

الباب السابع
الكيمياء الفراغية للمركبات التناسقية

obeikandi.com

الباب السابع

الكيمياء الفراغية للمركبات التناسقية

مقدمة :

ينطبق مصطلح " مركب تناسقي " عادة على كل مركب يتألف من جزيئات أو أيونات تحاط ذرات الفلز فيها بذرات أو مجموعات ذرية أخرى . وهكذا يعد كلا المركبين $K_3[Fe(CN)_6]$ و $CH_3Mn(CO)_5$ من المركبات التناسقية .

وتسمى الجزيئات أو الأيونات المحتوية على فلز بالمعقدات ، أو في حالة الأيونات تسمى بالأيونات المعقدة . وفي الواقع إن مصطلح " أيون المعقد " ينطبق حتى على أيونات تمثل ذراتها المركزية ذرة لافلز كما في PF_6^- ، BCl_4^- .

ومع ذلك ، إن فصائل لافلزية مثل $SiBr_4$ ، SF_6 يشار إليها عادة بمثابة جزيئات وليس مركبات تناسقية أو معقدات .

الكيمياء التناسقية (1) :

نشرح في الأجزاء الآتية الترتيبات الهندسية الشائعة لذرات الليجاندات الواهبة في المعقدات . وللسهولة سنصنف هذه التراكيب بدلالة أعداد التناسق لذرات الفلز .

عدد التناسق (2) :

على الرغم من أن عدد التناسق هذا يوجد في فصائل غازية عند درجات حرارية عالية ، لفصيل $MgCl_2(g)$ ، إلا أنه غير اعتيادي جداً بالنسبة

لمعقدات أعتيادية مستقرة . يوجد عدد التناسق 2 بالدرجة الرئيسية في بعض معقدات أيونات Hg^{2+} , Au^+ , Ag^+ , Cu^+ ولكل أيون من هذه الأيونات التركيب الإلكتروني d^{10} لحالة السكون .

وأمثلة نموذجية لهذه المعقدات هي HgCl_2 , $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, AgCl_2 , $\text{Cu}(\text{NH}_3)^+$ جميع هذه المعقدات خطى linear ، أي أن زاوية رابطة فلز - ليجاند تساوي 180° . وتقريباً أولياً ، يمكن أن نصف الترابط بأنه نتيجة لتشابك المدارات الخاصة بالليجانداً مع مدارات Sp الهجينة الخاصة بذرة الفلز .

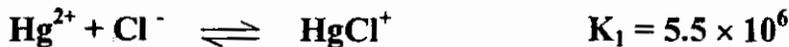
ومع ذلك ، يمكن لأحد مدارات d الخاصة بالفلز أن يكون مشمولاً بالترابط إلى حد معين . دعنا نفترض أن روابط تقع على إحداثي z الخاصة بذرة الفلز وأن كمية صغيرة من الكثافة الإلكترونية غير الرابطة لمدار dz^2 الخاصة بالفلز تتحرف إلى مدار S الخاصة بالفلز .

وفي هذه الحالة إن مدارات الفلز المستعملة في الترابط لم تعد ببساطة مدارات SP_z الهجينة وإنما هي مدارات هجينة تحتوي على 50% من صفة p_z وكمية قليلة من صفة d_{z^2} وما تبقى هو من صفة S . إن زوجاً من الألكترونات سيشغل مداراً فلزياً هجيناً غير رابطي يحتوي على صفة رئيسية من مدار z^2 مع صفة صغيرة لمدار S .

وهذا النوع من التهجين سيحرف بعض الكثافة الإلكترونية غير الرابطة بعيداً عن المناطق المحصورة بين الفلز والليجانداً وهكذا فإن هذا التهجين محبذ وفقاً لأعتبارات الطاقة .

كما إن معقدات من هذا النوع يمكن أحياناً تحويلها إلى معقدات رباعية التناسق وذلك بمعاملتها مع زيادة من الليجانداً . فعلى سبيل المثال ،

في محلول مائي يضم أيوني Hg^{+2} ، Cl^- ، تعتمد الكميات النسبية للفصائل HgCl^+ ، HgCl_2 ، HgCl_3^- ، HgCl_4^{2-} على تركيز أيون Cl^- الحر . فيما يلي ثوابت توازن تكون هذه المعقدات في المحلول المائي



ونرى من هذه البيانات أن HgCl_2 مستقر جداً نحو التجزؤ اللانسيبي

إلى HgCl^+ و HgCl_3^-

$$\frac{[\text{HgCl}^+][\text{HgCl}_3^-]}{[\text{HgCl}_2]^2} = \frac{K_3}{K_2} = 3.0 \times 10^{-6}$$

عدد التناسق (3) :

إن عدد التناسق هذا نادر ضمن معقدات الفلزات . وبعض الأمثلة المعروفة جيداً هي $\text{KCu}(\text{CN})_2$ و $(\text{CH}_3)_3\text{S}^+[\text{HgI}_3^-]$ و $\text{Cr}[\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2]_3$ و $\text{Fe}[\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2]_3$ و $\text{Pt}(\text{pph}_3)_3$ و $[\text{Cu}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3\text{Cl}$ و $[\text{Cu}(\text{Spph}_3)_3]\text{ClO}_4$.

وفي جميع هذه المعقدات تقع ذرة الفلز والليجانادات الثلاث المتصلة مباشرة بها في مستوى واحد . ولأغلب المركبات ذات الصيغة النسبية MX_3 تراكييب يكون عدد التناسق الفلز M فيها أكبر من 3 .

