899.4	33	As	9.81	947
5	B	8.298	800.6	34	Se	9.752	940.9
6	C	11.260	1,086.5	35	Br	11.814	1,139.9
7	N	14.534	1,402.3	36	Kr	13.999	1,350.7
8	O	13.618	1,314.0	37	Rb	4.177	403.0
9	F	17.422	1,681.0	38	Sr	5.695	549.5
10	Ne	21.564	2,080.6	39	Y	6.38	616
11	Na	5.139	495.8	40	Zr	6.84	660
12	Mg	7.646	737.8	41	Nb	6.88	664
13	Al	5.986	577.6	42	Mo	7.099	684.9
14	Si	8.151	786.5	43	Tc	7.28	702
15	P	10.486	1,011.7	44	Ru	7.37	711
16	S	10.360	999.6	45	Rh	7.46	720
17	Cl	12.967	1,251.1	46	Pd	8.34	805
18	Ar	15.759	1,520.5	47	Ag	7.576	731.0
19	K	4.341	418.8	48	Cd	8.993	867.7
20	Ca	6.113	589.8	49	In	5.786	558.3
21	Sc	6.54	631	50	Sn	7.344	708.6
22	Ti	6.82	658	51	Sb	8.641	833.7
23	V	6.74	650	52	Te	9.009	869.2
24	Cr	6.766	652.8	53	I	10.451	1,008.4
25	Mn	7.435	717.4	54	Xe	12.130	1,170.4
26	Fe	7.870	759.3	55	Cs	3.894	375.7
27	Co	7.86	758	56	Ba	5.212	502.9
28	Ni	7.635	736.7	57	La	5.577	538.1
29	Cu	7.726	745.5	58	Ce	5.47	528

العدد الذري	العنصر	eV	$kJ mol^{-1}$	العدد الذري	العنصر	eV	$kJ mol^{-1}$
59	Pr	5.42	523	81	Tl	6.108	589.3
60	Nd	5.49	530	82	Pb	7.416	715.5
61	Pm	5.55	535	83	Bi	7.289	703.3
62	Sm	5.63	543	84	Po	8.42	812
63	Eu	5.67	547	85	At	7.289	703.3
64	Gd	6.14	592	86	Rn	10.748	1,037.1
65	Tb	5.85	564	87	Fr	4	400
66	Dy	5.93	572	88	Ra	5.279	509.3
67	Ho	6.02	581	89	Ac	6.9	666
68	Er	6.10	589	90	Th	6.1	590
69	Tm	6.18	596	91	Pa	5.9	570
70	Yb	6.254	603.4	92	U	6.1	590
71	Lu	5.426	523.5	93	Np	6.2	600
72	Hf	7.0	675	94	Pu	6.06	585
73	Ta	7.89	761	95	Am	5.99	578
74	W	7.98	770	96	Cm	6.02	581
75	Re	7.88	760	97	Bk	6.23	601
76	Os	8.7	839	98	Cf	6.30	608
77	Ir	9.1	878	99	Es	6.42	619
78	Pt	9.0	868	100	Fm	6.50	627
79	Au	9.225	890.1	101	Md	6.58	635
80	Hg	10.437	1,007.0	102	No	6.65	642

SOURCE: C. E. Moore, *Ionization Potentials and Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra*, NSRDS-NBS 34, National Bureau of Standards, Washington, DC, 1970; W. C. Martin, L. Hagan, J. Reader and J. Sugar, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1974**, 3, 771; and J. Sugar, *J. Opt. Soc. Am.*, **1975**, 65, 1366.

ملاحظة: $1 eV = 96.4853 kJ mol^{-1}$

العدد الذري	العنصر	eV	$kJ mol^{-1}$	العدد الذري	العنصر	eV	$kJ mol^{-1}$
1	H	0.754	72.8	23	V	0.525	50.7
2	He	-0.5*	-50	24	Cr	0.666	64.3
3	Li	0.618	59.6	25	Mn	<0	<0.0
4	Be	-0.5*	-50	26	Fe	0.163	15.7
5	B	0.277	26.7	27	Co	0.661	63.8
6	C	1.263	121.9	28	Ni	1.156	111.5
7	N	-0.07	-7	29	Cu	1.228	118.5
8	O	1.461	141.0	30	Zn	-0.6*	-58
9	F	3.399	328.0	31	Ga	0.3	29
10	Ne	-1.2*	-116	32	Ge	1.2	115.8
11	Na	0.548	52.9	33	As	0.81	78
12	Mg	-0.4*	-39	34	Se	2.021	195.0
13	Al	0.441	42.6	35	Br	3.365	324.7
14	Si	1.385	133.6	36	Kr	-1.0*	-97
15	P	0.747	72.0	37	Rb	0.486	46.9
16	S	2.077	200.4	38	Sr	-0.3*	-29
17	Cl	3.617	349.0	39	Y	0.307	29.6
18	Ar	-1.0*	-97	40	Zr	0.426	41.1
19	K	0.501	48.4	41	Nb	0.893	86.2
20	Ca	-0.3*	-29	42	Mo	0.746	72.0
21	Sc	0.188	18.1	43	Tc	0.55	53.1
22	Ti	0.079	7.6	44	Ru	1.05	101.3

الملحق 3 - B

الألفة الإلكترونية

العدد الذري	العنصر	eV	$kJ mol^{-1}$	العدد الذري	العنصر	eV	$kJ mol^{-1}$
45	Rh	1.137	109.7	67	Ho	<0.5 ^a	<48
46	Pd	0.557	53.7	68	Er	<0.5 ^a	<48
47	Ag	1.302	125.6	69	Tm	<0.5 ^a	<48
48	Cd	-0.7*	-68	70	Yb	<0.5 ^a	<48
49	In	0.3	29	71	Lu	<0.5 ^a	<48
50	Sn	1.2	116	72	Hf	~0	~0
51	Sb	1.07	103	73	Ta	0.322	31.1
52	Te	1.971	190.2	74	W	0.815	78.6
53	I	3.059	295.2	75	Re	0.15	14.5
54	Xe	-0.8*	-77	76	Os	1.1	106.1
55	Cs	0.472	45.5	77	Ir	1.565	151.0
56	Ba	-0.3*	-29	78	Pt	2.128	205.3
57	La	0.5	48	79	Au	2.309	222.8
58	Ce	<0.5 ^a	<48	80	Hg	-0.5*	-48
59	Pr	<0.5 ^a	<48	81	Tl	0.2	19
60	Nd	<0.5 ^a	<48	82	Pb	0.364	35.1
61	Pm	<0.5 ^a	<48	83	Bi	0.946	91.3
62	Sm	<0.5 ^a	<48	84	Po	1.9	183
63	Eu	<0.5 ^a	<48	85	At	2.8	270
64	Gd	<0.5 ^a	<48	86	Rn	-0.7*	-68
65	Tb	<0.5 ^a	<48	87	Fr	0.6*	58
66	Dy	<0.5 ^a	<48	88	Ra	-0.3*	-29

SOURCE: All data from W. Hotop and W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1985**, *14*, 731, except those marked *, which are from S. G. Bratsch and J. J. Lagowski, *Polyhedron*, **1986**, *5*, 1763.

ملحوظة: تعرف الكثير من هذه القيم بدقتها العالية بدرجة أكبر من المذكورة في الجدول، وبعضها لعشرة أرقام

معنوية.^a

قيم تقديرية.

الملحق 4 - B

الكهروسالبيية أو الكهروسالبيية:^a

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H 2.300																	He 4.160
Li 0.912	Be 1.576											B 2.051	C 2.544	N 3.066	O 3.610	F 4.193	Ne 4.787
Na 0.869	Mg 1.293											Al 1.613	Si 1.916	P 2.253	S 2.589	Cl 2.869	Ar 3.242
K 0.734	Ca 1.034	Sc 1.19	Ti 1.38	V 1.53	Cr 1.65	Mn 1.75	Fe 1.80	Co 1.84	Ni 1.88	Cu 1.85	Zn 1.588	Ga 1.756	Ge 1.994	As 2.211	Se 2.424	Br 2.685	Kr 2.966
Rb 0.706	Sr 0.963	Y 1.12	Zr 1.32	Nb 1.41	Mo 1.47	Tc 1.51	Ru 1.54	Rh 1.56	Pd 1.58	Ag 1.87	Cd 1.521	In 1.656	Sn 1.824	Sb 1.984	Te 2.158	I 2.359	Xe 2.582
Cs 0.659	Ba 0.881	Lu 1.09	Hf 1.16	Ta 1.34	W 1.47	Re 1.60	Os 1.65	Ir 1.68	Pt 1.72	Au 1.92	Hg 1.765	Tl 1.789	Pb 1.854	Bi (2.01)	Po (2.19)	At (2.39)	Rn (2.60)

SOURCE: J. B. Mann, T. L. Meek, and L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 2780, and J. B. Mann, T. L. Meek, E. T. Knight, J. F. Capitani, and L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 5132.

^a: المناطق المظلمة هي أشباه الفلزات، بحسب كهروسالبييتها.

معاملات القسوة للأيونات الموجبة (جميعها بـ eV)

الأيون أو الجزيء	I	A	χ	η
B ³⁺	259.37	37.93	148.65	110.72
Be ²⁺	153.89	18.21	86.05	67.84
Al ³⁺	119.99	28.45	74.22	45.77
Li ⁺	75.64	5.39	40.52	35.12
Mg ²⁺	80.14	15.04	47.59	32.55
Na ⁺	47.29	5.14	26.21	21.08
Ca ²⁺	50.91	11.87	31.39	19.52
Sr ²⁺	43.6	11.03	27.3	16.3
K ⁺	31.63	4.34	17.99	13.64
Fe ³⁺	54.8	30.65	42.73	12.08
Rb ⁺	27.28	4.18	15.77	11.55
Rh ³⁺	53.4	31.1	42.4	11.2
Zn ²⁺	39.72	17.96	28.84	10.88
Cs ⁺	25.1	3.89	14.5	10.6
Cd ²⁺	37.48	16.91	27.20	10.29
Cr ³⁺	49.1	30.96	40.0	9.1
Mn ²⁺	33.67	15.64	24.66	9.02
Mn ³⁺	51.2	33.67	42.4	8.8
Co ³⁺	51.3	33.50	42.4	8.9
V ³⁺	46.71	29.31	38.01	8.70
Ni ²⁺	35.17	18.17	26.67	8.50
Pb ²⁺	31.94	15.03	23.49	8.46
Au ³⁺	54.1	37.4	45.8	8.4
Cu ²⁺	36.83	20.29	28.56	8.27
Co ²⁺	33.50	17.06	25.28	8.22
Pt ²⁺	35.2	19.2	27.2	8.0
Sn ²⁺	30.50	14.63	22.57	7.94
Ir ³⁺	45.3	29.5	37.4	7.9
Hg ²⁺	34.2	18.76	26.5	7.7
V ²⁺	29.31	14.65	21.98	7.33
Fe ²⁺	30.65	16.18	23.42	7.24
Cr ²⁺	30.96	16.50	23.73	7.23
Ag ⁺	21.49	7.58	14.53	6.96
Ti ²⁺	27.49	13.58	20.54	6.96
Pd ²⁺	32.93	19.43	26.18	6.75
Rh ²⁺	31.06	18.08	24.57	6.49
Cu ⁺	20.29	7.73	14.01	6.28
Sc ²⁺	24.76	12.80	18.78	5.98
Ru ²⁺	28.47	16.76	22.62	5.86
Au ⁺	20.5	9.23	14.90	5.6
BF ₃	15.81	-3.5	6.2	9.7
H ₂ O	12.6	-6.4	3.1	9.5
N ₂	15.58	-2.2	6.70	8.9
NH ₃	10.7	-5.6	2.6	8.2
CH ₃ CN	12.2	-2.8	4.7	7.5
C ₂ H ₂	11.4	-2.6	4.4	7.0
PF ₃	12.3	-1.0	5.7	6.7
(CH ₃) ₃ N	7.8	-4.8	1.5	6.3
C ₂ H ₄	10.5	-1.8	4.4	6.2
PH ₃	10.0	-1.9	4.1	6.0
O ₂	12.2	0.4	6.3	5.9
(CH ₃) ₃ P	8.6	-3.1	2.8	5.9
(CH ₃) ₃ As	8.7	-2.7	3.0	5.7
SO ₂	12.3	1.1	6.7	5.6
SO ₃	12.7	1.7	7.2	5.5
C ₆ H ₆	9.3	-1.2	4.1	5.3
C ₅ H ₅ N	9.3	-0.6	4.4	5.0
Butadiene	9.1	-0.6	4.3	4.9
PCl ₃	10.2	0.8	5.5	4.7
PBr ₃	9.9	1.6	5.6	4.2

الملحق 5 - B

معاملات القسوة المطلقة

الأيونات الموجبة

الجزيئات

معاملات القسوة للذرات والجذور (جميعها بـ eV)^a

الذرة أو الذرة الحرة	I	A	χ	η
F	17.42	3.40	10.41	7.01
H	13.60	0.75	7.18	6.43
OH	13.17	1.83	7.50	5.67
NH ₂	11.40	0.74	6.07	5.33
CN	14.02	3.82	8.92	5.10
CH ₃	9.82	0.08	4.96	4.87
Cl	13.01	3.62	8.31	4.70
C ₂ H ₅	8.38	-0.39	4.00	4.39
Br	11.84	3.36	7.60	4.24
C ₆ H ₅	9.20	1.1	5.2	4.1
NO ₂	>10.1	2.30	>6.2	>3.9
I	10.45	3.06	6.76	3.70
SiH ₃	8.14	1.41	4.78	3.37
C ₆ H ₅ O	8.85	2.35	5.60	3.25
Mn(CO) ₅	8.44	2.0	5.2	3.2
CH ₃ S	8.06	1.9	5.0	3.1
C ₆ H ₅ S	8.63	2.47	5.50	3.08

SOURCE: R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 734.

-a -تقارب قيم القسوة تلك لما يقابلها من أيونات

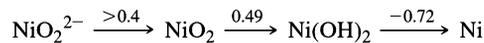
الملحق 6 - B

قيم C_A، E_A، و C_B، و E_B:

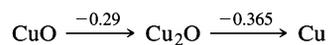
الحمض	C _A	E _A
Trimethylboron, B(CH ₃) ₃	1.70	6.14
Boron trifluoride (gas), BF ₃	1.62	9.88
Trimethylaluminum, Al(CH ₃) ₃	1.43	16.9
Iodine (standard), I ₂	1.00 ^a	1.00 ^a
Trimethylgallium, Ga(CH ₃) ₃	0.881	13.3
Iodine monochloride, ICl	0.830	5.10
Sulfur dioxide, SO ₂	0.808	0.920
Phenol, C ₆ H ₅ OH	0.442	4.33
tert-Butyl alcohol, C ₄ H ₉ OH	0.300	2.04
Pyrrole, C ₄ H ₄ NH	0.295	2.54
Chloroform, CHCl ₃	0.159	3.02
القاعدة	C _B	E _B
1-Azabicyclo[2.2.2] octane, HC(C ₂ H ₄) ₃ N (quinuclidine)	13.2	0.704
Trimethylamine, (CH ₃) ₃ N	11.54	0.808
Triethylamine, (C ₂ H ₅) ₃ N	11.09	0.991
Dimethylamine, (CH ₃) ₂ NH	8.73	1.09
Diethyl sulfide, (C ₂ H ₅) ₂ S	7.40 ^a	0.339
Pyridine, C ₅ H ₅ N	6.40	1.17
Methylamine, CH ₃ NH ₂	5.88	1.30
Pyridine-N-oxide, C ₅ H ₅ NO	4.52	1.34
Tetrahydrofuran, C ₄ H ₈ O	4.27	0.978
7-Oxabicyclo[2.2.1] heptane, C ₆ H ₁₀ O	3.76	1.08
Ammonia, NH ₃	3.46	1.36
Diethyl ether, (C ₂ H ₅) ₂ O	3.25	0.963
Dimethyl sulfoxide, (CH ₃) ₂ SO	2.85	1.34
N,N-dimethylacetamide, (CH ₃) ₂ NCOCH ₃	2.58	1.32 ^a
p-Dioxane, O(C ₂ H ₄) ₂ O	2.38	1.09
Acetone, CH ₃ COCH ₃	2.33	0.987
Acetonitrile, CH ₃ CN	1.34	0.886
Benzene, C ₆ H ₆	0.681	0.525

SOURCE: R. S. Drago, *J. Chem. Educ.*, **1974**, 51, 300.^a: قيم مرجعية

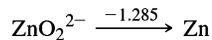
المجموعة 10



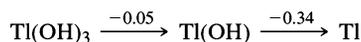
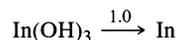
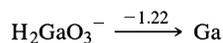
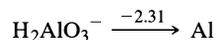
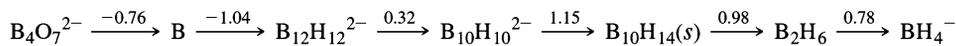
المجموعة 11



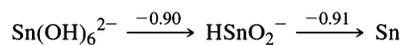
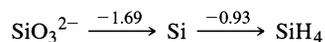
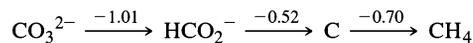
المجموعة 12



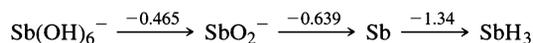
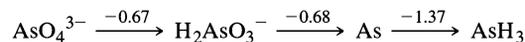
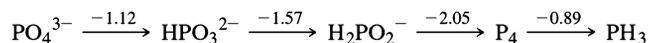
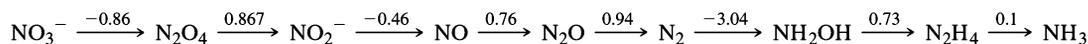
المجموعة 13



المجموعة 14



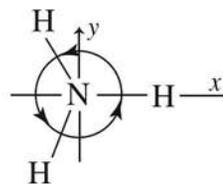
المجموعة 15



الملحق

C

جداول الصفة



C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$

$i = \sqrt{-1}$; $\epsilon^* = \epsilon$ with $-i$ substituted for i .

1. مجموعات التماثل المنخفض

C_1	E
A	1

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz

C_i	E	i		
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$
A_u	1	-1	x, y, z	

2. مجموعات C_n , C_{nv} , و C_{nh} :

مجموعات C_n

C_2	E	C_2		
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	-1	x, y, R_x, R_y	yz, xz

C_3	E	C_3	C_3^2		
A	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon \\ \epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* \\ \epsilon \end{Bmatrix}$	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (yz, xz)$

$\epsilon = e^{(2\pi i)/3}$

C_4	E	C_4	C_2	C_4^3		
A	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1		$(x^2 - y^2, xy)$
E	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$				$(x, y), (R_x, R_y)$	(yz, xz)

C_5	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4		
A	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E_1	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^2 & \varepsilon^{2*} & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon^{2*} & \varepsilon^2 & \varepsilon \end{Bmatrix}$					$(x, y), (R_x, R_y)$	(yz, xz)
E_2	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon^2 & \varepsilon^* & \varepsilon & \varepsilon^{2*} \\ 1 & \varepsilon^{2*} & \varepsilon & \varepsilon^* & \varepsilon^2 \end{Bmatrix}$						$(x^2 - y^2, xy)$

$\varepsilon = e^{(2\pi i)/5}$

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5		
A	1	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1	1	-1		
E_1	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & -\varepsilon^* & -1 & -\varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & -\varepsilon & -1 & -\varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$						$(x, y), (R_x, R_y)$	(yz, xz)
E_2	$\begin{Bmatrix} 1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon & 1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon \\ 1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* & 1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* \end{Bmatrix}$							$(x^2 - y^2, xy)$

$\varepsilon = e^{(\pi i)/3}$

C_7	E	C_7	C_7^2	C_7^3	C_7^4	C_7^5	C_7^6		
A	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E_1	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^2 & \varepsilon^3 & \varepsilon^{3*} & \varepsilon^{2*} & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon^{2*} & \varepsilon^{3*} & \varepsilon^3 & \varepsilon^2 & \varepsilon \end{Bmatrix}$							$(x, y), (R_x, R_y)$	(yz, xz)
E_2	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon^2 & \varepsilon^{3*} & \varepsilon^* & \varepsilon & \varepsilon^3 & \varepsilon^{2*} \\ 1 & \varepsilon^{2*} & \varepsilon^3 & \varepsilon & \varepsilon^* & \varepsilon^{3*} & \varepsilon^2 \end{Bmatrix}$								$(x^2 - y^2, xy)$
E_3	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon^3 & \varepsilon^* & \varepsilon^2 & \varepsilon^{2*} & \varepsilon & \varepsilon^{3*} \\ 1 & \varepsilon^{3*} & \varepsilon & \varepsilon^{2*} & \varepsilon^2 & \varepsilon^* & \varepsilon^3 \end{Bmatrix}$								

$\varepsilon = e^{(2\pi i)/7}$

C_8	E	C_8	C_4	C_2	C_4^3	C_8^3	C_8^5	C_8^7		
A	1	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1		
E_1	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & i & -1 & -i & -\varepsilon^* & -\varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & -i & -1 & i & -\varepsilon & -\varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$								$(x, y), (R_x, R_y)$	(yz, xz)
E_2	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & 1 & -1 & -i & i & -i \\ 1 & -i & -1 & 1 & -1 & i & -i & i \end{Bmatrix}$									$(x^2 - y^2, xy)$
E_3	$\begin{Bmatrix} 1 & -\varepsilon & i & -1 & -i & \varepsilon^* & \varepsilon & -\varepsilon^* \\ 1 & -\varepsilon^* & -i & -1 & i & \varepsilon & \varepsilon^* & -\varepsilon^* \end{Bmatrix}$									

$\varepsilon = e^{(\pi i)/4}$

مجموعات C_{nv}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$					
A_1	1	1	1	z			$x^2 + y^2, z^2$	
A_2	1	1	-1	R_z				
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$			$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$	

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$			
A_1	1	1	1	1	1	z		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z		
B_1	1	-1	1	1	-1			$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1			xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$		(xz, yz)

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$				
A_1	1	1	1	1	z		$x^2 + y^2, z^2$	
A_2	1	1	1	-1	R_z			
E_1	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	$(x, y), (R_x, R_y)$		(xz, yz)	
E_2	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0			$(x^2 - y^2, xy)$	

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$			
A_1	1	1	1	1	1	1	z		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z		
B_1	1	-1	1	-1	1	-1			
B_2	1	-1	1	-1	-1	1			
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$		(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0			$(x^2 - y^2, xy)$

مجموعات C_{nh}

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h				
A_g	1	1	1	1	R_z		x^2, y^2, z^2, xy	
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y		xz, yz	
A_u	1	1	-1	-1	z			
B_u	1	-1	-1	1	x, y			

C_{3h}	E	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5			
A'	1	1	1	1	1	1	R_z		$x^2 + y^2, z^2$
E'	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	(x, y)		$(x^2 - y^2, xy)$
A''	1	1	1	-1	-1	-1	z		
E''	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -1 \\ -1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	(R_x, R_y)		(xz, yz)

$\varepsilon = e^{(2\pi i)/3}$

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4			
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z		$x^2 + y^2, z^2$
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1			$x^2 - y^2, xy$
E_g	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} i \\ -i \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -1 \\ -1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -i \\ i \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -i \\ -i \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -1 \\ -1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} i \\ i \end{array} \right.$	(R_x, R_y)		(xz, yz)
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z		
B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1			
E_u	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} i \\ -i \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -1 \\ -1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -i \\ i \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -1 \\ -1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -i \\ i \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} i \\ -i \end{array} \right.$	(x, y)		

