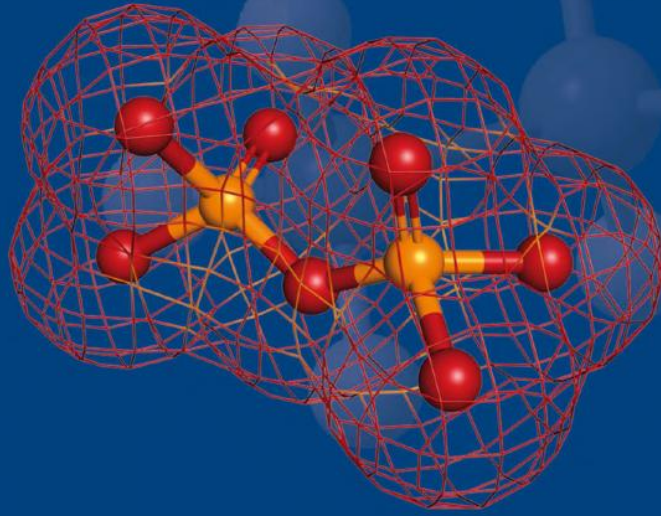


جاري ل. ميسلر  
دونالد أ. تار

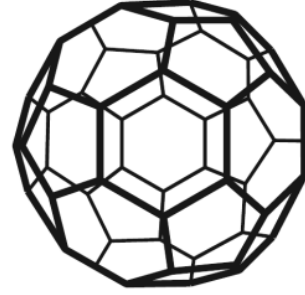
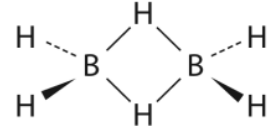
# الكيمياء غير العضوية



# الفصل

# 1

## مقدمة في الكيمياء غير العضوية



إذا تم تعريف الكيمياء العضوية بأنها كيمياء الهيدروكربونات ومشتقاتها، فإنه يمكن تعريف الكيمياء غير العضوية بأنها كيمياء «كل شيء آخر»، بمعنى أنها تشمل العناصر الكيميائية جميعها بما فيها الكربون الذي يلعب دوراً كبيراً في الكثير من المركبات غير العضوية. تشكل الكيمياء العضو معدنية، وهي من المواضيع المتزايدة النمو والانتشار، جسراً بين الكيمياء العضوية وغير العضوية، وذلك باهتمامها بمركبات ذات روابط فلز-كربون مباشرة، واحتوائها على حفازات للعديد من التفاعلات العضوية. وترتبط الكيمياء الحيوية غير العضوية الكيمياء الحيوية بالكيمياء غير العضوية، كما تشمل الكيمياء البيئية دراسة كل من المركبات العضوية وغير العضوية. يمكننا تصور أن حقل الكيمياء غير العضوية يشمل مجالات واسعة جداً، مما يوفر حداً لا متناهيًا للبحث.

### 1-1

#### ما الكيمياء غير العضوية؟

من المناسب إجراء بعض المقارنات بين كل من الكيمياء العضوية وغير العضوية، إذ توجد الروابط الأحادية، والمزدوجة، والثلاثية في الحالتين كما يبين ذلك الشكل 1-1، وهي تشمل روابط فلز-فلز، وفلز-كربون المباشرة في المركبات غير العضوية. وعلى الرغم من أن العدد الأقصى للروابط بين ذرتي كربون هو ثلاثة، فإننا نجد الكثير من المركبات غير العضوية تشمل روابط رباعية بين ذرات الفلز. إضافة لروابط سيجما وباي المعروفة في المركبات العضوية، نجد الروابط الرباعية بين ذرات الفلز، المكونة من رابطة دلتا ( $\delta$ ) كذلك (الشكل 1-2). وهذه الروابط الرباعية هي خليط من رابطة سيجما، ورابطتي باي، ورابطة دلتا.

### 2-1

#### التباين مع الكيمياء العضوية

إن احتواء ذرات الفلز على مدارات  $d$  لاستعمالها في عملية الربط يمكن من تكوين رابطة دلتا في هذه الحالات، في حين تستخدم مدارات  $s$ ، و  $p$  فقط في عملية الربط لذرة الكربون.

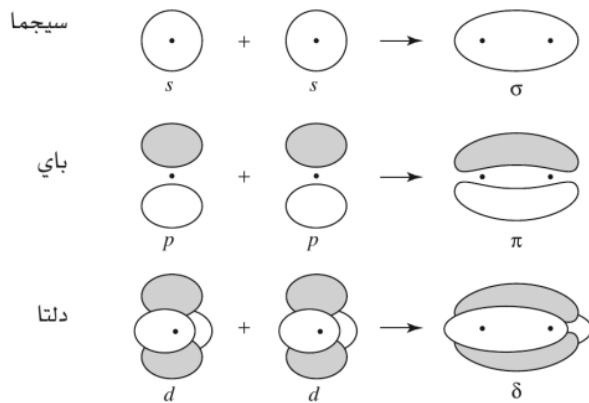
ترتبط ذرة الهيدروجين في المركبات العضوية في الغالب بذرة كربون واحدة. أما المركبات غير العضوية، وخصوصاً مركبات عناصر المجموعة 13 (IIIA)، فمن الممكن وجود ذرة الهيدروجين كذرة رابطة بين ذرتين أو أكثر. وهذه الذرات الرابطة قد تحدث أيضاً في المركبات الفلزية المنقودية، بحيث تشكل ذرة الهيدروجين ربطاً بين وجوه أو حواف مضاعفة الأوجه لذرة ما.



وقد تقوم مجموعات الألكيل بدور ربط كذلك في المركبات غير العضوية، الأمر الذي يعد نادر الحدوث في المركبات العضوية (عدا المركبات الوسيطة المتشكلة خلال تفاعل ما). يوضح الشكل 1-3 مجموعة من الأمثلة على ذرات الهيدروجين، ومجموعات الألكيل الطرفية والتجسيرية في المركبات غير العضوية.

مركب عضوي	مركب غير عضوي	مركب عضوي يحتوي فلزات
	$F-F$	
	$O=O$	
	$N \equiv N$	

الشكل 1-1 الروابط الأحادية والمضاعفة في الجزيئات العضوية وغير العضوية.



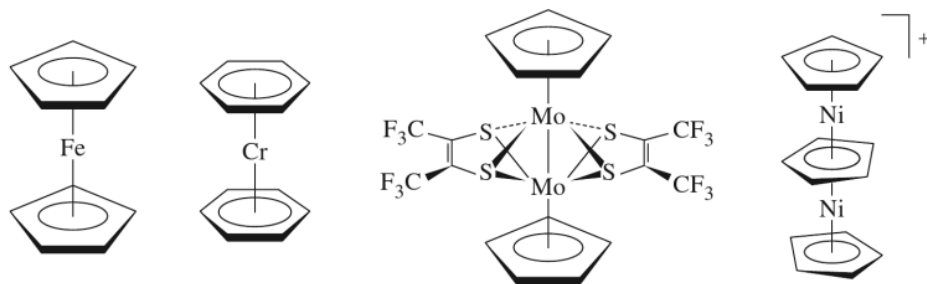
الشكل 2-1 أمثلة على تأثيرات الترابط.

يشكل كل من الرقم التناسقي وأشكال المركبات مجالاً واضحاً للاختلاف بين كيمياء الكربون وكيمياء العناصر الأخرى، فعلى الرغم من أن الحد الأقصى للرقم التناسقي للكربون هو 4 (أربع ذرات ليجاند مع الكربون كحد أقصى  $CH_4$ )، فإن المركبات غير العضوية ذات الأرقام التناسقية 5، أو 6، أو 7، أو أكثر هي مركبات معروفة، ونجد أن الشكل التناسقي الأكثر شهرة هو الترتيب الثماني الأوجه حول الذرة المركزية كما في  $[TiF_6]^{3-}$  في الشكل 1-4.

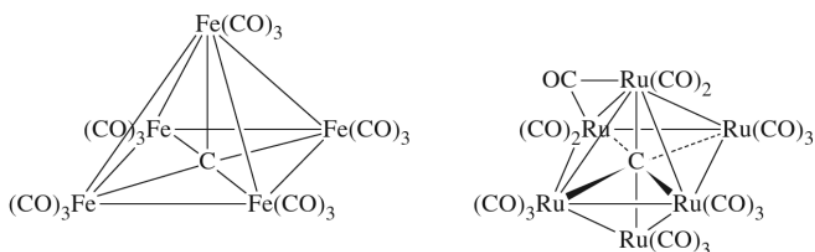


في الشطائر (السندويش). ويؤدي في بعض الحالات لتكوين ما يسمى الشطائر المضاعفة الطبقات بين الفلزات والحلقات الأروماتية، ويلعب الكربون دوراً غير عادي في العديد من المركبات العنقودية بحيث تكون ذرة الكربون في منتصف متعدد الأوجه المكون من ذرات الفلز.

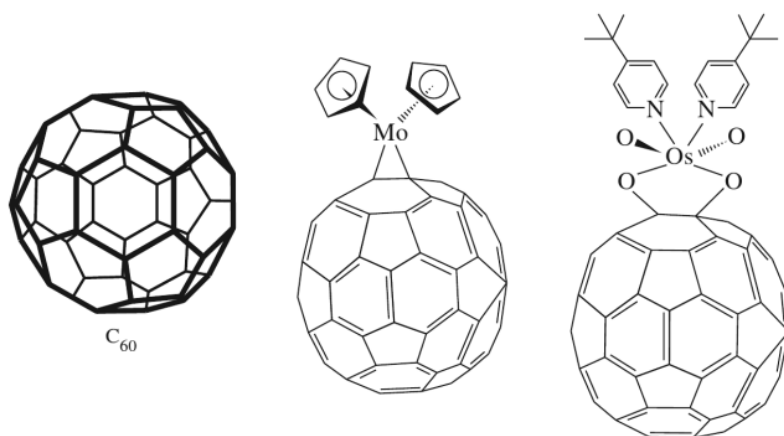
يوضح الشكل 1-6 بعض الأمثلة على مركبات عنقودية يتمركز بها الكربون.



الشكل 1-5 مركبات غير عضوية تحتوي على حلقات أروماتية مرتبطة من خلال روابط باي.



الشكل 1-6 مركبات عنقودية تتمركز بها ذرة الكربون.



الشكل 1-7 مركبات الفوليرين.

تشكل محاولة تفسير هذا التباين لدور الكربون في هذه المركبات عن الدور المتعارف عليه في المركبات العضوية، وكيفية تفسير ارتباط الكربون بذرات الفلز المحيطة - تحدياً كبيراً أمام المختصين بالكيمياء النظرية غير العضوية. يناقش الفصل الخامس عشر صور الترابط في هذه المركبات العنقودية من وجهة نظر المدارات الجزيئية.

إضافة لذلك، ظهرت خلال العقد الماضي بوادر مجموعة جديدة من المركبات العنقودية للكربون وهي الفوليرينات Fullerenes وأشهرها مركب  $C_{60}$  المسمى بكمنستر فوليرين Buckminster fullerene، والذي يشكل محوراً أساسياً للعديد من المشتقات (الشكل 1-7).

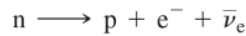
ليس هناك خطوط فاصلة واضحة بين فروع الكيمياء المختلفة: فكيمياء فرع الكيمياء العضوية يهتمون بمعظم مواضيع هذا الكتاب مثل كيمياء الأحماض، والقواعد، والتفاعلات العضو معدنية. في حين يهتم كيميائيو الكيمياء التحليلية بمواضيع مثل تفاعلات الأكسدة والاختزال، والأطياف، وعلاقات الذائبية. أما كيميائيو فرع الكيمياء الفيزيائية فإنهم يميلون إلى مواضيع أخرى مثل تحديد البناءات، والأطياف، ونظريات الترابط. كما يشكل استخدام الحفازات العضو معدنية نقطة اتصال مع كيمياء البترول والمبلمرات، ويوفر وجود المركبات التناسقية مثل الهيموجلوبين والإنزيمات المحتوية على فلزات رابطاً مماثلاً مع الكيمياء الحيوية. يظهر هذا النقاش بعض التداخلات بين الكيمياء غير العضوية، وحقول الكيمياء الأخرى المختلفة، ولا يقصد به وصف أجزاء بسيطة من الموضوع.

تناقش بقية الفصل بدايات الكيمياء غير العضوية منذ تكون العناصر حتى الوقت الحاضر. ويقصد من هذا التأريخ القصير تزويد القارئ بحس يربطه بالماضي عن طريق إدراج بعض مواضيع الكيمياء غير العضوية خلال سياق تاريخي أكبر. وللسبب نفسه، فقد تم إضافة نبذة تاريخية عن بعض المواضيع في الفصول القادمة. وبما أن الوقت والمكان لا يسمحان بمزيد من التأريخ، إلا أننا نود أن نتجنب الانطباع بأن أي جزء من الكيمياء قد يكون نتيجة جهد شخص واحد، أو أنه قد ظهر فجأة. وعلى الرغم من أن بعض الأحداث مثل نظرية جديدة أو نوع جديد من المركبات أو التفاعلات قد يعرف لاحقاً بأنه سبب تغييراً ملموساً في نشأة الكيمياء غير العضوية وتطورها، فإن الأفكار الجديدة جميعها قد بُنيت على إنجازات سابقة. ففي بعض الحالات، تم فهم الملاحظات التجريبية في الماضي على ضوء تطورات نظرية جديدة، وفي حالات أخرى، كانت النظرية موضوعة مسبقاً، جاهزة لتفسير مركبات أو ظواهر جديدة.

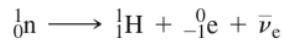
### 3-1

#### نشأة العناصر (الانفجار الكبير) وتكون الكرة الأرضية.

نبدأ دراستنا للكيمياء غير العضوية بنشأة العناصر وخلق الكون. من بين المهام الصعبة التي تواجه من يحاول تفسير نشأة الكون هي الأسئلة الحتمية مثل: "ماذا عن الوقت قبل الخلق؟" و "من أين أتت المادة أو الطاقة اللازمة؟". تعني فكرة وجود نشأة عند وقت معين، أنه لم يوجد أي شيء قبل تلك اللحظة، فلا يتوقع من أي نظرية، تحاول تفسير نشأة الكون، أن تمد الزمن بعيداً للخلف. تفضل الآراء الحالية نظرية الانفجار الكبير<sup>1</sup> على نظريات النشوء الأخرى، على الرغم من وجود الكثير من النقاط الخلافية التي لم يتم تفسيرها حتى الآن. ومع أن النظريات الأخرى مثل نظريات الحالة الثابتة أو المتذبذبة لها أنصارها، فإن نشأة الكون لا تزال مصدراً للاختلاف والدراسة. بدأ الكون قبل حوالي  $1.8 \times 10^{10}$  سنة بتركيز شديد للطاقة في حيز صغير للغاية، وذلك بحسب نظرية الانفجار الكبير. في الواقع، فإنه إذا عدنا بالزمن إلى نقطة بداية الكون، نجد أنه يلزم حجماً مساوياً لصفر، ودرجة حرارة لا متناهية في الصغر، مما يضيف مصدراً آخر للخلاف حول صحة هذا الكلام أو خطئه. اتفق الجميع على أن الكون يتمدد بشكل سريع مبتعداً عن نقطة البداية، بحيث تتكون النيوترونات (فترة عمر النصف تساوي 11.3 دقيقة) ثم تضمحل سريعاً إلى بروتونات وإلكترونات، ومضادات النيوترونات:



أو



في هذه المعادلات وما يتبعها:

$${}^1_1H = p = \text{بروتون ذو شحنة } +1 \text{ وكتلة تساوي } 1.007 \text{ وحدة كتلة ذرية}^2$$

$$\gamma = \text{أشعة جاما (فوتون ذو طاقة عالية) وكتلة تساوي صفرًا.}$$

<sup>1</sup>P.A. Cox, *The Elements, Their Origin, Abundance and Distribution*, Oxford University Press, Oxford, 1990, pp 66-92; J. Siblin, *J. Chem. Educ.*, 1973, 50, 306, 380; A.A. penzias, *Science*, 1979, 105, 549.

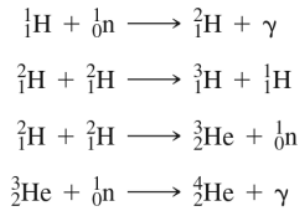
<sup>2</sup>يحتوي الغلاف الداخلي الخلفي على قيم أدق للكتلة.

$$\begin{aligned} -{}^0_1e = e^- &= \text{إلكترون ذو شحنة -1 وكتلة } \frac{1}{1823} \text{ وحدة كتلة ذرية (يعرف أيضًا كجسيم بيتا } \beta \text{)}. \\ {}^0_1e = e^+ &= \text{بوزيترون ذو شحنة +1 وكتلة } \frac{1}{1823} \text{ وحدة كتلة ذرية.} \\ \nu_e &= \text{نيوترينو متعادل الشحنة وكتلته صغيرة جدًا.} \\ \bar{\nu}_e &= \text{مضاد نيوترينو متعادل الشحنة وكتلته صغيرة جدًا.} \\ {}^1_0n &= \text{نيوترون متعادل الشحنة وكتلته 1.009 وحدة كتلة ذرية.} \end{aligned}$$

يستخدم الاصطلاح التالي لوصف الأنوية:

عدد الكتلة	الرمز	أو	الرمز البروتونات + النيوترونات
العدد الذري			الرمز الشحنة الذرية

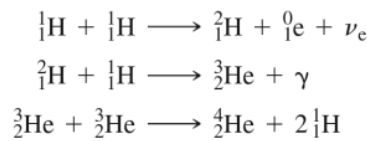
تكون الكون، بعد حوالي ثانية واحدة، من خليط من البروتونات، والنيوترونات، والإلكترونات والنيوترينوات، والفوتونات، مع عدم تكون ذرات بسبب الحرارة الشديدة، مما أدى إلى تكوين تفاعلات نووية سريعة. وعندما انخفضت درجة الحرارة إلى  $10^9 \text{ k}$ ، حدثت التفاعلات التالية خلال دقائق:



حيث كان التفاعل الأول هو التفاعل المحدد؛ لأن التفاعل العكسي كان سريعاً. تؤدي دراسة السرعة لهذه التفاعلات إلى معرفة أن نسبة  $\text{He}/\text{H} = 1/10$ ، وهي النسبة المعروفة بالنسبة للنجوم الحديثة التكون. مع مرور الوقت، انخفضت درجة الحرارة بما فيه الكفاية سامحة للجسيمات الموجبة بالتقاط الإلكترونات لتشكيل ذرات. وتتفاعل هذه الذرات مع الإشعاع الكهرومغناطيسي بصورة أقل حدة من الجسيمات دون الذرية. لذا من الممكن أن تتفاعل الذرات مع بعضها الآن بشكل مستقل عن الإشعاع. ثم بدأت هذه الذرات بالتكاثف لتكوين النجوم، وتحرك الإشعاع مع الكون المتوسع. سبب هذا التوسع حصول إزاحة حمراء تاركاً إشعاع الخلفية بأطوال أمواج في مدى المليمتر، وهو ما يميز درجة حرارة  $2.7 \text{ k}$ . تم ملاحظة هذا الإشعاع عام 1965 من قبل بنزياس، وويلسون، ويعد دليلاً داعماً لنظرية الانفجار الكبير.

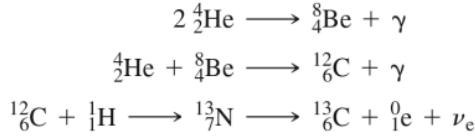
تكونت نصف مادة الكون من البروتونات في غضون عمر النصف للنيوترون ( $11.3$  دقيقة)، وكانت درجة الحرارة تقترب من  $5 \times 10^8 \text{ k}$ . وتشكلت أنوية الديوتيريوم ( ${}^2_1\text{H}$ ) والهيليوم،  ${}^3\text{He}$  و  ${}^4\text{He}$  خلال أول  $30-60$  دقيقة (للهيليوم 5 نصف عمر. قصير جداً  $2 \times 10^{-21}$  ثانية، ويضمحل ليصبح هيليوم 4، مما يحد من عدد الكتلة للأنوية المتكونة إلى 4).

تبين التفاعلات التالية كيفية تكون هذه الأنوية، في عملية تسمى حرق الهيدروجين:

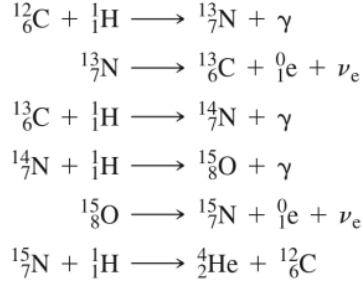


بدأت المادة المتوسعة المتكونة من هذه التفاعلات بالتجمع معاً في عنقود المجرات، ومن ثم إلى نجوم أكثر كثافة، حيث حافظ ضغط الجاذبية على درجة حرارة عالية، وشجع على المزيد من التفاعلات. وأدى وجود الهيدروجين، والهيليوم مع العديد من البروتونات، والنيوترونات لتكوين العناصر الأثقل بشكل سريع. تستمر التفاعلات المكونة لـ  ${}^2\text{H}$  و  ${}^3\text{He}$  و  ${}^4\text{He}$ ، في النجوم، حيث تصل درجات الحرارة الداخلية إلى  $10^7-10^8 \text{ k}$ ، جنباً

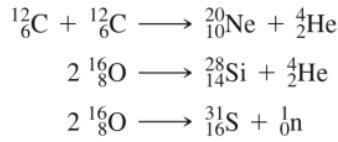
إلى جنب مع التفاعلات التي تكون أنوية أثقل. وفي ظل هذه الظروف، تحدث تفاعلات حرق الهيليوم التالية.



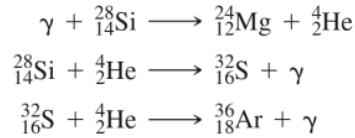
من الممكن وجود حلقة الكربون- النيتروجين في النجوم الأكبر حجماً (ذات درجة حرارة  $6 \times 10^8 \text{ k}$  أو أكثر):



حيث تكون المحصلة النهائية لهذه الحلقة تكوين الهيليوم من الهيدروجين، بوجود أشعة جاما والبوزيترونات، والنيوتريونات كمنتج جانبي. إضافة إلى ذلك، تتكون عناصر أثقل.



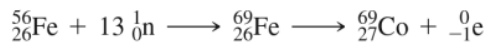
وتحدث المزيد من التفاعلات عند درجات حرارة أعلى:



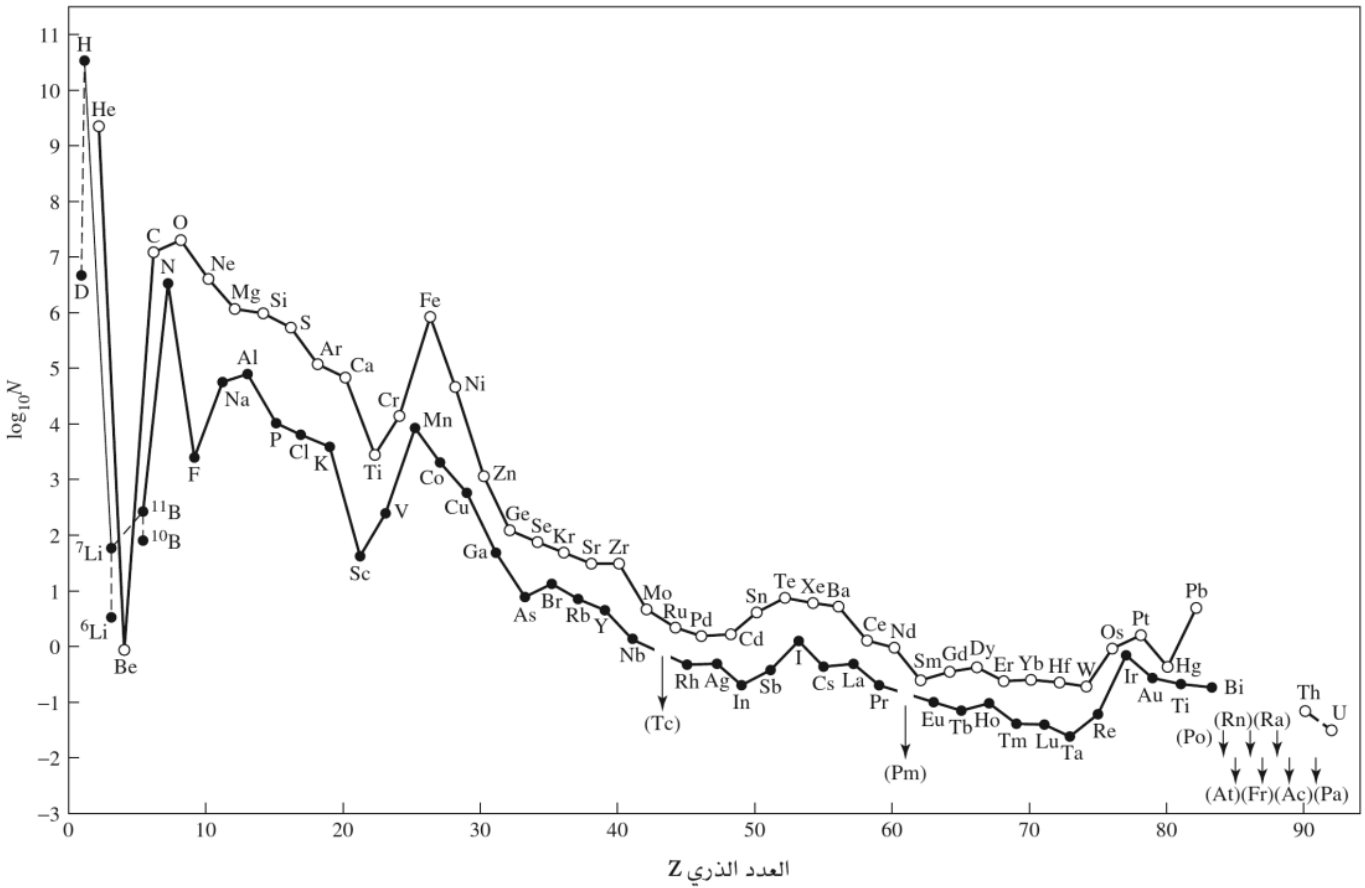
لتكوين عناصر أثقل، بحيث تعتمد كميتها الفعلية على العلاقة المعقدة بين استقرارها المتأصل ودرجة حرارة النجم وعمره.

لمنحى الاستقرار المتأصل للأنوية قيمة عظمى عند  ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ ، مما يفسر الوجود النسبي العالي للحديد في الكون. إذا استمرت هذه التفاعلات بشكل لا نهائي، فإن النتيجة ستكون هيمنة شبه كاملة للعناصر القريبة من الحديد على العناصر الأخرى.

تتباطأ هذه التفاعلات أو تتوقف مع نقصان درجة حرارة الكون. وبالتالي تتكون عناصر أخف وأثقل. تتكون عناصر برقم ذري أكبر نتيجة إضافة نيوترونات للنواة، يليها انحلال انبعاث الإلكترون. وتكون إضافة النيوترونات بطيئة في بيئة ذات كثافة نيوترونات منخفضة، في حين يمكن إضافة 10-15 نيوترونًا في وقت قصير في بيئة نجمية ذات كثافة نيوترونات عالية. وتكون النواة الناتجة غنية بالنيوترونات.







الشكل 8-1 الوجود الطبيعي للعناصر الكونية. (المرجع :

N.N. Greenwood and A. Earnshaw, Chemistry of the elements, Butterworth - Heinemann, Oxford, 1997, p.4)

تتكون العناصر الثقيلة جداً أيضاً نتيجة تفاعلات مشابهة، فيعد إضافة النيوترونات، يؤدي انحلال بيتا  $\beta$  (خسارة إلكترونات من النواة عندما يتحول النيوترون إلى بروتون وإلكترون) إلى أنوية ذات أرقام ذرية أعلى. يوضح الشكل 8-1 الوجود الطبيعي الكوني لبعض العناصر.

شكلت قوة الجاذبية، إضافة للدوران، السحابة المتوسعة من المادة إلى مجرات لولبية مسطحة نسبياً تحتوي كل منها على الملايين من النجوم، بعضها انفجر مثل السوبر نوفا (Supernova) مبعثرة موادها على نطاق واسع، تبعها تراكم تدريجي لبعض هذه المواد على شكل كواكب. وتوقف تكوين العناصر الثقيلة نتيجة للحرارة الأقل على هذه الكواكب، وأصبحت تفاعلات انحلال النظائر المشعة غير المستقرة هي التفاعلات السائدة.

كانت بعض الأنوية المتكونة مستقرة، ولم تشهد المزيد من التفاعلات، في حين كان لبعضها الآخر أعمار نصف حياة تتراوح بين  $10^{16}$  سنة إلى  $10^{-16}$  ثانية. يعرف «عمر النصف» بأنه الزمن اللازم لتفاعل نصف الأنوية، وهو الطريقة المثلى لوصف الانحلال النووي. ويمكن الاعتماد على مفهوم عمر النصف لأن الانحلال يتبع حركية الدرجة الأولى، ولا يعتمد على الكمية الموجودة حالياً. إضافة إلى المنحنى الشامل للاستقرار النووي، حيث إن المنطقة القريبة من العدد الذري  $Z = 26$  هي الأكثر استقراراً، نجد أن تراكيب البروتونات والنيوترونات عند كل عدد ذري، تتمتع باستقرار مختلف. لبعض العناصر مثل الفلور ( $^{19}\text{F}$ ) هناك نظير مستقر واحد [تركيبية خاصة من البروتونات والنيوترونات]، وفي بعضها الآخر مثل الكلور، نجد نظيرين مستقرين أو أكثر، فمثلاً؛  $^{35}\text{Cl}$  له وجود طبيعي يساوي % 75.77، في حين  $^{37}\text{Cl}$  له وجود طبيعي بنسبة % 24.32، وكلاهما مستقر كما هي الحال بالنسبة لكل النظائر الطبيعية للعناصر الأخرى.

## 4-1

### التفاعلات النووية والنشاط الإشعاعي

للنظائر المشعة لهذه العناصر أنصاف أعمار قصيرة، ووقت كافٍ لتضمحل مشكلة عناصر أكثر استقراراً. فمثلاً يتكون  $^3\text{H}$  و  $^{14}\text{C}$ ، وأنوية مشعة أخرى بشكل دائم نتيجة للأشعة الكونية، ولها تركيز قليل وثابت. وقد يكون للعناصر الأثقل (عدد ذري 40 أو أكثر) نظائر مشعة بأنصاف أعمار أطول. وكنتيجة لذلك لا يكون هناك وقت كافٍ لبعض هذه النظائر المشعة للانحلال نهائياً، فتكون المادة مشعة بشكل طبيعي.

لمزيد من النقاش حول الوجود الطبيعي للنظائر والنشاط الإشعاعي، يمكن الرجوع إلى مصادر أكثر تخصصاً<sup>3</sup>.

تزداد نسبة النيوترونات إلى البروتونات في النظائر المستقرة تدريجياً من 1:1 إلى 1.6:1 لـ  $^{238}\text{U}$ ، وذلك بزيادة الكتلة الذرية. وتوجد أيضاً مجموعة من مستويات الطاقة النووية مشابهة لتلك الموصوفة في الفصل الثاني، والتي ينتج عنها أنوية مستقرة بـ 2، أو 8، أو 20، أو 28، أو 50، أو 82، أو 126 من البروتونات والنيوترونات.

إن الأنوية الأكثر استقراراً في الطبيعة هي تلك التي تحتوي عدداً من البروتونات أو النيوترونات المماثلة لأحد هذه الأرقام. من الأمثلة على ذلك:  $^4\text{He}$ ،  $^{16}\text{O}$ ،  $^{40}\text{Ca}$ ، و  $^{208}\text{Pb}$ .

تتكون العناصر غير الموجودة في الطبيعة عن طريق قذف عناصر بنواة لعنصر آخر. وإذا تم اختيار الذرات بعناية وطاقة مناسبة، فقد تلتحم النواتان معاً لتكوين نواة واحدة، طارئة جزءاً من النواة لتكوين عنصر جديد. واستخدم هذا الإجراء لمد الجدول الدوري إلى ما بعد اليورانيوم. فمثلاً: قد يتشكل كل من النبتونيوم والبلوتونيوم بإضافة نيوترونات لليورانيوم يتبعه إطلاق إلكترونات (جسيمات بيتا)، أما العناصر الأثقل فتحتاج إلى مقذوفات أكبر وطاقة أعلى. فقد تم تحضير عناصر حتى العنصر 112 (يدعى أنونبيوم، مؤقتاً) باستخدام هذه الطريقة. تم الادعاء بتحضير العناصر 114، و 116، و 118 الذي تم سحب ادعاء تحضيره لاحقاً.

تشير الحسابات إلى إمكانية وجود استقرار نسبي (نصف عمر أطول من بضع ثوانٍ) لنظائر ثقيلة جداً، وذلك باستخدام نظائر هدفية ومقذوفات مناسبة. تشمل هذه الاقتراحات استعمال  $^{248}\text{Cm}$  و  $^{250}\text{Cm}$  و  $^{244}\text{Pu}$  كنظائر هدفية، و  $^{48}\text{Ca}$  كمقذوف. الأمر الذي شجع البحث لدراسة عناصر أثقل على الرغم من قلة استقرارها، وحتمية الكشف عنها بعد ثوانٍ من تكونها، أي قبل تحطمها لعناصر أخف. استعرض العالمان هوفمان، ولي<sup>4</sup> الجهود المبذولة لدراسة كيمياء العناصر وصعوبتها، بدراسة عنوانها «ذرة كل مرة». تم الكشف عن سلاسل التحلل بألفا  $\alpha$ -daughter لذرة  $^{265}\text{Sg}$  من ثلاث ذرات فقط خلال 5000 تجربة، لكنها كانت كافية لإثبات أن Sg (VI) يماثل W(VI) و Mo(VI) في تكوينه جزيئات متعادلة أو سالبة في محلول  $\text{HNO}_3 - \text{HF}$ . ولكنه يختلف عن U(VI) الذي يكون  $[\text{UO}_2]^{2+}$  تحت هذه الظروف. وجدت هذه الدراسة أيضاً أن العنصر 108 (هاسيوم) المتكون نتيجة قذف  $^{284}\text{Cm}$  بذرات  $^{26}\text{Mg}$  ذات طاقة عالية، يشكل أكسيداً مشابهاً لأكسيد الأوزميوم على أساس نقل ستة جزيئات من الأكسيد من موقع التفاعل إلى كاشف، بوجود تيار من الهيليوم<sup>5</sup>. وقد تكون هذه الذرة هي أكبر ذرة أنجزتها «الكيمياء» حتى الآن.

وجدت نظريات لمحاولة تفسير تكون تركيبات محددة من الكرة الأرضية أكثر من النظريات التي حاولت تفسير نشوء الكون. وعلى الرغم من اختلاف هذه النظريات، إلا أنها تتفق بشكل عام على أن الأرض كانت أكثر سخونة في بداية نشأتها، بحيث توزعت المواد إلى حالات: غازية، وسائلية، وصلبة في ذلك الوقت. عندما انخفضت درجة حرارة سطح الكرة الأرضية، بدأت المواد الخفيفة على سطح القشرة الأرضية بالتحول إلى الحالة الصلبة العائمة على طبقة منصهرة، وذلك بحسب التفسير الجيولوجي للصفائح التكتونية. ومن المتفق عليه بشكل عام أن باطن الأرض تكون من الحديد والنيكل، بحيث يكون صلباً في المركز، وسائلاً فوقه. يتكون النصف الخارجي من نصف قطر الأرض من خامات السليكات، وتحتوي القشرة على خامات السليكات والأكسيد والكبريتيد، في حين يحتوي السطح على أنواع مضاعفة من الفلزات، وكذلك الماء الوفير، وغازات الغلاف الجوي أيضاً.

يمكن رؤية الأنواع المضاعفة من القوى التي وجدت في الكرة الأرضية المتكونة حديثاً بشكل غير مباشر، وذلك

## 5-1 توزيع العناصر على الأرض

<sup>3</sup>N.N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, 2nd., Butter worth- Heinemann, Oxford, 1997; J. Silk, *The Big Bang. The Creation and Evolution of the Universe*, W.H. Freeman, San Francisco, 1980.

<sup>4</sup>D.C Hoffman and D.M Lee, *J. Chem. Ednc.*, 1999, 76, 331.

<sup>5</sup>*Chem. Eng. News*, June 4, 2001, p.47



ترسبات البوكسايت في الأماكن المدارية، أو الأماكن التي كانت مدارية، ذات هطول مطري غزير في الماضي. لتفسير المزيد من هذه العمليات الجيولوجية، يمكن الرجوع إلى مصادر أكثر تخصصاً<sup>6</sup>. بحيث يستند التفسير إلى مفاهيم ستناقش لاحقاً في هذا الكتاب.

فمثلاً: تفسر نظرية الأحماض، والقواعد الحديثة، والتي ستناقش في الفصل السادس وتستخدم في الفصول اللاحقة له، الذائبية المختلفة للفلزات في الماء، أو الصخر المنصهر، وكذلك ترسباتها في أماكن معينة، وتفسر هذه النظرية جزئياً التصنيفات المبينة في الشكل 1-9.

استعملت منتجات الكثير من التفاعلات الكيميائية في الحياة اليومية حتى قبل أن تكون الكيمياء الحديثة مجالاً للدراسة. فمثلاً: تم استعمال الذهب والنحاس بصورتيهما الفلزية. فالنحاس قابل للتشكل عن طريق اختزال المالتشايت (المرمر)، وهو من كربونات النحاس الأساسية  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$  في نار الفحم. عُرف استعمال الفضة، والقصدير، والأنتيموني، والرصاص منذ عام 3000 ق. م. وكذلك ظهر الحديد في اليونان، وأماكن أخرى حول البحر الأبيض المتوسط عام 1500 ق. م. وفي الوقت نفسه تقريباً، وجد الزجاج الملون والسيراميك، الذي يتكون بشكل أساسي من ثاني أكسيد السليكون  $\text{SiO}_2$  (المكون الأساسي للتربة)، وأكاسيد فلزية أخرى يتم صهرها وتبريدها لتصبح صلبة متبلورة.

نشط الكيميائيون القدماء في الصين ومصر ومراكز حضارية أخرى في وقت مبكر من القرن الميلادي الأول. على الرغم من الجهد الكبير المبذول لمحاولة "تحويل" الفلزات الأساسية إلى ذهب، فقد وصفت أطروحات هؤلاء الكيميائيين بأنها تفاعلات، وعمليات كيميائية أخرى مثل التقطير، والتسامي، والبلورة التي تم تطويرها واستعمالها في دراستهم. انتقلت الكيمياء القديمة إلى العالم العربي، بسبب التغيرات السياسية والاجتماعية في ذلك الوقت، ومن ثم عادت للظهور في أوروبا مجدداً (حوالي 1000-1500 م). استخدم البارود في الألعاب النارية الصينية منذ عام 1150 م، وانتشرت الكيمياء القديمة على نطاق واسع في الصين، والهند في ذلك الوقت. برز الكيميائيون القدماء في الفن والأدب والعلوم حتى عام 1600 م على الأقل، وهو الوقت التي بدأت فيه الكيمياء الحديثة بالتشكل كعلم، حيث عُرف روجر بيكون (1214-1294) باعتباره من أوائل العلماء التجريبيين، والذي كتب كثيراً عن الكيمياء القديمة. أصبحت الأحماض القوية (النيتريك، والكبريتيك، والهيدروكلوريك) معروفة بحلول القرن السابع عشر، إضافة إلى تجمع معلومات وصفية منظمة للأملاح الشائعة، وتفاعلاتها. كما أخذ بعض الكيميائيين بالاعتبار اتحاد الأحماض والقواعد لتكوين الأملاح، ومع تطور التقنيات التجريبية، أصبحت الدراسات الكمية للتفاعلات الكيميائية، وخصائص الغازات أكثر شيوعاً، وتم تحديد الأوزان الذرية والجزئية بشكل أكثر دقة، مما أسس ما أصبح لاحقاً الجدول الدوري.

وتم ترسيخ مفاهيم الذرات والجزئيات مما مكن مندليف وماير من وصف أشكال مختلفة من الجدول الدوري الأصلي. يوضح الشكل 1-10 الجدول الدوري الأصلي لمندليف.

## 6-1

### تاريخ الكيمياء غير العضوية

<sup>6</sup>J.E. Fergusson, *Inorganic Chemistry and the Earth*, Bergamo, Press, Elmsford, NY, 1982; J.E. Fergusson, *the Heavy Elements*, pergamon Press, Elmsford, NY, 1990.

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 53	Rh = 104.4	Pt = 197.4
			Fe = 56	Ru = 104.2	Ir = 198
			Ni = Co = 59	Pd = 106.6	Os = 199
H = 1			Cu = 63.4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9.4	Mg = 24	Zn = 65.2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27.4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79.4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35.5	Br = 80	J = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85.4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87.6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75.6	Th = 118 ?		

الشكل 1-10 الجدول الدوري الذي وضعه

مندليف عام 1869، وقد عدله بعد سنتين ليصبح أكثر شبهاً بالشكل المختصر للجدول الدوري الحديث، بوجود 8 مجموعات.

توسعت الصناعة الكيميائية نتيجة للشحوب الكبير في طرق التحضير لمواد نقية نسبياً، بعدما اقتصر منذ البداية على مصانع لتنقية الأملاح، وصهر الفلزات وتنقيتها. اكتشف بيكوريل النشاط الإشعاعي عام 1896، مما فتح مجالاً آخر للدراسة. وقد أدت دراسة الجسيمات دون الذرية، والأطياف، والكهرباء إلى نظرية بور الذرية عام 1913، والتي تم تطويرها سريعاً من قبل عالمي ميكانيكا الكم شرودنجر، وهايزنبرج عامي 1926، و1927.

كانت الكيمياء غير العضوية في غاية الأهمية خلال السنوات الأولى لاستكشاف المصادر الفلزية وتطويرها، وقد ساعد تطوير طرق التحليل الكيفي على الكشف عن الفلزات، وكذلك تحديد نقاوتها وكميتها بالاستفادة كذلك من الطرق الكمية للتحليل. وكما تقدمت الثورة الصناعية، فقد تقدمت الصناعة الكيميائية أيضاً. فبحلول أوائل القرن العشرين، انتشرت مصانع إنتاج الأمونيا، وحمض النيتريك، وحمض الكبريتيك، وهيدروكسيد الصوديوم، ومواد غير عضوية أخرى كثيرة على نطاق واسع.

وعلى الرغم من أبحاث فيرنر، ويورغنيس في الكيمياء التناسقية في بداية القرن العشرين واكتشاف عدد من المركبات العضو معدنية، إلا أن شعبية الكيمياء غير العضوية كحقل للدراسة قد تضاءل تدريجياً خلال النصف الأول من القرن. استعادت الكيمياء غير العضوية الأهتمام بعد الحاجة إلى الكيمائيين غير العضويين للعمل في المشاريع العسكرية خلال الحرب العالمية الثانية. كما جرى العمل على مشاريع كثيرة (منها مشروع مانهاتن الذي طوّر العلماء من خلاله القنبلة الانشطارية التي أدت لاحقاً لتطوير قنبلة الاندماج)، الأمر الذي أدى لظهور مجالات جديدة للبحث، وبين وجود عدد من النواقص في المجالات القديمة. وتم وضع نظريات جديدة دفعت بمزيد من العمل التجريبي. وكان التوسع الكبير في الكيمياء غير العضوية في الأربعينيات من القرن العشرين، والذي أثاره الحماس والأفكار المتولدة خلال الحرب العالمية الثانية.

وفي خمسينيات القرن العشرين، تم تطوير طريقة قديمة كانت تستخدم لوصف أطياف أيونات الفلزات المحاطة بأيونات سالبة في البلورات (نظرية المجال البلوري)<sup>7</sup>، وذلك باستخدام نظرية المدارات الجزيئية<sup>8</sup> للخروج بنظرية مجال الليجاند (Ligand) لاستخدامها في المركبات التناسقية التي يحاط بها أيون الفلز بأيونات، أو جزيئات مانحة لأزواج الإلكترونات. وتعطي هذه النظرية المشروحة في الفصل العاشر، صورة أكثر اكتمالاً للترابط في هذه المركبات، حيث تطور هذا الحقل سريعاً نتيجة لهذا الإطار النظري، متزامناً مع تطوير أجهزة جديدة، وصحة الأهتمام الجديدة بالكيمياء غير العضوية.

اكتشف كل من زيغلر<sup>9</sup>، ومساعدوه، وناتا<sup>10</sup> مركبات عضو معدنية تحفز بلمرة الإيثيلين عند درجات حرارة وضغط أقل من تلك المعروفة للطريقة الصناعية الشائعة في ذلك الوقت. وتكون البولي إيثيلين المبلمر من جزيئات

<sup>7</sup> H.A. Bethe, Ann. Physik, 1929, 3, 133.

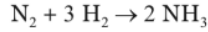
<sup>8</sup> J.S.Griffith and LiE. Orgel, Q Rev., Chem. Soc., 1457, XI,381.

<sup>9</sup> K. Ziegler, E.Holzkamp, H. Breil, and H. Mavtin, Augew. Chem., 1955, 67, 541.

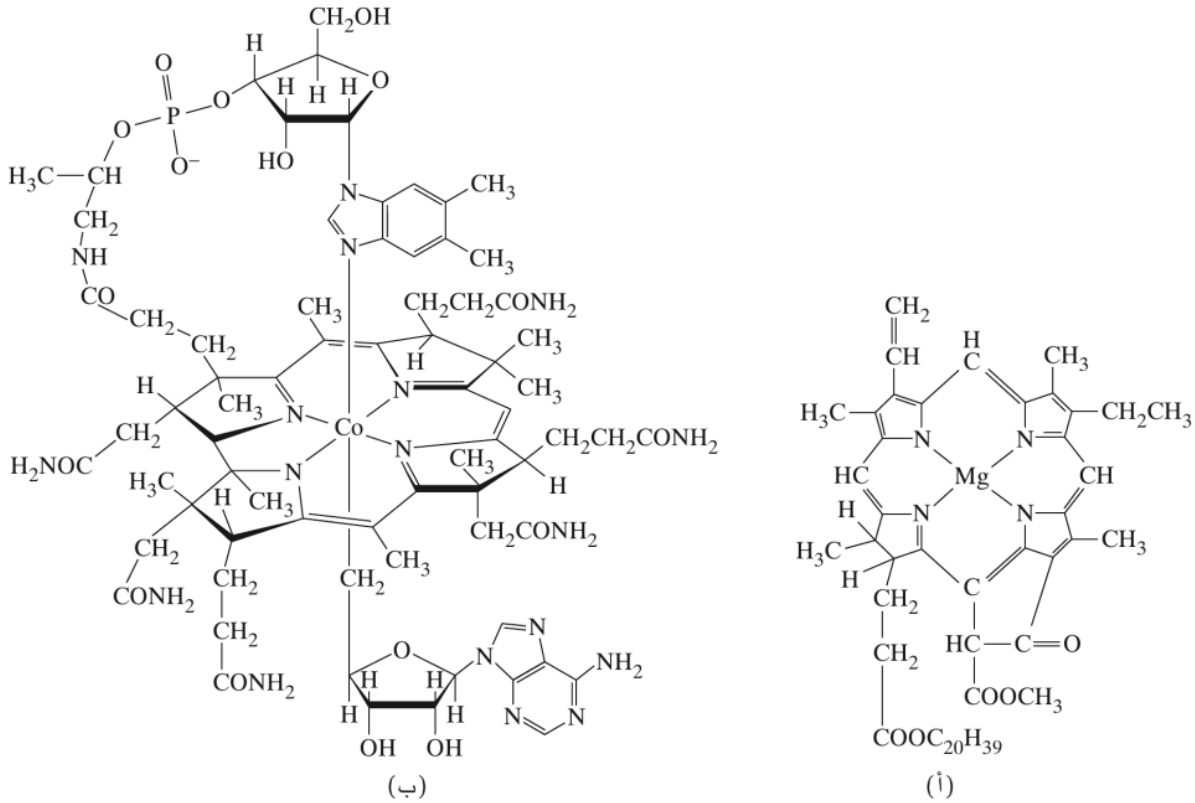
<sup>10</sup> G. Natta, J. Polym. Sci., 1955, 16,43.

خطية وليست متفرعة، مما جعله أقوى وأكثر دائمية. ومن ثم طور المزيد من الحفازات، مما أدى إلى توسع سريع في الكيمياء العضو معدنية بحيث لا تزال من أسرع المجالات نمواً حتى اليوم.

تقدمت دراسة المواد الحيوية سريعاً، حيث سمح تطوير أساليب تجريبية جديدة بدراسة أكثر استفاضة لهذه المركبات. ووفرت الدراسات النظرية المصاحبة ربطاً مع مجالات أخرى من مجالات الدراسة. أدت محاولات تصنيع مركبات «نمذجية»، ذات نشاط كيميائي وحيوي مشابه للمركبات الطبيعية إلى الكثير من طرق التحضير الجديدة. يظهر الشكل 11-1 مركبين من المركبات الحيوية المحتوية على فلزات تتشابه في نظامها الحلقي، على الرغم من لعبها أدواراً مختلفة جداً. يعد تحويل النيتروجين إلى أمونيا من المسائل الحالية التي تقرب بين الكيمياء العضو معدنية، والكيمياء الحيوية العضوية.



يعدّ هذا التفاعل من أهم العمليات الصناعية، مع ما يزيد على 120 مليون طن من الأمونيا المنتجة عام 1990 في أنحاء العالم كله. لكن وعلى الرغم من استخدام أكاسيد الفلزات الحفازة في عملية هابر - بوش في عام 1913م وتطورها منذ ذلك الوقت، إلا ان التفاعل يحتاج إلى درجات حرارة تصل إلى 400 °C، و 200 ضغط جوي ليعطي ناتجاً لا يزيد على 15% من الأمونيا.



**الشكل 11-1** بعض الجزيئات الحيوية المحتوية على فلز الحديد: (أ) كلوروفيل أ، العامل الرئيس للتمثيل الضوئي. (ب) الإنزيم المصاحب لفيتامين (B<sub>12</sub>)، وهو من المواد العضو معدنية الطبيعية.



تتجح البكتيريا عادة في تثبيت تحويل النيتروجين إلى أمونيا ومن ثم إلى نيتريت و نترات عند 0.8 ضغط جوي ودرجة حرارة الغرفة في العقد على جذور البقوليات، وذلك بتحفيز من أنزيم النيتروجيناز. وهو بروتين معقد من الكبريت، والمولبدنم، والحديد. كما تم تحديد المواقع النشطة من خلال العلم البلوري بأشعة إكس<sup>11</sup>. وسيتم وصف هذا التفاعل وغيره من التفاعلات الحيوية في الفصل السادس عشر.

بعد هذه المراجعة الوجيزة لعلم الكيمياء غير العضوية المعقد الرائع. نعود إلى التفاصيل المتبقية من هذا الكتاب. وفرت المواضيع المدرجة مقدمة واسعة في هذا الميدان. ولكن أي فحص سريع للمكتبة الكيميائية، أو واحدة من العديد من المجالات غير العضوية، يبين أن بعض الجوانب المهمة من الكيمياء غير العضوية يجب عدم إدراجها في كتاب تدريسي مختصر.

تقترح المراجع المدرجة في النص مصادر لمزيد من الدراسة، بما فيها المصادر التاريخية والنصوص والمراجع التي توفر مواد إضافية مفيدة.

## مراجع عامة

تتوافر معاملة غير رياضية (Nonmathematical) للراغبين في مزيد من النقاش حول فيزياء الانفجار الكبير، وعلم الكونيات ذات الصلة في المرجع:

S.W.Hawking, A Brief History of Time, Bantam, New York, 1988

ويضيف المرجع:

P.A. Cox, *The Elements*, The Origin, Abundance, and Distribution, Oxford University Press, Oxford, 1990

معلومات حول توزيع العناصر ووجودها الطبيعي.

ويمكن إيجاد معلومات عن الكيمياء غير العضوية للفلزات، واستخلاصها، وتأثيرها البيئي بمستويات مفهومة

لأي شخص لديه بعض المعلومات الأساسية في الكيمياء في المراجع:

J.E Fergusson, *Inorganic Chemistry and The Earth*, Bergamon Press, Elements 2nd ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.

F.A Cotton, G. Wilkinson, C.A Murillo, and M. Bochman, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed, John Wiley & Sons, NY, 1999.

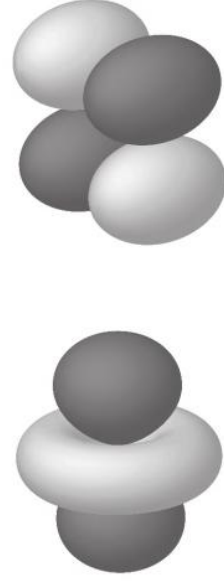
A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5 th ed, Oxford University Press, New York, 1987.

ويمكن الاطلاع على دراسة مثيرة للاهتمام عن التفاعلات غير العضوية من منظور مختلف في المرجع:

G. Wolfsberg, *Principles of Descriptive Inorganic Chemistry*, Brooks/Cole, Belmont, CA, 1987.

<sup>11</sup>M.K Chan, J.Kin, and D.C Rees, *Science*, 1993, 260, 792.

# الفصل 2 البناء الذري



تعتمد نظريات البناء الذري والجزيئي على ميكانيكا الكم لوصف الذرات والجزيئات بلغة رياضية. على الرغم من أن تفاصيل ميكانيكا الكم تتطلب قدرًا كبيرًا من التعقيد الرياضي، إلا أنه من الممكن فهم المبادئ التي تطوي عليها بكمية معقولة من الرياضيات فقط. يعرض هذا الفصل الأسس اللازمة لتفسير التراكيب الذرية والجزيئية من حيث الكيفية، أو نصف الكمية.

على الرغم من عرض الفيلسوفين اليونانيين ديموكريتاس (460 – 370 ق.م) وإبيكورس (341 – 270 ق.م) وجهات نظر للطبيعة تشمل الذرات، إلا أنه مررت عدة مئات من السنين قبل أن تقدم الدراسات التجريبية العلاقة الكمية اللازمة للتوصل إلى نظرية ذرية متماسكة. نشر جون دالتون عام 1808 نظامًا جديدًا للفلسفة الكيميائية<sup>1</sup>، والذي اقترح فيه:

«..... تتشابه الجسيمات النهائية للأجسام المتجانسة جميعها في الوزن والشكل، وما إلى ذلك. وبعبارة أخرى، تتشابه جسيمات الماء كلها كما تتشابه جسيمات الهيدروجين كلها، إلخ...»<sup>2</sup>.

وأن الذرات تتحد بنسبة رقمية بسيطة لتكوين مركبات. تم تعديل المصطلحات المستخدمة منذ ذلك الحين، ولكن من الواضح بأنه قدم أفكارًا للذرات والجزيئات وصفت العديد من الملاحظات حول الحرارة (أو السرعات الحرارية كما كانت تدعى)، إضافة لتقديمه ملاحظات كمية حول كتل المواد التي تتحد وأحجامها لتكوين مركبات. لم يستطع إيجاد الصيغة الصحيحة للماء، وذلك بسبب الارتباك بشأن جزيئات العناصر  $H_2$ ، و  $O_2$  والتي افترض أنها أحادية الذرة  $H$ ، و  $O$ . وقال دالتون بأن:

## 1-2

### تاريخ تطوير النظرية الذرية

<sup>1</sup>John Dalton, *A New System of Chemical Philosophy*, 1808, reprinted with an introduction by Alexander Joseph, Peter Owen Limited, London, 1965.

<sup>2</sup>المرجع السابق، ص113.

«اكتشاف مقدارين من غاز الهيدروجين، ومقدار واحد من غاز الأكسجين، وحرقها باستخدام شرارة كهربائية يحول هذا الخليط إلى بخار، ويتحول إلى ماء إذا كان الضغط كبيراً.

ومن المحتمل أن هناك العدد نفسه من الجزيئات في مقدارين من الهيدروجين كما هو الحال في مقدار واحد من الأكسجين»<sup>3</sup>.

وفي الواقع فقد غيّر دالتون رأيه فيما يتعلق بعدد الجزيئات الموجودة في أحجام متساوية لغازات مختلفة، وقال: «في الوقت الذي شكلت فيه نظرية الغازات المختلطة، افترضت بأنه كانت لدي فكرة مشوشة، كغيري في ذلك الوقت، بأن جزيئات السوائل المرنة لها الحجم نفسه، وأن حجماً من غاز الأكسجين يحتوي على العدد نفسه من جزيئات الهيدروجين، والتي لها الحجم ذاته. أو إن لم يكن ذلك صحيحاً، فليس لدينا البيانات اللازمة للإجابة عن هذا التساؤل.... لاحقاً أصبحت مقتنعاً أن أنواع السوائل المرنة النقية جميعها لها جزيئات مكورة ذات أحجام متساوية، بحيث لا تتساوى جزيئات نوعين مختلفين مع تساوي الضغط ودرجة الحرارة»<sup>4</sup>.

استخدم أفوجادرو، بعد بضع سنوات، بيانات من جاي - لوساك، وتوصل إلى أن أحجاماً متساوية من الغاز، في درجات حرارة وضغط متساويين، تحتوي عدداً متساوياً من الجزيئات. ولكن الشكوك حول طبيعة أبخرة الكبريت، والفسفور، والزرنيخ، والزنبيق أخرجت القبول بهذه الفكرة. إضافة إلى ذلك، ساهم الارتباك الواسع النطاق حول الأوزان الذرية، والصيغ الجزيئية كذلك في هذا التأخير. وفي عام 1861، وضع كيكولي 19 صيغة مختلفة ممكنة لحمض الخل<sup>5</sup>، وأحيا كانيزارو في الخمسينيات من القرن التاسع عشر فكرة أفوجادرو متبنياً فكرة أنه ينبغي على الجميع استخدام المجموعة نفسها من الأوزان الذرية بدلاً من المجموعات المختلفة التي كانت تستخدم. ووزع كتيباً يصف آراءه في اجتماع عقد في مدينة كارلسروه عام 1860<sup>6</sup>، ولاقى اقتراحه قبولاً في النهاية. وتم التطوير التدريجي لمجموعة منسقة من الأوزان الذرية والصيغ.

اقترح كل من مندليف<sup>7</sup> وماير<sup>8</sup>، بشكل مستقل، جداول دورية مشابهة للمستخدمة حالياً، وتطورت النظرية الذرية تطوراً سريعاً منذ ذلك الوقت.

## 1-1-2 الجدول الدوري

راودت فكرة ترتيب العناصر في الجدول الدوري الكثير من الكيميائيين، ولكن بسبب أن البيانات اللازمة لدعم هذه الفكرة لم تكن كافية، أو أن خطط التصنيف كانت ناقصة، فقد نظم مندليف وماير العناصر بحسب الوزن الذري، ومن ثم تم تحديد مجموعات من العناصر ذات الخصائص المتشابهة. وقد وجد مندليف بعض الفراغات في الجدول الدوري بعد ترتيب هذه المجموعات على صورة أعمدة وصفوف، وكان قادراً على التنبؤ بخصائص عدة عناصر مثل الجاليوم، والسكانديوم، والجرمانيوم، والبولونيوم والتي لم تكن قد اكتشفت بعد. وقد رسخ مفهوم الجدول الدوري عندما أثبت أن توقعاته كانت صحيحة (انظر الشكل 1 - 10).

أدى اكتشاف عناصر إضافية، لم تكن معروفة في زمن مندليف، وتحضير العناصر الثقيلة إلى جدول دوري حديث وأكثر اكتمالاً، كالذي يمكن رؤيته داخل الغلاف الأمامي لهذا الكتاب. ينظم الجدول الدوري العناصر في شبكة، تسمى الصفوف الأفقية فيها «دوران» في حين تسمى الأعمدة فيها «مجموعات» أو «عائلات» أو «مجموعات». وتختلف تسميات المجموعات في الولايات المتحدة عن تلك المستخدمة في أوروبا. كذلك فإن الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) قد أوصى بأن تعطى المجموعات أعداداً من 1 - 18، وهذه التوصية أثارت جدلاً كبيراً. سوف نستخدم نظام IUPAC لأعداد المجموعات، إضافة للنظام الأمريكي التقليدي بين أقواس. يبين الشكل 2 - 1 بعض المقاطع من الجدول الدوري، والأسماء التقليدية المستخدمة.

<sup>3</sup>المرجع السابق، ص 133.

<sup>4</sup>المرجع السابق، ص 145 - 144.

<sup>5</sup>J.R. Partington, *A Short History of Chemistry*, 3rd ed., Macmillan, London, 1957; reprinted, 1960, Harper & Row, New York, p.255.

<sup>6</sup>المرجع السابق ص 258 - 256.

<sup>7</sup>D. I. Mendeleev, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1869, i, 60.

<sup>8</sup>L. Meyer, *Justus Liebigs, Ann. Chem.*, 1870, Suppl. VII, 354.



حيث  $n_h =$  عدد صحيح أكبر من 2.

$$R_H = (1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1} = 2.179 \times 10^{-18} \text{ J}) \text{ ثابت رايد بيرغ للهيدروجين}$$

بحيث ترتبط الطاقة بطول الموجة، والتردد، والعدد الموجي للضوء بحسب المعادلة:

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

$$6.626 \times 10^{-34} \text{ J s} = h \text{ ثابت بلانك} \quad \text{حيث}^9$$

$$v = \text{تردد الضوء بوحدة } \text{s}^{-1}$$

$$c = \text{سرعة الضوء} = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

$$\lambda = \text{الطول الموجي للضوء، عادة بوحدة نانومتر (نم).}$$

$$\bar{\nu} = \text{العدد الموجي للضوء، عادة بوحدة } \text{cm}^{-1}$$

وقد تم تعميم معادلة بالمر بشكل أكبر، بعد اكتشاف خطوط الطيف في منطقتي فوق البنفسجية وتحت الحمراء، وذلك بإحلال  $n_f^2$  مكان  $2^2$  بشرط أن  $n_f < n_h$ . وتدعى الكميات  $n_i$  بأعداد الكم ( وهي أعداد الكم الأساسية )، وستناقش أعداد كمية أخرى في القسم (2-2). لم يكن أصل هذه الطاقة معروفاً حتى وضع نيلز بور نظريته الكمية للذرة<sup>10</sup> عام 1913 وتعديلاتها خلال السنوات العشر التالية.

تفترض هذه النظرية أن الإلكترونات السالبة في الذرات تتحرك بمدارات دائرية مستقرة حول النواة الموجبة دون وجود امتصاص أو انبعاث للطاقة. ومع ذلك قد تمتص الإلكترونات ضوءاً بطاقة محددة، وتنتقل إلى مدارات ذات طاقة أعلى. وهذا قد يؤدي أيضاً إلى انبعاث ضوء بطاقات محددة متزامناً مع عودة الإلكترون إلى مدار ذي طاقة أقل. يمكن إيجاد طاقة الضوء المنبعث أو الممتص، بحسب نموذج بور لذرة الهيدروجين، من المعادلة:

$$E = R_H \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$R = \frac{2\pi^2 \mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2} \quad \text{حيث إن}$$

$\mu =$  الكتلة المختزلة للإلكترون والنواة

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_{nucleus}}$$

$$m_e = \text{كتلة الإلكترون}$$

$$m_{nucleus} = \text{كتلة النواة.}$$

$$Z = \text{شحنة النواة.}$$

$$e = \text{شحنة الإلكترون}$$

$$h = \text{ثابت بلانك}$$

$$n_h = \text{العدد الكمي للحالة ذات الطاقة الأعلى.}$$

$$n_f = \text{العدد الكمي للحالة ذات الطاقة الأقل.}$$

$$4\pi\epsilon_0 = \text{سماحية الفراغ}$$

<sup>9</sup>للمزيد من قيم الثوابت وعوامل تحويل الطاقة، انظر داخل الغلاف الخلفي للكتاب.

<sup>10</sup>N. Bohr, Philos. Mag., 1913, 26,1.

تبين هذه المعادلة أن ثابت رايدبيرغ يعتمد على كل من كتلة النواة، والثوابت الأساسية. يظهر الشكل 2-2 أمثلة على الانتقالات الملاحظة لذرة الهيدروجين، ومستويات الطاقة الخاصة بها. حيث تطلق الطاقة على شكل انبعاث كهرومغناطيسي عندما ينزل الإلكترون من المستوى  $n_h$  إلى  $n_l$  ( $h$  تعني سطحاً أعلى، و  $l$  تعني سطحاً أخفض). وبالعكس، إذا امتصت الذرة الكمية الصحيحة من الطاقة، فسوف ترتفع الإلكترونات من المستوى  $n_l$  إلى  $n_h$  يؤدي معكوس مربع اعتماد الطاقة على  $n_l$  لمستويات طاقة متباعدة عن بعضها عند  $n$  صغيرة، وتقترب ببطاقتها عند  $n_l$  أعلى. تصل الطاقة إلى صفر عند اقتراب  $n_l$  من اللانهاية في حدها الأعلى. قد يكون للإلكترونات بشكلها الفردي، طاقة أكبر عند هذه النقطة، ولكنها لا تعد جزءاً من الذرة، أي أن العدد الكمي اللانهاية يعني أن الذرة والإلكترون كيانان منفصلة.

### تمرين 1-2

أوجد طاقة الانتقال لذرة الهيدروجين من  $n_h = 3$  إلى  $n_l = 2$  بوحدات الجول و  $\text{cm}^{-1}$  (وحدة معروفة في التحليل الطيفي). ينتج هذا الانتقال خطاً أحمر في طيف الانبعاث المرئي للهيدروجين ( يمكن الرجوع إلى حلول التمارين في الملحق A).

تنجح نظرية بور بشكل جيد عند تطبيقها على ذرة الهيدروجين، ولكنها تفشل عند تطبيقها على ذرات عديدة الإلكترونات. تم محاولة تعديل النظرية لتلائم البيانات، وذلك باعتبار أن المدارات بيضوية الشكل وليست دائرية<sup>11</sup>. قدم تطوير العلم التجريبي في التحليل الطيفي الذري بيانات كثيرة لاختبار نظرية بور وتعديلاتها، مما أجبر العلماء النظريين على العمل بجهد لتفسير ملاحظات علماء التحليل الطيفي. وعلى الرغم من الجهود المبذولة، فقد أثبتت نظرية بور أنها غير مجدية، وأن مستويات الطاقة في الشكل 2-2 تكون صالحة فقط لذرة الهيدروجين، مما يفرض الحاجة للنظر في خاصية مهمة للإلكترون، وهي طبيعته الموجية.

بحسب معادلة دي بروجلي<sup>12</sup> المقترحة في عشرينيات القرن الماضي، فإن للجسيمات المتحركة جميعها صفات موجية تصفها المعادلة التالية:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

حيث  $\lambda$  = طول موجة الجسيم

$h$  = ثابت بلانك

$m$  = كتلة الجسيم

$v$  = سرعة الجسيم

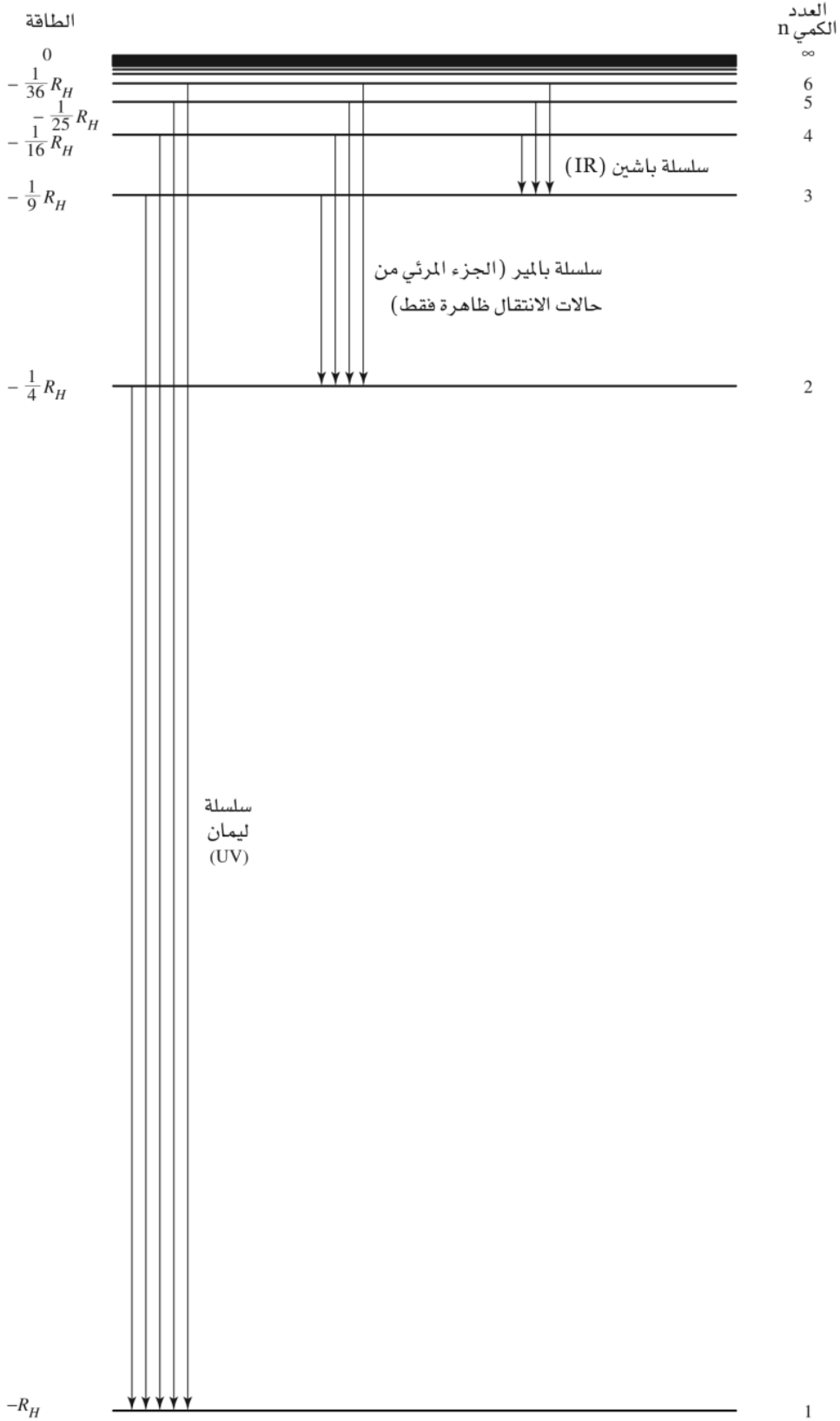
وطبقاً لهذه المعادلة، فإن للأجسام الكبيرة المرئية أطوالاً موجية قصيرة جداً، لا يمكن قياسها. ومن جهة أخرى، فإن للإلكترونات خصائص موجية بسبب كتلتها الصغيرة جداً. وبالتالي يمكن التفكير بالإلكترونات التي تتحرك في دوائر حول النواة، كما هو الحال في نظرية بور، كموجات دائمة يمكن وصفها بمعادلة دي بروجلي. ومع ذلك، لم نعد نعتقد أنه من الممكن وصف حركة الإلكترون في ذرة بهذا التحديد، وذلك نتيجة لمبدأ أساسي آخر في الفيزياء الحديثة، وهو مبدأ أو مفهوم الاستحالة لهايزنبرغ<sup>13</sup>، والذي ينص على وجود علاقة بين الشكوك المتأصلة في الموقع والزخم للإلكترون يتحرك في الاتجاه X:

<sup>11</sup>G. Herzberg, *Atomic Spectra and Atomic Structure*, 2nd ed., Dover Publications, New York, 1994, p.18.

<sup>12</sup>L. de Broglie, *Philos. Mag.*, 1924, 47, 446; *Ann. Phys.*, 1925, 3, 22.

<sup>13</sup>W. Heisenberg, *Z. Phys.*, 1927, 43, 172.





الشكل 2-2 مستويات الطاقة في ذرة الهيدروجين.

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi}$$

حيث  $\Delta x$  = الشك في موقع الإلكترون

$\Delta p_x$  = الشك في زخم الإلكترون

ويمكن قياس طاقة الخطوط الطيفية بدقة عالية (مثلاً، يمكن تحديد ثابت رايدبيرغ لغاية 11 رقماً مهماً) مما يسمح بتحديد دقيق لطاقة الإلكترونات في الذرات. وتتضمن هذه الدقة في تحديد الطاقة دقة في الزخم (أي أن  $\Delta p_x$  تكون صغيرة)؛ وبالتالي وفقاً لهايزنبرج، يوجد شك كبير بموقع الإلكترون (حيث تكون  $\Delta x$  كبيرة). تعني هذه المفاهيم أننا لا نستطيع التعامل مع الإلكترونات كجسيمات بسيطة توصف حركتها بدقة، ولكن بدلاً من ذلك، يجب علينا النظر في الخصائص الموجية للإلكترونات، والمتسمة بقدر من الشك بمواقعها. وبعبارة أخرى، بدلاً من قدرتنا على وصف مدارات دقيقة للإلكترونات، كما في نظرية بور، فإننا نستطيع وصف المدارات، وهي مناطق تصف المواقع المحتملة للإلكترونات. فتستطيع، من حيث المبدأ، حساب احتمالية وجود الإلكترون في نقطة معينة في الفراغ (تدعى أيضاً الكثافة الإلكترونية).

## 2-2

### معادلة شرودنجر

نشر كل من شرودنجر<sup>14</sup> وهايزنبرج<sup>15</sup> في عامي 1926 و 1927 أبحاثاً عن ميكانيكا الموجات (وصف لخصائص الإلكترون الموجية في الذرات) باستخدام تقنيات رياضية مختلفة جداً، وعلى الرغم من استخدامهما نهجاً مختلفاً، إلا أنه سرعان ما تبين أن نظريتهما كانتا متكافئتين. سنتبع معادلات شرودنجر التفاضلية كونها تستخدم بشكل أكبر لتقديم النظرية.

تصف معادلة شرودنجر الخصائص الموجية للإلكترون اعتماداً على: موقعه، وكتلته، وطاقته الكلية، و طاقة وضعه. وتقوم هذه المعادلة على الدالة الموجية  $\Psi$  والتي تصف موجة الإلكترون في الفراغ. وبعبارة أخرى، تصف المدار الذري. وأبسط صورة لهذه المعادلة هي:

$$H\Psi = E\Psi$$

حيث  $H$  = العامل أو المؤثر الهاملتوني

$E$  = طاقة الإلكترون

$\Psi$  = الدالة الموجية

يحتوي **العامل أو المؤثر الهاملتوني** (يطلق عليه عادة (الهاملتوني) مشتقات تعمل على الدالة الموجية<sup>16</sup>. فعندما يطبق الهاملتوني، تكون النتيجة هي ثابت (الطاقة) مضروباً في  $\Psi$ .

وتطبق هذه العملية على أي دالة موجية تصف مداراً ذرياً؛ لأن المدارات الذرية لها دوال  $\Psi$  مختلفة، وقيم مختلفة من الطاقة  $E$ . وهي طريقة أخرى لوصف التكميم في ذلك المدار، حيث إن ذلك يميز بدالته الخاصة ( $\Psi$ ) وطاقته الخاصة.

<sup>14</sup>E. Schrodinger, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **1926**, 79, 489,734; **1926**, 80, 361,437; **1926**, 81, 109; *Naturwissenschaften*, **1926**, 14, 664; *phys. Rev.*, **1926**, 28 1049.

<sup>15</sup>المعامل هو أمر، أو مجموعة أوامر تخبرنا ما يجب علينا عمله على الدالة التي تليه. فمن الممكن أن يكون أمراً بسيطاً مثل «اضرب الدالة التالية في رقم 6»، أو أكثر تعقيداً من الهاملتوني. ويكتب المعامل والعامل أو المؤثر الهاملتوني  $\hat{H}$  باستخدام الرمز  $\hat{\quad}$  للدلالة على كونه معاملاً.

يمكن كتابة الهاملتوني بالشكل المستخدم لحساب مستويات الطاقة كالتالي:

$$H = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

هذا الجزء من العملية يصف الطاقة الحركية للإلكترون

يصف هذا الجزء طاقة الوضع للإلكترون  
كنتيجة للجذب الكهروستاتيكي بين  
الإلكترون والنواة، ويرمز إليها  $V$ .

حيث  $h =$  ثابت بلانك

$m =$  كتلة الجسيم (الإلكترون)

$e =$  شحنة الإلكترون

$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$  = البعد عن النواة

$Z =$  شحنة النواة.

$4\pi\epsilon_0 =$  سماحية الفراغ

وعندما يطبق هذا المعامل على الدالة الموجية  $\Psi$ ،

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x,y,z) \right] \Psi(x,y,z) = E\Psi(x,y,z)$$

$$V = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad \text{حيث إن:}$$

تتكون طاقة الوضع  $V$  نتيجة للجذب الكهروستاتيكي بين الإلكترون والنواة، وتعرف قوى الجذب هذه بين النواة الموجبة والإلكترون السالب اصطلاحاً بأن لها طاقة وضع سالبة، فيجذب الإلكترون القريب من النواة ( $r$  صغيرة) بشدة للنواة، ويكون له طاقة وضع سالبة كبيرة، وتقل كلما ابتعدنا عن النواة. في حين تساوي طاقة الوضع للإلكترون البعيد عن النواة مسافة لا متناهية ( $r = \infty$ ) صفراً، بحيث لا توجد قوى جذب بين النواة والإلكترون؛ لأن كل  $\Psi$  تطابق مداراً ذرياً، فلا يوجد حد لعدد حلول معادلة شرودنجر للذرة. فكل  $\Psi$  يصف خصائص موجية لإلكترون معين في مدار محدد، وتكون احتمالية وجود الإلكترون عند نقطة معينة في الفراغ متناسبة مع  $\Psi^2$ . يتطلب تحقق عدد من الشروط للوصول إلى حل فيزيائي واقعي لـ  $\Psi$ :

(1) يجب أن تكون الدالة  $\Psi$  ذات قيمة واحدة. لا يمكن وجود احتمالين لوجود الإلكترون في الفراغ.

(2) يجب أن تكون الدالة  $\Psi$  ومشتقتها الأولى ليجاندين. يجب أن يعرف الاحتمال عند المواقع جميعها في الفراغ، ولا يمكن أن ينتقل فجأة من نقطة إلى أخرى.

(3) يجب أن تقترب الدالة  $\Psi$  من الصفر عندما تقترب  $r$  من اللانهاية. يجب أن يتضاءل الاحتمال عندما يبتعد الإلكترون عن النواة (أي أن الذرة لها نهاية).

مجموع الاحتمالات بوجود الإلكترون في مكان ما في الفراغ = 1، ويسمى أو يرمز له تعبير دالة الموجة<sup>16</sup>.

$$(4) \text{ يكون التكامل مساوياً لواحد} \\ \int_{\text{الفراغ كاملاً}} \Psi_A \Psi_A^* d\tau = 1$$

يجب أن تتعامد المدارات في الذرة جميعها مع بعضها، وهذا يعني في بعض الحالات أن المدارات يجب أن تكون عمودية مثل مدارات  $P_x$  و  $P_y$  و  $P_z$ .

$$(5) \text{ يكون التكامل مساوياً لصفر} \\ \int \Psi_A \Psi_B d\tau = 0$$

## 1-2-2 جسيم في صندوق

يبين المثال البسيط للمعادلة الموجية المتعلق بجسيم في صندوق ذي بعد واحد كيفية تطبيق هذه الشروط. سنقدم إطاراً عاماً للطريقة، ويمكن الرجوع إلى التفاصيل في مكان آخر<sup>17</sup>. يبين الشكل 2-3 هذا «الصندوق»، بحيث إن طاقة الوضع  $V(x)$  داخل الصندوق بين  $x = 0$  و  $x = a$  تكون صفراً. أما خارج الصندوق، فتكون طاقة الوضع لا متناهية، مما يعني أن الجسيم محصور بالكامل في الصندوق، ويلزمها كمية لا متناهية من الطاقة لتغادره. ومع ذلك فلا توجد أي قوى تؤثر فيها داخل الصندوق.

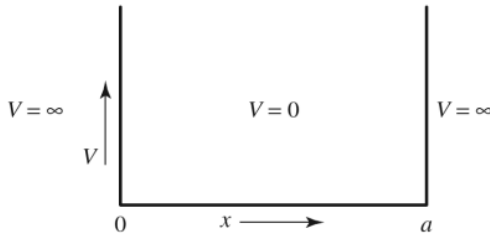
المعادلة الموجية للمواقع داخل الصندوق هي:

$$\frac{-h^2}{8\pi^2m} \left( \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} \right) = E\Psi(x), \quad V(x) = 0$$

أن لدوال الجيب ( $\sin$ ) وجيب التمام ( $\cos$ ) خواص مرتبطة بالموجات، بطولها الموجي، وسعتها المعرفين بشكل جيد، لذا يمكننا اقتراح وصف الخصائص الموجية للجسيم بمجموعة من دوال الجيب وجيب التمام، ويمكن وضع حل عام لوصف الموجات الممكنة في الصندوق:

$$\Psi = A \sin rx + B \cos sx$$

حيث  $A$ ،  $B$ ، و  $r$ ، و  $s$  ثوابت.



الشكل 3-2 بئر طاقة الوضع لجسيم في صندوق.

<sup>16</sup> لأن الدوال الموجية قد تحتوي على قيم وهمية باحتوائها على  $\sqrt{-1}$  فنستخدم  $\Psi\Psi^*$  التكامل حقيقياً. وفي بعض الحالات تكون الدوال حقيقية فيصبح هذا التكامل  $\int \Psi_A^2 d\tau$  الفراغ كاملاً. ويبدوها «جسيم على خط». توفر العديد من كتب الكيمياء الفيزيائية حلولاً أيضاً.

<sup>17</sup> G .M .Barrow ,Physical Chemistry,6<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill, New York 1996, pp. 65, 430,

يسمح التعويض بالمعادلة الموجية بالحصول على حلول لكل من  $S$  و  $I$  ( انظر المسألة 4 في نهاية الفصل):

$$r = s = \sqrt{2mE} \frac{2\pi}{h}$$

لأن  $\Psi$  يجب أن تكون ليجاند وتساوي صفرًا عند  $x < 0$  و  $x > a$  ( يكون الجسيم محصورًا في الصندوق)، فإن  $\Psi$  يجب أن تقترب من صفر عند  $x = 0$  و  $x = a$  أيضًا؛ لأن  $\cos sx = 1$  عندما  $x = 0$ ، فإن  $\Psi$  تساوي صفرًا، في الحل العام أعلاه، فقط إذا كانت  $B = 0$ ، وهذا يختصر معادلة  $\Psi$  إلى:

$$\Psi = A \sin rx$$

وعند  $x = a$ ، يجب أن تساوي  $\Psi$  صفرًا. لذلك فإن  $\sin ra = 0$ ، وهذا ممكن فقط إذا كانت  $ra$  من مضاعفات  $\pi$  الصحيحة.

$$ra = \pm n\pi \quad \text{أو} \quad r = \frac{\pm n\pi}{a}$$

حيث تكون  $n$  مساوية لأي عدد صحيح ما عدا الصفر<sup>18</sup>. إن تعويض القيم الموجبة (لكون كل من القيم الموجبة والسالبة تؤدي إلى النتيجة نفسها) لقيمة  $r$  يعطي:

$$r = \frac{n\pi}{a} = \sqrt{2mE} \frac{2\pi}{h}$$

ويمكن حلها بدلالة الطاقة  $E$ :

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

تصنف هذه المعادلة مستويات الطاقة التي يتنبأ بها نموذج جسيم في صندوق لأي جسيم في صندوق ذي بعد واحد، وطول يساوي  $a$ . وتكون هذه المستويات مكمية بحسب أعداد الكم  $n = 1, 2, 3, \dots$

تعويض قيمة  $r = n\pi/a$  بالدالة الموجية يعطي:

$$\Psi = A \sin \frac{n\pi x}{a}$$

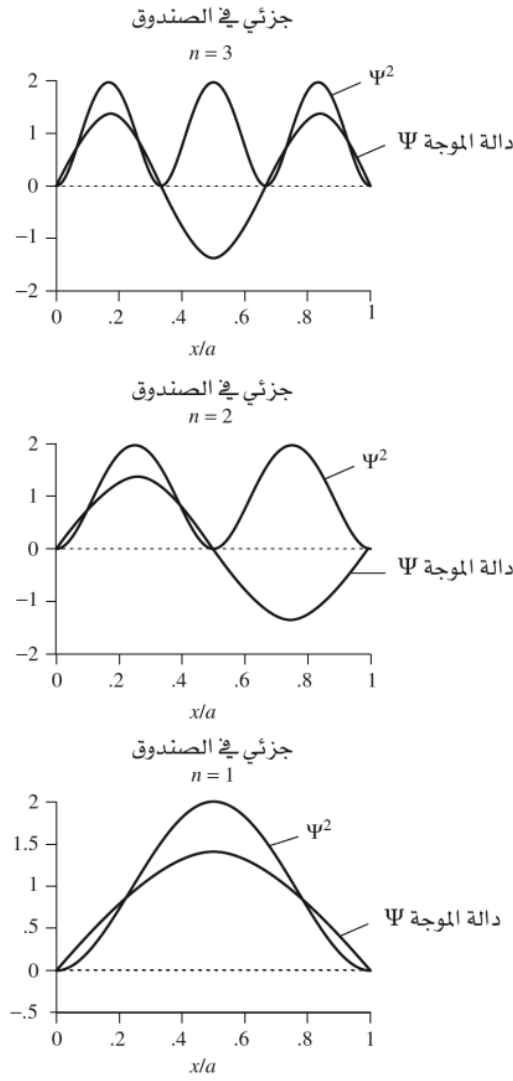
وتطبيق متطلبات التعبير  $\int \Psi^* \Psi dx = 1$  يعطي:

$$A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

وبالتالي يكون الحل الكامل هو:

$$\Psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}$$

<sup>18</sup> إذا كان  $n=0$ ، فإن  $r=0$ ، و  $\Psi=0$  عند النقاط جميعها. لذا تكون احتمالية وجود الإلكترون هي  $\Psi^* \Psi dx = 0$ . ولا يوجد أي إلكترون على الإطلاق.



**الشكل 4-2** الدوال الموجية ومربعاتها لجسيم في صندوق، حيث  $n$  تساوي 1، 2 أو 3.

يبين الشكل 4-2 رسوماً للدوال الموجية الناتجة ومربعاتها للحالات الثلاث الأولى (الحالة الأساسية، وأول حالتين متجهتين).

تظهر مربعات الدوال الموجية، وهي كثافات الاحتمالات، الفرق بين السلوكين الميكانيكي الكمي والكلاسيكي. حيث تتنبأ الميكانيكا الكلاسيكية بأن للإلكترون احتمالية متساوية لوجوده في أي نقطة داخل الصندوق. وعلى النقيض من ذلك، تعطي الطبيعة الموجية للإلكترون احتمالات عالية ومنخفضة لمواقع مختلفة في الصندوق.

### 2-2-2 أعداد الكم والدوال الموجية الذرية

يبين مثال جسيم في صندوق كيفية عمل الدالة الموجية ببعد واحد. أما رياضياً، فإن للمدارات الذرية حلولاً متميزة لمعادلة شرودنجر ذات الأبعاد الثلاثة. فيمكن توسيع الطريقة المستخدمة لصندوق ذي بعد واحد ليشمل الذرات الثلاثية الأبعاد. تشمل هذه المعادلات المدارية ثلاثة أعداد كمية وهي:  $n$ ،  $l$ ، و  $m_l$ . إضافة إلى العدد الكمي الرابع  $m_s$ ، الناتج عن تصويبات نسبية لمعادلة شرودنجر، والذي يكمل الوصف بأخذه العزم المغناطيسي بعين الاعتبار. تلخص الجداول 2-2، و 3-2، و 4-2 هذه أعداد الكم.



الجدول 2-2  
أعداد الكم وخصائصها:

الرمز	الاسم	القيم	الدور
$n$	الرئيس	1, 2, 3, ...	يحدد جزءًا كبيرًا من الطاقة.
$l$	الاندفاع الزاوي	0, 1, 2, ..., n - 1	يصف الاعتماد الزاوي، ويساهم في الطاقة.
$m_l$	المغناطيسي	0, ±1, ±2, ..., ±l	يصف الاتجاه في الفراغ (الاندفاع الزاوي باتجاه Z).
$m_s$	المغزلي	± 1/2	يصف اتجاه الإلكترون المغزلي (العزم المغناطيسي) في الفراغ.

تسمى المدارات بحسب قيمة  $l$ ، وهي مشتقة من مصطلحات قديمة لمجموعات مختلفة من الخطوط الطيفية:

$l$	0	1	2	3	4	...
التسمية	s	P	d	f	g	...
						تستمر بشكل أبجدي

الجدول 3-2  
الدوال الموجية لذرة الهيدروجين: الدوال الزاوية.

العوامل الزاوية		دالة الموجة الحقيقية	
الأسماء	الأشكال	الدوال	المرتبطة بالاندفاع الزاوي
$s$		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
$p_z$		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{z}{r}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta$
$p_x$		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{x}{r}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \cos \phi$
$p_y$		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{y}{r}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \sin \phi$
$d_{z^2}$		$\frac{1}{4\sqrt{\pi}} \frac{(2z^2 - x^2 - y^2)}{r^2}$	$\frac{1}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
$d_{xz}$		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{xz}{r^2}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta \sin \theta \cos \phi$
$d_{yz}$		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{yz}{r^2}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta \sin \theta \sin \phi$
$d_{x^2-y^2}$		$\frac{1}{4\sqrt{\pi}} \frac{(x^2 - y^2)}{r^2}$	$\frac{1}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\phi$
$d_{xy}$		$\frac{1}{4\sqrt{\pi}} \frac{xy}{r^2}$	$\frac{1}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\phi$

المصدر: G. M. Barrow, Physical Chemistry, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1988, p.450

ملاحظة: يمكن استخدام العلاقات  $(e^{i\phi} + e^{-i\phi})/2 = \cos \phi$  و  $(e^{i\phi} - e^{-i\phi})/(2i) = \sin \phi$  ومعادلة لتحويل الدوال الأسية الوهمية لدوال مثلثية حقيقية، وذلك بجمع المدارين  $m_l = \pm 1$  لإعطاء مدارين  $\cos \phi$  و  $\sin \phi$  وبالطريقة نفسها، تنتج دوال حقيقية لمدارات  $m_l = \pm 2$  وهي  $\sin^2 \phi$  و  $\cos^2 \phi$ . ثم تحويل هذه الدوال للشكل الديكارتي باستخدام الدوال:  $z = r \cos \theta$  و  $x = r \sin \theta \cos \phi$ ,  $y = r \sin \theta \sin \phi$

الجدول 4-2  
الدوال الموجية لذرة الهيدروجين: الدوال القطرية.

مدار	$n$	$l$	$R(r)$
1s	1	0	$R_{1s} = 2 \left[ \frac{Z}{a_0} \right]^{3/2} e^{-\sigma}$
2s	2	0	$R_{2s} = \left[ \frac{Z}{2a_0} \right]^{3/2} (2 - \sigma) e^{-\sigma/2}$
2p		1	$R_{2p} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[ \frac{Z}{2a_0} \right]^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2}$
3s	3	0	$R_{3s} = \frac{2}{27} \left[ \frac{Z}{3a_0} \right]^{3/2} (27 - 18\sigma + 2\sigma^2) e^{-\sigma/3}$
3p		1	$R_{3p} = \frac{1}{81\sqrt{3}} \left[ \frac{2Z}{a_0} \right]^{3/2} (6 - \sigma) \sigma e^{-\sigma/3}$
3d		2	$R_{3d} = \frac{1}{81\sqrt{15}} \left[ \frac{2Z}{a_0} \right]^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3}$

يفسر العدد الكمي الرابع العديد من الملاحظات التجريبية. ومن هذه الملاحظات، تضاعف الخطوط في طيف الانبعاث للقلويات، وكذلك انقسام حزمة من ذرات العناصر القلوية لجزأين عند مرورها بمجال مغناطيسي. يمكن تفسير هاتين الملاحظتين باعتبار وجود عزم مغناطيسي للإلكترون، وأنه يتصرف كمغناطيس صغير جداً. وتوصف عادة بمغزلية الإلكترون؛ لأن الجسيم المشحون الذي يدور بطريقة مغزلية يمتلك عزمًا مغناطيسيًا. ولكن ينبغي عدم اعتباره وصفًا دقيقًا؛ لأنه خاصية ميكانيكية كمية بحتة.

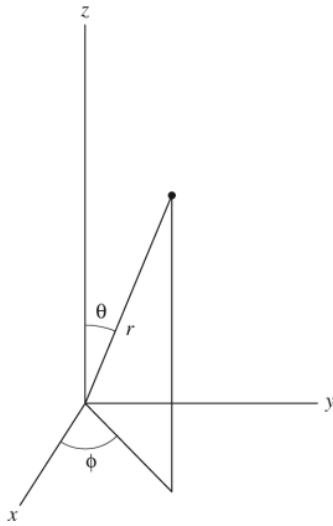
إن تحديد الطاقة الكلية للمدار الذري مسؤولية العدد الرئيس  $n$  مع أن أعداد الكم الأخرى تؤثر بشكل أقل في الطاقة. فيحدد العدد الكمي  $l$  الاندفاع الزاوي للمدار، أو شكله، وله تأثير ضئيل في الطاقة. في حين يحدد العدد الكمي  $m_l$  اتجاه المتجه للاندفاع الزاوي في حقل مغناطيسي، أو موقع المدار في الفراغ كما هو مبين في جدول 3-2. كما يحدد العدد الكمي  $m_s$  اتجاه العزم المغناطيسي للإلكترون في حقل مغناطيسي، فيكون في اتجاه الحقل المغناطيسي  $(+\frac{1}{2})$  أو عكس اتجاهه  $(-\frac{1}{2})$ . وفي ظل عدم وجود مجال مغناطيسي، فإن الطاقة تكون متساوية لقيم  $m_l$  (مدارات  $p$  الثلاثة أو مدارات  $d$  الخمسة) جميعها. كذلك قيمتا  $m_s$  تكون لهما الطاقة نفسها عند عدم وجود مجال مغناطيسي.

إن أعداد الكم  $n$ ،  $l$ ، و  $m_l$  معًا تعرف مدارًا ذريًا، في حين يصف العدد الكمي  $m_s$  مغزلية الإلكترون ضمن المدار.

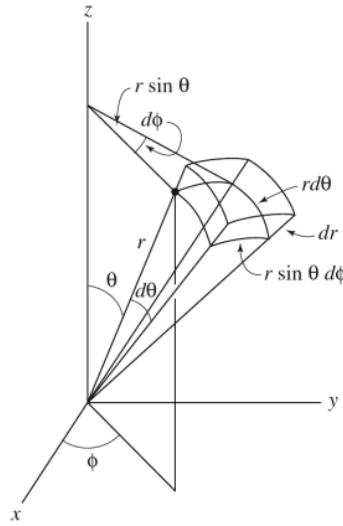
من الجدير بالذكر أنه يمكننا ملاحظة وجود  $i$  ( $\sqrt{-1}$ ) في معادلات مدارات  $p$  و  $d$  الموجية في الجدول 3-2. حيث إن العمل بدوال حقيقية هو أكثر ملاءمة، ونستعمل عادة صفة أخرى من المعادلة الموجية. حيث يكون الجمع الخطي (جمع الدوال أو طرحها وكل منها مضروب في معامل ما) لحلول المعادلات التفاضلية من هذا النوع حلًا للمعادلة أيضًا. فعادة ما نختار الجمع والطرح بين مدارات  $p$  ذات  $m_l = +1$  و  $m_l = -1$  وتعييرها بالضرب في الثوابت  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  و  $\frac{i}{\sqrt{2}}$  على التوالي.

$$\Psi_{2px} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{+1} + \Psi_{-1}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} [R(r)] \sin \theta \cos \phi$$

$$\Psi_{2py} = \frac{i}{\sqrt{2}} (\Psi_{+1} - \Psi_{-1}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} [R(r)] \sin \theta \sin \phi$$



الإحداثيات الكروية



حجم العنصر

الشكل 5-2 الأبعاد الكروية والعنصر الحجمي لقشرة كروية في أبعاد كروية.

يؤدي استخدام الإجراء نفسه على دوال مدارات  $d$  ذات  $m_l = \pm 1$  و  $\pm 2$  للعمود المسمى  $\Theta \Phi(\theta, \phi)$  في جدول 3-2 (وهي مدارات  $d$  المألوفة). حيث يستعمل المدار  $d_{z^2}^2$  الدالة  $2z^2 - x^2 - y^2$  والتي تختصر إلى  $z^2$  للتسهيل. وتكون هذه الدوال الآن حقيقية؛ لأن  $\Psi = \Psi^*$  و  $\Psi = \Psi^*$ .