فعلى سبيل المثال ، يمتلك المركب CrCl_3 شبكية قشرية غير محدودة تتناسق كل ذرة Cr فيها بست ذرات كلور . إن كل ذرة Cu في CsCuCl_3 تتناسق مع أربع ذرات كلور بسلاسل أنيونية غير محدودة مثل

-Cl-CuCl₂-Cl-CuCl₂- . والمركب AuCl₃ هو في الواقع يوجد بهيئة جزيئات Au₂Cl₆ مستوية وكل ذرة Au تتصل بذرتي Cl جسريتين وذرتي Cl طرفيتين .

عدد التناسق (4) :

وهو عدد تناسق مهم جداً ، يلاحظ له تركيبان عامان ، التركيب الرباعي السطوح وتركيب المربع المستوي . تتخذ معقدات التناسق الرباعي للفلزات غير الإنتقالية مثل ⁻²BeCl₄ , ⁻BF₄ , ⁻²ZnCl₄ , SnCl₄ , ⁻AlF₄ الشكل الرباعي السطوح على الدوام تقريباً .

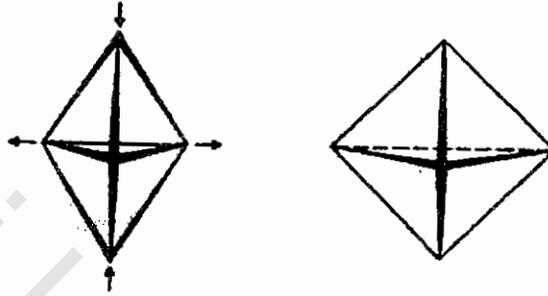
غير أن الفلزات الإنتقالية تكون نوعي المعقدات الرباعية السطوح والمربع المستوي كليهما . تتكون المعقدات الرباعية السطوح عموماً في حالة تناسق أربع ليجاندات مع أيون فلز أو ذرة لا تمتلك التركيب الألكتروني d⁸ .

وهكذا فإن مركبات مثل ⁻²CoCl₄ , ⁻MnO₄ , ³⁻VO₄ , ⁻²FeO₄ معقدات المربع المستوي سمة تميز الأيونات الفلزية أو الذرات الرباعية التناسق ذات التركيب الألكتروني d⁸ .

والأمثلة عليها ⁻²PdCl₄ , ²⁺[Pt(en)₂] , ⁻AgF₄ , Au₂Cl₆ , ⁻²Ni(CN)₄ , ⁻²IrCl(CO)(PEt₃)₂ , ⁻²[Rh(CO)₂Cl]₂ . ويلاحظ في بعض الأوقات تناسق رباعي السطوح لفلزات تركيبها الألكتروني d⁸ حين تكون ذرة الفلز صغيرة أو حين تكون ذرة الفلز صغيرة أو حين تكون ذرات الليجاند ضخمة ولا تسمح بتكوين تركيب المربع المستوي . وهكذا فإن ⁻²NiBr₄ , ⁻²CoBr(PPh₃)₃ رباعياً السطوح .

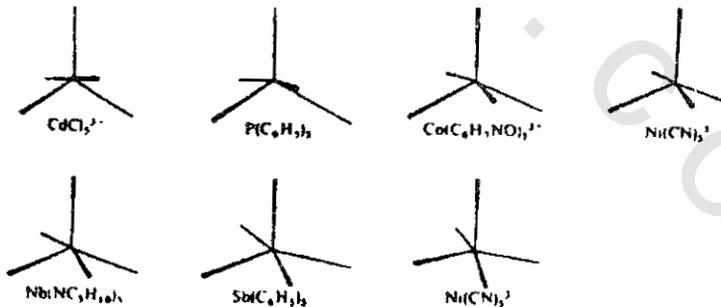
عدد التناسق (5) :

تقع تراكيب معقدات عدد التناسق 5 ما بين بنيتين حديتين هما بنية ثنائي الهرم المثلي وبنية الهرم المربعي والإختلاف بين هذين التركيبين الحديين ليس كبيراً ، ويمكن التأكد من ذلك من فحص الشكل التالي :



(انحراف شكل ثنائي الهرم المثلي وتحوله إلى هرم مربعي)

إذ أن تحويل أحد التركيبين إلى التركيب الآخر يتطلب إنحرافاً قليلاً نسبياً . بين الشكل التالي سبعة تراكيب خماسية التناسق مختلفة تتضمن مركبين غير فلزيين ، وهذه التراكيب تبين الإنتقال التدريجي من CdCl_3^- (ذو الشكل المثلي تقريباً لثنائي الهرم المثلي) إلى $\text{Ni}(\text{CN})_5^{3-}$ (هو في أحد صيغة ذو شكل مثالي للهرم المربعي) .



(التراكيب الخماسية التناسق التي وجدت في سبعة فصائل مختلفة . تتراوح هذه التراكيب تقريباً ما بين بنيتي ثنائي الهرم المثلي المثالي والهرم المربعي الثاني)

والكثير من التراكيب الوسطية توصف بالتساوي بمثابة أشكال ثنائية الهرم المثلي المنحرفة أو أشكال الهرم المربعي المنحرفة . ولإزالة مثل هذا الغموض ، إقترح العالمان ميونيرتيز وجوجنبرج مواصفات الزوايا الزوجية لشكل المتعدد السطوح وإتخاذها طريقة موضوعية لوصف شكل المركب الخماسي التناسق .

ونجد أن البرهان لحقيقية كون الأشكال المختلفة التي تتراوح من شكل ثنائي الهرم المثلي إلى شكل الهرم المربعي ، يوضحه المركب $[\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ الذي يحتوي على نوعين من أيونات $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{-3}$. لأحد هذين النوعين مبنية الهرم المربعي المنتظم وللنوع الآخر من الناحية الفعلية بنية وسطى بين بنيتي ثنائي الهرم المثلي والهرم المربعي .

