

المرحلة	الثالثة
اسم المادة	اللاعضوية
اسم المحاضرة باللغة العربية	التشابه الجزيئي في المركبات التناسقية
اسم المحاضرة باللغة الانكليزية	Isomerism in metal complexes

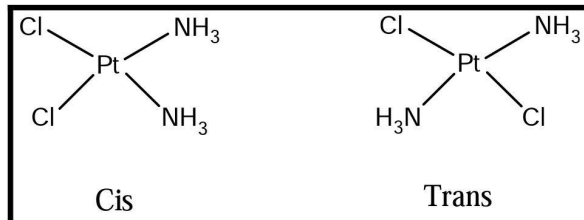
التشابه الجزيئي في المركبات التناسقية:

Isomerism in metal complexes

عندما تحتوي المركبات على الصيغة الكيميائية الجزيئية نفسها و تختلف في التوزيع الالكتروني أو التوجه الفراغي في الفضاء، تعرف بالتشابه الجزيئي (Isomerism). وتعطي المعقدات الفلزية أنواعا مختلفة من الايزومرية ، ويمكن تقسيم الأعداد الكبيرة للايزومرات إلى صنفين واسعين:

1- التشابه الهندسي أو التشابه الفراغي: Geometrical Isomerisation or Stereoisomerism

تستطيع الليكاندات في المعقدات الفلزية أن تحتل مواقع مختلفة حول الذرة المركزية و يمكن إن تقع الليكاندات المعينة بشكل متجاور (cis-) أو يقابل أحدها الآخر (trans-) ، و لا تستطيع المعقدات ذات الإعداد التناسقية 2,3 وكذلك المعقدات رباعية السطوح أن تعطي هذا النوع من الايزومرية إذ تكون جميع المواقع التناسقية في هذه الأنظمة متجاورة . الايزومرية (cis-trans) يكون شائعاً في معقدات المربع المستوي و ثماني السطوح ، و تعتبر معقدات البلاطين (II) أحسن الأمثلة المعروفة للمعقدات التي لها تركيب المربع المستوي *square planar* ، فيمكن تحضير شبيهين هندسيين للمترابك $[Pt(NH_3)Cl_2]$.



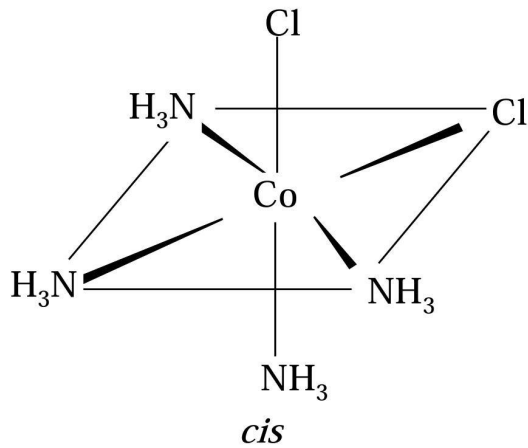
يحضر الشبيه المجاور *cis* بتفاعل K_2PtCl_4 مع محلول الأمونيا المائي: NH_4OH $K_2[PtCl_4]^+$ ويكون للمعقد عزم قطبي.

و يحضر الشبيه المتعاكس أو المضاد *trans* بإضافة HCl إلى أيون $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ و لا يكون للمعقد عزم قطبي نظراً لوجود مركز تماثل.

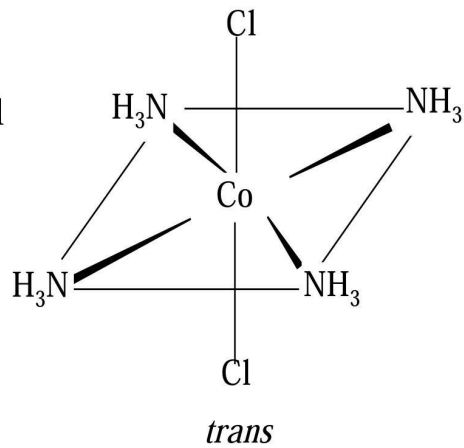
و بذلك نستطيع التمييز بين النوعين سيز و ترانس بقياس العزم القطبي لكل منهما ، وأيضا من خلال استخدام حيود الأشعة السينية.

ولقد وجدت الايزومرية الهندسية أيضا في الأنظمة المربعة المستوية التي تحتوي على ليكاندات ثنائية السن غير المتماثلة $[M(AB)_2]$ (unsymmetric bidentate ligands) ومن الأمثلة على ذلك ايون الكلايسينات (glycinate ion)

- وبالطريقة نفسها فإن المعقدات ثنائية الاستبدال ثمانية الأوجه octahedral تتواجد في صورة المجاور *cis*، و المتقابل *trans* مثال: المعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ له الشبهين الهندسيين التاليين .