ترينا نظرة أكثر شمولية لمعادلة شرودنجر الأصل الرياضي للمدارات الذرية، فنعتبر عن  $\Psi$ ، ثلاثية الأبعاد، بالأبعاد الثلاثية  $(x, y, z)$  أو بالأبعاد الكروية  $(r, \theta, \phi)$ . حيث تفيد الأبعاد الكروية، والتي يبينها شكل 5-2، باعتبار  $r$  ممثلة للبعد عن النواة، و  $\theta$  هي الزاوية من محور  $z$  بقيم تتراوح بين صفر و  $\pi$ . أما  $\phi$  وهي الزاوية من محور  $x$ ، وتتراوح قيمها بين  $0$  و  $2\pi$ . ومن الممكن التحويل بين الأبعاد الثلاثية والكروية باستخدام العلاقات التالية:

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

$\sin \theta \cos \phi$  تكون الجوانب الثلاثة لعنصر حجمي في الأبعاد الكروية ذات قيم:  $r \sin \theta d\phi$ ،  $r d\theta$  و  $dr$ . ويكون حاصل ضرب الجوانب الثلاثة هو  $r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr$  والذي يساوي  $dx dy dz$  إن حجم القشرة الرقيقة بين  $r$  و  $r + dr$  هو  $4\pi r^2 dr$  وهو التكامل على  $\phi$  من صفر إلى  $\pi$  وعلى  $\theta$  من صفر إلى  $2\pi$ ، والذي يصف الكثافة الإلكترونية كدالة للبعد عن النواة.

يمكننا تجزئة الدالة  $\Psi$  إلى مكون قطري، ومكونين زاويين، بحيث تصف الدالة القطرية  $R$  الكثافة الإلكترونية على أبعاد مختلفة من النواة. وتصف الدالتان الزاويتان  $\Theta$  و  $\Phi$  شكل المدار واتجاهه في الفراغ، ويمكن جمعهما معاً في عامل واحد يسمى أو يرمز له بالرمز  $Y$ ، بحيث:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) = R(r) Y(\theta, \phi)$$

حيث إن  $R$  هي دالة  $r$  فقط. و  $Y$  دالة لكل من  $\theta$  و  $\phi$  وتعطي الأشكال المميزة لمدارات  $s$  و  $p$  و  $d$  والمدارات الأخرى  $R$  و  $\Theta$  و  $\Phi$ . وهذه الدوال مبينة بشكل منفصل في الجدولين 3-2 و 4-2.

## الدوال الزاوية

تحدد الدوال الزاوية  $\Theta$  و  $\Phi$  الطريقة التي تتغير بها الاحتمالات من نقطة إلى أخرى على بعد معين من مركز الذرة. وبعبارة أخرى، شكل المدارات واتجاهها في الفراغ. وتحدد هذه الدوال بأعداد الكم  $l$  و  $m_l$ . يبين الجدول 2-3 والشكل 2-6 أشكال مدارات  $s$ ، و  $p$ ، و  $d$ . نرى في منتصف الجدول 2-3 أشكال الجزء  $\Theta$ ، وعندما يتم تضمين الجزء  $\Phi$ ، بقيم من  $\phi = 0$  إلى  $2\pi$ ، نرى الأشكال ثلاثية الأبعاد في العمود الأيمن من الجدول. تم تظليل فصوص المدارات حيثما كانت الدالة الموجية سالبة في الرسومات المبينة في الجدول 2-3. وتتساوى الاحتمالات للمواقع ذات الإشارات السالبة والموجبة لـ  $\Psi$ ، ولكن من المفيد أن نميز المناطق ذات الإشارات المتضادة التي تفيدنا في عملية الترابط كما سنرى في الفصل الخامس.

## الدوال القطرية

يحدد العامل القطري  $R(r)$  (الجدول 2-4) من الأعداد الذرية  $n$  والعدد الكمي الرئيسي، والعدد الكمي العزمي الزاوي. تعرف دالة الاحتمالية القطرية بأنها تساوي  $4\pi r^2 R^2$ ، وتصف هذه الدالة احتمالية وجود الإلكترون على مسافة معينة من النواة، محسوبة على كل زاوية. بحث تكون نتيجة التكامل على الزوايا جميعها مساوية لـ  $4\pi r^2$ . يظهر الشكل 2-7 رسوماً للدوال الموجية القطرية، ودوال الاحتمالية القطرية للمدارات ذات  $n = 1, 2, 3$  بحيث تم رسمها بدلالة نصف قطر بور  $a_0$  لإعطاء مقياس منطقية على محاور الرسومات. ويُعدّ نصف قطر بور  $a_0 = 52.9$  pm من الوحدات المعروفة في ميكانيكا الكم، ويساوي قيمة  $r$  عند القيمة العظمى لـ  $\Psi^2$  مدار الهيدروجين  $1s$ ، ويساوي أيضاً نصف قطر المدار  $1s$  بحسب نموذج بور.

تتضاءل الكثافة الإلكترونية، أو احتمالية إيجاد الإلكترون سريعاً عندما يزيد بعد الإلكترون عن النواة، وذلك في رسومات دوال الاحتمالية القطرية جميعها، خصوصاً مدار  $1s$  حيث يقترب الاحتمال من صفر عند  $r=5a_0$ . وعلى العكس، لم يقترب الاحتمال من صفر إلا عند  $r=20a_0$  في مدار  $3d$  مع وجود قيمة عظمى عند  $r=9a_0$ . ويلاحظ أن الاحتمال يساوي صفراً عند مركز النواة في المدارات جميعها؛ وذلك لأن  $4\pi r^2 R^2 = 0$  عند  $r = 0$ . إن دوال الاحتمالية القطرية هي مجموعة من  $4\pi r^2$  والتي تزيد بزيادة  $r$  و  $R^2$ ، وقد يكون لها قيم عظمى وصغرى، لكنها عموماً تتناقص بشكل أسي مع  $r$ .

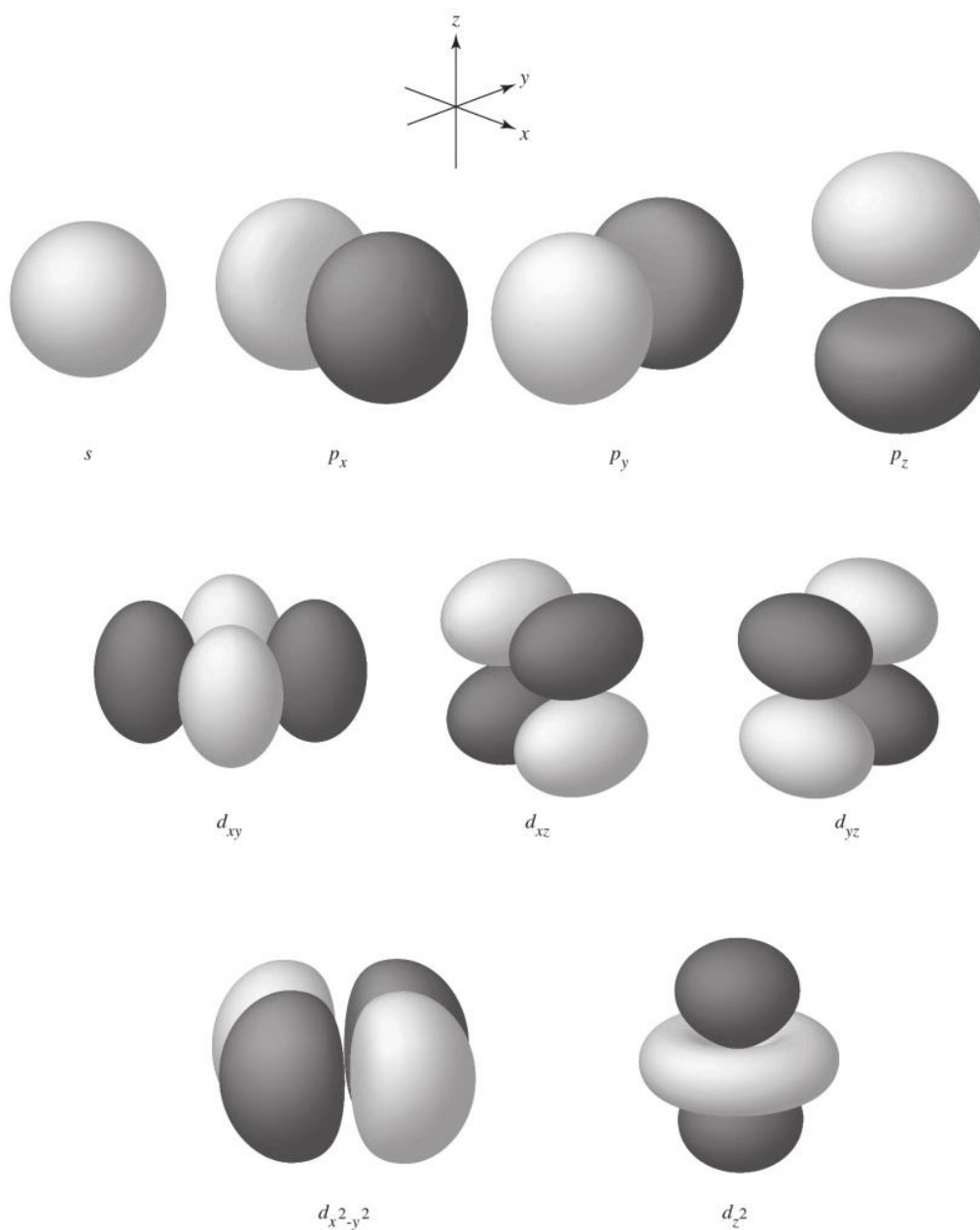
إن الحاصل النهائي لهذين العاملين يعطي الاحتمالات المميزة الخاصة بكل مدار، والتي يمكن رؤيتها في هذه الرسومات. كما تساعدنا دوال الاحتمالية القطرية في معرفة أي المدارات قد تشارك في تفاعلات كيميائية؛ وذلك لأن التفاعلات تعتمد على شكل المدار ومداه عند أبعاد كبيرة من النواة.

## السطوح العقدية

تتضاءل الكثافة الإلكترونية، أو احتمالية إيجاد الإلكترون سريعاً عند أبعاد كبيرة من النواة. إضافة إلى ذلك، فإن مدار  $2s$  سطحاً عقدياً وهو سطح حيث لا يوجد أي كثافة إلكترونية عند  $r=2a_0$  بهذه الحالة. وتظهر هذه العقد بشكل طبيعي نتيجة لطبيعة الإلكترون الموجية. أي أنها تحدث في الدوال الناتجة من حل المعادلة الموجية  $\Psi$ . ويمكن تعريف العقدة بأنها سطح تساوي الدالة الموجية عنده صفراً عند تغيير إشارتها (مثلاً عند  $r=2a_0$  في مدار  $2s$ )، وهذا يتطلب أن تكون  $\Psi = 0$ ، ويكون احتمال وجود الإلكترون عند هذه النقطة يساوي صفراً. فعندما يكون احتمال وجود الإلكترون صفراً، أي أن  $(\Psi^2 = 0)$ ، فيجب أن تكون  $\Psi$  أيضاً تساوي صفراً. وحيث إن

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi)$$

فيجب في هذه الحالة أن تكون  $R(r) = 0$  أو  $Y(\theta, \phi) = 0$  لذا نستطيع تحديد السطوح العقدية بتحديد الشروط التي تجعل  $R$  أو  $Y$  تساوي صفراً.



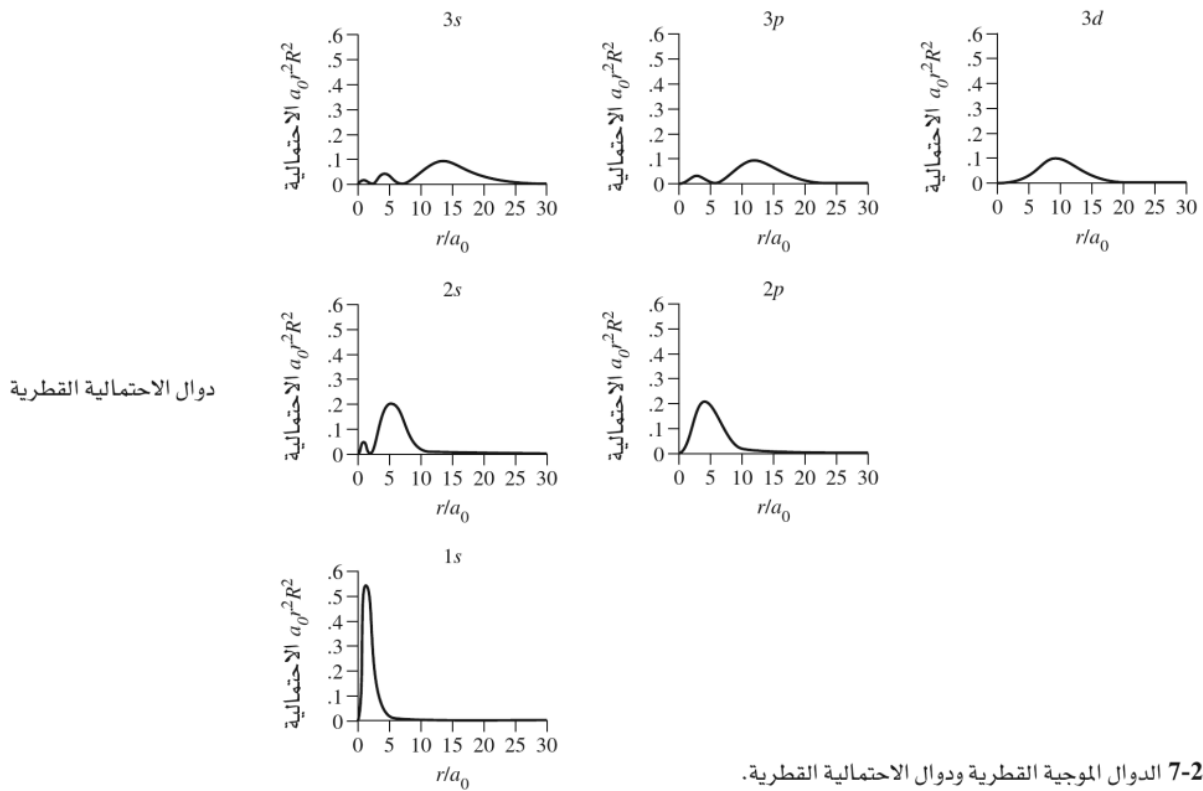
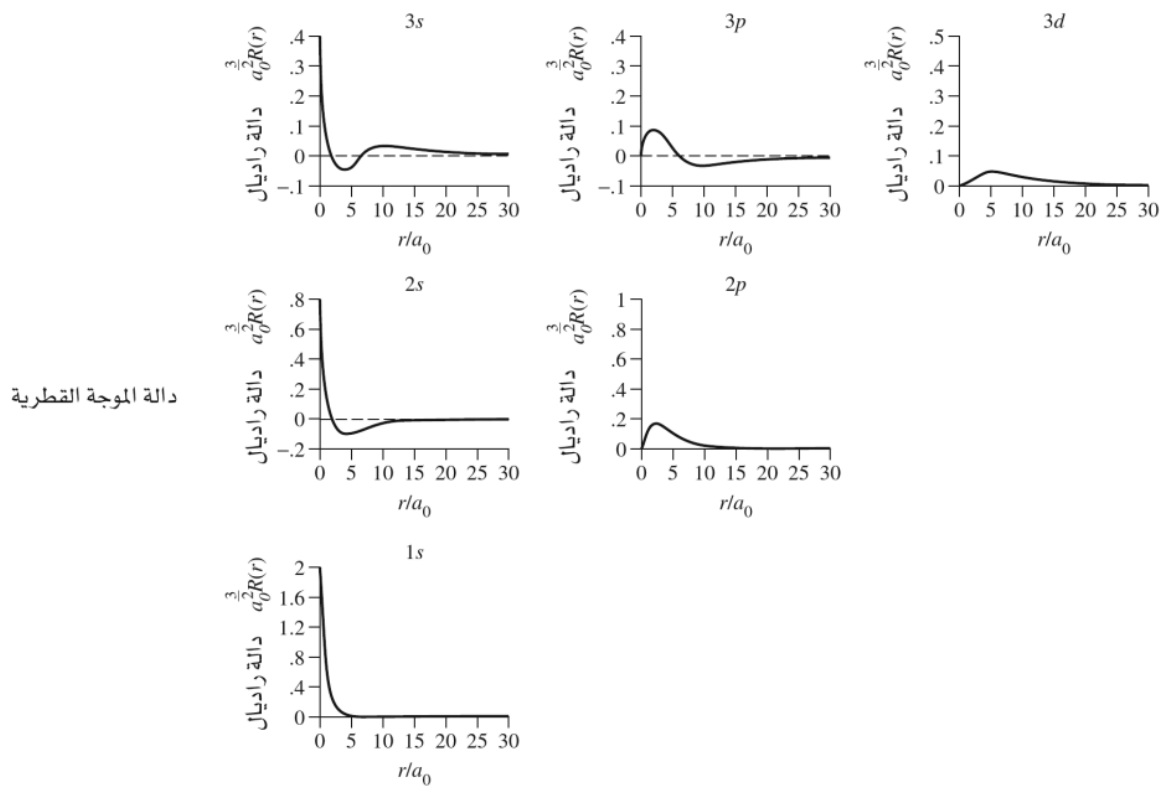
الشكل 6-2 بعض المدارات الذرية.

(المرجع:

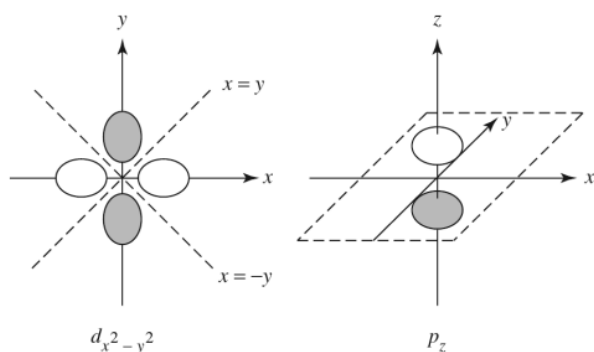
G.O. Spessard and G. L. Miessler, Organometallic Chemistry, Prentice Hall, Upper Saddle Rive, NJ, 1997, p. 11, Fig. 2-1.)

يلخص جدول 5-2 العقد لعدد من المدارات، ونلاحظ أن مجموع العقد في أي مدار هو  $n - 1$ ، وذلك عند احتساب العقد المخروطية في بعض مدارات  $d$  و  $f$  بعقدتين<sup>19</sup>.

<sup>19</sup>رياضياً، فإن السطح العقدي لـ  $d$  هو واحد، لكن في هذه الحالة، من الأفضل التفكير باحتوائه عقدتين.



الشكل 7-2 الدوال الموجية القطرية ودوال الاحتمالية القطرية.

الجدول 5-2  
السطوح العقدية.


العقد الكروية $[R(r) = 0]$					
أمثلة (عدد العقد الكروية)					
1s	0	2p	0	3d	0
2s	1	3p	1	4d	1
3s	2	4p	2	5d	2
العقد الزاوية $[Y(\theta, \phi) = 0]$					
أمثلة (عدد العقد الزاوية)					
مدارات s	0				
مدارات p	مستوى لكل مدار				
مدارات d	مستويين لكل مدار ما عدا $d_{z^2}$ مستوى مخروطي لـ $d_{z^2}$				

تنتج العقد الزاوية عندما تكون  $Y = 0$  في المستوى نفسه، أو بشكل مخروطي. ويمكن تحديدها بدلالة  $\theta$  و  $\phi$  ولكن من الأسهل أن نتخيل كما لو كانت  $Y$  بالأبعاد الثلاثة ( انظر جدول 3-2). إضافة إلى ذلك، يمكن إيجاد مناطق ذات دالة موجية موجبة وأخرى سالبة. وستفيد هذه المعلومات في التعامل مع المدارات الجزيئية في الفصول القادمة. كما يوجد  $l$  من العقد الزاوية في أي مدار، وسطح مخروطي في  $d_{z^2}$ ، والمدارات المشابهة التي تحتسب كعقدتين.

تنتج العقد القطرية، أو العقد الكروية عندما تكون  $R = 0$ ، وتعطي الذرة مظهرًا طبقياً يمكن رؤيته في الشكل 8-2 لمدارات  $3s$ ، و  $3p_z$ . وتحدث هذه العقد عندما تغير الدالة القطرية إشارتها، ويمكن توقعها أيضاً في رسومات الدالة القطرية عند  $R(r) = 0$ ، وكذلك في رسومات الاحتمالية القطرية عندما  $4\pi r^2 R^2 = 0$ .

ليس للمدارات  $1s$ ، و  $2p$ ، و  $3d$  ( وهي الأقل طاقة في كل شكل ) أي عقد قطرية بحيث يزداد عدد العقد بزيادة  $n$ . ويكون عدد العقد الزاوية لأي مدار مساوياً لـ  $n - l - 1$  دائماً.

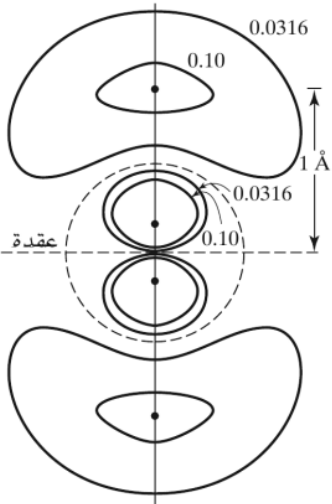
قد تكون السطوح العقدية محيرة. فمثلاً، مدار  $p$  مسطح عقدي من خلال النواة. فكيف يكون الإلكترون على طرقي العقد في الوقت نفسه دون أن يكون موجوداً على العقدة (حيث الاحتمالية = صفرًا)؟ أحد التفسيرات هو أن الاحتمال ليس صفرًا بالضبط.<sup>20</sup>

ومن الممكن التفسير بأن هذا السؤال لا معنى له لإلكترون يتصرف كموجة. (تذكر مثال الجسيم في صندوق).

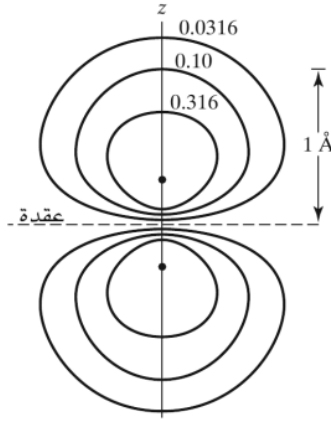
يظهر الشكل 4-2 العقد عند  $\frac{x}{a} = 0.5$  عندما  $n = 2$  وعندما تكون  $0.67$ ،  $0.33$ ،  $\frac{x}{a} = 0.33$ ، لقيمة  $n = 3$ . ويمكن استخدام الأشكال نفسها لتمثيل ساعات حركة الأوتار المتذبذبة عند التردد الرئيس ( $n = 1$ ) ومضاعفاته (مضروبة في 2 أو 3).

<sup>20</sup>A. Szabo, J. Chem. Educ., 1969, 46, 678

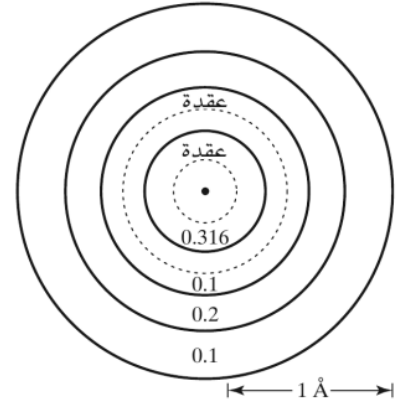
تستخدم أفكار نسبية لتفسير أن احتمالية وجود الإلكترون على سطح عقدي قليلة جدًا، ولكنها ذات قيمة معرفة.



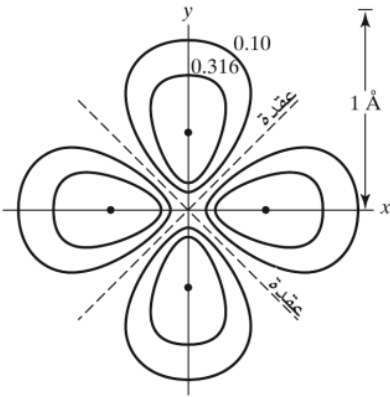
Cl:3p (ج)



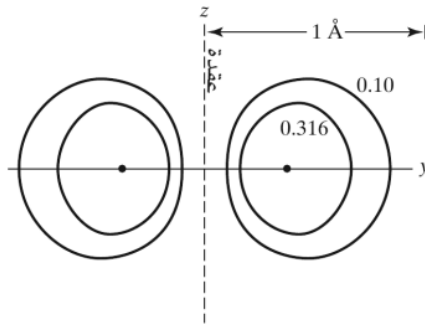
C:2p<sub>z</sub> (ب)



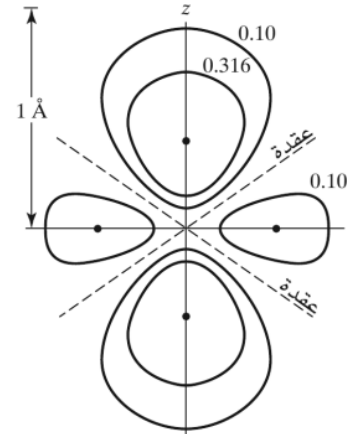
Cl:3s (أ)



Ti<sup>3+</sup>:3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> (و)



Ti<sup>3+</sup>:3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> (هـ)



Ti<sup>3+</sup>:3d<sub>z<sup>2</sup></sub> (د)

**الشكل 8-2** السطوح ذات الكثافة الإلكترونية الثابتة لبعض المدارات الذرية (أ)-(د): مسطح المقطع العرضي هو أي مسطح يحتوي على محور Z. (هـ): تم أخذ المقطع العرضي من خلال مسطحات XZ، أو YZ. (و): تم أخذ المقطع العرضي من خلال مسطح XY (المرجع للأشكال من (ب) - (و): E.A.Orgyzo and G.B.Porter, J.Chem, Educ., 1963, 40, 258)

إن وتر الكمان المنقور يتذبذب بتردد معين، وتكون النتيجة الطبيعية هي تكون العقد عندما تكون سعة الذبذبة صفراً، ولا يعني وجود سعة تذبذب مساوية لصفراً أن الوتر غير موجود عند هذه النقاط، بل ببساطة، مقدار الذبذبة هو صفر. وتوجد موجة الإلكترون عند العقد كما هي الحال في سطح عقدي تماماً كوتر الكمان الموجود عند العقد، وعند جوانب النقاط ذات السعة الصفرية.



## أمثلة:

$P_z$ : يمكن الحصول على العامل الزاوي  $Y$  بالأبعاد الثلاثة من جدول 2-3:

$$Y = \frac{1}{2} \frac{3}{A} \frac{z}{\pi r}$$

ويسمى أو يرمز له هذا المدار  $p_z$  لظهور  $z$  في المعادلة. وللحصول على عقدة زاوية، يجب على  $Y$  أن تساوي صفرًا، وهذا صحيح فقط إذا كانت  $z = 0$ . لذا فإن  $z = 0$  (سطح  $xy$ ) تكون سطحًا عقديًا زاويًا للمدار  $p_z$  كما هو مبين في الجدول 2-5، والشكل 2-8. وتكون الدالة الموجية موجبة عندما تكون  $z > 0$ ، وسالبة عندما تكون  $z < 0$ . إضافة إلى ذلك، فإن مدار  $2p_z$  ليس له عقد كروية، في حين  $3p_z$  يحتوي على عقدة كروية واحدة، وهكذا.

$d_{x^2-y^2}$

$$Y = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{(x^2 - y^2)}{r^2}$$

يظهر التعبير  $x^2 - y^2$  بهذه المعادلة وهو سبب تسمية المدار  $d_{x^2-y^2}$ . بسبب وجود حلين لهذه المعادلة عندما تكون  $Y = 0$  ( $x^2 - y^2 = 0$ ) وهما  $x = y$  و  $x = -y$ ، فإن المسطحات المعرفة بهذه المعادلة تكون سطوحًا عقدية زاوية، بحيث تكون هذه المسطحات محتوية على محور  $z$ ، وتتخذ زاوية  $45^\circ$  مع محاور  $x$ ، و  $y$  (انظر الجدول 2-5). وتكون الدالة موجبة عندما تكون  $x > y$ ، وسالبة عندما تكون  $x < y$ . إضافة إلى ذلك، فإن مدار  $3d_{x^2-y^2}$  ليس له عقد كروية، في حين يحتوي مدار  $4d_{x^2-y^2}$  على عقدة كروية واحدة، وهكذا.

## تمرين 2-2

صف السطوح العقدية الزاوية لمدار  $d_{z^2}$ ، حيث إن دالته الموجية الزاوية  $Y$  هي:

$$Y = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \frac{(2z^2 - x^2 - y^2)}{r^2}$$

## تمرين 2-3

صف السطوح العقدية الزاوية لمدار  $d_{xz}$ ، حيث إن دالته الموجية الزاوية  $Y$  هي:

$$Y = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{xz}{r^2}$$

إن نتيجة هذه الحسابات هي مجموعة المدارات الذرية المألوفة للكيميائيين جميعهم. ويبين الشكل 2-7 رسوميًا توضيحية لمدارات  $s$ ، و  $p$ ، و  $d$ ، في حين يظهر الشكل 2-8 خطوطًا تساوي الكثافة الإلكترونية لعدد من المدارات. كما يظهر الشكل 2-7 الإشارات المختلفة للدوال الموجية، وذلك برسم الفصوص الذرية بتظليل مختلف. كما أن السطوح الخارجية المبينة في الشكل تنطوي على 90% من الكثافة الإلكترونية الكلية للمدارات. وسنستخدم المدارات المعروفة المستخدمة من قبل الكيميائيين عادة، ومن الممكن استخدام مدارات أخرى تنتج كحلول لمعادلة شرودنجر لأغراض خاصة<sup>21</sup>.

## 3-2-2 مبدأ أوفباو (Aufbau)

أدت القيود المفروضة على قيم أعداد الكم إلى مبدأ أوفباو (Aufbau)، وهي كلمة ألمانية تعني البناء)، حيث ينتج تراكم الإلكترون أو بناؤه عن الزيادة المستمرة لأعداد الكم. وتصف أي تجميعية من أعداد الكم المقدمة حتى الآن سلوك الإلكترون في ذرة الهيدروجين بشكل صحيح، حيث لا يوجد سوى إلكترون واحد. ومع ذلك تتطلب التأثيرات بين الإلكترونات في الذرات مضاعفة الإلكترونات أن يكون ترتيب ملء المدارات محددًا عندما يكون هناك أكثر من إلكترون في الذرة نفسها. ولكي نقوم بهذه العملية، نبدأ من أقل القيم لـ  $n$ ، و  $l$ ، و  $m_l$  (1، 0، و 0) على التوالي) وإحدى قيم  $m_s$  (سنختار  $\frac{1}{2}$  عشوائيًا). ثم ستعطينا القواعد الثلاث التالية الترتيب الأمثل للإلكترونات المتبقية بازدياد الأعداد الذرية بحسب الترتيب  $l$ ،  $m_s$ ،  $m_l$  و  $n$ :

<sup>21</sup>R.E. Powell, J. Chem. Educ, 1968, 45, 45.

1. توضع الإلكترونات في المدارات لتعطي الذرة أقل طاقة كلية. مما يعني أن تملأ أقل قيم  $n, l$  أولاً؛ في حين يكون ترتيب القيم  $m_l$  و  $m_s$  غير محدد؛ وذلك لأن المدارات ضمن المجموعة نفسها ( $p, d$ ، وغيرها) تمتلك الطاقة نفسها.

2. يتطلب مبدأ باولي للاستثناء<sup>22</sup> أن لكل إلكترون في الذرة مجموعة فريدة من أعداد الكم. فيجب أن يختلف عدد كم واحد على الأقل لأي إلكترون آخر. ولم يأت هذا المبدأ من معادلة شرودنجر، بل من تحديد الأشكال الإلكترونية بشكل تجريبي.

3. تتطلب قاعدة هند للتعددية القصوى<sup>23</sup> بأن يوضع الإلكترون في المدارات بحيث تعطي أقصى غزل كلي ممكن (أو أقصى رقم من المغزل المتوازي). يمتلك إلكترونان في المدار نفسه طاقة أعلى من نظيريهما في مدارين مختلفين، وذلك ناجم عن التناظر الكهروستاتيكي (يتناظر إلكترونان في المدار نفسه أكثر مما لو كانا في مدارين مختلفين). لذلك تكون هذه القاعدة نتيجة لقاعدة الأقل طاقة ممكنة (القاعدة الأولى). يعطي جدول 6-2 الترتيبات المطلوبة في ذلك عند وجود إلكترونات تتراوح من 1 إلى 6 إلكترونات في مدارات  $P$ .

الجدول 6-2  
قاعدة هوند والتعددية

عدد الإلكترونات	طرق الترتيب	غير متزاوجة $e^-$	التعددية
1	↑ _____	1	2
2	↑    ↑    _____	2	3
3	↑    ↑    ↑	3	4
4	↑ ↓    ↑    ↑	2	3
5	↑ ↓    ↑ ↓    ↑	1	2
6	↑ ↓    ↑ ↓    ↑ ↓	0	1

تعرف التعددية بأنها عدد الإلكترونات غير المتزاوجة زائد واحد  $(n + 1)$ . وهذا هو عدد مستويات الطاقة الممكنة التي تعتمد على اتجاه الزخم المغناطيسي في مجال مغناطيسي، وينتج أي ترتيب آخر للإلكترونات عدداً أقل من الإلكترونات غير المتزاوجة. وتعد هذه إحدى قواعد هوند، والتي ستناقش في الفصل الحادي عشر.

هذه القاعدة هي نتيجة للطاقة اللازمة لتزاوج الإلكترونات في المدار نفسه، حيث يتناظر إلكترونان يحتلان الحيز الفراغي نفسه حول الذرة بسبب الشحنات السالبة المتبادلة، وكذلك طاقة التناظر الكولومبية  $\Pi_e$  لكل زوج من الإلكترونات. وكنتيجة لذلك، تفضل هذه القوى التناظرية الإلكترونات في مدارات مختلفة (أماكن مختلفة في الفراغ) على الإلكترونات الموجودة في المدار نفسه.

إضافة لما سبق، هناك طاقة التبادل  $\Pi_e$  والتي تتبع اعتبارات ميكانيكية كمية محضة. وتعتمد هذه الطاقة على عدد التبادلات الممكنة بين إلكترونين لهما الطاقة نفسها، والغزل نفسه كذلك. فعلى سبيل المثال، فإن التوزيع الإلكتروني لذرة الكربون هو  $1s^2 2s^2 2p^2$ . ويمكن اعتبار ثلاثة ترتيبات لإلكترونات  $2p$  كالتالي:

$$(3) \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \underline{\hspace{1cm}} \quad (2) \quad \uparrow \quad \downarrow \quad \underline{\hspace{1cm}} \quad (1) \quad \uparrow \downarrow \quad \underline{\hspace{1cm}}$$

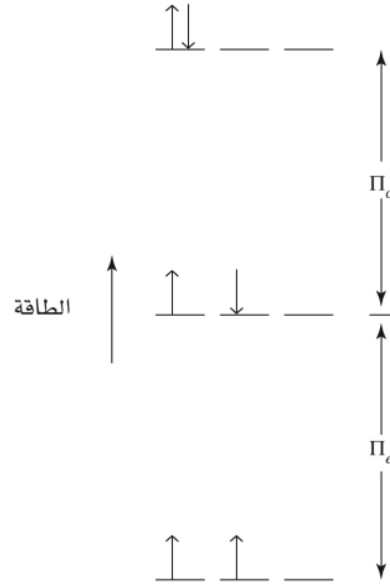
يتضمن الترتيب الأول طاقة كولومبية  $\Pi_e$ ، كونه الحر الذي يحتوي على إلكترونين في المدار نفسه. ومن ثم، تكون طاقة هذا الترتيب أعلى من طاقة الترتيبين الآخرين نتيجة للتناظر بين الإلكترونين.

<sup>22</sup>W. Pauli, Z. Physik, 1925, 31, 765.  
<sup>23</sup>W. Hund, Z. Physik, 1925, 33, 345.

نجد في أول حالتين طريقة واحدة ممكنة فقط لترتيب الإلكترونات لإعطاء الرسم نفسه، لوجود إلكترون مفرد في كل منهما له غزل + أو -، ولكن توجد في الحالة الثالثة طريقتان ممكنتان لترتيب الإلكترونات هما:

$$(تبادل واحد للإلكترون) \quad \uparrow 1 \quad \uparrow 2 \quad \underline{\quad} \quad \underline{\quad} \quad \uparrow 2 \quad \uparrow 1 \quad \underline{\quad} \quad \underline{\quad}$$

وتكون طاقة التبادل  $\Pi_e$  سالبة لكل تبادل محتمل، وتقل الطاقة كلما ازداد عدد التبادلات الممكنة. وبالتالي فإن طاقة الترتيب الثالث أقل من طاقة الترتيب الثاني بقيمة  $\Pi_e$ .



ويمكن تلخيص النتائج بهذا الشكل:

وللحصول على طاقة التزاوج الكلية، اجمع هذين الحدين:

$$\Pi = \Pi_c + \Pi_e$$

بينما تكون الطاقة الكولومبية  $\Pi_c$  موجبة، وهيبتها شبه ثابتة لكل زوج من الإلكترونات، تكون طاقة التبادل  $\Pi_e$  سالبة، وكذلك قيمتها شبه ثابتة لكل تبادل ممكن بين الإلكترونات ذات المغزل المتماثل. وتفضل كل من الطاقة الكولومبية، وطاقة التبادل التوزيع غير المتزاوج على التوزيع المتزاوج عندما تكون المدارات ذات طاقة متكافئة. بينما عندما تختلف الطاقة بين المستويات المعنية، فيحدد هذا الفرق، إضافة لطاقة التزاوج الكلية، التوزيع النهائي. ومع ذلك فهذا الكلام قد لا ينطبق على بعض العناصر الانتقالية: لأن الطاقة تتقارب بين مدارات  $4s$ ، و  $3d$  (ومثلاتها في المستويات الأعلى) بحيث إن طاقة التزاوج تتقارب الفرق بين المستويات. ويفسر القسم 2-2-4 ما يحدث في هذه الحالات.

**مثال:**

للأكسجين 4 إلكترونات في مدار  $p$ ، قد تحتوي على إلكترونين غير متزاوجين. ( $\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$ )  
 أو دون وجود أي إلكترون غير متزاوج ( $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$ ). أوجد: أ- عدد الإلكترونات التي يمكن تبادلها  
 في كل حالة. ب- الطاقة الكولومبية وطاقة التبادل للذرة.

زوج واحد، وتساهم  $\Pi_e$  في الطاقة.  $\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$

إلكترون واحد بغزل  $\downarrow$  ولا يوجد إمكانية للتبادل.  $\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$

يوجد 4 ترتيبات ممكنة، و3 تبادلات ممكنة (3-2، 3-1، 2-1) وتساهم  $3\Pi_e$  في الطاقة.  $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$

ويكون المجموع  $3\Pi_e + \Pi_e$

$\uparrow 1 \uparrow 2 \uparrow 3 \uparrow 2 \uparrow 1 \uparrow 3 \uparrow 3 \uparrow 2 \uparrow 1 \uparrow 1 \uparrow 3 \uparrow 2$

لها إمكانية تبادل واحدة لكل زوج مغزلي، ويوجد لزوجين، تتكون الطاقة الكلية  $2\Pi_e + 2\Pi_e$

إذن تكون طاقة الترتيب الأول هي الأقل؛ لأن  $\Pi_e$  موجبة، و  $\Pi_e$  سالبة. لذا فإن للترتيب  
 طاقة أقل.  $\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$

**تمرين 4-2**

للنيتروجين 3 إلكترونات في مدار  $p$ ، قد تحتوي ثلاثة إلكترونات غير متزاوجة ( $\uparrow \uparrow \uparrow$ ) أو  
 إلكترونًا واحدًا غير متزاوج ( $\uparrow \downarrow \uparrow$ ).

أوجد: (أ) عدد الإلكترونات التي يمكن تبادلها في كل حالة. (ب) الطاقة الكولومبية وطاقة التبادل للذرة.  
 (ج) الترتيب الأقل للطاقة.

استخدم العديد من المخططات للتنبؤ بتركيب ملء المدارات الذرية، يسمى أو يرمز له أحدها قاعدة  
 كليتشكوسكي التي تنص على أن ترتيب ملء المدارات الذرية يبدأ من أدنى قيمة متاحة للمجموع  $n + l$ . وعند وجود  
 ترتيبين بالقيمة نفسها، نبدأ بأقلهما قيمة لـ  $n$ . إضافة لما سبق من القواعد يمكننا الوصول لترتيب ملء معظم  
 المدارات.

المجموعات وفق التسمية الدولية

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18

المجموعات وفق التسمية الأمريكية

IA IIA IIIB IVB VB VIB VIIIB VIIIB IB IIB IIIA IVA VA VIA VIIA VIIIA

1s																	1s
2s	2s											2p	2p	2p	2p	2p	2p
3s	3s											3p	3p	3p	3p	3p	
4s	4s	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	4p	4p	4p	4p	4p	
5s	5s	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	5p	5p	5p	5p	5p	
6s	6s	5d	*	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	6p	6p	6p	6p	6p	
7s	7s	6d	**	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	

*	4f	4f	4f	4f	4f	4f	4f	4f	4f	4f	4f	4f	4f	4f
**	5f	5f	5f	5f	5f	5f	5f	5f	5f	5f	5f	5f	5f	5f

المجموعة s المجموعة p المجموعة d المجموعة f

**الشكل 9-2** ملء المدارات الذرية في الجدول الدوري.

تستخدم واحدة من أبسط الطرق المناسبة لمعظم ذرات الجدول الدوري مقسماً لمجموعات كما في شكل 2-9. ويتضح أن التوزيع الإلكتروني للهيدروجين والهيليوم هو  $1s^1$  و  $1s^2$ . أما بعد ذلك، فتملاً عناصر أول عمودين على اليسار (المجموعتان الأولى والثانية، أو IA و IIA) بمدار  $s$  ( $l=0$ ). وتلك العناصر الموجودة في الأعمدة الستة على اليمين (المجموعات من 13 إلى 18، أو من IIIA إلى VIIIA) فتملاً بمدارات  $p$  ذات قيمة  $l=1$ . وتملاً عناصر الأعمدة العشرة في المنتصف (العناصر الانتقالية - المجموعة من 3 إلى 12، أو من IIIB إلى IIB) بمدارات  $d$  ( $l=2$ ). وتملاً سلاسل اللانثانيدات والأكتينيدات (رقم 71 - 58، و 103 - 90) بمدارات  $f$  ( $l=3$ ). نلاحظ أن أياً من هاتين الطريقتين بسيطة جداً، كما سنرى في الفقرات التالية، ولكنها تناسب معظم الذرات، وتوفر نقطة بداية للذرات الأخرى.

## 2-2-4 الحجب

من الصعب التنبؤ بطاقات مستويات معينة بشكل كمي في الذرات المحتوية على أكثر من إلكترون، ولكن من الممكن استخدام إحدى الأساليب الشائعة، وهي فكرة الحجب. حيث إن كل إلكترون يتصرف كدرع أو كحاجز للإلكترونات الأبعد عن النواة، مما يحد بذلك من جذب النواة للإلكترونات البعيدة.

على الرغم من أن العدد الكمي  $n$  هو العامل الأهم في تحديد الطاقة، إلا أنه يجب إدراج العدد  $l$  أيضاً في حساب طاقة الذرات المحتوية على أكثر من إلكترون، فتجذب الإلكترونات في اتجاه النواة، وتصبح طاقات المدارات أكثر سالبية وذلك بازدياد العدد الذري. ومع أن الطاقات تقل بزيادة  $Z$ ، إلا أن هذه التغييرات تكون غير منتظمة بسبب حجب الإلكترونات الداخلية للإلكترونات الخارجية. وبالتالي يكون الترتيب الناتج لملء المدارات بالإلكترونات كما هو مبين في جدول 2-7.

وكتيجة للحجب وتداخلات خفية أخرى بين الإلكترونات، يصبح الترتيب البسيط للمدارات (بحسب زيادة الطاقة بزيادة  $n$ ) مناسباً فقط لذرات ذات أعداد ذرية  $Z$  صغيرة والإلكترونات الداخلية لأي ذرة. في حين تجبر زيادة فرق الطاقة بين المستويات ذات قيم  $n$  متشابهة، و  $l$  مختلفة على التداخل بمستويات الطاقة بين المستويات  $n=3$ ، و  $n=4$  بحيث يملأ  $4s$  قبل  $3d$ . وبالطريقة نفسها، يملأ  $5s$  قبل  $4d$ ، و  $6s$  قبل  $5d$ ، و  $4f$  قبل  $5d$ ، و  $5f$  قبل  $6d$  (انظر شكل 2-10).

وضع سلاتر<sup>24</sup> مجموعة من القواعد البسيطة التي تساعد بشكل عام لهذا الغرض. فقد عرّف الشحنة النووية الفعالة  $Z^*$  من  $Z^*=Z-S$ . حيث  $Z$  هي شحنة النواة، و  $S$  هو ثابت الحجب. وتحدد القواعد التالية قيمة  $S$  لإلكترون معين كما يلي:

1. يكتب التوزيع الإلكتروني لذرة ما كمجموعات، مثل:

$$(1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) (5s, 5p), \dots$$

2. لا تحجب الإلكترونات في المجموعات العليا نظيرتها في المجموعات الأدنى.

3. لإلكترونات التكافؤ  $ns$  أو  $np$

أ. تساهم الإلكترونات في المجموعة  $(ns, np)$  نفسها بـ 0.35 ما عدا في  $1s$  حيث تساهم بـ 0.30

ب. تساهم الإلكترونات في المجموعة  $n-1$  بـ 0.85

ج. تساهم الإلكترونات في المجموعة  $n-2$  أو المجموعات الأدنى بـ 1.00

4. لإلكترونات التكافؤ  $nd$  و  $nf$

أ. تساهم الإلكترونات في المجموعة نفسها  $nd$ ، أو  $nf$  بـ 0.35

ب. تساهم الإلكترونات في المجموعات التي على اليسار بـ 1.00

وبالتالي يمكن الحصول على ثابت الحجب  $S$  بجمع المساهمات أعلاه، ثم طرحها من شحنة النواة للحصول على الشحنة النووية الفعالة التي تؤثر في إلكترون معين. انظر الأمثلة التالية:

<sup>24</sup>J.C.Slater, Phys. Rev., 1930, 36, 57.

الجدول 7-2  
التوزيع الإلكتروني للعناصر

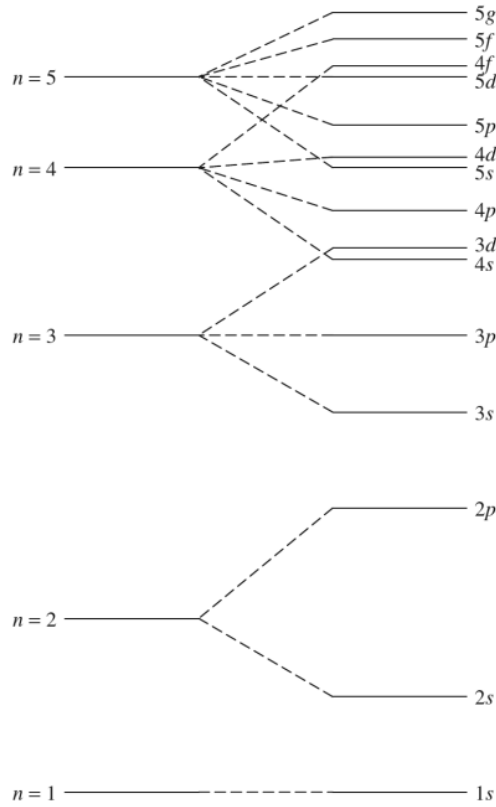
التركيب الإلكتروني	Z	العنصر	التركيب الإلكتروني	Z	العنصر
*[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup>	58	Ce	1s <sup>1</sup>	1	H
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>3</sup>	59	Pr	1s <sup>2</sup>	2	He
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>4</sup>	60	Nd	[He]2s <sup>1</sup>	3	Li
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>5</sup>	61	Pm	[He]2s <sup>2</sup>	4	Be
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>6</sup>	62	Sm	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	5	B
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup>	63	Eu	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	6	C
*[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup>	64	Gd	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	7	N
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>9</sup>	65	Tb	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	8	O
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>10</sup>	66	Dy	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	9	F
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>11</sup>	67	Ho	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	10	Ne
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>12</sup>	68	Er	[Ne]3s <sup>1</sup>	11	Na
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>13</sup>	69	Tm	[Ne]3s <sup>2</sup>	12	Mg
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup>	70	Yb	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	13	Al
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup>	71	Lu	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	14	Si
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup>	72	Hf	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	15	P
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup>	73	Ta	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	16	S
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup>	74	W	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	17	Cl
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup>	75	Re	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	18	Ar
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup>	76	Os	[Ar]4s <sup>1</sup>	19	K
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup>	77	Ir	[Ar]4s <sup>2</sup>	20	Ca
*[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup>	78	Pt	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>1</sup>	21	Sc
*[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>	79	Au	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>	22	Ti
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>	80	Hg	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>3</sup>	23	V
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>1</sup>	81	Tl	*[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>5</sup>	24	Cr
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>2</sup>	82	Pb	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>	25	Mn
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>3</sup>	83	Bi	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	26	Fe
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>4</sup>	84	Po	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	27	Co
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>5</sup>	85	At	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	28	Ni
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>6</sup>	86	Rn	*[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>	29	Cu
[Rn]7s <sup>1</sup>	87	Fr	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>	30	Zn
[Rn]7s <sup>2</sup>	88	Ra	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>1</sup>	31	Ga
*[Rn]7s <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup>	89	Ac	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>2</sup>	32	Ge
*[Rn]7s <sup>2</sup> 6d <sup>2</sup>	90	Th	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>3</sup>	33	As
*[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup>	91	Pa	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>4</sup>	34	Se
*[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup>	92	U	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>5</sup>	35	Br
*[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup>	93	Np	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>6</sup>	36	Kr
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>6</sup>	94	Pu	[Kr]5s <sup>1</sup>	37	Rb
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>7</sup>	95	Am	[Kr]5s <sup>2</sup>	38	Sr
*[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup>	96	Cm	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>1</sup>	39	Y
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>9</sup>	97	Bk	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>2</sup>	40	Zr
*[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>9</sup> 6d <sup>1</sup>	98	Cf	*[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>4</sup>	41	Nb
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>11</sup>	99	Es	*[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>5</sup>	42	Mo
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>12</sup>	100	Fm	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>5</sup>	43	Tc
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>13</sup>	101	Md	*[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>7</sup>	44	Ru
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup>	102	No	*[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>8</sup>	45	Rh
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup>	103	Lr	*[Kr]4d <sup>10</sup>	46	Pd
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 7p <sup>1</sup>	104	Rf	*[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>10</sup>	47	Ag
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>2</sup>	105	Db	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup>	48	Cd
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>3</sup>	106	Sg	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>1</sup>	49	In
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>4</sup>	107	Bh	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>2</sup>	50	Sn
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>5</sup>	108	Hs	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>3</sup>	51	Sb
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>6</sup>	109	Mt	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>4</sup>	52	Te
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>7</sup>	110	Uun	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>5</sup>	53	I
*[Rn]7s <sup>1</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>9</sup>	111	Uuu	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>6</sup>	54	Xe
[Rn]7s <sup>1</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup>	112	Uub	[Xe]6s <sup>1</sup>	55	Cs
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup>			[Xe]6s <sup>2</sup>	56	Ba
			*[Xe]6s <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup>	57	La

\*عناصر ذات توزيع لا يتبع الترتيب البسيط للماء المدارات.

ملاحظة: توزيع الأكتينيدات من المرجع:

J.J. Katz, G.T. Seaborg, and L.R. Morss, The Chemistry of the Actinide Elements, 2nd, ed., Chapman and Hall, New York and London, 1986.

- توزيع العناصر من 100 إلى 112 متوقع وليس تجريبياً.



**الشكل 10-2** انقسام مستويات الطاقة وتداخلها. تمت المبالغة برسم الفرق بين المستويات العليا لتسهيل رؤيتها.

**أمثلة:**

الأكسجين التوزيع الإلكتروني هو  $(1s^2) (2s^2 2p^4)$

للإلكترون الخارجي:  

$$Z^* = Z - S$$

$$= 8 - [2 \times (0.85)] - [5 \times (0.35)] = 4.55$$
(1s)      (2s, 2p)

يساهم إلكترونات 1s كل بـ 0.85، وتساهم الخمس إلكترونات في 2s، و 2p كل بـ 0.35 (لم يحسب آخر إلكترون، لأننا نحسب قيمة  $Z^*$  له)، ويكون مقدار ثابت الحجب الكلي  $S$  مساوياً لـ 3.45 مما يجعل الشحنة النووية الفعالة  $Z^* = 4.55$ . لذا يتم جذب الإلكترون الأخير بما يعادل 57% تقريباً من القوى المتوقعة لنواة شحنتها +8 والإلكترون شحنتها -1.

النيكل التوزيع الإلكتروني هو  $(1s^2) (2s^2 2p^6) (3s^2 3p^6) (3d^8) (4s^2)$

للإلكترون في 3d:

$$Z^* = Z - S$$

$$= 28 - [18 \times 1.00] - [7 \times 0.35] = 7.55$$
(1s, 2s, 2p, 3s, 3p)      (3d)

يساهم الثمانية عشر إلكترونات في مستويات 1s، و 2s، و 2p، و 3p كل بـ 1.00. في حين تساهم الإلكترونات السبع في 3d كل بـ 0.35، لا يساهم إلكترونات 4s بأي شيء. فيكون ثابت الحجب الكلي  $S = 20.45$  و  $Z^* = 7.55$  للإلكترون 3d الأخير.

لإلكترون في 4s:

$$Z^* = Z - S$$

$$= 28 - [10 \times (1.00)] - [16 \times (0.85)] - [1 \times (0.35)] = 4.05$$

(1s, 2s, 2p)      (3s, 3p, 3d)      (4s)

تساهم إلكترونات 1s، و 2s، و 2p العشرة كل ب 1.00، في حين تساهم الستة عشر إلكترونًا في 3s، و 3p، و 3d كل ب 0.85، كما يساهم إلكترون 4s الآخر ب 0.35 مما يجعل  $S = 23.95$  و  $Z^* = 4.05$  وهي أقل بقليل من إلكترون 3d أعلاه.

وبالتالي يجذب هذا الإلكترون بصورة أقل من إلكترون 3d، ويزال أولاً عند التأين، مما يتفق مع الملاحظات التجريبية لمركبات النيكل. فيكون لأيون النيكل  $Ni^{2+}$ ، وهو أكثر حالة تأكسد معروفة للنيكل، التوزيع الإلكتروني  $[Ar]3d^8$  (وليس  $[Ar]3d^64s^2$ ) نتيجة لخسارة إلكترونات 4s من ذرة النيكل.

تتبع الفلزات الانتقالية جميعها هذا النمط بخسارة إلكترونات ns قبل إلكترونات (n-1)d.

### تمرين 2-5

احسب الشحنة النووية الفعالة لإلكترون في 5s، و 5p، و 4d في ذرة القصدير.

### تمرين 2-6

احسب الشحنة النووية الفعالة لإلكترون في 7s، و 5f، و 6d في ذرة اليورانيوم.

يأتي تبرير قواعد سلوتر (بغض النظر عن حقيقة فعاليتها) من منحنيات الاحتمال الإلكترونية للمدارات. فلمدارات s، و p القريبة من النواة احتمالية أكبر من مدارات d ذات قيمة n نفسها كما هو مبين سابقاً في الشكل 7-2. لذا فإن حجب إلكترونات 3d من قبل إلكترونات (3s, 3p) يحسب بأنه فعال بنسبة 100% (مساهمة مقدرها 1.00). وفي الوقت نفسه، فإن حجب إلكترونات 3s، أو 3p من قبل إلكترونات (2s, 2p) فعال بنسبة 85% (مساهمة ب 0.85)؛ لأن مدارات 3s، و 3p تمتلك احتمالية كبيرة وقريبة من النواة. ولذلك فالإلكترونات في هذه المدارات ليست محجوبة بالكامل من قبل إلكترونات (2s, 2p).

يبدأ التعقيد عند عنصر الكروم  $Cr (Z=24)$  والنحاس  $Cu (Z=29)$  في الصف الأول من العناصر الانتقالية، وفي ذرات متزايدة العدد تحتها في الصفين الثاني والثالث من العناصر الانتقالية. ويضع هذا التأثير إلكترونًا إضافيًا في سطح 3d بإزالة واحد من سطح 4s. فعلى سبيل المثال، فإن التوزيع الإلكتروني لذرة الكروم  $Cr$  هو  $[Ar]4s^13d^5$  (وليس  $[Ar]4s^23d^4$ ). تم تفسير هذه الظاهرة تقليدياً على أنها نتيجة الاستقرار المميز للمستويات الفرعية نصف الممتلئة. وكما هو واضح في الشكل 7-2، فإن المستويات d، و f الفرعية نصف الممتلئة شائعة إلى حد كبير.

وثمة تفسير أكثر دقة يأخذ بعين الاعتبار كلاً من تأثير تزايد الشحنة النووية على طاقات مستويات 4s، و 3d بين الإلكترونات المشتركة في المدار نفسه، ويتطلب هذا الأسلوب جمع طاقات الإلكترونات جميعها وتأثيراتها، حيث تطابق الحسابات النهائية النتائج التجريبية<sup>25</sup>.

وقد اقترح ريك<sup>26</sup> تفسيراً أكثر وضوحاً يأخذ في اعتباره التأثيرات بين الإلكترونات، بحيث فسّر بناء هذه الذرات أخذاً بعين الاعتبار فرق الطاقة بين طاقة إلكترون واحد، وإلكترونين في المدار نفسه على وجه التحديد. وعلى الرغم من أن افتراض أن المدار عادة يمتلك طاقة واحدة، إلا أن التناثر الكهروستاتيكي بين إلكترونين في مدار واحد يزيد من طاقة تزاوج الإلكترون الموصوفة سابقاً كجزء من قاعدة هوند. باستطاعتك تصور مستويي طاقة متوازيين، يحتوي كل منهما على إلكترونات بغزل واحد، كما هو مبين في الشكل 7-2. ويكون الفرق بينهما مساوياً لطاقة تزاوج الإلكترون. وعندما تزداد شحنة النواة، فإن الإلكترونات تنجذب بصورة أشد، وتقل طاقة مستويات الطاقة لمزيد من الاستقرار، بحيث إن مدارات d التي لا تكون محجوبة بالقدر نفسه للنواة، تتغير بصورة أسرع من مدارات s، وتملأ الإلكترونات المدارات المتاحة الأقل طاقة بالترتيب بحسب سعتها لتكون النتيجة كما هو مبين في الشكل 7-2. والجدول 7-2 والتي تعطي البناءات الإلكترونية.

<sup>25</sup>L. G. Vanquickenborne, K. Pierloot, and D. Devoghel, J.Chem.Educ, 1994, 71, 469

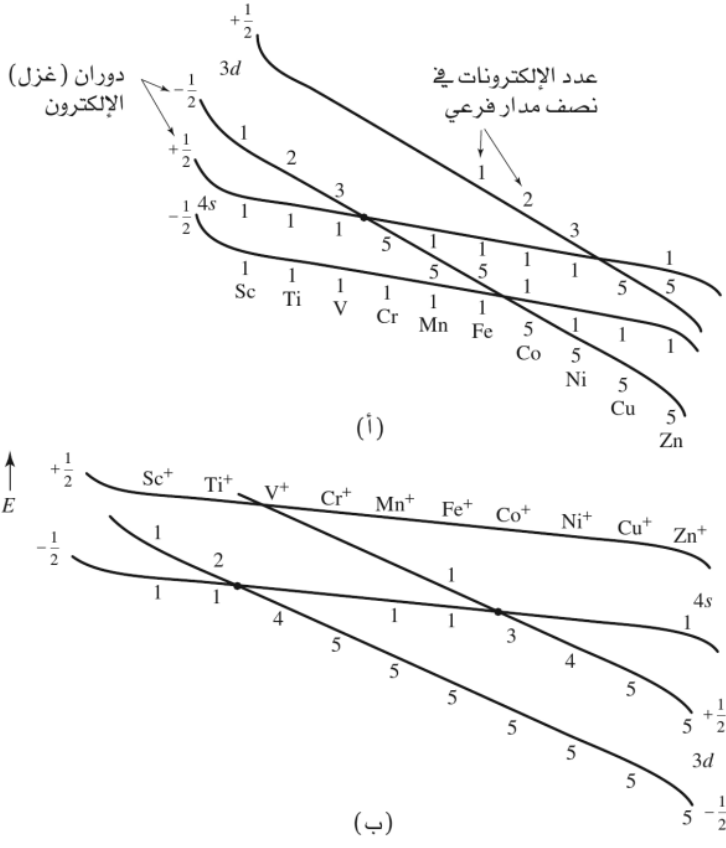
<sup>26</sup>R. L. Rich, Periodic Correlations, W.A. Benjamin, Menlo Park, CA, 1965, pp. 9-11.



Na	Mg	مدار $d$ نصف ممتلئ										مدار $d$ ممتلئ						Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
		$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^5$ $4s^1$	$3d^5$ $4s^2$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^{10}$ $4s^1$	$3d^{10}$ $4s^2$												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
		$4d^1$	$4d^2$	$4d^4$ $5s^1$	$4d^5$ $5s^1$	$4d^5$ $5s^2$	$4d^7$ $5s^1$	$4d^8$ $5s^1$	$4d^{10}$	$4d^{10}$ $5s^1$	$4d^{10}$ $5s^2$												
Cs	Ba	La	* Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
		$5d^1$	$4f^{14}$ $5d^2$	$4f^{14}$ $5d^3$	$4f^{14}$ $5d^4$	$5d^5$ $6s^2$	$5d^6$	$5d^7$	$5d^9$ $6s^1$	$5d^{10}$ $6s^1$	$5d^{10}$ $6s^2$												
Fr	Ra	Ac	** Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	Uuq	Uuh	Uuo									
		$6d^1$	$5f^{14}$ $6d^2$	$5f^{14}$ $6d^3$	$5f^{14}$ $6d^4$	$5f^{14}$ $6d^5$	$5f^{14}$ $6d^6$	$5f^{14}$ $6d^7$	$6d^9$	$6d^{10}$ $7s^1$	$6d^{10}$ $7s^2$												

مدار $f$ نصف ممتلئ										مدار $f$ ممتلئ							
* Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
$4f^1$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^5$	$4f^6$	$4f^7$	$4f^7$	$4f^9$	$4f^{10}$	$4f^{11}$	$4f^{12}$	$4f^{13}$	$4f^{14}$	$4f^{14}$				
$5d^1$					$5d^1$								$5d^1$				
** Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				
$6d^2$	$5f^2$	$5f^3$	$5f^4$	$5f^6$	$5f^7$	$5f^7$	$5f^9$	$5f^9$	$5f^{11}$	$5f^{12}$	$5f^{13}$	$5f^{14}$	$5f^{14}$				
	$6d^1$	$6d^1$	$6d^1$		$6d^1$								$6d^1$				

**الشكل 11-2** التوزيع الإلكتروني للعناصر الانتقالية، بما فيها اللانثانيدات والأكتينيدات. تمثل الخطوط الصلبة المحيطة بالعناصر المستويات الفرعية الممتلئة ( $d^{10}$  أو  $f^{14}$ ) أو نصف الممتلئة ( $d^6$  أو  $f^7$ ). وتمثل الخطوط المتقطعة المحيطة بالعناصر الحالات الشاذة للماء الدوري للمدارات، حيث توجد أيضاً ضمن بعض الخطوط الصلبة.



**الشكل 12-2** رسم توضيحي لمستويات الطاقة في العناصر الانتقالية.

(أ) تفسير توضيحي للتوزيع الإلكتروني للعناصر الانتقالية بحسب التنافر بين المدارات، وطريقة تغير طاقات المستويات الفرعية.

(ب) رسم مشابه للأيونات، يظهر الإزاحة بنقاط التقاطع عند إزالة إلكترون. ويظهر الرسم بأن إلكترونات  $s$  تزال قبل إلكترونات  $d$ . وتلاحظ هذه الإزاحة بشكل أكبر لأيونات الفلزات ذات الشحنات  $+2$  أو أكثر، مما يؤدي إلى فقدان هذه الأيونات لإلكترونات  $s$ ، مبقية على إلكترونات  $d$  في مستوياتها الخارجية. ويمكن رسم أشكال مشابهة، ولكن أكثر تعقيداً، للعناصر الانتقالية الأثقل واللانثانيدات.  
المرجع:

R.L. Rich, Periodic Correlations, W.A. Benjamin, Menlo Park, CA, 1965, pp. 9-10.

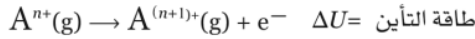
يظهر الرسم التوضيحي في الشكل 2-12 (أ) الترتيب الذي تملأ به المستويات من الأدنى إلى الأعلى طاقة. فمثلاً لذرة التيتانيوم Ti إلكترونات في 4s، كل في سطح مغزلي، وإلكترونان في 3d لهما المغزل نفسه. وتحتوي ذرة الحديد Fe على إلكترونين في 4s. لكل منهما سطح مغزلي، وخمسة إلكترونات في 3d بغزل  $(-\frac{1}{2})$ ، وإلكترون واحد في 3d بغزل  $(+\frac{1}{2})$ . في حين يدخل أول إلكترونين في ذرة الفاناديوم V سطح 4s، أحدهما بغزل  $(-\frac{1}{2})$ ، والآخر بغزل  $(+\frac{1}{2})$ ، والإلكترونات الثلاثة التالية جميعها بغزل  $(-\frac{1}{2})$  في 3d، وللفاناديوم توزيع إلكتروني هو  $4s^2 3d^3$ . ويتقاطع خط  $3d(-\frac{1}{2})$  مع  $4s(+\frac{1}{2})$  بين الفاناديوم والكروم. وعندما تملأ إلكترونات الكروم الستة في المستوى الأدنى، ويكون للكروم التوزيع الإلكتروني التالي  $4s^1 3d^5$ . فإنه يعطي تقاطعاً مشابهاً لذرة النحاس Cu في تركيبها  $4s^1 3d^{10}$ . ولا يعتمد هذا التفسير على استقرار المستويات الفرعية نصف الممتلئة، أو أي عوامل إضافية أخرى؛ لأنها لا تنطبق على الزركونيوم ( $5s^2 4d^2$ ) والنيوبيوم ( $5s^1 4d^4$ ) وغيرها في الدورات الأدنى.

يقلل تكوين أيون موجب، بفقدان إلكترون، من طاقة التنافر الكلية للإلكترون، وكذلك تقل طاقة مدارات d أكثر من طاقة مدارات s كما هو مبين في الشكل (ب) 2-12، مما يسفر عن وجود الإلكترونات المتبقية في مدارات d. ويمكننا استخدام المفهوم المختصر بأن الإلكترونات ذات قيمة n الأعلى (بهذه الحالة إلكترونات مدارات s) تزال دائماً أولاً عند تكوين أيونات للعناصر الانتقالية. ويكون هذا التأثير قوياً في أيونات +2 بحيث إن أيونات العناصر الانتقالية لا تحتوي على إلكترونات s، بل تحتوي على إلكترونات d فقط في مستوياتها الخارجية. تشير النسخة المختصرة لهذه الظاهرة إلى أنه عند تكوين الأيونات لعناصر الصف الأول الانتقالية يجب أن تزال إلكترونات 4s أولاً. يظهر تقاطع مشابه للمستويات، ولكن بتعقيد أكثر، في مجموعات اللانثانيدات والأكتينيدات. ومن شأن التفسير البسيط أن يبدأ بملء مدارات f في اللانثانام (57) والأكتينيوم (89)، ولكن هذه الذرات تحتوي عوضاً عن ذلك على إلكترون واحد في مدار d. وتظهر انحرافات أخرى أيضاً عن التسلسل الطبيعي لعناصر أخرى في هذه المجموعات. وبين العالم ريك كيفية تفسيرها برسومات توضيحية مشابهة، وعلى القارئ العودة إلى كتابه للمزيد من التفاصيل.

### 3-2 1-3-2 طاقة التأين

#### الخواص الدورية للذرات.

تعرف طاقة التأين - وتدعى أيضاً بجهد التأين- بأنها الطاقة اللازمة لنزع إلكترون من ذرة غازية أو أيون:

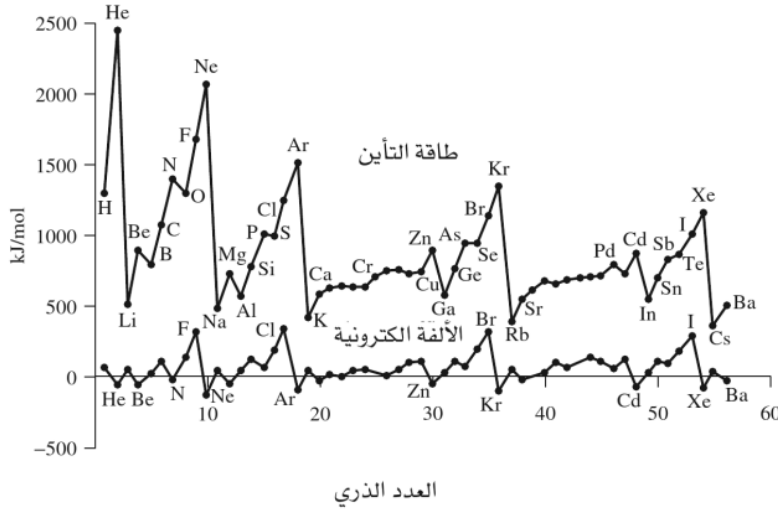


حيث n = صفراً ( طاقة التأين الأولى)، 1، 2، ... ( الثانية، الثالثة، ...).

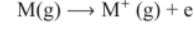
وكما هو متوقع من تأثير الحجب، فإن طاقة التأين تتغير بتغير كل من الأنوية، وعدد الإلكترونات. ويبين الشكل 2-13 توجهات تغير طاقة التأين للعناصر المتقدمة في الجدول الدوري، بحيث تزداد طاقة التأين بشكل عام عبر دورة ما.

إن رسم  $Z^*/r$ ، أي طاقة الوضع للتجاذب بين الإلكترون والنواة المحجوبة، يكون خطأً مستقيماً، على وجه التقريب، بحيث يكون ميل الخط مساوياً لميل الأنواع الأقصر تقريباً (مثل البورون والنيروجين) المبينة في الشكل 2-13 (يبين الشكل 3-8 لاحقاً طريقة أخرى لتمثيل هذا التوجه). ومع ذلك تظهر القيم التجريبية قطعاً في التوجه عند البورون، وكذلك عند الأكسجين. وحيث إن الإلكترون الجديد في البورون، يحتل مدار p جديداً، ومعظم كثافته الإلكترونية تكون أكثر بعداً عن النواة من الإلكترونات الأخرى، فإن طاقة التأين لهذا الإلكترون تكون أقل من إلكترونات  $2s^2$  في Be. وفي حالة الأكسجين، يحدث انخفاض مشابه في طاقة التأين بوجود الإلكترون الرابع في مدار p، بحيث يشارك هذا الإلكترون الجديد مداراً مع أحد إلكترونات  $2p$  السابقة، فيمتلك طاقة أعلى مما يتوقعه التوجه العام بسبب تزاوجه مع إلكترون آخر في المدار. إن طاقة التزاوج أو التنافر بين إلكترونين في المنطقة نفسها تقلل من طاقة التأين. ويحدث نمط مشابه في الدورات الأدنى. فيكون للعناصر الانتقالية فروق أقل في طاقات التأين، حيث يكون عادة للذرات الأثقل في العائلة نفسها قيمة أقل بسبب زيادة حجب الإلكترونات الداخلية، وزيادة المسافة بين النواة والإلكترونات الخارجية. ويحدث انخفاض كبير جداً لطاقة التأين عند بداية كل دورة بسبب

وجود إلكترون جديد في S، الأمر الذي يتطلب طاقة أكبر. وتقل القيمة العظمى عند الغازات النبيلة بزيادة Z؛ وذلك بسبب ابتعاد الإلكترونات الخارجية عن النواة في العناصر الأثقل. وبشكل عام، فإن اتجاهات تغير طاقة التأين تكون بزيادة الطاقة من اليسار إلى اليمين في الجدول الدوري ( التغير الرئيسي ) وتناقص طاقة التأين من أعلى إلى أسفل ( تغيير طفيف). وتضاف الفروقات التي تم وصفها في الفقرة السابقة إلى هذه التغييرات العامة.



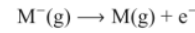
**الشكل 2-13:** طاقة التأين والألفة الإلكترونية طاقة التأين  $\Delta U$  لـ:



المرجع:

C.E.Moore, *Ionization Potentials and Ionization Limits*, National Standards Reference Data Series, U.S. National Bureau of Standards, Washington, DC, 1970, NSRDS- NBS 34.

الألفة الإلكترونية  $\Delta U$  لـ:



المرجع:

H. Hotop and W.C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1985, 14, 731.

القيم العددية موجودة في الملحقين B-2، و B-3.

### 2-3-2 الألفة الإلكترونية

تعرف الألفة الإلكترونية بأنها الطاقة اللازمة لنزع إلكترون من أيون سالب في الحالة الغازية:



(وقد عرفت تاريخياً بأنها  $-\Delta U$  للتفاعل العكسي، أي إضافة إلكترون لذرة متعادلة، ونستطيع تجنب تغير الإشارة باستعمال التعريف المذكور أعلاه). توصف الألفة الإلكترونية أحياناً بأنها "طاقة التأين الصفرية"، وذلك بسبب التشابه بين هذا التفاعل وتأيين ذرة. ويكون هذا التفاعل ماصاً للحرارة ( $\Delta U$  موجبة)، ما عدا للغازات النبيلة والفلويات الترابية كما هو واضح في الشكل 2-13، فيكون نمط تغير الألفة الإلكترونية مع تغير Z مشابهاً لنمط تغير طاقة التأين، ولكن بزيادة واحدة لقيمة Z (الإلكترون إضافي لكل عنصر) وبقيم مطلقة أقل. ويكون نزع الإلكترون الأول الذي يلي توزيع الغاز النبيل، لأي من التفاعلين سهلاً. لذلك فإن للغازات النبيلة أقل قيم ألفة إلكترونية. وتكون قيم الألفة الإلكترونية جميعها أقل من نظيرتها طاقة التأين؛ بسبب سهولة إزالة إلكترون من أيون سالب عنه من ذرة متعادلة.

### 3-3-2 نصف القطر التساهمي والأيوني

ترتبط أحجام الذرات والأيونات أيضاً بطاقة التأين والألفة الإلكترونية. فكلما زادت الشحنة النووية، فإن الإلكترونات تجذب باتجاه مركز الذرة، ويقل حجم المدار المعني. ومن ناحية أخرى، كلما زادت الشحنة النووية، يتم إضافة مزيد من الإلكترونات للذرة، ويبقى تناظرها المتبادل المدارات الخارجية كبيرة. ويُنتج تداخل هذين التأثيرين (زيادة الشحنة النووية وزيادة عدد الإلكترونات) نقصاً تدريجياً في الحجم الذري عبر كل دورة. ويبين الجدول 2-8 نصف القطر التساهمي غير القطبي، محسوباً لجزيئات نموذجية غير قطبية. ويحتوي الجدول على قياسات أخرى للحجم الذري، ونصف قطر فان ديرفال، بحيث تستخدم التصادمات مع الذرات الأخرى لتحديد الحجم. فمن الصعب الحصول على بيانات متسقة لهذا القياس بسبب تغير القطبية، والتركيب الكيميائي، والحالة الفيزيائية بشكل جذري من جزيء إلى آخر. ولكن الأعداد المبينة في الجدول كافية لعمل مقارنة بين عنصر وآخر.

الجدول 8-2  
نصف القطر التساهمي غير القطبي (pm)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																	
H	32																	He	31																
Li	123	Be	89														F	71	Ne	69															
Na	154	Mg	136														Cl	99	Ar	98															
K	203	Ca	174	Sc	144	Ti	132	V	122	Cr	118	Mn	117	Fe	116	Co	Ni	115	Cu	117	Zn	125	Ga	126	Ge	122	As	120	Se	117	Br	114	Kr	111	
Rb	216	Sr	191	Y	162	Zr	145	Nb	134	Mo	130	Tc	127	Ru	125	Rh	128	Pd	134	Ag	148	Cd	144	In	144	Sn	140	Sb	140	Te	136	I	133	Xe	126
Cs	235	Ba	198	La	169	Hf	144	Ta	134	W	130	Re	128	Os	126	Ir	130	Pt	134	Au	149	Hg	148	Tl	148	Pb	147	Bi	146	Po	146	At	145	Ra	

المصدر:

R.T.Sanderson, Inorganic Chemistry, Reinhold, New York, 1967, p. 74, E.C.M.Chen, J.G.Dojahn, and W.E.Wentworth, J.Phys. Chem. A, 1997, 101, 3088.

توجد عقبات مماثلة في تحديد حجم الأيونات، فيكون من الصعب إيجاد مجموعة من الأعداد لمقارنتها؛ لأن للأيونات المستقرة للعناصر المختلفة شحنات مختلفة، وأعداداً مختلفة من الإلكترونات، وكذلك بناءات بلورية مختلفة لمركباتها. واستندت البيانات السابقة إلى طريقة باولنج التي افترضت أن نسبة نصف قطر الأيونات المتكافئة إلكترونياً (isoelectronic) مساوية لنسبة شحنتها النووية الفعالة. واستندت الحسابات الحديثة إلى عدة اعتبارات منها، خرائط الكثافة الإلكترونية من بيانات أشعة إكس التي تظهر أيونات موجبة أكبر، وأيونات سالبة أصغر من الموجودة سابقاً. وقد أطلق شانون على تلك الواردة في الجدول 9-2 والملحق B اسم نصف القطر البلوري<sup>27</sup>. وهي تختلف بشكل عام عن القيم القديمة لنصف القطر الأيوني بـ 14 pm للأيونات الموجبة، و 14 pm للأيونات السالبة، إضافة إلى موافقتها لقياسات أكثر حداثة. ومن الممكن استخدام أنصاف الأقطار المذكورة في الجدول 9-2، والملحق B-1 لتقدير تقريبي لرص الأيونات في البلورة، وحسابات أخرى، طالما وضعت الطبيعة «الغامضة» للذرات والأيونات في الاعتبار.

**الجدول 9-2**

نصف القطر البلوري لعدد من الأيونات.

نصف القطر (Pm)	العنصر	Z	
90	Li <sup>+</sup>	3	أيونات الفلزات القوية
116	Na <sup>+</sup>	11	
152	K <sup>+</sup>	19	
166	Rb <sup>+</sup>	37	
181	Cs <sup>+</sup>	55	
59	Be <sup>2+</sup>	4	أيونات العناصر القلوية الترابية
86	Mg <sup>2+</sup>	12	
114	Ca <sup>2+</sup>	20	
132	Sr <sup>2+</sup>	38	
149	Ba <sup>2+</sup>	56	
68	Al <sup>3+</sup>	13	أيونات موجبة أخرى
88	Zn <sup>2+</sup>	30	
119	F <sup>-</sup>	9	أيونات الهاليدات
167	Cl <sup>-</sup>	17	
182	Br <sup>-</sup>	35	
206	I <sup>-</sup>	53	
126	O <sup>2-</sup>	8	أيونات سالبة أخرى
170	S <sup>2-</sup>	16	

المصدر: R.D.Shannon, Acta Crystallogr. 1976, A32, 751

- توجد قائمة أطول في الملحق B-1 هذه القيم جميعها هي لأيونات سداسية التناسق.

إن العوامل التي تؤثر في الحجم الأيوني تشمل العدد التناسقي للأيون، والخاصية التساهمية للترابط، والتشوهات في الأشكال البلورية المنتظمة، وعدم التوضع للإلكترونات (الخواص المعدنية أو شبه الموصلية المشروحة في الفصل السابع). ويتأثر نصف قطر الأيون أيضاً بحجم الأيون الموجب وشحنته (يؤثر الأيون السالب بصورة أقل في نصف قطر الأيون الموجب)<sup>28</sup>. ويبين الجدول الموجود في ملحق B-1 تأثير العدد التناسقي.

تبين القيم الواردة في الجدول 11-2 أن الأيونات السالبة عادة ما تكون أكبر حجماً من الأيونات الموجبة ذات العدد نفسه من الإلكترونات (يختلف كل من F<sup>-</sup> و Na<sup>+</sup> فقط بالشحنة النووية، في حين يكون نصف قطر الفلور أكبر بنسبة 37%). ويقط نصف القطر بزيادة الشحنة النووية لأيونات في البناء الإلكتروني نفسه مثل O<sup>2-</sup>، و F<sup>-</sup>، و Na<sup>+</sup>، و Mg<sup>2+</sup>، مع وجود تغير أكبر للشحنة النووية للأيون الموجب. فيزداد نصف القطر الأيوني ضمن عائلة ما بازدياد Z؛ وذلك بسبب العدد الأكبر من الإلكترونات في الأيونات، وكذلك يقل نصف القطر للعنصر نفسه بزيادة شحنة الأيون الموجب. وتبين الجداول 10-2، و 11-2، و 12-2 بعض هذه التوجهات.

<sup>27</sup>R.D.Shannon, Acta Crystallogr., 1976, A32, 751

<sup>28</sup>O.Johnson, Inorg. Chem., 1973, 12, 780

الجدول 10-2 نصف القطر البلوري والشحنة النووية.			
أيون	بروتون	إلكترون	نصف القطر (Pm)
O <sup>2-</sup>	8	10	126
F <sup>-</sup>	9	10	119
Na <sup>+</sup>	11	10	116
Mg <sup>2+</sup>	12	10	86

الجدول 11-2 نصف القطر البلوري وعدد الإلكترونات الكلي.			
أيون	بروتون	إلكترون	نصف القطر (Pm)
O <sup>2-</sup>	8	10	126
S <sup>2-</sup>	16	18	170
Se <sup>2-</sup>	34	36	184
Te <sup>2-</sup>	52	54	207

الجدول 12-2 نصف القطر البلوري والشحنة الأيونية.			
أيون	بروتون	إلكترون	نصف القطر (Pm)
Ti <sup>2+</sup>	22	20	100
Ti <sup>3+</sup>	22	19	81
Ti <sup>4+</sup>	22	18	75

## مراجع عامة

لمعلومات إضافية عن تاريخ النظرية الذرية، يمكن الرجوع إلى:

J.R.Partington, A Short History of Chemistry, 3rd ed., Macmillan, London, 1957, reprinted by Harper & Row, New York, 1960, and in the Journal of Chemical Education.

يحتوي المرجع على معالجة أكثر استفاضة.

M.Gerloch, Orbitals, Terms and States, John Wiley & sons, New York, 1986

## المسائل

1-2 حدد طول موجة دي بروجلي لكل من:

أ. إلكترون يتحرك بعشر سرعة الضوء.

ب. قرص طائر وزنه 400 g يتحرك بسرعة 10 km/h.

2-2 باستخدام المعادلة:  $E = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$  حدد الطاقة وطول الموجة لكل من حزم الانبعاث المرئية الأربع الموجودة في الطيف الذري للهيدروجين، والناتجة عن  $n_i = 4, 5, 6$  (تم حساب الخط الأحمر في هذا الطيف في تمرين 2-1).

3-2 يرافق الانتقال من سطح  $n = 7$  إلى  $n = 2$  في ذرة الهيدروجين انبعاثاً لضوء يبعد قليلاً عن الإدراك الحسي البشري، أي في المنطقة فوق البنفسجية من الطيف. حدد طاقة موجة هذا الضوء وطولها.

4-2 تم حذف تفاصيل عدة خطوات في نموذج جسيم في صندوق في هذا الفصل. قم بعمل التفاصيل للخطوات التالية:

أ. أثبت أنه إذا كانت  $\Psi = A \sin rx + B \cos sx$  هي ثوابت حلاً للمعادلة الموجية للصندوق ذي بعد واحد، فإن:

$$r = s = \sqrt{2mE} \left( \frac{2\pi}{h} \right)$$

ب. أثبت أنه إذا كانت  $\Psi = A \sin rx$ ، فإن الشروط الحدودية ( $\Psi = 0$  عندما  $x = a$  و  $x = 0$ ) تتطلب أن يكون  $r = \pm \frac{n\pi}{a}$  بحيث إن  $n$  هو أي عدد صحيح لا يساوي صفراً.  
ج. أثبت أنه إذا كانت  $r = \pm \frac{n\pi}{a}$ ، فإن مستويات الطاقة للجسيم تعطى بالمعادلة

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

د. أثبت أن تعويض قيمة  $r$  أعلاه في  $\Psi = A \sin rx$  وتطبيق التعبير يعطي  $A = \sqrt{2/a}$

5-2 ارسم ما يلي مدارات  $3p_z$ ، و  $4d_{xz}$  الذرية الشبيهة بمدارات الهيدروجين:  
أ. الدالة القطرية  $R$ .

ب. دالة الاحتمالية القطرية  $\alpha_0 r^2 R^2$ .

ج. خرائط ذات خطوط تناسبية (Contours) للكثافة الإلكترونية.

6-2 أعد حل سؤال 5-2 مدارات  $4s$ ، و  $5d_{x^2-y^2}$ .

7-2 أعد حل سؤال 5-2 مدارات  $5s$ ، و  $4d_z$ .

8-2 الدالة الزاوية للمدار  $4f_z (x^2 - y^2)$  هي  $Y = ( \text{ثابت} ) z(x^2 - y^2)$

أ. ما عدد العقد الكروية لهذا المدار؟

ب. ما عدد العقد الزاوية لهذا المدار؟

ج. صف السطوح العقدية الزاوية.

د. ارسم شكل المدار.

9-2 أعد حل سؤال 8-2 مدار  $5f_{xyz}$  (دالته الزاوية  $xyz$ ) ثابت  $Y = ($

10-2 أ. أوجد القيم الممكنة لأعداد الكم  $l$ ، و  $m_l$  لإلكترون  $5d$ ، وإلكترون  $4f$ ، وإلكترون  $7g$

ب. أوجد القيم الممكنة لكل أعداد الكم لإلكترون  $3d$ .

11-2 فسّر الظواهر التالية:

أ. التوزيع الإلكتروني للكروم Cr هو  $4s^1 3d^5 [Ar]$ ، وليس  $4s^2 3d^4 [Ar]$ .

ب. التوزيع الإلكتروني للتيتانيوم Ti هو  $4s^2 3d^2 [Ar]$  ولكنه  $4s^1 3d^3 [Ar]$  لـ  $Cr^{2+}$ .

12-2 اكتب التوزيع الإلكتروني لكل من:

أ. V ب. Br ج.  $Ru^{3+}$  د.  $Hg^{2+}$  هـ. Sb

13-2 ما الأيون ذو الشحنة +2 والمحتوى على خمسة إلكترونات  $3d$ ؟ أيهما يحتوي على الكترونين  $3d$ ؟

14-2 حدد كلاً من الطاقة الكولومبية وطاقة التبادل للتوزيعات التالية، وحدد أيهما هو التوزيع المفضل

(الأقل طاقة):

أ.  $\uparrow \downarrow$  و  $\uparrow \uparrow$   
ب.  $\uparrow \downarrow \uparrow$  و  $\uparrow \uparrow \uparrow$

15-2 باستخدام قواعد سلاتر، حدد  $Z^*$  لكل من:

أ. إلكترون  $3p$  في ذرات P، و S، و Cl، و Ar. هل تتفق القيمة المحسوبة مع الأحجام النسبية لهذه الذرات؟

ب. إلكترون  $2p$  في أيونات  $O^{2-}$ ، و  $F^-$ ، و  $Na^+$ ، و  $Mg^{2+}$ . هل تتفق القيمة المحسوبة مع الأحجام النسبية لهذه الأيونات؟

ج. إلكترون  $4s$ ، وإلكترون  $3d$  لذرة النحاس Cu. ما نوع الإلكترون الذي يحتمل أن يتم فقده بشكل كبير عندما يكون النحاس أيوناً موجباً؟

د. إلكترون  $4f$  في ذرات Ce ، Pr ، و Nd. بحيث إن الحجم يقل كلما زاد العدد الذري في اللانثانيدات (يعرف بالانكماش اللانثاني). هل تتفق قيم  $Z^*$  المحسوبة مع توجه الانكماش؟

16-2 اختر الخيار الأفضل فيما يلي مبرراً اختيارك بشكل مختصر:

أ. أعلى طاقة تأين: Ca أو Ga.

ب. أعلى طاقة تأين: Mg أو Ca.

ج. أعلى ألفة إلكترونية: Si أو P.

د. التوزيع الإلكتروني الأكثر احتمالاً لـ  $Mn^{2+}$ :  $[Ar]4s^23d^3$  ، أو  $[Ar] 3d^5$ .

17-2 يجب أن تعتمد طاقة التأين على الشحنة النووية الفعالة التي تبقى الإلكترون في الذرة. احسب  $Z^*$

(قواعد سلانتر) لكل من N ، P ، و As. هل تبدو طاقة التأين لهذه الذرات مطابقة للشحنة النووية الفعالة؟

إذا لم تكن مطابقة ، فما العوامل الأخرى التي تؤثر في طاقة التأين؟

18-2 طاقة التأين لكل من  $Cl^-$  ، Cl ، و  $Cl^+$  هي 349 ، 1251 ، و 2300 kJ/mol ، على الترتيب. فسّر هذا التوجه.

19-2 علل سبب ترتيب طاقة التأين للعناصر القلوية بهذا الترتيب:  $Rb > K > Na > Li$  ؟

20-2 توافق كل من طاقة التأين الثانية للكربون  $(C^+ \rightarrow C^{2+} + e^-)$  وطاقة التأين الأولى للبورون

$(B \rightarrow B^+ + e^-)$  التفاعل  $1s^22s^22p^1 = 1s^22s^2 + e^-$  قارن بين طاقات التأين (24.383 و 8.298 إلكترون

فولت، على التوالي) والشحنة النووية الفعالة  $Z^*$ . هل هذا التفسير كافٍ لتفسير الفرق في طاقة التأين؟ إذا

لم يكن كافياً، فاقتراح عوامل أخرى.

21-2 اختر العنصر الذي يمتلك طاقة تأين أكبر في المجموعات التالية، ثم علل اختيارك.

أ. Fe, Ru ب. P, S ج. K, Br د. C, N هـ. Cd, In

22-2 فسّر ما يلي على أساس التوزيع الإلكتروني.

أ. الألفة الإلكترونية للكبريت أقل من الألفة الإلكترونية للكلور.

ب. الألفة الإلكترونية لليود أقل من الألفة الإلكترونية للبروم.

ج. طاقة التأين للبورون أقل من طاقة التأين للبيريليوم.

د. طاقة التأين للكبريت أقل من طاقة التأين للفسفور.

هـ. طاقة التأين للكلور أقل من طاقة التأين للفلور.

23-2 أ. يظهر رسم طاقة التأين مع العدد الذري للعناصر Na وحتى Ar (الشكل 2-13) أن القيم العظمى عند

Mg ، P ، والقيم الصغرى عند Al ، و S. فسّر هذه القيم العظمى والصغرى.

ب. يظهر رسم الألفة الإلكترونية مع العدد الذري للعناصر Na وحتى Ar (الشكل 2-13) قيماً عظمى وأخرى

صغرى، ولكن مع إزاحة عنصر واحد عند مقارنتها مع رسم طاقة التأين. فسّر إزاحة كل من القيم

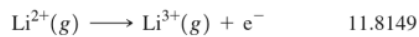
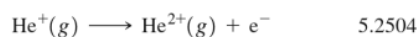
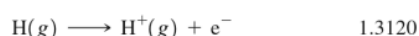
العظمى والصغرى بهذه الطريقة.

24-2 تطابق طاقة التأين الثانية للهيليوم He أربعة أضعاف طاقة التأين للهيدروجين H تقريباً. وكذلك فإن طاقة

التأين الثالثة لليثيوم Li تطابق تسعة أضعاف طاقة التأين للهيدروجين تقريباً:

فسّر هذا التوجيه على أساس معادلة بور لمستويات الطاقة للأنظمة الأحادية الإلكترون.

$IE (MJ mol^{-1})$



25-2 يقل حجم ذرات الفلزات الانتقالية بشكل طفيف من اليسار إلى اليمين في الجدول الدوري. ما العوامل التي



يجب أخذها بعين الاعتبار لتفسير هذا التناقص؟ وبشكل خاص، لماذا يقل الحجم أساساً؟ ولماذا يقل بشكل تدريجي؟

26-2 حدد الأكبر والأصغر في كل من المجموعات التالية:

Sr <sup>2+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Br <sup>-</sup>	Se <sup>2-</sup> أ.
	Nb <sup>5+</sup>	Zr <sup>4+</sup>	Y <sup>3+</sup> ب.
Co	Co <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Co <sup>4+</sup> ج.

27-2 ارسم رسماً شبيهاً بذلك الموجود في الشكل (أ) 2-12 للدورة الخامسة من الجدول الدوري للعناصر Zr وحتى Pd. يمكن استخدام التوزيع الموجود في الجدول 2-7 لتحديد تقاطع الخطوط. هل يمكن رسم شكل توضيحي بحيث يتطابق كلياً مع التوزيع الموجود في الجدول؟

28-2 يوجد العديد من المواقع الإلكترونية التي تعرض المدارات الذرية استخدام محرك للبحث لإيجاد:

أ. مجموعة كاملة من مدارات f.

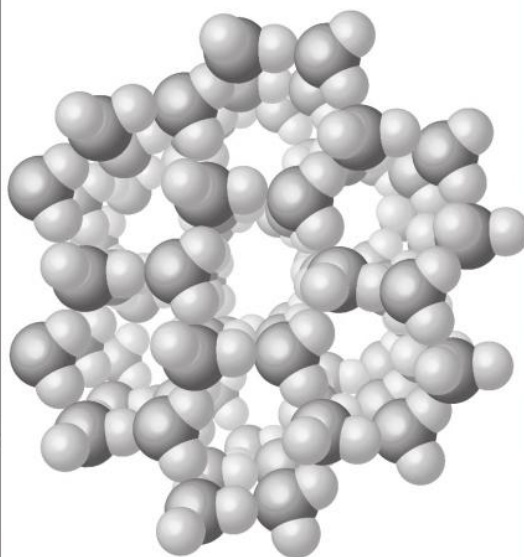
ب. مجموعة كاملة من مدارات g.

ضمن عنوان الموقع الإلكتروني لكل منها، بالإضافة للرسومات أو الصفحات المطبوعة لهذه المدارات. (أحد المواقع التي تسمح بعرض أي مدار بشكل كامل، مع إمكانية عمل الدوران أو تغيير الحجم: <http://www.orbital.com/>.)

## الفصل

# 3

## نظرية الترابط البسيطة



سننتقل الآن من استخدام ميكانيكا الكم ووصفها للذرات إلى وصف أولي للجزيئات. وعلى الرغم من أن مناقشة الترابط في هذا الكتاب تستخدم طريقة المدارات الجزيئية للترابط الكيميائي، فإن طرقاً أبسط توفر صورة تقريبية للأشكال الكلية ولقطبية المركبات ستكون مفيدة أيضاً. ويوفر هذا الفصل لمحة عامة عن بناءات لويس النقطية، ونظرية التناظر بين أزواج إلكترونات مدار التكافؤ (VSEPR) والمواضيع ذات الصلة. وتوفر الأفكار في هذا الفصل نقطة بداية تطبيقية حديثة، في حين يعرض الفصل الخامس والفصول اللاحقة أوصاف المدارات الجزيئية لبعض المركبات. وتحتوي كتب الكيمياء العامة شروحات لهذه المواضيع؛ أما هذا الفصل فيعدّ مرجعاً لمن لم يستخدم شروحات كتب الكيمياء أخيراً.

وفي نهاية المطاف، يجب أن يكون أي وصف للترابط متوافقاً مع البيانات التجريبية لأطوال الروابط وزواياها وقوتها. حيث تحدد الزوايا والمسافات في معظم الأحيان باستخدام طرق الحيود (العلم البلوري لأشعة إكس، والحيود الإلكتروني، والحيود النيوتروني) أو الطرق الطيفية (الميكرويف، أو تحت الحمراء). وهناك اتفاق عام على الترابط في العديد من المركبات على الرغم من وجود طرق بديلة لوصفه. كما نجد أن هناك اختلافاً في الرأي حول أفضل طريقة لوصف الترابط في مركبات أخرى. وسنصف بعض الطرق المفيدة في هذا الفصل والفصل الخامس بما في ذلك بعض وجهات النظر المتعارضة.

تعدّ مخططات لويس الإلكترونية النقطية نقطة انطلاق جيدة لتحليل الترابط في الجزيئات، وذلك على الرغم من بساطتها الشديدة. ويعزى الفضل في بدايتها للكيميائي الأمريكي ج. ن. لويس<sup>1</sup> الذي ساهم بشكل كبير في الديناميكية الحرارية والترابط الكيميائي في السنوات الأولى من القرن العشرين.