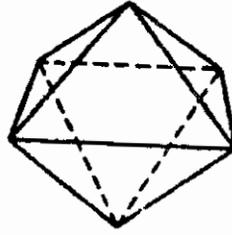
ويجب أن يكون حذر شديد عند تفسير بيانات النسب الكيميائية من ناحية إتخاذها دليلاً لعدد التناسق 5 . فالمركب Cs_3CoCl_5 مثلاً يحتوي على أيوني CoCl_4^{2-} و Cl^- والمركب Ti_2AlF_5 يحتوي على سلاسل أيونية غير محدودة من نوع $-\text{F}-\text{AlF}_4-\text{F}-\text{AlF}_4-$.

والمركب $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{Cl}_2]$ يحتوي على أيون $\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ السداسي التناسق وأيون CoCl_4^{2-} الرباعي التناسق .

عدد التناسق (6) :

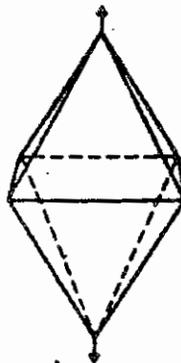
وهو العدد التناسقي الأكثر شيوعاً والأكثر أهمية بالنسبة لمعقدات الفلزات الإنتقالية . تتفق هذه البنية عادة مع ست ذرات تتناسق عند زوايا

شكل منتظم لثمانى السطوح أو شكل منحرف لثمانى السطوح . والشكل
الثمانى السطوح المنتظم المبين أدناه .

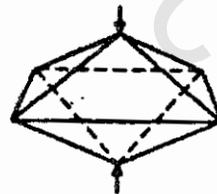


وهو شكل متعدد السطوح ذو تناظر عال . والقارىء يمكن
أن يدرك وجود أحداثيات دورانية ثنائية المرة ، إحدائيات
دورانية ثلاثية المرة ، إحدائيات دورانية رباعية المرة ، وثلاثية مستويات
مرأوية من نوع واحد ، وستة مستويات مرأوية من نوع واحد ،
ومركز للتناظر .

وأحد أنواع الإنحراف الشائعة للشكل الثمانى السطوح ، وهو
الإنحراف الرباعي يتضمن إما إطالة **elongation** أو تقليص **Contraction**
الشكل الثمانى السطوح على إمتداد أحد إحدائيات التناظر الرباعية المرة ،
كما مبين أدناه



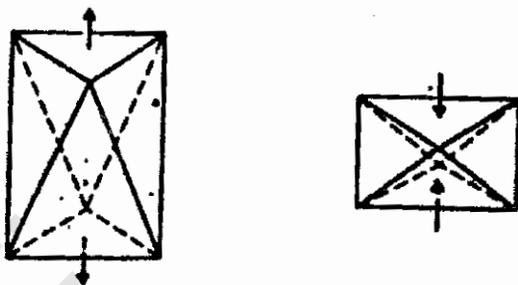
أطالة رباعية Tetragonal elongation



Tetragonal contraction

تقليص رباعي

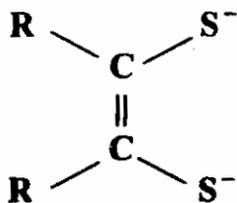
وثمة نوع آخر من الإنحراف ، وهو الإنحراف الثلاثي **trigonal distortion** ، يتضمن إطالة أو تقليص الشكل الثماني السطوح على إمتداد أحد إحداثيات التناظر الثلاثية المرة ، كما مبين أدناه ، لأعطاء معاكس مرشوري ثلاثي **trigonal antiprisms**



ومن النادر جداً أن نجد مقدار سداسي التناسق ذا بنية الموشور الثلاثي



وهذه البنية ربما تعد غير اعتيادية بسبب كون التناظر بين الذرات المتناسقة بعد أكبر مما عليه في بنية معاكس موشوري يمكن الحصول عليها من إدارة أحد الأوجه الثلاثية 60° نسبة إلى الوجه الآخر . وجد تناسق الموشور الثلاثي في سلاسل من معقدات الرينيوم والموليبدينوم والتنجستن والفناديوم مع ليجاندات ثنائي ثابولات من النوع



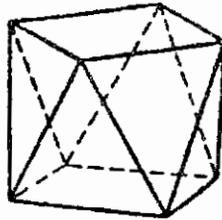
عدد التناسق (7) :

وجد عدد التناسق هذا غير الشائع نسبياً بثلاث بنى مختلفة ، وهي بنية ثنائي الهرم المخمسي (كما في $UO_2F_5^{3-}$) ، وثمانى السطوح ذو القبعة الأحادية (كما في $NbOF_6^{3-}$) ، والموشور الثلاثى ذو القبعة على أحد وجوهه المستطيلة (كما في TaF_7^{2-}) .

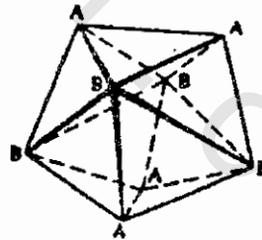
عدد التناسق (8) :

لم يتسن وجود التناسق المكعبى تقريباً . لكن المعقدات الثمانية التناسق تتخذ غالباً بنية معاكس موشوري مربعي ، التي يحصل عليها بإدارة أحد أوجه المكعب 45° نسبة إلى الوجه المعاكس .

وثمة بنية أخرى شائعة هي بنية شكل ذي اثنى عشر وجهاً ، ويمكن اعتبارها مزيجاً من تطويل شكل رباعي السطوح وتسطيح شكل رباعي السطوح آخر . توضح بنيتا معاكس موشوري مربعي والشكل ذي الأثنى عشر وجهاً في الشكل التالي .



