الايزومرات الهندسية في المركبات التناسقية: Isomerism:

عندما تحتوي المركبات على الصيغة الكيميائية الجزيئية نفسها و تختلف في التوزيع الفراعي، تعرف بالايزومرات (المتشابهات).ونظرا لأن المركبات التناسقية لها صيغ معقدة، و تحتوي على اواصر عديدة، و لها أشكال مختلفة، فلذا تظهر أنواع مختلفة من الايزومرات.

١ -الايزومرات البنائية

أ-ايزومرات التاين ب-ايزومرات التميؤ ج-ايزومرات الترابط (الموضع)

د- ايزومرات التناسق ه- ايزومرات بولمرية (السلسلة) و-ايزومرات المجموعة الوظيفية

٢ -الايزومرات الفراغية

أ-الايزومرات الهندسية ب-الايزومرات البصرية ج-ايزومرات العدد التناسقي ٦ و ٤

١) الايزومرات البنائية:

- ايزومرات التأين: Ionization isomerism

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

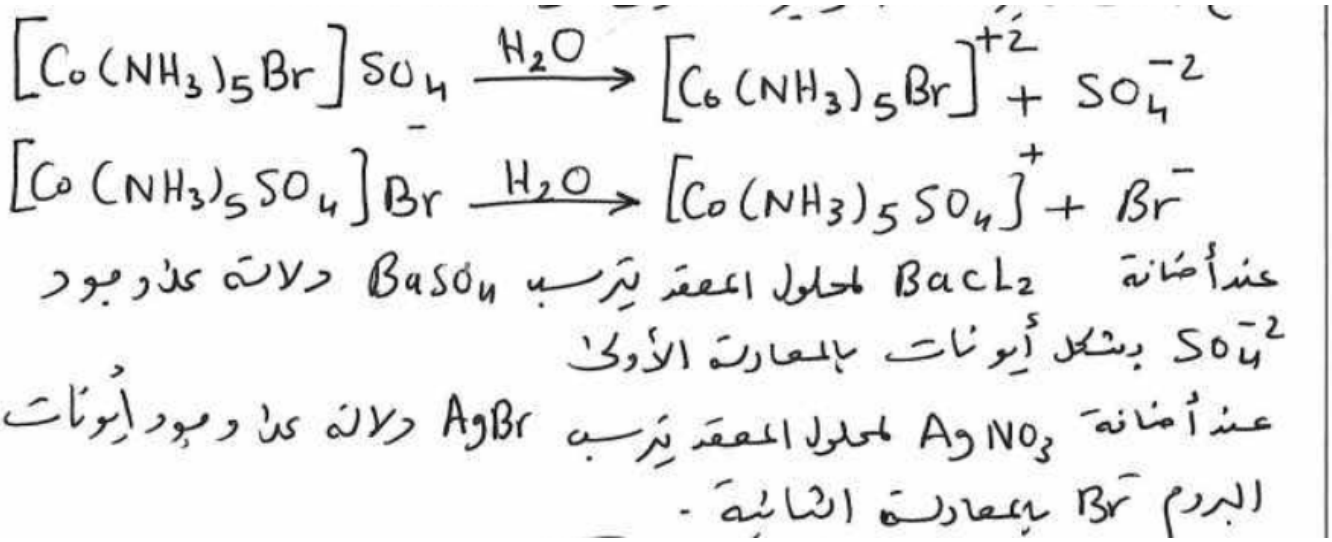
$[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ أحمر بنفسجي الشبيه الأيوني له $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ أحمر.

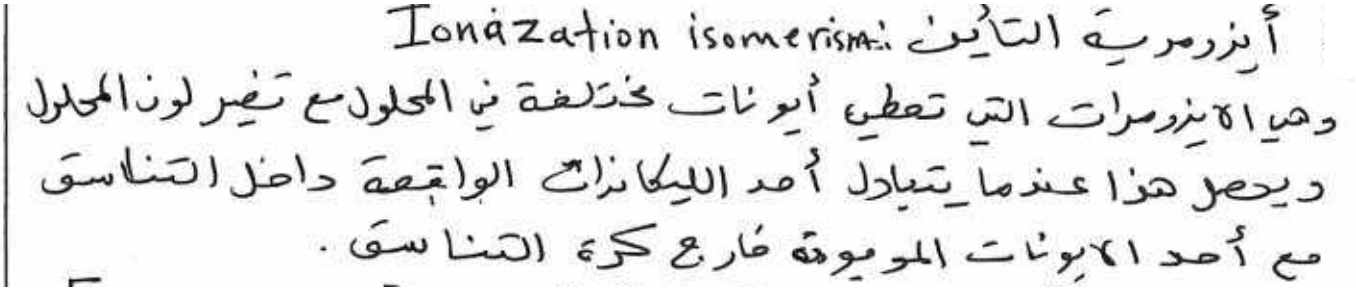
$[Pt(NH_3)_3Cl]Br$ و $[Pt(NH_3)_3Br]Cl$

- ففي ايزومر يوجد ايون معين داخل الكرة التناسقية وفي الايزومر الاخر نجده خارج الكرة التناسقية وبمعنى اخر نجد ايون معين في ايزومر يعمل كليكاند ولكن نفس الايون نجده في الايزومر الاخر ليس ليكاند بل ايون مجاور للكرة التناسقية مثال :