C_{5h}	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	σ_h	S_5	S_5^7	S_5^3	S_5^9		
A'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E_1'	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^{2*} \\ \varepsilon^2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	1	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^{2*} \\ \varepsilon^2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	(x, y)	
E_2'	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^{2*} \\ \varepsilon^2 \end{array} \right.$	1	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^{2*} \\ \varepsilon^2 \end{array} \right.$		$(x^2 - y^2, xy)$
A''	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
E_1''	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^{2*} \\ \varepsilon^2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	-1	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^2 \\ -\varepsilon^{2*} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^{2*} \\ -\varepsilon^2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2''	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^{2*} \\ \varepsilon^2 \end{array} \right.$	-1	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^2 \\ -\varepsilon^{2*} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^{2*} \\ -\varepsilon^2 \end{array} \right.$		

$\varepsilon = e^{(2\pi i)/5}$

C_{6h}	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	i	S_3^5	S_6^5	σ_h	S_6	S_3		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_{1g}	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -1 \\ -1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	1	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	-1	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	1	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	1	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$		$(x^2 - y^2, xy)$
A_u	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
E_{1u}	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -1 \\ -1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	-1	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	1	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	(x, y)	
E_{2u}	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	-1	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	-1	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$		

$\varepsilon = e^{(\pi i)/3}$

3. مجموعات D_{nh} و D_{nv} و D_n

مجموعات D_n

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	-1	-1	z, R_z	xy
B_2	1	-1	1	-1	y, R_y	xz
B_3	1	-1	-1	1	x, R_x	yz

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$		
A_1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	z, R_z	
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

D_4	E	$2C_4$	$C_2(=C_4^2)$	$2C_2'$	$2C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	z, R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)

D_5	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$		
A_1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	z, R_z	
E_1	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0		$(x^2 - y^2, xy)$

D_6	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	
A_1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	z, R_z
B_1	1	-1	1	-1	1	-1	
B_2	1	-1	1	-1	-1	1	
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$
E_2	2	-1	-1	2	0	0	(xz, yz)

مجموعات D_{nd}

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1	z	xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E_g	2	-1	0	2	-1	0	(R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E_u	2	-1	0	-2	1	0	(x, y)	

D_{4d}	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C_2'$	$4\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	-2	0	0	(x, y)	
E_2	2	0	-2	0	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{5d}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	i	$2S_{10}^3$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	1	1	1	-1	R_z	
E_{1g}	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0		$(x^2 - y^2, xy)$
A_{1u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	z	
E_{1u}	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	-2	$-2 \cos 72^\circ$	$-2 \cos 144^\circ$	0	(x, y)	
E_{2u}	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	-2	$-2 \cos 144^\circ$	$-2 \cos 72^\circ$	0		

D_{6d}	E	$2S_{12}$	$2C_6$	$2S_4$	$2C_3$	$2S_{12}^5$	C_2	$6C_2'$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{3}$	1	0	-1	$-\sqrt{3}$	-2	0	0	(x, y)	
E_2	2	1	-1	-2	-1	1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
E_3	2	0	-2	0	2	0	-2	0	0		
E_4	2	-1	-1	2	-1	-1	2	0	0		
E_5	2	$-\sqrt{3}$	1	0	-1	$\sqrt{3}$	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

مجموعات D_{nh}

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1		
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)

D_{5h}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	1	-1	1	1	1	-1	R_z	
E_1'	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	(x, y)	
E_2'	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0		$(x^2 - y^2, xy)$
A_1''	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
A_2''	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	z	
E_1''	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	-2	$-2 \cos 72^\circ$	$-2 \cos 144^\circ$	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2''	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	-2	$-2 \cos 144^\circ$	$-2 \cos 72^\circ$	0		

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	R_z
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	1	(R_x, R_y)
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	1	(xz, yz)
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	$(x^2 - y^2, xy)$
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0	
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	(x, y)
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	-1	-2	0	0	

D_{8h}	E	$2C_8$	$2C_8^3$	$2C_4$	C_2	$4C_2'$	$4C_2''$	i	$2S_8$	$2S_8^3$	$2S_4$	σ_h	$4\sigma_d$	$4\sigma_v$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	R_z
B_{1g}	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	(R_x, R_y)
B_{2g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	(xz, yz)
E_{1g}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	0	0	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	0	0	$(x^2 - y^2, xy)$
E_{2g}	2	0	0	-2	2	0	0	2	0	0	-2	2	0	0	
E_{3g}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-2	0	0	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-2	0	0	
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z
A_{2u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	
B_{1u}	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{2u}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	
E_{1u}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	0	0	-2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	2	0	0	(x, y)
E_{2u}	2	0	0	-2	2	0	0	-2	0	0	2	-2	0	0	
E_{3u}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-2	0	0	-2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	2	0	0	

4. المجموعات الخطية

$C_{\infty v}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	\dots	$\infty\sigma_v$		
$A_1 \equiv \Sigma^+$	1	1	\dots	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2 \equiv \Sigma^-$	1	1	\dots	-1	R_z	
$E_1 \equiv \Pi$	2	$2 \cos \phi$	\dots	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
$E_2 \equiv \Delta$	2	$2 \cos 2\phi$	\dots	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$E_3 \equiv \Phi$	2	$2 \cos 3\phi$	\dots	0		
\dots	\dots	\dots	\dots	\dots		

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	\dots	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}^{\phi}$	\dots	∞C_2		
Σ_g^+	1	1	\dots	1	1	1	\dots	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
Σ_g^-	1	1	\dots	-1	1	1	\dots	-1	(R_x, R_y)	
Π_g	2	$2 \cos \phi$	\dots	0	2	$-2 \cos \phi$	\dots	0		(xz, yz)
Δ_g	2	$2 \cos 2\phi$	\dots	0	2	$2 \cos 2\phi$	\dots	0		$(x^2 - y^2, xy)$
\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots		
Σ_u^+	1	1	\dots	1	-1	-1	\dots	-1	z	
Σ_u^-	1	1	\dots	-1	-1	-1	\dots	1		
Π_u	2	$2 \cos \phi$	\dots	0	-2	$2 \cos \phi$	\dots	0	(x, y)	
Δ_u	2	$2 \cos 2\phi$	\dots	0	-2	$-2 \cos 2\phi$	\dots	0		
\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots		

5. مجموعات S_{2n}

S_4	E	S_4	C_2	S_4^3		
A	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1	z	$x^2 - y^2, xy$
E	$\left\{ \begin{matrix} 1 & i & -1 \\ 1 & -i & -1 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} i & -1 \\ -i & -1 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -1 \\ -1 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -i \\ i \end{matrix} \right\}$	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)

S_6	E	C_3	C_3^2	i	S_6^5	S_6		
A_g	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E_g	$\left\{ \begin{matrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} \varepsilon & \varepsilon^* \\ \varepsilon^* & \varepsilon \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} \varepsilon^* & \varepsilon \\ \varepsilon & \varepsilon^* \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} \varepsilon & \varepsilon^* \\ \varepsilon^* & \varepsilon \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} \varepsilon^* & \varepsilon \\ \varepsilon & \varepsilon^* \end{matrix} \right\}$	(R_x, R_y)	$x^2 - y^2, xy,$ (xz, yz)
A_u	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E_u	$\left\{ \begin{matrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} \varepsilon & \varepsilon^* \\ \varepsilon^* & \varepsilon \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} \varepsilon^* & \varepsilon \\ \varepsilon & \varepsilon^* \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* \\ -1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -\varepsilon & -\varepsilon^* \\ -\varepsilon^* & -\varepsilon \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -\varepsilon^* & -\varepsilon \\ -\varepsilon & -\varepsilon^* \end{matrix} \right\}$	(x, y)	

$\varepsilon = e^{(2\pi i)/3}$

S_8	E	S_8	C_4	S_8^3	C_2	S_8^5	C_4^3	S_8^7		
A	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	z	
E_1	$\left\{ \begin{matrix} 1 & \varepsilon & i & -\varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & -i & -\varepsilon \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} \varepsilon & i & -\varepsilon^* & -\varepsilon \\ \varepsilon^* & -i & -\varepsilon & -\varepsilon^* \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} i & -\varepsilon^* & -\varepsilon & -\varepsilon^* \\ -\varepsilon^* & -\varepsilon & -\varepsilon^* & -\varepsilon \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* & -\varepsilon \\ -1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon & -\varepsilon^* \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -\varepsilon & -\varepsilon^* & -\varepsilon & -\varepsilon^* \\ -\varepsilon^* & -\varepsilon & -\varepsilon^* & -\varepsilon \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -\varepsilon^* & -\varepsilon & -\varepsilon & -\varepsilon^* \\ -\varepsilon & -\varepsilon^* & -\varepsilon & -\varepsilon^* \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -\varepsilon^* & -\varepsilon & -\varepsilon & -\varepsilon^* \\ -\varepsilon & -\varepsilon^* & -\varepsilon & -\varepsilon^* \end{matrix} \right\}$	$(x, y),$ (R_x, R_y)		
E_2	$\left\{ \begin{matrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} i & -1 & -i & 1 \\ -i & -1 & i & 1 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -1 & i & 1 & i \\ 1 & i & 1 & -i \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} i & 1 & -i & -1 \\ -i & 1 & -i & -1 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} i & -1 & -i & 1 \\ -i & -1 & i & 1 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -1 & -i & 1 & i \\ -1 & i & 1 & -i \end{matrix} \right\}$		$(x^2 - y^2, xy)$	
E_3	$\left\{ \begin{matrix} 1 & -\varepsilon^* & -i & \varepsilon \\ 1 & -\varepsilon & i & \varepsilon^* \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -\varepsilon^* & -i & \varepsilon & -1 \\ -\varepsilon & i & \varepsilon^* & -1 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -i & \varepsilon & -1 & \varepsilon^* \\ i & \varepsilon^* & -1 & \varepsilon \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -1 & \varepsilon^* & i & -\varepsilon \\ -1 & \varepsilon & -i & -\varepsilon^* \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} \varepsilon^* & i & -\varepsilon & -1 \\ \varepsilon & -i & -\varepsilon^* & -1 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} i & -\varepsilon & -1 & \varepsilon^* \\ -i & -\varepsilon^* & -1 & \varepsilon \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -\varepsilon & -1 & \varepsilon^* & -i \\ -\varepsilon^* & -1 & \varepsilon & -i \end{matrix} \right\}$		(xz, yz)	

$\varepsilon = e^{(\pi i)/4}$

6. مجموعات رباعي الأوجه، وثماناني الأوجه، وعشرياني الأوجه:

T	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$		
A	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
E	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T	3	0	0	-1	$(R_x, R_y, R_z), (x, y, z)$	(xy, xz, yz)

$\varepsilon = e^{(2\pi i)/3}$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
E	2	-1	2	0	0		
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

T_h	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	i	$4S_6$	$4S_6^5$	$3\sigma_h$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
E_g	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
E_u	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 \\ -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 \\ -1 \end{Bmatrix}$		
T_g	3	0	0	-1	3	0	0	-1	(R_x, R_y, R_z)	(xy, xz, yz)
T_u	3	0	0	-1	-3	0	0	1	(x, y, z)	

$\varepsilon = e^{(2\pi i)/3}$

O	E	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$8C_3$	$6C_2$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	-1	1	1	-1		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
E	2	0	2	-1	0		
T_1	3	1	-1	0	-1	$(R_x, R_y, R_z), (x, y, z)$	
T_2	3	-1	-1	0	1		(xy, xz, yz)

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(xy, xz, yz)
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	(R_x, R_y, R_z)
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

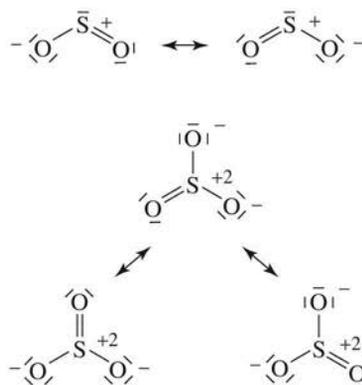
I	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$		
A	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
T_1	3	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	0	-1	$(x, y, z), (R_x, R_y, R_z)$	
T_2	3	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	0	-1		
G	4	-1	-1	1	0		
H	5	0	0	-1	1	$(xy, xz, yz, x^2 - y^2, 2z^2 - x^2 - y^2)$	

I_h	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	i	$12S_{10}$	$20S_6$	15σ	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
T_{1g}	3	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	0	-1	3	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	0	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	0	-1	3	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	0	-1	
G_g	4	-1	-1	1	0	4	-1	1	0	
H_g	5	0	0	-1	1	5	0	-1	1	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2, xy, xz, yz)$
A_u	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
T_{1u}	3	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	0	-1	-3	$-\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	0	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	0	-1	-3	$-\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	0	1	
G_u	4	-1	-1	1	0	-4	1	-1	0	
H_u	5	0	0	-1	1	-5	0	1	-1	

الملحق

D

المخططات الإلكترونية النقطية والشحنة المتعارفة



رسم المخططات الإلكترونية النقطية

تبين مخططات لويس الإلكترونية النقطية عدد الروابط بين ذرات معينة واحتمالات الطنين. تختلف الطريقة المشروحة هنا، والمطورة من ميلر⁽¹⁾ التي تم تلخيصها من قبل ماليريتش⁽²⁾، بشكل بسيط عن الطرائق المعروضة في العديد من كتب الكيمياء العامة. ويكون النهج العام هو حساب عدد الروابط في الجزيء، ورسمها، ومن ثم إضافة إلكترونات الأزواج الحرة. وتكون الخطوات كما يلي:

1. حساب عدد الإلكترونات المطلوبة لتحقيق بناء التكافؤ الطبيعي للذرات كما لو كانت مستقلة بشكل كامل عن الذرات الأخرى. ويحتاج الهيدروجين إلى إلكترونين؛ في حين تحتاج الذرات الأخرى جميعها إلى 8 إلكترونات. ونستخدم الآن NH_3 و NO_3^- كأثلة:

3 ذرات هيدروجين، يحتاج كل منها إلى إلكترونين.	$3 \times 2 = 6$	NH_3
ذرة نيتروجين واحدة، تحتاج إلى 8 إلكترونات.	$1 \times 8 = 8$	
عدد الإلكترونات المطلوبة.	14	
3 ذرات أكسجين، تحتاج كل منها إلى 8 إلكترونات.	$3 \times 8 = 24$	NO_3^-
ذرة نيتروجين واحدة، تحتاج إلى 8 إلكترونات.	$1 \times 8 = 8$	
عدد الإلكترونات المطلوبة.	32	

¹G.T. Miller, Jr., Chemistry: Principles and Applications, Wadsworth, Belmont, CA, 1976, Chapter 4, Supplement 1.

²C.J. Malerich, J. Chem. Educ., 1987, 64, 403

2. حساب عدد إلكترونات التكافؤ المتاحة في الذرات عن طريق عدّ الإلكترونات خارج نطاق أي غاز نبيل. وإذا كان للجزيء شحنة، فأضف إلكترونًا لكل شحنة سالبة، واطرح إلكترونًا لكل شحنة موجبة:

	$3 \times 1 = 3$	NH_3
3 ذرات هيدروجين، لكلّ منها إلكترون واحد.	$1 \times 5 = 5$	
ذرة نيتروجين لها 5 إلكترونات.	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
No charge	8	
مجموع الإلكترونات المتاحة.		
	$3 \times 6 = 18$	NO_3^-
3 ذرات أكسجين، كل منها لها 6 إلكترونات.	$1 \times 5 = 5$	
ذرة نيتروجين واحدة لها 5 إلكترونات.	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
شحنة -1.	1	
مجموع الإلكترونات المتاحة.	24	

3. إيجاد الفرق بين عدد الإلكترونات المطلوبة والعدد المتوافر. ويكون هذا هو عدد الإلكترونات الرابطة، والتي يجب أن يتم مشاركتها من قبل الذرات، وتعد مرتين؛ مرة لكل ذرة. ولأن كل رابطة تستخدم إلكترونين، فإن عدد الروابط هو نصف عدد الإلكترونات الرابطة.

	NO_3^-	NH_3
الإلكترونات المطلوبة.	32	14
الإلكترونات المتاحة.	<u>-24</u>	<u>-8</u>
إلكترونات مشتركة، لـ 4 روابط.	8	6

4. رسم الجزيء بحسب عدد الروابط المحسوبة. سيتم لاحقاً إعطاء العديد من القواعد الإضافية المفيدة لتحديد كيفية رسم الجزيء. وفي هذه الحالة، يكون للأمونيا ثلاث روابط كافية بالضبط لوصول كل ذرة هيدروجين مع النيتروجين. وإذا زاد عدد الأزواج الرابطة عن الحد الأدنى المطلوب لتكوين روابط فردية بين الذرات، فسيتم استخدام روابط مزدوجة أو ثلاثية. فعلى سبيل المثال، يحتاج أيون النترات إلى رابطة مزدوجة.

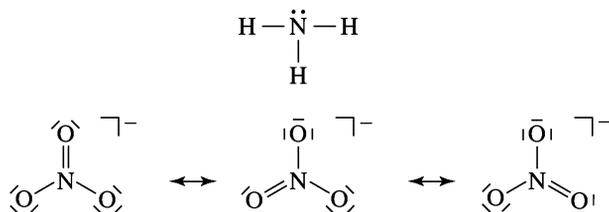
5. وضع أزواج الإلكترونات حول الذرات حتى يصبح مجموع عدد الإلكترونات المتوافر بعدّه الأقصى 8 حول كل ذرة (اثنان للهيدروجين) لإكمال البناء، كما هو في الشكل D-1. وفي مثال الأمونيا، يضاف زوج حر واحد للنيتروجين. وفي مثال النترات، تحتاج كل من ذرات الأوكسجين المرتبطة فردياً إلى 3 أزواج حرة أخرى، في حين تحتاج ذرات الأوكسجين المرتبطة برابطة زوجية إلى زوجين حرين.

	NH_3	N	3H		NO_3^-	N	3O	-
الإلكترونات المطلوبة		$8 + 3 \times 2 =$	14		$8 + 3 \times 8 =$		32	
الإلكترونات المتوفرة		$-(5 + 3 \times 1) =$	<u>-8</u>		$-(5 + 3 \times 7 + 1) =$		<u>-24</u>	
الإلكترونات المشتركة			6 = روابط 3				8 = روابط 4	

تكون النتيجة 3 أزواج
روابط المجموع 8 إلكترونات

تكون النتيجة 4 أزواج رابطة
بمجموع 24 إلكترونات

ولتسهيل الرسم؛ يتم تمثيل زوج الإلكترونات بخط، ولكن يجب توخي الحذر بالتفريق بينه وبين إشارة السالب. لذا يشار إلى شحنة الأيون بـ $-$.



الشكل D-1 مخططات لويس لـ NH_3 و NO_3^-

6. إذا وجدت أكثر من طريقة لرسم البناء، تُرسمُ البناءات الممكنة جميعها. ويكون البناء الفعلي خليطاً من البناءات الممكنة كلها (الطنين) على الرغم من أن الشحنة المتعارفة (والمشروحة لاحقاً) قد تساعد في تحديد أيٍّ منها أكثر أهمية أو أقل.

7. إذا أعطت الخطوة 3 أزواج إلكترونات أقل من عدد الذرات المحيطة بالذرة المركزية، فيجب مدّ الغلاف على الذرة المركزية لإعطاء روابط كافية لربط الذرات جميعها ببعضها ببعض. تم إعطاء بعض الأمثلة في القسم 1 - 1 - 3.

رسم الجزيء

قد يكون العديد من المبادئ العامة مفيداً عند رسم الجزيء، ولكن هناك استثناءات لها جميعها، لذا يجب استخدامها للإرشاد فقط.

1. إذا اختلفت ذرة واحدة عن الذرات الأخرى، فتوضع في مركز الجزيء، وترتب الذرات الأخرى حولها. أمثلة NH_3 ، و SO_3 ، و CH_4 ، و SO_4^{2-} . عادة ما توجد ذرات الهيدروجين والأكسجين في الجزء الخارجي من الجزيء.

2. إذا كانت هناك ذرة فردية لعنصرين، فتكون الذرة ذات الرقم الذري الأكبر في وسط الجزيء وترتب الذرات الأخرى حولها. أمثلة $POCl_3$ و $SOCl_2$.

3. عادة ما تكون لعائلة الكربون أربع روابط، ولعائلة النيتروجين ثلاث روابط، وعائلة الأكسجين رابطتان. في حين تكون للهالوجينات رابطة واحدة في جزيئاتها المتعادلة على الأغلب.

4. عندما يكون الأكسجين والهيدروجين في الجزيء نفسه، فعادة ما يكون التركيب $H-O-X$ ، حيث X هي أي ذرة أخرى في الجزيء.

5. من غير المحتمل تكون حلقات ثلاثية لمعظم الجزيئات، أما تكون الحلقات الأكبر فممكناً، ولكنها ليست شائعة كالبناءات الأخرى.

الشحنة المتعارفة

تكون الشحنات المتعارفة في CH_4 ، و NH_3 ، و H_2O للذرات جميعها صفراً. فيكون للكربون ابتداءً 4 إلكترونات تكافؤ في CH_4 ، وتشارك في المركب ب 8 إلكترونات مع الهيدروجين. ويخصص نصف الإلكترونات المتشاركة للكربون، لذا يكون لها 4 إلكترونات في الجزيء والشحنة المتعارفة الصافية تكون صفراً.

ويكون لكل ذرة هيدروجين ابتداءً إلكترون واحد، وتشارك كل ذرة بإلكترونين مع الكربون في الميثان. ويخصص أحد الإلكترونات المشاركة لكل ذرة هيدروجين. لذا تكون الشحنة المتعارفة الصافية لكل ذرة هيدروجين صفراً. وستترك حالتها الأمونيا والماء كتمارين.

أمثلة على الشحنة المتعارفة

الجزيء	الذرة	في الذرة الحرة		في الجزيء		الشحنة المتعارفة
		إلكترونات التكافؤ	الإلكترونات المشاركة	إلكترونات الزوج الحر	الإلكترونات المشاركة	
CH ₄	C	4	- (8/2)	+	0)	= 0
	H	1	- (2/2)	+	0)	= 0
NH ₃	N	5	- (6/2)	+	2)	= 0
	H	1	- (2/2)	+	0)	= 0
H ₂ O	O	6	- (4/2)	+	4)	= 0
	H	1	- (2/2)	+	0)	= 0
SO ₃	S	6	- (8/2)	+	0)	= +2
	-O	6	- (2/2)	+	6)	= -1
	=O	6	- (4/2)	+	4)	= 0
SO ₂	S	6	- (6/2)	+	2)	= +1
	-O	6	- (2/2)	+	6)	= -1
	=O	6	- (4/2)	+	4)	= 0

يكون لذرة الأوكسجين المرتبطة بشكل مزدوج شحنة متعارفة تساوي صفرًا في كل بناء طنين SO_3 ، على حين يكون لذرات الأوكسجين المرتبطة بشكل فردي شحنة متعارفة تساوي -1، أما ذرة الكبريت فلها شحنة متعارفة تساوي +2. ولأن كل بناء طنين يساهم بشكل متساوٍ لوصف لويس لـ SO_3 ، فإن معدل الشحنة المتعارفة في البناءات الثلاثة يكون +2 للكبريت، و-2/3 لكل ذرة أكسجين.

