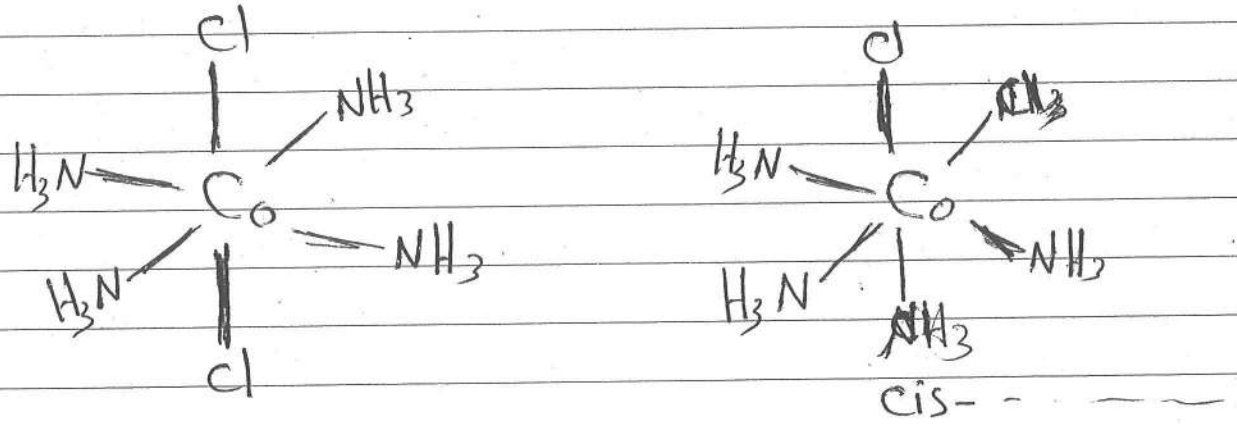
الايزومرية في المركبات التناسقية
Isomerism in Coordination Compounds

وهي المركبات (المعقدات) التي لها نفس الصيغة الجزيئية ولكنها تختلف في ترتيب المجاميع (L) حول الأيون الفلزي (M) وهذا الاختلاف في الشكل تكون في المحلول فقط ولهذا فإن الايزومرات ليست بلورية مختلفة لمادة نقية.

انواع الايزومرات

1) الايزومرية الهندسية Geometrical Isomerism

أوضحنا سابقاً وجود هذه الايزومرية للمعقد $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ احدهما (trans) تقع فيه ذرتا الكلور باتجاهين متقابلين والثاني (cis) تقع فيه ذرتا الكلور على اتجاهين متجاورين ولقد تم شرح موضوع (cis) و (trans) في شبه المعقدات في الدرج الأول والثاني العلوي

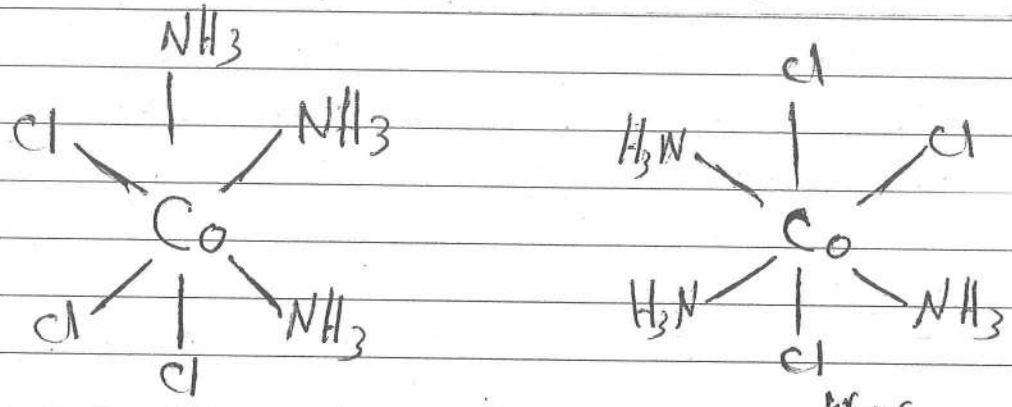


cis-

trans-dichlorotetraammine cobalt(III)