[Co(en)2(NCS)(Cl)]NCS and [Co(en)2(NCS)2]Cl

[Pt(NH3)3Br]





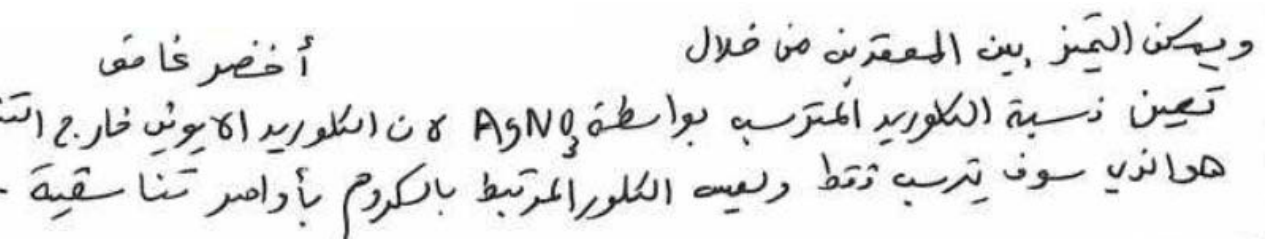
- ايزومرات التميؤ:Hydrated isomerism

هذا الايزومر حالة خاصة من ايزومرات التأين و يكون أحد الليكاندات الماء مثال:

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$بنفسجي ، $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2H_2O$ أخضر، $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl(H2O)_2$ أخضر.

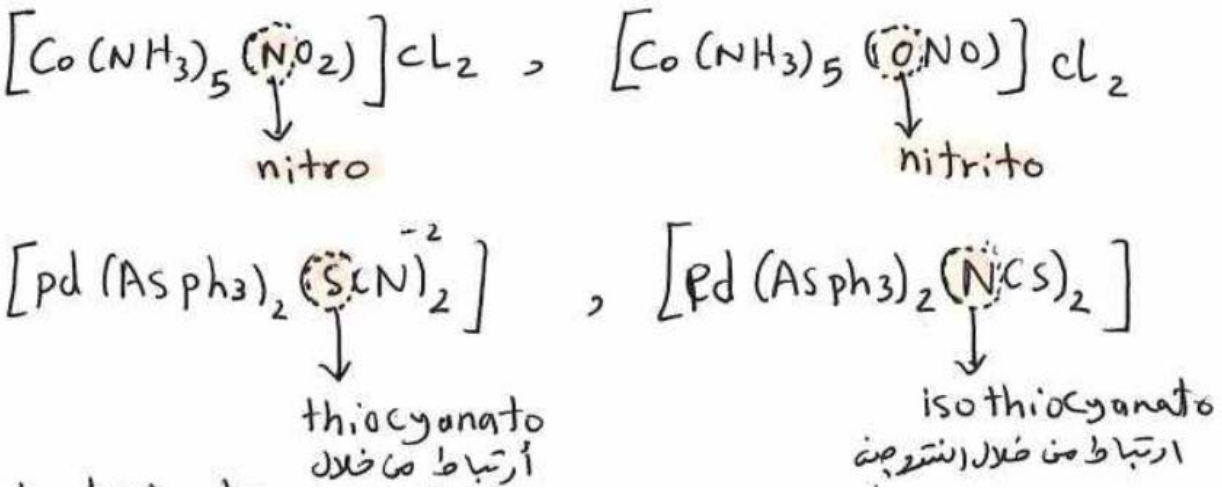
و يمكن تعيين نسبة أيون الكلوريد الذي سيترسب بواسطة نترات الفضة.

