

الباب الخامس
تماثل المركبات التناسقية

obeikandi.com

الباب الخامس

تماثل المركبات التناسقية

أن تصور عدد الهيئات الايسومرية المختلفة التي يمكن لمركب معقد لاعضوي بسيط أن يتخذها يدل بصورة واضحة علي أن دراسة الايسومرية في المركبات المعقدة للعناصر الانتقالية معقدة للغاية.

فعلي سبيل المثال، يمكن للمركب $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ أن يوجد بثمانية عشرة هيئة ايسومرية، اثنتا عشرة هيئة منها ذات نشاط ضوئي . وأهم أنواع الايسومرية في المركبات المعقدة هي تلك التي تنشأ من التوجهات المختلفة التي تتخذها اللجانادات في الفضاء .

ويمكننا ان نقسم الاعداد الكبيرة للايسومات اللاعضوية المعروفة وحتى الافتراضية منها إلي صنفين واسعين .

1- الايسومرات الموقعية : Position isomers :-

وتسمى أيضاً الايسومرات التركيبية **Structural isomers**، وهي ايسومرات لها نفس مجاميع الذرات ولكن مجاميع الروابط فيها مختلفة، حيث الصيغة $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ تمثل ايسومرين من هذا النوع وهما الكحول الايثيلي $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ والايثر المثيلي $(\text{CH}_3\text{-O-CH}_3)$.

2- الايسومرات الفراغية : Stereoisomers :

وهي ايسومرات لها نفس مجاميع الذرات ونفس مجاميع الروابط لكنها تختلف عن بعضها بطريقة ما في اتجاهات هذه الروابط .

ولقد قام الكيميائيين، بمرور الزمن وبقصد التوضيح، قسموا هذين الصنفين إلى أصناف ثانوية ذات مسميات مختلفة وهنا سوف نعطي تعريفاً بأنواع الايسومرات الموقعية وبعد ذلك نتطرق الي الايسومرات الفراغية لأعداد التناسق المختلفة .

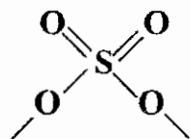
الايسومرية الموقعية

(1) ايسومرية التأين : Ionization isomerism :-

يقال للمركبين $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]^+\text{Br}^-$ ويملك اللون الأحمر و $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{++}\text{SO}_4^{--}$ (ذي اللون البنفسجي) انهما ايسومران ايونيان . فالاول يحتوي علي ايون SO_4^{2-} وهو يشغل احد مواقع ثماني السطوح حول ايون الكوبلت .

وهذا الايسومر يتفاعل ببطيء شديد مع ايون Ba^{2+} وذلك في محاولة لترسيب كبريتات الباريوم ، لكنه يعطي وبصورة مباشرة راسباً مع ايون Ag^+ وهو راسب AgBr . والعكس صحيح بالضبط عن الايسومر الثاني الذي يحتوي علي رابطة Co-Br .

يلاحظ ان الايسومرات الأيونية تختلف فقط في تبادل مواقع الايونات السالبة، وأن وجود احدهما خارج كرة التناسق يبقي علي موازنة الشحنة . يمكن تحويل احد الايسومرين الي الايسومر الآخر بإتباع احدى الطرق الكيميائية . وسلسلة التفاعلات الآتية تبين طريقة الحصول علي هذين الايسومرين .



ويلاحظ في حالات اخري وجود اكثر من ايسومرين أيونيين لنفس الصيغة الجزيئية . فعلى سبيل المثال، نلاحظ ثلاثة ايسومرات ايونية للمركب . $[Co(en)_2(NO_2)Cl]SCN$ وهي :



(2) ايسومرية التمزوب : Solvation Isomerism :-

أن هذا النوع من الايسومرية بمائل ايسومرية التآين . وفي هذا النوع من الايسومرية يتم التبادل الداخلي للمذيب وهو الماء عادة بين المعقد وبقية المركب .

والمثال التقليدي هي ايسومرات التميؤ $hydrate\ isomers$ الثلاث للمركب $CrCl_3.6H_2O$.

وهذا المركب عبارة عن مادة متبلورة خضراء اللون . وإذا ما اذيت في محلول حامض الهيدروكلوريك المركز يحصل على محلول اخضر يحصل منه على مركب اخضر اللون صيغته $[Cr(H_2O)_4Cl_2] Cl.2H_2O$.

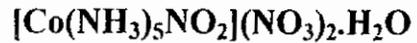
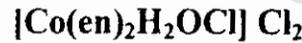
ولقد اعطيت له هذه الصيغة استناداً إلى قياسات قابلية التوصيل الكهربائي وكمية راسب $AgCl$ المتكونة بإضافة نترات الفضة .

وعند اذابة هذا المركب في الماء تحصل ازاحة الكلور بصورة متعاقبة بواسطة جزيئات الماء، ويحصل على المركبين $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]$ و $[\text{CrCH}_2\text{O}]_5 \text{Cl Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ وهو ذو لون اخضر - ازرق و Cl_3 وهو ذو لون بنفسجي . وتم التأكد من الصيغ المعطاة لهذه الايسومرات الثلاثة بواسطة قياسات التوصيل الكهربائي وكمية راسب AgCl المتكونة باضافة نترات الفضة .

فالايسومر الأول يتفق مع وجود ايونين فقط ومع ترسب ايون كلوريد واحد فقط . والايسومر الثاني يتفق مع وجود ثلاثة ايونات ومع ترسب ايوني Cl^- . اما الايسومر الثالث فيتفق مع وجود اربعة ايونات ومع ترسب ثلاثة ايونات Cl^- .

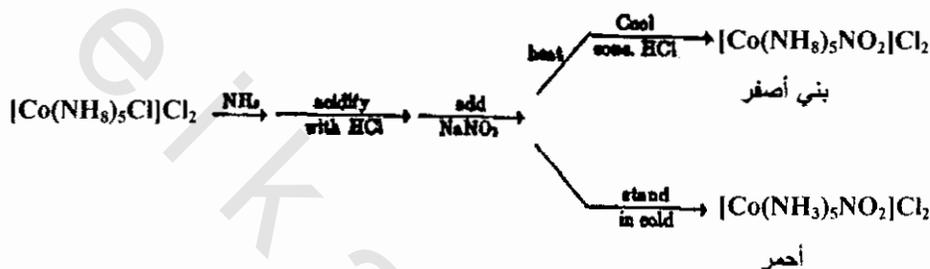
وثمة اختبار كيميائي آخر يؤكد الصيغ المعطاة للايسومرات الثلاثة هو أن الايسومر الأول (الأخضر) يفقد جزيئي ماء عند تفاعله مع H_2SO_4 المركز، والايسومر الثاني (الاخضر - الازرق) يفقد جزيئة ماء واحدة . اما الايسومر الثالث (البنفسجي) فلا يفقد شيئاً من الماء الموجود فيه عند التفاعل مع H_2SO_4 المركز . أن الماء الذي يتم فقد انه بهذه الطريقة هو عبارة عن ماء التبلور .

ومن الأمثلة الأخرى علي هذا النوع من الأيسومرية نورد أزواج المركبات الآتية التي يمثل كل زوج منها ايسومرين لمركب واحد .



(3) ايسومرية الرابطة : linkage Isomerism :-

وتسمى أيضاً ايسومرية التركيبية **Structural isomerism** . حيث أن وجود هذا النوع من ايسومرية يبني بكاملة تقريباً على مركبات النايترو Nitro (أو نايتراتو **nitrato**) والنايترينو **Nitrito** . تمكن جورجسن من تحضير مركبين بالطريقة الآتية .

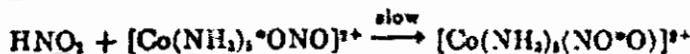
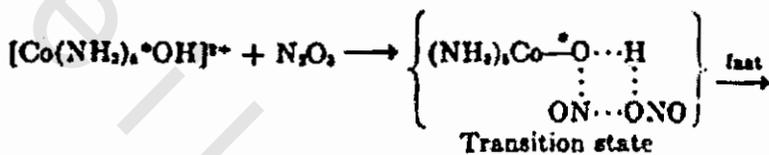
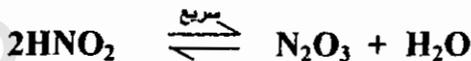
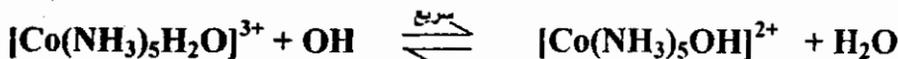


ويعتقد ان الصيغة الحمراء تحتوي على مجموعة النايترو (**Co-O-N=O**) . ويمكن بسهولة تحويل هذا المركب الاصفر البني اما بتسخين المحلول أو باضافة حامض الهيدروكلوريك المركز .

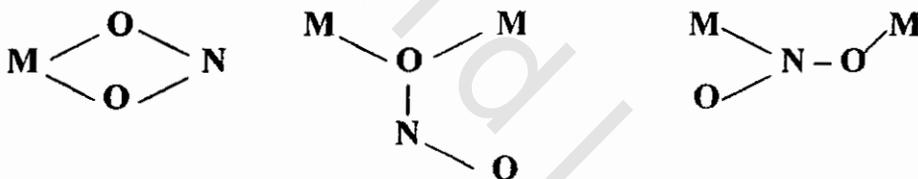
كما أن الصيغة الحمراء في الحالة الصلبة تتحول ببطئ إلى الصيغة الاخرى وهو المركب الذي يحتوي على الرابطة **Co-NO₂** ، يظهر المركبان حزمتي امتصاص في المنطقة تحت الحمراء عند 6.5 , 7.5 لكن المركب الاحمر يعطي حزمة امتصاص إضافية عند 7.65 .

وتدل هذه الملاحظة على اختلاف نوع الرابطة في المركبين . كما أن تحول المركب الأحمر إلى المركب الأصفر البني يدل على أن المركب المحتوي على الرابطة **Co-NO₂** هو أكثر استقراراً من ذلك المحتوي على رابطة **Co-O-N=O** .

ويمكن تحضير مركب النايترينو بمعاملة $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ مع محلول منظم بارد يحتوي على $\text{HNO}_2 - \text{NO}_2^-$. يعتقد أن التفاعل يسري وفقاً للميكانيكة الآتية :

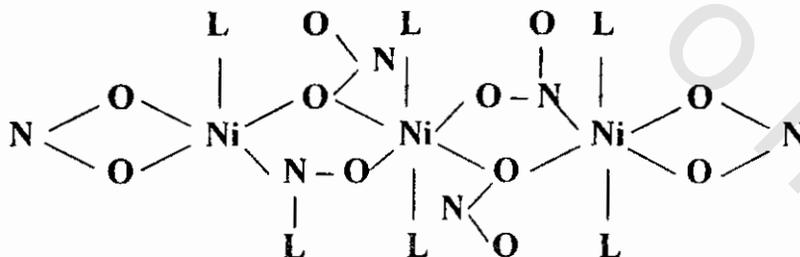


ويستطيع ايون النترينو أن يتناسق مع الذرة المركزية بثلاث طرق أخرى وهي :



وجميع أنواع التناسق الأخيرة توجد في معقد

$\text{Ni}_3(3\text{-methylpyridine})_6(\text{NO}_2)_6$ الذي يتخذ التركيب الآتي



حيث أن L في هذا التركيب تمثل ليجاند 3-methylpyridine .

والمعروف عن ايون السيانيد CN^- انه يتناسق مع الذرة المركزية من خلال ذرة الكربون . غير انه وجد في امثلة قليلة انه يتناسق من خلال ذرة النايتروجين أيضاً معطياً هذا النوع من الايسومرية كما في المركبين

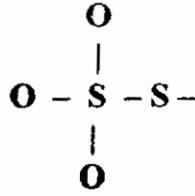


ويعرف المركب الأول بمركب السيانو والمركب الثاني بمركب ايزوسيانو . ويمكن لايون CN^- ان يرتبط من خلال ذرتيه وذلك عندما يمثل مجموعة جسرية .

ويعرف عن ايون NCS^- انه يستطيع أن يتناسق من خلال ذرة الكبريت مرةً ومن خلال ذرة النايتروجين مرة اخرى معطياً هذا النوع من الايسومرية في بعض المركبات مثل $[\text{pd(dipy)}(\text{SCN})_2]$ (مركب الثايو سياناتو) الذي يحتوي على الرابطة pd-SCN وهو مركب مستقر في حالته الصلبة عند درجة حرارة الغرفة .

