

الكيمياء التناسقية

د. علي علي عجاج

تعد التخفيف، ولهذا فالكثافة به غير مرئية. وعند التسخين يتبخر الماء ويتكون لك المعقد $[CoCl_4]^{2-}$ ذو اللون الأزرق الذي تكون شدة لونه كافية لقراءة هولة. وعند تركه معرضاً للهواء يمتص الماء من الجو ببطء وبذلك يعود المعقد لونه فتختفي الكتابة مرة أخرى.

هذه الأمثلة نظرتنا بأن المركبات التناسقية هي مركبات مألوفة وغالباً ما صادفنا في حياتنا. لكن طبيعة هذه المواد لم تكن معروفة حتى بداية هذا القرن هذا سميت بالمركبات المعقدة. وما زال هذا المصطلح يستعمل ولكن لحسن الحظ تمت لنفس السبب فنتيجة لكثرة البحوث في مجال مثل هذه المركبات، فقد ازدادت معرفتنا عنها حتى أصبحت لا تعتبر معقدة. ومن المعلوم أن معرفة صفات المعقدات ضروري لفهم كيمياء الفلزات.

الارتكوزات حولنا صديقي

2.1

نظرة تاريخية

إن مراحل تطور العلوم المختلفة تتشابه فيما بينها. إذ تبدأ بتجميع الحقائق الناتجة من التجارب العملية الدقيقة ثم يتبعها بعد ذلك محاولة تفسير وربط هذه الحقائق نظرية مناسبة. ومن الجدير بالذكر أن النظرية غالباً ما تتغير كلما توفرت معلومات أكثر مما لا تنطبق على الحقائق ويحتوي هذا الفصل والفصل الذي يليه على أمثلة جيدة تبين كيف تتغير النظريات أو حتى تهمل تماماً في بعض الأحيان.

□ الاكتشاف: (Discovery)

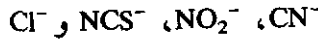
من الصعب التحديد بالضبط متى تم اكتشاف أول معقد فلزي وربما كان الأول هو أزرق بروسيا (Prussian blue)، $KCN \cdot Fe(CN)_2 \cdot Fe(CN)_3$ الذي حصل عليه ويسباخ (Diesbach) في برلين، إذ كان يحضره كصبغة للفنانين في بداية القرن الثامن عشر. ولكن التاريخ الذي يستشهد به عادة هو ذلك الخاص باكتشاف كلوريد سداسي امين الكوبلت (Hexaammine Cobalt (III) Chloride ($CoCl_3 \cdot 6NH_3$) من قبل تاسوت (Tassot) في عام (1798) وهذا الاكتشاف يعتبر البداية الحقيقية للاكتشاف، وذلك لأن ظهور المركب $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ بصفاته الفريدة أثار اهتماماً كبيراً وحفز البحوث في المجالات المشابهة. ولو أن اكتشاف تاسوت هذا كان

بطريق الصدفة. ولكنه كان يعلم بأنه أوجد شيئاً جديداً تماماً وهذا يدل على قدرته الحادة في البحث.

لقد كان من غير الممكن تفسير مشاهدات تاسرت العملية حسب النظرية التي كانت سائدة في ذلك الوقت. إذ كان من الضروري معرفة كيف يمكن للمركب NH_3 و Co.Cl_3 وكلاهما مركبان مستقران وذوا تكافؤ مشيع أن يتحدا لتكوين مركب آخر مستقر تماماً. وهذه الحقيقة قد وضعت الكيميائيين في حيرة وحفزتهم على مواصلة البحث. ومع ذلك فلم يظهر الجواب إلا بعد مرور مائة سنة تقريباً. وفي خلال هذه الفترة تم تحضير ودراسة خواص اعداد كبيرة من هذه المركبات وقد ظهرت عدة نظريات ولكن مصيرها كان الالهام لأنها لم تتمكن من تفسير نتائج التجارب اللاحقة.

□ التحضير والخواص:

إن عملية تحضير المعقدات الفلزية تتضمن عادة التفاعل بين ملح ما وبين جزيئه أو ايون آخر (الفصل 4) وكانت معظم البحوث المبكرة قد أجريت مع الامونيا وسميت المعقدات الناتجة بالامينات الفلزية (Metal amines). وقد وجد بأن بعض الامينات (Amines) وكذلك بعض الايونات السالبة مثل:



تكون معقدات فلزية أيضاً. ولقد تم تحضير عدة مركبات باستعمال الايونات المذكورة وسميت بأسماء مكتشفيها (الجدول 1-1)، ولكن سرعان ما تبين أن هذه الطريقة في التسمية غير مقبولة، ومع هذا فما زالت بعض هذه الأسماء تستخدم في الوقت الحاضر.

جدول (1.1)
مركبات سميت بأسماء مكتشفها

الصيغة الحالية	الاسم	المعقد
$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$	ملح رينكة Reinecke's salt	$\text{Cr}(\text{SCN})_3 \cdot \text{NH}_4\text{SCN} \cdot 2\text{NH}_3$
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$	ملح ماكنوس الأخضر Magnus's green salt	$\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$
$\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$	ملح اردمان Erdman's salt	$\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{KNO}_2 \cdot 2\text{NH}_3$
$\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$	ملح زايس Zeise's salt	$\text{PtCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$

ولما كان القسم الكبير من المركبات المعقدة مواد ملونة فقد اعتبر اللون أساساً للتسمية (الجدول 2.1). ويعود سبب ظهور هذه التسمية إلى تقارب ألوان معقدات الكوبلت (III) والكروم (III) الكلوروامونية (Chloroammine Complexes) التي تحوي نفس العدد من جزيئات الامونيا. وفيما بعد أصبحت هذه الطريقة تستعمل لمعرفة عدد جزيئات الامونيا بغض النظر عن اللون، فالمعقد $\text{IrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ يكون لونه أبيض وليس أصفر. كما تعني لوتيو (Luteo). وظهر بأن هذه الطريقة في التسمية لم تكن عملية ولذلك فقد أصبح من الضروري إهمالها. وفي نهاية هذا الفصل سنوضح طريقة التسمية التي تستعمل في الوقت الحاضر.

إن كلورو أمينيات الكوبلت الثلاثي وكذلك معقدات الكروم المشابهة لا تختلف فيما بينها بالألوان فقط وإنما في نشاط تفاعلات كلوريداتها بإضافة محلول نترات الفضة لمحلول $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ المحضر لتوه يؤدي بالحال إلى ترسيب جميع ايونات الكلور الثلاثة. وتؤدي نفس التجربة مع $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ إلى ترسيب ايونين فقط من ايونات الكلور. أما الايون الثالث فيترسب ببطء عند ترك المحلول ساكناً مدة من الزمن.

جدول (2.1)
مركبات سميت حسب ألوانها

الصيغة الحالية	الاسم	اللون	المعقد
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	كلوريد اللوتيو كوبالتيك Luteocobaltic chloride	أصفر	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	كلوريد البوربو كوبالتيك Purplecobaltic chloride	أرجواني	$\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$
<i>trans</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$	كلوريد البراسيو كوبالتيك Praseocobaltic chloride	أخضر	$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$
<i>cis</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$	كلوريد الفايوليو كوبالتيك Violeocobaltic chloride	بنفسجي	$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$	كلوريد الروسيو كوبالتيك Roseocobaltic chloride ⁽¹⁾	أحمر	$\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	كلوريد اللوتيو ايريديوم Luteoiridium chloride	أبيض	$\text{IrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$

إن نتائج هذه الدراسات مبينة في الجدول (3.1) ومن هذه المعطيات يمكن الافتراض بأن كل ايونات الكلور في $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ و $\text{IrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ متماثلة، ولكن في $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ و $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ هناك نوعين من هذه الايونات وربما يكون أحد

جدول (3.1)
عدد أيونات الكلور المترسب على شكل AgCl

الصيغة الحالية	عدد ايونات Cl المترسبة	المعقد
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, 3\text{Cl}^-$	3	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}, 2\text{Cl}^-$	2	$\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+, \text{Cl}^-$	1	$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	0	$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$

(1) سمي هذا المركب لوتيو لا بسبب لونه وإنما لأنه يحتوي على ست جزيئات امونيا.

هذه الأنواع مشابهاً إلى ايون الكلور في كلوريد الصوديوم وهو الذي يترسب بسرعة على شكل كلوريد الفضة، بينما يكون الثاني مشدوداً أكثر في المركب ولا يترسب عند إضافة نترات الفضة.

وللحصول على معلومات مفيدة عن عدد الايونات الموجودة في محاليل المركبات المعقدة يمكن استخدام نوع آخر من التجارب. إذ كلما زاد عدد الايونات الموجودة في المحلول زادت قابليته للتوصيل الكهربائي. ولذلك فإن المقارنة بين قابلية التوصيل لمحاليل مختلفة من المركبات التناسقية ذات التركيز المتساوي تؤدي إلى تقدير عدد الايونات في كل مركب معقد. ولقد تم الحصول على مثل هذه المعلومات لمجموعة من المعقدات المئين قسم منها في (4.1). ومن هذه النتائج تبين أن تناقص عدد جزيئات الامونيا في المركب يؤدي إلى نقصان عدد الايونات حتى تصل إلى الصفر ثم تأخذ بالازدياد مرة أخرى.

جدول (4.1)

التوصيل المولاري لمعقدات البلاتين (IV)

الصيغة الحالية	عدد الأيونات	التوصيل المولاري ohm^{-1}	المعقد
$[Pt(NH_3)_6]^{4+}, 4Cl^-$	5	523	$PtCl_4 \cdot 6NH_3$
$[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}, 3Cl^-$	4	404	$PtCl_4 \cdot 5NH_3$
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}, 2Cl^-$	3	229	$PtCl_4 \cdot 4NH_3$
$[Pt(NH_3)_3Cl_3]^+, Cl^-$	2	97	$PtCl_4 \cdot 3NH_3$
$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$	0	0	$PtCl_4 \cdot 2NH_3$
$K^+, [Pt(NH_3)Cl_5]^-$	2	109	$PtCl_4 \cdot NH_3 \cdot KCl$
$2K^+, [PtCl_6]^{2-}$	3	256	$PtCl_4 \cdot 2KCl$

ومن الملاحظات المبكرة الجديرة بالذكر أن مجموعة معينة من المركبات توجد بشكلين مختلفين لها نفس التركيب الكيميائي. فمثلاً للمركب $CoCl_3 \cdot 4NH_3$ حالتان يكون في إحدهما أخضر وفي الثانية بنفسجياً. وليس ضرورياً أن يكون الفرق في لون الشكلين كبيراً ولكن الصفات الكيميائية والفيزيائية لها تكون مختلفة. فلو أخذنا

أشكال α و β للمركب $PtCl_2 \cdot 2NH_3$ لوجدنا بأن كليهما أصفر فاتح اللون ولكنها يختلفان في قابلية الذوبان وفي النشاط الكيميائي.

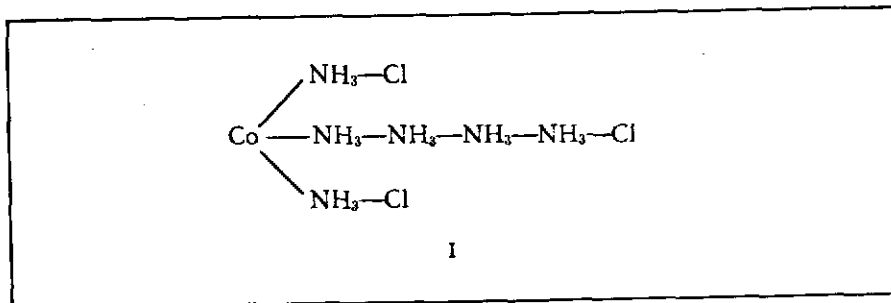
لقد كان من الضروري وجود نظرية مناسبة لتفسير كل هذه الحقائق العملية. ولهذا فقد طرحت عدة فرضيات ونظريات وسوف نناقش تلك التي استخدمت بشكل واسع وظهر بعد ذلك أنها غير صحيحة. وبالإضافة إلى ذلك سوف نبين النظرية التناسقية للعالم فرنر (Coordination Theory of Werner) والتي صمدت وأعطت تفسيراً مناسباً لوجود وسلوك المعقدات الفلزية.

□ نظرية بلومستراند — يورجنسن التسلسلية:

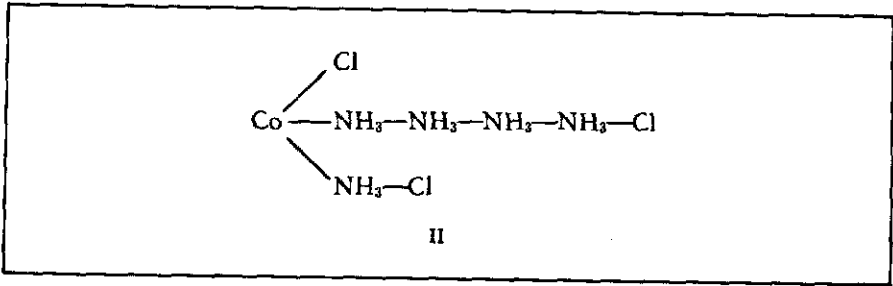
(Blomstrand — Jorgensen Chain Theory)

لقد كان تطور النظرية البنائية (Structural Theory) للمركبات العضوية قد سبق ظهور مثل تلك النظرية للمركبات المعقدة. وهكذا فإن العلماء بدأوا بدراسة الصيغ البنائية في الوقت الذي كان المفهوم وجود أربعة أواصر للكربون وتكوين السلاسل كاربون-كاربون في المركبات العضوية أصبح متفقاً عليه وكان لهذا المفهوم تأثير واضح على تفكير الكيميائيين في ذلك الوقت ومن دون شك فقد تأثر بلومستراند أستاذ الكيمياء بجامعة لوند (Lund) في السويد بالمفهوم المذكور والذي قدم في عام 1869 النظرية التسلسلية لتفسير وجود المعقدات الفلزية.

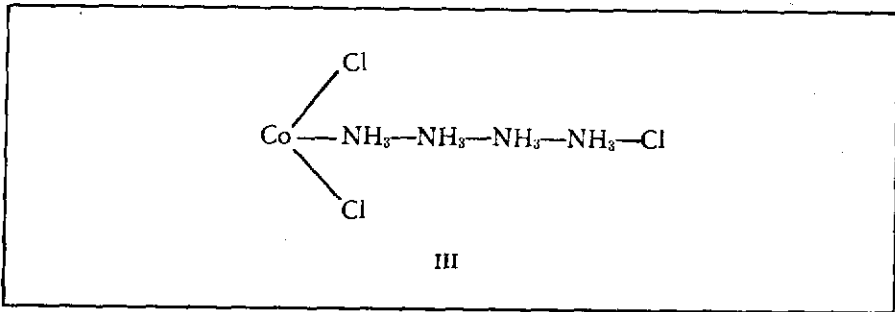
ونظراً للاعتقاد السائد في ذلك الوقت عن وجود نوع واحد من التكافؤ، فقد اقترح بلومستراند وتلميذه يورجنسن (والذي أصبح فيما بعد أستاذاً في جامعة كوبنهاغن) وجود ثلاثة أواصر للكوبلت (III) في معقداته ولهذا استعملت بنية تسلسلية (Chain structure) لتفسير وجود جزيئات الامونيا الست الإضافية في المعقد $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ (1) الذي لا تتصل ذرات الكلور فيه مع ذرة الكوبلت مباشرة. وهذا



فسروا سهولة ترسيب ايونات الكلور بشكل $AgCl$ عند إضافة Ag^+ وهذه النظرية تعطي الصيغة (II) للمركب $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ التي تشير إلى وجود ايون واحد من الكلور متصل مباشرة بالكوبلت وبسبب ذلك فإنه يتأين ولا يترسب آتياً على شكل كلوريد الفضة.

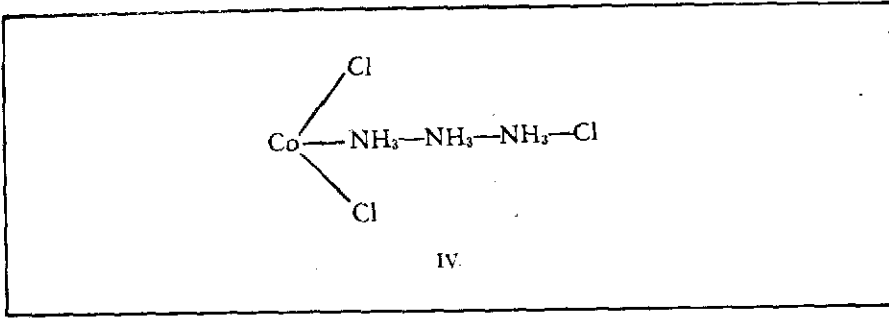


والصيغة (III) للمركب $CoCl_3 \cdot 4NH_3$ تتفق أيضاً مع النتائج العملية التي تؤكد وجود ايونين من الكلور في هذا المركب متصلة بذرة الكوبلت بثبات أكثر من الايون الثالث.



أما المركب الآخر في هذه السلسلة فهو $CoCl_3 \cdot 3NH_3$ المبنية صيغته في (IV). ومن هذه الصيغة يمكن التوقع بأن سلوك ايونات الكلور تكون كما في $CoCl_3 \cdot 4NH_3$.

إن الأستاذ يورجنسن برغم قابليته العملية لم ينجح بتحضير المركب $CoCl_3 \cdot 3NH_3$ ولكنه حصل على معقد الاريديوم المشابه وهو $IrCl_3 \cdot 3NH_3$ وإن



محلول هذا المركب غير موصل كهربائية ولم يعطِ راسباً عند إضافة محلول نترات الفضة. وهكذا فقد نجح يورجنسن أن يبين بأن نظريته التسلسلية لا يمكن أن تكون صحيحة.

□ نظرية فرنر التناسقية:

(Werner's Coordination Theory)

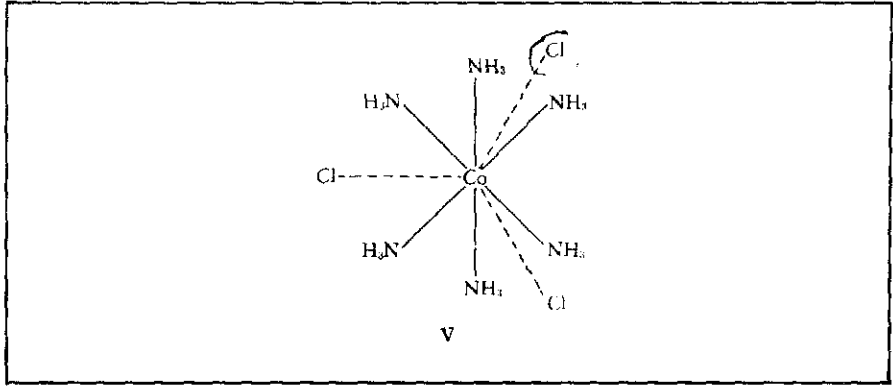
إن فهم وإدراك طبيعة المعقدات الفلزية مستمدة من النظرية الحاذقة للعالم الفريد فرنر (Alfred Werner) أستاذ الكيمياء في زيوريخ والحائز على جائزة نوبل في عام 1913. ففي عام 1893 عندما كان عمره 26 سنة فقط اقترح ما يسمى حالياً بنظرية فرنر التناسقية وما زالت تعتبر هذه النظرية إحدى القواعد الأساسية المؤدية إلى معرفة الكيمياء اللاعضوية ومفهوم التكافؤ. ومهما يكن من أمر، فإن أهم ثلاث فرضيات في نظرية فرنر هي:

1 - تظهر أكثر العناصر نوعين من التكافؤ: (أ) تكافؤ رئيس (—) و (ب) تكافؤ ثانوي (---) وحسب الاصطلاحات الحديثة فالتكافؤ الرئيس يمثل الحالة التأكسدية بينما يمثل التكافؤ الثانوي العدد التناسقي (Coordination Number).

2 - يحل كل عنصر اشباع التكافؤ الرئيس والثانوي.

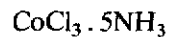
3 - التكافؤ الثانوي موجه نحو أوضاع محددة في الفراغ يمكن الملاحظة بأن هذا يعتبر الأساس في دراسة الكيمياء الفراغية للمعقدات الفلزية (الفصل الثالث).

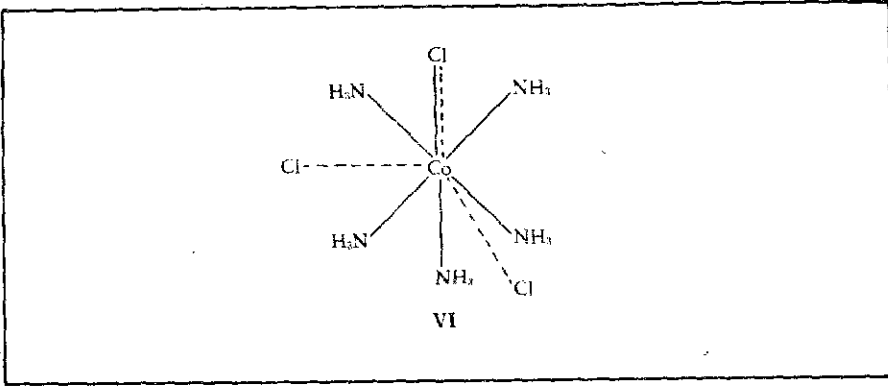
إشارة إلى هذه الفرضيات نجد من الضروري العودة إلى الحقائق العملية المذكورة سابقاً لنرى كيف توضحها نظرية فرنر التناسقية. ومن المناسب أن نعود مرة أخرى إلى المركبات المعقدة من نوع كلوروأمنيات الكوبلت (III). وبالنسبة لنظرية فرنر هذه فإن أول عضو في السلسلة $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ هو $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ والميئة في (V)، فالتكافؤ الرئيس أو الحالة التأكسدية للكوبلت (III) هو ثلاثة وإيونات الكلور



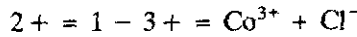
الثلاثة تشبع التكافؤ الرئيس للكوبلت ويعبارة أخرى فإن الايونات التي تعادل شحنة ايون الفلز تستخدم التكافؤ الرئيس. أما التكافؤ الثانوي للكوبلت أو العدد التناسقي فهو (6). والعدد التناسقي هو عدد الذرات أو الجزيئات التي تتصل مباشرة بذرة الفلز. فجزيئات الامونيا تستخدم التكافؤ الثانوي. ويقال أن هذه الجزيئات متناسقة مع الفلز وتسمى الليغاندات (Ligands). فالليغاندات (وفي هذه الحالة جزيئات الامونيا) متصلة مباشرة بذرة الفلز ويقال أنها موجودة في الكرة التناسقية (Coordination Sphere) للفلز. وأن الكوبلت (III) هنا محاط بست جزيئات من الامونيا. ولهذا فأيونات الكلور لا يمكنها أن تكون ليغاندات للكوبلت إذ أنها ليست متصلة اتصالاً قوياً بأيون الكوبلت وهكذا فإن محلول هذا المعقد يوصل التيار الكهربائي الذي يكافئ أربعة ايونات. وايون الكلور يمكن أن يترسب بسهولة على شكل كلوريد الفضة عند إضافة Ag^+ .

وبالرجوع إلى النظرية يجد القارئ أن فرنر أعطى الصيغة (VI) للمركب

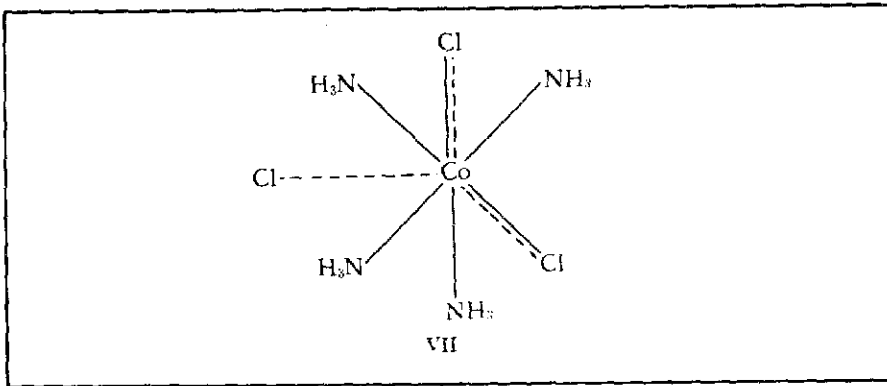




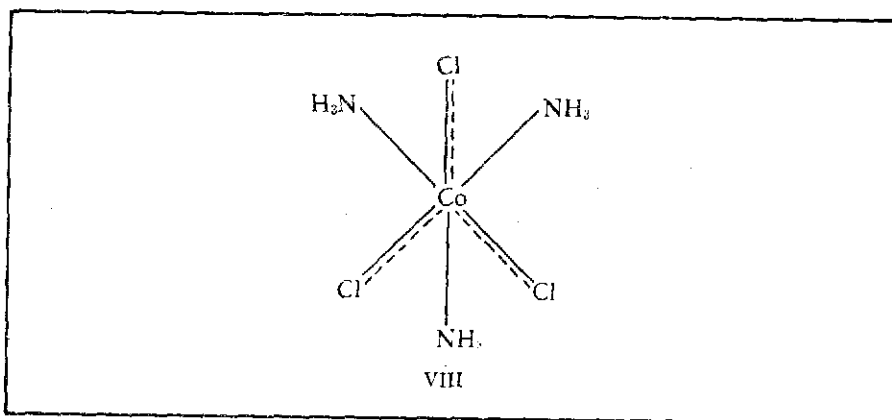
وقد فعل ذلك استناداً إلى الفرضية (2) التي تنص على أن كل من التكافؤ الرئيس والثانوي يحاول أن يتشبع. ففي $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ توجد خمس جزيئات من الامونيا لإشباع التكافؤ الثانوي، ولذلك فإن أحد ايونات الكلور يجب أن يقوم بدورين لإشباع كل من التكافؤ الرئيس والثانوي. وقد عبر فرنر عن هذا النوع من التآصر بين الليغاند والفلز (====)، أي الجمع بين الخط المستمر والمتقطع. لذا فأيون الكلور هذا لا يترسب بسهولة عند إضافة Ag^+ . إن المعقد الموجب $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ يحمل الشحنة $+2$ وذلك لأن:



وهكذا فإن صيغة المركب $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ هي $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. وحسب هذه النظرية فإن العضو الآخر في هذه المجموعة $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ يتمثل بالصيغة (VII). أي أن ايونين من الكلور تشبع التكافؤ الرئيس وكذلك التكافؤ الثانوي.



ولهذا فإنها مرتبطان بشدة في الكرة التناسقية وبذلك يتفكك في المحلول إلى أيوني هذا المركب هما Cl^- و $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$. وهناك نقطة مهمة تظهر في المركب الأخير للمجموعة هي $CoCl_3 \cdot 3NH_3$ والذي يمثل في الصيغة (VIII) بشكل $[Co(NH_3)_3Cl_3]$. وحسب نظرية فرنر فإن هذا المعقد لا يمكن إعطاء أيون الكلور في المحلول. وعلى النقيض من ذلك وحسب النظرية السلسلية يمكن التوقع بأن $CoCl_3 \cdot 3NH_3$ يتفكك ليعطي أيوناً واحداً من الكلور والنتائج العملية المثبتة في الجدول (3.1) و (4.1) تبين بأن المركبات من النوع $[M^{3+}(NH_3)_3Cl_3]$ لا تتأين في المحلول. وهذه الحقيقة تثبت خطأ النظرية التسلسلية، وتؤكد النظرية التناسقية.



تخص الفرضية (3) في نظرية فرنر الكيمياء الفراغية للمعقدات الفلزية. إن النظرية التناسقية تفسر وبشكل صحيح كثيراً من المميزات البنائية للمركبات التناسقية، وما له أهمية خاصة هو تحديد بنية المركبات المعقدة سداسية التناسق. إن الأيزومرات هي المركبات التي لها نفس الصيغة الجزيئية ولكنها تختلف في صيغتها البنائية.

قبل اكتشاف الأشعة السينية (X-Rays) كانت معرفة التشكيلة الفراغية (Spatial Configuration) للجزيئات تتم بمقارنة عدد الأيزومرات المعروفة لجزيئة ما مع عدد الأيزومرات التي يمكن الحصول عليها نظرياً لكل صيغة بنائية ممكنة لهذه الجزيئة. وهذه الطريقة يمكن إثبات أن قسماً من الصيغ البنائية غير صحيحة ويمكن أيضاً الحصول على دليل (وليس على برهان) لصالح التشكيلة المعينة. وقد استخدم

فرنر هذه الطريقة ليعين بنجاح بأن المعقدات سداسية التناسق تأخذ البنية ثمانية السطوح (Octahedral Structure). وتبدأ هذه الطريقة افتراضاً هو أن للنظام سداسي التناسق بنية توضع فيها الليغاندات الستة على بعد واحد من الذرة المركزية وبصورة متماثلة. وقد افترض إضافة إلى ذلك وجود ثلاثة تراكيب محتملة وهي (1) المستوية، (2) الموشورية المثلثة (Trigonal prism) و (3) ثمانية السطوح جدول (5.1). وبعد ذلك يصبح ممكناً أن نقارن عدد الايزومرات المعروفة مع الايزومرات التي يمكن الحصول عليها نظرياً لكل واحدة من الصيغ المذكورة اعلاه. ومثل هذه المقارنة تبين أن المركبين الثاني والثالث في الجدول (5.1) وهي التركيب المستوي (Planar) والتركيب الموشوري المثلثي تعطي ثلاثة ايزومرات. وفي الحقيقة، فإن لمثل هذا النوع من المعقدات يوجد ايزومران فقط وهذا العدد نفسه الذي نستنتجه نظرياً من البنية ثمانية السطوح.

جدول (5.1)

ايزومرات معروفة مقارنة بعدد الايزومرات الممكنة نظرياً لثلاث بنيات مختلفة

Complexes	isomers	Planar	Trigonal prism	Octahedral
MA_5B	One	One	One	One
MA_4B_2	Two	Three (1,2; 1,3; 1,4)*	Three (1,2; 1,4; 1,6)	Two (1,2; 1,6)
MA_3B_3	Two	Three (1,2,3; 1,2,4; 1,3,5)	Three (1,2,3; 1,2,4; 1,2,6)	Two (1,2,3; 1,2,6)

وتعطي هذه النتائج دليلاً ناقصاً وبرهاناً غير كامل على أن البنيتين المستوية والموشورية المثلثية غير صحيحة. فالفشل في الحصول على ايزومر ثالث لا يعني بأن المركب لا يمكن أن يأخذ هاتين البنيتين إذ يمكن أن يكون الايزومر الثالث أقل

استقراراً أو هناك صعوبة لفصله. ولما كان الدليل الناقص يعطي فقط الإشارة إلى ما هو متضمن، لذلك يضطر العلماء لوضع التجارب التي تعطي الدليل الكافي، وقد تمكن فرنر أن يثبت بشكل نهائي بأن البنية المشورية المثلثية وكذلك المستوية لا يمكن أن تكون صحيحة. فالبرهان يأتي من حقيقة المعقدات من نوع $[M(AA)_3]$ الفعالة بصرياً (Optically active) كما هو مبين في الفصل (3).

3.1

تسمية المركبات المعقدة

(Nomenclature)

قبل ظهور نظرية فرنر التناسقية كان من غير الممكن وضع نظام شامل لتسمية المركبات المعقدة. وعندما أصبح واضحاً بأن المركبات التناسقية يمكن أن تكون أملاحاً أو مركبات غير أيونية صار ممكناً وضع تخطيط كامل لتسميتها فالأملاح تسمى عادة باستخدام الاسم المتكون في كلمتين. وأما المركبات غير الأيونية فأسمائها تتكون من كلمة واحدة. فمثلاً $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ قد سمي سداسي أمين الكوبالتي (Hexaammine Cobalti) في حين $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ قد سمي ثنائي كلورو ثنائي أمين بلاتينو (Dichloro diammine platino)، وبالنسبة إلى هذه التسمية فالحروف آ (-a) و او (-o) و آي (-i) وكذلك ي (-e) المضافة إلى نهاية اسم فلز تعني الحالة التأكسدية لهذا الفلز +1 و +2 و +3 و +4. إن طريقة التسمية هذه استبدلت بنظام ستوك (Stock System) الذي استعمل الأرقام الرومانية التي توضع بين قوسين دائريين [شارة إلى الحالات التأكسدية وهكذا فحسب النظام الأخير يسمى المركب $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ كلوريد سداسي أمين الكوبالت (III) (Hexaammine Cobalt (III) Chloride) بينما يسمى $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ ثنائي كلورو ثنائي أمين البلاتين (II) (Dichloro diammine (II) platinum). إن لجنة تسمية المركبات اللاعضوية التابعة للاتحاد الدولي للكيمياء التطبيقية والبحث أوصت بنظام التسمية الذي يستخدم هنا والمبين أدناه.

□ تسلسل أدرج الايونات :

(Order of listing ions)

يسمى الايون السالب أولاً ثم الايون الموجب (باللغة الانكليزية يجري الترتيب بالعكس) وهذه هي الطريقة الاعتيادية لتسمية الأملاح.

Sodium Chloride	كلوريد الصوديوم	NaCl
hexaamminechromium (III) nitrate	نترات سداسي امين الكروم III	$[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$
potassium hexachloroplatinate(IV)	سداسي كلورو بلاتينات IV البوتاسيوم	$K_2[PtCl_6]$

□ المعقدات غير الايونية :

(Nonionic Complexes)

تعطى للمعقدات غير الايونية او الجزئية تسمية مكونة من كلمة واحدة.

trinitrotri amincobalt (III)	ثلاثي نيترو ثلاثي امين الكوبلت III	$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$
bis(acetylacetonate) copper(II)	بس (استيل اسيتوناتو) النحاس II	$[Cu(CH_3COCHCOCH_3)_2]$
acetylacetonone	استيل اسيتون = $CH_3COCH_2COCH_3$	

□ أسماء الليغاندات :

(Names of Ligands)

تسمى الليغاندات المتعادلة باسم الجزئية، فيما تكون الليغاندات السالبة منتهية بالحرف (و) (-o). وأما الليغاندات الموجبة فتنتهي بيوم (ium).

ethylenediamine	اثيلين ثنائي امين	$NH_2CH_2CH_2NH_2$
triphenylphosphine	ثلاثي فنييل الفوسفين	$(C_6H_5)_3P$
chloro	كلورو	Cl^-
acetato	خلاتو	CH_3COO^-
hydrazinium	هايدرازينيوم	$NH_2NH_3^+$

وهناك استثناءات لهذه القاعدة تخص الماء والامونيا.

aquo	اكوا	H_2O
ammine	امين	NH_3

(يتكرر الحرف m مرتين عند التعبير عن NH_3 لفرقتها عن الامينات (amines) التي تكتب باستعمال حرف m واحد).

□ تسلسل الليغاندرات :

(Order of Ligands)

تسمى الليغاندرات في المعقد حسب التسلسل التالي :

1 - السالبة ؛

2 - المتعادلة ؛

3 - الموجبة ؛

وبدون فصلها عن بعضها باستعمال الإشارة (-) وتترتب هذه الليغاندرات في كل مجموعة حسب الزيادة في التعقيد.

chloronitrotetraammine- platinum(IV) sulfate	كبريتات كلورو نيترو رباعي امين البلاطين IV	$[Pt(NH_3)_4(NO_2)Cl]SO_4$
ammonium tetrathio- cyanodiamminechromate (III)	رباعي ثايو سياناتو ثنائي امين كرومات (III) الامونيوم	$NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$

□ الاصطلاحات العددية:

(Numerical prefixes)

تستعمل الاضافات ثنائي (di) وثلاثي (tri) ورباعي (tetra) الخ قبل التعابير البسيطة مثل برومو ونيترو واوكزالاتو. والاضافات بس (bis) وترس (tris) وتراكس (Tetrakis) الخ فتستعمل قبل الأسماء المعقدة (وبصورة خاصة أسماء الليغاندات التي تحوي الاضافات أحادي (mono)، ثنائي (di) وثلاثي (tri) الخ مثل اثيلين ثنائي امين وثلاثي الكيل الفوسفين.

potassium trioxalatoaluminate(III)	ثلاثي اوكلزاتو الومينات (III) البوتاسيوم	$K_3[Al(C_2O_4)_3]$
dichloro bis (ethylenediamine) cobalt(III) sulfate	كبريتات ثنائي كلورو بس (اثيلين ثنائي امين) كوبلت (III)	$[Co(en)_2Cl_2]SO_4$
ethylenediamine =	اثيلين ثنائي امين	$NH_2CH_2CH_2NH_2 = en$

en

□ النهاية في التسميات:

(Termination of Names)

تنتهي الايونات المعقدة السالبة (ات) (ate) وتستبدل بيك (ic) في حالة الحامض. في حين تبقى الايونات المعقدة الموجبة والمتعادلة بدون نهايات مميزة.

calcium hexacyanoferrate(II)	سداسي سيانو حديدات الكالسيوم (II)	$Ca_2[Fe(CN)_6]$
hexaaquoiron(II) sulfate	كبريتات سداسي اكوا الحديد (II)	$[Fe(H_2O)_6]SO_4$
bis(dimethyl glyoximate) nickel(II)	بس (ثنائي مثيل كلايكسيماتو النيكل (II))	$[Ni(DMG)_2]$
dimethylglyoximate ion	ايون ثنائي مثيل كلايكسيمات	$DMG = CH_3C \begin{array}{l} \diagup \\ N \\ \diagdown \end{array} - C \begin{array}{l} \diagdown \\ N \\ \diagup \end{array} CH_3$ $\begin{array}{l} HO \\ O(-) \end{array}$

□ حالات التأكسد:

(Oxidation States)

يعبر عن حالة التأكسد للذرة المركزية بالأرقام الرومانية التي تكتب بين قوسين دائريين في نهاية اسم المعقد مباشرة وبدون الفصل بينها. وعندما تكون حالة التأكسد سالبة توضع الاشارة (-) قبل الرقم الروماني وأما إذا كانت حالة التأكسد صفراً فيستعمل الرقم (0).

sodium tetracarbonylcobaltate(-I)	رباعي كاربونيل كوبلتات (-1) الصوديوم	$Na[Co(CO)_4]$
potassium tetracyanonickelate(0)	رباعي سيانو نيكلات (0) البوتاسيوم	$K_4[Ni(CN)_4]$

□ المجموعات الجسرية:

(Bridging Groups)

يستعمل الحرف الاغريقي μ (ميو) قبل إسم الليغاند الذي يربط بين مركزين متناسقين وتكرر كتابة هذا الحرف قبل كل مجموعة جسرية مختلفة يحويها المركب المعقد.

octaquo- μ -dihydroxo-
diron(III) sulfate

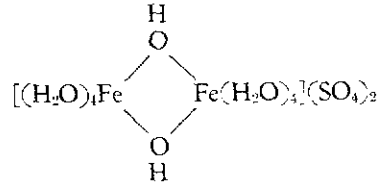
كبريتات ثماني

أكوا - μ -

ثنائي

هيدروكسوثنائي

الحديد (III)



octaamine- μ -amido-
 μ -nitro-dicobalt(III)
nitrate

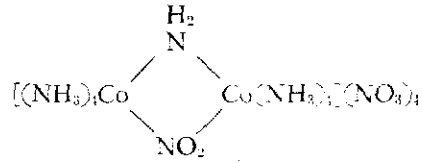
نترات ثماني

امين - μ -

اميدو - μ -

نيترو ثنائي

الكوبلت (III)



□ نقطة الوصل :

(Point of attachment)

عندما يكون ضرورياً بيان جانب ارتباط الليغاند يكتب رمز العنصر المرتبط بين خطين وبصورة مائلة قليلاً إلى اليمين بعد إسم المجموعة مباشرة.

ammonium hexathiocyanato
-N-chromate(III)

سداسي ثايو سياناتو

$(\text{NH}_4)_6[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$

-N- كرومات

(III) الامونيوم

ammonium hexathiocyanato-
S-platinate(IV)

سداسي ثايو سياناتو

$(\text{NH}_4)_6[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$

-S- بلاتينات

(IV) الامونيوم

بالنسبة لايونات الثايوسيانات والتترت يمكن استخدام الأسماء التالية أيضاً

-SCN-

ثايوسياناتو

-NO₂-

نيترو

-NCS-

آيزو ثايو سياناتو

-ONO-

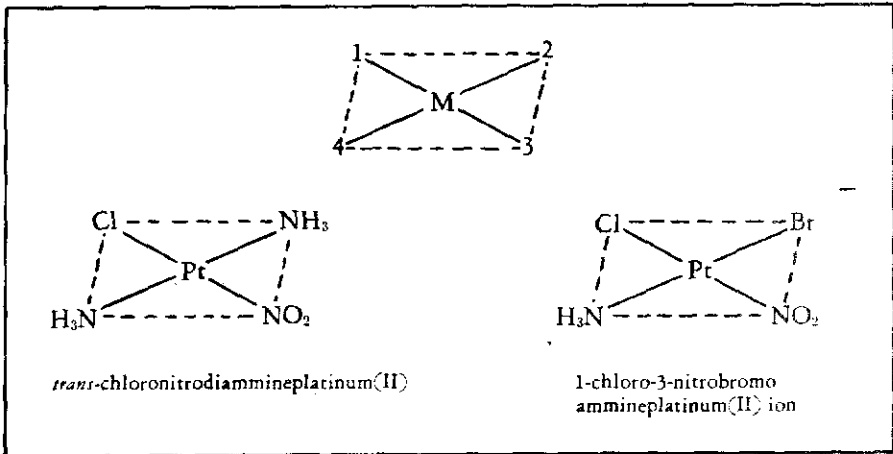
نيتريتو

□ الايزومرات الهندسية:

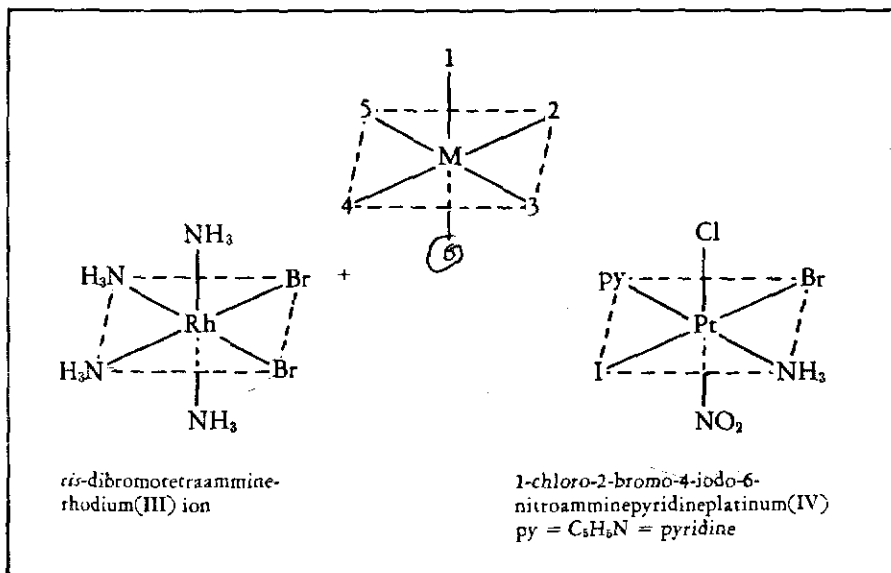
(Geometrical Isomers)

سيكون الجزءان 3 و 4 من الفصل الثالث مخصصين لدراسة الايزومرات الهندسية والبصرية. وهنا نبين أسماء الايزومرات فقط وذلك من أجل استكمال موضوع التسمية. ويمكن تسمية الايزومرات الهندسية بشكل عام وذلك باستعمال المصطلح سيز (cis) عندما تكون المجموعتان متجاورة (يكونان زاوية مقدارها 90°) والمصطلح ترانس (trans) عندما تكون المجموعتان متقابلة (يكونان زاوية مقدارها 180°) وفي بعض الأحيان يتطلب استخدام نظام الأرقام للتعبير عن مكان كل ليغاند من هذه الليغاندات. ففي المعقدات ذات المربع المستوي (Square planar) تكون كل من المجموعتين 3-1 وكذلك 4-2 في الوضع ترانس، ويستنتج من ذلك بأننا نحتاج لترقيم مجموعتين في الوضع ترانس فقط عند تسمية المعقد الثاني حيث تكون المجموعتان المتبقيتان في الوضع ترانس أيضاً. وبما أن الوضعين 2 و 4 متكافئان يمكن إهمال هذين الرقمين عند التسمية.

ولتصور هذه المعقدات، من المفيد استخدام نماذج وسائل الايضاح البسيطة.



وعند استخدام النظام الترقيمي في المعقدات ثمانية السطوح تصبح الأوضاع ترانس هي (6-1) و (4-2) و (5-3) وبالنسبة للمركب الأخير من المركبات التالية فيمكن تسميته أيضاً ترانس كلورو نيثرو - ترانس برومو يودو امين بيريدين بلاتين (IV).



□ الأيزومرات البصرية:

(Optical Isomers)

تتبع الطريقة المستعملة لتسمية المركبات العضوية الفعالة بصرياً كالتالي:

يرمز لأيمن الدوران (dextrorotary) بالاشارة (+) أو الحرف (d) ولأيسر الدوران (Levo rotary) بالاشارة (-) أو الحرف (l).

potassium(+),
 or *d*-trioxa
 latoirsdote(III)

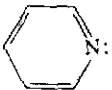
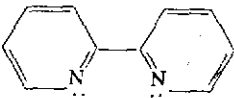
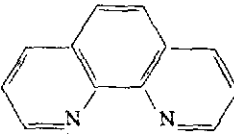
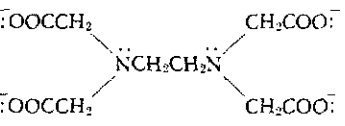
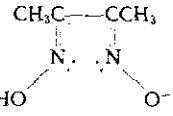
+ (+), or *d*-K₃[Ir(C₂O₄)₃]
 أو ثلاثي اوكزالاتو
 ايريدات (III) البوتاسيوم

□ الاختصارات:

(Abbreviation)

لتسمية بعض الجزيئات المعقدة في المركبات التناسقية يمكن استعمال اختصارات مبسطة ولكن ولسوء الحظ، لم تتوفر لحد الآن اختصارات متفق عليها. وبعض الإختصارات الشائعة والمتضمنة في هذا الكتاب مبينة في الجدول (6.1).

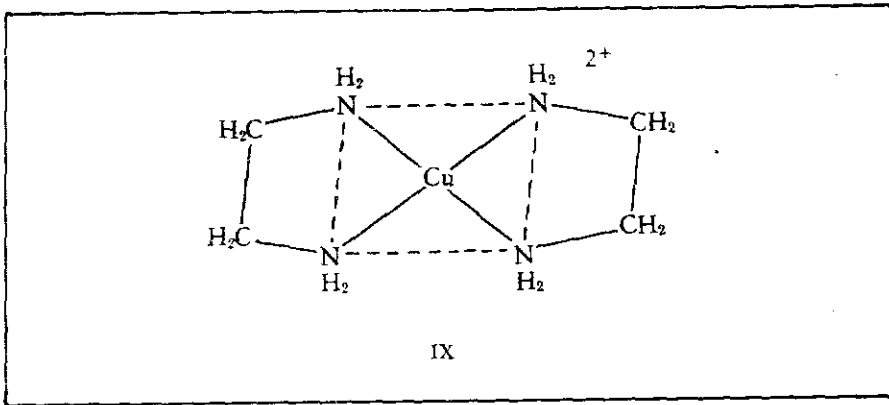
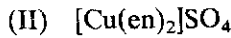
جدول (6.1)
الرموز المستعملة لبعض الليغاندرات

الصيغة	اسم الليغاند	الرمز
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	إثيلين ثنائي امين ethylenediamine	
	بيريدين pyridine	py
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$	بروبيلين ثنائي امين propylenediamine	pn
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	ثنائي مثيلين ثلاثي امين diethylenetriamine	dien
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	ثلاثي اثيلين رباعي امين triethylenetetramine	trien
	2,2 ثنائي بيريدين 2,2'-bipyridine	bipy
	10,1 فينانترولين 1,10-phenanthroline	phen
	إثيلين ثنائي امين رباعي خلاتو ethylenediaminetetraacetate	EDTA
	ثنائي مثيل كلايكسيماتو dimethylglyoximate	DMG
$:\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	كلايسيناتو glycinato	gly
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})=\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	استيل استيناتو acetylacetonato	acac

□ مصطلحات متفرقة :

(Miscellaneous Terminology)

من المناسب أن نشير هنا إلى تحديد أو وصف المصطلحات التي لم توضح لحد الآن. جزيئة ثنائي امين الاثيلين (en) التي تحتل موضعين تناسقين ولهذا فإن هذه الجزيئة تسلك وكأنها جزيئة امونيا ربطتا سوية. وتوجد جزيئات أخرى والتي يمكنها أن ترتبط بالذرة المركزية بأكثر من موضعين. فمثلاً يمكن أن ترتبط بثلاثة أو ستة مواضع على التوالي (الجدول 6.1) مثل هذه المجاميع تسمى متعددة السن (Multidentate) أو الليغاندات المخليبية (Chelate Ligands). وعلى مثال خاص يمكن توضيح المقصود بكلمة كيلتيه (Chelate)، فالملح:



يعتبر مركب كيلتي (Chelate Compound) والايون الموجب يصنف كايون مخليبي (Chelate ion). وأما ثنائي امين الاثيلين فهو ليغاند كيلتي (Chelate ligand) ويسمى ايضاً ليغاند ثنائي السن (Bidentate). وإذا امتلك الليغاند نقاط اتصال أكثر مع الفلز فالمصطلحات المستعملة هي: ثلاثة نقاط - ثلاثي السن (terdentate)، أربعة - رباعي السن (quadridentate)، خمسة - خماسي السن (quinqidentate) وستة - سداسي السن (Sexadentate).

وعندما تكون ذرة الليغاند مرتبطة بأيونين من ايونات الفلز، تسمى مجموعة جسرية (انظر إلى المجاميع الجسرية في الجزء (3.1)) والمعقد الحاصل غالباً ما يسمى

المعقد المتعدد النوى (Polynuclear complex) أو المعقد الجسري (Bridge complex) والتسمية الأخيرة هي الأحسن وذلك لأن كلمة المتعدد غالباً ما تستعمل للمركبات ذات الوزن الجزيئي العالي في حين أن هذه المواد هي عبارة عن دايمرات (dimers) أو ترايمرات (trimers).

مسائل

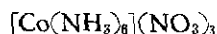
1 - يحتوي المركب



على أيون كلوريد واحد يمكن ترسيبه مباشرة بإضافة أيون الفضة:

- (أ) ارسم بنية المركب استناداً إلى نظرية السلسلة لبلومستراند - يروجنس
 (ب) ارسم بنية المركب استناداً إلى النظرية التناسقية للعالم فرنر
 (ج) بيّن كيف يمكن لكل نظرية أن تحسب وجود أيون كلوريد واحد فقط.
 (د) بيّن لماذا لم تستطع نظرية السلسلة أن تحسب الكيمياء الفراغية للمركب.

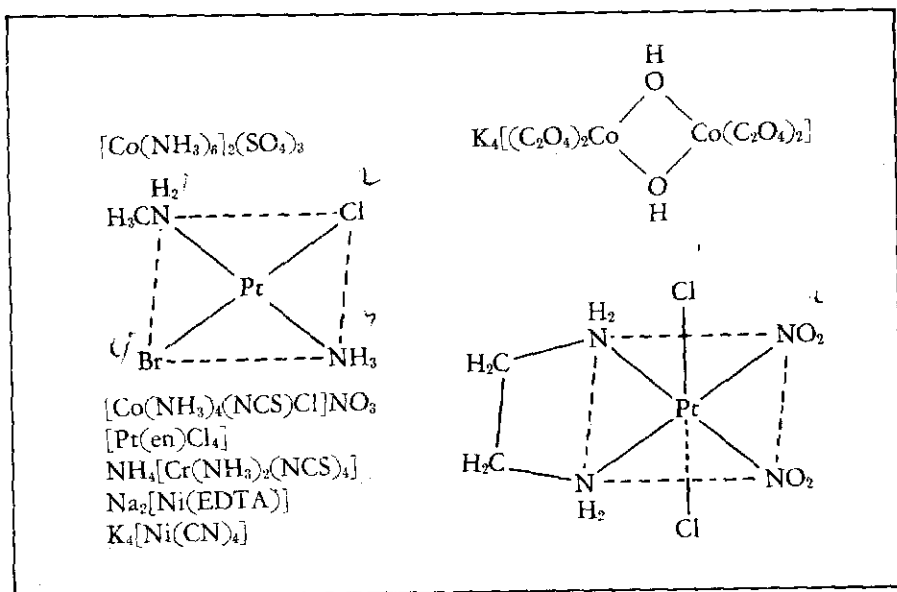
2 - بجمع Co(III) و NH_3 و NO_2^- و K يمكن أن ينتج عنه تكون سلسلة من سبع مركبات تناسقية أحدهم هو:



- (أ) اكتب الصيغة الكيميائية للأعضاء الستة الأخرى من السلسلة.
 (ب) اكتب إسم كل منهم.
 (ج) بين المعقد التي تعطي ايزومرات هندسية.

3 -

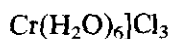
- (أ) سمّ كل من المركبات التالية:
 (ب) أكتب الصيغة الكيميائية لكل من المركبات التالية:



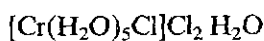
نترات ثنائي برومو رباعي امين الروتينيوم (III) ؛
 كلوريد كلورو اكوابس (اثيلين ثنائي امين) الروديوم (III) ؛
 ثنائي اوكرالاتو ثنائي امين كوبالتات (III) ؛ الكالسيوم
 رباعي هيدروكسو الومينات (III) ؛ الصوديوم
 فلورو ثلاثي كلورو يودات (III) ؛ السيزيوم
 كبريتات ثماني امين - μ - اميدو - μ - هيدروكسو ثنائي
 الكوبالت (III) ؛

ترانس ثنائي كلايسناتو بلاديوم (II) ؛
 ثنائي ثايو كبريتاتو -S- فضات (I) الصوديوم

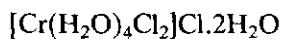
4 - المركب الصلب $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ يمكن أن يكون إما:



أو:



أو:



وباستخدام عمود مبادل ايوني يمكن أن نقدر أي واحد من هؤلاء الثلاثة هو الصحيح.

أمرر محلول يحتوي 0.319 غم من $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ خلال مبادل ايوني كاتيوني في شكله الحامض ثم سحح الحامض المزاح ضد محلول قياسي من NaOH فكان حجم القاعدة المكافئ 28.5 سم³ من NaOH M0.125. احسب الصيغة الكيميائية الصحيحة لمعدن الكروم (III).

J. C. Bailar, Jr. (ed.), *The Chemistry of Coordination Compounds*, Reinhold, New York, 1956.

A. A. Grinberg in D. H. Busch and R. F. Trimble, Jr. (eds.), *The Chemistry of Complex Compounds*, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1962.

"Nomenclature of inorganic chemistry," *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5523 (1960).

Chapters dealing with coordination chemistry are found in almost all textbooks of inorganic chemistry. The following are recommended:

T. Moeller, *Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1952.

J. Kleinberg, W. J. Argersinger, Jr., and E. Griswold, *Inorganic Chemistry*, Heath, Boston, 1960.

F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1962.

ر الأصرة التناسقية / THE COORDINATE BOND

إن نظرية فيرنر التناسقية (Werner's Coordination Theory) بما فيها من فكرة التكافؤ الثانوي (Secondary Valence) تعطي تفسيراً كافياً لوجود معقدات مثل:



ويمكن أيضاً تفسير الخواص والأشكال الهندسية لهذه المعقدات باستعمال النظرية المذكورة التي ما زالت باقية كأساس حقيقي للكيمياء التناسقية. وبما أن عمل فرنر قد سبق نظريتنا الالكترونية للذرة بحوالي عشرين سنة لهذا لم تستطع نظريته أن توضح وحسب المبادئ الحديثة طبيعة التكافؤ الثانوي، أو كما يسمى حالياً الأصرة التناسقية (Coordinate bond). وتوجد في الوقت الحاضر ثلاث نظريات تستخدم لوصف

طبيعة التآصر في المعقدات الفلزية. وهذه النظريات هي: النظريات التي تستخدم لوصف طبيعة التآصر في المعقدات الإلكترونية

① نظرية آصرة التكافؤ (VBT) (The valence bond Theory)؛

② ونظرية المجال البلوري الالكتروستاتيكية (The Crystal field Theory) (CFT)؛

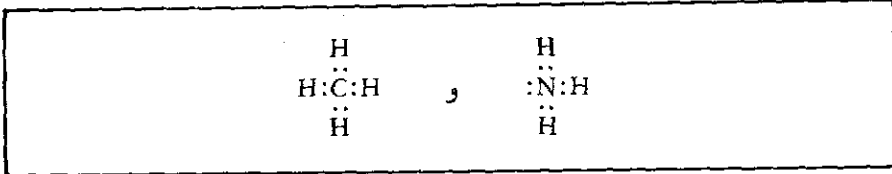
③ ونظرية الأوربيتال الجزيئي (MOT) (The Molecular orbital theory).

وفي بداية الأمر سوف نصف إسهام ج.ن. لويس (G.N.Lewis) ون.ف. سيدويك (N.V.Sidgwick) في نظرية التآصر الكيمياوي (Chemical bonding).

أصرة المزدوج الالكتروني

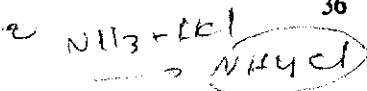
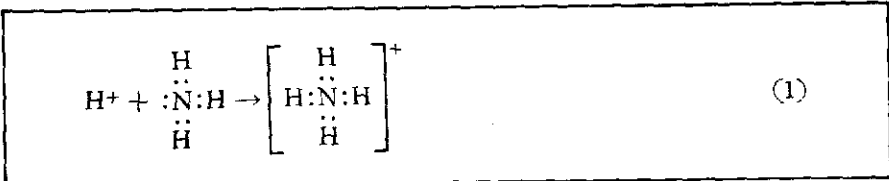
(The Electron-pair bond)

في عام 1916 افترض لويس أستاذ الكيمياء في جامعة كاليفورنيا في بيركلي بأن الأصرة بين ذرتين أ، ب يمكن أن تتكون إذا اشتركت هاتان الذرتان بزوج من الالكترونات تسهم كل ذرة بالكترون واحد وتسمى أصرة المزدوج الالكتروني هذه بالأصرة التساهمية (Covalent bond) وترسم على هذا الأساس جزيئي CH_4 و NH_3 على النحو التالي:



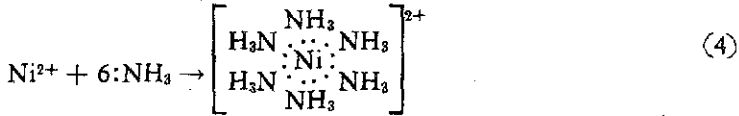
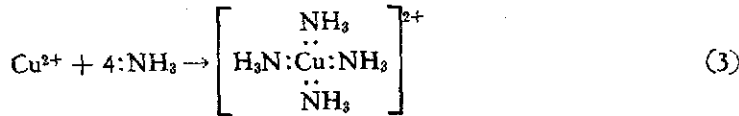
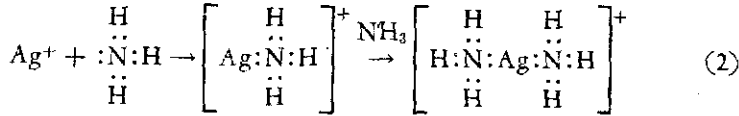
ويسمى حالياً هذا النوع من التصوير بصيغة لويس (Lewis diagram) للجزيئة. وبتفحص صيغ لويس، نجد أن جزيئي CH_4 و NH_3 متشابهتان باعتبار أن كل ذرة من ذرات الهيدروجين مجاورة لالكترونين بينما يصاحب كل من الكربون والتروجين بثمانية الكترونات. والفرق المهم هو وجود مزدوج الكتروني في ذرة التروجين غير مشترك مع الهيدروجين. وهذا يسمح لجزيئة الامونيا أن تتفاعل بطريقة بحيث تنقسم المزدوج الالكتروني الحر (Free electron pair) مع ذرة أخرى. والأصرة الناتجة من ذلك هي أصرة المزدوج الالكتروني أيضاً فهي أصرة تساهمية، لكنها تسمى أحياناً بأصرة تناسقية - تساهمية (Coordinate Covalent bond) لأن التروجين قد منح كلا الالكترونين.