، وهذه الايزومرية تشمل اليزومرات التي فيها بعض جزيئات الماء تتبادل في موقعا في جزيئة المعقد ت فتارة تجد كل عدد معين من جزيئات الماء تعمل كليكاندات داخل الكرة التناسقية في ايزومر معين وفي الايزومر الاخر تجد قسم منها خارج الكرة التناسقية كماء تميه في المعقد ولا دخل لها في الصيغة الجزيئية للمعقد



- ايزومرات الترابط (الموضع):Linkage isomerism

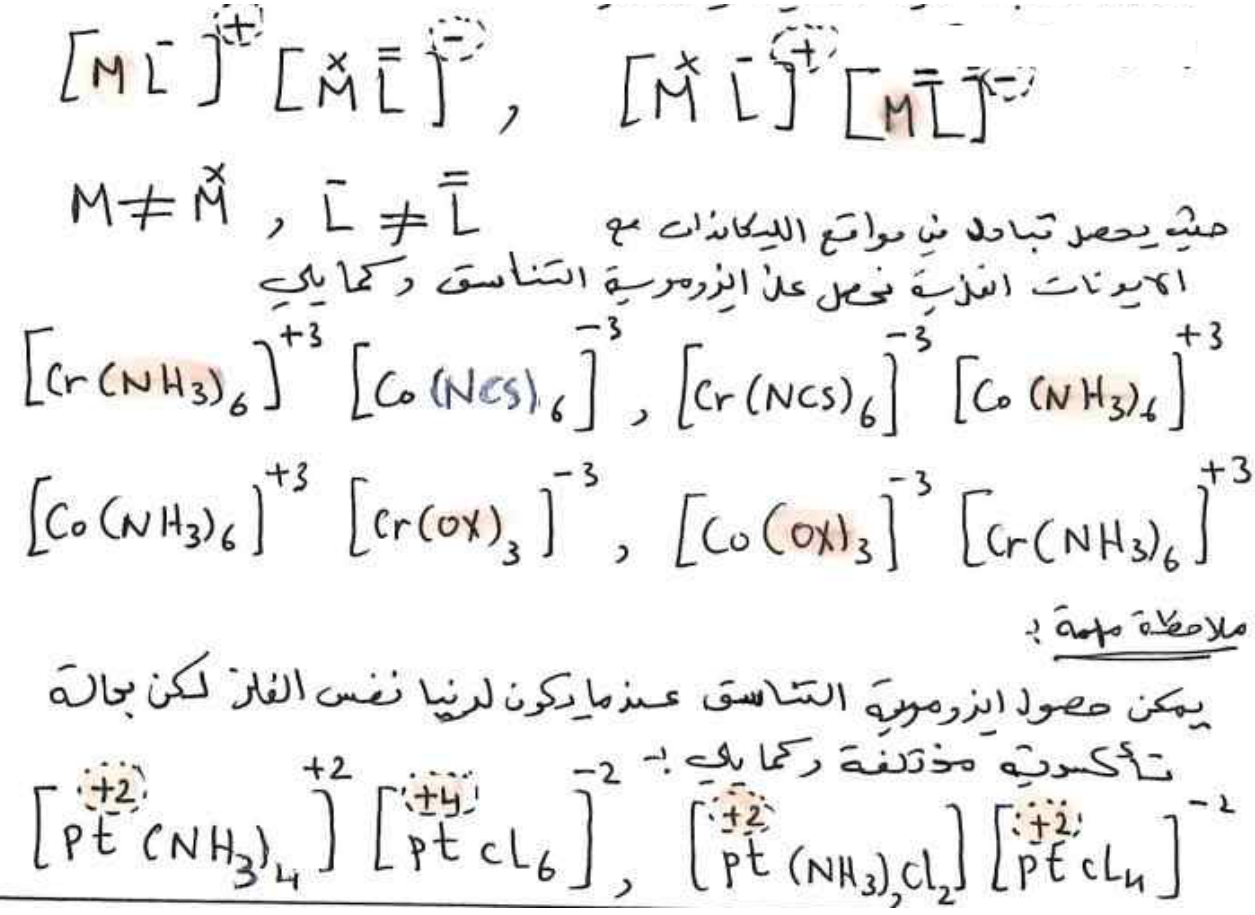
تحتوي بعض الليكاندات على أكثر من ذرة يمكن لها أن تشارك بزوج من الإلكترونات، مثال : أيون NO_2^- ، إذ أن كلا من ذرة النيتروجين و الأكسجين يمكن لها أن تشارك بزوج من الإلكترونات . فإذا أرتبطت من خلال ذرة النيتروجين فيسمى نايترو nitro أو أن ترتبط من خلال ذرة الأكسجين فيسمى نايتريتو nitrite ، كما في ايزومري المعقد النايترو $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ لارتباطه من خلال ذرة النيتروجين (حيث تهب للذرة المركزية زوج الإلكترونات من خلال ذرة النيتروجين). و المعقد النايتريتو $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$ لارتباطه من خلال ذرة الأكسجين (حيث تهب للذرة المركزية زوج الإلكترونات من خلال ذرة الأكسجين). و يمكن توقع هذا النوع من الت آصل مع ليكاندات أخرى، مثل SCN^- حيث يرتبط من خلال ذرة الكبريت فيسمى ثايوسياناتو thiocyanato أو من خلال ذرة النيتروجين فيسمى ايزوثيوسياناتو isothiocyanato .