وهذه الأمثلة شبيهة (cis) ← (fac-) facial

(trans) ← (meri-) Meridonal



cis-trichlorotriammine Cobalt (III) trans ——

fac— mer— —

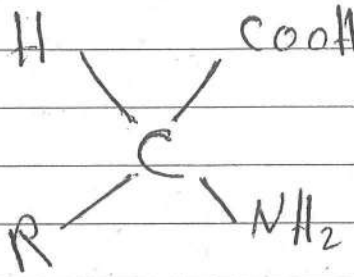
٢) الايزومرية البصرية Optical Isomerism

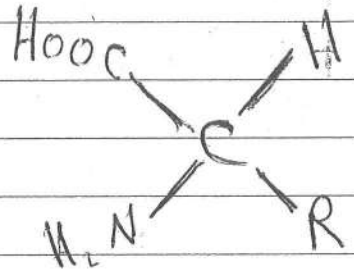
هي الايزومرات التي لها القابلية على تدوير مستوى الضوء المستقطب، اذ اليمين واليسار ويكون الايزومر بسبب هذه الخاصية فعال بصرياً (optically active) ويدعى الايزومرات بعضها بعضاً عندما يتطابقان على بعضهما البعض، اي لا يتطابق الايزومر كلا بصورة أي من احدهما صورة مرآة للآخر ولا يتطابقان الواحد على الثاني بسبب قابليتهما على ادارة مستوى الضوء المستقطب باتجاهين متعاكسين الاول يدعى (dextro) ويرمز له (d-) اي الدوران باتجاه اليمين والآخر يدعى (Levo) ويرمز له (-l) اي الدوران نحو اليسار

ويرمز لكل من (d ، l) (enantiomers) وتعرف الأشكال المتماثلة وهي ذات خواص كيميائية وفيزيائية متطابقة.

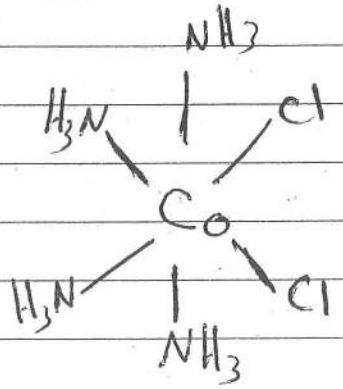
وتوجد المتيزومرات البصرية بشكل واضح في الأحماض الأمينية.

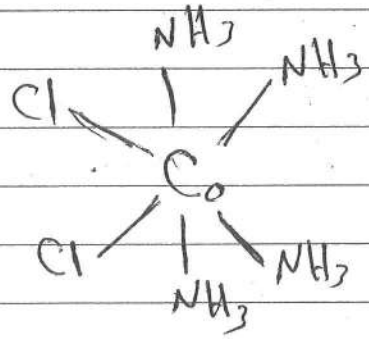
مرآة



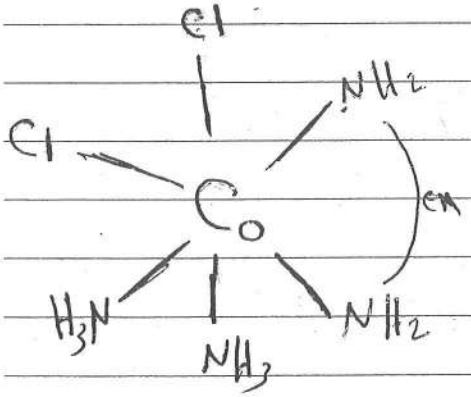


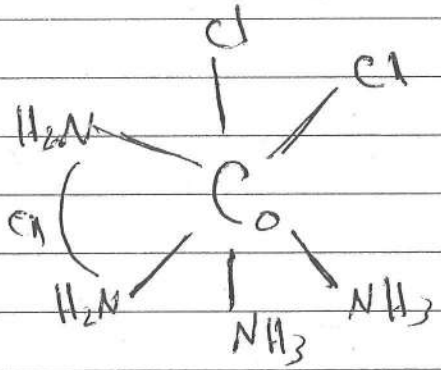
مرآة



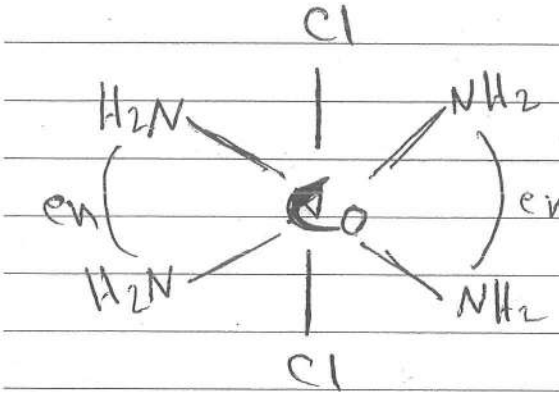


مرآة





ان شرط الفعالية البصرية هو عدم وجود مركز للتماثل.