ففي مخططات لويس، توجد الروابط بين ذرتين عندما يتشاركان زوجاً أو أكثر من الإلكترونات. إضافة إلى ذلك، فقد تحتوي بعض الجزيئات على أزواج إلكترونات غير رابطة في الذرة (تدعى أيضاً الأزواج الحرة).

### 1-3

#### مخططات لويس الإلكترونية النقطية

<sup>1</sup>G. N. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 1916, 38, 762; Valence and the Structure of Atoms and Molecules, Chemical Catalogue Co., New York, 1923.

وتساهم هذه الإلكترونات في شكل وتفاعلية الجزيء، ولكنها لا تربط الذرات معاً بشكل مباشر. وتقوم معظم بناءات لويس على مبدأ أن إلكترونات التكافؤ الثمانية (والعائدة لإلكترونات s، و p خارج نطاق الغاز النبيل) تشكل ترتيباً مستقرًا بشكل خاص كما هو الحال في الغازات النبيلة ذات التوزيع  $s^2p^6$ . ويعدّ الهيدروجين استثناءً، حيث يكون مستقرًا بإلكتروني تكافؤ، وكذلك فإن بعض الجزيئات تتطلب أكثر من ثمانية إلكترونات حول الذرة المركزية. ويعرض الملحق (د) D مزيداً من التفاصيل حول طريقة المخططات الإلكترونية النقطية.

إن بعض الجزيئات البسيطة كالماء يتبع قاعدة الثمانية بحيث تحاط ذرة الأكسجين بثمانية إلكترونات، وتشارك ذرات الهيدروجين بإلكترونين كلاهما مع الأكسجين مكونة الصورة المألوفة برابطين وزوجين حرين:



وتعدّ الإلكترونات المشتركة التي تساهم في تلبية الاحتياجات الإلكترونية لكلا الذرتين المعنيتين. لذلك تعد أزواج الإلكترونات المشاركة من قبل H، و O في جزيء الماء من ضمن متطلبات الإلكترونات الثمانية للأكسجين، والمتطلبات الخاصة بإلكترونين للهيدروجين. وتكون بعض هذه الروابط مزدوجة لاحتوائها على أربعة إلكترونات، أو ثلاثية؛ لأنها تحتوي على ستة إلكترونات.

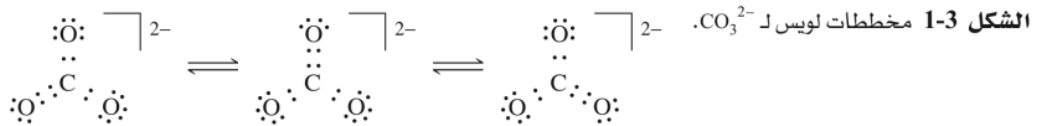


### 1-1-3 الطنين

إن اختيار الذرة التي ترتبط بروابط مضاعفة يكون عشوائياً في العديد من المركبات. وعند وجود أكثر من خيار، يجب أن يتم رسمها كلها. فمثلاً يبين الشكل 1-3 حاجتنا إلى وجود ثلاثة رسومات (بناءات طنين) لـ  $\text{CO}_3^{2-}$  لإظهار الرابطة المتعددة في كل من المواقع الثلاث المحتملة في  $\text{C}-\text{O}$ . وفي حقيقة الأمر، فقد أظهرت الأدلة التجريبية أن روابط  $\text{C}-\text{O}$  جميعها متماثلة، وذات طول رابطة يساوي 129 pm وهذه القيمة ما بين 116 pm (طول الرابطة المتعددة) و 143 pm (طول الرابطة الفردية). إذن فليس من بين هذه الرسومات ما يكفي وحده لوصف التركيب الجزيئي الذي هو مزيج من الثلاثة معاً، وليس اتزاناً بينهم. وهذا ما يدعى بالطنين، للدلالة على أن هناك أكثر من طريقة ممكنة لوضع إلكترونات التكافؤ في بناء لويس. ويلاحظ أنه في بناءات الطنين، كما في الشكل 1-3، فإن الإلكترونات ترسم في أماكن مختلفة، في حين تبقى الأنوية الذرية ثابتة في أماكنها.

إن مجموعات  $\text{CO}_3^{2-}$  و  $\text{NO}_3^-$  إضافة إلى  $\text{SO}_3$  هي متساوية إلكترونياً (أي أن لها البناء الإلكتروني نفسه)، بحيث تكون بناءات لويس متطابقة، باستثناء ما يتعلق بهوية الذرة المركزية.

وتقل طاقة المركب الإلكتروني عندما يكون له عدة بناءات طنين، مما يجعله أكثر استقراراً - كما تقل مستويات الطاقة لجسيمة في صندوق عندما يكون الصندوق أكبر حجماً - وتحتل الإلكترونات حيزاً أكبر.



الشكل 2-3 بناءات SF<sub>6</sub> و ClF<sub>3</sub>

### 2-1-3 الأغلفة المتمددة

عندما لا يكون ممكناً رسم بناء يتفق مع قاعدة الثمانية، فإنه من الضروري زيادة عدد الإلكترونات حول الذرة المركزية. وهذا الخيار متاح لعناصر الدورة الثالثة والدورات الأعلى بحيث يتم استخدام مدارات d لهذا التمدد. وعلى الرغم من أن الأبحاث النظرية الحديثة تشير إلى أن التمدد خارج نطاق مدارات s و p لا يكون ضرورياً لمعظم جزيئات المجموعة الرئيسية<sup>2</sup>.

وفي معظم الحالات، يكون الترابط كاملاً بإضافة إلكترونين، أو أربعة، أو أكثر من ذلك إذا دعت الحاجة. فيلزم وجود عشرة إلكترونات حول ذرة الكلور في ClF<sub>3</sub>، و 12 إلكترونات حول الكبريت في SF<sub>6</sub> (الشكل 2-3). وتدعى زيادة عدد الإلكترونات الأغلفة المتمددة، أو عدد الإلكترونات المتمددة. وهناك أمثلة لوجود إلكترونات أكثر حول الذرة المركزية مثل IF<sub>7</sub> (14 إلكترونات) و [TaF<sub>8</sub>]<sup>3-</sup> (16 إلكترونات) و [XeF<sub>8</sub>]<sup>2-</sup> (18 إلكترونات). ولكن نادراً ما يكون هناك أكثر من 18 إلكترونات (2 مدارات s، و 6 مدارات p، و 10 مدارات d) حول ذرة واحدة في النصف الأعلى من الجدول الدوري. كذلك فإن ازدحام الذرات الخارجية عادة ما يحافظ على عدد أقل من هذا، حتى لذرات أقل ذات مدارات f المتاحة من ناحية الطاقة.

### 3-1-3 الشحنة المتعارفة

من الممكن استخدام الشحنات المتعارفة للمساعدة في تقييم بناءات الطنين والتضاريس الجزيئية. ويرد هنا استخدام الشحنات المتعارفة كوسيلة مبسطة لوصف الذرات، تماماً كما كانت ذرة بور وسيلة لوصف التوزيع الإلكتروني في الذرات. وعلى الرغم من عدم اكتمال هاتين الوسيلتين، ووجود طرق جديدة أكثر دقة، إلا أنهما مفيدتان طالما أخذت تحديدهما بعين الاعتبار. إضافة إلى ذلك، قد تساعد الشحنات المتعارفة في تحديد الترابط عند وجود خيارات مضاعفة عن طريق حذف الشكل الأقل احتمالاً إذا أخذت بناءات الطنين بعين الاعتبار. وفي بعض الحالات، تشير إلى وجود روابط مضاعفة تتجاوز تلك المطلوبة من قاعدة الثمانية. ومع ذلك، فمن الضروري أن نتذكر أن الشحنة المتعارفة هي وسيلة لتقييم بناء لويس فقط، وليست مقياساً لأي شحنة فعلية على الذرات.

تعرف الشحنة المتعارفة بأنها الشحنة الإلكترونية الظاهرية لكل ذرة في الجزيء استناداً إلى البناء الإلكتروني النقطي. وتساوي عدد إلكترونات التكافؤ المتاحة لذرة العنصر المنفردة ناقص مجموع ما تمتلكه الذرة في الجزيء (يحدد بحساب الأزواج الحرة كإلكترونين والأزواج الرابطة كإلكترون واحد لكل ذرة):

$$\text{الشحنة المتعارفة} = \left( \text{عدد إلكترونات التكافؤ لذرة العنصر المنفردة} \right) - \left( \text{عدد الإلكترونات غير المشاركة على الذرة} \right) - \left( \text{عدد الروابط على الذرة} \right)$$

إضافة إلى ذلك، فإن شحنة الجزيء أو الأيون تساوي مجموع الشحنات المتعارفة جميعها. ويتم تفضيل البناءات ذات الشحنات المتعارفة الأقل، بحيث توضع شحنة متعارفة سالبة على العناصر الأكثر كهروسالبية (في الجزء العلوي إلى اليمين في الجدول الدوري)، وكذلك يكون هناك فصل أقل في الشحنات.

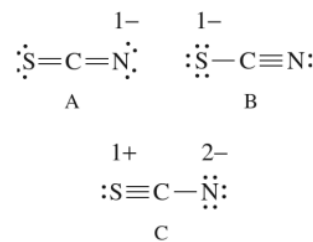
<sup>2</sup>L. Suidan, J.K. Badenhop, E.D. Glendening, and F. Weinhold, J.Chem. Educ., 1995, 72, 583; J. Cioslowski; and S.T. Mixon, Inorg. Chem., 1993., 32, 3209; E. Magnusson, J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 7940.

يوضح الملحق (د) D أمثلة لحسابات الشحنة المتعارفة لمن يحتاج إلى مزيد من المراجعة. وتوضح الأمثلة الثلاثة التالية استخدام الشحنة المتعارفة في وصف البناء الإلكتروني لكل من  $SCN^-$ ، و  $CNO^-$ ، و  $OCN^-$ .

**أمثلة:**

$SCN^-$  تتفق بناءات الطنين الثلاثة لأيون الثيوسيانات  $SCN^-$  مع طريقة الإلكترون النقطية كما هو مبين في الشكل 3-3.

للبناء A شحنة متعارفة سالبة واحدة على ذرة النيتروجين وهي الذرة الأكثر كهروسالبية في الأيون، وبالتالي توافق القواعد المذكورة جيداً. في حين أن البناء B له شحنة متعارفة سالبة واحدة على ذرة S وهي أقل كهروسالبية من N. وكذلك فإن بناء C يحتوي على شحنات  $2-$  على N و  $1+$  على S، مما يتفق مع الكهروسالبية النسبية للذرات، ولكن بشحنة أكبر وفصل أكثر من الحالة الأولى. من ثم فهذا يؤدي إلى أن بناء A هو الأكثر أهمية، ويليه بناء B، ومن ثم تكون مساهمة بناء C هي الأقل. وتتفق أطوال الروابط في جدول 1-3 مع هذا الاستنتاج بحيث تكون أطوال الروابط بين كل من البناءين A و B. كما يتوافق المركب الناتج HNCS عن برتنة (Protonation) الأيون مع الشحنة السالبة على N في  $SCN^-$ . وتتوافق أطوال الروابط في HNCS، وهي روابط مضاعفة، مع البناء  $H-N=C=S$ .



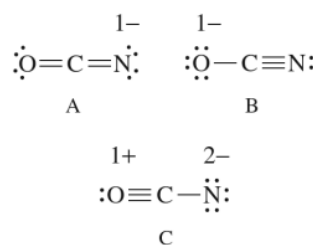
**الشكل 3-3** بناءات الطنين للثيوسيانات  $SCN^-$

الجدول 1-3 جدول لأطوال الروابط C—N و S—C (pm)		
C—N	S—C	
117	165	$SCN^-$
122	156	HNCS
147	181	رابطة أحادية
128 تقريباً	155	رابطة ثنائية
116		رابطة ثلاثية

المصدر:

A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry* 5th ed., Oxford university Press, New York, 1984, pp. 807, 926, 934 – 936.

$OCN^-$  لأيون السيانات  $OCN^-$  المتكافئ إلكترونياً (الشكل 4-3) الاحتمالات نفسها، ولكن الكهروسالبية الأكبر ل O تجعل البناء B أكثر أهمية عنه في الثيوسيانات. ويحتوي الشكل المبرتن على HNCO و 97% و HOCN و 3% وهو ما يتفق مع بناء A وبمساهمة قليلة من B. وتتوافق أطوال الروابط في  $OCN^-$  و HNCO في جدول 2-3 مع هذه الصورة، ولكن ليس بشكل كلي.



**الشكل 4-3** بناءات الطنين للسيانات  $OCN^-$ .

الجدول 2-3 جدول لأطوال الروابط C—N و O—C (pm)		
C—N	O—C	
121	113	$OCN^-$
120	118	HNCO
147	143	رابطة أحادية
128 تقريباً	119	رابطة ثنائية
116	113	رابطة ثلاثية

المصدر:

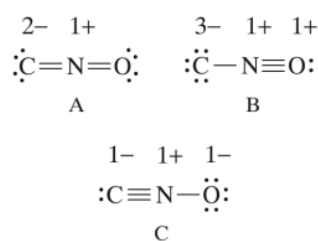
A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, New York, 1984, pp 807, 926, 933 – 934; R.J. Gillespie and P.L.A. Popelier, *Chemical Bonding and Molecular Geometry*, Oxford University Press, New York, 2001, p.117.

$\text{CNO}^-$  يمكن رسم ثلاثة بناءات مشابهة لأيون الفولمينات المتشكل  $\text{CNO}^-$  (الشكل 3-5)، ولكن الشحنات المتعارفة الناتجة غير محتملة. فليس أي من هذه البناءات معقولاً؛ وذلك لأن ترتيب الكهروسالبية هو  $\text{C} < \text{N} < \text{O}$  من ثم يتوقع أن يكون الأيون غير مستقر.

إن الأملاح المعروفة الحرة للفولمينات هي أملاح الزئبق والفضة، وكلاهما قابل للانفجار. ويتفق حمض الفولمينيك  $\text{HCNO}$ ، وهو خطي ويكون في الحالة الغازية، مع بناء  $\text{C}$ . وتعرف المعقدات التناسقية لـ  $\text{CNO}^-$  مع العديد من الفلزات الانتقالية ببناءات  $\text{MCNO}^3$ .

**تمرين 1-3**

استخدم المخططات الإلكترونية النقطية والشحنات المتعارفة لإيجاد رتبة الرابطة في كل من  $\text{POF}_3$ ، و  $\text{SOF}_4$ ، و  $\text{SO}_3\text{F}^-$ .



**الشكل 3-5** بناءات الطنين للفولمينات  $\text{CNO}^-$

قد يكون لبعض الجزيئات بناءات إلكترونات نقطية مرضية، ولكن تركيبها يكون أفضل بوجود الأغلفة الممتدة، وأخذ الشحنات المتعارفة بعين الاعتبار. ففي كل من الحالات الموجودة في جدول 3-6، نجد أن البناءات الملاحظة تتوافق مع الأغلفة الممتدة على الذرة المركزية، وكذلك مع بناء الطنين الذي يحتوي روابط مضاعفة لتقليل الشحنات المتعارفة. وقد تؤثر الروابط المتعددة في أشكال الجزيئات أيضاً.

التوسع			حالة الثبات				
الموسع	الشحنة الرئيسية	الذرة	الشحنة الرئيسية	الذرة	الذرة	الجزيء	
12	0 0	S N	$\begin{array}{c} \ddot{\text{N}} \\    \\ \text{:}\ddot{\text{F}}-\text{S}-\ddot{\text{F}}\text{:} \\   \\ \text{:}\ddot{\text{F}}\text{:} \end{array}$	2+ 2-	S N	$\begin{array}{c} \ddot{\text{N}} \\   \\ \text{:}\ddot{\text{F}}-\text{S}-\ddot{\text{F}}\text{:} \\   \\ \text{:}\ddot{\text{F}}\text{:} \end{array}$	$\text{SNF}_3$
12	0 0	S O	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\    \\ \text{:}\ddot{\text{Cl}}-\text{S}=\ddot{\text{O}}\text{:} \\   \\ \text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:} \end{array}$	2+ 1-	S O	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\   \\ \text{:}\ddot{\text{Cl}}-\text{S}-\ddot{\text{O}}\text{:} \\   \\ \text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:} \end{array}$	$\text{SO}_2\text{Cl}_2$
14	0 0	Xe O	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\    \\ \text{:}\ddot{\text{O}}=\text{Xe}=\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$	3+ 1-	Xe O	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\   \\ \text{:}\ddot{\text{O}}-\text{Xe}-\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$	$\text{XeO}_3$
12	0 0,1-	S O	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\    \\ \text{:}\ddot{\text{O}}-\text{S}-\ddot{\text{O}}\text{:} \\    \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$	2+ 1-	S O	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\   \\ \text{:}\ddot{\text{O}}-\text{S}-\ddot{\text{O}}\text{:} \\   \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$	$\text{SO}_4^{2-}$
10	0 0,1-	S O	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\    \\ \text{:}\ddot{\text{O}}-\text{S}-\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$	1+ 1-	S O	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\   \\ \text{:}\ddot{\text{O}}-\text{S}-\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$	$\text{SO}_3^{2-}$

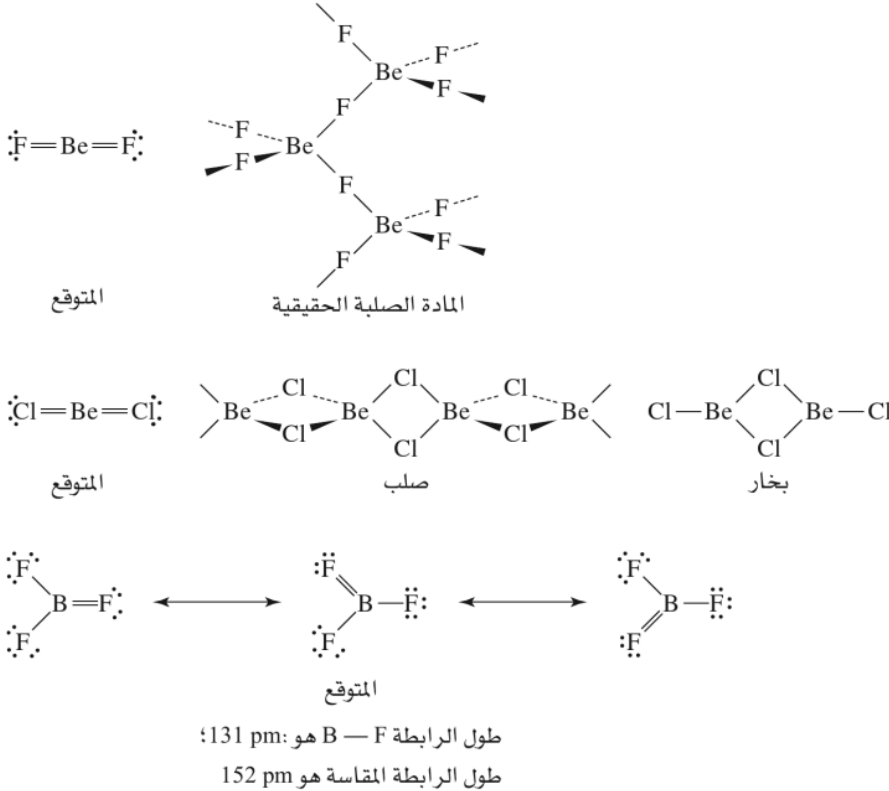
**الشكل 3-6** الشحنات المتعارفة والأغلفة الممتدة.

<sup>3</sup> A.G. Sharpe, "Cyanides and Fulminates," in Comprehensive Coordination Chemistry, G. Wilkinson, R.D. Gillard, and J.S. McCleverty, eds., Pergamon Press, New York, 1987, Vol. 2, pp. 12-14.

### 4-1-3 الروابط المتعددة في مركبات Be و B

يبدو أن عدة جزيئات مثل  $\text{BeF}_2$ ، و  $\text{BeCl}_2$ ، و  $\text{BF}_3$  تتطلب روابط مضاعفة للوفاء بشروط قاعدة الثمانية في Be و B على الرغم من أننا لا نتوقع عادة وجود روابط مضاعفة للفلور والكلور. فتحتوي البناءات اللازمة لتقليل الشحنات المتعارفة لهذه المركبات على أربعة إلكترونات فقط في غلاف التكافؤ لذرة Be، وستة إلكترونات في غلاف التكافؤ لذرة B. أي أنها أقل من الثمانية المعتادة في كلا الحالتين.

ويتبأ البديل عن ذلك، والذي يتطلب وجود ثمانية إلكترونات حول الذرة المركزية، بوجود روابط مضاعفة، بحيث يكون  $\text{BeF}_2$  مماثلاً لـ  $\text{CO}_2$ ، و  $\text{BF}_3$  مماثلاً لـ  $\text{SO}_3$  (الشكل 7-3). ومع ذلك تنجم عن هذه البناءات شحنات متعارفة لا تتلاءم مع القواعد المعتادة (-2 على Be و +1 على F في  $\text{BeF}_2$  و -1 على B و +1 على F ذات الرابطة المتعددة في  $\text{BF}_3$ ).

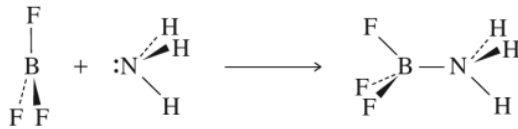


الشكل 7-3 بناءات  $\text{BeF}_2$  و  $\text{BeCl}_2$  و  $\text{BF}_3$  (المرجع: A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, Oxford, England, 1984, pp.412, 1047.)

ولم يحدد تجريبياً ما إذا كانت أطوال الروابط في  $\text{BeF}_2$ ، و  $\text{BeCl}_2$  هي لروابط مضاعفة لتعذر إيجاد روابط مضاعفة بشكل مؤكد وواضح للمقارنة. وتتكون شبكة معقدة في الحالة الصلبة برقم تناسقي 4 لذرة Be (الشكل 7-3). ويميل مركب  $\text{BeCl}_2$  إلى الاتحاد بشكل ثنائي مكوناً بناءً ذا رقم تناسقي 3 في الحالة الغازية. ولكن يوجد المركب الأحادي الخطي أيضاً عند درجات حرارة عالية، حيث لا يتمتع هذا المركب الأحادي بالاستقرار؛ لأن ذرات الهالوجين في المركب الثنائي أو البوليمر تشارك أزواجاً حرة مع ذرة Be، وتجعلها أقرب للبناء الثماني. ولا يزال المركب الأحادي يرسم في كثير من الأحيان كبناء ذي روابط فردية بأربعة إلكترونات حول البيريليوم، مع القابلية لقبول المزيد من الأزواج الحرة لمركبات أخرى (سلوك حمض لويس، الذي سيناقش في الفصل السادس).

وتكون أطوال الروابط في مركبات ثلاثي هاليد البورون جميعها أقصر من تلك المتوقعة للروابط الفردية. ولذا تبدو خاصية الرابطة المتعددة الجزئية المنتبأ بها معقولة على الرغم من الشحنات المتعارفة. وتدعم حسابات

المدارات الجزيئية لهذه المركبات خاصة الرابطة المتعددة بشكل كبير. ومن جهة أخرى، ترتبط هذه المركبات بسهولة مع مركبات أخرى تساهم بزواج حر من الإلكترونات (قواعد لويس) مشكلة بناءً رباعي الأوجه، بشكل تقريبي، ذا أربع روابط:

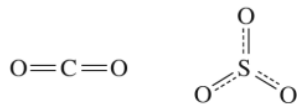


وترسم في كثير من الأحيان بستة إلكترونات فقط حول البورون بسبب هذا الميل. ومن مركبات البورون الأخرى التي لا توائم البناءات الإلكترونية البسيطة الهيدريدات مثل  $B_2H_6$ ، وعدد كبير من مركبات أكثر تعقيداً، والتي ستناقش في الفصلين الثامن والخامس عشر.

توفر نظرية التنافر بين أزواج إلكترونات مدار التكافؤ (VSEPR) طريقة للتنبؤ بأشكال المركبات بناءً على التنافر الكهروستاتيكي بين أزواج الإلكترونات.

تم وصف هذه النظرية من قبل سدجويك، وباويل<sup>4</sup> في عام 1940 ومن ثم طوّرت لاحقاً من قبل جيلسبي، ونايهولم<sup>5</sup> عام 1957. وعلى الرغم من سهولة نهج هذه الطريقة القائم على بناءات لويس الإلكترونية النقطية، فإن طريقة VSEPR تتنبأ بأشكال يمكن مقارنتها بشكل تفضيلي مع تلك المحددة تجريبياً. ومع ذلك فهذا النهج يوفر في أحسن حالاته أشكالاً تقريبية للجزيئات، وليس صورة كاملة للترابط. ويعدّ الحيويد باستخدام أشعة إكس الطريقة الأكثر شيوعاً لتحديد البناءات الفعلية، إضافة إلى الحيويد الإلكتروني، والحيويد النيوتروني، والعديد من أنواع التحليل الطيفي<sup>6</sup>. وسنقدم في الفصل الخامس بعض النقاش الخاص بالمدارات الجزيئية لبعض المركبات البسيطة.

تتنافر الإلكترونات مع بعضها بسبب شحنتها السالبة، وتجبرها قوانين ميكانيكا الكم على البقاء قريبة من بعضها في الأزواج الرابطة، أو الأزواج الحرة، ولكن كل زوج يتنافر مع الأزواج الأخرى. لذلك وطبقاً لنظرية VSEPR، فإن الجزيئات تتخذ أشكالاً بحيث تبتعد أزواج إلكترونات مدار التكافؤ عن بعضها بأكبر قدر مستطاع. ويمكن وصف الجزيء بالصيغة العامة  $AX_mE_n$ ، حيث A هي الذرة المركزية، وE تمثل زوجاً حرّاً من الإلكترونات، ويمثل الرقم الحجمي (  $SN = m + n$  ) عدد المواقع التي تحتلها ذرات أو أزواج حرة حول الذرة المركزية، فتتساوى تقريباً الروابط والأزواج الحرة في تأثيرها على الشكل الجزيئي.



تركيب ثاني أكسيد الكربون مثال لموقعي ترابط (  $SN = 2$  ) على الذرة المركزية، وبروابط مضاعفة على كل جهة. ويجب أن تكون الإلكترونات في كل رابطة مضاعفة بين C و O، بحيث يجبر التنافر بين إلكترونات الروابط المتعددة على تكوين بناء خطي للمركب. ومركب ثلاثي أكسيد الكبريت ثلاثة مواقع للترابط (  $SN = 3$  ) وبصفة الرابطة المتعددة الجزيئية في كل منها. وتكون المواقع المفضلة للأكسجين في هذا المركب زوايا مثلث متساوي الأضلاع،

<sup>4</sup>N.V. Sidgwick and H.M. Powell, *Proc. R. Soc.*, 1940, A176, 153.

<sup>5</sup>R.J.Gillespie and R.S. Nyholm, *Q.Rev.Chem.Soc.*, 1957, XI, 339m.

R.J.Gillespie, *J. Chem. Educ.*, 1970, 47, 18.

<sup>6</sup>G.M.Barrow, *Physical Chemistry*, 6th ed., McGraw-Hill, New York, 1988, pp. 567-699; R.S. Drago, *Physical Methods for Chemists*, 2nd ed., Saunders college Publishing, Philadelphia, 1977, pp.689-711.

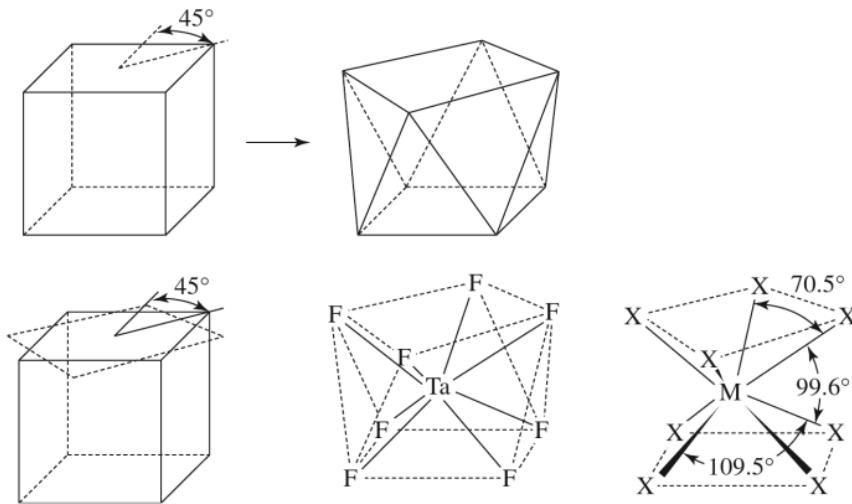


بحيث تساوي الزاوية  $120^\circ$  O—S—O. ولا تؤثر الروابط المتعددة في الشكل؛ لأنها مشتركة بالتساوي في الروابط الثلاثة. ويتم استخدام النمط نفسه بإيجاد بناء لويس، ومن ثم مطابقته للشكل الذي يقلل طاقة الشافر للإلكترونات الرابطة في حالات الرقم الحجمي 4، و5، و6، و7، و8، كما يبين الشكل 3-8.

عدد التشعبات	الشكل الهندسي	أمثلة	زوايا الروابط المقاسة
2	خطي	CO <sub>2</sub>	180°
3	مثلث في سطح مستو	SO <sub>3</sub>	120°
4	رباعي الأوجه	CH <sub>4</sub>	109.5°
5	ثنائي الهرم ثلاثي الأوجه	PCl <sub>5</sub>	120°, 90°
6	ثمانى الأوجه	SF <sub>6</sub>	90°
7	ثنائي الهرم خماسي الأوجه	IF <sub>7</sub>	72°, 90°
8	منشور رباعي القاعدي	TaF <sub>8</sub> <sup>3-</sup>	70.5°, 99.6°, 109.5°

الشكل 3-8 توقعات VSEPR

وتكون البناءات المحتوية على اثنين، أو ثلاثة، أو أربعة، أو ستة، من أزواج الإلكترونات نظامية بالكامل بحيث تكون الزوايا والأبعاد متساوية. ولكن البناءات ذات الأرقام التناسقية 5 و7 لا تكون ذات أبعاد وزوايا متناسقة لعدم وجود متعدد أوجه نظامي بهذه الأعداد من الرؤوس. وتتخذ مركبات الرقم التناسقي 5 بناءً ثنائي الهرم الثلاثي بمستوى مثلثي مركزي من ثلاثة مواقع، إضافة إلى موقعين آخرين أعلى المستوى وأسفله. ويكون لمركبات الرقم التناسقي 7 بناءً ثنائي الهرم الخماسي، بمستوى خماسي من خمسة مواقع، وموقعين أعلى مركز المستوى وأسفله. ويكون بناء معكوس المنشور الرباعي (SN = 8) مشابهاً لمكعب تم تدوير وجهيه العلوي والسفلي بزاوية 45° ليكون تركيب معكوس المنشور كما في الشكل 3-9. ويحتوي على ثلاث زوايا مختلفة لذرات الفلور المتجاورة.

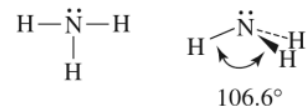
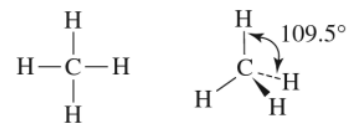


الشكل 9-3 تحويل مكعب إلى معكوس منشور رباعي.

إن تماثل مجموعة  $[TaF_8]^{3-}$  هو منشور عكسي رباعي، ولكن بصورة مشوهة عن الشكل المثالي في الحالة الصلبة<sup>7</sup>. ( يحتوي المكعب البسيط على زوايا  $70.5^\circ$  و  $109.5^\circ$  بين ركنين ومركز المكعب؛ لأن كل الحواف متساوية، ومن الممكن أن تأخذ الوجه العلوي أو السفلي كوجه مربع).

### 1-2-3 تنافر الأزواج الحرة.

يجب أن نتذكر دائماً أننا نحاول بشكل دائم مطابقة تفسيراتنا مع البيانات التجريبية. ويكون التفسير المفضل حالياً هو الذي يوائم البيانات، ولكن يتم اقتراح نظريات جديدة وتجريبها بشكل مستمر. ومن غير المحتمل أن تنجح طريقة بسيطة مع كل البناءات الذرية والجزيئية بسبب تنوعها الكبير. وعلى الرغم من أن الأفكار الأساسية للبناءات الذرية والجزيئية تكون بسيطة نسبياً، إلا أن تطبيقها على مركبات معقدة لا يكون بالبساطة نفسها. ومن المفيد أيضاً أن نضع نصب أعيننا أنه في حالات كثيرة لا يلزم عادة التنبؤ بقيم الزوايا بشكل دقيق. وفي تقريب أولي، فإنه من الممكن التعامل مع الأزواج الحرة، والروابط الأحادية والمتعددة، والثلاثية، بشكل يماثل توقع الأشكال الجزيئية. ومع ذلك، يمكن الحصول على توقعات أفضل للأشكال الكلية إذا أخذنا بعين الاعتبار بعض الاختلافات المهمة بين الأزواج الحرة والأزواج الرابطة. وتكون هذه الطرق كافية لإظهار التوجهات، وتفسير الترابط، كما في تفسير سبب كون الزاوية في  $H-N-H$  أصغر من زاوية رباعي الأوجه في الميثان، وأكبر من زاوية  $H-O-H$  في الماء.



الرقم الحجمي = 4

توضح المركبات المتساوية إلكترونياً  $CH_4$ ، و  $NH_3$ ، و  $H_2O$  الشكل (10-3) تأثير الأزواج الحرة في الشكل الجزيئي. فالميثان يحتوي على أربع روابط متطابقة بين الكربون وكل من ذرات الهيدروجين. وعندما تترتب أربعة أزواج من الإلكترونات بعيداً عن بعضها قدر الإمكان، تكون النتيجة شكلاً رباعي الأوجه المعروف، بزوايا  $H-C-H$  متساوية لـ  $109.5^\circ$  وأربع روابط متطابقة.

الشكل 10-3 أشكال الميثان والأمونيا والماء.

<sup>7</sup>J.L. Hoard, W.J. Martin, M.E. Smith, and J.F. Whitney, J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 3820.

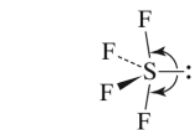
إن ثلاثة من أزواج الإلكترونات الأربعة حول الذرة المركزية في الأمونيا هي أزواج رابطة بين N، و H، ولكن الزوج الرابع هو زوج حر على ذرة النيتروجين. وتشكل الأنوية هراً ثلاثياً بأزواج رابطة. ومع وجود الزوج الحر، يكون الشكل أقرب إلى رباعي الأوجه. وتكون هذه الأزواج الرابطة محصورة في المناطق بين ذرات H، و N؛ بسبب انجذاب كل من هذه الأزواج الثلاثة لنواتين موجبتين (H و N). ومن جهة أخرى، يتركز الزوج الحر على ذرة النيتروجين دون وجود نواة أخرى لتحصره في حيز ضيق في الفراغ. وبالتالي، فإن هذا الزوج الحر يميل للانتشار ليحتل حيزاً أكبر في الفراغ حول النيتروجين وبشكل أكبر من الأزواج الرابطة. وكنتيجة لذلك، تكون الزاوية  $H - N - H$   $106.6^\circ$ ، أقل بـ  $3^\circ$  تقريباً من الزوايا في الميثان. وتنطبق المبادئ نفسها على جزيء الماء؛ بحيث يوجد زوجان رابطان وزوجان حران يتنافران مع بعضهما. وتتخذ أزواج الإلكترونات أيضاً تركيباً قريباً من رباعي الأوجه، بحيث تترتب الذرات على شكل حرف V. ولا يمكن قياس زاوية أكبر تنافر بين الزوجين الحرين بشكل مباشر. ومع ذلك، يكون التنافر بين زوج حر وزوج رابط ( $lp-bp$ ) أكبر من التنافر بين زوجين رابطيين ( $bp-bp$ ). وبالنتيجة تكون الزاوية  $H - O - H$   $104.5^\circ$  فقط، وهي أقل بـ  $2.1^\circ$  من زوايا الأمونيا. وكنتيجة نهائية يمكننا توقع أشكال جزيئية تقريبية بتخصيص حيز أكبر لأزواج الإلكترونات الحرة؛ لأنها تتجذب نحو نواة واحدة بدلاً من نواتين، فتكون قادرة على الانتشار، واحتلال حيز أكبر.

### الرقم الحجمي = 5

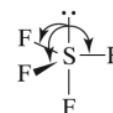
يوجد موقعان ممكنان للأزواج الحرة في شكل ثنائي الهرم الثلاثي وهما: المحوري والاستوائي. فعند وجود زوج حر واحد (في  $SF_4$  على سبيل المثال)، يحتل الزوج الحر موقعاً استوائياً، مما يوفر للزوج الحر مزيداً من الفراغ، ويقلل التأثيرات بينه وبين الأزواج الرابطة. أما إذا كان الزوج الحر محورياً، فسيكون هناك ثلاثة تأثيرات بزوايا  $90^\circ$  مع الأزواج الرابطة، في حين سيكون له تأثيران فقط عندما يكون استوائياً، كما هو مبين في الشكل 3-11. ويكون البناء الفعلي مشوهاً؛ نتيجة انتشار الزوج الحر في الفراغ وضغطه لبقية الجزيء بشكل فعال.

يقدم  $ClF_3$  مثالاً ثانياً لتوضيح تأثير الأزواج الحرة في المركبات ذات الرقم الحجمي 5. يوجد ثلاثة بناءات ممكنة لـ  $ClF_3$  كما هو مبين في الشكل 3-12. تمت الإشارة للأزواج الحرة في الشكل برمز  $lp$  وللأزواج الرابطة برمز  $bp$ .

وتكون التأثيرات بين الأزواج الحرة هي العامل الأهم في تحديد بناءات الجزيئات، تليها في الأهمية التأثيرات بين الأزواج الحرة مع الأزواج الرابطة. إضافة إلى ذلك، تكون التأثيرات ذات الزوايا  $90^\circ$ ، أو أقل هي الأكثر أهمية، في حين تؤثر الزوايا الأكبر بصورة أقل. ففي مركب  $ClF_3$ ، يمكن حذف البناء B سريعاً بسبب تأثر  $lp-lp$  ذي الزاوية  $90^\circ$ . وتكون زوايا  $lp-lp$  أكبر في A، و C. لذا يجب أن يبنى الاختيار على زوايا  $lp-bp$ ، و  $bp-bp$ . بسبب الأهمية



زوج الإلكترونات الاستوائي



زوج الإلكترونات المحوري

الشكل 3-11 بناء  $SF_4$



التجريبي

C

B

A

التجريبي

المحسوب

	C	B	A	
لا يمكن حسابه (تحديده)	$120^\circ$	$90^\circ$	$180^\circ$	$lp-lp$
لا يمكن حسابه (تحديده)	4 عند $90^\circ$	3 عند $90^\circ$	6 عند $90^\circ$	$lp-bp$
2 عند $120^\circ$	2 عند $120^\circ$	2 عند $120^\circ$		
2 عند $90^\circ$	2 عند $90^\circ$	2 عند $90^\circ$	3 عند $120^\circ$	$bp-bp$
2 عند $87.5^\circ$				
محوري $Cl - F$ 169.8 pm				
استوائي $Cl - F$ 159.8 pm				

الشكل 3-12 البناءات الممكنة لـ  $ClF_3$

الكبرى لزوايا  $lb-bp$ ، يتم تفضيل بناء C (الذي يحتوي فقط على أربعة تأثيرات  $lp-bp$  ذات زوايا  $90^\circ$ ) على بناء A (الذي يحتوي على ستة تأثيرات). وقد أثبتت التجارب أن البناء يستند إلى C، بتشويهات طفيفة سببها الأزواج الحرة. ويسبب التنافر بين الزوج الحر والزوج الرابط في زيادة زوايا  $lb-bp$  إلى زوايا أكبر من  $90^\circ$ ، وتقل زوايا  $bp-bp$  إلى أقل من  $90^\circ$  (تحديداً  $87.5^\circ$ ). كذلك تظهر أبعاد الرابطة Cl—F التأثيرات التنافرية بحيث تكون ذرة الفلور المحورية ( $90^\circ$  تقريباً لزوايا  $lp-bp$ ) مساوية لـ  $169.8\text{ pm}$ ، وذرة الفلور الاستوائية (في المستوى نفسه مع زوجين حرين) بطول  $159.8\text{ pm}$ <sup>8</sup>. ولا يمكن تحديد الزوايا المحتوية على أزواج حرة بشكل تجريبي. فتم حساب الزوايا في الشكل 3-12 بافتراض أقصى تماثل يتفق مع الشكل التجريبي.

يبين الشكل 3-13 أمثلة إضافية لبناءات محتوية على أزواج حرة. لاحظ أنه في البناءات المستندة إلى ترتيب ثنائي الهرم الثلاثي لأزواج إلكترونات الذرة المركزية، فإن الأزواج الحرة دائماً توضع في المستوى الاستوائي كما في  $SF_4$ ، و  $BrF_3$ ، و  $XeF_2$ . وهي الأشكال التي تقلل التنافر بين الأزواج الحرة، وكذلك بين الأزواج الحرة والأزواج الرابطة. وتدعى هذه الأشكال بشكل السيسو ( $SF_4$ ) وشكل T المشوه ( $BrF_3$ ) وشكل خطي ( $XeF_2$ )

عدد أزواج الإلكترونات المفردة في الذرة			لا يوجد	عدد التشعبات
3	2	1		
			$:\ddot{Cl}=Be=\ddot{Cl}:$	2
				3
				4
				5
				6

الشكل 3-13 بناءات محتوية على أزواج حرة.

<sup>8</sup>A.F.Wells, Structural Inorganic Chemistry, 5th ed, Oxford University Press, New York, 1984, p. 390.

أمثلة

$\text{SbF}_4^-$  وله زوج حر واحد حول Sb، ويشابه بناؤه بناء  $\text{SF}_4$ ، بحيث يحتل الزوج الحر الموقع الاستوائي. ويسبب هذا الزوج الحر تشويهاً كبيراً بحيث تكون زاوية  $\text{F—Sb—F}$  (الموقع المحوري) مساوية لـ  $155^\circ$  وزاوية  $\text{F—Sb—F}$  (الاستوائي) مساوية لـ  $90^\circ$ .



$\text{SF}_5^-$  وله زوج حر، ويستند بناؤه إلى شكل ثماني الأوجه، بحيث يكون الأيون مشوهاً بسبب الزوج الحر كما في  $\text{IF}_5$ .



$\text{SeF}_3^+$  وله زوج حر واحد. ويقلل الزوج الحر زاوية الرابطة  $\text{F—Se—F}$  بشكل كبير إلى  $94^\circ$ .



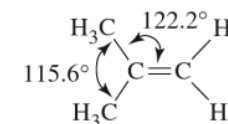
تمرين 2-3

توقع بناءات الأيونات التالية. أضف وصفاً للتشوهات عن الزوايا المثالية (مثلاً تكون الزاوية أقل من  $109.5^\circ$  بسبب .....



2-2-3 الروابط المتعددة

يعدّ نموذج VSEPR الروابط المتعددة والثلاثية بأنها تحتوي على تأثيرات تنافرية أكثر بقليل من الروابط الأحادية؛ بسبب التأثير التنافري للإلكترونات  $\pi$ . فعلى سبيل المثال، تكون الزاوية  $\text{H}_3\text{C—C—CH}_3$  في  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  أصغر، والزاوية  $\text{H}_3\text{C—C}=\text{CH}_2$  أكبر من الزاوية الثلاثية  $120^\circ$  (شكل 3-14) <sup>9</sup>.



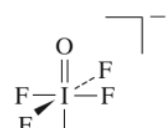
يبين الشكل 3-15 أمثلة إضافية على تأثير الروابط المتعددة على الشكل الجزيئي. حيث تبني مقارنة الشكلين 3-14، و3-15 أن الروابط المتعددة تميل إلى احتلال الأماكن نفسها التي يحتلها زوج الإلكترونات غير المشترك فعلى سبيل المثال تكون الروابط المتعددة في ذرة الأكسجين في المركبات  $\text{SO}_4$ ،  $\text{ClO}_2$ ، و  $\text{XeO}_3$  جميعها استوائية. كما هو الحال مع أزواج الإلكترونات المفردة في المركبات المشابهة ذات أعداد روابط في  $\text{SF}_4$ ،  $\text{BrF}_3$ ،  $\text{XeF}_2$  · كذلك تميل الروابط المتعددة، كما هي حال الأزواج الحرة، في احتلال حيز أكبر من الروابط الأحادية. وبالتالي تسبب تشوهات وتضغط باقي الجزيء مع بعضه. وفي المركبات التي تحتوي على كل من الأزواج الحرة والروابط المتعددة، يتنافس كلاهما على مزيد من الحيز لإشغاله. كما في الأمثلة المبينة في الشكل 3-16.

الشكل 3-14 زوايا الروابط في  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$

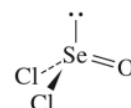
أمثلة

**HCP** وهو خطي مثل  $\text{HCN}$ ، برابطة ثلاثية  $\text{H—C}\equiv\text{P}$

$\text{IOF}_4^-$  له زوج حر على الجهة المعاكسة للأكسجين، حيث يكون للزوج الحر تأثير تنافري أكثر بقليل من الرابطة المتعددة على الأكسجين. ويكون معدل الزاوية  $\text{O—I—F}$  مساوياً لـ  $89^\circ$  (لأن الأكسجين أقل كهروسالبية من الفلور، فتضعه الصفة التنافرية الإضافية لرابطة  $\text{I=O}$  مقابلاً للزوج الحر).



$\text{SeOCl}_2$  له زوج حر ورابطة مضاعفة على ذرة الأكسجين. حيث يكون للزوج الحر تأثير أكبر من تأثير الرابطة المتعددة على الأكسجين. وبالتالي تقل الزوايا  $\text{Cl—Se—Cl}$  إلى  $97^\circ$  و  $\text{Cl—Se—O}$  إلى  $106^\circ$ .



تمرين 3-3

توقع بناءات المركبات التالية. بين اتجاه التشويه عن البناءات النظامية:

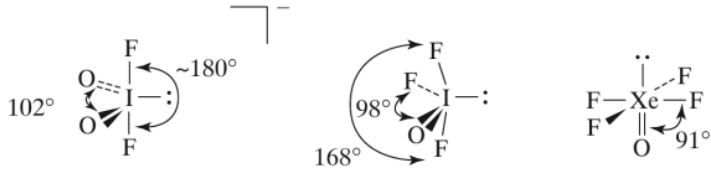


<sup>9</sup>R.J.Gillespie and I. Hargittai, The VSEPR Model of Molecular Geometry, Allyn & Bacon, Boston, 1991, p.77.

عدد الروابط العديدة الروابط المفردة				عدد التشعبات
4	3	2	1	
		$O=C=O$		2
				3
				4
				5
				6

\* لم يتم تحديد الزوايا في هذه المركبات بشكل دقيق. ومع ذلك فإن القياسات التحليلية الطيفية تتوافق مع البناءات المبينة.

**الشكل 15-3** بنايات تحتوي على روابط مضاعفة



**الشكل 16-3** بنايات تحتوي على كل من الأزواج الحرة والروابط المتعددة.

### 3-2-3 الكهروسالبية وتأثيرات الحجم الذري

تم ذكر الكهروسالبية سابقاً باستعمالها كدليل في نقاشات الشحنة المتعارفة. وقد تلعب دوراً مهماً في تحديد ترتيب الذرات الخارجية حول الذرة المركزية وفي التأثير على الزوايا. ويكون تأثير كل من الكهروسالبية والحجم الذري موازياً بعضه لبعض في كثير من الأحيان. إلا أنه قد يكون متعاكساً في بعض الحالات؛ بحيث تبدو الكهروسالبية على أنها العامل السائد. ويحتوي جدول 3-3 بيانات ممكن استخدامها في هذا النقاش.

الجدول 3-3  
الكهروسالبيية (مقياس باولنج)

18	17	16	15	14	13	12	2	1
He 4.160								H 2.300
Ne 4.787	F 4.193	O 3.610	N 3.066	C 2.544	B 2.051		Be 1.576	Li 0.912
Ar 3.242	Cl 2.869	S 2.589	P 2.253	Si 1.916	Al 1.613		Mg 1.293	Na 0.869
Kr 2.966	Br 2.685	Se 2.424	As 2.211	Ge 1.994	Ga 1.756	Zn 1.588	Ca 1.034	K 0.734
Xe 2.582	I 2.359	Te 2.158	Sb 1.984	Sn 1.824	In 1.656	Cd 1.521	Sr 0.963	Rb 0.706
Rn (2.60)	At (2.39)	Po (2.19)	Bi (2.01)	Pb 1.854	Tl 1.789	Hg 1.765	Ba 0.881	Cs 0.659

المصدر: J.B.Mann, T.L.Meek, and L.C. Allen, J. Am. Chem. Soc. **2000**, 122, 2780, Table2

## مقاييس الكهروسالبيية

تم تقديم فكرة الكهروسالبيية من قبل لينوس باولنج في ثلاثينيات القرن العشرين كوسيلة لوصف طاقة الرابطة. وتكون طاقة الرابطة للروابط القطبية ( المتكونة من ذرات مختلفة الكهروسالبيية ) أكبر من معدل طاقات الرابطة لنوعين في كل منهما ذرتان متماثلتان. فمثلاً طاقة الرابطة في HCl هي 428 kJ/mol مع القيمة المحسوبة وهي 336 kJ/mol من معدل طاقة الرابطة لـ H<sub>2</sub> (432 kJ/mol) و Cl<sub>2</sub> (240 kJ/mol). وقد حسب باولنج قيم الكهروسالبيية من بيانات شبيهة بهذه البيانات، بحيث يمكن استخدامها لتوقع طاقات روابط أخرى.

تم إيجاد قيم أحدث من الخواص الجزيئية الأخرى، وكذلك من الخواص الذرية مثل طاقة التأين والألفة الإلكترونية. وبغض النظر عن طريقة الحساب، يتم مواءمة المقياس المستخدم ليعطي قيماً قريبة من قيم باولنج ليسمح بمقارنة أفضل. ويلخص جدول 3-4 الطرق التي استخدمت لتحديد مقاييس مختلفة.

الجدول 4-3  
مقاييس الكهروسالبيية

المؤلف الرئيس	طرق الحساب أو الوصف
باولنج <sup>10</sup>	طاقة الرابطة.
ميلكان <sup>11</sup>	متوسط الألفة الإلكترونية وطاقة التأين
الرد و روتشو <sup>12</sup>	الجذب الكهروستاتيكي المتناسب مع $Z^*/r^2$
ساندرسون <sup>13</sup>	الكثافة الإلكترونية للذرة.
بيرسون <sup>14</sup>	متوسط الألفة الإلكترونية وطاقة التأين.
ألين <sup>15</sup>	متوسط طاقة إلكترونات مدار التكافؤ وطاقة التوزيع
جا في <sup>16</sup>	كهروسالبيية المدارات

<sup>10</sup>L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., 1960, Cornell University Press, Ithaca, NY; A.L. Allred, J. Inorg. Nucl. Chem., **1961**, 17, 215.

<sup>11</sup>R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **1934**, 2, 782; **1935**, 3, 573; W. Moffitt, *Proc. R. Soc. (London)*, **1950**, A202, 548; R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, and W.E. Palke, *J. Chem. Phys.*, **1978**, 68, 3801-3807; R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 734-740; S. G. Bratsch, *J. Chem. Educ.*, **1988**, 65, 34-41, 223-226.

<sup>12</sup>A. L. Allred and E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1958**, 5, 264.

<sup>13</sup>R. T. Sanderson, *J. Chem. Educ.*, **1952**, 29, 539; **1954**, 31, 2, 238; *Inorganic Chemistry*, Van Nostrand-Reinhold, New York, **1967**.

<sup>14</sup>R. G. Pearson, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 1.

<sup>15</sup>L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 9003; J. B. Mann, T. L. Meek, and L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2780; J. B. Mann, T. L. Meek, E. T. Knight, J. F. Capitani, and L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5132.

<sup>16</sup>J. Hinze and H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 540; *J. Phys. Chem.*, **1963**, 67, 1501; J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Harper & Row, New York, **1983**, pp. 152-156.

يبين الملحق B-4 قيم الكهروسالبية لمجموعة أكبر من العناصر. ومن الممكن استخدام أي مجموعة لتوقع الزوايا والأشكال الجزيئية. ويكون استخدام مجموعات محددة أكثر إفادة لحساب الخواص التي أعدت لها. ويبين الشكل 1-8 تمثيلاً بيانياً للكهروسالبية.

تتطلب حسابات الكهروسالبية من طاقة الرابطة أخذ المتوسط لعدد من المركبات لإلغاء الشكوك التجريبية وتأثيرات فرعية أخرى. ومن الممكن حساب الطرق التي تستخدم طاقة التآين وخواص ذرية أخرى بشكل مباشر. نجد أن قيم الكهروسالبية المدرجة هنا وفي ملحق B-4 مناسبة لمعظم الاستخدامات، ولكن قد تختلف القيم الفعلية للذرات في الجزيئات عن هذا المتوسط بشكل يعتمد على بيئتها الإلكترونية.

يتفق العديد من المهتمين بالكهروسالبية من حيث اعتمادها على بناء الجزيء والذرة. واستعمل جاي في هذه الفكرة لتطوير نظرية الكهروسالبية للمدارات بدلاً من الذرات. وتفيد مثل هذه النظريات في الحسابات التفصيلية للخواص التي تتغير بتغيرات حادة في البناء، ولكن لن نناقش هذا الجانب أبعد من ذلك.

ويكون الفرق بين القيم على اختلاف المقاييس قليلاً نسبياً، ما عدا تلك الخاصة بالفلزات الانتقالية<sup>17</sup>. وتعطي جميعها النتائج نفسها في النقاشات النوعية، وهو الأسلوب الذي يستخدمه الكيميائيون لها.

تذكر أن قيم الكهروسالبية جميعها هي مقياس لمقدرة الذرة على جذب إلكترونات من الذرة المجاورة المرتبطة معها. إن دراسة نقدية لمقاييس الكهروسالبية جميعها، وخصوصاً مقياس باولنج تصف الشروط التي تتفق عليها المقاييس كلها، والعديد من عيوبها.<sup>18</sup>

باستثناء الهيليوم والنيون، اللذين لهما كهروسالبية محسوبة عالية، ودون وجود أي مركبات مستقرة، فإن كهروسالبية الفلور هي الأعلى، وتقل الكهروسالبية في اتجاه الزاوية السفلى على اليسار من الجدول الدوري.

ويختلف الهيدروجين تماماً عن العناصر القلوية في الكهروسالبية وصفات أخرى كيميائية وفيزيائية عديدة، على الرغم من تصنيفه في المجموعة الأولى. إضافة إلى أن كيمياء الهيدروجين مميزة عن المجموعات جميعها.

ومن الممكن حساب كهروسالبية الغازات النبيلة بسهولة من طاقة التآين بدلاً من طاقة الرابطة. ولأن طاقة تآين الغازات النبيلة أعلى من طاقة الهالوجينات، فقد اقترحت الحسابات الأخرى أن قيم الكهروسالبية للغازات النبيلة قد تماثل نظيرتها للهالوجينات<sup>19</sup>، بل قد تفوقها (جدول 3-3). وتكون ذرات الغازات النبيلة أصغر إلى حد ما من ذرات الهالوجين المجاورة (على سبيل المثال، فإن Ne أصغر من F) كنتيجة للشحنة النووية الفعالة الأكبر. وعلى الأرجح، فإن هذه الشحنة، القادرة على جذب إلكترونات الغازات النبيلة بشدة نحو النواة. تمارس هذه الشحنة قوة جذب كبيرة لإلكترونات الذرات المجاورة. وبالتالي تكون قيم الكهروسالبية العالية المتوقعة للغازات النبيلة معقولة.

### الكهروسالبية وزوايا الروابط

تفسر العديد من زوايا الروابط بالكهروسالبية أو بالحجم، حيث إن الجزيئات التي يكون بها فرق كبير في قيم الكهروسالبية بين ذرتها المركزية والذرات الخارجية، تحتوي على زوايا صغيرة؛ وذلك لأن الذرة ذات الكهروسالبية الأكبر تسحب الإلكترونات في اتجاهها بعيداً عن الذرة المركزية، مقللة بذلك من التأثير التنافري لهذه الإلكترونات الرابطة. وتبين مركبات الهالوجينات في جدول 3-5 هذا التأثير، حيث إن زوايا المركبات التي تحتوي على فلور أقل من زوايا المركبات التي تحتوي على كلور. كما أن زوايا المركبات التي تحتوي على كلور أقل من زوايا المركبات التي تحتوي على بروم أو يود. ونتيجة لذلك يكون تأثير الزوج الحر أكبر نسبياً، ويؤدي إلى زوايا أصغر. ونحصل على النتيجة نفسها إذا تم أخذ الحجم بعين الاعتبار، حيث تزداد الزاوية بزيادة حجم الذرة الخارجية في هذه السلسلة



<sup>17</sup>J.B.Mann, T.L. Meek, E.T. knight, J.F. Capitani, and L.C. Allen, J.Am. Chem. Soc, **2000**, 122, 5132.

<sup>18</sup>L.R.Murphy, T.L. Meek, A.L. Allred, and L.C.Allen, J.Am.Soc. **2000**, 122, 5867.

<sup>19</sup>L.C.Allen and J.E.Huheey, J.Inorg.Nucl. Chem., **1980**. 42, 1523.



الجدول 5-3 زوايا الترابط وأطوال الروابط										
الجزئي	زاوية الرابطة (°)	طول الرابطة (pm)	الجزئي	زاوية الرابطة (°)	طول الرابطة (pm)	الجزئي	زاوية الرابطة (°)	طول الرابطة (pm)	الجزئي	زاوية الرابطة (°)
H <sub>2</sub> O	104.5	97	OF <sub>2</sub>	103.3	159	OSCl <sub>2</sub>	110.9	201		
H <sub>2</sub> S	92	135	SF <sub>2</sub>	98		SCl <sub>2</sub>	103			
H <sub>2</sub> Se	91	146								
H <sub>2</sub> Te	90	169								
NH <sub>3</sub>	106.6	101.5	NF <sub>3</sub>	102.2	137	NCl <sub>3</sub>	106.8	175		
PH <sub>3</sub>	93.8	142	PF <sub>3</sub>	97.8	157	PCl <sub>3</sub>	100.3	204		
AsH <sub>3</sub>	91.83	151.9	AsF <sub>3</sub>	96.2	170.6	AsCl <sub>3</sub>	97.7	217		
SbH <sub>3</sub>	91.3	170.7	SbF <sub>3</sub>	87.3	192	SbCl <sub>3</sub>	97.2	233		
									220	101
									236	97.7
									249	95

المصدر: N.N.Greenwood and A.Earnshaw, Chemistry of the elements, 2nd ed, ButterWorth-Heinemann, Oxford, 1997, pp. 557, 767; A.F.Well, Structural Inorganic Chemistry, 5th ed, Oxford University Press, Oxford, 1987, pp. 705, 793, 846 and 879.

لا تصلح أي من هذه الأفكار الخاصة بالكهروسالبية أو الحجم للجزيئات المحتوية على هيدروجين. فمثلاً يجب أن يحتوي NH<sub>3</sub> على أكبر زاوية في سلسلة مركبات النيتروجين، مستنداً إلى النقاش السابق حول الكهروسالبية، ولكنه يحتوي على زاوية مماثلة تقريباً لزاوية NCl<sub>3</sub>. وتوجد مشاكل مشابهة في مركبات H<sub>2</sub>O، و H<sub>2</sub>S، و PH<sub>3</sub>، و AsH<sub>3</sub>، و SbH<sub>3</sub>، حيث يوازن هذان التأثيران بعضهما لإنتاج زوايا وسيطة. ومن الممكن إجراء نقاش مشابه للحالات التي تظل فيها الذرات الخارجية هي نفسها، إلا أن الذرة المركزية هي التي تتغير. فعلى سبيل المثال، يجب أخذ الكهروسالبية وحجم الذرة المركزية بعين الاعتبار في مركبات سلسلة الهيدروجين، وسلسلة الكلور في جدول 5-3. فعندما تزداد كهروسالبية الذرة المركزية، فإنها تجذب الإلكترونات في الأزواج الرابطة بقوة أكبر نحوها. ويزيد هذا التأثير من تركيز إلكترونات الزوج المجموعة قريباً من الذرة المركزية، مما يعمل على تناثر الأزواج الرابطة مع بعضها بقوة أكبر، وبالتالي يزيد زوايا الرابطة. وفي هذه الحالات، تكون الزوايا أكبر للمركب ذي الذرة المركزية الأكثر كهروسالبية.

يمكن استخدام حجم الذرة المركزية لتحديد الزوايا في السلسلة، فعندما تكون الذرة المركزية أكبر حجماً، تكون أزواج الإلكترونات، بطبيعة الحال، على مسافات كبيرة من بعضها. ومع ذلك يزداد هذا التأثير للأزواج الرابطة التي تجذب بعيداً عن الذرة المركزية من قبل الذرات الخارجية، مما يؤدي إلى تأثير تناثري أكبر نسبياً للأزواج الحرة، وتقليل الزوايا بحسب الترتيب N > P > As > Sb > O > S > Se > Te.

### تمرين 4-3

أي من هذه المركبات له زوايا أقل في كل سلسلة؟

(أ)	OSF <sub>2</sub>	OSCl <sub>2</sub>	OSBr <sub>2</sub>	(هالوجين - S - هالوجين)
(ب)	SbCl <sub>3</sub>	SbBr <sub>3</sub>	SbI <sub>3</sub>	
(ج)	PI <sub>3</sub>	AsI <sub>3</sub>	SbI <sub>3</sub>	

### 4-2-3 الليجاند محكمة الرص

طور جيليسبي<sup>20</sup> طريقة أخرى للزوايا وهي نموذج الليجاند المحكمة الرص (Ligand Close - Packing) (LCP) الذي يستخدم المسافات بين الذرات الخارجية في الجزيء كدليل.

تكون المسافات اللارابطة بين الذرات الخارجية متوافقة لسلسلة من المركبات ذات الذرة المركزية نفسها. ولكن تتغير الزوايا، وأطوال الروابط. على سبيل المثال، في سلسلة مركبات، BF<sub>3</sub>X و BF<sub>2</sub>X حيث X = F, OH, NH<sub>2</sub>، يكون طول الرابطة 130.7 - 142.4 pm و زاوية B - F - B محصورة بين CF<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, Cl, H, CH<sub>3</sub>.

<sup>20</sup>R.J.Gillespie, Coord.Chem.Rev.,2000, 197,51

الجزء	عدد التعاون للذرة B	المسافة بين F — B (pm)	مقدار الزاوية FBF (°)	طول الرابطة F...F (pm)
BF <sub>3</sub>	3	130.7	120.0	226
BF <sub>2</sub> OH	3	132.3	118.0	227
BF <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	3	132.5	117.9	227
BF <sub>2</sub> Cl	3	131.5	118.1	226
BF <sub>2</sub> H	3	131.1	118.3	225
BF <sub>2</sub> BF <sub>2</sub>	3	131.7	117.2	225
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4	138.2	109.5	226
BF <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4	142.4	105.4	227
BF <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4	139.1	109.9	228
BF <sub>3</sub> PH <sub>3</sub>	4	137.2	112.1	228
BF <sub>3</sub> NMe <sub>3</sub>	4	137.2	111.5	229

المصدر: R.J. Gillespie and P.L.A. Popelier, *Chemical Bonding and Molecular Geometry*, Oxford University Press, New York, 2001, Table 5.3, P. 119; R.J. Gillespie, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 197, 51.

120.0° - 105.4° ولكن تظل المسافة للرابطة F...F ثابتة عند 225 - 229 pm. ويبين جدول 6-3 بعض هذه الأمثلة. ووصف جيليسبي وبولبير أيضاً العديد من الطرق الأخرى للأشكال الجزيئية، إضافة لإيجابياتها وسلبياتها<sup>21</sup>.

### 3-3

#### الجزيئات القطبية

حينما تتحد الذرات المختلفة الكهروسالبية، يكون المركب الناتج قطبياً بحيث تتركز إلكترونات الرابطة على الذرة الأكثر كهروسالبية (ربما بشكل بسيط جداً). وكلما زاد الفرق في الكهروسالبية، تزداد قطبية الرابطة. نتيجة لذلك تكون الروابط الثنائية القطب بنهايات موجبة وسالبة. وتسبب هذه القطبية تأثيرات بين الجزيئات اعتماداً على التركيب العام للجزيء.

تقاس قطبية الجزيئات تجريبياً بشكل غير مباشر بقياس ثابت العازل، وهو نسبة سعة خلية مملوءة بالمادة المراد قياسها إلى سعة الخلية نفسها بوجود فراغ بين أقطابها الكهربائية. إن اتجاه الجزيئات القطبية في مجال كهربائي يلغي جزئياً تأثير المجال، ويؤدي إلى ثابت عازل أكبر. وتسمح القياسات عند درجات حرارة مختلفة بحساب العزم القطبي للجزيء. والذي يُعرف بأنه:

$$\mu = Qr$$

حيث Q هي شحنة كل من الذرتين اللتين تفصلهما مسافة مقدارها  $r$ <sup>22</sup>.

ويحسب العزم القطبي للجزيئات الثنائية الذرات بشكل مباشر، أما في المركبات الأكثر تعقيداً، فيعطى الجمع المتجهي للعزم القطبي لكل رابطة على حدة العزم القطبي الصافي للجزيء. ومع ذلك قد يكون من غير الممكن عادة حساب العزوم الجزيئية مباشرة من عزوم الروابط. جدول 3-7 عزوم قطبية تجريبية ومحسوبة للكوروميثانات. استخدمت النتائج المحسوبة من المتجهات قيم العزوم القطبية لكل من روابط C — H، و C — Cl المساوية لـ  $4.9 \times 10^{-30}$  C m، على التوالي، وكذلك زوايا روابط رباعي الأوجه. وينجم جزء عن الاختلافات

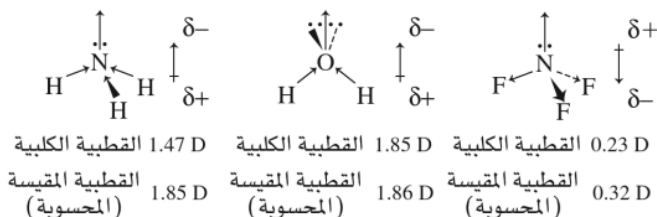
<sup>21</sup>R.J. Gillespie and P.L.A. Popelier, *Chemical Bonding and Molecular Geometry*, Oxford University Press, New York, 2001, pp. 113-133.

<sup>22</sup>الوحدة الدولية للثنائية القطبية هي الكولومب ميمتر (C m). ولكن الوحدة الأكثر شيوعاً في الاستعمال هي وحدة الديبي (D)  $1 \text{ D} = 3.338 \times 10^{-30} \text{ C m}$

الجدول 7-3 العزوم القطبية للكورميثانات.			
المحسوبه (D)	التجريبي (D)	الجزئي	
المقيسة بواسطة برنامج سبارتن على الحاسوب	المحسوبة من طول المتجهة		
1.51	1.77	1.87	CH <sub>3</sub> Cl
1.50	2.08	1.60	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
1.16	1.82	1.01	CHCl <sub>3</sub>

المصدر: Experimental data, Handbook of Chemistry and Physics, 66th ed., CRC Press, Cleveland, OH, 1985-86: p. E-58 ( From NBS table NSRDS – NBS 10); Spartan see footnote 23.

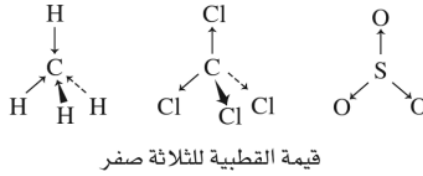
من زوايا الروابط التي تختلف عن رباعي الأوجه، ولكن عمود البيانات المأخوذ من <sup>23</sup>PC Spartan، وهو برنامج نمذجة جزيئية، صعوبة حساب العزوم. وهذا يبين بوضوح أن حساب العزوم القطبية أكثر تعقيداً من مجرد جمع متجهات العزوم الفردية للروابط، ولكننا لن نأخذ هذا بعين الاعتبار هنا، فتكفي الطرق النوعية لمعظم الأغراض. تكشف العزوم القطبية لكل من NH<sub>3</sub>، وH<sub>2</sub>O، وNF<sub>3</sub> (الشكل 17-3) تأثير الأزواج الحرة، والتي قد تكون كبيرة جداً. ففي الأمونيا تتجه كل من عزوم الرابطة المتوسطة لرابطة N — H والزوج الحر في الاتجاه نفسه، مما يزيد من العزم القطبي. وللماء عزم قطبي أكبر من ذلك؛ بسبب قطبية روابط O — H ووجود زوجين حرين، مما يجعل القطبيات تعزز إحداها الأخرى. ومن جهة ثانية، فالعزم القطبي لـ NF<sub>3</sub> قليل جداً؛ بسبب تضاد قطبية روابط N — F مع قطبية الزوج الحر. فيكون مجموع عزوم روابط N — F الثلاثة أكبر من تأثير الزوج الحر، بحيث يكون الزوج الحر هو النهاية الموجبة للمركب. وفي الحالات المشابهة لـ NF<sub>3</sub>، وSO<sub>2</sub>، فليس من السهل توقع اتجاه ثنائي القطب؛ بسبب القطبيات المتضادة. لمركب SO<sub>2</sub> عزم كبير (D 1.63)، حيث تسود قطبية الزوج الحر على تلك لروابط S — O.



الشكل 17-3 عزوم الروابط والعزوم الجزيئية.

تتأثر الجزيئات ذات العزوم القطبية بعضها ببعض، وكذلك مع جزيئات قطبية أخرى. وعندما تكون القطبية كبيرة بشكل كافٍ، فإن هذه الجزيئات توجه نفسها بحيث تكون النهاية الموجبة لجزيء ما في اتجاه النهاية السالبة لجزيء آخر بسبب قوة الجذب هذه، مما يزيد في درجات الانصهار والغليان. وتوجد تفاصيل للتأثير الأكثر أهمية في النقاش الخاص بالرابطة الهيدروجينية لاحقاً في هذا الفصل، والفصل السادس كذلك. ومن جهة أخرى، إذا كان للجزيء بناء متماثل، أو أن قطبيات الروابط المختلفة تلغي بعضها بعضاً فيعده الجزيء ككل غير قطبي، حتى لو كانت الروابط قطبية تماماً بشكل منفرد. فالجزيئات الرباعية الأوجه مثل CH<sub>4</sub>، و CCl<sub>4</sub> والجزيئات، والأيونات المثلية مثل SO<sub>3</sub>، و NO<sub>3</sub><sup>-</sup> و CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> جميعها غير قطبية. تعد رابطة C — H قليلة القطبية، ولكن الروابط في الجزيئات والأيونات الأخرى قطبية تماماً. ففي هذه الحالات جميعها، يكون مجموع الروابط القطبية كلها صفراً بسبب تماثل الجزيئات، كما في الشكل 18-3.

<sup>23</sup>Spartan is obtainable from Wavefunction, Inc., 18401 Von Karman Ave, Suite 370, Irvine, CA 92612; see <http://www.wavefun.com>.



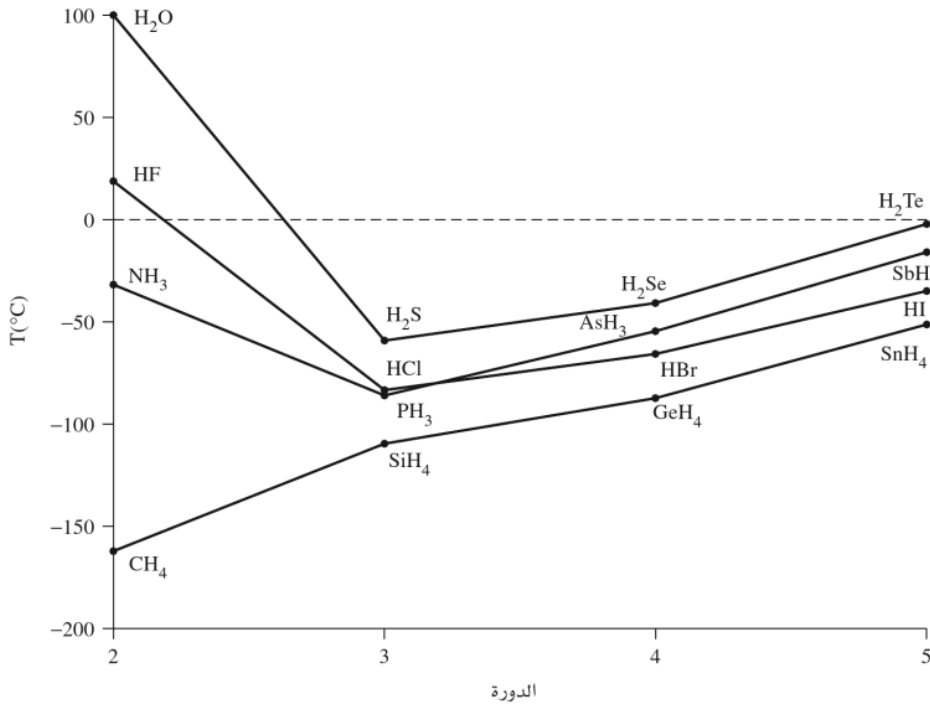
الشكل 18-3 إلغاء قطبية الروابط بسبب تماثل الجزيء.

ما يزال هناك بعض قوى الجذب بين الجزيئات غير القطبية ( سواء احتوت على روابط قطبية أم لا)؛ وذلك لأن التقلبات الصغيرة في الكثافة الإلكترونية في هذه الجزيئات تكون ثنائي قطب مؤقتاً بمرر قصير للغاية. ويجذب ثنائي القطب المتكون هذا بدوره إلكترونات في الجزيئات المجاورة، أو يتناثر معها، مكوناً ثنائي قطب بها أيضاً. وتكون النتيجة جذباً عاماً بين هذه الجزيئات. وتدعى قوى الجذب هذه بقوى لندن أو قوى التشتت. وهذه القوى تجعل من إسالة الغازات النبيلة، والجزيئات غير القطبية مثل الهيدروجين، والنيروجين، وثنائي أكسيد الكربون أمراً ممكناً. وكقاعدة عامة تكون قوى لندن مهمة بشكل أكبر كلما زادت الإلكترونات في الجزيء؛ وذلك بسبب حجب الإلكترونات الداخلية لقوة جذب النواة، مما يزيد من إمكانية استقطاب الغيمة الإلكترونية.

يبين شكل 19-3 أن درجات غليان الأمونيا، والماء، وفلوريد الهيدروجين أعلى بكثير من الجزيئات المشابهة. إن سبب درجات الغليان العالية للماء وفلوريد الهيدروجين هو الرابطة الهيدروجينية، بحيث تشكل ذرات الهيدروجين المرتبطة مع O، أو F روابط أضعف مع زوج حر من الإلكترونات على O، أو F أخرى. وتكون الروابط بين الهيدروجين وهذه الذرات ذات الكهروسالبية العالية قطبية بشكل كبير، وبشحنة جزئية موجبة على الهيدروجين. كما تجذب ذرة الهيدروجين هذه إلى ذرة O، أو F السالبة جزئياً في الجزيئات المجاورة. وقد اعتبرت قوى الجذب بين هذه الجزيئات سابقاً بأنها في الأساس كهروستاتيكية بشكل طبيعي. ولكن نهج المدارات الجزيئية يعطي تفسيراً بديلاً لقوى الجذب الكهروستاتيكية، وسيتم وصف هذا النهج بشكل مفصل في الفصلين الخامس والسادس. وبغض النظر عن التفسير المفصل للقوى المشتركة في الرابطة الهيدروجينية، فإن ذرة H الموجبة بشكل كبير، والزوج الحر السالب بشكل كبير، يميلان إلى الاصطفاف، مما يجعل الجزيئات متماسكة.

### 4-3

#### الرابطة الهيدروجينية



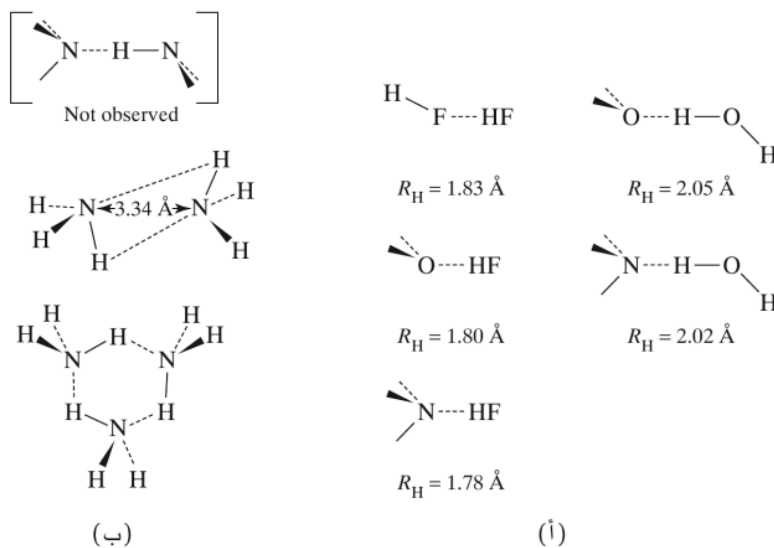
الشكل 19-3 درجات الغليان لمركبات الهيدروجين.

وكذلك فإن الذرات الأخرى ذات الكهروسالبية العالية مثل Cl قد تكون أيضاً روابط هيدروجينية في الجزيئات ذات القطبية العالية مثل الكلوروفورم  $\text{CHCl}_3$ .

وبشكل عام تزداد درجات الغليان بزيادة الوزن الجزيئي؛ وذلك لأن الكتلة الإضافية تتطلب درجات حرارة أعلى لحركة الجزيئات السريعة، وكذلك بسبب أن العدد الأكبر من الإلكترونات في الجزيئات الأثقل توفر قوى لندن أكبر. ويكون الفرق في درجة الحرارة بين درجة الغليان الفعلية للماء وامتداد الخط الذي يصل بين درجات غليان المركبات المماثلة الأثقل مساوياً لـ  $200^\circ\text{C}$  تقريباً. وبالنسبة للأمونيا وفلوريد الهيدروجين، فإن الفروقات من امتداد قيم عائلتهما تكون مماثلة، ولكن بصورة أقل. في حين يكون للماء تأثير أكبر؛ لأن كل جزيء قد يكون له ما يصل إلى أربعة روابط هيدروجينية (اثنان من خلال الزوج الرابط، واثنان من خلال ذرات الهيدروجين). (أما فلوريد الهيدروجين فلا يزيد بالمعدل عن ائتين؛ لأن HF له ذرة H واحدة متاحة.

إن الرابطة الهيدروجينية في الأمونيا هي أقل بصورة مؤكدة. فقد أظهرت العديد من الدراسات التجريبية<sup>24</sup> في الحالة الغازية نموذجاً لمركب ثنائي كبناء حلقي على الرغم من كونه غير متماثل كما يبين ذلك الشكل (ب) 20-3. وتعتمد الدراسات النظرية على طريقة الحساب، وحجم مجموعة القاعدة المستخدمة (أي عدد الدالات المستخدمة في المواءمة) والافتراضات المستخدمة من الباحثين. وتستنتج هذه الدراسات أن يكون البناء خطياً أو حلقياً، ولكنه في أي حال، بعيد كل البعد عن الصلابة<sup>25</sup>. ويظهر أن كلاً من نمط المظلة الاهتزازي (قلب منسوب  $\text{NH}_3$  الثلاثي كمظلة في رياح شديدة) ونمط التبادل (بحيث تتبادل الزوايا بين الجزيئات) له انتقالات تسمح بالتحويل السهل بين النقيضين للشثائي، بروابط هيدروجينية  $\text{N}-\text{H}-\text{N}$  قريبة من الخطية، والشثائي متماثل  $\text{C}_{2v}$  المركز.

تكوين روابط  $\text{N}-\text{H}-\text{N}$  الخطية أكثر احتمالاً في العناقيد الأكبر، كما تثبت ذلك كل من الحسابات والتجارب. ومما لا شك فيه أن جزيء الأمونيا يستطيع قبول ذرة هيدروجين، وتكوين رابطة هيدروجينية من خلال الزوج الحر على ذرة النيتروجين مع،  $\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{HF}$  ومركبات قطبية أخرى. ولكنه ليس من السهولة أن يمنح ذرة هيدروجين لجزيء آخر. ومن جهة أخرى فإن منح الهيدروجين من النيتروجين إلى الأكسجين في الكاربونيل شائع في البروتينات. كما يوجد ترابط هيدروجيني بكلا الاتجاهين للنيتروجين في لولب DNA الشثائي.



الشكل 20-3 البناءات الشثائية في الحالة الغازية.

(أ) بناءات معروفة ذات ترابط هيدروجيني حيث  $R_H$  = طول الرابطة الهيدروجينية.  
(ب) بناءات مقترحة لشثائي وثلاثي  $\text{NH}_3$ .

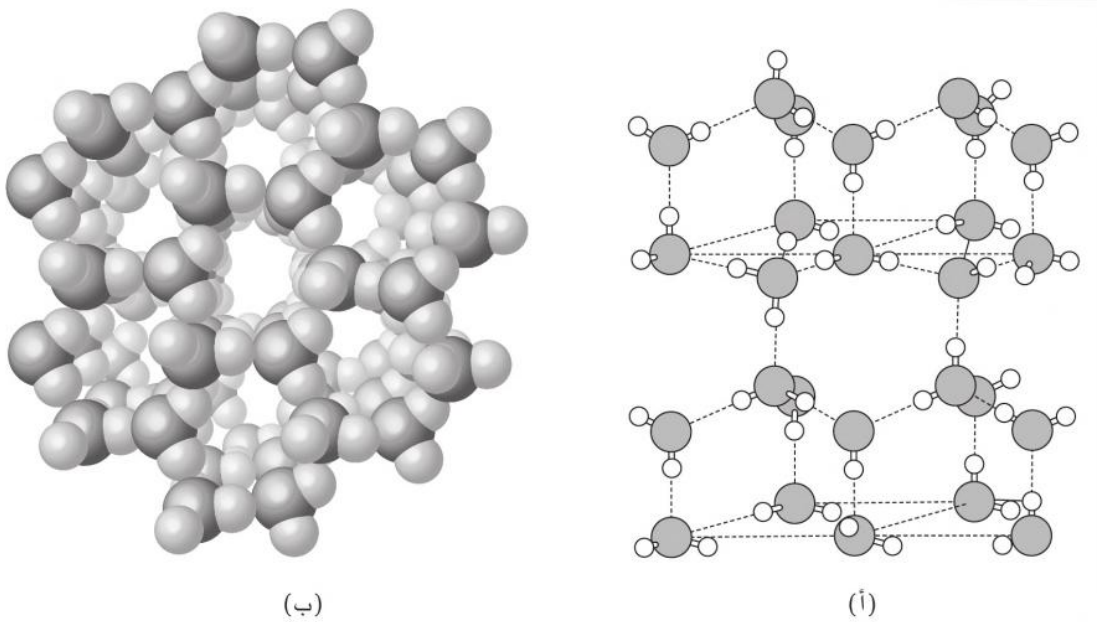
<sup>24</sup>D.D.Nelson, Jr., G.T. Fraser, and W. Klemperer, Science, 1987, 238, 1670, 1670; M. Behrens, U. Buck, R. Frochtenicht, and M. Hartmann, J. Chem. Phys., 1997, 107, 7179; F. Huisken and T. Pertsch, Chem. Phys., 1988, 126, 213,

<sup>25</sup>J.S. Lee and S.Y. Park, J. Chem. Phys., 2001, 112, 230; A. van der Avoird, E.H.T. Olthoff, and P.E.S. Wormer, Faraday Discuss., 1994, 97, 43, والمراجع المتضمنة لها.

للماء صفات غير اعتيادية أخرى نتيجة الرابطة الهيدروجينية. فعلى سبيل المثال، فإن درجة تجمد الماء أعلى بكثير من الجزيئات المشابهة. وكذلك الميزة اللافتة للنظر وهي نقصان الكثافة عند تجمد الماء. ويتطلب البناء الرباعي الأوجه حول ذرة الأكسجين، برابطين اعتياديتين مع الهيدروجين، ورابطتين هيدروجينيتين مع جزيئات أخرى، بناءً واسعاً للغاية بفراغات كبيرة بين جزيئات الجليد (الشكل 3-21). وهذا ما يجعل الماء الصلب أقل كثافة من الماء السائل الأكثر عشوائياً والمحيط به؛ ولهذا يطفو الجليد. الحياة على الأرض ستكون صعبة جداً إذا لم يكن هذا هو الحال. وسيكون صيد الأسماك في الجليد مستحيلاً. ومن الصعب تخيل النتائج، ولكنها حتماً ستطلب علم حياة، وعلم طبقات أرض مختلفين. وتسبب القوى نفسها لف جزيئات البروتين والحمض النووي؛ إن مزيجاً من الرابطة الهيدروجينية وقوى قطبية أخرى تفرض بناءً ثانوياً جديراً بالاعتبار على هذه الجزيئات الكبيرة.

يبين الشكل 3-22 (أ) أن الروابط الهيدروجينية بين ذرات أكسجين الكربونيل وذرات الهيدروجين المرتبطة مع النيتروجين تثبت الجزيء في بناء حلزوني. ويبين الشكل 3-22 (ب) روابط هيدروجينية مماثلة تثبت سلاسل البيبتيد المتوازية معاً، وينتج المظهر المطوي للصفحة المكونة من البيبتيدات كنتيجة لزوايا الروابط في هذه السلاسل. وهذان اثنان من البناءات المختلفة العديدة التي يمكن أن تتكون من بيبتيدات اعتماداً على مجموعات السلسلة الجانبية R والبيئة المحيطة.

نظرية التخدير بالجزيئات التي لا تحتوي على ترابط هيدروجيني، مثل البروبان الحلقي والكلوروفورم، وأكسيد النيتروز، والتي اقترحها باولنج<sup>26</sup> مثال آخر. إن حجم هذه الجزيئات وشكلها يسمح بمواءمتها في بناء الماء المرتبط هيدروجينياً، بمساحات مفتوحة أكثر حتى من الجليد العادي. وتدعى مثل هذه البناءات الكلاثرينات Clathrates، بحيث تكون الجزيئات محصورة في تجاويف بناء صلب. واقترح باولنج أن بلورات دقيقة مشابهة مرتبطة هيدروجينياً تتكون بدرجة أكثر سهولة في النسيج العصبي، بسبب وجود مواد مذابة أخرى في النسيج.



الشكل 3-21 رسمان للجليد.

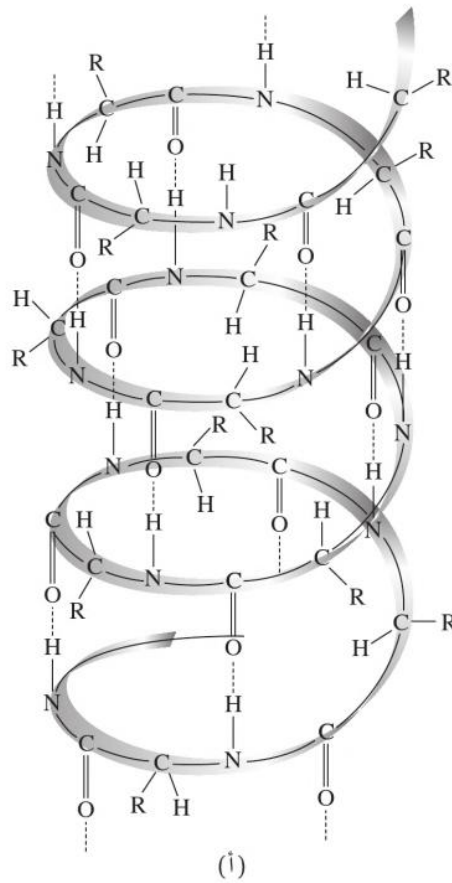
(أ) المرجع: T.L.Brown and H.E.LeMay, Jr., Chemistry, The Central Science, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1988, P. 628

وضعت الخطوط المستطيلة للمساعدة على تصور الشكل؛ في حين تكون الروابط جميعها بين ذرات الهيدروجين والأكسجين.

(ب) جميع الحقوق محفوظة لـ: W.G.Davies. and J.W. Moore, 1976

المرجع: J.W.Moore, W.G. Davies, and R.W.Collins, McGraw-Hill, New York, 1978.

<sup>26</sup>L.Pauling, Science, 1961, 134,15.



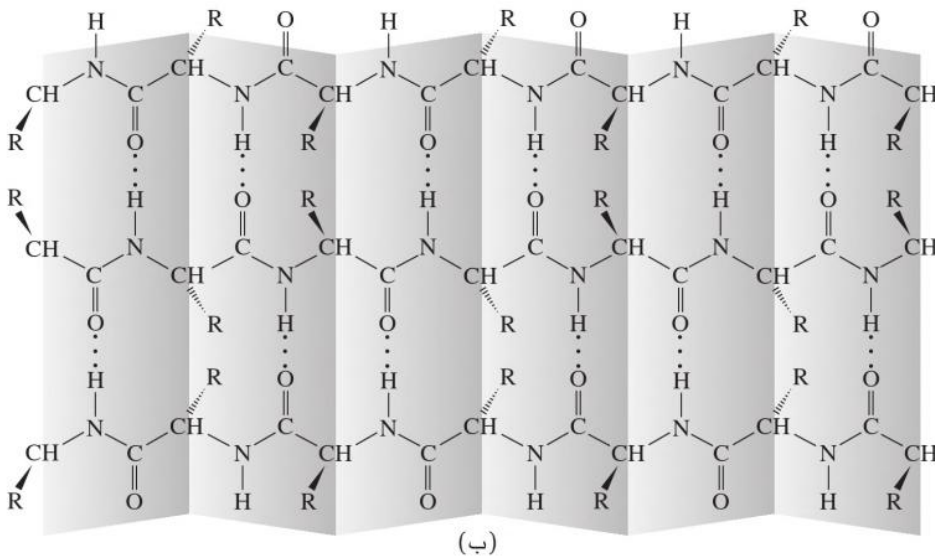
الشكل 3-22 بناء البروتين ذي الروابط الهيدروجينية.

(أ) بروتين  $\alpha$  حلزوني. ترتبط كربونيلات البيبتيد، وذرات الهيدروجين في  $N-H$  على الدورات المجاورة للولب بروابط هيدروجينية.

المرجع: T.L.Brown and H.E. LeMay, Jr., Chemistry, The Central Science, prentice Hall, Englewood, Cliffs, NJ, 1988, P. 946

(ب) ترتيب الصفحة المطوية. يرتبط كل كربونيل بيبتيد برابطة هيدروجينية مع ذرة الهيدروجين في  $N-H$  على سلسلة بيبتيد مجاورة.

المرجع: L.G.Wade, Jr., Organic Chemistry, chemistry Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1988, pp. 1255-1256.



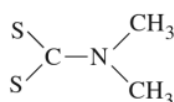
وقد تتدخل البلورات الدقيقة بنقل الحواجز العصبية. ويعتقد أن بناءات مشابهة للماء والميثان تحمل كميات كبيرة من الميثان في القمم الجليدية القطبية. وقد تكون كمية الميثان في هذه البلورات كبيرة للغاية لدرجة أنها تحترق إذا اشعلت<sup>27</sup>.

سيناقش المزيد من التأثيرات الأكثر تحديداً والتي تنطوي على مشاركة أزواج الإلكترونات بين الجزئيات في الفصل السادس كجزء من نظريات الأحماض والقواعد.

<sup>27</sup>L.A Stern, S. H. Kirby, W. B. Durham, Science, 1996, 273, 1765 (cover Picture). 1843.

- مراجع مفيدة لأطوال الروابط والزوايا:  
Wells, Greenwood and Earnshaw, and Cotton and Wilkinson  
المذكورة في الفصل الأول.  
- يوفر الملحق D مراجعة للمخططات الإلكترونية النقطية، والشحنات المتعارفة بمستوى معظم كتب الكيمياء العامة. وتتوافر طرق بديلة لهذه المواضيع في معظم كتب الكيمياء العامة، وكذلك وصف لنظرية VSEPR. ويشكل المرجع التالي واحداً من أفضل مراجع VSEPR:  
R.J.Gillespie and R.S. Nyholm, Q.Rev. Chem. Soc., 1957, XI, 339-380.  
ومن المراجع الأحدث لهذه النظرية:  
- R.J.Gillespie and I.Hargittai, The VSEPR Model of Molecular Geometry, Allyn & Bacon, Boston, 1991.  
- R.J.Gillespie and P.L.A. Popelier, Chemical Bonding and Molecular Geometry; From Lewis to Electron Densities, Oxford University Press, New York, 2001.  
توفر المراجع التالية نقاشات المدارات الجزيئية لأشكال العديد من المركبات:  
- B.M.Gimarc, Molecular Structure and Bonding, Academic Press, New York, 1979.  
- J.K.Burdett, Molecular Shapes, John Wiley & Sons New York, 1980.

1-3 لأيون ثنائي ميثيل ثنائي ثيوكاربامات  $[S_2CN(CH_3)_2]^-$  البناء الهيكلية التالي:



- (أ) اكتب بناءات الطنين المهمة لهذا الأيون، بما فيها أي شحنات متعارفة إذا دعت الحاجة. اختر بناء الطنين الذي يوفر أفضل وصف على الأرجح لهذا الأيون.  
(ب) أعد حل السؤال لأيون ثنائي ميثيل ثيوكاربامات  $[OSCN(CH_3)_2]^-$ .  
2-3 هناك العديد من بناءات الطنين الممكنة لكل من الأيونات التالية. ارسم هذه البناءات لكل أيون، وحدد الشحنات المتعارفة، ثم اختر بناء الطنين الأكثر احتمالاً لوصف الأيون بشكل أفضل.  
(أ) أيون السيلينوسيانات  $SeCN^-$ .



- (ج) أيون ثنائي ثيوكاربونات  $[S_2CO]^{2-}$  (الذرة المركزية = C)  
3-3 ارسم بناءات الطنين للأيونات المتساوية إلكترونياً  $NSO^-$  و  $SNO^-$  وحدد الشحنات المتعارفة، أي منها يكون أكثر استقراراً على الأرجح؟  
4-3 تُعرف ثلاثة متشكلات ذات الصيغة  $N_2CO$  وهي  $ONCN$  (سيانيد النيتروسيل) و  $ONNC$  (ايزوسيانيد النيتروسيل)، و  $NOCN$  (سيانيد الايزونيتروسيل). ارسم بناءات الطنين الأكثر أهمية لهذه المتشكلات، وحدد الشحنات المتعارفة. أي من هذه المتشكلات تتوقع أن يكون الشكل الأكثر استقراراً (الأقل طاقة)؟  
المرجع: G.Maier, H.P. Reinsenauer, J.Eckwert, M.Naumann, and M. De Marco, Angew. Chem, Int. Ed., 1997,36,1707.

- 3-5 تبنياً وارسم مخططاً لبناء الأيون الافتراضي (حتى الآن):  $IF_3^{2-}$ .  
3-6 اختر الجزيء أو الأيون من كل مجموعة الذي له أقل زاوية. وعلل اختيارك باختصار.

- (أ)  $NH_3$ ,  $PH_3$ , أو  $AsH_3$   
(ب)  $O_3^+$ ,  $O_3$ , أو  $O_3^-$   
(ج) (زاوية الهالوجين — S — الهالوجين)  
(د)  $NO_2^-$  أو  $O_3$   
(هـ)  $ClO_3^-$  أو  $BrO_3^-$



- 7-3 ارسم مخططاً للبناء الأكثر احتمالاً لـ  $\text{PCl}_3\text{Br}_2$  وفسر استنتاجك.
- 8-3 اكتب بناء لويس النقطي، وارسم مخططاً لشكل كل من الجزيئات والأيونات التالية:
- |                                   |                                     |
|-----------------------------------|-------------------------------------|
| أ. $\text{SeCl}_4$                | ب. $\text{I}_3^-$                   |
| ج. $\text{PSCl}_3$ (حيث P مركزية) | د. $\text{IF}_4^-$                  |
| هـ. $\text{PH}_2^-$               | و. $\text{TeF}_4^{2-}$              |
| ز. $\text{N}_3^-$                 | ح. $\text{SeOCl}_4$ (حيث Se مركزية) |
| ط. $\text{PH}_4^+$                | ي. $\text{NO}^-$                    |

- 9-3 اكتب بناء لويس النقطي، وارسم مخططاً لشكل كل من الجزيئات والأيونات التالية:
- |                             |   |
|-----------------------------|---|
| أ. $\text{ICl}_2^-$         | ب. $\text{H}_3\text{PO}_3$ (حيث ترتبط ذرة H واحدة مع P) |
| ج. $\text{BH}_4^-$          | د. $\text{POCl}_3$                                      |
| هـ. $\text{IO}_4^-$         | و. $\text{IO}(\text{OH})_5$                             |
| ز. $\text{SOCl}_2$          | ح. $\text{ClO}_4^-$                                     |
| ط. $\text{XeO}_2\text{F}_2$ | ي. $\text{ClO}_2^+$                                     |

- 10-3 اكتب بناء لويس النقطي، وارسم مخططاً لشكل كل من الجزيئات والأيونات التالية:
- |   |   |
|---|---|
| أ. $\text{SOF}_6$ (حيث ترتبط ذرة واحدة من F مع O)             | ب. $\text{POF}_3$                                       |
| ج. $\text{ClO}_2$   | د. $\text{NO}_2$  |
| هـ. $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ (متماثلة بالنسبة للرابطة S—S) | و. $\text{N}_2\text{H}_4$ (متماثلة بالنسبة للرابطة N—N) |

11-3 أ) قارن بناءات كل من أيون الأزيد  $\text{N}_3^-$  وجزيء الأوزون  $\text{O}_3$ .