ولكنه يعيد ترتيب ذراته عند درجات الحرارة العالية ليعطي الايسومر $[\text{pd(dipy)}(\text{NCS})_2]$ (مركب الايزوثايوسياناتو) الذي يحتوي على الرابطة pd-NCS وهو الذي يعد اكثر استقراراً من المركب الآخر . المركب $[\text{Co(en)}_2(\text{SCN})_2]^+$ يعطي أيضاً هذا النوع من الايسومرية .

وفي المركب $[\text{H}_4[\text{CN}]_5\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_3)]$ وجد أن مجموعة الثايوكبريتات تترايط من خلال ذرة الاوكسجين مرة ومن خلال ذرة الكبريت مرة اخرى .



أن الارتباط الطبيعي لهذه الليجاند يتم من خلال ذرة الأوكسجين معطياً لهذا المركب لوناً ذهبياً والارتباط من خلال ذرة الكبريت يعطي لوناً بنياً . ويمكن اتخاذ اختلاف اللون كوسيلة لتمييز هذين الايسومرين .

(4) ايسومرية التناسق Coordination Isomerism :-

يحدث هذا النوع من الايسومرية في المركبات التي يمثل كلا الايونين الموجب والسالب فيها ايوناً معقداً، اي أن هذا النوع من الايسومرية ممكن الحصول عليه في أملاح يحتوي ايونها السالب وايونها الموجب على ايون الفلز .

وفي هذه الحالة يمكن للمجاميع المتصلة بالذرات المركزية أن تتوزع بطرق مختلفة . كما يعرف ملحان صيغتهما الوضعية $\text{CoCr}(\text{NH}_3)_6(\text{CN})_6$ وكلاهما ذو لون اصفر وغير قابل للذوبان في الماء نسبياً . حيث يحضر احدهما بمعاملة المحلول المائي للمركب $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ مع $[\text{Cr}(\text{CN})_6] \text{K}_3$.

اما المركب الآخر فيحضر بمعاملة المحلول المائي للمركب $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ مع $[\text{Co}(\text{CN})_6] \text{K}_3$. عند معاملة كل من المركبين على حده بمحلول نترات الفضة يترسب منهما ملح للفضة، غير أن الراشح في احد المحلولين يحتوي على $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ وعلى $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ في المحلول الآخر .

ونسنتج من هذه الملاحظات أن المركبين يتخذان الصيغتين $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ و $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$.
 ومثال آخر على هذه الايسومرية نجده في المركبين $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ و $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$ ذي اللون البنفسجي و $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ ذي اللون الأخضر .

وليس من الضروري أن تحتوي هذه الايسومرية على ذرتين مركزيتين مختلفتين كما لاحظنا في المثالين المذكورين اعلاه . اذ يمكن ان تكون الذرات المركزية متشابهة كما في الايسومرين $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ و $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

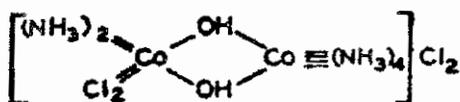
ومثال آخر من هذا النوع نجده في المركبين $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_3$ ذي اللون البرتقالي الأصفر و $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ذي اللون البرتقالي الأحمر .

ولا يتشترط في هذه الايسومرية أن تكون الذرات المركزية ذات شحنات متساوية . ومثال على هذه الحالة نجده في الايسومرين $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ و $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$.

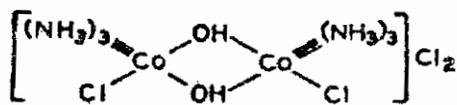
وثمة نوع خاص من ايسومرية التناسق هو ما يسمى ايسومرية موقع

التناسق Coordination position

وهذا نوع من الايسومرية يحدث في المركبات المتعددة النواة **polynuclear Compounds** المحتوية على مجموعات جسرية . ومن امثلتها ندرج الايسومرين .

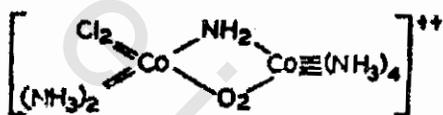


صيغة غير متناظرة



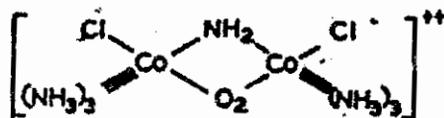
صيغة متناظرة

وكذلك الأيسومرين



يكون املاحاً ذات لون أخضر - بني

جيدة الذوبان في الماء



يكون املاحاً ذات لون رمادي - أسود

قليلة الذوبان في الماء

(5) ايسومرية البلمرة : polymerization isomerism :-

أن معنى كلمة بلمرة " polymerization " في الكيمياء التناسقية يختلف عن مضمونها الحديث في الكيمياء العضوية حيث يعني هذا المصطلح اتحاد عدد كبير من وحدات بنائية منفصلة .

وفي الكيمياء التناسقية لاتعد ايسومرات البلمره ايسومرات حقيقية لأنها لا تحتوي على نفس الوحدة البنائية الأصل ولكنها تمتلك نفس الصيغة التحليلية . أمكن الحصول على سنة ايسومرات بلمرة للمركب $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ وهي مدرجه مع ذكر اوزانها الجزيئية (بالنسبة للصيغة المذكورة اعلاه وبعض خصائصها :

الصيغة	الوزن الجزيئي	الخواص
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	ضعف الوزن الجزيئي	اصفر . لا يذوب في الماء
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$	ضعف الوزن الجزيئي	أصفر بنيي يحتتمل وجوده باربع صيغ مختلفة
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_2$		وهي سز-سز وترانز-ترانز و سز-ترانز وترانز-سز
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]$	ثلاثة اضعاف	برتقالي . صعب الذوبان يمكن للايون
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_2$		السالب ان يوجد بصيغة سز أو ترانز .
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_3$	اربعة اضعاف	برتقالي - أصفر . يمكن للايون السالب أن يوجد بصيغة سز أو ترانز
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	اربعة اضعاف	برتقالي-أحمر . يمكن للايون الموجب أن يوجد اما بصيغة سز أو ترانز
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2$	خمسة اضعاف	بني - أصفر

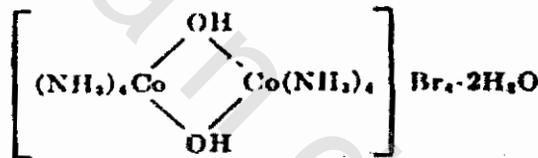
ولمعدن البلاتين ذي الصيغة التحليلية $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ توجد اربعة

ايسومرات بلمرة وهي

الصيغة	الوزن الجزيئي
$[Pt(NH_3)_4] [Pt Cl_4]$	ضعف الوزن الجزيئي
$[Pt(NH_3)_3 Cl] [Pt (NH_3)Cl_3]$	ضعف الوزن الجزيئي
$[Pt(NH_3)_4] [Pt(NH_3) Cl_3]_2$	ثلاثة اضعاف
$[Pt(NH_3)_3 Cl]_2 [Pt Cl_4]$	ثلاثة اضعاف

أن هذا النوع من الايسومرية معروف أيضاً في المركبات المتعددة

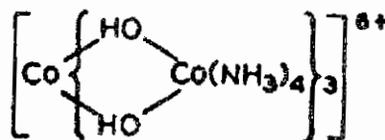
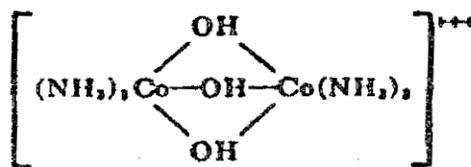
النواة التي تنشأ منها مجاميع جسرية . فالمركب



هو ايسومر بلمرة للمركب $[Co(NH_3)_4(OH)(H_2O)] Br_2$. والمركب

الثاني من المركبين الآتيين بعد ايسومر بلمرة (دايمر) للمركب الأول رغم

أنه ذو تركيب مختلف .

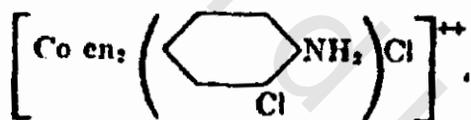


(6) أنواع أخرى من الايسومرية الموقعية :-

هنالك أنواع أخرى من الايسومرية الموقعية نجدها في بعض الأوقات في المركبات اللاعضوية . ويكفي هنا أن نذكرها بإيجاز وهي تشمل ما يلي .

1- الايسومرات الناتجة من ايسومرية الليجاند :-

وكثيراً ما توجد هذه الايسومرية في المركبات العضوية . وفي الكيمياء اللاعضوية نصادف القليل منها . فعلى سبيل المثال، تمت دراسة تفاعل كلوروأنيلين مع المركب $\text{trans-[Co(en)}_2\text{Cl}_2\text{] Cl}$. ووجد أن التفاعل يتضمن إعادة الترتيب إلى الصيغة سز فقط . ولكن عند ظروف ملائمة يستطيع كلوروأنيلين أن يحل محل احد ايونات Cl^- المتناسقة ليعطي المركب



ويمكن لهذا المركب أن يوجد بصيغ ايسومرية تعتمد على نوع كلوروأنيلين المستعمل (أي اعتماداً على الموقع اورتو، وميتا وبارا التي تشغلها ذرة الكلور في كلورو أنيلين) .

ومركب بارا $(\text{toluidine})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{NH}_2$ هو الاخر يؤدي في تفاعله مع المركب $\text{trans-[Co(en)}_2\text{Cl}_2\text{] Cl}$ إلى مركبات ايسومرية $\text{[Co(en)}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)\text{Cl]Cl}_2$ تعتمد على موقع NH_2 في حلقة البنزين .

ولقد حضر المركب [Pt (NH₂C₆H₄COOH)₂Cl₂] وهو يمكن أن يعطي مركبات ايسومرية تعتمد على موقع مجموعة الكربوكسيل في حامض أمينوبنزويك .

2- الايسومرات الجمعية : Summation isomerism :-

يمثل هذا النوع من الايسومرية مركبات تحتوي على ليجاندات مختلفة تماماً غير أن المجموع الكلي لذراتها ثابت . الأمثلة الآتية تفيد في توضيح هذه الايسومرية



3- الايسومرية الفراغية Stereo isomerism :-

كانت الكيمياء الفراغية لمعقدات العناصر الانتقالية ولا تزال موضع إهتمام وبحث مستمرين منذ اكتشاف المركب $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. وتبع هذا الاكتشاف تحضير الكثير من هذه المركبات وكثير من المحاولات لتفسير طبيعتها . ويرجع الفضل لكثير من معرفتنا الحالية لهذه المركبات إلى العالم ويرنر وأبحاثه في هذا المجال .

والمعروف جيداً في وقتنا الحاضر أن أغلب كيمياء الفلزات هي في الواقع كيمياء مركباتها . ولهذه المركبات كثير من التطبيقات ومن أبرزها الدور الفاعل الذي تلعبه في تفاعلات حيوية معينة وفي

عمليات الكيمياء الصناعية كالعامل المحفز باسم زيجلر - ناتا - Ziegler - Natta المستعمل في تحضير بولي أنثيلين .

إن المعقدات الفلزية غنية بكيميائتها الفراغية، إذ بينما تتخذ مركبات الكربون المشبعة التتاسق الرباعي ولها تركيب رباعي السطوح، إلا أن المعروف عن المعقدات الفلزية أنها تتخذ أعداد تتاسق تتراوح ما بين 2 إلى 12، وانها تبعاً لذلك تعطي تراكيب كثيرة ومختلفة .

وفيما يلي نقدم شرحاً مختصراً للمعقدات ذات التتاسق الأخرى ونعطي أمثلة عليها . وقبل أن نبدأ هذا الموضوع نقدم نبذة مختصرة عن بعض المفاهيم المألوفة في النشاط الضوئي للجزيئات .

إن الجزيئات التي تمتلك مستوى تناظر، أو مركز تناظر، أو إحداثي تناظر، توصف بأنها تتطابق فوقياً *superimposable* مع صورتها في المرآة . والجزيئات التي تحتوي على عناصر التناظر هذه لا تستطيع أن تظهر ضدية ضوئية *enantiomerism* .

أي انها لا تستطيع ان توجد بصيغ نشطة ضوئياً تعد هذه الجزيئات متناظرة وتعطي لها التسميات *symmetric* و *non-dissymmetric* و *achiral* . والجزيئات التي تمتلك إحداثيات تناظر بسيطة فقط أو الجزيئات التي تنفقر إلى عناصر التناظر المذكورة أعلاه، لا تتطابق مع صورتها في المرآة *not superimposable* .