- 4- ايزومرات 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 ايزومرات التناسق، مثال:

$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ ، $[Co(NH_3)_6]^{3+}[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$



- ايزومرات التبلمر: Polymerisation isomerism

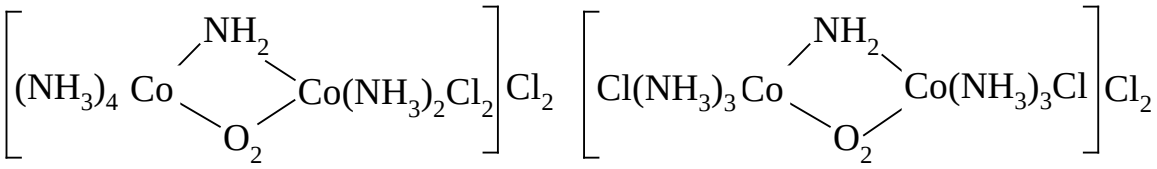
لا يشكل هذا التشابه في الواقع تشابها حقيقيا، حيث أن التشابه الحقيقي هو تطابق في الصيغة الوضعية والصيغة الجزيئية لكل منهم تمثل عددا من ابسط الصيغ.

و عندما يتشابه مركبان في الصيغة الأولية و لها أوزان جزيئية مختلفة فيوصفان بايزومري التبلمر، مثال:

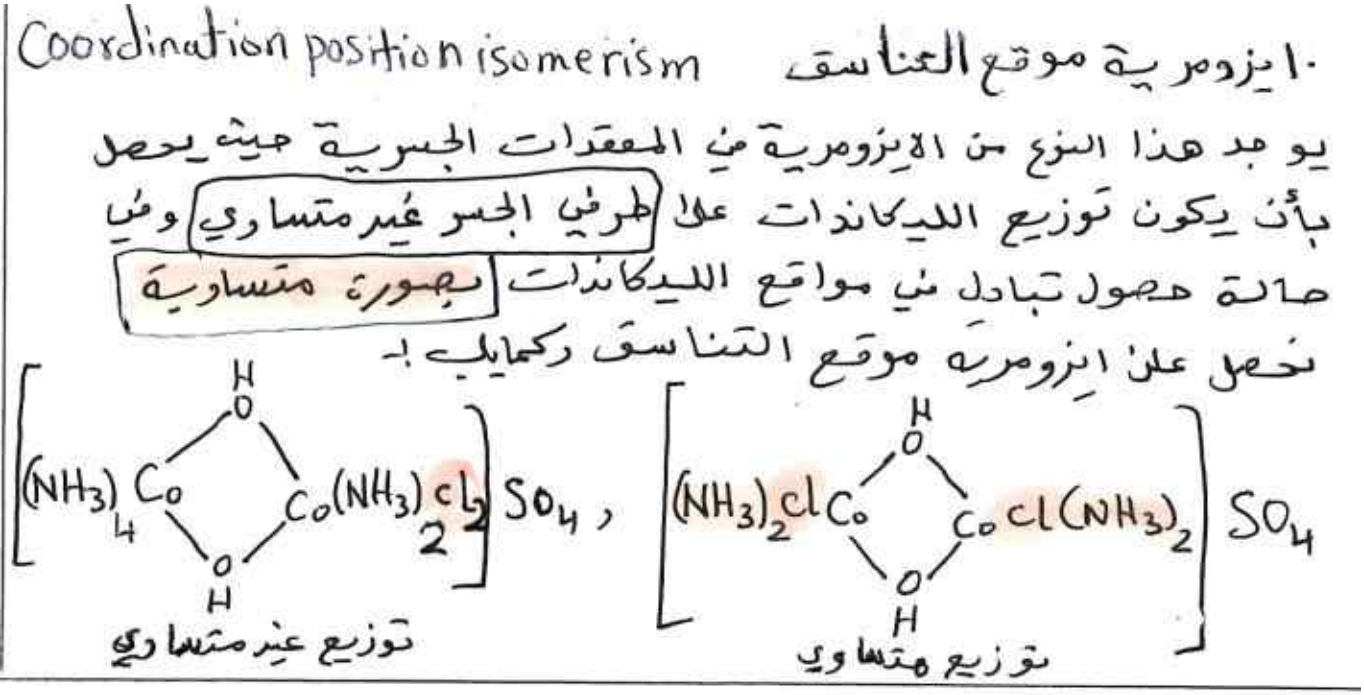
$[Pt(NH_3)_4]\,[PtCl_4]$ ، $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