وعند تفاعل الامونيا مع الحوامض حيث تتكون املاح الامونيوم (1) تنتج أصرة تناسقية تساهمية. ويرغم ذلك تكون الأواصر N-H الأربعة متكافئة، أي أن الاختلاف بين الأواصر التناسقية والتساهمية الاعتيادية يكون ذو أهمية ضئيلة.

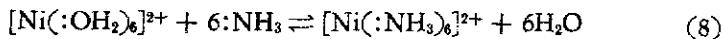
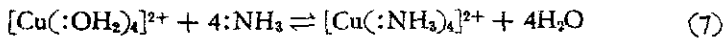
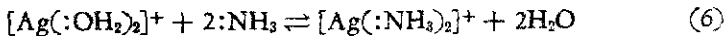
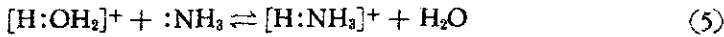


وتستطيع جزيئة الامونيا أن تتقاسم المزدوج الالكتروني الحر الموجود لديها مع مواد أخرى عدا أيون الهيدروجين. وعندما يحل ايون الفلز محل ايون الهيدروجين يتكون معقد الامونيا الفلزي:

(Metal ammine Complex) (1) ، (2) ، (3) ، (4) .

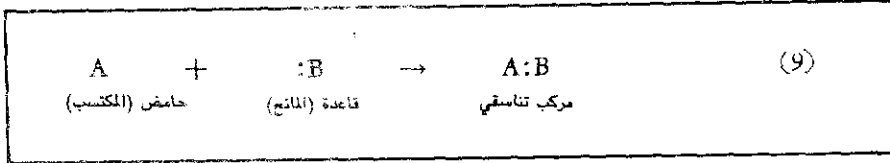


وبما أن هذه التفاعلات غالباً ما تجري في المحلول المائي، فمن الأصح الإشارة بأن الأيونات تكون في البداية على شكل معقدات مائية (aquo complex). ومن ثم تستبدل جزيئات الماء المتناسقة بجزيئات الامونيا (NH₃)، (5-8).



وهذه التفاعلات تعتبر تفاعلات حامض مع قاعدة حسب مفهوم لويس الذي يعرف الحامض بأنه تلك التي تستطيع أن تكتسب الزوج الالكتروني. أما القاعدة فهي

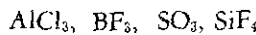
التي تمنح الزوج الإلكتروني وستعمل في بعض الأحيان المصطلحين المكتسب (Acceptor) والمانح (Donor) للتعبير عن الحامض والقاعدة على التوالي. ويؤدي التفاعل بين الحامض والقاعدة إلى تكوين الأصرة التناسقية والمركب التناسقي (9). إن مفهوم لويس هذا أكثر شمولية من نظرية ارهينوس في الحوامض والقواعد (Acid-base Theory of Arrhenius).



والتي تعتبر الحامض تلك المادة التي تعطي ايونات الهيدروجين والقاعدة هي تلك المادة التي تعطي ايونات الهيدروكسيد. ومن هذا تعتبر حوامض وقواعد ارهينوس هي ايضاً حوامض وقواعد لويس كما هو مبين في تفاعل التعادل (10).



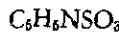
ووفقاً لمفهوم لويس في الحوامض والقواعد، فإن الايونات الفلزية وكذلك المركبات من مثل:



القادرة على اكتساب مزدوجات الكترونية تعتبر حوامض وعادة ما تسمى المركبات من نوع:



و



مركبات إضافة (Addition compounds) وهي ايضاً من المركبات التناسقية.

مفهوم العدد الذري الفعال

(The Concept of effective atomic Number)

إن نشاط الغازات النادرة (He و Ne و Ar و Kr و Xe و Rn) يكاد يكون معدوماً إذ لم يتم تحضير بعض مركباتها إلا في الآونة الأخيرة. وقد كان الاعتقاد سائداً لمدة طويلة بأن المركبات تكتسب استقرارية عالية إذا كانت كل ذرة من ذراتها محاطة بعدد من الالكترونات مساوٍ لذلك الذي يحيط ذرات الغازات النادرة. ويمكن أن يتم ذلك عن طريق اشتراك الكترونات الذرة الواحدة مع ذرات أخرى. وقد استخدم الأستاذ سيدويك (Sidgwick) من جامعة أوكسفورد هذه الملاحظات في المعقدات الفلززية افتراض بأن ذرة الفلز المركزية تحيط نفسها بعدد من الليغاندات حيث يكون عدد الالكترونات المحيطة بالفلز مساوٍ للعدد الذي يحيط ذرة الغاز النادرة ويسمى عدد الالكترونات المحيطة بذرة الفلز المتناسقة بالعدد الذري الفعال (Effective atomic Number) ويرمز له بـ (ع.ذ.ف.) (EAN) فمثلاً يمكن حساب (ع.ذ.ف.) لـ Co(III) في



بسهولة وكما مبين أدناه:

Co = العدد الذري 27 أي فيه 27 الكترون

$$\text{Co}^{3+} = 27 - 3 = 24 \text{ الكترون}$$

$$6:\text{NH}_3 = 2 \times 6 = 12 \text{ الكترون.}$$

فيكون العدد الذري للأيون Co^{3+} في:

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 24 + 12 = 36 \text{ الكترون.}$$

وفي كثير من الحالات وبنفس الطريقة وجد بأن العدد الذري الفعال لمعقدات فلزية أخرى يساوي العدد الذري للغازات النادرة مع ذلك فهناك بعض الشذوذ عن هذه القاعدة. ومن الأمثلة على ذلك هي:



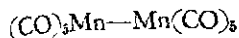
إذ يكون (ع.ذ.ف.) (50) و (38) على التوالي. وهذا من سوء الحظ، فلو كان حقيقة أن (ع.ذ.ف.) لذرة الفلز المركزية يساوي دائماً وبالضبط العدد الذري للغاز النادر، لكان ممكناً آتئذ تقدير العدد التناسقي لأيونات الفلزات.

وهناك صنف من المركبات، غالباً ما يتبع لقاعدة (ع.ذ.ف.) ويشمل هذا الصنف على الكاربونيلات الفلزية (Metal Carbonyls) ومشتقاتها. وباستخدام هذه القاعدة يمكن استنتاج وعلى نحو مضبوط، العدد التناسقي للكربونيلات البسيطة وكذلك تخمين فيما إذا كان بإمكان هذه المركبات أن تكون موجود بصورة مونومرات (monomers). فالعدد الذري الفعال للفلزات في المركبات:



هو 36.

ولتقدير (ع.ذ.ف.) المعقدات المذكور يكون من المناسب الإشارة إلى أن كل من (Co)، (Cl⁻) و (Br⁻) يساهم بالكترونين و (NO) بثلاثة الكترونات. كاربونيل المنغنيز يأخذ الصيغة:



حيث أنها أبسط صيغة ممكنة لكي يكون (ع.ذ.ف.) لكل ذرة من (Mn) مساوياً إلى (36) عدد الالكترونات من كل ذرة

$$.25 = \text{Mn}$$

$$10 = \text{عدد الالكترونات من } 5 (\text{:CO})$$

$$1 = \text{الالكترون من الأصرة Mn-Mn}$$

$$36$$

إذ يمكن لذرة المنغنيز أن تحصل على الكترون واحد عن طريق تكوين آصرة مع ذرة أخرى حيث تعطي كل منها الكترون واحد إلى الأصرة وبذلك يشترك كل منهما في هذين الالكترونين.

البنية الالكترونية للذرة

(Electronic Structure of the Atom)

قبل الاستمرار في مناقشة نظرية التآصر، من الضروري أن نستعرض ولو باختصار، البنية الالكترونية للذرة. ونحن نعلم بأن الالكترونات في الذرة يعتقد أنها تحتل مستويات متتالية من الطاقة (Energy levels). والحد الأعلى من الالكترونات اللازم لملء مستويات الطاقة هو (2) للمستوى الأول و (8) للثاني و (18) للثالث، و (32) للمستوى الرابع. إن مستويات الطاقة الرئيسية من 1 إلى 7 تنقسم إلى المستويات الثانوية (Sublevels) والالكترونات المتعاقبة تشغل المستوى الثانوي ذي الطاقة الأقل. وفي جميع المناقشات التالية ستوضع الالكترونات في المستويات ذات الطاقة الأوطأ. عند التفحص في مخطط مستويات الطاقة (Energy level diagram) (الرسم 1.2) سنجد أن في كل مستوى يكون المستوى الثانوي (s) أقل طاقة من (p) و (p) أقل من (d) و (d) أقل طاقة من (f) ويبين المخطط أيضاً بأن طاقة المستوى الثانوي (3d) أعلى من (4s) وطاقة (4f) أعلى من (6s). فهكذا يمكن أن تكون طاقة مستوى ثانوي لمستوى رئيس معين أعلى من طاقة مستوى ثانوي اوطأ لمستوى رئيس لاحق.

ولو أن طاقة المستويات الثانوية للمستوى الرئيسي الواحد تتغير حسب الترتيب:

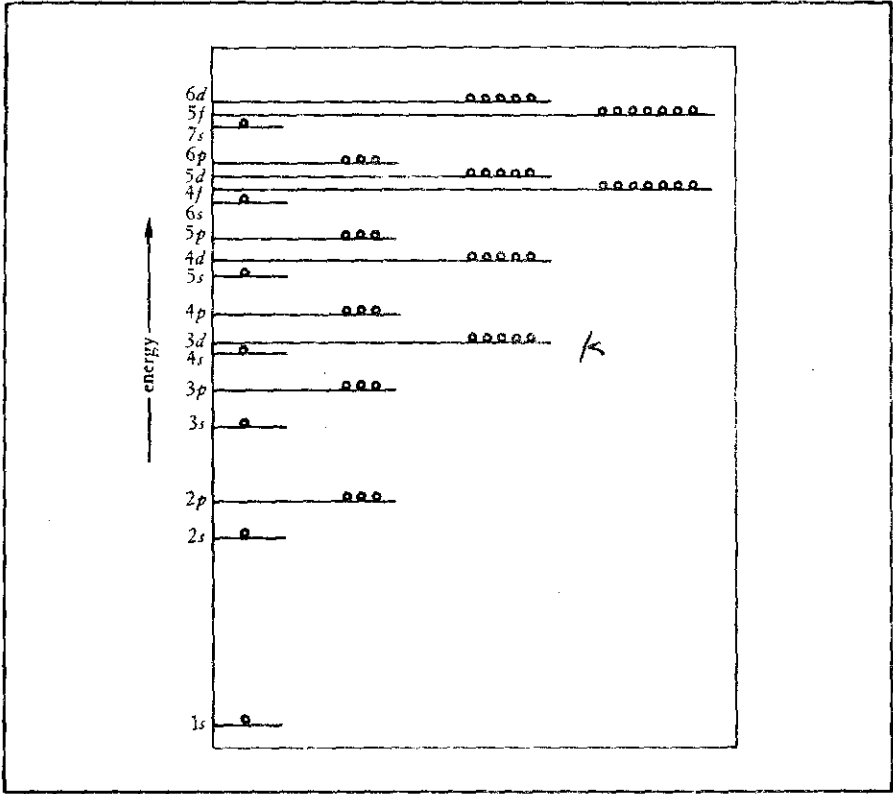
$$f > d > p > s$$

k

لكن ترتيب طاقة المستويات الثانوية لمستويات رئيسية مختلفة يقع تحت تأثير بما يحيط الذرة ويعتمد بقوة على عددها الذري. لذلك ففي ذرة البوتاسيوم تكون طاقة المستوى (3d) أعلى من طاقة (4s) وفي ذرة السكندنيوم تشابه طاقة المستويين الثانويين المذكورين بينما في الخارصين تكون طاقة (4s) أعلى من (3d).

ويمكن الحصول وبشكل تقريبي على الترتيب الالكتروني (Electronic configuration) للذرة باستخدام المخطط المبين في الرسم (1.2).

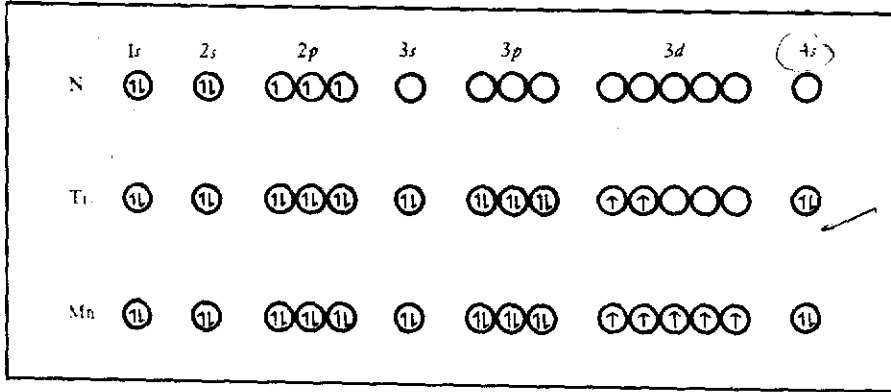
وتعتبر الدوائر الصغيرة في الرسم (1.2) عن الاوربيتالات. وإن عدد الاوربيتالات في المستوى الثانوي (s) هو واحد وفي (p) ثلاثة و (d) خمسة وفي (f)



شكل (1.2)

مخطط لمستويات الطاقة لاوربتالات الذرات الخفيفة ويبين الشكل طاقات الاوربتالات النسبية بدقة ولكن القيم الحقيقية هنا منحرفة وغير دقيقة

سبعة. ولا يمكن للاوربتال الواحد أن يحوي على أكثر من إلكترونين ولهذا فالحد الأعلى لعدد الإلكترونات التي تشغل المستوى الثانوي (s) هو اثنين، (p) ستة، (d) عشرة، و (f) أربعة عشر. وتشغل الإلكترونات المستويات الثانوية حسب قاعدة هوند (Hund's Rule) التي تنص بأن الإلكترونات في أوربتالات المدار الثانوي تحاول أن تحوي على نفس البرم - بحيث يبقى أقل عدد ممكن من الاوربتالات المشبعة. وهذا يعني بأن الإلكترون يضاف إلى الاوربتالات الفارغة كلما كان ذلك ممكناً وذلك نتيجة للتنافر بين الإلكترونات، التي تفضل أن تكون في اوربتالات منفصلة (لكي يتعد الواحد عن الآخر قدر المستطاع). ويبين الرسم (2.2) البنية الإلكترونية لكل من (N)، (Ti)، (Mn) حيث يلاحظ أن الإلكترونات الموجودة في المستوى الثانوي (p)



شكل (2.2)

الترتيب الإلكتروني للعناصر N، Ti، Mn

لذرة التتروجين وفي المستوى الثاني (d) لذرتي (Ti) و (Mn) هي غير مزدوجة. ومن غير الضروري أن نثبت كل المستويات الثانوية كما بين في الرسم المذكور.

وبشكل عام يشار فقط إلى بعض الإلكترونات الذرة وهي الإلكترونات التكافؤ (Valence electrons) وهي الموجودة في المستويات التي تقع بعد مستويات ذرة الغاز النادر الذي يكون في الجدول الدوري قبل العنصر مجال البحث، وذلك نظراً لأن الإلكترونات المذكورة هي التي تستخدم في التآصر الكيمياوي. وأخيراً تجدر الإشارة بأنه من الأفضل تثبيت المستوى الثاني (3d) قبل (4s) والمستويين (4d) و (4f) قبل (5s) والنخ.

بعد المناقشة القصيرة للترتيب الإلكتروني (Electronic Cofiguration) للذرة، من الضروري أن نتأمل الآن الترتيب الإلكتروني للأيونات.

وعموماً عند تكوين الأيونات الموجبة يتم بفقدان الإلكترونات من الأوربتالات الذرية ذات الطاقة الأعلى. وفي العناصر الانتقالية تكون الإلكترونات (s) الخارجية هي الإلكترونات ذات الطاقة الأعلى أي أن الذرة تفقداهم قبل غيرهم. لذلك فالبنية الإلكترونية لكل من Ti^{3+} و Mn^{2+} يمكن أن تتمثل كما في الشكل (3.2).

وبعد ذلك، من الضروري معرفة أشكال الأوربتالات ويقصد بشكل الأوربتال، هو ذلك الشكل الهندسي الذي يقضي فيه الإلكترون معظم وقته. وسوف

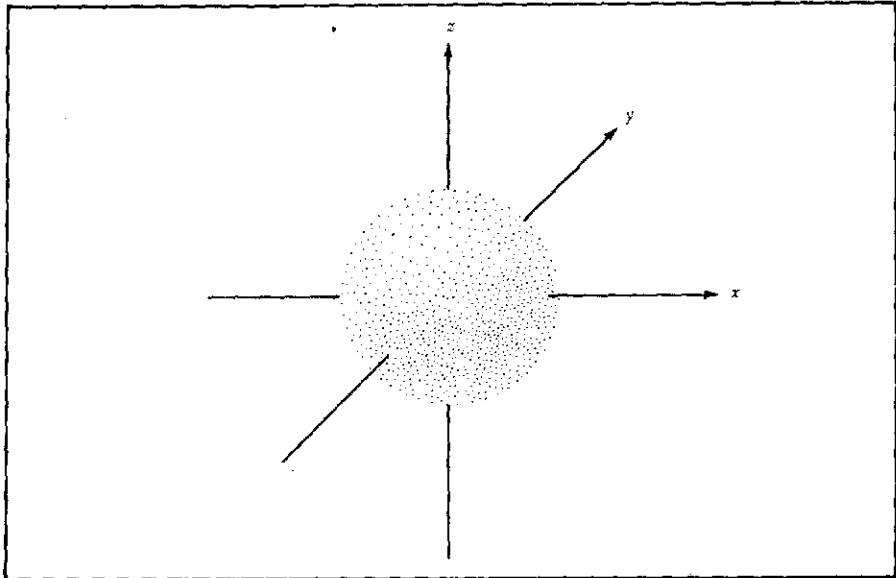
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
Ti^{3+}	⊙	⊙	⊙ ⊙ ⊙	⊙	⊙ ⊙ ⊙	⊙ ⊙ ⊙ ⊙ ⊙	⊙
Mn^{2+}	⊙	⊙	⊙ ⊙ ⊙	⊙	⊙ ⊙ ⊙	⊙ ⊙ ⊙ ⊙ ⊙	⊙

شكل (3.2)

الترتيب الالتروني للأيونات Mn^{2+} و Ti^{3+}

نقتصر في إشارتنا إلى الأوربتالات (s)، (p) و (d) لأنها عموماً هي التي تشترك في تكوين الأصرة، بينما يقتصر اشتراك الأوربتالات (f) على تكوين الأواصر الكيميائية عند العناصر الانتقالية الداخلية (Inner Transition Elements) الترابية النادرة والاكينيدات.

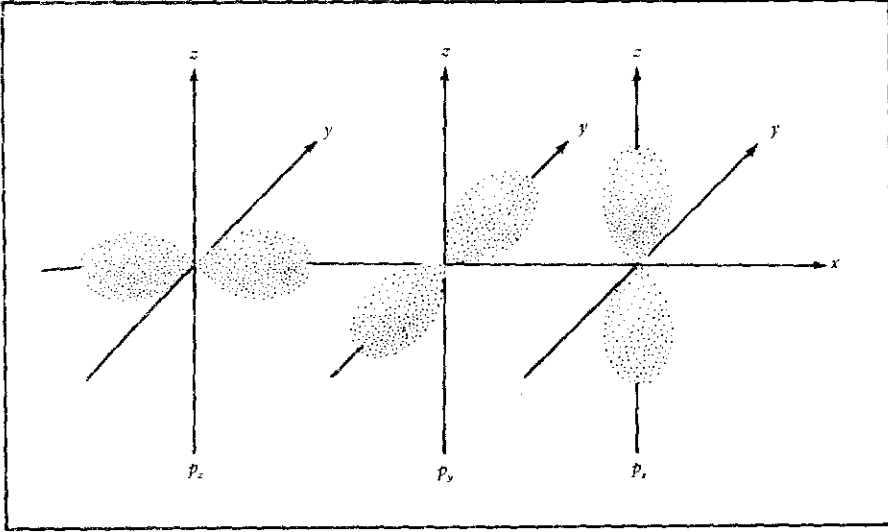
إن الأوربتال (s) يأخذ شكل التماثل الكروي (Spherical Symmetry) الشكل (4.2) وتأخذ الأوربتالات (p) شكل الدمبل (Dumbbell shape)، بحيث يتجه كل



شكل (4.2)

الترتيب الفراغي لاوربتال s

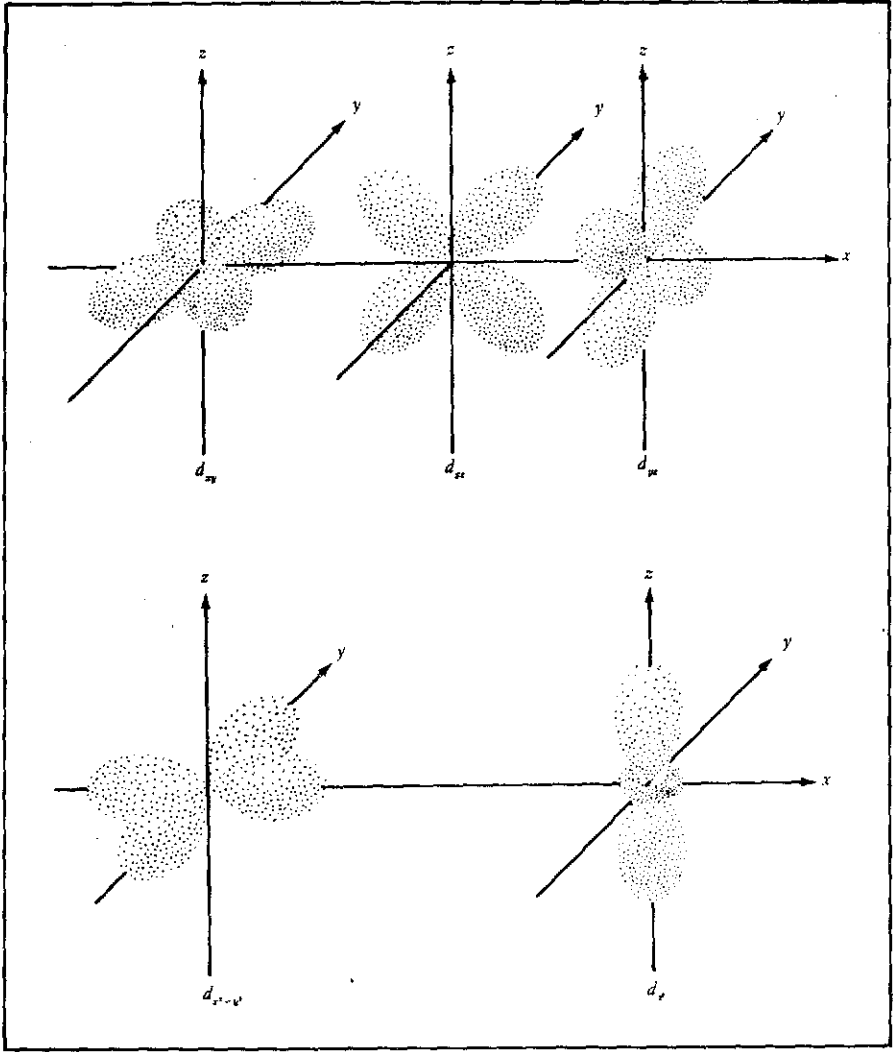
واحد منها نحو أحد المحاور الديكارتية. إذ يتجه الاوربتال (px) نحو المحور (x) و (py) نحو المحور (y) والاوربتال (pz) نحو المحور (z). الشكل (5.2) أربعة من



شكل (5.2)

التيب الفراغي لاوربتالات p

اوربتالات (d) تأخذ شكل أوراق البرسيم وآخر له شكل الدمبل مع حلقة دائرية حول المركز. ثلاثة من الاوربتالات التي تشبه أوراق البرسيم وهي dxz , dyz , $dx^2 - y^2$ تأخذ اتجاهها في المستويات xy و xz و yz على التوالي بحيث تمتد فصوصها (lobes) بين محورين. والاوربتال البريسيبي الآخر ($dx^2 - y^2$) يقع في المستوي xy وفصوصه متجهة نحو المحورين (x) و (y) (الشكل 6.2). أما الاوربتال (dz^2) الوحيد الذي يأخذ شكل الدمبل فإنه يمتد باتجاه المحور (z). ولفهم نظريات التآصر في المعقدات الفلزية من الضروري أن تثبت في الأذهان أشكال هذه الاوربتالات بالأبعاد الثلاثة.



شكل (6.2)
 الترتيب الفراغي لاوربتالات d

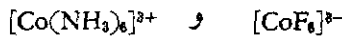
① نظرية آصرة التكافؤ (ن.آ.ت)

(Valence bond Theory) (VBT)

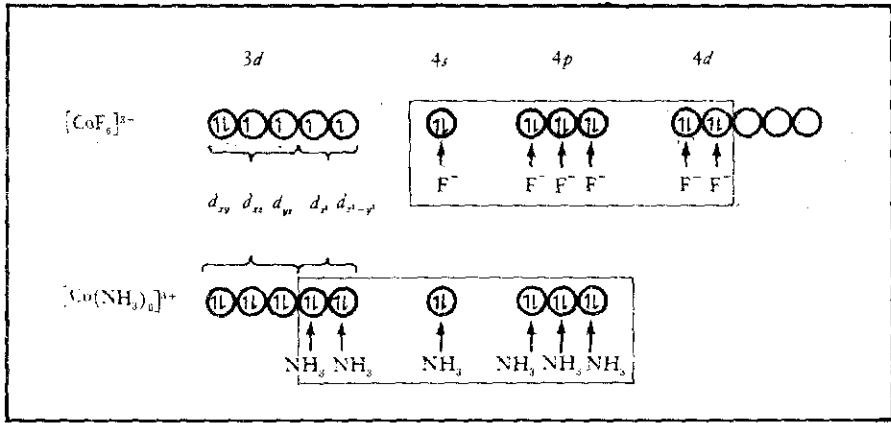
إن نظرية آصرة التكافؤ قد طورت من قبل لينوس باولنك (Linus Pauling) الأستاذ في معهد كاليفورنيا التكنولوجي، وصنعت بشكل مناسب لاستخدامها من قبل الكيميائيين وذلك في كتابه الرائع، طبيعة الأصرة الكيميائية (The Nature of Chemical bond) المنشور في أعوام (1940)، (1948)، (1960). وما عدا ماري كوري فالبرفسور باولنك هو الشخص الوحيد الذي حصل مرتين على جائزة نوبل. فلقد حصل على جائزة نوبل في الكيمياء عام (1954) وجائزة نوبل للسلام عام (1962) ولقد كانت آراءه ذات تأثير كبير على مختلف حقول الكيمياء ونظريته نظرية آصرة التكافؤ ساعدت على توحيد آراء الكيميائيين واستعملت بشكل واسع.

وبمساعدة هذه النظرية أمكن، وبشكل جيد، تفسير البنية والخواص المغناطيسية للمعقدات الفلزية. وهي تستطيع أن تفسر صفات أخرى للمركبات التناسقية مثل أطيايف الامتصاص (Absorption Spectra) ويبدو أن هناك نظريات أخرى استطاعت أن تفسر ذلك بطريقة أبسط. لهذا، ففي السنين الأخيرة صار العلماء الباحثين في مجال الكيمياء المعقدة يفضلون استخدام نظرية المجال البلوري (Crystal field Theory) ونظرية المجال الليغاندي (Ligand field Theory) ونظرية الاوربتال الجزيئي (Molecular Orbital Theory).

ولما كان مجال هذا الكتاب محدود، فسوف نركز اهتمامنا على النظريات الأخيرة مع ذلك من الضروري تبين تمثيل نظرية الأصرة التكافؤية للمعقدات:



مقارنة بتمثيل نظرية المجال البلوري ونظرية الاوربتال الجزيئي والتي سيأتي شرحها. أولاً، من الضروري أن نعلم أن $[\text{CoF}_6]^{3-}$ يحوي على أربعة إلكترونات غير مزدوجة. في حين أن جميع الإلكترونات $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ تكون مزدوجة. كل ليغاند، كقاعدة لويس، يؤلف زوجاً من الالكترونات لتكوين الأصرة التناسقية التساهمية. إن الشكل (7.2) يبين صورة البنية الالكترونية التي تقدمها نظرية آصرة التكافؤ. فالأصرة في هذه الحالة، هي آصرة تساهمية.



شكل (7.2)

تصوير نظرية آصرة التكافؤ إلى $[\text{CoF}_6]^{3-}$ والمركب $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

إن اوربتالات ذرية معينة لفلز تمتزج بشكل مناسب لتعطي نوعاً جديداً من الاوربتالات تسمى الاوربتالات الهجينية (Hybrid orbitals) وهذه الأخيرة تكون أواصر أكثر استقراراً بين الفلز والليغاندات. في الأنظمة سداسية التناسق (Six Coordinated Sytem) تتكون الاوربتالات الهجينية من اندماج الاوربتالات الذرية (s)، (px)، (py)، (pz)، و (dx^2-y^2) .

إن الاوربتالات الستة (sp^3d^2) الهجينية الناتجة تتجه نحو زوايا ثماني السطوح ويلاحظ في $[\text{CoF}_6]^{3-}$ أن الاوربتالات (d) اللازمة للتهجين تعود لنفس مستوى الطاقة الرئيس (Principle energy level) الذي يمتلكه اوربتالات (s) و (p). ويسمى المعقد من نوع $(nsnp^3nd^2)$ بمعقد الاوربتال الخارجي (Outer orbital complex) لأنه يستعمل اوربتالات d الخارجية. ومن جهة أخرى، فعند تكوين $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ يكون مستوى الطاقة الرئيس للاوربتالات (d) المشاركة اوطاً من (s) و (p) لذلك يسمى المعقد $((n-1)d^2nsnp^3)$ بمعقد الاوربتال الداخلي (Inner orbital complex) إذ تم استعمال اوربتالات (d) الداخلي (Inner d orbitals). أنظر إلى التسمية المبينة في الفصل (5.2) والمستعملة لهذه المركبات حسب نظرية المجال البلوري (16).

نظرية المجال البلوري الالكتروستاتيكية

(Electrostatic Crystal Field Theory)

تختلف نظرية المجال البلوري الالكتروستاتيكية كثيراً عن نظرية أصرة التكافؤ. فالأخيرة تعتبر الأصرة التناسقية تساهمية. بينما تهمل النظرية الالكتروستاتيكية تماماً الترابط التساهمي وتعتبر الأصرة بين الفلز والليغاند أيونية، وبذلك يمكن حساب طاقة الأصرة التناسقية باستعمال المعادلة الكلاسيكية للطاقة الكامنة (Potential energy equation) التي تأخذ بعين الاعتبار التناثر والتجاذب بين الأجسام المشحونة (15). إن (q_1) و (q_2) في (15) هي مقدار الشحنة (Charge):

$$\frac{q_1 q_2}{r} = \text{طاقة الأصرة (bond energy)} \quad (15)$$

التي تحملها الايونات المتفاعلة و r هو البعد الفاصل بين مركزي هذين الايونين. وتستخدم معادلة مشابهة عندما يكون التفاعل بين ايون وجزيئة غير مشحونة ولكنها مستقطبة، وتعطي هذه الطريقة نتائج تتطابق بدرجة كافية مع النتائج المستحصلة عملياً عند قياس طاقة الأصرة في معقدات الفلزات غير الانتقالية (non-transition metal complexes).

أما في حالة الفلزات الانتقالية (Transition metals) فغالباً ما تكون النتائج المحسوبة حسب الطريقة المذكورة واطئة أكثر مما ينبغي.

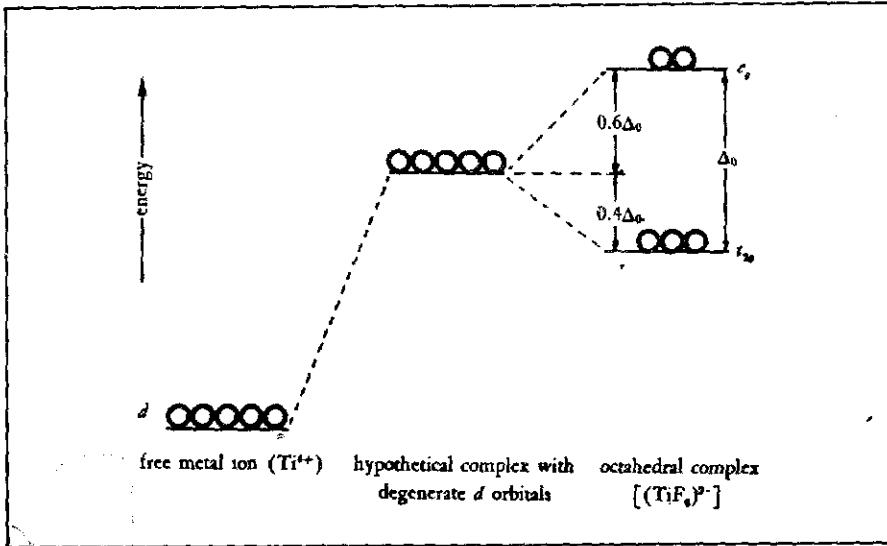
ويمكن إصلاح هذا التعارض إلى درجة عالية، إذا ما أخذنا بنظر الاعتبار الكترونات الاوربتالات (d) وتأثير الليغاندرات على الطاقة النسبية (Relative energies) لهذه الاوربتالات. وقد أدخل هذا التحسين في النظرية الالكتروستاتيكية واستعمل لأول مرة في عام (1930) من قبل الفيزيائي (بيث) (Bethe) و(فان فليك) (Van Vleck) لتفسير الألوان والصفات المغناطيسية للأملاح البلورية. تعرف هذه النظرية باسم نظرية المجال البلوري (Crystal field Theory) وباختصار (ن.م.ب.). (C.F.T.). ومع أن هذه النظرية قد ظهرت في نفس الوقت أو حتى قبيل ظهور نظرية أصرة التكافؤ، فقد اقتضى مرور ما يقارب عشرين عاماً لإدخال واستعمال

(ن.م.ب.) من قبل الكيميائيين. وربما كان ذلك بسبب أن (ن.م.ب.) قد كتبت للفيزيائيين وأن (ن.آ.ت.) قد أعطت تصورات واضحة ومرضية عن الذرات المتأصرة.

في عام (1951) استخدم بعض الكيميائيين بصورة مستقلة (ن.م.ب.) لتفسير أطيف معقدات الفلزات الانتقالية نظراً لمخالفة النجاح هذه الطريقة. فقد تابعت البحوث وبشكل فوري في هذا الاتجاه وسريعاً ما تبين بأن (م.ن.ب.) صالحة وبطريقة شبه كمية، لتفسير كثير من الخواص المعروفة للمركبات المعقدة. ولفهم (ن.م.ب.) من الضروري أن تكون عند المرء صورة ذهنية واضحة من الاتجاهات الفراغية (Spatial Orientation) للأوربتالات (d) (الشكل 6.2). ويعود مفعول (م.ب.) (C.F. effects) إلى التفاعل بين الأوربتالات (d) للفلزات الانتقالية وبين الليغاندات المحيطة بأيون الفلز.

ونستطيع أن نوضح (ن.م.ب.) بمناقشة المعقد $[TiF_6]^{2-}$ ثماني السطوح. إن الترتيب الإلكتروني للأيون (Ti^{4+}) الحر وغير المتحد هو $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6)$ حيث لا توجد الكترونات في الأوربتالات (d) وأن الأوربتالات (d) الخمسة الفارغة لهذا الأيون تملك نفس المقدار في الطاقة وهذا يعني بأن الإلكترون بنفس الاحتمال يمكن أن يشغل أيّاً من الأوربتالات المذكورة. وتسمى الأوربتالات التي لها نفس المقدار من الطاقة بالأوربتالات المنحلة (Degenerate orbitals).

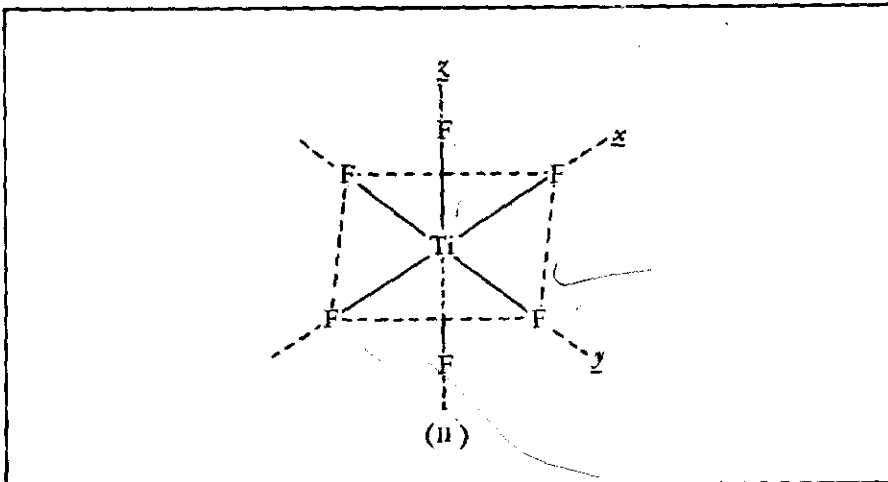
في $[TiF_6]^{2-}$ يصبح الأيون (Ti^{4+}) محاطاً بستة أيونات (F^-) . إن وجود أيونات (F^-) يجعل من الصعوبة وضع الكترونات في الأوربتالات (d) للأيون (Ti^{4+}) وذلك نتيجة لتنافر الإلكترونات مع الشحنة السالبة التي تحملها الأيونات (F^-) . أي تزداد طاقة الأوربتالات إذا اقتربت منها الأيونات (F^-) (أو الليغاندات الأخرى) (الشكل 8.2). فإذا كانت الأيونات الستة في $[TiF_6]^{2-}$ المحيطة بالأيون (Ti^{4+}) على بعد متساوٍ من الأوربتالات الخمسة عند ذلك سيكون لجميع هذه الأوربتالات مقدار واحد من الطاقة (تكون الأوربتالات منحلة). ولكن هذا المقدار من الطاقة أكثر من ذلك الذي كانت تملكه نفس الأوربتالات في الأيون (Ti^{4+}) الطليق. وعلى أي حال، فإن معقد ثماني السطوح تبقى فيه جميع أوربتالات (d) منحلة (Degenerate) وهي حالة قائمة على الافتراض فقط.



شكل (8.2)

طاقات اوربتالات d للأيون الحر ثم في معقد له مجال بلوري متعادل ثم أخيراً في مجال بلوري لثمانى السطوح

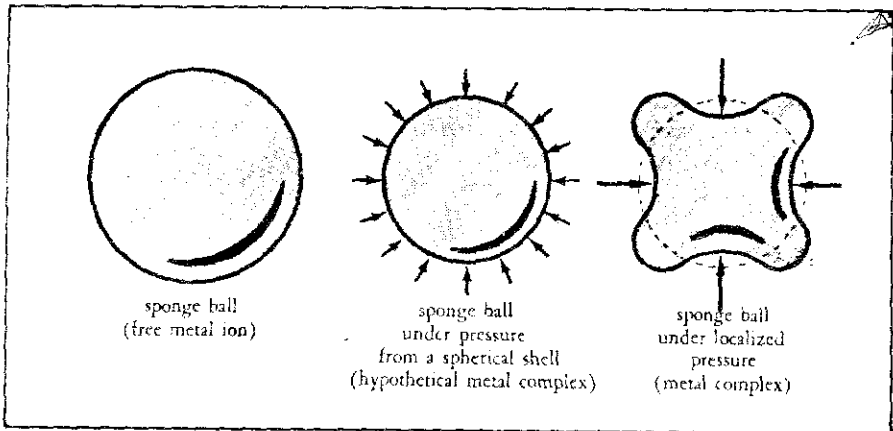
إن المعقد $[TiF_6]^{2-}$ له تركيب ثمانى السطوح وللسهولة سوف نصور هذا المعقد بحيث تقع أيونات F^- الستة على المحاور الديكارتية (x) و (y) و (z) (II). وعلى هذا الأساس ستكون أيونات F^- قريبة من الأوربتالين (dz^2) و (dx^2-y^2) اللذين



يسميان بالاوربتالات (eg). شكل (6.2) في الواقع فهذه الاوربتالات تكون متجهة مباشرة نحو الليغاندات (F^-) بينما تحتل الاوربتالات (dxy) و (dxz) و (dzy) المسماة الاوربتالات (t_{2g}) مواقعاً بين الليغاندات ولهذا فستكون وضع الكترولونات في الاوربتالات (eg) أصعب من الاوربتالات (t_{2g}) . إذ أن طاقة الاوربتالات (eg) أعلى من طاقة الاوربتالات (t_{2g}) وهذا الانقسام في الاوربتالات الخمسة المنحلة لايون الفلز وتكوين مجاميع من الاوربتالات تمتلك مقادير مختلفة من الطاقة هو الميزة الرئيسية لـ (ن.م.ب.) وتسمى هذه الخاصية بانقسام المجال البلوري (C.F. splitting).

كما رأينا فالانقسام هو نتيجة لاختلاف اتجاهات الاوربتالات (d) وأن الذرات أو الايونات أو الجزئيات المجاورة تتمكن من تغيير طاقة الاوربتالات المقابلة لها في الفراغ. يجد كثير من الطلبة صعوبة في تصور نظرية المجال البلوري وفكرتها حول انقسام المجال البلوري. وتعتبر المناقشة أعلاه كمحاولة لوصف الأفكار الرئيسية على أساس اتجاهات الاوربتالات (d) في الفراغ. وهذا هو الطريق الصحيح لمعرفة (ن.م.ب.). ولكن من المفيد أيضاً أن نبين الصورة الفيزيائية البسيطة لانقسام المجال البلوري.

لننظر إلى الشكل (9.2) ونمثل ايون الفلز مع ضبابه الالكتروني (Electron cloud) بكرة اسفنجية.



شكل (9.2)

مفعول المجال البلوري مصوراً على كرة اسفنجية تحت ضغط كروي ثم تحت ضغط في نقاط معينة مقارنة مع شكل (8.2)

والآن لننظر ماذا سيحدث لو أحيطت هذه الكرة بغلاف كروي صلد من الليغاندات): فسيتقلص حجم الكرة وتزداد طاقة النظام (System) ويتجلى ذلك من رجوع حجم الكرة إلى أصلها تلقائياً عند ابعاد الغلاف الكروي.

هذا التغير في الطاقة يعود إلى الزيادة في الطاقة الناتجة من التنافر بين الكترولونات ايون الفلز والكترولونات الليغاند في المعقد المفترض (Hypothetical complex) الشكل (8.2). وحين جعلنا الغلاف الكروي يركز كل قوته في ستة نقاط (مثلاً في زوايا ثماني السطوح)، فستضغط الكرة في هذه النقاط إلى الداخل بينما تظهر بينها نتوءات إلى الخارج.

وبالمقارنة مع النظام المقلص كروياً (Spherically constricted system) ستمتلك الاستفجة في النقاط الستة ذات الضغط العالي طاقة أعلى. أما في النتوءات ستكون الطاقة أقل. ويعود هذا إلى انفصام المجال البلوري، إذ تكون النتوءات بمثابة الاوربتالات (t_{2g}) والنقاط المضغوطة بمثابة الاوربتالات (e_g).

يظهر من المناقشة المذكورة أعلاه أن طاقة الاوربتالات تزداد عندما تقترب الليغاندات من الايون، وهذا يعني بأن استقرارية المعقد أقل من استقرارية الايون الطليق. بينما تشير حقيقة تكوين المعقدات إلى أن المعقد هو تشكيلة (Configuration) ذات طاقة أقل من طاقة الليغاندات وايون الفلز عندما تكون مفصومة بعضها عن بعض. فالطاقة الناتجة من الأواصر المتكونة بين الليغاندات وايون الفلز هي بمقدار يعوض ويزيد عن الزيادة التي تحصل لطاقة الاوربتالات d .

وترتيب الليغاندات في ثماني السطوح يكون مجموعة اوربتالات (t_{2g}) وكذلك (e_g) ذات طاقات مختلفة. ويرمز للفرق بين مستوى الطاقين بـ (Δ_0). واستناداً إلى الشكل الهندسي لثماني السطوح يمكن أن يثبت أن طاقة الاوربتالات (t_{2g}) هي بمقدار ($0.4\Delta_0$) أقل من طاقة الاوربتالات (d) المنحلة في المعقد المفترض (الشكل (8.2) التي تنتج إذا أهملنا الانفصام في المجال البلوري.

ولهذا السبب فإن اوربتالات (e_g) لها طاقة أعلى بمقدار ($0.6\Delta_0$) عما كانت عليه اوربتالات (d) قبل تكوين المعقد. ففي المعقد ثماني السطوح الذي يحوي على الكترولون (d) واحد مثل:

سيشغل هذا الالكترون الاوربتال (d) الذي يمتلك أقل طاقة .

إن النظرية الالكتروستاتيكية البسيطة لم تدرك بأن الاوربتالات (d) في المعقد تمتلك مفادير مختلفة من الطاقة . فالنظرية المذكورة توقعت أن تكون للالكترون (d) طاقة الاوربتالات المنحلة، المفترضة والحقيقية . فالالكترون سيذهب إلى أحد اوربتالات (t_{2g}) لأن طاقة هذه الاوربتالات هي بمقدار ($0.4\Delta_0$) أقل من طاقة الاوربتالات d المنحلة المفترضة . ولهذا، فإن المعقد سيصبح أكثر استقرارية بمقدار ($0.4\Delta_0$) عما تتوقعه النظرية الالكتروستاتيكية البسيطة . وبعبارة بسيطة يمكن القول بأن المعقد سيمتلك طاقة أقل نتيجة لوضع الالكترون في أحد الاوربتالات (d) التابع لمجموعة (t_{2g}) التي تكون اوربتالاتها بعيدة بقدر ما يمكن عن الليغاندات . ويسمى المقدار ($0.4\Delta_0$) بطاقة استقرار المجال البلوري (Crystal field stabilization energy) للمعقد . يبين الجدول (1.2) طاقة استقرار المجال البلوري لايونات الفلزات في المعقدات ثمانية السطوح . ويرمز لها (CFSE) أي (ط.أ.م.ب.).

جدول (1.2)

طاقات استقرار المجال البلوري لايونات فلزية في معقدات ثمانية السطوح

d electrons in metal ions	t_{2g}	e_g	Stabilization,		e_g	Stabilization,
			Δ_0	Δ_0		
1	(1 ○ ○ ○)	(○ ○)	0.4			
2	(2 1 ○ ○)	(○ ○)	0.8			
3	(3 1 1 ○)	(○ ○)	1.2			
4	(4 1 1 1)	(1 ○)	0.6	(1 1 1)	(○ ○)	1.6
5	(5 1 1 1 1)	(1 1)	0.0	(1 1 1)	(○ ○)	2.0
6	(6 1 1 1 1 1)	(1 1)	0.4	(1 1 1)	(○ ○)	2.4
7	(7 1 1 1 1 1 1)	(1 1)	0.8	(1 1 1)	(1 ○)	1.8
8	(8 1 1 1 1 1 1 1)	(1 1)	1.2		1	0.0
9	(9 1 1 1 1 1 1 1 1)	(1 1)	0.6		4	0.6
10	(10 1 1 1 1 1 1 1 1 1)	(1 1)	0.0		1	0.0

وبلاحظ من الجدول (1.2) بأن قيم استقرار (م.ب.ب.) يمكن أن تحسب بسهولة

وذلك بتخصيص $(0.4\Delta_0)$ لكل الكترولون يشكل اوربتالات من (t_{2g}) و $(0.6\Delta_0)$ لمن يشكل أحد اوربتالات (eg) . ولذا فإن (ط. أ. م. ب.) للنظام (d^5) يمكن أن تساوي

$$2\Delta_0 = (0.6\Delta_0) \times 2 + (0.4\Delta_0) \times 3 = \text{صفر أو تساوي صفر} \times (-0.6\Delta_0) + 5(0.4\Delta_0)$$

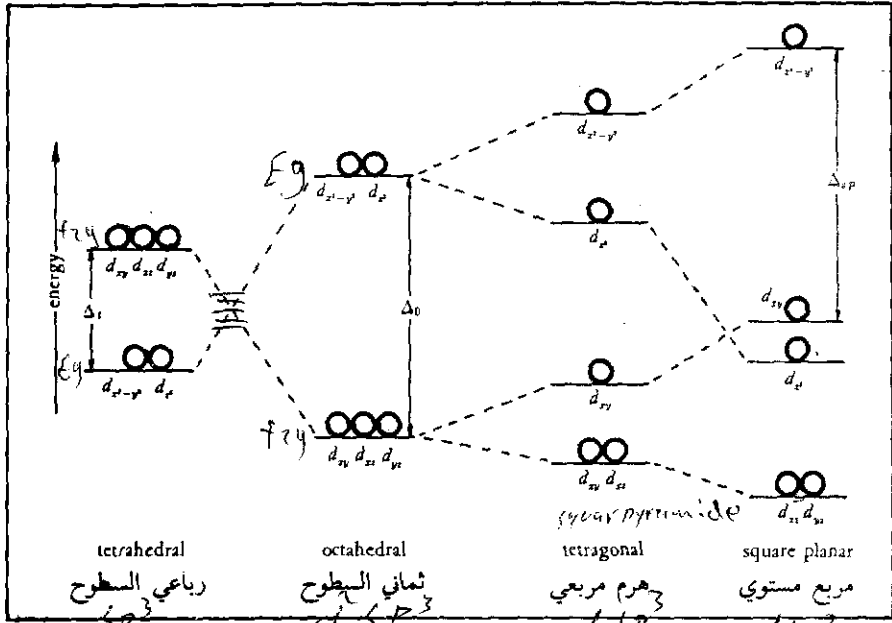
وذلك يتوقف على كيفية توزيع الالكترولونات الخمسة على الاوربتالات (t_{2g}) و (eg) .

تعتبر النظرية الالكترولوستاتيكية البسيطة ايون الفلز كنواة ذرية محاطة بسحابة كروية الكترولونية وتقدم لنا نظرية المجال البلوري نموذجاً أفضل، إذ أنها تسمح لالكترولونات (d) بتكوين ضبابية الكترولونية غير كروية لكي تتجنب الواقع التي توجد فيها الليغاندات. (إن تكوين الضبابية الالكترولونية غير الكروية يأتي نتيجة لتفضيل الالكترولونات أشغال الاوربتالات ذات الطاقة الأوطأ وهي التي تمتد بين الليغاندات). وبذلك تبين (ن. م. ب.) لماذا تكون قيم استقرار معقدات الفلزات الانتقالية المحسوبة بمساعدة النظرية الالكترولوستاتيكية البسيطة هي دائماً أقل مما تقتضيه الحقيقة، إذ أن النظرية البسيطة تهمل التوزيع الالكترولوني غير الكروي (Non spherical electron distribution) و (ط. أ. م. ب.) الناتج من ذلك.

ومن أولى الاعتراضات على استخدام النظرية الالكترولوستاتيكية البسيطة لتفسير التآصر في المعقدات الفلزية هو أن هذه النظرية لم تستطع تفسير تكوين معقدات ذات المربع المستوي (Square planar complexes). فمن الثابت أنه إذا شدت أربعة شحنات سالبة حول ايون موجبة بواسطة القوة الالكترولوستاتيكية، فإن الشحنات السالبة هذه يجب أن تقع في رؤوس رباعي السطوح. وفي هذه البنية فقط تكون المجاميع السالبة على أكبر بعد ممكن واحد عن الأخرى وبذلك ستعاني أقل ما يمكن من التنافر الالكترولوستاتيكي. وهذا سيكون صحيحاً إذا كان الايون المركزي كروي التماثل (Spherical Symmetric).

ولكن هذا التماثل لا يعتبر نموذجاً لايونات الفلزات الانتقالية، فالالكترولون يفضل أن يحتل الاوربتالات ذات الطاقة الأقل والممتدة بين الليغاندات وهذه لا تمتلك التناسق الكروية وسنرى في الجزء (1.3) كيف تفسر (ن. م. ب.) وجود المعقدات ذات المربع المستوي وكيف يمكنها التنبؤ بأن قسم من المعقدات ثمانية السطوح ستكون مشوهة (distorted).

لقد أخذنا بنظر الاعتبار الانقسام في المجال البلوري لمعدقات ثمانية السطوح والآن دعنا نتأمل المعدقات ذات الأشكال الهندسية الأخرى. ومن الملائم أن نبدأ بانقسام المجال البلوري للبنية ثمانية السطوح وبعد ذلك نبحث عن كيفية تغير الانقسام عند تغير الشكل الهندسي (الشكل 10.2) فالانتقال من تركيب ثماني السطوح المنتظم إلى تركيب المربع المستوي يتضمن إزالة أي ليغاندين في موضع ترانس من ثماني السطوح المذكور. وعندما نتكلم عن المربع المستوي، فإننا نقصد المستوى (xy) وهذا يعني بأن المجموع ترانس (Trans groups) قد أزيلت من المحور (z).



شكل (10.2)

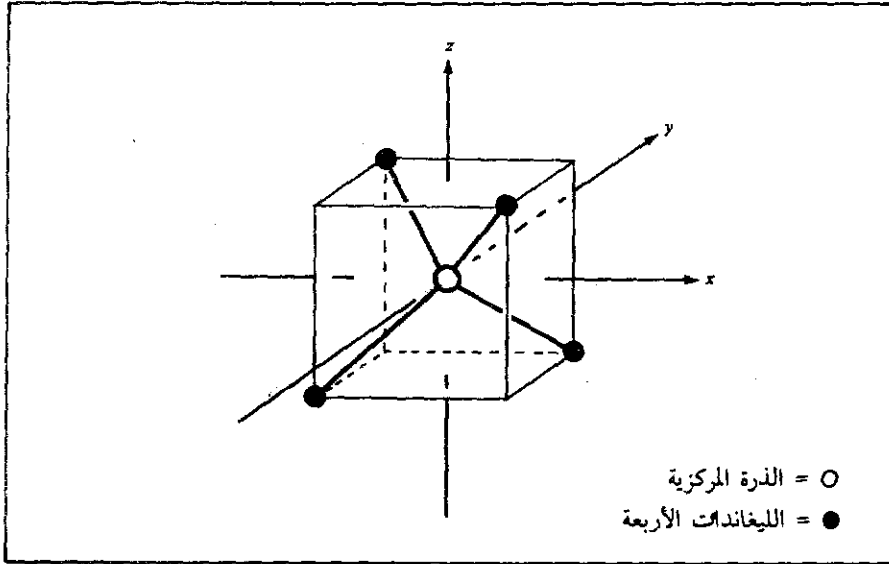
انقسام اوربتالات d في مجالات بلورية لمعدقات لها اشكالا فراغية مختلفة

✓ أما إذا ابتعدت الليغانندات الموجودة على المحور بحيث تصبح المسافة بينها وبين الفلز أكثر بقليل عما عليه الليغانندات الأربعة الموجودة في المستوى عندئذ تتكون البنية رباعية الزوايا (Tetragonal Structure) الشكل (10.2). وهذا يسمح لليغانندات الموجودة في المستوى (xy) لاقتراب أكثر إحكاماً إلى الايون المركزي. ونتيجة لذلك تتعرض الاوربتالات (d) في المستوى (xy) إلى تنافر من قبل الليغانندات أكثر من هو عليه في البنية ثمانية السطوح. وعليه، فسنجد زيادة في طاقة الاوربتالات (dxy)

و (dx^2-y^2) (الشكل (10.2)). وفي نفس الوقت تعاني الاوربتالات الممتدة باتجاه المحور (z) أو في المستويات (xz) و (yz) تنافراً أضعف من قبل الليغانندات التي ابتعدت بعض المسافة على امتداد المحور (z). وهذا يؤدي إلى نقصان كبير في طاقة الاوربتال (dz^2) ونقصان طفيف في طاقة الاوربتالين (d_{xz}) و (d_{yz}) مقارنة بالترتيب ثماني السطوح. ولقد لوحظت نفس الصورة في انفصام بنية الهرم الرباعي (Square pyramid structure)، الذي يكون فيه ليغاند واحد على المحور (z) وبقية الليغانندات الأربعة والذرة المركزية تكون في المستوى (xy).

إن الابتعاد الكامل لليغاندين الموجودين على المحور (z) وتكوين شكل المربع المستوي يؤدي إلى زيادة إضافية في طاقة الاوربتالات (dx^2-y^2) و (d_{xy}) ونقصان إضافي في طاقة الاوربتالات (dz^2) ، (d_{yz}) ، (d_{xz}) .

إن الانفصام في المجال البلوري لاوربتالات (d) يصبح أكثر صعوبة بصورة خاصة في تركيب رباعي السطوح (Tetrahedral Structure). يجب أن نحاول، قبل كل شيء، أن نتصور رباعي السطوح داخل مكعب (الشكل (11.2)) سنلاحظ أن الزوايا لرباعي السطوح موضوعة في أربعة من زوايا هذا المكعب.

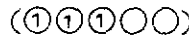


شكل (11.2)

مقعد رباعي السطوح مركزه يقع في مركز المكعب

والآن إذا رسمنا المحاور (x)، (y)، (z) بحيث تمر من مركز المكعب ومراكز أوجهه الستة ستمكن أن نتصور موقع الليغاندات الأربعة بالنسبة لاوربتالات الذرة المركزية (d). إذ تكون الاوربتالات الواقعة على المحاور الديكارتية (dx^2-y^2)، (dz^2) مبتعدة عن الليغاندات أكثر من الاوربتالات الواقعة بين هذه المحاور (d_{yz}, d_{xz}, d_{xy}) ولهذا فإن الاوربتالات eg (dz^2, dx^2-y^2) في المعقد رباعي السطوح (Tetrahedral) ستكون ذات طاقة واطئة بينما ستمتلك الاوربتالات (t_{2g}) (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) طاقة عالية نسبياً. ويلاحظ بأن الفرق في مقدار طاقة الاوربتالات (t_{2g}) و (eg) أي انفصام المجال البلوري (Δt) يعادل نصف (Δ_0) تقريباً. وهكذا يكون تأثير المجال البلوري لصالح تكوين المعقدات ثمانية السطوح أكثر مما للمعقدات رباعية السطوح. ويمكن تفسير الصفات المغناطيسية لمعقدات الفلزات الانتقالية بسهولة على ضوء نظرية المجال البلوري. ويمكن تفسير الصفات المغناطيسية لمعقدات الفلزات الانتقالية بسهولة على ضوء نظرية لمجال البلوري.