وتوصف بأنها جزيئات غير متناظرة وتعطي لها التسميات *dissymmetric, Chiral, asymmetric* . والجزيئات التي تربطها هذه العلاقة مع صورتها في المرآة تسمى أضعاداً بصيرية *enantiomers* وتعطي

لها أسماء أخرى مثل **antimers, enantiomorphs** . **optical antipodes,**

وللاضداد البصرية **enantiomers** نفس السلوك نحو الكواشف الكيميائية المتناظرة وتتفاعل هذه الكواشف بنفس معدل السرعة . ولها أيضاً نفس الصفات الفيزيائية وهي درجة الانصهار، درجة الغليان، الضغط البخاري، معامل الانكسار، الكثافة، الخصائص الطيفية الخ. لكنها تتفاعل بمعدلات سرعة مختلفة مع المواد غير المتناظرة **Chiral** (معنى كلمة **Chiral** يدِي) .

ووجد إن الأيسومرات الفراغية **stereoisomers** التي لا تربطها مع بعضها علاقة الجسم وصورته في المرآة تسمى اندادا بصرية **diastereoisomers** . وهي أيسومرات لها نفس المكونات التركيبية لكنها تختلف في التوزيعات الفراغية لذراتها ولهذه الأيسومرات خصائص فيزيائية وكيميائية مختلفة .

وذكرنا سابقا مصطلحي **achiral, chiral** . حيث الأول يخص الجزيئات غير المتناظرة التي تربطها علاقة اليد اليمنى باليد اليسرى . والمصطلح الثاني يخص الجزيئات المتناظرة التي تتطابق مع صورها في المرآة .

وإذا جاز لنا أن نشبه اليد اليمنى واليد اليسرى بمثابة ضدين بصريين **enantiomers** فمن المعلوم عدم إمكانية تطابق اليد اليمنى على اليسرى أو بالعكس، وهذا هو معنى مصطلح **not superimposable** .

ومن الأمثلة الأخرى البرغي **Screw** الذي يلف باتجاه اليمين والبرغي الذي يلف باتجاه اليسار أو الصمولة **nut** التي تلف باتجاه اليمين

والصمولة التي تلف باتجاه اليسار . ولقد ذكرنا من قبل أن الاضداد البصرية تبدي نفس السلوك تجاه المواد المتناظرة .

وهذا يعني أن القفاز الذي يلبس باليد اليمنى والقفاز الذي يلبس باليد اليسرى يمكن وضعهما بصورة متساوية في صندوق واحد، أو أن البرغي الذي يلف باتجاه اليمين والآخر الذي يلف باتجاه اليسار يمكن أن يحفرا بنفس السهولة في قطعة خشبية .

وذكرنا أن الاضداد البصرية تتفاعل بصورة مختلفة مع الاجسام غير المتناظرة . ومثال ذلك هو أن البرغي الذي يلف باتجاه اليمين ينسجم بصورة جيدة مع الصمولة التي تلف باتجاه اليمين لكنه لا ينسجم مع الصمولة التي تلف باتجاه اليسار . وكذلك إن القفاز الذي يلائم اليد اليسرى لا ينسجم مع اليد اليمنى، والعكس صحيح أيضاً .

1- المعقدات الفلزية ذات التناسق الرباعي :

تتخذ المعقدات الفلزية ذات التناسق الرباعي الشكل الرباعي السطوح أو شكل المربع المستوي . والمعقدات ذات الشكل الرباعي السطوح تظهر، من الناحية النظرية، نفس نوع الكيمياء الفراغية التي تعطيها مركبات الكربون المماثلة .

ولكن من حيث التطبيق، لم يتسن فصل الايسومرين دكسترو (D) وليفو (L) لمركبات صيغتها العامة (Mabcd)، حيث M تمثل ذرة الفلز، أما d,c,b,a فتمثل ليجاندات أحادية السن مختلفة .

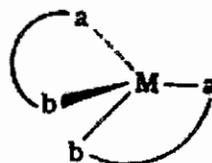
والسبب في ذلك هو أن مركبات من هذا النوع تعد فعالة جداً بالنسبة لتفاعلات التعويض (أي أن الليجاندات d, c, b, a تستبدل بسهولة بواسطة

جزيئات المذيب أو بواسطة ليجاندات أخرى) وذلك مما يجعل عملية التوازن $\text{levo racemization} \rightleftharpoons \text{dextro}$ سريعة جداً ولا تسمح بفصل الأيسومرات. وعملية التوازن هي عملية تحول داخلي من هيئة إلى أخرى.

وإذا كانت الليجاندات ثنائية السن مثل $a \hat{b}$ فإنها تكون مع الفلز حلقة كيليتيه مستقرة. والصيغة العامة للمركب الناتج هي $M(a \hat{b})_2$ والمركبات الكيليتيه التي تتخذ هذه الصيغة تعد نشطة ضوئياً.



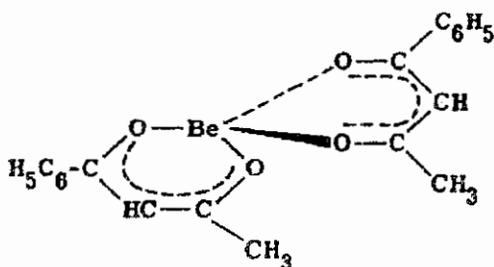
dextro



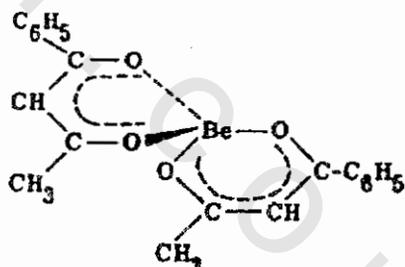
levo

وقد أمكن فصل العديد من هذه المركبات إلى أضدادها البصرية

لايونات Zn^{2+} , B^{3+} , Bc^{2+} , Cu^{2+}



dextro

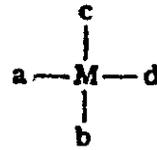
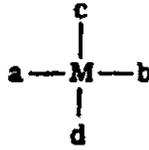
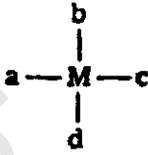


levo

وفيما عدا حالات خاصة ونادرة، لا تعطي المركبات ذات الشكل

المربع المستوي أضداداً بصرية، لكنها تكون انداداً بصرية أي أيسومرات

هندسية . فعلى سبيل المثال، تعطي المركبات ذات الصيغة العامة
(Mabcd) ثلاثة أيسومرات هندسية فقط وهي كما يلي :

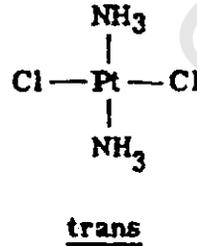
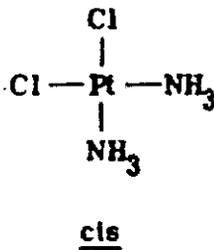


والمركب [Pt (NH₂ CH₃)NH₃Cl Br] يعطي هذه الأيسومرات الثلاثة .

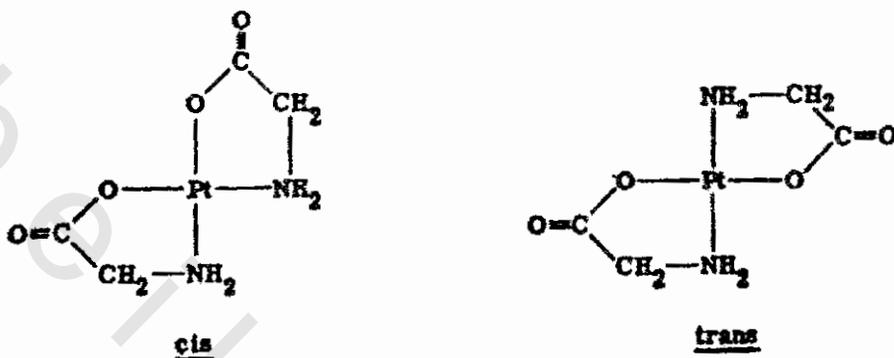
وتبين إن المركبات ذات الشكل المربعي المستوي الأكثر شيوعاً هي تلك التي تتخذ الصيغة (Ma₂b₂) . وهذه بدورها تكون أيسومرين فقط . الأيسومر سس Cis وفيه كل ذرتين متشابهتين تحتلان موقعين متجاورين والأيسومر ترانس trans وفيه كل ذرتين متشابهتين تحتلان موقعين متعاكسين .



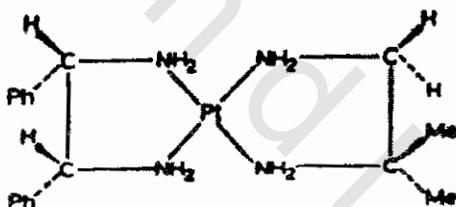
والكثير من هذه المركبات معروف لأيون Pt²⁺ واقل منها
لايونات , Au³⁺ , Ni²⁺ , Pd²⁺ , Ir⁺ , Rh⁺ .



ونجد أن المركبات ذات الشكل المربعي المستوي التي صيغتها العامة $[M(a^{\wedge}b)_2]$ هي الأخرى لا تعطى أضعافاً بصرية بل تعطي أيسومرات هندسية .



والنشاط الضوئي في المعقدات ذات الشكل المربعي المستوي مقصور على عدد قليل جداً من المركبات . واحد هذه المركبات هو

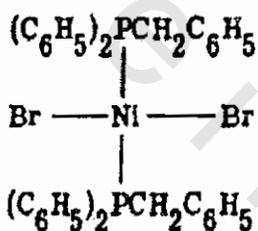


وإن الشرح الذي قدمناه يوحي بأن فلزاً معيناً يكون معقدات رباعية التناسق تتخذ شكل المربع المستوي أو الشكل الرباعي السطوح . وتلك في الواقع هي القاعدة العامة . ورغم ذلك، هنالك استثناءات لهذه القاعدة .

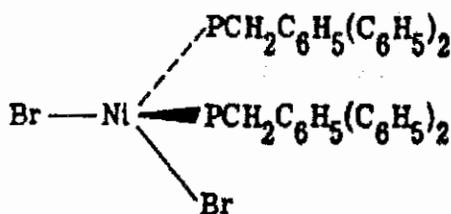
ولقد أمكن التثبت بأن تركيب معقد معين يعتمد على كل من الفلز والليجاندا المتناسقة معه . فعلى سبيل المثال، إن الأيون $[Ni(CN)_4]^{2-}$ يتخذ

شكل المربع المستوي، لكن الايون $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ يتخذ الشكل الرباعي السطوح .

ويتبع من ذلك أن الاختيار المناسب للفلز والليجاند يجب أن يعطي نظاماً يهئ أدنى فرق من الطاقة بين هاتين الهيئتين . ولقد لوحظ حديثاً ايسومرات من هذا النوع لبعض معقدات أيوني Co^{2+} , Ni^{2+} .



مربع مستو



رباعي السطوح

ونجد إن الطريقة الكيميائية التقليدية لدراسة الكيمياء الفراغية تتضمن تحضير المركبات، وتشخيصه، وتحليلها، وفصلها إلى ايسومراتها، ودراسة سلوكها الكيميائي، فبعد أن يحضر المركب، تعد مسألة عدد ايسومراته مهمة جداً .

ولقد وضع فيفر **Pfeiffer** أنماط الايسومرات المحتملة لمركبات عددها التناسقي 4، مفترضاً الشكل المنتظم لرباعي السطوح، والمربع المستوي، والشكل الهرمي . والنتائج التي توصل إليها مدرجة في الجدول التالي (T تمثل رباعي السطوح، S تمثل المربع المستوي، P تمثل الشكل الهرمي) للمركبات ذات الصيغ المذكورة فيما يلي :

	Ma ₄			Ma ₂ b ₂			Ma ₂ bc			Mabcd			M (a b) ₂		
	T	S	P	T	S	P	T	S	P	T	S	P	T	S	P
عدد الايسومرات النشطة ضوئياً									2	2	-	6	2	-	2
عدد الايسومرات غير النشطة ضوئياً	1	1	1	1	2	2	1	2	1	-	3	-	-	2	1

ووجد إن نجاح الطرق الكيميائية في تقدير البني الفراغية يعتمد على الإبقاء أو الاحتفاظ بالتوزيع الفراغي خلال التفاعل . ولقد ثبت إحتفاظ مركبات البلاتين بالتوزيع الفراغي أثناء تفاعلاتها .