- ايزومرات المجموعة الوظيفية: Function group isomerism

ينشأ هذا النوع في المعقدات عديدة الأنوية، حيث يتم تبادل الليكاندات بين ذرات الفلز الموجودة، مثال:



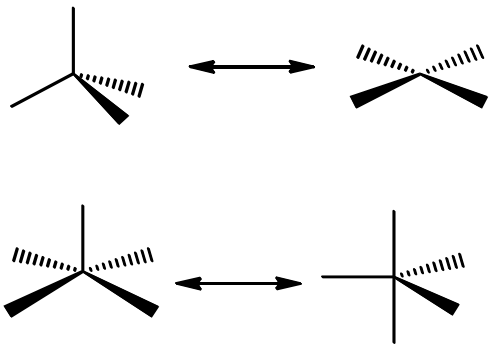
كما وان الليكاندات التي تمتلك صفات ايزومرية تعكس هذه الصفات على المعقدات المكونه لها



٢) الايزومرات الهندسية أو الايزومرات الفراغية: Geometrical Isomerisation or Stereoisomerism

أ - الايزومرات الهندسيةوهي الايزومرات الناشئة من اختلاف توزيع نفس الليكاندات حول الذرة المركزية مع ثبوت العدد التناسقي للذرة المركزية ولكن لتتواجد فعليا يجب ان يكون لها استقرارية بحيث يمكن فصلها عن بعض بوجود حاجز طاقي يمنع تحولها من شكل الى اخر.

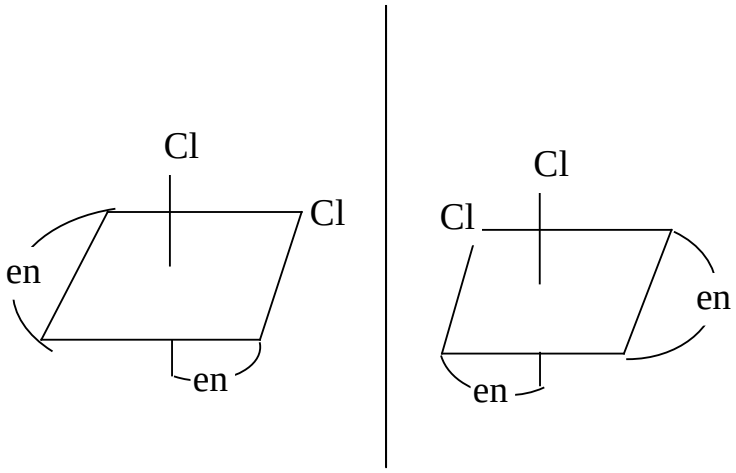
في حالة المعقد $[NiCl_2(PBrPh_2)_2]$ يتحول من شكل رباعي السطوح الى المربع المستوي ولكن بظروف خاصة وليس بدرجة حرارة الغرفة.



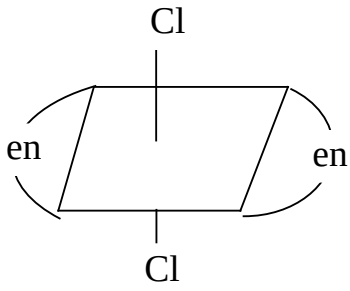
ب- الايزومرات البصرية: optical isomerism

اكتشفت ظاهرة التشابه البصري لاول 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 الجزيئ، فإنه لا يمكن تطابقه على صورته في المرآة، نظرا لعدم احتوائه على مركز تماثل و ليس له مستوى أو محور تماثل. فالشبيهان البصريان يختلفوا في الخواص الفيز يائية و في الأطياف فقط. و تسمى الصورتان و اللتان لهما التماثل نفسه الذي يظهر بواسطة اليد اليمنى و اليسرى بزوج ايناتومر Enantimorاو الصورتان متشاكلتان ضوئيتان. وهو عبارة عن جزيئتين احداهما صورة مرآة للثانية و لا تنطبق الواحدة على الأخرى. و نظرا لعدم تطابقهما فهما غير متماثلتين رغم كون أطوال جميع الاواصر 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 الثاني ة تدير المستوى بنفس المقدار و لكن باتجاه اليسار، و يطلق على الأول اسم الشبيه اليميني(d) dextro و الثاني اسم الشبيه اليساري leavo(l) .