(a)



(b)

معاكس موشوري مربعي (أ) وشكل ذو الأثنى عشر وجهاً (ب) .

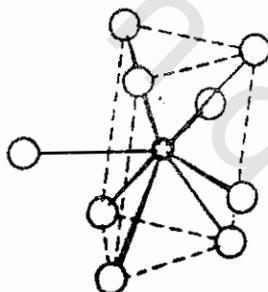
لاحظ أن في الشكل (أ) جميع القمم متكافئة ، أما في الشكل ذي الأثنى عشر وجهاً

فيوجد نوعان من القمم (B,A) .

لهذه الأشكال طاقات متشابهة جداً ، وفي حالة معقدات ثماني سيانو مثل $W(CN)_8^{4-}$, $W(CN)_8^{3-}$, $Mo(CN)_8^{4-}$, $Mo(CN)_8^{3-}$ يمكن الحصول على كلتا البنيتين في الحالة الصلبة وذلك بالإختيار المناسب للكاتايون . فعلى سبيل المثال ، يتخذ الأيون $Mo(CN)_8^{3-}$ شكل معاكس موشوري في المركب $Na_3Mo(CN)_8 \cdot 4H_2O$ والشكل ذا الأثني عشر وجهاً في المركب $[N(n-C_4Hg)_4]_3Mo(CN)_8$.

أعداد تناسق أعلى :

إن مركبات تساعية التناسق ReH_9^{2-} و $Nd(H_2O)_9^{3+}$ تتخذ بنى تتفق من شكل الموشور المثلثي الثلاثي القبة ، كما موضح في الشكل التالي وأعداد التناسق 12,11,10 توجد أحياناً في معقد اللانثانات والأكتانات ، غير أنها نظراً لندرتها لا تعد مهمة .



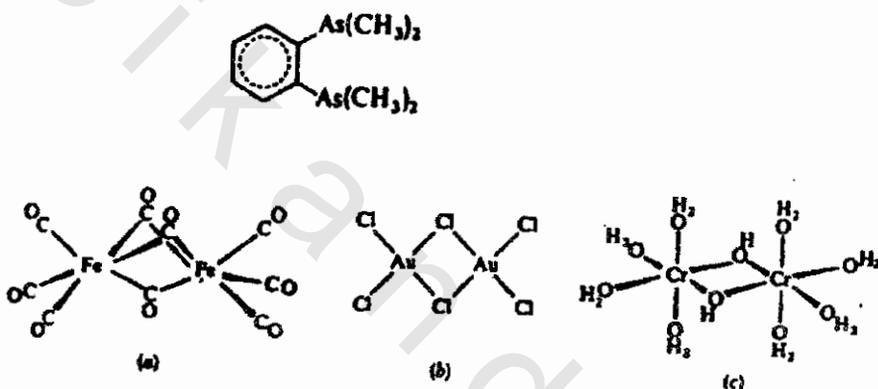
(بنية معقد تساعي التناسق ReH_9^{2-} تقع الليجاندات عند قمم موشور مثلثي يحتوي كل وجه من وجوهه المستطيلة على قبة)

الليجاندات :

إن ليجاندات معقد معين قد تصنف بطريقة تناسقها مع ذرة الفلز المركزية . الليجاند الأحادية السن هي التي تتصل بذرة

الفلز بواسطة رابطة عن طريق ذرتها الواهبة . وبذلك تعدد ليجاندات مثل $*Co$, $*OR^- *CH_3^-$, H_2O**PR_3 , O^{2-} , ClF^- السن (تشير النجمة إلى الذرة الواهبة في الليجاندات المتعددة الذرات) .

وأحياناً تسلك مثل هذه الليجاندات الأحادية السن بمثابة جسور بين ذرتي فلز أو أكثر . فعلى سبيل المثال ، تتضمن المعقدات OH^- , $Cr_2(OH)_2(H_2O)_8^{4+}$, Au_2Cl_6 , $Fe_2(CO)_9$ و Cl^- , CO على التوالي . وتراكيب هذه المعقدات مبينة في الشكل التالي :



بعض الأمثلة التي تتضمن ليجاندات جسرية أحادية السن (أ) $Fe_2(CO)_9$ ،
(ب) Au_2Cl_6 ، (ج) $Cr_2(OH)_2(H_2O)_8^{4+}$

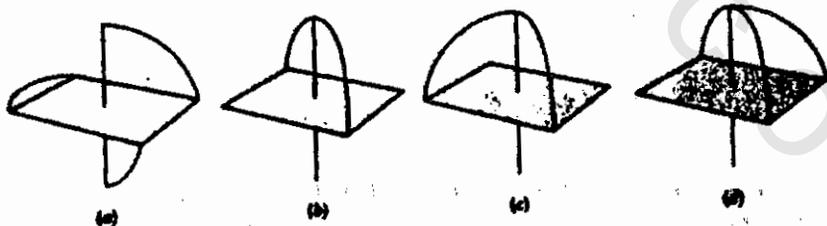
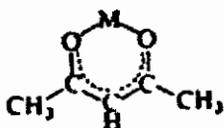
الليجاندا المتعددة السن (ثنائية السن أو ثلاثية .. إلخ) هي التي يمكن أن تتصل بذرة الفلز بروابط عن طريق ذرتين واهبتين أو أكثر . وأمثلة الليجاندات الثنائية السن هي أثيلين ثنائي أمين $NH_2CH_2CH_2NH_2$ وهي التي تستطيع أن تتناسق عن طريق ذرتي النايتروجين وهو تمثل غالباً بالرمز **en** ، وأورثو فنيلين ثنائي وهي ثنائي ميثيل أرسين التي تستطيع أن تتناسق من خلال ذرتي الزرنيخ ، وهي تمثل أحياناً بالرمز **diars** .