كما إن معاملة مركب [Ptax₂] مع الثايويوريا (NH₂)₂C = S ونكتبها أختصاراً tu يعطي [Pt(tu)₄]x₂ إذا كان المركب المتفاعل بهيأة سس ويعطي [pt(tu)₂ ab] x₂ إذا كان المركب المتفاعل بهيأة ترانس وبهذه الطريقة الكيميائية يمكن معرفة هيأة المركب المتفاعل بدلالة كمية tu المتفاعلة أو بدلالة المركب الناتج من التفاعل .

وهناك طريقة كيميائية أخرى نذكرها الآن: عند معاملة المركب ذي الصيغة [pt a₂b₂] مع ليجاند ثنائية السن A-A فإنه بهيأة سس يعطي [pt (A A)b₂] . أما إذا كان بهيأة ترانس فيعطي المركب التالي : [pt (A A)2 b₂] أو [pt(A A ab₂)] أو مركباً آخر تسلك الليجاند A - A فيه بمثابة ليجاند أحادية السن .

وجد أن المركب [pt(NO₃)₂ (NH₃)₂] يتفاعل مع جزيئتين من حامض الاوكزاليك ليعطي [pt(HC₂O₄)₂ (NH₃)₂] ،

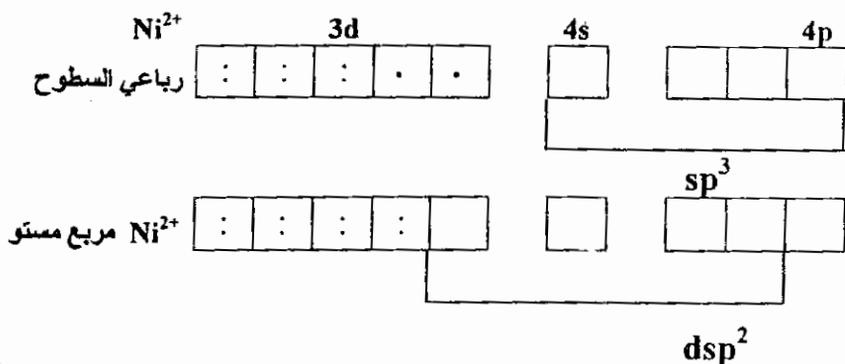
لكن المركب سس يتفاعل مع جزيئة واحدة من حامض الاوكزاليك
ليعطي $[pt(C_2O_4)(NH_3)_2]$.

ويمكن اتخاذ المدارات الهجينة التي تستعملها الذرة
المركزية كوسيلة لمعرفة البنية الهندسية التي يتخذها مركب معين .
ولقد لاقى هذه الفكرة نجاحاً كبيراً في تخمين وجود مركبات دايامغناطيسية
لايوني Au^{3+} , Ni^{2+} .

والمعروف أن المدارات الهجينة هي إما d^2p^2 أو dsp^2
في المركبات ذات الشكل المربعي المستوي، sp^3 أو d^3s في المركبات
ذات الشكل الرباعي السطوح ومن الممكن أيضاً إيجاد علاقة بين
الخصائص المغناطيسية لبعض المركبات المعقدة مع فكرة تهجين
المدارات الذرية للفلز .

فإذا أخذنا بنظر الاعتبار مدارات $4p$, $4s$, $3d$ للننكل
وكذلك المدارات المماثلة لعنصري البلاديوم والبلاتين ،
واستناداً إلى قاعدة هوند حول التعددية القصوى في
مدارات ذات طاقة متشابهة، يجب أن يكون لأيون Ni^{2+}
الكترنان منفردان .

ولكن اذا كان علي Ni^{2+} أن يكون معقداً ذا شكل مربعي
مستوي يستعمل فيه المدارات الهجينة dsp^2 ، وجب على
الالكترونين المنفردين أن يزدوجا كما مبين أدناه . وبهذا فإن تقدير
العزم المغناطيسي لأيون Ni^{2+} سيبين ما إذا كان الننكل يستعمل
المدارات الهجينة dsp^2 .



كما إن جميع العناصر التي تكون معقدات ذات الشكل المربع المستوي باستثناء Cu^{2+} , Ag^{2+} ، يجب أن يكون سلوكها المغناطيسي في الترابط dsp^2 مختلفاً عما عليه في البنية الرباعية السطوح للترابط Sp^3 .

وهناك أيضاً علاقة بين حالة التأكسد وعدد التناسق . فالفلز نفسه بحالتي تأكسد مختلفتين يعطي أحياناً عددي تناسق مختلفين وهناك حالات معينة حيث يتخذ الفلز بحالتي تأكسده المختلفتين نفس عدد التناسق. أيون Cu^+ و ايون Ag^+ يكونان معقدات رباعية السطوح .

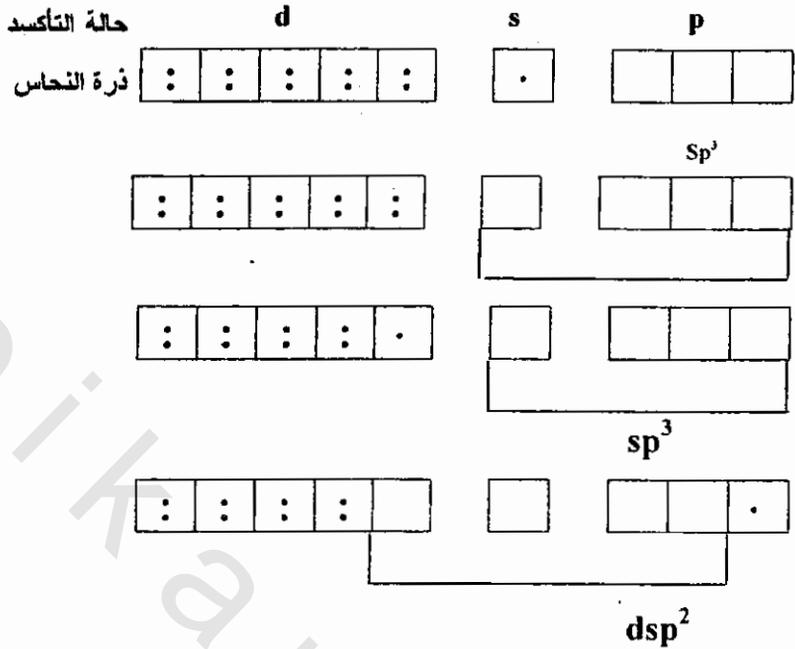
بينما نجد أن أيون Cu^{2+} و أيون Ag^{2+} يكونان معقدات ذات شكل مربعي مستو . والمركب $[Ni(CO)_4]$ ، حيث النيكل بحالة تأكسد الصفر ، هو ذو شكل رباعي السطوح . ومركبات Ni^{2+} هي في العادة ذات شكل مربعي مستو ويحتمل أن يتخذ بعضها شكل رباعي السطوح .

مثال (1) :-

الايون Cu^{2+} يكون مركبات ذات شكل رباعي مستو، وأيون Cu^+ مركبات ذات شكل رباعي السطوح .

كيف تفسر ذلك على أساس المدارات الهجينة المستعملة ؟

الحل :-



ويلاحظ أن Cu^+ يكون معقدات رباعية السطوح على أساس استعمال المدارات الهجينة Sp^3 . والنحاس بحالة التأكسد +2 يكون معقدات يستعمل فيها المدارات الهجينة dsp^2 على حساب ترقية أحد الكترولونات إلى أحد مدارات 4p .

وحسب تفسير باولنك لهذه الحالة، إن الترابط dsp^2 يعد أقوى من الترابط Sp^3 بحيث إن الطاقة التي تصرف لترقية الالكترولون تغطيها قوة الترابط الناتجة ..

مثال (2) :-

يعد المعقد $[\text{NiCl}_2 (\text{pPh}_3)_2]$ بارمغناطيسي فيما يعد المركب المماثل لايون pd^{2+} ديامغناطيسي . ما عدد الايسومرات التي يعطيه كل من المركبين ؟

الحل :-

المركب $[\text{NiCl}_2(\text{pPh}_3)_2]$ بارامغناطيسي بسبب وجود الكروين منفردين في مدارات d . وذلك لأن المدارات الهجينة المستعملة هي مدارات Sp^3 . والمركب يعطي أيسومراً واحداً لأنه رباعي السطوح .

أما المركب $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ فهو ديامغناطيسي لأنه لا توجد الكروينات منفردة في مدارات d ، والمدارات الهجينة المستعملة هي مدارات dsp^2 . الأيسومرات الممكنة هي أيسومر سس وأيسومر ترانس .

مثال (3) :-

على الرغم من أن كلتا هيتي رباعي السطوح والمربع المستوي معروفتان لايون Ni^{2+} ، لم تعرف معقدات رباعية السطوح لايوني Pd^{2+} ، Pt^{2+} . فسر هذه الملاحظة على ضوء عوامل الإعاقة الفراغية .

الحل :-

إن أيوني Pd^{2+} ، Pt^{2+} كبيران بما يكفي لاستيعاب أربعة ليجاندات حتى وإن كانت كبيرة ، في تركيب المربع المستوي . أما أيون Ni^{2+} فهو أصغر منهما ويجب عليه أن يكون هيئة رباعي السطوح حين تكون الليجاندات كبيرة .

ونجد فيما يلي أمثلة لمعقدات ذات التركيب المربعي المستوي وأخرى رباعية السطوح .

معقدات ذات التركيب المربعي المستوي :

$K_2 [M(S_2C_2O_2)_2]$	$M = Ni, pd, pt$
$[Cu (py)_2Cl_2]$	
$[Cu Cl_2(H_2O)_2]$	
$[Cu (acac)_2]$	
$[Mn (H_2O)_4]^{2+}$	
$[Mn (py)_2Cl_2]$	
$[Co (NH_3)_2X_2]$	$X^- = Cl^-, Br^-, I^-$
$[Co(py)_2 Cl_2]$	
$[Ni(CN)_4]^{2-}$	

$[Cu(CN)_4]^{3-}$	معقدات رباعية السطوح
$[Cu(SC(NH_2)CH_3)_4]Cl$	
$[Cu Cl_4]^{2-}$	
$[Zn(CN)_4]^{2-}$	
$[Zn I_4]^{2-}$	
$[CrO_3 X]$	$X = F, Cl^-$
$[Co(CO)_3NO]$	
$[COCl_4]^{2-}$	
$[M_2[Co(NCSO_4)]$	$M^+ = K^+, NH_4^+$
$[Ni (CO)_4]$	

2 - المعقدات ذات التناسق السداسي :

إن أكثر الأعداد التناسقية شيوعاً في مركبات العناصر الانتقالية هو عدد التناسق 6 ، وأن الكيمياء الفراغية لهذه المعقدات قد درست بصورة أشمل لمعقدات Co^{3+} . وسبب ذلك هو أن هذه المعقدات ذات استقرار عالية وأن تفاعلاتها بطيئة وتتيح المجال لفصل ودراسة وتشخيص أيسومراتها الهندسية والضوئية.

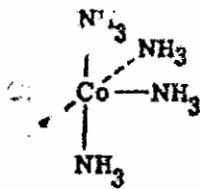
ومن المعقدان الأخرى التي درست بصورة واسعة هي معقدات Rh^{3+} , Cr^{3+} , Pt^{4+} , Ru^{3+} , Ir^{3+} . وفي أغلب الأحوال تتخذ هذه المعقدات مع بعض الاستثناءات بني ثمانية السطوح .

ويسمح التركيب الثماني السطوح بوجود عدد كبير من الأيسومرات الفراغية وقد أمكن في الواقع الحصول على عدد منها . فعلى سبيل المثال، إن معقداً صيغته العامة (Mabcdef) يمكن من الناحية النظرية أن يعطي ثلاثين أيسومراً فراغياً .

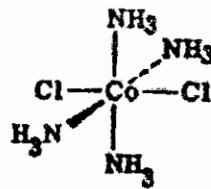
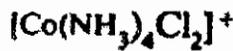
وهي تشكل خمسة عشر أيسومراً هندسياً وكل واحد منها يكون زوجاً من الأضداد البصرية . وبالنسبة لهذا المثال بالذات لم يتسن الحصول على جميع أيسومراته، غير أن مركباً يحتوي على ست ليجاندات مختلفة أمكن تحضيره وهو $[Pt(C_5H_5N) NH_3] [Pt(C_5H_5N) Cl Br I] (NO_2)$.

