الايزومرات الهندسية في المركبات التناسقية: Isomerism:

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

1- الايزومرات البنائية

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

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

2- الايزومرات الفراغية

أ-الايزومرات الهندسية ب-الايزومرات البصرية ج-ايزومرات العدد التناسقي 6 و4

1) الايزومرات البنائية:

- ايزومرات التأين: Ionization isomerism

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

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

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

- ايزومرات التميؤ: Hydrated isomerism

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

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ بنفسجي ، $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2H_2O$ أخضر، $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl(H2O)_2$ أخضر. و يمكن تعيين نسبة أيون الكلوريد الذي سيترسب بواسطة نترات الفضة.

- ايزومرات الترابط (الموضع): Linkage isomerism

تحتوي بعض الليكاندات على أكثر من ذرة يمكن لها أن تشارك بزوج من الإلكترونات، مثال: أيون NO_2^- ، إذ أن كلا من ذرة النيتروجين و الأكسجين يمكن لها أن تشارك بزوج من الإلكترونات. فإذا أرتبطت من خلال ذرة النيتروجين فيسمى نايترو nitro أو أن ترتبط من خلال ذرة الأكسجين فيسمى نايتريتو nitrite ، كما في ايزومري المعقد النايترو $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ لارتباطه من خلال ذرة النيتروجين (حيث تهب للذرة المركزية زوج الإلكترونات من خلال ذرة النيتروجين). و المعقد النايتريتو $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$ لارتباطه من خلال ذرة الأكسجين (حيث تهب للذرة المركزية زوج

الإلكترونات من خلال ذرة الأكسجين). و يمكن توقع هذا النوع من التآصل مع ليكاندات أخرى، مثل SCN^- حيث يرتبط من خلال ذرة الكبريت فيسمى ثايوسياناتو thiocyanato أو من خلال ذرة النيتروجين فيسمى ايزوثيوسياناتو isothiocyanato .

- ايزومرات التناسق: Coordination isomerism

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

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

- ايزومرات التبلمر: Polymerisation isomerism

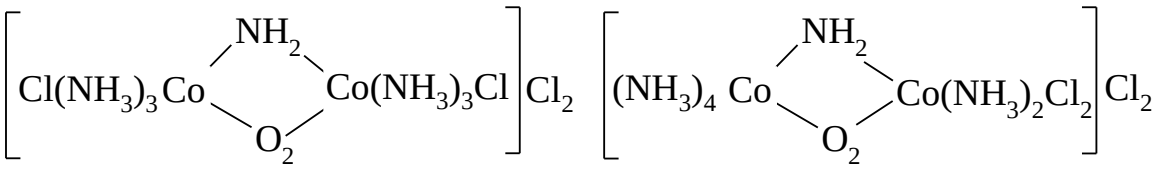
لا يشكل هذا التشابه في الواقع تشابها حقيقيا، حيث أن التشابه الحقيقي هو تطابق في الصيغة الوضعية والصيغة الجزيئية لكل منهم تمثل عددا من ابسط الصيغ.

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

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

- ايزومرات المجموعة الوظيفية: Function group isomerism

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

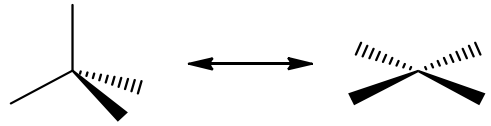


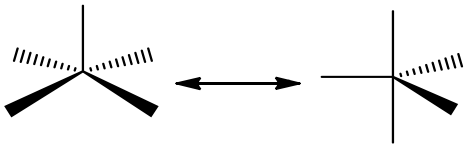
كما وان الليكاندات التي تمتلك صفات ايزومرية تعكس هذه الصفات على المعقدات المكونه لها