وهناك عدد من الليجانداات تستطيع أن تسلك إما أحادية السن أو ثنائية السن ، وهذه الليجانداات تشمل NO^- ، CO_3^{2-} ، SO_4^{2-} ، التي تستطيع أن تتناسق من خلال ذرة أو كسجين واحدة أو ذرتين . والأمثلة على ليجانداات ثلاثية السن وأخرى رباعية السن هي ليجاندا ثنائي أثيلين ثلاثي أمين $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ (dien) ونايتريلو ثلاثي خلات $(NTA)N(CH_2CO_2)^{3-}$ على التوالي .

ويسمى المعقد الذي يتكون من تناسق ليجاندا متعددة السن مع ذرة فلز " المعقد الكيليتي " **chelata complex** . ويضع من هذه المعقدات موضح في الشكل التالي يسهل نزع بروتون واحد من أستيل أسيتون ليعطي أنيون أحادي الشحنة السالبة ($acac^-$) الذي يكتسب استقرارية من خلال الرنين



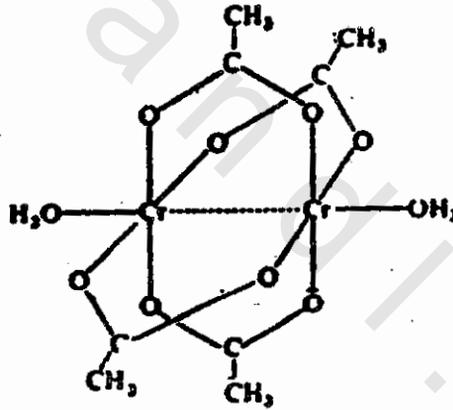
ويتكون عن هذه الليجاندا معقدات كيليتية مستقرة جداً .



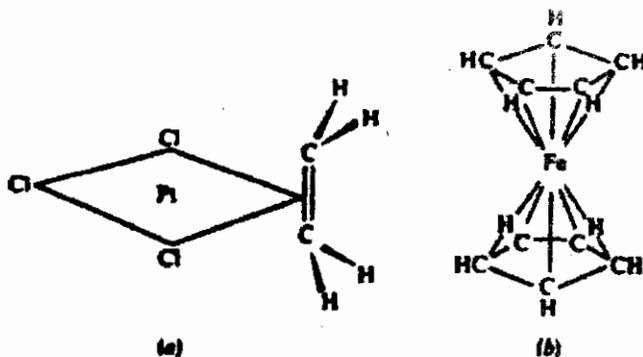
والشكل السابق تمثيل تخطيطي لمعقدات كيليتية (e) معقد يحتوي على ثلاثة ليجانداات ثنائية السن مثل $Co(en)^{3+}$ ، (ب) الكيليتية الزوالية

meridional لليجاند ثلاثية السن ، (ج) الكيليتية الوجهية Facial لليجاند ثلاثية السن ، (د) الكيليتية الناتجة لليجاند رباعية السن مثل NTA . لاحظ في جميع هذه الحالات أن الذرات الواهبة المتجاورة تتناسق في الموقعين سر بالنسبة لبعضهما .

وعندما يكون عدد التناسق لأيون الفلز يساوي ضعف شحنته ، يمكن في هذه الحالة تحضير أستيل أسيتونات متعادلة ، مثل $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ، وهي معقدات متطايرة وقابلة للذوبان في مذيبات عضوية . حيث تسلك الليجانديات الثنائية السن أحياناً بمثابة جسور بين ذرات الفلز . وعلى سبيل المثال ، نجد في المركب $\text{Cr}_2(\text{OAc})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ إن ذرتي الكروم تتصلان معاً بواسطة أربعة أيونات خلاصت جسرية :



ونجد إن بعض الأوليفينات وبعض الفصائل الأورماتية تستطيع أن تعمل كليجانديات حيث تتناسق ذرات الكربون ذات الترابط التآصر π مع ذرات الفلز . وتبين أيضاً أن الأثيلين والبنزين وأيون سايكلوبنتاايناييد (C_5H_5^-) وأيون سايكلوبنتاايناييد (C_7H_7^+) هي أمثلة مهمة لهذه الليجانديات . ويبين الشكل تركيب المركبات التناسقية للأثيلين وأيون سايكلوبنتاايناييد .



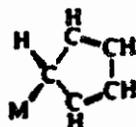
تركيب معقدين عضويين معدنيين يحتويان على ترابط π

(أ) $ptCl_3(C_2H_4)$ (ب) $Fe(C_5H_5)_2$ ، الفيروسين

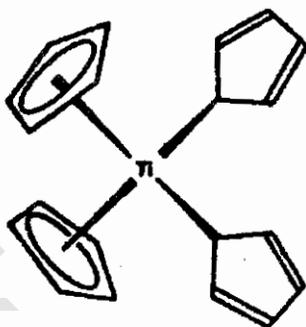
وتختلف المعقدات من هذا النوع عن المعقدات الكيلينية من ناحيتين مهمتين : (1) ذرات الليجاند المتناسقة معاً بشكل سلسلة أو حلقة ، (2) عدد أزواج إلكترونات σ المترابطة أو العدد الفعلي لمواقع التناسق التي تشغلها الليجاند يعد أقل من عدد الذرات المتناسقة .