وفي العناصر الانتقالية تكون المستويات الثانوية (d) مملوءة جزئياً بالالكترونات. فإذا اتبعنا قاعدة هوند سنجد الكترونات غير مزدوجة (Unpaired electron) في ذرات العناصر المذكورة. فأيون الفلز الذي يحوي على ثلاثة الكترونات (d) يسمى (النظام d^3) يمتلك ثلاثة الكترونات غير مزدوجة



وأيون الفلز (d^8) يحوي على الكترونيين غير مزدوجين وثلاثة مزدوجات الكترونية



والمواد التي تمتلك الالالكترونات غير المزدوجة تنجذب إلى المجال المغناطيسي وبذلك تسمى المواد البارامغناطيسية (Paramagnetic) (يكون هذا الانجذاب أضعف بكثير من انجذاب المواد الفيرومغناطيسية (Ferromagnetic) مثل الحديد). وإن مقدار قوة جذب المادة نحو المغناطيس هو مقياس لعدد الالالكترونات غير المزدوجة. وتقاس البارامغناطيسية بجهاز بسيط نسبياً يسمى ميزان كوي (Goy balance) حيث يوضع النموذج في أنبوب يعلق بالميزان ويحسب وزنه بوجود المجال المغناطيسي وبغيابه. فإذا كانت المادة بارامغناطيسية فسيزداد وزنها بوجود المجال المغناطيسي لأنها تنجذب إليه.

وزيادة الوزن هذه مقياس لعدد الالكترونات غير المزدوجة الموجودة في المركب. وقد لوحظ أن قاعدة هوند لم ترعى في بعض معقدات الفلزات الانتقالية. فبعض معقدات الكوبلت (III) (d^6) مثل $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ لا تنجذب إلى أي مغناطيس (إنها دامغناطيسية (Diamagnetic)). وتسمى المعقدات التي تزودج فيها الكترونات ايون الفلز غير المزدوجة في حالة الغاز بمعقدات البرم الواطيء (Low spin Complexes). إن معقد الكوبلت $[CoF_6]^{3-}$ هو معقد بارامغناطيسي فهو يحتوي على أربعة الكترونات غير مزدوجة وهذا مثال على معقدات البرم العالي (High spin complexes). ففي مثل هذه المعقدات يكون التوزيع الالكتروني في ايون الفلز المعقد مشابهاً لما هو عليه ايون الفلز عندما كان في الحالة الغازية ويتمثل التوزيع الالكتروني للمعقدين الآخرين بما يلي:



و



وذلك على التوالي. وهناك مصطلحات أخرى لتبيان الخاصية التي عبرنا عنها بالتسميات: البرم الواطيء والبرم العالي وهي مبينة في (16).

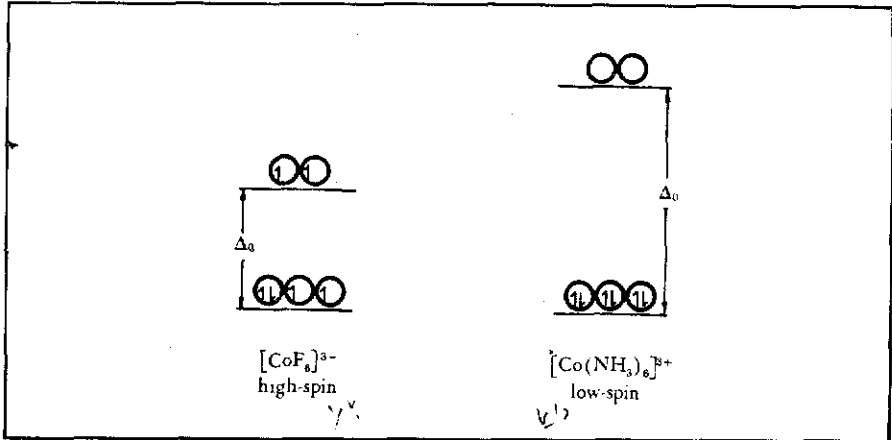
<p>حالة عالية</p> <p>واطيء البرم = البرم المزدوج = معقد الاوربتال الداخلي = inner-orbital complex</p> <p>عالي البرم = البرم الحر = معقد الاوربتال الخارجي = outer-orbital complex</p>	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ <p>3d</p>	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ منقذ د ليهن الخماسي
	$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$ <p>حالة منخفضة</p>	$[CoF_6]^{3-}$

(16)

ومن الضروري الآن أن نحاول معرفة سبب الاختلاف في طريقة توزيع الكترونات الاوربتالات في مثل هذه الأنظمة يجب أن نعرف بأن هناك عاملين على الأقل تحدد طريقة التوزيع الالكترونية أولاً قاعدة هوند التي تشير إلى ميل الالكترونات لأن تبقى غير مزدوجة. ولكي تكون الالكترونات مزدوجة فإننا نحتاج إلى كمية من

الطاقة كافية للتغلب على التنافر الحاصل بين الكترينين إذا شغلا اوربتال واحد. ثانياً، عند وجود (م.ب.)، تحاول الكترينات الاوربتالات (d) احتلال الاوربتالات ذات الطاقة الأوطأ وبذلك تتفادى بقدر المستطاع التنافر مع الليغاندات. فإذا كانت الاستقرارية الناتجة من ذلك (Δ) كبيرة بدرجة كافية للتغلب على فقدان الاستقرارية الناتج من الازدواج الالكتروني فإن الالكترينات ستكون مزدوجة ويصبح المعقد واطيء البرم. وعندما يكون انفصام المجال البلوري (Δ) غير كاف، فإن الالكترينات ستبقى غير مزدوجة وبذلك ينتج المعقد عالي البرم.

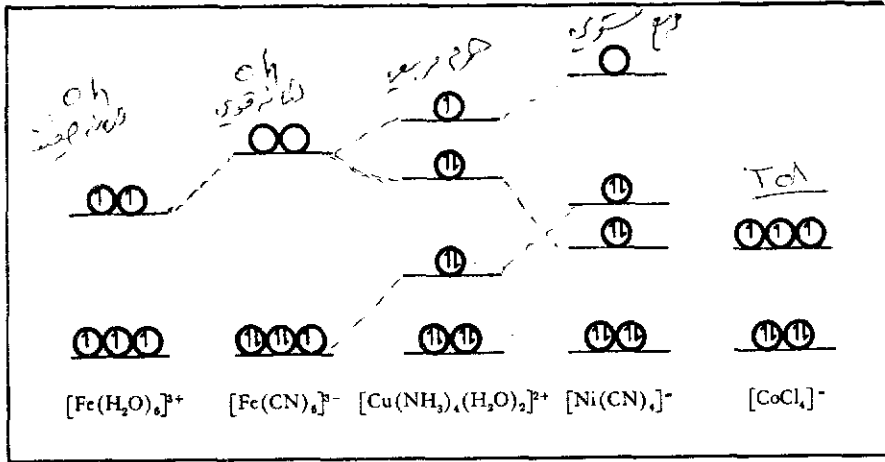
ومن الشكل (12.2) يتضح أن (Δ) للمعقد $[\text{CoF}_6]^{3-}$ أقل من المعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ فعندما تكون قيمة (Δ) كبيرة تتكون بشكل عام المعقدات واطئة البرم



شكل (12.2)

الانفصامات النسبية في المجال البلوري (Δ_0) لاوربتالات d في معقد ثنائي السطوح الفلزية (Co(III)) ذات برم عالي وواطيء

ويعطي الشكل (13.2) لانفصام (م.ب.) والتوزيع الالكتروني من بعض المعقدات الفلزية. إن مقدار انفصام (م.ب.) كما رأينا، يحدد فيما إذا ستزدوج الكترينات ايون الفلز (d) أو ستتبع قاعدة هوند ويؤثر مقدار هذا الانفصام على مختلف الخواص الأخرى للفلزات الانتقالية أيضاً وتعتمد سعة الانفصام على عدة عوامل كان لطبيعة مجاميع الليغاندات المسببة لتكوين المجال البلوري أهمية كبيرة.



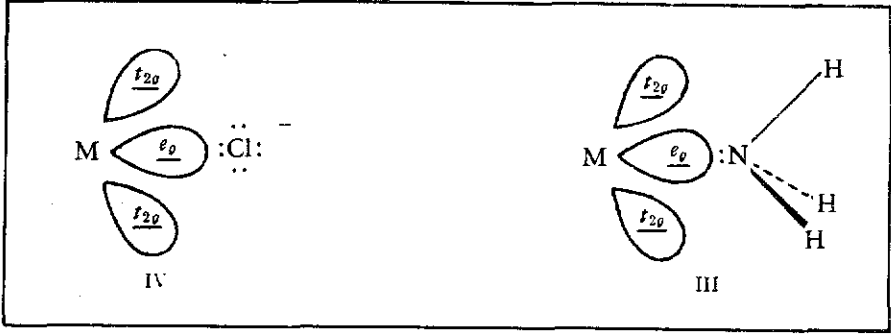
شكل (13.2)

الانقسامات في المجال البلوري وتوزيع الإلكترونات لبعض المعقدات
بنية الأول والثاني ثمانية السطوح والباقي من اليسار إلى اليمين هرم رباعي ثم مربع مستوي وأخيراً
رباعي السطوح

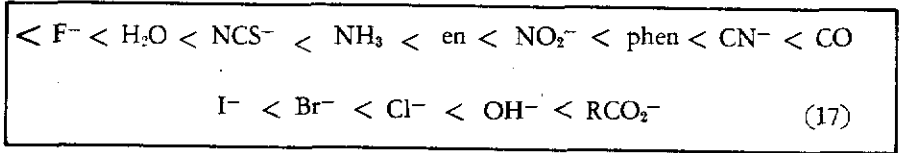
فمن وجهة نظر التصور الالكتروستاتيكي، تعطي الليغاندات ذات الشحنة السالبة العالية وتلك التي تستطيع أن تدنو قريباً من الفلز (الايونات الصغيرة) انقساماً كبيراً في المجال البلوري.

ولذلك فإن الايونات الصغيرة ذات الشحنة العالية تجعل الاوربتالات (d) حينما تقترب منها ذات طاقة عالية. وبهذا تصبح غير مؤاتية لوضع الالكترونات فيها. وهذا الاستنتاج يطابق الملاحظات التي تبين بان ايون F^- الصغير بسبب انقساماً في المجال البلوري أكثر من ذلك الذي تسببه الايونات الهالوجينية Cl^- و Br^- و I^- ذات الحجم الأوسع.

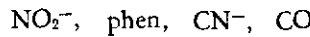
وبما أن الانقسام في المجال البلوري هو نتيجة لوجود تفاعل قوي بين الليغاندات والاوربتالات المتجهة نحوها من جهة، وتفاعل أضعف مع الاوربتالات الواقعة بينها من جهة أخرى، فمن أجل الحصول على انقسام واسع في المجال البلوري يجب أن تتركز شحنة الليغاند السالبة على الاوربتال. والليغاند الذي يحوي على مزدوج الكتروني حر واحد مثل NH_3 يمكن أن يظهر هذه القابلية بصورة أسهل من تلك الليغاندات التي تحوي على زوجين أو أكثر من الالكترونات (III) و (IV).



وعلى هذا الأساس، يمكن تفسير الحقائق العملية التي تبين بأن الامونيات تعطي انفصاماً في المجال البلوري أقوى مما يعطيه (H_2O) والايونات الهالوجينية التي تحمل شحنة سالبة. ومع ذلك، فمن الصعب تفسير قابلية مختلف الليغاندات على إحداث انفصام في المجال البلوري باستخدام النظرية الالكتروستاتيكية بمفردها ويلاحظ أن قابلية الليغاندات في إحداث الانفصام في المجال البلوري تتناقص حسب الترتيب التالي (17):



ولتفسير هذا الترتيب يجب التخلي عن النموذج الذي يعطي التآصر في المعقدات طبيعة الكترولستاتيكية ايونية فقط. ويجب الاعتراف بدور الخاصية التساهمية في هذا التآصر أيضاً. وتسمى نظرية المجال البلوري المتطورة التي تأخذ بعين الاعتبار التآصر التساهمي بنظرية المجال الليغاندي (Ligand field Theory). وتستطيع هذه النظرية (نوعياً على الأقل) تفسير الانفصام في المجال البلوري الذي تسببه اللغاندات المختلفة. فالجزئيات مثل:



التي تعطي مجالات بلورية واسعة تستطيع أن تكون أصرة من نوع π مع ذرة الفلز المركزية (الجزء 6.2). وإن التآصر π هذا يزيد من مقدار الانفصام في المجال البلوري ويتكاثر حجم الانفصام في المجال البلوري بالحالة التأكسدية لايون الفلز

البرم واطيء البرم بينا يكون المعقد $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ بارامغناطيسي عالي
 البرم. وإن الانفصام في المجال البلوري الذي يعطيه المعقد $Co(III)$ يعادل مرتين
 تقريباً مما يعطيه المعقد $Co(II)$ ، وذلك نتيجة لازدواج الالكترونات ويمكن تفسير
 الحصول على Δ_0 كبير للمعقد $Co(III)$ على أساس أن الليغاندات تستطيع الاقتراب
 بصورة أكثر إلى ايون الفلز الصغير وذو الشحنة العالية وبذلك يستطيع أن يتفاعل
 بشكل أقوى مع اوربتالات (d).

ونوع الالكترونات الموجودة في الاوربتالات d أيضاً فكلما كانت الحالة التأكسدية لايون
 الفلز أعلى كلما كان الانفصام في المجال البلوري أكبر. إن المعقد $[Co(NH_3)_6]^{3+}$
 دايامغناطيسي واطيء البرم بينا يكون المعقد $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ بارامغناطيسي عالي
 البرم. وإن الانفصام في المجال البلوري الذي يعطيه المعقد $Co(III)$ يعادل مرتين
 تقريباً مما يعطيه المعقد $Co(II)$ ، وذلك نتيجة لازدواج الالكترونات ويمكن تفسير
 الحصول على Δ_0 كبير للمعقد $Co(III)$ على أساس أن الليغاندات تستطيع الاقتراب
 بصورة أكثر إلى ايون الفلز الصغير وذو الشحنة العالية وبذلك يستطيع أن يتفاعل
 بشكل أقوى مع اوربتالات (d).

27
6
d³ => +3
d⁷ => -7

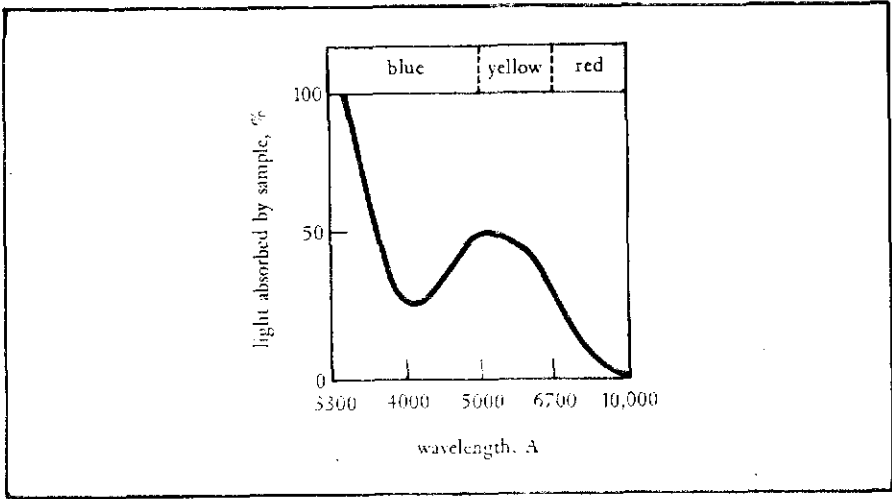
والانفصام في المجال البلوري عند المعقد $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$ و $[Ir(NH_3)_6]^{3+}$ أكثر
 مما هو عند المعقد $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. وبوجه عام، يكون الانفصام في المجال البلوري
 أكبر للمعقدات الحاوية على الكترونات (5d) وأقل عند تلك التي تحوي على
 الالكترونات (3d) ويمكن إيعاز هذا السلوك إلى أن الاوربتالات 5d التي تمتد إلى مسافة
 أبعد في الفراغ وبذلك تتفاعل بشدة أكبر مع الليغاندات. وأعظم إنجاز لنظرية المجال
 البلوري هو نجاحها في تفسير ألوان مركبات الفلزات الانتقالية ولأن الفرق في الطاقة
 بين الاوربتالات الغير متكافئة في معقدات الفلزات الانتقالية صغير نسبياً يصبح من
 الممكن أن يتم تهيج الالكترونات من المستويات الواطئة إلى العالية بامتصاص الضوء
 المرئي. وهذا هو سبب ظهور الألوان عند المعقدات.

فمثلاً يكون المحلول المائي (Ti(III)) بنفسجياً. واللون هو دلالة أو إشارة
 لطيف الامتصاص للمعقد $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (شكل 14.2).

ويعود امتصاص المعقد للضوء في المجال المرئي لانتقال الالكترون من الاوربتال
 (t_{2g}) إلى الاوربتال (eg) (الشكل 15.2). وتكون أطيف الامتصاص للمعقدات
 الحاوية على أكثر من الكترون d أكثر تعقيداً نتيجة لزيادة عدد الانتقالات الالكترونية
 الممكنة.

تبين معادلة بلانك (18) العلاقة بين طاقة الانتقال الالكتروني وبين طول الموجة

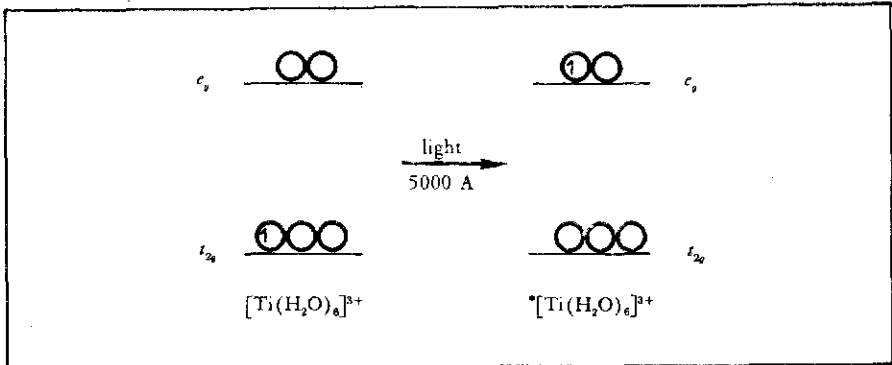
$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (18)$$



شكل (14.2)

طيف الامتصاص للمركب $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. محاليل $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ بنفسجية حمراء لأنها تمتص الضوء الأصفر وتتمرر الأزرق والأحمر

(λ) للضوء الممتص حيث (h) يمثل ثابت بلانك ($10 \times 6.62 \times 10^{-27}$ ارغ / ثانية) و (C) سرعة الضوء (10×3 سم / ثانية). وتكون وحدة الطاقة (E) هي الارغات للجزيئة ووحدة (λ) هي السنتيمترات. ومن المعادلة (18) يمكن حساب الفرق في الطاقة Δ بين الاوربتالات التي يتم بينها الانتقال الالكتروني ونحصل على المعادلة (19)

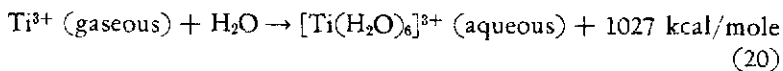


شكل (15.2)

انتقال الكترون (d-d) هو السبب للون البنفسجي لايون المعقد $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

$$E = \frac{2.84 \times 10^6}{\lambda} \quad (19)$$

بالتعويض عن (h و c) بأقيامها وباستعمال معاملات مناسبة للتحويل (عدد افوكادرو = $10 \times 6.02 \times 23$ جزيئة لكل مول وثابت جول = 10×4.18 ارغ لكل سعرة). وبذلك تكون وحدة الطاقة (E) هي كيلوسعره/مول وتحسب λ بالانكسترومات. وقد لوحظ بيان النهاية القصوى في طيف امتصاص $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ متمركزة عند طول موجة مقداره 5000 انكستروم. ومن هذا نجد بأن مقدار الفرق بين طاقتي t_{2g} و e_g هو 57 كيلوسعره للمول الواحد. والانفصام في المجال البلوري الذي يساوي 57 كيلوسعره/مول يقارب بقيمته طاقة عدد كثير من الأواصر أو بالرغم من أن المقدار 57 كيلوسعره/مول صغير بالمقارنة بحرارة إمامة Ti^{3+} (20) الذي يساوي 1027 كيلوسعره/مول إلا أن الانفلاق في المجال البلوري ضروري ومهم جداً لفهم كيمياء الفلزات الانتقالية.



ومن الضروري الإشارة إلى أن النموذج الايوني البسيط الذي بنيت على أساسه نظرية المجال البلوري لا يعطي تصوراً صحيحاً عن التآصر في مركبات الفلزات الانتقالية. فهناك متسع من الاثباتات العلمية التي تبين بأن كلاً من التآصر التساهمي والايوني يلعب دوراً مهماً. ومع هذا فنظرية المجال البلوري الايونية تعطي نموذجاً مبسطاً لتفسير كثير من صفات الفلزات الانتقالية، وأكثر من ذلك فهذه النظرية أدت إلى استنباط كثير من التجارب المهمة. وسنناقش في الفصول التالية دور نظرية المجال البلوري في تفسير ثبات وتركيب ونشاط المعقدات.

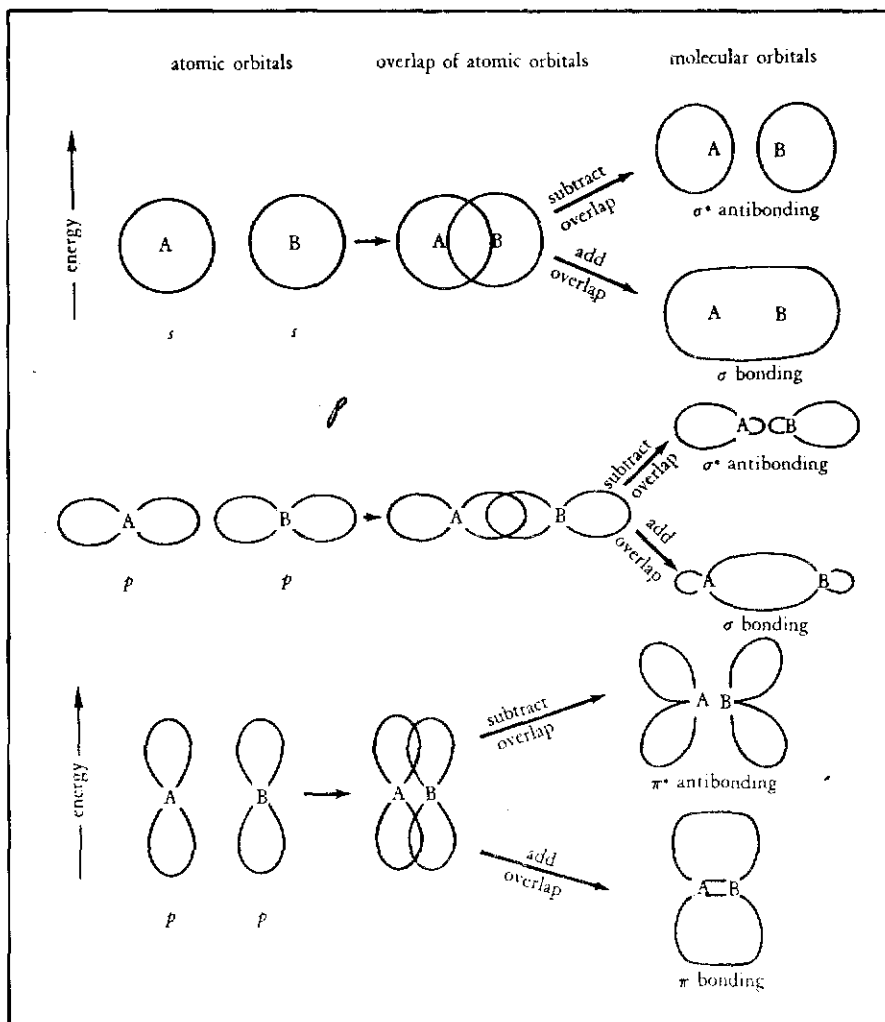
③ نظرية الاوربتال الجزيئي (Molecular Orbital Theory)

لقد أصبحت نظرية الاوربتال الجزيئي أكثر شيوعاً بين الكيميائيين. فإنها تأخذ بنظر الاعتبار الميزات الايونية والتساهمية للأواصر الكيميائية ولو أنها لا تشير إلى ذلك مباشرة. وتتفاعل (ن.أ.ج.) مع توزيع الالكترونات من الجزيئات مثلما تتفاعل النظرية الذرية الحديثة مع توزيع الالكترونات في الذرات إذ أنها تعتبر مواقع النواتان محددة. ومن ثم تعين مواقع الاوربتالات المحيطة بالنواتان وتكون هذه الاوربتالات موجودة في مكانات في الفراغ بحيث يقضي الالكترون في الاوربتال المعين معظم وقته. وتفضل الاوربتالات الجزيئية أن تنتشر على قسم أو كل الجزيئة من أن تكون مركزة حول نواة واحدة. ولقد أجريت فعلاً عمليات حسابية لتعيين أشكال الاوربتالات الجزيئية وكان لجزيئات بسيطة.

ولما كان من الصعوبة إجراء حساب الاوربتالات على أساس المبادئ الأولية، فقد أصبحت الطريقة المستعملة هي: الاتحاد الخطي للاوربتالات الذرية (Linear Combination of atomic orbitals). ولذلك فمن الطبيعي أن تكون الاوربتالات الجزيئية مشابهة للاوربتالات الذرية للذرات التي تكونت منها الجزيئة. ويمكن، وبشكل تقريبي، معرفة أشكال الاوربتالات الجزيئية من أشكال الاوربتالات الذرية المعروفة. والاتحاد الخطي (الجمع أو الطرح) بين اوربتالين ذريين من نوع s يعطي الاوربتالين الجزيئيين المبيينين في الشكل (16.2).

فواحد من الاوربتالات الجزيئية ينتج من جمع أجزاء الاوربتالات الذرية المتداخلة والآخر من طرحهم.

إن الاوربتال الجزيئي الناتج من جمع اوربتالين يتضمن المكان المحصور بين النواتين ويسمى الاوربتال الجزيئي التآصري (Bonding MO) وتكون طاقته أقل من طاقة الاوربتالين الذريين s اللذين تكون منها بيناً لا يتضمن الاوربتال الجزيئي الناتج من الطرح بين أجزاء الاوربتالات الذرية المتداخلة على المكان المحصور بين النواتين. وتكون طاقة هذا الاوربتال أعلى من طاقة الاوربتالات الذرية التي تكون منها ويسمى الاوربتال الجزيئي النقيض للتآصر (Anti bonding MO). ويمكن تقدير الفرق بين



شكل (16.2)

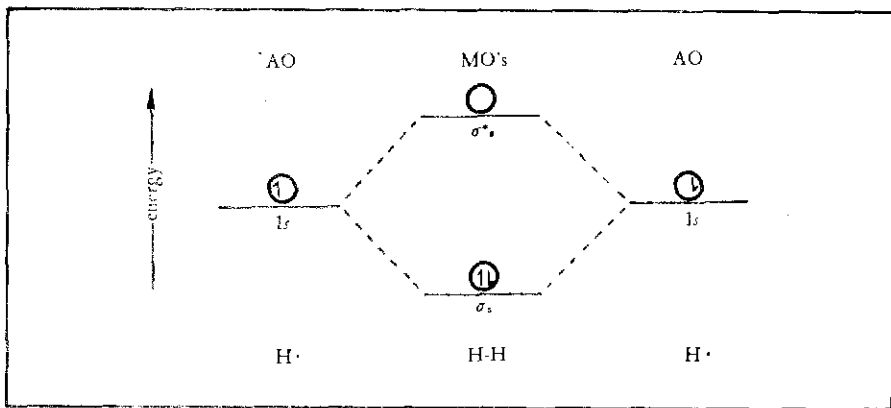
تكون اوربتالات جزيئية MO بطريقة الجمع الخطي للاوربتالات الذرية (LCAO)

طاقة الاوربتال التآصري وطاقة الاوربتال النقيض للتآصر إذا أخذنا بنظر الاعتبار بأن الالكترونات تتأثر بكلا النواتين عندما تشغل المكان المحصور بينهما.

إن اتحاد الاوربتالات الذرية s يعطي الاوربتالات الجزيئية (σ) (π) (سيكما) (Sigma). أما اتحاد الاوربتالات الذرية (p) فيمكن أن يعطي إما (σ) أو (π)

(باي، pi) كما هو مبين في الشكل (16.2). ويتميز الاوربتال الجزيئي σ بوجود مستوى يمر بكلا النواتين تساوي فيه احتمالية وجود الالكترون صفرًا.

وتكون الكترونات الاوربتالات الجزيئية فوق وتحت محور الأصرة فقط. ولتبيان طريقة استعمال نظرية الاوربتال الجزيئي ستفحص مخططات الطاقة للاوربتالات الجزيئية لبعض الجزيئات البسيطة. الشكل (17.2) يبين مخطط جزيئة الهيدروجين. ففي ذرات الهيدروجين المفصولة، يحوي كل اوربتال ذري على الكترون واحد. أما في

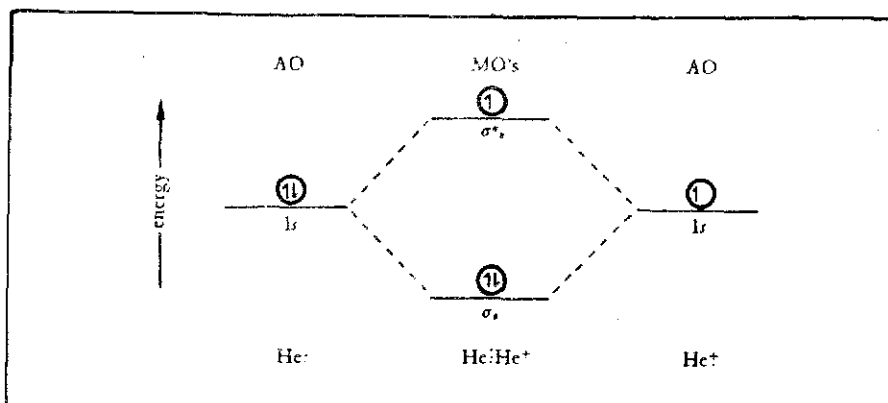


شكل (17.2)

مخطط الاوربتالات الجزيئية MO لجزيئة الهيدروجين

جزيئة الهيدروجين فيشغل كلا الالكترونات اوربتال التآصر σ إذ تكون طاقته واطنة. ويعني ذلك أن جزيئة الهيدروجين أكثر استقراراً من ذرات الهيدروجين المفصولين لأن كلا الالكترونات يوجدان في الاوربتال الجزيئي وفي الطاقة المنخفضة. ويعتمد الفرق بين طاقة الاوربتالات الذرية والاوربتالات التآصرية الجزيئية على درجة التداخل بين الاوربتالات الذرية في الجزيئة. إذ يعطي التداخل الواسع فرقاً كبيراً وبذلك تكون الأصرة قوية في حين يعطي التداخل القليل فرقاً طفيفاً (ولذلك تكون طاقة الجزيئة أصغر قليلاً من طاقة الذرات المنصولة).

ويشمل ايون ثنائي الهيليوم على ثلاثة الكترونات ويبين الشكل (18.2) مخططاً لمستويات الطاقة لاوربتالات الجزيئة.



شكل (18.2)

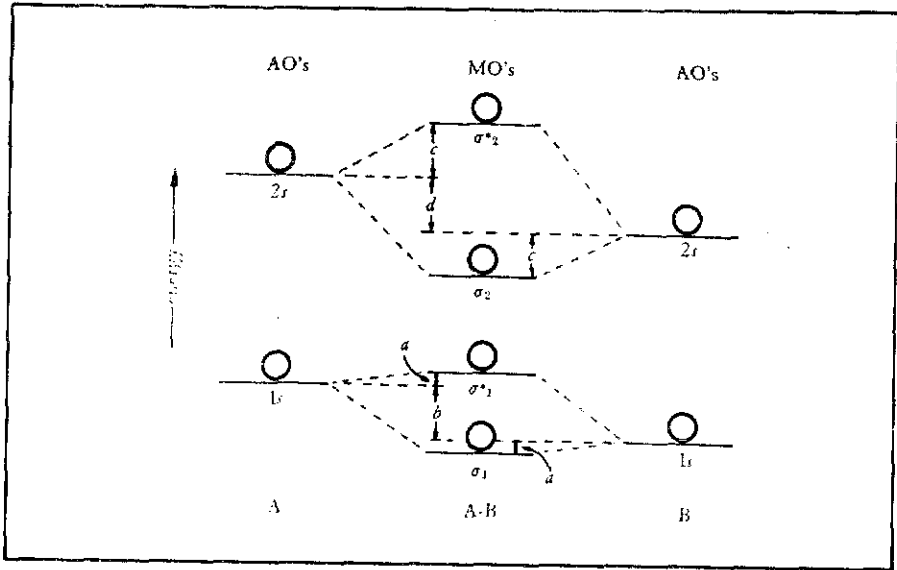
مخطط MO لايون ثنائي الهيليوم

He_2

ولما كان الاوربتال يستطيع أن يحتفظ بالكترونين فقط فالالكترون الثالث يجب أن يشغل الاوربتال النقيض للتأصر (σ^*). وطاقة هذا الاوربتال أعلى من طاقة الاوربتالات الذرية لذرات الهيليوم المنفصلة وهكذا فوضع الالكترون في الاوربتال الجزيئي (σ^*) يؤدي إلى فقدان في الطاقة وبذلك يتكون نظام أقل استقراراً. وهذا يتفق مع النتائج العملية التي تبين بأن طاقة الأصرة في (He_2^+) تساوي 57 كيلوسعره / مول بالمقارنة مع 103 كيلوسعره / مول لجزيئة (H_2). وسوف لا تكون جزيئية (He_2) ذات الالكترونات الأربعة أكثر استقراراً من ذرتي (He) الحرة.

يعطي الشكل (19.2) مخططاً عاماً للاوربتالات من نوع (AB). وهناك عدد غير محدود من الاوربتالات الجزيئية ذات الطاقة العالية للجزيئة (AB) تماماً كما أن للذرات (A)، (B) يوجد عدد غير محدود من الاوربتالات الذرية. ولكن الاوربتالات ذات الأهمية هي ذات الطاقة الواطئة التي تشغلها الالكترونات، وبالنسبة لذرتين مختلفتين، تكون طاقة الاوربتالات الذرية مختلفة (فمثلاً تختلف طاقة الاوربتالين (1s) لكل من الذرتين (A) و (B)، فالعنصر الذي يمتلك سالبية كهربائية أعلى يمتلك اوربتالات ذرية ذات طاقة اوطأ.

يكون الفرق بين طاقة الاوربتالات الذرية لعنصرين (الشكل (19.2) (b) و (d)) مقياساً للخاصية الايونية للأصرة. وفي H_2 ، تمتلك الاوربتالات (1s) في ذرتي



شكل (19.2)
مخطط MO لجزيئة AB

الهيدروجين نفس المقدار من الطاقة ولذلك ينعدم اشتراك الخاصية الايونية في تكوين الأصرة.

وكلما زاد فرق الطاقة بين الاوربتالين الذريين المتحديين لتكوين الاوربتال الجزيئي، كلما زادت ايونية الأصرة.

ويمتلك الاوربتال الجزيئي σ في الجزيئة (AB) من الطاقة مقاربة لتلك التي يمتلكها الاوربتال الذري (1s) في الذرة B، أي أن الاوربتال الجزيئي المذكور يشبه الاوربتال الذري 1s للذرة (B) أكثر من الاوربتال الذري (1s) للذرة (A). فإذا أعطت كل من (A)، (B) الكترونًا واحدًا إلى الاوربتال الجزيئي σ فسيكون ذلك أن شحنة الكترونية انتقلت من (A) إلى (B) لأن σ يشبه (B) أكثر من (A). وإن المقدارين (a) و(c) ذات أهمية أخرى فهما يعتمدان على مقدار التداخل بين الاوربتالات الذرية للذرة (A) والذرة (B) ويقسمان درجة التأصر التساهمي. وفي الشكل (19.2) نرى أن $(a < c)$ وهذا ما يدل على أن الاوربتالات (1s) لكل من A و B لا تنتشر بعيداً بالقدر الكافي ولهذا لا تتداخل كثيراً فيما بينهما، في حين تستطيع الاوربتالات (2s) أن تتداخل بصورة أفضل لأنها تمتد بعيداً من النواة.

إن كمية الطاقة المتحررة عند تكوين الأصرة (A—B) تعتمد على عدد وطاقة الإلكترونات التي تسهم بها كل من A، B لتكوين الجزيئة وإن الجدول (2.2) يوضح

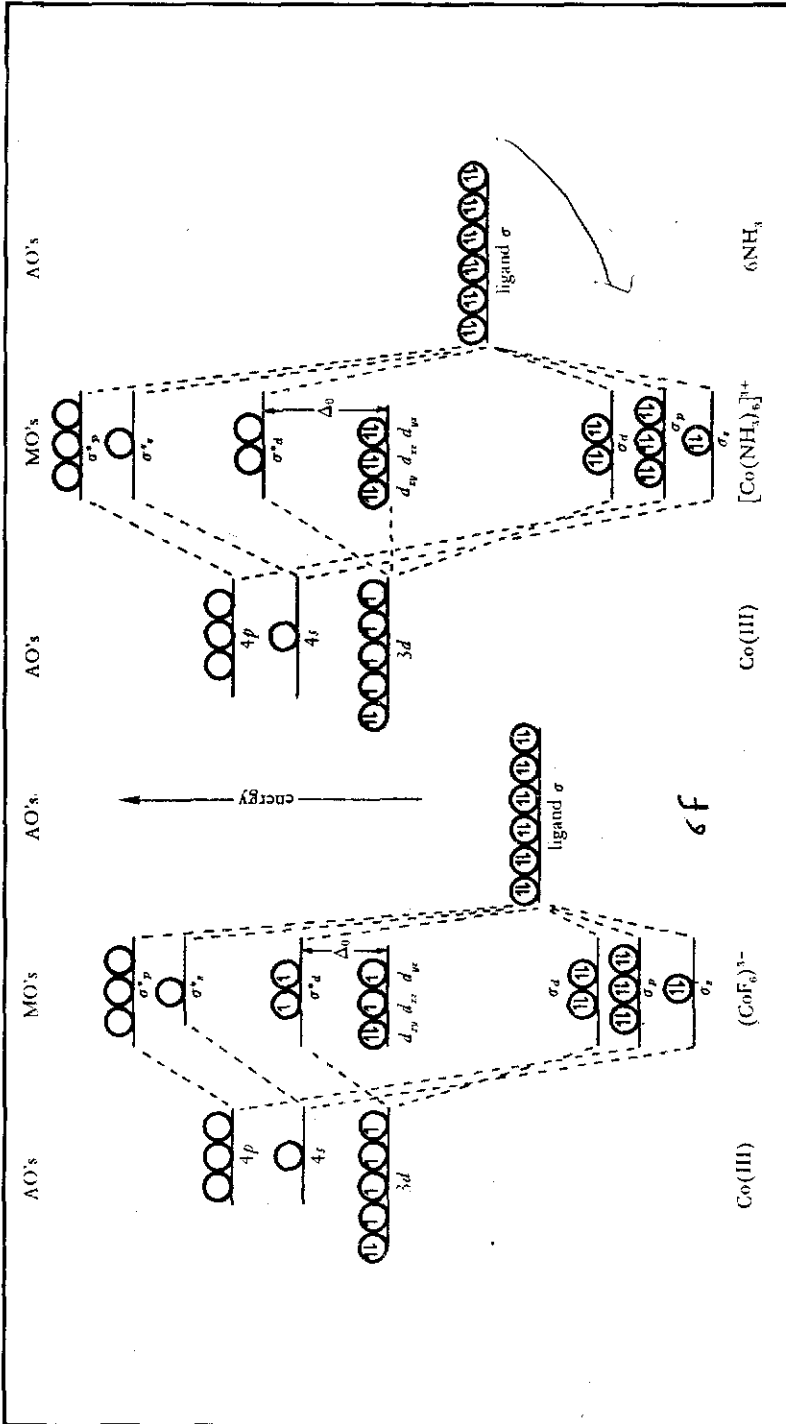
جدول (2.2)

كمية الطاقة المتحررة عند تكون جزيئة AB

Electrons from A	Electrons from B	Energy released in formation of AB
$1s^1$	0	$a + b$
0	$1s^1$	a
$1s^1$	$1s^1$	$2a + b$
$1s^2$	0	$2a + 2b$
$1s^2$	$1s^2$	0
$1s^2 2s^1$	$1s^2$	$c + d$
$1s^2$	$1s^2 2s^1$	c
$1s^2$	$1s^2 2s^2$	$2c$
$1s^2 2s^1$	$1s^2 2s^2$	c
$1s^2 2s^2$	$1s^2 2s^2$	0

هذه الحقيقة. تكون مخططات مستويات الطاقة للأوربتالات الجزيئية في المعقدات الفلزية أكثر تعقيداً من تلك التي في الجزيئات البسيطة ذات الذرتين. ومع ذلك يمكن لمخططات الأوربتالات الجزيئية للمعقدين $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ و $[\text{CoF}_6]^{3-}$ المبيينين في الشكل (20.2) أن تعطي بعض المميزات المعروفة.

ففي الجهة اليسرى توجد الأوربتالات الذرية $3d$ و $4s$ و $4p$ وليست ذات أهمية تلك التي تمتلك طاقة أوطاً أو أعلى من الأوربتالات المذكورة وسوف تختلف الجهة اليمنى من المخطط بطريقة ما عن المخططات التي درسناها من قبل وذلك لأن المعقدات المذكورة تحتوي على ستة ليغاندات التي يثبت لها مستوى طاقة واحد فقط وهو الذي تستعمله أوربتالات الليغاندات لتكوين التآصر (وفي بعض الأحيان تستعمل مخططات أكثر تعقيداً). ولما كانت جميع الليغاندات متشابهة، فإن مستوى الطاقة المذكور سيحتل أوربتالاً واحداً لكل من الليغاندات الستة.



شكل (20.2) مخطط الأوربتالات الجزيئية الجزيئية $[CoF_6]^{3-}$ سبين عالي و $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ سبين واطئ

وعموماً تكون طاقة اوربتالات الليغاندات أقل من طاقة اوربتالات الفلز ولهذا فالأواصر تمتلك بعض الخواص الايونية. أي أن اوربتالات التآصر الجزئية تشابه اوربتالات الليغاندات أكثر من مشابهتها لاوربتالات الفلز وإن وضع الكترونات الفلز في هذه الاوربتالات الجزئية يؤدي إلى انتقال الشحنة من الفلز إلى الليغاندات وتتجه اثنان من الاوربتالات (d) (الاوربتالات eg) وهي (dx^2-y^2) و (dz^2) وكذلك الاوربتالات (4s) و (4p) على المحاور (x)، (y)، (z) حيث تكون الليغاندات.

ويؤدي التداخل بين اوربتالات الفلز واوربتالات الليغاندات إلى تكوين ستة اوربتالات جزئية تأصيرية وستة مضادة للتآصر وهي واحدة (σs)، ثلاثة (σp)، اثنين (σd)، اثنين (σd)، واحد (σs)، ثلاثة (σp) ولا تشترك الاوربتالات (t_{2g}) (d_{yz}, d_{zx}, d_{xy}) بتكوين التآصر، لأنها لا تتجه نحو اوربتالات الليغاندات وهي لذلك تسمى الاوربتالات اللاتأصيرية (Nonbonding orbitals) وعندما توضع الكترونات ($Co III$) والكترونات الليغاندات في الاوربتالات الجزئية للمعقد فتملأ الاوربتالات الجزئية التآصيرية وهذا يؤدي إلى تكوين ستة أواصر بين الفلز والليغاندات. أما الالكترونات المتبقية فتوزع بين الاوربتالات الجزئية اللاتأصيرية (اوربتالات t_{2g}) والاوربتالات الجزئية (المضادة للتآصر) وتكون الاوربتالات الجزئية (σd) من تداخل اوربتالات الفلز (dx^2-y^2) و (dz^2) مع اوربتالات الليغاندات ولما كانت طاقة الاوربتالات الجزئية (σd) مقاربة لطاقة اوربتالات الفلز (dx^2-y^2) ، (dz^2) فإنها سوف لا تختلف عنها كثيراً وهكذا يكون ترتيب الالكترونات المتبقية في الاوربتالات الجزئية t_{2g} و σd *شاهياً للترتيب الذي تتنبأ به نظرية المجال البلوري عندما يكون نفس العدد من الالكترونات موزعاً بين الاوربتالات t_{2g} و eg. وإذا كان الفرق في الطاقة (Δ_0) بين الاوربتالات اللاتأصيرية (nonbondng) والاوربتالات الجزئية σd قليلاً عندها تنطبق قاعدة هوند. هذا ففي المعقد $[CoF_6]^{3-}$ تتوزع الكترونات d وفقاً للترتيب $t_{2g}^4 \sigma^2 d$.

إن وجود الكترنين في الاوربتالات σd يلغي اسهام الالكترنين الموجودين في الاوربتالات التآصيرية وبذلك تضعف الأصرة Co—F.

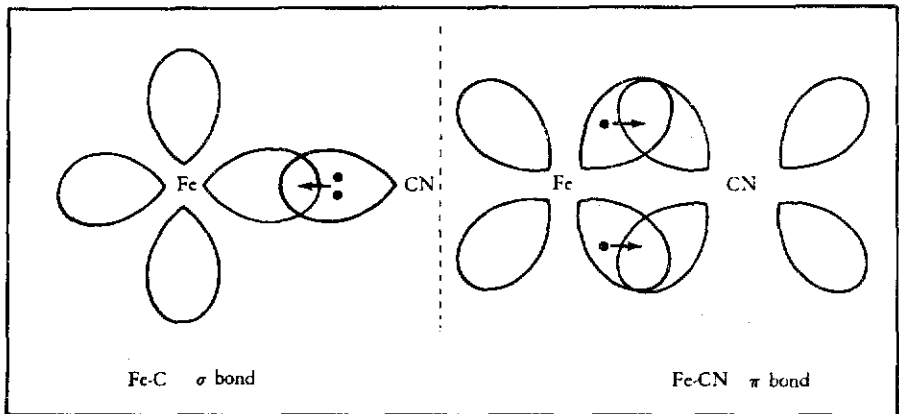
وعندما تكون قيمة Δ_0 كبيرة كما في $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ فتهذب جميع الالكترونات إلى الاوربتالات t_{2g} . وتختلف النظريتان تماماً في تحديدها لأسباب ظهور الفرق في

الطاقة بين الأوربتالات t_{2g} وبين $*e_g$ أو e_g . فحسب نظرية المجال البلوري يظهر الانقسام في المجال البلوري نتيجة للتنافر الالكتروستاتيكي بين الالكترونات d والليغاندات، في حين تعزي نظرية الأوربتال الجزيئي هذا الانقسام إلى الأصرة التساهمية. وكلما ازداد التداخل بين أوربتالات الفلز e_g مع أوربتالات الليغاندات كلما زادت طاقة الأوربتالات $*e_g$.

وتستطيع نظرية الأوربتال الجزيئي تفسير تأثير الأواصر π على استقرارية معقدات الفلزات وعلى مقدار انقسام المجال البلوري الناتج من الليغاندات. وإنما سنقتصر على التفسيرات النوعية فقط لأن المعالجات الكمية لهذا الموضوع تتطلب حسابات معقدة نسبياً.

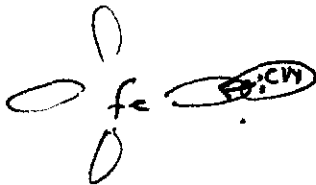
لقد أشرنا أعلاه إلى أن قوة التفاعل التساهمي يعتمد على درجة التداخل بين الأوربتالات الذرية للذرتين المتأصرتين وقد تطرقنا في أمثلتنا السابقة إلى التداخل σ فقط.

وفي المعقد $[Fe(CN)_6]^{4-}$ وكثير من المعقدات الفلزية توجد كلا الأصرتين σ ، π ، يسلك الليغاند في الأصرة سلوك قاعدة لويس إذ يتقاسم بزوج من الكتروناته مع أحد أوربتالات e_g الفارغ (ويبين الشكل (21.2) الحالة عندما يكون هذا الأوربتال هو (dx^2-y^2) .



شكل (21.2)

أواصر σ و π في المعقد $[Fe(CN)_6]^{4-}$



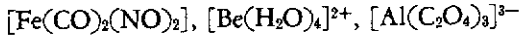
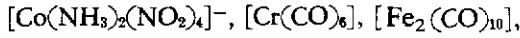
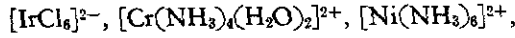
وفي الأصرة π يسلك CN^- سلوك حامض لويس إذ يستلم الإلكترونات من أحد اوربتالات الفلز t_{2g} الممتلئ (ويبين الشكل (21.2) الحالة عندما يكون هذا الاوربتال هو d_{xy}). ويؤدي وجود التآصر π إضافة إلى وجود التآصر σ إلى تقوية الأصرة بين الفلز والليغاند ويسهم بإعطاء استقرارية غير اعتيادية للأيون $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. وتظهر أهمية كلا التآصرين σ ، π في الأيونات التي تحوي على الاوكسجين مثل MnO_4^- أيضاً، وفي هذه الحالة يعطي الليغاند (الاوكسجين) الإلكترونات لتكوين الأصرة π .

وعلى هذا الأساس يمكن تفسير وجود المجال البلوري الواسع الذي تعطيه CO ، CN^- وغيرها من الليغاندات ذات التآصر π . وفي المعقد ثماني السطوح يكون اتجاه اوربتالات الفلز t_{2g} ملائماً لتكوين التآصر π . ولقد لاحظنا سابقاً أن الاوربتالات t_{2g} تمتد بين الليغاندات ولهذا لا تستطيع تكوين أواصر من نوع σ . وفي الأصرة π المتصلة بليغاند مثل CN^- تنتقل الكترونات t_{2g} جزئياً إلى الليغاند. إن هذه العملية (التداخل التآصري) (Bonding Interaction) سوف تقلل من طاقة اوربتالات t_{2g} .

ومن الرسم (8.2) فإن عملية نقصان طاقة اوربتالات t_{2g} يجب أن تصحبها زيادة في Δ_0 .

إن التفسير الوارد ذكره للتآصر هو صورة مبسطة لنظرية الاوربتال الجزيئي، والتي توضح بعض الأفكار الأساسية للنظرية وجزءاً قليلاً من فوائدها. إن نظرية الاوربتال الجزيئي لها أثر كبير في اشتراك الصفة التساهمية والايونية للأصرة بين الفلز والليغاند. ويمكن توضيح ذلك من الاستنتاج بأن هذه النظريات الثلاث هي في جميع الأحوال، تقديرات قريبة جداً من الصحة. حيث أنها تفسر تفسيراً نوعياً سلوك كثير من صور المعقدات الفلزية. وبالرغم من أن هذه النظريات الثلاث تطبق في الوقت الحاضر، ولكن واحدة منها تكون أكثر ملائمة للتطبيق من غيرها في مجال معين. وإن أقرب هذه النظريات للصحة وأكثرها تطبيقاً هي نظرية الاوربتال الجزيئي، ولكنها، لسوء الحظ، أكثر النظريات تعقيداً وأقلها تصوراً في تمثيل الذرات المتآصرة كيميائياً.

1 - أحسب العدد الذري الفعال (ع.ذ.ف.) للفلز في كل من المركبات التالية مع ملاحظة أن بعض هذه الفلزات ليس لها عدد ذري فعال مساو للعدد الذري لغاز نادر.



2 - سبق وأن قدمنا شرحاً لانفصام اوربتالات d في المجال البلوري لرباعي السطوح والهرم الرباعي وثمانى السطوح. استنبط الانفصام الذي ينتج للمعقدات والبنىات التالية:

M×2 معقد خطي (Linear Complex).

M×3 معقد مستوي (Planar Complex)، زاوية $\text{XMX} = 120^\circ$.

M×6 أربعة أواصر X—M طويلة وأصرتان XM قصيرة في ثمانى السطوح بترتيب ترانس.

M×8 بنية موشور مربعي (Square prism).

3 - أحسب (ط.ا.م.ب.) (C.F.S.E.) للأنظمة التالية:

d¹ ثمانى السطوح

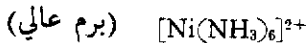
d⁸ ثمانى سطوح - برم عالي

d³ رباعي سطوح - برم عالي

d⁵ ثمانى سطوح - برم واطيء

d¹ رباعي السطوح

4 - مثل الترتيب الالكتروني لكل من المعقدات التالية باستخدام كل من نظريات التآصر الثلاث، VBT ، CFT ، MOT :



حسنة ارجو
دكتور

المراجع

- L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3d ed., Cornell, Ithaca, N.Y., 1960. A complete discussion of VBT is found in this book.
- L. E. Orgel, *An Introduction to Transition Metal Chemistry: Ligand-Field Theory*, Wiley-Interscience, New York, 1960.
- M. C. Day, Jr., and J. Selbin, *Theoretical Inorganic Chemistry*, Reinhold, New York, 1962.
- C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York, 1962.
- R. G. Pearson, "Crystal field explains inorganic behavior," *Chem. Eng. News*, 37, No. 26, 72 (1959).
- L. E. Sutton, "Some recent developments in the theory of bonding in complex compounds of the transition metals," *J. Chem. Educ.*, 37, 498 (1960).
- A. D. Liehr, "Molecular orbital, valence bond, and ligand field," *J. Chem. Educ.*, 39, 135 (1962).
- L. Pauling, "Valence bond theory in coordination chemistry," *J. Chem. Educ.*, 39, 461 (1962).
- H. B. Gray, "Molecular orbital theory for transition metal complexes," *J. Chem. Educ.*, 41, 2 (1964).

الكيمياء الفراغية STEREOCHEMISTRY

إن الكيمياء الفراغية هو الجزء من الكيمياء الذي يتعلق بدراسة بنية المركبات. ومن المفضل استخدام نماذج بسيطة من العيدان ويمكن أن تكون تلك المعمولة يدوياً كافية كوسائل إيضاح لدراسة التراكيب ذات الأبعاد الثلاثة (Three dimensional Structure).

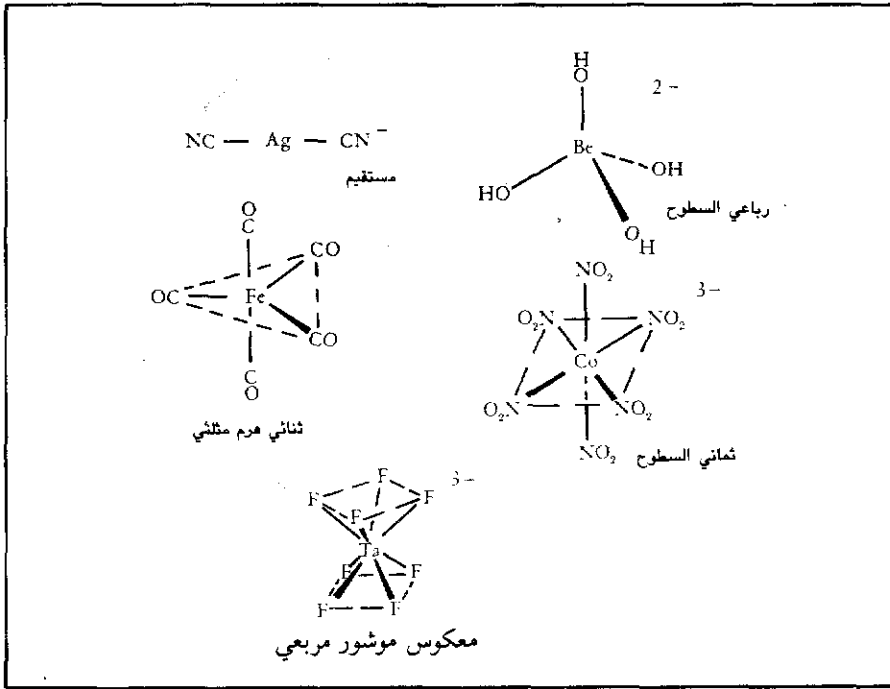
وفي بعض الأحيان تعتبر الكيمياء الفراغية فرعاً من الكيمياء العضوية ولكن هذا الاعتبار ينطوي على خطأ كبير. وتتميز المركبات العضوية بتنوع واسع في الأشكال والتراكيب وهذا يعود لإمكانية الكربون في تكوين سلاسل كربون-كربون (Carbon—Carbon bond) التي تكون فيها ذرة الكربون محاطة بأربعة مجموعات موضوعة في أركان رباعي السطوح. ولما كان الكربون عنصراً من الدورة الثانية فإن الاوربتالات p, s هي التي تشترك في تكوين الأصرة فقط.

وتتعامل الكيمياء الفراغية اللاعضوية مع ذرات مركزية تتراوح أعدادها التناسقية ما بين اثنين إلى تسعة. وبالنسبة للمركبات اللاعضوية غالباً ما يكون من الضروري ألا تأخذ بالحسبان الاوربتالات p, s فقط وإنما الاوربتالات d أيضاً، وأحياناً حتى الاوربتالات f وفي المعقدات الفلزية تكون الايزومرية ظاهرة مألوفة وهي أحياناً تشابه ظاهرة الايزومرية في المركبات العضوية، وتختلف عنها أحياناً أخرى.

1.3

الأشكال الهندسية للمركبات التناسقية

من المعروف أن المعقدات الفلزية تمتلك أشكالاً هندسية مختلفة. فمثلاً، غالباً ما تكون معقدات الفضة مستقيمة وتكون معقدات البريليوم رباعية السطوح. ويعطي الحديد مركبات كربونيلية ذات شكل ثنائي هرم مثلثي وتكون معقدات الكوبلت (III) ثمانية السطوح دائماً ويعطي التانتالوم مع الفلور معقداً ثماني التناسق (الشكل 1.3).



شكل (1.3)

يبين بعض البنيات التي وجدت في بعض المعقدات

وبالرغم من وجود أعداد تناسقية وأشكال مختلفة للمعقدات الفلزية إلا أن الأعداد التناسقية الأكثر شيوعاً هي 4 و 6 ومن المعروف أن الأشكال رباعية السطوح والمربع المستوي تنتج من العدد التناسقي 4 وثمانية السطوح من العدد التناسقي 6.

وعند دراسة المعقدات الفلزية، سيكون واضحاً أن الشكل ثماني السطوح إلى حد بعيد هو الأكثر شيوعاً من بين هذه التشكيلات.