والمعقدات الشائعة هي التي تمتلك الصيغتين العامتين $[Ma_4b_2]$ ،

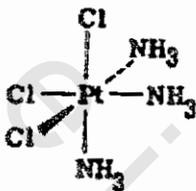
$[Ma_3b_3]$. تكون هذه الانظمة أيسومرين هندسيين مثل :



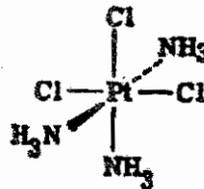
cis



trans

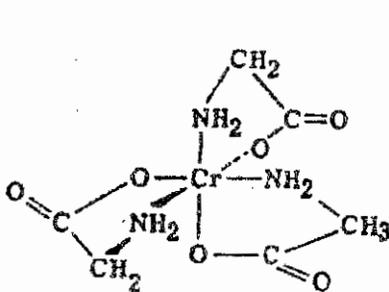


cis

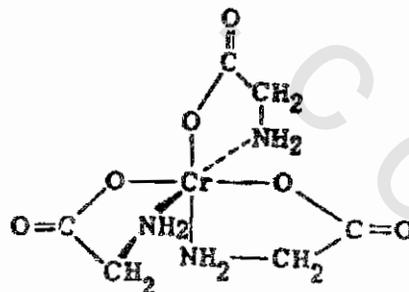


trans

وقد أعطينا سابقاً للايسومرين الاخيرين اسم (Fac) Facial للايسومر سس واسم meridional (mer) للايسومر ترانس ، وكنتا التسميتين مألوفتان . الليجاندات a b الثنائية السن غير المتناظرة (a a ليجاند ثنائية السن متناظرة، وكذلك الليجاند ab bb) تكون أيضاً معقدات كيليتيه بهياتي سس وترانس . ومثال ذلك المركب $[\text{Ma}(\text{a b})_3]$.



cis



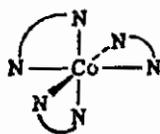
trans



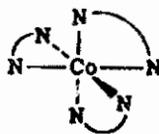
ولكل من هاتين الصيغتين أيضاً أيسومر يمثل الصورة المرآوية .

والمعقدات الكيبلتية ذات الصيغة العامة $[M (a a)_3]$ تعد غير

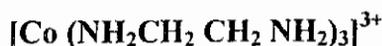
متناظرة وتكون أزداداً بصرية .



dextro



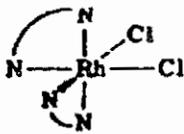
levo



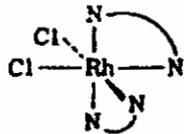
وهناك أمثلة كثيرة لمعقدات من هذا النوع نشطة ضوئياً . تفصل أزدادها البصرية بنفس الطرق المتبعة في الكيمياء العضوية، كما تتبع أيضاً نفس التقنيات التجريبية لتقدير نشاطها الضوئي . لاحظ في الصيغتين أعلاه أننا لم نكتب ذرات H,C في جزيئات إثيلين ثنائي أمين واكتفينا بتمثيل الحلقات الكيبلتية فقط .

ولقد أمكن تحضير الأيسومر $[Co (en)_3]^{3+} - (+)$ بواسطة حيود الأشعة السينية كما أمكن تقدير تركيبه المطلق . وهو يتخذ التركيب المرسوم أعلاه . وباتخاذ هذا التركيب كقياس يمكننا أن نعين تراكيب مركبات مماثلة وذلك بمقارنة دوراتها الضوئي عند أطوال موجة مختلفة مع الدوران الضوئي للمركب القياسي .

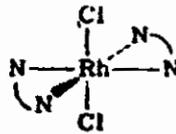
يوجد الكثير من المركبات ذات الصيغة العامة $[M(a a)_2b_2]$. وهذه المركبات تكون أيسومرات سس وترانس، غير أن الهيئة سس فقط قادرة على تكوين أزداد بصرية وذلك بسبب إفتقار هذه الهيئة لمستوى تناظر .



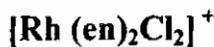
cis-D



cis-L



trans

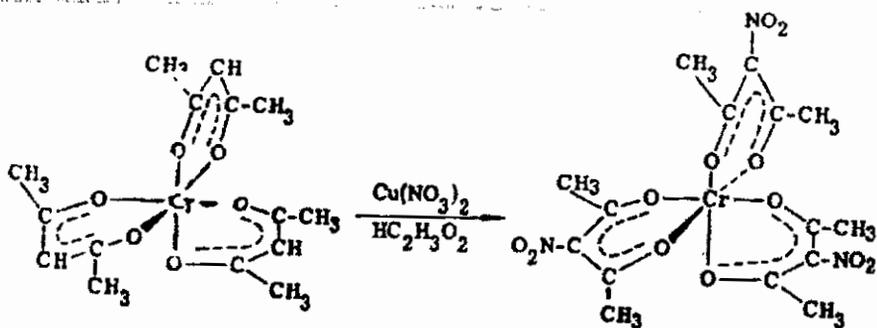


ويعرف عدد قليل من المركبات ذات الصيغة $[\text{M}(\text{a a})\text{b}_2\text{c}_2]$ مثل $[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^+$. وهذه المركبات تكون ثلاثة أيسومرات فراغية، واحد منها فقط يفتقر لمستوى تناظر ويكون ضدين بصريين .

وثمة ليجاند كثيرة الاستعمال وهي أسيتيل أسيتون والتي تكتب إختصاراً **acac** ومشتقاته من بيتا دايكيتونات . ففي هيئة الأينول تحمل هذه الليجاند شحنة سالبة على ذرة الأوكسجين وهي بذلك تسلك كاليجاند ثنائية السن . إن عدد التناظر في بعض الفلزات يقدر بضعف حالة تأكسد الفلز .

وبذلك فإتحاد هذه الليجاند مع بعض الفلزات يؤدي إلى تكوين مركبات جزيئية غير أيونية مثل $[\text{Zr}(\text{acac})_4]$, $[\text{Al}(\text{acac})_3]$, $[\text{Be}(\text{acac})_2]$. ولكن من هذه المركبات خاصية غير معتادة في بقية المركبات الأخرى .

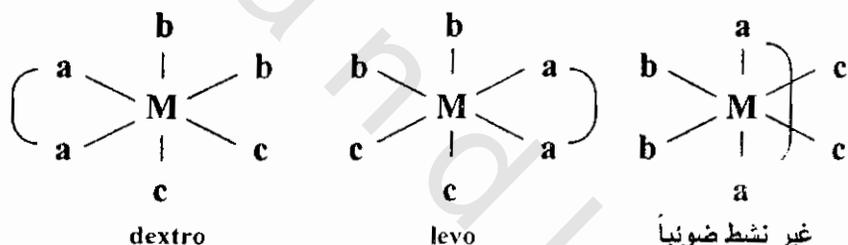
وهذه تتصف بكونها متطايرة وبكونها تمتلك شيئاً من الصفات الأروماتية . فهي تعاني تفاعلات هلجنة أو نترتة، تماماً كما تعانيها المركبات الأروماتية :



مثال :-

ارسم الايسومرات الممكنة للمركب $[M(a a)b_2c_2]$. يكون هذا المركب ما مجموعة ثلاثة ايسومرات فراغية .

الحل :



الليجاندا $a a$ تشغل موقعي ترانس

مثال :-

يكون الفلز M معقدات ثمانية السطوح .

(أ) ما عدد الايسومرات التي يكونها المركبان $Ma_3 b_3$, $Ma_2 b_4$.

(ب) ما عدد الايسومرات التي تكونها المركبات $M(cc)_3$ $Ma_2(cc)_2$ ،

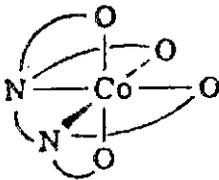
$Ma_4 cc$ حيث cc تمثل ليجاندا ثنائية السن .

جواب الفرع (أ) عدد أيسومرات المركب Ma_2b_4 إثنان وعدد
ايسومرات المركب Ma_3b_3 إثنان .

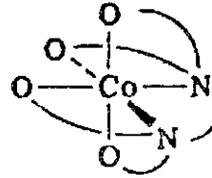
جواب الفرع (ب) عدد أيسومرات المركب Ma_4 واحد وعدد
ايسومرات المركب $Ma_2(cc)_2$ ثلاثة .
عدد ايسومرات المركب $M(cc)_3$ إثنان ..

لا يقتصر تكوين المعقدات الكيليتية على ليجاندات ثنائية السن، وإنما
يمكن للليجاندات ثلاثية السن $a a a$ أو رباعية السن $a a a a$ أو أكثر من
ذلك، متناظرة وغير متناظرة، أن تشترك في تكوين المركبات الكيليتية .
وأكثر هذه الليجاندات أهمية هي أثيلين ثنائي أمين رباعي خلات وتكتب
إختصاراً **EDTA** .

وبسبب التوزيع الفراغي للمجموعات الوظيفية فيها، يستطيع
أيونها السالب أن يتناسق مع جميع المواقع الستة للشكل الثماني
السطوح . وهذه الليجاندات تكون مركبات معقدة ذات إستقرارية كبيرة .
وقد امكن فصل ايسومرات البعض منها ووجد أنها ذات نشاط ضوئي
مستقر . والصيغتان المذكورتان فيما يلي تمثلان الضدين البصريين
للمركب الكيليتي (Co EDTA) .



dextro



levo

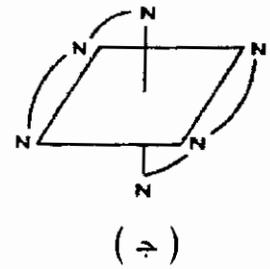
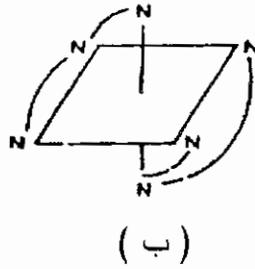
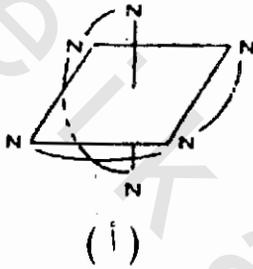
مثال :-

ما هي الايسومرات المحتملة للمركب .



إن الليجاند المتصلة بالذرة المركزية هي ثنائي اثيلين ثلاثي أمين

وهي ليجاند ثلاثية السن . والايسومرات المحتملة هي :



الايسومران ب ، ج فقط نشطان ضوئياً . وبذلك فمجموع

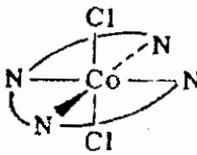
الايسومرات هو خمسة ..

ولقد درست الكيمياء الفراغية لمعقدات Co^{3+} مع الليجاند الرباعية

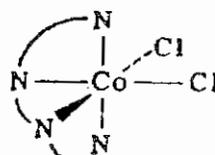
السن $NH_2 C_2H_4 NHC_2 H_4NHC_2H_4 NH_2$ (ثلاثي اثيلين رباعي أمين)

التي تكتب إختصاراً (trine) . وأمكن فصل خمسة أيسومرات فراغية

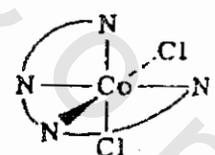
مختلفة لمعقدات صيغتها $[Co(trine)_2]^+$ ، ثلاثة منها أيسومرات هندسية :



trans



α-cis



β-cis

وهي تشكل أيسومر ترانس واحداً وايسومرين سس . يختلف

ايسومراسس عن بعضهما في أن الايسومر α يحتوي على الحلقات الكيلينية

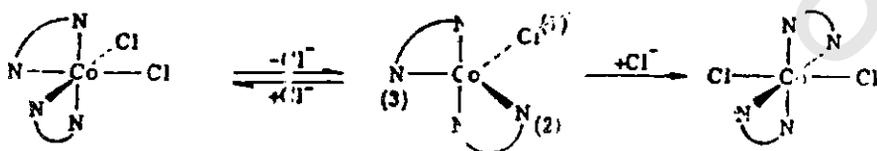
في مستويات مختلفة، أما في الأيسر **b** فتوجد هاتان كليلتيان في مستوى واحد وحلقة الثالثة في مستوى آخر . ولكل من أسومري سس ضدان بصريان ، وهكذا يكون مجمع الأيسومرات الفراشية خمسة .