ب) كيف تتوقع أن يكون بناء أيون الأوزونيد  $\text{O}_3^-$  مختلفاً عن بناء الأوزون؟

- 12-3 اكتب بناء لويس النقطي، وارسم مخططاً لشكل كل من الجزيئات والأيونات التالية:

- |                     |                      |                           |
|---------------------|----------------------|---------------------------|
| أ. $\text{VOCl}_3$  | ب. $\text{PCl}_3$    | ج. $\text{SOF}_4$         |
| د. $\text{ClO}_2^-$ | هـ. $\text{ClO}_3^-$ | و. $\text{P}_4\text{O}_6$ |

بناء  $\text{P}_4\text{O}_6$  مغلق بترتيب كلي رباعي الأوجه حول ذرات الفسفور. وترتبط ذرة أكسجين بين كل زوج من ذرات الفسفور.

13-3 تكون الزوايا في السلسلة التالية  $\text{NH}_3$ ، و  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ، و  $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ ، و  $\text{N}(\text{GeH}_3)_3$  مساوية لـ  $106.6^\circ$ ، و  $110.9^\circ$ ، و  $120^\circ$ ، و  $120^\circ$ ، على التوالي. فسر هذا التوجه.

14-3 فسر التوجهات في الزوايا وأطوال الروابط للأيونات التالية:

	X—O (pm)	O—X—O الزاوية
$\text{ClO}_3^-$	149	$107^\circ$
$\text{BrO}_3^-$	165	$104^\circ$
$\text{IO}_3^-$	181	$100^\circ$

15-3 قارن بين رتب الروابط المتوقعة في أيونات  $\text{ClO}_4^-$  و  $\text{ClO}_3^-$

- 16-3 اكتب بناء لويس النقطي، وارسم مخططاً لشكل كل من الجزيئات والأيونات التالية:

- |                                |                           |                       |
|--------------------------------|---------------------------|-----------------------|
| أ. $\text{PH}_3$               | ب. $\text{H}_2\text{Se}$  | ج. $\text{SeF}_4$     |
| د. $\text{PF}_5$               | هـ. $\text{ICl}_4^-$      | و. $\text{XeO}_3$     |
| ز. $\text{NO}_3^-$             | ح. $\text{SnCl}_2$        | ط. $\text{PO}_4^{3-}$ |
| ي. $\text{SF}_6$               | ك. $\text{IF}_5$          | ل. $\text{ICl}_3$     |
| م. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | ن. $\text{BF}_2\text{Cl}$ |                       |

17-3 أي من الجزيئات أو الأيونات المذكورة في سؤال 16-3 قطبي؟

18-3 تكون طاقة تفكك الرابطة لثاني أكسيد الكربون ( $1072 \text{ kJ/mol}$ ) أكبر من النيتروجين الجزيئي ( $945 \text{ kJ/mol}$ ). اقترح تفسيراً.

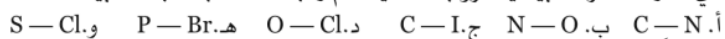
19-3 أ) أي من المركبات التالية له مسافة P—F محورية أكبر؟

$\text{PF}_2(\text{CF}_3)_3$  أو  $\text{PF}_2(\text{CH}_3)_3$  فسر باختصار.

ب) توجد ذرة الأكسجين في المركز في مركب  $\text{Al}_2\text{O}$ . تتنبأ بقيمة الزاوية التقريبية في هذا المركب، وفسر جوابك.

ج) تتنبأ ببناء  $\text{Al}_4$ . (المرجع: X.Li, L-S.Wong, Al. Boldyrev, and J.Simons, J.Am. Chem. Soc., 1999, 121, 6033)

20-3 أي الذرات أكثر سالبية في الروابط التالية؟ ثم رتب السلسلة بحسب القطبية.



21-3 علل كلاً مما يلي:

(أ)  $PCl_5$  جزيء مستقر، أما  $NCl_5$  فليس كذلك.

(ب) مركبات  $SF_4$ ، و  $SF_6$  معروفة، أما  $OF_4$ ، و  $OF_6$  فغير معروفة.

22-3 أعط تفسيراً لكل مما يلي:

(أ) درجة غليان الميثانول  $CH_3OH$  أعلى بكثير من درجة غليان ميثيل مركبتان  $CH_3SH$ .

(ب) درجات انصهار ثاني أكسيد الكربون وغليانه أعلى بقليل من  $N_2$ .

(ج) درجة انصهار متشكل حمض هيدروكسي بنزويك  $[C_6H_4(OH)(CO_2H)]$  (ortho) أقل بكثير من المتشكلات (meta) و (para).

(د) تزداد درجات غليان الغازات النبيلة بزيادة الرقم الذري.

(هـ) ضغط بخار حمض الخل في الحالة الغازية أقل ( يصل إلى نصف القيمة تقريباً ) من المتوقع بحسب قانون الغاز المثالي.

(و) يظهر خليط من الأستون والكلوروفورم انحرافات سالبة كبيرة عن قانون راؤول (ضغط البخار لسائل متطاير يتناسب مع الكسر المولي). فمثلاً يكون ضغط البخار لمزيج ذي كميات متساوية من الأستون والكلوروفورم أقل من أي منها بشكل السائل النقي.

23-3 اقترح ل. س. ألن طريقة حساب للشحنة المتعارفة ذات معنى أكبر. وذلك من خلال كهروسالبيات الذرات ذات الصلة. وتعطى صيغة ألن، والتي تدعى شحنة لويس - لانجمور (L-L)، لذرة ما (A) مرتبطة بذرة

أخرى (B) كما يلي:

$$\left( \begin{array}{c} \text{عدد الروابط} \\ \text{بين A و B} \end{array} \right) - 2 \sum \frac{X_A}{X_A + X_B} - \text{عدد الإلكترونات غير المشاركة على الذرة A} - \text{رقم المجموعة A وفق النظام الأمريكي} = \text{شحنة L-L}$$

حيث ترمز  $X_A$  و  $X_B$  للكهروسالبيات. احسب شحنة L-L باستخدام هذه المعادلة لكل من  $CO^-$  و  $NO^-$  و

HF، وقارن النتائج مع الشحنات المتعارفة المقابلة. هل تعتقد أن شحنات L-L تعدّ تمثيلاً أفضل للتوزيع

الإلكتروني؟ (المرجع: L.C.Allen, J.Am.Chem. Soc., 1989, 111, 9115.)

24-3 تنبأ ببناء  $I(CF_3)Cl_2$ . هل تتوقع أن تكون مجموعة  $CF_3$  في الموقع المحوري أم في الموقع الاستوائي؟ لماذا؟

(المرجع: R.Minkwitz and M.Merkei, Inorg. Chem., 1999, 38, 5041)

25-3 إن الأيونات (معادلة) و  $OCNCO^+$  متساوية إلكترونياً مع تحت أكسيد الكربون  $C_3O_2$ . وبينما يكون  $C_3O_2$  خطياً، فإن كلاً من  $NO_5^+$  و  $OCNCO^+$  يكون منحنياً عند ذرة النيتروجين المركزية. اقترح تفسيراً. تنبأ

أيضاً أي منهما له أصغر زاوية ذرة خارجية —N— ذرة خارجية؟ فسّر استنتاجك.

(المرجع: I.Bernhardi, T.Drews, and K.Seppelt, Angew.Chem., Int.Ed., 1999, 38, 2232;

K.O. Christie, W.W.Wilson, J.A. Sheehy, and J.A.Boatz, Angew. Chem., Int.Ed.,

1999, 38, 2004)

26-3 تم الإعلان حديثاً عن أيون ثنائي كلوريد الثيازيل  $NSCl_2^-$ ، وهو متكافئ إلكترونياً مع أيون ثنائي الكلوروثيونيل

$OSCl_2$ .

(أ) أي من هذين الأيونين له زاوية Cl—S—Cl أصغر؟ فسّر باختصار.

(ب) أيهما تتوقع أن يحتوي على رابطة S—Cl أطول؟ لماذا؟

(المرجع: E.Kessenich, F.Kopp, P.Mayer and A.Schut2, Angew. Chem., Int. Ed., 2001, 40, 1904).

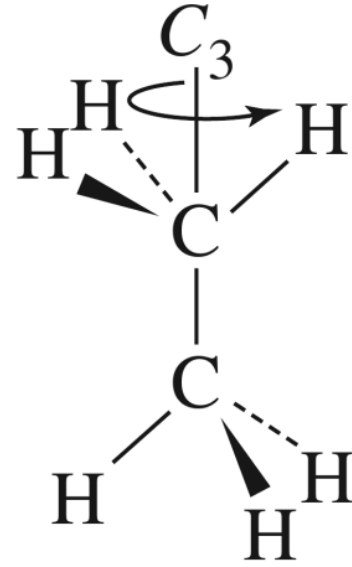
27-3 على الرغم من اختلاف أطوال C—F، وزوايا F—C—F بشكل كبير في  $F_2C=CF_2$ ،  $F_3CO^-$ ،  $CF_4$ ، و  $F_2CO$ ، حيث إن أطوال (C—F) تتراوح بين 139.2 - 131.9 pm، وزوايا F—C—F تتراوح بين 101.3° إلى 109.5°، إلا أن المسافة F...F في البنائات جميعها متساوية تقريباً (218 - 215 pm). فسّر باستخدام نموذج LCP لجيلسبي.

(المرجع: R. J.Gillespie, Coord. Chem. Rev., 2000, 197, 51)

## الفصل

# 4

## التمائل ونظرية الزمر



يعدّ التماثل ظاهرة طبيعية في العالم كعالم اختراعات الإنسان (شكل 1-4). حيث يوجد في الطبيعة العديد من الزهور والنباتات، رفاقات الثلج، الحشرات، الفواكه والخضراوات، وزمرة متنوعة من النباتات والكائنات الحية الدقيقة- تُظهر خواص التماثل. هناك أيضاً العديد من الإنجازات الهندسية لها درجة من التماثل الذي يساهم في الإبداع الجمالي. من الأمثلة على ذلك: التقاطعات في ورقة البرسيم، الأهرامات المصرية الأثرية، وبرج إيفل (Eiffel Tower).

التعرف إلى مبادئ التماثل يمكن أن يكون ذا فائدة كبيرة في الكيمياء. مثلاً: عند تحليل تماثل الجزيئات، يمكننا أن نتوقع طيف الأشعة تحت الحمراء، وكذلك يمكن وصف أنواع المدارات المستخدمة في الرابطة الكيميائية، واستنتاج النشاط الضوئي (optical activity)، وتفسير الأطياف الإلكترونية (interpret electronic spectra)، بالإضافة إلى عدد من الخواص الجزيئية. سنستعرض هنا التماثل بشكل خاص في بداية هذا الفصل من خلال خمس عمليات تماثلية أساسية بعد ذلك، سوف نوضح كيف نصنف الجزيئات بناءً على أساس نوع تماثلها. كما سنستنتج من خلال بعض الأمثلة كيف يمكن أن نستخدم التماثل لاستنباط النشاط الضوئي للجزيئات، وتحديد عدد الاهتزازات النشطة ونوعها في طيف الأشعة تحت الحمراء (infrared-active stretching vibrations).

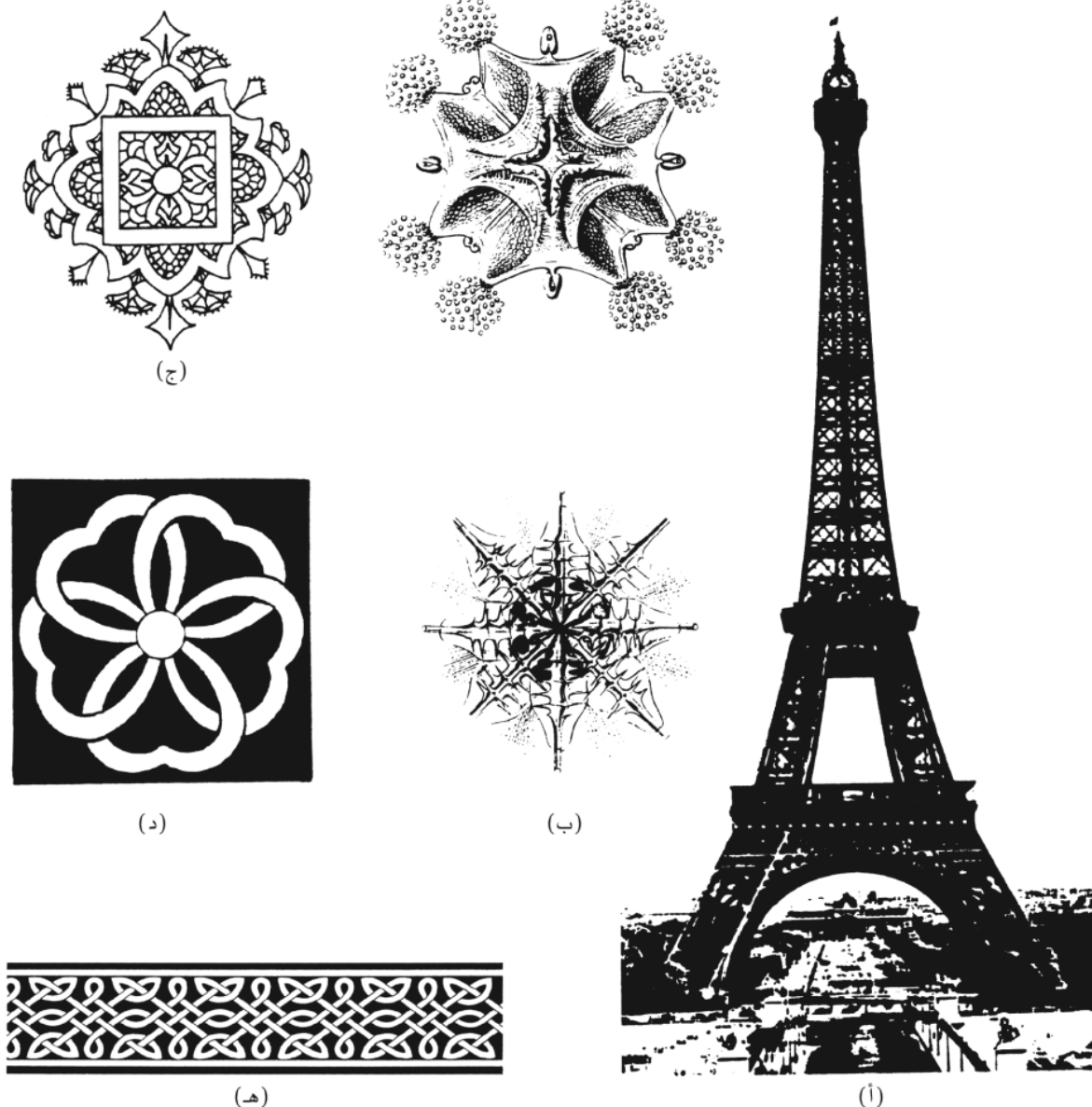
في الفصول اللاحقة، سنستخدم التماثل كأداة قيمة في بناء المدارات الجزيئية (فصل 5 و 10)، وعند تفسير الأطياف الإلكترونية للمركبات التناسقية (فصل 11) وأطياف الاهتزاز للمركبات العضو معدنية (فصل 13). تجدر الإشارة هنا إلى أن استخدام نماذج من المجسمات الجزيئية يساهم في دراسة هذا الفصل، حتى للذين يمكنهم التخيل في الأبعاد الثلاثية بسهولة. بناءً عليه نشجعك بقوة على استخدام هذه النماذج كأداة مكملة لهذا الفصل.

يمكن وصف الجزيئات جميعها من خلال تماثلها، حتى الجزيئات التي نعتقد أنها لا تحوي أي تماثل، يمكن أن تحتوي الجزيئات وغيرها من الأجسام على عناصر تماثل (Symmetry elements) مثل سطح انعكاس (mirror plane) ومحور دوران (axis of rotation) و مركز انقلاب (inversion center). يطلق على الانعكاس الفعلي، والدوران، والانقلاب، عمليات تماثل (Symmetry operations). كي نقول: إن الجزيء يحوي عنصر تماثل، لا بد أن يكون له المظهر نفسه قبل القيام بالعملية وبعده. أي بعبارة أخرى، يجب ألا نستطيع التمييز بين صورة الجزيء (إذا أمكننا أن نصوره) المأخوذة من زاوية الجزيء نفسها قبل إجراء عملية التماثل وبعدها.

بمعنى آخر، إذا أنتجت عملية التماثل جزيئاً يمكن تمييزه عن الجزيء الأصلي (أي قبل إجراء العملية) بأي

### 1-4

### عناصر التماثل وعملياتها



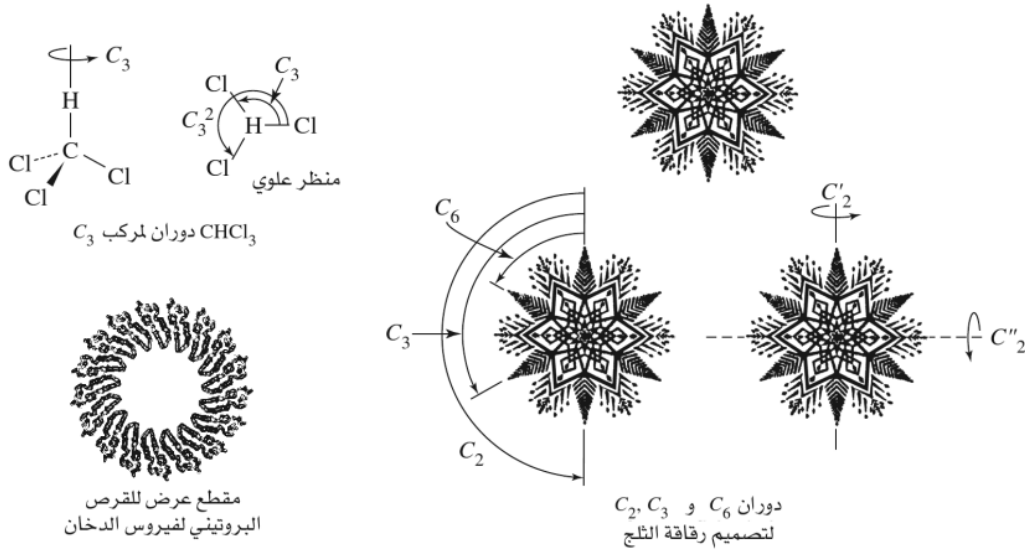
الشكل 1-4 التماثل في الطبيعة، الفن، والعمارة

طريقة ما، فإن هذه العملية ليست عملية تماثل للجزيء. الأمثلة المذكورة في الأشكال من 2-4 إلى 4-6، توضح الأنواع المحتملة لعمليات التماثل الجزيئية وعناصرها.

عملية الذاتية: (**Identity operation, E**)، لا تؤدي إلى تغير في الجزيء، بل توضع هنا لأسباب رياضية. هذه العملية خاصة بكل جزيء، حتى ولو لم يكن هناك تماثل غيرها.

عملية الدوران: (**Rotational operation, C<sub>n</sub>**)، يطلق عليها أيضاً دوران مكتمل (**proper rotation**)، حيث تكون بالدوران حول محور بزواوية  $360^\circ/n$ . سنصطلح هنا على استخدام الدوران بعكس اتجاه عقارب الساعة على أنه دوران موجب. نذكر هنا مثلاً على هذه العملية من خلال جزيء  $\text{CHCl}_3$  الذي يحتوي على محور ثلاثي ( $C_3$ ) يكون متقاطعاً مع المحاور التي عليها روابط  $\text{C}-\text{H}$ ، وتكون زاوية الدوران  $360^\circ/3 = 120^\circ$ . يمكن إجراء عمليتين متتاليتين لإعطاء زاوية دوران مقدارها  $240^\circ$ .

والعملية الأخيرة يمكن التعبير عنها بالرمز  $C_3^2$ ، وتعد أيضاً عملية تماثلية للجزيء. إذا تابعنا وأجرينا ثلاث



الشكل 2-4 الدوران. الرسمة الموجودة على غلاف مجلة Nature 1979, 259 لمقطع عرضي لفيروس الدخان. حقوق الطبع © 1976, Macmillan Journals Ltd.

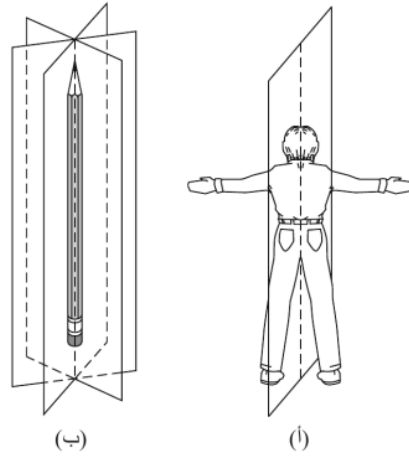
.Ltd. أعيدت الطباعة بموافقة Aaron Klug.

عمليات متتالية على المحور  $C_3$  نفسه، سوف تنتهي إلى عملية مكافئة لعملية الذاتية ( $C_3^3 \equiv E$ ) إن عملية الذاتية موجودة في الجزيئات جميعها. وهناك العديد من الجزيئات والأجسام لها محاور دوران متعددة. لنأخذ هنا الرقاقت الثلجية كحالة للدراسة، حيث يكون شكلها معقدًا، ويمكن أن نصفه بالشكل السداسي المستوي تقريبًا. يحتوي الخط النافذ في منتصف الرقاقة والعمودي على سطح الرقاقة على محور ثنائي ( $C_2$ )، ومحور ثلاثي ( $C_3$ ) ومحور سداسي ( $C_6$ ). يعد الدوران بزوايا  $240^\circ$  ( $C_3^2$ ) و  $300^\circ$  ( $C_6^5$ ) عمليات تماثل لرقاقة الثلج.

عملية التماثل	زاوية الدوران
$C_6$	$60^\circ$
$C_3$ ( $\equiv C_6^2$ )	$120^\circ$
$C_2$ ( $\equiv C_6^3$ )	$180^\circ$
$C_3^2$ ( $\equiv C_6^4$ )	$240^\circ$
$C_6^5$	$300^\circ$
$E$ ( $\equiv C_6^6$ )	$360^\circ$

أضف للسابق زميرتين من ثلاثة محاور  $C_2$  في سطح رقاقة الثلج: الأولى: خلال النقاط المقابلة، والأخرى خلال مناطق قطع النقاط. أحد هذه المحاور موضح في الشكل 2-4. في الجزيئات التي لها أكثر من محور دوران، يطلق على المحور  $C_n$  الذي له أعلى قيمة لـ  $n$  بالمحور الدوراني الأعلى مرتبة أو المحور الرئيس (**Highest order rotation axis or principal axis**). ويكون المحور  $C_6$  في رقاقة الثلج هو محور الدوران الأعلى مرتبة. عند تعيين الأبعاد الثلاثية عادة نعين المحور الأعلى مرتبة  $C_n$  بمحور إحداثيات  $z$ . توسم المحاور  $C_2$  العمودية على المحور الرئيس عند الضرورة بشرطة واحدة ( $C_2'$ ) لتدل على محور يمر خلال العديد من ذرات الجزيء، أو شرطتين ( $C_2''$ ) للدلالة على مرور المحور من بين الذرات الطرفية للجزيء. يكون العثور على محاور الدوران لبعض الأشكال الثلاثية الأبعاد أكثر صعوبة، ولكن القاعدة واحدة. تذكر أن الطبيعة ليست دائمًا بسيطة عندما تتوقف عند التماثل - لاحظ هنا أن قرص بروتين فيروس الدخان له محور دوران ذو السبعة عشر!

يحتوي الجزيء في عملية الانعكاس ( $\sigma$ ) (**reflection operation**) على سطح انعكاس. يمكن اعتبار أن جسم الإنسان



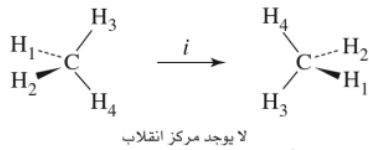
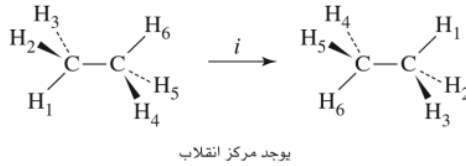
الشكل 3-4 الانعكاسات.

فيه سطح انعكاس يمين-يسار، ياهمال تفاصيل الجسم كتسريحة الشعر، وأعضاء الجسم الباطنية، كما يوضح الشكل 3-4. كثير من الجزيئات لها مستويات مرآة، ولكن ليس بالضرورة أن تكون واضحة مباشرة. تبدل عملية الانعكاس اليسار واليمين، وتبدو كما لو أن نقطة تحركت عمودياً خلال المستوى إلى مكان مقابل بالبعد نفسه تماماً عن المستوى في الطرف المقابل للطرف الذي بدأت منه. الأجسام الخطية مثل قلم الرصاص الخشبي الدائري، أو الجزيئات مثل الأستيلين، أو ثاني أكسيد الكربون لها عدد لانتهائي من مستويات المرآة تشترك في الخط المركزي المار خلال الجسم.

نطلق على المستوى بمستوى المرآة الأفقي  $\sigma_h$  إذا كان متعامداً على المحور الرئيس. وتصنف الأنواع الأخرى التي يكون محور الدوران فيها  $\sigma_v$ ، أو  $\sigma_d$ .

**يعدُّ الانقلاب (i) (Inversion) عملية أكثر تعقيداً.** تتحرك فيه كل نقطة خلال مركز الجزيء لموقع مقابل للموقع الأصلي وبالبعد نفسه تماماً عن النقطة المركزية<sup>1</sup>. يعدُّ الإيثان في الهيئة المتبادلة (Staggered) مثلاً على جزيء فيه مركز انقلاب. وصف هذه العملية موضح في الشكل 4-4.

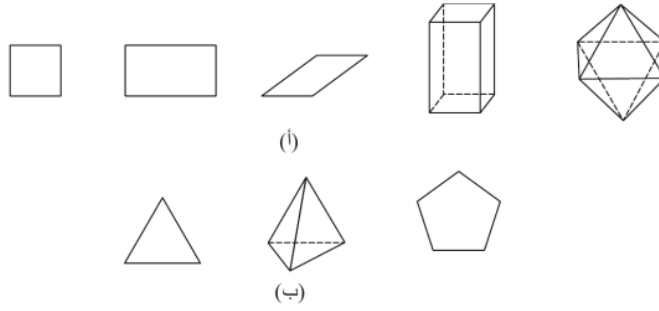
تبدو العديد من الجزيئات للوهلة الأولى أن لها مركز انقلاب، ولكن في الحقيقة هذا المركز غير موجود فيها. على سبيل المثال: الميثان وغيره من الجزيئات ذوات الهرم الرباعي الأوجه تفتقر إلى تماثل الانقلاب. لملاحظة هذا، امسك نموذج الميثان بذرتي هيدروجين في المستوى العمودي على اليمين، وذرتي هيدروجين الأخرين في المستوى الأفقي على اليسار كما في الشكل 4-4. يعطي الانقلاب ذرتي هيدروجين في المستوى الأفقي على اليمين، وذرتي هيدروجين في المستوى العمودي على اليسار. نتيجة لذلك لا يمكننا اعتبار الانقلاب عملية تماثل في جزيء الميثان؛ وهذا لأن توجيه الجزيء الناتج عن استخدام عملية  $i$  يختلف عن التوجيه الأصلي للجزيء.



الشكل 4-4 الانقلاب

للمربعات، والمستطيلات، ومتوازيات الأضلاع، ومتوازيات المستطيلات، والأشكال ذوات الهرم الثماني الأوجه، ورقاقات الثلج - مركز انقلاب. أما الأشكال ذوات الهرم رباعي الأوجه، والمثلثات، والخماسيات فلا يوجد فيها مركز انقلاب (الشكل 5-4).

<sup>1</sup> يجب أن تفرق بين هذه العملية وتفاعلات الانقلاب الثنائية للكربون ذي الهرم الرباعي، والذي عادة ما يوصف هناك بالمظلة عندما تهب عليها رياح قوية.



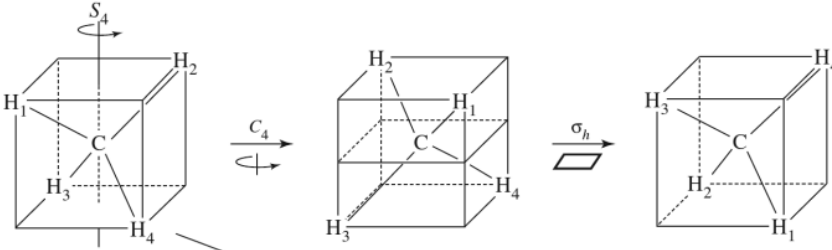
الشكل 5-4 الأشكال (أ) لها و (ب) دون مراكز الانقلاب.

إن عملية دوران-انعكاس ( $S_n$ , rotation-reflection operation) (أحياناً يطلق عليها دوران غير مكتمل **Improper rotation**) تتطلب الدوران بزواوية  $360^\circ/n$ ، ملحقة بانعكاس خلال سطح متعامد على محور الدوران. في الميثان مثلاً، يكون الخط الذي يمر من خلال الكربون، وينصف الزاوية بين ذرتي الهيدروجين على الجانبين مثلاً على محور  $S_4$ . يحتوي جزيء الميثان على ثلاثة من هذه المحاور. تتطلب هذه العملية الدوران بزواوية  $90^\circ$  للجزيء ملحقة بانعكاس خلال سطح متعامد على محور الدوران. لاحظ أن عمليتي  $S_n$  تنتجان عملية  $C_{n/2}$  واحدة. يمكن أن ترى عمليتين من  $S_4$  تولدان عملية  $C_2$  في الميثان. هذه العمليات موضحة في الشكل 6-4 بالإضافة للجدول الذي يبين حالات التكافؤ بين محوري  $C$  و  $S$  في جزيء الميثان.

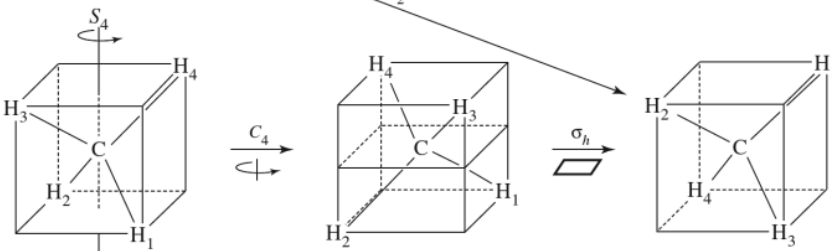
تحتوي الجزيئات أحياناً محور  $S_n$  متوافقاً مع محور  $C_n$ . خذ مثلاً رقاقة الثلج، إضافة لمحور الدوران الموصوف سابقاً في الرقاقة، يوجد أيضاً محاور  $S_6$ ،  $S_3$ ، و  $S_2$  مترادفة مع محور  $C_6$ . يمكن لبعض الجزيئات أن تشمل على محاور  $S_{2n}$  تتوافق مع  $C_n$  كما هو الحال في جزيء الميثان، حيث يكون محور  $S_4$  متوافق لمحاور  $C_2$ ، كما هو مبين في الشكل 6-4.

عملية التماثل	زاوية الدوران
$S_4$	$90^\circ$
$C_2$ ( $\equiv S_4^2$ )	$180^\circ$
$S_4^3$	$270^\circ$
$E$ ( $\equiv S_4^4$ )	$360^\circ$

$S_4$  الأولى:

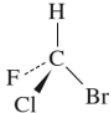
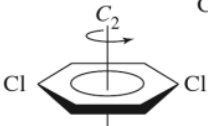
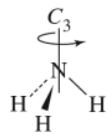
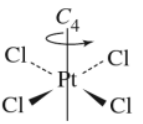
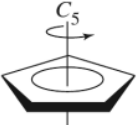
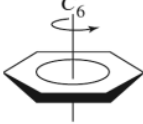
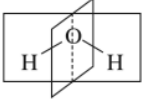
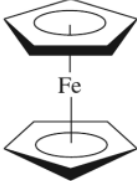
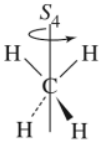
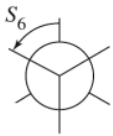
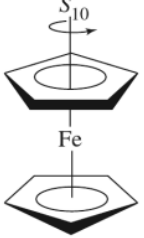


$S_4$  الثانية:



الشكل 6-4 الدوران غير الاعتيادي أو دوران-انعكاس.

لاحظ أن عملية  $S_2$  هي عملية الانقلاب نفسها؛ وأن عملية  $S_1$  هي سطح الانعكاس نفسه. في هاتين العمليتين يفضل الترميز بـ  $i$  و  $\sigma$ . يلخص الجدول 1-4 عناصر التماثل وعملياته.

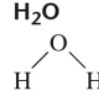
الجدول 1-4				
جدول التماثل لعناصر التماثل وعملياته				
عملية التماثل	عناصر التماثل	العملية	أمثلة	
التطابق، $E$	لا يوجد	الذرات جميعها تبقى دون تغيير	$\text{CHFClBr}$ 	
الدوران، $C_2$	محور دوران	دوران بزواوية $360^\circ/n$	$p$ -دايكلوروبنزين 	
$C_3$			$\text{NH}_3$ 	
$C_4$			$[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 	
$C_5$			زمرة سايكلوبنتادايينيل 	
$C_6$			البنزين 	
الانعكاس، $\sigma$	سطح انعكاس	انعكاس خلال سطح انعكاس	$\text{H}_2\text{O}$ 	
الانقلاب، $i$	مركز انقلاب (نقطة)	انقلاب خلال نقطة	فروسين (هيئة التبادل) 	
دوران-انعكاس، $S_4$	محور دوران-انعكاس (محور غير اعتيادي)	دوران بزواوية $360^\circ/n$ ملحق بانعكاس خلال سطح متعامد على محور الدوران	$\text{CH}_4$ 	
$S_6$			الإيثان (هيئة التبادل) 	
$S_{10}$			فروسين (هيئة التبادل) 	



أمثلة

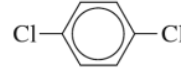
أوجد عناصر التماثل جميعها في الجزيئات التالية، اهتم فقط بالذرات عند تعيين التماثل. تؤثر الأزواج الحرة (lone pairs) في الأشكال، ولكن التماثل الجزيئي يعتمد على الشكل الهندسي للذرات في الجزيء.

$H_2O$  يحوي جزيء الماء مستوي تماثل؛ الأول: سطح الجزيء نفسه والثاني: متعامد على سطح الجزيء، كما هو موضح في الجدول 1-4. يحوي الجزيء أيضاً محور  $C_2$  متسامت (collinear) مع تقاطع مستويي المرآة. لا يوجد في جزيء الماء مركز انقلاب.



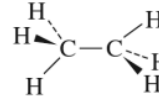
p-دايكلوروبينزين

هذا الجزيء له ثلاثة مستويات مرآة: أ- سطح الجزيء ب- سطح متعامد على سطح الجزيء (ويمر خلال ذرات الكلور)، ج- المستوى الأخير متعامد على المستويين السابقين وينصف الجزيء بين ذرات الكلور. للجزيء أيضاً ثلاثة محاور  $C_2$ : الأول: متعامد على سطح الجزيء (انظر الجدول 1-4). والآخران: يمران خلال سطح الجزيء؛ أحدهما يمر خلال ذرتي الكلور، والآخر متعامد على المحور المار خلال ذرتي الكلور. أخيراً يوجد في الجزيء مركز انقلاب.



الإيثان (هيئة التبادل)

للإيثان ثلاثة مستويات مرآة كل منها يحوي محور الرابطة C—C ويمر من خلال ذرتي الهيدروجين على نهاية الطرف المقابل من الجزيء. للجزيء محور  $C_3$  متسامت مع رابطة كربون-كربون، ثلاثة محاور  $C_2$  تنصف الزوايا بين مستويات المرآة. (استخدام النماذج سوف يساعدك كثيراً على رؤية محاور  $C_2$ ). للإيثان أيضاً مركز انقلاب إضافة لمحور  $S_6$  متسامت مع محور  $C_3$  (انظر الجدول 1-4).

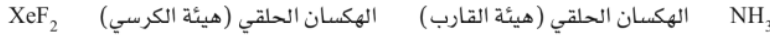


تمرين 1-4

استخدم المخططات كلما دعت الحاجة لإثبات أن  $S_1 \equiv \sigma$  و  $S_2 \equiv i$ .

تمرين 2-4

أوجد عناصر التماثل جميعها في الجزيئات التالية:

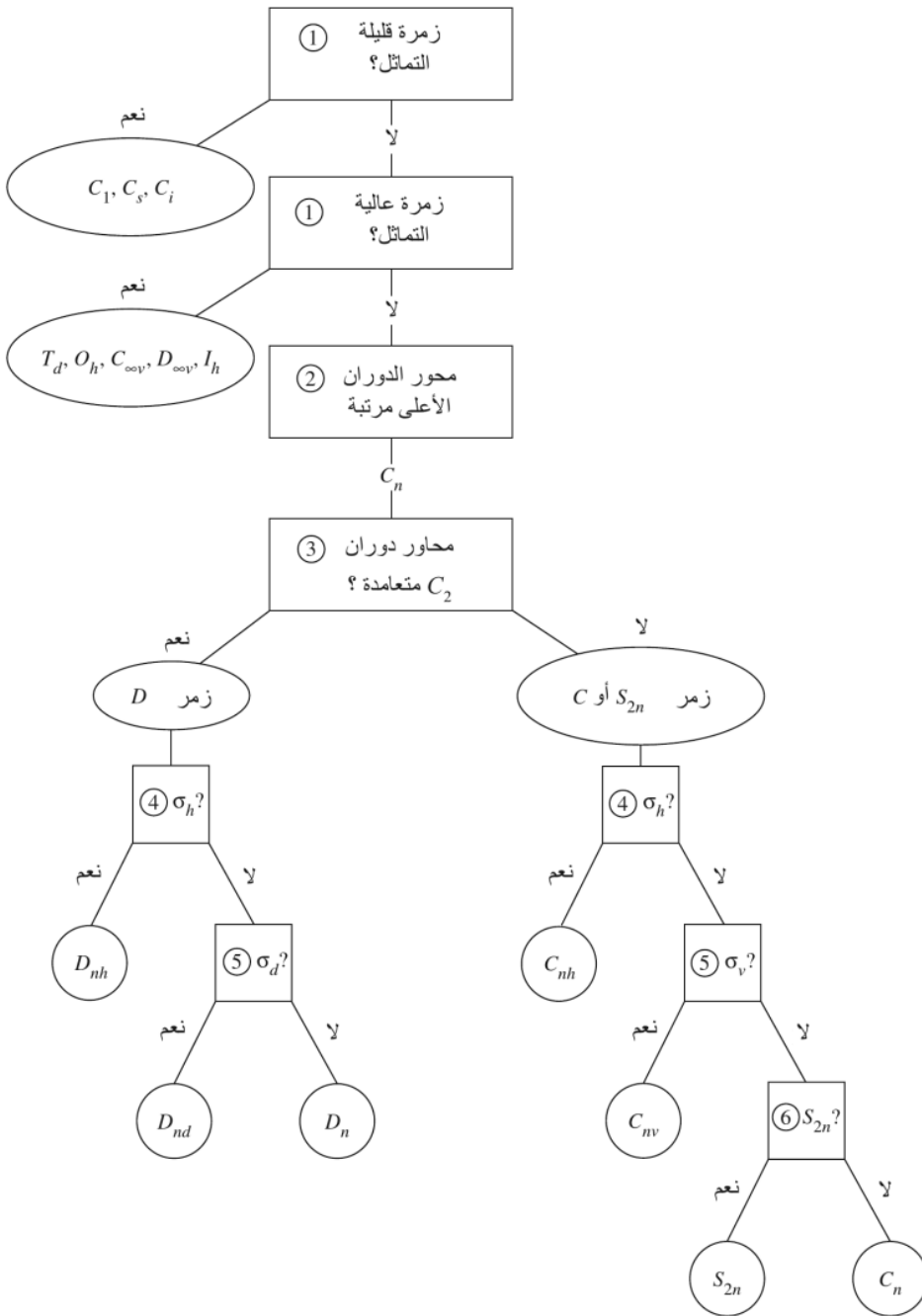


2-4

الزمر النقطية

كل جزيء له زمرة من عمليات التماثل التي تصف مجمل تماثل الجزيء. هذه الزمرة من عمليات التماثل يطلق عليها الزمرة النقطية (point group) للجزيء. نظرية الزمر (Group theory) هي المعالجة الرياضية لخصائص الزمر التي يمكن استخدامها لتحديد المدارات الجزيئية، والاهتزازات، وخصائص أخرى للجزيئات. إن قواعد تعيين الجزيء لأي زمرة نقطية بسيطة وسهلة، باستثناء القليل من الحالات الخاصة فقط. ونحتاج فقط إلى اتباع الخطوات التالية بالتتابع لحين الوصول إلى تصنيف نهائي للجزيء. مخطط لهذه الخطوات موضح في الشكل 4-7.

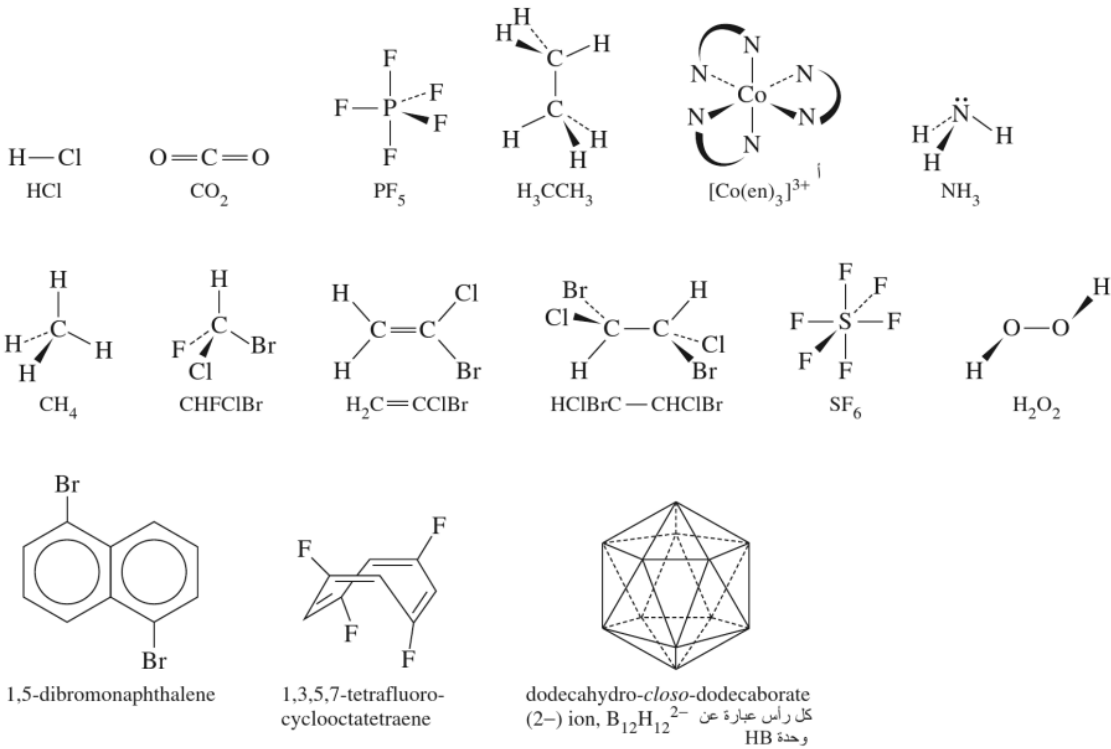
1. حدّد ما إذا كان الجزيء يتبع أي حالة من حالات التماثل المنخفض ( $C_1, C_s, C_i$ ) أو التماثل العالي ( $I_h, D_{\infty h}, C_{\infty v}, O_h, T_d$ ) والموضحة في الجدول 2-4 و3-4.
2. أوجد محور الدوران الذي له أعلى قيمة  $n$ ، والمحور الأعلى مرتبة للجزيء ( $C_n$ ) للجزيئات الأخرى جميعها.
3. هل يحوي الجزيء على محور  $C_2$  متعامد على محور  $C_n$ ؟ إذا كان الجواب نعم، فسوف يكون هناك  $n$  من محاور  $C_2$ ، وبالتالي يكون الجزيء تابعاً لزمرة  $D$ . أما إذا لم تكن هذه المحاور موجودة، فيكون الجزيء تابعاً لزمرة  $C$  أو  $S$ .
4. هل يحوي الجزيء على سطح انعكاس ( $\sigma_h$ ) متعامد على المحور الرئيس  $C_n$ ؟ إذا كان كذلك، فإن الجزيء يصنف على أنه من زمر  $C_{nh}$ ، أو  $D_{nh}$ . أما إذا لم يكن كذلك، فأكمل إلى الخطوة الخامسة.
5. هل يحوي الجزيء أي سطح انعكاس يشمل محور  $C_n$  الرئيس (يعني  $\sigma_v$  أو  $\sigma_d$ )؟ فإذا كان كذلك، فإن الجزيء يصنف ضمن زمر  $C_{nv}$ ، أو  $D_{nd}$ . أما إذا لم يكن كذلك، ولكنه ضمن زمر  $D$ ، فيصنف على أنه تابع لزمرة  $D_n$ ، أما إذا كان الجزيء في زمر  $C$ ، أو  $S$  فأكمل إلى الخطوة رقم 6.



الشكل 7-4 مخطط لطريقة تحديد الزمرة النقطية.

6. هل يوجد في الجزيء محور  $S_{2n}$  متسامت مع المحور الرئيس  $C_n$ ؟ إذا كان المحور موجوداً، فيصنف الجزيء على أنه  $S_{2n}$ ، ولكن إذا كان غير ذلك فيصنف الجزيء على أنه  $C_n$ .

ستوضح كل خطوة من الخطوات السابقة في التالي عند تعيين الزمرة النقطية للجزيئات في الشكل 8-4. سوف نُعالج حالات كل من التماثل المنخفض، والتماثل العالي بطريقة مختلفة؛ وذلك بسبب طبيعتها الخاصة. ويمكن تعيين الزمرة النقطية للجزيئات التي لا تتبع لأي من هذه الزمر (التماثل المنخفض والتماثل العالي) باتباع الخطوات من 2 إلى 6.



الشكل 8-4 الجزيئات التي سنحدد لها الزمر النقطية.  
 en = إيثيلين داياأمين = NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>، وتمثل بـ N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>.

### 1-2-4 الزمر المنخفضة التماثل والعالية التماثل.

1. حدّد ما إذا كان تماثل الجزيء منخفضاً أم عالياً.

أولاً: فحص الجزيء يمكن أن يحدد ما إذا كان الجزيء يناسب واحدة من الحالات قليلة التماثل. توجد في هذه الزمر عمليات تماثل قليلة أو لا توجد مثل هذه العمليات. وهي ملخصة في الجدول 2-4.

الجدول 2-4		زمر قليلة التماثل	
أمثلة	التماثل	الزمرة النقطية	
	CHFClBr	لا يوجد تماثل	C <sub>1</sub>
	H <sub>2</sub> C=CClBr	سطح انعكاس واحد فقط	C <sub>s</sub>
	HCIBrC — CHClBr (هيئة التبادل)	مركز انقلاب فقط. أمثلة جزيئية قليلة	C <sub>i</sub>

## قليلة التماثل

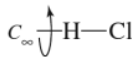
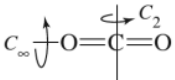
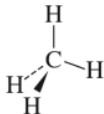

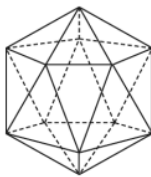
الجزئي  $\text{CHFCIBr}$  ليس له تماثل غير عملية الذاتية، وتماثله هو  $C_1$ . جزئي  $\text{H}_2\text{C} = \text{CCIBr}$  له سطح انعكاس واحد فقط، وتماثله هو  $C_s$ . أخيراً جزئي  $\text{HCIBrC} - \text{CHCIBr}$  في الهيئة الموضحة لها مركز انقلاب. وبالتالي فإن تماثله  $C_i$ .

## عالية التماثل

يمكن أن تناسب الجزيئات ذات عمليات التماثل المتعددة واحدة من حالات التماثل العالي وهي: خطية، رباعية الأوجه (tetrahedral)، ثمانية الأوجه (octahedral)، ذات عشرين وجهاً (icosahedral)، مع ملاحظة الخصائص الموصوفة في الجدول 3-4. تقسم الجزيئات ذات التماثل العالي جداً إلى نوعين: خطية، ومتعددة الأوجه (polyhedral). تماثل الجزيئات الخطية التي فيها مركز انقلاب هو  $D_{\infty h}$ . أما الجزيئات التي تفتقر لمركز الانقلاب فإن تماثلها هو  $C_{\infty v}$ . الزمر النقطية عالية التماثل  $O_h$ ،  $I_h$ ،  $T_d$  موصوفة في الجدول 3-4. من المفيد ملاحظة محور  $C_n$  الرئيس لهذه الجزيئات. إن الجزيئات التي لها تماثل  $T_d$  لها محورا  $C_3$ ، و  $C_2$  فقط. أما الجزيئات التي تماثلها  $O_h$  فلها محور  $C_4$  رئيس بالإضافة إلى محوري  $C_3$ ، و  $C_2$ ، وأخيراً فإن الجزيئات ذات التماثل  $I_h$  لها محور  $C_5$  رئيس، بالإضافة إلى محوري  $C_3$ ، و  $C_2$ .

## الجدول 3-4

## الزمر النقطية العالية التماثل

أمثلة	الوصف	الزمرة النقطية
	هذه الجزيئات خطية، ولها عدد لانهائي من الدوران، وعدد لانهائي من مستويات الانعكاس تحوي محور الدوران. وهذه الزمرة ليس لها مركز انقلاب.	$C_{\infty v}$
	هذه الجزيئات خطية، ولها عدد لانهائي من الدوران، وعدد لانهائي من مستويات الانعكاس تحوي محور الدوران. ولها كذلك محور $C_2$ متعامد على المحور اللانهائي، ومستوى انعكاس، ومركز انقلاب.	$D_{\infty h}$
	معظم الجزيئات في هذه الزمرة لها شكل الهرم الرباعي وليس جميعها. لها أربعة محاور $C_3$ ، وثلاثة محاور $C_2$ ، وثلاثة محاور $S_4$ ، وستة مستويات $\sigma_d$ . هذه الزمرة لا يوجد فيها محاور $C_4$ .	$T_d$
	هذه الجزيئات تشتمل على شكل الهرم الثماني الأوجه على الرغم من أن بعض التكوينات الهندسية، المكعب على سبيل المثال، تشترك في زمرة التماثل نفسها. ويوجد في هذه الزمرة 48 عملية تماثل منها: أربعة محاور دوران $C_3$ ، وثلاثة محاور دوران $C_4$ ، ومركز انقلاب.	$O_h$
	يمكن تمييز هذه الأشكال ذوات الهرم ذي العشرين وجهاً من خلال وجود ستة محاور دوران $C_5$ (بالإضافة للعديد من عمليات التماثل، يصل عددها في المجموع إلى 120 عملية تماثل).	$I_h$

يوجد BH على كل رأس من الهرم ذي العشرين وجهاً.

تماثل جزئي HCl هو  $C_{\infty v}$ ، أما جزئي  $\text{CO}_2$  فإن تماثله  $D_{\infty h}$ ، في حين أن تماثل جزئي الميثان  $\text{CH}_4$  فهو إضافة إلى ما سبق، توجد أربع زمر نقطية أخرى وهي:  $T$ ، و  $T_h$ ، و  $O$ ، و  $I$ ، والتي نادراً ما تلاحظ في الطبيعة.

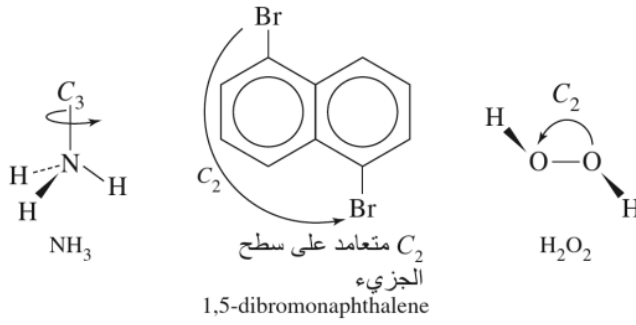
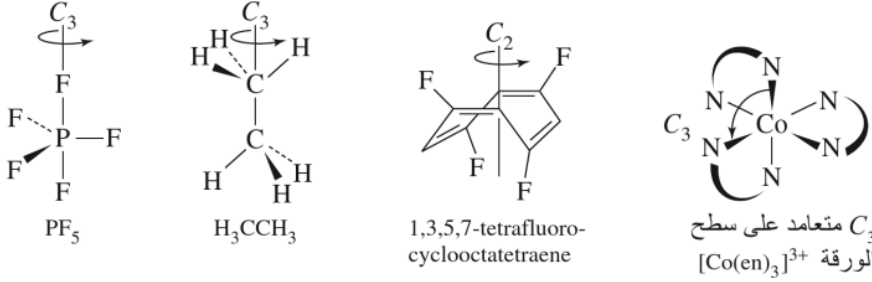
سنناقش هذه الزمر في نهاية هذا القسم.

الهرم الرباعي الأوجه ( $T_d$ )، وتماثل جزيء  $SF_6$  هو الهرم الثماني الأوجه ( $O_h$ )، أما تماثل الأيون  $B_{12}H_{12}^{2-}$  فهو الهرم ذو العشرين وجهاً ( $I_h$ ).  
 يتبقى لنا الآن سبعة جزيئات يتعين علينا تحديد الزمرة النقطية لها من أصل خمسة عشر جزيئاً بدأنا بهم.

### 2-2-4 زمرة أخرى

2. أوجد محور الدوران الذي له أعلى قيمة  $n$ ، أي المحور الأعلى مرتبة للجزيء ( $C_n$ ). يُعد هذا المحور المحور الرئيسي للجزيء.

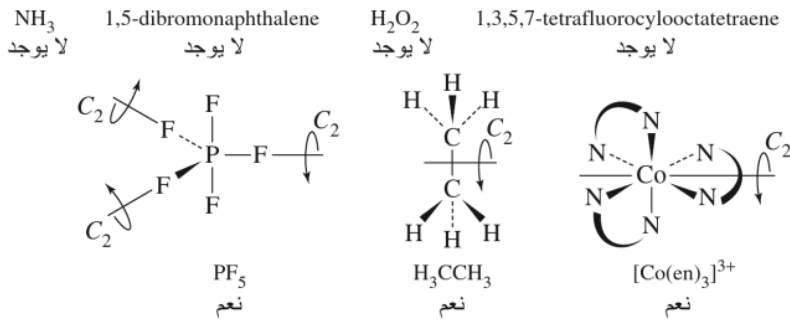
توضيح محاور الدوران للأمتثلة مبين في الشكل 9-4. إذا كانت المحاور جميعها متطابقة، فبإمكانك اختيار أحدها كمحور رئيس.



الشكل 9-4 محاور الدوران.

3. هل يحوي الجزيء على محور  $C_2$  متعامداً على محور  $C_n$ ؟

محاور  $C_2$  موضحة في الشكل 10-4.



الشكل 10-4 محاور  $C_2$  المتعامدة.

لا زمر  $C$  أو  $S$ 

$\text{NH}_3$ , 1,5-Dibromonaphthalene,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  
1,3,5,7-tetrafluorocyclooctatetraene

نعم زمر  $D$ 

$\text{PF}_5$ ,  $\text{H}_3\text{CCH}_3$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

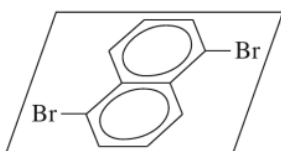
الجزيئات التي لها محاور  $C_2$  متعامدة على المحور الرئيسي تقع في واحدة من الزمر النقطية المرمزة بحرف  $D$ ، أي؛ يوجد فيها  $n$  من محاور  $C_2$ . المرّمزة بالحرفين  $C$ ، أو  $S$ .

لم تُحدّد الزمرة النقطية النهائية للجزيئات هنا، ولكننا قسمنا الجزيئات إلى صنفين رئيسين، زمر  $D$  وزمر  $C$ ، أو  $S$ .

4. هل يحوي الجزيء على سطح انعكاس (سطح أفقي  $\sigma_h$ ) متعامداً على المحور الرئيسي  $C_n$ ؟

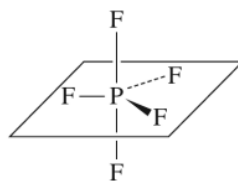
مستويات المرآة الأفقية موضحة في الشكل 11-4.

زمر $C$ و $S$	زمر $D$
1,3,5,7-tetrafluorocyclooctatetraene	$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$
$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_3\text{CCH}_3$
لا يوجد	لا يوجد



1,5-dibromonaphthalene  $C_{2h}$

نعم  
 $C_{nh}$



$\text{PF}_5$

نعم  
 $D_{3h}$

الشكل 11-4 مستويات المرآة الأفقية.

زمر  $S$  و  $C$

نعم  $C_{nh}$

1,5-dibromonaphthalene  $C_{2h}$

زمر  $D$

نعم  $D_{nh}$

$\text{PF}_5$  هي  $D_{3h}$

إلى هنا نكون قد عيّنا الزمرة النقطية لهذين الجزيئين، ولا نحتاج إلى متابعة النقاش. كلا الجزيئين فيه سطح انعكاس أفقي.

الجواب لا  $C_n$ ,  $C_{nv}$ , أو  $S_{2n}$

$\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,

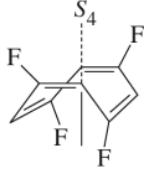
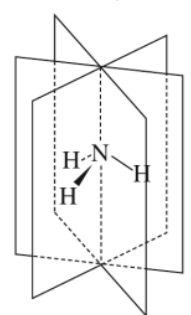
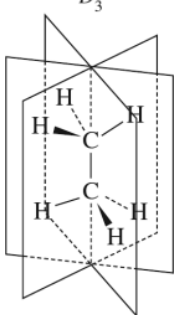
1,3,5,7-tetrafluorocyclooctatetraene

الجواب لا  $D_n$  أو  $D_{nd}$

$\text{H}_3\text{CCH}_3$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

لا يوجد في أي من هذه الجزيئات سطح انعكاس أفقي. وبالتالي يجب أن نتابع عملية التعرف إلى زمرةها النقطية.

5. هل يحوي الجزيء أي سطح انعكاس يشمل المحور الرئيسي  $C_n$ ؟

$S_{2n}$ ?	زمر $C$ و $S$ $\sigma_v$ ?	زمر $D$ $\sigma_d$ ?
$H_2O_2$ لا $C_2$	1,3,5,7,-tetrafluoro- cyclooctatetraene لا	$H_2O_2$ لا
		
1,3,5,7,-tetrafluoro- cyclooctatetraene نعم $S_4$	$NH_3$ نعم $C_{3v}$	$H_3CCH_3$ نعم $D_{3d}$

الشكل 12-4 مستويات المرآة الأفقية العمودية (Vertical) أو ثنائية الوجه (Dihedral) أو محور  $S_{2n}$ .

توضيح هذه الأصناف من مستويات المرآة مبين في الشكل 12-4.

زمر  $C$ ، و  $S$

زمر  $D$

الجواب نعم  $C_{nv}$

الجواب نعم  $D_{nd}$

$NH_3$  تماثله  $C_{3v}$

$H_3CCH_3$  (هيئة التبادل) تماثله  $D_{3d}$

هذان الجزئان لهما مستويات مرآة تحوي محور الدوران الرئيس  $C_n$ ، ولكن لا يوجد فيها سطح انعكاس أفقي،

وبالتالي نعين لكل منهما مجموعته النقطية. لاحظ وجود عدد  $n$  من مستويات المرآة المذكورة.

الجواب لا  $C_n$  أو  $S_{2n}$ .

الجواب لا  $D_n$

$H_2O_2$ ، 1,3,5,7-tetrafluorocyclooctatetraene

$[Co(en)_3]^{3+}$  تماثله  $D_3$

هذه الجزئيات تقع ضمن زمر الدوران الأيسر  $D_n$ ،  $C_n$ ، و  $S_{2n}$ ؛ وذلك لأن أيًا منها لا يحتوي على أي سطح

انعكاس. الزمر النقطية  $D_n$ ، و  $C_n$  لها محاور  $C_n$  فقط، ولكن زمر  $S_{2n}$  لها محاور  $C_n$ ، و  $S_{2n}$ ، ويمكن أن تشمل أيضًا على مركز انقلاب.

6. هل يوجد في الجزيء محور  $S_{2n}$  متسامت مع المحور الرئيس  $C_n$ ؟

زمر  $C$ ، و  $S$

زمر  $D$

الجواب نعم  $S_{2n}$

أي من الجزئيات في هذا التصنيف لها محور

1,3,5,7-tetrafluorocyclooctatetraene تماثله  $S_4$

$S_{2n}$  قد تم ذكرها سابقاً، وحدد لها الزمرة النقطية

الجواب لا  $C_n$

التابعة لها. ومن ثم، لا توجد زمر نقطية إضافية

$H_2O_2$  تماثله  $C_2$

يمكن ذكرها هنا.

ذكرنا هنا مثلاً واحداً فقط على زمر  $S_{2n}$ ، كما هو ملاحظ في الشكل 12-4.

يلخص المخطط المتشعب المذكور في الشكل 7-4 هذه الطريقة التي اتبعناها في تحديد الزمر النقطية.

ونضيف إليها أمثلة أكثر تعقيداً في الجدول 4-4.

الجدول 4-4 أمثلة إضافية على الزمر النقطية		الرمز العام	الزمرة النقطية و مثال
	دايفلورودايازين	$C_{2h}$	$C_{nh}$
	B(OH) <sub>3</sub> مستوي	$C_{3h}$	
	H <sub>2</sub> O	$C_{2v}$	$C_{nv}$
	PCl <sub>3</sub>	$C_{3v}$	
	BrF <sub>5</sub> (هرم رباعي القاعدة)	$C_{4v}$	
H-F    C≡O    H-C≡N	HF, CO, HCN	$C_{\infty v}$	
	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (هيئة غير المستوي)	$C_2$	$C_n$
	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> الذي له شكل الرقاص ثلاثي الريش مشوه عن الشكل المستوي؛ بسبب الزوج الحر على ذرة الفسفور.	$C_3$	
	BF <sub>3</sub>	$D_{3h}$	$D_{nh}$
	PtCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$D_{4h}$	
	Os(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (الهيئة المنكسفة)	$D_{5h}$	

تتبع



تابع الجدول 4-4

أمثلة إضافية على الزمر النقطية

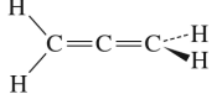
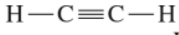
الرمز العام الزمرة النقطية و مثال



البنزين  $D_{6h}$



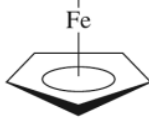
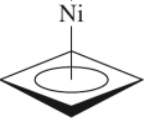
أسيتيلين  $F_2, N_2$   $D_{\infty h}$



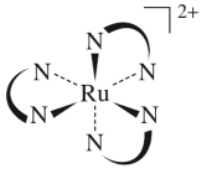
ألتين  $H_2C=C=CH_2$   $D_{2d}$   $D_{nd}$



Ni(cyclobutadiene)<sub>2</sub>  $D_{4d}$   
(هيئة التبادل)



(هيئة التبادل)  $Fe(C_5H_5)_2$   $D_{5d}$



$[Ru(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{2+}$   $D_3$

(معالجة زمرة)

$NH_2CH_2CH_2NH_2$

(كحلقة مسطحة)

$D_n$

أمثلة

حدد الزمر النقطية لكل من الجزيئات والأيونات الموجودة في الشكلين 13-3، و 16-3:

1.  $XeF_4$  لا ينتمي الجزيء لأي من الزمر القليلة أو العالية التماثل.
2. محور الدوران الأعلى مرتبة هو  $C_4$ .
3. يوجد في الجزيء أربعة محاور  $C_2$  متعامدة على المحور الرئيس  $C_4$  وبالتالي ينتمي الجزيء لزمرة  $D$ .
4. يحوي الجزيء سطح انعكاس أفقي متعامد على المحور الرئيس  $C_4$ . وبالتالي تكون الزمرة النقطية للجزيء  $D_{4h}$ .
1. لا ينتمي لأي من الزمر القليلة أو العالية التماثل.  $SF_4$
2. محور الدوران الأعلى مرتبة (الحر) هو محور  $C_2$  يخترق خلال الزوج الحر.
3. ليس له محاور أخرى غير محور  $C_2$ . وبالتالي ينتمي الأيون لزمرة  $C_2v$ ، أو  $S_4$ .
4. لا يوجد في الأيون سطح انعكاس متعامد على محور.
5. يوجد في الأيون مستويان مرآة يحويان محور  $C_2$ . وبالتالي تكون الزمرة النقطية للأيون  $C_{2v}$ .
1. لا يحتوي الجزيء على أي تماثل (عدا عن  $E$ )، وبالتالي تكون الزمرة النقطية للجزيء  $C_1$ .  $IOF_3$

تمرين 3-4

استخدم الخطوات المشروحة في الأعلى لإثبات الزمر النقطية للجزيئات المذكورة في الجدول 4-4.

## تصنيفات الزمر النقطية C مقابل D.

يجب أن تشمل الجزئيات جميعها ضمن هذه التصنيفات على محور  $C_n$ . إذا وجد أكثر من محور  $C_n$  في الجزئيات، استعمل المحور الأعلى مرتبة (أعلى قيمة لـ  $n$ ) كمحور مرجعي. بشكل عام من المفيد جعل هذا المحور عمودياً.

تصنيفات C	تصنيفات D	
$C_n$	$C_2$	حالة عامة: ابحث عن محاور $C_2$ متعامدة على المحور الأعلى مرتبة $C_n$ .
$C_{nh}$	$D_{nh}$	فئات فرعية: إذا وجد سطح تماثل أفقي
$C_{nv}$	$D_{nd}$	إذا وجدت $n$ من المستويات العمودية
$C_n$	$D_n$	إذا لم يوجد أي سطح تماثل

## ملاحظات:

- المستويات العمودية تحتوي على المحور  $C_n$  الأعلى مرتبة. يطلق على هذه المستويات في حالة  $D_{nd}$  بثنائية الزاوية (dihedral): لأنها موجودة بين محاور  $C_2$ . وبالتالي يوضع الرمز السفلي الدليل  $d$ .
- وجود محور  $C_n$  فقط لا يعني أن الجزيء في تصنيفات  $C$ ، أو  $D$ . تذكر أيضاً أن الزمر النقطية العالية التماثل  $O_h, I_h, T_d$  وملحقاتها لها عدد كبير من محاور  $C_n$ .
- في حالة الشك يمكنك دائماً التأكد من جداول الصفة (Character Tables) (ملحق C) للحصول على القائمة الكاملة لعناصر التماثل لأي زمرة نقطية.

زمر ملحقة بالزمر النقطية  $O_h, I_h, T_d$ .

الزمر العالية التماثل  $I_h, O_h, T_d$  معروفة جيداً في الكيمياء ويمكن أن تتمثل من خلال جزيئات تقليدية مثل  $CH_4, SF_6, C_{60}$ . توجد أيضاً لكل من هذه الزمر النقطية زمرة فرعية نقيه الدوران ( $I, O, T$  على الترتيب) حيث يكون فيها - بالإضافة لعملية الذاتية - محاور دوران عادية فقط. عمليات التماثل في هذه الزمر النقطية موضحة في الجدول 5-4.

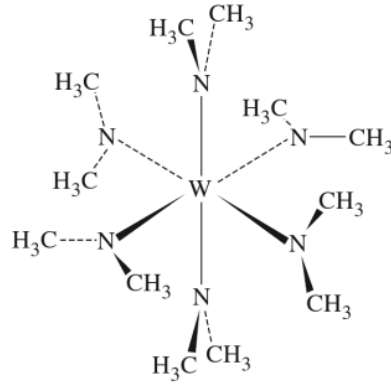
لم نتطرق إلى الزمر العالية التماثل جميعها، حيث توجد زمرة إضافية هي  $T_h$ . ومشتقة بإضافة مركز انقلاب للزمرة النقطية  $T$ ، وإضافة  $i$  تولد عمليات إضافية هي:  $S_6, S_6^5, \sigma_h$ .

الزمرة النقطية  $T_h$  نادرة، ولكنها معروفة لعدد قليل من الجزيئات. المركب الموضح في الشكل 4-13 مثال على هذه الزمرة النقطية. أما تماثلات  $I, O, T$  فهي نادرة، إذا صدقناهم أصلاً في الكيمياء.

## الجدول 5-4

## عمليات التماثل للزمر النقطية العالية التماثل وفروعها الدورانية

						عمليات التماثل		الزمرة النقطية		
15 $\sigma$	20 $S_6$	12 $S_{10}^3$	12 $S_{10}$	$i$	15 $C_2$	20 $C_3$	12 $C_5^2$	12 $C_5$	$E$	$I_h$
					15 $C_2$	20 $C_3$	12 $C_5^2$	12 $C_5$	$E$	$I$
6 $\sigma_d$	3 $\sigma_h$	8 $S_6$	6 $S_4$	$i$	3 $C_2$ ( $\equiv C_4^2$ )	6 $C_4$	6 $C_2$	8 $C_3$	$E$	$O_h$
					3 $C_2$ ( $\equiv C_4^2$ )	6 $C_4$	6 $C_2$	8 $C_3$	$E$	$O$
					6 $\sigma_d$	6 $S_4$	3 $C_2$	8 $C_3$	$E$	$T_d$
							3 $C_2$	$\overbrace{4C_3 4C_3^2}$	$E$	$T$
	3 $\sigma_h$	4 $S_6^5$	4 $S_6$	$i$			3 $C_2$	4 $C_3 4C_3^2$	$E$	$T_h$

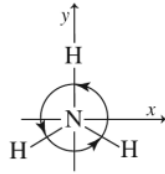


الشكل 13-4 الجزيء  $W[N(CH_3)_2]_6$  صاحب التماثل  $T_h$ .

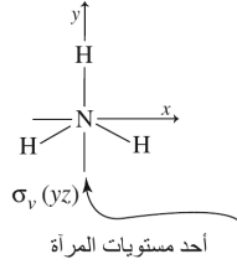
هذا كل ما يتعلق بهذه الزمر النقطية. حتى تتعلم الزمر النقطية جيداً، سوف يتطلب منك أن تتمرّن جيداً، ويفضل استخدام نماذج جزيئية، وإذا تعرفت إلى هذه الزمر، فهذا مفيد إلى أقصى حد. ستظهر العديد من التطبيقات العملية على الزمر النقطية في هذا الفصل، بالإضافة لتطبيقات أخرى متضمنة في فصول أخرى لاحقة.

تحتوي الزمر الرياضية جميعها (والتي منها الزمر النقطية أيضاً كأنواع خاصة) على خصائص خاصة. هذه الخصائص المذكورة وموضحة في الجدول 4-6، وذلك باستخدام عمليات التماثل لجزيء  $NH_3$  كمثال، والموضح في الشكل 4-14.

### 3-4 خصائص الزمر وتمثيلاتهم

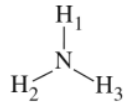


دوران  $C_3$  على محور  $z$

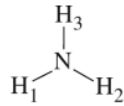


أحد مستويات المرآة  $\sigma_v(yz)$

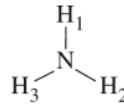
الشكل 14-4 عمليات التماثل لجزيء الأمونيا. (المشهد العلوي) تماثل  $NH_3$  هو  $C_{3v}$  الذي يحتوي على عمليات التماثل،  $C_3$ ،  $E$ ،  $C_3^2$ ،  $\sigma_v$ ،  $\sigma_v'$ ،  $\sigma_v''$ ، وعادة ما تختصر كالتالي:  $3\sigma_v$ ،  $E$ ،  $2C_3$ . (لاحظ أن  $C_3^3 \equiv E$ ).



$NH_3$  بعد عملية  $E$



$NH_3$  بعد عملية  $C_3$



$NH_3$  بعد عملية  $\sigma_v(yz)$

### 1-3-4 المصفوفات MATRICES

المعلومات المهمة بخصوص مبادئ التماثل للزمر النقطية ملخصة في جداول الصفة، والتي ستشرح لاحقاً في هذا الفصل. لفهم بناء جداول الصفة واستخدامها، نحتاج إلى الأخذ بعين الاعتبار خصائص المصفوفات التي هي الأساس لهذه الجداول.<sup>2</sup>

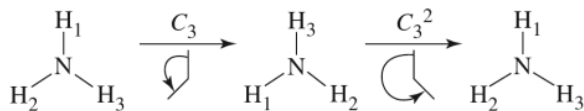
<sup>2</sup> توجد تفاصيل إضافية عن المصفوفات ومعالجتها في ملحق 1 من كتاب F. A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1990، بالإضافة إلى كتب الجبر الخطي والرياضيات الحقيقية.

أمثلة عليها من الزمرة النقطية  $C_{3v}$

خاصية الزمرة

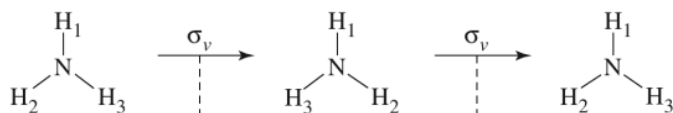
1. كل زمرة يجب أن تحتوي على عملية الذاتية (identity) متبادلة (commute) (بعبارة أخرى،

على أعضاء الزمرة الأخرى كلها، وتتركهم دون تغيير ( $EA = AE = A$ ).

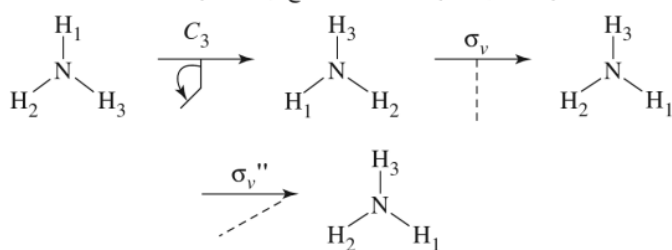


عندما يشترك مع العملية، نحصل على عملية الذاتية (inverse) هناك حالات تكون العملية هي معكوس نفسها).

2. كل عملية يجب أن يكون لها معكوس (inverse) عندما يشترك مع العملية، نحصل على عملية الذاتية (هناك حالات تكون العملية هي معكوس نفسها). ملاحظة: يكون إشراك عمليات التماثل من اليمين إلى اليسار كما هي مكتوبة.



3. يجب أن يكون ناتج أي عمليتين داخل الزمرة موجوداً أيضاً في الزمرة نفسها. هذا يشمل أيضاً ناتج أي عملية مع نفسها.



4. يجب أن تتحقق الخاصية الترابطية (associative)  $C_3(\sigma_v \sigma_v') = (C_3 \sigma_v) \sigma_v'$  (property) أيضاً، يعني ذلك أن  $A(BC) = (AB)C$

يمكن أيضاً إثبات أن تأثير أي عملية مع نفسها في زمرة  $C_{3v}$  موجود في الزمرة عينها  $C_{3v}$ .

نقصد بالمتصفوفة (matrix) زمرة مرتبة من الأرقام المنظمة مثل:

$$\begin{bmatrix} 3 & 2 \\ 7 & 1 \end{bmatrix} \text{ أو } [2 \ 0 \ 1 \ 3 \ 5]$$

لإيجاد حاصل ضرب مصفوفتين، يجب أولاً أن يكون عدد الأعمدة للمصفوفة الأولى مساوياً لعدد الصفوف الأفقية للمصفوفة الثانية. ويكون الناتج لحاصل الضرب هو مجموع نواتج ضرب (كل حد بحد) كل صف من المصفوفة الأولى في كل عمود من المصفوفة الثانية (كل حد في الصف يجب أن يضرب في الحد المقابل له في العمود من المصفوفة الثانية). ضع ناتج الجمع في المصفوفة الناتجة في صف محدد من خلال صفوف المصفوفة الأولى، وفي عمود محدد من أعمدة المصفوفة الثانية:

$$C_{ij} = \sum A_{ik} \times B_{kj}$$

حيث إن

$C_{ij}$  = المصفوفة الناتجة عن عدد  $i$  من الصفوف، وعدد  $j$  من الأعمدة.

$A_{ik}$  = المصفوفة الناتجة عن عدد  $i$  من الصفوف، وعدد  $k$  من الأعمدة.

$B_{kj}$  = المصفوفة الناتجة عن عدد  $k$  من الصفوف، وعدد  $j$  من الأعمدة.

**أمثلة**

$$i \begin{matrix} k & j \\ \begin{bmatrix} 1 & 5 \\ 2 & 6 \end{bmatrix} \end{matrix} \times \begin{matrix} j \\ \begin{bmatrix} 7 & 3 \\ 4 & 8 \end{bmatrix} \end{matrix} k = \begin{matrix} j \\ \begin{bmatrix} (1)(7) + (5)(4) & (1)(3) + (5)(8) \\ (2)(7) + (6)(4) & (2)(3) + (6)(8) \end{bmatrix} \end{matrix} i = \begin{matrix} j \\ \begin{bmatrix} 27 & 43 \\ 38 & 54 \end{bmatrix} \end{matrix} i$$

يوجد في هذا المثال صفان وعمودان في كل مصفوفة ابتدائية. وبالتالي تكون المصفوفة الناتجة عن ضربهما مكونة من صفين وعمودين؛ أي أن  $i = j = k = 2$ .

$$i \begin{matrix} k & j \\ \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \end{bmatrix} \end{matrix} \begin{matrix} j \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{matrix} k =$$

$$j \qquad \qquad \qquad j \qquad \qquad \qquad j$$

$$[(1)(1) + (2)(0) + (3)(0) \quad (1)(0) + (2)(-1) + (3)(0) \quad (1)(0) + (2)(0) + (3)(1)] i = [1 \quad -2 \quad 3] i$$

هذا المثال فيه  $i = 1, j = 3, k = 3$ . وبالتالي الناتج مصفوفة من صف واحد ( $i$ )، وثلاثة أعمدة ( $j$ ).

$$i \begin{matrix} k & j \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{matrix} \begin{matrix} j \\ \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{bmatrix} \end{matrix} k = \begin{matrix} j \\ \begin{bmatrix} (1)(1) + (0)(2) + (0)(3) \\ (0)(1) + (-1)(2) + (0)(3) \\ (0)(1) + (0)(2) + (1)(3) \end{bmatrix} \end{matrix} i = \begin{matrix} j \\ \begin{bmatrix} 1 \\ -2 \\ 3 \end{bmatrix} \end{matrix} i$$

في هذا المثال  $i = 3, j = 1, k = 3$ . وبالتالي المصفوفة الناتجة مكونة من ثلاثة صفوف ( $i$ ) وعمود واحد ( $j$ ).

**تمرين 4-4**

نفذ عمليات الضرب التالية:

أ.  $\begin{bmatrix} 5 & 1 & 3 \\ 4 & 2 & 2 \\ 1 & 2 & 3 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 3 \\ 5 & 4 & 3 \end{bmatrix}$

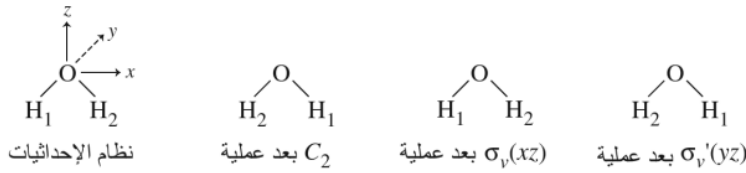
ب.  $\begin{bmatrix} 1 & -1 & -2 \\ 0 & 1 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 2 \\ 1 \\ 3 \end{bmatrix}$

ج.  $[1 \ 2 \ 3] \times \begin{bmatrix} 1 & -1 & -2 \\ 2 & 1 & -1 \\ 3 & 2 & 1 \end{bmatrix}$

**2-3-4 تمثيلات الزمر النقطية**

عمليات التماثل: تمثيلات المصفوفة

تأمل تأثيرات عمليات التماثل في الزمرة النقطية  $C_{2v}$  على زمرة الإحداثيات  $x, y, z$ . [تتصرف زمرة مدارات  $p (p_x, p_y, p_z)$  بالطريقة نفسها. وبالتالي سيكون هذا المثال مفيداً في فهم التأثيرات]. يعدّ جزيء الماء مثلاً معبراً عن كل جزيء تماثله  $C_{2v}$ . يحوي الجزيء محور  $C_2$  يمر من خلال ذرة الأكسجين، وفي سطح الجزيء، ولا يوجد فيه محور  $C_2$  عمودي، ولا سطح انعكاس أفقي أيضاً، ولكن يوجد فيه مستويان عموديان كما هو موضح



الشكل 15-4 عمليات التماثل لجزيء الماء.

في الجدول 1-4 والشكل 15-4. يُختار محور الإحداثيات  $z$  في العادة ليبدل على محور الدوران الأعلى مرتبة، حيث يكون هذا المحور في الماء هو محور الدوران الحر. تُعين محاور الإحداثيات الأخرى عشوائياً، هنا سوف نستخدم سطح  $xz$  ليكون سطح الجزيء.<sup>3</sup> لقد تم اختيار هذه الزمرة من المحاور لتحقيق قاعدة اليد اليمنى (الابهام والأصبعين الأولين في اليد اليمنى - أي السبابة والوسطى - بحيث يكونون متعامدين على بعضهما بعضاً، وترمز على التوالي بـ  $x$ ، و  $y$  و  $z$ .

يمكن شرح كل عملية تماثلية على أنها مصفوفة تحويلية (Transformation matrix) كالتالي:

$$[\text{إحداثيات جديدة}] = [\text{مصفوفة تحويلية}] [\text{إحداثيات قديمة}]$$

على سبيل المثال، تأمل كيف تستخدم المصفوفات التحويلية لتمثل عمليات التماثل في الزمرة النقطية  $C_{2v}$ :

$C_2$ : تدور كل نقطة لها إحداثيات  $(x, y, z)$  حول محور  $C_2(z)$ ، وتكون الإحداثيات الجديدة:

$$\text{المصفوفة التحويلية لعملية } C_2 \quad \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \begin{array}{l} x' = \text{الجديدة } x = -x \\ y' = \text{الجديدة } y = -y \\ z' = \text{الجديدة } z = z \end{array}$$

وفي ترميز المصفوفات:

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ z \end{bmatrix} \quad \text{أو} \quad \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ z \end{bmatrix}$$

[الإحداثيات الجديدة بدلالة القديمة] = [إحداثيات قديمة] [مصفوفة تحويلية] = [الإحداثيات الجديدة]

$\sigma_v(xz)$ : تعكس نقطة لها الإحداثيات  $(x, y, z)$  خلال سطح  $xz$ .

$$\text{المصفوفة التحويلية لعملية } \sigma_v(xz) \quad \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \begin{array}{l} x' = \text{الجديدة } x = x \\ y' = \text{الجديدة } y = -y \\ z' = \text{الجديدة } z = z \end{array}$$

وفي معادلة المصفوفة:

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix} \quad \text{أو} \quad \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix}$$

<sup>3</sup> تستخدم بعض المصادر سطح  $yz$  كمستوى للجزيء، تعيينات  $B_1$  و  $B_2$  في قسم 3-3-4 معاكسة لهذا الاختيار.

نلخص هنا المصفوفات التحويلية للعمليات التماثلية للزمرة النقطية  $C_{2v}$  جميعها:

$$E: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_2: \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma_v(xz): \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma_v'(yz): \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

### تمرين 5-4

أثبت أن المصفوفات التحويلية لعمليات  $E$  و  $\sigma_v'(yz)$  صحيحة للزمرة النقطية  $C_{2v}$ .

تحقق هذه الزمرة من المصفوفات خصائص الزمرة (Group) الرياضية، ونطلق عليها تمثيلات المصفوفة (matrix representation) للزمرة النقطية  $C_{2v}$ . هذا التمثيل عبارة عن زمرة من المصفوفات، كل منها تابعة لعملية داخل الزمرة، تجمّع هذه المصفوفات بالطريقة نفسها التي تتم فيها العمليات. مثلاً: ضرب مصفوفتين يطابق تنفيذ العمليتين المقابلتين لهاتين المصفوفتين، وحاصل الضرب هو مصفوفة تقابل العملية الناتجة (العمليات تنفذ من اليمين إلى اليسار. وبالتالي  $C_2 \times \sigma_v$  تعني تنفيذ  $\sigma_v$  ثم  $C_2$ ):

$$C_2 \times \sigma_v(xz) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \sigma_v'(yz)$$

توصف المصفوفات في تمثيل المصفوفات للزمرة النقطية  $C_{2v}$  بعمليات الزمرة. وهي موضحة في الشكل 4-15. العمليتان  $C_2$  و  $\sigma_v'(yz)$  تبادل مواقع  $H_1$  و  $H_2$ ، أما عمليتا  $E$  و  $\sigma_v(xz)$  فتبقيهما غير متغيرتين.

### الرموز

يعرف الرمز (character)، فقط للمصفوفة المربعة (square matrix) بأثر (trace) المصفوفة، أو مجموع الأرقام في القطر من الجزء الأيسر العلوي حتى الجزء الأيمن السفلي. يمكن الحصول على الرموز للزمرة النقطية  $C_{2v}$  التالية من المصفوفات التي ذكرناها سابقاً:

$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
3	-1	1	1

يمكننا القول بأن زمرة الرموز هذه تكون تمثيلاً (representation)، وهي أيضاً شكل مختصر لتمثيل المصفوفة. يطلق على هذا التمثيل سواءً بالمصفوفات أو بالرموز تمثيل مختزل (reducible representation)، والذي هو عبارة عن جمع التمثيلات غير المختزلة (irreducible representations) الأساسية كما سيتم توضيحه في القسم التالي. يصمم عادة رمز جاما كبيراً ( $\Gamma$ ) (capital gamma) ليبدل على التمثيلات المختزلة.

### التمثيلات المختزلة وغير المختزلة

تعدّ المصفوفات التحويلية المذكورة في الزمرة النقطية  $C_{2v}$  في الأعلى قطرية القطع (block diagonalized)، وهذا يعني أنه يمكن تقسيمها إلى مصفوفات أصغر عند القطر، واعتبار عناصر المصفوفة (matrix elements) المتبقية تساوي صفراً:

$$E: \begin{bmatrix} [1] & 0 & 0 \\ 0 & [1] & 0 \\ 0 & 0 & [1] \end{bmatrix} \quad C_2: \begin{bmatrix} [-1] & 0 & 0 \\ 0 & [-1] & 0 \\ 0 & 0 & [1] \end{bmatrix} \quad \sigma_v(xz): \begin{bmatrix} [1] & 0 & 0 \\ 0 & [-1] & 0 \\ 0 & 0 & [1] \end{bmatrix} \quad \sigma_v'(yz): \begin{bmatrix} [-1] & 0 & 0 \\ 0 & [1] & 0 \\ 0 & 0 & [1] \end{bmatrix}$$

تصبح العناصر اللاصفرية جميعها مصفوفات  $1 \times 1$  عند القطر الرئيس.

إذا كانت المصفوفات قطرية القطع بهذه الطريقة، فإن الإحداثيات  $x, y, z$  تكون أيضاً قطرية القطع. ونتيجة لذلك تكون الإحداثيات  $x, y, z$  غير معتمدة على بعضها بعضاً. تصف عناصر المصفوفة في المواقع  $1, 1$  (مرقمة على أساس عمود، صف) نتائج العمليات التماثلية على إحداثيات  $x$ ، في حين تصف عناصر المصفوفة التي في مواقع  $2, 2$ ، نتائج العمليات على إحداثيات  $y$ ، وأخيراً فإن عناصر المصفوفة التي في المواقع  $3, 3$  تصف نتائج العمليات على إحداثيات  $z$ . الجدول التالي يوضح العناصر الأربعة للمصفوفة في إحداثيات  $x$  والتي تكون تمثيلاً لهذه الزمرة، وفي إحداثيات  $y$  تكون التمثيل الثاني، وفي إحداثيات  $z$  تكون التمثيل الثالث:

التمثيلات غير المختزلة	الإحداثيات المستخدمة	$\sigma_v'(yz)$	$\sigma_v(xz)$	$C_2$	$E$	
للزمرة النقطية $C_{2v}$ التي تجمع لتكون تمثيلاً مختزلاً $\Gamma$ .	$x$	-1	1	-1	1	
	$y$	1	-1	-1	1	
	$z$	1	1	1	1	
		1	1	-1	3	$\Gamma$

يمثل كل صف تمثيلاً غير مختزل (يعني أنه لا يمكن تبسيطه أكثر من ذلك)، ويمكن جمع رموز هذه التمثيلات غير المختزلة الثلاث مع بعض تحت كل عملية (عمود) لتنتج رموز التمثيل المختزل  $\Gamma$ ، تماماً مثل جمع المصفوفات جميعها للإحداثيات  $x, y, z$  ولتنتج مصفوفات التمثيل المختزل. مثلاً: جمع الرموز الثلاث للإحداثيات  $x, y, z$  تحت عملية  $C_2$  يساوي -1، وهو رمز  $\Gamma$  نفسه عند العملية نفسها.

يطلق على زمرة المصفوفة  $3 \times 3$  المحصلة لجزيء الماء تمثيل مختزل؛ لأنها مجموع تمثيلات غير مختزلة (المصفوفة ذات القطع القطري  $1 \times 1$ ) والذي لا يمكن اختزالها لأجزاء مكونة أصغر. تكون زمرة الرموز لهذه المصفوفات أيضاً تمثيلاً مختزلاً  $\Gamma$ ، وللسبب نفسه.

### 3-3-4 جداول الصفة

توسم ثلاثة من التمثيلات لزمرة  $C_{2v}$  بالرموز  $A_1, B_1$  و  $B_2$  التي حددها سابقاً، ويمكن إيجاد التمثيل الرابع الذي يطلق عليه  $A_2$  باستخدام خصائص الزمرة الموصوفة في الجدول 4-7. يطلق على الزمرة الكاملة للتمثيلات غير المختزلة للزمرة النقطية جداول الصفة (character table). ويكون هذا الجدول فريداً لكل زمرة نقطية. جداول الصفة للزمر النقطية المشهورة مذكورة في ملحق ج.

يكون الشكل الكامل لجدول الصفة لزمرة  $C_{2v}$  والذي فيه التمثيلات غير المختزلة مرتبة بطريقة اعتيادية

كالتالي:

		$\sigma_v'(yz)$	$\sigma_v(xz)$	$C_2$	$E$	$C_{2v}$
$x^2, y^2, z^2$	$z$	1	1	1	1	$A_1$
$xy$	$R_z$	-1	-1	1	1	$A_2$
$xz$	$x, R_y$	-1	1	-1	1	$B_1$
$yz$	$y, R_x$	1	-1	-1	1	$B_2$

تعني الوسوم المستخدمة في جداول الصفة ما يلي:

تحويلات الإحداثيات $x, y, z$ أو التجميع بينها	$x, y, z$
التدوير حول $x, y, z$ .	$R_x, R_y, R_z$
أي عملية تماثل [مثل $C_2$ ، أو $\sigma_v(xz)$ ]	$R$
رمز عملية ما	$x$
تصميمات لتمثيلات مختلفة (مثل $A_1$ أو $A_2$ )	$i$ و $j$
درجة الزمرة (order) (العدد الكلي لعمليات التماثل في داخل الزمرة النقطية)	$h$



سوف نشرح الوسوم (التي تصف التمثيلات) الموجودة في العمود الأول من اليسار من جداول الصفة لاحقاً خلال هذا القسم.

الجدول 4-7

خصائص الرموز للتمثيلات غير المختزلة في الزمر النقطية

الخاصية	مثال: $C_{2v}$
1. يطلق على العدد الكلي للعمليات التماثلية درجة $(h)$ (order). لمعرفة الدرجة: اجمع - بكل بساطة - عدد عمليات التماثل المذكورة في الصف العلوي من جداول الصفة.	الدرجة = 4 [أربع عمليات تماثل وهي $E, C_2, \sigma_v(xz), \sigma_v'(yz)$ ]
2. ترتب عمليات التماثل لأصناف (Classes). كل صنف من العمليات له رموز متطابقة من مصفوفات التحويل، وتوضع في زمر في العمود نفسه من جداول الصفة.	تشكل كل عملية لوحدها صنفاً، وبالتالي يوجد 4 أعمدة في جداول الصفة.
3. عدد الزمر غير المختزلة تساوي عدد الأصناف. وعليه، يكون عدد كل من الأعمدة والصفوف متساوٍ لكل الجدول (يعني أنه مربع).	يجب أن يكون هناك 4 تمثيلات غير مختزلة، بسبب وجود 4 أصناف - وهو الموجود.
4. مجموع مربعات الأبعاد (dimensions) (أي الرموز تحت $E$ ) للتمثيلات غير المختزلة جميعها يساوي درجة الزمرة. $h = \sum_i [\chi_i(E)]^2$	$4 = h = 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2$ ، درجة الزمر.
5. لأي تمثيل غير مختزل، مجموع مربعات الرموز ضرب عدد العمليات في الصنف (انظر جدول 4-8 كمثال) يساوي درجة الزمرة. $h = \sum_R [\chi_i(R)]^2$	لرمز التمثيل $A_2$ ، $h = 4 = (-1)^2 + (-1)^2 + 1^2 + 1^2$ . تعد كل عملية صنفاً لوحدها في هذه الزمرة.
6. التمثيلات غير المختزلة متعامدة (orthogonal) بعضها على بعض. يعني أن مجموع نواتج ضرب الرموز (ضربها في بعض لكل صنف) لأي زوج من التمثيلات غير المختزلة يساوي صفراً	التمثيلان $B_1$ و $B_2$ متعامدان، أي أن: $(1)(1) + (-1)(-1) + (1)(-1) + (-1)(1) = 0$
بأخذ أي زوج من التمثيلات غير المختزلة، وضرب الرموز في بعضهم لكل صنف، وضرب الناتج في عدد العمليات في الصنف نفسه (انظر الجدول 4-8 كمثال)، ثم جمع نواتج العمليات السابقة يعطي صفراً. $\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R) = 0$ , when $i \neq j$	تعد كل عملية صنفاً لوحدها في هذه الزمرة.
7. تمثيل التماثل الكلي (totally symmetric representation) موجودة في الزمر النقطية جميعها، ورموزها دائماً تساوي 1 للعمليات جميعها في جداول الصفة.	زمرة $C_{2v}$ فيها التمثيل $A_1$ ، والتي رموزها كلها = 1.

يمكننا الآن أن نبدأ بشرح التمثيل  $A_2$  للزمرة النقطية  $C_{2v}$ . جداول الصفة له أربعة أعمدة، وله بالتالي أربعة أصناف من عمليات التماثل (الخاصية 2 في الجدول 4-7). نتيجة لذلك يجب أن توجد أربعة تمثيلات غير مختزلة (خاصية 3). إن مجموع حاصل ضرب الرموز لأي تمثيلين يجب أن يساوي صفراً (التعامد، خاصية 6)، ولذلك يجب أن يكون حاصل ضرب التمثيل  $A_1$  في أي تمثيل آخر مجهولاً  $1 = 1$  لرمزين، ويساوي  $-1$  لرمزين آخرين. رمز عملية الذاتية للتمثيل الجديد المجهول يجب أن يساوي  $[\chi(E) = 1]$  وذلك ليساوي مجموع مربعات

هذه الرموز 4 (مطلوب في خاصية 4). ولأنه لا يمكن أن يكون هناك تمثيلان متطابقان، فإن  $A_2$  يجب أن تكون  $\chi(\sigma_{xz}) = \chi(\sigma_{yz}) = -1$  و  $\chi(E) = \chi(C_2) = 1$ . هذا التمثيل متعامد أيضاً على  $B_1$ ، و  $B_2$  كما هو مطلوب.