يظهر المعقد $[Co(en)_2Cl_2]^+$ اشكال السيز والترانس، و يكون النوع ترانس غير نشط ضوئيا لأنه جزيئة متماثلة، و يكون النوع سيز نشط ضوئيا و يتواجد في صورة (d,l) كما في الشكل التالي:

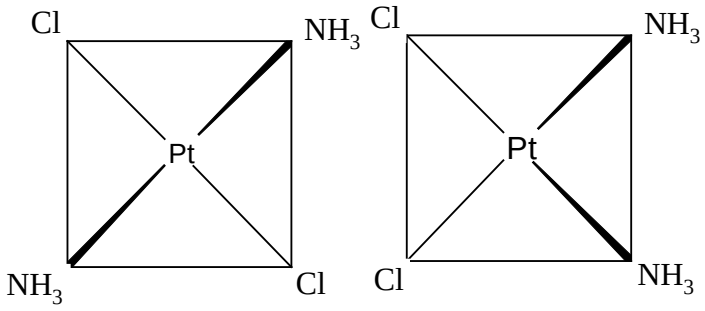


(d)تركيب السيز(I)



تركيب الترانس

ت- ايزومرات العدد التناسقي ٦ و٤ يوجد هذا النوع من التشابه في المعقدات ثنائية الاستبدال ذات التناسق أربعة في الشكل المربع المستوي،و لا تظهر مع رباعي السطوح *tetrahedral* لأنها متماثلة. و تعتبر معقدات البلاتين(II) أحسن الأمثلة المعروفة للمعقدات التي لها تركيب المربع المستوي *square planar* ، فيمكن تحضير شبيهين هندسيين للمعقد $[Pt(NH_3)Cl_2]$



trans *cis*

يحضر الشبيه المجاور *cis* بتفاعل K_2PtCl_4 مع محلول الأمونيا المائي: NH_4OH + $k_2[PtCl_4]$ ويكون للمعقد عزم ثنائي القطب ويتفاعل مع ليكاندات ثنائية السن مثل الكلايسين حيث تستبدل ايونات الكلور.

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

و بذلك نستطيع التمييز بين النوعين سيز و ترانس بقياس العزم القطبي لكل منهما، حيث أن العزم القطبي هو كمية متجهة vector quantity ، فيكون العزم الكلي لجزيئة تحتوي عدة مجاميع قطبية عبارة عن محصلة عزوم المجاميع الداخلة في تكوين تلك الجزيئة. و عندما يكون للجزيئة مركز تماثل تصبح محصلة العزوم القطبية للمجاميع مساوية للصفر.