تعطي نظرية تنافر المزدوجات الالكترونية لأغلفة التكافؤ (Valence (VSEPR (Shell electron-pair Repulsion التي أوجدها العالمان جيليسبي وونيهولم (Gilleppie and Nyholm) طريقة ممتعة ومفيدة لتنبأ بنية المركبات عندما تكون الأعداد التناسقية للذرة المركزية معروفة. واستناداً إلى هذه النظرية تأخذ المعقدات ذات الأعداد التناسقية - الأشكال رباعي السطوح وثمانى السطوح على التوالي.

وفي بعض الأحيان تشذ معقدات الفلزات الانتقالية عن هذه القاعدة ويعود ذلك إلى وجود الالكترونات d ورمجاتعطي نظرية المجال البلوري أبسط التفسيرات لتأثير الالكترونات d. تدعي نظرية المجال البلوري بأن الاوربتالات d تتميز بأشكال هندسية واتجاهات في الفراغ خاصة بها وإن الالكترونات تشغل الاوربتالات الأكثر بعداً من الذرات والجزيئات المجاورة ووجود الالكترونات d في المعقدات سداسية ورباعية التناسق يؤدي إلى تشويه (Distortion) التشكيلات ثمانية السطوح ورباعية السطوح المتوقعة.

وينشأ هذا التشويه لأن الليغانندات تتجنب المواضع القريبة من ايون الفلز التي تتواجد فيها الالكترونات d ففي المعقد $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ يحاط الايون المركزي بستة جزيئات من الماء ولذلك يتوقع أن تترتب الليغانندات على شكل ثماني السطوح.

ومن ثم يجب أن ندرس تأثير الكترونات d للفلز على بنية المعقدات. فإذا كان عدد الالكترونات في المستويات الثانوية الخارجية صفراً، خمسة غير مزدوجة أو عشرة، فإن هذه الالكترونات سوف لا تسبب تشوهاً.

يتميز المستوى الثانوي الممتلئ بعشرة الكترونات d بتمائل كهربائي كروي ولذلك فالجسم المشحون (الليغاند مثلاً) الموضوع على سطح الكرة التي يكون مركزها الفلز يتأثر بنفس القوة الكهربائية بغض النظر عن موضعه فوق السطح المذكور وسيصبح تمائل ايون الفلز كروياً أيضاً عندما يوضع الكترونات واحداً في كل من الاوربتالات d الخمسة.

وهكذا ففي هذه الحالات لا تتأثر المواضع التي تشغلها الليغانندات

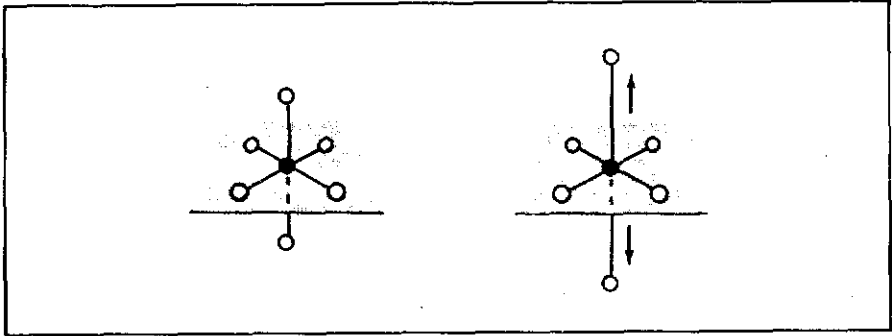
بالإلكترونات d. يحتوي المعقد $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ على الكترون d واحد وسيدفع هذا الإلكترون الليغاندات القريبة منه ونحن نعرف من نظرية المجال البلوري بأن الإلكترون الواحد سيحتل الأوربتال t_{2g} الذي يتميز بطاقة أقل والذي يقع بين ليغاندات الماء. فإذا احتل هذا الإلكترون الأوربتال d_{xy} عند ذاك يمكننا أن نتوقع تشوهاً في بنية ثماني السطوح المقترحة وبما أن الأوربتال d_{xy} يقع أقرب إلى الليغاندات الأربعة في المستوى xy فإننا سنتوقع أن تبتعد هذه الليغاندات عن أيون الفلز. وينتج عن ذلك أن البنية ستصبح رباعية الزاوية (Tetragonal) التي تقترب فيها مجموعتان إلى أيون الفلز أكثر من الأربعة الأخرى. وسنحصل على النتيجة نفسها فيما لو وضع الإلكترون في الأوربتال d_{xy} أو في d_{yz} . (يستطيع القارئ أن يتأكد بنفسه من ذلك).

ونظراً لأن الأوربتالات t_{2g} تقع بين الليغاندات، فمن الجائز أن نتوقع أن تأثير وجود الإلكترون في أحد هذه الأوربتالات سيكون صغيراً. وليس هناك في الواقع أي إثبات عملي يشير إلى وجود تشويه رباعي الزاوية (Tetragonal distortion) في المعقد $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ أو في الأنظمة d^1 الأخرى. وفي المعقدات ثمانية السطوح الحاوية على الكترونين أو ثلاثة، ستواجه هذه الإلكترونات في الأوربتالات t_{2g} الواقعة بين الليغاندات.

وبالرغم من أننا نتوقع تشوهاً صغيراً في الأنظمة d^2 ثمانية السطوح ولكننا هنا أيضاً لا نلاحظ إثباتاً عملياً لهذا التشويه. وفي المعقدات d^3 ثمانية السطوح مثل الشكل (6.2) أن كل واحد من الليغاندات الستة في التركيب ثماني السطوح يقع قريباً من اثنين من هذه الإلكترونات d ولهذا تتأثر جميع هذه الليغاندات بنفس القوة التنافرية. ولذلك لا نتوقع في هذه الحالة أي تشويه ولم يلاحظ هذا التشويه عملياً أيضاً.

وفي المعقد $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ وهو من الأنظمة d^4 عالية البرم تذهب الإلكترونات الثلاثة الأولى إلى الأوربتالات t_{2g} وبذلك لا تؤدي إلى تكوين التشويه في بنية ثماني السطوح ويذهب الإلكترون الرابع إلى الأوربتال e_g الذي يمتد باتجاه الليغاندات. فإذا حل هذا الإلكترون في الأوربتال d_{z^2} فستبتعد الليغاندات الموجودة على المحور z. أما إذا شغل الأوربتال $d_{x^2-y^2}$ فستبتعد الليغاندات الأربعة الموجودة في المستوى xy. وقد

وجد في الواقع أن المعقدات d^4 سداسية التناسق تعاني تشوهاً في أشكالها وذلك في جميع الحالات المدروسة. ففي MnF_3 مثلاً نجد أن كل $Mn(III)$ محاط بستة ايونات F^- مرتبة بحيث تقترب أربعة منها إلى أيون $Mn(III)$ أكثر من الاثنين الآخرين (الشكل 2.3).



شكل (2.3)
يبين مثلاً لتشويه يان-تلر

لقد ناقشنا توأ التشوه الذي يحدث مع بنيات ثماني السطوح الناتج عن وجود صفر، 1، 2، 3، 4، 5 (من الالكترونات غير المزدوجة) وكذلك عن وجود الكترونات (10d).

ومن المعروف أن الأنظمة d^6 ، d^7 ، d^8 ، d^9 عالية البرم تشبه الأنظمة d^1 ، d^2 ، d^3 ، d^4 على التوالي. (تعطي الالكترونات الخمسة الأولى سحابة ذات تماثل كروي وتؤدي الالكترونات المتبقية إلى إحداث التشويه). وقد لوحظ تشويهاً رباعي الزاوية في معقدات d^9 للايونات الفلزية سداسية التناسق ومشابهاً لذلك الذي يتكون في معقدات d^4 .

ومن الأمثلة الشائعة هي معقدات $Cu(II)$. ففي المعقد $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ يكون التشوه الرباعي ملحوظاً بدرجة ينتج عنه المعقد رباعي الأمين (Tetraammine) ذو المستوى المربع. ومع ذلك فمن الضروري ملاحظة أشغال جزيئات المذيب في هذا النوع من محاليل المعقدات للمواضع اعلى وأسفل المستوى حيث تكون جزيئات المذيب أكثر بعداً عن الايون الفلزّي من المجاميع الواقعة في المستوى الرباعي. ويسمى

تشوه الأشكال المتماثلة الناتج عن الاملاء الجزئي لمستويات الطاقة الالكترونية بتشوهات يان-تيلر (Jahn-Teller).

ومن الضروري أيضاً أن ندرس التشوهات في بنية ثماني السطوح التي تشاهد في التشكيلات ذات البرم الواطىء.

إن الأنظمة d^6 ذات البرم الواطىء تشابه المعقدات d^3 ، فالالكترونات الستة تملأ الاوربتالات t_{2g} تماماً. ولما كان كل من الليغاندات الستة قريباً إلى اثنين من هذه الاوربتالات فسيعدم الميل إلى إحداث التشويه وسيشاهد تكوين أشكال ثمانية السطوح غير مشوهة، وإن المعقدات d^8 ذات البرم الواطىء تشابه الأنظمة d^4 ، إذ يذهب الالكترونان الأخيران إلى أحد الاوربتالات e_g وتتفاعل بقوة مع الليغاندات المقابلة لهذا الاوربتال فتحدث تشوهات ملحوظة تتضمن ابتعاد اثنين من الليغاندات عن ايون الفلز المركزي أكثر مما تفعله الليغاندات الأربعة الأخرى. وإن الذي نشاهده في الواقع هو أن بنية جميع معقدات d^8 واطئة البرم، تأخذ غالباً الشكل المربع المستوى. ويبين الجدول (1.3) التشوهات الناتجة من وجود الكترولونات d في المعقدات ثمانية السطوح.

وهكذا فقد ناقشنا التشوهات التي تحدث في البنية ثمانية السطوح بوجود

جدول (1.3)

يبين التشويه في بنيات ثمانية السطوح نتيجة وجود الكترولونات d .

System	Predicted structure	Comments
High spin:		
d^1, d^6	Tetragonal distortion	Not observed
d^2, d^7	Tetragonal distortion	Not observed
d^3, d^8	No distortion	Experimentally verified
d^4, d^9	Large tetragonal distortion	Experimentally verified
d^5, d^{10}	No distortion	Experimentally verified
Low-spin:		
d^6	No distortion	Experimentally verified
d^8	Large tetragonal distortion	Square planar compounds

الكترونات d. وتشاهد أيضاً البنية رباعية السطوح في المعقدات الفلزية ولكنها أقل شيوعاً من التشكيلات ثمانية السطوح وثمانية السطوح المشوهة.

ويمكننا أن نتوقع البنية رباعية السطوح إذا أحاطت أربعة ليغاندات بذرة الفلز. ويمكن أن يؤدي وجود الكترونات d إلى إحداث التشويه في رباعي السطوح.

إن هنالك استثناءان يجب ملاحظتهما، فلقد لاحظنا أن شكل المعقدات رباعية التناسق d^8 ذات البرم الواطىء هو المربع المستوى. وتتميز بهذا الشكل أيضاً المعقدات d^9 رباعية التناسق و d^4 ذات البرم العالي.

ولقد لاحظنا سابقاً أن المعقدات الفلزية التي تحتوي على صفر، 5 غير مزدوجة أو 10 الكترونات لا تتشوه. وإن وضع الالكترونات في الاوربتالات الواقعة ما بين الليغاندات، كما هو الحال في المعقدات ثمانية السطوح، لا يؤدي إلى تشويه ملحوظ فلهذا ستكون المعقدات رباعية السطوح d^1 ، d^2 ، d^6 و d^7 غير مشوهة. وبالعكس من ذلك، إننا نتوقع أن نشاهد تشوهات يان-تلر في بقية المعقدات رباعية السطوح d^3 ، d^4 ، d^8 ، d^9 ولا توجد سوى أمثلة قليلة من هذا النوع من المركبات.

ولا تحتاج المعقدات رباعية السطوح ذات البرم الواطىء إلى مناقشة بسبب عدم وجود أمثلة لهذه المركبات وذلك لأن الانفصام في المجال البلوري الرباعي السطوح (Δt) صغير بحيث لا يؤدي إلى ازدواج الالكترونات. وبالرغم من أنه من المستطاع التنبؤ وبصورة مضبوطة بالكيمياء الفراغية للأيونات المعقدة عندما يكون العدد التناسقي للذرة المركزية معروفاً، ولكن التنبؤ بالعدد التناسقي للذرة المركزية أصعب بكثير. ويعود سبب وجود الأعداد التناسقية الكبيرة إلى التجاذب الالكتروستاتيكي بين الليغاندات ذات الشحنة السالبة (أو الجزيئات المستقطبة) وبين أيون الفلز الموجب الشحنة. وعلى أساس نظريات التآصر التساهمي عموماً يمكن القول بأنه كلما زاد عدد الأواصر المتصلة بالفلز كلما كان المركب الناتج أكثر استقراراً.

إن التنافر الفراغي الالكتروستاتيكي (تنافر باولي) يقاوم الميل لتكوين أعداد تناسقية كبيرة. ولا توجد طريقة بسيطة تعطي استنتاجاً معيناً اعتماداً على هذه المعايير. ومع هذا فمن الجدير بالملاحظة أن عناصر السلسلة الانتقالية الأولى (First-row)

(Transition elements) غالباً ما تكون سداسية التناسق، بينما يلاحظ العدد التناسقي أربعة عند المعقدات التي تحتوي على عدة ايونات كبيرة مثل Cl^- و Br^- و I^- و $O^{=}$ أو جزيئات متعادلة كبيرة الحجم. وتعطي عناصر السلسلة الانتقالية الثانية والثالثة اعداد تناسقية عالية مثل ثمانية.

2.3

الايزومرية في المعقدات الفلزية (Isomerism in metal Complexes)

تسمى الجزيئات أو الايونات التي لها نفس التركيب الكيميائي ولكنها تختلف بالشكل بالايزومرات وعادة يبقى هذا الاختلاف في الشكل في المحلول. لهذا فالايزومرات ليست أشكالاً بلورية مختلفة لنفس المادة، فمثلاً الأشكال المعينية واحادية الميل (Rhombic and monoclinic) للكبريت لا تعتبر ايزومرات. وتعطي المعقدات الفلزية أنواعاً مختلفة من الايزومرية، وأهمها الايزومرية الهندسية والايزومرية البصرية. وبالإضافة إلى هذين النوعين ستتطرق إلى أنواع أخرى أيضاً مع إعطاء الأمثلة المميزة لها. وهناك حقيقة يجب الإشارة إليها وهي أن الايزومرية يظهر في الغالب في المعقدات التي تتفاعل ببطء وذلك لأن المعقدات التي تتفاعل بسرعة تعطي عادة الايزومير الأكثر استقراراً (الفصل 6).

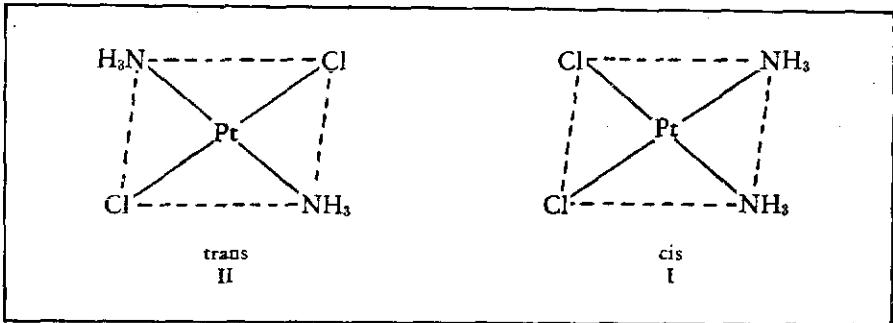
3.3

الايزومرية الهندسية (Geometrical Isomerism)

تستطيع الليغاندات في المعقدات الفلزية أن تحتل مواقع مختلفة حول الذرة المركزية ويمكن أن تقع الليغاندات المعينة واحد بجوار الآخر (سيس- cis) أو يقابل أحدها الآخر (ترانس- Trans) ولذا، غالباً ما يسمى هذا النوع من الايزومرية بالايزومرية (سيس- ترانس) ولا تستطيع المعقدات ذات الأعداد التناسقية 2، 3 وكذلك المعقدات رباعية السطوح أن تعطي هذا النوع من الايزومرية. إذ تكون جميع المواقع التناسقية (Coordination positions) في هذه الأنظمة متجاورة ومن جهة ثانية تكون الايزومرية سيس- ترانس شائعاً في معقدات المربع المستوي وثمانى السطوح،

ولهذا، فإننا سنتناقش هنا هذين النوعين من الأشكال فقط. هذا، وسنبين في الفصل (IV) طرق تحضير وتفاعلات بعض هذه المركبات.

إن معقدات البلاتين الثنائي مستقرة جداً وبطيئة التفاعل وبينها أمثلة كبيرة من الأيزومرات الهندسية من النموذج المربع المستوي ومن بين هذه الأيزومرات يمكننا من دون شك اعتبار أن سيز- وترانس - المركب $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ كما هو مبين في الشكل (I) و (II) هي المعروفة أكثر. ولقد أجريت دراسات واسعة لمعرفة كيمياء معقدات

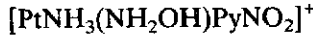


البلاتين الثنائي وخاصة من قبل الكيميائيين الروس. هذا، وهناك مركبات كثيرة من أنواع سيز- وترانس - $[PtA_2X_2]$ و $[PtABX_2]$ و $[PtA_2Xy]$ معروفة أيضاً. A و B ليغاندات متعادلة مثل NH_3 ، Py، $(CH_3)_3P$ ، $(CH_3)_2S$ أما X، Y فهي أيونات سالبة مثل Cl^- ، Br^- ، I^- ، NO_2^- و SCN^- .

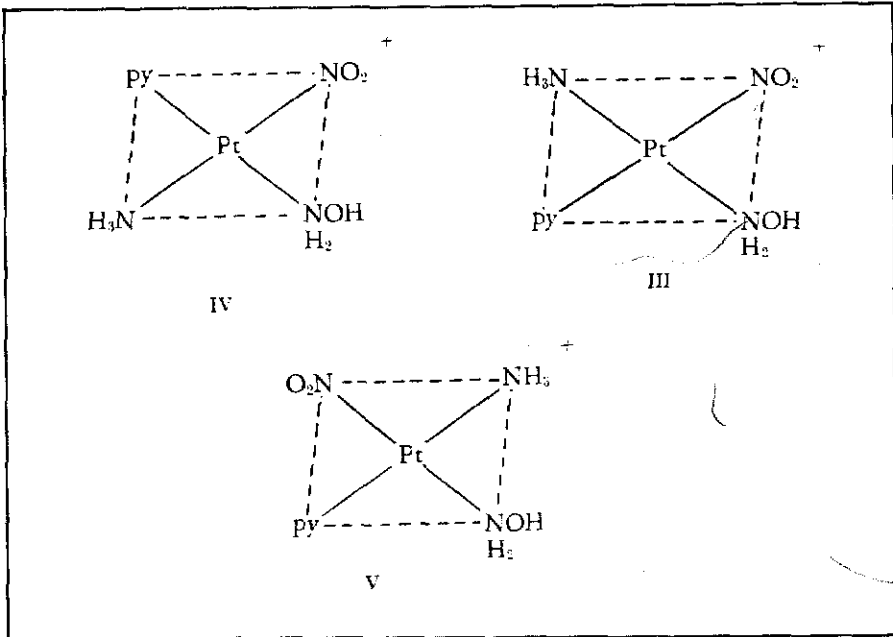
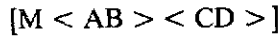
ونستطيع التمييز بين الأيزومرات بسهولة باستخدام حيود الأشعة السينية وسنبين في الفقرة (9.4) الطرق الأخرى المستخدمة لتحديد أشكال الأيزومرات الهندسية.

هنالك عدد معروف من مركبات البلاتين الثنائي التي تحتوي على أربعة ليغاندات مختلفة $[PtABCD]$ ، وإذا أخذنا بنظر الاعتبار أن كل من B، C أو D يمكن أن يكون بموضع ترانس (Trans-position) بالنسبة إلى A فسيكون واضحاً بأن لمثل هذا المركب توجد ثلاثة أشكال ايزومرية.

وإن أول مركب من هذا النوع قد تم الحصول عليه بثلاثة ايزومرات هو الايون الموجب:



والذي يمتلك التراكيب (III)، (IV)، (V) ولكي نميز بنية الايزومر المعني، من المناسب أن نضع الليغاندين ترانس في أقواس زاوية منفصلة (< >) فمثلاً تشير الصيغة:



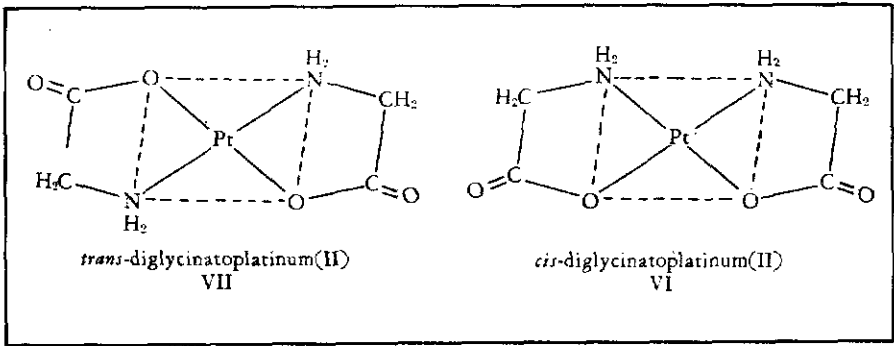
إلى أن الليغاند يقع في الموضع ترانس بالنسبة إلى B كما يجب أن تكون بين C و D ويمكن أن تسمى الايزومرات باستخدام النظام العددي (الفقرة 1.3 أو باستخدام البادئة ترانس التي تعني أن أول ليغاندين في الاسم هي في الموضع الترانس.

وبالضرورة سيكون الليغاندان المتبقيان في وضع ترانس أيضاً.

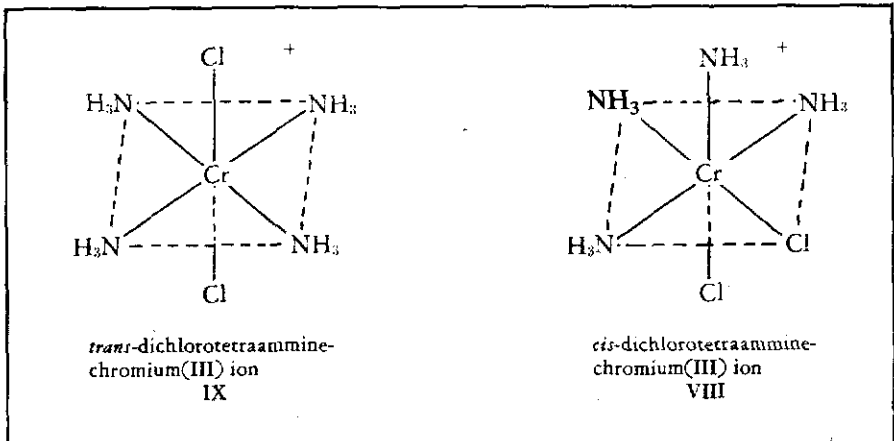
ولقد وجدت الايزومرية الهندسية أيضاً في الأنظمة المربعة المستوية التي تحتوي

على ليغاندات ثنائية السن غير المتماثلة (Unsymmetric bidentate ligands) $[M(AB)_2]$.

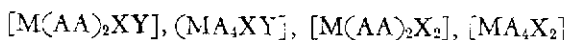
ومن أمثلة هذه الليغاندات هو ايون الكلايسينات (Glycinate ion) فهو يتناسق مع البلاتين الثنائي ويعطي سيز- وترانس- $[Pt(gly)_2]$ الذي يمتلك التراكيب (VI) و (VII) ومن غير الضروري أن تختلف ذرات الليغاند المهاجمة وإن المطلوب أن يكون نصفاً الحلقة الكلتيية (Chelate Ring) مختلفين وتشبه الايزومرية الهندسية في المعقدات ثمانية السطوح إلى حد بعيد ذلك الذي يظهر عند المعقدات المربعة المستوية.



ومن الأمثلة المعروفة جيداً للايزومرات الهندسية ثمانية السطوح هي الشكلان البنفسجي (سين) والأخضر (ترانس) للمعقد ثاني كلورو رباعي امين الكوبلت الثلاثي وكذلك ايونات الكروم الثلاثي الموجبة التي تمتلك التراكيب (VIII) و (IX).



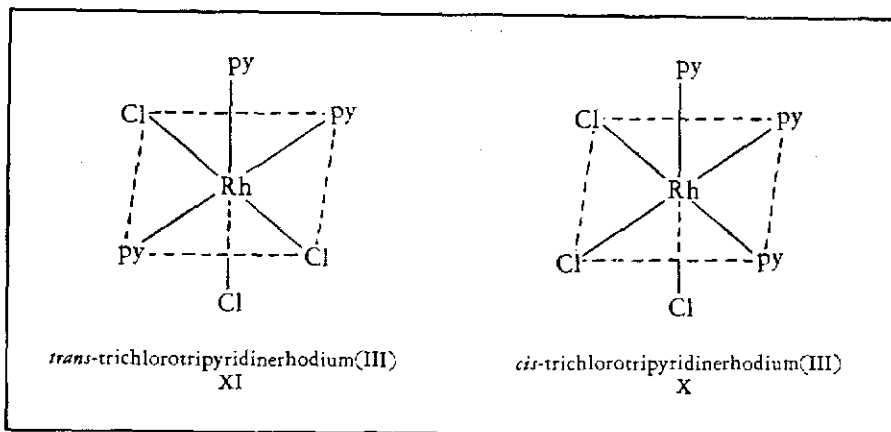
ولقد تم تحضير وتشخيص خواص مئات المركبات الايزومرية من أنواع



حيث



ومعروف أيضاً عدد من الايزومرات من نوع $[MA_3X_3]$ وهذا النوع من المركبات تعطي ايزومرين هندسيين فقط. وعلى سبيل المثال، تمتلك ايزومرات المعقد $[Rh(Py)_3Cl_3]$ التراكيب (X)، (XI). فإذا كانت زوايا أحد أوجه ثماني السطوح

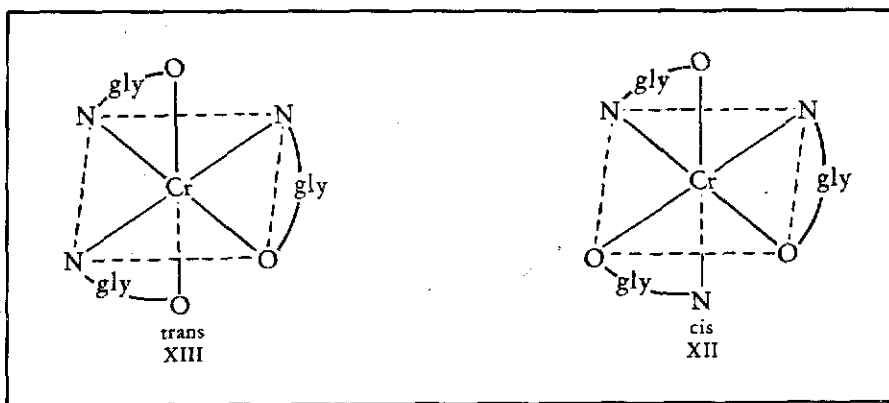


مشغولة بمجموعات متشابهة فسيكون الايزومر (سس) وبخلاف ذلك سيتكون الايزومر (ترانس) وتعطي المعقدات من نوع $[MABCDEF]$ التي تكون جميع الليغاندات فيها مختلفة أكبر عدداً من الايزومرات الهندسية. ولكل واحد من مثل هذه المعقدات يوجد 15 شكلاً هندسياً (ويمتلك كل شكل من هذه الأشكال ايزومراً بصرياً ايضاً، انظر الفقرة 4.3 وإذا توفرت الرغبة يستطيع الطالب أن يرسم كل التراكيب الممكنة والمركب الوحيد من هذا النوع الذي تم تحضيره هو:



وقد تم الحصول على ثلاثة أشكال مختلفة له ولم تجر المحاولة لعزل جميع الايزومرات الخمسة عشر.

تعطي الليغاندات ثنائية السن غير المتماثلة ايزومرات هندسية بطريقة مشابهة لتلك التي شرحناها سابقاً والتي تخص المعقدات المربعة المستوية. فمثلاً تمتلك ايزومرات (سيز-ترانس) للمركب ثلاثي كلاسيناتو الكروم الثلاثي البنات في الأشكال (XII)، (XIII) وإن هذين المعقدين نشطان بصرياً وسنوضح ذلك في الفقرة القادمة.



4.3

الايزومرية البصرية (Optical Isomerism)

والآن أصبح من الضروري إعطاء بعض المعلومات عن ظاهرة الايزومرية البصرية وسنجري هنا مناقشة مختصرة مع بعض الأمثلة للمعقدات الفلزية ذات الفعالية البصرية. إن اكتشاف الايزومرية البصرية قد تم منذ زمن بعيد، فالتجارب الكلاسيكية التي أجراها لويس باستور في عام 1848 (Louis Pasteur) وهو من أشهر العلماء، بينت أن لترات الصوديوم الامونيوم (Sodium ammonium tartarate) حالتان تختلفان بالأشكال البلورية وقد استطاع باستور فصلها يدوياً.

وتتميز المحاليل المائية هذين الايزومرين بقابلية تدوير مستوى الضوء المستقطب (الشعاع الضوئي المتذبذب في مستوى واحد فقط)، إم إلى اليمين أو إلى اليسار.

ويكون الايزومران بسبب هذه الخاصية فعالان بصرياً (Optically active) ولهذا تسمى بالايزومرات البصرية. ويسمى أحدهم الايزومر (دكسترو (d) dextro) ويسمى الآخر بالايزومر الأيسر (ليفو (l) Levo) وإن درجة تدوير مستوى الضوء المستقطب عند الايزومرين واحدة ولكن الايزومر الأيمن (ديكسترو) يدور مستوى الضوء إلى اليمين والايزومر الأيسر ليفو إلى اليسار.

ومن الطبيعي أن نستنتج بأن المحاليل التي تحتوي على كميات متساوية من كلا الايزومرين سوف لا تدور مستوى الضوء. ويسمى مثل هذا الخليط بالخليط الراسيمي (Racemic mixture) ولأن محلوله لا يدور مستوى الضوء المستقطب فهو غير فعال بصرياً. والسؤال هو: ما هي الخاصية التي تعطي الجزيئة أو الأيون الفعالية البصرية. والجواب هو: اللاتماثل (فقدان التماثل)، فالتماثل بين الايزومرات البصرية يشبه ذلك الذي بين اليد اليسرى واليد اليمنى أو ذلك الذي بين القدمين أو الففازين أو زوج الحذاء. هنالك اختلاف رقيق جداً بين التراكيب فموضع الابهام والأصابع الأخرى في كلا اليدين واحد. ومع هذا فاليدان مختلفتان وإن كلاً منها هو صورة مرآة للآخر وبنفس هذه الحالة ستكون الجزيئات والايونات الفعالة بصرياً ولكي تكون الجزيئات أو الايونات فعالة بصرياً عليها ألا تمتلك مستوى التماثل (Plane of Symmetry)، أي يجب أن يكون من غير الممكن شطرها إلى نصفين متماثلين.

وهناك طريقة أخرى معروفة فيما إذا كان التركيب المعين فعالاً بصرياً وذلك بمقارنته مع صورته في المرآة فإذا كان هذا التركيب يختلف عن صورته في المرآة فإنه سيكون فعالاً بصرياً.

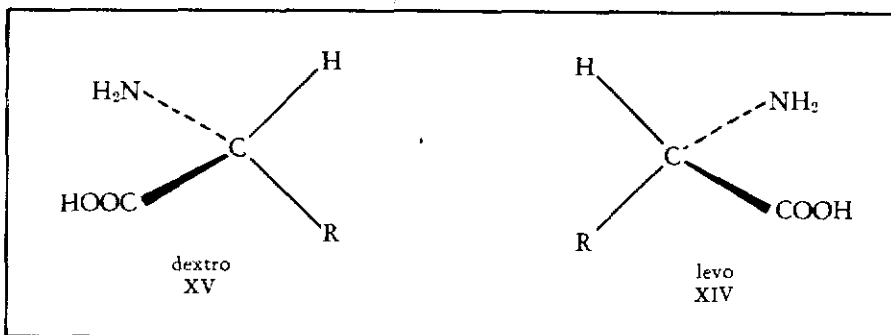
تدعى الايزومرات (d)، (l) لمركب ما بالانانشيومورفات (Enantiomorphs) أو الانانشيومورات (Enantiomers) والتي تعني الأشكال المتعاكسة. وهي ذات خواص كيميائية وفيزيائية متطابقة. ولكنها تختلف في الاتجاه الذي تدور فيه مستوى الضوء المستقطب. وأدى هذا الاختلاف إلى اكتشافها والتمييز بينها ويستخدم لهذا الغرض جهاز يسمى بولاريمتر (Polarimeter).

وتجدر الإشارة إلى أن التأثير الفيزيولوجي للانانشيومورات يكون في بعض الأحيان مختلفاً تماماً. فخاصية التسمم عند النيكوتين (l-nicotine) الذي يتكون في التبغ طبيعياً أقوى مما هي عند النيكوتين (d-nicotine) الذي يحضر في المختبر. وتعود

مثل هذه التأثيرات النوعية إلى اللاتماثل في مواضع المجاميع المتفاعلة في الأنظمة البايولوجية وبما أن الانانثيومرات متشابهة وأن التفاعلات الكيميائية تعطي كميات متساوية من كلا الشكلين لذا يتطلب عزلها طرماً خاصاً وتسمى عملية العزل هذه التفريق (Resolution).

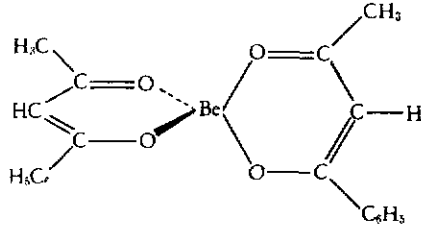
وفي الفقرة (10.4) سنوضح بعض طرق التفريق وغالباً ما يتحول الازومر البصري إلى خليط راسيمي (Racemic mixture) وهذه العملية تسمى الراسيمية (Racemization). ومن أبسط الأمثلة على الجزئيات الغير متماثلة هي البنية رباعية السطوح التي تكون فيها الذرة المركزية محاطة بأربعة ذرات ومجاميع مختلفة. وهناك أمثلة عديدة من بين المركبات العضوية على مثل هذه الجزئيات.

ويمكن تمثيل تراكيب الازومرات البصرية بالحوامض الامينية 14 و 15. إن المعقدات الفلزية رباعية السطوح عموماً نشطة جداً مما يكسب عملية الحصول على

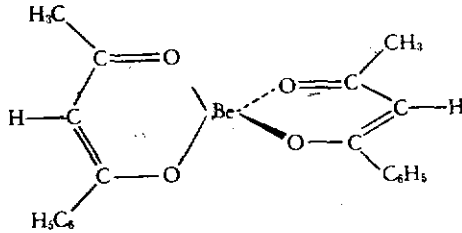


الأشكال الازومرية صعوبة بالغة وقد نشر في عام 1963 أول خبر حول الحصول على معقد فلزي رباعي السطوح ذي أربعة ليغاندات مختلفة، ولم يتم التوصل إلى تفريق هذا المعقد. ولكنه من الممكن إجراء عملية التفريق إلى الأشكال النشطة بصرياً للمعقدات التي تحتوي على ليغاندين ثنائي السن غير متماثلة. ومن هذا النوع معروف في الوقت الحاضر عدد من الازومرات النشطة بصرياً لمعقدات B(III)، Be(II)، Zn(II).

إن أنانثيومرات بس (بنزويل استوناتو) بيريليوم (bis (benzoylacetonato) beryllium(II)) تمتلك الصيغ 16 و 17 ومن الضروري أن نلاحظ أن الحصول على



XVI

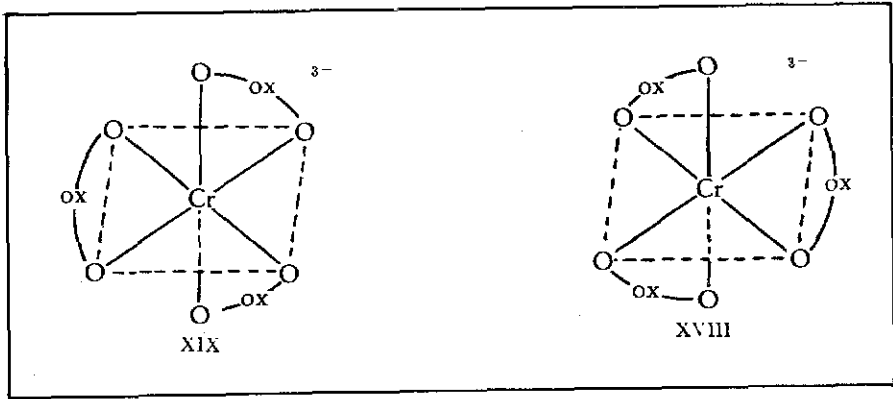


XVII

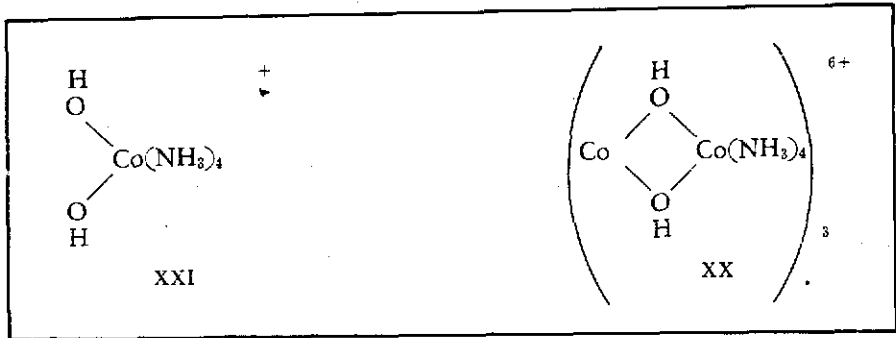
النشاط البصري لا يفرض أن تكون الذرة المركزية محاطة بأربعة مجاميع مختلفة، والشرط الوحيد لذلك هو أن تكون الجزيئة مختلفة عن صورتها في المرآة.

وفيا يخص المعقدات المربعة المستوية فإنها نادراً ما تكون نشطة بصرياً؛ وهذا نتيجة لأن مستوى الجزيئة (مثل المعقدات من نوع [MABCD]) في معظم هذه الحالات يمثل مستوى التماثل وبعكس الأنظمة رباعية التناسق تعطي المعقدات سداسية التناسق أمثلة كثيرة للايزومرية البصرية. فهناك أمثلة معروفة جيداً بين المركبات أو الايونات من نوع $[M(AA)_3]$ ومنها الايزومرات البصرية التي يعطيها ثلاثي أوكزالاوتوكرومات (III) 18 و 19.

وتحتوي الليغاندات ثنائية السن عموماً على الكربون لكننا نعرف ثلاثة أمثلة على الأقل لايزومرات لاعضوية بحته تمتلك الفعالية البصرية. وقد حضر فرنر أحد هذه المعقدات لكي يبين بأن الفعالية البصرية لهذه الأنظمة ليست نتيجة لوجود



الكربون وقد استطاع أن يحقق ذلك باستخدامه المعقد الجسري (20) الذي يقوم فيه ثنائي هيدروكسو (dihydroxo) (21) بدور الليغاند ثنائي السن.

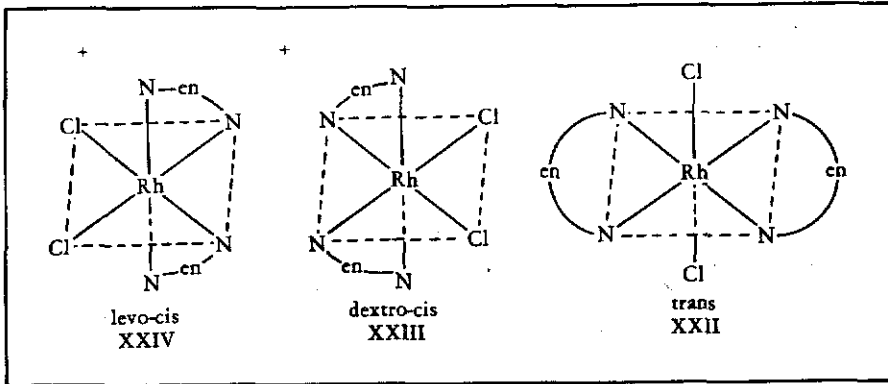


إن تحقيق فصل المعقدات من نوع $[M(AA)_3]$ إلى ايزومرات بصرية دليل جيد لكي نعتبر أن هذه المعقدات تمتلك تشكيلة ثمانية السطوح لأن المشور الثلاثي والبنية المستوية كلاهما لا يظهر الفعالية البصرية (الجدول (5.1)). والنوع الآخر المعروف جيداً من المعقدات الفعالة بصرياً يمتلك الصيغة $[M(AA)_2X_2]$.

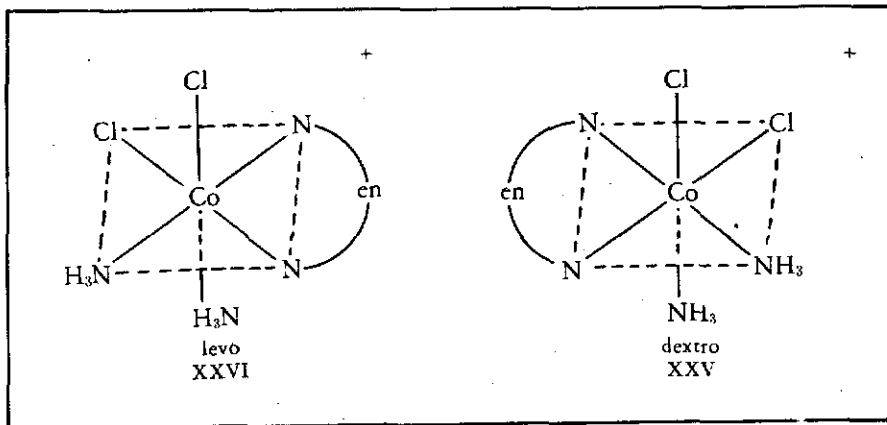
ويجب أن نلاحظ أن الايزومر ترانس في هذه الصيغة يمتلك مستوى التماثل ولهذا لا يمكن أن يكون فعالاً بصرياً لهذا نستطيع أن نستنتج البنية سس لمعقد من هذا النوع إذا امتلك هذا المعقد الفعالية البصرية.

وغالباً ما نرجع لهذه الطريقة لإثبات شكل المركب. وقد تم فعلاً استخدام الطريقة المذكورة لتشخيص الايزومرات سيز وترانس للمعقد ثاني كلورويس (اثيلين ثنائي امين) الروديوم:

dichlorobis (ethylenediamine) Rhodim (III) 24, 23, 22 (III)

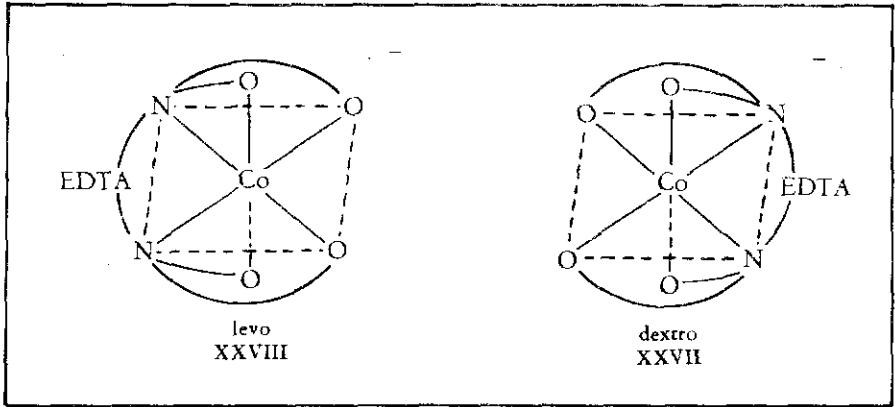


ويمكن لأحد ايزومرات المعقد $[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^+$ أن يوجد في صيغتين غير متطابقتين إحداها صورة مرآة للأخرى. وإن الحصول على هاتين الصيغتين (25 و 26) الذي تحقق فعلاً كان دليل لإعطاء المعقد البنية سيز-سيز (cis-cis structure).

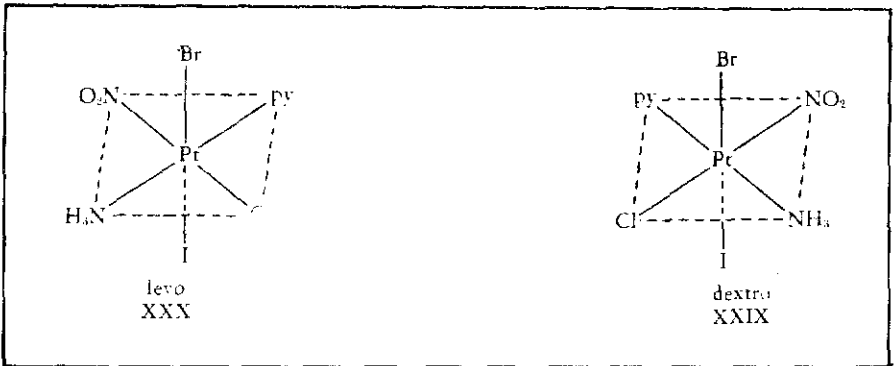


ولدينا من هذا النوع كثير من الأمثلة المعروفة لمعقدات البلاتين (IV) وتستطيع الليغانندات متعددة الأسنان (Multidentate ligands) أيضاً أن تظهر الايزومرية البصرية في المعقدات الفلزية. وإحدى هذه الحالات الكثيرة هي $[\text{CoEDTA}]^-$ (27 و 28).

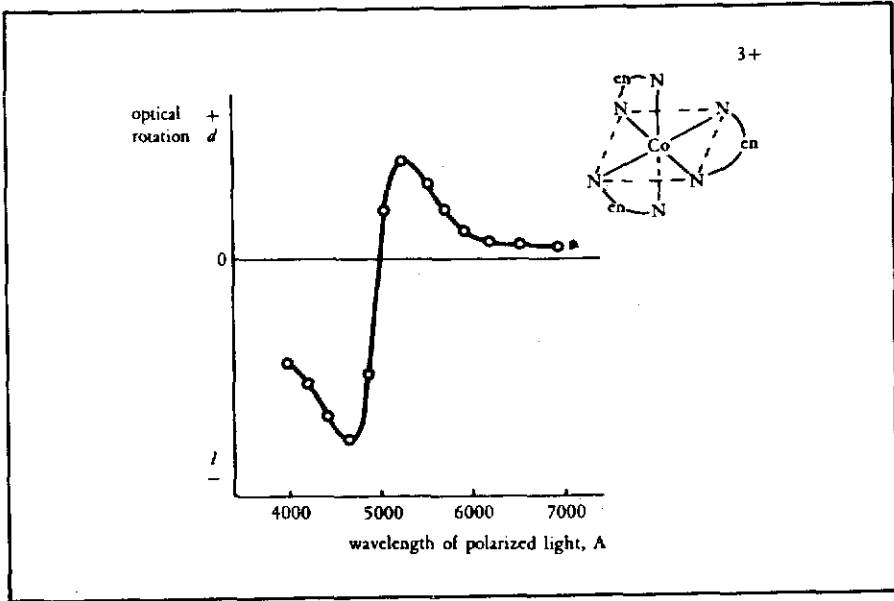
لا يوجد في الأمثلة المذكورة اعلاه أي مركب تظهر فيه الفعالية البصرية نتيجة



لاحتوائه ستة ليغاندات مختلفة حول الذرة المركزية. ويكون تناسق الذرة المركزية في المعقدات التي تحتوي على ستة ليغاندات غير متماثل ولذا يصبح كل واحد من الايزوميرات الهندسية الخمسة عشر قابلاً للتفريق إلى ايزومراته البصرية فمثلاً تمتلك إحدى صيغ المعقد $[Pt(py)(NH_3)(NO_2)ClBrI]$ الايزومرين البصريين 29 و 30. ولكن لم يتم بعد التوصل إلى تفريق مثل هذه المعقدات.



وختاماً يجب أن نلاحظ أن استعمال ديسكرو وليفو للتعبير عن الايزومرات البصرية لا يصبح ذا معنى إلا في حالة معرفتنا لطول موجة الضوء المستعمل. إذ يمكن للايزومر البصري أن يدور مستوى الضوء المستقطب إلى اليمين (دكسترو) باستعمال طول موجي معين وإلى اليسار (ليفو) باستعمال طول موجي آخر كما يظهر ذلك بوضوح في الشكل (3.3).



شكل (3.3)

منحنيات التشدد الدوراني وكذلك بنية الايزومرات البصرية للمركب $[Co(en)_3]^{3+}$

يعطي ايزومر صورة المرآة منحنى صورة المرآة، وتسمى المنحنيات التي تبين علاقة الدوران البصري بطول الموجة بمنحنيات التشتيت الدوراني (Rotatory dispersion Curves)، وهي أكثر أهمية وفائدة من المعلومات التي نحصل عليها مجرداً من علاقة الدوران البصري بطول موجة واحدة ولقد تم معرفة البنية الكاملة من $[Co(en)_3]^{3+}$ بواسطة دراسة وجود الأشعة السينية. وباستعمال هذه البنية كأساس أصبح بالإمكان تحديد البنيات الكاملة للمعقدات الأخرى عن طريق مقارنة منحنيات التشتيت الدوراني.

الأنواع الأيزوميرية الأخرى

(Other Types of Isomerism)

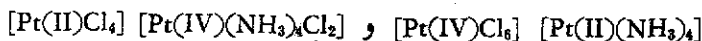
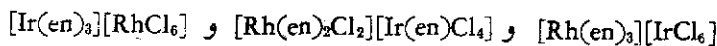
وما عدا الأيزوميرية الهندسية والبصرية، هناك أنواع أخرى من الأيزوميرية مألوفة لدى المركبات التناسقية وغالباً ما نصادفها في هذه المجموعة من المركبات فقط. ولكل نوع سنعطي أمثلة مميزة ومن هذه الأمثلة ستكون طبيعة الأيزوميرية واضحة بدون الحاجة إلى المناقشة التفصيلية.

□ الأيزوميرية التناسقية: (Coordination Isomerism)

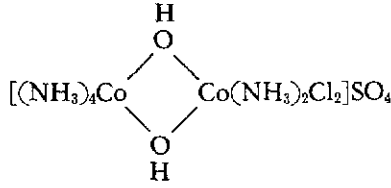
تستطيع المركبات التي تحتوي على الأيونات السالبة والموجبة المعقدة أن تعطي أيزومرات تناسقية وذلك إذا أصبح بالإمكان أن يكون الاتحاد بإحدى الطريقتين:



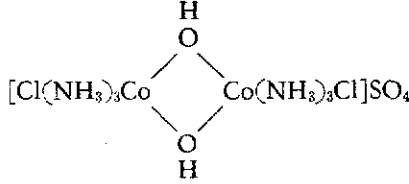
وهذه بعض الأمثلة:



يوجد نوع آخر من الأيزوميرية التناسقية تأخذ فيه الليغاندات مواضع مختلفة في المعقدات الجسرية. وفي بعض الأحيان يطلق على هذا النوع اسم الأيزوميرية التناسقية الموضعية (Coordination position Isomerism) الذي يتضح من مثال الأيزومرين التاليين:

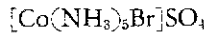


و

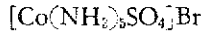


□ ايزومرية التآين: (Ionization Isomerism)

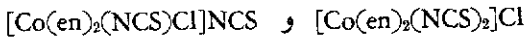
يطلق هذا الاسم على ايزومرات التي تعطي ايونات مختلفة في المحلول. ومن الأمثلة الكلاسيكية لهذا النوع



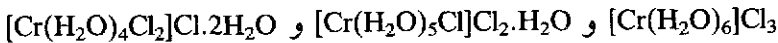
البنفجسي و



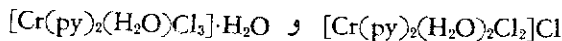
الأحمر التي تعطي ايونات الكبريتات والبروميد على التوالي في المحلول. ونورد بعض الأمثلة الأخرى من بين ايزومرات التآين الكثيرة:



وتتكون ايزومرات مشابهة عند استبدال المجاميع المتناسقة لايزوميرات التآين جزيئات الماء في عملية (Hydration) ويسمى هذا النوع من الايزومر أحياناً باسم ايزومر التميؤ (Hydration Isomerism). ومن الأمثلة المعروفة جيداً هي ايزومرات الكروم الثلاثة. وهم:

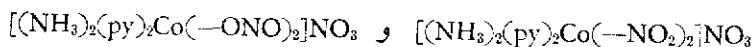
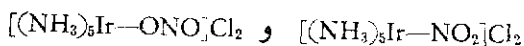
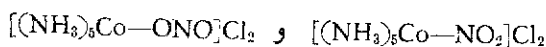


التي يحتوي الأول على ستة والثاني على خمسة والثالث على أربعة جزيئات ماء متناسقة على التوالي. وتختلف بوضوح الخواص الكيميائية والفيزيائية لهذه الايزومرات. هناك أمثلة من نفس النوع وهي:



□ ايزومرية الارتباط: (Linkage Isomerism)

يظهر هذا النوع من ايزومرية عندما يمتلك الليغاند أحادي السن ذرتين مختلفتين لهما القابلية على التناسق. ويكون الترابط بين الفلز والليغاند في أحد الايزومرات من خلال إحدى الذرتين وفي الايزومر الآخر من خلال الذرة الأخرى. وقد أصبح معروفاً منذ فترة طويلة بأن ايون النترت في معقدات الكوبلت (III) يمكن أن يرتبط من خلال ذرة النتروجين ($\text{Co}-\text{NO}_2$) (نايترو) أو من خلال ذرة الاوكسجين ($\text{Co}-\text{ONO}$) (نايتريتو). إن المعقدات نايتريتو غير مستقرة وإنها تتحول إلى الايزومرات نايترو ذات الاستقرارية الأعلى. لقد تبين من الدراسات الأخيرة إمكانية الحصول على ايزومرات الترابط في معقدات $\text{Rh}(\text{III})$ و $\text{Ir}(\text{III})$ و $\text{Pt}(\text{IV})$ والمعقدات التالية هي امثلة على هذا النوع من ايزومرية:



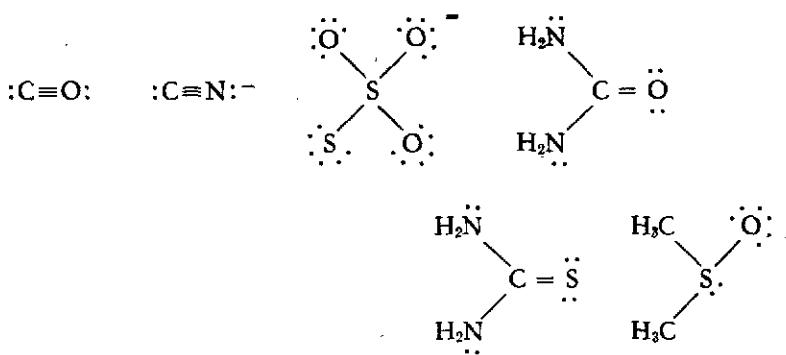
ما عدا NO_2^- فجميع الليغاندات كتبت إلى يسار الفلز وذلك لبيان ارتباط ايون النترت بالفلز.

هناك عدد كبير من الليغاندات تستطيع أن تكون ايزومرات الترابط. أما من الناحية النظرية فالمطلوب أن يكون الليغاند قد احتوى على ذرتين مختلفتين في كل منها زوج أو أكثر من الالترونات غير المشتركة، فأيون الثايوسبانات $:\text{N}::\text{C}::\text{S}:-$ يستطيع

أن يهاجم ذرة الفلز إما من خلال النتروجين $M-NCS$ أو من خلال الكبريت $M-SCN$ وكلا الطريقتين من الترابط ممكنة لكنه عموماً تحدث إحدى أحدث الطريقتين فقط في حالات معينة والطريقة الثانية في حالات أخرى. فمثلاً يلاحظ أن عناصر الدورة الانتقالية الأولى تهاجم من قبل النتروجين بينما تهاجم عناصر الدورتين الثانية والثالثة الانتقالية (وبشكل خاص الفلزات البلاتينية) من قبل الكبريت. وحديثاً جداً أصبح بالإمكان تحضير هذا النوع من ايزومرات الترابط مثل:



وفيما يلي ليغاندات أخرى تستطيع أن تكون ايزومرات الترابط.



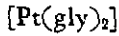
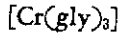
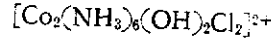
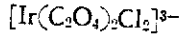
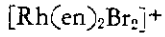
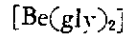
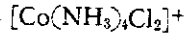
ويكون التآصر في الكاربونيلات الفلزية (Metal Carbonyls) كما هو الحال في المعقدات السيانيدية بين الفلز والكاربون دائماً.

التمارين

1 - ما هو الشكل الهندسي للأيونات التالية:

$[\text{NiF}_6]^{4-}$ (دايا مغناطيسي) و $[\text{AuCl}_4]^-$ و $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ (دايا مغناطيس) و $[\text{CrF}_6]^{4-}$ (يحتوي على أربعة إلكترونات غير مزدوجة) و $[\text{NiF}_6]^{2-}$ (دايا مغناطيس)، و $[\text{FeCl}_4]^-$ (يحتوي على خمسة إلكترونات غير مزدوجة).

2 - ارسم جميع الايزومرات الممكنة لكل مما يلي:



3 - من المعروف أن المعقد $[\text{M}(\text{AB})_2]$ فعال بصرياً. ماذا يشير ذلك بالنسبة إلى

بنية المعقد؟

من المعروف أن معقداً من نوع $[\text{M}(\text{AA})_2\text{X}_2]$ فعال بصرياً. ماذا يشير ذلك

بالنسبة إلى بيئة المعقد؟

- A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 3d. ed., Oxford, Fair Lawn, N.J., 1962.
- J. C. Bailar, Jr., "The numbers and structures of isomers of hexacovalent complexes," *J. Chem. Educ.*, **34**, 334 (1957).

وانظر أيضاً المراجع المعطاة في نهاية الفصل الأول.

المركبات التناسقية – تحضيرها وتفاعلاتها

PREPARATIONS AND REACTIONS
OF COORDINATION COMPOUNDS

يعتبر تحضير المركبات أكثر حقول الكيمياء أهمية على الدوام. حتى أن البحث في مجال الصناعة الكيميائية موجة بشكل أساسي نحو تخليق مواد جديدة مفيدة لأن ذلك بمثابة طريقة جيدة لزيادة المعرفة في مجال الكيمياء. وقد أوضحنا في الفصل الأول كيف أدى تحضير المركبات المعقدة الأولى إلى تطوير النظريات والمفاهيم التي أصبحت في الوقت الحاضر ذات قيمة كبيرة. فتحضير المركب XeF_4 الذي تم حديثاً هو مثال آخر على عمليات التحضير التي حفزت إلى القيام بعدد كبير من البحوث في الكيمياء النظرية والتطبيقية.