وهكذا فإن ذرتي كربون الأثيلين من حيث التأثير تشغلان أحد مواقع التناسق في المعقد $C_2H_4ptCl_3^-$ ، وإن ذرات الكربون الخمس لكل أيون من أيونات $C_5H_5^-$ في المعقد $Fe(C_5H_5)_2$ تشغل من حيث التأثير ثلاثة مواقع ثمانية السطوح .

ومن المهم أن نشير هنا أن ليس من الضروري لفصيل ذي ترابط π مثل $C_5H_5^-$ أن يتناسق لتصبح جميع ذرات الكربون متكافئة وتتربط أيضاً بذرة الفلز . إذ على العكس من نمط التأخر π في $Fe(C_5H_5)_2$ ، يستطيع أيون $C_5H_5^-$ أن يعمل واهب σ بسيطاً ، كما في



ولقد إقترح كوتون أن يشار إلى هذا النمط من الترابط بمثابة تناسق (- η) وأن يشار إلى نمط الترابط π في الفيروسين بمثابة تناسق (- η^5) يلاحظ في المركب $Ti(C_5H_5)_4$ كلا نمطي الترابط كما هو مبين في الشكل التالي :



(تركيب $Ti(C_5H_5)_4$. لاحظ أن حلقتين فقط تترابطان بواسطة الترابط من خلال ذرة كربون واحدة (monohapto) والحلقتين الأخرين تترابطان بواسطة الترابط π من خلال ذرات كربون الخمس (pentahapto) والحلقتين الأخرين تترابطان بواسطة الترابط π من خلال ذرات كربون الخمس (pentahapto) .)

إن طيف NMR لبروتونات هذا المركب عند درجات حرارة بحدود -30° مئوية يعطي نروتين تتفقان مع مجموعتي C_5H_5 الخماسية التناسق pentahapto . ومجموعتي C_5H_5 الأحاديّتي التناسق monohapto . وحقيقة ملاحظة ذروة واحدة لمجموعتي C_5H_5 الأحاديّتي التناسق monohapto .

وحقيقة ملاحظة ذروة واحدة لمجموعتي C_5H_5 الأحاديّتي التناسق تشير إلى حصول إعادة ترتيب ضمنية intramolecular لكل من مجموعة C_5H_5 الأحاديّتي التناسق بسرعة تكفي لجعل بروتونات مجموعتي C_5H_5 متكافئة ضمن المعيار الرنين لتجربة NMR .

حوالي 10^{-3} ثانية . وعندما ترفع درجة حرارة العينة إلى ما فوق 40° مئوية ، تندمج نروتا NMR لتكونان حزمة واحدة . يعزي هذا السلوك إلى أزيداد معدل سرعة عملية المزج التي يتبادل فيها نوعاً الحفقات دورهما لكي تصبح جميع البروتونات متكافئة ضمن المعيار الزمني لتجربة NMR .

الأيسومرية :

لقد فسر الفريد ويرنر Alfred Werner كثيراً من الخصائص الكيميائية والفيزيائية لعدد كبير من المعقدات بدلالة نظرية التناسق الثورية التي وجدها . ونوع المعلومات التي توفرت لديه ممثلة في البيانات الواردة في الجدول التالي :

خصائص معقدات البلاتين الرباعي مع الأمونيا والكلوريد

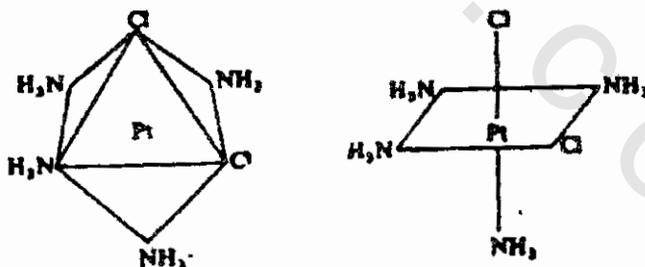
صيغة ويرنر	عدد الأيسومرات المعروفة	الإحصائية المولارية النسبة للمحاليل المائية	الصفة القديمة
$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	1	523	$PtCl_4 \cdot 6NH_3$
$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$	1	404	$PtCl_4 \cdot 5NH_3$
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$	2	228	$PtCl_4 \cdot 4NH_3$
$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$	2	97	$PtCl_4 \cdot 3NH_3$
$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$	2	0	$PtCl_4 \cdot 2NH_3$
$K[Pt(NH_3)Cl_3]$	1	108	$PtCl_4 \cdot KCl \cdot NH_3$
$K_2[PtCl_6]$	1	256	$PtCl_4 \cdot 2KCl$

وأفترض ويرنر أن في كل واحد من هذه المركبات السبعة يتناسق البلاطين الرباعي التكافؤ بشدة مع ست ليجاندات وأنه في تلك الحالات التي تؤدي إلى تكوين معقد ي محصلة للشحنة ، لا تتناسق الأيونات المقابلة (Counter-ions (Cl⁻ أو K⁺ بصورة مباشرة مع البلاطين .