ماذا تتوقع لمعقدات العدد التناسقي ٤ من نوع MA_2B_2

MA_2BC

$MABCD$

و معقدات العدد التناسقي ٦ من نوع

MA_5B, MA_6

MA_2B_4

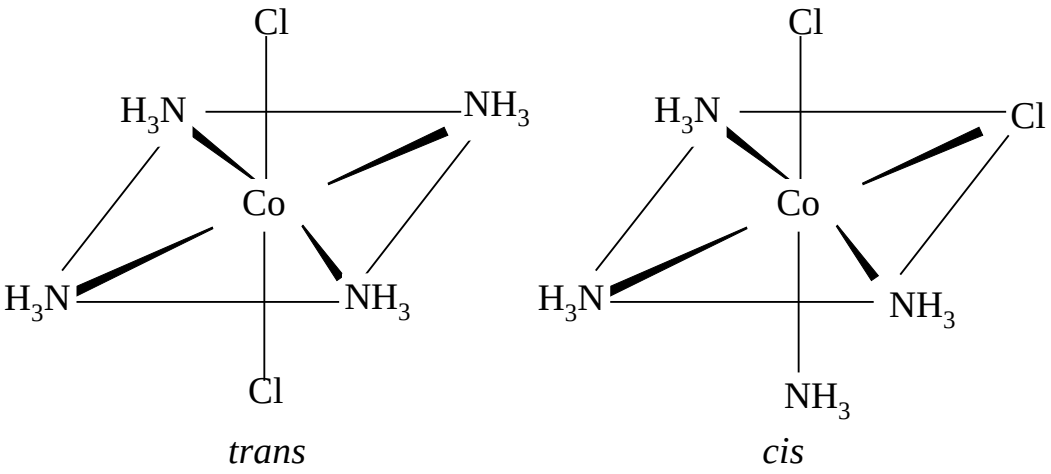
MA_3B_3

$MA_2B_2C_2$

تمتلك ١٥ شكلا مختلفا من الايزومرات الهندسية كما في المعقد $MABCDEF$

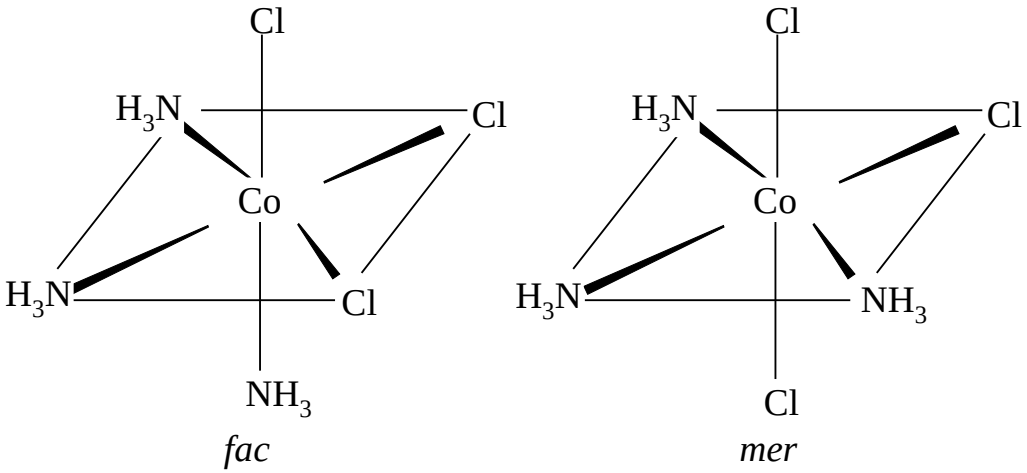
$[Pt(Py)(NH_3)(NO_2)(Cl)(Br)(I)]$

و بالطريقة نفسها فإن المعقدات ثنائية الاستبدال ثمانية الأوجه octahedral تتواجد في صورة المجاور*cis*،والمضاد *trans*مثال: المعقد $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ له الشبيهين الهندسيين ويختلفوا في اللون فقط.



(Violet)(Green)

كما للمعقدات ثلاثية الاستبدال الشبيهين الهندسيين التاليين مثال: المعقد $[Co(NH_3)_3Cl_3]$



mer(meridional)محوريا *fac*(facial) وجهيا

الايزومرية البصرية :- optical isomersim

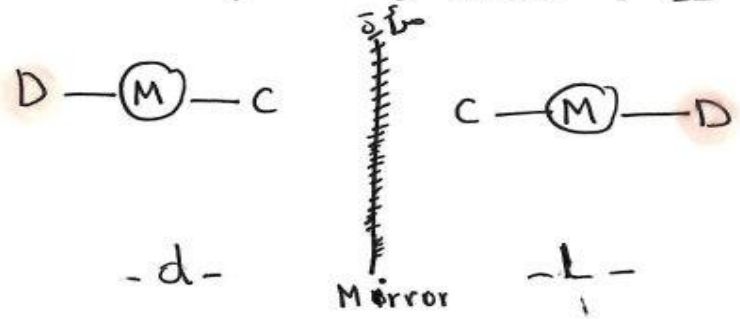
هي الايزومرات التي لها القابلية على تدوير مستوى الضوء المستقطب نحو اليمين أو نحو اليسار وبذلك يكون الايزومر بسبب هذه الخاصية مثال بصرياً (optically active).

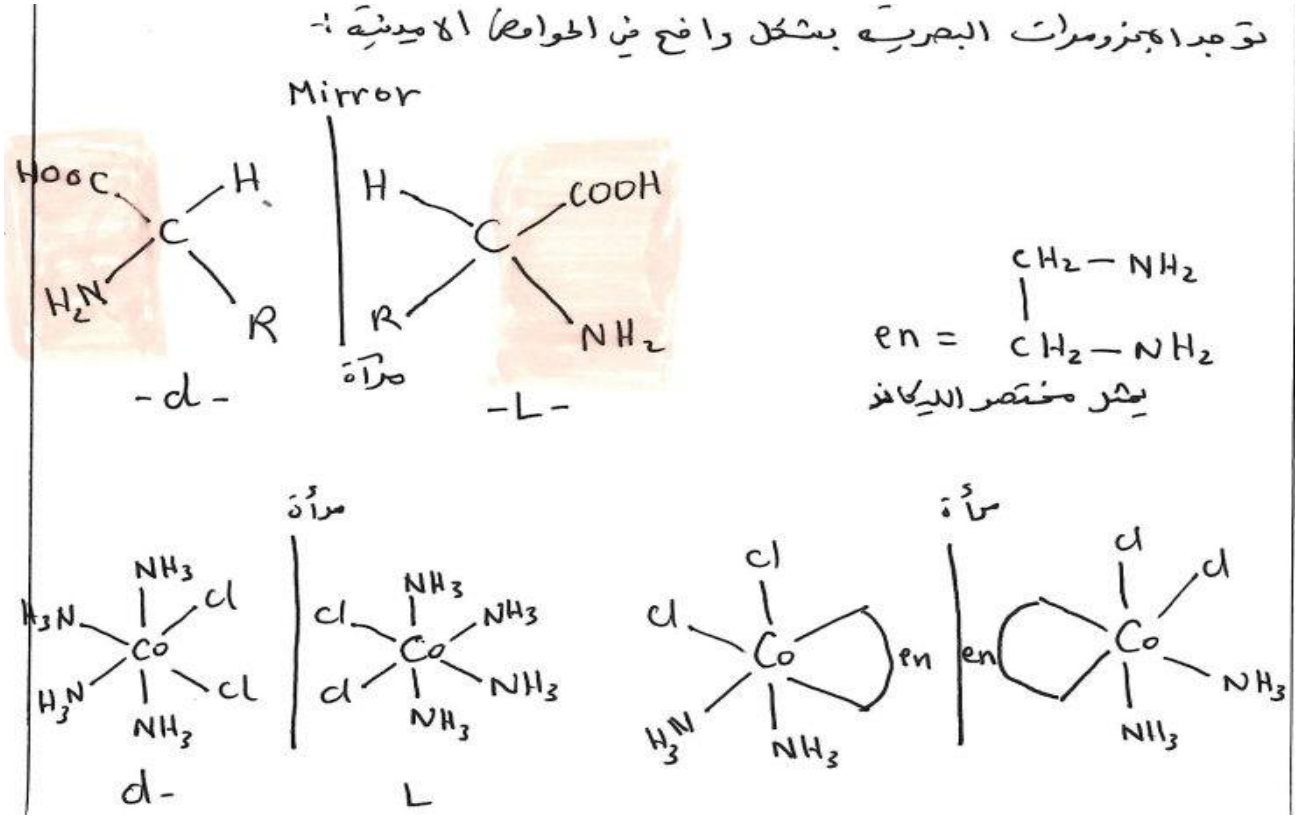
ويوصف الايزومران بأنهما ايزومران بصريان عندما لا ينطبقان على بعضهما أي لا ينطبق الجسم على الصورة وذلك بسبب قابليتهما على تدوير مستوى الضوء المستقطب باتجاهين متعاكسين (أحدهما صورة مرآة للأخر).