نرى من المناسب في هذا الفصل تقسيم المركبات الفلزية التناسقية إلى مجموعتين:

1 – معقدات فرنر (Werner Complexes)؛

2 – الكاربونيلات الفلزية (Metal Carbonyles) والمركبات العضوية الفلزية (Organometallic).

يضع هذا التصنيف جميع المعقدات التي لا تحوي على آصرة فلز-كاربون، وكذلك جميع معقدات السيانيد في المجموعة (1).

إن أوسع مجال يستخدم فيه مركبات فرنر هو التحليل النوعي للأيونات الفلزية. وتشمل المجموعة (2) على المركبات التي تحوي آصرة فلز-كاربون واحدة على الأقل، ويعكس مركبات المجموعة (1) التي تشبه خواصها خواص الأملاح.

تكون أعضاء المجموعة (2) في الواقع، مواداً من جزيئات تساهمية لذلك فهي تذوب عموماً في المذيبات غير المستقطبة. وتتميز بدرجات انجماد وغلجان واطئة نسبياً. تدخل ضمن هذه المجموعة الكاربونيلات الفلزية والمعقدات الأخرى ذات أصرة فلز-كاربون كالمركبات العضوية الفلزية. مثال على ذلك،



توجد طرق متعددة ومختلفة ولكنها ذات علاقة فيما بينها يمكن أن تستخدم لتحضير المعقدات الفلزية. وسنوضح بعضها ونعطي أمثلة مميزة لكل منها. ويعتمد اختيار الطريقة على المركب المراد تحضيره إذ ليس من الضروري أن تكون جميع الطرق صالحة لتحضير هذا المركب أو ذاك. فنقطة البداية هي إيجاد الطريقة المناسبة التي بواسطتها يمكن تحضير المركب المطلوب بناتج جيد. والخطوة المهمة التالية هي إيجاد طريقة مناسبة لعزل الناتج عن خليط التفاعل ومن أجل ذلك يستعمل غالباً عملية التبلور (Crystallization) لفصل مركبات المجموعة (1). كما وتوجد أساليب عديدة وجيدة ومن أكثر هذه الطرق شيوعاً هي ما يلي:

1 - بخر المذيب ثم برد خليط التفاعل الأكثر تركيزاً في حمام ثلج-ملح مع إضافة بلورة صغيرة من المركب المراد بلورته ثم تحك الجدران الداخلية للبيكر التي تحت مستوى سطح السائل لأن هذا يساعد كثيراً على إحداث التبلور على الأرجح.

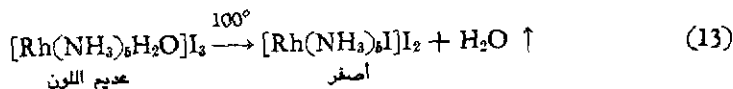
2 - ضف ببطء مذيباً آخر يمتزج بمذيب الخليط المتفاعل ولا يذيب المركب المراد تحضيره. كما أن التبريد وإضافة بلورة صغيرة وحك الجدران يمكن أن تكون ضرورية أيضاً في إحداث ترسيب الناتج من مزيج المذيب الذي لا يذوب فيه.

3 - إذا كان المركب المرغوب فصله كاتيوني فيضاف له أيون مناسب يكون معه ملحاً غير ذائب ويعكس ذلك يجب إضافة كاتيون مناسب إلى خليط التفاعل لترسيب المعقد الانبوني.

تستعمل هذه الأساليب أيضاً في فصل مركبات المجموعة (2) أحياناً. وبالإضافة إلى ذلك يمكن جمعها وتنقيتها بواسطة التقطير والتسامي وطرق التحليل الكروموتوغرافية.

ومن الأمثلة على تفاعلات الحالة الصلبة هو المثال الذي ذكرناه في الصفحة (20) يخص الحبر غير المرئي.

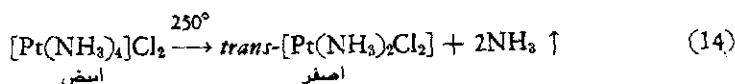
تؤدي زيادة درجة الحرارة في الغالب إلى تحرير جزيئات الماء المتناسقة من المعقدات الفلزية المائية-الامونية ويمكن في بعض الأحيان استخدام هذه الطريقة لتحضير المركبات (13) الهالوجينية الامونية (Halogenammine Complexes)



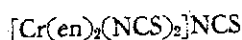
مثلاً أن جزيئات الماء تستطيع أن تفلت من المعقدات المائية كذلك باستطاعة الامونيا والامين الانفلات من امينات الفلزات أحياناً. وتستخدم هذه الطريقة بالذات لتحضير المعقدات الفلزية الحامضوامونية (Acidoammine metal complexes). وهي أيضاً الطريقة العامة التي بواسطتها تحضر المركبات من نوع $[\text{PtA}_2\text{X}_2]$. وسنعود إلى توضيح ذلك في الفقرة (8.4). ومن أكثر الأمثلة شهرة في هذا المجال هو تحضير



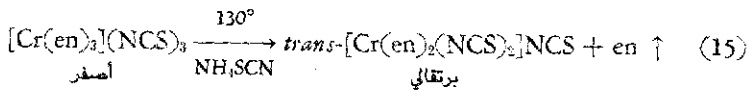
عن طريق تحرير الامونيا بواسطة الحرارة (14):



بينما يجري هذا التفاعل في الأنظمة البيريدينية المشابهة بدرجات حرارة أقل بمقدار 155 درجة مئوية تقريباً. إن أحسن طريقة للحصول على ترانس



تم بتحرير اثيلين ثنائي امين من $[\text{Cr}(\text{en})_3](\text{NCS})_3$ (15):



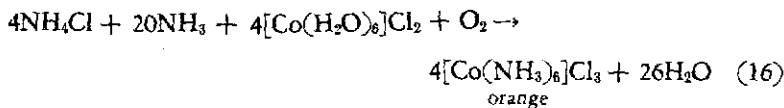
ويعطي هذا التفاعل نتائج أفضل إذا أضيفت إليه كميات قليلة من ثابوسيانات الامونيا لكنه ليس من الضروري أن تؤدي مثل هذه التفاعلات الحرارية إلى تكوين ترانس ايزومر فمثلاً لو سخنا $[\text{Cr(en)}_3]\text{Cl}_3$ بدرجة 210°م لحصلنا على سيز $[\text{Cr(en)}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$. هذا، وما زال غير واضح لماذا تعطي بعض أملاح الكروم ايزومرات هندسية معينة ولا تتفكك عند التسخين.

5.4

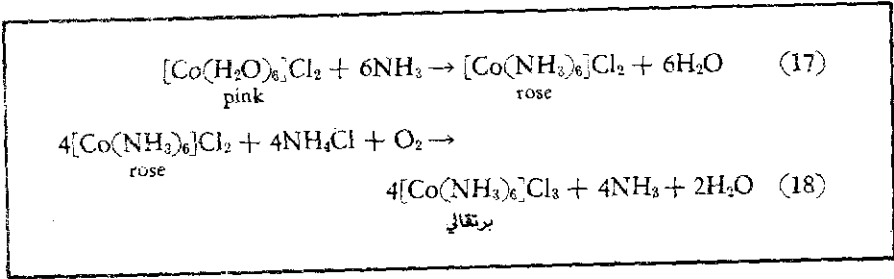
تفاعلات الأكسدة والاختزال

(Oxidation — Reduction Reactions)

إن تفاعلات الأكسدة والاختزال كثيراً ما تصاحب عمليات تحضير المعقدات الفلزية. ولقد تم تحضير مئات من معقدات الكوبلت (III) وكان ذلك دائماً تقريباً باستخدام بعض أملاح الكوبلت (II)، وذلك لأن الحالة التأكسدية للكوبلت في أملاحه البسيطة هي (II) في حين تصبح حالة الأكسدة (3) الحالة المستقرة عندما يتناسق الكوبلت مع أنواع معينة من الليغاندات فقط (الفقرة 2.5). والسبب الآخر في استخدام أملاح الكوبلت (II) يأتي لأن تفاعلات الاستبدال في معقدات Co(II) تجري سريعاً جداً بينما تكون هذه التفاعلات في معقدات Co(III) بطيئة جداً (الفقرة 4.6). لذلك فإن الحصول على معقدات Co(III) يتم عن طريق التفاعل السريع بين الكوبلت (II) والليغاند وتكوين معقدات الكوبلت (II) التي تتأكسد فيما بعد متحولة إلى ما يقابلها من معقدات الكوبلت (III). لذا يفترض أن التفاعل (16) يجري عن طريق تكوين المعقد $[\text{Co(NH}_3)_6]\text{Cl}_2$



أولاً (17) ثم تتبع ذلك عملية الأكسدة (18).



بالرغم من أن اوكسجين الهواء الجوي يستخدم أحياناً كثيرة للحصول على معقدات الكوبلت (III) إلا أنه من الممكن استعمال عوامل مؤكسدة أخرى لهذا الغرض. إن العديد من هذه العوامل المؤكسدة تستطيع أن تؤكسد Co(II) إلى Co(III) بوجود الليغانندات المناسبة. ولكن القليل يكون ملائماً للاستعمال لأن بعض العوامل المؤكسدة مثل برمنغنات البوتاسيوم وثاني كرومات البوتاسيوم تدخل إلى خليط التفاعل أيونات من غير السهل فصلها عن المركب المطلوب من التفاعل. بينما لا تدخل العوامل المؤكسدة الأخرى مثل الاوكسجين وبيروكسيد الهيدروجين أيونات فلزية غريبة إلى خليط التفاعل.

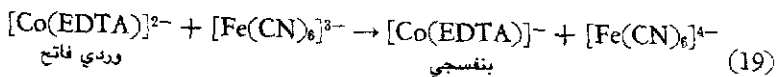
ومن العوامل المؤكسدة المناسبة الأخرى هي التي يتكون نتيجة لاختزالها مركبات لا تذوب في الماء فيمكن عزها بالترشيح. ومن أمثلتها PbO_2 و SeO_2 . فالأول يختزل إلى Pb^{2+} الذي يمكن أن يفصل على شكل PbCl_2 ويتحول الثاني في عملية الاختزال إلى Se. وهو لا يذوب في الماء. هذا ومن المهم أن نلاحظ أن نتيجة التفاعل تعتمد أحياناً على العامل المؤكسد المستعمل. مثلاً عند أكسدة: $[\text{Co}(\text{EDTA})]^{2-}$

بواسطة $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

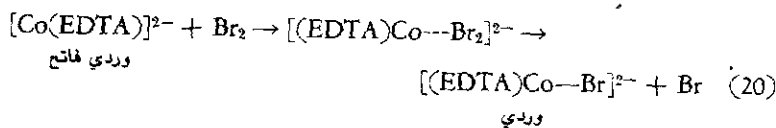
يتكون $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$

أما إذا استخدمنا Br_2 كعامل مؤكسد فإن المركب $[\text{Co}(\text{EDTA})\text{Br}]^{2-}$

هو الذي سيتتج من التفاعل. وسبب هذه النتائج المختلفة يعود إلى أن التفاعل الأول يجري بانتقال الالكترتون من العامل المختزل إلى العامل المؤكسد (19) بينما يعزى التفاعل الثاني إلى الاتحاد.



المباشر بين البروم والكوبلت وانفصال ذرة بروم (20). إن المناقشة التفصيلية لتفاعلات الأكسدة في المعقدات الفلزية مبينة في الفقرة (8.6).



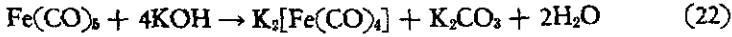
يمكن تحضير المعقدات الفلزية باستخدام الاختزال إلى المعقدات التي يتحول فيها ايون الفلز إلى حالة أكسدة أوطأ. ولكن هذه الطريقة أقل انتشاراً من طريقة أكسدة الايون الفلز المركزي. إن أحد أسباب عدم انتشار طريقة الاختزال هي أن المركبات الناتجة من هذه العملية غالباً ما تكون حساسة جداً للأكسدة بحيث يجب وضعها في محيط خامل خالٍ من الرطوبة والاكسجين. ولكن عند التقييد بالحذر الاستثنائي يصبح من الممكن تحضير العديد من المعقدات المهمة التي يكون فيها ايون الفلز المركزي بحالة أكسدة واطئة وبشكل غير اعتيادي.

ولهذا الغرض يمكن إجراء عملية الاختزال في سائل الامونيا ويعطي التفاعل (21) مثلاً لذلك. إن حالة التأكسد للنيكل في المركب الناتج من التفاعل تساوي صفراً. إلا أن هذا المركب يؤكسد في الهواء بسرعة ويجرر الهيدروجين عند تفاعله مع الماء.



هذا وفي حالات قليلة يمكن اختزال ايون الفلز المركزي إلى حالة الأكسدة

السالبة. للحديد حالة اكسدة تساوي (2-) في المركب $K_2[Fe(CO)_4]$ الذي يحضر من التفاعل (22). يكون هذا المركب مستقراً في المحلول المائي القاعدي لكنه حساس جداً للأكسدة بواسطة الهواء.



والمعقد الآخر الذي تكون فيه الحالة التأكسدية لايون الفلز المركزي سالبة هو المعقد $[V(bipy)_3]^-$ الذي يحضر باختزال $[V(bipy)_3]^{3+}$. ومما يثير الانتباه هو أنه في جميع الحالات التي تكون فيها حالة التأكسد واطئة بشكل غير اعتيادي نرى أن العدد الذري الفعلي (الفقرة 2.2) لايون الفلز يساوي العدد الذري للغاز النادر التالي.

6.4

التحفيز

(Catalysis)

في الأنظمة التي تكون فيها التفاعلات بطيئة يصبح من الضروري أن نستخدم درجات حرارية عالية وزمناً طويلاً لتحضير المركبات المعقدة المطلوبة. ويمكن أيضاً استخدام المحفز (Catalyst) لزيادة سرعة التفاعل الكيميائي. وتوجد بعض الأمثلة على الاستعمال الناجح للتحفيز في تحضير المعقدات الفلزية.

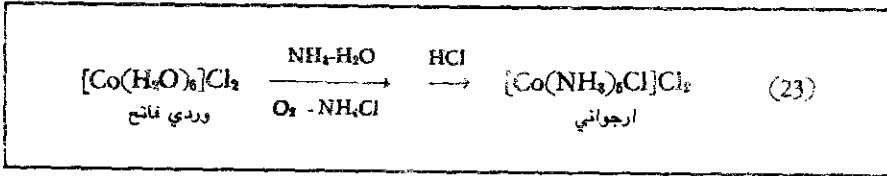
لتذكر أن هناك نوعين من المحفزات:

1 - المحفزات غير المتجانسة (Heterogeneous Catalysts)، وهي التي تختلف فيها حالة (Phase) المحفز عن حالة المواد المتفاعلة.

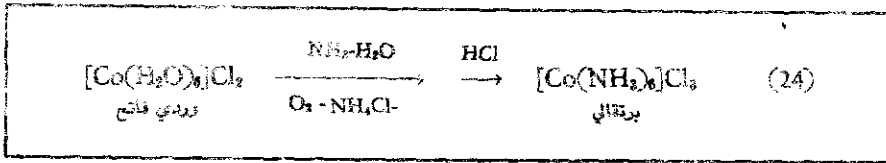
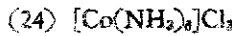
2 - المحفزات المتجانسة (Homogeneous Catalysts)، وهي التي تتشابه حالة المحفز مع حالة المواد المتفاعلة.

سنعطي أمثلة على استعمال التحفيز غير المتجانس والمتجانس في تحضير المعقدات الفلزية.

إن من أشهر الأمثلة على استخدام المحفزات غير المتجانسة في مثل هذه الأنظمة هو تحضير $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. فلقد أصبح شائعاً الآن أن التحفيز في تفاعلات معقدات الكوبلت (II) تتم بواسطة بعض السطوح الصلبة كالفحم الخشبي. فمثلاً يمكن غليان المحلول المائي للمركب $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ لساعات دون أن يتغير لونه الأصفر البرتقالي مما يشير إلى عدم حدوث أي تفاعل يذكر. وإذا أجرينا هذه العملية بإضافة الفحم الخشبي فسيظهر اللون الأحمر الذي يدل على وجود $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{3+}$. هذا ويؤدي استمرار التسخين إلى التحطيم الكامل للمعقد وترسيب هيدروكسيد الكوبلت (II). إن التفكك السريع للمركب $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ في الماء الحاوي على الفحم الخشبي يجعلنا نفكر أن هذا المركب يتكون بسرعة إذا ما أضفنا الفحم الخشبي وزيادة من الأمونيا إلى خليط التفاعل. وهذه هي الحقيقة، إذ أن أكسدة الهواء الجوي للخليط المتفاعل الحاوي على المحلول المائي للكوبلت (II) وزيادة من الأمونيا وكلوريد الأمونيوم المتبوعة بتحميمض هذا الخليط بزيادة من حامض الهيدروكلوريك تعطي وبدرجة كبيرة المعقد: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (23)

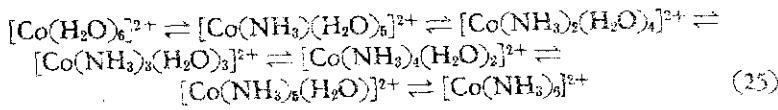


بينما تمت نفس الظروف لكن بوجود الفحم الخشبي يكون المعقد:



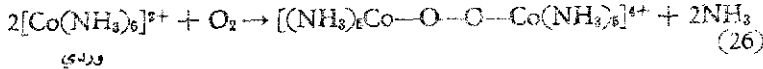
هو الناتج الوحيد تقريباً (25). مع العلم أن أملاح الكوبلت (II) الموجودة في حالة اتزان مع الأمونيا تعطي بشكل أساسي المعقد سداسي امين الكوبلت (II).

بما أن العامل المحفز لا يستطيع تغيير حالة التوازن (كوبلت II - أمونيا) فلماذا

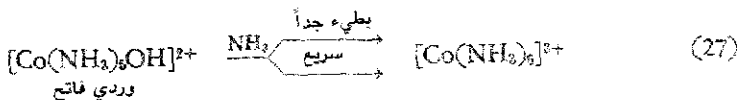


إذا لا يكون سداسي الامين (Hexaamine) هو ناتج الأكسدة (23) عند غياب الفحم المنشط.

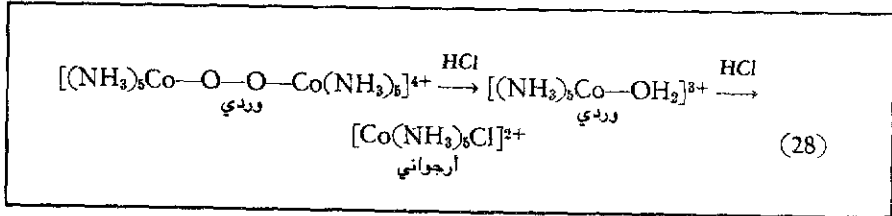
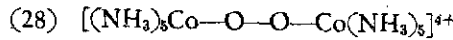
يمكن تفسير هذه الظاهرة على أساس تصوراتنا الحالية عن ميكانيكية (Mechanism) التفاعل في هذه الأنظمة، إذ يبدو أن عملية أكسدة المعقد الفلزّي تتم عن طريق تكون مركب وسطي جسري نشط وبالتالي يتم انتقال الالكترونات من خلال المجموعة الجسرية (الفقرة 8.6). فأكسدة $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ بواسطة الهواء تسير من خلال تكوين مثل هذا المركب الوسطي (Intermediate) حيث تتحد جزيئة الاوكسجين بأيونين نشيطين من $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ويتكون بذلك مركب الكوبلت (III) الجسري البيروكسيدي (26).



وبالفعل توجد معقدات جسرية من هذا النوع وبعد هذا من الضروري أن يتفاعل هذا المركب الجسري مع الامونيا بحيث يتكون $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ الذي يمكن أن يتكون أيضاً من تفاعل الامونيا مع $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{2+}$ الناتج من انقسام الاصرة (o-o) في المعقد الجسري (26). وفي كئنا الحالتين يجب أن يكون التفاعل مع الامونيا بطيئاً ولكن وجود الفحم المنشط سيزيد كثيراً من سرعته (27). ويكون التفاعل بغياب

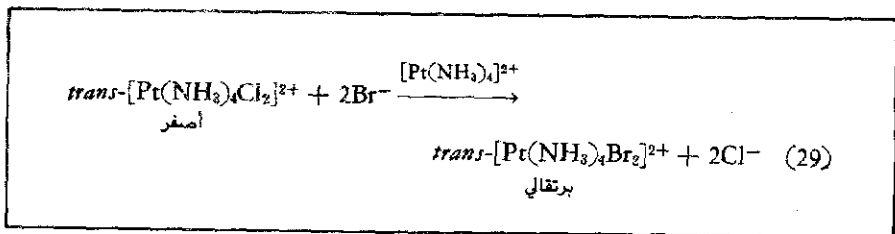


العامل المحفز بطيئاً جداً بحيث أنه لا يحصل عملياً. وفي هذه الحالة يكون المركب الناتج هو: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ الذي يعزى تكوينه إلى تفاعل HCl مع:



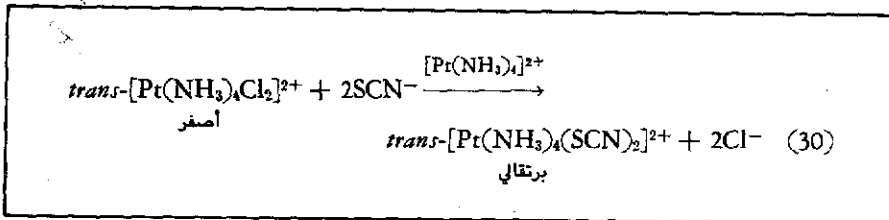
أما ما يخص المحفزات المتجانسة فقد لوحظ ودرس تأثيرها في الآونة الأخيرة على العديد من تفاعلات معقدات البلاتين (IV). وهذه المعقدات عموماً تتفاعل ببطء إلى حد بعيد لكن وجود مادة المحفز، من البلاتين (II) تجعل هذا التفاعل يجري بسهولة ودون الحاجة إلى ظروف صعبة. إن تحفيز البلاتين (II) أصبحت تستعمل بنجاح لتحضير المركبات الجديدة للبلاتين (IV) بالإضافة إلى استعمالها لتحضير المركبات التي كانت تحضر بطرق أخرى.

وعلى هذا الأساس تحضر المعقدات ترانس $[\text{PtA}_4\text{X}_2]^{2+}$ عموماً عن طريق أكسدة المركب $[\text{PtA}_4]^{2+}$ بمساعدة X_2 وقد تم الآن إيجاد طريقة أخرى ملائمة للغرض المذكور، حيث يتفاعل $[\text{PtA}_4\text{X}_2]^{2+}$ مع زيادة من X^- وذلك بوجود كميات كافية لمحفز من $[\text{PtA}_4]^{2+}$. ومثال لذلك هو التفاعل بين $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$ و Br^- بوجود $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (29).



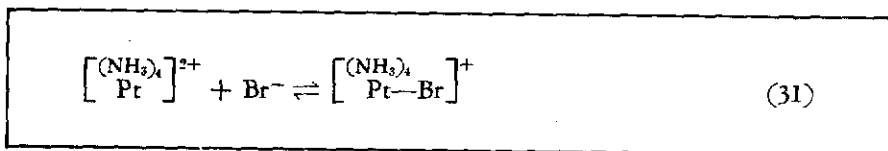
ولا تمتلك الطريقة المذكورة لتحضير $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]^{2+}$ أي أفضلية على الطريقة المعتمدة على أكسدة $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ بواسطة Br_2 . هذا، ولم يكن من الممكن تحضير

المعقد ثايوسياناتو (Thiocynato) المشابه $trans-[Pt(NH_3)_4(SCN)_2]^{2+}$ إلا باستعمال تحفيز البلاتين (II) (المعادلة 30).

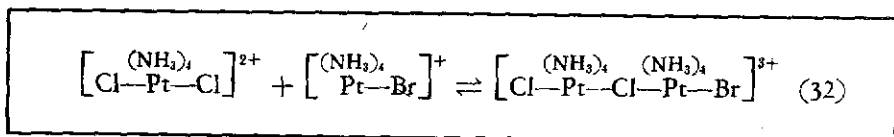


ويعتقد أن ميكانيكية تحفيز البلاتين (II) في هذه الأنظمة تشمل على تكوين المعقد الجسري النشط وعلى تفاعل الأكسدة والاختزال الذي يجري بمشاركة اثنين من الالكترونات.

وهذه العملية ممثلة بمخطط التفاعلات (31-34). في التفاعل (31) يتخذ المحفز $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ بصورة ضعيفة مع Br^- الذي يجب أن يكون بزيادة كبيرة. ولاستيعاب



هذه الظاهرة يمكن العودة للتوضيح المبين في الفقرة (1.3) الذي يخص تناسق المجموعتين الخامسة والسادسة الموجودتين فوق وتحت المستوى المربع في المعقد المستوي رباعي التناسق. يمثل التفاعل (32) تكوين العقد الجسري بين البلاتين (II) والبلاطين (IV).

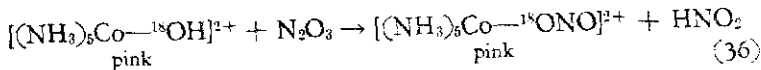


إن نقل الكترونين من البلاطين (II) إلى البلاطين (IV) خلال ذرة الكلور الجسرية يؤدي إلى أن يصبح البلاطين (II) بلاطين (IV). ولما كان المركب الجديد قد أصبح

الناتج ولهذا فالأوكسجين يجب أن يكون قد أتى من المواد المتفاعلة. وهناك برهان آخر لكنه بسيط وليس قاطعاً لبقاء الأصرة Co—O وهو أن التفاعل يكتمل فوراً بعد تحميص المركب الكاربوناتو (Carbonato) وحيث أن التفاعلات التي تشمل انفصام الأصرة Co—O تجري ببطء في مختلف المركبات فسرعة التفاعل العالية إذن تفرض علينا ميكانيكية أخرى.

لقد أصبحت التفاعلات المشابهة للتفاعل (35) سائدة إلى حد ما. فقد أمكن بواسطتها تحضير المعقدات المائية من معقدات الكاربوناتو المناسبة. وبنفس الطريقة تتفاعل المعقدات الأخرى مثل $[(NH_3)_5Co—OSO_2]^+$ و $[(NH_3)_5Co—O—NO]^{2+}$ فتعطي $[(NH_3)_5Co—OH_2]^{3+}$ مع تحرير SO_2 و NO على التوالي.

ويمكن أيضاً أن تجري التفاعلات العكسية أي التفاعل (36). وقد درس التفاعل (36) بالتفصيل وظهر أنه يجري بدون انفصام الأصرة Co—O. إن أحسن إثبات على بقاء هذه الأصرة تحصل عليه الحقائق الناتجة من التجارب العملية التي أجريت على $[Co(NH_3)_5OH]^{2+}$ المؤشر بالأوكسجين (18).



فلقد كان المركب الناتج: $[Co(NH_3)_5^{18}ONO]^{2+}$

يحتوي على 99.4% من ^{18}O الذي كان موجوداً في المواد الأولية ومن الطبيعي أن نفترض نفس السلوك لتفاعلات المعقدات الهيدروكسيدية مع أكاسيد حامضية أخرى مثل CO_2 و SO_2 . وبالفعل يمكن أن يحضر المركب:

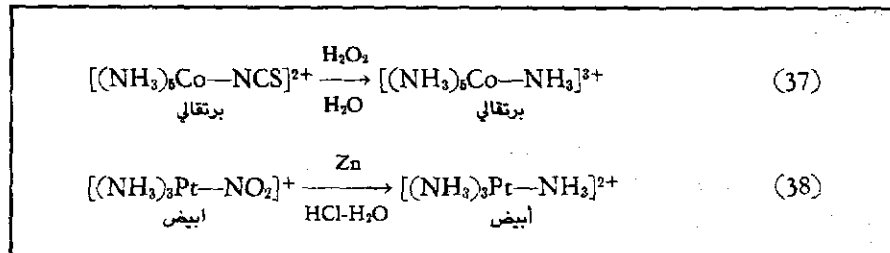


من تفاعل:

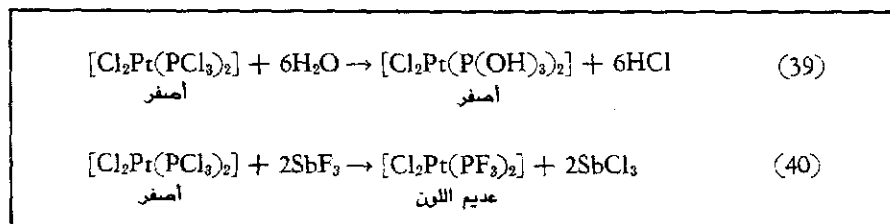


وهناك تفاعلات كثيرة أخرى تجري بدون انفصام الأصرة فلز—ليغاند. وقد استعملت مثل هذه التفاعلات لتحويل الليغاندات الحاوية على التروجين إلى أمونيا،

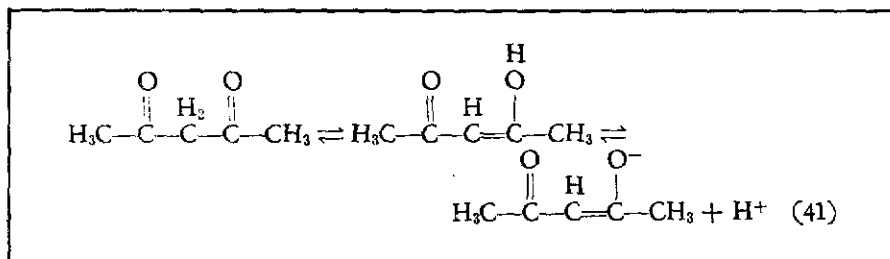
كأكسدة الثايوسيانات المرتبطة من خلال التروجين (37) واختزال التريت المرتبط من خلال التروجين (38).



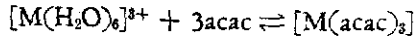
وهذا مع العلم أن الليغاندات المتناسقة تحافظ في أكثر الأحيان على تفاعلاتها المميزة. فمثلاً يمكن أن يحصل التحلل المائي (39) والفلورة ((40) Fluorination) حتى في حالة إذا قام هذا المركب مقام الليغاند.



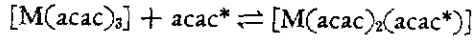
ومن التفاعلات ذات الأهمية في هذا المجال هي تلك التي تشتمل على إضافة أو استبدال الجزئيات العضوية المتناسقة مع الايونات الفلزية. فمثلاً يكون الاستيل استون (acac) (41) مركبات مخلبية مع العديد من الايونات الفلزية.



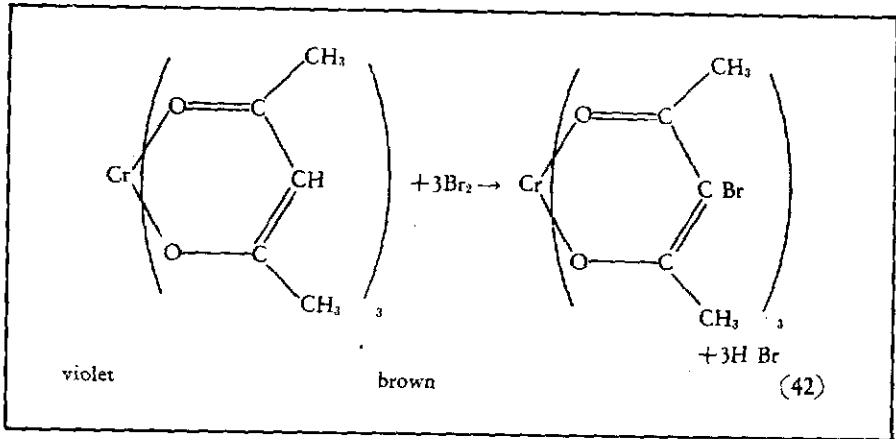
إن المعقدان [Cr(acac)₃] و [Cr(acac)₂] مستقران (التوازن)



يقع بعيداً إلى جهة اليمين. وخاملان حركياً (Kinetically Inert)



يجري ببطيئاً. لكن المعقد $[Cr(acac)_3]$ يتفاعل بسرعة مع البروم في حامض الخليك الجليدي (Glacial acetic acid) ليعطي مركب الكروم المخليبي الذي تكون فيه ذرة الهيدروجين في حلقة الاستيل استون قد استبدلت بذرة بروم (42).



وبنفس الطريقة تم الحصول أيضاً على مركبات اليودو والنايترو وكذلك المشتقات المشابهة لفلزات أخرى.

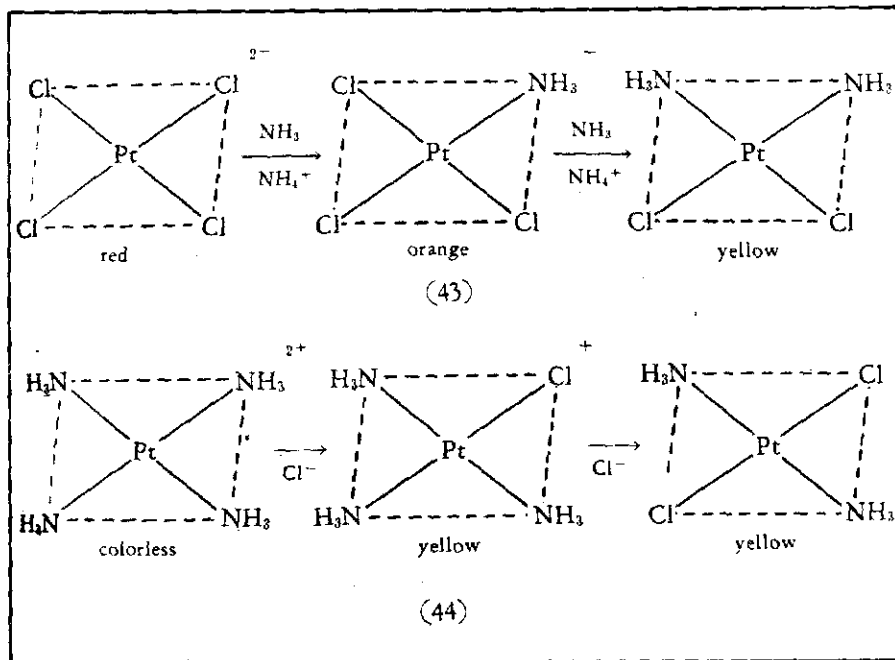
8.4

المفعول الترانسي

(The Trans Effect)

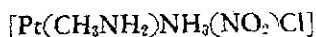
إن البحث المستمر الذي قام به العلماء الروس قد وضع البداية لتحضير معقدات البلايتين (II) المربعة المستوية، فهم أوجدوا أن بعض الليغاندات تجعل من السهل استبدال مجموعات المعقد التي تقابلها في المربع المستوي (الموضع ترانس) ويقال عن هذه الليغاندات التي تسهل حركة المجموعات الموجودة في الموضع ترانس إنها ذات

مفعول ترانسي. والمثال الكلاسيكي لهذه الظاهرة هو تحضير ايزومرات المعقد ثنائي كلورو ثنائي امين بلاتين (II) المعادلات (43) و (44).

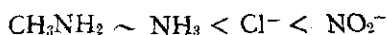


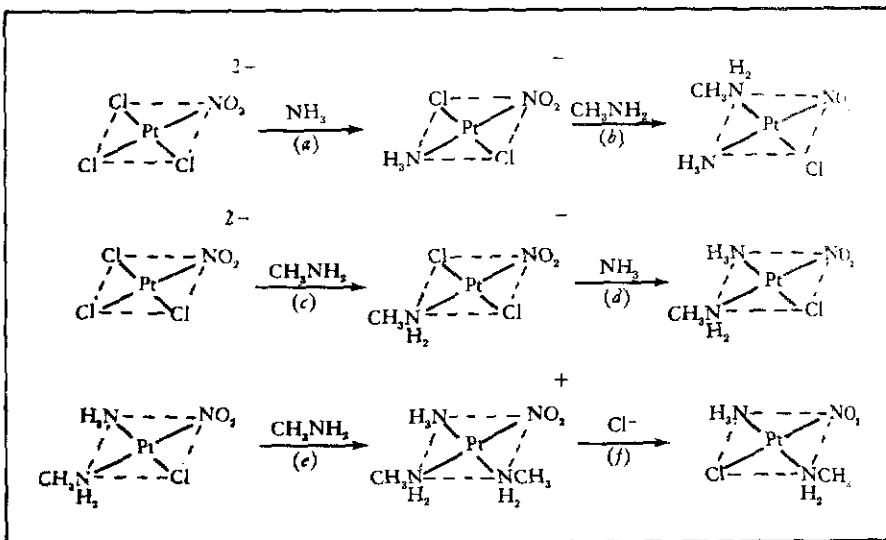
نرى من التفاعلين 43 و 44، أنه إذا توفرت الامكانية فيستكون المجموعة الموجودة في الموضع ترانس بالنسبة لايون الكلوريد ذات الأفضلية عند الاستبدال بالامونيا. وعند ذلك يقال أن Cl^- ذا مفعول ترانسي أكبر من NH_3 .

بعد أن تعرفنا على خاصية المفعول الترانسي للليغاندات أصبح من الممكن استخدام هذه الخاصية لتحضير بعض المركبات. وعلى هذا الأساس تحضر ايزومرات الثلاثة للمعقد:



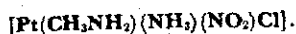
باستعمالات التفاعلات المبينة في الشكل (1.4). ويعتمد نجاح هذه الطريقة على اختلاف قوة المفعول الترانسي لليغاندات وتمثل هذا الاختلاف بالترتيب التالي:





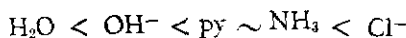
الشكل (1.4)

تحضير ثلاثة ايزومرات للمعقد:



ولكن هذه المعلومات حول المفعول الترانسي لا تعطي لوحدها فكرة كاملة عن سير التفاعل. إذ يجب أن نأخذ بنظر الاعتبار عاملاً آخر ألا وهو استقرارية الأواصر بلاتين-ليغاند المختلفة. وبالفعل تعود نتائج الخطوات a و c و f إلى المفعول الترانسي بينما تفسر الخطوات (b) و (d) و (e) أساس السهولة النسبية لاستبدال الكلور المتناسق مع البلاتين (II).

وهناك دراسات سهلة تبين أن تأثيرات ترانس لليغاندات متنوعة تتناقص حسب التسلسل التالي:



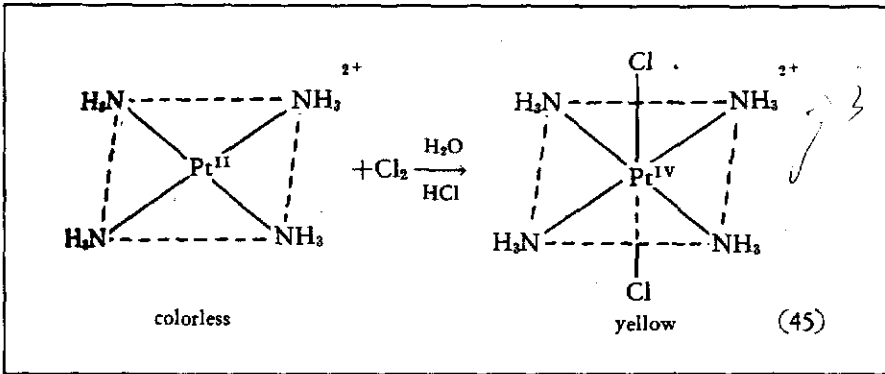
وتستعمل هذه المعلومات في الوقت الحاضر في وضع خطة لتحضير مركبات البلاتين الثنائي أو تخمين سلوكها الحركي. وظهر من الدراسات أن ظاهرة تأثير ترانس ليس لها الأهمية الكبيرة للمعقدات من فلزات أخرى.

تحضير الايزومرات سيز-ترانس

Synthes of cis—trans Isomers)

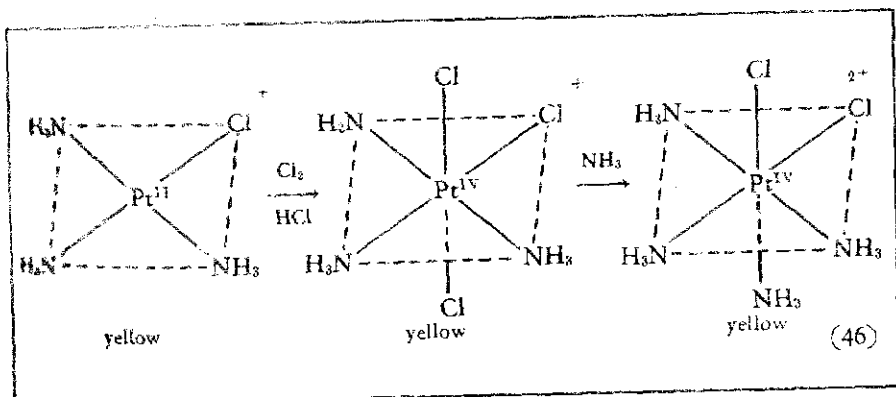
هناك طريقتان لتحضير الايزومرات سيز وترانس؛ تشمل الأولى على تحضير خليط من الايزومرات والفصل اللاحق لها، والثانية هي الطريقة الفراغية النوعية التي تعطي ايزومراً واحداً. تستخدم الطريقة الثانية بنجاح في تحضير معقدات البلاتين (II) بالاعتماد على خاصية المفعول الترانسي (الفقرة 8.4). أما عند تحضير معقدات الكوبلت (II) فيتكون على الأغلب خليط من الايزومرات سيز وترانس التي يجب الفصل بينها. فيما بعد تحضر معقدات البلاتين (IV) بشكل ترانس ايزومر بسهولة بينما أصعب من ذلك بكثير يكون الحصول على الشكل سيز.

من المعلوم أن أكسدة معقدات البلاتين (II) المربعة المستوية عموماً تعطي معقد البلاتين (IV) ثماني السطوح المائل، وبهذه الطريقة نحصل على $trans-[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$ (45). وتعطي العوامل المؤكسدة مثل Br_2 و H_2O_2 ترانس ثاني برومو وترانس ثاني هيدروكسو على التوالي.

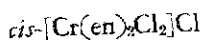


هذا، وتتطلب طريقة تحضير $cis-[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ (46) وقتاً طويلاً.

إن عملية استبدال ليغاند أو أكثر في الايزومر المعين تستخدم أحياناً للحصول على مركبات جديدة تمتلك الأشكال الهندسية المطلوبة. لكن هذه الطريقة لا يمكن الاعتماد عليها نظراً لأن المواد الأولية لا تبقى في كثير من الأحيان محافظة على أشكالها الهندسية أثناء التفاعل.

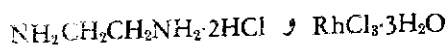


سبق وأن نوقشت طرق تحضير بعض الايزومرات صفحة (88):

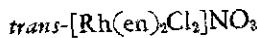


$trans-[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ و cis في صفحة (97) $trans-[Cr(en)_2(NCS)_2]NCS$

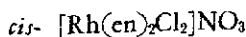
في صفحة (87). وفي جميع هذه الحالات، يكون الناتج النهائي بشكل رئيسي هو الايزومر المين ومع هذا فغالباً ما يتكون خليط من الايزومرات. ويمكن أن تفصل هذه الايزومرات عن طريقة التبلور الجزئي (Fractional crystallization) او كروماتوغرافي التبادل الايوني (Chromatography ion exchange)، أو الطرق الفيزيائية الأخرى. فإذا أضفنا KOH ببطء إلى المحلول المائي الأحمر الغامق الحاوي على:



نحصل على محلول أصفر رائق. وإذا أضفنا بعد ذلك HNO_3 إلى خليط التفاعل البارد فإننا سنحصل على ناج متبلور أصفر ذهبي والذي تبين أنه:

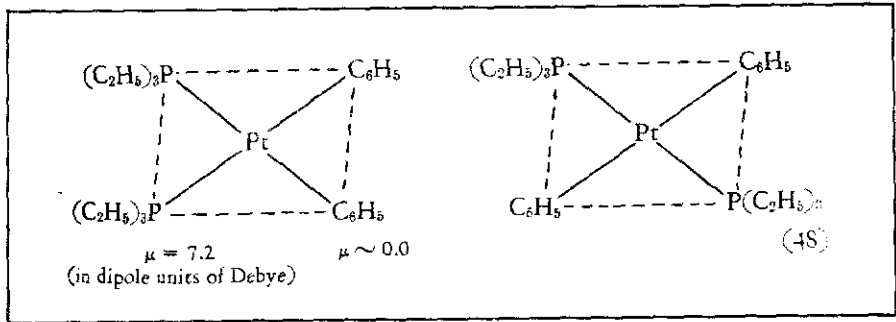


وعند تبخير المحلول يترسب



الأصفر الفاتح الذي له قابلية أعلى للذوبان (47). إن هذا المثال يمثل التفاعل

أن الايزومر ترانس يعطي معقداً فيه ايونين من ايونات الاوكزالات كلاهما يسلك سلوك ليغاند أحادي السن. أما الايزومر سيز فإنه يعطي معقداً يحتوي على ايون واحد من ايونات الاوكزالات الذي يسلك سلوك ليغاند ثنائي السن. هذا، وتستعمل هذه الطريقة بنجاح في معقدات البلاتين (II). ولمعرفة البنية تستعمل في الوقت الحاضر الطرق الفيزيائية الكيميائية كحيود الأشعة السينية (X-ray) والتحليل الطيفي (Spectroscopy). وهناك طريقة بسيطة نسبياً تعتمد على قياس عزم ثنائي القطب (Dipole moment) لأن عزوم ثنائي القطب للايزومرات سيز غالباً ما تختلف بوضوح عن عزوم ثنائي القطب للايزومرات ترانس. ونلاحظ هذه الظاهرة بصورة خاصة في بعض المعقدات المربعة المستوية (48).



10.4

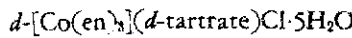
تحضير المركبات ذات الفعالية البصرية (Optically active compounds)

يوجد في النباتات والحيوانات عديد من الجزيئات العضوية الفعالة بصرياً التي يمكن في كثير من الأحيان فصلها والحصول عليها نقية. وعند استعمال الطرق المختبرية في تحضير المركبات ذات الفعالية البصرية نحصل دوماً تقريباً على خليط راسيمي يتألف من كميات متساوية من الايزومرين البصريين، أي أن هذه المواد غير فعالة بصرياً (الفقرة 4.3). لذلك فستكون الخطوة الأساسية في الطريقة المختبرية لتحضير المركب المعقد الفعال بصرياً هي عملية فصله عن ايزومره البصري. فمثلاً يتكون على الفور الخليط الراسيمي للمعقد $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ وذلك بأكسدة الكوبلت (II) بواسطة الهواء الجوي وفي محيط يحتوي على زيادة من ثنائي امين الاثيلين وكمية كافية محفزة من الفحم المنشط.

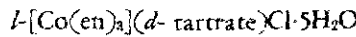
إن خواص الايزومرات البصرية متقاربة؛ لذا يتطلب الفصل فيما بينها استعمال طرق خاصة.

ومن أكثر الطرق شهرة في هذا المجال هي تلك التي تعتمد على الاختلاف في تفاعل كل من الايزومرين البصريين مع مادة ثالثة فعالة بصرياً.

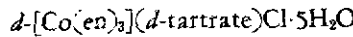
إن الاختلاف البسيط في بنية الايزومرات يؤدي إلى أن أحدها يستطيع أن يهاجم جزيئة ثالثة لامتثالية (Asymmetric molecule) أشد من الآخر. فيلاحظ مثلاً أن الملح:



أقل ذوباناً من المركب:



كما يشير إلى أن $d\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ يستطيع تكوين شبكة بلورية (Crystalline lattice) مع $d\text{-tartarate}$ أكثر استقراراً من تلك التي يعطيها $l\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ ولهذا فعند إضافة محلول محوي على ايون التترات d (d-tartrate) إلى المحلول الراسيمي المركز $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ يترسب



ويبقى $l\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ في المحلول. ويمكن جمعه بإضافة ايون اليود فيعطي $l\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3$ ويكون هذا المركب ملوثاً ببعض الكميات من $d\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ التي لم تترسب بواسطة التترات.

إن الترسب التفضيلي لأحد الايزومرين البصريين بمساعدة مركب آخر فعال بصرياً يعتبر الطريقة الرئيسية لفصل المزدوجات الايزومرية البصرية. ولكن لا يمكن استخدام هذه الطريقة إلا إذا استطاعت الايزومرات المراد فصلها أن تكون بشكل ايونات ذات شحنة، لأن ترسيبها يتطلب تكوين الأملاح.

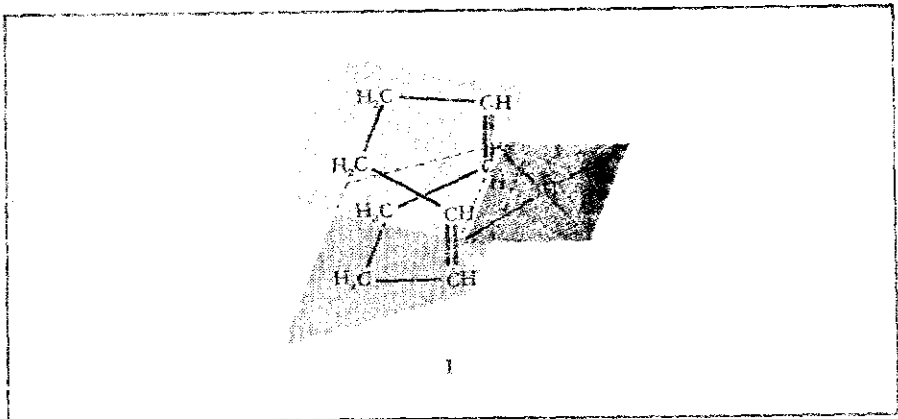
ومن الصعب تفريق المركبات غير الأيونية. لكن هناك طرق متعددة لتفريق المركبات الغنية بأحد الايزومرات البصرية. وفي جميع هذه الطرق توضع مادة مثل

السكر الفعال بصرياً أو الكوارتس الفعال بصرياً في عمود (Column) ولتكن سحاحة مثلاً، ومن ثم يمرر المحلول الذي يحوي على المركب المراد فصله (أو المركب مباشرة إذا كان في الحالة الغازية) من خلال هذا العمود. وفي هذه العملية يشد أحد الأيزومرات إلى المادة الفعالة بصرياً الموجودة في العمود بقوة أكثر من الآخر. عند ذلك يستطيع الأيزومر الذي شدته أقل أن يتحرك بسرعة وبالتالي يكون الأول في خروجه من العمود وعلى هذا الأساس يمكن للمعقد $[Cr(acac)_3]$ المذاب في خليط من البنزول والهبتان (Benzene-heptane) أن يتفرق جزئياً إلى أيزومراته عند إمراره خلال عمود مملوء بسكر اللاكتوز (d-lactose) المتكون طبيعياً.

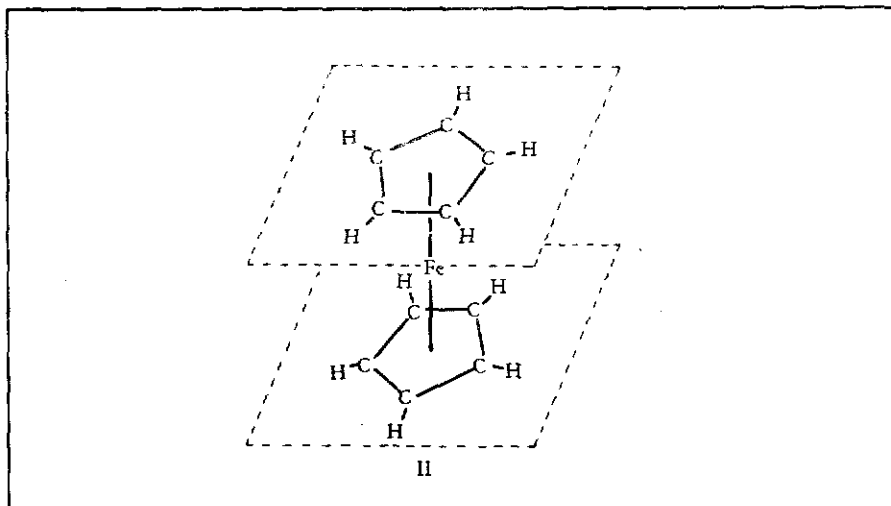
11.4

تحضير الكاربونيلات الفلزية والمركبات العضوية الفلزية

لقد عرفت منذ سنين طويلة المركبات الحاوية على أصرة كاربون-فلز انتقالي. إن صيغة بروسيه الزرقاء $Fe[Fe_2(CN)_6]_3$ التي تحوي على أصرة $Fe-CN$ ربما كانت أول مثال لهذه المركبات التناسقية. وقد استطاع الكيميائي الفرنسي موند (Mond) في حوالي 1890 أن يحضر الكاربونيلان $Ni(CO)_4$ و $Fe(CO)_5$. وبالرغم من هذه البداية المبكرة إلا أن التقدم الكبير الذي حدث في هذا المجال قد بدأ في عام 1950. ولقد تم منذ ذلك الحين تحضير عدد كبير من المركبات التي تحتوي على أواصر فلز انتقالي-كاربون وتشتمل هذه على المركبات الأثليلية (مثلاً $(Co)_5-MnCH_3$) والمركبات الأريلية $[Pt(C_6H_5)_2][P(C_2H_5)_3]_2$ التي فيها أواصر فلز-كاربون من نوع σ وعلى العديد من المركبات الأليفية (I) التي يكون فيها التآصر عن طريق تقاسم

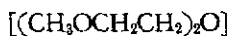


الالكترونات للأولفين (جزئية عضوية تحتوي على آصرة ثنائية) الفلز. وأخيراً على ما يسمى بالمركبات الساندويشية (Sandwich Coumpounds (II) التي يكون فيها الفلز موضوعاً بين مستويين (أو ما يقارب ذلك) لمركبات كاربونية حلقية .

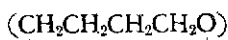


يمكن اعتبار تكوين التآصر في المركبات الأخيرة على أساس اقتسام الكترونات الجزئية العضوية مع اوربتالات الفلز d أو المهجينية وغالباً ما تكون ذرات الفلز التي تحوي على أواصر فلز-كاربون في حالات أكسدة واطئة بصورة غير اعتيادية. فمثلاً يساوي تكافؤ الفلز في الكاربونيلات صفراً. من هذه الحقيقة ومن الطبيعة الجزئية يصبح واضحاً أن تحضير الكاربونيلات يجب أن يتم بتأثير العوامل المختزلة وأكثر الأحيان في المجال غير المائي.

إن معظم هذه التحضيرات مثل الدايفغلايم (diglyme)



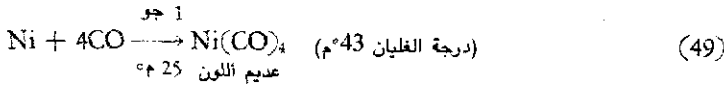
ورباعي هيدروفوران (Tetrahydrofuran)



أو ثنائي اثيل الايثر. (diethylether).

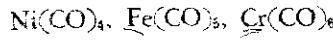
تحضير الكاربونيلات الفلزية:

يعتبر موند هو اول من حضر الكاربونيلات الفلزية وقد كان ذلك عن طريق التفاعل المباشر بين غاز أول اوكسيد الكربون مع الفلزات المأخوذة على شكل مسحوق ناعم. ويمكن بهذه الطريقة تحضير كاربونيلات الحديد والكوبلت والنيكل (49). إن تكوين $Ni(CO)_4$ يحصل على الفور في درجة حرارة الغرفة (49)



وتحت ضغط جوي واحد من CO. بينما تتطلب عملية تحضير $Co_2(CO)_8$ إلى ضغط ودرجة حرارة أعلى. وفي عملية تعدين النيكل والكوبلت تستخدم طريقة موند لفصل هذين الفلزين عن بعضهما بتكوين $Ni(CO)_4$ تحت ضغط ودرجات حرارة معتدلة ومن ثم تفككه إلى الفلز و CO بالتسخين الشديد. وبما أن $Co_2(CO)_8$ يتكون ببطء تحت نفس الظروف وإن قابلية تطايرة واطئة نسبياً فلهذا سيبقى الكوبلت ويتطاير $Ni(CO)_4$.

يوجد العديد من الكاربونيلات الفلزية المعروفة. ولتفسير صيغها التركيبية (Stoichiometry) تستخدم بنجاح قاعدة العدد الذري الفعال لسديك (الفقرة 2.2). وعلى أساس هذه القاعدة نتوقع أن تعطي الفلزات الانتقالية ذات العدد الذري الزوجي كاربونيلات مونومرية بسيطة (Monomeric Carbonyles) مثل:

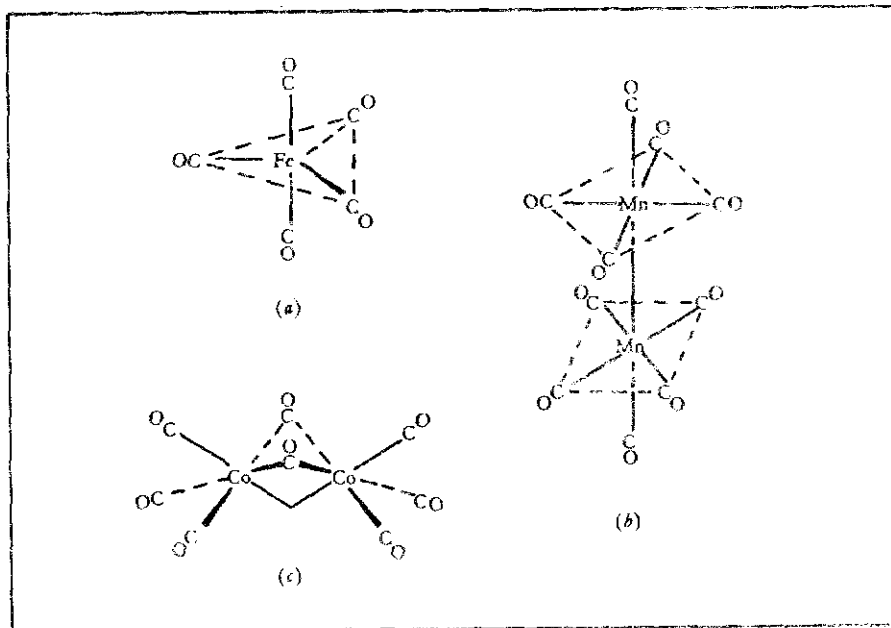


هذا وإن عائلي Fe و Cr الأثقل تكون كاربونيلات مونومرية ذات الصيغة المتوقعة أيضاً. بينما لا تستطيع الفلزات ذات العدد الذري الفردي أن تبلغ العدد الذري الفعلي المتوقع بتكوين مركبات مونومرية. لذا تحتوي كاربونيلات هذه العناصر على أكثر من ذرة من فلز واحد وتشتمل على أواصر فلز-فلز التي تتكون نتيجة لمساهمة كل ذرة فلز بالكرون واحد مثل:



ويعرف أيضاً العديد من الكاربونيلات الفلزية المتعددة النوى (Polynuclear metal Carbonyls)

يعطي الشكل (3.4) بنية بعض الكاربونيلات ولقد تم في عام 1959 تحضير

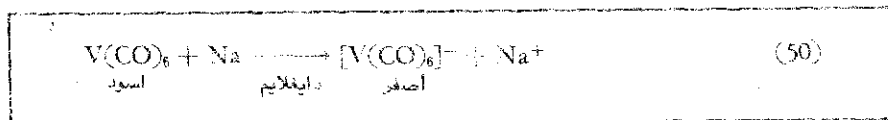


شكل (3.4)

بنية المركبات

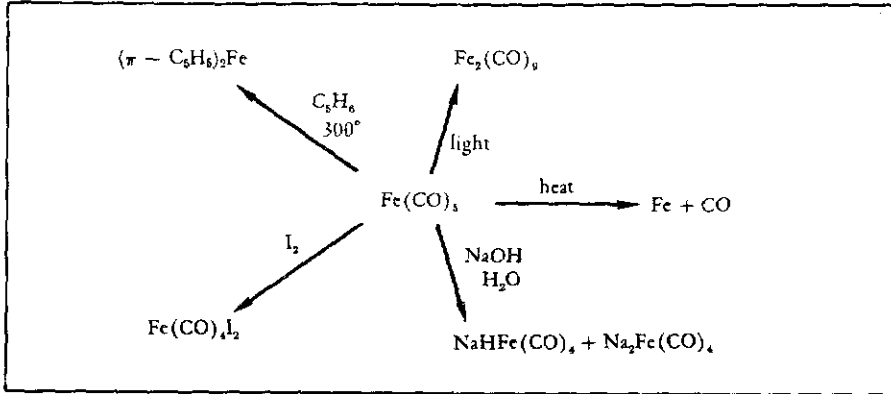


$\text{V}(\text{CO})_6$ وهو مركب أسود اللون بارامغناطيسي صلب يتحالي في درجة 70 م وإنة الكاربونيل الفلزّي المونوميري الوحيد الذي لا تنطبق عليه قاعدة العدد الذري الفعال ويختزل هذا المركب بسهولة إلى $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ الذي تكون فيه ذرة الفلز محاطة بـ 36 إلكترون (50).