يمثل مركز تماثل لذلك فهو غير فعال بصريا

٣) ايزومرية التأيين Ionisation Isomerism

يحدث هذا النوع عندما يتبادل احد الليجاندات الواقعة داخل التناسق مع احد الأيونات الواقعة خارج التناسق

$$\left[Pt(NH_3)_4Br_2\right]Cl_2 \quad , \quad \left[Pt(NH_3)_4Cl_2\right]Br_2$$

$$\left[Co(NH_3)_5Br\right]SO_4 \quad , \quad \left[Co(NH_3)_5SO_4\right]Br$$

٤) ايزومرية التميؤ Hydrat Isomerism

وفي الايزومرات التي يتم فيها استبدال جزيئات الماء المتناسقة بالمجاميع الأنيونية

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ ، $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$

بنفسجي أخضر

$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$

أخضر غامق

٥) ايزومرية الارتباط Linkage Isomerism

يظهر هذا النوع من الايزومرية عندما يمتلك الليكاند ذو حادي السن ، تكون فيه ذرتا واهبة.

$[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$ ، $[Co(NH_3)_5(ONO)]Cl_2$

Nitro Nitrito

$[Pd^{+2}(Asph_3)_2(S^{-2}CN)_2]$ ، $[Pd(Asph_3)_2(NCS)_2]$

Thiocyanato Isothiocyanato

$Asph_3$ = triphenyl Arsine

٦) ايزومرية التناسق Coordination Isomerism

تنطبق المركبات التي تحتوي على ايونات معقدة موجبة وايونات معقدة سالبة بحيث تعطي ايزومرية التناسق التي لها الصيغة العامة

$$[M\bar{L}]^{+}[\bar{M}\bar{L}^{-}] \quad , \quad [\bar{M}L]^{+}[M\bar{L}^{-}]$$

$$M \neq \bar{M} \quad , \quad L \neq \bar{L}$$

وعندما يحط تبادل المواقع الليكاندات بينهما تحطي على ايزومرية التناسق

$$[Cr(NH_3)_6]^{+3}[Co(NCS)_6]^{-3} \quad , \quad [Cr(NCS)_6]^{-3}[Co(NH_3)_6]^{+3}$$

$$[Co(NH_3)_6]^{+3}[Cr(ox)_3]^{-3} \quad , \quad [Cr(NH_3)_6]^{+3}[Co(ox)_3]^{-3}$$

ملاحظة

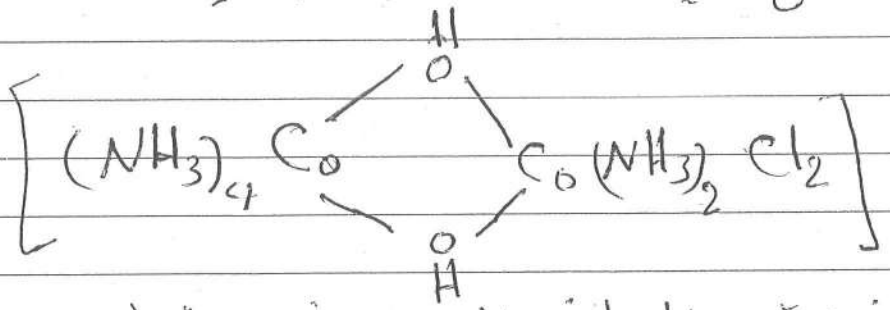
يمكن ان تحطي على ايزومرية التناسق عندما يكون نفس الفلز ولكن له اعداد تأكسد مختلفة

$$[Pt(NH_3)_4]^{+2}[PtCl_6]^{-2} \quad , \quad [Pt(NH_3)_4Cl_2]^{+2}[PtCl_4]^{-2}$$