وتساوي الشحنة المتعارفة لذرة الأوكسجين المرتبطة بشكل مزدوج صفرًا في SO_2 ، في حين تساوي الشحنة المتعارفة لذرة الأوكسجين المرتبطة فرديًا -1، أما الشحنة المتعارفة للكبريت فتساوي +1. وبأخذ المعدل فسيكون للكبريت شحنة متعارفة تساوي +1 أيضًا، على حين تساوي الشحنة المتعارفة لكل ذرة أكسجين -1/2.

وقد يفيد المزيد من القواعد الخاصة بالشحنة المتعارفة بالاختيار بين بناءات محتملة مختلفة:

1. تكون البناءات ذات الشحنات المتعارفة الصغيرة مثل (+2، أو -2، أو أقل). أكثر احتمالًا من تلك التي لها شحنات متعارفة أكبر.

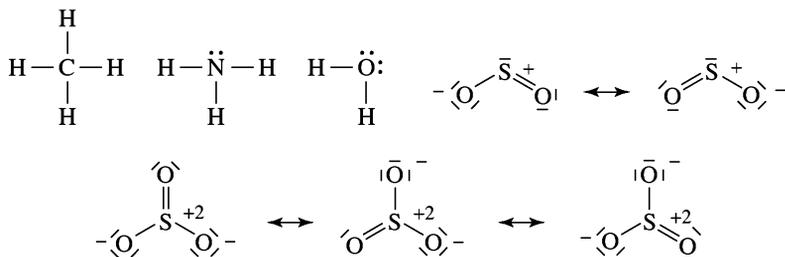
2. تكون الشحنات المتعارفة غير الصفيرية على ذرات متجاورة متعاكسة في الإشارة.

3. يجب أن يكون للذرات ذات الكهروسالبية الأعلى (الذرات الموجودة في الزاوية اليمنى العليا من الجدول الدوري) شحنات متعارفة سالبة وليست موجبة.

4. من غير المحتمل وجود شحنات متعارفة متعاكسة الإشارة ومفصولة بمسافة كبيرة.

5. أكثر البناءات استقرارًا هي التي يكون لها أعلى مجموع لفروق الكهروسالبية للذرات المتجاورة. فمثلاً يكون HOCl أكثر استقرارًا من HClO.

	H	O	Cl	H	Cl	O
الكهروسالبية	2.30	3.61	2.87	2.30	2.87	3.61
الفروقات		1.31	0.74	0.57		0.74
مجموع الفروقات		2.05		1.31		



الشكل 2-D مخططات الشحنات المتعارفة لـ SO_2 و H_2O و NH_3 و CH_4 و SO_3 .

وبعبارة أخرى تكون الرابطة ذات القطبية العالية أكثر استقرارًا من رابطة ذات قطبية أقل، ويكون ترابط الذرات ذات الكهروسالبية العالية مع بعضها أكثر احتمالًا.

أمثلة



$$\begin{array}{l} \text{الإلكترونات المطلوبة} \\ \text{الإلكترونات المتوفرة} \end{array} \begin{array}{l} \text{C} \quad \text{O} \quad -2 \\ 8 + 3 \times 8 = 32 \\ -(4 + 3 \times 6 + 2) = -24 \\ \text{إلكترونات مشتركة} \quad 8 \end{array}$$

تكون النتيجة 4 أزواج رابطة، و8 أزواج حرة، و3 بناءات بوجود طنين



	الطبيعي	الغلاف الممتد
	Cl	3F
الإلكترونات المطلوبة	8 + (3 × 8) = 32	10 + (3 × 8) = 34
الإلكترونات المتوفرة	-(7 + [3 × 7]) = -28	-(7 + [3 × 7]) = -28
	إلكترونات مشتركة 4	إلكترونات مشتركة 6

لا تكفي لعمل الروابط الثلاثة المطلوبة

يمكن تكون 3 روابط

وبسبب الحاجة إلى ثلاث روابط أو 6 إلكترونات مشاركة، فإنه يجب زيادة عدد الإلكترونات التي يمكن أن تكون حول ذرة الكلور من الثمانية المعتادة إلى 10. وبعد رسم الإلكترونات الستة الرابطة، يُضاف 6 إلكترونات (3 أزواج) لكل ذرة فلور و 4 (زوجان) لذرة الكلور كأزواج حرة. ويمكن رؤية الكلور حينها كذرة ذات غلاف ممتد من 10 إلكترونات.

مثال

SF₆

	الطبيعي		الغلاف الممتد	
	S	6F	S	6F
الإلكترونات المطلوبة	8	(6 × 8) = 56	12	(6 × 8) = 60
- الإلكترونات المتوفرة		-(6 + [6 × 7]) = -48		-(6 + [6 × 7]) = -48
		8 إلكترونات مشتركة		12 إلكترونات مشتركة
		4 روابط ممكنة فقط، وهي لا تكفي		6 روابط ممكنة

يجب زيادة عدد الإلكترونات حول ذرة الكبريت من 8 إلى 12 بسبب الحاجة إلى ستة روابط على الأقل. وتكمل ثلاثة أزواج حرة على كل ذرة فلور هذه الصورة. ويمكن تجاوز قاعدة الثمانية للعناصر ذات الرقم الذري 14 (Si) فأكثر فقط.

وتم التفسير بناءً على فكرة استخدام مدارات d في الترابط، ولكن تشير الحسابات الأكثر حداثة إلى أن هذا ليس هو التفسير. لمزيد من التفاصيل؛ انظر القسم 5 - 5.

وعند تجاوز قاعدة الثمانية، يتم زيادة إلكترونين حول الذرة المركزية في كل مرة حتى يصبح عدد الروابط كافياً للذرات جميعها. وتعالج هذه الطريقة معظم الجزيئات على الرغم من وجود حالات شاذة.

CO (carbonyl) complexes, 467—474
 binary, 471, 472
 bonding, 467—474
 bridging, 470—472
 clusters, 582, 583
 C—O distance, 469
 hydride complexes, 477
 R spectra, 468—471, 504, 506
 main group parallels, 556
 synthesis of binary, 473

CO dissociation, 474, 521
 CO₂ (carbon dioxide), 267
 electron-dot diagram, 52
 geometry, 52
 and greenhouse effect, 634
 molecular orbitals, 143—147
 symmetry, 85, 86

CO₃²⁻ (carbonate ion)
 electron-dot diagram, 52
 molecular orbitals, 156
 structure and dipole moment, 68

Cobalamin, 602
 catalysis, 603
 Cobaltocene, 489, 490
 [Co(CO)₄]⁺, 527
 [Co(Co(NH₃)₄(OH)₂)₂]₂Br₆, totally inorganic optically active compound, 301
 [Co(en)₂(H₂O)X]^{m+}, rates of substitution reactions, 432
 [Co(en)₃]³⁺
 chirality of ring conformation, 318
 symmetry, 87, 88
 Coenzyme B12, 13
 vitamin, 602—604

[Co(H₂NCH₂H₄NH₂)₂Cl₂]²⁺
 cis and trans isomers, 301

Coinage metals, 17
 Collman, J. P., 527, 551
 Collman's reagent (Na₂Fe(CO)₄), 527

Colors
 complementary, 380
 coordination compounds, 379
 gemstones, 379
 Complex ions, 299, 302
 Conditions for high and low oxidation numbers, 445
 Conduction band in solids, 223
 Conductivity
 diamond, 213
 insulators, 223, 224
 and metallic character, 241
 metals, 213, 223, 224
 semiconductors, 223, 224
 temperature dependence, 224, 228

Conductor, band structure, 223, 224
 Cone angle, ligand, 523
 Configurational isomers, 310
 Conformations, ligand ring, 318, 319

[Co(NH₃)₄Cl₂]⁺, cis and trans isomers, 301
 [Co(NH₃)₄(H₂O)]³⁺, rates of substitution, 424
 Conjugate acids and bases, 167
 Conjugate base mechanism, 426, 427
 Constant electron density surfaces, 33

Constitutive isomers, 310
 Cooke, M. P., 527
 Cooper pairs in superconductors, 229
 Coordinate covalent bond, 299

Coordinate system
 for octahedral orbitals, 353
 spherical, 28
 for square planar orbitals, 356
 for tetrahedral orbitals, 361

Coordination compounds, 299
 acid-base definition, 171
 crystal field theory, 304
 defined, 299
 history, 299—302, 304
 isomerism, 309—313, 315, 316, 318—320, 322, 323
 ligand field theory, 304
 nomenclature, 299—302, 304, 305, 307, 308
 valence bond theory, 304

Coordination geometry, 2
 Coordination isomers, 309, 310, 320
 Coordination number (CN), 2, 323—333
 CN 1, 2, and 3, 323, 326, 327
 CN 4, 327
 CN 5, 328
 CN 6, 329—331
 CN 7, 331
 CN 8, 332
 and electronic structure, 342
 CN larger than 8, 333

CO₂ (ثاني أكسيد الكربون)
 المخطط الإلكتروني القطبي الشكل الهندسي
 تأثير البيت الأخضر
 المدارات الجزيئية
 التماثل
 CO₃²⁻ (أيون الكربونات)
 المخطط الإلكتروني القطبي المدارات الجزيئية
 البناء والعزم ثنائي القطب
 الكوبالامين
 التحفيز
 كوبالتوسين
 [Co(CO)₄]⁺
 بشكل كلي
 [Co(Co(NH₃)₄(OH)₂)₂]₂Br₆ المركبات غير المتعدية الشحنة صونياً
 [Co(en)₂(H₂O)X]^{m+} سرعة تفاعلات الإحلال
 [Co(en)₃]³⁺ كإيرالية هيئة الحلقة التماثل
 B12 كز الأيزم
 [Co(H₂NCH₂H₄NH₂)₂Cl₂]²⁺ مشتكبات سيس وترانس لـ
 فلزات المعلات
 كولمان، ج. ب.
 مادة كولمان (Na₂Fe(CO)₄)
 الألوان
 مكمّل
 المركبات التناسقية
 الأحجار الكريمة
 الأيونات المعقدة
 شروط إعادة التأكسد العالي والمنخفض
 حزمة التوصيل في المواد الصلبة التوصيل
 الماس
 العوازل
 الخصائص الفلزية
 الفلزات
 أشباه الموصلات
 تبعية درجة الحرارة
 الموصلات، البناء الحزمي
 الزاوية المخروطية، للليجان
 مشتكبات الهيئة الهيئات، حلقة الليجان
 مشتكبات سيس وترانس لـ
 [Co(NH₃)₄Cl₂]⁺
 سرعة الإحلال
 [Co(NH₃)₄(H₂O)]³⁺
 الأحماض والقواعد المرافقة
 ميكانيكية القاعدة المرافقة
 سطوح الكثافة الإلكترونية
 المشتكبات التناسقية
 مشتكبات الهيئة
 كوك، م. ب.
 أزواج كوبر في الموصلات الفائقة
 الرابطة التناسقية التناسقية
 نظام التناسق
 لمدارات ثنائي الأوجه
 لمدارات المربع المستوي
 لمدارات رباعي الأوجه
 المركبات التناسقية
 تعريف الأحماض والقواعد
 نظرية المجال البلوري
 التاريخ
 التشكل
 نظرية مجال الليجان
 التسمية
 نظرية رابطة التكافؤ
 الشكل التناسقي
 المشتكبات التناسقية
 الرقم التناسقي (CN)
 CN و 2 و 1
 CN 4
 CN 5
 CN 6
 CN 7
 CN 8
 البناء الإلكتروني
 الرقم التناسقي CN أكبر من 8

in solids, 209, 210, 212, 213, 215, 217—219
 Coordination sphere, 30
 Copper enzymes, 608
 Correlation diagram, 132, 133, 390—392
 for homonuclear diatomic molecules, 132, 133
 for octahedral transition metal الأوجه complexes, 391, 392
 Cosmic rays, 9
 Cossee-Arlman mechanism, 533, 549
 [Co(tren)(sal)]⁺ isomers, 313
 Cotton effect, in ORD and CD, 323, 324
 Cotton, F. A., 14, 110, 162, 636
 Coulomb energy ηc
 electron repulsion, 35, 36
 transition metal complexes, 347—349, 351
 Counting electrons, 18-electron rule, 460—463
 donor pair method, 460
 neutral ligand method, 460
 Covalent character, and acid-base reactions, 181, 182
 Covalent radii, 44, 45
 Cowan, J. A., 635
 Cox, P. A., 14, 237
 [CoX₂(trien)]⁺, α and β forms, 319
 Cr(II), Jahn-Teller effect, 372
 Cr(CO)₂[C(OCH₃)₂C₆H₅]₂, 499, 500
¹H NMR, 499
 cis and trans isomers, 499, 500
 synthesis, 499
 Cr(CO)₆
 and 18-electron rule, 463—465
 molecular orbitals, 464
 Creation of the universe, 5
 Creswick, R. J., 237
 Critical temperature (T_c) for superconductivity, 228
 Crown ether, alkali metal complexes, 251
 Cryptand, alkali metal complexes, 251
 Crystal field splitting, 344
 Crystal field stabilization energy (CFSE), 345
 Crystal field theory, 12, 304, 342, 344
 Crystal radii, 46, 47
 Crystal structures
 binary compounds, 214—217
 body centered cubic, 210
 close-packed, 210—213
 CsCl, 215
 cubic close packed, 210, 212
 diamond, 213
 face centered cubic, 209, 210, 212, 213
 fluorite (CaF₂), 216
 hexagonal close packed, 210, 212
 NaCl, 215
 NiAs, 217
 primitive cubic, 209
 rutile (TiO₂), 217
 wurzite, 215, 216
 zinc blende, 215

Crystallization, fractional, for separation of isomers, 322
 CS (thiocarbonyl), 475
 CsCl structure, 215
 CsSe (selenocarbonyl), 475
 Cu(JJ), Jahn-Teller effect, 372
 Cubic close packing (ccp), 210—213
 Cubic geometry and VSEPR, 59
 [Cu(H₂O)₆]²⁺ absorption spectrum, 399
 color, 380
 Cyanate, OCN⁻ structure, 54
 Cyanide (CN⁻)
 as ligand, 353, 354, 456, 475
 molecular orbitals, 353, 354
 Cyanogen, NCCN, as pseudohalogen, 290
 Cyclic π systems, 480—482, 485, 486, 489—491
 Cyclobutadiene, as ligand, 481
 cyclo-C₃H₂, as ligand, 480—482
 Cycloaddition reactions, 525
 Cyclooctadiene complexes, 484
 Cyclopentadienyl (Cp), 485
 complexes, 485, 486
 as ligand, 458—460, 485, 486, 489—491
 Cytochromes, 595, 597, 599, 600
 C—O, stretching modes, 108—110, 468—471, 504, 506

D
 d Orbitals in octahedral complexes, d

في المواد الصلبة
 مجال التناسق
 أنزيمات النحاس
 مخطط العلاقة
 للجزئيات الثنائية الذرة المتجانسة
 معقدات الفلزات الانتقالية الثمانية
 الإشعاعات الكونية
 ميكانيكا كوسي - أرلمان
 مشتكبات [Co(tren)(sal)]⁺
 ظاهرة كوتون، في ORD و CD
 كوتون، ف. أ.
 الطاقة الكولومبية ηc
 التنافر الإلكتروني
 معقدات الفلزات الانتقالية
 عد الإلكترونات، قاعدة الـ 18 إلكترونياً
 طريقة الزوج المتجانج
 طريقة الليجان المتعدلة
 الخاصة التناسقية وتفاعلات الأحماض والقواعد
 أصناف الأقطار التناسقية
 كوكس، ب. أ.
 أشكال α و β في [CoX₂(trien)]⁺
 Cr(II) تأثير جان - تيلر
 Cr(CO)₂[C(OCH₃)₂C₆H₅]₂
¹H NMR
 مشتكبات سيس وترانس
 التحضير
 Cr(CO)₆
 قاعدة الـ 18 إلكترونياً
 المدارات الجزيئية
 خلق الكون
 كرسويك، ر. ج.
 الحرارة الحرجة (T_c) للتوصيلية الفائقة
 الإيثر التاجي، معقدات الفلزات الفلزية
 كريبتاند، معقدات الفلزات الفلزية
 انقسام المجال البلوري
 طاقة تنشيط المجال البلوري (CFSE)
 نظرية المجال البلوري
 أصناف الأقطار البلورية
 الهيئة البلورية
 المركبات الثنائية
 مكعب متمركز الجسم
 مكعب مركز الص
 CsCl
 مكعب محكم الزوايا
 الماس
 مكعب متمركز الوجه
 الفلوريت (CaF₂)
 سداسي محكم الزوايا
 NaCl
 NiAs
 مكعب أولي
 (TiO₂) روتيل
 وورزيت
 زينك بلند
 التبلور، الجزئي، لفصل المشتكبات
 CS (ثيوكربونيل)
 CsCl
 CsSe
 Cu(JJ)
 Cubic close packing (ccp)
 Cubic geometry and VSEPR
 طيف الامتصاص لـ [Cu(H₂O)₆]²⁺
 اللون
 بناء السيانيدات - CN
 السيانيد (CN⁻)
 كليجند
 المدارات الجزيئية
 سيا نوجين NCCN شبيه هالوجين
 أنظمة π الحقيقية
 بيوتاديين الحلقي
 C₃H₂ كليجند الحلقي
 تفاعلات نقل الحلقة
 معقدات الأوكتاديين الحلقي
 معقدات بنتاديينيل الحلقي (Cp)
 كليجند
 سايتوكرومات
 C—O أنماط المعط (الشد) في
 تأثير مدارات d

energies, 364, 366
 Dalton, John, 15, 16
 Davies, N. R., 182
 de Broglie, L., equation, 19
 Degenerate orbitals, 36, 127, 133
 Degrees of freedom, molecular motion, 103, 104
 Delta (δ) bond, 1
 Delta (δ) orbitals, from d orbitals, 120
 ΔH° from temperature dependence of equilibrium constant, 192, 193
 Δo in octahedral complexes, 346
 determining from spectra, 393—395, 401, 402
 ΔS° from temperature dependence of equilibrium constant, 193
 the ratio
 Democritus, 15
 Denitrification, 612
 Density of states, N(E), in solids, 223, 224
 Deuterium (²H), 6, 247
 Dextrorotatory, 102
 Diamagnetic compounds, magnetic susceptibility, 125, 339
 Diamminedichloroplatinum(II), [PtCl₂(NH₃)₂], cis and trans isomers, 308
 Diamond, 214, 263, 364
 Diastereomers, 310
 Diatomaceous earth, 269
 Diazene (N₂H₂), 274, 275
 Diborane (B₂H₆), bonding, 256—258
 1,5-Dibromonaphthalene, symmetry, 87
 Dicarbide ion, structure, 268
 Dickerson, R. E., 598
 Difluorodiazene, symmetry, 89
 Dihydrogen (H₂) complexes, bonding, 477, 478
 as ligand, 456
 Dimension of a representation, 98
 Dimers (NH₃), 70
 Diodes (دايود مصمام ثنائي)
 behavior, 226
 light-emitting, 226, 227
 photovoltaic cells, 226
 structure, 226
 Dioldehydrase, 595
 Dioxovanadium (VO₂²⁺), acidity, 198
 Dioxygen (O₂), 128, 281
 Dioxygenyl ion (O₂⁺), 128, 281
 Dipeptidase, 595
 (Dipicolinato)oxovanadate(V), insulin-like activity, 622
 Dipole moment, 67, 68
 Dislocations in crystals, 213, 232
 Dispersion forces, 69
 Displacement, nucleophilic, 526, 527
 Dissociation energy, Born-Haber cycle, 138
 Dissociative mechanism (D), 417, 418, 420—422
 evidence for, 422
 phosphine, mechanism, 521—523
 rate equation, 417—419
 Ru(II) compounds, 425
 stereochemical changes for cis-[M(LL)₂BX], 433
 Dissociative interchange, I_d, 415
 Dissymmetric, 102
 Distorted T geometry, VSEPR, 61
 DMSO reductase, 595
 DNA
 cleavage studies, 622, 624, 625
 double helix, 620
 structure, 619
 DNA polymerase, 595
 mechanism, 623
 Dodecahedral geometry, 332, 333
 Donor-acceptor bonding in BF₃·NH₃, 170
 Donor-acceptor transition, 178
 Doped semiconductors, 224
 Drago, R. S., 189—191

E
 E, C parameters, 189—191, 675
 Earnshaw, A., 14, 237
 Earth
 formation, 5, 8
 structure, 9
 EDTA complex, handedness of rings, 316
 Effective nuclear charge (Z*), 38, 40, 41
 Effects of entering group and cis-ligands on rates, 425

طاقة مدارات d في معقدات ثنائي الأوجه
 دالتون، جون
 دافيس، ن. ر.
 معادلة دي بروجلي، ل
 المدارات المتعددة
 درجات الحرية، الحركة الجزيئية
 رابطة ملتا (δ)
 مدارات d (δ) مدارات ملتا
 ΔH° من تبعية درجة الحرارة
 ثابت الاتزان
 ΔS° من تبعية درجة الحرارة
 ثابت الاتزان
 ديموقريطس
 إزالة النيتروجين
 كثافة الحالات N(E) في المواد الصلبة
 الديوتيريوم (²H)
 دكتورالوتي
 المركبات ثنائية المغناطيسية
 القابلية المغناطيسية
 ثنائي أمين ثنائي كلورو البلاتين
 مشتكبات سيس وترانس
 الماس
 Diastereomers
 التربة خاملة
 ديازين (N₂H₂)
 تزايف ثنائي البوران (B₂H₆)
 تماثل 5,1 - ثنائي برومو نافتالين
 بناء أيون ثنائي الكربيد
 ديكيرسون، ر. إي.
 تماثل ثنائي فلورو ديازين
 تزايف معقدات ثنائية الهيدروجين
 كليجند
 أبعاد التمثيل
 ثنائيات (NH₃)
 التصرف
 الانبعاث الضوئي
 الخلايا الفولتية الضوئية
 البناء
 داي أولديهايذرز
 حمضية ثنائي أوكسو الفاناديوم (VO₂²⁺)
 ثنائي الأوكسجين
 أيون ثنائي الأوكسجينيل (O₂⁺)
 دايبيبتيداز (إيزيم ثنائي الببتيد)
 ثنائي بيكو (ديتو) أوكسو فانات (V)
 النشاط المشابه للإنسولين
 العزم القطبي
 تشوه البلورات
 قوى التشتت
 استبدال، نيوكليو فيلي
 طاقة التفتك، حلقة بورن - هابر
 (D) ميكانيكية التفتك
 التغير الفراغي لـ [M(LL)₂BX] (D)
 التبدل التفتكي (D)
 غير تماثل
 VSEPR
 شكّل T المشوه
 ديمتوكيز DMSO
 DNA
 دراسات الانقسام
 لولبي الثنائي
 بناء
 بوليمراز DNA
 ميكانيكية
 الشكل ذو الالتي مشوه وجهها
 تزايف المتجانج والمستقبل في BF₃·NH₃
 انتقال المتجانج والمستقبل
 أشباه الموصلات المنظمة
 دراغو، ر. س.
 E و C معاملات
 إيرنشو، أ.
 الأرض
 التكون
 البناء
 معقدات EDTA انطباق الحلقت
 الشحنة النووية الفاعلة (Z*)
 تأثير المجموعة الداخلة وليجان سيس
 في السرعة