ولقد أجريت دراسات موسعة لعملية الأيسومرة $\text{Cis} \rightleftharpoons \text{trans}$ وعملية التوازن $\text{levor} \rightleftharpoons \text{dextro}$. والنظام الذي تمت دراسته هو :



ونجد أن المحلول المائي تزداد عملية الأيسومرة تعقيداً بواسطة تكوين الحالات الوسطية المتمثلة بتكوين معقدات مائية مثل $[\text{Co}(\text{en})_2\text{H}_2\text{OCl}]^{2+}$ ، $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$. أما في الميثانول، فقد وجد أن معدل سرعة الأيسومرة أبطأ قليلاً من معدل سرعة إستبدال أيون Cl^- في المعقد بواسطة أحد نظائر Cl في المحلول .

وقد وجد أيضاً أن معدل السرعة يعتمد فقط على تركيز المركب المعقد المتفاعل . إن هذه النتائج توحي أن عملية الأيسومرة تحصل بواسطة ميكانيكية تحلل ضمن الجزيئة .



سس

ا ثنائي الإزم المثلي

ترانس

والخيارات المتوفرة أمام أيون Cl^- في السدخول إلى المركب الوسطي هي أنه إذا دخل عن طريق القاطع 2,3 سيعطي الايسومر ترانس . أما إذا دخل عن طريق القاطعين 1,2 أو 1,3 فإنه يعيد تكون الايسومر سس .

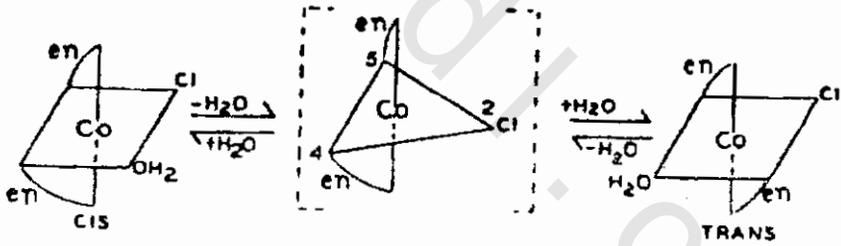
ومما يؤكد هذه الميكانيكية ملاحظة أن المركب $Cis - [Co(en)_2Cl_2]^+$ يفقد نشاطه الضوئي بنفس معدل سرعة إستبدال أيون الكلوريد .

مثال :

إقتراح ميكانيكية لتحول المركب $Cis - [Co(en)_2 H_2OCl]^{2+}$ إلى المركب $tran - [Co(en)_2 H_2OCl]^{2+}$.

الحل :

إن إحدى الميكانيكيات المقترحة لهذا التحول تتضمن تكوين مركب وسطي (ثنائي الهرم المتلثي) وذلك بفقدان جزيئة الماء .



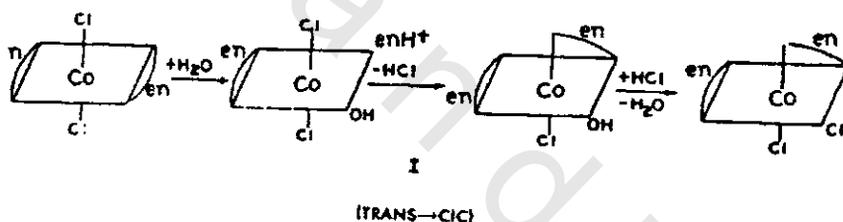
ويتضح أن جزيئة الماء إذا اقتربت من المركب الوسطي بين الموقعين 4,5 سيؤدي إقترابها إلى تكوين الايسومر ترانس . أما إذا إقتربت بين الموقعين 4,2 أو 5,2 فذلك يؤدي إلى إعادة تكوين الايسومر سس .

والمعروف عن بعض الايسومرات الهندسية أنها تعاني إعادة ترتيب ذرية عند وجودها في المحلول . ففي بعض الحالات يمكن الحصول على

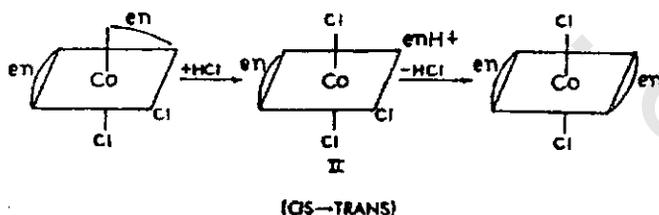
الايسومرات ترانس بواسطة التسخين الطويل لمحاليل أملاح الايسومرات
 سس، مثل $K_3 [Ir(C_2O_4)_2 Cl_2]$, $K_3 [Rh(C_2O_4)_2 Cl_2]$, $[Co(en)_2(NO_2)_2]NO_3$.

وبالنسبة للمركب $[Co(en)_2 Cl_2]^+$ التي ذكرت ميكانيكية تحوله من
 سس إلى ترانس فيما سبق فقد إقترح جورجسن إن الايسومر ترانس يتحول
 إلى الايسومر سس بواسطة تسخين المحلول حتى الجفاف . وأن العملية
 المعاكسة تحصل بوجود حامض الهيدروكلوريك .

وقد إقترح درو وبات **Drew and Patt** ميكانيكية لهذه التحولات .
 وهذه الميكانيكية تتضمن فتح الحلقة الكيليتية بين أيون Co^{3+} وجيئة أنيلين
 ثنائي أمين التحول $trans \rightarrow Cis$.



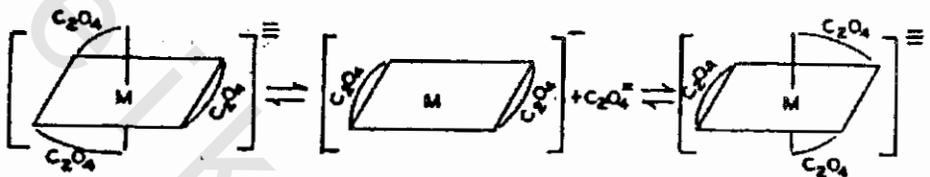
التحول $Cis \rightarrow trans$



كما إن أغلب التجارب المتعلقة بدراسة التوازن **racemization** في
 المعقدات ذات النشاط الضوئي كانت تتضمن المعقدات التي تشترك فيها
 مجموعة الاوكزالات .

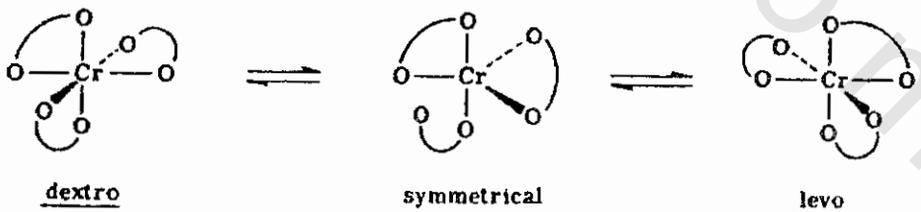
ومن الميكانيكيات المقترحة لعملية الترازم هو حصولها بواسطة ميكانيكية التحلل . وتفترض هذه الميكانيكية أن أحد أيونات الاوكزالات يتحلل من المركب المعقد .

والمركب الوسطي الناتج يعاني إعادة ترتيب مكوناً معقداً ذا شكل مربعي مستو، وعند إعادة اندماج مجموعة الاوكزالات الثلاثة يتكون المركب الاصلي وصورته المرآوية باحتمالية متساوية .



والمركبات التي لا تعاني تحللاً يعتقد أن عملية الترازم فيها نحصل من خلال فتح حلقة كيليتية وغلاقها في خطوة لاحقة . وهي عملية إعادة ترتيب ذرية ضمنية . ومما يؤيد هذه الميكانيكية ملاحظة أن معدل سرعة الترازم أسرع بكثير من معدل سرعة إستبدال مجموعة الاكزالات

ولقد تم اقتراح هذه الميكانيكية من قبل وينو، إذ إقترح بأن معقدات $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ تفقد نشاطها الضوئي من خلال فتح الحلقة وإخلاء أحد المواقع، وبذا تحصل إعادة الترتيب الضمنية .

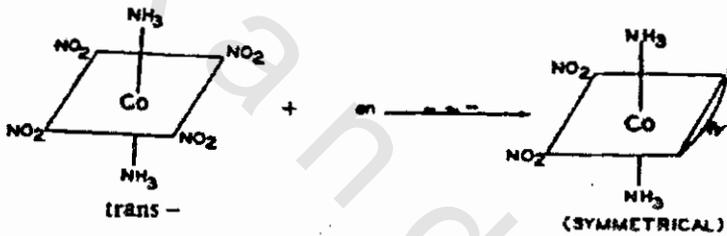


مثال :-

يتفاعل المعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$ مع جزيئة واحدة من **en** ليعطي المعقد $[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]^+$ بمثابة أيسومرين، أحدهما قابل للفصل إلى ضدين بصريين . وعلى فرض عدم حصول إعادة ترتيب خلال التفاعل وأن جزيئة **en** تحتل موقعين متجاورين . عين تركيب المركب الأصلي . عزز إجابتك برسم التراكيب الممكنة .

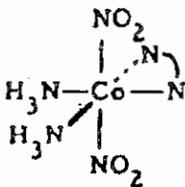
الحل :

إذا كان المركب المتفاعل بهيأة ترانس فإنه يعطي عند تفاعله مع **en** مركباً واحداً غير نشط ضوئياً .



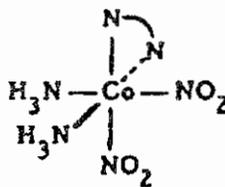
غير نشط ضوئياً

وإذا كان المركب المتفاعل بهيأة سيس فإنه يعطي مركبين، أحدهما نشط ضوئياً ويكون ضدين بصريين .



meso

غير نشط ضوئياً



di-pair

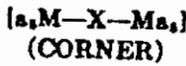
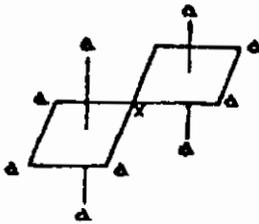
ضدان بصريان

المعقدات المتعددة النواة :-

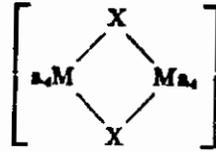
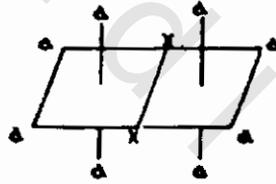
أمكن فصل وتشخيص الكثير من المعقدات المتعددة النواة ذات التناسق السداسي . وأغلب هذه المركبات ثنائي النواة وتتكون من حقيفة أن بعض الليجاندات قادرة على وهب زوجين من الإلكترونات، وبهذا فهي تستطيع أن تشكل جسوراً بين ذرتي الفلز . وتصورنا للتركيب الثماني السطوح يبين أن هذا الجسر يمكن أن يتكون بثلاث طرق مختلفة وهما كما يلي :

- 1 - ليجاند واهبة واحدة تربط ركنين من أركان ثماني السطوح .
- 2 - ليجاندان واهبتان تشغلان حافة واحدة لكل شكل ثماني السطوح .
- 3 - ثلاث ليجاندات واهبة تشغل سطحا واحداً لكل شكل ثماني السطوح .

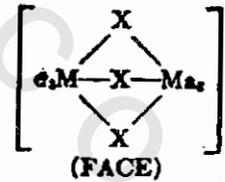
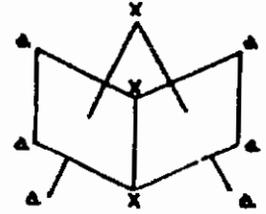
لاحظ الأشكال الآتية .



إشغال ركن

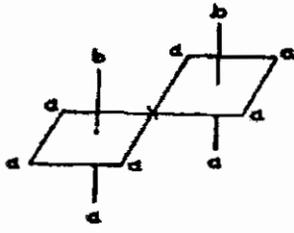


إشغال حافة

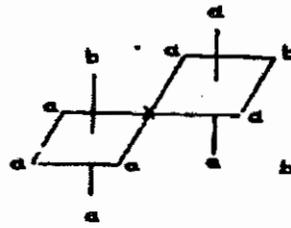


إشغال سطح

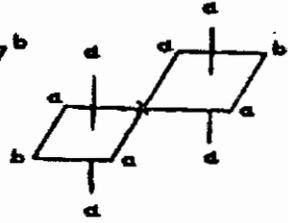
وعدد أيسومرات هذه المركبات كبير جداً . وابتسط هذه المركبات مثل $[ba_4M-X-Ma_4b]$ يعطي ثلاثة أيسومرات هندسية مختلفة .