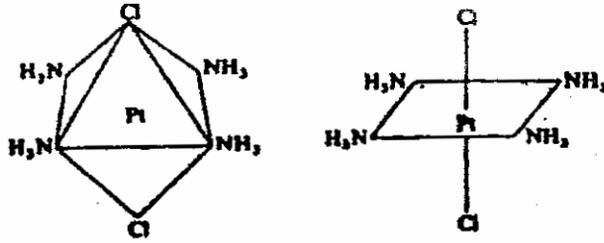
كما إن الصيغ المعطاة في العمود الأول من اليمين ، وهي المكتوبة داخل أقواس مربعة ، تفسر بيسر بيانات الإحصائية الكهربائية النسبية الواردة في العمود الثالث من اليمين. وكما يتوقع ، تزداد الإحصائية المولارية مع إزدياد عدد الأيونات في الصيغة وهي تساوي صفرأ للمعقد المتعادل . [Pt(NH₃)₂Cl₄]

أيسومرية سس - ترانس :

لقد كان هناك تفسير قبل ويرنر فترض أن الليجاندات الستة لكل معقد تتصل بذرة البلاطين عند قمم شكل ثماني السطوح خيالياً حول ذرة البلاطين . وبذلك ، فإن ذرتي الكلور في المعقد [Pt(NH₃)₄Cl₂]²⁺ يمكن أن تقعا إما عند موقعين متجاورين (سس) في الشكل الثماني السطوح كما في التمثيلين الآتيين :

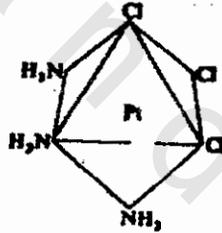


أو عند موقعين متقابلين (ترانس) كما في التمثيلين الآتيين :

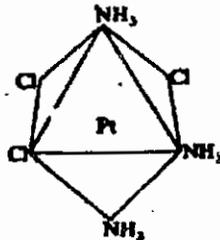


وبطريقة مشابهة كلياً يمكن تفسير أيسومرية المعقد $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ بدلالة تركيبين سس وترانس الجزئتي NH_3 المتناسقتين .

لأحد أيسومري المركب $[Pt(NH_3)_3Cl_3]^+$ تركيب تتخذ جزيئات الأمونيا الثلاث فيه مواقع سس بالنسبة لبعضها وتتخذ ذرات الكلور الثلاث مواقع سس بالنسبة لبعضها .

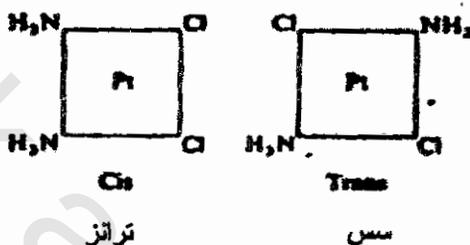


وللأيسومر الآخر تركيب تتخذ جزيئاتاً أمونيا فيه موقعي ترانس بالنسبة لبعضهما وتتخذ ذرتا كلور موقعي ترانس بالنسبة لبعضهما .



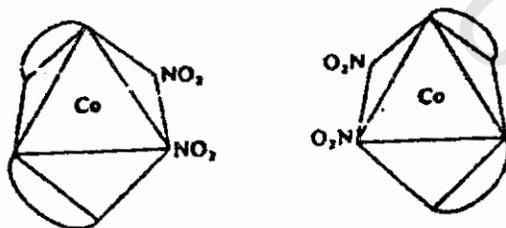
ونجد أن للتركيب الأول المتناسق وجهياً **Facially** ، إحدائي دوران
تتاظر ثلاثي المرة واحداً ، في حين إن التركيب الآخر ، المتناسق زوالياً
meridionally ، إحدائي دوران تتاظر ثنائي المرة واحداً .

ويوجد أيسومرية سس وترانس أيضاً في المعقدات ذات الشكل
المربعي المستوي . وعلى سبيل المثال ، يعرف نوعان منهما للمركب
(Pt(NH₃)₂Cl₂) ، لهما التركيبان الآتيان :



الأيسومرية الضوئية :

يعد معقد معين نشطاً ضوئياً عندما لا يمكن أن يتطابق تركيبه
فوقياً مع صورته المرآوية . وعلى سبيل المثال ، نتصور
المعقد **Cis-[Co(en)₂(NO₂)₂]⁺** الذي يمكن أن يوجد في كلا التركيبين :

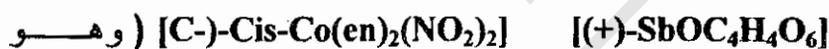


يجب أن يلاحظ أن كلاً من التركيبين هو الصورة المرآوية
لتركيب الآخر وإن التركيبين لا يتطابقان فوقياً . ونتيجة ذلك

أنهما أيسومران ضوئيان . وإن الطريقة العادية لتخليص المركب $Cis-[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$ تعطي ناتجاً يحتوي على كميتين متساويتين من هذين الأيسومرين .

وهذا يعني أن تعطي مزيجاً راسيمياً **racemicmixture** لا يدير الضوء المستقطب . ولا يمكن فصل هذين الأيسومرين بالطرق التقنية المعتادة لفصل أنواع الأيسومرات الأخرى أي أيسومرات سس وترانس لأن للأيسومرات الضوئية من حيث الأساس الخصائص الفيزيائية والكيميائية نفسها ، وعلى الأقل في أنظمة لا تحتوي على فصائل أخرى نشطة ضوئياً .

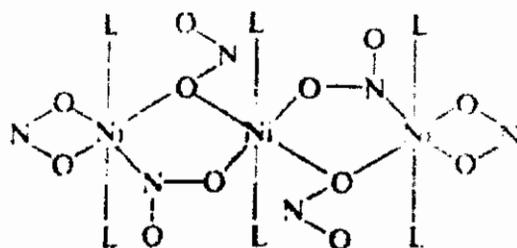
ومع ذلك، تتفاعل الأيسومرات الضوئية بصورة مختلفة مع الفصائل النشطة ضوئياً ، وإن مثل هذه التفاعلات النوعية تشكل أساس طرق فصل الأيسومرات الضوئية . وعلى سبيل المثال ، لو يعامل محلول معين يحتوي على أيسومرات المركب $[Co(en)_2(NO)_2]^+$ مع مركب **Potassium antimony-(+) tartrate** يترسب المزيج التالي :



قليل الذوبان بمثابة بلورات تاركاً الأيسومر $[(+)-Cis-Co(en)_2(NO_2)_2]$ في المحلول .