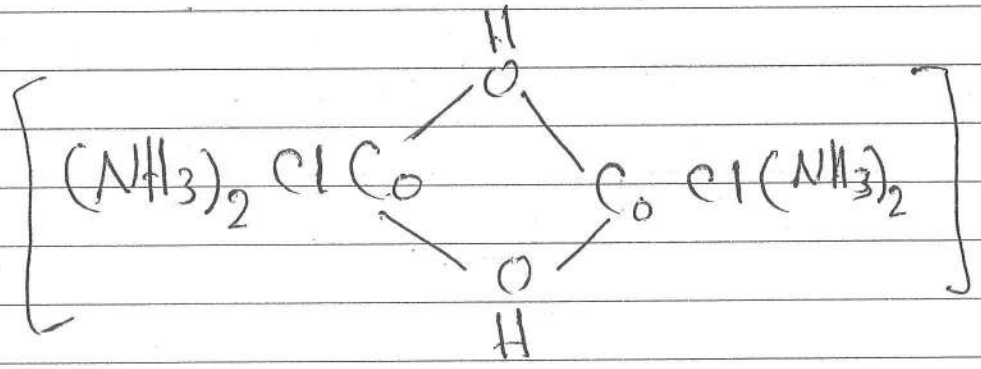
مكتبة الاماني
النسخة الاصلية

٧) ايزومرية موقع التناسق Coordination Position

يوجد هذا النوع في المعقدات الجزيئية

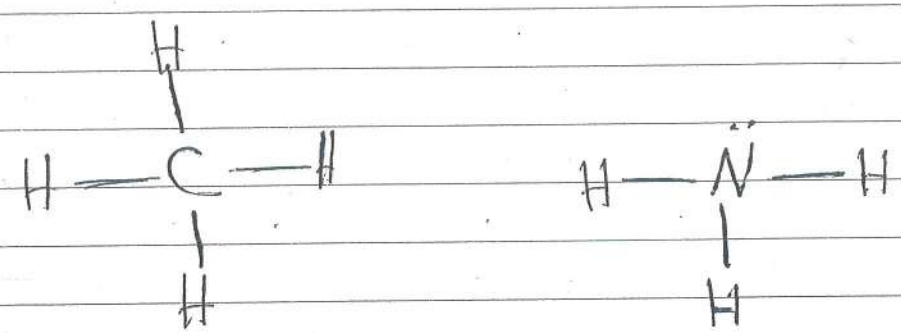


توزيع الليكاندات على طرفي الجسر غير متساوي وفي حالة حصول تبادل في مواقع الليكاندات بصورة متساوية نحصل على ايزومرية موقع التناسق.



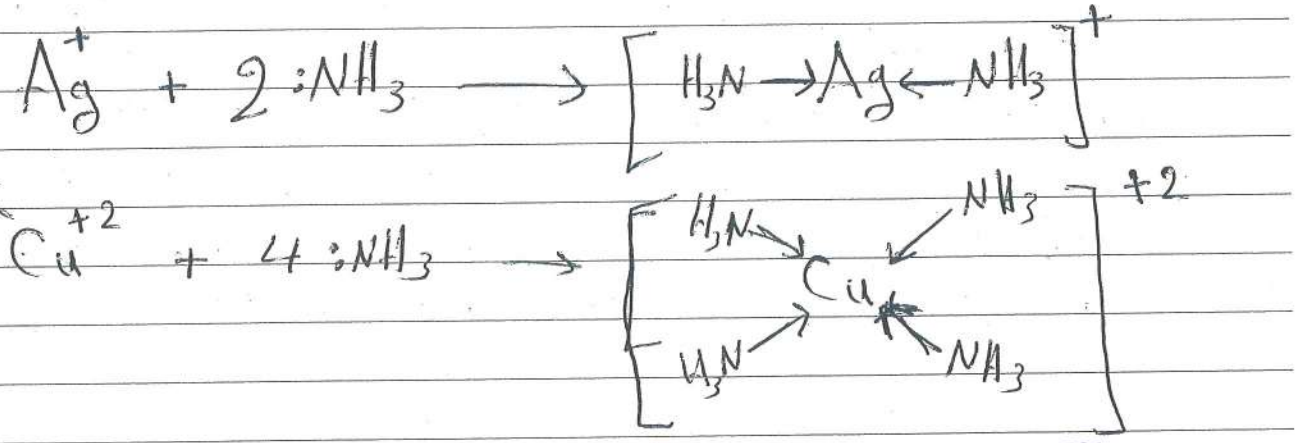
The Electron pair Bond — الرابطة المزدوج الالكتروني

اقترح لويس عام (1916) ان الرابطة بين ذرتين (A–B) تتكون عن طريق اشتراك كل ذرة بالكترون واحد وسمي الرابطة بالرابطة التساهمية.