A
(1,1')

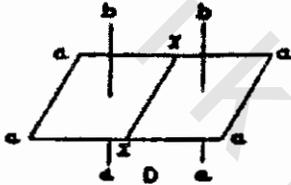


B
(1,2')

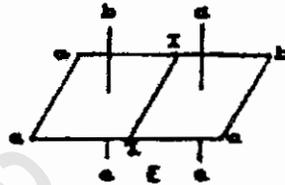


C
(2,2')

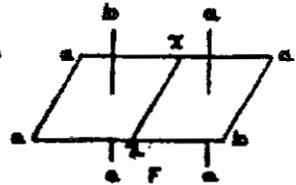
والمركب $[ba_2M \begin{array}{c} X \\ \diagdown \quad \diagup \\ Ma_2b \\ X \end{array}]$ يكون خمسة أيسومرات هندسية مختلفة



D
(1,1')
G
(1,2')



E
(1,2')
H
(2,2')



F
(1,3')
I
(2,4')

الكيمياء الفراغية لمركبات ذات أعداد تناسقية أقل شيوعاً

إن مصطلح "عدد التناسق" بالمفهوم الكيميائي يشير إلى عدد الليجانندات المتصلة بذرة مركزية واحدة. ويعتمد عدد التناسق على طبيعة الذرة المركزية وعلى حالة تأكسدها، وعلى الليجانند المتصلة بها. إلا أن "عدد التناسق" بمفهوم التركيب البلوري، مختلف جداً .

فهو في هذه الحالة يشير إلى عدد أقرب المجاورات لذرة معينة في البلورة، وهو يعتمد فقط على نسبة أنصاف الأقطار . وفي حالات معينة

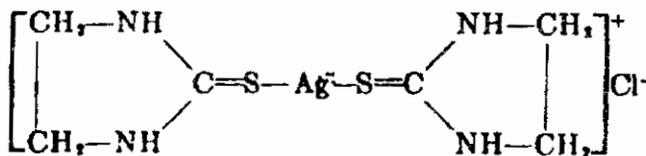
يتشابه عدد التناسق بهذين المفهومين، وهذا مما يزيل الغموض بينهما، غير أن الأمر ليس كذلك على الدوام .

عدد التناسق (2) :-

وعلى الرغم من إمكانية حصول هذا العدد التناسق في درجات الحرارة العالية وفي الطور الغازي مثل $MgCl_2(g)$ ، فهو غير عادي بالنسبة للمعقدات المستقرة المألوفة . يوجد هذا العدد التناسقي بصورة خاصة في بعض معقدات عناصر الطائفة IB للأيونات Hg^{2+} ، Au^+ ، Ag^+ ، Cu^+ التي تمتلك التركيب الإلكتروني d^{10} .

ومركبات Cu^+ ليست شائعة جداً وهي أقل استقراراً من مركبات Ag^+ ، Au^+ . ويعرف للنحاس بحالة التأكسد +1 مركباً مع الثايويوريا صيغته $[Cu(SC(NH_2)_2)^+]$ وفيه يرتبط أيون Cu^+ بذرتي الكبريت معطياً تركيباً خطياً للرابطين S-Cu-S وذلك عن طريق إستعمال المدارات الهجينة Sp .

ويعرف للنحاس أيضاً المعقد $Na [CuS_2 O_3]$ وهنا تسلك مجموعة الثايوكبريتات سلوك مجموعة ثنائية السن وهذا مما يجعل الروابط S - Cu - O منحرفة قليلاً عن الزاوية المستقيمة . يعطي أيون Ag^+ المركب الخطي المعروف جيداً $[Ag(NH_3)_2]^+$ وكذلك المركب $[Ag(CN)_2]^-$ ، ويعرف له أيضاً مركب مشابه مع اثيلين ثايويوريا .



ومن المركبات الأخرى المعروفة ، $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ ، AgCl_2^- ، $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ، $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ ، HgCl_2 ،
 المركبات لهذا العدد التناسقي لا تكون أيسومرات فراغية . وكتقريب يوصف
 الترابط في هذه المركبات بأنه عبارة عن تشابك مدارات من الليبياندات مع
 المدارات Sp الهجينة لايون الفلز . ومع ذلك قد يزوج مدار d من الفلز في
 الترابط إلى مدى محدود .

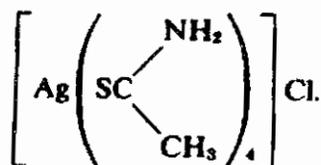
ونفترض أن الروابط تقع على امتداد أحدائي Z العائد للفلز وأن كمية
 من الكثافة الالكترونية غير الترابطية non bonding من مدار الفلز Z^2 قد
 أزيحت إلى مدار الفلز S . وفي هذه الحالة إن مدارات الفلز المستعملة في
 الترابط لم تكن مجرد مدارات Sp الهجينة وإنما مدارات هجينة تحتوي على
 50% من صفة مدار P_z ، وكمية صغيرة من صفة مدار d_z^2 ، وما تبقى فهي
 صفة مدار s .

أي أن زوجاً من الالكترونات سيُشغل مداراً فلزياً هجيناً غير
 صفته السائدة هي لمدار d_{z^2} وقليل من صفة مدار S . إن هذا
 النوع من لتهجين سيزيح بعض الكثافة الالكترونية غير الترابطية بعيداً
 عن المناطق المحصورة بين الفلز والليجاندين وبذا سيكون الترابط محبباً
 حسب إعتبارات الطاقة .

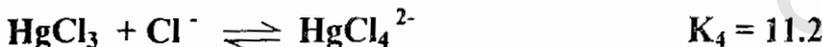
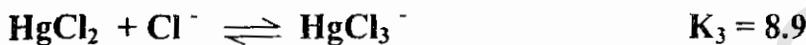
ووجد إن الشكل المحبب لهذه المركبات في أغلب حالاته خطي . ولكن
 هنالك أمثلة يشذ الشكل فيها عن الشكل الخطي وقد لاحظنا ذلك في
 تعليقتنا عن المركب $\text{Na}[\text{Cu S}_2\text{O}_3]$. ومن المعروف أيضاً أن
 جزيئة en تعطي باتحادها مع العناصر الانتقالية معقدات أكثر إستقراراً
 من تلك التي تعطيها الامونيا .

الا أننا نجد عكس هذه الحال في المعقد $[Ag(en)]^+$ حيث يعد أقل أستقراراً من $[Ag(NH_3)_2]^+$. وسبب ذلك هو أن جزيئة en عند أشغالها للموقعين حول أيون Ag^+ ستحرف الرابطة N - Ag - N عن الشكل الخطي .

وبلاحظ في بعض الاحيان أن بعض هذه المركبات يتفاعل في المحلول مع مزيد من الليجاند معطية عدد التناسق 4 . وهذا ما وجد في المركب التالي :



والبعض الآخر يعد ذا إستقرارية كبيرة مثل $HgCl_2$. فعلى سبيل المثال، في محلول مائي يحتوي على Hg^{2+} , Cl^- تتكون فصائل مختلفة صيغتها $HgCl_3^-$, $HgCl_4^{2-}$, $HgCl^+$, $HgCl_2$. تعتمد الكميات النسبية لهذه الفصائل على تركيز أيون Cl^- في المحلول . وثوابت التوازن لتكوين هذه الفصائل المختلفة هي :



ومن مقارنة هذه البيانات نستطيع أن نجد بأن المركب $HgCl_2$ ذو إستقرارية كبيرة يقاوم التجزؤ إلى $HgCl^+$, $HgCl_3^-$.



$$\frac{[\text{HgCl}_3^-][\text{HgCl}^+]}{[\text{HgCl}_2]^2} = \frac{k_3}{k_2} = \frac{8.9}{3.0 \times 10^6} = 3 \times 10^{-6}$$

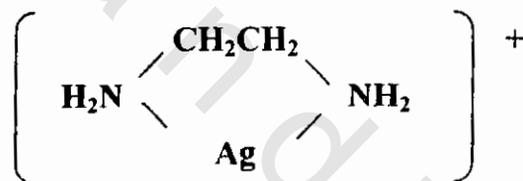
مثال :-

من المعروف في المركبات الكيليتية أن الحلقة الخماسية (الاليفاتية)
مثلا الحلقة التي يكونها en تعطي مركبات أكثر إستقراراً مما تعطيه الحلقة
السداسية (الاليفاتية) مثل الحلقة التي يكونها برويلن ثنائي أمين (pn) .

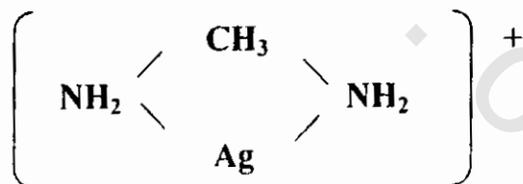
لكننا رغم ذلك نجد أن مركب $[\text{Ag}(\text{en})]^+$ أقل استقرارية من
المركب $[\text{Ag}(\text{pn})]^+$. علل ذلك

الحل :

إن جزيئة en تكون مع ايون Ag^+ حلقة خماسية .



أما جزيئة Pn فتكون حلقة سداسية .



الرابعة في المركب الأول تقع تحت إجهاد يحرفها عن الشكل
الخطي، أما في المركب الثاني فالإجهاد على الرابطة N - Ag - N يكون أقل،
وبذلك يكون المركب الثاني أكثر إستقرارية من المركب الأول .

مثال :-

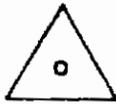
يلاحظ في مركب AgO بهيأته البلورية أن نصف ذرات الفضة ذات ترابط خطي مع ذرتي اوكسجين مجاورتين، والنصف الآخر يترايط مع 4 ذرات اوكسجين مكونة شكل المربع المستوي . فسر ذلك .

الحل :

إن أيونات الفضة ذات التناسق الثنائي هي عبارة عن أيونات Ag^+ .
وان أيونات الفضة ذات التناسق الرباعي هي أيونات Ag^{3+} . وهذان النوعان من التناسق مميزان لايونات d^8 , d^{10} على التوالي .

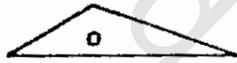
عدد التناسق (3) :-

الأشكال المقترحة لمركبات هذا العدد التناسقي هي المثلث المستوي،
والمثلث المستوي غير المتناظر، والهرم المثلثي



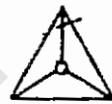
(I)

مثلث مستوي



(II)

مثلث مستوي غير متناظر



(III)

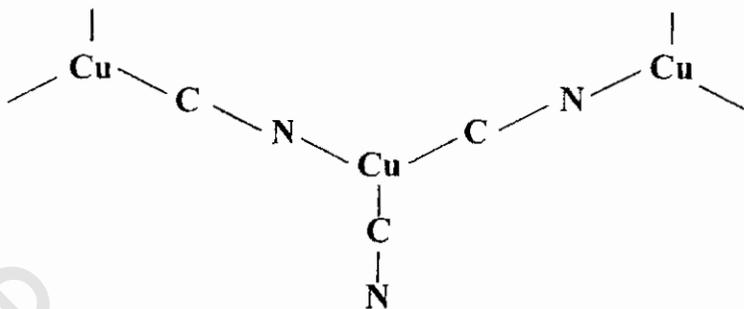
هرم مثلثي

المثلث المستوي غير المتناظر يعطي ايسومرات هندسية، والهرم المثلثي يمكن أن يعطي ايسومرية ضوئية في مركبات صيغتها $Mabc$. أما المثلث المستوي فنظراً لكونه تام التناظر فهو لا يعطي ايسومرات فراغية . وعدد التناسق 3 نادر بين المعقدات الفلزية .

وبعض مركباته المعروفة جيداً هي $[Cu [SC (NH_2)_2]_3] Cl$,

$Pt(pph_3)_3[(CH_3)_3S]^+[HgI_3]$, $Fe[N(Si(CH_3)_3)_2]_3$, $Cr[N(Si(CH_3)_3)_2]_3$,

وفي جميع هذه المركبات تشغل الذرة المركزية مركز مثلث مستو، لاحظ تركيب المركب $KCu(CN)_2$.



أن أغلب المركبات ذات الصيغة النسبية MX_3 لها تراكييب يكون عدد التناسق فيها للفلز اكبر من 3. فعلى سبيل المثال، يتخذ المراكب $CrCl_3$ شبكية قشرية غير محدودة تتناسق ذرة Cr فيها مع ست ذرات Cl .

وفي المراكب $CuCl_3$ تتناسق كل ذرة Cu مع اربع ذرات Cl في سلاسل غير محدودة - $Cl - CuCl_2 - Cl - CuCl_2 -$. والمركب $AuCl_3$ يوجد بشكل جزيئات مستوية صيغتها Au_2Cl_6 حيث كل ذرة Au تترايط مع ذرتي Cl برابطتين جسريتين ومع ذرتي Cl برابطتين طرفيتين .