**مثال آخر  $C_{3v}(\text{NH}_3)$ :**

لن نذكر هنا التفاصيل الكاملة لمصفوفات العمليات في هذه الزمرة، ولكن يمكن أن تجد الرموز باستخدام خصائص الزمرة. تأمل دوران  $C_3$  الموضح في الشكل 4-16. الدوران بزاوية  $120^\circ$  ينتج  $x'$ ، و  $y'$  الجديدتين كما هو موضح، والتي يمكن أن توصف باستخدام مجموع المتجهات على إحداثيات  $x$ ، و  $y$ ، وذلك باستخدام اقترانات المثلث:

$$x' = x \cos \frac{2\pi}{3} - y \sin \frac{2\pi}{3} = -\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y$$

$$y' = x \sin \frac{2\pi}{3} + y \cos \frac{2\pi}{3} = \frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y$$

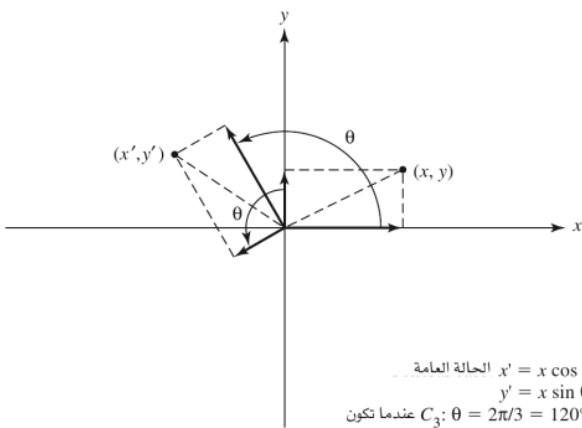
المصفوفات التحويلية لعمليات التماثل موضحة كالتالي:

$$E: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_3: \begin{bmatrix} \cos \frac{2\pi}{3} & -\sin \frac{2\pi}{3} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{3} & \cos \frac{2\pi}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma_{v(xz)}: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

تعدّ  $x(C_3^2) = x(C_3)$  في الزمرة النقطية  $C_{3v}$ ، وهذا يعني أنهما من الصنف نفسه، ويمكن وصفهما على أنهما  $2C_3$  في جداول الصفة. يضاف إلى ذلك ثلاثة انعكاسات لها رموز متطابقة، وبالتالي من الصنف نفسه، ونكتبهم في الجدول  $3\sigma_v$ .

المصفوفات التحويلية للمحورين  $C_3$ ، و  $C_3^2$  لا يمكن أن تكونا قطريتي القطع لمصفوفة  $1 \times 1$ ؛ وذلك لأن مصفوفة  $C_3$  لها مدخلات خارج القطر. وعلى الرغم من هذا، يمكن أن تكون المصفوفات قطرية القطع لمصفوفات  $2 \times 2$  و  $1 \times 1$ ، وتكون بقية عناصر المصفوفة الأخرى تساوي صفراً:

$$E: \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & 0 \\ 0 & [1] \end{bmatrix} \quad C_3: \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} & 0 \\ 0 & [1] \end{bmatrix} \quad \sigma_{v(xz)}: \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} & 0 \\ 0 & [1] \end{bmatrix}$$



**الشكل 4-16** تأثير الدوران في إحداثيات نقطة.

يجب أن نقطع مصفوفة  $C_3$  بهذه الطريقة؛ لأن جمع  $(x, y)$  مطلوب للإحداثيات الجديدة  $x'$ ، و  $y'$ . يجب أن تتبع المصفوفات الأخرى النموذج نفسه في التناغم خلال التمثيل. لا تكون  $x$ ، و  $y$  في هذه الحالة غير معتمدتين على بعضهما بعضاً.

رموز المصفوفات تساوي مجموع الأرقام على القطر الرئيس (من اليسار الأعلى إلى اليمين الأسفل). زمرة المصفوفات  $2 \times 2$  لها رموز متعلقة بتمثيل  $E$  في الجدول التالي. زمرة مصفوفات  $1 \times 1$  تناسب تمثيل  $A_1$ . يمكن إيجاد التمثيل غير المختزل الثالث،  $A_2$  باستخدام تعريفات خصائص الزمرة الرياضية، كما تم تفصيله في مثال  $C_{2v}$  السابق. جدول 8-4 يعطي خصائص الرموز للزمرة النقطية  $C_{3v}$ .

		$3\sigma_v$	$2C_3$	$E$	$C_{3v}$
$x^2 + y^2, z^2$	$z$	1	1	1	$A_1$
	$R_z$	-1	1	1	$A_2$
$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$	$(x, y), (R_x, R_y)$	0	-1	2	$E$

### الجدول 8-4

خصائص الرموز للتمثيلات غير المختزلة في الزمرة النقطية  $C_{3v}$ .

مثال: $C_{3v}$	الخاصية												
6 (6 عمليات تماثل)	1. الدرجة												
3 أصناف	2. الأصناف												
$E$ $2C_3 (= C_3, C_3^2)$ $3\sigma_v (= \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'')$	3. عدد الزمر غير المختزلة.												
$3 (A_1, A_2, E)$	4. مجموع مربعات الأبعاد يساوي درجة الزمرة.												
$1^2 + 1^2 + 2^2 = 6$	5. مجموع حاصل ضرب مربعات الرموز في عدد العمليات في كل صنف يساوي درجة الزمرة.												
<table border="1"> <thead> <tr> <th><math>E</math></th> <th><math>2C_3</math></th> <th><math>3\sigma_v</math></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><math>A_1: 1^2 + 2(1)^2</math></td> <td><math>+ 3(1)^2 = 6</math></td> <td></td> </tr> <tr> <td><math>A_2: 1^2 + 2(1)^2</math></td> <td><math>+ 3(-1)^2 = 6</math></td> <td></td> </tr> <tr> <td><math>E: 2^2 + 2(-1)^2</math></td> <td><math>+ 3(0)^2 = 6</math></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$	$A_1: 1^2 + 2(1)^2$	$+ 3(1)^2 = 6$		$A_2: 1^2 + 2(1)^2$	$+ 3(-1)^2 = 6$		$E: 2^2 + 2(-1)^2$	$+ 3(0)^2 = 6$		6. التمثيلات متعامدة
$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$											
$A_1: 1^2 + 2(1)^2$	$+ 3(1)^2 = 6$												
$A_2: 1^2 + 2(1)^2$	$+ 3(-1)^2 = 6$												
$E: 2^2 + 2(-1)^2$	$+ 3(0)^2 = 6$												
مجموع حاصل ضرب أي تمثيلين في عدد العمليات في كل صنف يساوي صفراً. مثال $A_2 \times E$	7. تمثيل التماثل الكلي												
$(1)(2) + 2(1)(-1) + 3(-1)(0) = 0$	$A_1$ ، والتي كل رموزه = 1.												

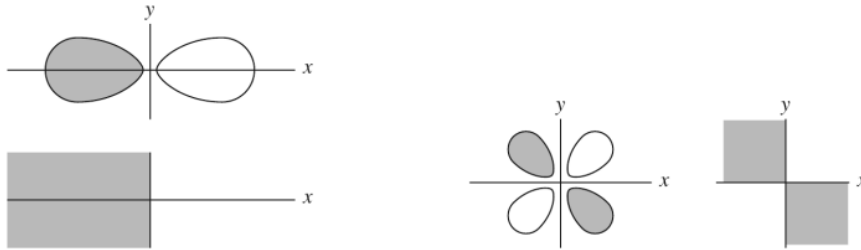
### معالم إضافية لجدول الصفة

1. عندما توصف العمليات مثل  $C_3$  في الصنف نفسه (تدون في جداول الصفة بـ  $2C_3$ ) يعني هذا أن النتيجة سوف تكون متساوية سواء تم الدوران في اتجاه عقارب الساعة أو عكسها (أو بمعنى آخر،  $C_3$  و  $C_3^2$  تعطي التأثير نفسه). في كلتا الحالتين فإن هذا يعني عمودين متطابقين في جداول الصفة موصوفين في عمود واحد. الملحوظة نفسها يمكن استخدامها في الانعكاسات المتعددة.

2. توضع شرطه (prime, ' ) عند اللزوم على محاور  $C_2$  المتعامدة على المحور الرئيس، (في حالة زمر  $D$ ). تدل الشرطه الواحدة على أن المحور يمر خلال عدد من الذرات في الجزيء، وتدل الشرطتان على أن المحور يمر بين ذرات الجزيء.

3. يطلق على سطح المرآة المتعامد على المحور الرئيس، أو الأفقي، بانعكاس  $\sigma_h$ . توسم المستويات الأخرى بالرمز  $\sigma_v$  أو  $\sigma_d$ ; انظر جداول الصفة في ملحق C.

4. التعبيرات المذكورة على يمين الرموز تظهر التماثل للاقتران الرياضي للإحداثيات  $x$ ، و  $y$ ، و  $z$  والدوران حول الإحداثيات ( $R_x, R_y, R_z$ ). يمكن استخدام هذه التعبيرات لإيجاد مدارات تلائم التمثيل. مثلاً:  $x$  في اتجاه الموجب والسالب تلائم مدار  $p_x$  بفلقتيه الموجبة والسالبة في أرباع المستوى  $xy$ ، وأيضاً ناتج  $xy$  بتبادل الإشارات على أرباع تلائم أفلاق مدار  $d_{xy}$  كما هو مبين في الشكل 4-17. في الأحوال جميعها، يلائم المدار المتماثل الكلي  $s$  التمثيل الأول في الزمرة أحد زمر  $A$ . تستخدم اقترانات الدوران لشرح حركات الدوران للجزيء. الدوران وغيره من حركات جزيء الماء مبين في قسم 4-4-2.



الشكل 4-17 المدارات والتمثيلات.

مدارات  $p_x$  لها التماثل نفسه مثل  $x$  (موجبة في نصف الأرباع وسالبة في نصف الأرباع الآخر).

مدارات  $d_{xy}$  لها التماثل نفسه مثل اقتران  $xy$  (إشارة الاقتران في الأرباع أرباع).

تظهر إحداثيات  $x$ ، و  $y$  في مثال  $C_{3v}$  السابق مع بعضها في التمثيل غير المختزل  $E$ . ويُرْمَز إليهما من خلال وضعهما في زمرة واحدة ( $x, y$ ) في ذلك القسم من الجدول. هذا يعني أن  $x$ ، و  $y$  معاً لهما خصائص التماثل نفسها لتمثيل  $E$  غير المختزل. ونتيجة لذلك يكون مداري  $p_x$ ، و  $p_y$  معاً التماثل ذاته كتتمثيل  $E$  غير المختزل في هذه الزمرة النقطية.

5. توليف عمليات التماثل للجزيء مع الجزئيات الموجودة أعلى قمة الصفوف لجداول الصفة سوف يثبت تعيين أي زمرة نقطية.

6. ترمز التمثيلات غير المختزلة تبعاً للقواعد التالية، بحيث يعني التماثل أن الرمز هو 1، ومضاد التماثل (antisymmetric) يعني أن الرمز هو -1 (كأمثلة، انظر جداول الصفة في ملحق ج).

أ. تعين الحروف تبعاً لأبعاد التمثيل غير المختزلة (رمز عملية الذاتية).

البعد	رمز التماثل
1	A إذا كان التمثيل متماثلاً على محور الدوران الرئيس ( $\chi(C_n) = 1$ )
	B إذا كان مضاد التماثل ( $\chi(C_n) = -1$ )
2	E
3	T

ب. يعين الرمز السفلي الدليل 1 للتمثيل التماثل لمحور الدوران  $C_2$  المتعامد على المحور الرئيس، ويعين رمز الدليل السفلي 2 للتمثيل مضاد التماثل لمحور الدوران  $C_2$ . إذا لم يكن محور  $C_2$  متعامداً، تعين 1 للتمثيل التماثل لمستوى عمودي، و2 للتمثيل مضاد التماثل للمستوى العمودي.

ج. يعين الرمز السفلي الدليل  $g$  (gerade) للتمثيل التماثل عند الانقلاب، والرمز السفلي الدليل  $u$  (ungerade) للتمثيل مضاد التماثل عند الانقلاب.

د. تدل الشرطة الواحدة على التماثل عند  $\sigma_h$ ، والشرطتان لمضاد التماثل عند  $\sigma_h$  عندما يكون التمييز مطلوباً بين التمثيلات ( $C_{3h}$ ,  $C_{5h}$ ,  $D_{3h}$ ,  $D_{5h}$ ) فقط.

#### 4-4-1 الكيرالية Chairality

#### أمثلة وتطبيقات على التماثل

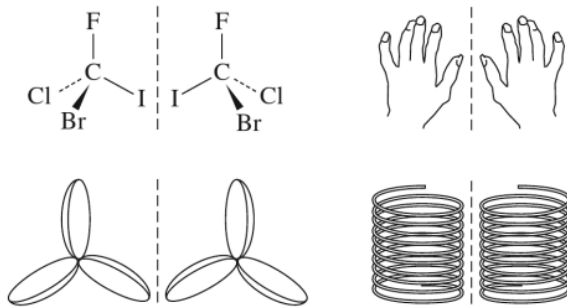
بعض الجزيئات لا تتطبق (not superimposable) فوق صورتها في المرآة. هذه الجزيئات (التي تسمى بالكيرال **Chiral** أو غير متماثلة **dissymmetric**) لها خصائص كيميائية مهمة نتيجة لخاصية عدم الانطباق. نذكر هنا جزيء  $CBrClFI$  مثلاً على جزيء عضوي كيرالي، والعديد من الأجسام الكيرالية التي يمكن إيجادها في المقاييس الكبيرة مثل الموجودة في الشكل 18-4.

يصطلح على الأجسام الكيرالية بغير المتماثلة. ولكن هذا لا يعني بالضرورة أن هذه الأجسام لا يوجد فيها تماثل. فعلى سبيل المثال، لاحظ المروحتين الموضحتين في الشكل 18-4: كل منهما لها محور  $C_3$ ، ولكن لا ينطبق أي منهما على الآخر (يمكنك أن تتخيل حركة كل منهما في اتجاه دوران عقارب الساعة (clockwise)، فإن المروحتين ستتحركان في اتجاه معاكس لكل!). بالعموم، يمكننا أن نقول: إن الجزيء أو الأجسام الأخرى كيرالية إذا لم يكن فيها أي عمليات تماثل (غير عملية الذاتية  $E$ ) أو إذا كانت تحوي محور دوران فقط.

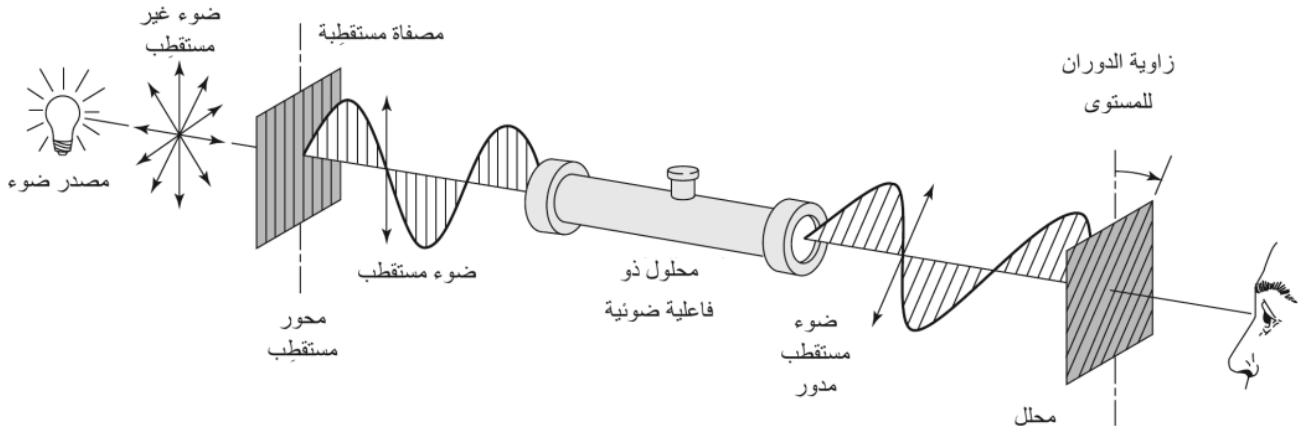
#### تمرين 6-4

أي من الزمر النقطية يمكن أن تناسب الجزيئات الكيرالية؟ (مساعدة: ارجع، كلما دعت الضرورة، لجداول الصفة في ملحق C.)

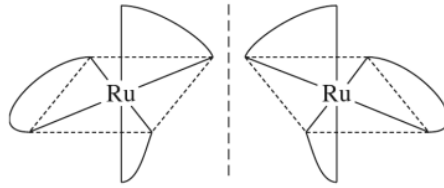
إذا عدنا إلى المروحتين المبيّنتين في الشكل 18-4 ومررنا عليهما الهواء، فإن كل مروحة سوف تتحرك في اتجاه إما مع اتجاه دوران عقارب الساعة (clockwise) أو عكس اتجاه دوران عقارب الساعة (counterclockwise). وباعتبار المبدأ نفسه، إذا مررنا ضوءاً مستقطب المستوي (plane-polarized light) على جزيء كيرالي (الشكل 19-4) فإن ذلك الضوء سيدور مع اتجاه دوران عقارب الساعة ويكون **يميني الدوران (dextrorotatory)**، وإذا دُور عكس اتجاه دوران عقارب الساعة يكون يساري الدوران (**levorotatory**). ويطلق عادة على قابلية التدوير لضوء ذي سطح مستقطب بالفاعلية الضوئية (**optical activity**) التي يمكن قياسها عملياً.



الشكل 18-4 جزيء كيرالي، وأجسام كيرالية أخرى.



الشكل 19-4 دوران الضوء ذو المستوى المستقطب.

الشكل 20-4 المتشكلتان الكايرل للمعقد  $[Ru(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{2+}$ 

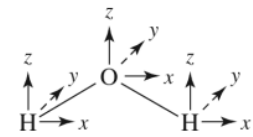
يوجد العديد من المركبات المعقدة تكون كايرلية، وبالتالي تظهر فاعلية ضوئية وذلك فقط إذا تمكنا من فصلهم إلى متشكلتين (isomers). نذكر إحداها وهي:  $[Ru(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{2+}$  والذي تماثله  $D_3$  (الشكل 20-4). تبين صورة المرآة لهذا الجزيء كأنه مروحة ثلاثية الريش يساري أو يميني اليد. سنشرح أمثلة أخرى في الفصل التاسع.

#### 2-4-4 الاهتزازات الجزيئية Molecular Vibrations

يعدّ التماثل من الأدوات المهمة في معرفة أنماط الاهتزاز في الجزيئات. ويمكننا أن نستخدم أنماط الاهتزاز في جزيء الماء وأنماط الشد في CO الموجودة في المعقدات الكربونيلية بطريقة سهلة نسبياً، كما سنبين ذلك لاحقاً في الصفحات القادمة. كما يمكن دراسة العديد من الجزيئات باستخدام الطرق نفسها.

##### الماء (تماثل $C_{2v}$ )

يجب علينا أولاً تعيين الإحداثيات  $x$ ،  $y$ ، و  $z$  على كل ذرة؛ وذلك لأن دراسة الاهتزازات تعني دراسة حركة الذرات المكونة للجزيء. كما هو متعارف عليه، سنضع محاور إحداثيات  $z$  متعامدة مع محور  $C_2$  الموجود في الجزيء، محاور إحداثيات  $x$  في سطح الجزيء، و محاور إحداثيات  $y$  متعامدة على سطح الجزيء (الشكل 21-4). يمكن لكل ذرة أن تتحرك في الاتجاهات الثلاثة جميعها. وبالتالي يمكننا أن نأخذ بعين الاعتبار تسع حركات تحويلية (تحرك كل ذرة في اتجاهات الإحداثيات  $x$ ،  $y$ ، و  $z$ ). لكل  $N$  من الذرات يوجد  $3N$  من الحركات التي يطلق عليها **درجات الحرية (degrees of freedom)**. يلخص الجدول 9-4 درجات الحرية لعدد من الأشكال الهندسية، ولأن جزيء الماء مكون من ثلاث ذرات، فيجب أن يتحرك الجزيء تسع حركات مختلفة.



الشكل 21-4 زمرة محاور الإحداثيات لجزيء الماء.

سنستخدم المصفوفات التحويلية لتحديد تماثل الحركات التسع جميعها، ثم نعين كل حركة على أنها واحدة من أصناف الحركات التالية: انتقال (translation)، أو دوران (rotation)، أو اهتزاز (vibration). لحسن الحظ نحتاج فقط إلى تحديد رموز المصفوفات التحويلية، ولا نحتاج إلى ذكر عناصر المصفوفة المكونة كلها.

في هذه الحالة تعمل المحاور الابتدائية مصفوفة عمودية مكونة من تسعة عناصر، وكل مصفوفة تحويلية مكونة من مصفوفة  $9 \times 9$ . لا تساوي المدخلات على قطر المصفوفة صفراً فقط للذرة التي لا تغير موقعها. ولكن، عند

الجدول 9-4 درجات الحرية

عدد الذرات	درجات الحرية الكلية	أنماط التحويل	أنماط الدوران	أنماط الاهتزاز
$N$ (خطي)	$3N$	3	2	$3N - 5$
3 (HCN)	9	3	2	4
$N$ (لاخطي)	$3N$	3	3	$3N - 6$
3 (H <sub>2</sub> O)	9	3	3	3

تطبيق عملية التماثل، إذا تغير موقع الذرة ندخل صفرًا. وإذا حافظت الذرة على موقعها الأصلي إضافة إلى اتجاه المتجهة التي عليها أيضًا غير متغير ندخل قيمة 1. أما إذا حافظت الذرة على موقعها الأصلي، ولكن اتجاه المتجهة التي عليها معكوس ندخل قيمة -1. (هذه فقط هي الاحتمالات المسموحة؛ لأن العمليات في الزمرة النقطية  $C_{2v}$  جميعها سوف تغير اتجاه المتجهة إما بزاوية  $0^\circ$  أو  $180^\circ$ ). عند جمع هذه المتجهات جميعها، نحصل على رمز التمثيل المختزل  $\Gamma$ . ونوضح كمثال هنا كامل المصفوفة  $9 \times 9$  لمحور  $C_2$ . لاحظ أن مدخلات القطر تستخدم فقط لإيجاد الرمز.

$$O \left\{ \begin{matrix} x' \\ y' \\ z' \end{matrix} \right\} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \left\{ \begin{matrix} x \\ y \\ z \\ x \\ y \\ z \\ x \\ y \\ z \end{matrix} \right\}$$

لاحظ أن مدخلات  $H_a$ ، و  $H_b$  ليست على القطر الرئيس؛ وذلك لأن  $H_a$ ، و  $H_b$  تتبادلان مع بعضهما بعضًا عند دوران محور  $C_2$ . وبالتالي  $x'(H_a) = -x(H_b)$ ، و  $y'(H_a) = -y(H_b)$ ، و  $z'(H_a) = z(H_b)$ . نتيجة لذلك تساهم ذرة الأكسجين فقط في رمز هذه العملية، بمجموع يساوي -1.

يمكن إيجاد بقية مدخلات  $\Gamma$  دون كتابة المصفوفات كالآتي:

$E$ : تبقى المتجهات جميعها غير متغيرة في عملية الذاتية. وبالتالي الرمز هو 9.

$C_2$ : تغير ذرات الهيدروجين مواقعها في دوران محور  $C_2$ . وبالتالي تساهم المتجهات جميعها بصفر في الرمز. تغير متجهات ذرة الأكسجين في اتجاهي الإحداثيات  $x$  و  $y$ . وبالتالي المساهمة لكل منهما -1، أما في اتجاه إحداثيات  $z$ ، فإن المتجهة تبقى كما هي أي تساهم بـ 1، فيكون المجموع هو -1.  
 $\chi(C_2) = [(-1) + (-1) + (1)] = -1$

$\sigma_v(xz)$ : يغير الانعكاس في سطح الجزيء اتجاهات المتجهات في إحداثيات  $y$  كلها، ويدع بقية المتجهات في إحداثيات  $x$ ، و  $z$  دون تغيير. أي أن المجموع  $3 - 3 + 3 = 3$ .

$\sigma_v'(yz)$ : يغير الانعكاس في المستوى المتعامد على سطح الجزيء موقع ذرتي الهيدروجين. وبالتالي تكون مساهمتهم في الرمز صفرًا؛ المتجهة  $x$  على ذرة الأكسجين تعكس، وتبقى المتجهات على الإحداثيات  $y$  و  $z$  كما هي، ويكون المجموع = 1.

يتضمن هذا التمثيل حركات الجزيء جميعها؛ ثلاث حركات انتقالية، وثلاث حركات دورانية، و (بالفرق) ثلاث حركات اهتزازية؛ وذلك لأن المتجهات التسعة مدخلة في هذا التمثيل. الرمز الخاصة بالتمثيل المختزل مبينة بآخر صف أسفل التمثيلات غير المختزلة في جداول الصفة للزمرة النقطية  $C_{2v}$ .

		$\sigma_v'(yz)$	$\sigma_v(xz)$	$C_2$	$E$	$C_{2v}$
$x^2, y^2, z^2$	$z$	1	1	1	1	$A_1$
$xy$	$R_z$	-1	-1	1	1	$A_2$
$xz$	$x, R_y$	-1	1	-1	1	$B_1$
$yz$	$y, R_x$	1	-1	-1	1	$B_2$
		1	3	-1	9	$\Gamma$

### اختزال التمثيلات لتمثيلات غير مختزلة

الخطوة الثانية هي فصل التمثيل لمكوناته من التمثيلات غير المختزلة. يتطلب هذا خاصية أخرى من خصائص الزمرة. يساوي عدد مرات تكرار أي تمثيل غير مختزل في التمثيل المختزل مجموع نواتج حاصل ضرب الرموز للتمثيلات المختزلة وغير المختزلة لكل عملية على حدة، ومقسومًا على درجة الزمرة. يمكن أن نعبر عن هذا بمعادلة، مع أخذ المجموع لعمليات التماثل للزمرة<sup>4</sup> جميعها.

$$\left( \begin{array}{c} \text{عدد التمثيلات غير} \\ \text{المختزلة لكل نوع} \end{array} \right) = \frac{1}{\text{الدرجة}} \sum_R \left[ \left( \begin{array}{c} \text{عدد العمليات} \\ \text{في الصف} \end{array} \right) \times \left( \begin{array}{c} \text{رمز التمثيل} \\ \text{المختزل} \end{array} \right) \times \left( \begin{array}{c} \text{رمز التمثيل} \\ \text{غير المختزل} \end{array} \right) \right]$$

في مثال الماء، درجة الزمرة النقطية  $C_{2v}$  هي 4، مع وجود عملية واحدة لكل صنف ( $E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'$ ). وبالتالي

تكون النتائج كما يلي:

$$n_{A_1} = \frac{1}{4}[(9)(1) + (-1)(1) + (3)(1) + (1)(1)] = 3$$

$$n_{A_2} = \frac{1}{4}[(9)(1) + (-1)(1) + (3)(-1) + (1)(-1)] = 1$$

$$n_{B_1} = \frac{1}{4}[(9)(1) + (-1)(-1) + (3)(1) + (1)(-1)] = 3$$

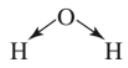
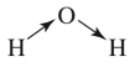
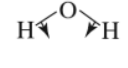
$$n_{B_2} = \frac{1}{4}[(9)(1) + (-1)(-1) + (3)(-1) + (1)(1)] = 2$$

هذا يعني أن التمثيل المختزل لحركات جزيء الماء جميعها يمكن اختزالها إلى  $3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$ . يظهر تفحص الأعمدة الأخيرة على يمين جداول الصفة أن الانتقال على اتجاهات الإحداثيات  $x, y, z$  هو حركة انتقالية في اتجاه الإحداثيات  $x, y, z$  أي تتحول بالطريقة نفسها للمحاور الثلاث) وحركة دورانية في ثلاثة اتجاهات ( $R_x, R_y, R_z$ ) هي  $A_2 + B_1 + B_2$ . وبطرح هذه الحركات من مجموع الحركات المذكورة في السابق يبقى ثلاثة أنماط من الاهتزازات وهي  $2A_1 + B_1$  كما هو مبين في الجدول 4-10. وبالتالي نحصل على عدد أنماط اهتزاز يساوي  $3N - 6$  كما بيئنا سابقاً. يكون نمطان من الاهتزازات متماثلين تماماً ( $A_1$ ) أي أن الاهتزاز لا يغير تماثل الجزيء، ويكون نمط آخر غير متماثل لدوران محور  $C_2$  ولانعكاس متعامد على سطح الجزيء ( $B_1$ ). توصف هذه الأنماط على أنها شد متماثل (symmetric stretch)، وشي متماثل (symmetric bend)، وشد غير متماثل (antisymmetric stretch) في الجدول 4-11.

<sup>4</sup> يجب أن تنتج هذه الخطوات عدداً صحيحاً من مرات تكرار التمثيلات غير المختزلة لكل نوع، حصولك على كسر في هذه الخطوة يعني وجود خطأ في الحسابات.



الجدول 10-4 تماثل الحركات الجزيئية للماء			
الاهتزازية (بقية الأنماط)	الدورانية ( $R_x, R_y, R_z$ )	الانتقالية ( $z, y, x$ )	الحركات كلها
$2 A_1$		$A_1$	$3 A_1$
$B_1$	$A_2$ $B_1$ $B_2$	$B_1$ $B_2$	$A_2$ $3 B_1$ $2 B_2$

الجدول 11-4 أنماط الحركات الاهتزازية للماء	
شد تماثلي: تغير في عزم القطب (dipole moment)، مسافة أطول بين ذرتي الهيدروجين الموجبتين وذرة الأكسجين السالبة، نشطة في ال IR (IR active). شد غير تماثلي: تغير في عزم القطب، تتغير المسافات بين ذرتي الهيدروجين الموجبتين وذرة الأكسجين السالبة، نشطة في ال IR.	 <p style="text-align: right;"><math>A_1</math></p>
ثنى متماثل: تغير في عزم القطب، الزاوية بين متجهات H—O تتغير، نشطة في ال IR.	 <p style="text-align: right;"><math>B_1</math></p>
	 <p style="text-align: right;"><math>A_1</math></p>

يمكن للاهتزازات الجزيئية أن تكون نشطة في الأشعة تحت الحمراء (IR) (أي أن لها امتصاصاً في طيف الأشعة تحت الحمراء) فقط عندما يحدث تغير في عزم القطب للجزيء. تحلل الاهتزازات الثلاثة للماء بهذه الطريقة لتحديد تصرفها في الأشعة تحت الحمراء. وفي الحقيقة فإن ذرة الأكسجين تتحرك أيضاً، إلا أن حركتها قليلة جداً ومعاكسة لذرتي الهيدروجين؛ لأن كتلة ذرة الأكسجين أكثر بكثير من ذرتي الهيدروجين. نتيجة لذلك لا يوجد تحريك على مركز كتلة الجزيء في الاهتزازات.

ويمكن لنظرية الزمر أن تعطي المعلومات نفسها (بالإمكان تفسير حالات أكثر تعقيداً أيضاً؛ في حقيقة الأمر يمكن لنظرية الزمر أن تفسر أنماط الاهتزاز للجزيء). بمصطلحات نظرية الزمر، يكون نمط الاهتزاز نشطاً في طيف الأشعة تحت الحمراء إذا كان تابعاً لتمثيل غير مختزل له التماثل (أو التحويل) نفسه مثل إحداثيات الأبعاد  $x, y$  أو  $z$ ؛ وذلك لأن الحركات الاهتزازية التي تغير موقع مركز الشحنة (center of charge) في الجزيء في أي من الإحداثيات  $x, y, z$  تُنتج تغيراً في عزم القطب. غير ذلك، لا يعد النمط الاهتزازي نشطاً في طيف الأشعة تحت الحمراء.

### أمثلة

اختزل التمثيلات التالية إلى تمثيلات غير مختزلة في الزمرة النقطية المذكورة (ارجع إلى جداول الصفة في ملحق C):

$C_{2h}$	$E$	$C_2$	$i$	$\sigma_h$
$\Gamma$	4	0	2	2

الحل:

$$n_{A_g} = \frac{1}{4}[(4)(1) + (0)(1) + (2)(1) + (2)(1)] = 2$$

$$n_{B_g} = \frac{1}{4}[(4)(1) + (0)(-1) + (2)(1) + (2)(-1)] = 1$$

$$n_{A_u} = \frac{1}{4}[(4)(1) + (0)(1) + (2)(-1) + (2)(-1)] = 0$$

$$n_{B_u} = \frac{1}{4}[(4)(1) + (0)(-1) + (2)(-1) + (2)(1)] = 1$$

$$\Gamma = 2A_g + B_g + B_u$$

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma$	6	3	-2

الحل:

$$n_{A_1} = \frac{1}{6}[(6)(1) + (2)(3)(1) + (3)(-2)(1)] = 1$$

$$n_{A_2} = \frac{1}{6}[(6)(1) + (2)(3)(1) + (3)(-2)(-1)] = 3$$

$$n_E = \frac{1}{6}[(6)(2) + (2)(3)(-1) + (3)(-2)(0)] = 1$$

$$\Gamma = A_1 + 3A_2 + E$$

تأكد من إدخال عدد عمليات التماثل في الصنف (العمود) في جداول الصفة. هذا يعني أن الحد الثاني في حسابات  $C_{3v}$  يجب أن يضرب في 2 ( $2C_3$ )، توجد عمليتان في هذا الصنف، أما الحد الثالث فيجب أن يضرب في 3 كما هو مبين.

#### تمرين 7-4

اختزل التمثيلات التالية لتمثيلاتها غير المختزلة في الزمرة النقطية المذكورة:

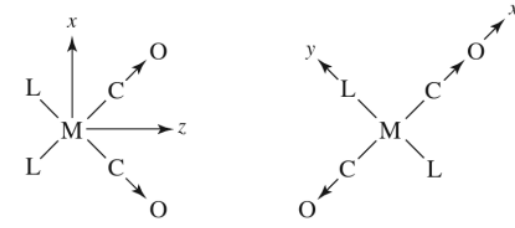
$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma_1$	4	1	0	0	2
$D_{2d}$	$E$	$2S_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2\sigma_d$
$\Gamma_2$	4	0	0	2	0
$C_{4v}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\Gamma_3$	7	-1	-1	-1	-1

#### تمرين 8-4

تحليل الإحداثيات  $x$ ،  $y$ ، و  $z$  لكل ذرة في جزيء  $NH_3$  يعطي التمثيل التالي:

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma$	12	0	2

- اختزل  $\Gamma$  لتمثيلاتها غير المختزلة.
- صنف التمثيلات غير المختزلة لأنماطها: انتقالية، أو دورانية، أو اهتزازية.
- أثبت أن عدد درجات الحرية يساوي  $3N$ .
- أي من أنماط الاهتزاز يكون نشطاً في الأشعة تحت الحمراء؟



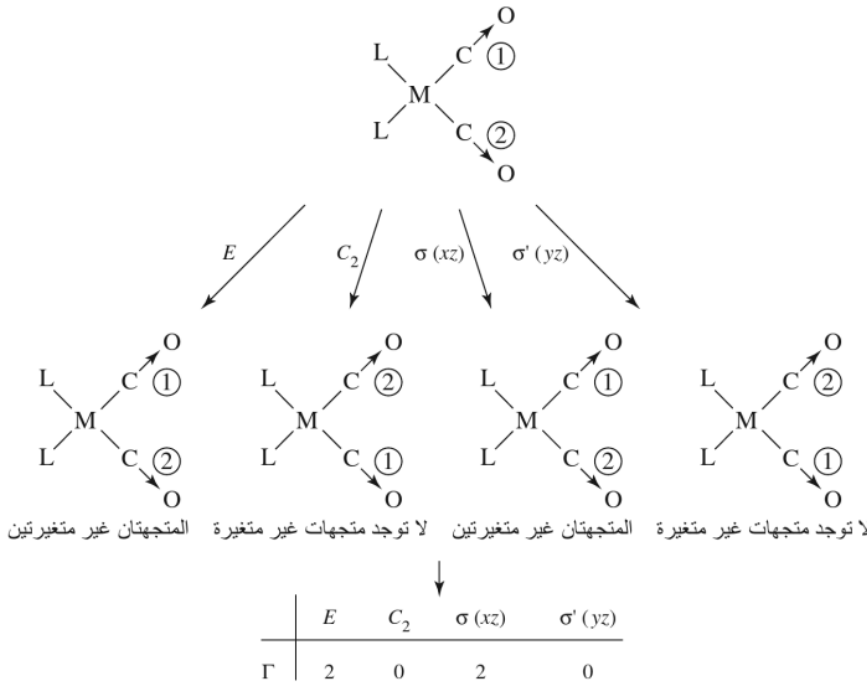
معقد ثنائي الكربونيل *Cis*- معقد ثنائي الكربونيل *Trans*-

**الشكل 4-22** اهتزازات الشد في زمرة الكربونيل الموجودة في معقدات المربع المستوي ثنائية الكربونيل.

### أنماط اهتزازية مختارة

يكون اعتبار نوع محدد من أنماط الاهتزاز في العادة مهمًا لمركب ما. على سبيل المثال، المعلومة التي عادة ما نحصل عليها من حزمة الشد لرابطة C—O في الأشعة تحت الحمراء لمعقدات معدنية فيها ليجاند الكربونيل (CO). المثال التالي لمعقد مربع مستوي ثنائي الكربونيل *cis*- و *trans*- يوضح هذه الطريقة. لهذه المعقدات<sup>5</sup> يمكن لطيف الأشعة تحت الحمراء البسيط أن يميز ما إذا كانت العينة عبارة عن *cis*- أو *trans*-ML<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>؛ يحدد عدد حزم الشد لرابطة C—O من خلال الشكل الهندسي للمعقد (الشكل 4-22).

الزمرة النقطية هي  $C_{2v}$ . المحور ( $C_2$ ) الرئيس هو محور الإحداثيات  $z$ ، ومستوى  $xz$  نعينه على أنه سطح الجزيء. يبين الشكل 4-23 بالأسهم حركات شد C—O الممكنة جميعها؛ احتمال زيادة مسافة C—O أو نقصانها وارد. تستخدم هذه المتجهات لإنشاء تمثيل مختزل كما هو موضح لاحقًا باستخدام عمليات التماثل للزمرة النقطية  $C_{2v}$ . ستحول رابطة C—O بالرمز 1 إذا بقيت مكانها دون تغير في عمليات التماثل، وبالرمز صفر إذا تغيرت. توضيح هذه العمليات ورموزها مبين في الشكل 4-23. لا تغيير على حزمة الشد في عملية



**الشكل 4-23** عمليات التماثل ورموزها للمعقد  $cis$ -ML<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>.

<sup>5</sup> يدل M على أي فلز، و L على أي ليجاند غير CO في هذه الصيغة.

الذاتية ولا في عملية الانعكاس خلال سطح الجزيء. وبالتالي تساهم كل منهما ب 1 في الرمز، ومنه يكون المجموع مساوياً 2 لكلا العمليتين. تنتقل كلتا المتجهتين لموقع جديد في عمليتي الدوران أو الانعكاس خلال المستوى المتعامد على سطح الجزيء. وبالتالي فإن مساهمة كل منهما في الرمز هي صفر.

يختزل التمثيل المختزل  $\Gamma$  إلى  $A_1 + B_1$  :

		$\sigma_v'(yz)$	$\sigma_v(xz)$	$C_2$	$E$	$C_{2v}$
		0	2	0	2	$\Gamma$
$x^2, y^2, z^2$	$z$	1	1	1	1	$A_1$
$xz$	$x, R_y$	-1	1	-1	1	$B_1$

تعد  $A_1$  ملائمة كتمثيل غير مختزل لحزمة الأشعة تحت الحمراء النشطة؛ وذلك لأنها تتحول (لها تماثل نفسه) كالبعد  $z$ ، إضافة لذلك يجب أن يكون نمط الاهتزاز المنسجم مع  $B_1$  نشطاً في الأشعة تحت الحمراء؛ وذلك لأنه يتحول كالبعد  $x$ .

تلخيص:

يوجد نمطا اهتزاز للشد في رابطة C—O: الأول: تماثله  $A_1$ ، والآخر له تماثل  $B_1$ ، وكلا النمطين نشط في الأشعة تحت الحمراء. أي سنتوقع ملاحظة كلا الشدّين في طيف الأشعة تحت الحمراء. هنا نفترض أن كلا الشدّين في C—O ليسا متشابهين كفاية في الطاقة ليحدث بينهما ائتلاف في طيف الأشعة تحت الحمراء.

$trans-ML_2(CO)_2$ ، الزمرة النقطية هي  $D_{2h}$ . نختار هنا أيضاً المحور الرئيس،  $C_2$ ، كمحور إحداثيات  $z$ ، والذي بدوره يغير سطح الجزيء إلى سطح  $xy$ . باستخدام عمليات التماثل للزمرة النقطية  $D_{2h}$ ، يمكننا الحصول على تمثيل مختزل للشد في رابطة C—O الذي يختزل إلى  $A_g + B_{3u}$ :

		$\sigma(yz)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(xy)$	$i$	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$	$E$	$D_{2h}$
		0	2	2	0	2	0	0	2	$\Gamma$
$x^2, y^2, z^2$		1	1	1	1	1	1	1	1	$A_g$
$x$		-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	$B_{3u}$

لا يعدّ النمط الاهتزازي نشطاً في الأشعة تحت الحمراء؛ وذلك لعدم وجود تماثل كأى من الإحداثيات  $x$ ،  $y$  أو  $z$  (هذا الشد تماثلي، غير نشط في الأشعة تحت الحمراء). ولكن من جهة أخرى يعدّ نمط التماثل  $B_{3u}$  نشطاً في الأشعة تحت الحمراء؛ لأن له تماثل  $x$ .

تلخيص:

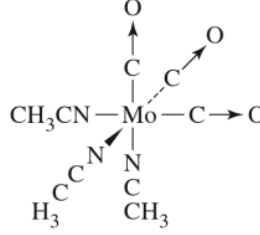
يوجد نمطا اهتزاز للشد في رابطة C—O: الأول، تماثله  $A_g$ ، والآخر له تماثل  $B_{3u}$ . يكون نمط  $A_g$  غير نشط في الأشعة تحت الحمراء (ليس له تماثل  $x$ ،  $y$  أو  $z$ )؛ ويكون نمط  $B_{3u}$  نشطاً في طيف الأشعة تحت الحمراء (له تماثل  $x$ ). وبالتالي يكون استنتاجنا هنا أننا سنرى حزمة شد C—O واحدة، فقط في طيف الأشعة تحت الحمراء.

إذن يمكننا أن نميز بين  $cis-$  و  $trans-ML_2(CO)_2$ ؛ بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء. أي إذا ظهرت حزمة شد C—O واحدة، فإن الجزيء سيكون  $trans-$ ، أما إذا ظهرت حزمتان، فإن الجزيء سيكون  $cis-$ . ويمكن التمييز بوضوح بين الطيفين للجزيئين باستخدام تجربة بسيطة.

## أمثلة:

حدد عدد أنماط الشد لرابطة CO النشطة في الأشعة تحت الحمراء للجزيء  $fac-Mo(CO)_3(NCCH_3)_3$  كما هو موضح في المخطط.

تماثل هذا الجزيء  $C_{3v}$ . العمليات التي يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار هي:  $E$ ،  $C_3$ ، و  $\sigma_v$ . عملية  $E$  تُبقي متجهة الرابطة غير متغيرة، وبالتالي تُعطي الرمز 3. عملية  $C_3$  تحرك المتجهات جميعها، وبالتالي تعطي الرمز 0. كل سطح  $\sigma_v$  يمر خلال إحدى زمر CO تاركاً إياها غير متغيرة، وفي الوقت نفسه يبادل الآخرين. مما يعطي الرمز 1.



إذن التمثيل الذي يجب أن يختزل هو:

$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
3	0	1

يختزل إلى  $A_1 + E$ . للتمثيل  $A_1$  تماثل مثل بُعد  $z$ ، وبالتالي يكون نشطاً في طيف الأشعة تحت الحمراء. للتمثيل  $E$  تماثل مثل أبعاد  $x$  و  $y$  معاً. ومن هنا يكون أيضاً نشطاً في طيف الأشعة تحت الحمراء. هذا النوع يمثل زوجاً من الاهتزازات المتساوية في الطاقة التي تظهر كحزمة امتصاص واحدة.

## تمرين 9-4

حدد عدد أنماط شد الرابطة C—O النشطة في الأشعة تحت الحمراء للجزيء  $Mn(CO)_5Cl$ .

## مراجع عامة

يوجد العديد من الكتب المفيدة في هذا الموضوع. مثل:

E A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1990; S. F. A. Kettle, Symmetry and Structure (Readable Group Theory for Chemists), 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1995; and I. Hargittai and M. Hargittai, Symmetry Through the Eyes of a Chemist, 2nd ed., Plenum Press, New York, 1995.

الكتابان الأخيران يقدمان معلومات عن الزمر الفضائية المستخدمة في تماثل الحالة الصلبة، والكتب السابقة جميعها تتضمن مقدمات سهلة نسبياً لرياضيات هذا الموضوع.

## المسائل

1-4 حدد الزمر النقطية لكل من:

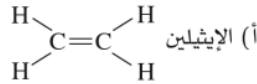
(أ) الإيثان (هيئة التبادل)

(ب) الإيثان (هيئة الكسف)

(ج) كلوروايثان (هيئة التبادل)

(د) 1,2-دايكلوروايثان (هيئة مضاد التبادل)

2-4 حدد الزمر النقطية لكل من:



(ب) كلوروايثيلين

(ج) التشكلات المحتملة لدايكلوروايثيلين

3-4 حدد الزمر النقطية لكل من:

(أ) أسيتيلين

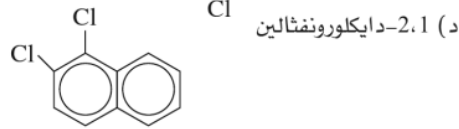
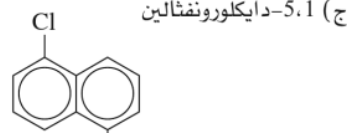
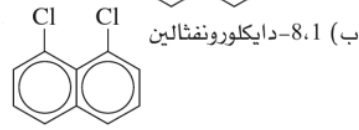
(ب)  $H-C\equiv C-F$

(ج)  $H-C\equiv C-CH_3$

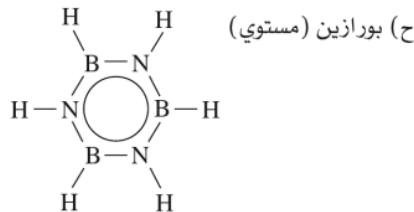
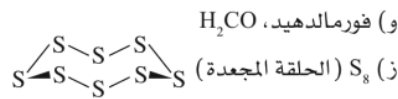
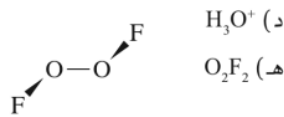
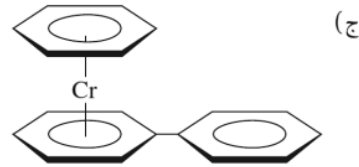
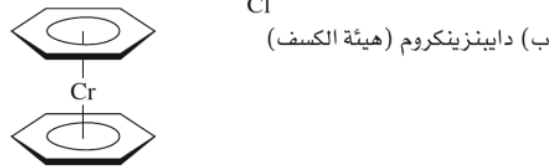
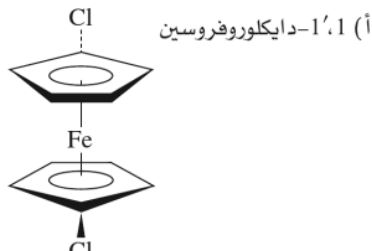
(د)  $H-C\equiv C-CH_2Cl$

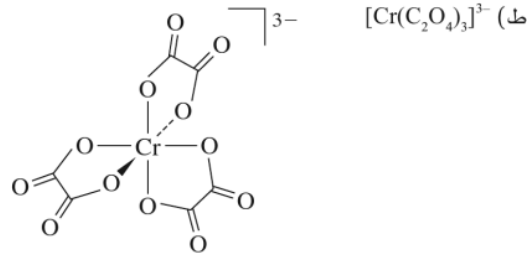
(هـ)  $H-C\equiv C-Ph$  (Ph = phenyl)

4-4 حدد الزمر النقطية لكل من:



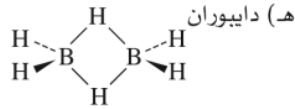
5-4 حدد الزمر النقطية لكل من:



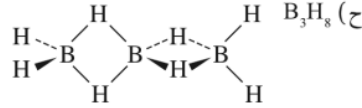


(ي) كرة تنس (بإهمال الرمز. ولكن خذ بعين الاعتبار الرسم على السطح)  
6-4 حدد الزمر النقطية لكل من:

- (أ) الهكسان الحلقي (هيئة الكرسي)  
(ب) تتراكلوروالين  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{CCl}_2$   
(ج)  $\text{SO}_4^{2-}$   
(د) رقاقة الثلج



(و) المتشكلات المحتملة لترايبروموبنزين  
(ز) رباعي الأوجه محاط بمكعب (تكوّن الرؤوس المتبادلة من المكعب رؤوس الشكل رباعي الأوجه).



7-4 حدد الزمر النقطية لكل من:

- (أ) ورقة الطباعة  
(ب) دورق مخروطي (دون الرسومات)  
(ج) برغي  
(د) الرقم 96

(هـ) خمسة أمثلة من الأجسام التي تتعامل معها يومياً، اختر خمسة أمثلة مختلفة من الزمر النقطية  
(و) زوج من العدسات البصرية (افتراض أن العدسات لها الدرجة من القوة نفسها)  
(ز) نجم خماسي الرؤوس

- (ح) شوكة (افتراض عدم وجود زخارف)  
(ط) الكابتن أهاب الذي فقد رجلاً عندما حاول اصطياد مويبي ديك.  
(ي) مغسلة معدنية

8-4 حدد الزمر النقطية للجزيئات الموجودة في مسائل نهاية الفصل الثالث:

(أ) مسألة 3-12

(ب) مسألة 3-16

9-4 حدد الزمر النقطية للجزيئات والأيونات الموجودة في:

(أ) شكل 3-8

(ب) شكل 3-15

10-4 حدد الزمر النقطية للمدارات الذرية التالية، بإدخال الإشارات على فصوص المدارات:

(أ)  $p_x$

(ب)  $d_{xy}$

(د)  $d_{z^2}$

(ج)  $d_{x^2-y^2}$

11-4 أثبت أن المكعب له عناصر تماثل الهرم ثماني الأوجه نفسها.

12-4 للجزيء 2,1-trans-دايكلوروايثيلين الذي تماثله  $C_{2h}$ :

(أ) ما عدد عمليات التماثل لهذا الجزيء جميعها؟

(ب) اكتب زمرة المصفوفات التحويلية التي تصف تأثير كل عملية تماثل في زمرة  $C_{2h}$  على زمرة الأبعاد  $x, y, z$  لنقطة. (يجب أن يتألف جوابك من أربع مصفوفات تحويلية  $3 \times 3$ ).

(ج) حدد باستخدام الحدود على القطر- التمثيلات غير المختزلة الممكنة جميعها لهذه المصفوفات التحويلية. (يجب أن تتمكن من الحصول على ثلاثة تمثيلات غير مختزلة بهذه الطريقة، ولكن ستكون اثنتان منهما مكررتين.) يمكنك التأكد من نتائجك بالعودة إلى جدول رموز الزمرة  $C_{2h}$ .

(د) أثبت- باستخدام جداول الصفة لزمرة  $C_{2h}$ - أن التمثيلات غير المختزلة مشتركة للتعامل.

13-4 لجزيء الإيثيلين الذي تماثله  $D_{2h}$ .

(أ) ما عدد عمليات التماثل للإيثيلين جميعها؟

(ب) اكتب مصفوفة تحويلية لكل عملية تماثل تصف تأثير هذه العملية في زمرة الأبعاد  $x, y, z$  لنقطة.

(ج) أوجد باستخدام الرموز للمصفوفات التحويلية التمثيل المختزل.

(د) أوجد باستخدام عناصر القطر للمصفوفات التي أوجدتها ثلاثة تمثيلات غير مختزلة من زمرة  $D_{2h}$ . (هـ) برهن على أن التمثيلات التي حصلت عليها مشتركة للتعامل.

14-4 باستخدام جداول الصفة لزمرة  $D_{2d}$ :

(أ) حدد درجة الزمرة.

(ب) أثبت أن التمثيل غير المختزل،  $E$ ، متعامد على كل من التمثيلات غير المختزلة الأخرى.

(ج) أثبت- لكل التمثيلات غير المختزلة- أن مجموع مربعات الرموز يساوي درجة الزمرة.

(د) اختزل التمثيلين التاليين لمكوناتهما من التمثيلات غير المختزلة.

15-4 اختزل التمثيلات التالية لتمثيلات غير المختزلة.

$2\sigma_d$	$2C_2'$	$C_2$	$2S_4$	$E$	$D_{2d}$
2	2	2	0	6	$\Gamma_1$
0	2	6	4	6	$\Gamma_2$

$3\sigma_v$	$2C_3$	$E$	$C_{3v}$
2	3	6	$\Gamma_1$
-1	-1	5	$\Gamma_2$

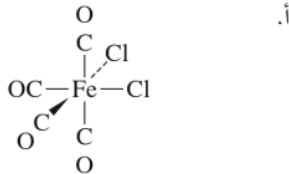
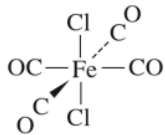
$6\sigma_d$	$3\sigma_h$	$8S_6$	$6S_4$	$i$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2$	$8C_3$	$E$	$O_h$
2	4	0	0	0	2	2	0	0	6	$\Gamma$

16-4 برهن لتماثل  $D_{4h}$ ، وباستخدام رسم تخطيطي، أن مدارات  $d_{xy}$  لها تماثل  $B_{2g}$ ، ومدارات  $d_{x^2-y^2}$  تماثلها  $B_{1g}$ .

(مساعدة: يمكنك استخدام جزيء له تماثل  $D_{4h}$  كمرجع للعمليات في الزمرة النقطية  $D_{4h}$ ).

17-4 أي من البنود في المسائل 5، 6، و7 كابرلي؟ اذكر ثلاثة بنود كابرلية غير مذكورة في هذا الفصل.

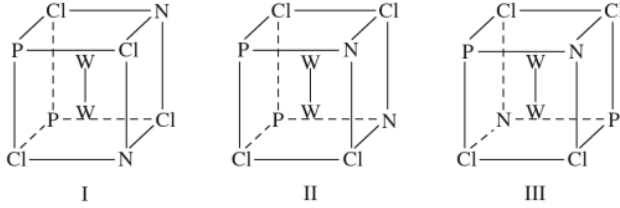
18-4 حدد عدد اهتزازات شد  $C-O$  النشطة في الأشعة تحت الحمراء للجزيئات التالية:





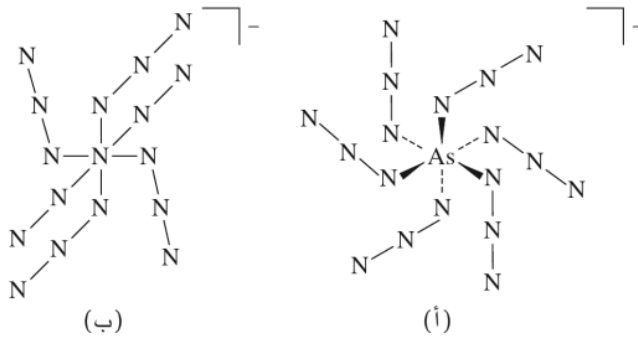
19-4 باستخدام إحداثيات  $x, y, z$  جميعها لكل ذرة في جزيء  $SF_6$ ، حدد التمثيل المختزل، اختزله، صنف التمثيلات غير المختزلة لأنماط الانتقال، والدوران، والاهتزاز، ثم قرر أيًا من أنماط الاهتزاز نشطة في الأشعة تحت الحمراء.

20-4 تم اكتشاف متشكلات ثلاث للجزيء  $W_2Cl_4(NH_2)_2(PMe_3)_2$  تشترك هذه المتشكلات في شكل لبي موضح في الأسفل. حدد الزمرة النقطية لكل من هذه المتشكلات (المرجع: F. A. Cotton, E. V. Dikarev, and W.-Y. Wong, Inorg. Chem., 1997, 36, 2670).



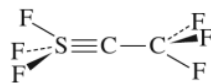
21-4 هناك أدلة مهمة لوجود ميثان متأيّن يحتوي على بروتون  $CH_5^+$ . دلت الحسابات على أن تماثل الشكل الأقل طاقة لهذا الأيون هو  $C_s$ . ارسم شكلاً منطقيًا لهذا الأيون. الشكل غير عادي، ويوجد فيه نوع من الروابط مشروح فقط في الفصول السابقة. (المرجع: G. A. Olah and G. Rasul, Acc. Chem. Res., 1997, 30, 245).

22-4 الشكل (أ) يبين مظهر لهذا الصنف؛ حيث تم كتابة تقرير عن تحضير أيون هكسا أزيدوأرسنيت (V) وعدّ كأول مثال مثبت من حيث الشكل الكيميائي على صنف مكون من الأرسين (V) والأزيد فقط. مظهران موضحان لهذا الشكل في الأسفل. الشكل (أ) يبين تكون ثلاثة روابط  $As-N$  فوق الورقة، وتكون الروابط الثلاثة الأخرى أسفل الورقة (تبادليًا). أما الشكل (ب) ففيه منظر آخر تكون فيه محاور من  $N-As-N$  ما الزمرة النقطية؟ (المرجع: T. M. Klapiitke, H. Noth, T. Schiitt, and M. Warchhold, Angew Chem., Int. Ed., 2000, 39, 2108).

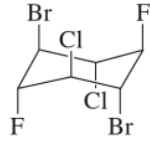


23-4 يمكن الحصول على مشتقات الميثان بتبديل واحدة أو أكثر من ذرات الهيدروجين بذرات أخرى مثل  $F, Cl, Br$ . تخيل أن لديك مصدرًا من الميثان، والكيمائيات والأجهزة اللازمة لعمل مشتقات الميثان التي لها التجميعات جميعها من العناصر  $F, H, Cl, Br$ . ما الزمر النقطية للجزيئات التي يمكنك صنعها؟ يجب أن تجد 35 جزيئيًا محتملاً، ولكن يمكن توزيعها على خمس زمر من تعيينات الزمر النقطية.

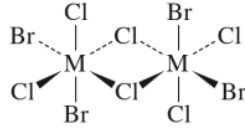
24-4 حدد الزمر النقطية لكل من الجزيئات التالية:  
 (أ)  $F_3SCCF_3$  بوجود الرابطة الثلاثية  $S \equiv C$



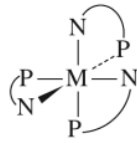
ب)  $C_6H_6F_2Cl_2Br_2$ ، مشتقة من الهكسان الحلقي على هيئة الكرسي.



ج)  $M_2Cl_6Br_4$ ، حيث M ذرة معدنية.



د)  $M(NH_2C_2H_4PH_2)_3$ ، باعتبار أن  $NH_2C_2H_4PH_2$  حلقة مستوية.



25-4 استخدم الإنترنت للبحث عن جزيئات لها التماثلات التالية:

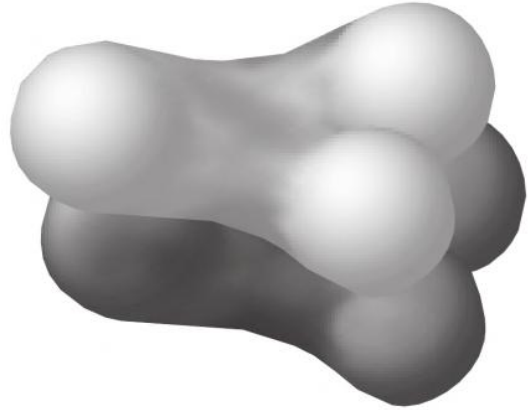
أ) الزمرة النقطية  $S_6$ .

ب) الزمرة النقطية  $T$ .

ج) الزمرة النقطية  $I_h$ .

دوّن الجزيئات ورابط الموقع الإلكتروني (URL) الذي توجد فيه، والإستراتيجية التي استخدمتها في البحث.

# الفصل 5 المدارات الجزيئية



تستخدم نظرية المدارات الجزيئية طرق نظرية المجموعات لوصف الرابطة في الجزيئات لاكتمال الصورة البسيطة للرابطة واتساعها والمذكورة في الفصل الثالث. تحدد الخصائص التماثلية والطاقة النسبية للمدارات الذرية طريقة تأثرها لتكون المدارات الجزيئية. بعد ذلك تملأ هذه المدارات الجزيئية بالإلكترونات المتاحة باتباع القواعد المستخدمة في المدارات الذرية نفسها، وتقارن طاقة الإلكترونات الكلية في المدارات الجزيئية مع الطاقة الكلية الابتدائية للإلكترونات في المدارات الذرية. فإذا كانت الطاقة الكلية للإلكترونات في المدارات الجزيئية أقل من مثلتها في المدارات الذرية، فإن الجزيء يكون مستقرًا. وإذا لم تكن كذلك، فإن الجزيء يكون غير مستقر، ولا يتكون المركب. سوف نصف في البداية الربط (أو عدمه) في أول عشرة جزيئات ثنائية الذرات المتجانسة (homonuclear diatomic) (أي من  $H_2$  إلى  $Ne_2$ ) ثم نصف جزيئات ثنائية الذرات غير المتجانسة (heteronuclear diatomic) وجزيئات متعددة الذرات.

إن استخدام طريقة صورية بسيطة يكفي لوصف الربط في كثير من الحالات، وحيث تقدم أفكارًا لوصف أشمل في الحالات الأكثر صعوبة. ومن ناحية أخرى يمكن أن يكون من المفيد معرفة كيفية استخدام طريقة نظرية الزمر أكثر إتقانًا، وذلك لإعطاء خلفية عن الطريقة المبسطة، ولجعلها متاحة في الحالات التي نحتاجها. في هذا الفصل، سنصف كلا الطريقتين، من خلال توضيح طريقة الوصف المبسط، وتطوير النقاش المطلوب لبعض الحالات الأكثر تعقيدًا.

كما هي الحال في المدارات الذرية، يمكن كتابة معادلة شرودنجر للإلكترونات في الجزيئات، ويمكن بناء حلول تقريبية لمعادلات شرودنجر الجزيئية بواسطة الجمع الخطي للمدارات الذرية ((linear combinations of the atomic orbitals (LCAO))، أي مجموع الدالات الموجية الذرية أو الفروق بينها. ويكون شكل الدالات الموجية للجزيئات الثنائية الذرات مثل  $H_2$ ، على الشكل الآتي:

$$\Psi = c_a\psi_a + c_b\psi_b,$$

حيث  $\Psi$  هي دالة الموجة الجزيئية، أما  $\psi_a$  و  $\psi_b$  فهما دالتا الموجة الذرية، في حين  $c_a$  و  $c_b$  عاملان قابلان للضبط.

## 1-5

### تكوين مدارات جزيئية من مدارات ذرية

يمكن أن يكون العاملان متساويين أو غير متساويين، موجبين أو سالبين، استناداً إلى مدارات المكونة وطاقتها. وكلما قصرت المسافة بين ذرتين، تتداخل (overlap) مدارهما، وتزيد أهمية احتمالية وجود الإلكترونات الممنوحة من كلتا الذرتين في منطقة التداخل. ونتيجة لهذا تتكون المدارات الجزيئية (molecular orbitals). تحتل الإلكترونات الموجودة في المدارات الجزيئية الرابطة الفراغ بين النواتين، وتتماسك الذرتان معاً؛ بسبب القوى الكهربائية المستقرة بين الإلكترونات والنواتين الموجبتين.

يجب توافر ثلاثة شروط ضرورية للتداخل من أجل الوصول إلى رابطة؛ أولاً: يجب أن يكون التماثل للمدارات في مناطق معينة لها إشارة التداخل نفسها  $\psi$ . ثانياً: يجب أن تكون طاقة مدارات متشابهة؛ فإذا كان الفرق في الطاقة ذا قيمة كبيرة، فإن التغير في الطاقة عند تكوين المدارات الجزيئية يكون قليلاً، والاختزال في الطاقة للإلكترونات يكون قليلاً جداً كذلك للوصول إلى أي رابطة. ثالثاً يجب أن تكون المسافة بين الذرات قصيرة لتيسر تداخلاً جيداً للمدارات، على ألا تكون هذه المسافة قصيرة جداً؛ حتى لا تتداخل قوى التنافر بين الإلكترونات الأخرى، أو بين الأنوية. فإذا حدث ذلك، فإن الطاقة الكلية للإلكترونات في المدارات الجزيئية الممتلئة ستكون أقل من الطاقة الكلية للإلكترونات في مدارات ذراتها الأصلية، وتكون طاقة الجزيء المتكون أقل من طاقة الذرات المنفصلة.

### 1-1-5 المدارات الجزيئية الناتجة عن مدارات S

سنأخذ بالاعتبار أولاً الجمع بين مداري S، كما هي الحالة في  $H_2$ . للتسهيل، سنوسم ذرتي الجزيء الثنائي الذرات بـ  $a$  و  $b$ ، وبالتالي فإن دالتي الموجة للمدارات الذرية هما  $\psi(1s_a)$  و  $\psi(1s_b)$ . ويمكننا تخيل ذرتين تقتربان كل منهما من الأخرى حتى تتداخل غماتهما الإلكترونيتان، وتندمجان في غمامة إلكترونية جزيئية كبيرة. إن المدارات الجزيئية الناتجة عبارة عن جمع خطي للمدارات الذرية، وبالتالي يكون جمع المدارين وطرحهما كالتالي:

لجزيء الهيدروجين بالحدود العامة

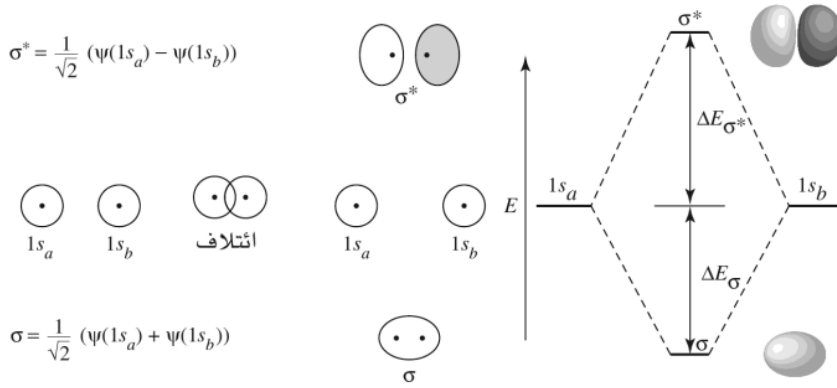
$$\Psi(\sigma) = N[c_a\psi(1s_a) + c_b\psi(1s_b)] = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(1s_a) + \psi(1s_b)] \quad (H_a + H_b)$$

و

$$\Psi(\sigma^*) = N[c_a\psi(1s_a) - c_b\psi(1s_b)] = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(1s_a) - \psi(1s_b)] \quad (H_a - H_b)$$

حيث  $N$  هي عامل التسوية (normalizing factor) (أي  $\int \Psi\Psi^* d\tau = 1$ )، و  $c_a$  و  $c_b$  عاملان قابلان للضبط. وفي هذه الحالة، يكون المداران الجزيئيان متطابقين. وبالتالي يكون العاملان تقريباً متطابقين أيضاً<sup>1</sup>. هذه مدارات مصورة في شكل 1-5. وفي هذا المخطط، مثله مثل مخططات المدار كلها في هذا الكتاب (مثل جدول 3-2 وشكل 6-2)، توصف إشارة فص المدار بواسطة التظليل؛ حيث تدل الفصوص الداكنة والفاتحة على إشارات متعاكسة لـ  $\Psi$ . ويكون اختيار الموجب والسالب لمدار ذري بعينه عشوائياً؛ والمهم هو كيفية تناسبهما لتكون مدارات جزيئية. وفي المخططات التي على يمين الشكل، فإن التظليلين؛ الداكن والفاتح يظهران تعاكس إشارات الدالة الموجية.

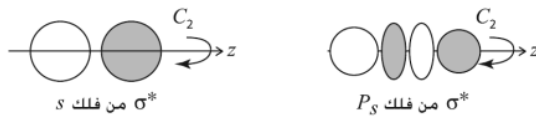
<sup>1</sup> تظهر الحسابات الأكثر دقة أن العاملين في مدار  $\sigma^*$  أكبر بقليل منهما في مدار  $\sigma$ . وهذا الفرق مهم عادة في الطريقة المبسطة التي نستخدمها حالياً. لذرتين متطابقتين سوف نستخدم  $c_a = c_b = 1$  و  $N = 1/\sqrt{2}$ . ينتج الفرق في العوامل لمدارات  $\sigma^*$  و  $\sigma$  أيضاً تغيراً أكبر (زيادة) في الطاقة من المدارات الذرية للمدارات الجزيئية  $\sigma^*$  مقارنة مع المدارات الجزيئية  $\sigma$  (نقصان).



الشكل 1-5 مدارات جزيئية من مدارات الهيدروجين 1s.

لأن المدار الجزيئي  $\sigma$  هو مجموع مدارين ذريين،  $\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(1s_a) + \psi(1s_b)]$ ، ولأنه يُنتج زيادة في تركيز الإلكترونات بين النواتين، حيث تساهم كلا دالتي الموجة، لذا يطلق عليه مداراً جزيئياً رابطاً (bonding molecular orbital) حيث طاقته أقل من طاقة المدارات الذرية المكونة له. المدار الجزيئي  $\sigma^*$  ناتج عن طرح مدارين ذريين،  $\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(1s_a) - \psi(1s_b)]$ . يوجد في هذا المدار عقدة (node) فيها كثافة الإلكترونات تساوي صفرًا بين النواتين، وهي ناتجة عن إلغاء دالتي الموجة، والتي تكون طاقته أعلى؛ ولهذا يطلق عليها مداراً نابذاً للارتباط (antibonding orbital). تتركز إلكترونات مدارات الرابطة بين الأنوية، وتجذب النواتين، وبالتالي تمسك بهما معاً. وتحتوي مدارات نابذ للارتباط على عقدة واحدة أو أكثر؛ تسبب الإلكترونات في هذه المدارات تنافراً مشتركاً بين الذرات. إن الفرق في الطاقة بين مدار نابذ للارتباط والمدارات الذرية المكونة له أكثر بقليل من الفرق نفسه في الطاقة بين مدار الرابطة والمدارات المكونة له. مدارات غير الرابطة (Nonbonding orbitals). محتملة أيضاً. ويجب أن تكون طاقة المدار غير الرابطة طاقة المدار الذري نفسها بصورة جوهرية، إما بسبب أن المدار على إحدى الذرات له تماثل لا يناسب أي مدار على الذرة الثانية، أو لأن طاقة المدار الجزيئي تناسب طاقة المدار الذري عن طريق الصدفة.

يشير الرمز  $\sigma$  (سيجما، sigma) إلى أن مدارات متماثلة بالنسبة إلى الدوران حول محور الوصل بين الأنوية:

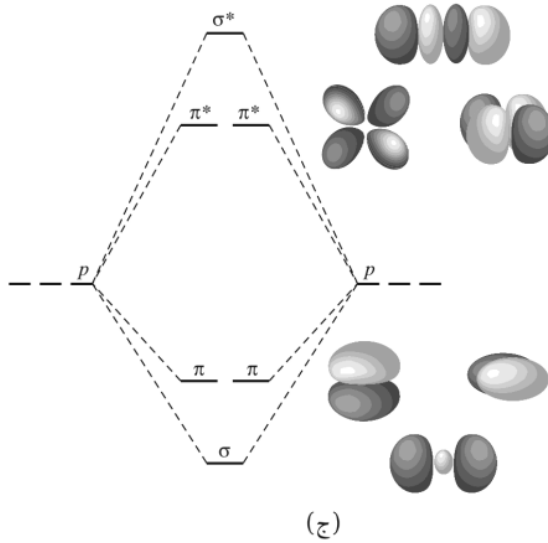
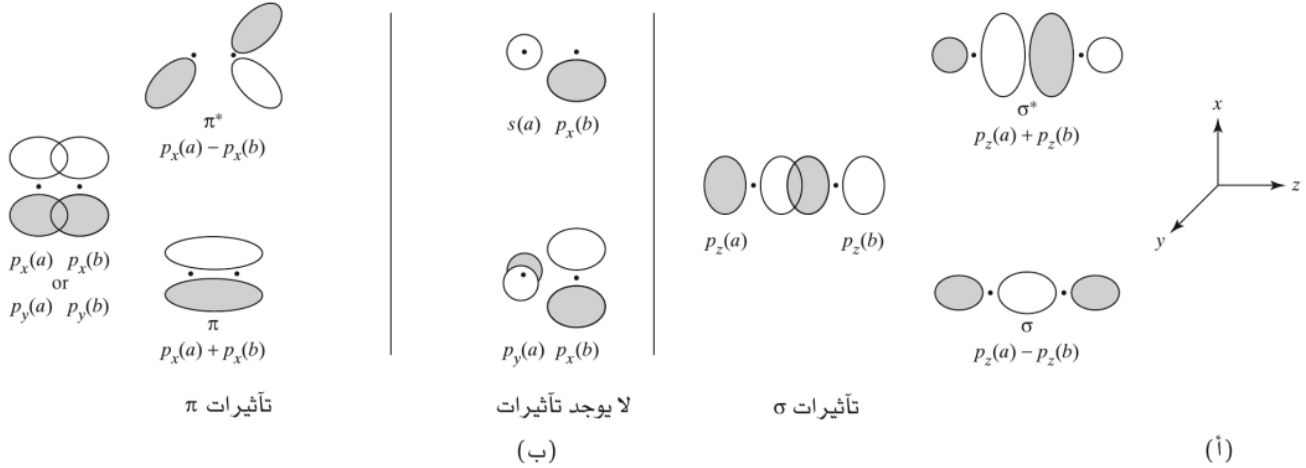


تستخدم النجمة كثيراً لتدل على مدارات نابذ للارتباط، أي مدارات الأعلى طاقة. ولأن طبيعة المدارات الجزيئية الرابطة، وغير الرابطة، ونابذ للارتباط- غير واضحة أحياناً، فإننا سنستخدم ترميز النجمة فقط في الحالات المبسطة، حيث تكون سمات الرابطة ونابذ للارتباط واضحة جلية.

يعدّ النمط الموصوف لجزيء  $H_2$  نموذجاً عادياً لجمع مدارين ذريين لتكوين مدارين جزيئيين؛ أحدهما مدار رابطة طاقته أقل، والآخر مدار نابذ للارتباط طاقته أعلى. وبغض النظر عن عدد المدارات، فإن القاعدة الثانية هي أن عدد المدارات الجزيئية الناتجة يساوي عدد المدارات الذرية المكونة لها في الذرات.

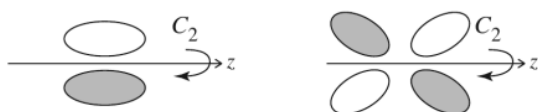
2-1-5 المدارات الجزيئية الناتجة عن مدارات  $p$ 

تعد المدارات الجزيئية الناتجة عن مدارات  $p$  أكثر تعقيداً؛ بسبب طبيعة التماثل في مداراتها. ويجب إدخال الإشارة الجبرية لدالة الموجة عندما نأخذ التأثير بعين الاعتبار. عندما يتداخل مداران وإشارة في منطقتي اثتلاف لهما الإشارة نفسها، فإن جمع المدارين يعطي زيادة في احتمالية وجود الإلكترونات في منطقة التداخل. أما إذا كانت إشارة منطقتي التداخل معكوسة، فإن الجمع يقلل من احتمالية وجود الإلكترونات في منطقة التداخل. يوضح شكل 1-5 هذا التأثير للجمع والطرح لمدارات  $1s$  في جزيء  $H_2$ ؛ تُنتج التأثيرات نفسها من اثتلاف فصوص مدارات  $p$  بإشاراتها المتناوبة. التأثيرات في مدارات  $p$  موضحة في شكل 2-5. وسوف نختار المحور الواصل بين النواتين، وهو محور إحداثيات  $z$ . ويجب عدم تغيير المحاور لجزيء معين بعد تثبيتها.



الشكل 2-5 تأثيرات مدارات  $p$  (أ) تكوين مدارات جزيئية. (ب) مدارات لا تكون مدارات جزيئية. (ج) مخطط سطح الطاقة.

عندما نرسم محاور إحداثيات  $Z$  لذرتين موضوعتين في الاتجاه<sup>2</sup> نفسه، فإن طرح مدارات  $p_z$  يكون مدارات  $\sigma$ ، في حين يكون جمعها مدارات  $\sigma^*$ ، وكلاهما متماثل عند دوران محور  $Z$ ، ويحتويان على عُقد متعامدة مع الخط الواصل بين النواتين. التأثيرات بين مدارات  $p_x$ ، و  $p_y$ ، تعطي مدارات  $\pi$ ، و  $\pi^*$ ، كما هو مبين. يدل الترميز بـ  $\pi$  (باي) على التغير في الإشارة عند دوران محور  $C_2$  حول محور الرابطة:



كما هو الحال في حالة مدارات  $S$ ، فإن التداخل بين منطقتين لهما الإشارة نفسها يؤدي إلى زيادة في تركيز الإلكترونات، كما أن ائتلاف منطقتين متعاكستين في الإشارة يؤدي إلى عُقدة صفرية الكثافة الإلكترونية. أضف إلى ذلك، أن العُقد في المدارات الذرية تصبح عُقدًا في المدارات الجزيئية الناتجة. وفي حالة نابذ للارتباط  $\pi^*$ ، تنتج أربعة فصوص مشابهة لمظهر مدار  $d$  المتمدد (شكل 2-5 ج).

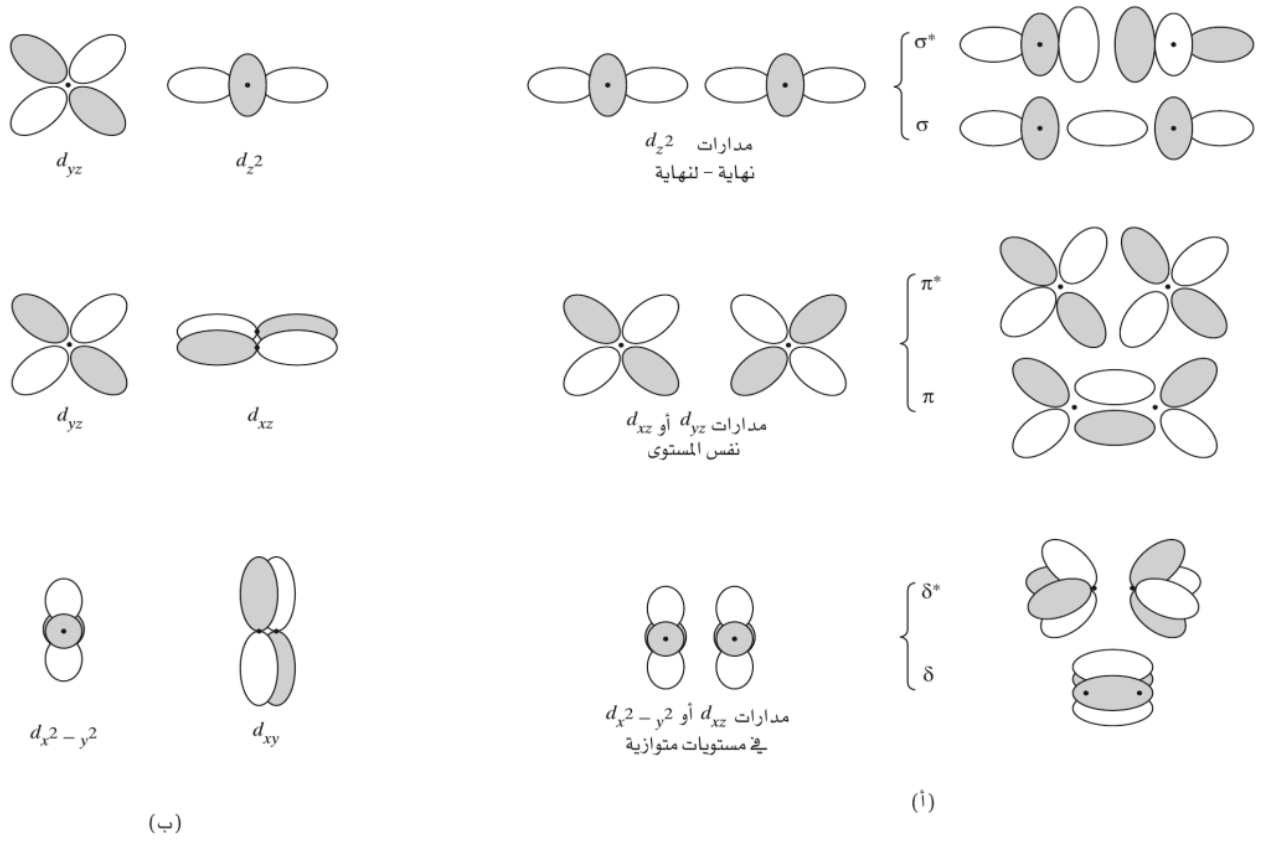
تحتاج أزواج مدارات  $p_x$ ، و  $p_y$ ، و  $p_z$  إلى نقاش مفصّل؛ لأن اختيار محور  $Z$  محورًا بين الأنوية يجعل مدارات المشتقة من مدارات  $p_z$  متماثلة عند الدوران حول محور الرابطة، وتوسم بالرمزين  $\sigma$  و  $\sigma^*$  للمدارات الرابطة ونابذ للارتباط على الترتيب. التجميعات المشابهة لمدارات  $p_y$  تنتج مدارات تتغير إشارة دالتها الموجية عند الدوران بمحور  $C_2$  حول محور الرابطة؛ ويوسمان بالرمزين  $\pi$  و  $\pi^*$  للمدارات الرابطة ونابذ للارتباط على الترتيب. وتنتج مدارات  $p_x$  مدارات  $\pi$  و  $\pi^*$  بالطريقة نفسها.

عندما يتداخل مداران بالتساوي، ولهما الإشارات نفسها أو عكسها، كما هو الحال في مثال  $s + p_x$  في شكل 2-5 (ب)، فإن تأثيرات الرابطة ونابذ للارتباط تلغي بعضها بعضًا، وتكون النتيجة عدم وجود مدار جزيئي ناتج. يمكن وصف هذا بطريقة أخرى، وهي أن خصائص التماثل للمدارات غير مناسبة. وبالتالي فإن جمعها غير ممكن. إذا كان تماثل المدار الذري لا يناسب أيًا من مدارات الذرة الأخرى، فإنه يطلق عليه مدار غير الرابطة (Nonbonding orbital). وتحتوي الجزيئات الثنائية الذرات المتجانسة على مدارات جزيئية رابطة ونابذ للارتباط فقط؛ وسنشرح مدارات غير الرابطة بصورة مفصلة في قسم 1-5-4، و 2-5-2، و 3-4-5.

### 3-1-5 المدارات الجزيئية الناتجة عن مدارات $d$

في العناصر الثقيلة، خصوصًا الفلزات الانتقالية، يمكن لمدارات  $d$  أن تشارك في الرابطة بالطريقة نفسها. يوضح شكل 3-5 التجميعات الممكنة. عندما تكون محاور إحداثيات  $Z$  متسامتة، فإن نهايتي مداري  $d_{z^2}$  يمكن أن تجمعا لتكوين رابطة  $\sigma$ . مدارات  $d_{xz}$ ، و  $d_{yz}$  تكون مدارات  $\pi$ . تتكون مدارات دلتا ( $\delta$  delta) عند تلاقي المدارات الذرية من مستويين متوازيين ويجمعان جانبيًا، كما يعمل كل من مداري  $d_{xy}$  و  $d_{x^2-y^2}$  المتسامتة مع محاور إحداثيات  $Z$ . (يدل رمز  $\delta$  على أن الإشارة تتغير عند دوران  $C_4$  حول محور الرابطة.) لا تحتوي مدارات سيجما على عُقد على الخط الواصل بين مركزي الذرتين في الرابطة. وتوجد في مدارات باي عُقدة واحدة تحتوي على الخط الواصل بين المركزيين، أما مدارات دلتا، ففيها عقدتان تحتويان على خط المركزيين. ولا يمكن لتجميعات مدارات تتضمن ائتلاف المناطق بالإشارات النابذة أن تكون مدارات جزيئية؛ مثلًا،  $p_z$ ، و  $d_{xz}$  لهما ائتلاف صفري صافٍ (منطقة لها مناطق ائتلاف الإشارة نفسها، ومنطقة أخرى إشارتها نابذة).

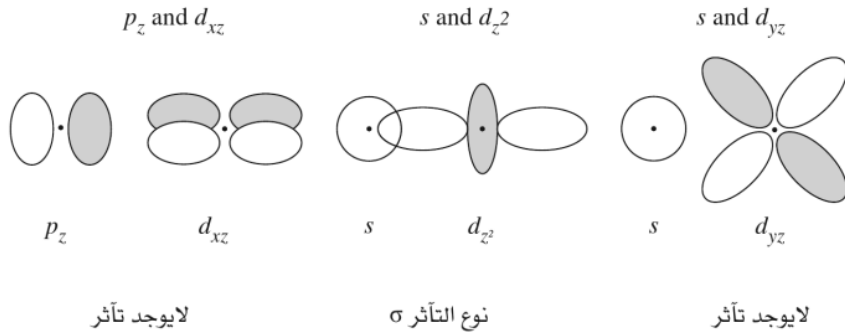
<sup>2</sup> اختيار اتجاه محاور إحداثيات  $Z$  عشوائي. عندما يكون كلاهما موجبيًا في الاتجاه نفسه، فإن الفرق بين مداري  $p_z$  هو جمع الرابطة. إذا أوجه كلا التسمين الموجبين لمحوري  $Z$  نحو بعضهما بعضًا، فإن جمع مداري  $p_z$  يعطي جمع الرابطة. اخترناهم بالصورة الموجبة في الاتجاه نفسه ليتطابق ذلك مع معالجتنا للجزيئات الثلاثية الذرة، و جزيئات أخرى أكبر.



الشكل 3-5 تأثيرات مدارات  $d$ . (أ) تكوين مدارات جزيئية. (ب) مدارات لا تكوّن مدارات جزيئية.

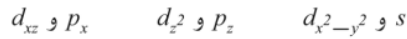
### أمثلة

ارسم مناطق التداخل لتجمعات مدارات التالية، بحيث تكون مدارات جميعها متسامتة مع محاور إحداثيات  $z$ .  
صنف أنواع التأثيرات المتكونة.

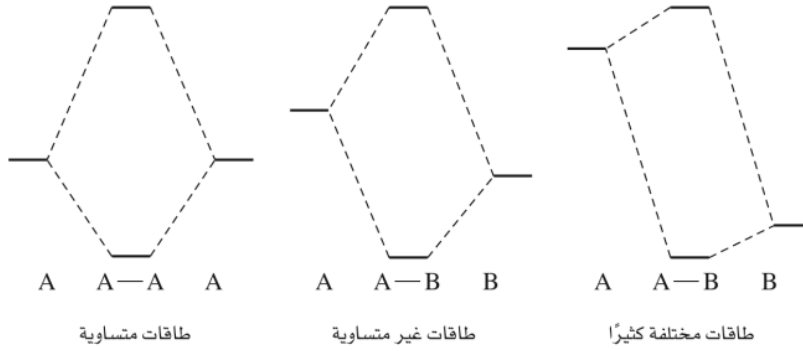


### تمرين 1-5

أعد العملية للمثال أعلاه لتجمعات مدارات التالية مرة أخرى باستخدام محاور إحداثيات  $z$  متسامتة.







الشكل 4-5

توافق الطاقة وتكوين المدارات الجزيئية.

### 4-1-5 مدارات غير رابطة والعوامل الأخرى

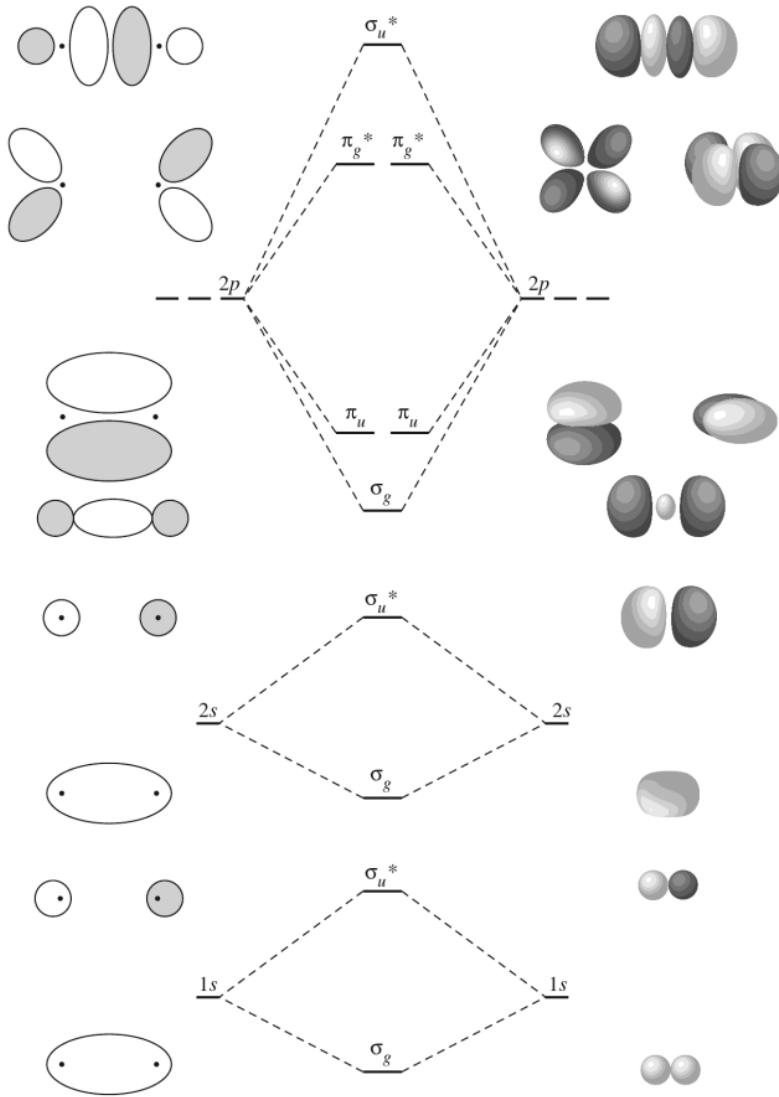
كما بيئنا سابقاً، يمكن وجود مدارات جزيئية غير الرابطة، والتي يجب أن تكون طاقتها هي طاقة المدارات الذرية الأصلية نفسها. ويمكن لهذه المدارات أن تتكون عندما توجد ثلاثة مدارات ذرية لها التماثل نفسه، وطاقاتها متقاربة، في هذه الحالة، يجب تكوين ثلاثة مدارات جزيئية: الأول: مدار رابطة أقل طاقة. والثاني: مدار عالي الطاقة نابذ للارتباط. والثالث: مدار متوسط الطاقة يكون مدار غير الرابطة. سنناقش الأمثلة في بند 4-5. ويتوافر أحياناً مدارات ذرية تماثلها غير مناسب. وبالتالي تبقى دون تغيير في الجزيء، لذا يطلق عليها أيضاً مدارات غير الرابطة. فعلى سبيل المثال، يعدّ مدارا  $s$ ، و  $d_{yz}$  في المثال السابق مداري غير الرابطة بالنسبة إلى بعضهما بعضاً. وتوجد أمثلة أخرى لكلا النوعين من مدارات غير الرابطة في هذا الفصل لاحقاً.

العامل الرئيس الثاني الذي يجب الاهتمام به إضافة إلى التماثل عند تكوين المدارات الجزيئية هو نسب الطاقة للمدارات الذرية. كما هو موضح في شكل 4-5، عندما تكون طاقة كلا المدارين الذريين متساوية، فإن التأثير الناتج يكون قوياً، وتكون طاقة المدارات الجزيئية الناتجة أقل (الرابطة) وأعلى (نابذ للارتباط) بشكل واضح مقارنة مع المدارات الذرية الأصلية. وعندما تكون طاقة المدارين الذريين متباينة، فإن التأثير يكون ضعيفاً، ويكون للمدارات الجزيئية الناتجة الطاقات والأشكال نفسها للمدارات الذرية الأصلية تقريباً. فعلى سبيل المثال، وعلى الرغم من أن لكلا المدارين  $1s$ ، و  $2s$  التماثل نفسه، إلا أنهما لا يجمعان بشكل يمكن ملاحظته في الجزيئات الثنائية الذرات مثل جزيء النيتروجين  $N_2$ : لأن طاقة كل منهما بعيدة عن الأخرى. وكما سنشاهد لاحقاً، يوجد تأثير بين مداري  $2s$ ، و  $2p$ ، ولكنه قليل نسبياً. والقاعدة العامة هي: كلما كان توافق الطاقة أقرب، يكون التأثير أقوى.

### 2-5 1-2-5 المدارات الجزيئية

#### الجزيئات الثنائية الذرات المتجانسة

على الرغم من إمكانية رسم مخططات لويس، فإن الإلكترون النقطي للجزيئات  $N_2$ ، و  $O_2$ ، و  $F_2$  مقبول شكلاً، إلا أن هذا غير صحيح للجزيئات الأخرى  $Li_2$ ، و  $Be_2$ ، و  $B_2$ ، و  $C_2$ ، التي لا يمكن أن تظهر شكلاً مطابقاً لقاعدة الثمانية العادية. إضافة لذلك، يظهر مخطط لويس لجزيء  $O_2$  وجود رابطة ثنائية بسيطة، ولكن التجربة تثبت وجود إلكترونين مفردين، مما يجعله بارامغناطيسياً (paramagnetic) (في الحقيقة، يجذب الأكسجين السائل المسكوب بين قطبي مغناطيس على شكل حذوة الفرس، ويبقى لفترة هناك). وكما سنرى لاحقاً، سوف يتفق وصف المدار الجزيئي لهذا الجزيء بصورة أفضل مع نتيجة هذه التجربة. يبين شكل 5-5 الزمرة الكاملة للمدارات الجزيئية للجزيئات الثنائية الذرات المتجانسة المكونة من أول عشرة عناصر من عناصر الجدول الدوري، بطاقة مناسبة لجزيء  $O_2$ . يبين المخطط ترتيب مستويات الطاقة للمدارات الجزيئية على افتراض أن التأثيرات هي بين المدارات الذرية المتطابقة في الطاقة فقط. وتتغير طاقات المدارات الجزيئية كلما زاد الرقم الذري، إلا أن الترتيب العام يبقى



## الشكل 5-5

المدارات الجزيئية لأول 10 عناصر،  
دون وجود تأثير  $\sigma-\sigma$

متشابهاً (مع وجود اختلافات واضحة، كما سيتم وصفه لاحقاً في العديد من الأمثلة)، حتى للذرات الأثقل الموجودة في أسفل الجدول الدوري. تملأ الإلكترونات المدارات الجزيئية تبعاً للقواعد نفسها التي تحكم التعبئة في المدارات الذرية (التعبئة من الأقل طاقة إلى الأعلى طاقة [مبدأ البناء] aufbau، تطابق المغزل المتعدد الأقصى مع الطاقة الأدنى المحصلة [قاعدة هوند]، لا يوجد إلكترونان لهما أعداد الكم نفسها [مبدأ الاستبعاد لباولي]).

$$\text{رتبة الرابطة} = \frac{1}{2} \left[ \left( \text{عدد المدارات الرابطة} \right) - \left( \text{عدد المدارات مضاد الرابطة} \right) \right]$$

يحدد العدد الكلي لإلكترونات الرابطة ونايذ للارتباط عدد الروابط (رتبة الرابطة bond order):

مثلاً: يوجد في  $O_2$  عشرة إلكترونات في مدارات الرابطة، و 6 إلكترونات في مدارات نايذ للارتباط، وبهذا تكون رتبة الدرجة 2، أي رابطة ثنائية. يعطي عدد الإلكترونات الخارجية فقط (8 في مدارات الرابطة، و 6 في مدارات نايذ للارتباط) النتيجة نفسها. ولأن المدارات الجزيئية الناتجة عن مدارات 1s لها عدد الإلكترونات نفسه في الرابطة ونايذ للارتباط، فإنه لا يوجد لها أي تأثير في الرابطة.

بعض الرموز مفيدة في وصف المدارات، ولهذا أُضيفت إلى الشكل 5-5. لقد أضفنا الرموز السفلية الدليلية  $g$  و  $u$ ، التي تستخدم كما هو موضح في نهاية البند 3-3-4:  $g$  تعني جرادا *gerade*، أي مدارات متماثلة عند الانقلاب، أما  $u$  فتعني أن جرادا *ungerade*، أي مدارات غير متماثلة عند الانقلاب (التي تغير إشارتها عند الانقلاب). يوصف الترميز بالرمزين  $g$  و  $u$  تماثل مدارات دون أن يحكم على الطاقة النسبية لها.