تحضر الكاربونيلات الفلزية عادة باختزال أملاح الفلزات تحت ضغوط عالية

يمكن الحصول على العديد من المركبات باستعمال تفاعلات الكاربونيلات الفلزية. ويبين الشكل (4.4) التفاعلات المميزة لهذه المركبات والمتمثلة ببعض تفاعلات $Fe(CO)_5$.



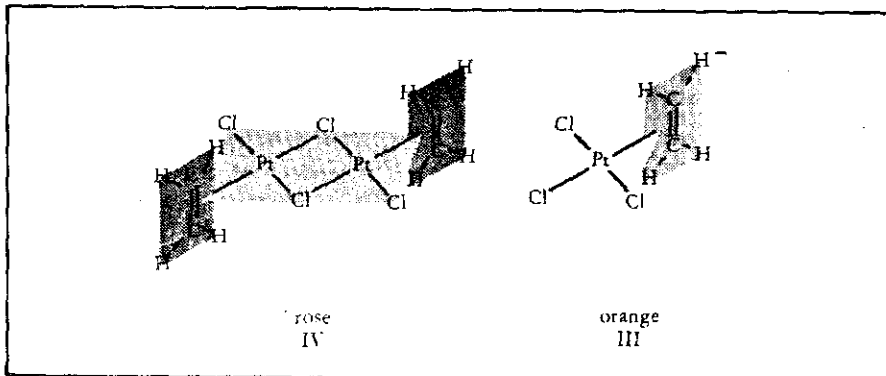
شكل (4.4)

تفاعلات $Fe(CO)_5$ تمثل تفاعلات الكاربونيلات الفلزية

تحضير مركبات الفلزات الانتقالية الاوليفينية:

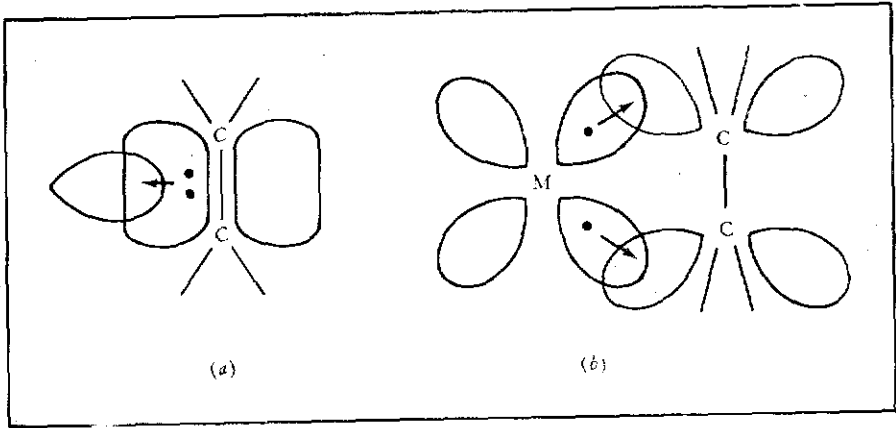
(Preparation of transition metal olefin compounds)

في عام 1827 وجد العالم الدانماركي زايس (Zeise) أن الاثيلين C_2H_4 يتفاعل مع $[PtCl_4]^{2-}$ في محلول HCl المخفف وتكون بذلك مركب يحتوي على كل من البلاتين والاثيلين ولكن لم يتم تحديد بنية هذه المركبات (III ، IV) إلا مؤخراً. فقد



وجد أنها تكون على شكل مربع مستو وتمتد الأصرة بلاتين-اثنين بين اثنين من ذرات الكربون. وتعتبر نظرية الاوربتال الجزيئي في المعقدات الفلزية التي تحتوي على الاثيلين (أو أي أوليفين آخر) بأنها تشمل التداخل بين اوربتال الفلز الفارغ مع الاوربتال الجزيئي π المملوء غير الموضعي في جزيئة الاثيلين.

وتكتسب هذه الأصرة استقرارية إضافية من إمكانية التآصر π الذي قد يحدث بين اوربتالات الفلز المختلفة ذات الاتجاه الملائم مع اوربتالات الاوليفين الجزيئية المضادة للتآصر الفارغة (الشكل 5.4).



الشكل (5.4)

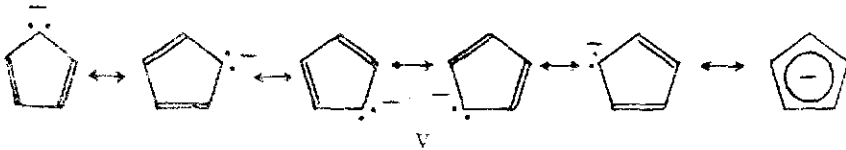
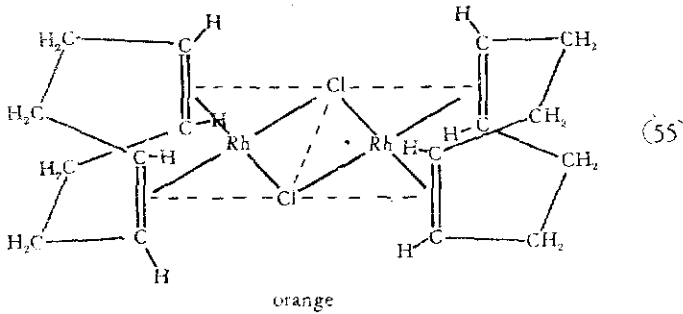
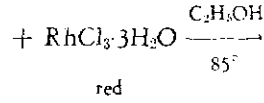
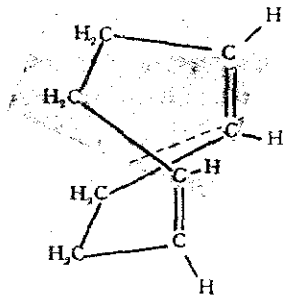
تمثيل التآصر في المعقدات الفلزية الاوليفينية

(أ) الأصرة π الناتجة من تداخل الاوربتال الجزيئي للاوليفين مع اوربتال الفلز.

(ب) الأصرة π الناتجة من تداخل اوربتال الاوليفين الجزيئي المضاد للتآصر π^* مع اوربتال الفلز

ولقد تم في السنوات الأخيرة تحضير العديد من هذه المركبات. ومن أكثرها استقرارية هي تلك التي تحتوي على اثنين من الأواصر المزدوجة (Double bond) موضوعتين بحيث يصبح باستطاعة كل منهما أن ترتبط مع ذرة الفلز نفسها. ومن أمثلة هذا النوع من الجزيئات هي جزيئة سايكلو اوكتادين (55) (Cyclooctadiene).

تحضر المركبات الاوليفينية اعتيادياً بالتفاعل المباشر بين الاوليفين وأملاح أو معقدات الفلز.

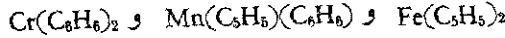


□ تحضير المركبات السندوشية:

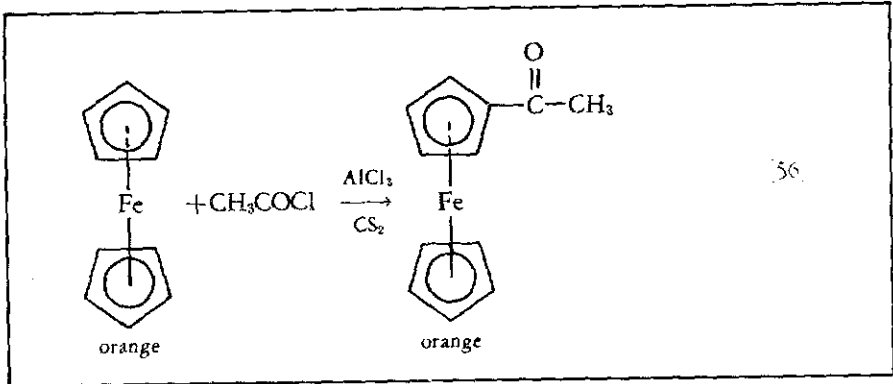
لقد تم ابتداء من عام 1950 تحضير عدد كبير من مركبات الفلزات الانتقالية التي تكون ذرة الفلز فيها بمثابة قطعة لحم موضوعة بين الجزئيات العضوية المسطحة التي تمثل شطائر الخبز 22 في الجزئية السندوشية. ولغرض الحصول على هذه المركبات استعملت وبنجاح مختلف الفلزات والجزئيات العضوية، لكن أكثرها استقراراً هي التي تحتوي على سايكلوبنتادين وأول مركب من هذا النوع تم تحضيره هو الفيروسين-بس (π -سايكلوبنتادي نيل) حديد (II) [bis(π -cyclopentadienyl iron, (II) وهو عبارة عن مركب يتكون من بلورات برتقالية اللون تغلي في درجة 249°م

دون أن تتفكك ولا تتأثر بالمحلول المائي NaOH أو HCl المركزي. ويتميز هذا المركب بأنه دايا مغناطيسي وغير مستقطب. هذا، وعلى أساس الصفات الفيزيائية والكيميائية المذكورة أعطيت له البنية السندوشية (II) وقد اثبتتها الدراسات بواسطة حيود الأشعة السينية.

إن قاعدة العدد الذري الفعال لسديك ذات فائدة كبيرة لتحضير المركبات السندوشية والاولفينية ولهذا الغرض يعامل ايون $(C_5H_5)^-$ كواهباً لسته الكترونات تماماً كما في حالة جزيئة البنزين. أما الاثيلين فإنه يهب الكترونين. ولكي تكون المركبات الناتجة مستقرة يجب أن تهب الليغاندات إلى الفلز عدداً من الالكترونات بحيث يصبح العدد الذري الفعلي له مساوياً للعدد الذري للغاز النادر. ومثلاً على ذلك المركبات:



في جزيئة الفيروسين يتفاعل الايون السالب بنتاديين كجزيئة عضوية اروماتية. ولما كانت جزيئة الفيروسين بدرجة كافية من الاستقرار فإن من الممكن إجراء التفاعلات المميزة للأنظمة الاروماتية على الحلقة من دون أن يتهمش التأصر مع الفلز (56). لقد أخذت الكيمياء العضوية لفيروسين تتطور وقد صاحب ذلك تحضير



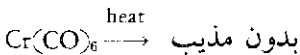
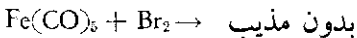
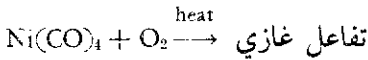
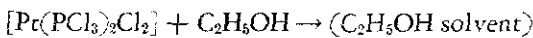
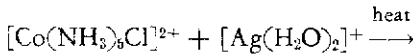
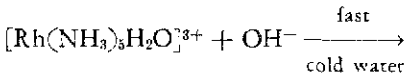
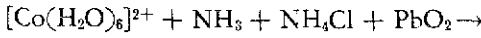
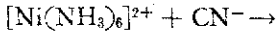
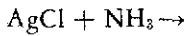
مشتقات جديدة له. تحضر مركبات السايكلوبنتاديين السندوشية في أغلب الأحيان بواسطة التفاعل بين هاليدات الفلزات وسايكلوبنتادي بييد الصوديوم (Sodium Cyclopentadien) (57).

تمارين

1 - أكتب المعادلات المتوازنة المطلوبة مع تبيان الظروف المخبرية التقريبية لتحضير كل من:

$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{3+}$	مبتدئاً من	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$
K_2PtCl_4	مبتدئاً من	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
$\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	مبتدئاً من	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]\text{Cl}_2$	مبتدئاً من	$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	مبتدئاً من	<i>trans</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{SO}_4$
CuCO_3	مبتدئاً من	$[\text{Cu}(\text{gly})_2]$
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	مبتدئاً من	$[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$
RuCl_2	مبتدئاً من	$\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	مبتدئاً من	$\text{Mn}(\text{CO})_6\text{Br}$
K_2PtCl_4	مبتدئاً من	$\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$

2 - أكمل ثم وازن المعادلات التالية. هذا وفي حالة عدم تثبيت ظروف التفاعل فإنه يجري في المحلول المائي وبدرجة حرارة الغرفة.



5

1939 to 1963.
700 Cliffs, N.J.
1954
Cliffs

الذراع

3 - ماهي المركب

العبارات التالية:

أضيفت زيادة من الامر
الهواء فتكون محلول أزرق فاتح
في النهاية وردياً.

(ج) إضافة مسحوق الفحم

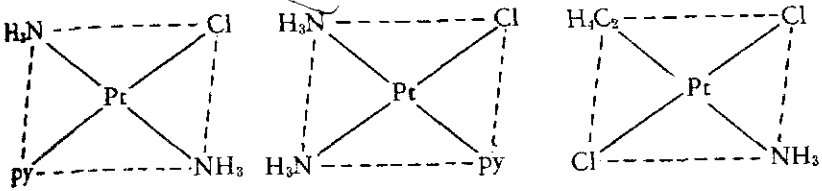
(د) إضافة زيادة من HCl

صفراً - برتقالية.

- 4

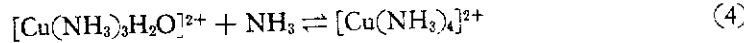
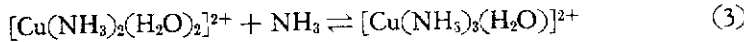
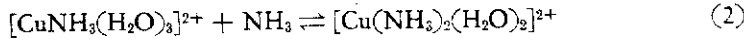
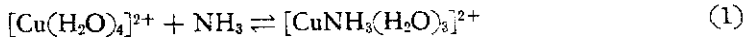
كيف

(أ) بالاستعانة بظاهرة مفعول التواء
يمكن تحضير المعقدات التالية مبتدئاً

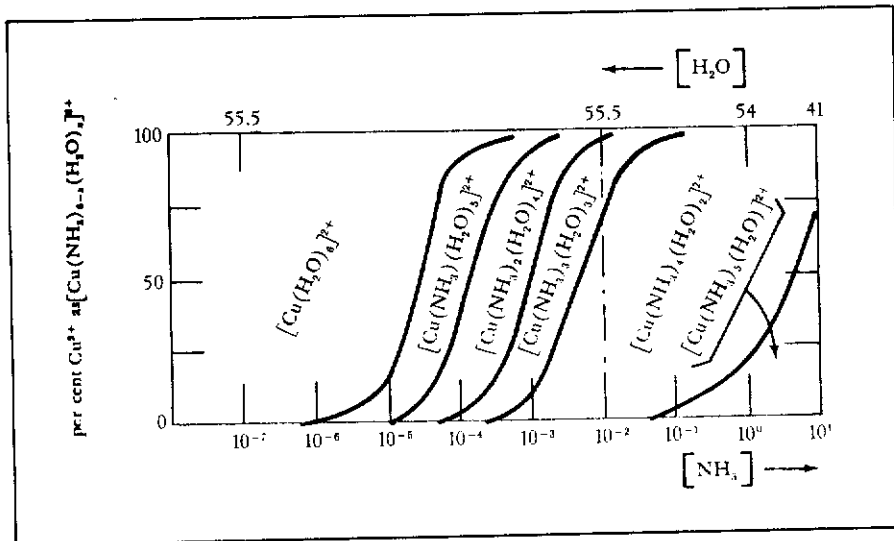


(ب) بيّن طرق تحضير جميع الايزومرات الممكنة للمركب



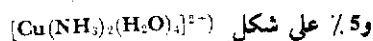
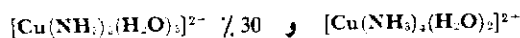


ويبين الشكل (1.5) العلاقة بين النسب المئوية لكل نوع من أنواع امونيات النحاس الثنائي في المحلول مقابل تركيز الامونيا الحرة غير المتحددة ويشير هذا الرسم البياني إلى أن المعقد $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ مهم جداً وذلك لأنه هو المسيطر في المحاليل التي تحوي (0,0 إلى 5 مول امونيا حرة). ولكن المعقدات الامونية الأخرى خارج هذا المجال تكون على أي حال أكثر غزارة.



شكل (1.5)

رسم بياني يبين العلاقة بين النسب المئوية لايون النحاسيك الموجود على أشكال معقدات امونية مختلفة في محاليل تحوي على كميات مختلفة من الامونيا الحرة. (مثال على ذلك: عندما يكون تركيز الامونيا NH_3 الحرة 1×10^{-3} مول، يكون النحاس (II) موجوداً منه 65% على شكل المعقد:



واستناداً إلى الأسس الاحصائية والثابتة فمن المتوقع أن النسبة العددية بين جزيئات الماء والامونيا المحيطة بأيون النحاس Cu^{2+} تساوي النسبة العددية بين الجزيئات المذكورة في المحلول، وهذا يعني إذا كان المحلول يحوي على نسب متساوية من جزيئات الامونيا والماء فإن معقد النحاسيك المسيطر هو $[Cu(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$. لكننا لم نلاحظ هذا النوع من التوزيع الاحصائي لليغاندات.

فالأيونات الفلزية تظهر ميلاً واضحاً إلى ليغاندات معينة فمثلاً يتناسق ايون النحاسيك مفضلاً جزيئات الامونيا على جزيئات الماء ومع ذلك فإن الفرضيات الاحصائية لها أهميتها أيضاً. ففي حالة ازدياد تركيز الامونيا تتكون معقدات من Cu^{++} تحوي على عدد أكبر من جزيئات الامونيا المتناسقة. وأصبح مفهوماً في بعض الحالات سبب تفضيل النحاس لأنواع معينة من الليغاندات لذلك نجد أن ايونات الفلز الموجبة تفضل الليغاندات السالبة عن الليغاندات المتعادلة أو المشحونة بشحنة موجبة. وبصورة عامة، فإن العوامل التي تحدد أي ليغاند سيتناسق تناسقاً أحسن مع ايون فلز معين هي عوامل كثيرة ومعقدة وغير مفهومة تماماً. وسيتم شرح بعض هذه العوامل في القسم الأخير في هذا الفصل.

إن خواص ايون الفلز في المحلول يتوقف على طبيعة الليغاندات المحيطة بالفلز وإن عدد ونوع هذه الليغاندات لا يمكن التنبؤ بها على أسس إحصائية. وبناء على ذلك، فقد تمت دراسات متعددة لتثبيت التركيب الكيماوي لكرات التناسق (Coordination Sphere) لايونات الفلز في المحلول الذي يحتوي أعداداً متنوعة من الليغاندات المتيسرة في المحلول.

إن المعلومات التي تجمعت لثل هذه الدراسات يمكن أن يعبر عنها بثوابت الاستقرارية (Stability Constants) وهذه الثوابت تشابه إلى حد بعيد المصطلح المعروف الذي يستعمل للتعبير عن تأيين الحوامض والقواعد كما في المعادلات (5-6).



$$K \text{ (التأين)} = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} \quad (6)$$

وفي الواقع فإن المعقد (Complex) يعرف بشكل عام على أنه ذلك النوع من المركبات الذي يتكون من اتحاد نوعين أو أكثر من مركبات أكثر بساطة والذي يتمتع كل منها بكيان مستقل.

وضمن هذا المفهوم يكون الحامض هو معقد «فلز» H^+ ومجموعة أخرى هي ايون سالب على الأغلب. إن ثابت التآين هو حالة خاصة من أنواع ثابت الاستقرار (في الواقع هو ثابت عدم الاستقرار). هذا، وإن صيغ وتطبيقات ثوابت الاستقرار مبينة في الفقرة (1.5) وفي دراسات سلوك محاليل المركبات المعقدة يفترض عادة أن المذيب المستعمل هو الماء. ولكن استعمال المذيبات اللامائية التي تذوب منها مجموعة معينة من المركبات التناسقية أخذ يتوسع في الآونة الأخيرة في هذه المذيبات ومحاط ايون الفلز بجزيئات المذيب، ولذلك فإن تفاعلات التعقيد (Complexation Reactions) تتضمن استبدال جزيئات المذيب بجزيئات الليغاند.

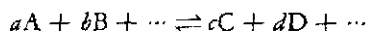
يمكن أن تعامل حالات التوازن للمحاليل اللامائية بطريقة مشابهة لحالات التوازن في المحاليل المائية. ولكن نظراً لأن قابلية ذوبان معظم الأملاح الأيونية في المذيبات اللامائية محدود جداً وهذا يؤدي إلى انخفاض كبير في درجة تفكك هذه الأملاح يفضل استعمال المحاليل المائية في دراسة معظم حالات التوازن الكيماوي.

في الدراسات القادمة ستؤخذ بنظر الاعتبار بشكل خاص حالات التوازن للمحاليل المائية وستستخدم نفس الطريقة مع بعض التحويلات الخاصة للمحاليل الأخرى.

1.5

ثوابت الاستقرارية: (Stability Constants)

لقد وجد أن حاصل ضرب فعاليات (activities) المواد الناتجة لخليط تفاعل موجود في حالة التوازن وفي درجة حرارة معينة مقسمة على حاصل ضرب فعاليات المواد المتفاعلة يساوي كمية ثابتة. وفي المعادلة (7) تسمى K ثابت التوازن لهذا التفاعل.



$$K = \frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^a a_B^b \dots} = \text{constant} \quad (7)$$

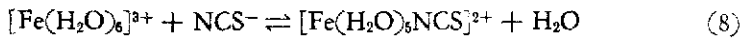
هذا، وإن فعالية المادة A يساوي حاصل ضرب تركيزها في معامل فعاليتها γ_A

$$a_A = [A] \gamma_A$$

وفي المحاليل المخففة جداً تصبح قيمة معامل الفعالية γ_A واحداً ولذلك فإن في مثل هذه الظروف تصبح قيمة الفعاليات مساوية للتركيز عددياً. وفي المحاليل ذات التراكيز من 0.01-5 مول وهي التي تستعمل على الأكثر في المختبرات تكون معاملات الفعالية فيها أقل من واحد وعليه فإن الفعاليات تكون أقل من التراكيز.

إن هذه الحقيقة (كون فعالية المواد الموجودة في المحلول أقل من التركيز) فسرت كدليل على أن هذه المواد لا تستطيع أن تنشط بحرية تامة طالما هي تحت تأثير دقائق مادة مذيبة أخرى ولذلك فإن تراكيزها الفعالة ستخفض وستستبدل الفعاليات بالتراكيز في معظم الأحيان في المناقشات القادمة بثوابت الاتزان. وعلى المرء أن يتذكر دائماً أن هذا يتضمن الافتراض بأن معاملات الفعالية تساوي واحداً وسيكون هذا صحيحاً كميّاً في حالة المحاليل المخففة جداً فقط.

إن ثابت التوازن مفيد جداً في تلخيص كمية كبيرة جداً من المعلومات والحقائق فمثلاً عند قياس ثابت التوازن للتفاعل (8) الذي أجرى في محلول من حامض البركلوريك HClO_4 تركيزه 0.128 مول وجد أنه يساوي (234).



ومن هذا الرقم يستطيع المرء أن يحسب تركيز كل من ايون الحديدك Fe^{3+} ايون الثايوسيانات NCS^- أو تركيز الايون المعقد $[\text{FeNcS}]^{2+}$ في المحلول عندما تكون تراكيز الايونين الآخرين معلومة (1).

ملاحظة (1):

لقد استعملت Fe^{3+} و $[\text{FeNcS}]^{2+}$ بدلاً من $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ و $[\text{FeNcS}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ وذلك لأننا يجب أن ندرك تماماً أن جميع الايونات متميئة في المحاليل المائية.

والمسألة تكون ذات فائدة عند حساب جميع تراكيز الايونات الثلاثة في المحلول الذي تم تحضيره من محلول من ايونات الحديدك Fe^{3+} تركيز 0.0100 مول في حامض البركلوريك $HClO_4$ تركيز 0.128 مول مضافاً إليه كمية كافية من ثايوسيانيد البوتاسيوم $KNCS$ بحيث يصل التركيز الكلي لايونات الثايوسيانات غير المتحد وكذلك المتحد إلى 0.0100 مول . (ملاحظة (2)).

$$[Fe^{3+}] + [FeNCS^{2+}] = 0.0100 M$$

$$[NCS^-] + [FeNCS^{2+}] = 0.0100 M$$

$$[Fe^{3+}] + [FeNCS^{2+}] = [NCS^-] + [FeNCS^{2+}] = 0.0100 M$$

$$\therefore [Fe^{3+}] = [NCS^-]$$

$$234 = \frac{[Fe(NCS)^{2+}]}{[Fe^{3+}][NCS^-]} = \frac{[0.0100 - [Fe^{3+}]]}{[Fe^{3+}]^2}$$

$$234[Fe^{3+}]^2 + [Fe^{3+}] - 0.0100 = 0$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{-1.00 + \sqrt{(1.00)^2 - 4(234)(-0.0100)}}{2(234)}$$

$$= 0.0047 M$$

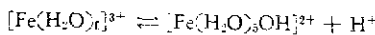
$$[NCS^-] = 0.0047 M$$

$$[FeNCS^{2+}] = 0.0100 - 0.0047 = 0.0053 M.$$

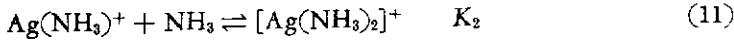
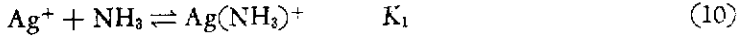
تعطي هذه العمليات الحسابية إجابة تقريبية وذلك لأن بعض الايونات مثل $[Fe(NCS)_2]^+$ تكون قد أهملت. إن معرفة ثوابت التوازن لمحاليل الايونات الفلزية والليغاندات الموجودة تمكن المرء أن يحسب تراكيز كافة مكونات المحلول.

ملاحظة (2):

إن وجود حامض البركلوريك هو لمنع حدوث التفكك الحامضي لايون الحديدك المتميئة (9).



أما المعقدات الفلزية التي تتكون في المحلول بتفاعلات مرحلية (Stepwis Reactions) يمكن كتابة ثوابت التوازن لكل مرحلة على انفراد كما في 10، 11.



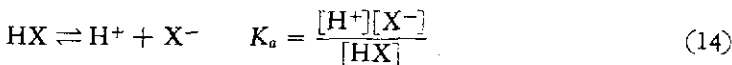
إن جزيئات الماء التي تكون الكرة المائية للأيون الفلزّي المائي تحذف غالباً عند كتابة معادلة التفاعل لأن عدد هذه الجزيئات المتناسقة غير معلوم في معظم الأحيان وعلاوة على ذلك فإن جزيئات الماء الداخلة في التفاعل لم يحتسب في ثابت التوازن إطلاقاً وذلك لأن فعالية الماء النقي (على الرغم من أن تركيزه هو 55.6 مول) هي واحد حسب القاعدة المتبعة. ويتبع من ذلك أن فعالية الماء في المحاليل المخففة جداً تكون مقاربة للواحد.

إن ثوابت التوازن K_1 (12)، K_2 (13) تسمى ثوابت الاستقرار المرحلي (Stepwise Stability Constants). وتسمى بثوابت الاستقرار وذلك لأنه كلما كبرت قيمة الثابت كلما ازداد تركيز النوع المعقد الموجود في حالة التوازن.

$$K_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} \quad (12)$$

$$K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]} \quad (13)$$

إن ثابت تفكك حامض هو ثابت لعدم الاستقرار (Instability constant)، (14)، وذلك لأنه يبين تفكك الحامض (كمعقد).



ومعكوس ذلك تماماً يعبر عن ثابت الاستقرار والذي يكون مقياساً لدرجة الاتحاد في هذه الحالة. وتستعمل ثوابت الاستقرار عادة لبيان سلوك المعقدات الفلزية عند حالة التوازن. ويستعمل نوع آخر للتغيير عن ثابت التوازن (B) ويسمى ثابت الاستقرار الكلي (15).

$$\beta_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} \quad \beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} \quad (15)$$

وبما أن المقدارين K_1, s و B_1, s يصفان بالضبط نفس الأنظمة الكيميائية لذا يصبح كل منها مرتبط بالآخر... (16).

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3][\text{NH}_3]} \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]} \\ = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]} \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} = K_2 K_1 \quad (16)$$

ومن المعادلة (15) يتعين أن $\beta_1 = K_1$

ومن المعادلة (16) يكون $\beta_2 = K_1 K_2$

بشكل عام فإن $\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n$

إن قيمة ثابت التوازن العددية تبين التراكيز النسبية لجميع المواد التي توجد في حالة التوازن. وتشير القيم العالية لثوابت الاستقرار إلى أن تركيز المعقد في حالة التوازن أكبر بكثير من تراكيز مكوناته. ونحن نقول أن هذا المعقد مستقر إذا كان ثابت التوازن الذي يبين تكوينه كبيراً. وسنرى في الفصل السادس أن استقرار المركب لا يقتضي أن نعتقد أن المركب يتفاعل ببطء أو أن الليغانندات تقاوم عملية لاستبدال بليغانندات أخرى غير جزيئات الماء.

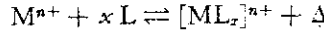
العوامل التي تؤثر في استقرارية المعقد

(Factors that influence complex Stability)

يعرف التعبير «معقد مستقر» (Stable Complex) بمصطلحات ثابت التوازن للدلالة على تكوين المعقد بلغة الديناميك الحراري (Thermodynamics). يعتبر ثابت التوازن لتفاعل ما هو مقياس للحرارة الناتجة من التفاعل وكذلك مقياس للتغير في الانتروبي الحاصل أثناء التفاعل. فكلما كانت كمية الحرارة المتحررة في التفاعل أكبر كلما كانت نواتج التفاعل أكثر استقراراً.

إن الانتروبي لنظام ما، هو مقياس لدرجة الانظام (العشوائية) وكلما ازدادت درجة الانظام للمواد الناتجة من التفاعل بالنسبة للمواد المتفاعلة كلما ازداد انتروبي التفاعل مما يؤدي إلى زيادة استقرارية المواد الناتجة.

جدول (1.5)

العوامل التي تزيد في استقرارية المعقد $[ML_x]^{n+}$ وكذلك العوامل التي تزيد في قيمة B 

$$\beta_x = \frac{[ML_x]^{n+}}{[M^{n+}][L]^x}$$

(أ) ازدياد الحرارة المنبعثة من التفاعل (Δ).

(ب) ازدياد درجة الانظام الحاصلة أثناء التفاعل - وهو ازدياد الانتروبي نتيجة لحدوث التفاعل.

إن هذا الجدول يلخص تأثير حرارة التفاعل وكذلك التغير في الانتروبي على استقرارية نواتج التفاعل. لنأخذ الآن بنظر الاعتبار تأثير كل من الحرارة والانتروبي لتفاعلات التعقيد بشكل مستقل على استقرارية المعقد المتكون.

يمكن فهم الاستقرار النسبية لكثير من المعقدات بالرجوع إلى النموذج الذي يعتمد على الأساليب الكهروستاتيكية البسيطة. إن الاستنتاجات التي تستند إلى هذا النموذج تعتمد قبل كل شيء على الحرارة المنبعثة عند تكوين المعقدات.

نحن نعلم أن الدقائق المشحونة بشحنات متغايرة تتجاذب والدقائق المشحونة بشحنات متشابهة تتنافر وأن قوة هذا التنافر أو التجاذب تعتمد على المسافة بين مراكز هذه الدقائق حيث يزداد عند اقتراب هذه الدقائق بعضها مع البعض الآخر. لذلك يمكن للشخص أن يستنبط بأن أكثر المعقدات المستقرة تتكون من ايونات مشحونة بشحنات متغايرة وكلما ازدادت الشحنة على الايونات وصغر حجمها كلما ازدادت استقرارية المعقد. بالايونات الصغيرة تكون مفضلة لأن مراكزها تكون أقرب من بعضها البعض. من وجهة النظر هذه يجب أن تزداد استقرارية المعقدات بازدياد الشحنة على الايونات الفلزية. وأحد الأمثلة التي توضح هذا السلوك هو ازدياد استقرارية المعقدات الهيدروكسيدية التالية بازدياد شحنة ايون الفلز (1).

$$K_{LiOH} = 2$$

$$K_{MgOH^+} = 10^2$$

$$K_{YOH^{2+}} = 10^7$$

$$K_{ThOH^{3+}} = 10^{10}$$

كما تزداد استقرارية معقدات الايونات الفلزية ذات الشحنات المتساوية بنقصان نصف القطر الايوني. وتوضح هذه العلاقة من ملاحظة ثوابت استقرارية الايون MOH^+ للفلزات القلوية الترابية.

$$K_{BeOH^+} = 10^7$$

$$K_{MgOH^+} = 120$$

$$K_{CaOH^+} = 30$$

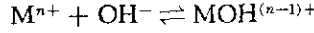
$$K_{BaOH^+} = 4$$

ومن هذه المعطيات يمكن للمرء أن يرى أن ثوابت استقرارية الايونين YOH^{2+} ، $BeOH^+$ تكون متساوية تقريباً. وعليه، فإن الايون الموجب الثنائي الشحنة ذا الحجم الصغير جداً يمكن أن يكون معقدات ذات استقرارية مساوية إلى استقرارية المعقدات التي تكونها ايونات ذوات حجم أكبر ومشحونة بشحنة أعلى. والمعيار الملائم لتقدير قابلية الايونات الفلزية لتكوين المعقدات هو نسبة الشحنة إلى نصف القطر (Charge-Radius Ratio).

وبين الجدول (2.5) العلاقة بين نسبة الشحنة إلى نصف القطر واستقرارية المعقدات الهيدروكسيدية.

جدول (2.5)

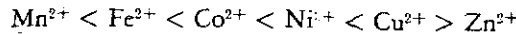
تأثير شحنة ونصف قطر الايون الموجب على استقرارية المعقدات الهيدروكسيدية
($\text{MOH}^{(n-1)+}$)



M^{n+} الايون الموجب	Ionic radius نصف القطر الايوني	الشحنة	$K_{\text{MOH}}^{(n-1)+}$
		نصف القطر	
Li^+	0.60	1.7	2
Ca^{2+}	0.99	2.0	3×10^1
Ni^{2+}	0.69	2.9	3×10^8
Y^{3+}	0.93	3.2	1×10^7
Th^{4+}	1.02	4.0	1×10^{10}
Al^{3+}	0.50	6.0	1×10^9
Be^{2+}	0.31	6.5	1×10^7

ومن هذا الجدول يظهر أن شحنة الايون الفلزي هي إلى حد ما أكثر أهمية من نصف القطر الايوني ولكن يمكن في معظم الأحيان الاستعانة بهذه العلاقات لاستنتاج الاستقرارية.

إن استقراريات معقدات الايون M^{2+} ذات البرم العالي (أي التي تحوي على عدد عالٍ من الالكترونات المفردة) (High Spin Complexes) بين ايون المنغنيز Mn^{2+} وايون الزنك Zn^{2+} مع ليغاند معين غالباً ما تتغير حسب التسلسل التالي:

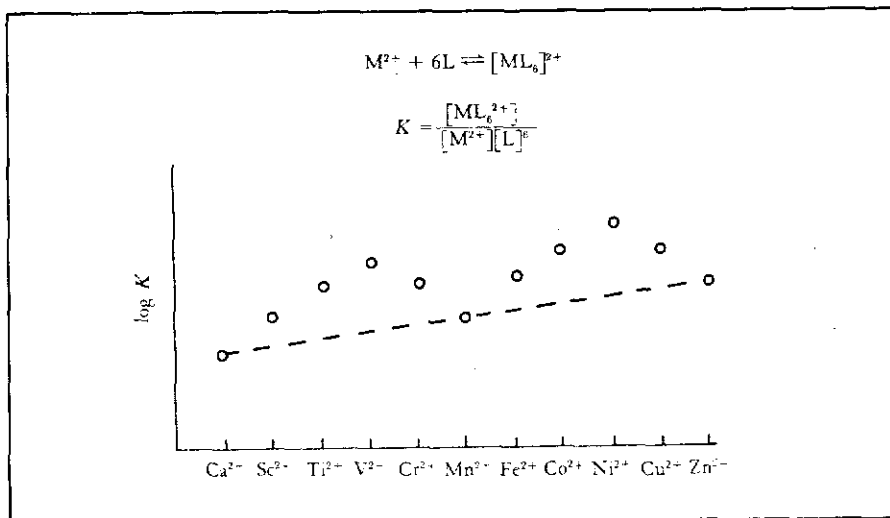


راجع شكل (2.5).

هذا النظام يسمى في بعض الأحيان بالتسلسل الطبيعي للاستقرارية وهو متفق نسبياً مع فكرة تأثير عامل الشحنة إلى نصف القطر وذلك لأن أنصاف اقطار الايونات تتغير حسب النظام



والتغير في حجم الايون الموجب وكذلك نظام التسلسل في درجة الاستقرارية يمكن تعليقه باستعمال مفاهيم طاقة الاستقرارية في



شكل (2.5)

لوغاريتم ثوابت الاستقرار لسلسلة من المعقدات و (ML_6^{2+}) المستنبطة بواسطة نظرية المجال البلوري وبدون مفاهيم نظرية المجال البلوري CFT فإن لوغاريتمان ثوابت الاستقرار يتوقع أن تزداد بشكل منتظم فقط على طول الخط المتقطع. ولكن النتائج المختبرية تبين وجود قيمتين لهذه القيم ممثلة بدوائر

المجال البلوري (Crystal field stabilization energy) وتختصر (CFSE) لهذه المعقدات (الفقرة 2.5). إن معقدات البرم العالي لهذه الفلزات الستة هي أساساً ثمانية السطوح (Octahedral) ما عدا معقدات Cu^{2+} التي تكون كما أسلفنا أشكالاً ثمانية الأوجه مشوهة لثمانية السطوح الرباعي (Tetragonally distortion) وفي المجال البلوري لثمانية الأوجه تكون طاقة الإلكترونات الموجودة في الأوربتالات الثلاثة (t_{2g}) أقل من طاقة الإلكترونات الموجودة في الأوربتالين (e_g) شكل (2.8). إن الأوربتالات (t_{2g}) طاقة أقل بمقدار ($0.4\Delta_0$) من أوربتالات d الخمسة المنحلة التي فرضناها قبل انشطارها في المجال البلوري بينما تكون طاقة الأوربتالات e_g^- أعلى بمقدار ($0.6\Delta_0$) فعند وضع الكترولون في أوربتالات t_{2g} بدلاً من أوربتالات d الخمسة المنحلة نحصل على استقرارية بقيمة ($0.4\Delta_0$) ويمكن القول أن النظام قد وفر طاقة بمقدار ($0.4\Delta_0$) بسبب هذا الانشطار في المجال البلوري لثمانية السطوح أو أن طاقة الاستقرار للمجال البلوري (CFSE) لهذا النظام تساوي ($0.4\Delta_0$). وإن قيم طاقات الاستقرار في المجال البلوري (CFSE) للمعقدات ثمانية السطوح المحتوية على أعداد أكبر من الإلكترونات في d مبينة في جدول (1.2).

يبين شكل (2.5) الاستقرار النسبية للمعقدات ثمانية السطوح ذات البرم العالي (ML_6) لفلزات السلسلة الأولى من العناصر الانتقالية كما استنبطتها نظرية المجال البلوري CFT.

إن أنظمة d^8 , d^3 ستكون هي الأكثر استقرارية بالنسبة للأيونات المجاورة لها لأنها تتميز بأعلى قيم CFSE. وكلما تتقدم في السلسلة من Ca^{++} إلى Zn^{++} نلاحظ ازدياد استقرارية المعقدات بشكل عام. وهذه هي نتيجة نقصان أنصاف أقطار الأيونات الثنائية M^{2+} كلما اتجهنا إلى Zn^{2+} .

إن تسلسل الاستقرار التي تنبأت به نظرية المجال البلوري CFT والمبين في شكل (2.5) يتماشى مع التسلسل الطبيعي لاستقرارية معقدات هذه الفلزات عدا معقدات Cu^{++} لذلك فإن التسلسل الطبيعي للاستقرارية يمكن أن يعزى إلى لاستقرار في المجال البلوري وتكتب (CFSE).

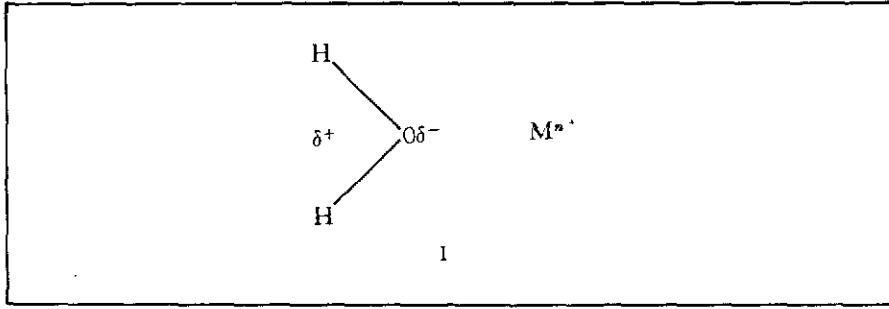
أما تعليل شذوذ Cu^{++} عن باقي أعضاء مجموعته فهو غير مفهوم تماماً. ولكن توجد حقيقة أكيدة وهي أن معقدات النحاس الثنائي ثمانية السطوح تعاني تشوهاً في بنيتها في سبيل الحصول على أعلى قيمة لطاقة الاستقرار في المجال البلوري CFSE.

إن التأثير الكهروستاتيكي لشحنة الليغاند وكذلك حجمه هي ضرورية أيضاً في احتساب استقرارية المعقد. مثال على ذلك: أيون الفلوريد الصغير الحجم يعطي مع الحديد الثلاثي معقداً أكثر استقراراً مما يعطيه أيون الكلور الأكبر حجماً.

$$K_{FeF^{2+}} = 1 \times 10^6 \quad K_{FeCl^{2+}} = 2 \times 10^1$$

على كل حال فإن معظم الليغاندات تتكون من عدة ذرات ولهذا فمن الصعب تعين نصف قطر لها مضبوط ويمكن الاعتماد عليه في تعليل تأثير الحجم. من الجدير بالملاحظة أن أيون البركلورات الكبير ClO_4^- ذا الشحنة الأحادية له ميل ضعيف جداً لتكوين معقدات فلزية وهذا يتفق مع وجهة نظر الالكتروستاتيكية.

هناك عدد من الليغاندات المهمة وهي الجزيئات المتعادلة كهربائياً مثل (H_2S , NH_3 , H_2O). هذه الليغاندات ترتبط استناداً إلى المفاهيم الالكتروستاتيكية مع الأيونات الفلزية بواسطة التجاذب بين الطرف السالب لثنائي قطب الليغاند وأيون الفلز الموجب (I).



كلما كان الليغاند أكثر استقطاباً كلما كبرت قوة الربط بين الليغاند وايون الفلز. فللماء هو أكثر استقطاباً من بين الليغاندات الشائعة وعليه فمن المتوقع أن يكون معقدات فلزية ذات استقرارية أكبر من بقية الليغاندات المتبادلة. إن الماء هو في الواقع أحسن مذيب لأملاح كثيرة وهذا ناتج عن تكوينه معقدات مستقرة مع الأيونات الفلزية.

لقد لوحظ أنه كلما كانت القوة القاعدية لليغاند أكبر كلما ازداد ميل الليغاند لتكوين معقدات فلزية مستقرة. إن قوة القاعدية لجزيئة ما هي مقياس لاستقرارية المعقد التي تكونه هذه الجزيئة مع ايون الهيدروجين H^+ . من المؤكد أن الليغاندات ترتبط بشدة مع H^+ ويجب أيضاً أن تكون معقدات ثابتة مع الأيونات الفلزية. من وجهة النظر هذه يجب أن يكون ايون الفلور F^- معقدات أكثر استقرارية من ايون الكلور، البروم أو اليود.

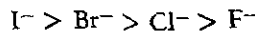
وإن الامونيا (NH_3) يجب أن تكون كليغاند أفضل من الماء الذي يكون بدوره أفضل من HF . إن التنبؤ لهذا السلوك قد لوحظ بالنسبة للفلزات القلوية والقلوية الترابية ولفلزات موجبة أخرى مثل العناصر الانتقالية للسلسلة الأولى من الجدول الدوري وكذلك اللانثانيدات والاكتنيدات. هذه الفلزات تسمى على الأغلب فلزات صنف (a).

إن الطريقة الالكتروستاتيكية البسيطة الموضوعه تفسر بنجاح استقرارية العديد من المعقدات الفلزية وتستطيع كذلك التنبؤ باستقرارية مركبات أخرى. هذه الطريقة تكون واضحة بشكل خاص في معقدات الأيونات الفلزية من صنف (a).

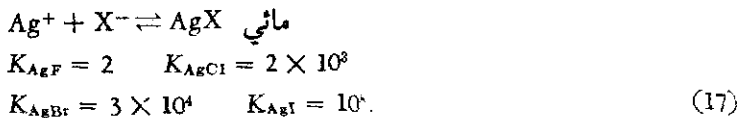
في معقدات الايونات الفلزية صنف (b) وتشمل ايونات العناصر الأكثر سالبية كهربائية مثل البلاتين، الذهب، الزئبق، والرصاص وبعض الفلزات الانتقالية ذات الحالات (التأكسدية الواطئة)، فإن اسهامات الالكتروستاتيكية تبقى مهمة ولكن توجد أيضاً عوامل أخرى تلعب دورها وبشكل خاص تأثيرات المجال البلوري والتأصر التساهمي فهي مهمة أيضاً. مثال ذلك ايونات Ni^{2+} و Co^{2+} و Cu^{2+} يفضلون الامونيا NH_3 كليغاند على الماء. ويعود هذا على الأقل بشكل جزئي إلى كون الامونيا تولد مجالاً بلورياً أكبر من الماء (جزء 2.5).

وبطريقة مماثلة تكون بعض الفلزات الانتقالية معقدات مستقرة جداً مع الليغاندات CO و CN^- و C_2H_4 وكذلك $P(CH_3)_3$ ، بينما تعطي هذه الليغاندات مع العناصر غير الانتقالية معقدات غير مستقرة.

ترجع استقرارية معقدات الفلزات الانتقالية هذه مرة أخرى إلى استقرارية المجال البلوري CFSE الناتج عن هذه الليغاندات. إن التأصر التساهمي بين الفلز والليغاندات يصبح مهماً جداً في معقدات الفلزات ذات السالبة الكهربائية العالية نسبياً مثل عناصر عائلة النحاس والزنك وكذلك القصدير والرصاص. لذلك فإن الطريقة الالكتروستاتيكية للاستقرارية لهذه الفلزات تصبح على الأغلب غير نافعة ولا تعطي نتائج جيدة. مثلاً: تكون الفضة أملاحاً هاليدية غير ذائبة مثل AgX ومعقدات هاليدية مستقرة مثل AgX_2^- ، AgX_3^- في هذه المركبات تزداد الاستقرارية فيها حسب الترتيب.



إن ثوابت الاستقرار للتفاعل (17) هي:



يُعزى هذا السلوك إلى الصفات التساهمية في التأصر $Ag-X^1$ الذي يزداد كلما ذهبنا من F^- إلى I^- .

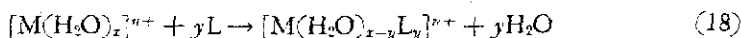
إن الزئبق والرصاص والبرزموت وفلزات انتقالية أخرى تأتي بعد الانتقالية تكون املاحاً كبريتيدية لا تذوب في الماء. إن ترسب هذه الكبريتيدات هو جزء من الطريقة التقليدية في الكيمياء الوصفية للكشف عن الفلزات. فإن تكوين راسب معين هو عبارة عن تكوين معقد عديم الشحنة وغير ذائب في الماء. فتكوين الرواسب الكبريتيدية تشير إلى أن هذه الفلزات تفضل الليغاندات الحاوية على الكبريت عن الليغاندات الحاوية على الاوكسجين.

(في هذه الحالة $s = 0$ على 0^-) ويمكن أن يعزى تفضيل الكبريت إلى وجود صفات تساهمية جديرة بالاعتبار في أوامر الفلز مع الكبريت. تتميز فلزات الصنف (b) بوجود عدد من الالكترونات d خلف مدارات العناصر الحاملة. ويمكن استعمال الالكترونات (d) هذه لتكوين أصرة π مع ذرات الليغاند.

إن ظهور التآصر π هذا هو سبب الكثير من صفات الفلزات صنف (b). إن معظم المعقدات المستقرة لهذه الفلزات تتكون مع ليغاندات لها قابلية على تقبل الالكترونات من الفلز. هذه الليغاندات تحوي على اوربتالات d فارغة مثل: $I, P(CH_3)_3$ وكذلك ليغاندات فيها اوربتالات جزيئية تكون فيها الالكترونات غير متموضعة (Delocalized) مثل احادي اوكسيد الكاربون CO وايون السيانيد CN^- شكل (21.2). وهكذا، فإن فلزات الصنف (a) و (b) تستطيع أن تكون مركبات مستقرة مع أنواع متعددة من الليغاندات. فعناصر الصنف (a) تفضل الليغاندات الحاوية على O، —N، وكذلك ايون الفلور F^- .

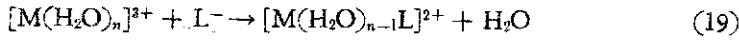
أما عناصر الصنف (b) تكون معقدات أكثر استقرارية مع العناصر الأثقل من عوائل التروجين والاكسجين والفلور.

من الصعب تقديم شرح مناسب ونام لاستقرارية المعقدات الفلزية وذلك لأن الحرارة المنبعثة في تفاعلات التعقيد (Complexation) (18) صغيرة.



وهناك مجموعة متعددة من المؤثرات الصغيرة نسبياً مثل تآصر π ، استقرارية المجال البلوري، ازدياد الصفات التساهمية في أصرة الفلز مع الليغاند. ويمكن أن تعطي طاقة كافية لتغير السلوك المفروض أن يكون اعتيادياً.

إن تغيرات الانتروبي تلعب دوراً هاماً أيضاً في حسابات استقرارية المعقد. التفاعلات التي تتداخل فيها الأيونات الموجبة مع الليغاندات السالبة لتكوين معقدات ذات شحنة أوطاً (19) تجري بازدياد كبير في الانتروبي ويعتبر هذا عاملاً أساسياً في استقرارية المعقد الناتج.



إن التغير الكبير في الانتروبي ينشأ بشكل رئيسي بسبب أن المواد المتفاعلة المشحونة كهربائياً لها كرات تمذوب منتظمة (Solvation Spheres). في حين أن المواد الناتجة ذات الشحنة الأوطاً ستتحج أقل تنظيمياً للمذيب إلى حد بعيد.

ومن الجدير بالملاحظة أن هذه العوامل التي ترفع الانتروبي هي نفسها التي تزيد في الاستقرارية حسب المفهوم الكهروستاتيكي. لذلك فإن صحة التنبؤ الكهروستاتيكي للاستقرارية العالية للمعقدات الناتجة من أيونات صغيرة الحجم كبيرة الشحنة يمكن أن تعود بدرجة كبيرة إلى تأثير الانتروبي.

إن اعتبارات الانتروبي مهمة جداً في ناحيتين أخريين، ففي تكوين المعقد الفلزّي $(ML_6)^{n+}$ من $(M(H_2O)_6)^{n+}$ تصبح الصعوبة أكبر كلما استبدلت جزيئة أخرى من الماء بالليغاند L. مثال على ذلك، ثوابت الاستقرار المرحلية المتتالية للتفاعل 20 هي:

$$K_1 = 5 \times 10^2, K_2 = 1.3 \times 10^2, K_3 = 4 \times 10^1$$

$$K_4 = 1.2 \times 10^1, K_5 = 4, K_6 = 0.8$$



هذا التأثير ينشأ على الأقل وإلى حد ما من المميزات الاحصائية لعمليات الإزاحة (اعتبارات الانتروبي).

إن استبدال جزيئة ماء بجزيئة امونيا يزيل موقعاً واحداً قابلاً لتناسق جزيئات إضافية من الامونيا وعلاوة على ذلك فإنه كلما زاد عدد جزيئات الامونيا الموجودة في المعقد كلما كبرت احتمالية استبدالهم بالماء. كل من هذين العاملين، ونتيجة لذلك أيضاً، يقلل احتمالية تكوين استقرارية المعقدات ذات الاستبدال العالي (Highly Substituted). ثمة عوامل أخرى يمكن أيضاً أن تعيق تناسق المزيد من الليغاندات مثل التنافر الفراغي بين الليغاندات الضخمة والتنافر الالكتروستاتيكي بين الليغاندات السالبة التي تحمل محل جزيئات الماء حول ايون الفلز الموجب. على كل حال توجد أمثلة قليلة تكون فيها المعقدات الأولية أقل استقراراً من قرائنها التي تم فيها الاستبدال بدرجة عالية.

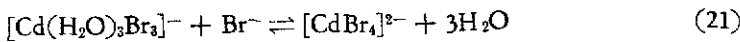
فسرت الانحرافات عن هذا الميل في التناقص المنتظم لثوابت الاستقرارية المرحلي في بعض الحالات كاستبدال لتغير العدد التناسقي للايون الفلزي.

إن ثوابت الاستقرارية للمركب $[CdBr_4]^{2-}$ هي:

$$K_1 = 2 \times 10^2, K_2 = 6$$

$$K_3 = 0.6, K_4 = 1.2$$

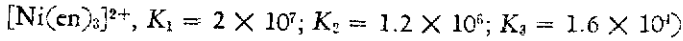
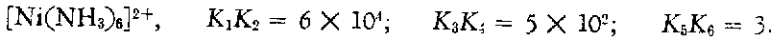
وذلك لأن الأعداد التناسقية للايون المائي للكادميوم وكذلك في $(CdBr_4)^{2-}$ هي على وجه الاحتمال 6, 4 على التوالي. لذلك فإن القيمة العالية لـ K_4 يمكن أن يشير إلى أن التفاعل (21) يتضمن استناداً إلى هذا الثابت تغيراً في العدد التناسقي عند إضافة Br^- .



وبسبب تحرر ثلاثة جزيئات من الماء ستكون المرحلة الأخيرة مصحوبة بازدياد كبير في الانتروبي ونتيجة لذلك تكون قيمة K_4 عالية.

التأثير الثاني ذو الأهمية الكبيرة (المستحدث من الانتروبي) هو الاستقرارية العالية لمركبات الفلزات المخيلية (Chelating Compounds) (راجع تعريف المخليات في الجزء (1.3)).

يتناسق كل من الامونيا اثيلين ثنائي امين (ethylene diamine) ويرمز له (en) مع الفلزات بواسطة النيتروجين الاميني وحسب مفهوم الحرارة المنبعثة في تفاعل التعقيد فقد تبين أن جزيئين من الامونيا تكافئ تقريباً جزيئة واحدة من ثنائي امين الاثيلين ومع ذلك فإن معقدات (en) أكثر استقرارية من نظائرها الامونية. مثال على ذلك:



لقد تبين تجريبياً أن الاستقرار فوق الاعتيادية بالنسبة لمعقدات (en) ترجع إلى ميل الانتروبي الكبير المصاحب لعملية تكوين هذه المركبات. وبشكل عام، تكون الليغاندات المحلية معقدات أكثر استقراراً من نظيرتها مع الليغاندات الأحادية. ويسمى هذا التأثير بتأثير المخلب (Chelate Effect). وقد بينا هذا التأثير بمفهوم تفضيل الانتروبي لعملية التخلب. يستطيع الفرد أن يدرك تفضيل الانتروبي هذا بشكل وصفي فإن -استبدال جزيئة الماء المتناسقة بجزيئة امونيا أو بجزيئة (en) متساوية تقريباً. ولكن استبدال جزيئة الماء الثانية بواسطة المجموعة الامينية في جزيئة (en) سيكون أكثر احتمالاً من استبدالها بجزيئة (en)، وقد ارتبطت قبل ذلك بأحد أطرافها وبذلك يصبح الطرف الثاني الحر في المنطقة المجاورة المباشرة من الماء المراد إزاحته. لهذا السبب فإن تكوين $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ أكثر احتمالاً من تكوين $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ الأقل استقراراً.

وهناك طريقة أخرى لبيان هذا التفضيل أو الميل الأكبر لتغير الانتروبي هو في إدراك أن الطريقة التي يحدث فيها ازدياد في الانتروبي هي الطريقة التي يزداد فيها عدد الدقائق الحرة في المحلول (كلما ازداد عدد الدقائق كلما ازدادت احتمالات العشوائية). ففي تناسق جزيئة من en تخور جزيئتان من H_2O ولذلك تكون هذه العملية مصحوبة بتغير أكبر في الانتروبي. فالليغاندات الثلاثية أو الرباعية أو بشكل عام متعددة المخلب، والتي تستطيع أن تحل محل ثلاث جزيئات من الماء المتناسق أو أربع أو أكثر، تكون معقدات ذات استقرارية أعلى وأعلى على التوالي.

في جدول (3.5) بين ثوابت لاستقرارية لبعض معقدات النيكل Ni^{2+} مع ليغاند متعدد المخالب.

جدول (3.5)
تأثير التخلب على استقرارية المعقدات

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	5×10^2	6×10^4	3×10^6	3×10^7	1.3×10^8	1.0×10^9
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	5×10^7	1.1×10^{14}	4×10^{18}			
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$	6×10^{20}	8×10^{25}				
$[\text{Ni}(\text{trien})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	2×10^{14}					

ملاحظات:

(أ) جميع قيم B مقاسة في مول KCl وبدرجة 30 مئوية. لتمييز تأثير التخلب تجري مقارنة قيم β ، التي تحتها نفس الإشارة. كل نوع إشارة يشير إلى معقدات تحوي على نفس العدد من الماء المتناسق.