- Eighteen-electron rule, 304, 460, 462, 463, 465
 exceptions, 465
 Electrical resistivity and metallic character, 241
 Electrides, 252
 Electrode potentials, 245, 246, 278, 288
 Electron, 5, 6
 Electron affinity, 44, 139, 672, 673
 Born-Haber cycle, 220
 Electron configurations of the elements, 39
 transition elements, 40—42
 Electron counting in cluster compounds, 583
 common ligands, 462
 in organometallic compounds, 459, 460, 462, 463, 465
 in square planar complexes, 465, 466
 Electron density, 21
 Electron-dot diagrams and formal charge, 691—695
 Electron-electron interactions in transition metal atoms, 38, 41
 Electron spin, 340
 Electron-pair acceptor, 170
 Electron-pair donor, 170
 Electronegativity, 63, 65, 66, 243, 673
 absolute (X), 187, 189
 and acidity or basicity, 195
 Allen, L. C., 64
 Allred, A. L., 64
 and bond energies, 64, 65
 and bond polarity, 65, 66, 68
 Jaffé, H. H., 64
 Mulliken, R. S., 64, 187
 noble gases, 243
 orbital, 65
 Pauling, L., 64
 Pearson, R. G., 64
 Rochow, E. G., 64
 Sanderson, R. T., 64
 and VSEPR, 65, 66
 Electronic absorption spectra, 76, 379
 and acid-base behavior, 178
 and electronic structure, 341
 coordination compounds, 388, 390, 392, 394, 398—402, 406—408
 free-ion terms, 391
 Laporte selection rule, 390, 406
 vibronic coupling, 390
 Electronic structure of coordination complexes
 angular overlap method, 342, 346, 361—368, 371
 crystal field theory, 342, 343, 345, 346
 ligand field theory, 342, 345—347, 349, 351—357, 360, 361
 valence bond theory, 342, 343, 346
 Electronic transitions in I₂ adducts, 179
 Electronically equivalent species, 556—558
 Electrophile-nucleophile acid-base definition, 166
 Electrophile substitution, acetylenic complexes, 449
 Elements, geochemical classification, 10
 Ellis, A. B., 237
 Emerald, color, 379
 Emission spectra and the Bohr atom, 17
 Enantiomers, 310
 Encapsulated metals in fullerenes, 492, 495
 Energy bands in solids, 138, 223—227
 Energy level splitting and overlap, 40
 Energy levels and spectra, 19
 homonuclear diatomic molecules, 126
 transition elements, 42
 Energy match and molecular orbital formation, 122, 138, 145
 Entering groups
 effect on rate, 435—437
 rate constants and LFER parameters, 436
 Enterobactin, 605, 606
 Enthalpy change
 by Hess's Law, 193
 from temperature dependence of equilibrium constant, 193
 Enthalpy of acid-base reaction, 192
 Enthalpy of adduct formation, 192
 Enthalpy of formation, ionic compounds, 220
 Enthalpy of hydration of bivalent ions, 351, 352
 LFSE, 351, 352
 simulated, 375
 Enthalpy of reaction, complex formation, 338
 Entropy change
 by temperature dependence of equilibrium constant, 193
 from Hess's Law, 193
 Entropy of acid-base reaction, 192
 Environmental chemistry, 624—635
 Enzymes, metal-containing, 595
 Epicurus, 15
 Equilibrium constant, temperature dependence, 193
 Ethane (C₂H₆), symmetry, 79, 82, 86—88
 Ethylene (C₂H₄), as ligand, 479
 Eu²⁺ (aq) reactions, 443
 Exchange energy (IIE), 35—37, 347, 349, 351
 Expanded shells, 53
 molecular orbitals, 161
 Expanding universe, 6
 F
 F (front) strain, 199
 F₂
 molecular orbitals, 127, 128
 symmetry, 90
 fac-Mo(CO)₃(NCCH₃), CO stretching modes, 110
 Face centered cubic (fcc), 209, 210, 212
 Fajans, K., rules of covalency, 181
 Farach, H. A., 237
 Fast kinetics, 415
 Fast reactions (labile complexes) electronic structures, 415
 measurement, 422
 Fe³⁺
 as acid, 178, 197, 198
 halide charge-transfer complexes, 179
 Fe(η⁵-C₅H₅)(η⁵-C₁₀(CH₃)₉), 495
 Fe(C₂H₂)₂ (staggered), symmetry, 90
 Fe(CN)₅(NO)]²⁻, vasodilator, 477
 [Fe(CO)₂(CN)₄]²⁻, 475
 [Fe(CO)₃(CN)₃]⁻, 475
 [Fe(CO)₄]²⁺, in synthesis, 527
 Fe-protoporphyrin IX, 597
 Ferguson, J. E., 11, 14, 635
 Fermi level (E_F) in semiconductors, 225—227
 Ferredoxin, 595, 601, 602
 Ferrichromes, 605
 Ferrioxamines, 605
 Ferritin, 604
 Ferrocene, (η⁵-C₅H₅)₂Fe bonding, 486, 489
 conformation, 457, 458
 molecular orbitals, 487, 489
 reactions, 490
 synthesis, 457
 [Fe(trien)]³⁺, peroxide decomposition catalyst, 600
 FHF - FHF - molecular orbitals, 140—143
 hydrogen bonding, 174
 Figgis, B. N., 343
 Finke, R. G., 527, 551
 Finlayson-Pitts, B. J., 636
 First row anomaly, 245
 Fischer, E. O., 498
 Fischer-Tropsch process, 550
 Fischer-type carbene complexes, 498
 Fission bomb, 12
 Five-coordinate molecules, 58
 Fluorine fluoror bonding, 287
 isolation, 285
 Fluorite (CaF₂) structure, 216
 Fluoroantimonic acid, 203
 Fluorosulfonic acid, 203
 Fluxional behavior of complexes, 328
 Formal charge, 53—55, 691—695
 and expanded shells, 55
 Formaldehyde, photochemical smog, 631
 Formate dehydrogenase, 595
 Formation constants of complexes, 337, 338
 Four-coordinate and six-coordinate preferences, 373
 Four-coordinate compounds, 3
 Framework molecular orbitals, 572
 Free ion terms, 384—387, 391—394
 configurations, 389, 391
 Friedel-Crafts alkylation, BF₃
 catalyst, 260
 Friedel-Crafts catalysts, 204
 Frontier orbitals, 137, 558
 and acid-base reactions, 171—174
 and Lewis acid-base definition, 174
 Frost diagrams
 chlorine, 288
 hydrogen, 246
 nitrogen, 278
 oxygen, 246
 Fullerene-ferrocene hybrids, 495
 Fullerenes, 4
 complexes, 492—494
 with encapsulated metals, 492, 493, 495
 intercalation compounds, 492
 as ligands, 492, 493
 structures, 264, 265
 synthesis, 265
 fulminate (CN₃), 55
 Fuming sulfuric acid (oleum), 203
 Fusing bomb, 12
 G
 GaAs, as LED, 227
 Gallium, 260
 Gamma rays, 5, 7
 Gay-Lussac, J. L., 16
 Geis, J., 598
 Genesis of the elements, 5
 Geometric isomers, 310
 Geometries of inorganic compounds, 3
 Gerade, orbital symmetry, 124
 Gerloch, M., 47
 Germanes, structure 271
 Germanium, 262
 Gillard, R. D., 450, 636
 Gillespie, R. J.
 and ligand close packing, 66, 67
 and VSEPR, 57
 Gimarc, B. M., 162
 Glutamate mutase, 595
 Gold complexes, in arthritis treatment, 622
 Gouy method for magnetic susceptibility, 339
 Grain boundaries, 231
 Graphite, 263, 264
 Gray, H. B., 635
 Greenhouse effect, 634
 CO₂, 268, 635
 methane, 635
 SF₂CF₃, 634
 Greenwood, N. N., 14, 237
 Griffith, J. S., 304, 343
 ligand field theory, 12
 Grignard reagent, 255, 457
 Grignard, V., 457
 Group 1 (IA) elements (alkalimetal), 249—252
 Group 2 (IIA) elements (alkaline earths), 253—255
 Group 13 (IIIA) elements, 256—261
 Group 14 (IVA) elements, 261—271
 Group 15 (VA) elements, 272—279
 Group 16 (VIA) elements, 279—285
 Group 17 (VIIA) elements (halogens), 285—290
 Group 18 (VIIIA) elements (noble gases), 291—295
 Group, mathematical, 82—92
 characters, 96—102
 matrices, 92—97
 properties, 93
 Group orbitals, 140
 BF₃, 154—156
 C₂H₂, 485, 486
 CO₂, 143—147
 definition, 140
 FHF - , 141—143
 NH₃, 152, 153
 use of, 140, 141, 143, 144, 146, 148—151, 153, 155, 157
 Group theory, 82—102
 approach to bonding, 139, 140
 molecular orbitals, 140—157
 Groups, low and high symmetry, 84
 Gyromagnetic ratio, 341
 H
¹H NMR of complexes, 508, 509
 H₂
 bonding, 118
 complexes, 478
 molecular orbitals, 125
 source, 275
 H₂C = CClBr, symmetry, 84
 H₂O, H₂O
 bond angle, 60, 66
 محفزات فريدل - كرافت
 المدارات الأمامية
 تفاعلات - الحمض - القاعدة
 تعريف لويس للحمض والقاعدة
 مخططات فروست
 الكلور
 الهيدروجين
 النيتروجين
 الأكسجين
 معقدات الفوليرين-الفيروسين
 الفوليرينات
 المعقدات
 مع الفلزات المختلفة
 المركبات المتداخلة طبياً
 كالجنادات
 النباتات
 التحضير
 الفوليرينات (CNO)
 (حمض الكبريتيك المدخن) (أوليوم)
 القنبلة الانتماجية
 GaAs كصمام ثنائي باعث للضوء
 الجاليوم
 أشعة جاما
 جاي-لوساك، ج. ل.
 جيس، ج.
 نشأة العناصر
 المتشكلات الهندسية
 أشكال المركبات غير الضوئية
 جيرادا، تماثل المدار
 جيرلوك، م.
 بناء الجرمينات الجرمانيوم
 جيرمان، 262
 جيرمان، 271
 جيرمان، 262
 جيرارد، ر. د.
 جيرلسبي، ر. ج. ولليجان
 ليجاندا محكمة الرصن
 جيرلوك، م.
 أيزم جلداتامات ميوتاز
 معقدات الذهب، علاج ألم المفاصل
 طريقة جوي للطواعية المغناطيسية
 حدود نقطة التغير
 الجرافيت
 جري، ه. ب.
 تأثير البيت الأخضر
 CO₂
 الميثان
 SF₂CF₃
 جرينوود، ن. ن.
 جريفوث، ج. س.
 نظرية مجال الليجاندا
 مركب جرينيارد
 جرينيارد، ف.
 العناصر (IA) عناصر المجموعة I
 (العناصر القوية الترابية) (IIA)
 عناصر المجموعة 2
 عناصر المجموعة 13 (IIIA)
 عناصر المجموعة 14 (IVA)
 عناصر المجموعة 15 (VA)
 عناصر المجموعة 16 (VIA)
 عناصر المجموعة 17 (VIIA)
 (هالوجينات)
 عناصر المجموعة 18 (VIIIA)
 (الغازات النبيلة)
 الزمرة، الرياضيات
 الرموز
 المصفوفات
 الخصائص
 مدارات الزمرة
 BF₃
 C₂H₂
 CO₂
 التعريف
 FHF -
 NH₃
 الاستخدامات
 نظرية الزمرة
 مدخل إلى الترابط
 المدارات الجزيئية
 الزمر، التماثل المنخفض والمالي
 نسبة جيرو المغناطيسية
¹H NMR
 H₂
 الترابط
 المعقدات
 المدارات الجزيئية
 المصدر
 تماثل H₂C = CClBr
 H₂O
 زاوية الرابطة

symmetry, 82, 89
 VSEPR and structure, 59, 66
 H_2O_2 , symmetry, 87, 88
 H_2S , VSEPR and structure, 66
 H_2Se , VSEPR and structure, 66
 H_2SO_4 , acid strength, 197
 H_2Te , VSEPR and structure, 66
 H_2 , ion, molecular orbitals, 143
 H_3CCH_3 , symmetry, 87, 88
 H_3PO_4 , acid strength, 197
 Haber, F., 1918 Nobel Prize, 274
 Haber-Bosch process, ammonia synthesis, 13, 274
 Half-life, 6
 Half-sandwich compounds, 491
 Halogens (Group 17), 17
 energy levels, 188
 properties, 286
 Hamiltonian operator, 21
 Hammett acidity function, 203
 Handedness
 of chelate rings, 315—317
 determining for chiral complexes, 317
 of EDTA complex, 316
 of ligand ring conformation, 318, 319
 of propellers and helices, 315
 Hapticity, 458, 459
 Hapto, organometallic nomenclature, 458, 459
 Hard and soft acids and bases, theory (HSAB), 179—192
 Hardness, absolute (η), 187—189, 191
 Hardness of acid or base, 188
 Hardness parameters, 189
 Hargittai, J., 110
 Hargittai, M., 110
 Hawking, S. W., 14
 HBr, 287
 H_c , critical magnetic field for superconductivity, 228
 HCl, 287
 symmetry, 85, 86
 $HClBr$ — $CHClBr$, symmetry, 84
 HCN
 bonding, 62
 symmetry, 89
 $HCo(CO)_4$, 527
 HCP, 62
 Hc_2 , molecular orbitals, 126
 Heavy metal salts, carbonyl complex parallels, 557
 Heck, R. F., 527
 Hegedus, L. S., 551
 Heisenberg, W.
 quantum mechanics, 11, 21
 uncertainty principle, 19, 21
 Helium
 burning, 7
 isotopes, 6
 isolation, 291
 properties, 291
 Heme group, 597
 binding in hemoglobin, 597, 598
 color, 379
 Hemerythrin, 595
 Hemoglobin, 5, 595, 597—599
 Bohr effect, 598
 CO binding, 598, 599
 CO_2 concentration, 598
 color, 379
 model compounds, 599
 oxygen binding curve, 598
 pH effect, 598
 substitutes, 599
 Hess's Law, 193
 Heteroboranes, 577, 579
 Heterogeneous catalysis, 534, 548—571
 Heteronuclear diatomic molecules, 134, 135, 138
 Hexaamminecobalt(III) chloride, 300
 Hexagonal close packing (hcp), 210, 211, 213
 HF, 287
 symmetry, 89
 HI, 287
 High spin complexes, 347, 348, 351, 367, 368
 High symmetry groups, 82—85
 Highest occupied molecular orbital الأعلى (HOMO), 127, 137
 Highest order rotation axis, 78
 Hinze, J., electronegativity, 64
 History of inorganic chemistry, 5, 11
 Hoffmann, R., 558, 559, 561, 565
 Hole formalism, 406
 Holes (electron vacancies), 223, 225—227
 Holes, octahedral and tetrahedral in crystals, 210, 212

التماثل
 وبناء VSEPR
 H_2O_2 تماثل
 H_2S , VSEPR والبناء
 H_2Se , VSEPR والبناء
 H_2SO_4 قوة الحمض
 H_2Te , VSEPR والبناء
 H_2 المدارات الجزيئية، أيون
 H_3CCH_3 تماثل
 H_3PO_4 قوة الحمض
 هابر، ف، جائزة نوبل
 عملية هابر بوش، تحضير الأمونيا
 نصف العمر (عمر النصف)
 مركبات نصف (شظيرة) ساندويش
 الهالوجينات (مجموعة 17)
 مستويات الطاقة
 الخصائص
 معامل هاميلتوني
 دالة هاميت الحمضية
 التطاق
 حلقات متعددة المخالب
 تحديد المعقدات الكيرالية
 EDTA معقدات
 هيئات حلقة الليجاند
 المروحيات والوليات
 طريقة الربط
 هابتو، التسمية العضو معدنية
 نظرية الأحماض والقواعد القاسية والليينة
 القسوة المطلقة (η)
 قسوة الأحماض والقواعد
 معاملات القسوة
 هارجيتاي، ج
 هارجيتاي، م
 هاوكينج، س. و
 هوكنز، س. و
 HBr
 المجال المغناطيسي الحرج
 التوصيل الفائق
 HCl
 التماثل
 $HClBr$ — $CHClBr$
 HCN
 الترابط
 التماثل
 $HCo(CO)_4$
 HCP
 Hc_2 المدارات الجزيئية
 أملاح الفلزات الثقيلة،
 مشابهاة معقدات الكربونيل
 هيكل، ر. ف
 هيجدس، ل. س.
 هيزنبرج، و
 ميكانيكا الكم
 مبدأ الشك
 الهيليوم
 الاحتراق
 النظائر
 الزرل
 الخصائص
 مجموعة الهيم
 الترابطي الهيموجلوبين
 اللون
 هيميرتين
 هيموجلوبين
 تأثير بور
 ترابط CO
 تركيز CO_2
 اللون
 المركبات النموذج
 منحني الترابط للاكسجين
 تأثير pH
 استبدال
 قانون هن
 البورينات غير المتجانسة
 تحفيز غير متجانس
 كلوريد سداسي أمين الكوبالت (III)
 محكم الرص السداسي (hcp)
 HF
 التماثل
 HI
 المعقدات عالية المغزل
 زمر عالية التماثل
 المدار الجزيئي الممتلئ (HOMO)
 محور الدوران الأعلى رتبة
 هاينز، ج، الكهروسلبية
 تاريخ الكيمياء غير العضوية
 هوفمان، ر.
 هوفمان، ر.
 ثقب فراغات الكترونية
 فجوات، ثمانية ورباعية الوجة
 في البلورات

HOMO(highest occupied molecular orbital) الأعلى (الأيون)، 127, 137
 CO , 138
 NH_3 , 153, 154, 156, 170
 and ionization energy, 187
 HOMO — LUMO
 combination and acid-base reaction, 171—174, 176
 diagrams, 173, 174, 177, 187
 energies and hydrogen bonding, 177
 interactions, 173, 174, 177, 187
 Homogeneous catalysis, 534, 535, 537—539, 541, 543, 544, 547, 549, 550
 water gas shift reaction, 550
 Homoleptic compounds, 476
 Homonuclear diatomic molecules, 116, 122, 125—128, 130, 132, 133
 $HRh(CO)_2(PPh_3)_3$, hydroformylation catalyst, 537, 538
 HSAB
 halogens as examples, 188
 and qualitative analysis, 185
 and solubility, 222
 HSO_3F , $Nb(SO_3F)_5$, 204
 HSO_3F , $Nb(SO_3F)_5$
 Huheey, J. E., electronegativity, 64, 65
 Hund's rules, 386, 388
 maximum multiplicity, 35, 386
 Hybrid orbitals, 158, 159
 BF_3 , 159, 160
 and group theory, 157—161
 SO_3 , sp_2 , 158
 water, 158
 Hydrate isomerism, 309, 310, 319
 Hydrated metal ion acidities, 198
 Hydration enthalpies of M^{2+} transition metal ions
 LFSE, 351, 352
 simulated, 375
 Hydrazine, 274
 oxidation, 275
 Hydrozoic acid (HN_3), 274
 Hydride complexes, 477
 Hydride elimination, 533
 Hydride ion, 248
 Hydrides, 248
 Hydrofluoric acid, 203
 Hydroformylation, 535, 537, 538
 Hydrogen, 247
 bridging, 256, 257, 259
 chemical properties, 248
 preparation, 248
 as a fuel, 248
 Hydrogen atom energy levels, 20
 spectrum, 21
 Hydrogen atom wave functions
 angular functions, 26
 radial functions, 27
 Hydrogen atoms
 bridging, 1, 3, 256, 257, 259
 terminal, 1, 3
 Hydrogen-bonded protein structures
 α helix, 71, 72
 pleated sheet, 71, 72
 Hydrogen bonding, 174, 176
 in ice, 71
 and molecular orbitals, 174, 176, 177
 in proteins, 71, 72
 unsymmetrical, molecular orbitals, 176
 Hydrogen burning, 6
 Hydrogen fluoride, boiling point, 69
 Hydrogen ion, 248
 Hydrogen isotopes, 6, 9, 247
 Hydrogen peroxide decomposition rates, 600
 Hydrogen sulfide (H_2S) bond angle, 66
 Hydrogenase enzymes, 475
 Hydrogenation, by Wilkinson's catalyst, 542—544
 Hydrohalic acids, 287
 carbonyl complex parallels, 557
 Hydrolysis of esters, amides, and peptides, 446
 Hydronium ion, 167
 Hydroxyl radical, photochemical smog, 631
 Hydroxymethylation, by cobalamin, 603
 I
 / (internal) strain, 199
 i, inversion operation, 79
 I_2 , spectra in different solvents, 178

المدار الجزيئي الممتلئ (HOMO)
 CO
 NH
 طاقة التأين
 HOMO — LUMO
 وتفاعل الحمض - القاعدة
 مخططات
 والطاقة والربط الهيدروجيني
 التثارات
 تحفيز متجانس
 تفاعل إزاحة الماء والغاز
 المركبات المتجانسة للليجان
 الجزيئات الثنائية الذرة المتجانسة الوجة
 $HRh(CO)_2(PPh_3)_3$
 حفاز هيدروفرميلي
 HSAB
 الهالوجينات كأمثلة
 التحليل النوعي
 الذائبية
 HSO_3F , $Nb(SO_3F)_5$
 HSO_3F , $Nb(SO_3F)_5$
 هيو، جي، ج، أي، الكهروسلبية
 قاعدة هند
 المتعددية القصوى
 المدارات المهجنة
 BF_3
 نظرية الزمرة
 SO_3 , sp_2
 الماء
 تشكل التيمية
 حمضية أيون الفلز التيمية
 الفلزات الانتقالية M^{2+}
 إنتالبيات التيمية لأيونات
 LFSE
 مشكلة
 هيدرازين
 أكسدة
 حمض الهيدرازويك (HN_3)
 معقدات الهيدريد
 حذف الهيدريد
 أيون الهيدريد
 الهيدريدات
 حمض الهيدرو فلوريك
 عملية الهيدرو فورملي
 الهيدروجين
 التجميع
 الخصائص الكيميائية
 التحضير
 كوقود
 مستويات الطاقة في ذرة الهيدروجين
 طيف
 الدالات الموجة لذرة الهيدروجين
 الدالات الزاوية
 الدالات القطرية
 ذرات الهيدروجين
 التجميع
 طوري
 بناءات البروتين المرتبط هيدروجيني
 لولبة، α
 صفحة مطوية
 الترابط الهيدروجيني
 في الجليد
 والمدارات الجزيئية
 في البروتينات
 المدارات الجزيئية غير المتماثلة
 احتراق الهيدروجين
 فلوريد الهيدروجين، درجة الغليان
 أيون الهيدروجين
 نظائر الهيدروجين
 سرعة تحلل بيروكسيد الهيدروجين
 زاوية الرابطة في
 كبريتيد الهيدروجين (H_2S)
 إنزيمات الهيدرو جيناز
 الهدرجة، باستخدام حفاز ويلكنسون
 أحماض الهيدرو هاليك
 تشابهات معقدات الكربونيل
 التفاعل المائي للأسترات
 والأميدات والبيبتيدات
 أيون الهيدرونيوم
 الجذر الهيدروكسيلي، التفاعل الكيميائي الضوئي
 إدخال هيدروكسي ميثيل، باستخدام كوبال أمين