**أمثلة**

أضف الرمزين  $g$  و  $u$  إلى كل من المدارات الجزيئية في مخطط سطح الطاقة في شكل 5-2. من الأعلى إلى الأسفل. رموز المدارات هي:  $\sigma_u^*$ ،  $\pi_g^*$ ،  $\pi_u$ ، و  $\sigma_g$ .

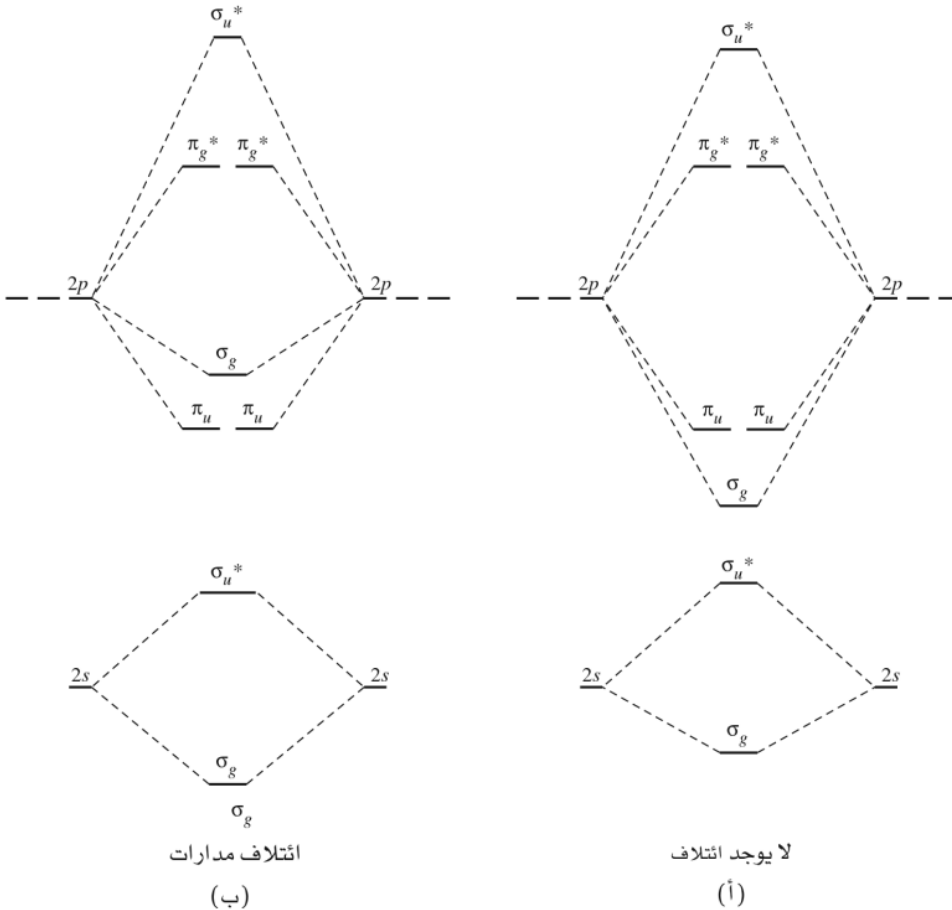
**تمرين 2-5**

أضف الرمزين  $g$  و  $u$  إلى كل من المدارات الجزيئية في شكل 5-3 (أ).

**2-2-5 اثتلاف مدارات**

حتى الآن تناولنا التأثيرات الأساسية بين مدارات لها طاقة مماثلة. ومع ذلك، تتأثر مدارات المماثلة، وغير المتساوية في الطاقات إذا توافر التماثل المناسب فيها. وسوف نوجز طريقتين لتحليل هذا التأثير الأولى: التأثير بين المدارات الجزيئية. والثانية: عندما يكون التأثير بين المدارات الذرية مباشراً.

عندما يحتوي مداران جزيئيان لهما التماثل نفسه طاقات مماثلة، فإنهما يتأثران لتقليل طاقة المدار الأقل طاقة ورفع طاقة المدار الأعلى طاقة. فعلى سبيل المثال، في الجزيئات الثنائية الذرات المتجانسة، يكون تماثل المدارين  $\sigma_g(2s)$



**الشكل 6-5**

التأثر بين المدارات الجزيئية. اثتلاف المدارات الجزيئية المتشابهة في التماثل ينتج فرقاً أكبر في الطاقة بين المدارات. تألف مدارات  $\sigma$  بقوة، في حين تختلف مدارات  $\sigma^*$  أكثر في الطاقة واثتلافها ضعيف.

و  $\sigma_g(2p)$  هو تماثل  $\sigma_g$  (متماثل عند الدوران اللانهائي والانقلاب)؛ هذان المداران يتأثران لتقليل طاقة  $\sigma_g(2s)$  و لرفع طاقة المدار  $\sigma_g(2p)$ ، كما هو مبين في شكل 5-6 (ب).

وبالطريقة نفسها، يتأثر المداران  $\sigma_u(2s)$  و  $\sigma_u(2p)$  للمدار الأقل طاقة  $\sigma_u(2s)$ ، و رفع طاقة المدار  $\sigma_u(2p)$ . يطلق على هذه الظاهرة **الاختلاف mixing**. يأخذ الاختلاف بعين الاعتبار أن المدارات الجزيئية التي لها طاقة مماثلة تتأثر إذا تشابهت في التماثل، وهذا العامل تم تجاهله في شكل 5-5. وعندما تألف مداران جزيئيين لهما التماثل نفسه، فإن المدار الأعلى طاقة يتحرك إلى طاقة أكبر، في حين يتحرك المدار الذي طاقته أقل إلى طاقة أقل. وبطريقة مغايرة، يمكن اعتبار المدارات الجزيئية الأربعة (MOs) ناتجة عن تجميع أربعة مدارات ذرية (مدارا  $2s$ ، ومدارا  $2p_z$ ) والتي لها طاقات مماثلة. يكون للمدارات الجزيئية الناتجة الشكل العام التالي (حيث  $a$ ، و  $b$  تميزان الذرتين):

$$\Psi = c_1\psi(2s_a) \pm c_2\psi(2s_b) \pm c_3\psi(2p_a) \pm c_4\psi(2p_b)$$

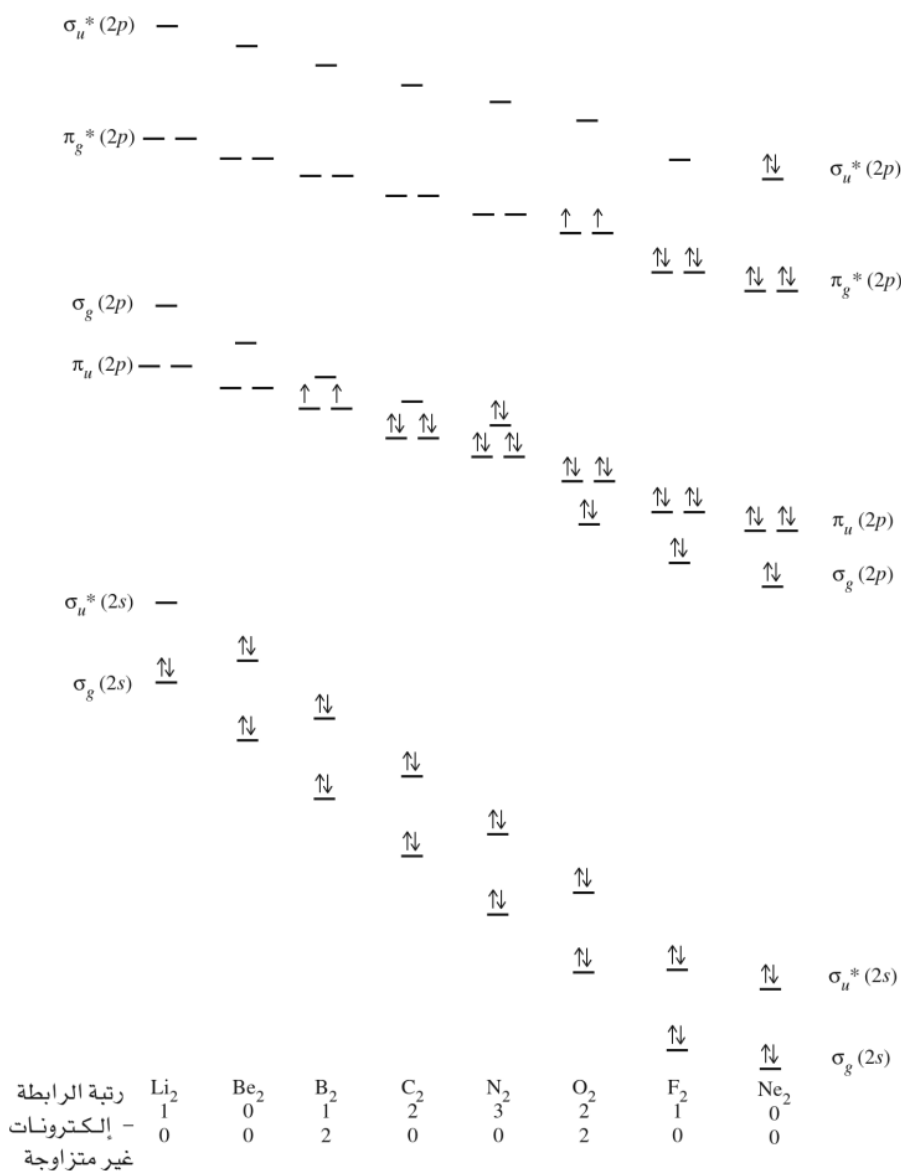
للجزيئات المتجانسة، تكون العوامل  $c_1 = c_2$  و  $c_3 = c_4$  في المدارات الجزيئية الأربعة جميعها. إن المدار الجزيئي الأقل طاقة له قيم أكبر للعوامل  $c_1$ ، و  $c_2$ ، أما المدار الجزيئي الأعلى طاقة فتكون قيم عوامله  $c_3$  و  $c_4$  أكبر، ولكن قيم عوامل المدارين الجزيئيين المتوسطين الأربعة متوسطة. تماثل هذه المدارات الأربعة هو التماثل نفسه قبل الاختلاف، ولكن الشكل يتغير قليلاً بحيث يصبح خليطاً من رمزي  $s$  و  $p$ . أضف إلى ذلك، أنه بالنسبة إلى انتقال الطاقات، فإن أعلى طاقة مدارات تكون للمدارين العلويين، في حين تكون أقل طاقة للمدارين السفليين.

وكما سوف نرى لاحقاً، يمكن أن يكون لخلط  $p-s$  تأثير مهم في طاقة المدارات الجزيئية. على سبيل المثال، في الجزء المتقدم من الدورة الثانية (من  $L_2$  إلى  $N_2$ )، فإن طاقة المدار  $\sigma_g$  الناتج عن مدارات  $2p$  أعلى من طاقة مدارات  $\pi_u$  الناتجة عن مدارات  $2p$  الأخرى. وبهذا يكون الترتيب معكوساً عما هو متوقع دون حدوث الاختلاف (شكل 5-6). وهذا يؤثر في الخواص المغناطيسية للجزيئين  $B_2$ ، و  $C_2$ . إضافة لذلك تتغير طبيعة الرابطة، ونايذ للارتباط لبعض المدارات. يمكن للمدارات المتوسطة الطاقات أن تمتلك خواص قليلة رابطة أو نايذ للارتباط، كما أنها تساهم بطرق ثانوية في الرابطة، ولكن في بعض الحالات، يمكن اعتبارها أساساً مدارات غير الرابطة بسبب مساهمتها الضعيفة، وطاقاتها المتوسطة. ويجب دراسة كل مدار بشكل منفصل استناداً إلى الطاقات الحقيقية، وتوزيعات الإلكترونات.

### 3-2-5 جزيئات الصفيين الأول والثاني

قبل أن نناقش أمثلة على الجزيئات الثنائية الذرات المتجانسة، علينا أن نعرف نوعين من التصرف المغناطيسي هما: بارامغناطيسي **paramagnetic**، و ديامغناطيسي **diamagnetic**. تجذب المركبات البارامغناطيسية لمجال مغناطيسي خارجي. وهذا التجاذب هو نتيجة تصرف إلكترون مفرد واحد أو أكثر كمغناط صغيرة. أما المركبات الديامغناطيسية فلا توجد فيها إلكترونات مفردة، كما أنها تتناثر قليلاً بالمجالات المغناطيسية. (يكون المقياس التجريبي لمغناطيسية المركبات هو العزم المغناطيسي **magnetic moment**، وسوف يشرح هذا المصطلح لاحقاً في الفصل العاشر عند مناقشة الخصائص المغناطيسية للمركبات المعقدة).

سنناقش في الصفحات الممنوحة الجزيئين  $H_2$ ، و  $He_2$  والجزيئات الثنائية الذرات المتجانسة الموضحة في شكل 5-7. عند التقدم خلال الجدول الدوري، تتناقص طاقة المدارات لزيادة شحنة النواة التي تجذب الإلكترونات بقوة أكثر. كما هو مبين في شكل 5-7، فإن التغير في طاقة مدارات  $\sigma$  أكثر من التغير في طاقة مدارات  $\pi$ ، لأن التداخل في المدارات الذرية أكبر في حالة التأثيرات في  $\sigma$ . وكما هو مبين في الشكل 2-7، تكون الكثافات الإلكترونية للمدارات الذرية التي تُنتج مدارات  $\sigma$  أكبر عندما تكون قريبة من الأنوية.



الشكل 5-7  
مستويات الطاقة للجزيئات الثنائية الذرات المتجانسة الموجودة في الدورة الثانية.

### H<sub>2</sub> [ $\sigma_g^2 \sigma_u^*(1s)$ ]

هذا الجزيء أبسط الجزيئات الثنائية الذرات. يظهر وصف المدار الجزيئي (انظر الشكل 5-1) رابطة  $\sigma$  أحادية تحتوي على زوج واحد من الإلكترونات. وتم اكتشاف الصنف الأيوني  $H_2^+$  الذي رتبة رابطته  $1/2$ ، في أنظمة التبريد ذات ضغط الغاز المنخفض. وكما هو متوقع، فإن  $H_2^+$  أقل استقراراً من جزيء  $H_2$ ، ولها طول رابطة أطول (106 pm) من جزيء  $H_2$  (74.2 pm).

### He<sub>2</sub> [ $\sigma_g^2 \sigma_u^*(1s)$ ]

يُظهر المدار الجزيئي لجزيء  $He_2$  وجود إلكترونين في مدار الرابطة وإلكترونين في مدار نابذ للارتباط، أي أن رتبة الرابطة تساوي صفرًا. وبكلمات أخرى، ليس هناك وجود للرابطة. وهذا هو المشاهد في التجربة. لا توجد قابلية ولو ضئيلة للغاز النبيل ليكون جزيئات ثنائية الذرات، وهو موجود على شكل ذرات حرة كأي غاز من الغازات النبيلة الأخرى. تم اكتشاف جزيء  $He_2$  فقط في الحزم الجزيئية عند ضغط منخفض جدًا وحرارة منخفضة. وطاقة ربطه قليلة جدًا،<sup>3</sup> تقريباً 0.01 J/mol؛ وللمقارنة، فإن طاقة  $H_2$  الرابطة تساوي 436 kJ/mol.

<sup>3</sup> F. Luo, G. C. McBane, G. Kim, C. F. Giese, and W. R. Gentry, J. Chem. Phys., 1993, 98, 3564.

$\text{Li}_2 [\sigma_g^2(2s)]$ 

كما هو مبين في الشكل 5-7، يتوقع نموذج المدار الجزيئي رابطة Li-Li أحادية في جزيء  $\text{Li}_2$ ، وهذا متوافق مع مشاهدات الحالة الغازية للجزيء.

 $\text{Be}_2 [\sigma_g^2 \sigma_u^{*2}(2s)]$ 

عدد إلكترونات هذا الجزيء هو عدد الإلكترونات الرابطة ونابذ للارتباط نفسه. ونتيجة لذلك تكون رتبة الرابطة هنا صفراً. ومثل  $\text{He}_2$ ، لا يعد  $\text{Be}_2$  من الأصناف الكيميائية المستقرة.

 $\text{B}_2 [\pi_u^1 \pi_u^1(2p)]$ 

هذا المثال يوضح أفضلية واضحة لنموذج المدار الجزيئي على صورة لويس النقطية. يوجد جزيء  $\text{B}_2$  فقط في الحالة الغازية؛ أشكال البورون الصلب متعددة وقاسية جداً برابطة معقدة ابتداءً من  $\text{B}_{12}$  صاحب الشكل ذي العشرين وجهاً. وجزيء  $\text{B}_2$  بارامغناطيسي. ويمكن تفسير هذا التصرف فقط إذا كان وجود الإلكترونين الأعلى طاقة في مداري  $\pi$  مفصولين كما هو موضح. ولا يمكن لنموذج لويس النقطي تفسير التصرف البارامغناطيسي لهذا الجزيء. يعد جزيء  $\text{B}_2$  أيضاً مثلاً جيداً لإزاحة سطح الطاقة الناتج عن ائتلاف مدارات  $p$ ، و  $s$ . عند غياب الائتلاف، يتوقع أن يكون مدار  $\sigma_g(2p)$ ، أقل طاقة من مداري  $\pi_u(2p)$ ، وبالتالي يكون الجزيء الناتج ديامغناطيسياً. على أي حال فإن ائتلاف مدار  $\sigma_g(2s)$  مع مدار  $\sigma_g(2p)$  (شكل 5-6) يخفض طاقة مدار  $\sigma_g(2s)$ ، ويزيد طاقة مدار  $\sigma_g(2p)$  لمستوى أعلى من مداري  $\pi$ ، لينتج بالتالي ترتيب الطاقات المبين في الشكل 5-7. ونتيجة لذلك يكون الإلكترونان الأخيران غير متزاوجين في مداري  $\pi$  المنقسمين (degenerate) (لهما الطاقة نفسها)، ويكون الجزيء بارامغناطيسياً. وبالإجمال فإن رتبة الرابطة هي 1، على الرغم من أن إلكترونين  $\pi$  موجودان في مدارين مختلفين.

 $\text{C}_2 [\pi_u^2 \pi_u^2(2p)]$ 

تتوقع الصورة المبسطة للمدار الجزيئي  $\text{C}_2$  وجود جزيء ثنائي الرابطة مع إلكترونات متزاوجة جميعها، ولكن المدارات الجزيئية الممتلئة العليا (highest occupied molecular orbitals (HOMOs)) لها تماثل  $\pi$ . وهذا غير عادي؛ لأن كلتا الرابطين من نوع  $\pi$ ، ولا وجود لرابطة  $\sigma$ . تزداد طاقة تفكك الرابطة لجزيئات  $\text{B}_2$ ،  $\text{C}_2$ ، و  $\text{N}_2$  بانتظام، لتدل على رابطة أحادية، وثنائية، و ثلاثية مع ازدياد الرقم الذري. وعلى الرغم من أن جزيء  $\text{C}_2$  يعد صنفاً كيميائياً غير شائع (الكربون أكثر استقراراً في حالة الماس، والجرافيت، والفوليرينات fullerenes الموصوفة في الفصل 8)، يُعد أيون الأسيتايليد acetylide،  $\text{C}_2^{2-}$  شائعاً كثيراً، خصوصاً في المركبات المحتوية على الفلزات القلوية، والقلوية الأرضية، واللانثانيدات. وباستخدام نموذج المدار الجزيئي، يجب أن تكون رتبة الرابطة في  $\text{C}_2^{2-}$  تساوي 3 (التوزيع  $\pi_u^2 \pi_u^2 \sigma_g^2$ ). يدعم هذا بطول روابط C—C في الأسيتيلين، وكربيد الكالسيوم (أسيتايليد)<sup>5,4</sup>:

C—C طول الرابطة (pm)	
132	C = C (في الحالة الغازية)
120.5	H—C ≡ C—H
119.1	CaC <sub>2</sub>

<sup>4</sup> M. Atoji, J. Chem. Phys. 1961, 35, 1950

<sup>5</sup> J. Overend and H. W. Thompson, Proc. R. Soc. London. 1954, A234,306

$$N_2 [\sigma_g^2 \pi_u^2 \pi_g^2 (2p)]$$

يحتوي جزيء  $N_2$  رابطة ثلاثية بناءً على كل من نموذجي لويس والمدار الجزيئي. ويتوافق هذا مع رابطة  $N-N$  القصيرة جداً (109.8 pm) وطاقة تفكك الرابطة العالية جداً (942 kJ/mol). تنخفض طاقة المدارات الذرية بزيادة شحنة النواة  $Z$  كما هو مبين في الشكل 5-7: كلما زادت شحنة النواة الفعلية، تُدفع مدارات كلها إلى طاقات أقل. ويسبب كل من تأثير الحجب وتأثيرات إلكترون-إلكترون الموصوفة في بند 2-2-4 زيادة في الفرق بين طاقة المدار  $2s$ ، والمدار  $2p$  كلما زادت  $Z$ ، من 5.7 eV للبورون إلى 8.8 eV للكربون، و 12.4 eV للنيتروجين. (قيم هذه الطاقات المذكورة في الجدول 5-1 في بند 5-3-1). نتيجة لما ذكر، يتأثر (يألف) مستويي  $\sigma_g(2p)$  و  $\sigma_g(2s)$  لجزيء  $N_2$  أقل من مستويات جزيئي  $B_2$ ، و  $C_2$ . وتكون طاقة كل من  $\sigma_g(2p)$ ، و  $\pi_u(2p)$  متقاربة. ترتيب الطاقات لهذه المدارات كان موضوع خلاف. وسوف نناقشه بتفصيل أوفى في بند 5-2-4 في موضوع الطيف الكهروضوئي photoelectron spectroscopy<sup>6</sup>.

$$O_2 [\sigma_g^2 \pi_u^2 \pi_g^* 1 \pi_g^* 1 (2p)]$$

يعدّ جزيء  $O_2$  بارامغناطيسياً. ولا يمكن تبرير هذه الخاصية، باستخدام شكل لويس النقطي التقليدي ( $\ddot{O}=\ddot{O}$ )، مثله مثل جزيء  $B_2$ ، ولكنه يتضح من خلال صورة المدار الجزيئي التي تخصص إلكترونين في المدارين المنقسمين  $\pi_g^*$ . يمكن أن تظهر البارامغناطيسية بواسطة صب سائل  $O_2$  بين قطبي مغناطيس قوي؛ سيبقى بعض من  $O_2$  بين القطبين لحين تبخره. إن العديد من الأشكال الأيونية للأكسجين الثنائي الذرة معروفة، وهي التي تتضمن  $O_2^+$ ، و  $O_2^-$ ، و  $O_2^{2-}$ . كما يمكن ربط المسافة بين أنوية  $O-O$  مع رتبة الرابطة المتوقعة من نموذج المدار الجزيئي بشكل ملائم، كما هو مبين في الجدول التالي:

المسافة بين الأنوية (pm)	رتبة الرابطة	
112.3	2.5	$O_2^+$ (داياكسيجينيل) <sup>7</sup>
120.07	2.0	$O_2$ (داياكسيجين) <sup>8</sup>
128	1.5	$O_2^-$ (سوبرأكسيد) <sup>9</sup>
149	1.0	$O_2^{2-}$ (بيروكسيد) <sup>8</sup>

ملاحظة: تتأثر المسافات بين ذرة الأكسجين والأكسجين الأخرى في  $O_2^-$  و  $O_2^{2-}$  بالأيون الموجب، حيث يتضح هذا التأثير بقوة خاصة في حالة  $O_2^{2-}$  وهو أحد العوامل في زيادة طول الرابطة غير الطبيعي.

إن مدى الائتلاف غير كافٍ في جزيء  $O_2$  كي يدفع مدار  $\sigma_g(2p)$  إلى طاقة أعلى من مداري  $\pi_g(2p)$ . ترتيب المدارات الجزيئية الموضح مُثبت باستخدام الطيف الكهروضوئي المناقش في بند 5-2-4.

$$F_2 [\sigma_g^2 \pi_u^2 \pi_g^* 2 \pi_g^* 2 (2p)]$$

تُظهر صورة المدار الجزيئي لجزيء  $F_2$  جزيئاً دايامغناطيسياً له رابطة فلور-فلور أحادية، حيث يتوافق هذا مع البيانات التجريبية لهذا الجزيء العالي التفاعلية. يكون صافي رتبة الرابطة في جزيئات  $N_2$ ، و  $O_2$ ، و  $F_2$  نفسه سواء تم أخذ الائتلاف بالحسبان أم لا، ولكن ترتيب المدارات الممتلئة مختلف.

<sup>6</sup> في الطبعتين الأولى والثانية من هذا الكتاب، كان ترتيب مدارات  $\pi_u$  و  $\sigma_g$  لجزيء  $N_2$  معكوس الترتيب في شكل 5-7. لقد أقمنا بعد ذلك الحين بأن طاقة مدار  $\sigma_g$  أعلى.

<sup>7</sup> G. Herberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I: The Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1950, p.366.

<sup>8</sup> S. L. Miller and C. H. Townes, *Phys. Rev.*, **1953**, 90, 537.

<sup>9</sup> N.-G. Vannerberg, *Prog. Inorg. Chem.*, **1963**, 4, 125.

ويمكن حدوث تبديل في ترتيب مدارات  $\sigma_g(2p)$  و  $\pi_u(2p)$ ، لأن طاقة هذه مدارات تعدد قريبة جداً. وبالتالي فإن أي تغيرات طفيفة في أي من هذه المدارات سيغير ترتيبها. ويزيد الفرق في الطاقة بين مداري  $2s$ ، و  $2p$  للذرات بزيادة شحنة النواة من  $5.7 \text{ eV}$  في البورون إلى  $27.7 \text{ eV}$  في الفلور (التفاصيل في بند 1-3-5). وبسبب كبر الفرق؛ يتناقص التأثير  $s-p$ ، ويعود الترتيب "الطبيعي" للمدارات الجزيئية في  $O_2$ ، و  $F_2$ . يُلاحظ ارتفاع طاقة مدار  $\sigma_g$  مرة أخرى في جزيء CO الموصوف لاحقاً في بند 1-3-5.

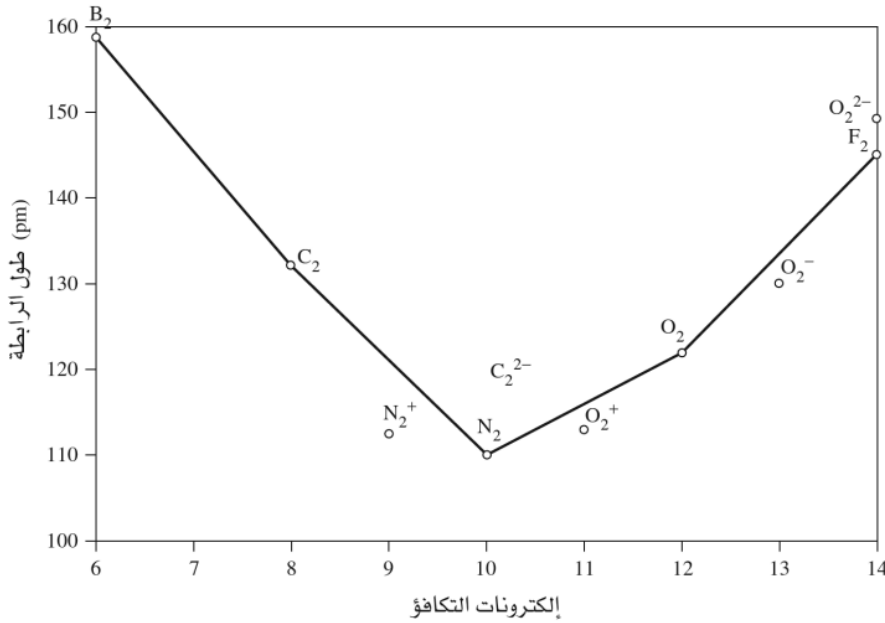
## Ne<sub>2</sub>

المدارات الجزيئية جميعها ممتلئة، حيث يوجد أعداد متساوية من الإلكترونات الرابطة، والإلكترونات نابذ للارتباط. لذا تكون رتبة الرابطة صفراً، ويكون جزيء Ne<sub>2</sub> صنفاً عابراً؛ إذا وُجد.

إن توقع وجود إلكترونين غير متزاوجين في جزيء O<sub>2</sub> واحد من انتصارات نموذج المدار الجزيئي. وكان معروف لفترة طويلة أن الأكسجين العادي بارا مغناطيسي، استعمال "رابطة ذات ثلاث إلكترونات" <sup>10</sup> كان متطلباً لنظريات الرابطة السابقة لتفسير هذه الظاهرة على وجه الخصوص. ومن ناحية أخرى يعطي وصف المدار الجزيئي للإلكترونات غير المتزاوجة مباشرة. أما في الحالات الأخرى المشروحة سابقاً، فإن الحقائق العملية (جزيء B<sub>2</sub> بارامغناطيسي، وجزيء C<sub>2</sub> ديامغناطيسي) تحتاج إلى تغيير طاقات مدارات، رفع طاقة  $\sigma_g$  فوق  $\pi_u$ ، ولكنها لا تتطلب إضافة أي نوع جديد من المدارات أو الروابط. وعندما يتحدد الترتيب تجريبياً، يمكن التأكد من الحسابات الجزيئية عن طريق التجربة لتوضيح الصورة.

## أطوال الروابط في الجزيئات الثنائية الذرات المتجانسة

يوضح الشكل 5-8 الاختلاف في طول الرابطة مع عدد إلكترونات التكافؤ في الدورة الثانية عند مقطع  $p$  للجزيئات الثنائية الذرات المتجانسة. وكلما زاد عدد الإلكترونات، زاد عدد مدارات الرابطة أيضاً، وتزداد قوة الرابطة، ويقصر طولها. وينطبق هذا حتى على جزيء N<sub>2</sub> الذي يوجد فيه 10 إلكترونات تكافؤ، ثم ينعكس الاتجاه؛ لأن الإلكترونات الإضافية تحتل مدارات نابذة للارتباط. كما يبين الشكل الأيونات  $N_2^+$ ،  $O_2^+$ ،  $O_2^-$ ، و  $O_2^{2-}$  التي تتبع الاتجاه نفسه.

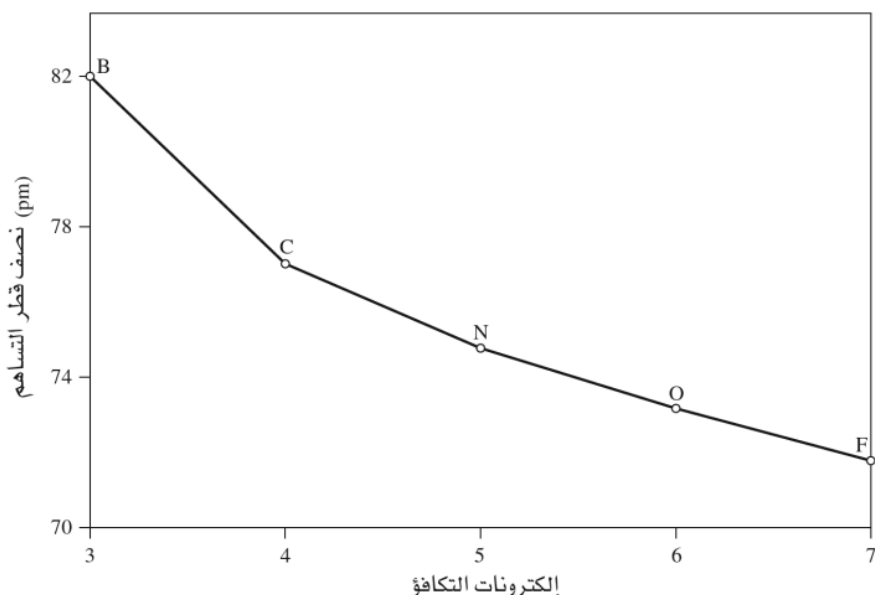


الشكل 5-8

أطوال الروابط لجزيئات ثنائية الذرات المتجانسة وأيوناتها.

<sup>10</sup> L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960, pp. 340-354.





الشكل 9-5

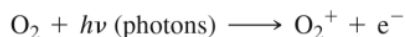
أنصاف أقطار التساهم لذرات الدورة الثانية.

يبين الشكل 9-5 التغير في نصف قطر التساهم للذرات الذي يتناقص بزيادة عدد إلكترونات التكافؤ؛ لأن زيادة شحنة النواة تسحب الإلكترونات قريباً من النواة. يكون الاتجاه لعناصر البورون وحتى النيتروجين والموضح في الشكلين 8-5 و 9-5 متشابهاً؛ كلما نقص نصف قطر التساهم للذرة، نقص طول الرابطة في الجزيء الثنائي الذرة المماثل أيضاً. على أي حال تتباعد هذه الاتجاهات ما بعد النيتروجين. على الرغم من أن أنصاف أقطار التساهم تستمر في النقصان ( $N > O > F$ )، تزيد أطوال الروابط في جزيئات ثنائية الذرات ( $N_2 < O_2 < F_2$ ) بسبب زيادة التعبئة في مدارات نابذة للارتباط.

وبالطريقة نفسها، إذا لم يكن هناك تأثيرات أخرى، فيجب أن تكون رابطة H—F أقصر من رابطة H—O، وهكذا خلال الدورة. وفي الحقيقة يكون أطوال الروابط كالتالي: H—B, 120 pm؛ H—C, 109 pm؛ H—N, 101.2 pm؛ H—O, 96 pm؛ و H—F, 91.8 pm. إن الاتجاه متسق مع المنحنى في الشكل 9-5، على الرغم من أن التغييرات في أطوال الروابط بين الأصناف أكثر من المتوقع من خلال أنصاف أقطار التساهم. يوضح الشكل 8-5 اختلافات أكبر بسبب الروابط الإضافية؛ الروابط الثنائية والثلاثية لها أطوال روابط أقصر بكثير من الروابط الأحادية، بغض النظر عن متوسط نصف القطر التساهمي للذرات المكونة.

### 5-2-4 الطيف الكهروضوئي

بالإضافة إلى الحصول على بيانات أطوال الرابطة وطاقتها، يُمكن تحديد معلومات معينة حول طاقات الإلكترونات في مدارات بواسطة تقنية الطيف الكهروضوئي<sup>11</sup> وهي واحدة من أكثر الطرق المباشرة لتحديد طاقات مدارات. وفي هذه التقنية، يزيح ضوء فوق بنفسجي (UV) أو أشعة أكس (X-ray) إلكترونات من الجزيئات:

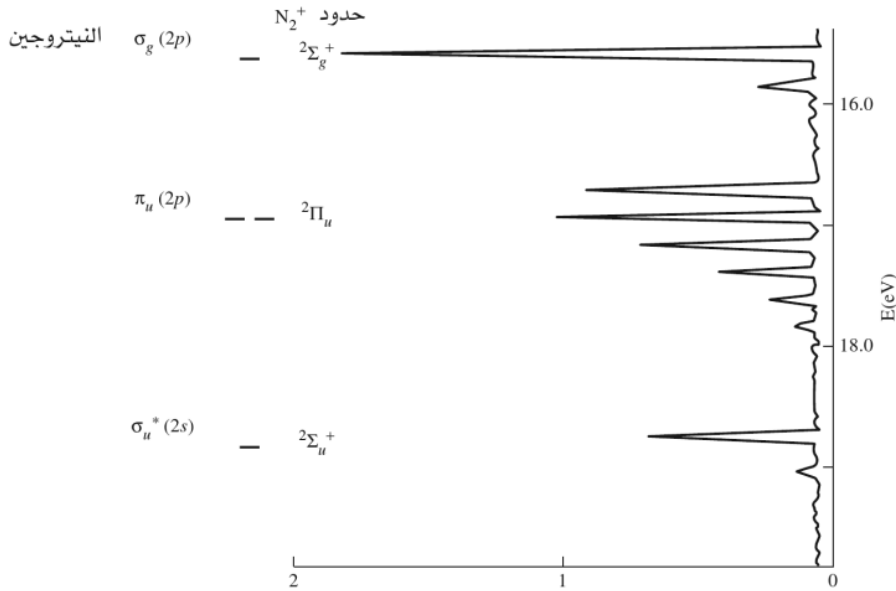


يمكن أن تقاس الطاقة الحركية للإلكترونات المطرودة؛ والفرق بين طاقة الفوتونات الساقطة والطاقة الحركية هذه يساوي طاقة التأين (طاقة الربط) للإلكترون:

$$\text{طاقة التأين} = h\nu \text{ (للفوتون)} - \text{طاقة الحركة للإلكترون المطرود}$$

<sup>11</sup> E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, and S. Craddock, *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 255-279.

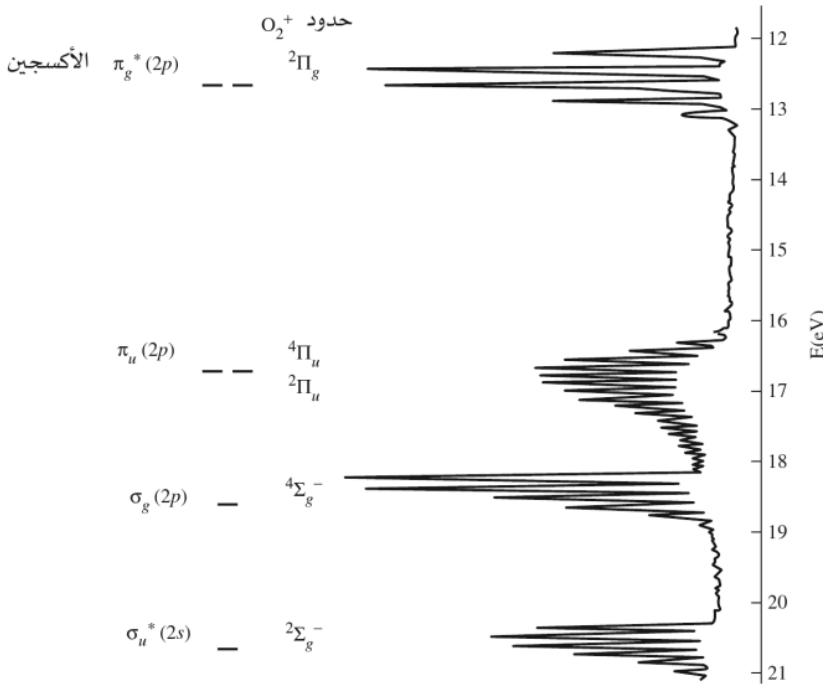
تقدم الصفحتان 274 و 275 شرحاً لطيفي جزيئي  $N_2$  و  $O_2$ .



الشكل 10-5

الطيف الكهروضوئي ومستويات طاقة المدارات الجزيئية لجزيء  $N_2$ . (الطيف الكهروضوئي أعيد إنتاجه بترخيص من J. L. Gardner and J. A. R. Samson, *1. Chem. Phys*, 1975, 62, 1447)

ينزع الضوء فوق البنفسجي الإلكترونات الخارجية من الغازات عادة. وتعد الأشعة السينية (أشعة إكس) أكثر طاقة، وتنزع الإلكترونات الداخلية أيضاً، ومن أي حالة فيزيائية للمادة. يظهر الشكلان 5-10، و5-11 الطيف الكهروضوئي لجزيئي  $N_2$ ، و  $O_2$  والطاقتان النسبية للمدارات الممتلئة للأيونات. تكون القيم منخفضة الطاقة (عند أعلى الشكل) للمدارات الأعلى طاقة (أقل طاقة مطلوبة لنزع الإلكترونات). إذا افترض أن مستويات الطاقة للجزيء المتأين جوهرياً كمستويات الطاقة في الجزيء غير المشحون، فإن الطاقتان الملاحظة يمكن أن ترتبط مباشرة مع طاقتان المدارات الجزيئية. وتكون المستويات في طيف جزيء  $N_2$  أكثر تقارباً بعضها من بعض مقارنة مع طيف جزيء  $O_2$  (حوالي 3 eV بين القمتين الرئيسيتين الأولى والثالثة في حالة  $N_2$ ، و حوالي 6 eV في المقابل لجزيء  $O_2$ ).



الشكل 11-5

الطيف الكهروضوئي ومستويات طاقة المدارات الجزيئية لجزيء  $O_2$ . (الطيف الكهروضوئي أعيد إنتاجه بترخيص من H. D. Eland, *Photoelectron Spectroscopy*, Butterworths, London, 1974, p.10)

وبعض الحسابات النظرية اختلفت حول ترتيب المدارات الممتلئة الأعلى. قارنت نشرة أخيرة<sup>12</sup> طرق حساب مختلفة، وأظهرت أن الاختلاف في ترتيب مستويات الطاقة كان نتيجة الطريقة المستخدمة في الحسابات؛ وتتفق الطرق المفضلة للمؤلفين مع النتائج التجريبية، وذلك بوجود  $\sigma_g$  فوق  $\pi_u$ .

يظهر الطيف الكهروضوئي أن مدار  $\pi_u$  أقل (الشكل 5-10). إضافة لطاقات التأين للمدارات، يبين الطيف التأثيرات بين الطاقات الإلكترونية وطاقة الاهتزاز للجزيء كذلك. ولأن مستويات طاقة الاهتزاز أكثر تقارباً بعضها من بعض في المستويات الإلكترونية، فإن أي تجمع للجزيئات سيكون له توزيع لطاقة على مستويات اهتزازية مختلفة. بسبب هذا تتضمن الانتقالات بين المستويات الإلكترونية انتقالات بين مستويات اهتزازية مختلفة، تُنتج في النهاية قمماً متعددة لانتقال إلكتروني واحد. تمتلك مدارات المشتركة بقوة في الرابطة شكلاً اهتزازياً رقيقاً (قمم متعددة)؛ المدارات الأقل مشاركة في الرابطة لها فقط بضعة قمم فردية في كل سطح طاقة.<sup>13</sup> ويشير طيف  $N_2$  إلى أن اشتراك مداري  $\pi_u$  في الرابطة أكثر من أي مدار من مدارات  $\sigma$ . يظهر الطيف الكهروضوئي لجزيء CO (الشكل 5-14) نمطاً مماثلاً. الطيف الكهروضوئي لجزيء  $O_2$  (الشكل 5-11) له شكل اهتزازي رفيع أكثر كثيراً من مستويات الطاقة جميعها مقارنة مع مستويات  $\pi_u$  مرة أخرى، وأكثر اشتراكاً في الرابطة من أي مدار آخر.

تظهر الأطياف الكهروضوئية لجزيء  $O_2$  (الشكل 5-11) ولجزيء CO (الشكل 5-14) الترتيب المتوقع لمستويات الطاقة. يشير الشكل الاهتزازي الرفيع إلى أن المدارات جميعها مهمة للرابطة في الجزيئات.

## 5-2-5 مخططات التعالق CORRELATION DIAGRAMS

اختلف المدارات التي لها التماثل نفسه، مثل الأمثلة المذكورة في الفقرة 5-2-3، موجود في العديد من الجزيئات. ويبين الشكل 5-12 مخطط التعالق (correlation diagram)<sup>14</sup> لهذه الظاهرة. يوضح هذا المخطط التأثير المحسوب لانتقال ذرتين نحو بعضهما، من مسافة بين الذرات الكبيرة على اليمين، حيث لا يوجد تأثير بين الذرات، حتى مسافة صفر بين الذرات على اليسار، حيث تصبح النواتان، نتيجة التأثير كنواة واحدة. إن أبسط مثال على هذا يحتوي على ذرتي هيدروجين على اليمين وذرة هيليوم على اليسار. طبيعياً لا يمكن حدوث دمج الذرتين في ذرة واحدة خارج عالم الفيزياء، ولكن نعتبر التغيرات في المدار كما لو حدث الاندماج. يوضح المخطط كيف تتغير طاقات مدارات مع تغير المسافة بين الأنوية، حيث يتغير ترتيب المدارات الذرية التي على اليسار إلى ترتيب مدارات جزيئية متشابهة التماثل عن اليمين.

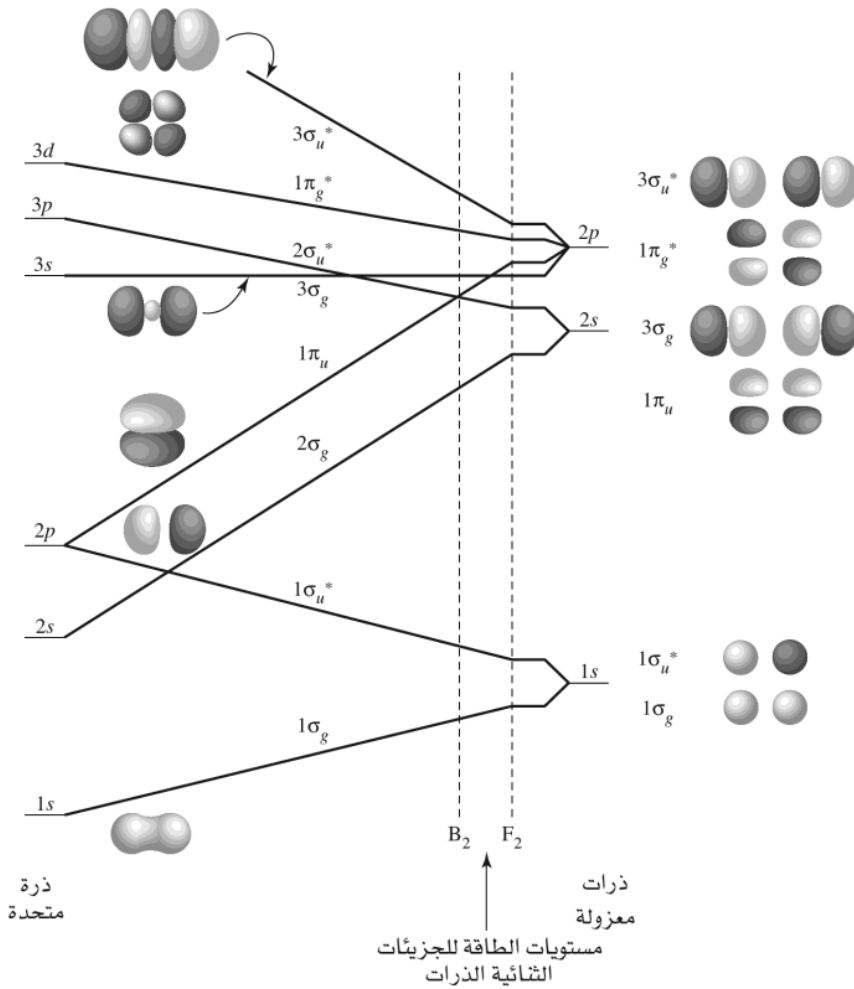
المدارات الذرية العادية —  $1s$ ،  $2s$ ، و  $2p$  لكل من الذرتين المنفصلتين موجودة على اليمين. في حين تقترب الذرات بعضها من بعض، فإن مداراتها الذرية تتأثر لتكون مدارات جزيئية.<sup>15</sup> فمدارات  $1s$  تكون  $1\sigma_g$  و  $1\sigma_u^*$ ، أما مدارات  $2s$  فتكون  $2\sigma_g$  و  $2\sigma_u^*$ ، ولكن مدارات  $2p$  تكون  $3\sigma_g$ ،  $1\pi_u$ ،  $1\pi_g^*$  و  $3\sigma_u^*$ . وكلما اقتربت الذرتان من بعضهما (في اتجاه اليسار في المخطط)، فإن طاقة المدارات الجزيئية الرابطة تنخفض، في حين تزداد طاقة المدارات الجزيئية نابذ للارتباط. وعند أقصى اليسار، تصبح المدارات الجزيئية مدارات ذرية لذرة موحدة بشحنة نواة مضاعفة.

<sup>12</sup> R. Stowasser and R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 3414.

<sup>13</sup> R. S. Drago, Physical Methods in Chemistry, 2nd ed., Saunders College Publishing, Philadelphia, 1992, pp. 671-677.

<sup>14</sup> R. McWeeny, Coulson's Valence, 3rd Ed., Oxford University Press, Oxford, 1979, pp. 97-103.

<sup>15</sup> توضع المدارات الجزيئية بالعديد من الطرق المختلفة. ترقم في أكثر هذا الكتاب ضمن كل زمرة لها التماثل نفسه ( $1\sigma_g$ ،  $2\sigma_g$ ،  $1\sigma_u^*$  و  $2\sigma_u^*$ ). في بعض الأشكال، تكون المدارات الجزيئية  $1\sigma_g$  و  $1\sigma_u^*$  من مدارات  $1s$  الذرية مفهومة أنها في طاقات أقل من المدارات الجزيئية الموضحة. وقد حذفت.



الشكل 12-5

مخطط التفاعل المدارات الجزيئية  
الثنائية الذرات المتجانسة.

يستخدم التماثل لوصف المدارات الجزيئية مع المدارات الذرية للذرة الموحدة. خذ مدار  $1\sigma_u^*$  مثلاً. يتكون هذا كمدار نابذ للارتباط من مداري  $1s$  كما هو مبين على يمين المخطط. ويحتوي هذا المدار تماثلاً كتماثل المدار الذري  $2p_z$  (حيث إن  $z$  هو المحور المار خلال النواتين)، الذي هو الحد الأيسر للمخطط. يوصل المداران الجزيئيان المنطبقان  $1\pi_u$  مع مدارات  $2p$  للذرة الموحدة؛ لأن لهما التماثل نفسه لمدار  $2p_x$  أو مدار  $2p_y$  (انظر الشكل 2-5).

وكمثال آخر، يوصل زوج المدارات الجزيئية المتطابقة من  $1\pi_g^*$ ، والمتكون من الفروق بين مداري  $2p_x$  أو  $2p_y$  من الذرتين المنفصلتين، بمدارات  $3d$  على طرف اليسار؛ لأن مدارات  $1\pi_g^*$  لها تماثل مدار  $d_{xz}$  نفسه، أو مدار  $d_{yz}$  (انظر للشكل 2-5). تكون مدارات  $\pi$  المتكونة من مدارات  $p_x$  و  $p_y$  متطابقة (لها الطاقة نفسها)، مثل مدارات  $p$  للذرة الموحدة، وتكون مدارات  $\pi^*$  المتكونة من المدارات الذرية متطابقة، مثل مدارات  $d$  للذرة الموحدة.

هناك تبة أخرى لهذه الظاهرة تدعى قاعدة عدم التقاطع (noncrossing rule) التي تنص على أن المدارات التي لها التماثل نفسه تتأثر بحيث لا تتقاطع طاقتها أبداً.<sup>16</sup> تساعد هذه القاعدة على تعيين الارتباطات. إذا تبين أن مجموعتين من المدارات لهما التماثل نفسه تتجان تقاطعاً في مخطط التعلق، فإن هذا الربط يجب أن يغير ليمنع هذا التقاطع.

<sup>16</sup> C. J. Ballhausen and H. B. Gray, *Molecular Orbital Theory*, W. A. Benjamin, New York, 1965, pp. 36-38.

تكون طاقة المدارات الجزيئية الحقيقية للجزيئات الثنائية الذرات وسطية بين الطرفين المتقابلين في هذا المخطط تقريباً على منطقة تضبط بالخطوط الطولية. أما على اليمين داخل هذه المنطقة، وأقرب إلى الذرتين المنفصلتين، فإن ترتيب الطاقة يكون طبيعياً لكل من جزيء  $O_2$  و  $F_2$ ؛ وفي الاتجاه نحو اليسار، يكون ترتيب المدارات الجزيئية كما في كل من جزيء  $B_2$  و  $C_2$  و  $N_2$ ، حيث يكون  $\sigma_g(2p)$  فوق  $\pi_u(2p)$ .

### 3-5 1-3-5 الروابط القطبية

#### الجزيئات الثنائية الذرات غير المتجانسة

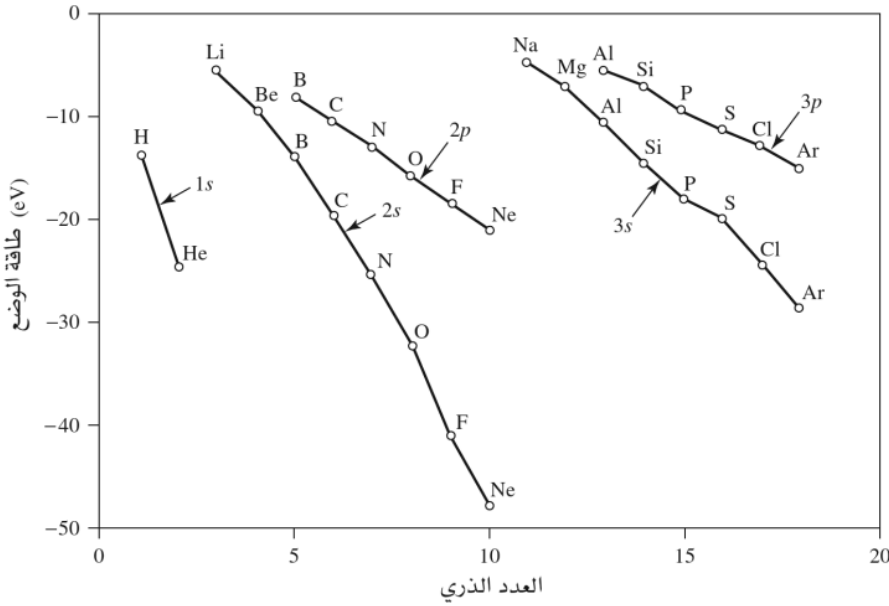
تتبع الجزيئات الثنائية الذرات غير المتجانسة النمط العام نفسه للرابطة الموجود في الجزيئات المتجانسة الذرة الموصوفة سابقاً. ولكن احتواء النواة على شحنة أكبر في إحدى الذرتين يقلل من مستويات الطاقة الذرية فيها، ويزيح مستويات طاقة المدارات الجزيئية الناتجة. ومن الضروري عند التعامل مع الجزيئات غير المتجانسة الذرة، أن يكون لدينا طريقة لتقدير طاقات المدارات الذرية التي يمكن أن تتأثر. ولتحقيق هذا الهدف، فإن طاقات الوضع للمدارات المعطاة في الجدول 1-5 والشكل 13-5، مفيدة. تكون طاقات الوضع هذه سالبة؛ لأنها تمثل التجاذب بين إلكترونات التكافؤ والأنوية الذرية. وتكون القيم عبارة عن متوسط الطاقات للإلكترونات جميعها في المستوى نفسه (مثلاً إلكترونات  $3p$  كلها)، وتكون المتوسطات موزونة لكل حالات الطاقة الممكنة.

الجدول 1-5  
طاقات الوضع المدارية

طاقة وضع المدار (eV)							العدد الذري	العنصر
$4p$	$4s$	$3p$	$3s$	$2p$	$2s$	$1s$		
						- 13.61	H	1
						- 24.59	He	2
					- 5.39		Li	3
					- 9.32		Be	4
				- 8.30	- 14.05		B	5
				- 10.66	- 19.43		C	6
				- 13.18	- 25.56		N	7
				- 15.85	- 32.38		O	8
				- 18.65	- 40.17		F	9
				- 21.59	- 48.47		Ne	10
			- 5.14				Na	11
			- 7.65				Mg	12
		- 5.98	- 11.32				Al	13
		- 7.78	- 15.89				Si	14
		- 9.65	- 18.84				P	15
		- 11.62	- 22.71				S	16
		- 13.67	- 25.23				Cl	17
		- 15.82	- 29.24				Ar	18
	- 4.34						K	19
	- 6.11						Ca	20
	- 9.39						Zn	30
- 5.93	- 12.61						Ga	31
- 7.54	- 16.05						Ge	32
- 9.17	- 18.94						As	33
- 10.82	- 21.37						Se	34
- 12.49	- 24.37						Br	35
- 14.22	- 27.51						Kr	36

المصدر: J. B. Mann, T. L. Meek, and L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2780.

ملاحظة: الطاقات جميعها سالبة، وتمثل متوسط طاقات التجاذب بين الإلكترونات والنواة لحدود المدارات المحددة جميعها.

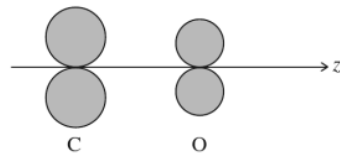


الشكل 5-13  
طاقات الوضع المدارية.

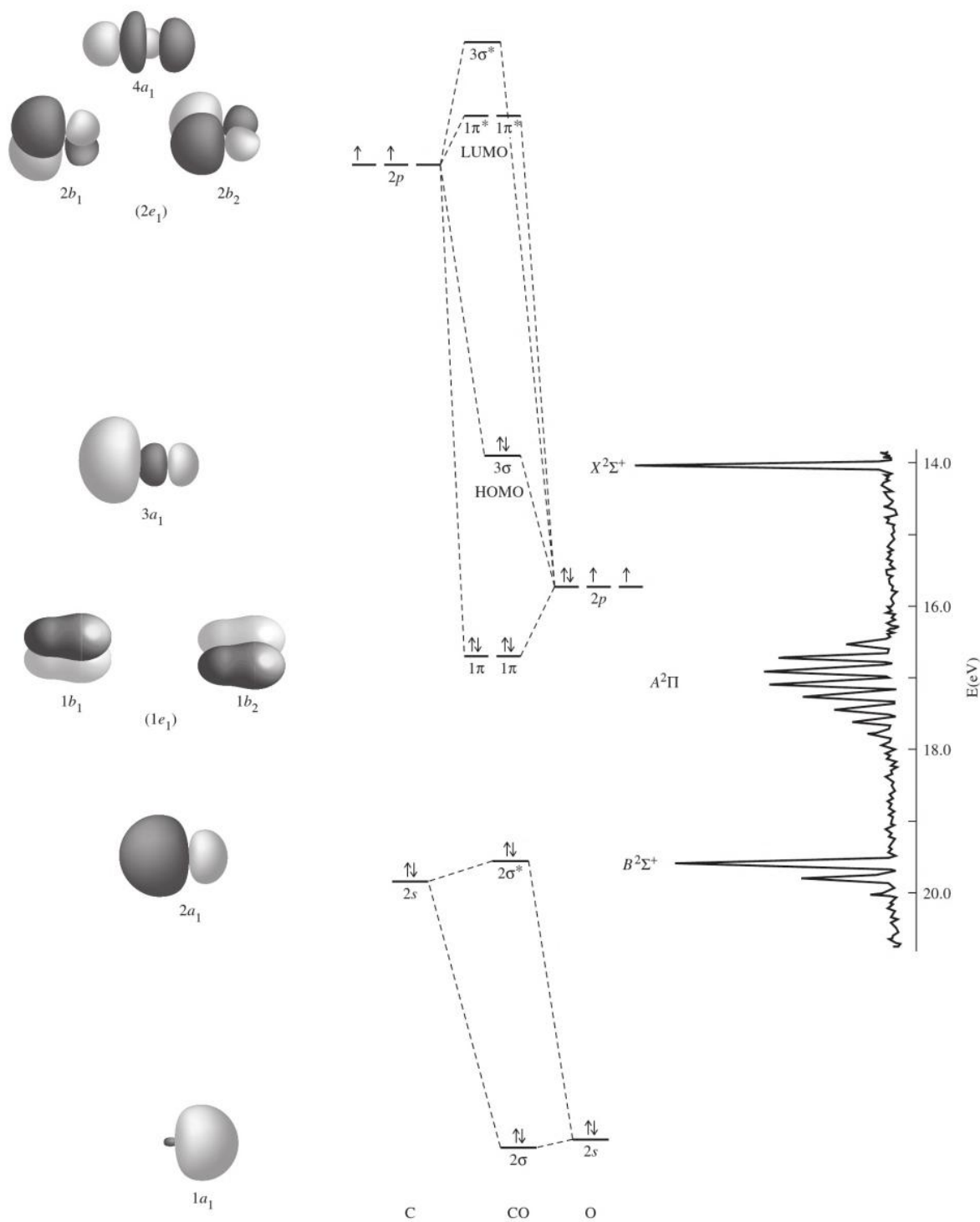
وتسمى هذه الحالات المشروحة في الفصل 11 حدوداً. ولهذا السبب لا تظهر القيم الاختلافات في طاقات التأين الملاحظة في الشكل 2-10، ولكن تصبح أكثر سالبة من اليسار إلى اليمين خلال الدورة، أي كلما زادت شحنة النواة، فإنها تجذب الإلكترونات جميعها بقوة أكبر.

تمتلك المدارات الذرية للجزيئات الثنائية الذرات المتجانسة طاقات متطابقة، وتساهم كلتا الذرتين بالتساوي في المدار الجزيئي المعطى. وبناءً على ذلك، يكون المعاملان في المعادلات الخاصة بالمدارات الجزيئية للمدارين الذريين متطابقين. أما في الجزيئات الثنائية الذرات غير المتجانسة مثل CO و HF، فإن المدارات الذرية تمتلك طاقات مختلفة، ويستقبل المدار الجزيئي المعطى مساهمات غير متساوية من المدارات الذرية؛ وتظهر في معادلة المدار الجزيئي ذاته معاملات مختلفة لكل من المدارات الذرية المكونة له. وكلما بُدَّت طاقات المدارات الذرية بعضها عن بعض، فإن قيمة التأثير تصبح قليلة. ويساهم المدار الذري أكثر في المدار الجزيئي الأقرب له في الطاقة، ويكون معامل أكبر في معادلة موجته.

يظهر الشكل 5-14 مدارات CO الجزيئية. يحتوي جزيء CO تماثل  $C_{\infty v}$ ، أما مدارا  $p_y$  و  $p_x$  فهما تماثل  $C_{2v}$  إذا أهملنا إشارات فصوص المدار كما هو مبين في المخطط (أهملت الإشارات فقط لهدف اختيار الزمرة النقطية، ولكن يجب أخذها بالحسبان في بقية العملية). يبسط استخدام الزمرة النقطية  $C_{2v}$  على  $C_{\infty v}$  تحليل المدار بتجنب محور الدوران اللانهائي في  $C_{\infty v}$ . تمتلك زمرة مدارات  $s$  و  $p_z$  تماثل  $A_1$ ، وتكون مدارات جزيئية بتماثل  $\sigma$ ؛ و زمرة مدارات  $p_y$  و  $p_x$  لها تماثل  $B_2$  و  $B_1$ ، على الترتيب (مدارا  $p_y$  و  $p_x$  يغيران الإشارة بالدوران على  $C_2$ ، ويغيران الإشارة بالانعكاس في واحد من  $\sigma_v$ ، ولكن ليس في الآخر)، وتكون مدارات  $\pi$ . تمتلك مدارات  $B_2$  و  $B_1$  الطاقة نفسها عندما تجمع لتكون مدارات جزيئية، لتتصرف مثل التمثيل  $E_1$  في زمرة  $C_{\infty v}$ .



مخطط لتماثل  $C_{2v}$  مدارات  $p$



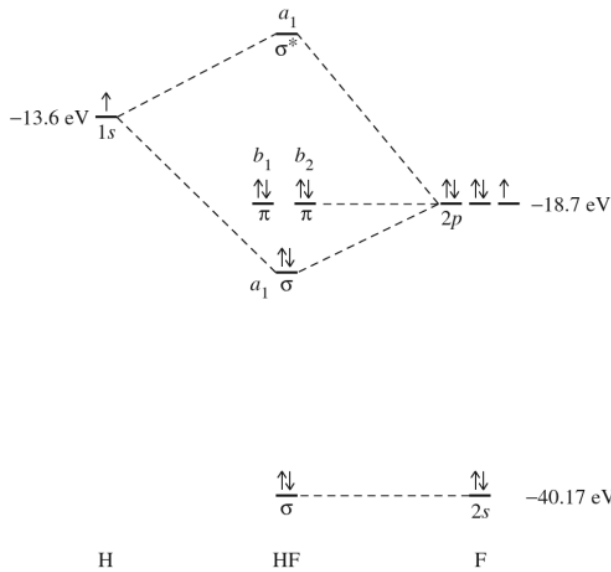
**الشكل 14-5** المدارات الجزيئية والطيف الكهروضوئي لجزيء CO. المداران الجزيئيان  $1\sigma$  و  $1\sigma^*$  الناتجان عن مداري  $1s$  غير مذكورين. الوسيمان  $e_1$  و  $e_2$  على العمود اليسار هما لوسم تماثل  $C_{\infty v}$ . أما الوسيمان  $b_1$  و  $b_2$  فهما لتماثل  $C_{2v}$ . (الطيف الكهروضوئي أعيد إنتاجه بترخيص من J. L. Gardner and J. A. R. Samson, J. Chem. Phys., 1975, 62, 1447).

يساهم المدار الذري الأقل طاقة في الأكسجين  $2s$  أكثر (وهو أقرب في الطاقة) في مدار الرابطة  $2\sigma$ ؛ في حين ساهم المدار الذري العالي الطاقة في الكربون  $2s$  أكثر (وهو أقرب في الطاقة) في مدار نابذ للارتباط  $2\sigma^*$ . وببساطة فإن طاقة مدار الرابطة تساوي طاقة المدار الذري الأقل طاقة وشكله، كما أن طاقة مدار نابذ للارتباط تساوي طاقة المدار الذري الأعلى طاقة وشكله. وفي الحالات الأكثر تعقيداً (مثل مدار  $2\sigma^*$  في جزيء CO) تساهم مدارات أخرى (مدار  $2p_z$  في الأكسجين)، وليس من السهولة استنتاج أشكال مدارات وطاقتها. عملياً، لا تتأثر المدارات الذرية معنوياً بفوارق طاقة أكثر من 12 أو 13 eV.

إذا اختلفت مستويي كل من  $\sigma$  و  $\sigma^*$ ، كالذي لاحظناه في مدارات متجانسات النواة  $\sigma_g$  و  $\sigma_u$ ، فيكون الناتج انقساماً أكبر في الطاقة بينهما، وكذلك يكون سطح  $3\sigma$  أعلى من مستويي  $\pi$ . تنتج مدارات  $p_x$  و  $p_y$  أربعة مدارات  $\pi$  جزيئية؛ اثنين رابطة واثنين نابذ للارتباط. وعندما تملأ الإلكترونات كما في الشكل 5-14، فإن المدارات الخارجية تكون أربعة أزواج رابطة وزوجاً واحداً نابذ للارتباط لتصبح المحصلة ثلاث روابط.

### أمثلة

يمكن إيجاد المدارات الجزيئية لجزيء HF باستخدام التقنيات المشروحة سابقاً نفسها. إن حالة تماثل الجزيء  $C_{\infty v}$  الذي يمكن تبسيطه إلى  $C_{2v}$ ، كحالة جزيء CO تماماً. يحتوي مدار  $2s$  في ذرة F طاقة حوالي 27 eV أقل من المدار الذي يقابله في الهيدروجين  $1s$ ، وبالتالي هناك تأثير قليل جداً بينهما. ومن ناحية أخرى يحافظ مدار F على زوج إلكتروناته. ويحتوي مدارا  $2p_z$  و  $F$ ، و  $1s$  و H طاقات متشابهة، ويناسبان تماثلات  $A_1$ ، مما يسمح لهما بالجمع لمداري الرابطة  $\sigma$  ونابذ للارتباط  $\sigma^*$ . تمتلك مدارات الفلور  $2p_x$  و  $2p_y$  تماثلات  $B_1$  و  $B_2$  وتبقى غير الرابطة (nonbonding)، كل منهما بزوج من الإلكترونات. في المحصلة، يوجد زوج إلكترونات واحد رابط وثلاثة أزواج حرة.



### تمرين 3-5

استخدم التحليل نفسه لتفسير الرابطة في أيون  $\text{OH}^-$ .

المدارات الجزيئية التي سيكون لها الاهتمام الأكبر في التفاعلات بين الجزيئات هي المدار الجزيئي الممتلئ الأعلى ((highest occupied molecular orbital (HOMO)) والمدار الجزيئي غير الممتلئ الأدنى ((lowest unoccupied molecular orbital (LUMO))، واللذان يعرفان معاً بالمدارات الأمامية (frontier orbitals)؛ لأنهما يقعان على حدود ممتلئة وغير ممتلئة. يساعد مخطط المدار الجزيئي لجزيء CO



على تفسير تفاعلاته الكيميائية مع الفلزات الانتقالية التي لا يمكن توقعها من خلال تفاسير الكهروسالبية التي تضع كثافة إلكترونية أعلى على الأكسجين. فإذا كان ذلك صحيحاً، فيجب أن يرتبط الفلز على شكل  $M-O-C$  في المركبات الكربونيلية، حيث تكون رابطة الأكسجين السالبة مربوطة بالفلز الموجب. في حين تكون الرابطة الحقيقية على ترتيب  $M-C-O$ . يكون الـ HOMO في جزيء CO هو  $3\sigma$ ، حيث الكثافة الإلكترونية الأعلى وفص أكبر على ذرة الكربون. يشكل زوج الإلكترونات الحرة في هذا المدار رابطة مع مدار فارغ على الفلز. يعدّ التأثر بين CO ومدارات الفلز مهماً جداً في مجال الكيمياء العضو معدنية التي ستشرح بالتفصيل في الفصل 13.

وفي الحالات البسيطة، فإن المدارات الجزيئية الرابطة لها مساهمة تعزى إلى المدار الذري الأقل طاقة، وتتركز كثافته الإلكترونية على الذرة التي لها طاقة مستويات أقل أو الأكثر كهروسالبية (انظر الشكل 5-14). إذا كان ذلك صحيحاً، فلماذا يكون HOMO لجزيء CO، وهو مدار رابطة، له كثافة إلكترونية أعلى على الكربون، والتي لها مستويات طاقة أعلى؟ يعود ذلك إلى الطريقة التي تنقسم فيها مساهمات المدارات الذرية. يحتوي مدار  $p_z$  من ذرة الأكسجين طاقة تسمح له بالمساهمة في المدارات الجزيئية  $2\sigma^*$ ، و  $3\sigma$  (أي HOMO)، وأيضاً  $3\sigma^*$ . يساهم مدار الكربون  $p_z$  الأعلى طاقة، على أي حال فقط معنوياً في المدارين الأخيرين. ولأن مدار ذرة الأكسجين  $p_z$  منقسم إلى الثلاثة مدارات هذه، فستكون مساهمته في كل منها ضعيفة نسبياً، ويكون مدار ذرة الكربون  $p_z$  مساهمة أقوى نسبياً لكل من المدارين اللذين يساهم فيهما.

كما هو متوقع فإن مدارات LUMO هي مدارات  $2\pi^*$  والمركزة على الكربون. كما هو متوقع. يمكن للمدارات الأمامية أن تساهم بإلكتروناتها (HOMO) أو تستقبل إلكترونات (LUMO) في التفاعلات. كل منهما مهم في رابطة الفلز الكربونيلي التي سوف تُناقش في الفصل 13.

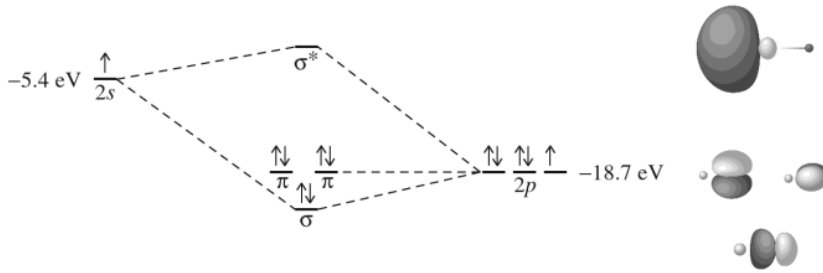
### 5-3-2 المركبات الأيونية والمدارات الجزيئية

يمكن اعتبار المركبات الأيونية شكل الحدود القطبية في الجزيئات ثنائية الذرات المتجانسة. وكلما اختلفت الذرات في الكهروسالبية، يزداد الفرق في طاقة المدارات، ويزاح تركيز الإلكترونات في اتجاه الذرة الأكثر كهروسالبية. عند هذه النهاية، ينتقل الإلكترون كلياً للذرة الأكثر كهروسالبية لتكون الأيون السالب، تاركاً الأيون الموجب بمدار عالي الطاقة فارغ. وعندما يتجمع عنصران مع فرق كبير في كهروسالبيتهم (مثل Li و F)، فإن النتيجة مركب أيوني. ومن ناحية ثانية، وفي مصطلحات المدار الجزيئي، يمكن اعتبار زوج الأيونات كما لو أنه مركب تساهمي. يوضح الشكل 5-15 المدارات الذرية والعرض التقريبي للمدارات الجزيئية لمثل هذا الجزيء ثنائي الذرة. عند تكون المركب LiF، ينتقل الإلكترون من مدار الليثيوم  $2s$  إلى مدار الفلور  $2p$ ، ويقال سطح طاقة مدار  $2p$ .

في صورة أدق للبلورات الأيونية، تتماسك الأيونات مع بعضها في شبكة ثلاثية الأبعاد عن طريق جمع تجاذبات الكهرباء الساكنة والرابطة التساهمية. وعلى الرغم من وجود كمية قليلة من الصفة التساهمية حتى في المركبات الأكثر أيونية، فإنه لا يوجد روابط توجيهية، ويحاط كل أيون  $Li^+$  بستة أيونات  $F^-$ ، والتي بطبيعة الحال تحاط بستة أيونات  $Li^+$ . تشكل المدارات الجزيئية للبلورة حزم طاقة موصوفة في الفصل 7.

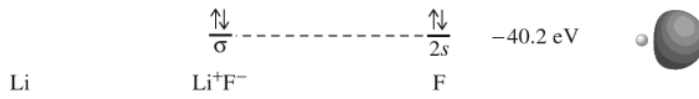
يمكن وصف تكوين الأيونات على أنه تسلسل خطوات أولية، تبدأ بعنصر Li في الحالة الصلبة، وعنصر  $F_2$  في الحالة الغازية.

(تسامي)	161 kJ/mol	$Li(s) \longrightarrow Li(g)$
(تأين، IE)	531 kJ/mol	$Li(g) \longrightarrow Li^+(g) + e^-$
(تحلل)	79 kJ/mol	$\frac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow F(g)$
(تأين-EA)	-328 kJ/mol	$F(g) + e^- \longrightarrow F^-(g)$
	443 kJ/mole	$Li(s) + \frac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow Li^+(g) + F^-(g)$

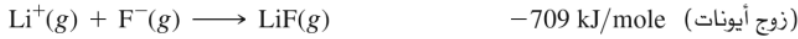


الشكل 5-15

المدارات الجزيئية التقريبية لـ LiF.



حتى يحدث التفاعل تلقائياً، يجب أن يكون التغير في الطاقة الحرة ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ) سالباً. وعلى الرغم من أن التغير في الإنتروبي لهذا التفاعل موجب، فإن القيمة الموجبة الكبيرة لـ  $\Delta H$  تنتج قيمة موجبة لـ  $\Delta G$ . وإذا كانت هذه هي النتيجة النهائية، فإن  $\text{Li}^+$  و  $\text{F}^-$  لن يتفاعلا. ولكن التجاذب الكبير بين الأيونات يبعث طاقة مقدارها  $709 \text{ kJ/mol}$  عند تكون زوج واحد من الأيونات  $\text{Li}^+\text{F}^-$ ، و كمية مقدارها  $1239 \text{ kJ/mol}$  عند تكون البلورة:



تكون إنتالبية الشبكة (**lattice enthalpy**) لتكوّن البلورة كبيرة بشكل كافٍ للتغلب على العمليات الماصة للحرارة جميعها (والتغير السالب في الإنتروبي) وتجعل تكوين LiF من عناصره تفاعلاً مرغوباً جداً.

يمكن تطوير الطرق المشروحة سابقاً للجزيئات الثنائية الذرات للحصول على مدارات جزيئية لجزيئات تحتوي على ثلاث ذرات أو أكثر، لكن الحالات الأكثر تعقيداً سوف تستفيد من استخدام الطرق الأساسية في نظرية المجموعات. تستخدم العملية الخطوات التالية:

1. حدد الزمرة النقطية للجزيء. إذا كان الجزيء خطياً، فإن الاستبدال بزمرة نقطية تحافظ على التماثل في مدارات (ياهمال الإشارات) يجعل العملية أسهل. استبدل  $D_{2h}$  عوضاً عن  $D_{\infty h}$ ، و  $C_{2v}$  عوضاً عن  $C_{\infty v}$ . يبقى هذا الاستبدال تماثل مدارات دون وجود محور الدوران اللانهائي.

2. عين الإحداثيات  $x$ ،  $y$ ، و  $z$  للذرات، على أن تكون طريقة الاختيار ملائمة. وتكون الخبرة هنا أفضل دليل. القاعدة العامة في أمثلة هذا الكتاب جميعها هي أن محور الدوران الأعلى مرتبة للجزيء هو محور الإحداثيات  $z$  للذرة المركزية. وفي الجزيئات غير الخطية، يختار محور إحداثيات  $y$  للذرات الخارجة بتوجيهه نحو الذرة المركزية.

3. أوجد رموز التمثيلات للتجميعات لمدارات  $2s$  على الذرات الخارجة، ثم أعد العملية بإيجاد التمثيلات لزمير مدارات الأخرى ( $p_x$ ،  $p_y$ ، و  $p_z$ ) جميعها. التي ستجمع مع مدارات الذرة المركزية المناسبة لاحقاً.

## 4-5

## المدارات الجزيئية للجزيئات

## الأكبر

وكما هي الحالة في المتجهات المشروحة في الفصل 4، فإن أي مدار يغير موقعه خلال عملية التماثل يساهم بصفر لرمز التمثيل الناتج، وأي مدار يبقى في وضعه الأصلي يساهم بـ 1، وأن أي مدار يبقى في مكانه الأصلي مع تغير إشارات فصوصه يساهم بـ -1.

4. اختزل كل تمثيل ناتج من الخطوة 3 للتمثيلات غير المختزلة. هذا يكافئ إيجاد التماثل لزمرة مدارات (group orbitals) أو الجمع الخطي التماثلي (symmetry adapted linear combinations (SALCs)) للمدارات. بعد ذلك تكون زمرة مدارات هي التجميعات للمدارات الذرية التي تتلاءم مع التماثل للتمثيلات غير المختزلة.
5. أوجد المدارات الذرية على الذرة المركزية التي لها التماثلات نفسها (التمثيلات غير المختزلة) كالتالي تم إيجادها في الخطوة الرابعة.
6. اجمع المدارات الذرية للذرة المركزية مع مدارات التي لزمرة مدارات مع التماثل نفسه والطاقة نفسها لتكوّن المدارات الجزيئية. إن العدد الكلي للمدارات الجزيئية المتكونة يساوي عدد المدارات الذرية المستخدمة من الذرات جميعها.<sup>17</sup>

أخيراً العملية المستخدمة في إنشاء المدارات الجزيئية هي عملية ملائمة التماثلات لزمرة مدارات (باستخدام تمثيلاتهم غير المختزلة) مع تماثلات مدارات الذرة المركزية. فإذا كانت التماثلات متوائمة، والطاقات ليست مختلفة كثيراً، يكون هناك تأثير (كل من الرابطة وناذب للارتباط)؛ وإذا لم يتوافر ذلك، لا يكون هناك أي تأثير.

يمكن أن توسع هذه العملية إلى حد أبعد للحصول على قيم عديدة لمعاملات المدارات الذرية المستخدمة في المدارات الجزيئية.<sup>18</sup> سوف نشرح وبالصورة التوضيحية بأن المدار المعطى مكون أساساً من أحد المدارات الذرية، أو أنه مكون من مساهمات متساوية تقريباً من العديد من المدارات الذرية. يمكن للمعاملات أن تكون صغيرة أو كبيرة، سالبة أو موجبة، متشابهة أو مختلفة قليلاً، معتمدة على خصائص المدار قيد الدراسة. يتوافر العديد من برامج الحاسوب المتكاملة التي سوف تحسب هذه المعاملات، وتعدّ مخططات صورية توصف المدارات الجزيئية.

### FHF<sup>-</sup> 1-4-5

أيون FHF<sup>-</sup>، مثال على رابطة هيدروجينية قوية جداً،<sup>19</sup> خطي. تماثل FHF<sup>-</sup> هو  $D_{\infty h}$ ، ولكن يصعب العمل على محور الدوران اللانهائي في الزمرة النقطية  $D_{\infty h}$ . في مثل هذه الحالات، يمكن استخدام زمرة نقطية أبسط تحافظ على التماثل في مدارات. تعمل  $D_{2h}$  بشكل جيد في هذه الحالة. وبالتالي سوف تستخدم في بقية هذا البند (لاحظ بند 1-3-5 لخييار جزئي CO نفسه). يظهر جدول الصفة لهذه الزمرة التماثل في مدارات بالإضافة إلى محاور الإحداثيات. وعلى سبيل المثال، يحتوي  $B_{1u}$  تماثل محور الإحداثيات  $z$  ومداري  $p_z$  على ذرتي الفلور؛ وتطبيق العمليات  $E$ ،  $C_2(z)$ ،  $\sigma(xz)$ ، و  $\sigma(yz)$  فإن إشارتهما لا تتغيران، أما في العمليات  $C_2(x)$ ،  $C_2(y)$ ، و  $\sigma(xy)$  فإن إشارتهما تتغيران.

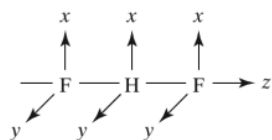
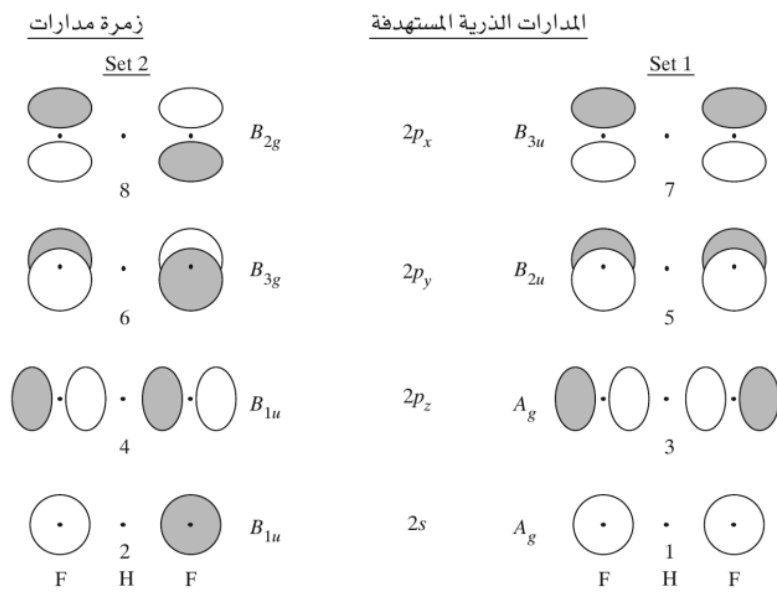
<sup>17</sup> سنستخدم الوسوم بالأحرف الصغيرة على المدارات الجزيئية، والأحرف الكبيرة للمدارات الذرية وللمثيلات بشكل عام. هذا التدريب شائع، ولكنه ليس عالمياً.

<sup>18</sup> F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1990, pp. 133-188.

<sup>19</sup> J. H. Clark, J. Emsley, D. J. Jones, and R. E. Overill, *J. Chem. Soc.*, **1981**, 1219; J. Emsley, N. M. Reza, H. M. Dawes, and M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1986**, 313.

D <sub>2h</sub>	E	C <sub>2</sub> (z)	C <sub>2</sub> (y)	C <sub>2</sub> (x)	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A <sub>g</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2, y^2, z^2$
B <sub>1g</sub>	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R <sub>z</sub>	xy
B <sub>2g</sub>	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R <sub>y</sub>	xz
B <sub>3g</sub>	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R <sub>x</sub>	yz
A <sub>u</sub>	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B <sub>1u</sub>	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B <sub>2u</sub>	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B <sub>3u</sub>	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

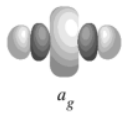
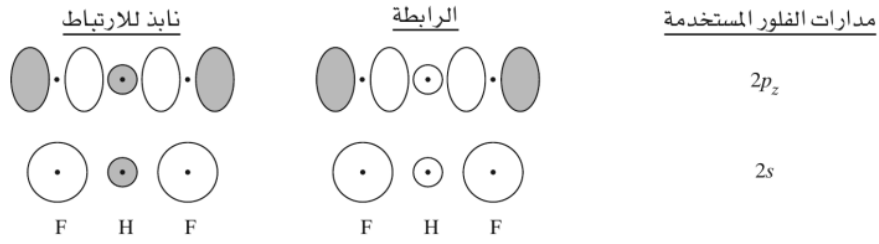
يبين الشكل 16-5 المحاور المستخدمة وزمرة مدارات ذرة الفلور؛ وهما مدارات 2s و 2p لذرتي الفلور، معتبرة كأزواج. تعد هذه كالتجميعات المتكونة من مدارات الرابطة ونايذ للارتباط في الجزيئات الثنائية الذرات نفسها (مثلاً،  $p_{xa} + p_{xb}$ ,  $p_{xa} - p_{xb}$ )، ولكنهما مفصولان الآن بذرة هيدروجين مركزية. لنأخذ بالحسبان المدارات الذرية الخارجية فقط (2s و 2p). رُقمت مدارات من 1 حتى 8 لتسهيل الرجوع إليها. يمكن لتمثيل كل من زمرة المدار (SALC) أن توجد بمقارنة تصرفاتها مع كل عملية تماثل مع التمثيلات غير المختزلة في جدول الصفة. تظهر وسوم التماثل في الشكل 16-5 النتائج. مثلاً تعطي مدارات 2s على ذرتي الفلور مجموعتي مدارات 1 و 2. ولا ينطبق تصميم "زمرة المدار" مباشرة على رابطة بين ذرتي الفلور. وبدلاً من ذلك، يجب أن ينظر إلى زمرة مدارات على أنها زمرة من مدارات المتشابهة. كما هو في السابق، يكون عدد مدارات معروفًا دائمًا. وبالتالي فإن عدد زمر مدارات هو عدد المدارات الذرية المتجمعة نفسه. سوف نهتم الآن بكيفية تأثر زمرة مدارات مع المدارات الذرية على الذرة المركزية، بحيث تعامل كل زمرة مدارات بالطريقة نفسها كأنها مدار ذري.



الشكل 16-5  
زمرة مدارات للأيون  $FHF^-$ .

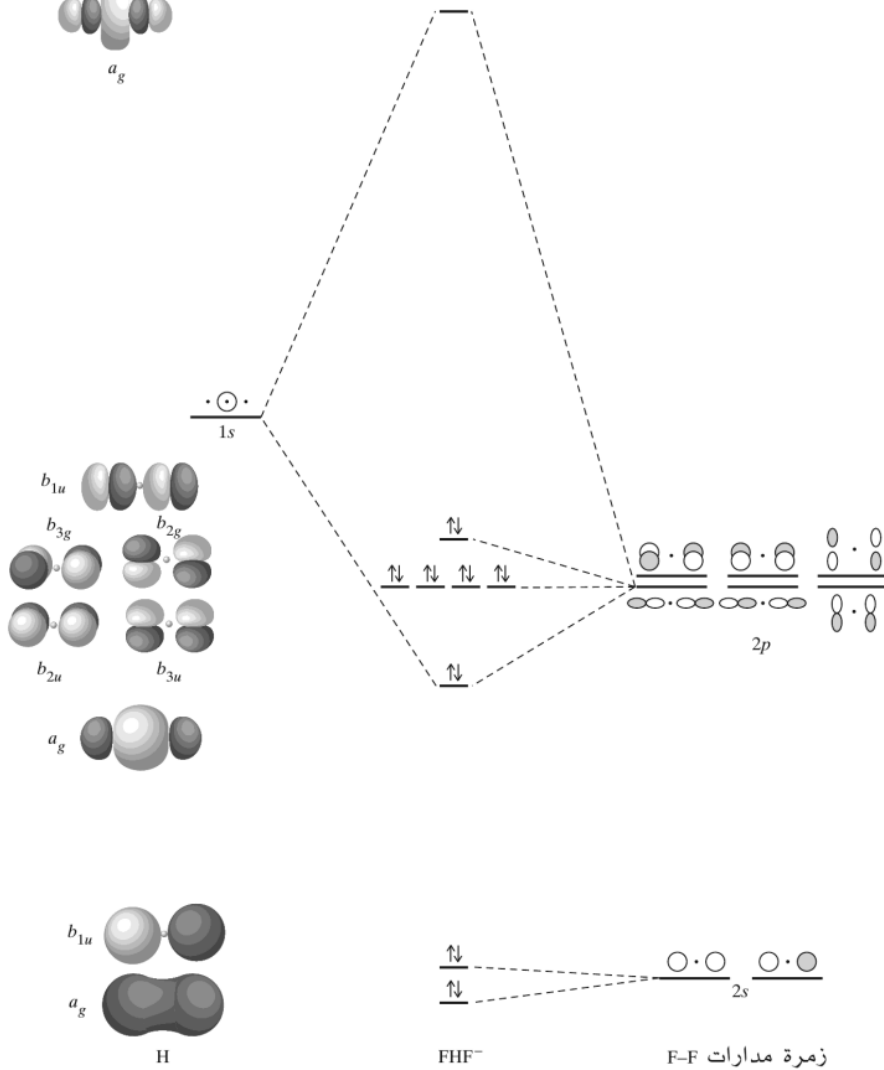
يمكن للمدارات الذرية وزمرة مدارات من التماثل نفسه أن تجمع لتكون مدارات جزيئية، تمامًا مثل المدارات الذرية التي لها التماثل نفسه والتي يمكن أن تجمع لتكون زمرة مدارات.

تأثر مدار الهيدروجين  $1s$  مع مدارات  $A_g$  من ذرتي الفلور (زمرة مدارات 1 و 3) يكون مدارات الرابطة ونايذ للارتباط، كما هو مبين في الشكل 5-17. الزمرة النهائية للمدارات الجزيئية موضحة في الشكل 5-18.



الشكل 5-17

التأثر بين زمرة مدارات لذرتي الفلور مع مدار الهيدروجين  $1s$ .



الشكل 5-18 مخطط المدار الجزيئي للأيون  $FHF^-$ .

إن مجموعتي التأثير تسمحان بتمثيل مدارات المشمولة. ومن ناحية أخرى، تكون ملاءمة طاقة مدار الهيدروجين  $1s$  (طاقة وضع المدار =  $-13.6 \text{ eV}$ ) جيدة أكثر مع مدار الفلور  $2p_z$  ( $-18.7 \text{ eV}$ ) ومن مدار الفلور

$2s$  ( $-40.2 \text{ eV}$ ). وبناءً على ذلك، يتأثر مدار الهيدروجين  $1s$  بقوة أكثر مع مدار الزمرة 3 مقارنة مع مدار الزمرة 1 (الشكل 5-18). على الرغم من اختلاف طاقات وضع المدار  $1s$  و  $2s$  و  $F$  بنحو  $30 \text{ eV}$ ، إلا أن بعض الحسابات تظهر قليلاً من التأثير بينهما.

عند رسم مخططات المدار الجزيئي للأصناف متعددة الذرات (polyatomic species) سوف نبين مدارات الذرة المركزية على أقصى اليسار، في حين نبين مدارات الزمرة للذرات المحيطة على أقصى اليمين. أما المدارات الجزيئية الناتجة فتستكون في الوسط.

لا تتأثر خمسة من أصل زمرة المدارات الستة المشتقة من مدارات ذرتي الفلور  $2p$  مع الذرة المركزية؛ وتبقى هذه المدارات أساساً غير رابطة، وتحتوي على أزواج حرة من الإلكترونات. يوجد تأثير قليل بين المدارات على الذرات غير المتجاورة، ولكن دون تغيير كافٍ معنوياً في طاقاتها. يتأثر مدار الزمرة  $2p$  السادس، مدار الزمرة  $2p_z$  (رقم 3)، مع مدار الهيدروجين  $1s$  ليعطي مدارين جزيئيين؛ واحداً رابطة والآخر نابذ للارتباط. ويحتل زوج الإلكترونات مدار الرابطة. يقع مدارا الزمرة من مداري ذرتي الفلور  $2s$  في موقع طاقة أقل بكثير من موقع طاقة مدار الهيدروجين  $1s$  وهو غير رابطة أساساً.

تشتد طريقة لويس للرابطة إلكترونين لتمثيل الرابطة الأحادية بين ذرتين، والتي يمكن أن تُنتج أربعة إلكترونات حول ذرة الهيدروجين في أيون  $FHF^-$ . تبدو صورة المدار الجزيئي أكثر نجاحاً، حيث رابطة إلكترونين مزاحة من مكانها حول ثلاث ذرات (رابطة 3-مراكز، 2-إلكترون) (3-center, 2-electron bond). يوضح المدار الجزيئي الرابط في الشكلين 5-17 و 5-18 كيف تمثل طريقة المدار الجزيئي مثل هذه الرابطة: يحتل إلكترونان المدار الأقل طاقة المتكون من تأثير الذرات الثلاث جميعها (ذرة مركزية ومدار الزمرة ثنائي الذرة). تبقى بقية الإلكترونات في مدارات الزمرة المشتقة من مدارات الفلور  $p_x$  و  $p_y$ ، أساسياً عند الطاقة نفسها مثل التي للمدارات الذرية.

بشكل عام تمتلك المدارات الجزيئية الأكبر (متعددة حول ذرات أكثر) طاقات أقل. وعادة ما تمتلك المدارات الجزيئية الرابطة المشتقة من ثلاث ذرات أو أكثر، مثل التي في الشكل 5-18، طاقات أقل من التي تتضمن مدارات جزيئية من ذرتين فقط، ولكن الطاقة الكلية للجزيء هي مجموع الطاقات للإلكترونات كلها في المدارات جميعها. يحتوي الأيون  $FHF^-$  طاقة رابطة تساوي  $212 \text{ kJ/mol}$  وطول الرابطة  $F-H$  تساوي  $114.5 \text{ pm}$ . طاقة جزيء  $HF$  تساوي  $574 \text{ kJ/mol}$  وطول الرابطة  $F-H$  هي  $91.7 \text{ pm}$ <sup>20</sup>.

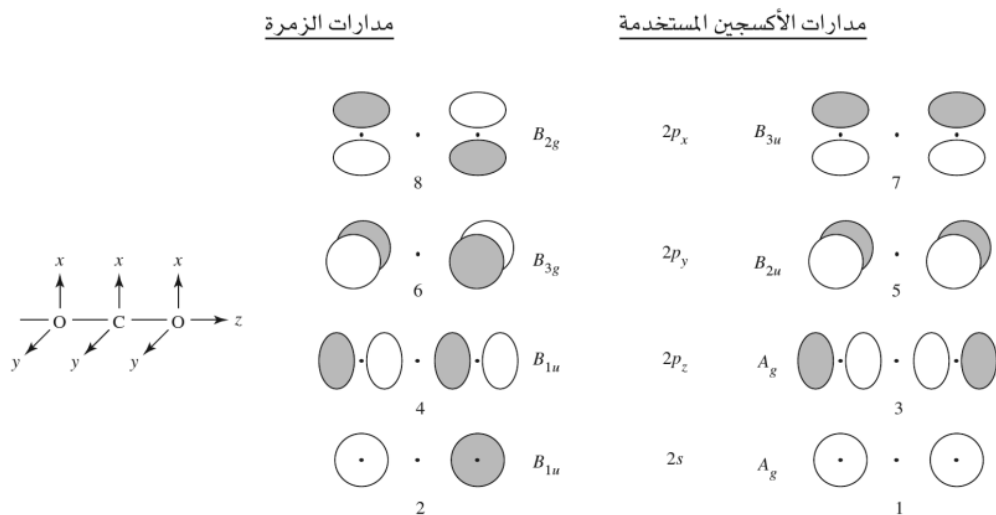
### تمرين 4-5

خطط مستويات الطاقة والمدارات الجزيئية للأيون  $H_3^+$  باستخدام الشكل الخطي. ضمّن المخطط وسوم التماثل للمدارات.

### CO<sub>2</sub> 2-4-5

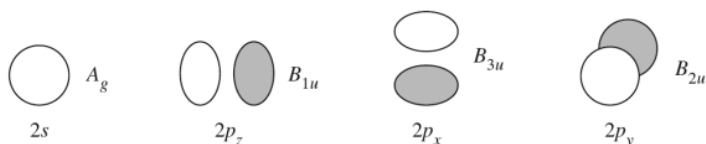
يحتوي ثاني أكسيد الكربون، جزيئاً خطياً آخر، وله مدارات جزيئية أكثر تعقيداً من الأيون  $FHF^-$ . على الرغم من أن مدارات الزمرة لذرات الأكسجين متطابقة مع مدارات الزمرة لذرات الفلور في  $FHF^-$ ، إلا أن ذرة الكربون المركزية في  $CO_2$  تمتلك كلاً من مدارات  $s$  و  $p$  القادرة على التأثير مع مدارات زمرة  $2p$  التابعة لذرات الأكسجين. كما هي الحالة في  $FHF^-$ ، تماثل  $CO_2$  هو  $D_{\infty h}$ ، ولكن سوف تستخدم الزمرة النقطية الأبسط  $D_{2h}$ .

<sup>20</sup> M. Mautner, J. Am. Chem Soc., 1984, 106, 1257.