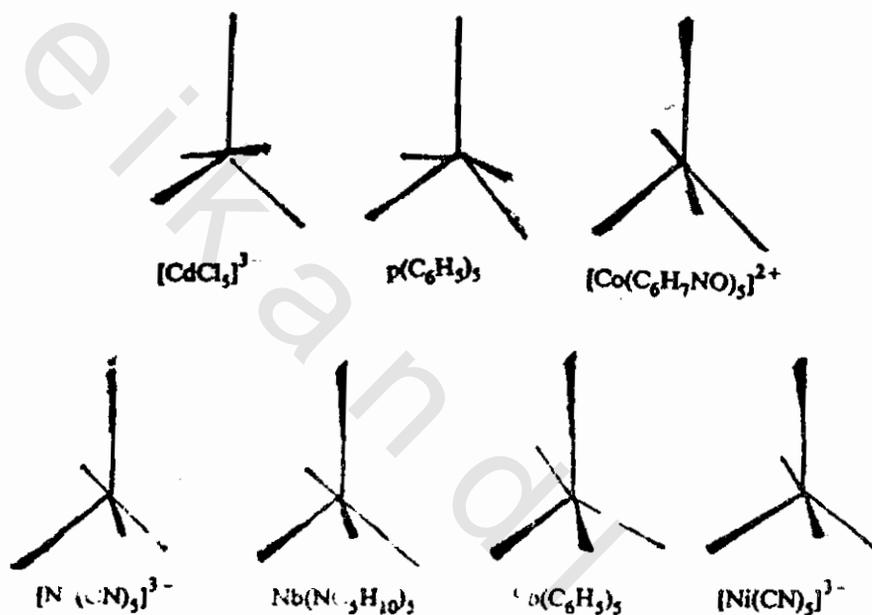
ومن المركبات الاخرى المعروفة هي الكيلات الفوسفين لأيونات Au^+ ، Ag^+ ، ذات الصيغة العامة $[M(R_3P)_2I]^+$ ، ومركبات الفضة $[Ag(R_2S)_3]^+$ ، $[Ag(R_3P)_3]^+$.

عدد التناسق (5) :-

تتراوح تراكييب المعقدات الخماسية التناسق بين تركيبين أقصىين وهما تركيب ثنائي الهرم المثلي و تركيب الهرم المربعي . والفرق ما بين

هذين التركيبين الاقصيين ليس كبيراً جداً، إذ أن التحول من احدهما إلى الآخر يتطلب انحرافاً صغيراً .

ويبين الشكل التالي سبعة تراكيب مختلفة للتناسق الخماسي توضح التحول التدريجي من تركيب $[CdCl_5]^{3-}$ (ثنائي الهرم المثلي) إلى تركيب $[Ni(CN)_5]^{3-}$ (الهرم المربعي) .



التراكيب المحتملة لمركبات التناسق الخماسي

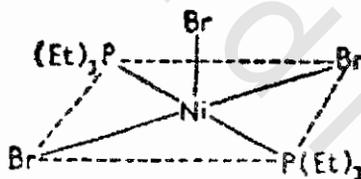
التراكيب الواقعة ما بين التركيبين الاقصيين توصف بأنها ذات شكل ثنائي الهرم المثلي المنحرف أو ذات شكل الهرم المربعي المنحرف . ولإزالة هذا الغموض تم تعيين زاوية زوجية معينة ضمن الشكل نصف كل تركيب على حدة .

(اعتماداً على كون مدار d المستعمل بنفس العدد الكمي لمدارات P, S أم يقل عنها بمقدار 1.0) .

كما يمكن تصوير شكل ثنائي الهرم المثلي بأنه ينتج من تهجين أولي لمدارات S, P_x, P_y في المستوى XY (مدارات هجينة SP^2) ومن ثم تهجين المدارين d_{z^2}, P_z الذي يعطي المدارين الهجينين dp اللذين يقعان على امتداد الإحداثي z .

وكلتا الصورتين المقدمتين تفسر تركيب ثنائي الهرم المثلي، لكن الصورة الثانية تعطي نوعين من الروابط الاستوائية (المدارات الهجينة sp^2) والروابط المحورية (المدارات dp الهجينة) .

تركيب الهرم المربعي مؤكد للمركب $[NiBr_3(C_2H_5)_3P]_2$ ، غير أن المدارات dsp^3 الهجينة التي يستعملها النيكل في هذا المركب تتضمن مدار $d_{x^2-y^2}$ بدلاً من مدار d_{z^2} .



عدد التناسق (7) :-

إن عدد التناسق 7 نادر جداً لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى . أما بالنسبة لعناصر السلسلتين الثانية والثالثة وعناصر اللانثانات والأكتانيدات فيعرف لها عدد من المعقدات لهذا العدد التناسقي . يبدو أنه يقترن مع العناصر الثقيلة مثل الزركونيوم والنيوبيوم والتانتالوم وغيرها .

ويزداد الميل لتكوين أعداد التناسق العالية عموماً بازدياد حجم
الذرات المركزية والقابلية الأكبر لمداراتها d_x , d_y , d_{xy} على المسهمة في
الترابط . وفي عناصر اللانثانات والاكثانات تتوفر أيضاً مدارات f لأغراض
الترابط . الهالوجينات عموماً، وبخاصة الفلور، نحبذ هذا العدد التناسقي .
والأشكال المقترحة للمركبات على أساس أستغلال مدارات
 d, p, s هي :

1 - (الموشور الثلاثي **triangular prism**) حيث يقع موقع التناسق
السابع تحت أحد أوجهه .

2 - شكل ثماني السطوح حيث يقع موقع التناسق السابع تحت مركز
أحد أوجهه .

3- ثنائي الهرم الخمسي : (Pentagonal bipyramid) :-



(1)



(2)



(3)

حالات التهجين المقترحة للشكل الول هي d^5P^2 , d^4p^3 , d^4sp^2 ،
وللشكل الثاني d^5sp , d^3sp^3 ، وللشكل الثالث sp^3d^3 ومدارات هجينة أخرى
تشمل مدارات f .

تعرف مركبات صيغتها العامة M^IVF_7 M^I_3 حيث M^I يمثل
ذرة Na أو K أو أيون NH_4^+ , M يمثل إحدى ذرات Si أو
Pd, Hf, Zr, Ti . عرف عن مركب $(NH_4)_3 SiF_7$ أنه يتكون من

وحدات $(\text{NH}_4)_2(\text{SiF}_6)$ وايون الامونيوم وايون الفلوريد، وبذا يفضل كتابة الصيغة $\text{NH}_4\text{F} \cdot (\text{NH}_4)_2(\text{SiF}_6)$ لبيان أن الذرة المركزية ذات تناسق سداسي وليس سباعي .

أما في المركب المماثل $\text{K}_3(\text{ZrF}_7)$ في حالته البلورية فقد وجد أن ايون Zr^{4+} ذو تناسق سباعي . يقع ايون الزركونيوم في مركز شكل ثماني السطوح، أما ذرة الفلور السابعة فتشغل موقعاً فوق أو تحت مركز أحد السطوح . والشكل الثماني السطوح يشوبه نوع من الانحراف . يكون ايون Hf^{4+} مركباً مماثلاً .

وتكون عناصر الطائفة الخامسة مركبات صيغتها العامة $\text{M}^{\text{I}}_2(\text{M}^{\text{V}}\text{F}_7)$ حيث M^{I} يمثل ذرة بوتاسيوم أو هيدروجين أو أيون أمونيوم، و M^{V} تمثل إحدى ذرات Ta , Nb , Sb . ومن المؤكد أن مركبات Ta , Nb هي سباعية التناسق وتتخذ شكل الموشور الثلاثي المذكور أعلاه .

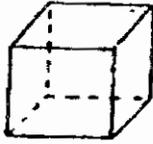
ومن المركبات الأخرى التي قيل عنها أنها تحتوي على ذرات سباعية التناسق هي $[\text{CH}_3\text{NH}_2\text{H}]_3[\text{PtI}_7]$, $(\text{CH}_3\text{NH}_2\text{H})_4[\text{RuCl}_7]$, $\text{K}_3[\text{UO}_2\text{F}_5]$

ويفترض أن المركب $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ يحتوي على ذرات الحديد السباعية التناسق . والمركب IF_7 يتخذ شكل ثنائي الهرم الخمسي .

عدد التناسق (8) :-

إن المركبات التي تحتوي على ذرات مركزية ثمانية التناسق تعطي على العموم عدداً كبيراً من الايسومرات الفراغية، غير أن تحديد تراكيبها بواسطة الطرق الكيميائية أمر صعب . ولم يتسن إلا دراسة عدد قليل من هذه المركبات .

والشكل المكعبي (1) هو أول تركيب يقترح لهذه المركبات وينسجم مع نظرية المدار الجزيئي . وهو مع ذلك نادر الوجود جداً . وشكل معاكس موشوري مربعي (2) يحصل عليه بأدارة أحد أوجه المكعب 45 درجة نسبة إلى الوجه المعاكس . والشكل ذو الاثنى عشر وجهاً (3) هو شكل آخر مقترح لهذه المركبات.



(1)



(2)



(3)

ويمكن تخيل الشكل (3) بانته ناتج من إتحاد إطالة elongation وFlattened شكلين من اشكال رباعي السطوح . وللشكلين (2), (3) طاقة متشابهة . وفي كليهما تستعمل الذرة المركزية مدارات d^4sp^3 الهجينة . وإذا ما اريد إقتراح أشكال أخرى لا بد من زج مدارات f في عملية التهجين . الشكل المكعبي (1) يتطلب مثل هذا التهجين أيضاً .

والمركبات ذات التناسق الثماني التي درست بصورة شاملة هي مركبات عنصري W, Mo ذات الصيغتين العامتين $M^I_3[M^{IV}(CN)_8]$

$M^I_4[M^I_4[M^V(CN)_8]]$. فالمركب $K_4[Mo(CN)_8]$ يتخذ شكل الاثني عشر سطحاً **dodecahedron** ، ويستعمل Mo^{4+} المدارات d^4sp^3 الهجينة ، وجميع روابط $Mo - C \equiv N$ فيه خطية .

أما مركبات $M^I_3[M^V(CN)_8]$ فيمكن أن تتخذ شكل معاكس موشوري مربعي أو الشكل ذا الاثني عشر سطحاً وذلك اعتماداً على نوع الايون M^I . فالايون $[Mo(CN)_8]^{3-}$ يتخذ شكل (معاكس موشوري مربعي **squareantiprism**) في المركب $Na_3 [Mo(CN)_8].4H_2O$.

في حين يتخذ شكل المجسم ذي الاثني عشر سطحاً في المركب $[N(n-$ $Mo(CN)_8]_3 [C_4H_9)_4]_3$ يلاحظ أن المركب $K_4[Mo(CN)_8]$ أكثر استقراراً من المركب $K_3[Mo(CN)_8]$ وذلك لأن العدد الذري الفعال في المركب الأول يساوي 54 أي العدد الذري لعنصر الزيتون بينما في المركب الثاني يساوي 53 .

ومن مركبات ثماني سيانو المعوضة أمكن تحضير $[Mo(OH)_4(CN)_4]^{4+}$, $[Mo(CN)_7H_2O]^{4+}$, $[W(OH)_3(CN)_5]^{4+}$. ونجد أن أيون الفلوريد في هذه المركبات يحيد التناسق الثماني ، وهذا ما وجد فعلاً في المركبات $O_5F_5 Na_3[TaF_8]$, $H_3[SbF_8]$.

الأسئلة

1- أعط صيغ أيسومرات التميؤ في كل من :



2- ما هي أيسومرات التناسق لكل من المركبات الآتية :



3- أعط أيسومرات بلمرة ممكن للمركب $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_2$

4- ارسم جميع الأيسومرات الفراغية الممكنة لكل مما يلي :

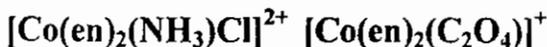
(أ) تراكيب رباعية السطوح



(ب) تراكيب المربع المستوي



(ج) تراكيب ثمانية السطوح



5- ضمن تراكيب المعقدات $\text{Pt}(\text{pph}_3)_4$, Ru_4F_{20} , Nb_2Cl_6

6- ارسم جميع الأيسومرات (بما فيها النشطة ضوئياً) للمركبين