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

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

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

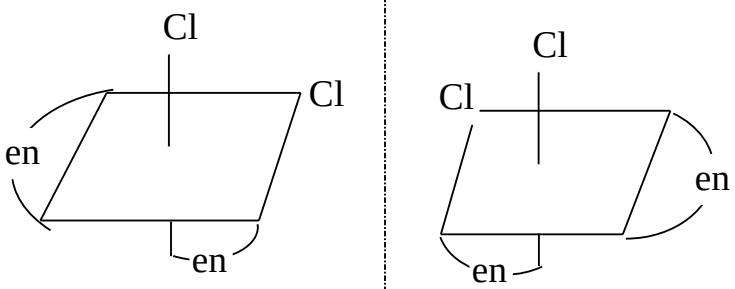




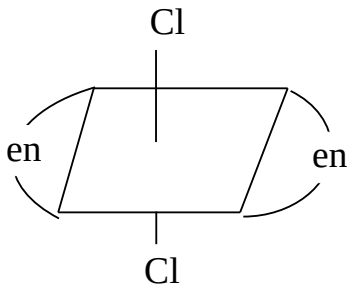
ب- الايزومرات البصرية: optical isomerism

اكتشفت ظاهرة التشابه البصري لاول مرة في المركبات العضوية عندما تكون ذرة الكربون مرتبطة بأربع مجاميع مختلفة. و ثبت تواجده في الجزيئات اللاعضوية أيضا. و يظهر في حالة عدم تماثل الجزيئ، فإنه لا يمكن تطابقه على صورته في المرآة، نظرا لعدم احتوائه على مركز تماثل و ليس له مستوى أو محور تماثل. فالشبيهان البصريان يختلفوا في الخواص الفيزيائية و في الأطياف فقط. و تسمى الصورتان و اللتان لهما التماثل نفسه الذي يظهر بواسطة اليد اليمنى و اليسرى بزوج ايانتومر Enantimor او الصورتان متشاكلتان ضوئيتان. وهو عبارة عن جزيئتين احداهما صورة مرآة للثانية و لا تنطبق الواحدة على الأخرى. و نظرا لعدم تطابقهما فهما غير متماثلتين رغم كون أطوال جميع الاواصر و مقادير جميع الزوايا في أحدهما مطابقا لما في الثانية. يدخلان في التفاعلات الكيميائية بأسلوب واحد و يختلفان فقط في اتجاه دوران مستوى الضوء المستقطب حيث تدير أحدهما المستوى باتجاه اليمين بمقدار معين و الثانية تدير المستوى بنفس المقدار و لكن باتجاه اليسار، و يطلق على الأول اسم الشبيه اليميني dextro (d) و الثاني اسم الشبيه اليساري leavo (l) .

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

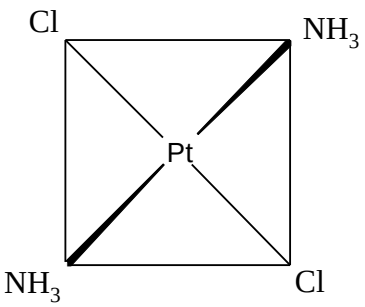


(l) تركيب السيز (d)

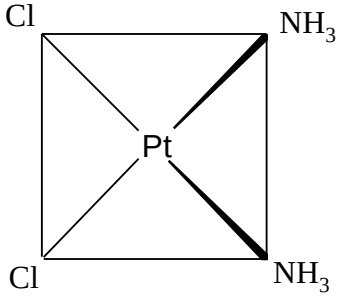


تركيب الترانس

ت- <u>ايزومرات العدد التناسقي 6 و4</u> يوجد هذا النوع من التشابه في المعقدات ثنائية الاستبدال ذات التناسق أربعة في الشكل المربع المستوي، و لا تظهر مع رباعي السطوح *tetrahedral* لأنها متماثلة. و تعتبر معقدات البلاتين(II) أحسن الأمثلة المعروفة للمعقدات التي لها تركيب المربع المستوي *square planar* ، فيمكن تحضير شبيهين هندسيين للمعقد$[Pt(NH_3)Cl_2]$