Ice, structure, 71
 ICl_4^- , 290
 Identity operation 1E2, 77, 81, 93
 IF_7 , 53
 IF_7
 Imperfections in Solids, 231, 232
 Improper rotation, 79, 81
 Indium, properties, 260
 Inductive effects, 196
 Industrial chemicals, top twenty, 240
 Inert pair effect, 260, 271
 Infrared spectra, 76, 103, 104, 106—110
 and acid-base reactions, 192
 carbonyl stretching bands, 506
 infrared-active molecular vibrations, 76, 103, 104, 106—110
 number of infrared bands, 503
 organometallic compounds, 503, 504, 506
 Ingold-Robinson acid-base definition, 166
 Inner and outer orbital complexes, 343
 Inorganic compounds, examples of geometries, 3
 Insertion reactions
 1, 1, 527
 1, 2, 527, 528, 532
 Insulator, band structure, 223
 Interchange mechanism (I), 415
 rate equation, 417—419
 in square-planar reactions, 435, 436
 Interhalogen compounds, 289
 carbonyl parallels, 557
 Intraligand bands, 408
 Intrinsic semiconductor, 225
 Inverse of a group operation, 93
 Inversion (i), 79, 81
 Iodine adduct colors, 178, 180
 Iodine, isolation, 285
 IOF_3 , symmetry, 90
 IOF_4 , 62
 Ion exchange properties of zeolites, 236
 Ionic compounds and molecular orbitals, 138, 139
 Ionic crystals, 138
 Ionic radius, 44, 46, 47, 668—671
 and ionic charge, 47
 and nuclear charge, 47
 and number of electrons, 47
 reaction rates, 422
 Ionization energy, 43, 44, 138, 139, 244, 671, 672
 Born-Haber cycle, 220
 Ionization isomerism, 309, 310, 320
 Ionization potential, 43
 IR spectra
 active vibrational modes, 76, 103, 104, 106—110
 CO complexes, 109, 110, 468—471, 504, 506
 Iron pyrites (FeS₂)
 in mine tailings, 629
 Irreducible representation, 96—102, 105—107
 characters of, 96
 notation, 101, 102
 Isocarbonyls (oxygen-bonded carbonyls), 474
 Isoelectronic molecules, 52, 156
 Isolobal
 إيزولوبالي
 analogy, 558—561, 563—566
 analogy, extensions, 561, 565
 $Co(CO)_3$ and Cr , 561
 definitions, 558—561
 $Mn(CO)_5$ and Cr_3 , 561
 symbol, 559
 Isomerism, coordination compounds, 309—313, 315, 316, 318—320, 322, 323
 Isomerization
 by cobalamin, 603
 of chelate rings, 433
 twist mechanisms, 434
 Isomers
 ambidentate, 309, 320, 321
 chelate ring combinations, 315—317
 chiral, 310
 cis and trans, 302, 304, 308, 310, 311
 cis and trans, diamminedichloroplatinum (II), $[PtCl_2(NH_3)_2]$, 308
 classification, 310
 conformational, 310
 constitutional, 310
 coordination, 309, 320
 $[Co(tren)(sal)]^+$, 313
 Δ , 316
 facial, 312

بناء الجليد
 ICl_4^-
 عملية التطلق
 العيوب في المواد الصلبة
 دوران غير اعتيادي
 خصائص الانديوم
 التأثيرات الحثية
 المواد الكيميائية الصناعية، أول عشرين
 تأثير الزوج الخامل
 أطيف الأشعة تحت الحمراء
 وتفاعلات الحمض - القاعدة
 حزم المطفي الكربونيل
 الامتزازات الزينية المشطية في تحت الحمراء
 عدد حزم تحت الحمراء
 المركبات العضو معدنية
 القاعدة
 تعريف إنجولد - روبنسون الحمض - القاعدة
 معقدات ذات مدارات داخلية وخارجية
 أمثلة على الأشكال الهندسية للمركبات
 غير العضوية
 تفاعلات الإدخال
 العازل، بناء الحزمة
 (I) ميكانيكية التبادل
 معادلة السرعة
 في تفاعلات المربع المستوي
 مركبات الهالوجينات البحتة
 تشابهات الكربونيل
 حزم الليجان
 أشباه الموصلات الفقية
 معكوب عملية زمرة
 انقلاب (i)
 ألوان ناتج إضافة اليود
 عزل اليود
 تماثل IOF_3
 IOF_4
 صفات التبادل الأيوني للزيوليتات
 المركبات الأيونية والمدارات الجزيئية
 البلورات الأيونية
 نصف القطر الأيوني
 والشحنة الأيونية
 والشحنة النووية
 وعدد الإلكترونات
 سرعة التفاعل
 طاقة التاين
 حلقة بورن - هابر
 Ionization isomerism, 309, 310, 320
 Ionization potential, 43
 أطيف تحت الحمراء
 أنماط اهتزازية فاعلة
 معقدات CO
 بورات الحديد (FeS₂)
 في مخلفات التعدين
 تمثيل غير مختزل
 رموز
 ترميز
 الكربونيلات المشطية (كربونيلات)
 من تشبه بالأكسجين
 جزيئات متساوية الإلكترونات
 تشبه
 تشبه، امتداد
 CR و $Co(CO)_3$
 تعريفات
 CR_3 و $Mn(CO)_5$
 رمز
 تشكل، المركبات التناسقية
 التشكل
 باستخدام كوبال أمين
 حلقات الليجان المتعددة المخالب (الكلاية)
 ميكانيكية التني
 مشتكلات
 مترددة
 جميع حلقات الليجان المتعددة المخالب
 كيرالي
 سيس وترانس
 سيس وترانس
 ثنائي أمين ثنائي كلورو البلاتين (II)
 التصنيف
 هيئي
 تركيبية
 تنسيقية
 $[Co(tren)(sal)]^+$
 Δ
 وجهي

- four-coordinate complexes, 310, 311
 geometric, 310
 hydrate, 309, 310, 319
 identification, 322
 ionization, 309, 310, 320
 Δ , 316
 linkage, 309, 310, 320, 321
 [Mabcdef], 313
 $M_2b_2c_2d$, 314
 meridional, 312
 number for specific complexes, 315
 optical, 302, 310
 separation, 322
 six-coordinate complexes, 311—313, 315
 solvent, 309
 stereo, 309, 310
 structural, 310
 of triamminetriethylamine complexes, 312
 X-ray crystallography for identification, 322
- Isotopes**
 definition, 8
 hydrogen, 247
- J**
 Jaffé, H. H., electronegativity, 64
 Jahn-Teller distortion, 370, 398, 400
 distortions and spectra, 398
 effect, 327, 370—372, 398
 excited states, 400 theorem, 398
 Jean, Y., 162
 Jørgensen, S. M., coordination chemistry, 12, 300, 301
- K**
 Kaim, W., 635
 Kammerling Onnes, H., 228
 Kaolinite, 234
 Kealy, T. J., 457
 Kekulé, F. A., 16
 Kettle, S. F. A., 110
 KF as base, 168
 Kinetic chelate effect, 428
 Kinetic consequences of reaction pathways, 417
 Kinetics and stereochemistry of square-planar substitutions, 434
 Klado borane definition, 574
 Klechowsky's rule, 37
 KrF_2 , 295
 كريبتون
 fluoride compounds, 295
 isolation, 291
 Kyoto, Japan, conference on greenhouse gases, 268
 $K[Pt(C_2H_4)_2Cl_2] \cdot H_2O$, Zeise's salt, 457, 482, 483
- L**
 l , angular momentum quantum number, 26—28
 L , quantum number, 340
 Laccase, 595
 Lactoferrin, 604
 Lanthanide contraction, 49
 Lanthanides, 17
 Laporte selection rule, 390, 406
 Latimer diagrams, 676—680
 hydrogen, 245
 nitrogen, 278
 oxygen, 246
 Lattice energy, 220, 221
 Lattice enthalpy, 139, 221
 and Madelung constant, 220, 221
 Born-Haber cycle, 220
 Lattice points, 209
 Lavoisier, acid-base definition, 166
 Lead, 262
 environmental, 627
 in paint, 627
 in tetraethyllead, $Pb(C_2H_5)_4$, 627
 toxicity, 262
 Leaving groups, effect on rate, 435—437
 Leveling effect and solvent properties, 201, 202
 Levorotatory, 102
 Lewis acid-base definition, 166, 170
 Lewis acids, and carbonyl complexes, 56, 501
 Lewis bases, disproportionation by, 57, 557
 Lewis model of FHF^- , 143
 Lewis, G. N., 170
 electron-dot diagrams, 51—53, 55—61, 691—695
 LFSE (ligand field stabilization energy), 345, 348, 349, 351
- المعدن الرباعية التنسيق
 شكل هندسي
 ميه
 تشخيص
 تايون
 Δ
 ارتباطي
 [Mabcdef]
 $M_2b_2c_2d$
 محبلي
 العدد للمعدن معينة
 ضوئي
 فصل
 المعدن سداسية التنسيق
 مذيب
 فراغي
 بنائي
 لمعدن ثلاثي أمين ثلاثي إيثيل أمين
 X علم تشخيص البلورات بواسطة أشعة
 النظائر
 التفرغ
 الهيدروجين
 جاني، هـ. هـ. الكهروسائية
 جان - تيلر
 تشوه
 التعريفات والأطياف
 تأثير
 الحالات المثارة (المهيجة)، 355
 بورجنسين، س.م
 الكيمياء التناسقية
 كاييم، و
 كامرنج أونس، هـ.
 كاولينيت
 كيلي، ن. ج
 كيكولي، ف. أ
 كيتل، س. ف. أ
 كفا كقاعدة
 حركية تأثير اللينجاند متعددة المخالب (الكلايبي)
 التبعيات الحركية لمسارات التفاعل
 الكيمياء الحركية والفراغية للاستبدال في المربع المستوي
 تعريف كلادو بوران
 قاعدة كليكوسكي
 KrF_2
 مركبات الفلوريد
 العزل
 مؤتمر كيوتو، اليابان عن غازات البيت الأخضر
 $K[Pt(C_2H_4)_2Cl_2] \cdot H_2O$ ملح زيس
 عدد كمومي، l
 لاكار
 لاكتوتراانسفيرين
 انكماش، الانتقادات
 الانتقادات
 قاعدة لابورت للاصطفاء
 مخططات لاتيمر
 الهيدروجين
 النيتروجين
 الأكسجين
 طاقة الشبكة
 إنتالي الشبكة
 ثابت مودلينج
 حلقة بورن - هابر
 نقاط الشبكة
 تعريف لافوزيه للحمض - القاعدة
 الرصاص
 بنيني
 في الدهان
 في رباعي إيثيل الرصاص
 السمية
 المجموعات المغادرة، تأثيرها في السرعة
 التسوية وخصائص المذيب
 يساري ال دوران
 تعريف لويس للحمض - القاعدة
 أمحسان لويس ومعدن الكاربين
 فراعند لويس، الانقسام غير المتساوي
 نموذج لويس ل FHF^-
 لويس، ج. ن
 المخططات الإلكترونية والتقطعية
 LFSE (طاقة استقرار مجال اللينجاند)
- calculation, 351
 and π bonding, 355, 356
 of hydration, 351, 352
 and water exchange rate, 421
 L_2 , molecular orbitals, 127
 $LiAlH_4$, 248
 Liebig, J.
 acid-base definition, 165, 166
 and ethylene complexes, 457
 Ligand bulk and reactivity, 523
 Ligand close-packing (LCP), 66
 Ligand cone angle, 523
 Ligand dissociation reactions, 520—522
 Ligand field activation energy (LFAE), 420
 Ligand field stabilization energy (LFSE), 345, 349, 351
 calculation, 351
 enthalpy of hydration, 351, 352
 for aqueous ions, 349
 and π bonding, 355
 Ligand field strength and spin states, 348
 Ligand field theory, 12, 304, 342, 345
 Ligand reducibility and electron transfer, 444
 Ligand ring conformation, 318, 319
 Ligand substitution, 521, 522
 Ligand to metal charge transfer (LMCT), 407
 Ligand to metal (L-M) π bonding, 355
 Ligands, 302
 ambidentate, 320
 bidentate, 307
 bridging, 308, 460
 chelating, 302
 common monodentate, 305
 common multidentate, 306
 defined, 299
 organometallic, 462, 467
 organometallic compounds, 459
 π acceptor, 364, 365, 368
 π donor, 366—368
 reactions of coordinated, 446, 448
 σ donor and spectra, 367
 strong field, 346, 347, 351, 367
 weak field, 346, 347, 351, 367
 Light-activated switch, 227
 Light-emitting diode (LED), emission frequencies, 227
 Linear π systems, 479, 480, 482—484
 Linear combinations of the atomic orbitals (LCAO), 116
 Linear free energy relationship (LFER), 423, 424
 Linear geometry, VSEPR, 58, 61—63
 Linkage (ambidentate) isomerism, 309, 310, 320
 Lippard, S. J., 635
 Lithium aluminum hydride, 248
 Lithium halide solubilities, 181
 Lithophiles, 10
 London forces, 69
 Lone pair repulsion, VSEPR, 59—62
 Lone pair-bonding pair ($lp-bp$) repulsion, VSEPR, 60—63
 Lone pair-lone pair ($lp-lp$) repulsion, VSEPR, 60—63
 Lone pairs, 51
 structures containing, 61
 Low spin complexes, 347, 348, 351, 367
 Low symmetry groups, 82—84
 Low symmetry molecules, 84
 Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), 127, 137
 Lowry, T. M., 167
 LS coupling, 382, 391
 Luminescence, and LED, 227
 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), 127, 137
 BF_3 , 155, 170
 CO, 138
 and electron affinity, 187
 Lux-Flood acid-base definition, 166
 Lyman series, hydrogen spectrum, 20
- M**
 [Mabcdef] isomers, 313
 $M_2b_2c_2d$ isomers, 314
 Madelung constant, 220, 221
 Magic Acid, 203
 Magnesium properties and compounds, 255
 Magnetic levitation, 229
 Magnetic moment (μ), 125, 340
 spin only, 340, 341
- الحسابات
 التمية و ترتباط
 سرعة تبادل الماء
 L_2 ، المدارات الجزيئية
 $LiAlH_4$
 ليبيج، ج
 تعريف الحمض - القاعدة
 معدنات الإيثانين
 حجم اللينجاند ونشاطها
 اللينجاند محكمة الرص (LCP)
 زاوية المخروط اللينجاند
 تفاعلات تفكك اللينجاند
 طاقة تنشيط مجال اللينجاند (LFAE)
 طاقة استقرار مجال اللينجاند (LFSE)
 الحسابات
 إنتالي التمي
 المحاليل المائية
 π ترتباط
 قوة مجال اللينجاند وحالات المغزل
 نظرية مجال اللينجاند
 اختزال اللينجاند وانتقال الإلكترون
 تشكل حلقة اللينجاند
 استبدال اللينجاند
 انتقال الشحنة من اللينجاند إلى الفلز
 (LMCT)
 ترتباط π من اللينجاند إلى الفلز (L-M)
 اللينجاندات
 مترددة
 ثنائية المخالب
 التجسير
 اتصال متعدد المخالب
 أحادية المخالب
 متعددة المخالب
 تعريف
 عضو معدني
 المركبات المعدنية
 مستقبل π
 سائل π
 تفاعلات التناسق لـ
 مانح σ والأطياف
 مجال قوي
 مجال ضعيف
 مفتاح منشط بالضوء
 مصمام ثنائي باعث للضوء (LED)
 ترددات الانبعاث
 أنظمة π الخطية
 الجمع الخطي للمدارات (LCAO)
 علاقة الطاقة الحرة الخطية (LEER)
 شكل هندسي خطي
 التشكل الوصلي (المتردد)
 VSEPR
 ليونارد، س، ج
 هيدريد الليثيوم ألومنيوم
 ذائبية هاليدات الليثيوم
 ليثوفيل
 قوى لندن
 تنافر الزوج للحر
 VSEPR
 تنافر الزوج للحر - الزوج الرابط
 VSEPR
 تنافر الزوج للحر - الزوج الرابط
 ($lp-lp$) VSEPR
 الأزواج الحرة
 البنيدات المحتوية عليها
 معدنات منخفضة المغزل
 جزيئات منخفضة التماثل
 المدار الجزيئي الفراغ المنخفض (LUMO)
 لوري، ت.م.
 اقتران LS
 التوقع و LED
 المدار الجزيئي الفراغ المنخفض (LUMO)
 BF_3
 CO
 الألفة الإلكترونية
 تعريف لويس - فلورد لوكس - القاعدة
 سلسلة لييمان، طيف الهيدروجين
 متشكلات [Mabcdef]
 متشكلات $M_2b_2c_2d$
 ثابت مادلينج
 الحمض السحري
 خصائص الماغسيوم ومركباته
 استرفاق مغناطيسي
 العزم المغناطيسي (μ)
 المغزل فقط
- Magnetic quantum number (m_l), 26
 Magnetic susceptibility of complexes, 339, 341
 paramagnetic compounds, 339
 diamagnetic compounds, 339
 Magnitudes of e_{σ} , e_{π} , and Δ , 368—370
 Main group compounds, carbonyl complex parallels, 556
 Malachite, copper ore, 11
 Manhattan Project, 12
 Mantle of Earth, 10
 Mathematical group, 96
 Matrices, 92—97
 block diagonalized, 96, 99
 multiplication, 93
 representation of a group, 96
 Maximum multiplicity, Hund's rule, 386, 387
 McCleverty, J. A., 450, 636
 McWeeny, R., 161
 Mechanisms of substitution reactions, 415
 associative, 419, 425
 conjugate base, 426, 427
 dissociative, 417
 interchange, 417, 418
 Medicinal compounds, inorganic, 618, 620
 Megatubes, carbon, structure, 266
 Meissner effect, 228, 229
 Melting points, and adduct formation, 192
 Mendeleev, D. I., periodic table, 11, 12, 16
 Mercury
 Arctic studies, 626
 environmental, 624, 626
 lake studies, 626
 Metal alkyls, 497
 Metal-carbon bonds, 1, 3
 Metal clusters, carbon-centered, 4
 Metal-containing enzymes, 5
 Metal hydroxides, solubility and acid-base strength, 198
 Metal-metal bonds, 1, 566—570, 572
 multiple, 567—570, 572
 Metal to ligand charge transfer (MLCT), 408
 Metal to ligand ($M \rightarrow L$) π bonding, 354, 355
 Metallaboranes, 579—581
 Metallacboranes, 579—581
 Metallacrowns, 251
 Metallacycles, 497
 Metallacyclobutadiene, 547
 Metallacyclobutane, 547, 549
 التحضير
 Metallaphorin, 597
 Metalloenes, 485, 489, 490
 Metalloids, 242
 Metals, properties, 213
 Metathesis, 547
 catalysts, 546
 Grubbs catalysts, 545
 olefin, 544, 545
 ring-closing, 545
 Schrock catalysts, 545
 Methane, and greenhouse effect, 634
 Methionine synthetase, 595
 Methoxycarbonyl complex, 499, 500
 Methyl amine reactions, 200
 Methylation, by methylcobalamin, 603
 Methylcobalamin, 603
 and methylmercury synthesis, 626
 Meyer, L., periodic table, 11, 16
 $Mg(OH)_2$, Si_2O_5 Minerals, structure, 235
 $Mg_3(OH)_4Si_2O_5$, 234
 $[M(H_2O)_6]^{2+}$, absorption spectra, 397
 Mica, 236
 Microscopic reversibility, principle of, 530
 Microstate table, 383
 Microstates and quantum numbers, 382—385, 387
 Millikan, R. A., electronic charge, 17
 Minamata Bay tragedy, 625
 Mine tailings, 628
 Minerals, types, 10
 Mirror planes, 78, 81, 82, 87, 88
 dihedral, 87, 88
 horizontal, 87
 reflection operation, 101
 vertical, 87, 88
 Mixing of orbitals, 124, 125, 137
 m_l , magnetic quantum number, 26
 $Mn(III)$, Jahn-Teller effect, 372
 $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ spectrum, 397, 405
 mmo rule, 586
- عدد الكم المغناطيسي (m_l)
 الطوارعية المغناطيسية للمعدن
 المركبات البارامغناطيسية
 المركبات الدايا مغناطيسية
 قيم e_{σ} , e_{π} , Δ
 مركبات المجموعة الرئيسية، تشابهات
 معدنات الكربونيل
 المانتليثايت، خام النحاس
 مشروع مانهاطن
 غلاف الكرة الأرضية
 زمرة رياضية
 المصفوفات
 قطرية مربعة
 ضرب
 تمثيل الزمرة
 التعددية القصوى، قاعدة هوند
 مكلافرتي، ج. أ
 ماكوييني، ر
 ميكانيكيات تفاعلات الاستبدال
 تفاعلات، 415
 الجمعية، 419، 425
 القاعدة الرافعة
 تفككي
 تبديلي
 المركبات الطبية، غير العضوية
 أنابيب ميوغاية، الكربون، البناء
 تأثير ميسنر
 درجة الانصهار وتكون ناتج الإضافة
 مندليف، د.إ.، الجدول الدوري
 الزئبق
 دراسات قطبية
 بيئية
 دراسات مائية
 الكيولات الفلز
 روابط الفلز - الكربون
 عقائد الفلز، متركزة الكربون
 الإزيمات المحتوية على فلز
 هيدروكسيدات الفلز، الذائبية والقوة
 الحمضية والقاعدية
 روابط الفلز - الفلز، المتعددة
 انتقال الشحنة من الفلز للينجاند (MLCT)
 من $(M \rightarrow L)$ من الفلز للينجاند π ترتباط
 بورينات معدنية
 كربورينات معدنية
 كراوات معدنية
 حلقات فلزية
 بيوتاديين الحلقي الفلز ي
 بيوتان الحلقي الفلز ي
 التحضير
 بويرفين المعدني
 ميثالوسينات
 أشباه الفلزات
 خصائص الفلزات
 تبادل مزوج
 المخازات
 حفازات جريبز
 أولفين
 إغلاق الحلقة
 حفازات شروك
 الميثان وتأثير البيت الأخضر
 سيثيثيون الميثيونيني
 معقد ميثوكسي كاربين
 تفاعلات ميثيل أمين
 إضافة ميثيل، باستخدام ميثيل كوبال أمين
 ميثيل كوبال أمين
 ميثيل الزئبق
 التحضير
 مياير، ل.، الجدول الدوري
 بناء خامات $Mg(OH)_2$, Si_2O_5
 $Mg_3(OH)_4Si_2O_5$, 234
 $[M(H_2O)_6]^{2+}$ طيف الامتصاص
 ميكا
 مبدأ المعكوسة المجهرية
 جدول الحالات الدقيقة
 الحالات الدقيقة والأعداد الكمية
 ميلكان، ل. أ، الشحنة الإلكترونية
 كارثة خليج ميناماتا
 مخلفات التعدين
 أنواع الخامات
 مستويات المرأة
 ثنائي المنح (الوجه)
 أفقي
 عملية الانعكاس
 عمودي
 خلط المدارات
 m_l ، المغناطيسي
 تأثير جان - تيلر
 طيف الامتصاص لـ $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$
 قاعدة mmo