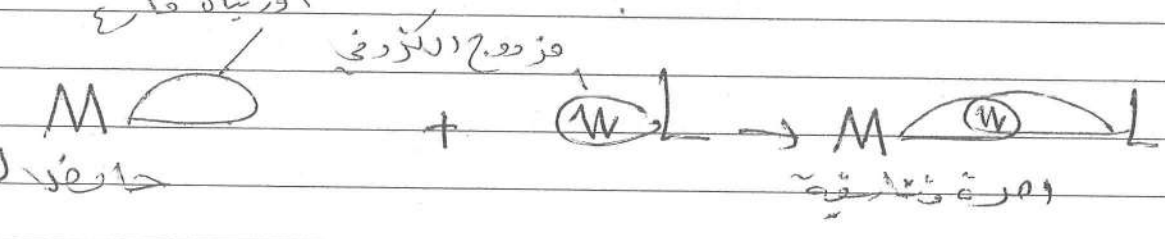


صيغة لويس للامونيا — صيغة لويس للميثان

ان الفرق بينهما هو وجود زوج الكتروني حر (غير مشترك) على ذرة النتروجين في جزيئة الامونيا وهذا الزوج الغير مشترك (Free pair) يسمح للامونيا بالتفاعل مع الذرات الاخرى عن طريق الاشتراك وتكوين رابطة تناسقية.



يعتبر الايون الفلزي (Ag^+ ، Cu^{+2}) حامض لويس (مستقبل) وتعتبر الاصرة قاعدة لويس (المانح donor).



تدل فات التفاعل بين الفلز (M) واليكاند (L) هو ارتباط بين قاعدة ومستقبل.

قاعدة العدد الذري الفعال
Effective Atomic Number Rule (EAN)

اقترح العالم سيدويك ان استقرار الايونات المعقدة يتوقف على تماثل ترتيبها الالكتروني مع الترتيب الالكتروني للغازات النبيلة.

ويصبح الايون المعقد مستقراً اذا كان مجموع الكترونات الفلز المركزي والالكترونات الممنوحة من قبل الليكاندات يساوي العدد الذري لأحد الغازات النبيلة
(Rn ، Xe ، Kr ، Ar ، Ne ، He)

ويطلق على هذه القاعدة بقاعدة العدد الذري الفعال (او الوزن) او قاعدة (EAN) او قاعدة ($18e$) حيث يكون مجموع الكترونات الغلاف (d) والالكترونات الممنوحة من قبل الليكاندات تساوي ($18e$).

$[Co^{+3}(NH_3)_6]Cl_3$

NH_3: (2e) يكاتد احادي السن يتبرع
بكل صورة ثنائية،

$Co^{+3} = 27 - 3e = 24e$
$(NH_3)_6 = 2e \times 6 = 12e$
$\Big\} 36e = Kr$

اذن العقد ثابت هو مستقر لانه يتبع قاعدة EAN.

$[Ni(CO)_4]$ Co يكاتد احادي السن ويعطي
(2e) لكل صورة ثنائية

$Ni = 28e$
$(CO)_4 = 2e \times 4 = 8$
$\Big\} 36e = Kr$

اذن العقد يتبع قاعدة EAN وهو مستقر

$[Co^{+3}(NO_2)_6]^{-3}$ NO_2 يكاتد احادي السن
ونيطي (2e) لكل صورة ثنائية

$Co^{+3} = 27 - 3e = 24e$
$(NO_2)_6 = 2e \times 6 = 12e$
$\Big\} 36e = Kr$

$$\left[Cr^{+3}(OX)_3 \right]^{-3}$$

OX يكاند ثنائي السن
ويعطي (4e)

$Cr^{+3} = 24 - 3e = 21\bar{e}$

$(OX)_3 = 4e \times 3 = 12\bar{e}$

$33\bar{e}$ ~ غاز نبيل

المعقد غير مستقر لانه لا يتبع قاعدة EAN.

$$\left[Pt^{+4}(bipy)_2 Cl_2 \right] SO_4$$

$Pt^{+4} = 78 - 4\bar{e} = 74\bar{e}$

$(bipy)_2 = 4e \times 2 = 8\bar{e}$

$Cl_2 = 2e \times 2 = 4\bar{e}$

$86\bar{e} = Rn$

مستقر لانه يتبع قاعدة EAN.