(ب) (dien) هي: $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.

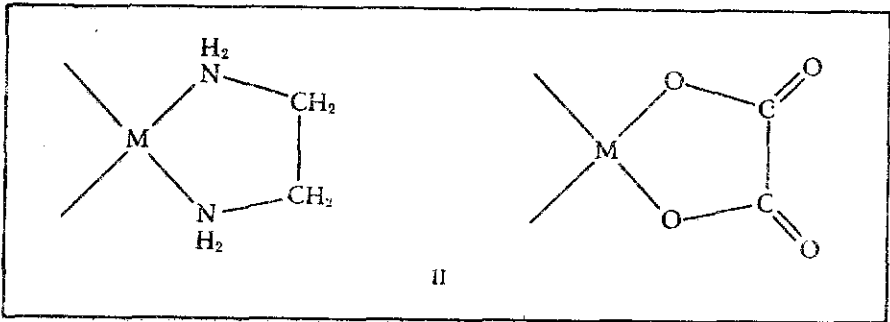
(ج) (trien) هي: $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCCH}_2\text{CH}_2\text{NHCCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.

إن الليغاند اثيلين ثنائي امين رباعي الحلقات (EDTA) سداسي التخلب (أنظر الجزء (4.3)). هذا الليغاند يكون عدداً كبيراً من المعقدات المستقرة مع عدد كبير ومتنوع من الايونات الفلززية بضمنها الفلزات القلوية الترابية (التي تكون معقدات غير مستقرة مع الليغاندات الأحادية التخلب). هذا المركب يستعمل تجارياً كمادة فصل (Squestrant)، وهو الكاشف الذي يكون معقدات مع الايونات الفلززية. وبهذه الطريقة يمكن السيطرة على تراكيزها في المحلول. مثال على ذلك: يعتبر EDTA فعال جداً في تكوينه معقد مع ايون الكالسيوم وبهذا السبب يستعمل كمادة جيدة في تحلية الماء ويستعمل كذلك ككاشف في الكيمياء التحليلية.

في محلول قاعدي يتفاعل EDTA كميّاً مع فلزات معينة لتكوين المعقد الفلززي (22).



لهذا السبب يمكن أن يستعمل كمادة تسحيح في تحليل الكمي الحجمي لحساب الكثير من تراكيز الفلزات. وقد طورت لذلك العديد من الأدلة الجيدة التي تستعمل للكشف عن نقطة التعادل. هذه الطريقة أصبحت الآن شائعة في التحليل الكيميائي الكلي. لقد وجد أن استقرارية الايون المعقد المخيلية الفلزية التي تحوي على حلقات من الذرات (II) تعتمد على عدد الذرات في الحلقة. وقد لوحظ بشكل عام أن الليغاند الذي لا يحتوي على روابط مزدوجة وكذلك تلك التي تكون مركبات مخيلية خاصة الحلقة تعطي أكثر المركبات استقرارية.



إن الليغاندات التي تحتوي على روابط مزدوجة مثل استيل استيون (Acetylaceton) تكون معقدات فلزية ذات استقرارية عالية جداً بتكوينها معقدات حلقة سداسية. أما المركبات المخيلية الحلقية التي تحتوي على أربع ذرات أو أكثر من ست ذرات في الحلقة الواحدة وجد أنها تكون مركبات غير مستقرة نسبياً وهي أيضاً غير شائعة.

تتوفر الآن معلومات كثيرة جداً حول استقرارية المعقدات الفلزية وهذا بالطبع يساعد في تقييم العوامل المختلفة التي تؤثر على استقرارية المعقد الفلزي. بعض هذه العوامل نوقشت في هذا الفصل يمكن أن يكون مفيداً أن نستعرضهم بشكل مختصر.

أولاً - تعتمد استقرارية المعقد بشكل واضح على طبيعة الفلز وكذلك على طبيعة الليغاند وفيما يتعلق بالفلز فإن العوامل التالية لها أهميتها:

1 - الحجم والشحنة: (Size and Charge)

بسبب تأثير القوى الكهروستاتيكية العالي في هذه الأنظمة نلاحظ أنه كلما صغر حجم الايون الفلزي وكبرت شحنته كلما كانت المعقدات الفلزية أكثر استقراراً لذلك

فإن الاستقرارية تميل إلى الجهة التي تكون فيها نسبة الشحنة إلى نصف القطر للأيون الفلزّي كبيرة.

2 – تأثير المجال البلوري: (Crystal field effect)

تلعب طاقة الإستقرار للمجال البلوري (CFSE) دوراً مهماً في استقرارية معقدات الفلزّات الانتقالية ويظهر أنها هي المسؤولة عن النظام الطبيعي لاستقرارية معقدات الصف الأول من الفلزّات الانتقالية شكل (2.5).

3 – فلزّات الصف (a) والصف (b):

الفلزّات الأكثر إيجابية مثل الصوديوم، الكالسيوم، الألمنيوم، اللانثينيدات، التيتانيوم والحديد تنتمي إلى الصف (a) بينما الفلزّات الأقل إيجابية مثل البلاتين، البلاديوم، الزئبق، الرصاص والروديوم تنتمي إلى الصف (b).

تكون فلزّات الصف (a) معقدات أكثر استقرارية مع الليغاندات التي تكون فيها الذرة الواهية نتروجين، أوكسجين أو فلور. بينما فلزّات الصف (b) يفضل الليغاندات التي تكون فيها الذرة الواهية من العناصر الأثقل لنفس عوامل النتروجين، الأوكسجين، والفلور.

يعتبر أن استقرارية معقدات الفلزّات صف (b) تأتي نتيجة الارتباط التساهمي بين الفلزّ والليغاند وكذلك من انتقال كثافة الكترونية من الفلزّ إلى الليغاند بواسطة الارتباط التساهمي من نوع (II).

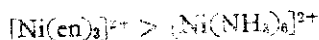
أما فيما يتعلق بدور الليغاند في احتساب استقرارية المركبات الفلزّية المعقدة فإن العوامل التالية لها أهميتها.

1 – قوة القاعدية: (Base Strength)

كلما كانت قاعدية الليغاند أقوى كلما ازداد ميل الليغاند لتكوين معقدات مستقرة مع فلزّات الصف (a).

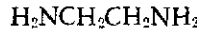
2 – تأثير المخلّب: (Chelate Effect)

المركبات المخلّبية لفلزّ أكثر استقراراً من معقدات نفس الفلزّ مع ليغاندات غير مخلّبية. مثال على ذلك:

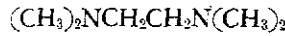


3 - حجم الحلقة المخلبية (Chelate Ring Size):
أكثر المركبات المخلبية الفلززية استقراراً هي التي تحوي على ليغاند مشبع ومكوناً
حلقة خماسية الأضلاع أو ليغاند غير مشبع ولكنها تكون حلقة سداسية الأضلاع.

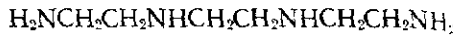
4 - الشد الفراغي (Steric Strain):
تكون الليغاندات الضخمة لأسباب فراغية معقدات فلزية أقل استقراراً من
شبيهتها الأصغر حجماً مثال:



إثيلين ثنائي امين يكون معقدات أكثر استقراراً من:



هذا الشد يرجع في بعض الأحيان إلى الشكل الهندسي الفراغي لليغاند وكذلك
الشكل الفراغي لمعقد الفلز مثال:



يمكنه أن يتناسق بذرات التروجين الأربعة في أركان أربع بينما
 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ لا يستطيع ذلك. لذلك فإن السلاسل الأمينية الرباعية المستقيمة
تكون معقدات مع النحاس الثنائي Cu^{2+} أكثر استقراراً من الامين الرباعي متشعب
السلسلة غير القادر على تكوين الشكل الفراغي للمربع المستوي.

إن نتائج تأثير الشحنة، الحجم واستقرار المجال البلوري الخ على استقرارية
المعقدات الفلززية كلها قيمة مهمة في كيمياء المركبات التناسقية مثال على ذلك جهود
التأكسد للأيونات الفلززية تتغير بشكل ملحوظ مع تغير نوع الليغاند (جدول 5.4).

فعند إبدال جزيئة الماء بجزيئة سيانيد CN^- أو EDTA أو الامونيا في معقدات
الحديد الثنائي أو الكوبالت الثنائي يزداد الميل لتكوين الحالة التأكسدية الثلاثية بشكل
ملحوظ.

هذه الليغاندات تكون معقدات مع M^{3+} أكثر استقراراً بكثير من أيونات M^{2+} .

جدول (4.5)

جهود التأكسد لبعض معقدات الكوبالت والحديد

التفاعل	جهد التأكسد بالفولت
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + e$	-0.77
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e$	-0.36
$[\text{FeEDTA}]^{2-} \rightarrow [\text{FeEDTA}]^{-} + e$	+0.12
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightarrow [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + e$	-1.84
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + e$	-0.10

وهذا الميل هو الذي يعطي القوة الدافعة للتأكسد وهذا يعتبر كحقيقة بشكل خاص مع مركبات Co^{2+} .

يميل المعقد $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ إلى أكسدة الماء وتحرير الأوكسجين O_2 وعلى العكس بالنسبة للمحاليل المائية لأملاح الكوبلت الثنائي Co^{2+} التي تتأكسد بكل سهولة بأوكسجين الجو إلى $(\text{CoIII})_6$ بوجود ليغاند مثل الامونيا أو CN^- أو NO_2^- .

إن التغير الكبير في جهد التأكسد الذي ينتج من وجود هذه الليغاندات يرجع على الأكثر إلى حقيقة أن هذه الليغاندات توفر مجالاً بلورياً أكبر مما توفره جزيئات الماء وهذا يساعد في تحويل معقدات الكوبالت الثنائي (d^7) ذات البرم العالي إلى معقدات الكوبالت الثلاثي (d^6) ذات البرم الواطيء المستقرة جداً بالمجال البلوري.

3.5

تقدير ثوابت الاستقرارية

(Determination of stability Constants)

جاءت الملاحظات والدراسات التي تمت بخصوص استقرارية المعقدات الفلزية من دراسة بيانات ثوابت الاستقرارية. إن الحسابات التجريبية لثوابت التوازن مهمة لكنها في نفس الوقت مسألة صعبة في كثير من الأحيان. لربما أن أكبر صعوبة في قياسات التوازن الكيمياوي هو عملية تحديد المواد الموجودة فعلاً في المحلول.

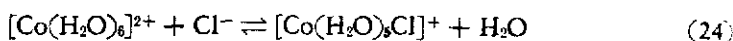
لقد نقضت العديد من الدراسات التي تمت في الماضي بالدراسات الحديثة التي

تشير إلى أن حالة الاتزان والمواد الداخلة فيها قد أهملت. لقد قيست ثوابت التوازن الكيميائي بطرق مختلفة ومتعددة. عند تحضير محلول من ايون فلزي مع ليغاند يترك اعتيادياً وقتاً كافياً حتى يصل إلى حالة التوازن ثم تقاس بعد ذلك تراكيز جميع المواد الموجودة في حالة التوازن في المحلول.

من الواضح من مفهوم التوازن (23) أنه يمكن حساب ثابت التوازن عندما تقاس تراكيز A, B, C الموجودة في حالة التوازن.



في الواقع إذا علم الواحد في نظام بسيط مثل (23) تراكيز ° وقبل التفاعل، أي قبل تكون C واستطاع قياس تراكيز A, B أو C عند حالة التوازن يصبح من الممكن حساب تراكيز المواد الأخرى. وعندها يمكن حساب ثابت التوازن. تتواجد في العديد من الأنظمة التي تتضمن المعقدات الفلزية عدة مواد معقدة في حالة التوازن وفي مثل هذه الحالات يصبح من الضروري أن تجري قياسات تجريبية لقياس التراكيز لأكثر من مادة واحدة. لذلك فإن الحسابات التي تنشأ نتيجة لذلك تكون مملة في بعض الأحيان على الرغم من أنها تكون اعتيادياً واضحة المعالم. وللأنظمة الأكثر تعقيداً تستخدم فيها الحاسبة الالكترونية لاستخلاص النتائج. إن قياس تراكيز المواد الموجودة في حالة التوازن معقد وذلك لأن القياسات يجب أن لا تؤثر في الواقع على حالة التوازن فمثلاً التفاعل الكيميائي (24):



في هذا التفاعل لا يستطيع الواحد أن يقيس تركيز ايون الكلور Cl في المحلول بتربسيه على شكل AgCl لأن إضافة ايون الفضة Ag⁺ سوف لا يعمل على ترسيب ايون الكلور الحر فقط وإنما سيزيل ايون الكلور من معقد الكوبالت أيضاً. المشكلة الصعبة

الثانية تبرز هنا من حقيقة أن ثوابت التوازن الكيمياوي تعتمد على الفعاليات أكثر من التراكيز. وبما أن الفعاليات والتراكيز تعتبر عددياً متساوية في المحاليل المخففة لذلك يمكن في هذه الحالة تجنب هذه المشكلة باستعمال محاليل مخففة ولكن لا يمكن عملياً استعمال محاليل مخففة إلا نادراً.

توجد طريقة أخرى لحساب ثوابت الاستقرارية في سلسلة من المحاليل التي تحوي على كميات غير متساوية من ملح غير قابل لتكوين المعقدات مثل بركلورات الصوديوم NaClO_4 . في هذه الحالة تغيرت ظروف المحلول عن ظروف المحلول المخفف «المثالية» الموجود ايونات الصوديوم Na^+ وايونات البركلورات ClO_4^- إلى حد كبير. ولذلك فإن شذوذ معاملات الفعالية عن الواحد يرجع بشكل أولي إلى وجود هذه الأيونات.

وبعد الخط البياني إلى النقطة التي يكون فيها تركيز الملح صغيراً يمكن أن تقيس ثوابت الاستقرارية في ظرف تكون فيه معاملات الفعالية تساوي واحداً. وغالباً ما يجمع بيانات التوازن الكيمياوي في محاليل مركزة نسبياً ولم تجر محاولات لتحويل هذه التراكيز إلى الفعاليات. لذلك، فإن ثوابت الاستقرارية المحسوبة على أساس التراكيز بدلاً من الفعاليات تسمى ثوابت التركيز (Concentration Constants) وهي مضبوطة كميّاً فقط في ظروف إجراء القياسات على كل حال، فإن مقارنات ثوابت التراكيز التي استحصلت في نفس ظروف التجربة تعطي في معظم الأوقات معلومات حقيقية عن الاستقرارية النسبية للأنظمة المتشابهة.

ومن الضروري أن ندرك عند استخدام ثوابت الاستقرارية لتحقيق أن ثوابت الاستقرارية الفعلية يمكن أن تستخدم لحساب التراكيز كميّاً فقط في حالة المحاليل المخففة جداً أو المحاليل الأخرى عندما تكون معاملات الفعالية لها معلومة. يمكن استخدام ثوابت التراكيز لحساب تراكيز المواد ولكن لا يمكن استعمالها كميّاً إلا في ظروف التجربة التي تجري لحساب هذه الثوابت فقط.

لهذا السبب تستعمل هذه الثوابت في حسابات شبه كمية في معظم الأحيان.

يمكن قياس تراكيز المواد المختلفة في المحلول بعدة طرق بحيث لا يؤثر على حالة التوازن. وأكثر هذه الطرق انتشاراً هي طرق التحليل الطيفي والتحليل الكهربائي (Spectroscopy and electroanaly Size). والطريقة الأولى تتضمن امتصاص الضوء

من قبل المواد المطروحة للدراسة والأخرى تتضمن التحليل الكيميائي الكهربائي لنفس النظام المراد دراسته.

يمكن توضيح طريقة التحليل الطيفي بدراسة التوازن الكيميائي بين Fe^{3+} و NCS^- (25):



ايون الحديدك Fe^{3+} وكذلك ايون الثايسيانات NCS^- في المحلول عديمة اللون بينما المعقد $(FeNCS)^{2+}$ يظهر لوناً أحمر برتقالياً وهذا يعني أن ايونات الحديدك وكذلك الثايسيانات لا تمتص في المنطقة المرئية مثلما يفعل الايون المعقد $[FeNCS]^{2+}$. كما أن شدة اللون الأحمر البرتقالي يعتمد مباشرة على تركيز $(FeNCS)^{2+}$ لذلك يمكن أن تستخدم هذه الطريقة لقياس تركيزه في المحلول. فإذا أضيفت كميات معلومة من Fe^{3+} وكذلك NCS^- إلى المحلول ومن ثم تحسب كمية المعقد المتكون $(FeNCS)^{2+}$ بقياس شدة اللون في المحلول يمكن بعد ذلك حساب تراكيز Fe^{3+} و $(NCS)^-$ الموجودة في حالة التوازن.

$$[Fe^{3+}] = [Fe^{3+}]_0 - [FeNCS^{2+}]$$

$$[NCS^-] = [NCS^-]_0 - [FeNCS^{2+}]$$

تمثل هذه تراكيز ايونات الحديدك وكذلك الثايسيانات $[Fe^{3+}]_0$ و $[NCS^-]_0$ قبل تكوين المعقد. من هذا يمكن حساب ثابت التوازن بواسطة المعادلة (26):

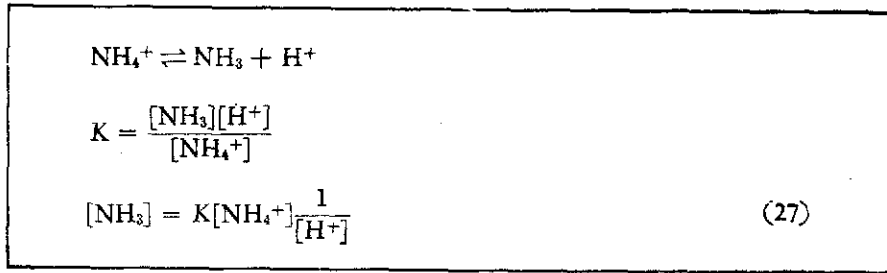
$$K = \frac{[FeNCS^{2+}]}{[Fe^{3+}][NCS^-]} \quad (26)$$

وتجدر الإشارة هنا إلى أن هذه القياسات هي في الواقع أكثر تعقيداً مما تقدم شرحه وذلك لأن بعض المواد مثل $(Fe(NCS)_2)^+$ تكون موجودة في المحلول أيضاً.

من الممكن إجراء التجربة بإضافة زيادة من ايون الحديدك إلى المحلول عندها

تعمل تراكيز مثل هذه المعقدات العالية وتعتبر المواد الموجودة في المحلول بشكل أساسي هي ايونات الحديدك وكذلك $(FeNCS)^{2+}$ فقط.

إن أبسط طرق التحليل الكهربائي لاحتساب ثوابت الاستقرارية هي الطريقة التي تستخدم القطب الزجاجي (Glass electrode). هذا الجهاز يعتبر الجزء الأساسي للطريقة المختبرية المعروفة والتي تستخدم فيها جهاز قياس أسس الهيدروجين pH-meter لاحتساب فعالية ايون الهيدروجين في المحلول ولهذا السبب فإن دراسة التوازن بهذه الطريقة يجب أن تتضمن تغيراً في تركيز ايون الهيدروجين $(H)^+$. استخدم الأستاذ (J.Bjerrum) من جامعة كوبنهاغن هذه الطريقة لاحتساب ثوابت الاستقرارية لعدة معقدات امونياكية. إن تركيز الامونيا في المحلول له علاقة بتركيز ايون الهيدروجين حسب ثابت التوازن للتفكك الحامضي لايون الامونيوم (27).

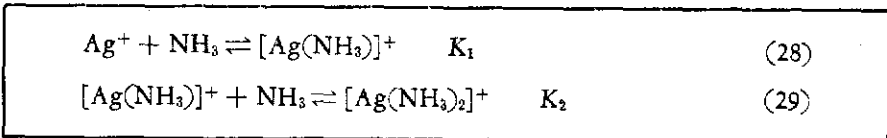


يكون تركيز ايون الامونيوم في محلول حامض عالٍ بالمقارنة مع تركيز الامونيا لذلك يعتبر تركيز ايون الامونيوم $(NH_4)^+$ ثابتاً عندما يزداد ايون الهيدروجين $(H)^+$ في هذه المحاليل الحامضية.

$$[NH_3] = K[NH_4^+] \frac{1}{[H^+]} = K' \frac{1}{[H^+]}$$

لذلك يمكن للقطب الزجاجي الذي يستخدم لفحص تركيز ايون الهيدروجين $(H)^+$ أن يستخدم أيضاً لقياس تركيز الامونيا مباشرة.

لقد عينت ثوابت الاستقرارية للنظام $Ag^+ - NH_3$ (28), (29) باستخدام هذه الطريقة.



لقد حضرت المحاليل هذه بدرجة حرارة 30°م. وجميعها تحوي تراكيز مختلفة وصغيرة من الامونيا وايون الفضة.

قيست الأسس الهيدروجينية pH لكل محلول من هذه المحاليل ومنها احتسبت كمية الامونيا غير المتفاعلة (NH₃) باستخدام المعادلة (27) وفي جدول (5.5) قد عرضت بعض هذه البيانات.

جدول (5.5)

بيانات الأسس الهيدروجينية المستخدمة في احتساب ثوابت الاستقرار للمواد الموجودة في محلول مائي للنظام

[Ag ⁺] ₀	[NH ₃] ₀	pH	[H ⁺]	[NH ₃]	\bar{n}
0.0200	0.00502	4.970	10.7×10^{-6}	0.88×10^{-4}	0.246
0.0200	0.01504	5.372	4.25×10^{-6}	2.21×10^{-4}	0.740
0.0200	0.03012	5.793	1.61×10^{-6}	5.83×10^{-4}	1.477
0.0200	0.05022	6.342	0.455×10^{-6}	20.6×10^{-4}	1.895

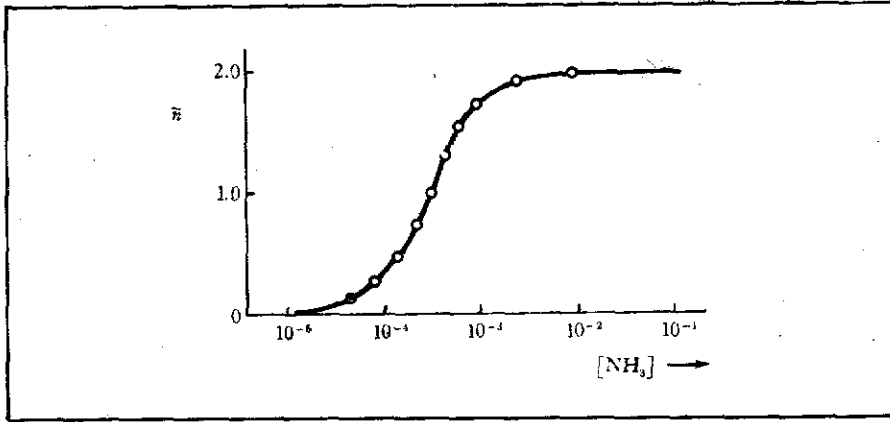
(a) ملاحظة: أخذت جميع هذه البيانات بدرجة 30 م وبوجود 2 مول من NH₄NO₃.

يمكن حساب \bar{n} الذي يمثل معدل عدد جزيئات الامونيا المتحددة بأيون الفضة من البيانات التجريبية بواسطة المعادلة (30).

$$\bar{n} = \frac{[\text{NH}_3]_0 - [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}^+]} \quad (30)$$

في الشكل البياني (3.5) رسمت قيم \bar{n} هذا تركيز الامونيا كما هي مبينة في الشكل.

الرسم البياني يبين أنه عندما تكون تراكيز الامونيا غير المتحددة أكبر 10^{-2} مول



شكل (3.5)

الرسم البياني يبين معدل عدد جزيئات الامونيا NH_3 المتحددة بكل أيون فضة Ag^+ في محاليل تحوي على تراكيز مختلفة من الامونيا غير المتحددة.

يكون الايون المعقد $(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)^+$ هو المادة الرئيسية وعندما تكون تراكيز الامونيا غير المتحددة اوطأ من 10^{-2} مول يكون ايون الفضة Ag^+ هو الأكثر. أما الايون المعقد $(\text{AgNH}_3)^+$ فهو يوجد فقط ضمن حيز صغير من تراكيز الامونيا ومن هذه البيانات التجريبية احتسبت ثوابت الاستقرارية $K_1 = 2.5 \times 10^3$ وكذلك $K_2 = 8.3 \times 10^3$.

إن العمليات الحسابية عملية معقدة وليست ضمن امكانية هذا الكتاب.

يلاحظ هنا أن هذا التفاعل مثال آخر يكون فيه ثابت الاستقرار المرحلي K_2 أكبر من K_1 وهذا شذوذ عن القانون العام حيث:
الخ... (الجزء 2.5).

لقد قدمت لحد الآن شرح طريقتين في احتساب ثوابت الاستقرارية وتوجد طرق أخرى تجريبية متعددة ومعروفة مثال على ذلك: الطرق التي تعتمد على النظائر المشعة أو طرق الاستخلاص (سائل-سائل) (liquid-liquid extraction) أو طرق التبادل الايوني (Ion exchange).

في الواقع يمكن استخدام، وقد استخدمت فعلاً، في تعيين ثوابت الاستقرارية أية طريقة تستخدم لتعيين التراكيز.

تعتبر استقرارية المعقدات الفلزية في المحاليل مجالاً مهماً في كيمياء المحاليل للفلزات. لقد انشغل العلماء لسنوات عديدة في دراسة بنية المذيب، الصيغة الكيمياوية وكذلك طبيعة الكرات المائية للمواد المذابة الموجودة في المحلول، كذلك التفاعلات المختلفة بين هذه المواد وجاراتها وحالات التوازن الناتجة عن ذلك وقد تجمعت مجلدات عديدة من المعلومات وقد طورت العديد من النظريات لشرح هذه البيانات التجريبية رغم كل ذلك لا زالت كيمياء المحاليل حقول بحث ودراسة متواصلة إذ لم تتوفر لحد الآن بعض المعلومات التفصيلية الأساسية مثل عدد جزيئات الماء التي يحيط بمعظم الايونات المائية ثابِت استقرارية واقعية للعديد من المواد وبشكل خاص للمواد غير المستقرة وكذلك للمواد المستقرة جداً.

مسائل

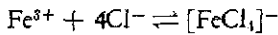
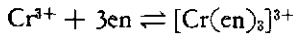
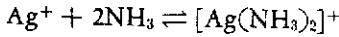
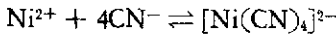
- 1

(أ) اكتب جميع ثوابت الاستقرار المرحلية (KS) وكذلك الكلية (B'S) للتفاعلات التالية.

(ب) استنتج أي هذه الثوابت المرحلية هو الأكبر.

(ج) استنبط أي هذه الثوابت المرحلية هو الأصغر.

دايا مغناطيسي.



2 - أذيت المركبات التالية في 100 سم³ من الماء 1×10^{-3} مول من (dien)



5×10^{-3} مول من بروكلورات النيكل $(\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2)$.

(أ) أحسب تركيز $[\text{Ni}(\text{dien})]^{2+}$ في المحلول (يمكنك أن تعتبر تركيز

$[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ أقل بكثير من تركيز Ni^{2+} أو $(\text{Ni}(\text{dien}))^{2+}$).

(ب) أحسب تركيز Ni^{2+} في المحلول.

(ج) أحسب تركيز $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ في المحلول.

$$K_1 = 5.0 \times 10^{10} \quad K_2 = 1.6 \times 10^5$$

3 - تعلمنا من تجارب كيمياء التحليل الوصفي أن كلوريد الفضة يذوب في

وفرة من محلول مائي للامونيا بينما يوديد الفضة لا يذوب. هذه الظاهرة ترجع إلى

استقرارية $(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)^+$ والذي هو عال إلى درجة أنه يعمل على إذابة كلوريد الفضة

ولكنه غير كاف لإذابة الفضة الأقل ذوباناً.

محلول يحتوي على 0.15 مول من ايون الكلور Cl^- ، 0.15 مول من ايون اليود I وجعل المزيج مول في الامونيا ثم اضيفت بلورات من نترات الفضة بكمية مكافئة إلى مجموع تراكيز ايوني الكلور واليود $(\text{Cl}^- + \text{I}^-)$.

احسب من سيترسب: AgCl أم AgI أم الاثنين معاً.

$$K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.7 \times 10^{-10}$$

$$K_{sp}(\text{AgI}) = 8.5 \times 10^{-17}$$

$$\beta_2([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 1.5 \times 10^7$$

- 4

(أ) احسب فيما لو سيترسب Pbs من محلول يحوي على 0.5 مول EDTA^{4-} و 0.01 مول Pb^{2+} و 0.001 مول S^{2-} .

(ب) اجري نفس الحسابات مع Ni^{2+} ، Co^{2+} ، Zn^{2+} ، وكذلك Cd^{2+} .

الكاتيون	$K [M(\text{EDTA})]^{2-}$	$K_{sp}[MS]$
Pb^{2+}	2×10^{18}	4×10^{-26}
Ni^{2+}	3.6×10^{18}	1×10^{-22}
Co^{2+}	1.6×10^{16}	5×10^{-22}
Zn^{2+}	3.9×10^{16}	6×10^{-27}
Cd^{2+}	2.6×10^{16}	1×10^{-20}

- J. Bjerrum, *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*, Haase, Copenhagen, 1941.
- A. E. Martell and M. Calvin, *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1952.
- S. Chaberek and A. E. Martell, *Sequestering Agents*, Wiley-Interscience, New York, 1959.
- F. J. C. Rossotti and H. Rossotti, *The Determination of Stability Constants*, McGraw-Hill, New York, 1961.

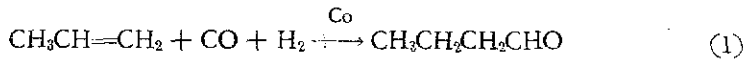
Data on the stability constants of metal complexes are continually reported in the scientific literature. A few years ago the available data were collected in the form of tables and published in two volumes. Volume three of this series is about to appear.

- J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, and L. G. Sillen (eds.), *Stability Constants of Metal-Ion Complexes: Part I, Organic Ligands; Part II, Inorganic Ligands*, Chemical Society of London, 1957, 1958.

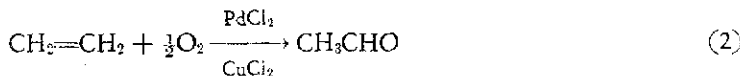
6

حركية وميكانيكية تفاعلات المركبات التناسقية
 KINETICS AND MECHANISMS OF REACTIONS
 OF COORDINATION COMPOUNDS

إن من أهم فوائد المعقدات الفلزية هي في تحضير المحفزات في التفاعلات. ومن دراسة الانزيمات الفلزية (محفزات فيزيولوجية) تبين أن التفاعل في النظام الحيوي (Biological System) هو في الغالب ايون معقد فلزي. وهناك بعض الطرق الصناعية تعتمد مباشرة على المحفزات للمعقدات الفلزية. وقد أشير إلى ذلك في الفصل الأول في صناعة متعدد الاثيلين (Polyethylene) باستعمال معقد من الالنيوم والتيتانيوم كمحفزات. إن تفاعل الاوليفين مع احادي أوكسيد الكاربون والهيدروجين يجري بوجود معقد للكوبالت كمحفز (1).



إن التفاعل الباعث للحرارة هذا هو من التفاعلات المهمة التي درست بشكل مفصل وقد أصبح معلوماً أن المحفز هو المركب $(\text{HCo}(\text{CO})_4)$ والذي يتكون أثناء التفاعل. إن أكسدة الهواء للاثيلين لإنتاج الاستيالديهايد يحدث مباشرة بوجود المحفز (2).



وهذه الطريقة الصناعية المتطورة حديثاً (طريقة Wacke) تعتمد على تكوين الحالة الوسطية للمعقد $[Pd(C_2H_4)OHCl_2]^-$. هذه الطريقة وطرق تطبيقية حديثة أخرى للمعقدات الفلزية قد حفزت البحثة الكيمياويين لزيادة الجهد الانتاجي وتوزيع استعملاته في الصناعة الكيمياوية. ومن أجل استغلال فوائد استعمال المعقدات الفلزية فمن الضروري معرفة تفصيلات أخرى عن طرق التفاعل. ويستعرض هذا الفصل وسيلة للتعرف على هذه المشاكل وإعطاء الأمثلة للمعلومات التي نحصل عليها ونظريات التفاعل المقترحة لذلك.

تعرفنا في الفصل السابق على جملة متنوعة من تفاعلات المركبات التناسقية حيث أن بعض هذه التفاعلات أعطت مركبات تناسقية من مركبات أبسط وأخرى حولت مركباً تناسقياً إلى مركب تناسقي آخر. ووجدنا في الفصل الخامس أن ثوابت التوازن لهذه التفاعلات تعتمد على الحرارة المنبعثة أثناء التفاعل وعلى كمية الانتروبي (Entropy) الناتجة.

إن تغير الحرارة أو الانتروبي هو شرط ضروري لحدوث التفاعل الكيمياوي وعلى كل حال يجب أن يكون معدل سرعة التفاعل عالياً بشكل يكفي لاستمرار التفاعل. إن التفاعلات الكيمياوية تجري بسرعات مختلفة. بعضها بطيء جداً إلى درجة لا يمكن قياسها وأخرى سريعة إلى درجة لا يمكن قياس سرعتها إلا حديثاً.

إن بعض التفاعلات مثل اتحاد الهيدروجين مع الاوكسجين الباعث بشدة للحرارة لتكوين الماء لا يحدث إلا بعد اشعال الخليط. وبعضها أقل شدة في تحرير الحرارة مثل المحلول الماص للحرارة (Endothermic) لملح ماء في الماء يجري بسرعة في درجة حرارة الغرفة وهذا يشير إلى أن معدل سرعة التفاعل لا تعتمد بالضرورة على كمية حرارة التفاعل. فالتفاعلات الكيمياوية التي تكون ثوابت استقرارها ملائمة جداً لا تحتاج لأن تجري بمعدل سرعة عالية. إن معدل سرعة تفاعل كيمياوي يعتمد على طبيعة الطريق الذي يسلكه المواد المتفاعلة في تحويلها إلى المواد الناتجة (ميكانيكية التفاعل الكيمياوي).

إن معرفة ميكانيكية التفاعل الكيمياوي غالباً ما يجعل بالإمكان تفهم طبيعة معدل سرعة التفاعل الكيمياوي. والأكثر أهمية في المجال العملي هو إمكانية تعلم أشياء كثيرة حول ميكانيكية التفاعل من طبيعة معدل سرعة التفاعل الكيمياوي.

1.6

معدل سرعة التفاعل

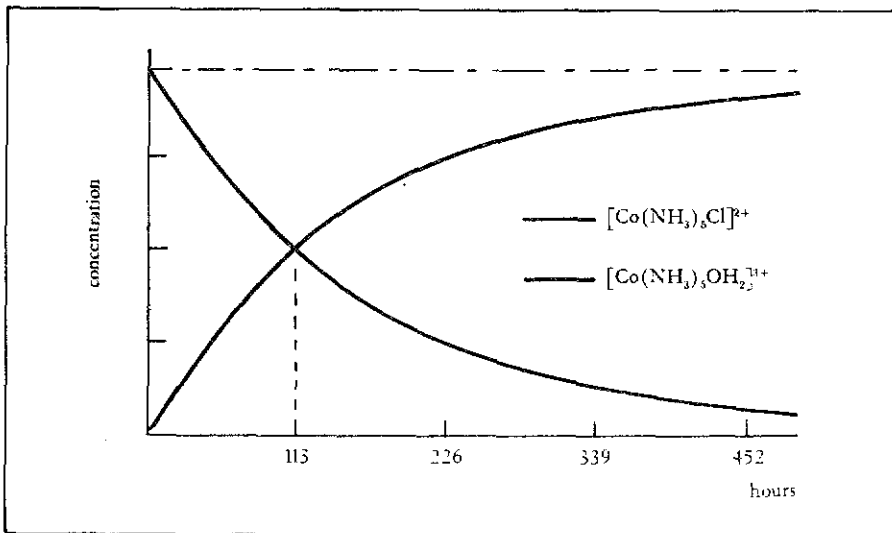
(Rate of A Reaction)

إن معدل سرعة تفاعل ما مثل (3) يمكن أن يعبر عنه بنقصان عدد جزيئات المواد المتفاعلة $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ وجزيئات الماء، في الثانية (أو في أية وحدة زمنية)، أو أن يعبر عنه بالزيادة في عدد جزيئات المواد الناتجة $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ أو أيونات الكلور في الثانية. وذلك لأن اختفاء جزيئة من $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ سينتج عنه جزيئة واحدة من $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ وجزيئة من Cl^- وعليه فإن معدل السرعة الثلاثة سيكون متساوياً عددياً.



وبشكل عام يمكن تعريف سرعة التفاعل بأنه التغير في تركيز أي مادة من المواد المتفاعلة أو الناتجة في وحدة الزمن. وأحسن طريقة للتعبير عن معدل السرعة كميًا هو عمر النصف (Half-life) للتفاعل وهو مقدار الفترة الزمنية اللازمة لاستهلاك نصف المواد المتفاعلة أو الزمن اللازم لتكون نصف كمية المواد الناتجة.

إن عمر النصف للتفاعل (3) عند درجة 25 °م وجد أنه يساوي 113 ساعة. وهذا يعني إذا أخذ ملحاً يحوي $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ في الماء وبدرجة 25 م فبعد 113 ساعة ستبقى فقط نصف المادة $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ والنصف الآخر قد تحول إلى $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ وايون الكلور شكل (1.6). وبعد 113 ساعة الأخرى سيتفاعل نصف الكمية المتبقية من $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ تاركاً ربع الكمية الأصلية وهكذا. على الرغم من أن الماء هنا هو احد المواد المتفاعلة فإن تركيزه سوف لا يصل إلى النصف بعد 113 ساعة من بدء التفاعل وذلك لأنه كمذيب موجود بكمية وافرة جداً.



شكل (1.6)

رسم بياني يمثل تراكيز المواد المتفاعلة
والمواد الناتجة للتفاعل (3) كدالة للوقت وفي درجة 25 م.

2.6

قانون معدل السرعة

(The Rate Law)

بعد تعريف معدل سرعة التفاعل دعونا نرى كيف يستطيع المرء أن يتعلم شيئاً
عن ظاهرة معدل السرعة من وجهة نظر ميكانيكية التفاعلات الكيميائية. وأبسط
تفاعل يستطيع المرء تصويره هو تماثل أو تفكك جزيئة ما (Isomerization or
dissociation) 4 و 5 .



تفاعلات من هذا النوع يمكن أن تجري عبر ميكانيكية معقدة تتكون خلالها نواتج

وسطية متنوعة. وعلى أية حال دعونا الآن نختار الميكانيكية الأبسط والتي يتم فيها في بعض اللحظات تحول A مباشرة إلى A⁻ أو إلى (B+C). وفي هذه الظروف يتوقع الواحد أن معدل سرعة التفاعل يعتمد فقط على تركيز A وليس على شيء آخر غيره. وكلما ازداد عدد جزيئات A كلما ازداد احتمال تفاعلها ولذلك فإن معدل سرعة التفاعل يتناسب طردياً مع تركيز [A] (6).

$$\text{rate} \propto [A] \quad (6)$$

السرعة تتناسب طردياً مع تركيز A.

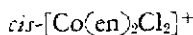
وباستعمال الثابت K (ثابت معدل السرعة) وهو العدد المميز لمعدل سرعة التفاعل في درجة حرارية معينة، يمكن كتابة المعادلة أعلاه:

$$\text{rate} = k[A] \quad (7)$$

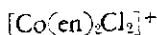
السرعة = تركيز A × كمية ثابتة K.

وكمية الثابت K تكون عالية للتفاعلات السريعة وصغيرة بالنسبة للتفاعلات البطيئة.

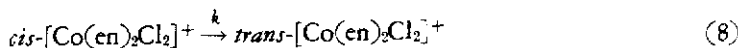
تستخدم هذه الطريقة للتعبير عن معدل السرعة لعدد كبير من التفاعلات المختلفة. مثال على ذلك هو تحول السيز



إلى الترانس:



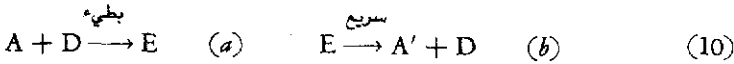
في محلول كحولي (8).



إن معدل سرعة تحول السيز إلى الترانس يساوي حاصل ضرب ثابت سرعة التفاعل في تركيز السيز (9).

$$\text{rate} = k[\text{cis-Co(en)}_2\text{Cl}_2^+] \quad (9)$$

وقد يتم هذا التفاعل بميكانيكية أكثر تعقيداً (10).



في هذه الميكانيكية يتحول A إلى A⁻ بطريقة تتضمن تكون المادة الوسيطة E أولاً (10) ويتبع ذلك تحول E إلى A⁻ (10b). إن تكون E يجب أن يتضمن اصطدامات بين D, A وإن سرعة هذه العملية يجب أن تتناسب طردياً مع تركيز D, A (11).

$$\text{rate of formation of E} \propto [\text{A}][\text{D}] \quad (11)$$

وذلك لأن احتمالات التصادم تعتمد مباشرة على هذه التراكيز.

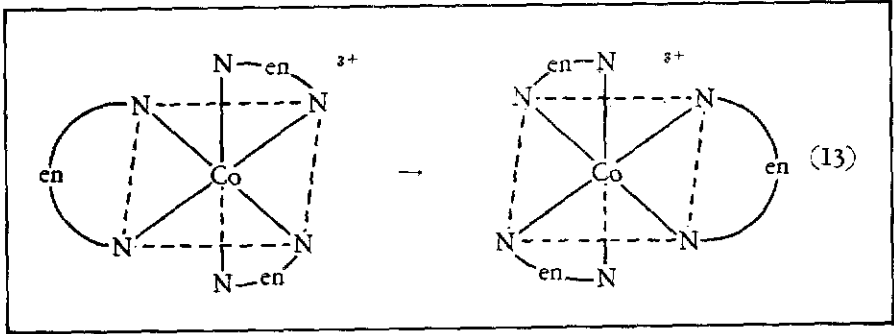
وفي تفاعل متعدد المراحل يتم تعيين معدل السرعة لمجمل التفاعل بواسطة الخطوة البطيئة للتفاعل والتي تسمى خطوة تعيين معدل السرعة (The rate-determining step) (*) فإذا كان تفكك E أسرع بكثير من سرعة تكوينه فإن A⁻ ستتكون بنفس سرعة E. وذلك لأن سرعة تكوين A يساوي معدل سرعة تكوين E. وبإعادة كتابة التعبير العائد إلى E نجد أن معدل سرعة تكوين A كما هو مبين في (12).

$$\text{rate} = k[\text{A}][\text{D}] \quad (12)$$

(*) (م.ت.م.س.)

هنا D لم يستهلك أثناء التفاعل ويسمى بالمحفز وبالتأكيد فإن معدل السرعة يعتمد على تركيزه في التفاعل.

إن التحول الداخلي للايزومرات البصرية (Optical isomers) للمركب $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (13) يحضر بواسطة المركب $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$.



للتعبير عن معدل سرعة هذا التفاعل ميبين في (14).

$$\text{rate} = k[\text{Co}(\text{en})_3^{3+}][\text{Co}(\text{en})_3^{2+}] \quad (14)$$

إن الخطوة المحددة لسرعة تفاعل (14) تتضمن انتقال الكترون من $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ إلى $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ (الجزء السادس - فقرة 8).

ويوجد نوع ثالث أقل قبولاً لميكانيكية هذا التفاعل كما هو ميبين بالمعادلات (15) و (16).



تتضمن هذه الميكانيكية تكون المادة الوسيطة E ببطء وذلك بتصادم A مع جزيئين من D (15).

وتعبر المعادلة (17) عن معدل سرعة تكون E وكذلك A إذا كان E يتفكك ويتكون بنفس السرعة.

$$\text{rate السرعة} = k[A][D][D] = k[A][D]^2 \quad (17)$$

إن تصادم ثلاثة أجسام بنفس اللحظة يكون بعيد الاحتمال جداً ولذلك فإن التفاعلات التي تجري بهذه الطريقة تكون بطيئة ونادرة جداً.

إن التعابير الثلاثة عن معدل سرعة التفاعل للمسالك الثلاث المختلفة في تحول A إلى A⁻ تسمى قوانين معدل السرعة وهي تبين تأثير التركيز على معدل السرعة. إن قانون معدل السرعة لتفاعل من الدرجة الأولى ممثل بالمعادلة (7) ومعدل سرعته يقال بأنه يعتمد بالدرجة الأولى على A أو بالدرجة الأولى على تركيز A.

التفاعلات التي تتبع قانون تفاعل من الدرجة الثانية (12) يقال بأنها تعتمد بالدرجة الأولى على تراكيز كل من [A]، [D]. أما قانون معدل سرعة تفاعل من الدرجة الثالثة (17) يشير إلى أن التفاعلات التي تتبع هذا القانون لها سرعة تفاعل درجة أولى تعتمد على تركيز A وعلى سرعة تفاعل من الدرجة الثانية تعتمد على تركيز (D).

إن درجة تفاعل ما تعتمد على عدد المواد في التفاعل وعلى عدد المرات التي تظهر فيها هذه المواد في قانون معدل التفاعل. وغالباً ما تكون درجة التفاعل مساوية إلى عدد الدقائق التي تتصادم في الخطوة التي تحدد معدل سرعة التفاعل (Rate-determining step). على أية حال سنأتي مؤخراً على أمثلة تكون فيها درجة التفاعل أقل من عدد الدقائق الداخلة في المرحلة المحددة لمعدل سرعة التفاعل. من هذا النقاش يتضح أن قانون معدل التفاعل لا يمكن تعيينه بطرق الحساب الكيميائي.

إن قانون معدل التفاعل $A \leftarrow A^-$ يمكن أن يجوي على أصناف مواد مختلفة غير مشمولة في التفاعل الكيميائي وهي أيضاً لا تحتاج إلى A⁻ أو A.

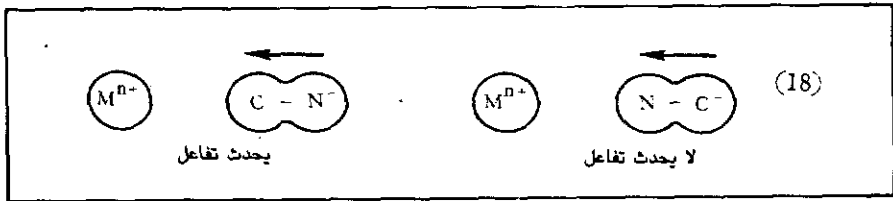
إذا استطاع المرء أن يحسب قانون معدل التفاعل عملياً فعليه أن يتعلم ما هي المواد المتضمنة في الخطوة المحددة للسرعة ومن ذلك يحصل المرء على معلومات أساسية حول ميكانيكية التفاعل الكيميائي.

الاصطدامات الفعالة

(Effective Collisions)

عندما يصبح ممكناً استنتاج ثوابت معدل سرعة التفاعلات سيكون ممكناً أيضاً تعيين أي التفاعلات سيجري بمعدل عالٍ وأياً سيكون بطيء جداً وغير عملي. وتوجد طريقة نظرية لفهم ثوابت معدل السرعة هي نظرية التصادم. إن معدل التفاعل ميين بقانون معدل السرعة والذي يتألف من ثابت معدل السرعة وتراكيز المواد المتضمنة المرحلة البطيئة من التفاعل. إن اعتماد قانون معدل السرعة على التركيز يرجع إلى احتمالية أن هناك اصطدامات ستحدث بين المواد المتفاعلة وإذا كان كل اصطدام سيؤدي إلى تفاعل فإن دور ثابت معدل السرعة سيفيغ تافهاً ولكن في الواقع إن الكثير من الاصطدامات تكون غير فعالة في معظم التفاعلات الكيميائية وإن ثابت معدل السرعة هو قياس فعالية الاصطدام وسعته التي تنشأ بشكل اولي من الشكل الهندسي والشدة اللازمة للاصطدام. إن الوضع الهندسي الفراغي للاصطدام يجب أن يكون ملائماً بالتفاعلات التي تتكون من دقائق غير كروية أو أيونات يجب أن تصادم بأوضاع معينة حتى يؤدي ذلك إلى ظهور التفاعل.

مثال ذلك أيون السيانيد $(CN)^-$ يجب أن يصل إلى ايون الفلز من طرف الكاربون حتى يمكن أن تتكون أصرة فلز-كاربون.

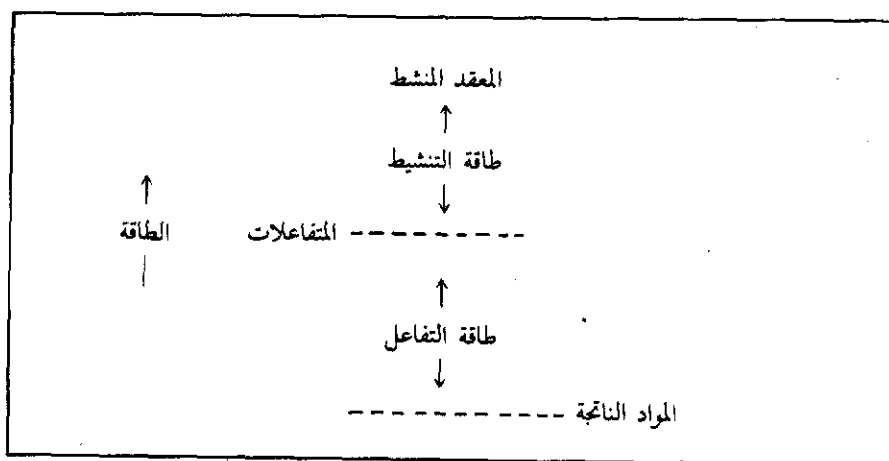


إن الترتيب الهندسي للتفاعل يلعب دوراً مهماً في تفاعلات الحالة الغازية ولكن أهميتها أقل في المحاليل.

إن الجزيئات في المحلول تكون مرتبطة بشدة مع جزيئات المذيب المجاورة وكذلك فهي تصادم عادة مع الجزيئات المجاورة عدة مرات قبل أن تتحول وتصل إلى موقع آخر لذلك فعند اقتراب CN^- من ايون الفلز فهي تصادم معه عدة مرات قبل

أن تتخلص من ارتباطاتها بجزيئات المذيب وحتماً سيكون بعض هذه الاصطدامات بأوضاع ملائمة لحدوث التفاعل.

إن أهم عامل لتعيين معدل السرعة في معظم التفاعلات هو طاقة الاصطدام (Collision energy). ففي تفاعل الامونيا مع محلول مائي من ايون الفضة يجب أن تحمل الامونيا محل جزيئات الماء المتناسقة مع ايون الفضة. وإن الاصطدام هنا يجب أن يوفر الطاقة اللازمة لهذه العملية وإلا فإن التفاعل لا يحدث. عندما تستعمل الجزيئات طاقات الاصطدام لتصل إلى وضعية بحيث يبدأ التفاعل من دون استعمال طاقة إضافية يقال عند ذلك أن الجزيئات في حالة المعقد المنشط (Activated complex). إن كمية الطاقة اللازمة لتكوين المعقد المنشط تسمى طاقة التنشيط (Activation Energy) شكل (2.6).



شكل (2.6)

يبين الطاقات النسبية للمفاعلات والمعقد المنشط ونواتج التفاعل

التفاعلات الكيميائية التي تكون طاقات التنشيط صغيرة تكون معظم اصطداماتها فعالة بشكل كاف يحدث التفاعل. إن طاقة التنشيط العالية جداً تعمل على أن تكون معظم الاصطدامات الشديدة غير فعالة. إن سعة ثابت معدل السرعة لتفاعل ما بشكل عام يستناسب عكسياً مع سعة طاقة التنشيط.

إن ميكانيكية التفاعل الكيميائي تعين شكل وكذلك طاقة المعقد المنشط ونتيجة

لذلك أيضاً طاقة التنشيط ومعدل سرعة التفاعل . فالتفاعلات التي طاقاتها التنشيطية عالية يمكن أن نجعلها تجري بمعدل سرع أكثر ملائمة وذلك برفع درجة حرارة التفاعل أو باستعمال عامل محفز .

إن رفع درجة حرارة التفاعل يزيد سرع دقائق المواد المتفاعلة ونتيجة لذلك يزيد من شدة اصطداماتهم من الناحية الأخرى فإن المحفزات ستغير ميكانيكية التفاعل بحيث يتكون المعقد المنشط الجديد بوجود المحفز باصطدامات أقل شدة . وهناك تفاعلات تحدث بميكانيكية لا تتضمن فيها الاصطدامات . في مثل هذا التفاعل لا يستطيع الترتيب الهندسي للاصطدام أن يؤثر على ثابت معدل السرعة .

وعلى أية حال ، فإن التفاعلات البسيطة من هذا النوع تكون لها اعتيادياً طاقة تنشيط . إن الجزئية المتفاعلة يجب أن تخزن بعض الطاقة نتيجة لتصادمها مع الجزئيات المجاورة (جزئيات المذيب) أو بامتصاص اشعاع حتى تصل إلى ترتيب شكل المعقد المنشط حتى يمكن بعدها للتفاعل أن يحصل .

إن ثابت معدل السرعة بهذا النوع من الطرق سيكون مقياساً لعدد المرات التي تستطيع فيها الجزئية أن تجمع طاقة كافية للتفاعل . من الممكن تصور طرق ميكانيكية متعددة لكل التفاعلات الكيميائية والتي تمت دراستها هي التي تنتج أسرع تفاعل تحت ظروف التجربة . أما الطرق الأخرى الأبطأ فإن مشاركتها في التفاعل صغيرة وليس لها قيمة .

4.6

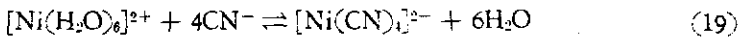
المعقدات الفعالة والحاملة

(Inert and Labile Complexes)

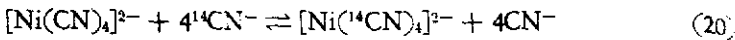
المعقدات التي تستبدل فيها الليغاندات بأخرى بسرعة تسمى معقدات فعالة (Labile Complexes) والمعقدات التي تتم فيها عملية الاحلال ببطء تسمى خاملة (Inert Complexes) . ولغرض التمييز بشكل كلي بين الاثنين افترض العالم هنري تاوبه (Henry Taube) أستاذ الكيمياء في جامعة ستانفورد (Stanford University) على أن جميع المعقدات التي يتم فيها إحلال الليغاندات في أقل من دقيقة واحدة تسمى فعالة (Labile) . أما ظروف التفاعل فقد ثبتت على أساس أن درجة

الحرارة 25°م وتركيز المواد المتفاعلة يساوي 0.1 مول. في الغالب يكون المعقد المستقر خاملاً والمعقد غير المستقر غير خامل إلا أن هذه العلاقة لا يمكن تعميمها ولا توجد حاجة لها. فايون السيانيد يكون معقدات ثابتة جداً مع الايونات الفلزية مثل النيكل الثنائي Ni^{2+} والزنبق Hg^{2+} .

الاستقرارية تشير إلى أن حالة التوازن (19):

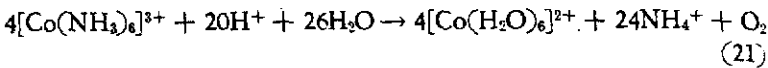


تقع بعيداً إلى الجهة اليمنى وإن ايون النيكل Ni^{2+} يفضل ايون السيانيد CN^- كمليجاند على الماء. وعلى أي حال فعند إضافة ايون السيانيد (المعلم عليه بكاربون 14) إلى المحلول فإنه يتخذ حالاً مكوناً المعقد في معادلة (20).



وعليه فإن استقرار هذا المركب لا يعني أنه خامل.

معقدات الكوبالت (III) الامونية مثل $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ غير ثابتة في المحاليل الحامضية وعند حالة التوازن لوحظ تحول كلي تقريباً إلى المركب $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ وكذلك O_2 و NH_4^+ (21).



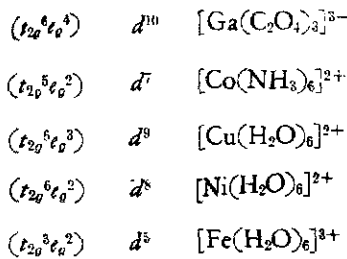
وعلى كل حال يمكن حفظ المركب $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ لعدة أيام في محلول حامض في درجة حرارة الغرفة من دون تفكك. يلاحظ أن معدل سرعة التفكك واطئة جداً ولذلك فإن المركب غير مستقر في محلول حامض ولكنه خامل. في الفصل الخامس تم شرح استقرارية المركبات التناسقية وفي هذا الفصل نأخذ بعين الاعتبار معدل سرعة

التفاعل وكذلك فعالية هذه المركبات. من المهم أن نتذكر أن هذه الأشياء لها علاقة بظواهر مختلفة فاستقرارية المعقد تعتمد على الفرق في الطاقة بين المواد المتفاعلة والنتيجة (طاقة التفاعل شكل 2.6). المركب المستقر يكون له مستوى طاقة اوطأ إلى حد بعيد من المواد الممكن تكونها.

إن فعالية (Lability) مركب ما تعتمد على الفرق في طاقة المركب والمعقد المنشط فإذا كانت طاقة التنشيط كبيرة يكون التفاعل بطيئاً. بالنسبة للمعقدات سداسية التناسق من الممكن استنباط، إلى حد ما، أي المركبات سيكون فعالاً. وقد وجه الأستاذ تاوية الانتباه إلى أن التركيب الالكتروني للمعقد يلعب دوراً رئيسياً في معدل سرعة تفاعله. تضيف المعقدات سداسية التناسق استناداً إلى عدد الكترونات d الموجودة في الذرة المركزية للمعقد كما يلي:

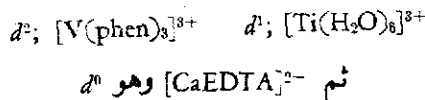
المعقدات الفعالة (Labile Complexes):

1 - جميع المعقدات التي تكون فيها ذرة الفلز المركزية التي تحوي على الكترونات d في اوربتالات eg (وهي dz^2, dx^2-y^2 الموجهة باتجاه الليغاندات الستة). لاحظ الجزء (5.2) مثال على ذلك.



2 - جميع المعقدات التي تحوي على أقل من ثلاثة الكترونات في اوربتالات d

مثال:



المعقدات الخاملة: (Inerct Complexes)

وتشمل معقدات d^3 الثمانية السطوح يضاف لها المعقدات d^4 , d^5 , d^6 ذات البرم الواطيء، أمثلة على ذلك:

(t_{2g}^3)	d^3	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
(t_{2g}^5)	d^5	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
(t_{2g}^6)	d^6	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$
(t_{2g}^6)	d^6	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$

باستعمال هذه الطريقة في التصنيف يمكن للواحد أن يستنبط فيما إذا كان المعقد الثماني السطوح خاملاً أو غير خامل إذا ما عرف الشخص صفاته المغناطيسية (فيما لو كان ذو برم عالياً أو واطئاً) وكذلك عدد الكترولونات d الموجودة في الذرة المركزية.