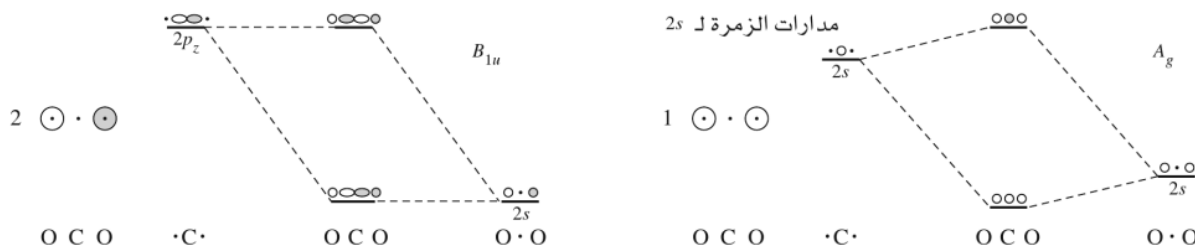
**الشكل 5-19**  
تماثل مدارات الزمرة لجزيء  $\text{CO}_2$ .

مدارات الزمرة لذرات الأكسجين هي نفسها لذرات الفلور الموضحة في الشكل 5-16. لتحديد أي من مدارات الكربون الذرية التي لها التماثل الصحيح لتتأثر مع مدارات الزمرة، سوف ندرس مدارات الزمرة جميعها. الزمرة مبينة مرة أخرى في الشكل 5-19، ومدارات الكربون الذرية موضحة في الشكل 5-20 مع وسوم التماثل للزمرة  $D_{2h}$ .



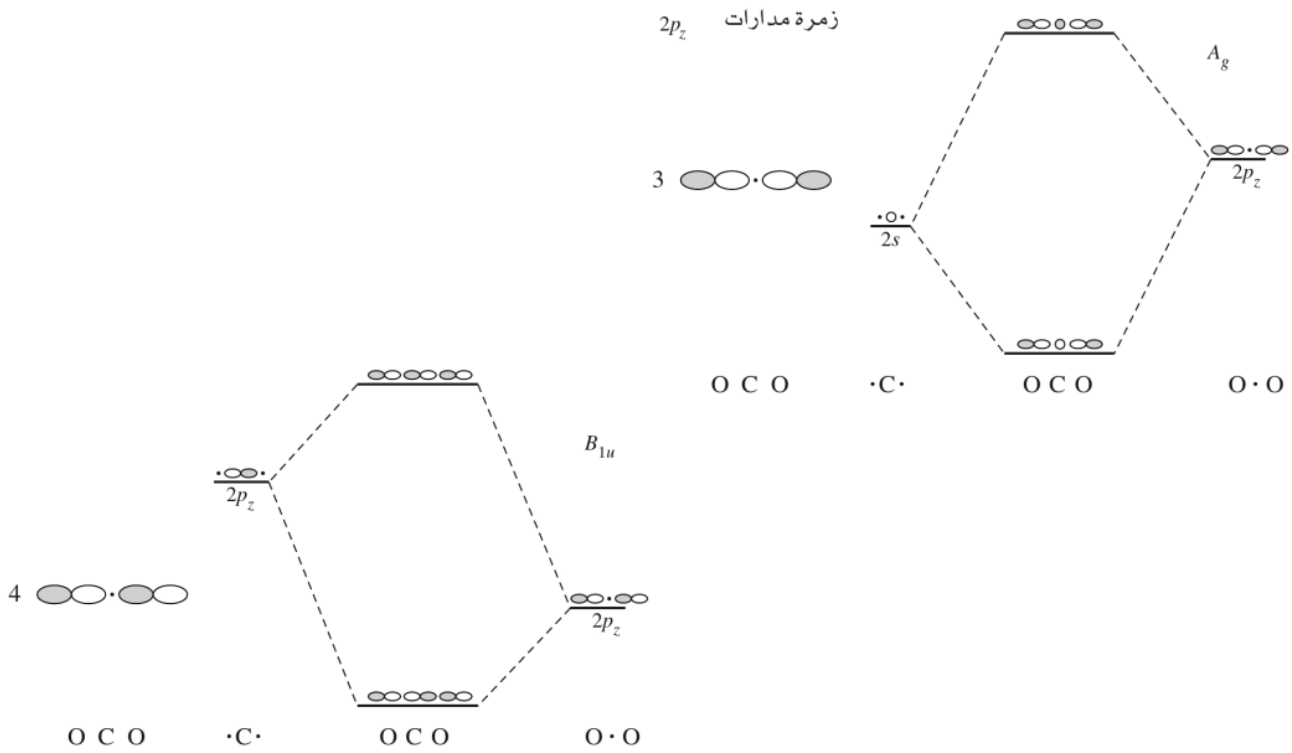
**الشكل 5-20**  
تماثل مدارات الكربون الذرية في الزمرة  
التقطعية  $D_{2h}$ .

يكون تماثل مدارات المجموعتين 1 و 2 في الشكل 5-21، والمكونة من إضافة مداري الأكسجين  $2s$  وطرحهما،  $A_g$  و  $B_{1u}$ ، على الترتيب. تمتلك مدارات الزمرة 1 التماثل المناسب لتتأثر مع مدار الكربون  $2s$  (كل منهما له تماثل  $A_g$ )، وتمتلك مدارات الزمرة 2 التماثل المناسب لتتأثر مع مدار الكربون  $2p_z$  (كل منهما له تماثل  $B_{1u}$ ).



**الشكل 5-21** مدارات المجموعتين 1 و 2 لجزيء  $\text{CO}_2$ .

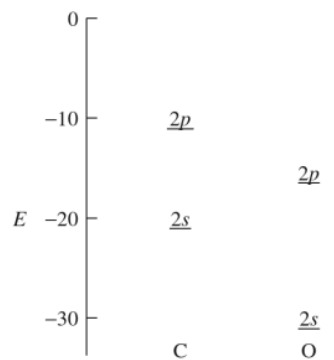
تمتلك مدارات المجموعتين 3 و 4 في الشكل 5-22، والناجمة عن جمع مدارات الأكسجين  $2p_z$  وطرحها، تماثلات  $A_g$  و  $B_{1u}$ . نفسها كما هو الحال في الأولين، يمكن لمدار الزمرة 3 أن يتأثر مع مدار الكربون  $2s$ ، وكذلك يمكن لمدار الزمرة 4 أن يتأثر مع مدار الكربون  $2p_z$ .



يحتوي مدارا الكربون  $2s$  و  $2p_z$  مجموعتين محتملتين من مدارات الزمرة التي يمكن أن تتأثر من خلالهما. وبعبارة أخرى تحدث التأثيرات الأربعة جميعها في شكلي 5-21 و 5-22، وكل هؤلاء التأثيرات الأربعة مسموح تماثلًا. ونتيجة لذلك يجب أن نقدر أي هذه التأثيرات يمكن أن يكون الأقوى من خلال طاقات الوضع مدارات الكربون  $2s$  و  $2p_z$  والأكسجين والمعطاة في الشكل 5-23.

تكون أقوى التأثيرات للمدارات التي لها طاقات متشابهة. يحتوي كل من مدار الزمرة 1 من مدارات الأكسجين  $2s$ ، ومدار الزمرة 3 من مدارات  $2p_z$  التماثل المناسب لتتأثر مع مدار الكربون  $2s$ . ولكن تلاؤم الطاقة بين مدار الزمرة 3 مع مدار الكربون  $2s$  أفضل بكثير (فرق في الطاقة 3.6 eV) من تلاؤم الطاقة بين مدار الزمرة 1 مع مدار الكربون  $2s$  (فرق في الطاقة 12.9 eV)؛ وبناءً عليه، يحدث التأثير الرئيس بين مدارات الأكسجين  $2p_z$  و مدار الكربون  $2s$ .

المدار	$2s$	$2p$
الكربون	-19.4 eV	-10.7 eV
الأكسجين	-32.4 eV	-15.9 eV



طاقات الوضع المدارية

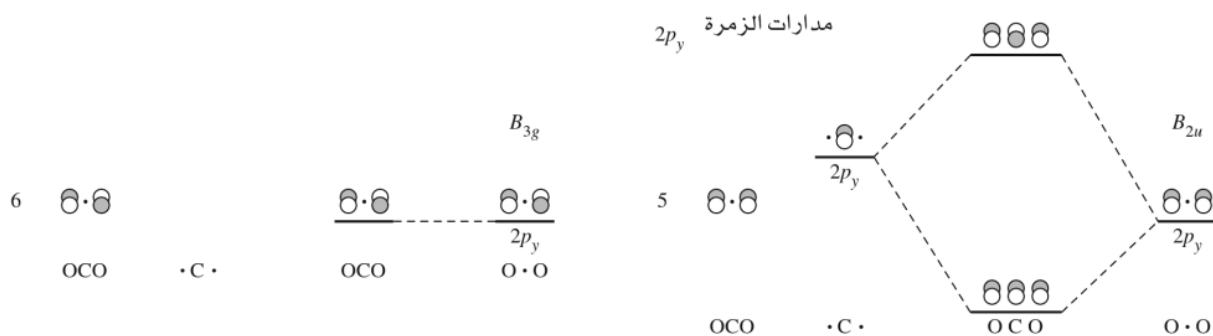
## الشكل 5-22

مدارات المجموعتين 3 و 4 لجزيء  $\text{CO}_2$ .

## الشكل 5-23

طاقات الوضع المدارية للكربون والأكسجين.





**الشكل 24-5** مدارات المجموعتين 5 و 6 لجزيء  $\text{CO}_2$ ، وبالتالي لا يُظهر مخطط المدار الجزيئي (الشكل 5-26) أي تأثيرات مع مدارات الكربون لمداري المجموعتين 1 و 2. تمتلك مدارات الزمرة 2 طاقة قليلة جداً لتأثر قوي مع مدار الكربون  $p_z$  (الفرق في الطاقة 21.7 eV)، وبالتالي لا يُظهر مخطط المدار الجزيئي (الشكل 5-26) أي تأثيرات مع مدارات الكربون لمداري المجموعتين 1 و 2.

**تمرين 5-5**

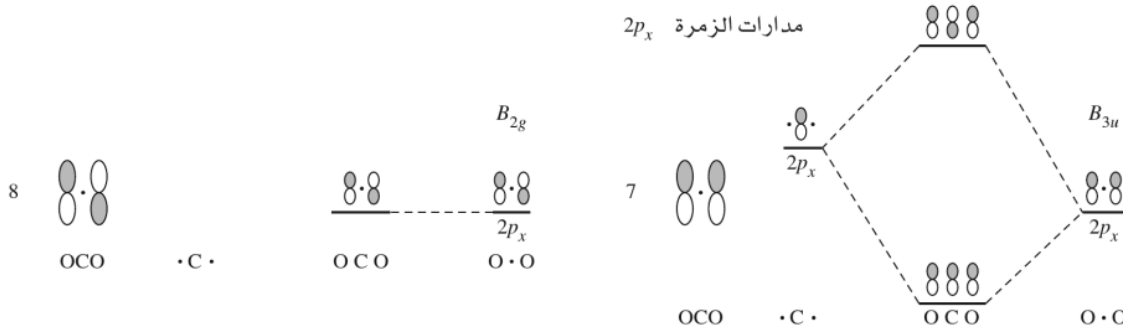
باستخدام طاقات الوضع المدارية، أثبت أن مدار الزمرة 4 يفضل التأثر بقوة أكثر من مدار الزمرة 2 مع مدار الكربون  $2p_z$ .

يحتوي مدار الكربون  $2p_y$  تماثل  $B_{2u}$ ، ويتأثر مع مدار الزمرة 5 (شكل 5-24). وتكون النتيجة تكوّن مداري  $\pi$  جزيئيين؛ أحدهما رابطة، والآخر نابذ للارتباط. ولكن لا يوجد مدار على الكربون تماثله  $B_{3g}$  ليتأثر مع مدار الزمرة 6، المتكون من جمع مدارات الأكسجين  $2p_y$ . لذا يكون مدار الزمرة 6 غير رابط.

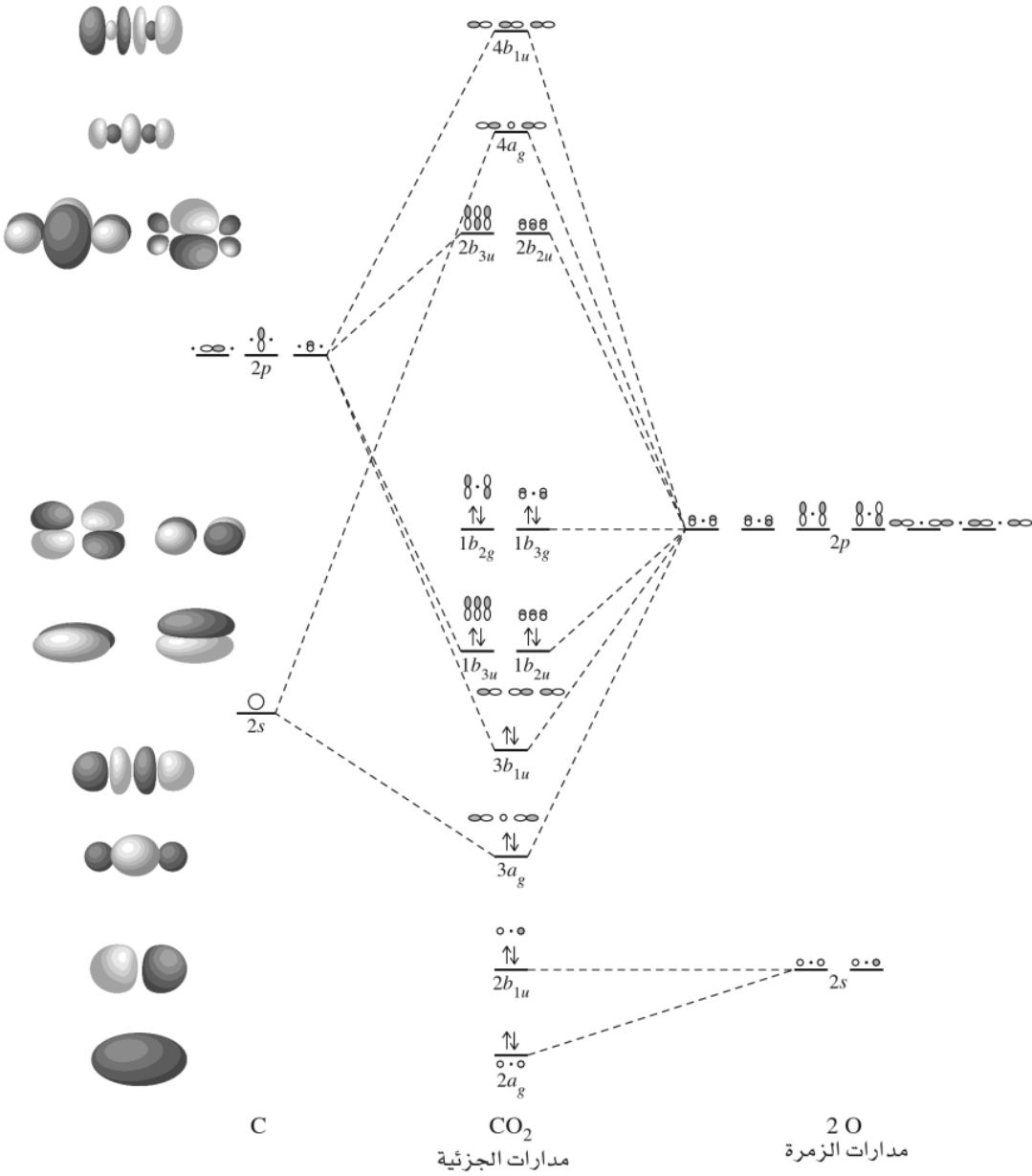
تأثر مدارات  $2p_x$  مشابه لتأثر مدارات  $2p_y$ . مدار الزمرة 7، بتماثل  $B_{2u}$ ، يتأثر مع مدار الكربون  $2p_x$  ليكون مداري  $\pi$ ؛ أحدهما رابطة والآخر نابذ للارتباط، في حين أن مدار الزمرة 8 غير رابط.

يوضح الشكل 5-26 مخطط المدار الجزيئي الكلي لجزيء  $\text{CO}_2$ . تحتل إلكترونات التكافؤ الـ 16 من الأسفل مداري غير الرابطة أساساً مداري رابطة  $\sigma$ ، ومداري رابطة  $\pi$ ، ومداري غير الرابطة  $\pi$ . بعبارة أخرى، يوجد زوجان من إلكترونات الرابطة في مدارات  $\sigma$ ، وزوجان في مدارات  $\pi$ ، ويوجد أربع روابط في الجزيء كما هو متوقع. كما في حالة  $\text{FHF}^-$ ، تكون المدارات الجزيئية المملوءة جميعها من نوع مدارات 3-مركز، 2-إلكترون وهذه المدارات كلها أكثر استقراراً (لهم طاقة أقل) من مدارات 2-مركز.

يمكن إيجاد صورة المدار الجزيئي لأصناف ثلاثية الذرة خطية أخرى، مثل  $\text{N}_3^-$ ، و  $\text{CS}_2$ ، و  $\text{OCN}^-$ . بطريقة مشابهة. وبالطريقة نفسها، يمكن وصف المدارات الجزيئية لأصناف طويلة التعدد الذري بطريقة مشابهة. سوف ندرس أمثلة للرابطة في أنظمة  $\pi$  الخطية في الفصل 13.



**الشكل 25-5** مدارات المجموعتين 7 و 8 لجزيء  $\text{CO}_2$ .



الشكل 5-26 المدارات الجزيئية لجزيء CO<sub>2</sub>.

**تمرين 5-6**

ارسم مخطط المدار الجزيئي لأيون الأيزايد، (azide ion)، N<sub>3</sub><sup>-</sup>.

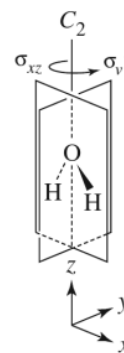
**تمرين 5-7**

ارسم مخطط المدار الجزيئي للجزيء، BeH<sub>2</sub>.

### H<sub>2</sub>O 3-4-5

يمكن تحديد المدارات الجزيئية للجزيئات غير الخطية باتباع الخطوات نفسها. وسنستخدم جزيء الماء مثلاً، وسنستخدم الخطوات في القسم السابق نفسها كذلك.

1. يعد الماء جزيئاً مبسطاً ثلاثي الذرات منحني فيه محور C<sub>2</sub> يمر خلال الأكسجين، بالإضافة إلى مستويي مرآة يتقاطعان عند ذلك المحور، كما هو مبين في الشكل 27-5. وبالتالي تكون الزمرة النقطية C<sub>2v</sub>.
2. يُختار محور C<sub>2</sub> كمحور الإحداثيات z، ومستوى xz كمستوى الجزيء.<sup>21</sup> ولأن مداري الهيدروجين 1s لا يحتويان متجهات، فلن يكون من الضروري تعيين المحاور للهيدروجين.
3. ولأن ذرتي الهيدروجين تحدّدان تماثل الجزيء، فنستخدم مداريهما كنقطة بداية. حيث يمكن الحصول على الرموز لكل عملية مدارات ذرات الهيدروجين 1s بسهولة. ويكون مجموع المساهمات في الرمز (1, 0, -1)، كما هو موضح سابقاً) لكل عملية تماثل هو الرمز لهذه العملية، والقائمة الكاملة لعمليات الزمرة جميعها هي التمثيل المختزل للمدارات الذرية. لا تغير عملية التطابق مداري الهيدروجين، وتأخذ رمزاً يساوي 2. في حين يبدل الدوران الثنائي مدارات، وبالتالي يساهم كل منهم بصفر، ليكون المجموع للرمز يساوي 0. والانعكاس في سطح الجزيء (σ<sub>v</sub>) يترك كلا الهيدروجين دون أي تغيير، ليكون الرمز 2؛ أما الانعكاس العمودي على سطح الجزيء (σ'<sub>v</sub>) فيبدل المدارين، ليصبح الرمز 0، كما في الجدول 2-5.



الشكل 27-5 التماثل في جزيء الماء.

#### الجدول 2-5

التمثيلات لعمليات التماثل C<sub>2v</sub> لذرتي الهيدروجين في الماء

جدول الصفة

C<sub>2v</sub> Character Table

C <sub>2v</sub>	E	C <sub>2</sub>	σ <sub>v</sub> (xz)	σ' <sub>v</sub> (yz)		
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	z	x <sup>2</sup> , y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>
A <sub>2</sub>	1	1	-1	-1	R <sub>z</sub>	xy
B <sub>1</sub>	1	-1	1	-1	x, R <sub>y</sub>	xz
B <sub>2</sub>	1	-1	-1	1	y, R <sub>x</sub>	yz

لعملية التطابق

$$\begin{bmatrix} H_a' \\ H_b' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_a \\ H_b \end{bmatrix} \text{ for the identity operation}$$

لعملية

$$\begin{bmatrix} H_a' \\ H_b' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_a \\ H_b \end{bmatrix} \text{ for the } C_{2v} \text{ operation}$$

لانعكاس σ<sub>v</sub> (سطح xz)

$$\begin{bmatrix} H_a' \\ H_b' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_a \\ H_b \end{bmatrix} \text{ for the } \sigma_v \text{ reflection (xz plane)}$$

لانعكاس σ'<sub>v</sub> (سطح yz)

$$\begin{bmatrix} H_a' \\ H_b' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_a \\ H_b \end{bmatrix} \text{ for the } \sigma_v' \text{ reflection (yz plane)}$$

التمثيل المختزل

The reducible representation Γ = A<sub>1</sub> + B<sub>1</sub>:

C <sub>2v</sub>	E	C <sub>2</sub>	σ <sub>v</sub> (xz)	σ' <sub>v</sub> (yz)	
Γ	2	0	2	0	
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	z
B <sub>1</sub>	1	-1	1	-1	x

<sup>21</sup> بعض المصادر تستخدم سطح yz كمستوى الجزيء، هذا الاصطلاح ينتج A<sub>1</sub> + B<sub>2</sub> وΓ يساوي B<sub>1</sub> و b<sub>2</sub> للمدارات الجزيئية.

$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	مدارات الهيدروجين
				$B_1$ $H_a - H_b$ الرموز
1	-1	1	-1	
				$A_1$ $H_a + H_b$ الرموز
1	1	1	1	
$a$	$b$	$a$	$b$	
$E$ <td><math>C_2</math> <td><math>\sigma_v</math> <td><math>\sigma'_v</math> <td>مدارات الأكسجين</td> </td></td></td>	$C_2$ <td><math>\sigma_v</math> <td><math>\sigma'_v</math> <td>مدارات الأكسجين</td> </td></td>	$\sigma_v$ <td><math>\sigma'_v</math> <td>مدارات الأكسجين</td> </td>	$\sigma'_v$ <td>مدارات الأكسجين</td>	مدارات الأكسجين
				$p_y$ $B_2$ الرموز
1	-1	-1	1	
				$p_x$ $B_1$ الرموز
1	-1	1	-1	
				$p_z$ $A_1$ الرموز
1	1	1	1	
				$s$ $A_1$ الرموز
1	1	1	1	

الشكل 5-28 تماثل المدارات الذرية والزمرة في جزيء الماء.

4. يمكن للتمثيل  $\Gamma$  أن يختزل للتمثيلات غير المختزلة  $A_1 + B_1$ . لتمثل تماثل مدارات الزمرة. يمكن الآن مدارات الزمرة هذه أن تواءم مع مدارات مناسبة التماثل على الأكسجين. يحتوي كل من مداري  $2s$  و  $2p_z$  تماثل  $A_1$ . في حين يحتوي مدار  $2p_x$  تماثل  $B_1$ . وعند إيجاد المدارات الجزيئية، فإن الخطوة الأولى هي تجميع مداري الهيدروجين  $1s$ . مجموع المدارين،  $\frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi(H_a) + \Psi(H_b)]$ ،  $\frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi(H_a) - \Psi(H_b)]$ ، يحتوي تماثل  $B_1$  الذي يمكن مشاهدته من تفحص الشكل 5-28. يعامل كل من مدارات الزمرة هذه، أو المجموع الخطية المكيفة بالتماثل، كما لو أنها كانت مدارات ذرية. إن المدارات الذرية متطابقة ولها معاملات متساوية في هذه الحالة، وبالتالي تساهم بالتساوي في مدارات الزمرة. معامل التسوية (normalizing factor) هو  $\frac{1}{\sqrt{2}}$ . بشكل عام، أما معامل التسوية لمدارات الزمرة فهو:

$$N = \frac{1}{\sqrt{\sum c_i^2}}$$

حيث  $c_i$  = المعاملات على المدارات الذرية. مرة أخرى يعامل كل مدار زمرة معاملة المدار المفرد في الجمع مع مدارات الأكسجين.

5. يمكن لنوع التحليل نفسه أن يطبق على مدارات الأكسجين. وهذا يتطلب إضافة  $-1$  فقط كرمز محتمل عندما يغير مدار  $p$  إشارته. ويمكن التعامل مع كل مدار بشكل مستقل.

الجدول 3-5

المدارات الجزيئية للماء

الوصف	مدارات الزمرة من ذرات الهيدروجين	مدارات الأكسجين الذرية	المدارات الجزيئية	التماثل		
(سالبية $C_{10}$ ) نابذ للارتباط	$C_{10} 3\psi_{1H_a2} - \psi_{1H_b24}$	+	$C_9 \psi_{1p_x2}$	=	$\Psi_6$	$B_1$
(سالبية $C_8$ ) نابذ للارتباط	$C_8 3\psi_{1H_a2} + \psi_{1H_b24}$	+	$C_7 \psi_{1s2}$	=	$\Psi_5$	$A_1$
	نابذ للارتباط		$\psi_{1p_y2}$	=	$\Psi_4$	$B_2$
تقريباً غير رابطة	$C_6 3\psi_{1H_a2} + \psi_{1H_b24}$	+	$C_5 \psi_{1p_z2}$	=	$\Psi_3$	$A_1$
	رابطة $C_6$ (قليل جداً)					
رابطة ( $C_4$ موجبة)	$C_4 3\psi_{1H_a2} - \psi_{1H_b24}$	+	$C_3 \psi_{1p_x2}$	=	$\Psi_2$	$B_1$
رابطة ( $C_2$ موجبة)	$C_2 3\psi_{1H_a2} + \psi_{1H_b24}$	+	$C_1 \psi_{1s2}$	=	$\Psi_1$	$A_1$

لا يتغير مدار  $s$  في العمليات جميعها، ويكون تماثله  $A_1$ .

يحتوي مدار  $p_x$  تماثل  $B_1$  على محور الإحداثيات  $x$ .

يحتوي مدار  $p_y$  تماثل  $B_2$  على محور الإحداثيات  $y$ .

يحتوي مدار  $p_z$  تماثل  $A_1$  على محور الإحداثيات  $z$ .

تساعد المتغيرات  $x$ ، و  $y$ ، و  $z$ ، والافتراضات الأكثر تعقيداً في جداول الصفة على تعيين التمثيلات للمدارات الذرية.

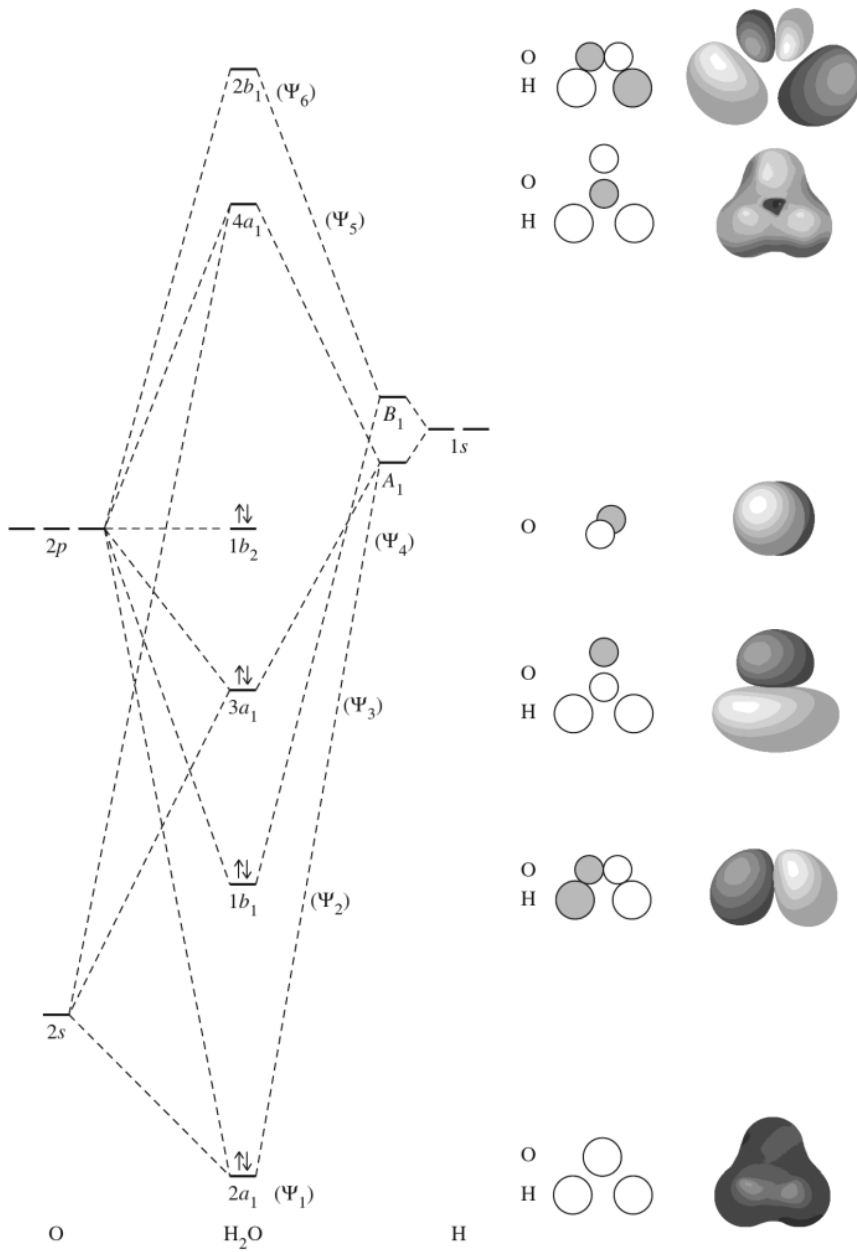
6. تجمع المدارات الذرية والزمرة من التماثل نفسه إلى مدارات جزيئية، كما هو مذكور في الجدول 3-5 وموضح في الشكل 29-5. تم الترتيب من  $\Psi_1$  إلى  $\Psi_6$  بحسب ترتيب الطاقة، حيث يشير 1 إلى الطاقة الأقل، أما 6 فيشير إلى الطاقة الأعلى.

يجمع مدار الزمرة  $A_1$  مع مداري الأكسجين  $s$  و  $p_z$  لتكوين ثلاثة مدارات جزيئية؛ واحد رابطة، وآخر تقريباً غير رابطة (رابطة قليلاً)، والأخير نابذ للارتباط (تكون ثلاثة مدارات أو مدارات الزمرة ثلاثة مدارات جزيئية،  $\Psi_1$ ،  $\Psi_3$ ، و  $\Psi_5$ ). يحتوي مدار الأكسجين  $p_z$  مساهمة قليلة فقط من مدارات الأخرى في مدار الرابطة الضعيفة  $\Psi_3$ ، ويجمع مدار الأكسجين  $s$ ، ومدارات الزمرة للهيدروجين بشكل ضعيف لتكوين مداري الرابطة ونابذ للارتباط  $\Psi_1$  و  $\Psi_5$  اللذين يتغيران قليلاً فقط من طاقات المدار الذري.

تجمع مدارات الزمرة  $B_1$  للهيدروجين مع مدار الأكسجين  $p_x$  لتكوين مدارين جزيئيين؛ واحد رابطة والآخر نابذ للارتباط ( $\Psi_2$  و  $\Psi_6$ ). لا يحتوي مدار الأكسجين  $p_y$  ( $\Psi_4$ ، ذو التماثل  $B_2$ ) التماثل نفسه الذي في أي من مداري الزمرة  $1s$  للهيدروجين، وبالتالي يكون مدار غير رابطة. في المحصلة يوجد مداران رابطة، ومداران غير رابطة أو تقريباً غير رابطة، ومداران نابذ للارتباط. يكون مدار الأكسجين  $2s$  أقل بطاقة 20 eV تقريباً تحت مدارات الهيدروجين، وبالتالي يوجد فيها تأثير قليل جداً. تعد مدارات الأكسجين  $2p$  ملائمة جيداً لطاقة مداري الهيدروجين  $1s$ ، لتسمح بتكوين المدارين الجزيئيين الرابطين  $a_1$  و  $b_1$ .

عندما تضاف الإلكترونات الثمانية المتوافرة، فسويوجد زوجان في مدارات الرابطة، وزوجان آخران في مدارات غير الرابطة، وهذا مكافئ لرابطين وزوجين حرين من شكل لويس إلكترون-نقطة. الزوجان الحران في المدارات الجزيئية، واحد  $b_2$  من مدار الأكسجين  $p_y$ ، والآخر  $a_1$  من جمع مداري الأكسجين  $s$  و  $p_z$  مع مداري الهيدروجين  $1s$ . مخطط المدار الجزيئي الناتج موضح في الشكل 29-5.

تختلف صورة المدار الجزيئي من التصور الشائع لجزيء الماء على أنه يحتوي على زوجين حرين متكافئين ورابطين O-H متكافئين. في صورة المدار الجزيئي، زوج الإلكترونات الأعلى طاقة هو غير الرابطة حقيقي، يحتل مدار  $2p_y$  المتعامد على سطح الجزيء. ويكون الزوجان التاليان زوجي رابطة ناتجين عن ائتلاف مداري  $2p_y$  و  $2p_z$  مع مداري الهيدروجين  $1s$ . يكون الزوج الأقل طاقة هو الزوج الحر في مدار الأكسجين  $2s$  غير المتغير أساساً. هنا تكون المدارات الجزيئية جميعها مختلفة.

الشكل 29-5 المدارات الجزيئية لجزيء H<sub>2</sub>O.

### NH<sub>3</sub> 4-4-5

تصف نظرية تناظر أزواج إلكترونات مدار التكافؤ (Valence shell electron pair repulsion (VSEPR)) جزيء الأمونيا على أنه جزيء هرمي مع وجود زوج إلكترونات حر وتمائله C<sub>3v</sub>. وبهدف الحصول على صورة مدار جزيئي للأمونيا، من المناسب النظر للجزيء في اتجاه الأسفل على الزوج الحر (أسفل محور C<sub>3</sub>، أو z) ومع سطح yz يمر خلال واحدة من الهيدروجينات. يعطي الجدول 4-5 التمثيل المختزل لمدارات ذرات H الثلاثة 1s. ويمكن اختزالها باستخدام الطرق المعطاة في الفصل 4 للتمثيلين غير المختزلين A<sub>1</sub> و E، مع تجميعات مدارات في الشكل 30-5. ولأنه يجب أخذ مدارات الهيدروجين 1s الثلاثة بالحسبان، يجب أن يكون هناك ثلاثة من مدارات الزمرة التي تتكوّن منها؛ واحد بتمائل A<sub>1</sub>، واثنان بتمائل E.

الجدول 5-4

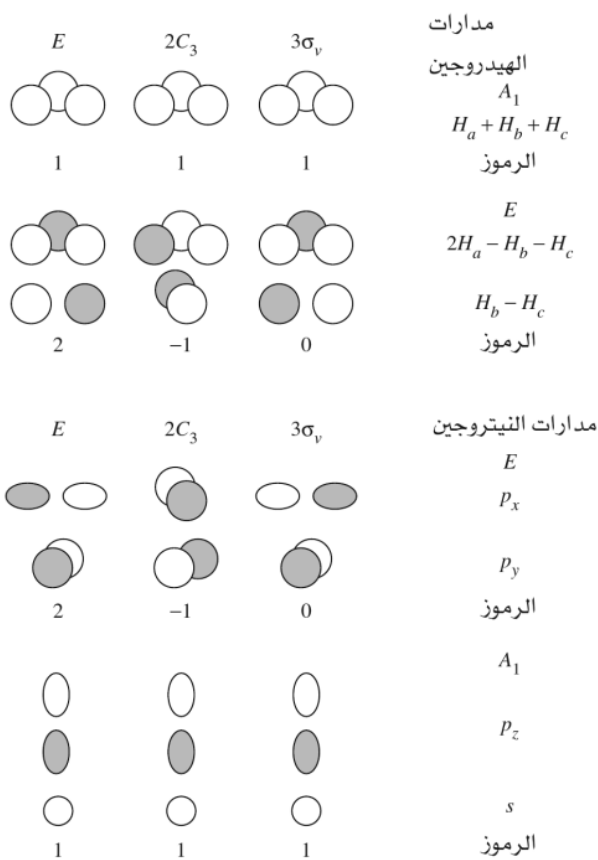
التمثيلات للمدارات الذرية في جزيء الأمونيا

جدول رموز  $C_{3v}$

		$3 \sigma_v$	$2 C_3$	$E$	$C_{3v}$
$x^2 + y^2, z^2$	$z$	1	1	1	$A_1$
$(x^2 - y^2, xy)$	$(xz, yz)$	-1	1	1	$A_2$
	$(x, y), (R_x, R_y)$	0	-1	2	$E$

$\Gamma = A_1 + E$ : التمثيل المختزل

		$3 \sigma_v$	$2 C_3$	$E$	$C_{3v}$
		1	0	3	$\Gamma$
$x^2 + y^2, z^2$	$z$	1	1	1	$A_1$
$(x^2 - y^2, xy)$	$(xz, yz)$	0	-1	2	$E$



الشكل 5-30 مدارات الزمرة لجزيء  $NH_3$ .

يحتوي كل من مداري النيتروجين  $s$  و  $p_z$  تماثل  $A_1$ ، في حين يحتوي الزوج  $p_x, p_y$  تماثل  $E$ ، تماماً مثل تمثيلات مدارات الهيدروجين  $1s$ . وبناءً عليه فإن مدارات النيتروجين جميعها لها قابلية الجمع مع مدارات الهيدروجين. وكما في حالة الماء، تقسم المدارات إلى زمرة بناءً على تماثلها، ثم تجمع بعد ذلك حتى هذه النقطة، كان من السهل الحصول على وصف لمدارات الزمرة. الأمثلة متعددة الذرات جميعها والمدروسة ( $FHF^-, CO_2, H_2O$ ) كانت تحتوي على ذرتين مرتبطتين بالذرة المركزية. ويمكن الحصول على مدارات الزمرة بمواءمة المدارات الذرية على الذرات الطرفية في مفهوم الرابطة ونايذ للارتباط. ولكن لا يمكن عمل ذلك في  $NH_3$ . يمكن مشاهدة التماثل  $A_1$  في جمع مدارات الهيدروجين  $1s$  الثلاثة، ولكن يصعب مشاهدة مداري الزمرة ذات التماثل  $E$ . (قد يكون من المفيد وصف المصفوفات لدوران  $C_3$  لمحوري الإحداثيات  $x$  و  $y$  في البند 4-3-3).

أحد شروط المعادلات التي تصف المدارات الجزيئية أن يكون جمع مربعات المعاملات للمدارات الذرية جميعها في LCAOs يساوي 1 لكل مدار ذري. أما الشرط الثاني، فهو أن يكون التماثل لمدارات الذرة المركزية ملائم لتماثل مدارات الزمرة التي سوف تجمع لها. وفي هذه الحالة يجب أن يتلاءم تماثل  $E$  لـ SALCs مع تماثل  $E$  لمدارات الزمرة  $p_x, p_y$  للنيتروجين والتي ستجمع مع بعضها بعضاً. يتطلب هذا الشرط وجود عقدة واحدة لكل من مداري الزمرة  $E$ . ومع وجود ثلاثة مدارات ذرية، تصبح التجميعات كالتالي:

تُنتج المعاملات في مدارات الزمرة هذه مساهمات متساوية من كل مدار ذري إذا ربّعنا كل حد (كالذي تم عمله في حساب الاحتماليات) وجمعت الحدود لكل مدار.

$$\frac{1}{\sqrt{6}}[2\Psi(H_a) - \Psi(H_b) - \Psi(H_c)] \quad \text{و} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi(H_b) - \Psi(H_c)]$$

$$\left(\frac{2}{\sqrt{6}}\right)^2 = \frac{2}{3} \quad \text{لذرة } H_a, \text{ المساهمة هي:}$$

$$\left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = \frac{2}{3} \quad \text{لذرتي } H_b \text{ و } H_c, \text{ المساهمة هي:}$$

توجد مساهمة بـ  $1/3$  لكل من  $H_a, H_b, H_c$  في مدارات الزمرة  $A_1$ .

$$\frac{1}{\sqrt{3}}[\Psi(H_a) + \Psi(H_b) + \Psi(H_c)], \quad \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 = \frac{1}{3}$$

ليعطي مجموع مساهمة 1 للمدارات الذرية جميعها.

مرة أخرى يعامل كل مدار زمرة كمدار واحد، كما هو مبين في الشكلين 5-30 و 5-31، عند جمعه مع مدارات النيتروجين. يجمع مدارا النيتروجين  $s$  و  $p_z$  مع مدار الزمرة  $A_1$  للهيدروجين ليعطي ثلاثة مدارات  $a_1$ ؛ واحد رابطة، والثاني غير رابطة، والثالث نابذ للارتباط. يكون المدار غير الرابطة تقريباً تماماً مدار النيتروجين  $p_z$ ، مع مدار النيتروجين  $s$  مجموع فعلياً مع مدار الزمرة للهيدروجين للمدارات الرابطة ونابذ للارتباط.

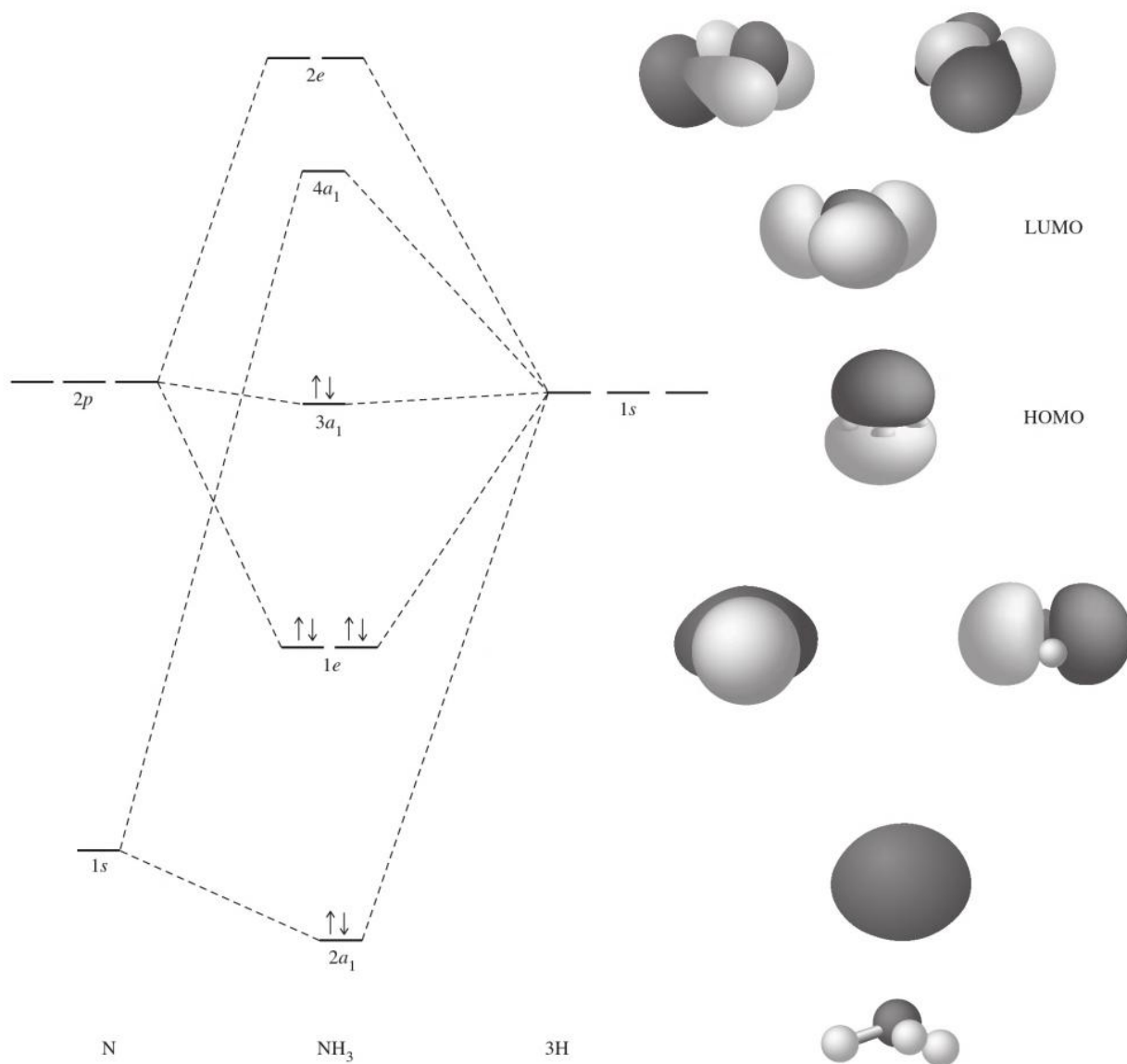
تجمع مدارات النيتروجين  $p_x$  و  $p_y$  مع مداري الزمرة  $E$

$$\frac{1}{\sqrt{6}}[2\Psi(H_a) - \Psi(H_b) - \Psi(H_c)] \quad \text{و} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi(H_b) - \Psi(H_c)]$$

لتكون أربعة مدارات  $e$ ؛ اثنين رابطة واثنين نابذ للارتباط (الأبعاد مدار  $e$  هي 2، والذي يتطلب زوجاً من مدارات المنطبقة). عندما توضع ثمانية إلكترونات في المستويات الأقل طاقة، فإننا نحصل على ثلاث روابط وزوج حر غير الرابطة، كما هو مقترح من شكل لويس إلكترون-نقطة. تتلاءم طاقات مدارات ذرات الهيدروجين  $1s$  تماماً مع طاقات مدارات النيتروجين  $2p$ ، لتنتج فرقاً كبيراً في الطاقة بين طاقات مدار الرابطة ونابذ للارتباط. يحتوي مدار النيتروجين  $2s$  طاقة قليلة كافية لجعل تأثيرها مع مدارات الهيدروجين قليلة وطاقة المدار الجزيئي هي طاقة مدار النيتروجين  $2s$  نفسها.

تعد الـ HOMO في الأمونيا تقريباً رابطة؛ وذلك لأنها تحتوي على زوج إلكترونات في المدار الناتج من تأثير مدار النيتروجين  $2p_z$  مع مدارات الهيدروجين  $1s$  (من خلال مدار الزمرة صفر-عقدة). هذا هو الزوج الحر في نموذجي الإلكترون النقطي و VSEPR. وهو نفسه أيضاً المنوح من الأمونيا عندما تتصرف كقاعدة لويس (مشروحة في الفصل 6).



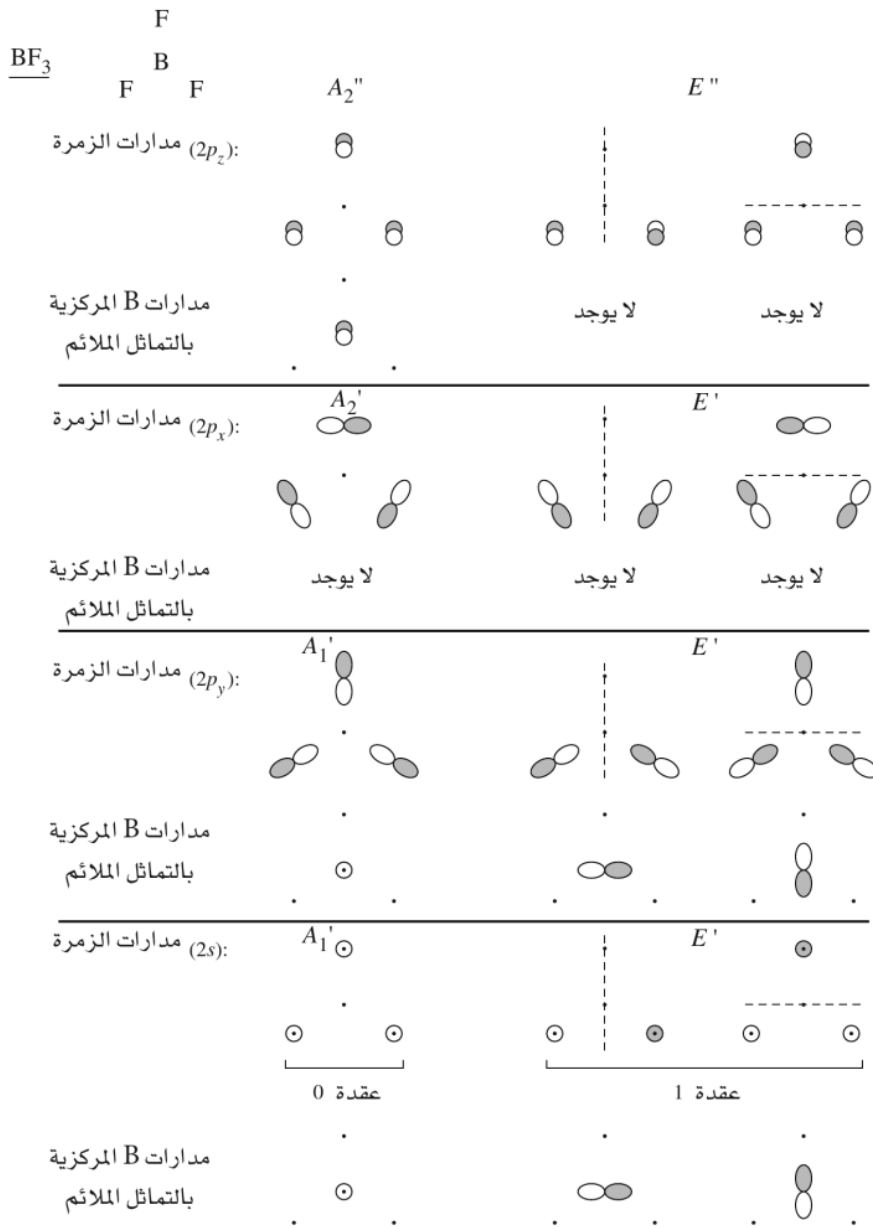


الشكل 5-31 المدارات الجزيئية لجزيء NH<sub>3</sub>. مدارات جميعها موضحة في اتجاه الجزيء إلى أسفل.

### BF<sub>3</sub> 5-4-5

يعد الجزيء بورونترافلورايد (ثلاثي فلوريد البورون) (Boron trifluoride) حمض لويس تقليدياً. ولذلك يجب أن تُظهر صورة المدار الجزيئي الدقيقة، بالإضافة إلى أمور أخرى، مداراً قابلاً للتصرف كمتقبل لزوج إلكترونات. كما يظهر شكل الجزيء من VSEPR بمثلث مسطح، والمتناسق مع الملاحظات التجريبية.

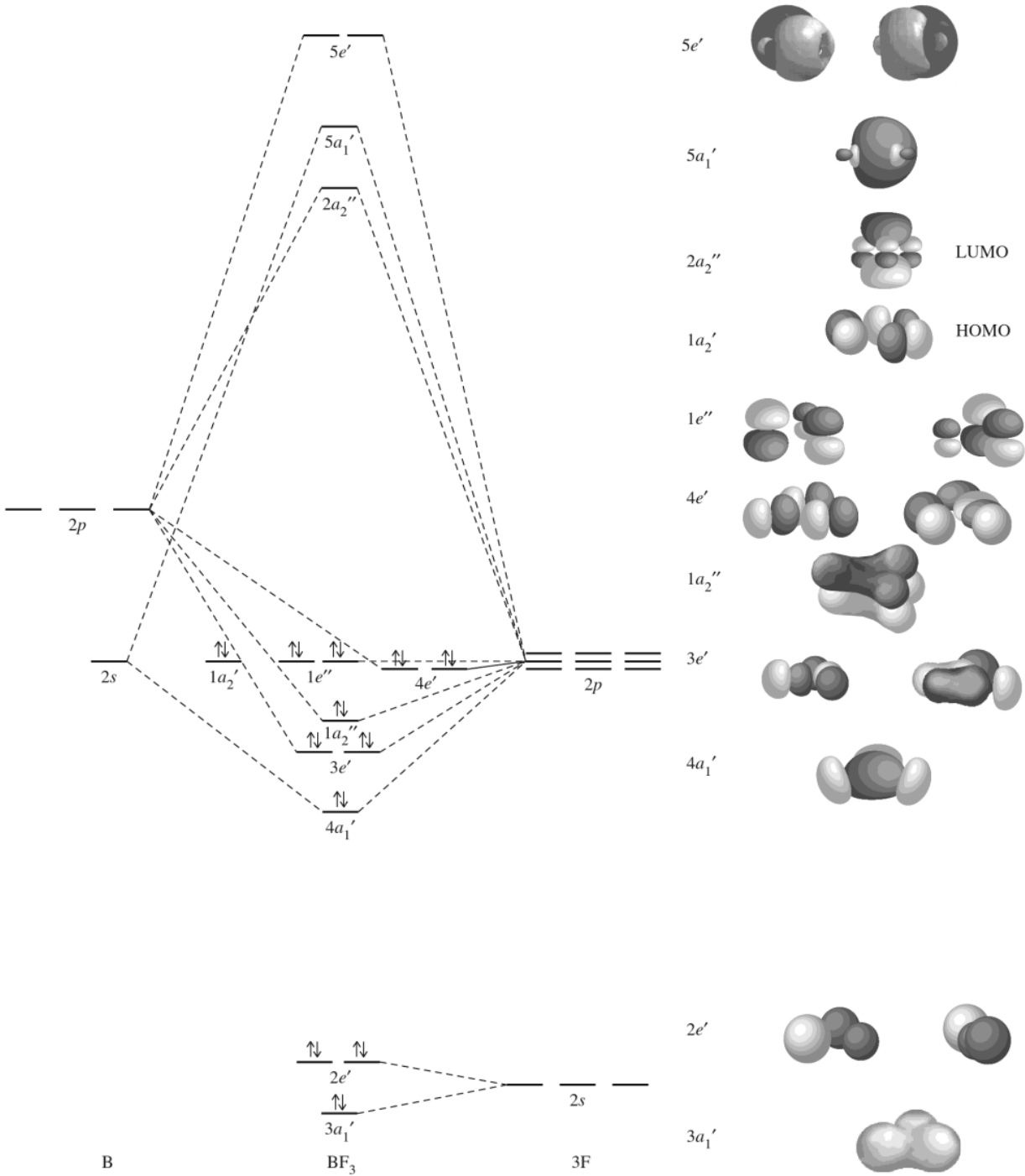
وعلى الرغم من أن الجزيئين لهما تماثل ثلاثي، فإن خطوات وصف المدارات الجزيئية لجزيء BF<sub>3</sub> ستختلف عنها في جزيء NH<sub>3</sub>؛ لأن ذرات الفلور المحيطة بذرة البورون المركزية تمتلك إلكترونات في مدارات 2p بالإضافة إلى 2s التي يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار. وفي هذه الحالة سنختار محاور ذرات الفلور p<sub>y</sub> بحيث تشير نحو ذرة البورون ومحاور p<sub>x</sub> في سطح الجزيء. يوضح الشكل 5-32 مدارات الزمرة وتماثلها في الزمرة النقطية D<sub>3h</sub>. المدارات



الشكل 5-32 مدارات الزمرة لجزيء BF<sub>3</sub>.

الجزيئية موضحة في الشكل 5-33 (بحذف رسومات مدارات الزمرة غير الرابطة الخمسة لذرات الفلور وذلك لتوضيح الصورة).

كما تمت مناقشته في الفصل 3، يمكن رسم أشكال الطنين لجزيء BF<sub>3</sub> لتظهر أن الجزيء يحتوي روابط B-F لها قليل من صفة الرابطة الثنائية. نظرة المدار الجزيئي لجزيء BF<sub>3</sub> على أنه يحتوي زوج إلكترونات في مدار  $\pi$  الرابط بتمثل  $a_2''$  منتشر على الذرات الأربعة جميعها (هذا هو المدار الأسفل بقليل في الطاقة من أزواج الإلكترونات غير الرابطة). في المحصلة يحتوي جزيء BF<sub>3</sub> ثلاثة مدارات  $\sigma$  رابطة ( $a_1'$  واثان  $e'$ ) بالإضافة إلى مدار  $\pi$  تقريباً رابطة ( $a_2''$ ) مُحتملة بأزواج إلكترونات، مع ثمانية أزواج غير الرابطة على ذرات الفلور. يعني الفرق الكبير والأكثر من 10 eV في الطاقة بين طاقة مدارات  $p$  لذرتي B و F أن هذا المدار  $\pi$  هو فقط رابطة قليلة.



الشكل 5-33 المدارات الجزيئية لجزيء  $\text{BF}_3$ .

يكون LUMO لجزيء  $\text{BF}_3$  هو المدار  $\pi$  الفارغ ( $a_2''$ ) الذي له تأثيرات نابذ للارتباط بين مدار البورون  $2p_z$  ومدارات  $2p_z$  المحيطة بذرات الفلور. يمكن لهذا المدار أن يتصرف كمستقبل لزوج الإلكترونات (مثلاً، من HOMO جزيء  $\text{NH}_3$ ) في تأثيرات حمض-قاعدة لويس.

يمكن معالجة الأصناف المثثة الأخرى بخطوات مشابهة. وتعد جزيئات المثلث المستوي  $\text{SO}_3$ ، و  $\text{NO}_3^-$ ،

و-  $\text{CO}_3^{2-}$  أيزوالكترونية مع  $\text{BF}_3$ ، مع ثلاث روابط  $\sigma$ ، ورابطة  $\pi$  واحدة. يمكن أن تستخدم مدارات الزمرة أيضاً لاشتقاق أوصاف المدارات الجزيئية للجزيئات الأكثر تعقيداً. ويمكن كذلك للطريقة المبسطة المشروحة في الصفحات القليلة السابقة مع استخدام الحد الأدنى من نظرية المجموعات أن توصلنا بسهولة لتصور مفيد لوصف الرابطة في الجزيئات البسيطة. ولكن من المناسب بصورة أفضل استخدام طرق أكثر تقدماً تعتمد على حسابات الحاسوب كي نتعامل مع الجزيئات الأكثر تعقيداً، وللحصول على معادلات الموجة للمدارات الجزيئية أيضاً. ومن هذه الطرق: التماثل الجزيئي ونظرية المجموعات.

لا تسمح الطرق الوصفية المشروحة بتحديد طاقات المدارات الجزيئية، ولكن يمكننا وضعها في ترتيب تقريبي من خلال أشكالها والتداخل المتوقع. ويصعب وضع مستويات الطاقة الوسطية خصوصاً في الترتيب. لو كان المدار المقصود غير الرابطة تماماً، أو تقريباً رابطة، أو تقريباً نابذاً للارتباط فسوف يؤدي غالباً إلى اختلافات بسيطة في الطاقة الكلية للجزيء. ويمكن وصف مثل هذه مدارات الوسطية على أنها أساسياً غير الرابطة.

تكون الاختلافات في الطاقة بين مداري رابطة جلية على الأرجح أكثر دلالة في الطاقة الكلية للجزيء. وتكون تأثيرات  $\pi$  عامة أضعف من تأثيرات  $\sigma$ ، وهذا يعني أن الرابطة الثنائية المتكونة من مدار  $\sigma$  واحد ومدار  $\pi$  واحد لا تساوي ضعف قوة الرابطة الأحادية. فعلى سبيل المثال توصف رابطة  $\text{C}-\text{C}$  عادة على أن طاقتها حوالي  $345\text{kJ/mol}$ . وهي القيمة الناتجة من متوسط عدد كبير من الجزيئات المختلفة. ويمكن لهذه القيم الفردية أن تتنوع بشكل هائل، فيقل بعضها حتى  $63$ ، في حين تزيد أخرى حتى تصل إلى  $628\text{ kJ/mol}$ .<sup>22</sup> القيمة الصغيرة هي لمركب هكسافينيل إيثان  $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)$  والقيمة المرتفعة لمركب دايسيتيلين  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})$ ، اللذين يعدان مثالين على طريفي النهاية في تزامم الشد والرابطة على التوالي على أي من طريفي رابطة  $\text{C}-\text{C}$ .

#### 6-4-5 الأشكال الجزيئية Molecular shapes

لقد استخدمنا براهين مبسطة لتناظر الإلكترونات من أجل تحديد أشكال الجزيئات في الفصل 3، وافترضنا أننا نعرف الأشكال للجزيئات الموصوفة في هذا الفصل. كيف يمكننا أن نحدد الأشكال للجزيئات من الطريقة النموذجية الجزيئية؟ الطريقة بسيطة المبدأ، ولكنها تتطلب استخدام برامج التصميم الجزيئي على الحاسوب لجعلها تمريناً عملياً.

هنالك العديد من الطرق لحسابات المدارات الجزيئية. وفي العادة تتقدم الحسابات الحقيقية بالتحديد المبسط للشكل اعتماداً على براهين شبه أولية مشابهة لتي استخدمت في الفصل 3. وبالشكل المعين، يمكن للحسابات أن تتطور لتحديد الطاقات ومكونات المدارات الجزيئية. وفي حالات أخرى يتم تخمين مبدئي للشكل، وبعد ذلك تجمع حساباتهما. وبحساب الطاقة الكلية عند أطوال وزوايا روابط مختلفة، تحدد الطاقة الدنيا. أحد مبادئ ميكانيكا الكم أن أي طاقة محسوبة يجب أن تساوي الطاقة الفعلية أو أكبر منها، وبالتالي يمكننا أن نكون واثقين بأن الطاقة المحسوبة ليست أقل من القيمة الحقيقية.

#### 7-4-5 المدارات المهجنة Hybrid orbitals

من المناسب تسمية المدارات الذرية التي تُجمع لتكوّن المدارات الجزيئية مدارات مهجنة (hybrid orbitals). أو الهجين (hybrids). في هذه الطريقة تجمع مدارات الذرة المركزية لمهجنت مكافئة. وتستخدم هذه المدارات المهجنة بعد ذلك لتكوّن الروابط مع الذرات الأخرى حيث تتداخل مدارات بالضبط. ولا يعد هذا ضرورياً لوصف الروابط المتكافئة في جزيء. لذا فاستخدامه حالياً أقل شيوعاً، ولكنه يذكر هنا؛ لأنه كان يستخدم كثيراً في السابق ولا زال يظهر في الأدبيات. ومن حسناته أنه يدعم التماثل الكلي للجزيء، ولكنه لا يستخدم عادة في حسابات المدارات الجزيئية الآن.

<sup>22</sup>S. W. Benson, *J. Chem. Educ.*, **1965**, *42*, 502.

إن المدارات المهجنة محلية في الفراغ وهي اتجاهية، أي توجه في اتجاه معين. بشكل عام تتوجه هذا الهجين من الذرة المركزية نحو الذرات الطرفية أو الأزواج الحرة. وبالتالي، ستكون خصائص التماثل لزمرة المدارات المهجنة مطابقة لخصائص زمرة المتجهات مع أصلها على نواة الذرة المركزية للجزيء، وتتوجه نحو الذرات الطرفية.

لجزيء الميثان، تتوجه المتجهات على زوايا الهرم الرباعي، أو على الزوايا المتناوبة لمكعب. وباستخدام الزمرة النقطية  $T_d$ ، يمكن لنا استخدام هذه المتجهات الأربعة كأساس للتمثيل المختزل. وكما هو متعارف عليه، فإن الرمز لكل متجهة هو 1 إذا بقيت غير متغيرة خلال عملية التماثل، و 0 إذا تغيرت المواقع في أي طريق (لا يعد عكس الاتجاهات هنا خياراً للمهجنات). وبالتالي يكون التمثيل المختزل لهذه المتجهات الأربعة هو  $\Gamma = A_1 + T_2$ .

يحتوي  $A_1$  التمثيل التماثل كلياً، تماثل مدار الكربون  $2s$  نفسه، ويحتوي  $T_2$  تماثل مدارات  $2p$  الثلاثة مجتمعين

$T_d$	$E$	$8 C_3$	$3 C_2$	$6 S_4$	$6 \sigma_d$		
$\Gamma$	4	1	0	0	2		
$A_1$	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
$T_2$	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z)$	$(xy, xz, yz)$

أو مدارات  $d_{xy}$ ،  $d_{xz}$ ، و  $d_{yz}$  مجتمعة. ولأن مدارات  $d$  للكربون أعلى طاقة كثيراً، وبالتالي ضعيفة التلاؤم مع طاقة مدارات  $1s$  للهيدروجين، يجب أن يكون تهجين الميثان  $sp^3$ ، جمعاً للمدارات الذرية الأربعة جميعها (واحد  $s$  وثلاثة  $p$ ) في أربعة مدارات مهجنة متطابقة، واحد متوجه نحو كل ذرة هيدروجين.

توافق الأمونيا النمط نفسه. يستخدم الربط في الأمونيا مدارات التكافؤ للنتروجين جميعها، وبالتالي تكون الهجين  $sp^3$ ، محتوية على مدار  $s$  واحد ومدارات  $p$  الثلاثة جميعها، مع تماثل كلي رباعي الأوجه. زاوية HNH المتوقعة هي  $109.5^\circ$ ، تضيق للقيمة الحقيقية  $106.6^\circ$  بالتناظر مع الزوج الحر، والذي يحتل أيضاً مدار  $sp^3$ .

هناك طريقتان للحصول على التهجين لجزيء الماء. فعلى سبيل المثال يمكن اعتبار أزواج الإلكترونات حول ذرة الأكسجين في الماء أن لها تماثلاً رباعي الأوجه (الزوجان الحران والرابطتان متساويا العدد). باستخدام مدارات تكافؤ الأكسجين الأربعة جميعها، وتكون مدارات ذات تهجين  $sp^3$ . وزاوية الرابطة المتوقعة إذن هي زاوية الرباعي الأوجه  $109.5^\circ$  مقارنة مع القيمة التجريبية  $104.5^\circ$ . يعد التناظر القادم من الزوجين الحرين كما تم توضيحه في بند VSEPR في الفصل 3، أحد التفسيرات لهذه الزاوية الأصغر.

في الطريقة الأخرى، وهي الأقرب لوصف المدار الجزيئي في بند 3-4-5، يدل الشكل المستوي المنحني أن مدارات الأكسجين المستخدمة في رابطة المدار الجزيئي في الماء هي:  $2s$ ، و  $2p_x$ ، و  $2p_y$  (في سطح الجزيء). وأخيراً يمكن وصف الهجين بـ  $sp^2$ ، والنتيجة عن جمع مدار  $s$  واحد ومداري  $p$ . مدارات  $sp^2$  تماثل مثلثي، وزاوية HOH المتوقعة  $120^\circ$ ، وهي أكبر بكثير من القيمة التجريبية. إن التناظر من قبل الأزواج الحرة على الأكسجين (واحد في مدار  $sp^2$ ، وواحد في مدار  $p_y$  المتبقي) يجعل الزاوية أقل.

بطريقة مماثلة يستخدم جزيء  $CO_2$  الهجين  $sp$ ، في حين يستخدم جزيء  $SO_3$  الهجين  $sp^2$ . وتؤخذ رابطة  $\sigma$  وحدها بعين الاعتبار عند تحديد مدارات المستخدمة في التهجين؛ تكون مدارات  $p$  غير المستخدمة في الهجين متوافرة لتأثرات  $\pi$ . وعادة ما يكون عدد المدارات الذرية المستخدمة في الهجين هو عدد الاتجاهات المودودة في طريقة VSEPR نفسه. الهجين جميعها ملخصة في الشكل 5-34، بالإضافة إلى مهجنات أخرى تُستخدم فيها مدارات  $d$ .

تُستخدم كل من طريقة الوصف المبسط ونظرية المجموعات للتهجين المستخدم في المثال التالي.

المدارات المهجنة	المدارات الذرية المستخدمة	الشكل الهندسي
مدارا $sp$ مهجنان		خطي $s$ $p$
ثلاثة مدارات $sp^2$ مهجنة		مثلثي $s$ $p$ $p$
أربعة مدارات $sp^3$ مهجنة		رباعي الأوجه $s$ $p$ $p$ $p$
خمسة مدارات $dsp^3$ مهجنة		ثنائي الهرم الثلاثي $s$ $p$ $p$ $p$ $d$
ستة مدارات $d^2sp^3$ مهجنة		ثمانى الأوجه $s$ $p$ $p$ $p$ $d$ $d$

**الشكل 5-34** المدارات المهجنة. يحتوي كل مدار مهجن على حدة الشكل العام تظهر الأشكال هنا المدارات الناتجة كلها مجتمعة، بحذف الفص الصغير في  $sp^3$  ومدارات الأعلى.

### مثال

حدد أنواع المدارات المهجنة للبورون في  $BF_3$ .

لجزيء مثلث مستوي مثل  $BF_3$ ، تكون المدارات المشتركة في الرابطة على الأرجح مدارات  $2s$ ، و  $2p_x$ ، و  $2p_y$ . ويمكن التأكد من ذلك بإيجاد التمثيل المختزل في الزمرة النقطية  $D_{3h}$  للمتجهات في اتجاه ذرات الفلور واختزاله للتمثيلات غير المختزلة. ونوجز خطوات عمل ذلك كما يلي:

1. حدد شكل الجزيء باستخدام تقنيات VSEPR، وتأمل كل رابطة  $\sigma$  للذرة المركزية، وكل زوج حر على الذرة المركزية ليكون متجهة تتجه خارجة من المركز.
2. أوجد التمثيل المختزل للمتجهات باستخدام الزمرة المناسبة وجدول الصفة، ومن ثم أوجد التمثيلات غير المختزلة التي جُمعت لتكون التمثيل المختزل.
3. تكون المدارات الذرية المناسبة للتمثيلات غير المختزلة هي المستخدمة في المدارات المهجنة. وباستخدام عمليات التماثل للزمرة  $D_{3h}$ ، نجد أن التمثيل المختزل  $\Gamma = A_1' + E'$ .

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$	
$\Gamma$	3	0	1	3	0	1	
$A_1'$	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y)$ $(x^2 - y^2, xy)$

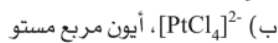
وهذا يعني أن المدارات الذرية في الهجين يجب أن يكون لها خصائص التماثل نفسها للتمثيلين  $A_1'$  و  $E'$ . وبصورة دقيقة أكثر، يجب أن يحتوي مدار واحد تماثل  $A_1'$  نفسه (وهو في بُعد واحد) ويجب أن يحتوي مداران مجتمعان تماثل  $E'$  نفسه (وهو في بُعدين اثنين). أي أننا يجب أن نختار مداراً واحداً بتماثل  $A_1'$ ، و زوجاً واحداً من مدارات يحتويان مجتمعين تماثل  $E'$ . وبالنظر إلى الدالات المذكورة لكل في العمود الأيمن لجدول الصفة، نلاحظ أن مدار  $s$  (غير مذكور، ولكن وجوده مفهوم ضمناً في التمثيل التماثل الكلي) ومدار  $d_{z^2}$  لهما تماثل  $A_1'$ . ولكن تكون مدارات  $3d$ ، أقل مدارات  $d$  محتملة، عالية جداً في الطاقة للرابطة في  $BF_3$  مقارنة مع  $2s$  و  $2p$ . ولهذا يكون مدار  $2s$  هو المساهم، مع تماثل  $A_1'$ .

تلائم الدالات المذكورة لتماثل  $E'$  الزمرة  $(p_x, p_y)$  أو الزمرة  $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$ . طاقة مدارات  $d$  عالية جداً لرابطة فاعلة، وبالتالي تستخدم الذرة المركزية مدارات  $2p_x$  و  $2p_y$ . ولا يمكن اختيار الجمع بين مدار  $p$  واحد ومدار  $d$  واحد؛ لأن مدارات في الأقواس يجب أن تؤخذ مجتمعة دائماً.

وفي المحصلة فإن مدارات المستخدمة في التهجين هي مدارات البورون  $2s$ ، و  $2p_x$ ، و  $2p_y$ ، وهذا يتضمن التهجين  $sp^2$  الشائع. يكمن الفرق بين هذه الطريقة وطريقة المدار الجزيئي هي أن هذه مدارات تجمع لتكون الهجين قبل اعتبار التأثيرات مع مدارات الفلور. ولأن التماثل الكلي هو مثلث مستوي، لذا يجب أن يمتلك الهجين الناتج التماثل نفسه، أي أن مدارات  $sp^2$  الثلاثة تُشير في اتجاه الزوايا للمثلث المستوي، ويتأثر كل منها مع مدار  $p$  للفلور ليكوّن روابط  $\sigma$  الثلاثة. يعدّ مخطط مستويات الطاقة مشابه للمخطط في الشكل 5-33، ولكن يشكل كل من مدارات  $\sigma$  الثلاثة، وكذلك مدارات  $\sigma^*$  الثلاثة زمرة منطبقة. لا يساهم مدار  $2p_z$  في الرابطة، ولكنه يعد كمستقبل في تفاعلات حمض-قاعدة.

### تمرين 8-5

حدد أنواع مدارات التهجين التي تتوافق مع تماثل الذرة المركزية في:

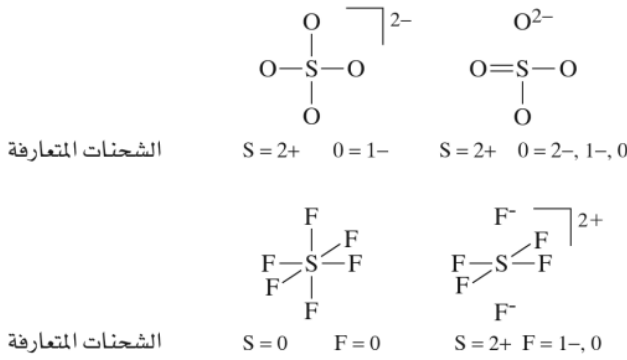


تعد الخطوات المشروحة سابقاً لتحديد الهجين مشابهة إلى حد بعيد مع الخطوات المستخدمة في إيجاد المدارات الجزيئية. يستخدم التهجين المتجهات المشيرة نحو الذرات النائية، ويتعامل عادة مع روابط  $\sigma$  فقط. وفي اللحظة التي تُعرف فيها مهجنات  $\sigma$ ، يكون من السهل إضافة روابط  $\pi$ . ويمكن أيضاً استخدام تقنيات التهجين لروابط  $\pi$ ، ولكن لن نناقش هذه الطريقة هنا.<sup>23</sup> يمكن أن تكون طريقة التهجين أسرع من طريقة المدار الجزيئي؛ لأن الأخيرة تستخدم المدارات الذرية للذرات جميعها، كما أنها تتضمن كلاً من روابط  $\sigma$  و  $\pi$  مباشرة. كل من الطريقتين مفيدة. ويعتمد اختيار الطريقة على المسألة المعينة والتفضيل الشخصي.

### تمرين 9-5

أوجد التمثيل المختزل لروابط  $\sigma$  جميعها، اختزله إلى تمثيلات غير المختزلة، وحدد مدارات الكبريت المستخدمة في الرابطة للجزيء  $SOCl_2$ .

<sup>23</sup>F. A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1990, pp. 227-230.



**الشكل 5-35** المدارات المهجنة. (السلفات) الكبريتات و السلفر هكسافلوريد (سداسي فلوريد الفضة) كما يوصفان في طريقة المدار الطبيعي.

## 5-5

### الغلف الممتدة والمدارات الجزيئية

يتطلب القليل من الجزيئات الموصوفة في الفصل 3 غلفا ممتدة لكي تمتلك إلكترونين في كل رابطة (في بعض الأحيان يطلق عليها جزيئات فوق التكافؤ hypervalent أو فوق التساهم hypercoordinate). إضافة لذلك فإن براهين الشحنة المتعارفة تقود إلى أوصاف رابطة تتضمن أكثر من ثمانية إلكترونات على الذرة المركزية، حتى ولو كان هناك ثلاث أو أربع ذرات خارجية فقط (انظر للشكل 3-6). على سبيل المثال، شرحنا أيضاً  $\text{SO}_4^{2-}$  (الكبريتات sulfate) على أنه يحتوي رابطتين ثنائيتين ورابطتين أحاديتين، مع وجود 12 إلكترونًا حول الكبريت. كان ذلك موضع تضارب مع النظريين الذين يستخدمون المدار الرابطة الطبيعي (natural bond orbital) أو طريقة نموذج الطنين الطبيعي (natural resonance theory). حيث تشير نتائجهم إلى أن وصف الرابطة في أيون الكبريتات يكون أكثر دقة كخليط من أيون رباعي الأوجه بسيط مع روابط أحادية لذرات الأكسجين جميعها (66.2%) وأشكال مع رابطة ثنائية، ورابطتين أحاديتين، ورابطة واحدة أيونية (23.1% في المجموع، من 12 شكلاً محتملاً). كما هو مبين في الشكل 5-35<sup>24</sup>. تصف بعض الكتب  $\text{SO}_2$  و  $\text{SO}_3$  على أنهما يحتويان رابطتين وثلاث روابط ثنائية، على الترتيب، والذي يناسب أطوال الروابط (143 pm في كل منهما) المقررة لهما. على أي حال، الأشكال التي ينطبق عليها مبدأ الثمانية مع وجود رابطة واحدة ثنائية في كل جزيء تناسب الحسابات بطريقة نظرية الطنين الطبيعي بشكل أفضل.

توصف الجزيئات مثل  $\text{SF}_6$  التي تبدي حاجة إلى استخدام مدارات  $d$  لتعطي حيزًا للإلكترونات 12 حول ذرة الكبريت بدلاً من ذلك على أنها تمتلك أربع روابط S—F أحادية ورابطتين أيونيتين، أو كـ  $(\text{SF}_4^{2+})(\text{F}^-)_2$ ، موضحة أيضاً في الشكل 5-35<sup>25</sup>. استند هذا الاستنتاج إلى حساب الشحنات الذرية والكثافات الإلكترونية للذرات. وتعزى الفاعلية القليلة لجزيء  $\text{SF}_6$  إلى التزاحم الجسمي لذرات الفلور التي تمنع المهاجمة من أي جزيئات أخرى أو أيونات، وليس إلى الرابطة التساهمية القوية. لا تعني هذه النتائج أننا يجب أن نتخلى كلياً عن الأوصاف المذكورة سابقاً، ولكن يعني أننا يجب أن نحذر من استخدام التبسيط الزائد عن الحد للأوصاف. من الممكن أن تكون أسهل للوصف والفهم، ولكنها أقل دقة من الأوصاف الكاملة لنموذج المدار الجزيئي. ولإزالة النقاش يدور حول أفضل النماذج استخداماً في الحسابات. وعلى الرغم من التقدم الملاحظ في الحسابات، فما زالت هنا حاجة للمزيد من البحث.

يوجد العديد من الكتب التي تصف الرابطة والمدارات الجزيئية، ذات مستويات متباينة من تلك الأكثر وصف ونوعية مما ورد في هذا الفصل إلى تلك التي صممت للدارسين النظريين المهتمين في الطرق الحديثة. ومن الكتب التقليدية التي في سطح هذا الفصل وتتضمن تفاصيل أكثر كثيراً R. McWeeny's revision of Coulson's Valence, 3rd ed., Oxford University Press, Oxford, 1979. هناك طريقة مغايرة تستخدم مبدأ مدارات المتولدة في: J. G. Verkade, in A Pictorial

<sup>24</sup>L. Suidan, J. K. Badenhop, E. D. Glendening, and F. Weinhold, *J. Chem. Educ.*, **1995**, 72, 583.

<sup>25</sup>J. Cioslowski and S. T. Mixon, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 3209; E. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 7940.



.Approach to Molecular Bonding and Vibrations, 2nd ed., Springer-Verlag, New York, 1997  
 F. A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1990  
 حدائة يطور الوصف وهو Y. Jean and F. Volatron, An Introduction to Molecular Orbitals, مترجم  
 J. K. Burdett, Oxford University Press, Oxford, 1993. يعتبر الكتابان،  
 B. M. Gimarc, Molecular Structure and Molecular Shapes, John Wiley & Sons, New York, 1980  
 and Bonding, Academic Press, New York, 1979 مقدمات جيدة للوصف الكيفي للمدار الجزيئي للرابطة.

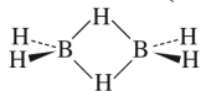
## المسائل

- 1-5 طوّر قائمة مدارات المذكورة في الشكلين 2-5 و 3-5 باستخدام مدارات  $p$  الثلاثة جميعها للذرة  $A$ ، ومدارات  $d$  جميعها للذرة  $B$ . أي منها يحتوي التلاؤم الضروري للتماثل لمدارات الرابطة ونايذ للارتباط؟ نادراً ما ترى هذه التجميعات في الجزيئات البسيطة، ولكن يمكن أن تكون مهمة في معقدات الفلزات الانتقالية.
- 2-5 قارن الرابطة في كل من  $O_2^{2-}$ ،  $O_2^-$ ، و  $O_2$ . ضمن مناقشتك أشكال لويس جميعها، وأشكال المدار الجزيئي، وأطوال الروابط، وقوة الروابط.
- 3-5 على الرغم من أن أيوني البيروكسيد،  $O_2^{2-}$ ، والأسيتيليد،  $C_2^{2-}$  معروفان منذ فترة طويلة، إلا أن الأيون دايازينيد ( $N_2^{2-}$ ) قد تم تحضيره مؤخراً. وبالمقارنة مع أصناف أخرى ثنائية الذرات، استنتج ما يلي: رتبة الرابطة، طول الرابطة، وعدد الإلكترونات غير المتزاوجة لهذا الأيون  $N_2^{2-}$ . (المرجع: G. Auffermann, Y. Prots, and R. Kniep, Angew. Chem., Int. Ed., 2001, 40, 547)
- 4-5 أ) ارسم مخطط المدار الجزيئي-سطح الطاقة للجزيء  $NO$ ، مبيئاً بوضوح كيف تتأثر المدارات الذرية لتكون المدارات الجزيئية.  
 ب) كيف يبين ذلك المخطط الفرق في الكهروسالبية بين  $N$  و  $O$ ؟  
 ج) استنتج رتبة الرابطة وعدد الإلكترونات غير المتزاوجة.  
 د) الأيونان  $NO^-$  و  $NO^+$  أيضاً معروفان. قارن رتبة الرابطة لهذين الأيونين مع رتبة الرابطة في الجزيء  $NO$ . أي الأيونات الثلاثة تتوقع أن يكون له أقصر رابطة؟ لماذا؟
- 5-5 أ) ارسم مخطط المدار الجزيئي-سطح الطاقة لأيون السيانيد. استخدم الرسومات لتبين بوضوح كيف تتأثر المدارات الذرية لتكون المدارات الجزيئية.  
 ب) ما رتبة الرابطة؟ وما عدد الإلكترونات غير المتزاوجة التي يحويها السيانيد؟  
 ج) أي مدار جزيئي من  $CN^-$  يمكنك أن تتوقع أن يتأثر بقوة أكبر مع مدار الهيدروجين  $1s$  ليكون رابطة  $H-C$  في التفاعل  $H^+ + CN^- \rightarrow HCN$ ؟ فسّر.
- 6-5 يمكن لأيون الهايوفلورايت،  $OF^-$ ، أن يلاحظ فقط بصعوبة.  
 أ) ارسم مخطط المدار الجزيئي-سطح الطاقة لهذا الأيون.  
 ب) ما رتبة الرابطة؟ وما عدد الإلكترونات غير المتزاوجة في هذا الأيون؟  
 ج) ما المكان الأكثر ترجيحاً لإضافة  $H^+$  للأيون  $OF^-$ ؟ فسّر اختيارك.
- 7-5 على الرغم من أن  $KrF^+$  و  $XeF^+$  قد درسا، إلا أن  $KrBr^+$  لم يحضر إلى الآن. لأيون  $KrBr^+$ :  
 أ) اقترح مخطط المدار الجزيئي مبيئاً التأثيرات لمدارات غلاف التكافؤ  $s$  و  $p$  لتكون المدارات الجزيئية.  
 ب) في اتجاه أي ذرة سيستقطب  $HOMO$ ؟ لماذا؟  
 ج) استنتج رتبة الرابطة.  
 د) أيهما أكثر كهروسالبية،  $Kr$  أم  $Br$ ؟ علّل استنتاجك.
- 8-5 ارسم مخطط المدار الجزيئي-سطح الطاقة للأيون  $OH^-$ ، ضمن رسومات أشكال مدارات وعدد الإلكترونات في كل من المدارات. إذا توافر برنامج لحساب المدارات الجزيئية، استخدمه لتثبت توقعاتك أو لتعليل اختلافها.
- 9-5 يقوم الميثيلين،  $CH_2$ ، بدور مهم في العديد من التفاعلات. أحد الأشكال المحتملة للميثيلين هو خطي.  
 أ) صمم مخطط المدار الجزيئي-سطح الطاقة لهذا الصنف. ضمن رسومات مدارات الزمرة، واذكر كيف يتأثر مع مدارات الكربون الملائمة.  
 ب) هل يكون الميثيلين الخطي ديامغناطيسياً أم بارامغناطيسياً بحسب توقعك؟

- 10-5** في الحالة الغازية، يكون  $\text{BeF}_2$  جزيئات أحادية خطية. ارسم مخطط المدار الجزيئي-سطح الطاقة للجزيء  $\text{BeF}_2$ ، مبيئاً بوضوح أي المدارات الذرية تساهم في الرابطة وأياً غير الرابطة.
- 11-5** للمركب  $\text{XeF}_2$ :
- (أ) ارسم مدارات الزمرة لغلاف التكافؤ لذرات الفلور (مع محاور  $z$  متسامتة مع محور الجزيء).
- (ب) لكل من مدارات الزمرة، حدد أيًا من مدارات الزينون الأخيرة  $s$ ،  $p$ ، و  $d$  تكون مناسبة التماثل للتأثر والرابطة.
- 12-5** ارسم مخطط المدار الجزيئي-سطح الطاقة لجزيء الأوزون،  $\text{O}_3$ ، تحت كل من الظروف التالية:
- (أ) دون ائتلاف المدارات  $s$  و  $p$ .
- (ب) حدد التغيرات في طاقات المدار الجزيئي التي يمكنك أن تتوقعها عند ائتلاف مدارات  $s$  و  $p$ .
- 13-5** تمت ملاحظة الأيون  $\text{H}_3^+$ ، ولكن شكله تعرض لبعض الجدل. ارسم مخطط المدار الجزيئي-سطح الطاقة لأيون  $\text{H}_3^+$ ، بافتراض الشكل الحلقي. (المسألة للشكل الخطي نفسها معطاة في مسألة 4-5).
- 14-5** صف الرابطة في  $\text{SO}_3$  باستخدام نظرية المجموعات لإيجاد المدارات الجزيئية. ضمن كلاً من مدارات  $\sigma$  و  $\pi$ ، وحاول وضع مدارات الناتجة في ترتيب تقريبي في الطاقة. (النتيجة الفعلية أكثر تعقيداً بسبب ائتلاف مدارات، ولكن الوصف المبسط يمكن أن يوجد بالطرق المذكورة في هذا الفصل.)
- 15-5** استخدم براهين المدار الجزيئي لتفسير أشكال  $\text{SCN}^-$ ، و  $\text{OCN}^-$ ، و  $\text{CNO}^-$ ، وقارن النتائج مع صور الألكترون النقطي المذكورة في الفصل 3.
- 16-5** يرتبط كل من أيون الثيوسيانات والسيانات مع  $\text{H}^+$  من خلال ذرات النيتروجين ( $\text{HNCS}$ ، و  $\text{HNCO}$ )، ولكن  $\text{SCN}^-$ ، يكون روابط مع أيونات فلزات من خلال النيتروجين أو الكبريت اعتماداً على بقية الجزيء. ما دلالة ذلك حول الأهمية النسبية مدارات  $S$  و  $N$  في المدارات الجزيئية لأيون  $\text{SCN}^-$ ؟ (مساعدة: انظر النقاش للرابطة في  $\text{CO}_2$ ).
- 17-5** يمكن لأيون الثيوسيانات،  $\text{SCN}^-$ ، أن يكون روابط للفلزات خلال أي من  $S$  أو  $N$  (مسألة 5-16). ماذا سيكون الاحتمال القوي في حالة السيانيد،  $\text{CN}^-$ ، ليكون روابط للفلزات من خلال  $N$  أو  $C$ ؟
- 18-5** المتشكلات الأيونية،  $\text{NSO}^-$  (ثيازات، thiazate)، و  $\text{SNO}^-$  (ثيونيترايت، thionitrite)، تم تعريفهما بواسطة S. P. So, Inorg. Chem., 1989, 28, 2888.
- (أ) على أساس أشكال الطنين لهذه الأيونات، استنتج أيًا منها يمكن أن يكون أكثر استقراراً.
- (ب) ارسم الأشكال التقريبية للمدارات  $\pi$  و  $\pi^*$  لهذين الأيونين.
- (ج) توقع أي أيون يمكن أن يحتوي أقصر رابطة  $N-S$ ، وأيًا منها يمكن أن يحتوي أعلى طاقة اهتزاز شد  $N-S$  (الروابط الأقوى لها أعلى طاقة اهتزازات).
- 19-5** يحتوي جزيء  $\text{SF}_4$  تماثل  $C_{2v}$ . استنتج مخططات التهجين المحتملة لذرة الكبريت في  $\text{SF}_4$ .
- 20-5** لتأخذ جزيء الهرم الرباعي  $\text{AB}_5$ ، وباستخدام جدول الصفة  $C_{4v}$ ، حدد مخططات التهجين المحتملة للذرة المركزية  $A$ . أي من هذه المخططات أكثر احتمالية.
- 21-5** في الكيمياء التناسقية، يوجد العديد من أصناف المربع المستوي المعروفة (مثلاً،  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ). لجزيء مربع مستو، استخدم جدول الصفة المناسب لتحديد أنواع التهجين المحتملة لفلز محاط بأربع ليجندات على نمط مربع مستو (اهتم بالهجين المستخدمة في رابطة  $\sigma$  فقط).
- 22-5** للجزيء  $\text{PCl}_5$ :
- (أ) حدد الأنواع المحتملة لمدارات التهجين التي يمكن أن تستخدم بواسطة  $P$  لتكوّن روابط  $\sigma$  لخمس ذرات  $Cl$ ، باستخدام جدول الصفة للزمرة لجزيء  $\text{PCl}_5$ .
- (ب) ما أنواع الهجين التي يمكن أن تستخدم في الرابطة لذرات الكلور الرأسية (axial) ولذرات الكلور الأفقية (equatorial)؟
- (ج) بالاعتماد على جوابك في الفرع (ب)، فسّر المشاهدة التجريبية: الروابط  $P-Cl$  الرأسية (219 pm) أطول من الروابط الأفقية (204 pm).

23-5 صف الرابطة في أيون الكبريتيت،  $SO_3^{2-}$ ، بمصطلحات صور إلكترون-نقطة المذكورة في الفصل 3، ضمن الوصف اختزال الشحنات المتعارفة قدر المستطاع، ثم بمصطلحات المدارات الجزيئية، وأخيراً، باستخدام خليط تساهمي-أيوني الجمعي والموصوف بواسطة L. Suidan, J. K. Badenhop, E. D. Glendening, and F. Weinhold, J. Chem. Educ., 1995, 72, 583.

24-5 يحتوي الدايبوران،  $B_2H_6$ ، الشكل الموضح. باستخدام المدارات الجزيئية (وتوضيح المدارات المناسبة على B و H التي تتكون منها المدارات الجزيئية)، فسّر كيف يمكن للهيدروجين أن يكون جسورًا بين ذرتي B. (هذا النوع من الروابط سيناقش في الفصل 8.)



25-5 على الرغم من أن أيون  $Cl_2^+$  لم يتم فصله، إلا أنه لوحظ في الحالة الغازية باستخدام مطيافية UV. محاولة تحضير هذا الأيون بواسطة تفاعل  $Cl_2$  مع  $IrF_6$  لم تنتج  $Cl_2^+$ ، ولكنها أنتجت الأيون المستطيل  $Cl_4^+$ . (المرجع: S. Seidel and K. Seppelt. Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39, 3923)

(أ) قارن مسافة الرابطة وطاقة الرابطة لأيون  $Cl_2^+$  مع  $Cl_2$ .  
 (ب) علل الرابطة في  $Cl_4^+$ . يحتوي هذا الأيون على رابطتين Cl—Cl قصيرتين واثنين أطول كثيرًا. هل تتوقع أن تكون مسافة Cl—Cl القصيرة في  $Cl_4^+$  أطول أم أقصر من مسافة Cl—Cl في  $Cl_2^+$ ؟ فسّر  
 26-5 يوصف  $BF_3$  عادة كجزيء فيه البورون ناقص الإلكترون، وعدد الإلكترونات ستة. وعلى الرغم من ذلك، يمكن رسم أشكال الطنين حيث البورون له ثمانية إلكترونات، مع إلكترونات  $\pi$  مزاحة.  
 (أ) ارسم هذه الأشكال.

(ب) أوجد المدار الجزيئي في الشكل 5-33 الذي يظهر هذه الإزاحة، وفسّر اختيارك.  
 (ج)  $BF_3$  حمض لويس تقليدي، يستقبل زوج إلكترونات من جزيئات لها أزواج حرة. أوجد المدار في الشكل 5-33 الذي سيكون هو المستقبل، وفسّر اختيارك المتضمن سبب كونه مستقبلاً جيداً للإلكترونات.  
 (د) ما العلاقة بين المدارات المعينة في كل من فرع (ب) و (ج)؟

الأسئلة التالية تتطلب استخدام برامج التصميم الجزيئي.

27-5 حدّد الزمرة النقطية للمدارات الجزيئية:  $1a_2$ ، و  $2a_2$ ، و  $1a_2'$ ، و  $1e$  المذكورة في الشكل 5-33.  
 (أ) استخدم برامج التصميم الجزيئي لحساب مدارات  $BF_3$  الجزيئية ومشاهدتها.  
 (ب) اطبع مساهمات المدارات الذرية للمدارات الذرية في المدارات الجزيئية:  $4a_1$ ، و  $1a_2$ ، و  $1a_2'$ ، و  $2a_2$ .  
 مثبتاً (إن استطعت) التجميعات الموضحة في الشكل 5-33.

28-5 تكون الأيونات والجزيئات  $NO^+$ ، و  $CN^-$ ، و  $CO$ ، و  $N_2$ ، متسلسلة أيزوالكترونية. تغيير الشحنات النووية سيغير أيضاً مستويات الطاقة الجزيئية للمدارات المتكوّنة من مدارات  $2p$  الذرية ( $1\pi$ ،  $3\sigma$ ، و  $1\pi^*$ ). استخدم برامج التصميم الجزيئي لعمل الآتي:

(أ) حساب أشكال هذه المدارات الجزيئية الثلاثة وعرضها لكل صنف (تم ذكر  $CO$  و  $N_2$  في هذا الفصل).  
 (ب) قارن بين أشكال كل من مدارات كل صنف (مثلاً، أشكال مدارات  $1\pi$  لكل صنف). ما الاتجاه الذي تلاحظه؟

(ج) قارن بين طاقات هذه المدارات. في أي منها تلاحظ وجود ائتلاف؟

29-5 احسب واعرض المدارات للجزيء الخطي  $BeH_2$ . وشرح دورها في توضيح التأثير لمدارات الزمرة الخارجية مع المدارات التي على الذرة المركزية.

30-5 احسب واعرض المدارات للجزيء الخطي  $BeF_2$ . قارن المدارات وتأثيراتها مع تلك التي لجزيء  $BeH_2$  من المسألة 29-5. بالتحديد، حدّد مدارات الزمرة الخارجية التي لا تتأثر مع مدارات على الذرة المركزية.

31-5 يعد أيون الأزيد،  $N_3^-$ ، مثلاً آخر على صنف خطي ثلاثي الذرات. احسب واعرض المدارات لهذا الأيون وقارن بين المدارات الثلاثة الممتلئة الأعلى طاقة مع مدارات الجزيء  $BeF_2$ . كيف تختلف مدارات الزمرة الخارجية في تأثيراتها عن تأثيرات مدارات الذرة المركزية؟ كيف تقارن هذه المدارات مع مدارات  $CO_2$ ؟

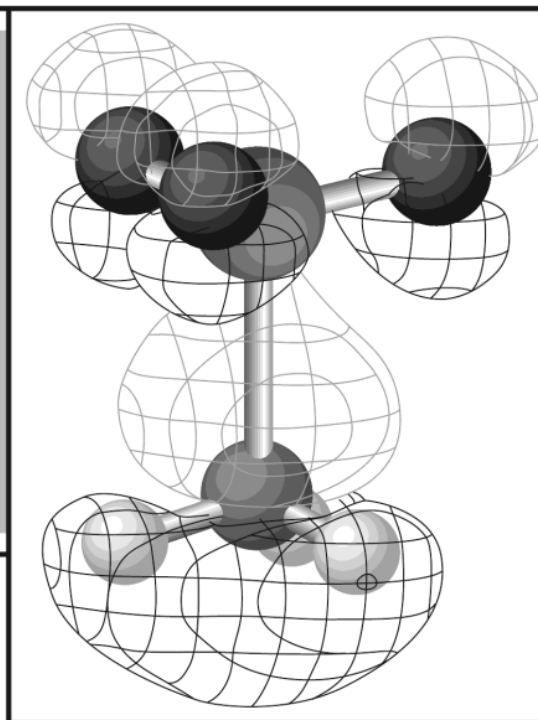
32-5 (أ) احسب واعرض المدارات الجزيئية للأيون الخطي والحلقي  $H_3^+$ .