او ممكن ان يحسب كالاتي مجموع الالكترونات (18e)

$Pt = [Xe]_{54}\ 4f^{14}\ 5d^{8}\ 6s^{2}$

$Pt^{+4} = [Xe]_{54}\ 4f^{14}\ 5d^{6}\ 6s^{0}$ ← $6\bar{e}$

$(bipy)_2 = 4e \times 2 = 8\bar{e}$

$Cl_2 = 2e \times 2 = 4\bar{e}$

$18\bar{e}$ ≈

٤٤٤

$[Cu(en)_2]^{+2}$

en يكون ثنائي رابط ويعطي (٤ē)

$Cu^{+2} = 29 - 2ē = 27ē$

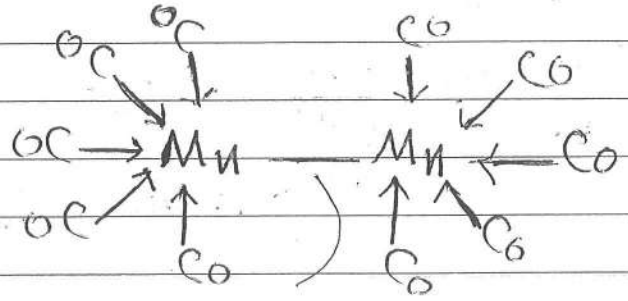
$(en)_2 = 4ē \times 2 = 8ē$

} $35ē$ المجموع هو غاز نبيل

المعقد غير مستقر ولا يتبع قاعدة EAN.

$[Mn_2(CO)_{10}]$

يوجد هكذا dimer



أصرة فلزية

$Mn = 25ē$

$(CO)_5 = 2ē \times 5 = 10ē$

} $36ē$

أصرة فلزية : $= 1ē$

Mn-Mn

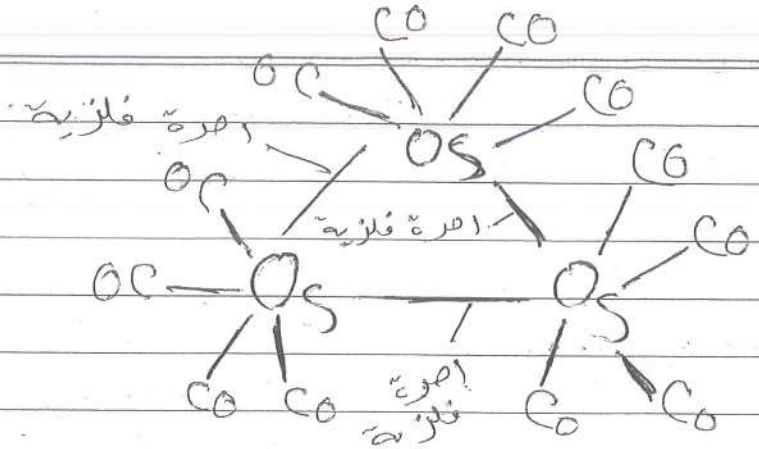
كما توجد معقدات مثل مركب ثلاثي النواة trimer ويتبع قاعدة EAN.

$[Os(CO)_4]$

$Os = 76ē$

$(CO)_4 = 2ē \times 4 = 8ē$

} $84ē$ المجموع هو غاز نبيل



$\ddot{O}s = 76\,\bar{e}$

$(CO)_4 = 2\bar{e} \times 4 = 8\bar{e}$

$8\,\bar{e} = Rn$

$\frac{\text{اصرة فلزية}}{1c}\ Os\ \frac{\text{اصرة فلزية}}{1c} = 2\bar{e}$

المعقد يتبع قاعدة EAN بكلا الذرتين
الذرة (Mn Cr V Ti)

ملاحظة:
يجب معرفة عدد الالكترونات المتوفرة من قبل الليكاند كما يجب معرفة نوع الليكاند سواء كان احادي السن او ثنائي ...

مكتبة الاماني
النسخة الاصلية

عدد الالكترونات المتبرعة	الليكاند (L)
2 ē	$CO, CN^-, NO_3^-, SO_4^{-2}, NO_2^-$ $H_2O, NH_3, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, OH^-, NCS^-$ $SCN^-, R_3P, Ph_3P, DMSO$ CO_3^{-2}, Py
4 ē	OX^{-2}, en, bipy, DMG gly
2 ē لكل مرة مزدوجة	ألكين $-C=C-$
2 ē لكل مرة ثلاثية	ألكاين $-C\equiv C-$
3 ē	NO
5 ē	سايكلوبنتادايين C_5H_5 (Cp)
6 ē + 2 لكل مرة مزدوجة	$C_5H_5^-$
6 ē	بنزين C_6H_6 (B_z)
1 ē	CH_3-CO, H, R ألكيل