أيسومرية الرابطة :

يستطيع بعض الليجاندات أن يترابط مع ذرة فلز معين من خلال واحد من الذرة الواهبة في معقد واحد ومن خلال نوع آخر من الذرة الواهبة في معقد آخر .

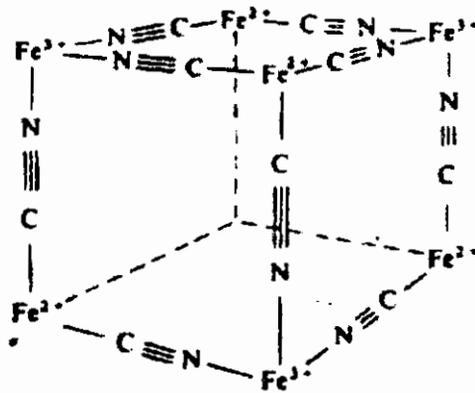


ويتناسق أيون السيانيد CN^- دائماً تقريباً من خلال ذرة الكربون ، غير أنه تعرف أمثلة قليلة لأيسومرية الرابطة مثل $\text{Cis-Co(trine)(CN)}_2^+ \text{ Cis-Co(trien)(NC)}_2^+$.

وكل كيميائي من الناحية التطبيقية يعرف أن معاملة محلول مائي لأيون Fe^{3+} مع سداسي سيانو (II) ، Fe(CN)_6^{3-} ، تعطي راسباً أزرق يسمى الصبغة البروسية الزرقاء وإن معاملة محلول مائي لأيون Fe^{2+} مع سداسي سيانو حديدات (III) ، Fe(CN)_6^{3-} تعطي راسباً أزرق يسمى أزرق تيرنبول .

إن هذين الراسبين هما في الواقع متشابهان ، فالصيغة التجريبية هي $\text{M}^1\text{Fe}_2(\text{CN})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ حيث M^1 هو K ، Na أو Rb . والتركيب (المعطي في الشكل التالي) يتألف من منظومة مكعبية .

وهذه المنظومة بسيطة لذرات الحديد وتشكل أيونات السيانيد جسوراً بين هذه الذرات وتقع أيونات M^1 وجزيئات الماء في بعض الثقوب أو الفجوات المكعبية . تتناسق أيونات Fe^{2+} مع ذرات الكربون وتتناسق أيونات Fe^{3+} مع ذرات النايتروجين .



وحدة الخلية للصبغة البروسية (تيرنبول) . ولغرض التبسيط
لم تكتب أيونات الفلزات القلوية وجزيئات الماء . كل ذرة
حديد ذات تناسق سداسي ثماني السطوح

وهكذا فإن أزرق تيرنبول يسمى أحياناً " حديديك حديدوسيانييد " .
ولقد تبين أنه عند تسخين هذه المادة في الفراغ عند درجة حرارة 400 مئوية
تتحول إلى أيسومر تتناسق فيه أيونات Fe^{2+} مع ذرات النيتروجين وتتناسق
أيونات Fe^{3+} مع ذرات الكربون ، الأيسومر هو " حديدو
حديدي سيانيد " .

إعادة التنظيم التركيبية :

إن حقيقة إمكانية فصل وتمييز الأيسومرات التركيبية
للأنواع التي شرحناها أيسومرات سس-ترانس ، أيسومرات
ضوئية ، أيسومرات الرابطة ، تشير إلى أن الروابط بين ذرات
الفلز واللجاندا في هذه الأيسومرات لا تكسر ويعاد تكوينها بسرعة
عند ظروف عادية .

وعندما تكسر روابط ليجاند - فلز بسرعة ، سيتم بلوغ التوازن بسرعة ويصبح من الممكن أن يفصل الأيسومر المستقر ثرموداينميكياً فقط (أو مزيج الأيسومرين في حالة الأيسومرات البصرية) . يوجد التحول الداخلي السريع للأيسومرات في كثير من المعقدات .

فمثلاً يكون الألومنيوم الثلاثي التكافؤ معقد ثلاثي أستيل أسيتونات $Al(C_5H_7O_2)_3$ الذي يتألف من دون شك من مزيج من الأيسومرين البصريين (+), (-) .

ومع ذلك ، فبسبب التحول الداخلي السريع لهذين الأيسومرين ، لم تتجح لحد الآن محاولات فصلها . ومن الواضح أن تخمين الاستقرارية الحركية للمركبات التناسقية هي مسألة مهمة ، وسنعالجها فيما بعد .

" الأسئلة "

1 - أكتب مذكرات علمية عن كل من :

- أ- عدد التناسق (2) .
- ب- عدد التناسق (3) .
- ج- عدد التناسق (4) .
- د- عدد التناسق (5) .
- هـ- عدد التناسق (6) .
- و- عدد التناسق (7) .
- ز- عدد التناسق (8) .

مع توضيح إجابتك المفصلة بالرسم والمعادلات .

2 - اشرح بالتفصيل الكامل مع الرسم الليجانداً .

3 - وضح كل ما تعرفه عن كل ما يأتي :

- أ- الأيسوميرية سس-ترانس .
 - ب- الأيسوميرية البصرية .
 - ج- أيسوميرية الرابطة .
- موضحاً إجابتك بالرسم كل ما أمكن ذلك .

4 - تكلم بالتفصيل عن عملية إعادة التنظيم التركيبية ؟

5 - أكتب ما تعرفه عن العالمان :

أ- ويرنر ب- جورجسن