إن استخدام نظرية المجال البلوري (Crystal field Theory) يجعل من الممكن تقديم تفاصيل أكثر من التصنيف بدلاً من استعمال تعاريف بسيطة كخامل وفعال. وإن طريقة التفسير تعتمد على إجراء مقارنة قيم طاقات استقرارية المجال البلوري (Crystal field stabilization energy)؛ وتختصر (CFSE) للمركب المعقد مع معقدة المنشط. (ويذكر هنا مرة أخرى إلى أن المعقد المنشط يعزى إلى جزيئات المواد المتفاعلة المرتبة بشكل بحيث يجري التفاعل بدون استعمال طاقة إضافية).

إذا كانت طاقة الاستقرارية للمجال البلوري (CFSE) للمركب أكبر بكثير من طاقة المعقد المنشط فإن التفاعل سيجري ببطء وإذا كان الفرق صغيراً سيكون التفاعل سريعاً.

إن الفرق في قيمة CFSE لمركب وقيمة طاقة المعقد المنشط المشتق من المركب يؤثر على معدل سرعة التفاعل وذلك لأن الفرق في CFSE سيضاف إلى طاقة تنشيط ذلك التفاعل. إذا كان المعقد المنشط أقل استقرارية في المجال البلوري من المركب الأصلي فالخسارة الاستقرارية. بالتحويل إلى المعقد المنشط سيزيد من طاقة التنشيط للتفاعل ونتيجة لذلك يقلل معدل السرعة.

لقد أجريت حسابات طاقات استقرار المجال البلوري لمعقدات ثمانية السطوح وكذلك لمعقدات منشطة ذات الهرم الرباعي (Square Pyramid) جدول (1.6). ومن هذه المعطيات يستطيع المرء أن يحسب الفقدان في طاقة الاستقرار للمجال البلوري CFSE عند تكوين المعقد المنشط.

جدول (1.6)

طاقات الاستقرار في المجال البلوري CFSE لمعقدات ثمانية السطوح والهرم الرباعي ذو السين العالي

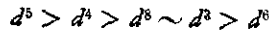
CFSE, Δ

التغير في $CFSE, \Delta_0$	هرم رباعي	ثماني السطوح	النظام
0	0	0	d^0
-0.05	0.45	0.40	d^1, d^6
-0.11	0.91	0.80	d^2, d^7
+0.20	1.00	1.20	d^3, d^8
-0.31	0.91	0.60	d^4, d^9
0		0	d^5, d^{10}

هناك دليل مقنع على أن الكثير من المعقدات ثمانية السطوح تتفاعل بطريقة تتضمن تكوين مركب وسطي خماسي التناسق (جزء 7.6) وعلى أي حال فإن هذه الحسابات يجب أن تؤخذ على أنها معلومات تقريبية وذلك لأن المبدأ الذي تستند إليه لا يمكن أن يطبق بشكل دقيق على أي تفاعل حتى أن بعض التفاعلات لا ينطبق عليه المبدأ أساساً.

تبين المعلومات الموجودة في جدول (1.6) وجود فقدان لا بأس به في قيم CFSE عند الانتقال من معقد ثماني السطوح d^8, d^3 إلى المعقد الهرم الرباعي المنشط لذلك فإن من المتوقع أن هذه المعقدات تتفاعل ببطء وفي الحقيقة فهي تفعل ذلك. وجميع المعقدات الأخرى ذات البرم العالي يتوقع أن تتفاعل بسرعة وقد لوحظ فعلاً أنها كذلك. وقد أجريت حسابات مشابهة لمعقدات ذوات البرم الواطيء.

باستعمال كلاً من حسابات البرم العالي والبرم الواطيء يظهر أن معدل سرعة تفاعلات معقدات خاملة مشابهة يجب أن تقل حسب النظام:

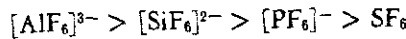


(إن d^5 ، d^4 ، d^6 هي أنظمة ذات برم واطيء).

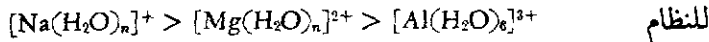
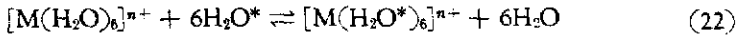
وتوجد بعض التجارب العملية التي تؤيد هذا النظام.

من الممكن أيضاً استنباط طبيعة معدل السرعة للمعقدات بشكل تفصيلي أكثر بأخذ شحنة وحجم الذرة المركزية بنظر الاعتبار.

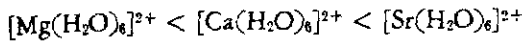
إن القواعد التي استعملت لشرح استقرارية المعقدات الفلززية جزء (2.5) تستعمل أيضاً في الغالب لدراسة الطبيعة الحركية (Kinetic) بالأيونات الصغيرة ذات الشحنة العالية. تكون معقدات أكثر استقراراً ونفس الشيء فإن هذه الايونات تكون معقدات تتفاعل ببطء. وعلى هذا فإن الفعالية (Lability) ستقل بزيادة الشحنة للذرة المركزية للسلاسل المتساوية الكترونياً (Isoelectronic).



وبطريقة مشابهة فإن معدل سرعة تبادل الماء (22) تتناقص بزيادة الشحنة للايون الموجب تبعاً



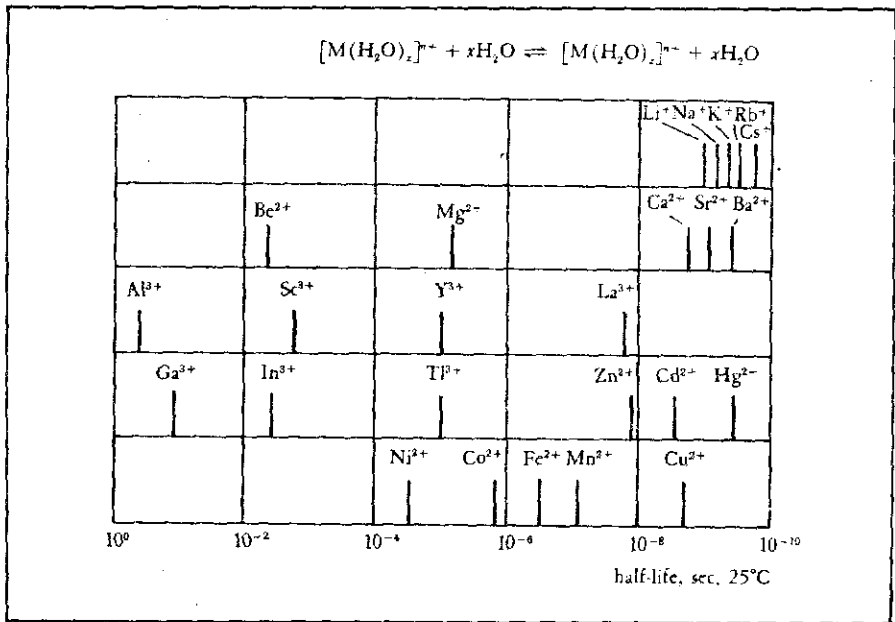
المعقدات التي تكون فيها الذرة المركزية ذات قطر ايوني صغير تتفاعل ابطاً من تلك التي لها ايونات مركزية أكبر حجماً. مثال على ذلك:



ففي سلاسل المعقدات ثمانية السطوح الحاوية على نفس النوع من الليغاندات

تكون سرعة تفاعل المعقدات التي تكون فيها نسبة الشحنة إلى نصف القطر أكبر بالنسبة لايونات الفلزات وأبطأ.

هذا وإن تطبيقات هذا التعميم تدعمها المعلومات المبينة في شكل (3.6) عن معدل سرعة استبدال جزيئات الماء. ومن الجدير بالذكر هنا أن أبطأ الفلزات الانتقالية من الصنف الأول تفاعلاً في شكل (3.6) هو $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ نظام d^8 كما تنبأت به CFT (الايونات الممتية M^{2+} للفلزات الانتقالية الصف الأول كلهم من النوع معقدات البرم العالي).



شكل (3.6)

عمر النصف لتبادل الماء مع ايونات فلزية متمية

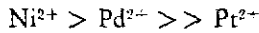
إن معدل السرعة العالية للايون $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ يعزى إلى استبدال جزيئات الماء فوق وتحت المستوى الرباعي للمعقد الثماني السطوح المشوه رباعياً. وتظهر هنا أن جزيئات الماء الأربعة في المستوى الرباعي تتفاعل بمعدل أبطأ نسبياً.

بشكل عام تتفاعل المعقدات الرباعية التناسق (جزيئات رباعية السطوح والمربع المستوي) أسرع من مثيلاتها سداسية التناسق. كما بينا سابقاً يعاني الايون

$[Ni(CN)_4]^{2-}$ المستقر جداً استبدالاً سريعاً مع $(^{14}CN^-)$ (20) بينما معدل الاستبدال يكون بطيئاً للمعقدات سداسية التناسق التي لها نفس الاستقرار. مثال على ذلك:



إن تفاعل المعقدات رباعية التناسق بهذه السرعة العالية يمكن أن يعزى إلى حقيقة وجود مجال كاف حول الذرة المركزية في المستوى المربعي لدخول مجموعة خامسة إلى كرة التناسق. إن ظهور هذه المجموعة المضافة سيساعد في فك ارتباط واحدة من الليغاندات الأصلية. لذلك فإن نسبة الشحنة إلى نصف القطر لا يمكن الاعتماد عليه بنجاح بالنسبة للمعقدات ذات المستوى المربعي كاستخدامها بنجاح في المعقدات سداسية التناسق. لذلك بالنسبة لفلزات النيكل الثلاثة يزداد حجم الايون M^{2+} بازدياد العدد الذري بينما يقل معدل سرعة التفاعل حسب النظام:



إن معدل سرعة استبدال *Cl في $[AuCl_4]^-$ هو 104 مرة أسرع تقريباً من $[PtCl_4]^{2-}$ على الرغم من أن المتوقع كان معكوساً بالنسبة لشحنة الايون الفلزّي.

كما أشر سابقاً فإن معدل سرعة تفاعل ما تعتمد على الميكانيكية وهذا يعتمد على ترتيب وطاقة المعقد المنشط وبالتالي على طاقة التنشيط. إن طاقة التنشيط لأنظمة ثمانية السطوح تتأثر بدرجة كبيرة بكسر الارتباطات فلز-ليغاند وعلى هذا فإن الشحنة الموجبة الكبيرة على الذرة المركزية ستعيق فقدان الليغاند.

إن الشحنة الموجبة الكبيرة على الايون الفلزّي تدعم تكوين اواصر جديدة في الأنظمة رباعية التناسق. نتيجة لذلك فإن القوانين التي بموجبها نستنبط طبيعة معدل السرعة للمعقدات سداسية التناسق لا يستعمل على الأغلب للمعقدات التي لها أعداد تناسق أصغر. لأن طبيعة معدل السرعة تعتمد على الميكانيكية وذلك لأن تفاعلات المعقدات الفلزّية كما هو معروف تجري بطرق مختلفة فيصبح من المستحيل تحمل تعميمات يمكن أن تستخدم لكافة المعقدات المتعلقة بتنوع الميكانيكية التي تتفاعل بواسطتها. وعلى الرغم من ذلك فإن القوانين التي استنتجت في هذا الجزء تنطبق بشكل مدهش مع المعلومات طبيعة معدل السرعة بالنسبة للمعقدات الثمانية السطوح.

ميكانيكية تفاعلات الاحلال

(Mechanisms of Substitution Reactions)

دعونا الآن نأخذ بنظر الاعتبار التطبيقات الحركية والتقنيات الأخرى لتعيين ميكانيكية التفاعل.

تفاعلات المركبات التناسقية يمكن أن تقسم إلى نوعين واسعين: تفاعلات الاحلال وتفاعلات الأكسدة والاختزال. في كل نوع من هذه الأنواع يمكن أن توجد مسالك ميكانيكية متعددة.

بالنسبة لتفاعلات الاحلال يوجد نوعان أساسيان من الميكانيكية: طرق التفكك وطرق الاحلال، وبشكل عام نستطيع أن نبين هذين النوعين من الميكانيكية في تفاعل الاحلال لثمانى السطوح (23).

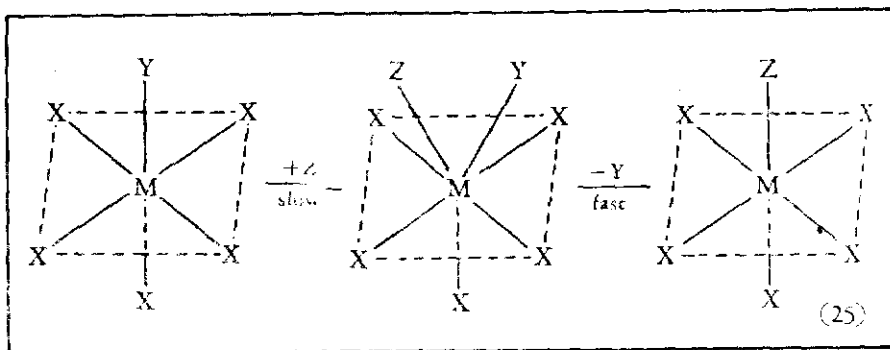
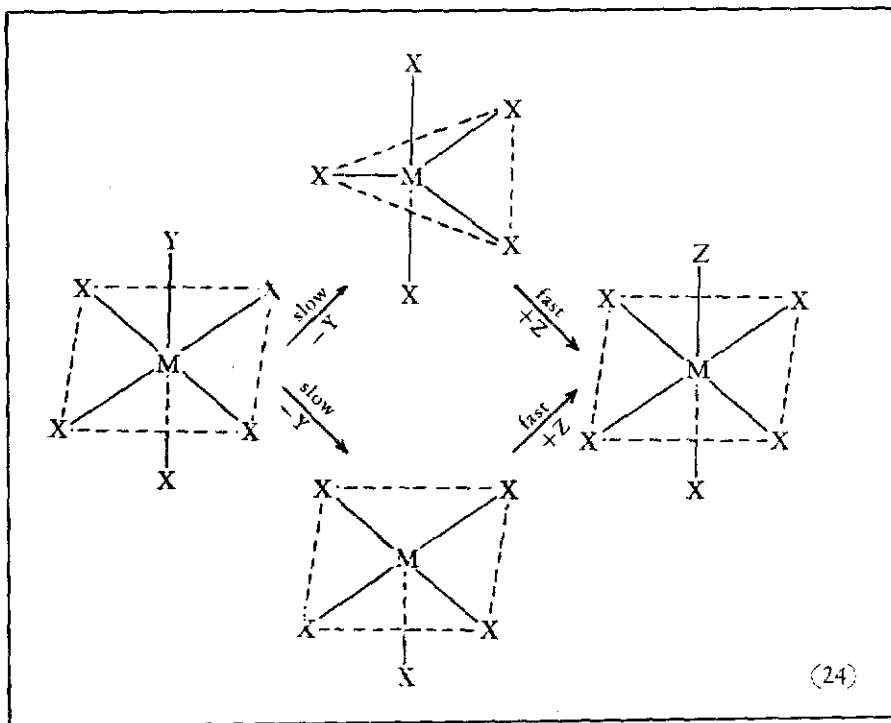


تتضمن ميكانيكية التفكك معدل سرعة (بطيئة) فقدان Y لتكوين المركب الوسيط الخماسي التناسق. هذا وإن إضافة Z إلى المركب الوسيط تتم بسرعة (24).

هذه الطريقة تسمى SN_1 وتعني إحلال نيكليوفيلي أحادي الجزيئي (Nucleophilic). يسمى التفاعل نيكليوفيلي (Nucleophilic) لأن الليغاند القادم يبحث عن مركز موجب الشحنة (كنواة أي ذرة) وهو ايون الفلز.

التفاعلات أحادية الجزيئي (Unimolecular) هي التفاعلات التي تكون فيها الخطوة المحددة للسرعة تتضمن مادة متفاعلة واحدة فقط. أما تفاعلات الأزاحة بميكانيكية SN_2 تتضمن تكون مركب وسطي سباعي التناسق في المرحلة البطيئة والذي يعقب ذلك يكون مرحلة التفكك السريعة (25).

هذا التفاعل يعتبر ثنائي الجزيئي (Bimolecular) لوجود متفاعلين في المرحلة البطيئة. يمكن التمييز بين هذين النوعين من الميكانيكية. إن في الطريقة الأولى SN_1



أهم شيء يحدث هو كسر الأصرة. وفي تفاعل SN_2 يتم تكوين أصرة إضافية. لذلك فإن هذه التسميتين SN_1 ، SN_2 تشير إلى كسر أو تكوين أصرة في مرحلة التفاعل التي يتم فيها تحديد معدل السرعة.

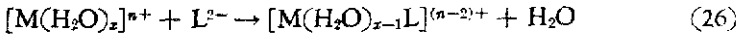
والآن سنلقي نظرة على بعض الأنظمة التي درست لنرى كيف حصل الباحثون على معلومات الميكانيكية حول تفاعلات الاحلال للمركبات التناسقية.

تفاعلات الاحلال في ثماني السطوح

(Octahedral Substitution Reactions)

إن استبدال جزيئات الماء (22) تعتبر من أهم تفاعلات الاحلال الأساسية في المحاليل المائية والتي درست لمجموعة متنوعة من الايونات الفلزية شكل (3.6). إن تبادل جزيئات الماء في الكرة التناسقية لفلز موجود كمية كبيرة من الماء يحدث بسرعة عالية لمعظم الايونات الفلزية. لهذا السبب فإن دراسة معدل السرعة بهذه التفاعلات قد تمت باستعمال تقنية تهدة التفاعل (Relaxation). في هذه الطرق تتأثر الأنظمة المتوازية لأدنى ارتفاع مفاجيء في درجة الحرارة. عند هذا الطرف الجديد الأعلى في درجة الحرارة لا يبقى النظام طويلاً في حال التوازن. عند ذلك يمكن قياس معدل سرعة الاتزان.

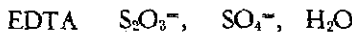
إذا أمكن تغير درجة حرارة المحلول في 10^{-8} ثانية يستطيع الواحد أن يقيس معدل سرعة التفاعلات التي تستغرق وقتاً أطول من 10^{-8} ثانية. قيس أيضاً معدلات سرع استبدال جزيئات الماء المتناسق بايونات الكبريتات SO_4 والثايو S_2O_3 ، EDTA ومواد أخرى لمجموعة متنوعة من الايونات الفلزية (26).



إن معدل سرعة هذه التفاعلات يعتمد على تركيز الايون المتميء للفلز ولا يعتمد على تركيز الليغاند الداخل (L). هذا يعني قانون معدل سرعة من الدرجة الأولى، معادلة (27).



وفي كثير من الحالات لا يتأثر معدل السرعة للتفاعل (26) لايون فلز معين مهما كان نوع الليغاند الداخل:

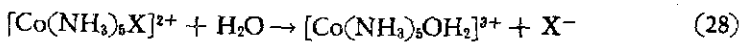


هذه الملاحظات وحقيقة كون أن قانون معدل السرعة لا يتضمن الليغاند الداخل تفرض أن هذه التفاعلات تجري ميكانيكية تكون فيها مرحلة التفاعل البطيء هي كسر الأصرة بين الايون الفلزّي والماء. وتوقع أن تتناسق المواد الناتجة بسرعة مع المواد القريبة لها.

الواقع كما فرض في الجزء (4.6) وهو أن الايونات المتميئة المشحونة شحنة عالية مثل ايون الالمنيوم Al^{3+} وايون السكندنيوم Sc^{3+} تتم فيها استبدال ابطاً من الايونات الثنائية M^{2+} والأحادية M^+ . وتفرض أيضاً أن كسر الأصرة له أهميته في مرحلة (م.ت.م.س.) لهذه التفاعلات الأدلة التي تجمعت في هذه الدراسات ليست نهائية أو قطعية ولكنها افترضت أن طرق SN_1 لها أهمية في تفاعلات الاحلال لايونات الفلزّ المتميئة.

تعتبر معقدات الكوبالت الثلاثي الايونية من أكثر المركبات التناسقية التي درست بشكل موسع. إن استقرارها وسهولة تحضيرها وتفاعلاتها البطيئة جعلها سهلة للدراسة الحركية بشكل خاص. وبالنظر لأن البحث الذي أجري على هذه المركبات انجز معظمه في الماء لذلك فإن تفاعلات المعقد مع المذيب يجب أن يؤخذ الماء بنظر الاعتبار أولاً. وبشكل عام فقد وجد أن إحلال الماء محل الامونيا أو الامينات المتناسقة مع الكوبالت الثلاثي يتم ببطء شديد إلى درجة عدم الأخذ بها بنظر الاعتبار في عمليات الاحلال.

لقد وجد عند دراسة معدل تفاعلات من نوع (28) في معقد الكوبالت أنها تفاعلات من الدرجة الأولى



وهنا X يمكن أن يكون أي تشكيلة من الايونات السالبة.

بالنظر إلى أن تركيز الماء في المحاليل المائية هو دائماً حوالي 55.5 مول لذلك فإن تأثير تغيير تركيز الماء على معدل سرعة التفاعل لا يمكن أن يؤخذ بنظر الاعتبار.

إن قوانين معدل السرعة (29) و (30) عملياً لا يمكن التمييز فيما بينها في المحاليل المائية. لذلك يمكن أن يعتبر K للتنشيط يساوي $K(H_2O)$ ويساوي

$$\text{معدل السرعة} = k[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{X}^{2+}] \quad (29)$$

$$\text{معدل السرعة} = k'[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{X}^{2+}][\text{H}_2\text{O}] \quad (30)$$

K(55.5). ونتيجة لذلك لا يستطيع قانون معدل السرعة أن يجبرنا فيما لو كان الماء متضمناً في مرحلة تعين معدل السرعة للتفاعل.

القرار، فيما لو أن هذه التفاعلات تجري بواسطة SN_2 بإزاحة \times بالماء أو بواسطة SN_1 بالتفكك الذي يعقبه إضافة H_2O ، يجب أن يتم باستعمال معلومات تجريبية أخرى. هناك نوعان من التجارب أثبتت أنها تقدم أدلة ميكانيكية جيدة. إن معدل سرعة التحلل المائي (استبدال كلور جزئية كلور بجزئية ماء) للمركب ترانس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ هو تقريباً ألف مرة أسرع من المركب $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$.

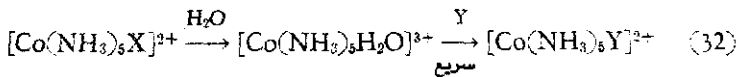
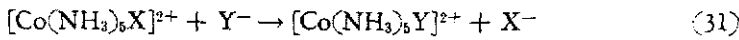
إن ازدياد الشحنة على المعقد يتوقع أن يقوي الارتباط بين الفلز والليغاند. ونتيجة لذلك يعيق انكسار الأصرة ويتوقع أيضاً أنها ستجذب الليغاندات القادمة وتساعد في تفاعلات الاحلال. لذلك فإنها طرق تفككية (SN_1) نظراً لما لاحظناه من نقصان معدل السرعة بازدياد الشحنة على المعقد. وهناك برهان آخر نتج من دراسة التحلل المائي لسلسلة من المعقدات التي تتعلق بالمعقد ترانس $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ حيث استبدل اثيلين ثنائي امين في هذه المعقدات بأيون ثنائي آخر مشابه استبدلت فيها ذرات الهيدروجين المتصلة بالكربون بمجموعات مثيلية (CH_3) وقد وجد أن المعقدات هذه تتفاعل بسرعة أعلى من اثيلين ثنائي امين. إن استبدال الهيدروجين بمجموعات CH_3 يزيد من ضخامة الليغاندات. يمكن للواحد أن يرى من بعض النماذج بهذه المركبات أن هذه العملية (عملية الاحلال) تجعل الصعوبة أكبر على الليغاندات المهاجمة من الوصول إلى ذرة الفلز.

إن هذا التحشد في الفراغ سوف يعرقل تفاعل من نوع (SN_2). إن تحشيد المنطقة المجاورة لذرة الفلز بهذه الليغاندات الكبيرة سيزيد من عملية التفكك وذلك لأن إزالة أحد الليغاندات سيقلل من الازدحام حول ذرة الفلز. إن الزيادة في معدل السرعة التي نلاحظها عند استعمال ليغاندات ضخمة حجماً يعتبر أحسن دليل لميكانيكية (SN_1).

نتيجة لهذه الدراسات المتعددة على معقدات الكوبالت الثلاثي مع الأحماض الامينية نلاحظ أن استبدال المجموعة الحامضية بجزيئة ماء يحدث بطريقة تفكك في الأصل.

إن الأصرة بين الكوبالت والليغاند تمتد إلى مسافة حرجة قبل أن تبدأ جزيئة الماء بالدخول إلى كرة التناسق في المعقدات التي تكون فيها الشحنة تساوي +2 أو أكبر. يصبح كسر الأصرة بين الليغاند والكوبالت أصعب بذلك فإن دخول جزيئة الماء يلعب دوراً مهماً هنا.

لقد لوحظ أن استبدال مجموعة حامضية X^- في معقد الكوبالت الثلاثي بمجموعة أخرى غير الماء (31) يجري أولاً باحلال جزيئة المذيب H_2O ثم يعقبه استبدال جزيئة الماء بالمجموعة الجديدة Y^- (32).



نتيجة لذلك فإن معدل سرعة التفاعل في عدد من تفاعلات الكوبالت الثلاثي هو نفس معدل السرعة لتحللها المائي (28).

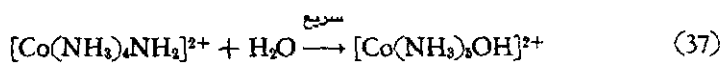
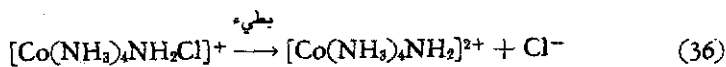
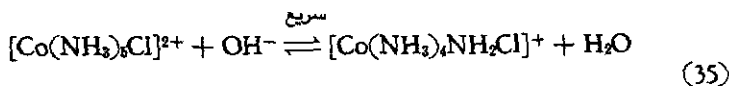
ايون الهيدروكسيل ينفرد عن بقية المواد الأخرى بالنسبة إلى فعاليته تجاه معقدات الكوبالت (III) الامينية إذ أنه يتفاعل بسرعة عالية (أسرع من جزيئات الماء 10^6 مرة) مع معقدات الكوبالت (III) الامينية في التحلل المائي القاعدي (33).



ويتبين في هذا التفاعل أن إحلال OH^- يجري بتفاعل من الدرجة الأولى (34).



إن اعتماد حركية من الدرجة الثانية مع هذه السرعة غير الاعتيادية لتفاعل OH^- يفرض على أنها كاشف نيكيليوفيلي جيد باتجاه الكوبالت (III) وإن هذا التفاعل يجري خلال مركب وسطي من نوع SN_2 . على أي حال، فهناك ميكانيكية (35)، (36)، (37) بديلة يمكن أيضاً أن تفسر هذا السلوك.



في تفاعل (35) يتفاعل المركب $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ كحامض برونستد ليعطي $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{Cl}]^+$ الذي يعرف كمركب اميدو (لأنه يحوي على (NH_2^-)) والذي هو القاعدة المرادفة (Conjugate) للمركب $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ بعد ذلك يجري التفاعل بطريقة SN_1 (36) ليعطي مركباً وسطياً خماسي التناسق الذي يتفاعل بعد ذلك مع جزيئات المذيب الوفيرة ليعطي الناتج الآخر (37).

إن هذه الميكانيكية مطابقة لسلوك تفاعل معدل سرعته من الدرجة الثانية. بالإضافة إلى ذلك فإنه يتضمن ميكانيكية SN_1 بما أن التفاعل يتضمن القاعدة المرادفة للمعقد الابتدائي في مرحلة تفاعل تحديد معدل السرعة من نوع SN_1 لذلك فإن هذه الميكانيكية يرمز لها SN_1CB .

من الصعوبة جداً تعيين أي من هذه الطرق الميكانيكية هو الأحسن في شرح نتائج التجارب العملية وعلى أي حال توجد أدلة مقنعة تدعم فرضية SN_1CB . من بين هذه الأدلة التي تدعم هذه الميكانيكية ما يلي:

تتفاعل معقدات الكوبالت (III) الثمانية السطوح بوجه عام مبدئياً بطريقة التفكك ولا يوجد السبب المقنع الذي يجعل OH^- تبدأ بطريقة SN_2 . لقد وجد أن ايون الهيدروكسيل يعتبر نيكيليوفيلي ضعيفاً في تفاعلاته مع البلاين الثنائي. وعليه

فمن غير المعقول أن تكون نشطة بصورة غير اعتيادية اتجاه ايون الكوبالت (III). في تفاعلات الكوبالت (III) في المحاليل غير المائية يوجد دليل جيد يثبت وجود المركب الوسطي الخماسي التناسق الذي اقترحه ميكانيكية SN_1CB . هناك دليل مهم آخر وهو في حالة عدم وجود أصرة (N—H) في معقد الكوبالت (III) فإن المعقد سيتفاعل ببطء مع OH^- . هذا يفرض بالتأكيد أن الصفات حامض-قاعدة للمعقد لها أهمية أكبر في معدل سرعة التفاعل من الصفات النيكلوفيلية لمجموعة OH^- . إن تفاعل التحلل القاعدي لمعقدات الكوبالت (III) الأمنية هذا يبين الحقيقة وهي أن المعلومات الحركية غالباً ما تناقش وتستخلص بأكثر من طريقة واحدة وهناك تجارب دقيقة يجب أن تجرى من أجل حذف واحدة أو أكثر من الميكانيكيات الممكنة.

لقد درست مجموعة كبيرة متنوعة من المركبات ثمانية السطوح. وعندما تجرى دراسة ميكانيكية للمعلومات غالباً ما نفترض على أنها طريقة من النوع التفككي. هذه النتيجة ليست غريبة وذلك لأن إحاطة الذرة المركزية بست ليغاندات لا يترك مجالاً كبيراً لإضافة مجموعة أخرى. هناك أمثلة قليلة جداً ظهرت فيها أدلة لوجود مركب وسطي سباعي التناسق أو تأثير الليغاند الداخلى نتيجة لذلك لا يمكن إهمال ميكانيكية SN_2 في طريقة تصورها لتفاعلات الاحلال لمركبات ثمانية السطوح.

7.6

الاحلال في المربع المستوي

(Square Planar Substitution)

تتفاعل المعقدات التي يكون فيها العدد التناسقي للفلز أقل من ستة على الأكثر بطريقة الازاحة SN_2 . ومن المعقدات التي يكون عددها التناسقي للفلز أقل من ستة التي درست بشكل تفصيلي تام هي معقدات البلاتين (II) الرباعية التناسق. الأدلة العملية بينت على أنها ميكانيكية من نوع SN_2 . جدول (2.6) يبين معدل سرع تفاعلات بعض معقدات البلاتين (II) التي لها شحنات مختلفة.

في هذه السلسلة من المعقدات المبينة في جدول (2.6) تتغير الشحنة على معقد البلاتين الثنائي من -2 إلى +1 ومع ذلك يتغير معدل السرعة فقط إلى الضعف (تأثير ضعيف).

جدول (2.6)

(II) معدل السرعة لبعض تفاعلات معقدات البلاتين

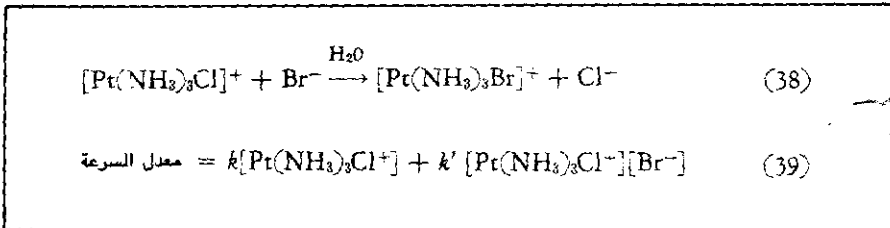
التفاعل	السرعة بالدقائق ($t_{1/2}$ في 25°C)
$[\text{PtCl}_4]^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{PtCl}_3\text{H}_2\text{O}]^- + \text{Cl}^-$	300
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]^0 + \text{Cl}^-$	310
<i>cis</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{ClH}_2\text{O}]^+ + \text{Cl}^-$	300
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}]^{2+} + \text{Cl}^-$	690

إن كسر الارتباط $\text{Cl}-\text{Pt}$ يصبح أكثر صعوبة كلما كانت الشحنة الموجبة على معقد البلاتين أكبر وعلى أي حال يصبح الميل لتكوين آصرة جديدة أكبر.

إن التأثير الصغير للشحنة الموجودة على المركب على معدل سرعة التفاعل يفرض على أن تكوين الأواصر الجديدة أو تحطيم الأواصر لها أهميتها في تحديد طريقة SN_2 .

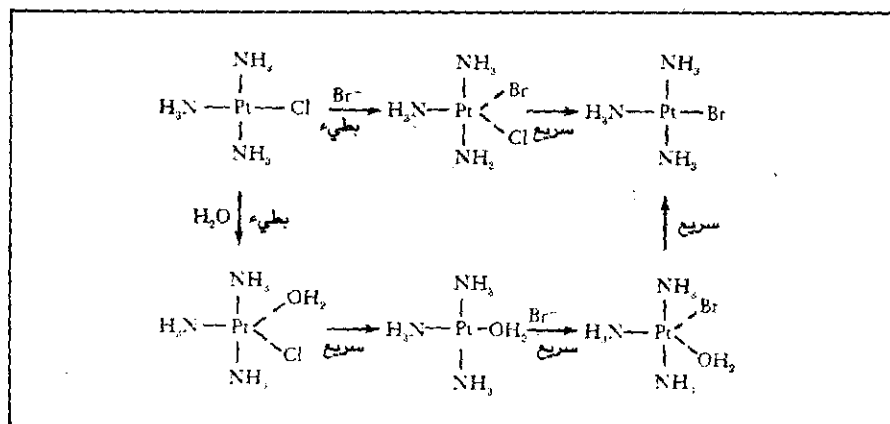
هناك دليل جيد بشأن الليغاند الداخل على أنه حركية من الدرجة الثانية من الدرجة الأولى بالنسبة لمعقد البلاتين (II) ومن الدرجة الأولى أيضاً بالنسبة لليغاند الداخل.

وقد وجد هذا في الواقع في تفاعلات عدد متنوع من الليغاندات. يوجد بعض التقيد بسبب وجود الماء كمدبب بسلك كليغاند أيضاً. النتيجة هي أن تفاعل مثل (38) يتبع قانون معدل سرعة ثنائي المرحلة (Two term) (39).



هذا النوع من قانون معدل السرعة يشير إلى أن التفاعل يحدث بطريقتين ميكانيكيتين، منها واحدة فقط تتضمن ايون البروم في مرحلة (م.ت.م.س.). وبما

أن تفاعلات البلاتين (II) تفترض على أن الطريقة الخالية من ايون البروم هي ليست طريقة SN_1 يستتج من ذلك أن المذيب H_2O سيحل محل ايون الكلور في مرحلة التفاعل البطيئة ثم يعقب ذلك المرحلة السريعة التي يحل فيها ايون البروم محل ايون الكلور. هذه الميكانيكية التي استنتجناها مبينة في شكل (4.6).



شكل (4.6)

ميكانيكية تفاعل (38)

لقد بينت بعض التجارب التي استعملت فيها تفاعلات مشابهة في مذيبات مختلفة أن اشتراك المذيب في التفاعل يمكن أن يكون بنفس الطريقة. ففي المذيبات التي تعتبر ليغاندات ضعيفة (CCL_4 , C_6H_6) لوحظ أنها تسلك حركية تفاعل من الدرجة الثانية. هذا وإن الليغاند القادم يحتمل أن يدخل المعقد مباشرة.

أما في مذيبات أخرى تعتبر ليغاندات جيدة (H_2O , الكحول) فإن مسلكاً من الدرجة الأولى يسهم أيضاً في تفاعلاتها.

إن تأثير المذيب واضح بشكل مقنع في تفاعلات لكل من معقدات المربع المستوي للبلاتين (II) والمعقدات ثمانية السطوح للكوبالت (III). وعلينا أن نذكر تماماً أن المذيب يلعب دوراً هاماً في جميع طرق المحاليل. بناء عليه، فإن سلوك الماء الذي لاحظناه يختلف بعض الشيء عن ما لوحظ بالنسبة للمذيبات الأخرى.

لقد أصبحت الآن الفكرة على أن معقدات المربع المستوي للبلاتين (II) تتفاعل

ميكانيكية SN_2 واسعة القبول. على الرغم من أن البحث الحركي الذي أجري على تفاعلات الاحلال في المعقدات المربع المستوي الأخرى قليلة فلقد تبين أن طرق SN_2 هي الغالبة في جميع هذه الأنظمة.

عندما نعلم أن الليغاند الداخل يلعب دوراً في تعيين معدل سرعة التفاعل من الضروري أن نعرف أي الليغاندات ستعطي التفاعلات بسرعة أعلى.

لقد بينت دراسات معدل السرعة أن الليغاندات التي يكون لها تأثير ترانس عالي (Transeffect) (جزء 8.4) تضيف نفسها أيضاً بسرعة عالية إلى معقدات البلاتين (II). مجموعات مثل الفوسفين، SCN^- ، وكذلك I^- تتفاعل بسرعة مع معقدات البلاتين (II)، بينما الامين و Br^- وكذلك Cl^- تتفاعل بسرعة متوسطة والماء و OH^- تتفاعل ببطء. إن هذا السلوك يعكس بشكل جزئي النيكليوفيلية (Nucleophilicity) (الانجذاب نحو المركز الموجب) بهذه المجموع وبين أيضاً أن الهيدروكسيل OH^- نيكليوفيلي ضعيف على الأقل تجاه البلاتين (II). على كل حال إن درجة الفعالية لا تعتبر فقط كدليل لانجذاب الليغاندات نحو المركز الموجب فإذا كان كذلك من المؤكد أن ايون الكلور سيتفاعل أكثر سرعة من الايونين السالين الكبيرين Br^- وكذلك I^- .

إن درجة الفعالية الملاحظة يمكن أن ترجع إلى ميل الليغاند الداخل لاعطاء الكترولونات إلى البلاتين (II). ايون اليود I^- له ميل أكبر لمنح الالكترولونات من Cl^- . لقد وجدت أيضاً علاقة جيدة من شدة الفعالية لليغاند الداخل وجهده التأكسدي.

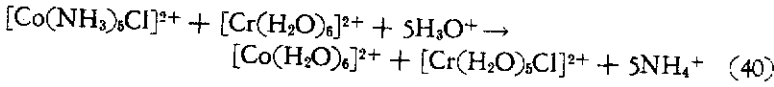
بشكل عام إن المجموعة الأسهل أكسدة هي التي تتفاعل أسرع من معقدات البلاتين (II). بالنسبة للمعقدات ذات الشكل المربع المستوي فالأبحاث والدراسات التي انجزت بخصوص دراسة معدل السرعة وكذلك ميكانيكية تفاعلاتها محدودة وقليلة. وهذه المعقدات تعتبر غير مرغوبة بمقارنتها مع الأنواع ثمانية السطوح وتفاعلات الاحلال فيها سريعة جداً على الأغلب ومن الممكن أن تكوين التفاعلات هذه، على الأقل، دليل جزئي على ظهور طرق الاحلال من نوع SN_2 .

إن الحاجة للطاقة (طاقة التنشيط) لتفاعل ما يمكن أن تحتزل عندما يساعد الليغاند القادم في كسر الارتباط بين الفلز والليغاند.

ميكانيكية تفاعلات الأكسدة والاختزال (او كسختزال)

(Mechanisms For Redox Reactions)

الآن نأخذ بنظر الاعتبار تفاعلات الاوكسختزال وهي إحدى دعائم تفاعلات المركبات التناسقية. تفاعلات الاوكسختزال هي تلك التفاعلات التي تتغير فيها الحالات التأكسدية لبعض الذرات. ففي تفاعل (40):



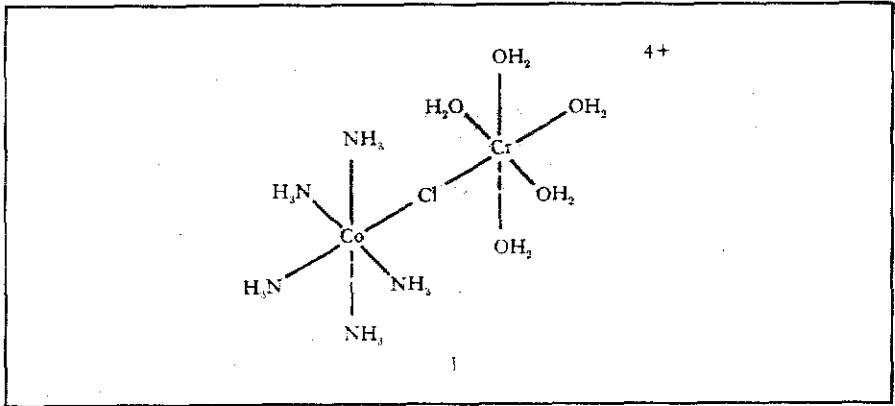
تتغير الحالة التأكسدية للكوبالت من $3+$ إلى $2+$ (الكوبالت اختزل) والحالة التأكسدية للكروم ازدادت من $2+$ إلى $3+$ (الكروم تاكسد). هذا التغيير في الحالة التأكسدية يتضمن انتقال الكترون من الكروم (II) (CrII) إلى الكوبالت (III) (CoIII) (41), (42).



ويجب على ميكانيكية هذا التفاعل أن تفرض الكيفية التي انتقل فيها هذا الالكترون. يظهر أن هناك مسلكين أساسيين محتملين. في واحد منها يقفز الالكترون من مركب إلى مركب آخر وهذا يسمى انتقال الكتروني أو يسمى ميكانيكية المعقد منشط الكرة الخارجية (Outer-Sphere activated Complex). أما في الطريقة الثانية، فإن المؤكسد والمختزل يتصلان ببعضهما عن طريق جزيئة جسرية ذرة أو ايون جسري يمكن للالكترتون أن يعبر بواسطته. هذا الانتقال يسمى الانتقال الذري (Atom transfer) أو ميكانيكية المعقد المنشط الجسري (Bridged activated Complex).

لقد قدم العلامة تاوبه (Taube) وجماعته تجارب رائعة بينت مدى صحة طريقة الانتقال الذري وتفاعل (40) هو أحدث هذه التجارب المنجزة. لقد لوحظ أن اختزال

Cr^{2+} بواسطة $[CO(NH_3)_5Cl]^{2+}$ فان الكروم الثلاثي الناتج يحوي دائماً على ايون الكلور. في دراسات أخرى أكثر تفصيلاً للمركب $[CO(NH_3)_5Cl]^{2+}$ الذي يحوي كلوراً مشعاً $^{36}Cl^-$ والذي أذيب في محلول يحوي Cr^{2+} وايونات كلور اعتيادي Cl^- . بعد عملية الاختزال السريعة جداً فحص الناتج $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$ ووجد أنه يحوي فقط على ايونات الكلور المشعة $^{36}Cl^-$ وهذا يثبت أن معقد الكوبالت هو مصدر ايونات الكلور الوحيد وحتى الذي وجد في بعض الأحيان في معقد الكروم (III). لشرح هذه النتائج افترضت ميكانيكية يكون فيها المعقد المنشط يحوي على ذرات الكوبالت والكروم المتصلة بايون كلور (I).

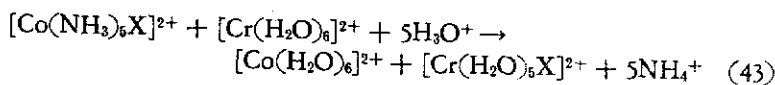


إن جسر الكلوريد يعمل كطريق جيد لانتقال الالكترتون بين ذرتين فلزيتين أكثر من جودة سلك نحاسي يربط بين قطبين.

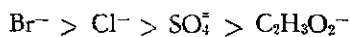
إن ايون الكروم (III) المتكون نتيجة انتقال الالكترتون من الكروم (II) إلى الكوبالت (III) يجذب ايون الكلور أقوى بكثير مما يفعله $Co(II)$ ونتيجة لذلك تصبح ايونات الكلور Cl^- جزء من معقد الكروم (III). إن الانتقال المباشر للالكترتون من معقد الكروم إلى معقد الكوبالت الذي يعقبه انتقال ايونات الكلور المشعة يظهر أنها غير محتملة. لو كانت الطريق كذلك، لحدث أن الكلور العادي في المحلول يندمج في معقد الكروم (II) حال اتصال $^{36}Cl^-$ بالكوبالت. لقد كان اختيار تفاعل (40) والتفاعلات الأخرى المشابهة هذه الدراسة ذكياً جداً وذلك لأن معقدات $Co(III)$ ، $Cr(III)$ خاملة، بينما معقدات الكروم (II) والكوبالت (II) $Co(II)$ نشيطة. لذلك فإن تفاعل الاوكسختزال السريع تنتهي قبل أن تبدأ أية تفاعلات إحلال في معقدات

CrIII, CoIII. إن فعالية $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ تعطي فرصة للمعقد أن يفقد جزيئة ماء بسرعة ثم أن يكون المركب الجسري الوسطي المنشط (I). إن النتائج التي حصل عليها تستدعي ميكانيكية يكون فيها ايون الكلور المتناسق لا يمكن أن يكون وحدة مطلقاً في المحلول لأنه ستتكون في هذه الحالة كميات صغيرة من $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ وكذلك $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$. إن الميكانيكية التي يبين أنها تتفق مع النتائج العملية تماماً هي التي يكون فيها $^{36}\text{Cl}^-$ متصلاً بكل من الكروم والكوبالت عند انتقال الالكترتون.

لقد درست تفاعلات سلسلة من معقدات الكوبالت (III)، $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ مع محاليل املاح الكروموز. إن انتقال الايون x^- إلى الكروم يحدث عندما يكون x^- هو NCS^- ، N_3^- ، PO_4^{3-} ، Br^- ، Cl^- ، $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$. وكذلك الكبريتات SO_4^{4-} (43). هذا يفرض على أن جميع هذه التفاعلات تحدث بميكانيكية انتقال الذرة.

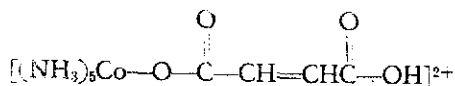


هذا وإن معدل سرعة هذه التفاعلات يسير حسب النظام:

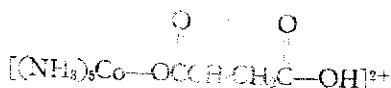


من المسلم به أن الايونات التي لها أكثر قابلية لتكوين الجسور وتلك التي توفر أحسن طريق للاكترونات هي التي تنتج التفاعلات الأسرع.

من المهم جداً ملاحظة أن اختزال المعقد

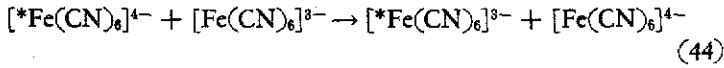


بواسطة CrIII سريع بينما اختزال المعقد



يكون ابطاً. يعتقد أن الفرق يرجع إلى حقيقة أن الاثنين تكون جسور بين الكوبالت والكروم، ولكن الجزئية العضوية التي تحتوي على آصرة كاربون-كاربون مزدوجة هي التي تكون الأحسن كموصل للالكترونات.

تعتبر تفاعلات الاوكسيختزال التي تجري بانتقال الكتروني على المجاميع الجسرية معروفة بشكل وافٍ. إن انتقال الذرة الجسرية في التفاعلات التي وردت هنا يأتي بعد تفاعلات الاوكسيختزال. وهذه ليست نتيجة مهمة للميكانيكية، ولكن عدم وجودها يصبح من الصعب تعين فيما لو كانت الذرة الجسرية ضمن عملية انتقال الالكترون أم لا. هناك مجموعة كبيرة متنوعة من تفاعلات الاوكسيختزال لبعض المعقدات الفلزية التي يمكن أن تحدث بانتقال مباشر للالكترون. فمعدل سرعة تفاعل الاوكسيختزال (44) (والذي هو في الواقع لا يعتبر تفاعل بالمرّة):



يمكن أن يدرس بواسطة تتبع مشع من الحديد في المعقد أو بواسطة الكاربون (14). هذا وإن التفاعل سريع جداً.

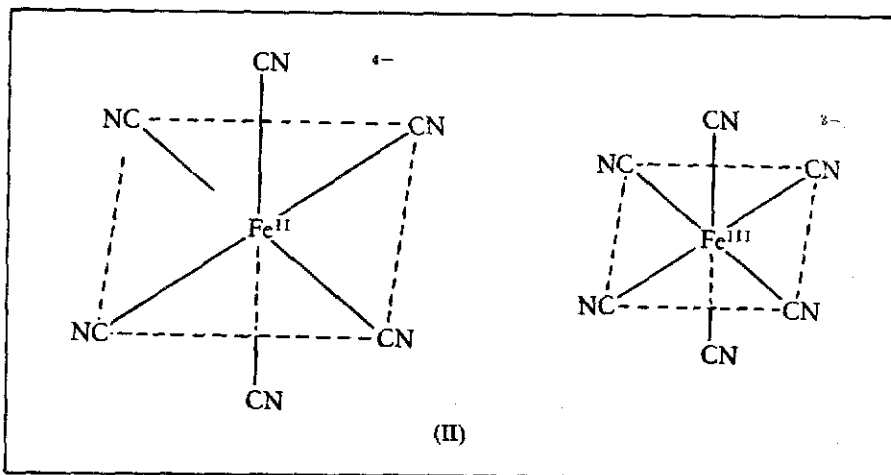
تعتبر كل من ايونات الفروسيانيد والفريسيانيد خاملة لأن $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ هو نظام d^6 ذو البرم الواطيء وكذلك $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ هو نظام d^5 ذو البرم الواطيء. ونتيجة لذلك فإن فقد CN^- أو استبداله أو أي تفاعل إحلال يكون بطيئاً جداً. إن حقيقة أن تفاعلات الاوكسيختزال سريعة جداً بينما تفاعلات الاحلال بطيئة جداً تهمل أساساً احتمالية انتقال الالكترون عبر المعقد الجسري المنشط لأن تكوين المعقد المنشط يعادل عملية إحلال.

إذا ما أراد شخص أن يقص الميكانيكية الجسرية (Bridge mechanism) يتبقى الانتقال الالكتروني المباشر فقط ولكن لأسباب نظرية توجد حاجة دائماً لمثل هذه الطريقة.

يقول مبدأ فرانك كوندن (Frank-Condon) أنه ليس من المستطاع تقدير التغيير الذي يحصل في الترتيب الذري خلال فترة الانتقال الالكتروني لأن الالكترونات

الخفيفة جداً تنتقل أسرع بكثير من الذرات الأثقل. دعونا الآن نأخذ بنظر الاعتبار هذا التأثير على طريقة الانتقال الإلكتروني المباشر. إن الليغاندات يمكنها أن تصل إلى أيون الحديد (III) الصغير إلى مسافة أقصر من أيون الحديد (II) الأكبر وخلال انتقال الإلكترون من $[Fe(CN)_6]^{4-}$ إلى $[Fe(CN)_6]^{3-}$ تبقى كل من الذرات Fe، C، N ساكنة. نتيجة للانتقال الإلكتروني سيتكون المركب $[Fe(CN)_6]^{3-}$ الذي تكون فيه الأصرة Fe—C طويلة جداً ثم المركب $[Fe(CN)_6]^{4-}$ الذي تكون فيه الأواصر Fe—C قصيرة جداً.

كلا المركبين هذه تكون بمستوى طاقة أعلى من الايونات الاعتيادية التي تكون فيها الأواصر Fe—C بطولها الاعتيادي (هو الطول الذي يعطي أخفض مستوى طاقة).



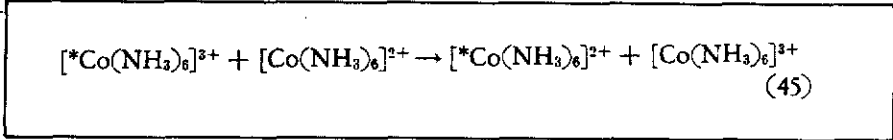
إن الطريقة التي تقدم شرحها هنا هي مثال لماكنة ذات حركة ثابتة.

أخذنا الايونين $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ، $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ونقلنا الكترولون فحصلنا مباشرة على نفس النوعين من الايونات ولكن كلاً منها الآن له طاقة إضافية.

في أي طريقة لا يمكن أن تحدث إذا كان الناتج زيادة في الطاقة ولذلك فإن هذا الوصف للتفاعل يجب أن يكون خطأ. إن التفاعل يمكن أن يحدث إذا كانت الطاقة الإضافية على الأقل بقدر الطاقة المسحوبة. لهذا السبب فإن الأواصر Fe—C في $[Fe(CN)_6]^{4-}$ يجب أن تصبح أقصر والأواصر Fe—C في $[Fe(CN)_6]^{3-}$ يجب أن تصبح

أطول قبل أن يحدث الانتقال الإلكتروني من أجل أن تكون العملية هكذا يجب أن تضاف طاقة إلى النظام.

الترتيب الهندسي الملائم بالنسبة لهذا التفاعل يكون ذلك الذي تكون فيه الأيونات $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ، $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ لها تراتيب هندسية متكافئة. عند ذلك تكون النواتج والمتفاعلات متكافئة في طريقة الانتقال الإلكتروني وبالتالي سوف لا ينتج عن ذلك إنتاج طاقة نتيجة لانتقال الإلكترون. يمكن للشخص أن يفهم معدلات سرع العديد من تفاعلات الانتقال الإلكتروني المباشر وذلك بأخذ الطاقة الضرورية لجعل العامل المختزل والعامل المؤكسد مساوين بنظر الاعتبار. بما أن $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ، $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ متشابهان تقريباً فإن إضافة كمية صغيرة نسبياً من الطاقة (طاقة التشييط) تجعل الأيونين متماثلين ولذلك فإن الانتقال الإلكتروني يجري بسرعة تفاعل (45) بطيء جداً.

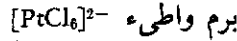
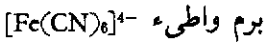
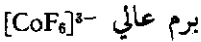
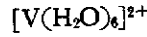
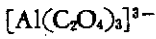


المعقدات $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ، $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ لا يختلفان كثيراً في الحجم ولذلك فمن المتوقع أن يكون التبادل الإلكتروني بين هذين المعقدين سريعاً ولكن المعقدين يختلفان في الترتيب الإلكتروني. فالمعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ هو $t_2g^5 e_g^2$ ، والمعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ هو t_2g^6 ، لذلك فإن طول الأصرة Co—N وكذلك الترتيب الإلكتروني يجب أن يتغير قبل الانتقال الإلكتروني. هذا هو السبب الذي يجعل التفاعل بطيئاً جداً.

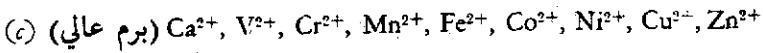
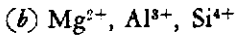
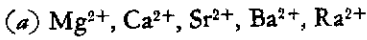
هناك عوامل أخرى تؤثر أيضاً على معدل السرعة لطرق الانتقال الإلكتروني المباشر. مثال على ذلك كلما كانت قابلية التوصيل الكهربائي لليغاندات أكبر كلما ان الانتقال الإلكتروني أسرع بين معقدين. فالتوقع أن أيون السيانيد يقدم مسلكاً جديداً للالكترونات. وقد وجد فعلاً أن الانتقال الإلكتروني بين مجموعة من المعقدات السيانيدية المتشابهة سريع جداً. نفس النتيجة تعطيها المعقدات الموصلة جيداً للكهربائية $[\text{M}(\text{Phen})_3]^{n+}$ وكذلك $[\text{M}(\text{bipy})_3]^{n+}$ وبشكل نسبي كذلك $[\text{M}(\text{en})_3]^{n+}$ $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{n+}$.

مسائل

1 - بين لكل معقد من المعقدات التالية فيما لو كانت متوقفاً أن تكون خاملة أو نشطة وأعطي سبباً لاختيارك.



2 - بين نظام النقصان في الفعالية للمعقدات المتشابهة لكل سلسلة من الايونات الفلزية التالية ثم اشرح جوابك.

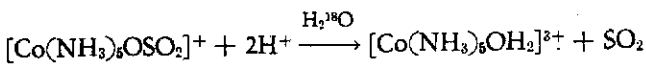


3 - بين لماذا يكون اختزال $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ بالمعقد $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ أبطأ بكثير من $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$.

اكتب معادلة نواتج التفاعل للكروم (III) في كل حالة.

4 - يتفاعل المعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]^+$ في المحلول الحامضي فيحترق SO_2 والمتوقع أن يكون قانون معدل السرعة لهذا التفاعل على الشكل التالي:

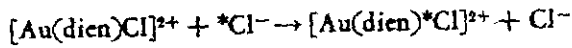
$$\text{معدل السرعة} = k[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3^+][\text{H}^+]$$



هنا احتمال أن يجري التفاعل بحيث تكون النواتج لا تحتوي على O^{18} من

المذيب $H_2^{18}O$. اقترح ميكانيكية تتطابق قانون معدل السرعة هذا وبغياب O^{18} في المواد الناتجة.

5 - يعاني المركبان $[Au(dien)Cl]^{2+}$ و $[AuCl_4]^-$ تفاعل إحلال سريع جداً مع ايون الكلور المشع

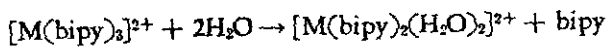


قوانين معدل السرعة لهذين التفاعلين سيكون كما يلي:

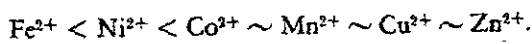
$$\text{معدل السرعة} = k[\text{complex}] + k'[\text{المعقد}] [Cl^-]$$

اقترح ميكانيكية تتطابق مع هذه المعلومات.

6 - تفكك معقدات الصنف الأول من العناصر الانتقالية $[(M)(Bipy)]^{2+}$ بتفاعلها مع الماء.



وقد قيس معدل سرع هذه التفاعلات فوجدت أنها تزداد حسب النظام:



اقترح سبباً لهذا النظام في الفعالية.

- Basolo and R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, Wiley-Interscience, New York, 1958.
- Taube, "Rates and mechanisms of substitution in inorganic complexes in solution," *Chem. Revs.*, **50**, 69 (1952).
- Taube, "Mechanisms of redox reactions of simple chemistry," in H. J. Emeléus and A. G. Sharpe (eds.), *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Academic, New York, 1959, vol. I, pp. 1-50.
- K. Ingold, R. S. Nyholm, and M. L. Tobe, "Orienting effects in octahedral reaction," *Nature*, **187**, 477 (1960); "Orientation in octahedral basic hydrolysis," *Nature*, **194**, 344 (1962).
- C. G. Pearson, "Crystal field theory and substitution reactions of metal ions," *J. Chem. Educ.*, **38**, 164 (1961).
- F. Basolo and R. G. Pearson, "Mechanisms of substitution reactions of aetal complexes," in H. J. Emeléus and A. G. Sharpe (eds.), *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Academic, New York, 1961, vol. III, pp. 1-89; "The *trans* effect in metal complexes," in F. A. Cotton (ed.), *Progress in Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, vol. IV, pp. 381-453.
- N. Sutin, "Electron exchange reactions," *Ann. Rev. Nuclear Sci.*, **12**, 285 (1962).