(Violet)

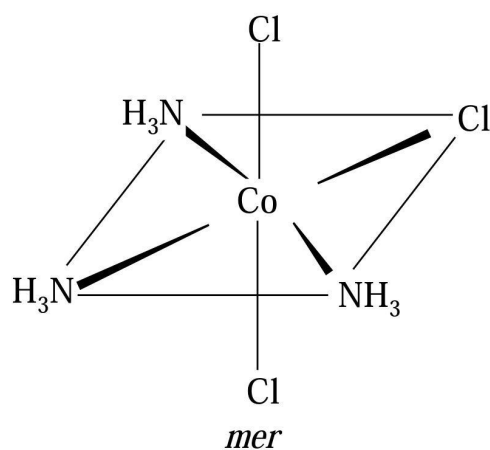


(Green)

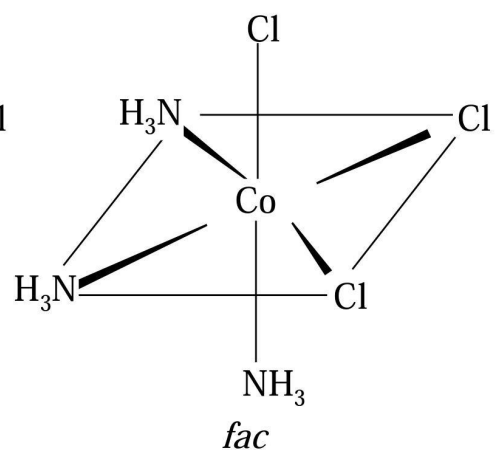
ولقد تم تحضير و تشخيص خواص مئات المركبات الايزومرية من أنواع $[\text{M}(\text{AA})_2\text{XY}]$, $[\text{MA}_4\text{YX}]$, $[\text{M}(\text{AA})_2\text{X}_2]$, $[\text{MA}_4\text{X}_2]$

حيث : $\text{M}=\text{Co}(\text{III}),\text{Cr}(\text{III}),\text{Rh}(\text{III}),\text{Ir}(\text{III}),\text{Pt}(\text{IV}),\text{Ru}(\text{II}),\text{Os}(\text{II})$

ومعروف أيضاً عدد من الايزومرات من نوع $[\text{MA}_3\text{X}_3]$ وفي هذا النوع من المركبات تعطي ايزومرين هندسيين فقط، كما في المعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$



(meridional) *mer* محوريا- (*cis*)



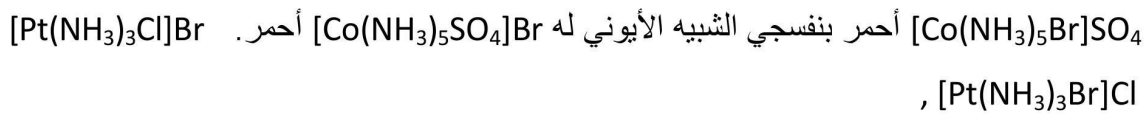
(facial) *fac* وجهيا (*trans*)

2- الايزومرية الموقعية Position isomers او الايزومرات التركيبية structural isomers

- وهي ايزومرات لها نفس مجاميع الذرات و لكن ترتيب الأواصر فيها مختلف فمثلاً صيغة C_2H_6O تمثل ايزومرين من هذا النوع وهما الكحول الايثيلي CH_3CH_2OH و الايثر المثيلي CH_3-O-CH_3 .

• التشابه التأيني: - Ionization isomerism

ينتج عند إذابة معقد ما، و يظهر نتيجة لتبادل الليكاندات بين أيون يشغل احد الليكاندات داخل الايون المعقد و الأيونات خارجه، فيكون له نفس الصيغة الجزيئية. مثال:



وايزومرات التأين للمركب $[Co(en)_2(NO_2)Cl]SCN$, $[Co(en)_2(NO_2)(SCN)]Cl$, $[Co(en)_2(SCN)Cl]NO_2$

• التشابه التميهي: - Hydrated isomerism

هذا التشابه حالة خاصة من تشابه التأين ، وفي هذا النوع يتم التبادل الداخلي للمذيب (وهو الماء عادةً) بين المعقد و بقية المركب مثال:

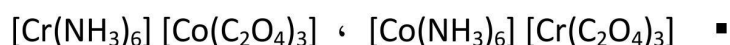


• التشابه الإرتباطي: - Linkage isomerism

تحتوي بعض الليكاندات على أكثر من ذرة يمكن لها أن تشارك بزواج من الإلكترونات، مثال: أيون NO_2^- ، إذ أن كلا من ذرة النيتروجين و الأوكسجين يمكن لها أن تشارك بزواج من الإلكترونات. فإذا ارتبطت من خلال ذرة النيتروجين فيسمى نايترنو nitro أو أن ترتبط من خلال ذرة الأوكسجين فيسمى نايترينو nitrite ، كما في شبيهي المعقد النايترنو $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ لارتباطه من خلال ذرة النيتروجين (حيث تهب للذرة المركزية زوج الإلكترونات من خلال ذرة النيتروجين). و المعقد النايترينو $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$ لارتباطه من خلال ذرة الأوكسجين (حيث تهب للذرة المركزية زوج الإلكترونات من خلال ذرة الأوكسجين). و يمكن توقع هذا النوع من الايزومرية مع ليكاندات أخرى، مثل SCN^- حيث يرتبط من خلال ذرة الكبريت فيسمى ثايوسياناتو thiocyanato أو من خلال ذرة النيتروجين فيسمى ايزوثايوسياناتو isothiocyanato .

• **تشابه التناسق: - Coordination isomerism**

▪ عندما يكون كل من الأيون السالب و الموجب في مركب أيوني أيونا معقدا، يمكن لأي ليكاند أن يرتبط بذرة الفلز في الأيون السالب أو في الأيون الموجب، و بذلك توجد للمركب ذي الصيغة الواحدة عدة احتمالات يطلق عليها أشباه التناسق، مثال:



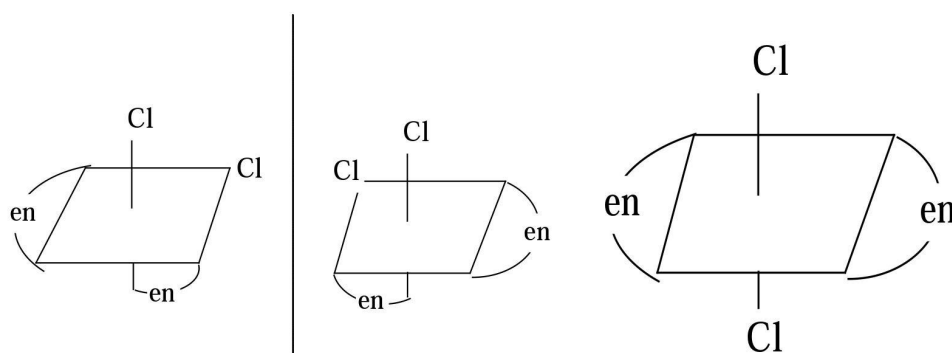
• **التشابه البصري: optical isomerism**

▪ اكتشفت ظاهرة التشابه البصري لأول مرة في المركبات العضوية عندما تكون ذرة الكربون مرتبطة بأربع مجاميع مختلفة.

و ثبت تواجده في الجزيئات اللاعضوية أيضا. و يظهر في حالة عدم تماثل الجزيء، فإنه لا يمكن تطابقه على صورته في المرآة، نظرا لعدم احتوائه على مركز تماثل و ليس له مستوى أو محور تماثل. فالشبيهان البصريان يختلفان في الخواص الفيزيائية و في الأطياف فقط. و تسمى الصورتان و اللتان لهما التماثل نفسه الذي يظهر بواسطة اليد اليمنى و اليسرى بزواج اينانتوموروفي Enantimorphic و الصورتان متشاكلتان ضوئيتان.

و هو عبارة عن جزيئتين أحدهما صورة مرآة للثانية و لا تنطبق الواحدة على الأخرى. و نظرا لعدم تطابقهما فهما غير متماثلتين رغم كون أطوال جميع الروابط و مقادير جميع الزوايا في أحدهما مطابقا لما في الثانية. يدخلان في التفاعلات الكيميائية بأسلوب واحد و يختلفان فقط في اتجاه دوران مستوى الضوء المستقطب حيث تدير أحدهما المستوى باتجاه اليمين بمقدار معين و الثانية تدير المستوى بنفس المقدار و لكن باتجاه اليسار، و يطلق على الأول اسم الشبيه اليميني (d) dextro و الثاني اسم الشبيه اليساري (l) leavo .

يظهر المعقد $[Co(en)_2Cl_2]^+$ إشكال (cis – trans)، و يكون النوع ترانس غير نشط ضوئيا لأنه جزئ متماثل، و يكون النوع (cis) نشط ضوئيا و يتواجد في صورة (d,l) كما في الشكل التالي:



(l) cis-structure (d)

Trans-structure