[Mo₂Cl₈]⁴⁺, spectrum and bonding, 570
 Molar absorptivity, 381
 Molecular dipoles, 67, 68
 Molecular motions, character of, 104
 Molecular orbital theory, 116
 Molecular orbitals, 76, 117, 122, 160
 and acid-base adducts, 170—174
 azide ion, N₃⁻, 147
 and band structure in solids, 223—228
 BF₃, 156
 calculations for mechanistic studies, 595
 CO, 135—137, 468
 CO₂, 143, 145—147
 CO₃²⁻, 156
 Cr(CO)₆, 464
 cyanide ion, 353
 energy match for formation, 122, 145
 FHF⁻, 139, 143
 framework, boranes, 572
 from *d* orbitals, 120, 121
 from *p* orbitals, 119
 H₂O, 148, 151
 homonuclear diatomic molecules, 127—130
 hydrogen bonding in FHF⁻, 175
 isolobal fragments, 559, 563
 Li₂, 127
 LiF, 139
 linear triatomic species, 146
 NH₃, 153, 154
 Ni(CO)₄, 360, 361
 NO₃⁻, 156
 octahedral complexes, 345—347
 and photoelectron spectrum of CO, 136, 138
 and photoelectron spectrum of O₂, 131
 and photoelectron spectrum of N₂, 131
 skeletal, boranes, 572
 SO₃, 156
 solid state, 207
 square planar complex, 356, 357, 466
 tetrahedral complexes, 360, 361
 Molecular rearrangement processes, 509
 Molecular shapes and electronic structure, 342
 Molecular sieves, 236
 Molecular vibration, infrared active and inactive, 104, 106, 108, 109
 Molecular wave function, 116
 Molina, M. J., 633
 Mond process, 473
 Mond, L., 457
 Monsanto Acetic Acid Process, 538, 539
 Montmorillonite, 236
 Moore, E., 237
 Moore, J. W., 450
 Moseley, H. G. J., 000
m_s spin quantum number, 26, 27
 Müller, K. A., 230
 Mulliken, R. S., electronegativity, 64, 187
 and acid-base theory, 187
 Multiple bonds in Be and B compounds, 56, 57
 and VSEPR, 62, 63
 Multiple reflections, 100
 Multiplicity, 35
 Mutagenic agents, requirements for, 620
 Myoglobin, 597—599
 oxygen binding curve, 598
N
n, principal quantum number, 18, 26, 27, 29
n-type semiconductor, 225
 N₂ complexes, 475
 N₂, molecular orbitals, 128
 photoelectron spectrum and molecular orbitals, 131
 symmetry, 90
 N₂²⁻ structure, 273
 N₂H₄, symmetry, 87
 N₂O, product of catalytic converters, 628
 N₃⁻, molecular orbital diagram, 147
 Na⁺, synthesis and structure, 272
 Na₂Fe(CO)₄ (Collman's reagent), 527
 NaCl
 radius ratio, 219
 structure, 215
 Nano "onions", fullerene, 266

طيف وترابط [Mo₂Cl₈]⁴⁺
 الامتصاصية المولارية
 ثنائية القطب الجزيئية
 خصائص الحركات الجزيئية
 نظرية المدارات الجزيئية
 المدارات الجزيئية
 تمت إضافة الحمض والقاعدة
 أيون الأزيد N₃⁻
 البناء الحزمي في المواد الصلبة
 BF₃
 الحسابات في الدراسات الميكانيكية الحركية
 CO
 CO₂
 CO₃²⁻
 Cr(CO)₆
 أيون السيانيد
 تطابق لطاقة التكوين
 FHF⁻
 هيكل، البورينات
 من مدارات *d*
 من مدارات *p*
 الجزيئات الثنائية الذرة متجانسة الذرة
 الترابط الهيدروجيني في FHF⁻
 شظايا أيزوبال
 Li₂
 LiF
 اصناف ثلاثية الذرة الخطية
 NH₃
 Ni(CO)₄
 NO₃⁻
 المعقدات الثمانية الأوجه
 طيف الإلكترون الضوئي لـ CO
 طيف الإلكترون الضوئي لـ O₂
 طيف الإلكترون الضوئي لـ N₂
 هيكل، البورينات
 SO₃
 الحالة الصلبة
 معقدات المسطح المربع
 معقدات رباعي الأوجه
 عملية إعادة الترتيب الجزيئي
 الأشكال الجزيئية والبناء الإلكتروني
 المصافي الجزيئية
 الاهتزاز الجزيئي، تحت الحمراء الفعالة وغير الفعالة
 دالة الموجة الجزيئية
 مولانا، م. ج.
 عملية موندا
 موند، ل.
 مونساتو، عملية تحضير حمض الخل
 مونتور بلونيت
 موري، ج. و
 موسلي، ه. ج.
m_s، عدد الكم المغزلي (الغزلي)
 مولر، ك. أ.
 ميليكان، ر. س.، الكهرومغناطيسية
 نظرية الحمض - القاعدة
 الروابط المتعددة
 في مركبات Be و B
 VSEPR
 انعكاسات متعددة
 التضاد
 متطلبات عوامل التحول الجيني
 ميوجلوبين، منحني الربط الأكسجيني
N
 عدد الكم الرئيس
n، أشباه الموصلات من نوع N
 معقدات N₂
 المدارات الجزيئية
 طيف الإلكترون الضوئي والمدارات الجزيئية
 التماثل
 بناء N₂²⁻
 N₂H₄
 تماثل N₂H₄
 N₂O، ناتج من المحولات الحفزية
 N₃⁻، مخطط المدارات الجزيئية
 تحضير وبناء Na⁺
 Na₂Fe(CO)₄ (عامل كولمان)
 NaCl
 نسبة نصف القطر
 البناء
 الصيغرات الثانوية، الفوليرين
 Nanotubes, structure, 266
 Natta, G., polymerization catalyst, 12
 Natural bond orbital method, 161
 Natural resonance theory, 161
 NCl₃, bond angle, 66
 Ne₂, molecular orbitals, 127, 129
 Neutron, 6
 Neutron, D. E., 636
 NF₃, bond angle, 66
 NH₃, 87, 88
 character table, 99
 molecular orbitals, 151—153
 symmetry, 87, 88, 99
 synthesis, 274
 VSEPR and structure, 60, 61, 66, 68
 NH₄⁺ molecular energy levels, 172
 Ni(II) complexes, 327
 NiAs crystal structure, 217
 Nickelocene, 489, 490
 Ni(CO)₄, 457
 molecular orbitals, 360, 361
 synthesis, 473
 Ni(cyclobutadiene)₂, symmetry, 90
 Nido borane definition, 574
 [Ni(H₂O)₆]²⁺, rates of substitution, 424
 Nitrate (NO₃⁻) structure and dipole moment, 68
 Nitrate reductase, 595, 612
 Nitric acid, properties, 276
 Nitric oxide, NO, 276
 biosynthesis, 616
 in biochemistry, 616, 618
 vasodilator, 616
 Nitric oxide synthase oxygenase, 616, 617
 Nitride clusters, 584
 Nitric acid, 612
 Nitrite reductase, 595, 612
 mechanism, 613—615
 structure, 615
 Nitrogen fixation, 611
 Nitrogen hydrides, 274, 275
 Nitrogen isotopes, 7
 Nitrogen oxides, 276
 and acid rain, 630
 and photochemical smog, 630
 and ozone depletion, 281
 reactions, 276
 Nitrogen, 272—274
 Nitrogen-oxygen compounds, 277
 Nitrogenase enzymes, 14, 274, 595, 611
 reactions, 612
 structure, 611
 Nitroglycerine, source of NO, 617
 Nitrous oxide, N₂O, 276
 NMR Spectra, of complexes, 507, 508
 NO (nitrosyl), as ligand, 476
 complexes, 476
 linear and bent bonding modes, 476
 NO₂, nitrogen dioxide, 276
 NO₃⁻ (nitrate ion), molecular orbitals, 156
 NO₂ and acid rain, 276
 Noble gases (Group 18), 17
 chemistry, 240, 292
 compounds and ions, 293
 electronegativity, 65
 properties, 292
 Nodes, 29, 30, 32—34
 angular, 32—34
 particle in a box, 32
 in *p* systems, 480
 planes, C₃H₂, 486
 spherical (radial), 32, 33
Nomenclature
 coordination compounds, 304, 305, 307, 308
 organometallic, 458, 459
 Nonaqueous solvents and acid-base strength, 201, 202
 Nonbonding orbitals, 118, 120
 FHF⁻, 143
 octahedral complexes, 346
 square planar complexes, 356
 Nonbonding pairs, 51
 Noncrossing rule, 133
 Nonhydrogenated oxygen atoms and acid strength, 196, 197
 Nonsuperimposability, 102
 Normalization, wave function, 22, 23
 Normalizing factor, N, 117
 Norton, J. R., 551
 Nova, 7
 NS (thionitrosyl), 477
 complexes, 476
 Nuclear charge and atomic

بناء الأنابيب النانوية
 نتاج، ج. حفاز البلمرة
 طريقة المدار الربط الطبيعي
 نظرية الطنين الطبيعي
 زاوية الرابطة في NCl₃
 المدارات الجزيئية
 النيوترون
 النيوترون، د. ي.
 زاوية الرابطة في NF₃
 NH₃
 جدول الرموز
 المدارات الجزيئية
 التماثل
 التحضير
 البناء
 VSEPR
 مستويات الطاقة الجزيئية في NH₄⁺
 معقدات Ni(II)
 بناء NiAs البلوري
 نيكولوسين
 Ni(CO)₄
 المدارات الجزيئية
 التحضير
 تماثل ثنائي بونتا داين الحلقى النيكل
 تعريف عشى بوران سرعة الاستبدال
 البناء والعزم القطبي للفلترات (NO₃)⁻
 ريكيتيز النيترات
 خصائص حمض النتريك
 أكسيد النتريك NO
 التحضير الحيوي
 في الكيمياء الحيوية
 موسع الأوعية الدموية
 أكسجيناز سينتاز أكسيد النتريك
 عقديد النتريد
 النترنة
 ريكيتيز النتريت
 الميكيفيكية
 البناء
 تثبيت النيتروجين
 هيدريدات النيتروجين
 نظائر النيتروجين
 أكاسيد النيتروجين
 المطر الحمضي
 النسخان الكيموي الضوئي
 نضوب الأوزون
 التفاعلات
 النيتروجين
 مركبات النيتروجين والأكسجين
 أنزيمات النيترو جينز
 التفاعلات
 البناء
 مصدر النيترو جوليوسين
 أكسيد النيتروز N₂O
 للمعقدات، NMR أطباق
 NO (نيتروسيل) كليماند
 معقدات
 الترابط الخطي والزواي
 أنماط
 NO₂ ثنائي (ثاني) أكسيد النيتروجين
 المدارات الجزيئية (أيون النترات)
 NO₂ والمطر الحمضي
 الغازات النبيلة (المجموعة 18)
 الكيمياء
 المركبات والأيونات
 الكهرومغناطيسية
 الخصائص
 لفظ
 الزاوية
 جسمية في صندوق
 في نظام *p*
 المستويات O₃ و C₃H₂
 كروي، (ظرفي)
 التسمية
 المركبات التناسقية
 العضو معدنية
 المذيبات غير المائية وقوة الحمض - القاعدة
 المدارات غير الرابطة
 FHF⁻
 معقدات ثنائي الأوجه
 معقدات المربع المستوي
 الأزواج غير الرابطة
 قاعدة عدم التقاطع
 ذرات الأكسجين غير المهدرجة
 وقوة الحمض
 التي لا تطبق
 التعمير، دالة الموجة
 عمل التعبير
 نورتن، ج. ر.
 NS (ثيونيتروسيل)
 المعقدات
 الشحنة النووية والمدد الذري
 number, 17
 Nuclear magnetic resonance, and acid-base reactions, 192
 Nuclear reactions, 6—8
 Nuclear stability, 7, 8
 Nuclear waste disposal, 629
 Nucleophilic discrimination factor, 437
 Nucleophilic displacement, 526, 527
 Nucleophilic reactivity constant, 437
 Nyholm, R. S., 343
 and VSEPR, 57
O
 O₂ (dioxygen), 128
 molecular orbitals, 127, 128
 paramagnetic, 128, 280
 photoelectron spectrum and molecular orbitals, 131
 O₂⁺ (dioxygen ion), 128
 O₂²⁻ (peroxide ion), 128
 O₂⁻ (superoxide ion), 128
 OA (oxidative addition), 521, 524, 525, 534, 537, 539
 square planar *d⁸* complexes, 524, 525
 Ochiai, E. I., 600
 bond angle, 66
 OCN⁻ (cyanate ion), VSEPR and structure, 54
 Octahedral complexes, 329
 molecular orbitals, 345—347
 octahedral geometry, 2
 VSEPR, 58, 61—63
 Octahedral holes in crystal lattice, 210
 Octahedron, tetragonal distortion, 330
 Octet rule, 52, 53, 55, 56
 Be and B compounds, 56
 OF₂, bond angle, 66
 Oil absorbent, 236
 ONOO⁻ (peroxynitrite), structure, 278
 Operator, Hamiltonian, 21
 Optical activity, 76, 102
 Optical isomers, 302, 310
 Optical rotatory dispersion (ORD) and chiral molecules, 319, 322, 323
 Orbital angular momentum, total, 382
 Orbital angular momentum quantum number (L), 384—387
 Orbital interactions in octahedral الأوجه complexes, 345
 Orbital mixing, 124, 125
 Orbital potential energies, 134, 135
 Orbital splitting (Δ_o) for aqueous ions, 349
 and electron spin, 346
 Orbitals, 21, 22, 24—30, 32, 33
 representations, 101
 shapes, 26—30, 32—34
 used in bonding, 76
 Orbits, electron, 21
 Order, of a group, 98, 100
 Ore deposits, 10
 Organometallic nomenclature, 458, 459
 Organometallic catalysts, 534
 Organometallic chemistry, 1, 454
 Organometallic compounds, 3, 454
¹³C NMR, 506, 508
 catalysts, 5, 12
 characterization, 509, 511
 defined, 299
¹³C NMR
¹H NMR, 508, 509
 IR spectra, 503, 504, 506
 main group parallels, 556
 reactions, 520
 Orgel, L. E., ligand field theory, 12, 304, 343
 Origin of the universe, 5
 Orthogonality of representations, 98, 100
 [Os₂Cl₈]²⁻ bonding, 570
 Os(C₂H₂)₂ (cyclpnd), symmetry, 89
 Osmium tetroxide adducts, 492
 Ostwald, W., ions in aqueous solution, 166
 Outer orbital complexes, 343
 Overlap of atomic orbitals, 117
 Oxidation states
 conditions for high and low, 445
 in organometallic compounds, 521, 524
 and reaction rates, 422
 Oxidation-reduction reactions, 245
 of coordination compounds, 440—442, 444, 445
 Frost diagram, 246
 الطنين النووي المغناطيسي وتفاعلات الحمض - القاعدة
 التفاعلات النووية
 الاستقرار النووي
 التخلص من الفضلات النووية
 معامل التمييز النيكلوي في
 الإحلال النيكلوي في
 ثابت التفاعلية النيكلوي في
 نيهولم، ر. س.
 VSEPR و
 O₂ (ثنائي الأكسجين)
 المدارات الجزيئية
 بارامغناطيسية
 طيف الإلكترون الضوئي والمدارات الجزيئية
 O₂⁺ (أيون ثنائي الأكسجينيل)
 O₂²⁻ (أيون البيروكسيد)
 O₂⁻ (أيون سوبراوكسيد)
 OA (الإضافة لأكسدة)
 معقدات المربع المستوي لـ *d⁸*
 أوتشاي، إي. إ.
 زاوية الرابطة في OCl₂
 VSEPR (أيون السيانات)
 والبناء
 المعقدات الثمانية الأوجه
 المدارات الجزيئية
 الشكل الثماني الأوجه
 VSEPR
 الفجوات الثمانية الأوجه في الشبكة البلورية
 ثماني الأوجه، تنمو القاعدة الرباعية
 قاعدة الثماني
 مركبات Be و B
 زاوية الرابطة في OF₂
 ماص للزيت
 بناء ONOO⁻ (بيروكسي نيتريت)
 معامل هاميلتوني
 النشاط الضوئي
 التشكل الضوئي
 التشتيت الدوراني الضوئي
 والجزيئات الكيرالية (ORD)
 الزخم الزاوي المداري
 عدد كم الزخم الزاوي المداري (L)
 التآثر المداري في المعقدات الثمانية الأوجه
 خلط المدارات
 طاقات الموضع في المدار
 انقسام المدار (Δ_o)
 الأيونات المثالية
 ومغزل الإلكترون
 المدارات
 تمثيل
 أشكال
 استخدامها في الترابط
 مدارات (مدارات) الإلكترون
 رتبة الزمرة
 ممكن الخام
 التسمية للمركبات العضو معدنية
 الحفازات العضو معدنية
 الكيمياء العضو معدنية
 المركبات العضو معدنية
¹³C
 الحفازات
 لتخصيص
 تعريف
¹³C NMR
¹H NMR
 IR أطباق
 تشابهات المجموعة الرئيسية
 التفاعلات
 أورجيل، ل. ي.، نظرية مجال الليجاند
 نشأة الكون
 تعادلت التمثيلات
 الترابط في [Os₂Cl₈]²⁻
 تماثل Os(C₂H₂)₂ (الكسبي)
 نواتج إضافة رباعي أكسيد الأوزيوم
 استوارد، و.، الأيونات في المحاليل المثالية
 معقدات المدارات الخارجية
 تداخل المدارات الذرية
 حالات الأكسدة
 الشروط لعملي والمنخفض
 في المركبات العضو معدنية
 وسرعات التفاعل
 تفاعلات الأكسدة والاختزال
 للمركبات التناسقية
 مخطط فروست