يدعى أحد الايزومريين بـ dextro ويرمز له بالحرف (d-) ويعني أنه يكون يمين الدوران أو يميني الاستدارة

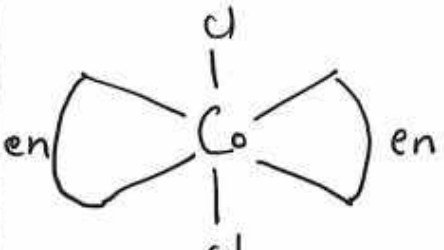
الاخر يدعى بـ Levo ويرمز له بالحرف (L-) ويعني أنه يكون يساري الدوران أو يساري الاستدارة.

ويدعى كل من d- و L- بـ (enantiomers) ويقصد بها بالاشكال المتعاكسة وهي ذات خواص كيميائية وفيزيائية متطابقة.





ملاحظة :- أن أحد الشروط المهمة حتى يكون المركب مفاعل بصرياً optcally active هو عدم وجود مركز تماثل في المركب وكمايلي :-

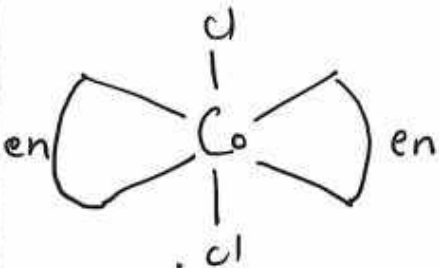


هذا المركب يمتلك مركز تماثل لذلك فهو غير مفاعل بصرياً

س/ وضح مع الرسم أمكانية أعطاء ايزومرات بصرية من المعقدات الآتية .

trans-$[Co\,Cl_2(NH_3)_4]^+$ و trans-$[Ni(en)_2Br_2]$

ملاحظة :- أن أحد الشروط المهمة حتى يكون المركب مفال بصرياً optcally active هو عدم وجود مركز تماثل في المركب وكما يلي :-



هذا المركب يمتلك مركز تماثل لذلك فهو غير مفال بصرياً

مع وضع مع الرسم أمكانية أعطاء ايزومرات بصرية من المعقدات الآتية .

$trans-[Co\,Cl_2(NH_3)_4]^+$ و $trans-[Ni(en)_2Br_2]$

الايزومرية البصرية :- optical isomersim

هي الايزومرات التي لها القابلية على تدوير مستوى الضوء المستقطب نحو اليمين أو نحو اليسار وبذلك يكون الايزومر بسبب هذه الخاصية مفال بصرياً (optically active).

ويوصف الايزومران بأنهما ايزومران بصريان عندما لا ينطبقان على بعضهما أي لا ينطبق الجسم على الصورة وذلك بسبب قابليتهما على تدوير مستوى الضوء المستقطب باتجاهين متعاكسين (أحدهما صورة مرآة للآخر) .