trans



cis

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

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

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

ماذا تتوقع لمعقدات العدد التناسقي 4 من نوع MA_2B_2

MA_2BC

MABCD

و معقدات العدد التناسقي 6 من نوع

MA_5B, MA_6

MA_2B_4

MA_3B_3

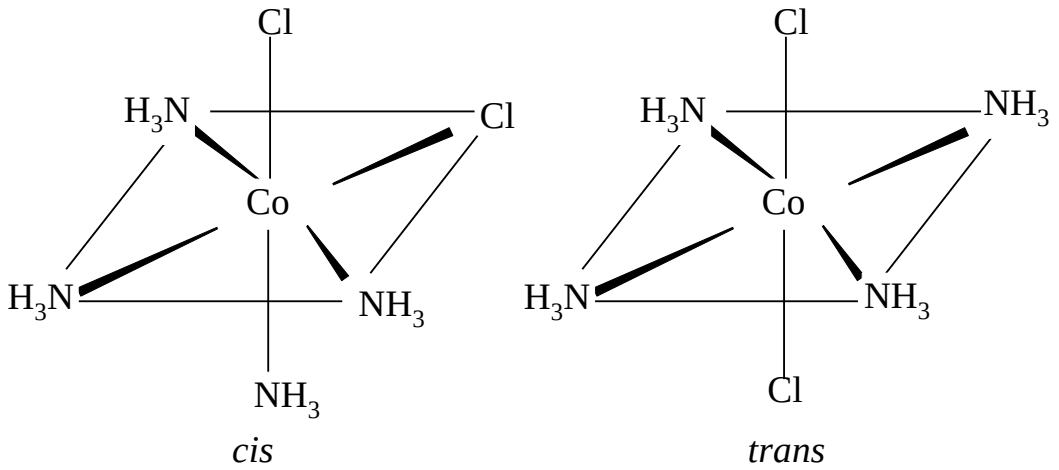
$MA_2B_2C_2$

MABCDEF

تمتلك 15 شكلا مختلفا من الايزومرات الهندسية كما في المعقد

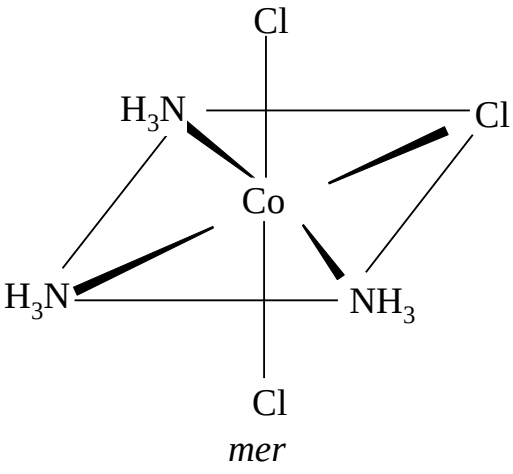
$[Pt(Py)(NH_3)(NO_2)(Cl)(Br)(I)]$

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

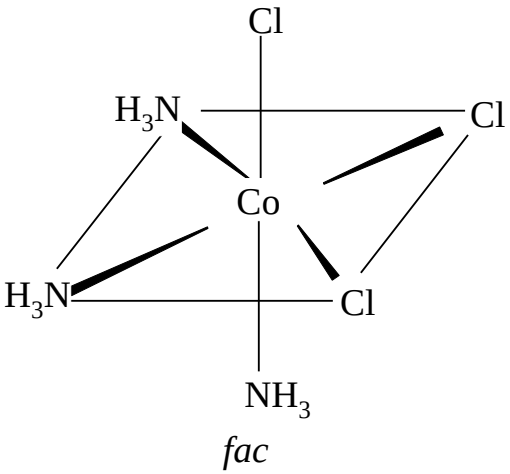


(Violet) (Green)

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



mer



fac

محوريا (meridional)*mer*

وجهيا (facial)*fac*