- half reactions, 245
 inner sphere mechanism, 440—442, 444, 445
 Latimer diagram, 245, 246
 outer sphere mechanism, 440—442, 444, 445
 Oxidative addition (OA), 521, 524, 525, 534, 537, 539
 square planar d^8 complexes, 524, 525
 Oxide minerals, 10
 Oxo process, 535, 537
 Oxonium ion, 167
 Oxyacids, strength of, 196
 Oxygen, 280
 isolation, 280
 isotopes, 7
 properties, 280
 storage agents, hemoglobin and myoglobin, 597—599
 Oxygen-bonded carbonyls (isocarbonyls), 474
 Oxyhemoglobin, electronic structure, 599
 Oyama, S. T., 551
 Ozone (O₃)
 as oxidizing agent, 281
 properties, 280, 281
 Ozone layer, 632—634
 chlorofluorocarbons, 632
 depletion by chlorine compounds and nitrogen oxides, 281, 632—634
 formation, 632
 hole, Antarctic, 632—634
 hole, Arctic, 634
 protective action, 281, 632
 Ozonide ion, 281
- P**
 P(C₆H₅)₃, symmetry, 89
p-dichlorobenzene, symmetry, 82
p-*n* junction, 226
p-*n* type semiconductor, 225
 P₄
 electronic equivalents, 557
 structure, 273
 P₄O₁₀, and phosphoric acid synthesis, 279
 Pairing energy
 for aqueous ions, 349
 electron, 36
 Paramagnetic compounds, 125
 magnetic susceptibility, 339
 Paramagnetism of O₂, 128, 280
 Particle in a box, 23—25
 probability densities, 25
 wave equation, 23—25
 Partington, J. R., 47
 Paschen series, hydrogen spectrum, 20
 Pauli exclusion principle, 35
 Pauling, L., 304, 343
 electronegativity, 64
 strength of oxyacids, 196, 197
 Pauson, P. L., 457
 PBr₃, bond angle, 66
 PCl₃, bond angle, 66
 symmetry, 89
 PCl₅, structure, 62
 Pd(II) complexes, 327
 Pearson, R. G., 187, 435, 450
 electronegativity, 64
 hard and soft acids and bases, 183, 187
 Pentagonal bipyramidal geometry, 331
 VSEPR, 58, 60
 Perchloric acid, 203
 Periodic properties of atoms, 43, 44, 46, 47
 Periodic table, 16, 17
 families, groups, periods, 17
 Permanganate (MnO₄⁻), acidity, 198
 Peroxidases, 595, 600
 Peroxide ion (O₂²⁻), 128, 281
 Peroxyacetyl nitrate and photochemical smog, 632
 peroxyoxynitrite (ONOO⁻), 278
 PF₃, bond angle, 66
 PF₅, symmetry, 87
 PH₃, VSEPR and structure, 66
 ϕ , angular function, 28
 Phosphine (PH₃)
 bond angle, 66
 properties, 275
 Phosphine dissociation, 522
 Phosphine ligands
 σ -acceptor ability, 506
 π -donor ability, 506
 phosphohydrazes, 595
 Phosphoric acid (H₃PO₄)
 synthesis, 279
- أنصاف التفاعل
 ميكانيكية داخل المحيط
 مخطط لاتيمر
 ميكانيكية خارج المحيط
 الإضافة المؤكسدة (OA)
 معقدات المربع المستوي لـ d^8
 خامات الأكسيد
 عملية أوكسو
 أيون الأوكسونيوم
 قوة الأحماض الأكسجينية
 الأكسجين
 العزل
 النظائر
 الخصائص
 عوامل التخزين، الهيموجلوبين والميوجلوبين
 الكربونيلات المرتبطة من الأكسجين (إيزوكربونيلات)
 البناء الإلكتروني للاوكسي هيموجلوبين
 أوياما، س. ت.
 الأوزون (O₃)
 كعامل مؤكسد
 الخصائص
 طبقة الأوزون
 كلورو فلورو كربونات
 نضوب طبقة الأوزون بمركبات الكلور والأكسجين النيتروجين
 التكوين
 ثقب القطب الجنوبي
 ثقب قطبي
 إجراء واق
 أيون الأوزونيد
 تماثل P(C₆H₅)₃
 تماثل *p*-ثنائي كلورو البنزين
 تماثل *p*-*n*
 أشباه الموصلات من نوع *p*-*n*
 P₄
 مكافئات إلكترونية
 البناء
 تحضير P₄O₁₀ وحمض الفسفوريك
 طاقة الزوج
 للأيونات المائية
 الاكترون
 المركبات البارا مغناطيسية
 القابلية المغناطيسية
 بارامغناطيسية O₂
 جسيمية في صندوق
 احتمالية الكثافة
 الدالة الموجية
 بارتيكتيون، ج. ر.
 سلسلة باشن، طيف الهيدروجين
 مبدأ باولي لاستثناء
 باولنغ، ل.
 الكهروسلبية
 قوة الأحماض الأكسجينية
 بوسون، ب. ل.
 زاوية الرابطة في PBr₃
 زاوية الرابطة في PCl₃ التماثل
 بناء PCl₅
 معقدات Pd(II)
 بيرون، ر. ج.
 الكهروسلبية
 الأحماض والقواعد القاسية واللينة
 شكل ثنائي الهرم الخماسي
 VSEPR
 حمض البيروكلوريك
 الخصائص الدورية للذرات
 الجدول الدوري
 العائلات والمجموعات والذرات
 البيرومجناتات (MnO₄⁻)
 الجسيمية
 بيروكسيدات
 أيون البيروكسيد (O₂²⁻)
 نترات البيروكسي وأسيتيل والنديان
 الكيميائي الضوئي
 بيروكسي نيتريت (ONOO⁻)
 زاوية الرابطة في PF₃
 تماثل PF₅
 VSEPR PH₃ والبناء
 ϕ ، الدالة الزاوية
 فوسفين (PH₃)
 زاوية الرابطة
 الخصائص
 تفكك الفوسفين
 ليجندات الفوسفين
 قابلية استقبال π
 منح
 فوسفي هيدراز
 تحضير حمض الفوسفوريك
- Phosphorus, 272, 273
 Phosphotransferases, 595
 Photochemical smog, 627
 formaldehyde, 631
 hydroxyl radical, 630
 nitrogen oxides, 630
 ozone, 631
 Photoelectron spectra
 and molecular orbitals of N₂, 131
 and molecular orbitals of CO, 136
 and molecular orbitals of O₂, 131
 Photons, 6
 Photosynthesis, 600
 Photovoltaic effect, 226, 227
 Phthalocyanine synthesis, 448
 π acceptor ligands, 364, 365, 368
 angular overlap, 364, 365
 back-bonding, 354, 355, 367, 368
 of CO, 463, 467—470
 π -allyl complexes, 483, 484
 π -allyl radical, as ligand, 479
 π -bonded aromatic rings, 3, π bonding
 and Δ_{σ} , 355
 and LFSE, 355
 octahedral complexes, 352—355
 in carbene complexes, 499
 orbitals, square planar complexes, 357
 orbital overlap in octahedral الأوجه
 complexes, 354
 angular overlap, 366
 π -ethylene complexes, 482—484
 π interactions, between CO and a metal, 468
 π orbitals from *d* orbitals, 120
 π orbitals from *p* orbitals, 119, 120
 and group theory, 134
 Planar trigonal geometry, VSEPR, 58, 60, 62, 63
 Planck's constant, 18
 Plane-polarized light, 103
 Planets, formation, 8
 Plastocyanin, 595
 POF₃, 55
 Point groups, 82—92
 assignment, 82—92
 diagram, 83
 examples, 82—92
 Polar bonds, 67, 134, 138
 Polarizability, and acid-base properties, 183
 Polonium, 280
 Polyatomic halide ions, 288
 Polyiodide ions, 288
 Polymerization
 of ethylene, 12
 metallocyclobutane intermediate, 547, 549
 of norbornene using carbene catalyst, 547
 Polymers, C₆₀, 266
 Poole, C. P., Jr., 237
 Porphine, 596, 597
 Porphyrins, 597
 iron, 597—600
 similar ring compounds, 600, 603, 604
 Portland cement, 255
 Positron, 6, 7
 Potential energy, in quantum mechanics, 21, 22
 Powell, H. M., VSEPR, 57
 Primitive cubic crystal structure, 209
 Principal axis, 78, 86
 Principal quantum number (*n*), 18, 26, 27, 29
 Probability, 21
 densities, particle in a box, 25
 Proper rotation axis (C_n), 77
 Properties and representations of groups, 92
 Properties of metals, 213
 Properties of solvents, 169
 Proteins
 α -helix, 71, 72
 metal-containing, 595
 pleated sheet, 71, 72
 Protic solvents, 169
 Proton, 5, 6
 Proton affinity, 194, 200
 Protonated species, formation of, 192
 Prussian blue (KFe[Fe(CN)₆])
 299, 379
 Pseudohalogen, 290
 Pseudorotation, 434
 Ψ , wave function, 21, 22, 116
 properties, 22, 23
 Pt(II) complexes, 327
- الفوسفور
 الفوسفورا نسميراز
 النديان الكيميائي الضوئي
 فورمالدهيد
 جذر الهيدروكسيل
 أكاسيد النيتروجين
 الأوزون
 أطيف الضوء الإلكتروني
 المدارات الجزيئية لـ N₂
 المدارات الجزيئية لـ CO
 المدارات الجزيئية لـ O₂
 الفوتونات
 البناء الضوئي
 التأثير الفولتي الضوئي
 تحضير الفثالوسين
 الليجندات مستقبلة π
 التداخل الزاوي
 الترابط الراجع لـ CO
 معقدات - π أليل، كلجند
 جذر - π أليل، كلجند
 الحلقات الأروماتية ذات π رابط
 π ترابط
 Δ_{σ} و
 LFSE و
 معقدات ثنائي الأوجه
 معقدات الكربين
 المدارات، معقدات المربع المستوي
 تداخل المدارات في معقدات ثمانية الأوجه
 الليجندات مانحة π
 التداخل الزاوي
 معقدات π -إيثيلين
 تآثرات π بين CO وفلز
 مدارات *d* من مدارات *d*
 مدارات *p* من مدارات *p*
 ونظرية الزمرة
 بتس، ج. ن، الأين
 شكل المثلث المستوي
 ثابت بلانك
 مستوى الضوء المستقطب
 تكون الكواكب
 بلاستوسيانين
 POF₃
 الزمر النقطية
 تعيين
 مخطط
 أمثلة
 الروابط القطبية
 الاستقطاب، وخصائص
 الحمض - القاعدة
 البولونيوم
 أيونات الهاليدات متعددة الذرات
 أيون متعدد اليوديد
 اليلمرة
 الإيثيلين
 بيوتان حلقي متفلز
 وسيط
 للذور بورين باستخدام حفاز الكربين
 بوليمرات C₆₀
 بول، س. ب، الأين
 بورفين
 الحديد
 مركبات حلقة متشابهة
 أسمنت بورتلاند
 بوزيترون
 طاقة الوضع في ميكانيكا الكم
 VSEPR، ه. م.
 بناء بلورة مكعبة بدائية
 المحور الرئيس
 عدد الكم الرئيس (*n*)
 الاحتمالية
 الكثافات، جسيمية في صندوق
 محور الدوران الاعتيادي (C_n)
 خصائص الزمر وتمثلياتها
 خصائص الفلزات
 خصائص الشذيات
 البروتينات
 - β حلزوني
 المحتوية على فلز
 صفحة مطوية
 مذيبات بروتينية
 بروتون
 الألفة البروتونية
 تكوين الأنصاف المبرنتة
 أزرق بروسى (KFe[Fe(CN)₆])
 أشباه الهالوجينات
 شبه دوران
 Ψ ، الدالة الموجية
 خصائص
 معقدات Pt(II)
- [Pt(Br)(Cl)(I)(NH₃)(NO₂)(py)]
 isomers, 313
 [PtCl₄]²⁻ [PtCl₄]²⁻
 spectrum and ligand field splitting, 360
 symmetry, 90
 [Pt(CN)₄]²⁻ ion
 bonding, 358
 spectra and ligand field splitting, 360
 Pyridine, as solvent, 203
 Pyridines, basicity of substituted, 199
 Pyrocathechase, 595
 Pyrophyllite, 235
 Pyruvate phosphokinase, 595
- Q**
 Quadruple bonds between metal atoms, 1, 568—572
 Qualitative analysis, 12, 185
 Aعداد الكم
 الزخم الزاوي (*I*), 26—28
 and atomic wave functions, 25—29, 32—34
 magnetic (*m_l*), 26—28
 microstates, 382—385, 387
 multielectron atoms, 382—385, 387
 particle in a box, 24, 25
 principal (*n*), 18, 24, 26—28
 properties, 26
 spin (*m_s*), 26—28
 total angular momentum (*J*), 384—387
 total orbital angular momentum
 (*L*), 340, 384—387
 total spin angular momentum
 (*S*), 340, 384—387
 Quantum theory of the atom, 18
 Quartz structure, 233
- R**
 Radial function, R, 27—29
 Radial nodes, 32
 Radial probability functions, 29, 32
 Radial wave function, 28—30, 32
 Radioactive waste, 629
 Radioactivity, 8, 11
 Radius
 covalent, 44, 45
 crystal, 44—47
 ionic, 44—47, 668—671
 Radius ratio, 215, 218, 219
 and coordination number, 219
 Radon, 291, 292
 Rate constants
 for leaving groups, 437
 for reactions of
 [Co(en)₃(H₂O)X]ⁿ⁺, 432
 for [Ru(II)(EDTA)(H₂O)]²⁻
 substitution, 426
 for [Ru(II)(EDTA)(H₂O)]²⁻
 substitution, 426
 لاستبدال [Ru(II)(EDTA)(H₂O)]²⁻
 لاستبدال [Ru(II)(EDTA)(H₂O)]²⁻
 نسبة He/H في الكون
 RE (Reductive elimination), 521, 524, 525, 534, 539
 [Re₂Cl₈]²⁻
 bonding, 569
 δ bond, 569
 spectrum and bonding, 570
 Redox potentials, 245
 changed by coordination, 595
 chlorine, 288
 hydrogen, 245
 nitrogen, 278
 oxygen, 246
 Reduced mass, μ , 18, 469
 Reducible representations, 96, 97, 104—107
 characters of, 96, 97
 hybrid orbitals, 159, 160
 reducing to irreducible representations, 105—107
 Reductive carbonylation, 474
 Reductive elimination (RE), 521, 524, 525, 534, 539
 Reflection operation (σ), 78, 79, 81—84, 87, 88, 90—95
 dihedral, 79, 87, 88, 101
 horizontal, 79, 87, 88, 101
 vertical, 79, 87, 88, 101
 Replacement, ligand, 521
 Representations, 96
 irreducible, 96—97
 notation, 101, 102
 of octahedral ligand orbitals, 345, 346, 353
 of point groups, 94—97
 reducing, 96, 97
 reducing, 105, 106
 rotational, 105, 106
 of square planar complexes, 357
 of tetrahedral complexes, 360
- تمشكلات [Pt(Br)(Cl)(I)(NH₃)(NO₂)(py)]
 الطيف وانقسام مجال الليجند
 التماثل
 أيون [Pt(CN)₄]²⁻ الترابط
 الأطياف وانقسام مجال الليجند
 البيريدن مذيبا
 قاعدية البيريدينات المستبدلة
 بايروكاتكاز
 بايروفليت
 بايروفات فوسفوكيناز
 روابط رباعية بين ذرات الفلز
 التحليل الكيفي
 أعداد الكم
 الزخم الزاوي (*I*)
 والدالات الموجية الذرية
 المغناطيسية (*m_l*)
 الحالات الميكروية
 الذرات متعددة الإلكترون
 جسيمية في صندوق
 الرئيس (*n*)
 الخصائص
 المغزل (*m_s*)
 الزخم الزاوي الكلي (*J*)
 الزخم الزاوي المداري (*L*)
 الزخم الزاوي المغزلي الكلي (*S*)
 نظرية الكم للذرة
 بناء الكواكب
 R الدالة القطرية
 العقد القطرية
 دالات الاحتمالية القطرية
 الدالة الموجية القطرية
 الفصالات المشعة
 النشاط الإشعاعي
 نصف القطر
 التساهمي
 البلوري
 الأيوني
 النسب نصف القطرية
 والأرقام (أعداد) التناسقية
 الرادون
 ثوابت السرعة
 للمجموعات المغادرة
 لتفاعلات
 لاستبدال [Co(en)₃(H₂O)X]ⁿ⁺
 [Ru(II)(EDTA)(H₂O)]²⁻
 لاستبدال [Ru(II)(EDTA)(H₂O)]²⁻
 نسبة He/H في الكون
 RE (الحذف الاختزالي)
 [Re₂Cl₈]²⁻
 الترابط
 رابطة δ
 الطيف والربط
 جهود الاختزال والتأكسد
 التغيير بالتناسق
 الكلور
 الهيدروجين
 النيتروجين
 الأكسجين
 الكتلة المختزلة
 تمثيلات المختزلة
 الرموز
 المدارات المهيمنة
 اختزال المثليات المختزلة
 الاختزال الكروبوليني
 الحذف الاختزالي (RE)
 عملية الانعكاس (σ)
 ثنائي الوجه
 الفج
 عمودي
 استبدال الليجند
 تمثيلات
 غير المختزلة
 ترميز
 مدارات الليجند ثمانية الأوجه
 الزمر النقطية
 قابل للاختزال
 مختزل
 دوراني
 معقدات المربع المستوي
 معقدات رباعي الأوجه

totally symmetric, 98
 translational, 105, 106
 vibrational, 105, 106, 108—110
 Resonance, 52
 CO₃²⁻, 52
 thiocyanate, 54
 Reversibility, principle of microscopic 530
 RhCl(PPh₃)₃, Wilkinson's catalyst, 542
 Rich, R. L., 41, 42
 RnF₂, 295
 Rochow, E. G., electronegativity, 64
 Rotation axes, 77, 78, 81, 83, 86, 87
 Rotation operation (C_n), 77
 Rotation, effect on coordinates of a point, 100
 Rotation/reflection axis (improper axis, S_n), 79, 81
 Rotational representations, 108
 Rotational symmetry (R_j), 101, 104, 106
 Rowland, F. S., 633
 Ruby, color, 379
 Ru₃(CO)₉(μ₃-η², η², η²-C₆₀), 495
 [Ru(II)(EDTA)(H₂O)]²⁺, rates of substitution reactions, 426
 [Ru(III)(EDTA)(H₂O)]⁺, rates of substitution reactions, 426
 [Ru(NH₂CH₂CH₂NH₂)₃]²⁺ symmetry, 90
 Russell-Saunders coupling, 382
 Rutherford, E., nuclear atom, 17
 Rutile (TiO₂) crystal structure, 217
 Rydberg constant, 18
S
 S, quantum number, 340
 S_n axes, 83, 88
 SALC, symmetry/adapted linear combinations, 140
 Sanderson, R. T., electronegativity, 64
 Sandwich compounds, 4, 454, 455, 485
 examples, 455
 multiple/decker, 4
 Sasol plants in South Africa, 550
 SbBr₃, bond angle, 66
 SbCl₃, bond angle, 66
 SbF₃, bond angle, 66
 SbF₄⁻, 62
 SbF₅ as acid, 168
 SbH₃, VSEPR and structure, 66
 Se₂N@C 80, 496
 Schrieffer, J. R., 229
 Schrock metathesis catalysts, 545
 Schrock-type carbene complexes, 498
 Schrödinger equation, three-dimensional, 25
 Schrödinger, E., wave equation, 21—24, 26—29, 32—36, 38, 40, 41, 43
 Schrödinger, E., quantum mechanics, 11
 Schwederski, B., 635
 SC₂, bond angle, 66
 SCN⁻ (thiocyanate) VSEPR and structure, 54
 Seesaw geometry, VSEPR, 61
 SeF₃⁺, 62
 Selection rules, spectra, 390
 Selenium, 279, 280, 285
 Selenocarbonyl (CSe), 475
 Self-interstitials, 232
 Semiconductors
 conductance, 224
 defined, 224
 doped, 224
 energy bands, temperature dependence, 225
 Fermi level, 225—227
 intrinsic, 224
 n-type, 225
 p-type, 225
 temperature dependence of conductance, 224
 Semimetals, 242
 SeOCl₂, 62
 Seven-coordinate molecules, 58
 SF₂, bond angle, 66
 SF₄, VSEPR and structure, 60, 61
 SF₆, symmetry, 90
 SF₅⁺, 62
 SF₆ structure, 53, 58
 symmetry, 85, 86
 and natural orbital bonding, 161
 Shannon, R. D., 46
 Shape memory metals, 214
 Shielding, 38, 40, 41, 43
 Shielding constant S, 38, 40, 41
 Siderochromes, 605
 Siderophiles, 10

Sidgwick, N. V., and VSEPR, 57
 σ donor basicity, 367
 σ donor interactions, angular overlap, 362
 σ donor ligands, octahedral complexes, 362—364, 366
 σ donor orbitals, 463
 σ interactions, between CO and a metal, 468
 σ orbitals, 117, 118, 120, 122, 134
 from d orbitals, 120
 from p orbitals, 120
 square planar complexes, 356
 σ_d, mirror plane, 101
 σ_h, perpendicular mirror plane, 101
 σ_v, mirror plane, 101
 Silanes, comparison with carbon compounds, 271
 Silanes, structure, 271
 Silica gel, 269
 Silica, SiO₂, structure, 232, 233
 Silicates-silicates
 minerals, 10
 structures, 232—237, 269, 270
 Silicon carbide (SiC) structure, 271
 Silicon compounds, 269
 Silicon dioxide (SiO₂), 232, 233
 Silicon, isolation, 262
 Silver chloride solubility, thermodynamics, 222
 Silver halide solubility and acid-base properties, 179
 Sixteen-electron complexes, square planar, 465—467
 Skeletal bonding orbitals, 572
 Slater's rules, shielding, 38, 40
 Slow reactions (inert complexes), electronic structures, 415
 Smart, L., 237
 S_n, rotation/reflection operation, 80
 S_N1 lim mechanism, 416
 S_N1 CB mechanism, 426, 427
 S_N2 lim mechanism, 416
 Snowflake, symmetry, 77, 78
 SO₃SO₃
 dipole moment, 68
 electron dot structure, 52, 56
 hybrid orbitals, sp², 158
 molecular orbitals, 156
 SO₃F⁻, 55
 SOCl₂, structure, 62
 Sodium chloride structure, 214, 215
 Sodium hydroxide, 203
 SOF₄, 55
 Soft acids and bases, 180—186
 Softness of acid or base, 188
 Solid-state laser, 227, 22
 Solubility and HSAB, 183, 185, 222
 and ion size, 222
 of metal hydroxides, 198, 199
 Solubility product constants, 198
 Solvation and acid-base strength, 200, 201
 Solvent isomers, 309
 Solvent system, acid-base definition, 166, 168
 Somorjai, G. A., 551
 sp² hybrids in water, 158
 Spectra of I₂ with different bases, 180
 Spectral analysis of organometallic complexes, 503
 Spectrochemical series, 367, 368
 Spherical coordinates, 2
 Spherical nodes, 32, 33
 Spin-electron, 27
 Spin-allowed transitions, 390
 Spin angular momentum quantum number, S, 384—387
 Spin angular momentum, total, 382
 Spin magnetic moment, 340
 Spin-orbit coupling, 387
 Spin quantum number, m_s, 26, 27
 Spin states and ligand field strength, 348
 Splitting of free ion terms in octahedral symmetry, 392
 F, octahedral symmetry, 403
 Jahn-Teller distortion, 400
 Square antiprismatic geometry, 332, 333
 VSEPR, 58—60
 Square planar complexes, 3, 327, 328
 d⁸ complexes, OA reactions, 524, 525
 electron counting, 465, 466
 electronic structure, 342
 isomers, 310
 molecular orbitals, 356—360, 466
 Pd(II) and Pt(II) complexes, 327
 π bonding, 357, 360
 σ bonding, 360
 sixteen-electron, 465, 466

سيدجويك، ن.ف.، و VSEPR، 57
 قابلية منح σ، 367
 تفرات منح σ، التداخل الزاوي
 اليجندات مانحة σ، معقدات ثنائي الأوجه
 المدارات مانحة σ، بين CO والفلز
 مدارات d من مدارات p من مدارات p
 معقدات المربع المستوي σ_d، مستوى المرأة σ_h، مستوى المرأة σ_v، مستوى المرأة σ_v، معقدات الكربون
 السيلانات، مقارنة مع مركبات الكربون
 بناء السيلانات
 سيليكاجل (هلام السليكا)
 بناء، SiO₂، السليكا
 الخامات
 البنائات
 بناء كبريتيد السليكون (SiC)
 مركبات السليكون
 ثاني أكسيد السليكون
 السليكون، عزل
 ذاتية كلوريد الفضة، الديناميكا الحرارية
 ذاتية هاليد الفضة
 الخصائص الحمضية والقاعدية
 معقدات الستة عشر إلكترون
 المربع المستوي
 مدارات الترابط الهيكلي
 قواعد سلاتر، الحجب
 التفاعلات البيطية (المعقدات الحافظة)
 البنائات الإلكترونية
 ل، سمارت
 S_n، عملية الانعكاس الدوراني
 S_N1 lim ميكانيكية
 S_N1 CB ميكانيكية
 S_N2 lim ميكانيكية
 تماثل الرقائق الثلجية
 العزم القطبي
 البناء الإلكتروني القطبي
 المدارات المهجنة sp²
 المدارات الجزئية
 SO₃F⁻
 بناء SOCl₂
 بناء كلوريد الصوديوم
 هيدروكسيد الصوديوم
 SOF₄
 الأحماض والقواعد اللينة
 لينة الأحماض والقواعد
 أيزر الحالة الصلبة
 الذاتية
 HSAB و
 حجم الأيون
 هيدروكسيدات الفلز
 ثابت حاصل الذاتية
 الإذابة وقوة الحمض - القاعدة
 مثشكلات المذيب
 نظام المذيب، تعريف الحمض - القاعدة
 سومورجاي، ج. أ.
 مهجئات sp² في الماء
 أطيفاء وبقاؤد مختلفة
 التحليل الطيفي للمعقدات العضو معدنية
 التسلسل الطيفية
 الأبعاد الكروية
 الخد الكروية
 مغزل الإلكترون
 الانتقالات مسموحة المغزل
 عدد كم الزخم الزاوي المغزلي S
 الزخم الزاوي المغزلي (المغزلي) التكلي
 العزم المغناطيسي المغزلي (المغزلي)
 تقارن مدار - مغزل
 عدد الكم المغزلي m_s
 حالات المغزل وقوة مجال اليجند
 تقسام حدود الأيون الحر
 في التماثل الثماني الأوجه
 F، تماثل ثماني الأوجه
 تشوه جان - تيار
 شكل معكوس المنشور الرباعي
 VSEPR
 معقدات المربع المستوي
 تفاعلات، OA
 عد الإلكترون
 البناء الإلكتروني
 المشثكلات
 المدارات الجزئية
 معقدات Pd(II) و Pt(II)
 ترابيط π
 ترابيط σ
 الستة عشر إلكترون

معقدات الهرم الرباعي
 ثوابت الاستقرار للمعقدات
 منحى استقرار curve, 7, 8
 Stannane, structure, 271
 State, defined, 385
 Steam reforming, 550
 Stereochemistry of reactions, 428—435
 of acid aqution, 429—431
 of base substitution, 429—431
 Stereoisomerism, 310
 Steric effects, 199, 200
 Steric number (SN), 57
 Stibine (SbH₃) bond angle, 66
 Stibines (SbR₃), 276
 Stone, F. G. A., 551
 Strong and weak acids and solvent, 202
 Strong field limit, 391
 Strong ligand field, 347
 Strong field ligands, 346
 Structural isomers, 310
 Subatomic particles, 17
 Sublimation, 138
 Born-Haber cycle, 220
 Substituted pyridines, 199
 Substitution, ligand, 521, 522
 Substitution mechanisms, classification, 415
 Substitution reactions, 424
 effect of cis' ligands on rates, 425
 effect of entering group on rates, 425
 in trans complexes, 430, 431
 of cis complexes, 432, 433
 of square planar complexes, 434, 435
 of [Co(NH₃)₄(H₂O)]³⁺, 424
 on [Co(en)₂(H₂O)]ⁿ⁺, rates, 432
 Substitutions in crystals, 232
 Sulfide minerals, 10
 Sulfite oxides, 595
 Sulfur
 الكبريت
 allotropes, 282
 environmental, 629
 properties, 279
 sources, 279
 Sulfur dioxide, from coal burning, 630
 Sulfur oxides, 284, 285
 and acid rain, 630
 from smelting, 630
 reactions, 283
 Sulfur trioxide
 dipole moment, 68
 geometry, 58
 Sulfuric acid, 203
 dissociation, 168, 169, 197, 201
 properties, 285
 synthesis, 283
 Supercarids, 203
 Superconductivity, 228—230
 BCS theory, 229
 high temperature, 230
 low temperature, 228
 Type I, 228
 Type II, 229, 230
 Superoxide ion (O₂⁻), 128, 281, 609
 Superoxide dismutase, 595, 608—611
 reactions, 610
 structure, active site, 609
 Symmetric stretch of CO, 504
 Symmetry
 applications, 102, 104, 106—110
 in architecture, 77
 in art, 77
 elements, 76
 elements and operations, table of, 81
 of molecular motions of water, 106
 in nature
 operations
 operations and characters for ammonia, 92
 operations and characters for cis-ML₂(CO)₂, 108, 109
 operations and characters for water, 95-97
 operations, matrix representation, 94
 Symmetry labels for configurations 399
 Symmetry-adapted linear combinations (SALCs), 140
 Synthesis gas (syn gas), 550
T
 [TaF₈]³⁻, VSEPR and structure, 53, 58
 Talc, 235
 Tanabe-Sugano diagrams, 390, 393—395, 401

تمية الحمض
 استبدال القاعدة
 التشكل الفراغي
 التأثيرات الحجمية
 الزخم الحجمي (SN)
 زاوية الرابطة في السبوين (SbH₃)
 السبوينات (SbR₃)
 ستون، ف.ج.أ.
 الأحماض القوية والضعيفة والمذيبات
 حد المجال القوي
 مجال اليجند القوي
 ليندات المجال القوي
 المشثكلات البنائية
 الخصائص تحت الذرية
 التسامي
 حلقة بورن - هابر
 استبدال البيريدين
 استبدال، اليجند
 ميكانيكا الاستبدال، التصنيف
 تفاعلات الاستبدال
 تأثير ليجندات سيس في السرعات
 تأثير المجموعة الداخلة في السرعات
 في معقدات ترانس
 معقدات سيس
 لمعقدات المربع المستوي
 [Co(NH₃)₄(H₂O)]³⁺
 [Co(en)₂(H₂O)]ⁿ⁺
 السرعات
 الاستبدال في البلورات
 خامات الكبريتيد
 أكسيداز الكبريت
 المتأصلات
 البيئي
 الخصائص
 المصدر
 ثاني أكسيد الكبريت، من حرق الفحم
 أكسيد الكبريت
 المعطر الحمضي
 الاستخلاص بالبخار
 التفاعلات
 ثالث أكسيد الكبريت
 العزم القطبي
 الشكل الهندسي
 حمض الكبريتيك
 التفكك
 الخصائص
 لتحضير
 الأحماض السوبر
 التوصيل الفائق
 BCS نظرية
 درجة حرارة عالية
 درجة حرارة منخفضة
 نوع I
 نوع II
 أيون السوبر أكسيد (O₂⁻)
 ديمسويتاز السوبر أكسيد
 التفاعلات
 البناء، الموقع الفاعل
 المعط المتماثل CO
 التماثل
 التطبيقات
 في الأثار
 في الفن
 العناصر
 جدول العناصر والعمليات
 الحركات الجزئية
 للماء
 في الطبيعة
 العمليات
 العمليات والرموز للأمويا
 العمليات والرموز لـ cis-ML₂(CO)₂
 العمليات والرموز للماء
 العمليات وتمثيل المصفوفات
 رسم التماثل لأشكال
 المجموع التمثالية الخطية (SALCs)
 الغاز المحضر (syn gas)
 VSEPR [TaF₈]³⁻
 التلك
 مخططات تالبي- ساجانو

- high spin and low spin, 395
strong field and weak field, 395
Tellurium, 279, 280
Temperature, critical, magnetic, 228
Temperature dependence of equilibrium constants, 192
Temperature dependence of resistivity in semiconductors, metals, 228
Tempering of metals, 214
Template reactions, 448
Schiff base, 449
Term, defined, 385
Tetraethyllead (Pb(C₂H₅)₄), 262, 627
antiknock compound, 627
1,3,5,7-Tetrafluorocyclooctatetraene, symmetry, 87, 88
Tetragonal distortions of the octahedron, 330
Tetrahedral complexes, 3, 327
absorption spectra, 390
and electronic structure, 342
molecular orbitals, 360, 361
 π bonding, 360, 361
 σ bonding, 360
Tetrahedral geometry, VSEPR, 60, 62-65
Tetrahedral holes in crystal lattice, 210, 213
Tetramminecopper(II), 299
Thallium, 260
Thermodynamic measurements of acid-base interaction, 193
Thermodynamics of complex formation, 337, 338
of crystal formation, 220
 θ , angular function, 28
Thiocarbonyl (CS), 475
Thiocyanate, SCN⁻, structure, 54
Thionitrosyl (NS), 477
Thixotropic clays, 236
Thomson, J. J., e/m ratio of electron, 17
Three-center two-electron bond in B₂H₆, 256—258
in FHF⁻, 143
Ti(H₂O)₆³⁺, absorption spectrum, 400
Tin allotropes, 266
Titration, 202
Tobacco mosaic virus, symmetry, 77, 78
Tolman, C. A., 523
Total pairing energy B, 349
Totally symmetric representation, 100
trans effect, 437—440
 σ bonding effects, 439
 π bonding effects, 440
trans influence, 439
trans-[CoX₂(trien)]⁺, chiral structures, 318
Transferrin, 595, 604
Transformation matrix, 95, 96, 99
Transition metals, 17
Transitions, electronic, H-atom, 19, 21
Translational representations, 107
Translational symmetry, 101
Tricapped trigonal prismatic geometry, 333
Tricarbide ion, structure, 268
Trifluoromethanesulfonic acid (triflic acid), 203
Trigonal antiprismatic geometry, 330
Trigonal bipyramidal complexes, 328
Trigonal bipyramidal geometry, VSEPR, 58, 60—63
Trigonal prismatic geometry, 330, 331
Triiodide ion, I₃⁻, structure and shape, 62
Tritium production, 247
uses, 247
Tryptophan dioxygenase, 595
Twist mechanisms for isomerization, 434
Tyrosinase, 595
- U**
Ultraviolet spectra and acid-base reactions, 192
Ungerade, orbital symmetry, 124
Unimolecular mechanism, 522
Unit cell, 207, 209, 210, 212—214
Uranyl (UO₂²⁺), acidity, 198
Usanovich, acid-base definition, 166
- V**
V(CO)₆, 17-electron, 472
V(IV) compounds, anticancer agents, 623
Valence band in solids, 223
Valence bond theory, 342, 344
coordination compounds, 304
- المغزلان؛ العالي والمنخفض المجالان؛ القوي والضعيف التيلوريوم درجة الحرارة، الحرجة، المخاطية تبعية درجة الحرارة لثوابت الاتزان تبعية درجة الحرارة في المقاومة في أشباه الموصلات والقرنات تطويع القرنات تفاعلات القالب قاعدة شيف الحد، تعريف رباعي إيثيل الرصاص (Pb(C₂H₅)₄) مركب مضاد الفرمة تماثل 3,1-, 7,5 رباعي فلوروثاني تربيان الحلقي تشوه رباعي الزوايا لثماني الأوجه معقدات رباعي الأوجه أطراف الامتصاص البنية الإلكترونية المدارات الجزيئية المدارات الجزيئية π -تربيط σ -تربيط شكل رباعي الأوجه VSEPR الفجوات رباعية الأوجه في الشبكة البلورية رباعي أمين النحاس (II) التلويوم القيسمة الديناميكا الحرارية لتأثير حمض الفاعلة - الديناميكا الحرارية تكون المعقد تكون البلورة θ ، الدالة الزاوية ثيوكربونيل (CS) ثنائيات سيانيد (SCN⁻) ثيونيتروسيل (NS) الأطيان المتغيرة الاضوئية تومسون، ج. ج.، e/m نسبة الإلكترون الرباطة الثنائية الإلكترون الثلاثة المركز في B₂H₆ في FHF⁻ طيف الامتصاص لـ [Ti(H₂O)₆]³⁺ متاصلات القصدير المعفورة تماثل فيروس التبع الفسيفسائي تولمان، س. أ. طاقة التزاوج الكلية تمثيل التمثال الكلي تأثير ترانس (التقابل) تأثيرات تربيط σ تأثيرات تربيط π أثر ترانس *t* البناء الكفالي لـ [CoX₂(trien)]⁺ ترانسفيرين مصفوفة تجولية الفلزات الانتقالية الانتقالات، الإلكترونية، ثرة H التمثيلات الامتصاصية التمثال الامتصاصي شكل المنشور الثلاثي الخطاء بناء أيون ثلاثي الكربيد حمض ثلاثي فلوروميثان سلفونيك (حمض التريليفك) شكل منشور ي مثلثي معكوس معقدات ثنائي الهرم الثلاثي شكل ثنائي الهرم الثلاثي شكل المنشور الثلاثي بناء أيون ثلاثي اليوديد - I₃⁻ ومثله التريتيوم الإنتاج الاستخدامات دايابوكسيجيناز تريتيوفان ميكاتوكيات اللي للتشكل تيروسيناز
- Valence electrons, 52
Valence orbital potential energies, 134, 135
Valence shell electron pair repulsion theory (VSEPR), see also VSEPR, 57, 58, 60—63
Valentine, J. S., 635
Van Vleck, J. H., 304, 344
Vanadyl ion (VO₂⁺), acidity, 198
Vaska's complex, 466
Verkade, J. G., 161
[V(H₂O)₆]³⁺, absorption spectrum, 394
Vibrational modes, 108
IR-active, 107, 109
of water, 105, 106
representations, 107, 109
Vibrational spectra, 76, 103, 104, 106, 108—110
Vibronic coupling, 390
Visible spectra and acid-base reactions, 192
Vitamin B12 coenzyme, 13, 458, 459, 602—604
Volatron, F., 162
VS and band structure, 231
VSEPR, 159
5-coordinate molecules, 58
7-coordinate molecules, 58
and multiple bonds, 62, 63
distorted T geometry, 61
square antiprism, 59
- W**
Wacker (Smidt) process, 541
Wade, K., 575
Wade's rules boranes, 575
metallaboranes, 579—582
metallacarboranes, 579—582
Wang, J. H., 598
Water الماء درجة الغليان boiling point, 69
bond angle, 66
dipole moment, 68
electron repulsion in, 60
electron-dot structure, 52
hybrid orbitals, 158
hydrogen bonding, 69, 71
symmetry, 103, 104, 106, 148
symmetry of molecular motions, 103, 104, 106
عمليات التمثال عمليات الامتزاز الحركة الاهتزازية VSEPR سرعة تبادل الماء نصف القطر الأيوني LFSE و حجة التاكسد تفاعل الغاز والماء تفاعل ازاحة الماء والغاز التحفيز المتجانس المعادلة الموجية ثرة الهيدروجين جسيمية في صندوق الدالة الموجية ψ الخصائص الحقيقي والمعقد ويلاند، ب. ب. مجال الليجاند الضعيف الليجندات ذات المجال الضعيف ويلز، ا. ف. ويرنر، أ نظرية التناقص ويلكنسون، ف ويلكنسون، ج حفار ويلكنسون (RhCl(PPh₃)₃) تقنية الفلزات وولفسبيرغ، ج بناء الوراثة ارتباط Xenon, 291—195 compounds, 292—294 reactions, 295 Xenon fluorides as fluorinating agents, 295 structures, 293, 294 Xenon hexafluoride, structure, 294 XeO₃ reactions, 295 XeO₄ reactions, 295 XeOF₂, structure, 62
- إلكترونات التكافؤ طاقات الوضع لمعاد التكافؤ نظرية التناقص بين أزواج إلكترونات مدار التكافؤ (VSEPR) فاننتين، ج. س. فان فليك، ج. ه. حمضية أيون الفانديل (VO₂⁺) معقد فاسكان فيركاد، ج. ج. طيف الامتصاص لـ [V(H₂O)₆]³⁺ أنماط الاهتزاز الفاعلة في الماء للمياه التمثيلات الأطياف الاهتزازية التفران الهيري الأطياف المرئية وتفاعلات الحمض-القاعدة كوفيزيم فيتامين B12 فولترون، ف VS وبناء المجموعة VSEPR الجزيئات الثمانيات الجزيئات السباعية التناقص الروابط المتعددة المشوهة T شكل عكس المتشور عملية واكر (شميدت) عملية واك، ك. ف. قواعد واد البورينات البورينات المعدنية الكربورينات المعدنية وانج، ج. ه. درجة الغليان زاوية الرباطة عزم ثنائي القطب تناثر الإلكترونات بناء الكارون القطبي المدارات المهجنة الترابط الهيدروجيني التمثال عمليات التمثال أنماط الاهتزاز الحركة الاهتزازية VSEPR سرعة تبادل الماء نصف القطر الأيوني LFSE و حجة التاكسد تفاعل الغاز والماء تفاعل ازاحة الماء والغاز التحفيز المتجانس المعادلة الموجية ثرة الهيدروجين جسيمية في صندوق الدالة الموجية ψ الخصائص الحقيقي والمعقد ويلاند، ب. ب. مجال الليجاند الضعيف الليجندات ذات المجال الضعيف ويلز، ا. ف. ويرنر، أ نظرية التناقص ويلكنسون، ف ويلكنسون، ج حفار ويلكنسون (RhCl(PPh₃)₃) تقنية الفلزات وولفسبيرغ، ج بناء الوراثة ارتباط
- الزيتون المركبات التفاعلات فلوريدات الزيتون كموامل فلورية البنات بناء سداسي فلوريد الزيتون معقدات XeO₃ تفاعلات XeO₄ بناء XeOF₂ YBa₂Cu₃O₇ structure, 230 superconductor, 230 Z*, effective nuclear charge, 38, 40, 41 and electronegativity, 64 Zeise, W. C., 457 Zeise's salt, K₂[Pt(C₂H₄)Cl]₂ H₂O, 457, 482, 483 Zeolites, 236 cat litter, 237 oil absorbent, 237 Ziegler, K., 548 polymerization catalyst, 12 Ziegler-Natta polymerization, 549 Cossee-Arman Mechanism, 549 metallocyclobutane intermediate, 548 Zinc blende structure, 214, 216 Zinc enzymes, 606—608 Zintl ions, 585 ZnS, radius ratio, 219
- بناء زنك بلند إنزيمات الزنك أيونات الزنك نسبة نصف القطر في ZnS

التركيب الالكتروني للعناصر

العدد الذري	التركيب الالكتروني	العدد الذري	التركيب الالكتروني
H	1s ¹	La	*[Xe]6s ² 5d ¹
He	1s ²	Ce	*[Xe]6s ² 4f ¹ 5d ¹
Li	[He]2s ¹	Pr	[Xe]6s ² 4f ³
Be	[He]2s ²	Nd	[Xe]6s ² 4f ⁴
B	[He]2s ² 2p ¹	Pm	[Xe]6s ² 4f ⁵
C	[He]2s ² 2p ²	Sm	[Xe]6s ² 4f ⁶
N	[He]2s ² 2p ³	Eu	[Xe]6s ² 4f ⁷
O	[He]2s ² 2p ⁴	Gd	*[Xe]6s ² 4f ⁷ 5d ¹
F	[He]2s ² 2p ⁵	Tb	[Xe]6s ² 4f ⁹
Ne	[He]2s ² 2p ⁶	Dy	[Xe]6s ² 4f ¹⁰
Na	[Ne]3s ¹	Ho	[Xe]6s ² 4f ¹¹
Mg	[Ne]3s ²	Er	[Xe]6s ² 4f ¹²
Al	[Ne]3s ² 3p ¹	Tm	[Xe]6s ² 4f ¹³
Si	[Ne]3s ² 3p ²	Yb	[Xe]6s ² 4f ¹⁴
P	[Ne]3s ² 3p ³	Lu	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹
S	[Ne]3s ² 3p ⁴	Hf	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ²
Cl	[Ne]3s ² 3p ⁵	Ta	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ³
Ar	[Ne]3s ² 3p ⁶	W	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁴
K	[Ar]4s ¹	Re	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁵
Ca	[Ar]4s ²	Os	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁶
Sc	[Ar]4s ² 3d ¹	Ir	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁷
Ti	[Ar]4s ² 3d ²	Pt	*[Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁹
V	[Ar]4s ² 3d ³	Au	*[Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰
Cr	*[Ar]4s ¹ 3d ⁵	Hg	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰
Mn	[Ar]4s ² 3d ⁵	Tl	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ¹
Fe	[Ar]4s ² 3d ⁶	Pb	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ²
Co	[Ar]4s ² 3d ⁷	Bi	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ³
Ni	[Ar]4s ² 3d ⁸	Po	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁴
Cu	*[Ar]4s ¹ 3d ¹⁰	At	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁵
Zn	[Ar]4s ² 3d ¹⁰	Rn	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁶
Ga	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹	Fr	[Rn]7s ¹
Ge	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ²	Ra	[Rn]7s ²
As	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	Ac	*[Rn]7s ² 6d ¹
Se	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴	Th	*[Rn]7s ² 6d ²
Br	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵	Pa	*[Rn]7s ² 5f ² 6d ¹
Kr	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶	U	*[Rn]7s ² 5f ³ 6d ¹
Rb	[Kr]5s ¹	Np	*[Rn]7s ² 5f ⁴ 6d ¹
Sr	[Kr]5s ²	Pu	[Rn]7s ² 5f ⁶
Y	[Kr]5s ² 4d ¹	Am	[Rn]7s ² 5f ⁷
Zr	[Kr]5s ² 4d ²	Cm	*[Rn]7s ² 5f ⁷ 6d ¹
Nb	*[Kr]5s ¹ 4d ⁴	Bk	[Rn]7s ² 5f ⁹
Mo	*[Kr]5s ¹ 4d ⁵	Cf	*[Rn]7s ² 5f ⁹ 6d ¹
Tc	[Kr]5s ² 4d ⁵	Es	[Rn]7s ² 5f ¹¹
Ru	*[Kr]5s ¹ 4d ⁷	Fm	[Rn]7s ² 5f ¹²
Rh	*[Kr]5s ¹ 4d ⁸	Md	[Rn]7s ² 5f ¹³
Pd	*[Kr] 4d ¹⁰	No	[Rn]7s ² 5f ¹⁴
Ag	*[Kr]5s ¹ 4d ¹⁰	Lr	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ¹
Cd	[Kr]5s ² 4d ¹⁰	Rf	or [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 7p ¹
In	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ¹	Db	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ²
Sn	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ²	Sg	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ³
Sb	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ³	Bh	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁴
Te	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁴	Hs	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁵
I	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵	Mt	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁶
Xe	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶	Uun	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁷
Cs	[Xe]6s ¹	Uuu	[Rn]7s ¹ 5f ¹⁴ 6d ⁹
Ba	[Xe]6s ²	Uuu	[Rn]7s ¹ 5f ¹⁴ 6d ¹⁰
		Uub	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ¹⁰
		Uuq	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7p ²
		Uuh	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7p ⁴

ملاحظة: العناصر التي لا تتبع التركيب الالكتروني الذي يعتمد على سعة المدارات البسيطة التركيب الالكتروني للعناصر 100 فما فوق كما تم توقعه

ثوابت فيزيائية

سرعة الضوء في الفراغ	c_0	$2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
نفاذية الفراغ	ϵ_0	$8.854187816 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
	$4\pi\epsilon_0$	$1.11264 \times 10^{-10} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$
	$e^2/4\pi\epsilon_0$	$2.3071 \times 10^{-28} \text{ J m}$
ثابت بلانك	h	$6.6260755(40) \times 10^{-34} \text{ J s}$
الشحنة الابتدائية	e	$1.60217733(49) \times 10^{-19} \text{ C}$
ثابت أفوجادرو	N_A	$6.0221367(36) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
ثابت بولتزمان	k	$1.380658(12) \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
ثابت الغاز	R	$8.314510(70) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
نصف قطر بور	a_0	$5.29177249(24) \times 10^{-11} \text{ m}$
ثابت رايدبيرغ (الكتلة الذرية المتناهية)	R_∞	$1.0973731534(13) \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ $2.1799 \times 10^{-18} \text{ J}$
ثابت رايدبيرغ (كتلة البروتون الذرية)	R_H	$1.09677759(50) \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ $2.1787 \times 10^{-18} \text{ J}$
ماغنتون بور	μ_B	$9.2740154(31) \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$
	π	3.14159265359
ثابت فرادي	F	$9.6485309(29) \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
وحدة الكتلة الذرية	m_u	$1.6605402(10) \times 10^{-27} \text{ kg}$
كتلة الالكترن	m_e	$9.1093897(54) \times 10^{-31} \text{ kg}$
	or	$5.48579903(13) \times 10^{-4} m_u$
كتلة البروتون	m_p	$1.007276470(12) m_u$
كتلة النيوترون	m_n	$1.008664904(14) m_u$
كتلة الديتورون	m_d	$2.013553214(24) m_u$
كتلة دقيقة ألفا	m_α	$4.001506170(50) m_u$

معادلات التحويل

للتحويل من وحدات العمود الأول إلى وحدات العمود 2 وحتى 4

أضرب بالمعامل المعطى. مثال $1 \text{ eV} = 96.4853 \text{ kJ/mol}$

	cm^{-1}	eV	kJ/mol	kcal/mol
cm^{-1}	1	1.239842×10^{-4}	11.96266×10^{-3}	2.85914×10^{-3}
eV	8065.54	1	96.4853	23.0605
kJ/mol	83.5935	1.036427×10^{-2}	1	0.239006
kcal/mol	349.755	4.336411×10^{-2}	4.184	1

المصدر: منقول بترخيص من الاتحاد العالمي للكيمياء البحتة والتطبيقية.

I. Mills. ed., *Quantities, Units, and Symbols in Physical Chemistry*, Blackwell Scientific Publications, Boston, 1988, pp.81–2,85, inside back cover.

تولي وزارة التعليم العالي في المملكة العربية السعودية اهتماماً بالغاً بتنمية المجتمع؛ حيث تسعى جاهدة إلى توفير بيئة محفزة على الابتكار، قادرة على الإسهام في التحول إلى مجتمع المعرفة، وتعزيز التنمية المستدامة.

ويأتي مشروع وزارة التعليم العالي لترجمة الكتب المتخصصة في مرحلته الثانية ضمن سلسلة من مختلف التخصصات العلمية، يتم فيها ترجمة نخبة من المقررات الجامعية العالمية، من قبل فرق أكاديمية متخصصة؛ إسهاماً في تلبية احتياجات الطلاب والباحثين في جميع فروع المعرفة، والعلوم الحديثة على وجه الخصوص، وفق قائمة أولويات واضحة للاحتياجات الراهنة والمستقبلية. وتعد المرحلة الثانية استكمالاً للمرحلة الأولى التي ركزت على (ترجمة كتب التطوير الأكاديمي)، فتناولت تطوير العملية التعليمية، وتطوير النظام الإداري، وصدر منها أكثر من (٦٢) كتاباً.

وتعتمد الوزارة كثيراً من المعايير المحكّمة في اختيار الكتب للترجمة؛ من بينها أن تكون الكتب قد حازت قبولاً وانتشاراً في المؤسسات الجامعية ذات الشهرة العالمية، إضافة إلى إثرائها المحتوى العربي؛ كونها مراجع أساسية تخدم مختلف التخصصات، ويُراعى فيها أن تتلاءم مع ما يُدرّس في جامعاتنا؛ لتكون متاحة للطلبة والباحثين في جامعات المملكة العربية السعودية خاصة، وفي العالم العربي عامة، وترفد الطلاب بمراجع لا غنى عنها في المعرفة، وتساهم في تعزيز التواصل الحضاري والثقافي ونقل المعرفة.

وزير التعليم العالي

د. خالد بن محمد العنقري



موضوع الكتاب:
الكيمياء غير العضوية