(ب) أيها أكثر استقراراً؟

# الفصل

# 6

## كيمياء الأحماض والقواعد والمناح والمستقبل



يعدّ مفهوم الأحماض والقواعد مهمًّا منذ العصور القديمة. حيث استعمل لربط كمية كبيرة من البيانات وللتنبؤ بالتوجهات. وقد وصف جنسن<sup>1</sup> نهجًا مفيدًا في مقدمة كتابه عن مفهوم الحمض وقاعدة لويس.

1-6

مفاهيم الأحماض والقواعد  
كمفاهيم منظمة

..... تحتل مفاهيم الأحماض والقواعد مكانة ضبابية نوعًا ما في البناء المنطقي للكيمياء. فهي ليست حقائق أو نظريات بالمعنى الدقيق للكلمة، كما أنها ليست «صحيحة» أو «خطأ» بصورة قاطعة، وإنما هي تعريفات تصنيفية أو تشبيهات تنظيمية. وقد تكون مفيدة، أو غير مفيدة. وتعريفات الأحماض والقواعد تعكس دائمًا الحقائق والنظريات الحالية في الكيمياء عند صياغتها. ومن الضرورة أن تتطور وتتغير كلما تطورت وتغيرت الحقائق والنظريات نفسها.

وقد أدى تغيير التعريفات المشروحة في هذا الفصل عمومًا إلى نهج مفيد أكثر شمولية لمفاهيم الأحماض والقواعد. ويهتم معظم هذا الفصل بتعريف لويس وتفسيره الأكثر حداثة على أساس المدارات الجزيئية وتطبيقه في الكيمياء غير العضوية.

### 1-1-6 نبذة تاريخية

عرفت كيمياء الأحماض والقواعد عمليًا في العصور القديمة، وتطورت تدريجيًا خلال زمن الكيمائيين القدماء. وقد اشتملت الملاحظات التجريبية خلال المراحل المبكرة لتطوير نظرية الأحماض والقواعد، على المذاق الحمض للأحماض، والمذاق المر للقواعد، وتغيرات ألوان الكواشف بسبب الأحماض والقواعد، وكذلك تفاعلها لتكوين أملاح. وتضمنت التفسيرات الجزيئية فكرة أن الأحماض جميعها تحتوي على أكسجين (تكون أكاسيد النيتروجين، والفسفور، والكبريت، والهالوجينات أحماضًا في الماء). ولكن بحلول القرن التاسع عشر، تم معرفة العديد من الأحماض التي لا تحتوي على أكسجين. وقد عرف ليبيج عام 1838 الأحماض بأنها "مركبات تحتوي على هيدروجين، بحيث يستبدل بفلز"<sup>2</sup>. وهذا التعريف ما يزال يعمل بشكل جيد في أحيان عديدة.

<sup>1</sup>W. B. Jensen, *The Lewis Acid-Base Concepts*, Wiley-Interscience, New York, 1980, p.vii.

<sup>2</sup>R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, 2nd ed., Cornell University Press, Ithaca, Ny, 1973. p. 9.

الجدول 1-6					
مقارنة بين تعريفات الأحماض والقواعد.					
أمثلة		التعريفات		التاريخ	الوصف
قاعدة	حمض	قاعدة	حمض		
NaOH	SO <sub>3</sub>	تتفاعل مع الحمض	أكسيد N أو P أو S	~1776	لافوزيه
NaOH	HNO <sub>3</sub>	تتفاعل مع الحمض	إمكانية إحلال فلز مكان H	1838	ليبيج
OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	يكون أيون الهيدروكسيد	يكون أيون الهيدرونيوم	1894	أرهينيوس
H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	مستقبل لأيون الهيدروجين	مانح لأيون الهيدروجين	1923	برونستد - لوري
OH <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O				
NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				
NH <sub>3</sub>	Ag <sup>+</sup>	مانح لزوج إلكترونات	مستقبل لزوج إلكترونات	1923	لويس
NH <sub>3</sub>	BF <sub>3</sub>	نيوكليوفيل (مانح لزوج إلكترونات)	إلكتروفيل (مستقبل لزوج إلكترونات)	1932	أنجولد - روبنسون
CaO	SiO <sub>2</sub>	مانح لأيون الأكسيد	مستقبل لأيون الأكسيد	1939	لويس - فلود
Na	Cl <sub>2</sub>	مانح للإلكترونات	مستقبل للإلكترونات	1939	أوزانوفيتش
BrF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	BrF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	أيون مذيب سالب	أيون مذيب موجب	1950s	نظام المذيب
NH <sub>3</sub>	BF <sub>3</sub>	HOMO للمستقبل	LUMO للمانح	1960s	المدارات الأمامية

وعلى الرغم من اقتراح العديد من تعريفات الأحماض والقواعد التي أثبتت أنها مفيدة في أنواع محددة من التفاعلات، إلا أنه قد تم تبني القليل منها فقط للاستعمال العام. ومنها المنسوبة إلى أرهينيوس (والمستندة إلى تكوين أيونات الهيدروجين والهيدروكسيد) وبرونستد - لوري (المانح والمستقبل لأيون الهيدروجين) ولويس (المانح والمستقبل لزوج إلكترونات). ولم يحظ إلا القليل من التعريفات الأخرى بالاهتمام، أو أنها كانت مفيدة فقط في نطاق ضيق من الحالات. فمثلاً، استند تعريف لويس - فلود<sup>3</sup> إلى أيون الأكسيد O<sup>2-</sup> بوصفه الوحدة المنقولة بين الأحماض (المستقبله لأيون الأكسيد) والقواعد (المانحة لأيون الأكسيد). واقترح تعريف أوزانوفيتش<sup>4</sup> أن أي تفاعل يؤدي لمح (بما فيها تفاعلات الأكسدة والاختزال) يجب اعتباره كتفاعل حمض وقاعدة. وشمل هذا التعريف التفاعلات جميعها تقريباً، وتم انتقاده بسبب هذا المنهج الشامل. ونادراً ما يستعمل تعريف أوزانوفيتش هذه الأيام، لكنه يوائم طريقة المدارات الأمامية المشروحة في البند 2-6. إن نهج أنجولد<sup>5</sup> وروبينسون<sup>6</sup> للإلكترونات والنيوكليوفيلات، المستخدم في الكيمياء العضوية، هو في الأساس نظرية لويس بمصطلحات تتعلق بالتفاعلية (المواد الإلكترونية هي أحماض والمواد النيوكليوفيلية هي قواعد). وسيتم لاحقاً في هذا الفصل شرح طريقة أخرى وهي امتداد لنظرية لويس اعتماداً على المدارات الأمامية. ويلخص جدول 1-6 بعض هذه التعريفات للأحماض والقواعد.

## 2-6 1-2-6 مفهوم أرهينيوس

تم تفسير كيمياء الأحماض والقواعد أولاً بصورة مرضية اعتماداً على المصطلحات الجزيئية بعد أن أثبت استوالد وأرهينيوس وجود الأيونات في المحاليل المائية في 1880-1890 (حاز أرهينيوس على جائزة نوبل في الكيمياء عام 1903 تقديراً لنظريته، وذلك بعد جدل كبير وصعوبات مهنية). وتكون أحماض أرهينيوس - كما عرفت في ذلك

مفاهيم الأحماض والقواعد الرئيسية

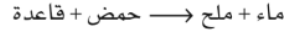
<sup>3</sup>H. Kux, *Z. Electrochem.*, 1939, 45, 303; H. Flood and T. Förland, *Acta Chem. Scand.*, 1947, 1, 592, 718; W. B. Jensen, *The Lewis Acid-Base Concepts*, Wiley-Interscience, New York, 1980, pp. 54-55.

<sup>4</sup>M. Usanovich, *Zh. Obshch. Khim.*, 1939, 9, 182; 182; H. Gehlen, *Z. Phys. Chem.*, 1954, 203, 125; H.L. Finston and A.C. Rychman, *A New View of Current Acid-Base Theories*, John Wiley & Sons, New York, 1982, pp. 140-146.

<sup>5</sup>C.K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1933, 1120; *Chem. Rev.*, 1934, 15, 225; *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953, Chapter V; W. B. Jensen, *The Lewis Acid-Base Concepts*, Wiley-Interscience, New York, 1980, pp. 58-59.

<sup>6</sup>R. Robinson, *Outline of an Electrochemical (Electronic) Theory of the Course of organic Reactions*, Institute of Chemistry, London, 1932, pp. 12-15; W. B. Jensen, *The Lewis Acid-Base Concepts*, Wiley-Interscience, New York, 1980, pp. 58-59.

الوقت - أيونات الهيدروجين (غالباً ما تدعى حالياً بأيونات الهيدرونيوم أو الأكسونيوم  $H_3O^+$ ) في المحاليل المائية، في حين تكون قواعد أرهينيوس أيونات الهيدروكسيد في المحاليل المائية. كما أن تفاعل أيونات الهيدروجين مع أيونات الهيدروكسيد يكون الماء، وهو التفاعل الكوني بين الأحماض والقواعد المائية. وتكون الأيونات المصاحبة لأيونات الهيدروجين والهيدروكسيد ملحاً. لذا يكتب تفاعل أحماض وقواعد أرهينيوس كما يلي:



فعلى سبيل المثال:

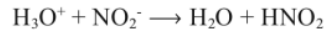
كلوريد الصوديوم + ماء  $\longleftarrow$  حمض الهيدروكلوريك + هيدروكسيد الصوديوم



ويعمل هذا التفسير جيداً في المحاليل المائية، ولكنه غير كافٍ للمحاليل غير المائية، ولا لتفاعلات الغازات والحالة الصلبة التي قد لا يوجد فيها  $H^+$  أو  $OH^-$ ، فتكون تعريفات برونستد ولويس مناسبة أكثر للاستخدام العام.

### 2-2-6 مفهوم برونستد - لوري

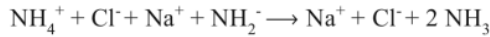
عرف برونستد<sup>8</sup> ولوري<sup>9</sup> في 1923 الحمض بأنه: النوع الذي لديه قابلية فقد أيون من الهيدروجين، والقاعدة بأنها: النوع الذي لديه قابلية كسب أيون من الهيدروجين<sup>7</sup>. وقد وسع هذا التعريف من قائمة أرهينيوس للأحماض والقواعد لتشمل الغازات  $HCl$  و  $NH_3$  إضافة للعديد من المركبات الأخرى. وقدم هذا التعريف أيضاً مفهوم الأحماض والقواعد المرافقة باختلافها فقط في وجود أو عدم وجود بروتون، كما وصف التفاعلات جميعها التي تحدث بين حمض قوي وقاعدة لتكوين حمض ضعيف وقاعدة:



حمض 2 قاعدة 1 قاعدة 2 حمض 1

أزواج الأحماض - القواعد المرافقة:	
الحمض	القاعدة
$H_3O^+$	$H_2O$
$HNO_2$	$NO_2^-$

فيتفاعل  $HCl$  و  $NaOH$  في الماء كتفاعل الحمض  $H_3O^+$  والقاعدة  $OH^-$  لتكوين الماء الذي هو القاعدة المرافقة لـ  $H_3O^+$  والحمض المرافق لـ  $OH^-$ . توازي التفاعلات في المذيبات غير المائية تلك المائية باحتوائها على هيدروجينات قابلة للتأين. ففي الأمونيا السائلة، بوصفها مثلاً على هذه المذيبات، يتفاعل  $NH_4Cl$  مع  $NaNH_2$ ، أي  $NH_4^+$  كحمض و  $NH_2^-$  كقاعدة لتكوين  $NH_3$  التي تتصرف كحمض مرافق وقاعدة مرافقة.



والتفاعل النهائي:



قاعدة مرافقة قاعدة حمض  
وحمض مرافق

<sup>7</sup> يدعى  $H_3O^+$  بأيون الهيدرونيوم، وذلك في الممارسات الأمريكية. ويوصي الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية IUPAC حالياً باستخدام اسم الأكسونيوم. استعملت الصيغة المختصرة  $H^+$  في العديد من المعادلات والتي يوصي IUPAC باستعمال مصطلح هيدرون أو أيون هيدروجين لها وليس بروتوناً.

<sup>8</sup>J. N. Bronsted, Rec. Trav. Chem., 1923, 42, 718.

<sup>9</sup>T. M. Lowry, Chem. Ind. (London), 1923, 42, 43.

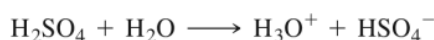
ويفضل اتجاه التفاعل في أي مذيب دائماً تكون أحماض وقواعد أضعف من تلك المتفاعلة. ففي المثالين أعلاه، فإن  $\text{H}_3\text{O}^+$  هو حمض أقوى من  $\text{HNO}_2$  وأيون الأميد هو قاعدة أقوى من الأمونيا (وأيون الأمونيوم حمض أقوى من الأمونيا). لذا تفضل هذه التفاعلات تكوين  $\text{HNO}_2$  وأمونيا.

### 3-2-6 مفهوم نظام المذيب

تتطلب المحاليل غير المائية اللابروتونية نهجاً مشابهاً، ولكن بتعريف مختلف للحمض والقاعدة. وينطبق تعريف نظام المذيب على أي مذيب قد يتفكك إلى أيون موجب (cation، كاتيون) وأيون سالب (anion، أنيون) (تفكك ذاتي)، حيث يكون الأيون الموجب الناتج من التفكك الذاتي للمذيب حمضاً، في حين يكون الأيون السالب الناتج من التفكك للمذيب قاعدة. وتعدّ المواد المذابة التي تزيد تركيز الأيون الموجب أحماضاً، أما المواد المذابة التي تزيد تركيز الأيون السالب فتعدّ قواعد. والماء هو نظام المذيب التقليدي الذي يخضع لتفكك ذاتي:



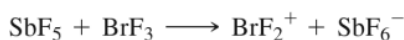
وبحسب تعريف نظام المذيب، فإن الأيون الموجب  $\text{H}_3\text{O}^+$  هو الحمض، والأيون السالب  $\text{OH}^-$  هو القاعدة. فمثلاً في التفاعل:



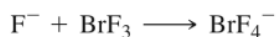
يزيد حمض الكبريتيك تركيز أيون الهيدرونيوم، ويكون حمضاً بحسب أي من التعريفات الثلاثة المعطاة. ويمكن استخدام نهج نظام المذيب مع المذيبات التي لا تحتوي على هيدروجين. فعلى سبيل المثال، يخضع  $\text{BrF}_3$  أيضاً للتفكك الذاتي:



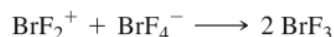
وتعدّ المواد المذابة التي تزيد تركيز الحمض  $\text{BrF}_2^+$  أحماضاً. فمثلاً يكون  $\text{SbF}_5$  حمضاً في  $\text{BrF}_3$ :



في حين تعدّ المواد المذابة التي تزيد تركيز  $\text{KF}$  قواعد مثل  $\text{BrF}_4^-$ :



وتكون تفاعلات الأحماض والقواعد في مفهوم نظام المذيب معكوس التفكك الذاتي:



ويمكن مقارنة تفاعلات أرهينيوس وبرونستد - لوري، ونظام المذيب كما يلي:

أرهينيوس: حمض + قاعدة ← ملح + ماء.

برونستد: حمض + 1 قاعدة ← 2 قاعدة + 1 حمض.

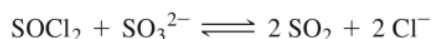
نظام المذيب: حمض + قاعدة ← مذيب.

## تمرين 1-6

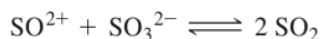
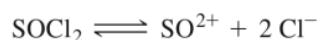
يخضع  $IF_5$  للتفكك الذاتي إلى  $IF_4^+$  و  $IF_6^-$ . وقد يتصرف  $SbF_5$  كحمض و  $KF$  كتقاعدة عند ذوبانه في  $IF_5$ . اكتب معادلات كيميائية متوازنة لهذه التفاعلات.

يعطي جدول 2-6 بعض الخصائص للمذيبات المألوفة، بحيث إن  $pK_{ion}$  هو ثابت التفكك الذاتي للمذيب النقي. وهو يشير من بين هذه الأحماض إلى أن حمض الكبريتيك يتفكك بشكل أكبر من أي من الأحماض الأخرى، وأن الأسيتونيتريل يتفكك ذاتياً بشكل أقل من المذيبات الأخرى. وتوفر درجات الغليان المعطاة تقديراً للظروف التي يستعمل عندها كل مذيب.

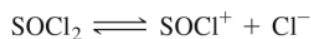
وينبغي توخي الحذر عند تفسير هذه التفاعلات؛ فعلى سبيل المثال، يتفاعل  $SOCl_2$  و  $SO_3^{2-}$  كحمض وقاعدة في المذيب  $SO_2$ ، بحيث يكون التفاعل على الأرجح:



وقد كان الاعتقاد في البداية أن  $SOCl_2$  يتفكك، ويتفاعل  $SO^{2+}$  الناتج مع  $SO_3^{2-}$



ومع ذلك، يجب أن يؤدي التفاعل العكسي إلى تبادل ذرات الأكسجين بين  $SO$  و  $SOCl_2$  ولكن لم تتم ملاحظة أي منها<sup>10</sup>. وما تزال تفاصيل تفاعل  $SOCl_2$  مع  $SO_3^{2-}$  مشكوكاً بها. ولكنها قد تشمل تفكك كلوريد واحدة فقط، مثل:

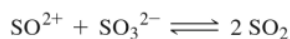
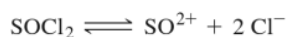
الجدول 2-6  
خواص المذيبات

المذيبات البروتينية				
درجة الغليان (° C)	$pK_{ion}$ (25° C)	الأيون السالب القاعدي	الأيون الموجب الحمضي	المذيب
330	3.4 (10°)	$HSO_4^-$	$H_3SO_4^+$	حمض الكبريتيك $H_2SO_4$
19.5	~12 (0°)	$HF_2^-$	$H_2F^+$	فلوريد الهيدروجين HF
100	14	$OH^-$	$H_3O^+$	الماء $H_2O$
118.2	14.45	$CH_3COO^-$	$CH_3COOH_2^+$	حمض الخل $CH_3COOH$
64.7	18.9	$CH_3O^-$	$CH_3OH_2^+$	ميثانول $CH_3OH$
-33.4	27	$NH_2^-$	$NH_4^+$	أمونيا $NH_3$
81	28.6	$CH_2CN^-$	$CH_3CNH^+$	أسيتونيتريل $CH_3CN$
المذيبات البروتينية				
		درجة الغليان (° C)	المذيب	
		-10.2	ثاني أكسيد الكبريت $SO_2$	
		21.2	رابع أكسيد ثنائي النيتروجين $N_2O_4$	
		115.5	بيرادين $C_5H_5N$	
		127.6	ثالث بروميد البروم $BrF_3$	
		162	ديجلانيم $CH_3(OCH_2CH_2)_2OCH_3$	

المصدر: Data from W. L. Jolly, *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1970, pp. 99–101. Data for many other solvents are also given by Jolly.

<sup>10</sup>W. L. Jolly, *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1970, pp. 108–109; R. E. Johnson, T. H. Norris, and J. L. Huston, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 3052.

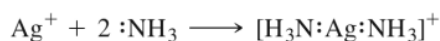


**تمرين 6-2: أثبت أن عكس التفاعلات:**


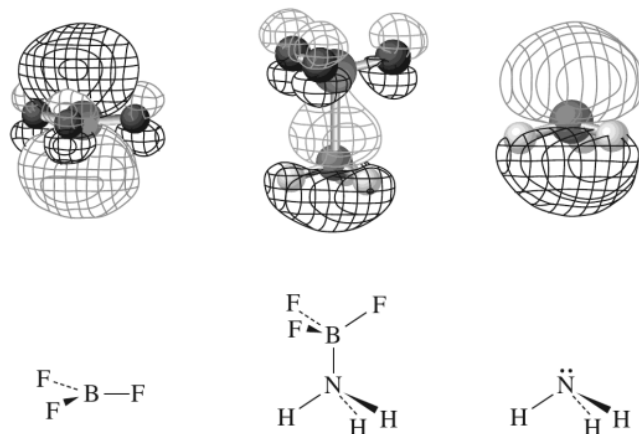
يجب أن يؤدي إلى تبادل ذرة أكسجين بين  $\text{SOCl}_2$  و  $\text{SO}_2$  إذا احتوت أي منها ابتداءً على  $^{18}\text{O}$ .

**4-2-6 مفهوم لويس**

عرف لويس<sup>11</sup> القاعدة بأنها مانحة لزوج الإلكترونات، والحمض بأنه مستقبل لزوج الإلكترونات. يوسع هذا التعريف القائمة لتشمل أيونات الفلزات وغيرها من مستقبلات زوج الإلكترونات كأحماض، كما توفر إطاراً مفيداً للتفاعلات غير المائية. وتستخدم معظم أوصاف الأحماض والقواعد في هذا الكتاب تعريف لويس الذي يشمل تعريفات برونستد - لوري ونظام المذيب. يتضمن تعريف لويس التفاعل التالي، إضافة لكل التفاعلات التي تم مناقشتها سابقاً:

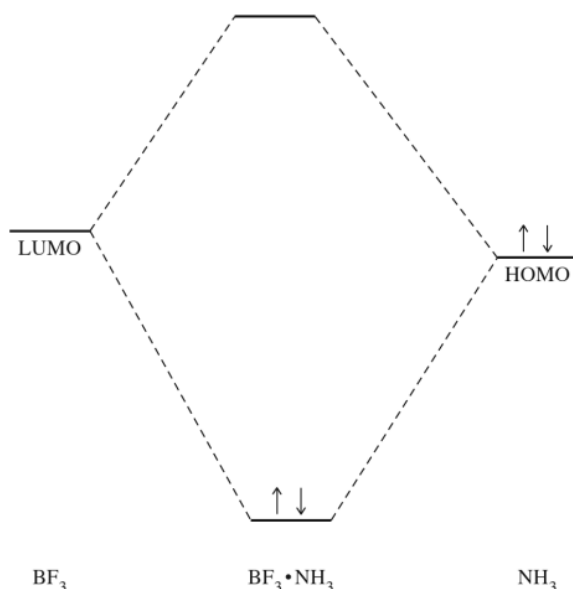


بحيث يكون أيون الفضة (أو أي أيون موجب آخر) حمضاً، ويكون الأمونيا (أو أي مانح آخر لزوج الإلكترونات) قاعدة. ويدعى ناتج مثل هذا التفاعل بناتج الإضافة (adduct)، وهو ناتج تفاعل حمض وقاعدة لويس لتكوين تركيبة جديدة. ويعد ناتج الإضافة بين ثلاثي فلوريد البورون - الأمونيا  $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$  مثلاً آخر. إن لجزيء  $\text{BF}_3$  الموصوف في البنود 3-1-4 و 3-2-3 و 5-4-5، بناءً مثلثاً مستويًا مع القليل من صفة الرابطة المضاعفة في كل رابطة B-F. وتكون ذرة البورون في  $\text{BF}_3$  موجبة تمامًا؛ بسبب أن الفلور هو العنصر الأكثر كهروسالبية، وكثيرًا ما توصف بأنها ناقصة إلكترونياً. ويختلط الزوج الحر في HOMO لجزيء الأمونيا مع LUMO الفارغ في  $\text{BF}_3$ ، والذي يحتوي على فصوص مدار فارغة كبيرة جداً على البورون، لتكوين ناتج إضافة. وبين الشكل 6-1 رسماً للمدارات الجزيئية المشتركة، أما الشكل 6-2 فيظهر مستويات الطاقة لهذه المدارات. وتكون روابط B-F في المركب الناتج منحنية بعيداً عن الأمونيا بشكل رباعي الأوجه تقريباً حول البورون. وتصف البنود 6-2-5 ولغاية 6-2-8 تأثيرات مشابهة، بحيث يتم منح الإلكترونات أو استقبالها بشكل كلي (تفاعلات الأكسدة والاختزال) أو بشكل مشترك، كما في هذا التفاعل.



**الشكل 6-1** ترابط المانح والمستقبل في  $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$

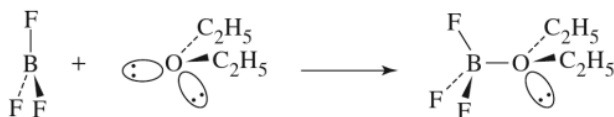
<sup>11</sup>G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog, New York, 1923, pp. 141-142; *J. Franklin Inst.*, 1938, 226, 293.



الشكل 2-6 مستويات الطاقة في ناتج الإضافة  
BF<sub>3</sub>·NH<sub>3</sub>

إن ناتج الإضافة ثلاثي فلوريد البورون - ثنائي إيثيل أثير BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> هو مثال آخر لنواتج الإضافة الشائعة، ويستعمل عادة في التحضير. وترتبط أزواج الإلكترونات الحرة على أكسجين ثنائي إيثيل أثير مع البورون. وتكون النتيجة ارتباط أحد الأزواج الحرة مع البورون، مغيراً الشكل حول ذرة B من مستوٍ إلى رباعي الأوجه تقريباً، كما يبين ذلك الشكل 3-6. ونتيجة لذلك فإن BF<sub>3</sub> بدرجة الغليان -99.9°C، وثنائي إيثيل أثير، بدرجة غليان 34.5°C، يكونان ناتج إضافة بدرجة غليان تتراوح بين 125°C و 126°C (يتفكك إلى مكوناته عند هذه الدرجة). فالنتيجة الشائعة لمثل هذه التفاعلات هي رفع درجة الغليان بصورة كبيرة.

تدعى نواتج إضافة حمض وقاعدة لويس بالمركبات التناسقية (تدعى الروابط المتكونة من إلكترونين من ذرة واحدة بالروابط التناسقية). وستناقش كيمياء هذه المركبات في الفصول من التاسع وحتى الرابع عشر.

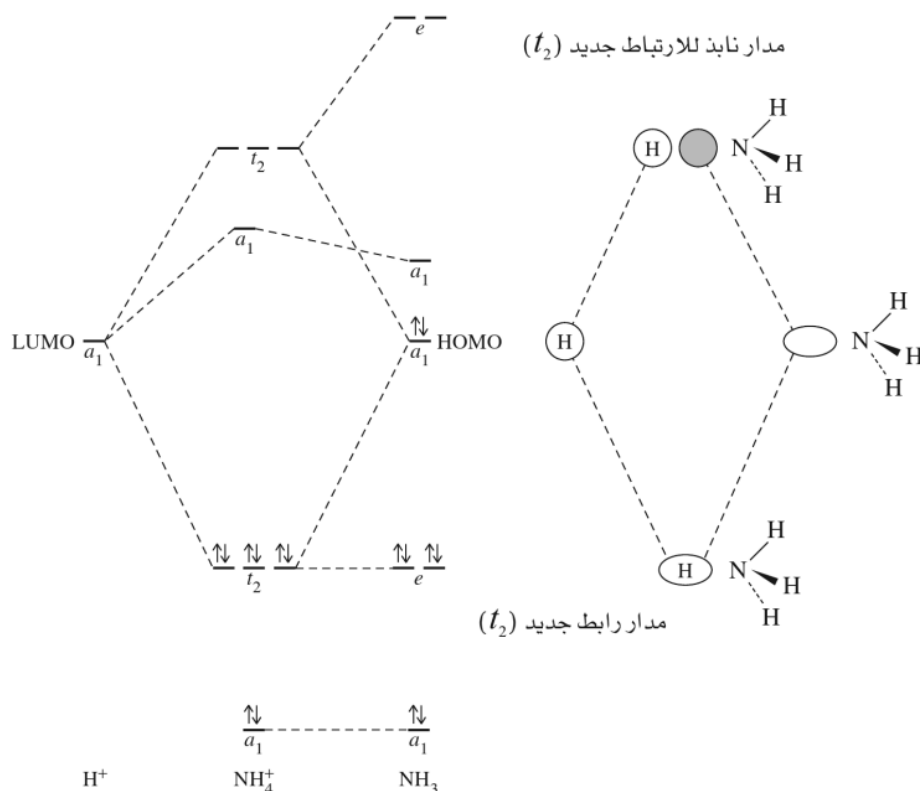


الشكل 3-6 ناتج إضافة ثلاثي فلوريد  
البورون - إثير

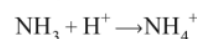
## 5-2-6 المدارات الأمامية وتفاعلات الأحماض والقواعد<sup>12</sup>

يستعمل وصف المدارات الجزيئية لتفاعلات الأحماض والقواعد المذكورة في البند 2-6-4، المدارات الجزيئية الأمامية (وهي الحدود المأهولة والخالية) ويمكن توضيحها بالتفاعل البسيط  $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{NH}_4^+$ . ففي هذا التفاعل، يتحد مدار a1 المحتوي على زوج حر من الإلكترونات في جزيء الأمونيا (انظر الشكل 5-31) مع مدار 1s فارغ من أيون الهيدروجين ليكون مدارات الربط ونابذة للارتباط. ويستقر الزوج الحر في مدار a1 في NH<sub>3</sub> بهذا التأثير، كما يبين ذلك الشكل 4-6. لأيون NH<sub>4</sub><sup>+</sup> بناء المدارات الجزيئية للميثان CH<sub>4</sub> نفسه بأربعة مدارات ربط NH<sub>3</sub> وأربعة مدارات نابذة للارتباط (a<sub>1</sub> و t<sub>2</sub> أيضاً). ويعطي ائتلاف مدارات NH<sub>3</sub> + H<sup>+</sup> السبعة مدار H الحر مصاحباً

<sup>12</sup>W. B. Jensen, *The Lewis Acid-base Concepts*, Wiley-Interscience, New York, 1980, pp. 112-155.



الشكل 4-6 مستويات طاقة المدارات لـ:



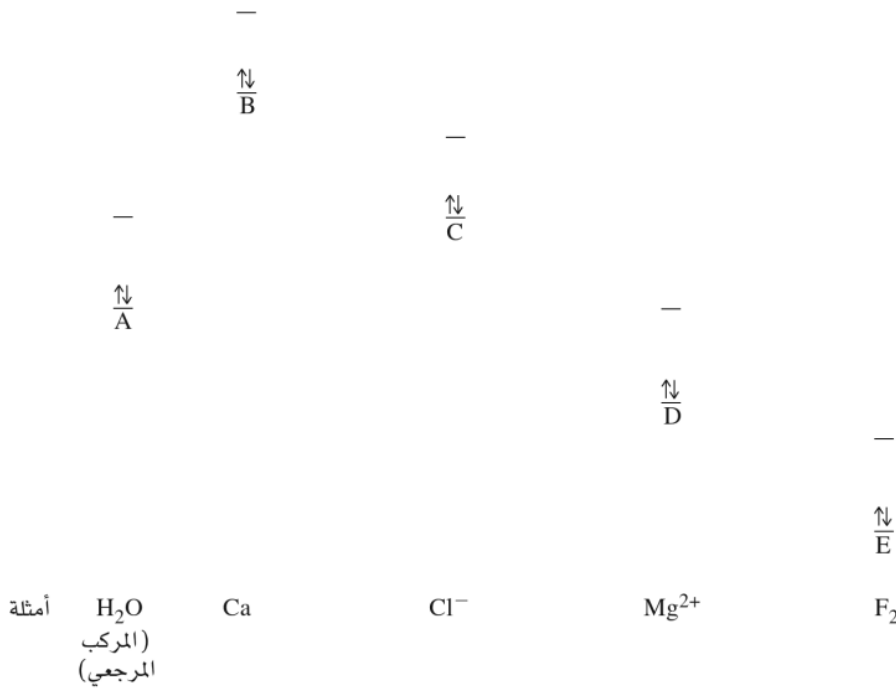
لتغير التماثل من  $a_1$  إلى  $a_2$  مدارات  $\text{H}^+$  الثمانية. وعندما توضع إلكترونات التكافؤ الثمانية في هذه المدارات، يدخل زوج واحد في مدار الرابط  $a_1$  وثلاثة أزواج في مدارات الرابط  $t_2$ . وتكون النتيجة تقليل الطاقة؛ لأن نابذًا للارتباط  $a_1$  يصبح  $t_2$  الرابط، مما يجعل  $\text{NH}_3$  الناتج أكثر استقراراً من كل من  $\text{H}_3$  و  $\text{NH}_3$  منفردين. ويعد هذا مثالاً على ائتلاف HOMO من القاعدة  $\text{NH}_3$  مع LUMO من الحمض  $\text{H}^+$ ، مصحوباً بتغير في التماثل لتكوين مجموعة جديدة من المدارات أحدها رابط والآخر نابذ للارتباط.

وفي معظم تفاعلات الأحماض والقواعد يكون ائتلاف HOMO – LUMO مدارات HOMO و LUMO جديدة للناتج.

يمكننا أن نرى المدارات التي يسمح شكلها بالتداخل بشكل كبير، والتي تكون طاقتها متماثلة، وتكون مدارات ربط مفيدة ومدارات أخرى مضادة للربط. ومن جهة أخرى، إذا لم يكن ائتلاف المدارات ذا ائتلاف مفيد، فلن تكون هناك إمكانية للترابط أبداً (كما هو مبين في الفصل الخامس). وبالتالي لا يستطيعان تكوين نواتج أحماض وقواعد<sup>13</sup>. وحتى بتطابق أشكال المدارات، فقد يحدث العديد من التفاعلات، اعتماداً على الطاقات النسبية. فقد تتصرف مادة ما بوصفها مؤكسداً أو حمضاً، أو قاعدة، أو مختزلاً، اعتماداً على المادة المتفاعلة الأخرى.

ويبين الشكل 5-6 هذه الاحتمالات. وعلى الرغم من أن التوقعات على أساس هذه التفاعلات قد تكون صعبة عندما لا تكون طاقات المدارات معروفة، إلا أنها ما تزال قادرة على توفير خلفية مفيدة لهذه التفاعلات.

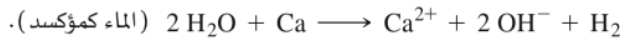
<sup>13</sup> في بعض الحالات، قد لا تحتوي المدارات ذات الشكل والطاقة المطلوبين على HOMO. ويجب تذكر هذه الإمكانية دائماً، فعندما يحدث هذا، فإن HOMO يكون عادة زوجاً حرّاً، وليس له الشكل المطلوب للترابط مع الحمض.



## الشكل 5-6 تأثيرات HOMO – LUMO

المرجع: (Adapted with permission from W. B. Jensen, *The Lewis Acid-Base Concepts*, Wiley-Interscience, New York, 1980, Figure 4-6, p. 140. Copyright © 1980, John Wiley & Sons, Inc. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

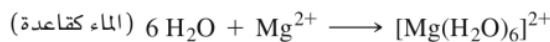
تم أخذ المادة المتفاعلة A كمرجع؛ والماء مثال جيد. إن مدارات B في التركيبة الأولى من المواد المتفاعلة A + B جميعها لها طاقة أعلى من طاقة الماء (مثلاً في حالة Ca، تتفاعل العناصر القلوية بشكل مماثل، لكنها تحتوي على إلكترون واحد في أعلى مدار s) وتكون الطاقات مختلفة بحيث لا يتكون أي ناتج إضافة، ولكن قد ينتقل إلكترون من B إلى A. عندها نستطيع توقع تكون H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> من انتقال الإلكترون البسيط. ولكن اختزال الماء ينتج غاز الهيدروجين بدلاً منه. ونتيجة لذلك، يختزل الماء إلى H<sub>2</sub> و OH<sup>-</sup>، ويتأكسد Ca إلى Ca<sup>2+</sup>.



إذا كانت للمدارات أشكال وطاقات متماثلة، فإن طاقة مدارات الربط الناتجة ستكون أقل من طاقة مدارات HOMO للمواد المتفاعلة، وتقل الطاقة النهائية (استقرار الإلكترونات في مدارات HOMO الجديدة). ويتكون ناتج إضافة يعتمد استقراره على الفرق بين كل من الطاقة الكلية للناتج والطاقة الكلية للمواد المتفاعلة. ويعدّ تفاعل الماء مع أيون الكلوريد (C في الشكل 5-6) مثلاً على تصرف الماء كمستقبل (بمدارات ذات طاقة منخفضة).



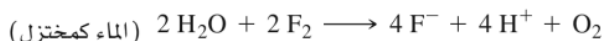
يكون الماء مستقبلاً في هذا التفاعل، و LUMO المستخدم هو مدار نابذ للارتباط المتمركز بشكل أساسي على ذرات الهيدروجين (HOMO للكلوريد هو أحد الأزواج الحرة من مدار 3p). إن المادة المتفاعلة التي طاقة مداراتها أقل من طاقة المدارات في الماء (مثل Mg<sup>2+</sup> أو D في الشكل 5-6) تسمح للماء بأن يتصرف كمانح:



هنا يكون الماء مانحاً، ويساهم بزوج حر بشكل أساسي من HOMO، والذي يساهم به مدار p<sub>x</sub> من ذرة الأكسجين بشكل كبير (LUMO لأيون المغنيسيوم هو مدار 3s الفارغ). وتكون مستويات المدارات الجزيئية الناتجة من

التفاعلات مع B، أو C مماثلة لتلك الموجودة في الأشكال 6-7 و 6-8 للترابط الهيدروجيني.

وأخيراً إذا كانت للمادة المتفاعلة مدارات أقل بكثير من مدارات الماء ( $F_2$  مثلاً أو E في الشكل 5-6)، فإن الماء قد يتصرف كمختزل، وينقل إلكترونات إلى المادة المتفاعلة الأخرى. ولا يكون الناتج مجرد نتيجة بسيطة لانتقال إلكترون  $H_2O^+$ ، بل تكون النتيجة تفكك جزيء الماء للأكسجين الجزيئي، وأيونات الهيدروجين.



قد توصف تفاعلات مشابهة لمواد أخرى، وقد تكون نواتج الإضافة الناتجة في تفاعلات الأحماض والقواعد مستقرة أو غير مستقرة، اعتماداً على العلاقة المحددة بين طاقات المدارات.

نحن الآن في موقف يسمح لنا بإعادة صياغة تعريف لويس للأحماض والقواعد على أساس المدارات الأمامية. فالقاعدة لها زوج إلكترونات في HOMO ذات تماثل مناسب للتأثر مع LUMO من الحمض (مع أن مدارات الأزواج الحرة بالشكل غير المناسب قد يتم إهمالها). وكلما كان تطابق الطاقة بين HOMO للقاعدة، و LUMO للحمض أفضل، كان التأثير أقوى.

## 6-2-6 الترابط الهيدروجيني

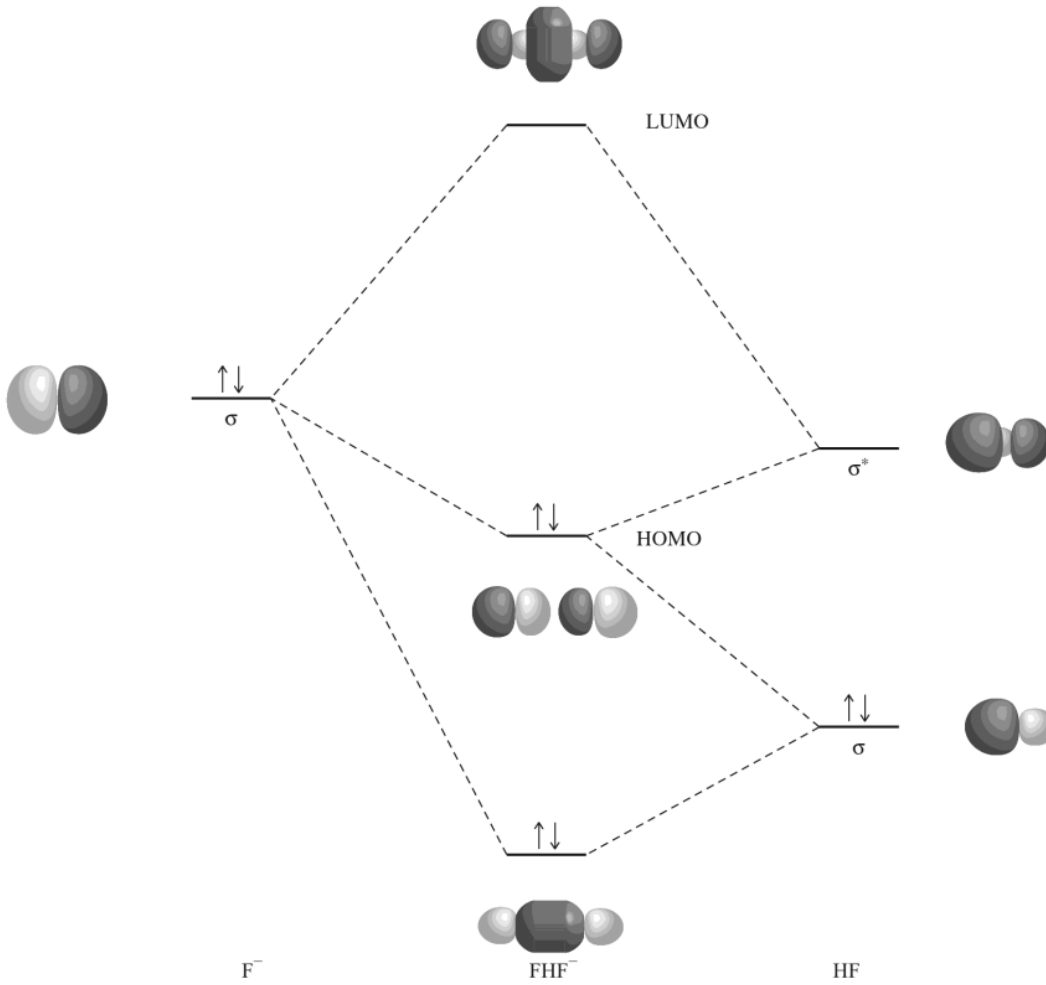
تم وصف تأثيرات الترابط الهيدروجيني في بند 3-4. وفي هذا القسم، سيتم وصف أساس المدارات الجزيئية للترابط الهيدروجيني كمقدمة لطريقة المدارات الجزيئية الأمامية في تصرف الأحماض والقواعد.

تم وصف المدارات الأمامية للأيون المتماثل  $FHF^-$  في الفصل الخامس (الشكل 5-18) كخليط من المدارات الذرية. ويمكن أن تتولد أيضاً بخلط المدارات الجزيئية ( $MO_g$ ) لـ HF مع  $F^-$  كما يبين ذلك الشكل 6-6. ويمكن إهمال مدارات الأزواج الحرة  $p_x$  و  $p_y$  على ذرات الفلور في كل من  $F^-$ ، HF، وذلك بسبب عدم توافر مدارات مطابقة على ذرة الهيدروجين. وتكون أشكال المدارات الأخرى مناسبة للترابط، حيث يكون ائتلاف مدارات  $\sigma F^-$  مع مدارات  $\sigma$  و  $\sigma^*$  في HF مدارات الناتج الثلاثة. وهذه المدارات الثلاثة جميعها متماثلة حول نواة ذرة الهيدروجين المركزية. وتكون المدارات الدنيا رابطة بشكل واضح، بمساهمة مكونات المدارات الثلاثة جميعها، ودون عقد بين الذرات. ويكون مدار HOMO الأوسط بالضرورة غير رابطة، بعقد بين كل زوج من الذرات. ويجبر تماثل الجزيء على وجود النمط العقدي، بزيادة العقد من اثنتين إلى ثلاث إلى أربع وذلك بزيادة الطاقة. وبشكل عام، تكون المدارات ذات العقد بين الذرات المجاورة النابذة للارتباط؛ حيث قد تكون المدارات ذات العقد بين الذرات إما رابطة أو غير رابطة. وذلك اعتماداً على المدارات المعنية.

وعندما تستعمل ثلاثة مدارات (مدارات 2p من كل  $F^-$ ، ومدار 1s من  $H^+$ )، فيكون النمط الناتج مداراً جزيئياً واحداً ذا طاقة منخفضة، وكذلك مداراً جزيئياً واحداً ذا طاقة عالية، وأيضاً مداراً جزيئياً واحداً ذا طاقة متوسطة. مبدئياً، قد يكون المدار الأوسط رابطة بشكل قليل، أو مضاد ربط بشكل قليل، أو غير رابطة. وعادة ما نصف مثل هذه المدارات بأنها غير رابطة. ومبدئياً كذلك، يكون المداران الأقل طاقة في الشكل 5-18 غير رابطين، بحيث تساهم مدارات الفلور 2s بشكل أساسي. كما أن طاقة مدار الهيدروجين 1s عالية جداً، ولا يساهم بفعالية في هذه المدارات الجزيئية.

يكون النمط مشابهاً في الترابط الهيدروجيني غير المتماثل مثل  $BHA \rightleftharpoons B + HA$  المبين في الشكل 6-7. ويمتلك زوجا الإلكترونات في المدارات الدنيا طاقة كلية أقل من الطاقة الكلية للإلكترونات في المادتين المتفاعلتين.

وبغض النظر عن الطاقات المحددة وموقع العقد، فإن النمط العام هو نفسه. فالطاقة الكلية للبناء الناتج  $FHF^-$  أو BHA أقل من مجموع طاقات المواد المتفاعلة. وتوجد ثلاثة احتمالات للحالة العامة B+HA، لكنها تختلف عن توضيح HOMO - LUMO السابق (انظر الشكل 5-6)؛ بسبب إمكانية انتقال أيون الهيدروجين. ويوضح الشكل 6-8 هذه الاحتمالات.



الشكل 6-6 المدارات الجزيئية للترابط الهيدروجيني في  $\text{FHF}^-$ . تم حذف مدارات 1s، و 2p غير الرابطة في  $\text{F}^-$ . يبين الشكل 5-18 المجموعة الكاملة للمدارات الجزيئية.

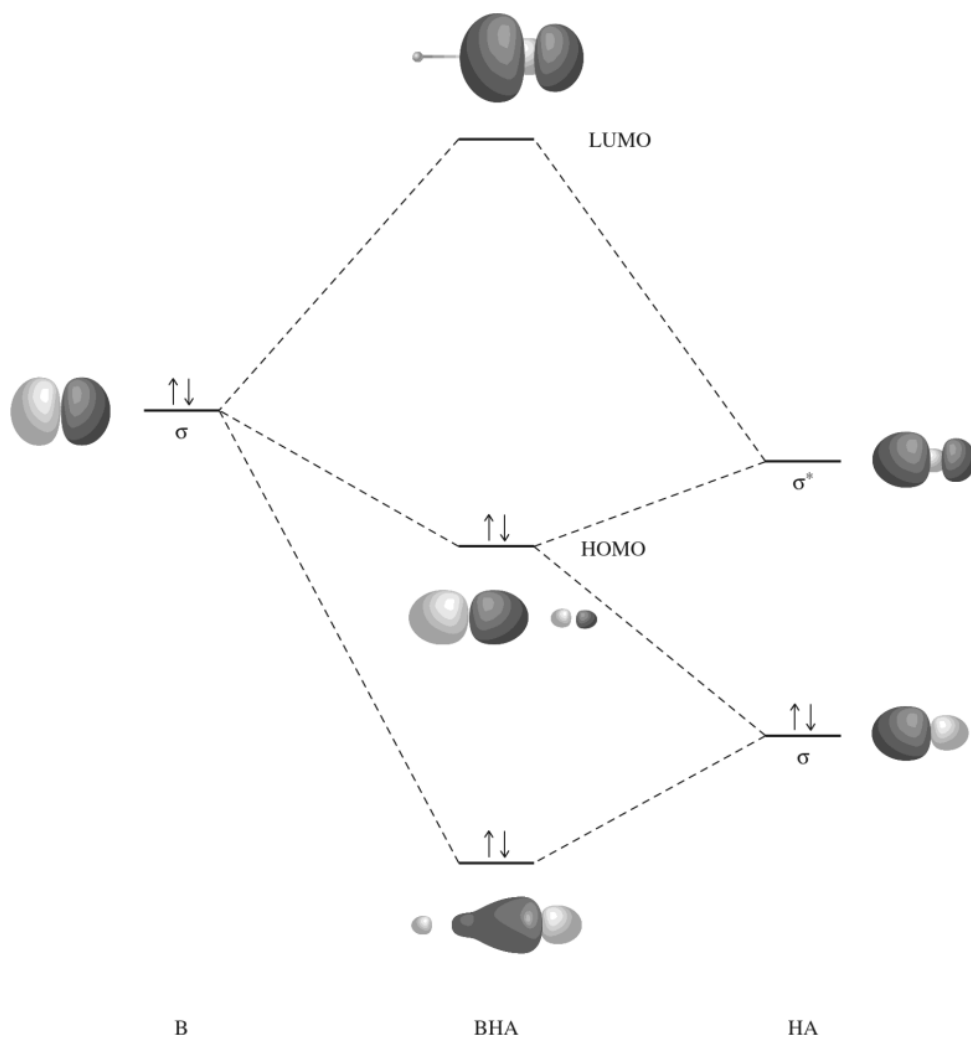
تطابق سيء لطاقات  $\text{HOMO} - \text{LUMO}$ ، مع القليل من الترابط الهيدروجيني أو دونه ( $\text{HOMO} \downarrow \text{B}$  أقل بكثير من  $\text{LUMO} \downarrow \text{HA}$ : طاقات المواد المتفاعلة أقل من  $\text{BHA}$ ).

تطابق جيد للطاقات، وترابط هيدروجيني جيد (طاقة  $\text{HOMO} \downarrow \text{B}$  تماثل طاقة  $\text{LUMO} \downarrow \text{HA}$  تقريباً؛ طاقة  $\text{BHA}$  أقل من المواد المتفاعلة).

تطابق سيء جداً للطاقات، وانتقال لأيون الهيدروجين (طاقة  $\text{HOMO} \downarrow \text{B}$  أقل من كل من  $\text{HOMO}$  و  $\text{LUMO} \downarrow \text{HA}$ : طاقة أقل من  $\text{B} + \text{HA}$  أو  $\text{BHA}$ ).

أولاً: عند وجود تطابق سيء للطاقات عندما تكون الطاقة الكلية لمدارات المواد المتفاعلة المأهولة أقل من تلك للنتج المحتمل المرتبط هيدروجينياً سوف لن يتكون ناتج جديد؛ أي لا يوجد ترابط هيدروجيني. ثانياً: عند وجود تطابق جيد للطاقات، تكون طاقة المدارات المأهولة أقل، ويتكون ناتج مترابط هيدروجينياً. وكلما قلت طاقات هذه المدارات بشكل أكبر، تزداد قوة الترابط الهيدروجيني. وأخيراً وعند وجود تطابق سيء للغاية للطاقات، فإن طاقات المدارات المأهولة للمواد  $\text{BH} + \text{A}$  تكون أقل من تلك لـ  $\text{B} + \text{HA}$ ، ويتم انتقال أيون الهيدروجين بشكل كامل.

إن طاقة  $\text{HOMO} \downarrow \text{B}$  أقل بكثير من طاقة  $\text{LUMO} \downarrow \text{HA}$  في الشكل 6-8 (أ). لن يحدث أي تفاعل، أو يحدث القليل منه؛ وذلك لأن أقل مدار جزيئي هو أقل بقليل فقط من مدار  $\text{HA}$ ، والمدار الأوسط أعلى من مدار  $\text{B}$ . وفي المحاليل المائية، فإن التأثيرات بين الماء والجزيئات عديمة الصفات الحمضية والقاعدية، مثل  $\text{CH}_4$ ، ملائم لهذه المجموعة. ويحدث تأثير قليل أو معدوم بين ذرات الهيدروجين لجزيء الميثان والأزواج الحرة المحيطة بجزيئات الماء.

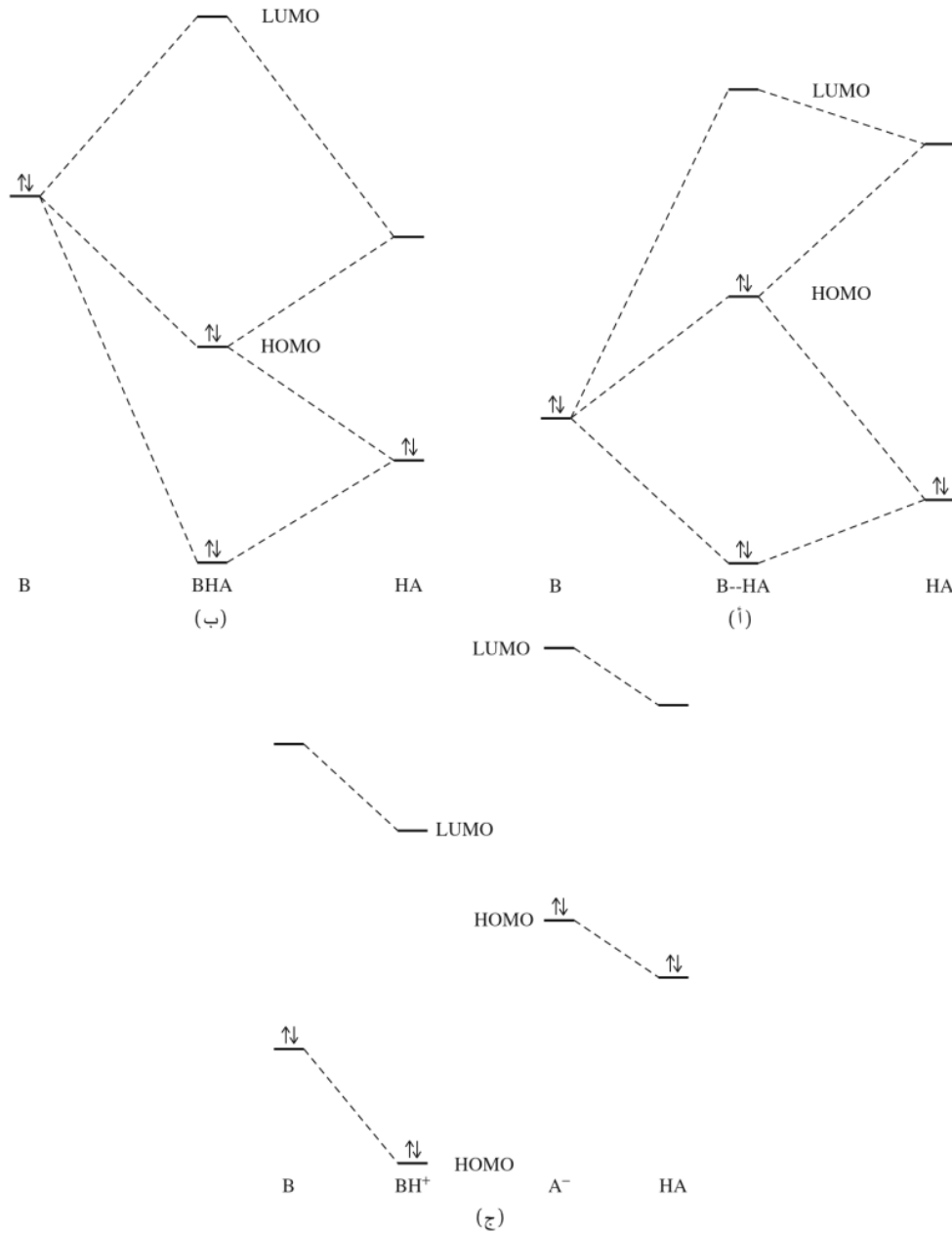


الشكل 6-7 المدارات الجزيئية للترابط الهيدروجيني غير المتماثل

ويبين الشكل 6-8 (ب) أن طاقات  $B \downarrow \text{HOMO}$  و  $HA \downarrow \text{LUMO}$  متماثلة، ويحتل كل منها مدارات أقل من مدارات المادة المتفاعلة الأخرى، ويتكون ناتج مرتبط هيدروجينياً ذو طاقة أقل من الذي للمواد المتفاعلة. وتكون العقدة في HOMO للناتج قريبة من ذرات الهيدروجين. وتتشابه قوة رابطة  $B-H$  في الناتج المرتبط هيدروجينياً مع رابطة  $H-A$ . وإذا كان  $B \downarrow \text{HOMO}$  أعلى بقليل من  $HA \downarrow \text{LUMO}$ ، كما في الشكل، يكون الجزيء الخاص برابطة  $H-A$  في الرابطة الهيدروجينية أقوى. وإذا كان  $B \downarrow \text{HOMO}$  أقل من  $HA \downarrow \text{LUMO}$ ، يكون جزيء  $B-H$  هو الأقوى (يتكون HOMO الناتج من مدار B أكثر من A).

إن الأحماض الضعيفة مثل حمض الخل هي أمثلة لمواد مذابة في الماء ومرتبطة هيدروجينياً. ويرتبط حمض الخل هيدروجينياً مع الماء (وإلى حد ما مع جزيئات حمض الخل الأخرى)، مع انتقال كمية قليلة من أيون الهيدروجين إلى الماء لإعطاء أيونات الهيدروجين والخلات.

يبين الشكل 6-8 (ج) أن تطابق HOMO و LUMO سيء لدرجة عدم إمكانية تكوين مدارات ناتج إضافية. وتكون المدارات الجزيئية هي لكل من  $A^-$  و  $BH^+$ ، وينتقل أيون الهيدروجين من A إلى B. فتمنح الأحماض القوية مثل HCl أيون الهيدروجين الخاص بها للماء بشكل كامل بحيث يتكون بعدها  $H_3O^+$  ويرتبط هيدروجينياً مع جزيئات الماء الأخرى. وفي هذه المخططات جميعها، يكون لأي من HA، أو BH (أو كليهما) شحنة موجبة، وكذلك شحنة سالبة لأي من A، أو B (أو كليهما) اعتماداً على الظروف.



**الشكل 8-6** احتمالات المدارات للترابط الهيدروجيني (أ) تطابق سيء لطاقات HOMO – LUMO. مع القليل من الترابط الهيدروجيني أو دونه (HOMO لـ B أقل كثيراً من LUMO لـ HA؛ طاقات المتفاعلة أقل من BHA). (ب) تطابق جيد للطاقات، وترابط هيدروجيني جيد (طاقة HOMO لـ B تماثل طاقة LUMO لـ HA تقريباً؛ طاقة BHA أقل من المواد المتفاعلة). (ج) تطابق سيء جداً للطاقات، وانتقال لأيون الهيدروجين (طاقة HOMO لـ B أقل من كل من HOMO و LUMO لـ HA؛ طاقة أقل من B+ HA أو BHA).

فعندما يكون A عنصرًا ذا كهروسالبية عالية، مثل F، أو O، أو N، فإن طاقة المدار الأعلى المأهولة لـ A تكون أقل من طاقة مدار 1s للهيدروجين. وتكون رابطة H-A ضعيفة نسبيًا، وتتركز معظم الكثافة الإلكترونية قريبًا من A، في حين تكون H مشحونة بشحنة موجبة إلى حد ما. وهذا يفضل تأثر الترابط الهيدروجيني بتقليل الطاقة الكلية لمدار HA الرابطة، ويحسن من التداخل مع مدار B. وبعبارة أخرى، عندما يكون بناء المادة المتفاعلة قريبًا من  $H^+ \cdots A^-$



فإن الترابط الهيدروجيني يكون أكثر احتمالاً. وهذا يفسر الترابط الهيدروجيني القوي في الحالات التي يرتبط بها الهيدروجين بين ذرات F، O، و N في الجزيئات، كما يفسر الترابط الهيدروجيني الضعيف أو المعدوم بين الذرات الأخرى. ويمكن اعتبار هذا الوصف أعلاه نموذجاً ثلاثي المركز رباعي الإلكترونات<sup>14</sup>، والذي يسبب تكوين زوايا على ذرة الهيدروجين بين 10°، و 15° من الزاوية الخطية 180°.

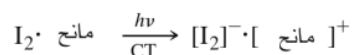
### 7-2-6 الأطياف الإلكترونية (بما فيها نقل الشحنة)

واحد من التفاعلات التي تبين تأثير تكون ناتج الإضافة بشكل واضح هو تفاعل I<sub>2</sub> كحمض مع مذيبات وأيونات أخرى تتصرف كقاعدة. وتكون التغيرات في الأطياف واللون المرئي بسبب تغيرات في مستويات الطاقة الإلكترونية لافتة للانتباه (كما في الأشكال 6-9 و 6-10).

يبين الجزء الأسفل من الشكل 6-9 المدارات العليا ل I<sub>2</sub>، وجود رابطة أحادية صافية نتيجة مدارات 9σ<sub>g</sub> المملوءة، والأزواج الحرة في مدارات 4π<sub>g</sub>\* و 4π<sub>u</sub>\*. وفي الحالة الغازية، يمتص اليود I<sub>2</sub> ذو اللون البنفسجي الضوء عند 500 nm تقريباً بسبب ترفيع إلكترون من سطح 4π<sub>g</sub>\* إلى سطح 9σ<sub>u</sub>\* (كما هو مبين في الشكل 6-9). ويزيل هذا الامتصاص أجزاء الألوان المتوسطة وهي: الأصفر، والأخضر، والأزرق من الطيف المرئي، تاركاً اللونين الأحمر والبنفسجي على نهايات الطيف المتضادة لتتحد باللون البنفسجي الذي يمكن رؤيته.

ويبقى لون اليود كذلك بنفسجياً بشكل أساسي في المذيبات غير المانحة مثل الهكسان، ولكنه يصبح بنفسجياً أكثر إحمراراً في البنزين والمذيبات ذات إلكترونات π الأخرى، ويكون بنياً بشكل واضح في المذيبات الجيدة المنح مثل: الإثيرات، والكحولات، والأمينات. وتزداد ذاتية اليود أيضاً بزيادة صفة المنح للمذيب. وتسبب تأثيرات المدار المانح في المذيب مع مدار 9σ<sub>u</sub>\* تقليل طاقة المدار الأدنى المأهول، وزيادتها مدار نابذ للارتباط غير المأهول. ونتيجة لذلك فإن طاقة الانتقال (σ<sub>u</sub>\* → π<sub>g</sub>\* + I<sub>2</sub>) المانح (قاعدة لويس) تكون أعلى، وتُزاح قمة الامتصاص نحو اللون الأزرق. ويميل اللون المنبعث نحو البني (انتلاف الأحمر والأصفر والأزرق) كلما مر المزيد من الضوء الأصفر والأخضر من خلاله. الماء أيضاً مانح، ولكن بصورة غير جيدة؛ حيث تكون ذاتية اليود شحيحة في الماء، ويكون المحلول أصفر بنياً. وتسبب إضافة I<sup>-</sup> (مانح جيد جداً) تكوين I<sub>3</sub><sup>-</sup> ذي اللون البني والذائبية العالية في الماء كونه أيونياً. وعندما يكون التأثير بين المانح I<sub>2</sub> قوياً، فإن طاقة LUMO الناتجة الإضافة تكون عالية، وتزداد طاقة انتقال المانح - المستقبل (π<sub>g</sub>\* → σ<sub>u</sub>\*).

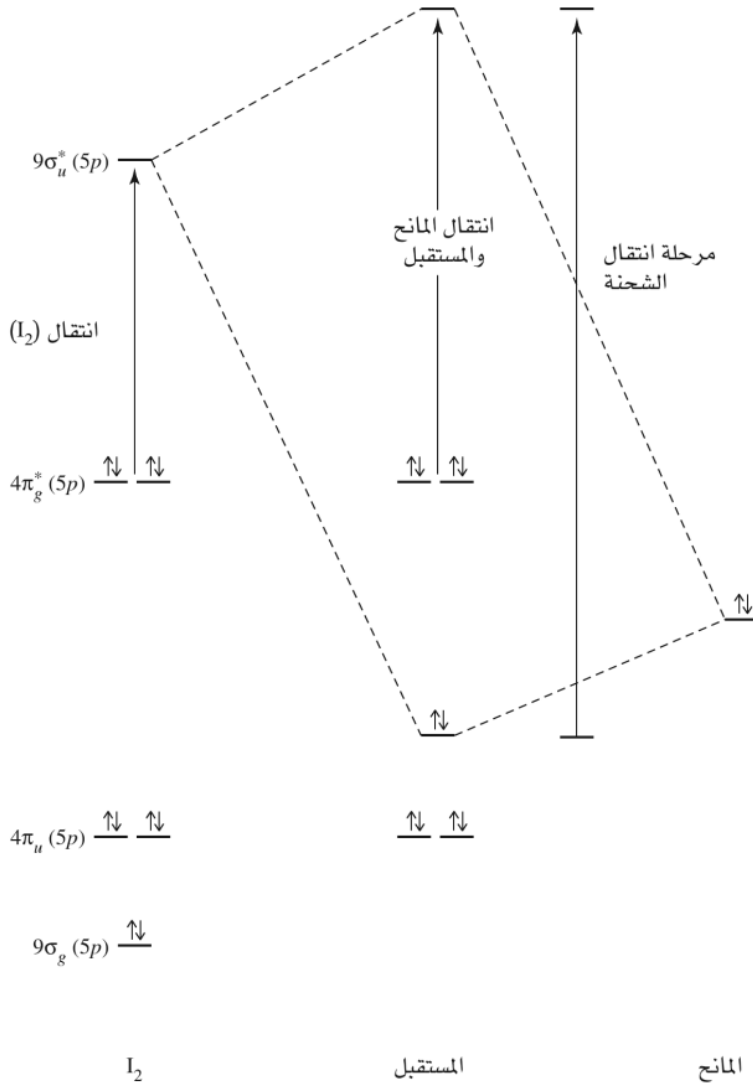
إضافة لهذه الإزاحات، تظهر حزمة نقل شحنة جديدة على حافة منطقة فوق البنفسجي (230-400 nm)، المعلمة بـ CT في الشكل 6-10). ويعزى سبب هذه الحزمة لانتهال σ\* → σ بين المدارين الجديدين المتكونين نتيجة التأثير. ولأن مدار σ يشكل نسبة كبيرة من مدار المانح (المذيب أو I<sup>-</sup>)، في حين يشكل مدار σ\* نسبة كبيرة من مدار I<sub>2</sub>، فإن إلكترونات ينتقل من مدار يشكل المانح تركيبه الأساسي إلى مدار يشكل المستقبل تركيبه الأساسي. لذلك يسمى هذا الانتقال بنقل الشحنة. وتكون القدرة على التنبؤ بطاقة هذا الانتقال قليلة؛ بسبب اعتمادها على طاقة مدار المانح. ويمكن تمثيل هذا الانتقال على الشكل التالي:



وتوجد ظاهرة نقل الشحنة أيضاً في العديد من نواتج الإضافة الأخرى. وإذا كان نقل الشحنة في الواقع يسبب نقل إلكترون بشكل دائم، فإن النتيجة تكون تفاعل تأكسد واختزال. حيث يتأكسد المانح، ويختزل المستقبل. ويوضح تسلسل تفاعلات [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> (الحمض) مع أيونات الهاليد المميهة (القواعد) لتكوين [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>X]<sup>2+</sup> المدى الكامل للاحتتمالات مع زيادة طاقة HOMO لأيون الهاليد من F<sup>-</sup> إلى I<sup>-</sup>. ويظهر جميعهم انتقال نقل الشحنة. ويبين التفاعل التالي انتقالاً كاملاً للإلكترون في اليوديد المركز



<sup>14</sup>R. L. DeKock and W. B. Bosma, *J. Chem. Educ.*, 1988, 65, 194.

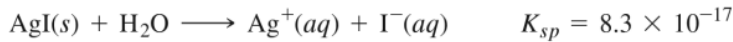
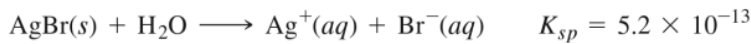
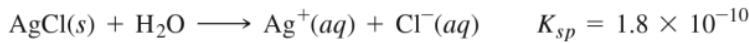
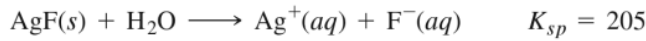


الشكل 9-6 الانتقال الإلكتروني في نواتج إضافة I<sub>2</sub>.

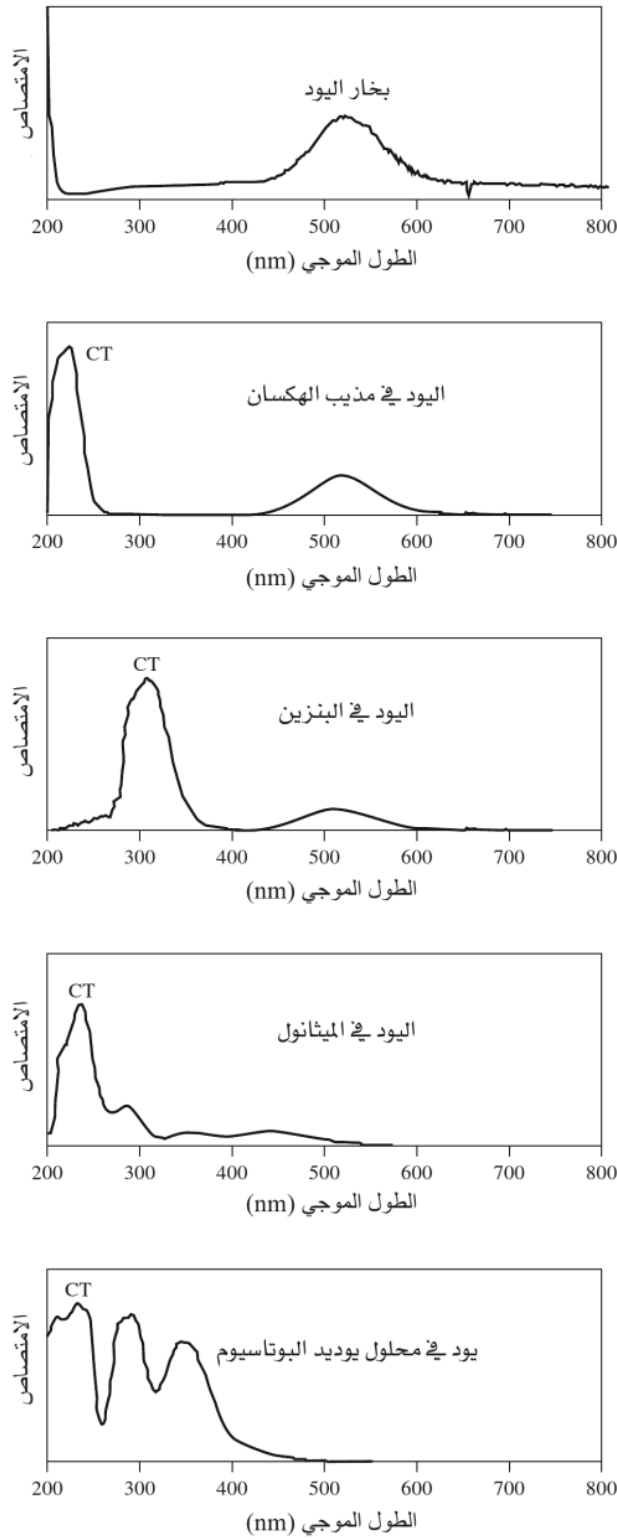
### 3-6

#### الأحماض والقواعد القاسية والليينة

تمتلك الأحماض والقواعد، بالإضافة لقوتها الجوهرية، خواص أخرى تحدد مدى التفاعل. فمثلاً لهاليدات الفضة مدى من الذائبية في المحاليل المائية. وتبين هذه السلاسل البسيطة هذا التوجه:



تعدّ إذابة الأيونات عاملاً أكيداً في هذه التفاعلات، حيث تكون إذابة أيون الفلوريد أقوى من إذابة الأيونات الأخرى. ومع ذلك يرتبط هذا التوجه مع التغيرات في درجة التأثير بين الهاليدات وأيون الفضة. ويمكن أن يعبر عن هذه التأثيرات بالأحماض والقواعد القاسية والليينة (HSAB)، بحيث يكون أيون الفلز الموجب هو حمض لويس، وأيون الهاليد هو قاعدة لويس. الأحماض والقواعد القاسية صغيرة وغير مستقطبة، في حين تكون الأحماض والقواعد الليينة كبيرة وأكثر استقطاباً. تكون التأثيرات بين نوعين قاسيين أو لينين أقوى من تلك التأثيرات بين نوع قاسٍ وآخر



الشكل 10-6

يمتص بخار  $I_2$  وهو بنفسجي أو أرجواني، من 520 نانومتراً تقريباً، دون حزم نقل الشحنة. يمتص  $I_2$  في الهكسان، وهو بنفسجي أو أرجواني 520 nm تقريباً، بوجود حزمة نقل الشحنة عند 225 nm تقريباً. يمتص  $I_2$  في البنزين، وهو أحمر بنفسجي 500 nm تقريباً، بوجود حزمة نقل الشحنة عند 300 nm تقريباً. يمتص  $I_2$  في الميثانول  $I_2$ ، وهو أصفر بني 450 nm تقريباً، بوجود حزمة نقل الشحنة عند 240 nm وكتف عند 290 nm. يمتص  $I_2$  في KI المائي، وهو بني 360 nm تقريباً، بوجود حزم نقل الشحنة ذات طاقة عالية.

لين. وفي سلسلة تفاعلات أيون الفضة مع الهاليدات، يكون أيون اليوديد أكثر ليونة (أكثر استقطاباً) من الأيونات الأخرى، ويتأثر بقوة أكبر مع أيون الفضة، وهو أيون موجب لين، مما ينتج عنه رابطة تساهمية. وتجدر ملاحظة لون الأملاح أيضاً، حيث إن لون يوديد الفضة أصفر، ولون بروميد الفضة أصفر باهت، ولون كلوريد الفضة وفلوريد

الفضة أبيض. ويعتمد اللون على الفرق في الطاقة بين المدارات الممتلئة وغير الممتلئة.

وينتج فرق كبير في الامتصاص في منطقة الطيف فوق البنفسجي؛ في حين ينتج فرق أصغر في مستويات الطاقة يحرك الامتصاص لمنطقة الضوء المرئي. وتظهر المركبات التي تمتص البنفسجي باللون الأصفر؛ فكلما تحركت حزمة الامتصاص نحو طاقة أقل، يتم إزاحة اللون ويصبح أكثر حدة. ويشير اللون الأسود إلى امتصاص عريض جداً وقوي جداً. ويتزامن كل من اللون والذائبية القليلة عادة مع التأثيرات اللينة - اللينة؛ حيث إن المركبات العديمة اللون وذات الذائبية العالية بشكل عام تكون مع التأثيرات القاسية - القاسية، على الرغم من وجود بعض التركيبات القاسية - القاسية بذائبية قليلة. فعلى سبيل المثال، تكون ذائبية هاليدات الليثيوم بالترتيب العكسي تقريباً:

$\text{LiF} > \text{LiCl} > \text{LiBr}$  وتظهر الذائبيات تأثيرات قاسية - قاسية قوية في  $\text{LiF}$  والتي تتغلب على إذابة الماء، في حين لا تكون التأثيرات القاسية - اللينة الأضعف للهاليدات الأخرى بتلك القوة لمنع الإذابة، حيث تكون هذه الهاليدات أكثر ذائبية من  $\text{LiF}$ . ويشد  $\text{LiI}$  عن الترتيب، ربما بسبب الإذابة القليلة لأيون اليوديد الكبير الحجم، ولكنها ما تزال أكثر ذائبية من  $\text{LiF}$  بمئة مرة على أساس جزيئي.

توضح هذه التفاعلات القواعد العامة الأربعة التي وضعها فاجانز عام 1923<sup>15</sup> حيث إن زيادة الصفة التساهمية يعني ذائبية أقل، ولون أكثر، ومسافة بين الأيونات أقصر:

- (1) تزيد الصفة التساهمية لأيون موجب ما بزيادة حجم الأيون السالب.
- (2) تزيد الصفة التساهمية لأيون سالب ما بتقليل حجم الأيون الموجب.
- (3) تزيد الصفة التساهمية بزيادة الشحنة على أي من الأيونات.
- (4) تكون الصفة التساهمية أكبر للأيونات الموجبة ذات التوزيع الإلكتروني المختلف عن الغاز النبيل.

#### مثال

فسر كلاً مما يلي، باستخدام قواعد فاجانز:

(أ) يذوب  $\text{Ag}_2\text{S}$  بشكل أقل بكثير من  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

- القاعدة 1:  $\text{S}^{2-}$  أكبر من  $\text{O}^{2-}$ .

(ب) يذوب  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  بشكل أقل كثيراً من  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

- القاعدة 3:  $\text{Fe}^{3+}$  له شحنة أكبر من  $\text{Fe}^{2+}$ .

**تمرين 3-6:** فسر كلاً مما يلي:

(أ) يذوب  $\text{FeS}$  بشكل أقل بكثير من  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

(ب) يذوب  $\text{Ag}_2\text{S}$  بشكل أقل بكثير من  $\text{AgCl}$ .

(ج) تذوب أملاح الفلزات الانتقالية عادة بشكل أقل من أملاح العناصر القلوية والقلويات الترابية المقابلة.

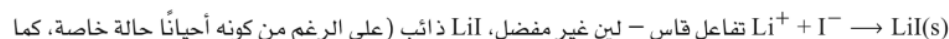
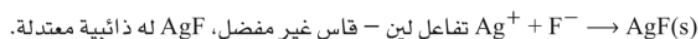
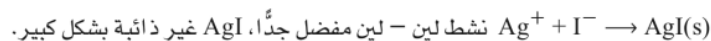
تفيد هذه القواعد في التنبؤ بتصرف تركيبات معينة من الأيون الموجب والأيون السالب مقارنة بغيرها، على الرغم من عدم كفايتها لتفسير التفاعلات المشابهة جميعها. فعلى سبيل المثال، لا تتلاءم سلسلة الليثيوم (مع حذف  $\text{LiI}$ ) مع القواعد، وتتطلب تفسيراً آخر، والذي توفره نقاشات HSAB (الأحماض والقواعد القاسية والليينة). إن ذائبية كربونات العناصر القلوية الترابية هي بالترتيب:  $\text{BaCO}_3 > \text{SrCO}_3 > \text{CaCO}_3 > \text{MgCO}_3$ . وتتنبأ القاعدة 2 بعكس هذا الترتيب. ويظهر أن الفرق سببه الاستبدال المائي لأيونات الفلز. فيجذب  $\text{Mg}^{2+}$  (صغير الحجم، ذو كثافة شحنة أعلى) جزيئات الماء بشكل أقوى بكثير من الأيونات الأخرى، ويكون  $\text{Ba}^{2+}$  (كبير الحجم، ذو كثافة شحنة أقل) أقلها إذابة.

<sup>15</sup>K. Fajans, *Naturwissenschaften*, 1923, 11, 165.



## 1-3-6 نظرية الأحماض والقواعد القاسية والليينة

أشار بيرسون<sup>17</sup> لأيونات المجموعة (a) بالأحماض القاسية، وأيونات المجموعة (b) بالأحماض الليينة. وكذلك تم تصنيف القواعد إلى قاسية وليينة. وتمتد أيونات الهاليدات من  $F^-$  وهي قاعدة قاسية جداً، مروراً بالأقل قساوة  $Cl^-$  ثم  $Br^-$  ثم  $I^-$  (قاعدة لينية). تفضل التفاعلات بشكل أكبر التأثيرات القاسية - القاسية، والتأثيرات الليينة - الليينة بصورة أكبر من التأثيرات التي تكون خليطاً من المواد المتفاعلة القاسية والليينة. فمثلاً في محلول مائي:



ذكر سابقاً).

يعتمد معظم تميز القاسي واللين على القابلية للاستقطاب، وهي الدرجة التي يتشوه بها الجزيء أو الأيون بسهولة بتأثره مع جزيئات أو أيونات أخرى. قد تنجذب الإلكترونات في الجزيئات القابلة للاستقطاب أو تتناثر مع الشحنات على الجزيئات الأخرى، مكونة مواد قليلة الاستقطاب قد تتأثر مع الجزيئات الأخرى.

إن الأحماض والقواعد القاسية صغيرة الحجم نسبياً، ومتراصة، وغير قابلة للاستقطاب. في حين تكون الأحماض والقواعد الليينة أكبر حجماً وأكثر استقطاباً (لذا كان الاسم أئين). ولذلك فإن الأحماض القاسية هي أيون موجب ذي شحنة موجبة كبيرة (+3 أو أكبر) أو تلك التي تكون إلكترونات d فيها غير متاحة لتربط  $\pi$  (مثل أيونات العناصر القلوية الترابية و  $Al^{3+}$ ). ومن الأحماض القاسية الأخرى التي لا تطابق هذا الوصف  $Cr^{3+}$  و  $Mn^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  و  $Co^{3+}$ . كذلك، فإن الأحماض الليينة هي ذات مدارات أو إلكترونات d متاحة لتربط  $\pi$  (أيونات I+ الموجبة وأيونات +2 الأثقل). إضافة إلى ذلك، كلما زاد حجم الذرة، زاد احتمال ليونتها؛ لأن العدد الكبير من الإلكترونات الداخلية يجذب الإلكترونات الخارجية منها مما يجعل الذرة أكثر استقطاباً. ويلتزم هذا الوصف أيونات المجموعة (b) جيداً؛ لأنها أساساً أيونات I+ أو 2+ بمدارات d ممتلئة، أو ممتلئة تقريباً، ومعظمها في الصفين الثاني أو الثالث من العناصر الانتقالية، ولها 45 إلكترونًا أو أكثر. ويرتب الجدولان 3-6، و 4-6 القواعد والأحماض بحسب قساوتها أو لينتها.

## الجدول 3-6

## القواعد القاسية والليينة

القواعد القاسية	القواعد على الحد الفاصل	القواعد الليينة
$H^-$		
$I^-$	$Br^-$	$F^-, Cl^-$
$H_2S, HS^-, S^{2-}$		$H_2O, OH^-, O^{2-}$
$RSH, RS^-, R_2S$		$ROH, RO^-, R_2O, CH_3COO^-$
$SCN^-, CN^-, RNC, CO$	$NO_2^-, N_3^-$	$NO_3^-, ClO_4^-$
$S_2O_3^{2-}$	$SO_3^{2-}$	$CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}$
$R_3P, (RO)_3P, R_3As, C_2H_4, C_6H_6$	$C_6H_5NH_2, C_5H_5N, N_2$	$NH_3, RNH_2, N_2H_4$

المصدر: R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **1968**, *45*, 581.

<sup>17</sup>R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 3533; *Chem. Br.*, **1967**, *3*, 103; R. G. Pearson, ed., *Hard and Soft Acids and Bases*, Dowden, Hutchinson & Ross, Stroudsburg, PA, 1973. The terms *hard* and *soft* are attributed to D. H. Busch in the first paper of this footnote.

## الجدول 4-6

## الأحماض القاسية والليونة

الحمض القاسي	الحمض على الحد الفاصل	الحمض اللين
$H^+$ , $Li^+$ , $Na^+$ , $K^+$ $Be^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ $BF_3$ , $BCl_3$ , $B(OR)_3$ $Al^{3+}$ , $Al(CH_3)_3$ , $AlCl_3$ , $AlH_3$ $Cr^{3+}$ , $Mn^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $Co^{3+}$	$B(CH_3)_3$ $Fe^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ $Rh^{3+}$ , $Ir^{3+}$ , $Ru^{3+}$ , $Os^{2+}$	$BH_3$ , $Tl^+$ , $Tl(CH_3)_3$ $Cu^+$ , $Ag^+$ , $Au^+$ , $Cd^{2+}$ , $Hg_2^{2+}$ , $Hg^{2+}$ , $CH_3Hg^+$ , $[Co(CN)_5]^{3-}$ , $Pd^{2+}$ , $Pt^{2+}$ , $Pt^{4+}$ , $Br_2$ , $I_2$
أيونات لها عدد تأكسد مقداره 4 أو أكبر جزيئات تحتوي روابط هيدروجينية		الفلزات التي عدد تأكسدها صفر مستقبيلات $\pi$ مثل: ثلاثي نيتروالبنزين، كوينينز، رابع سيانو الإيثيلين

المصدر: Adapted from R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, 1968, 45, 581.

ويمكن رؤية التوجهات في القواعد بشكل أسهل، حيث يكون الفلوريد قاسياً، واليوديد ليناً. ومرة أخرى فإن زيادة الإلكترونات والحجم الأكبر يؤديان لتصرف أكثر ليونة. وفي مثال آخر فإن  $S^{2-}$  هو أكثر ليونة من  $O^{2-}$  بسبب احتوائه على توزيع أوسع للإلكترونات في مساحة أكبر نوعاً ما، مما يجعل  $S^{2-}$  أكثر استقطاباً. وتكون هذه المقارنات سهلة ضمن مجموعة ما؛ فعند تغير البناء الإلكتروني والحجم، تصبح المقارنات أكثر صعوبة، لكنها ممكنة على الرغم من ذلك. لذلك فإن  $S^{2-}$  هو أكثر ليونة من  $Cl^-$ ، ذي البناء الإلكتروني نفسه؛ لأن  $S^{2-}$  لها شحنة نووية أقل، وحجم أكبر قليلاً. ونتيجة لذلك تكون الشحنة السالبة متاحة بشكل أكبر للاستقطاب.

الأحماض اللينة تميل إلى التفاعل مع القواعد اللينة، وتميل الأحماض القاسية للتفاعل مع القواعد القاسية، حيث تنتج التفاعلات تراكيب قاسية - قاسية، وليونة - ليونة. تم وصف القياسات الكمية للمعاملات القاسية والليونة في بند 6-3-2.

## مثال

هل يكون  $OH^-$  أكثر احتمالاً من  $S^{2-}$  ليكون أملاحاً غير ذائبة مع أيونات الفلزات الانتقالية  $+3$  أو  $+2$ ؟ لأن  $OH^-$  قاس و  $S^{2-}$  لين، فإن  $OH^-$  هو أكثر احتمالاً لتكوين أملاح غير ذائبة مع أيونات الفلزات الانتقالية  $+3$  (قاسية). في حين يكون  $S^{2-}$  أكثر احتمالاً لتكوين أملاح غير ذائبة مع أيونات الفلزات الانتقالية  $+2$  (ليونة أو على الحد الفاصل).

## تمرين 4-6:

ستكون بعض نواتج التفاعلات التالية غير ذائبة، وبعضها تكون نواتج إضافة ذائبة. خذ مميزات HSAB (الأحماض والقواعد القاسية والليونة) فقط بعين الاعتبار عند إجابتك:

(أ) هل سيتفاعل  $Cu^{2+}$  بشكل أقوى مع  $OH^-$  أو  $NH_3$  مع  $O^{2-}$  أو  $S^{2-}$ ؟

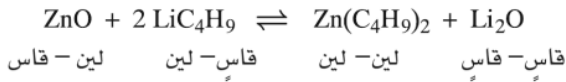
(ب) هل سيتفاعل  $Fe^{3+}$  بشكل أقوى مع  $OH^-$  أو  $NH_3$  مع  $O^{2-}$  أو  $S^{2-}$ ؟

(ج) هل سيتفاعل  $Ag^+$  بشكل أقوى مع  $NH_3$  أو  $PH_3$ ؟

(د) هل سيتفاعل  $Fe$  أو  $Fe^{2+}$  أو  $Fe^{3+}$  بشكل أقوى مع  $CO$ ؟

ويمكن إجراء المزيد من المقارنات، ولكن يجب أن يوضع عامل آخر في الحسبان أيضاً، وهو القوة الجوهريّة للأحماض والقواعد عند إجراء هذه المقارنات. فمن الممكن أن يكون الحمض أو القاعدة قاسياً أو ليناً، وفي الوقت نفسه قوياً أو ضعيفاً. وقد تكون قوة الحمض أو القاعدة أكثر أهمية من ميزات القساوة والليونة؛ بحيث يجب أخذ كليهما بعين الاعتبار في الوقت نفسه. وإذا تنافست قاعدتان على الحمض نفسه، فإن القاعدة ذات القوة الجوهريّة

الأكثر سيتم تفضيلها، إلا إذا كان هناك فرق ملحوظ في الليونة. ويمكن اعتبار التفاعل التالي مثالاً، والذي يشمل تفاعل تركيبين: قاس - لين لإعطاء تراكيب قاس - قاس و لين - لين أعلى، على الرغم من أن ZnO يتكون من الحمض الأقوى (Zn<sup>2+</sup>) والقاعدة الأقوى (O<sup>2-</sup>).



ففي هذه الحالة تكون معاملات HSAB أكثر أهمية من قوة الحمض والقاعدة؛ لأن Zn<sup>2+</sup> أكثر ليونة بكثير من Li<sup>+</sup>. وكقاعدة عامة فمن حيث الطاقة، يتم تفضيل تراكيب قاس - قاس أكثر من تراكيب لين - لين.

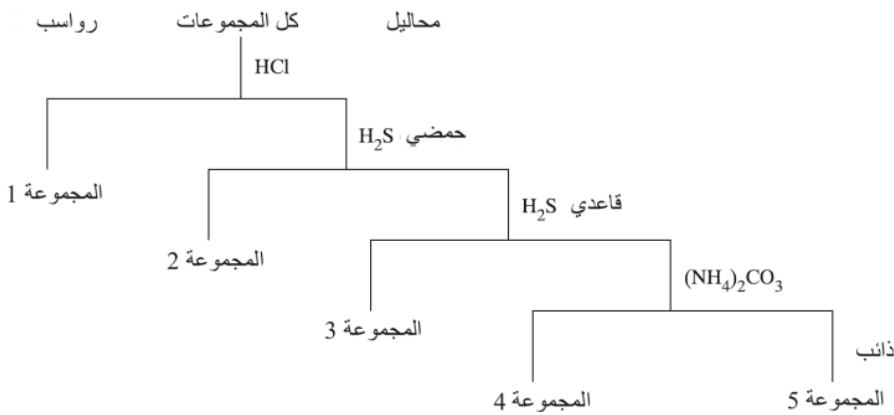
**مثال**

التحليل النوعي:

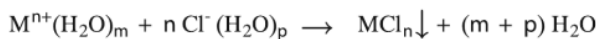
**الجدول 5-6**  
HSAB والتحليل النوعي

الفصل بناءً على التحليل النوعي

المجموعة 5	المجموعة 4	المجموعة 3	المجموعة 2	المجموعة 1	أحماض HSAB
قاسي	قاسي	على الحد الفاصل	على الحد الفاصل ولين	لين	المتفاعل
ذائب	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S (قاعدة)	H <sub>2</sub> S (حامض)	HCl	رواسب
Na <sup>+</sup>	CaCO <sub>3</sub>	MnS	HgS	AgCl	
K <sup>+</sup>	SrCO <sub>3</sub>	FeS	CdS	PbCl <sub>2</sub>	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	BaCO <sub>3</sub>	CoS	CuS	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
		NiS	SnS		
		ZnS	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		
		Al(OH) <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		
		Cr(OH) <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		



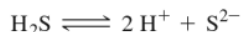
يمكن استخدام المخطط التقليدي للتحليل النوعي لإظهار كيفية استعمال نظرية HSAB لربطها مع سلوك الذائبية، حيث قد تظهر بعض المشاكل في عمليات الربط هذه. وفي التحليل النوعي لأيونات الفلز، يتم فصل الأيونات الموجبة بنجاح إلى مجموعات بالترسيب لاستخدامها في مزيد من التحاليل المفصلة. وتختلف التفاصيل باختلاف الكاشف (reagent) المستخدم، ولكنها تقع ضمن التصنيفات الموجودة في الجدول 5-6 بشكل عام، وتستخدم الكواشف في التحليل العادي، بحسب الترتيب المذكور من اليسار إلى اليمين. إن أيونات الفلز الحرة التي تترسب مع الكلوريد هي Ag<sup>+</sup> و Pb<sup>2+</sup> و Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> (المجموعة 1) على الرغم من اعتبارها أحماضاً ليونة، والكلوريد هو قاعدة قاسية إلى حد ما. ويظهر أن أحجام الأيونات تسمح بتربط قوي في الشبكة البلورية على الرغم من عدم التطابق هنا. ويعزى السبب جزئياً إلى أن تأثرها مع الماء (وهو قاعدة قاسية أخرى) ليس بالقوة الكافية لمنع الترسيب. ويفضل التفاعل:



على الرغم من ذوبان PbCl<sub>2</sub> بقدر كبير في الماء الساخن.



تتكون المجموعة 2 من أحماض لينة وعلى الحد الفاصل، والتي تكون قابلة للترسب في محلول  $H_2S$  الحمضي، والذي يكون تركيز  $S^{2-}$  فيه قليلاً جداً بسبب وقوع الاتزان:



بعيداً إلى اليسار في محلول حمضي. تكون أيونات الفلزات في هذه المجموعة لينة بشكل كافٍ بحيث يكون تركيز قليل من الكبريتيد اللين كافياً لترسيبها.

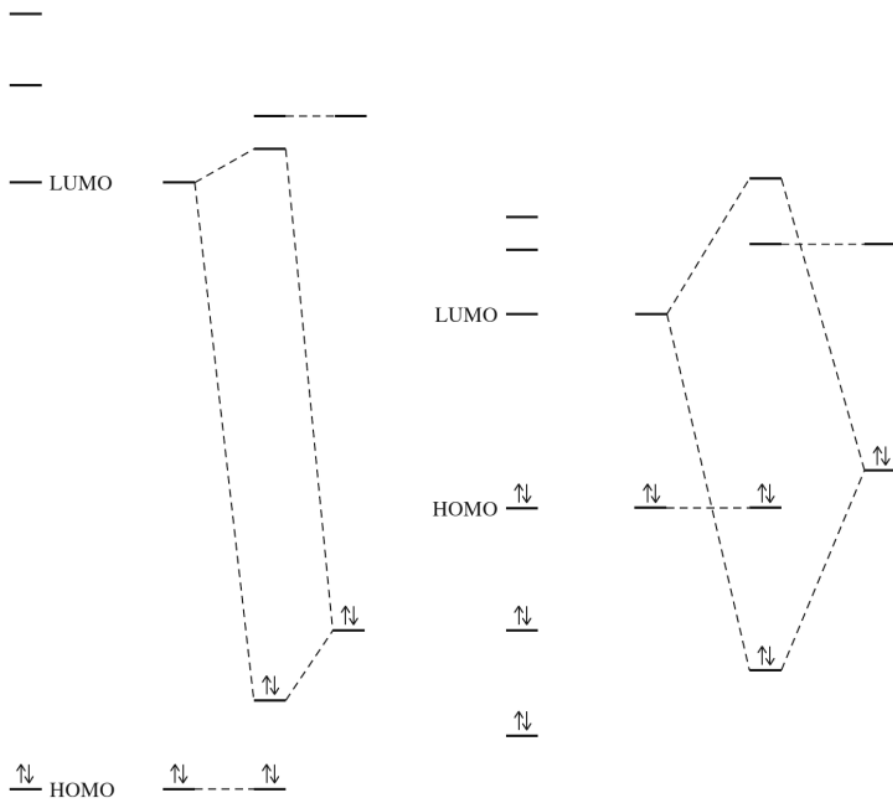
وتشمل المجموعة 3 الفلزات الانتقالية المتبقية في القائمة، وكلها أحماض على الحد الفاصل. ويقع الاتزان أعلاه بعيداً إلى اليمين في محلول  $H_2S$  القاعدي، حتى أن أيون الكبريتيد عالي التركيز يرسب هذه الأيونات الموجبة. وتكون  $Al^{3+}$  و  $Cr^{3+}$  قاسية بشكل كافٍ لدرجة تفضيلها  $OH^-$  على  $S^{2-}$ ، وترسب على شكل هيدروكسيدات. ويمكن أن يكون  $Fe^{3+}$  حمضاً قاسياً كذلك، لكنه يختزل من قبل  $S^{2-}$  ويترسب الحديد على شكل  $FeS$ . كما أن المجموعة 4 هي حالة واضحة للغاية من التأثيرات القاسية - القاسية، وتكون أيونات المجموعة 5 الموجبة أكبر حجماً، بشحنة إلكترونية واحدة فقط. لذلك يكون تأثيرها الكهروستاتيكي مع الأيونات السالبة قليلاً. ولهذا السبب لا ترسب إلا بوجود كواشف محددة للغاية مثل البيركلورات  $ClO_4^-$  للبيوتاسيوم، ورباعي فينيل البورات  $[B(C_6H_5)_4]^-$  أو أسيتات يورانيل الزنك  $[Zn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9]^-$ ، للصدويوم.

يبين هذا الملخص السريع لمخطط التحليل التراكم القاسية - القاسية، أو اللينة - اللينة التي تؤدي لأملاح غير ذائبة. ويبين أيضاً وجود قيود على هذه القواعد. فتترسب بعض الأيونات الموجبة التي تعد قاسية تحت الظروف نفسها لترسيب أيونات هي قطعاً لينة. ولهذا السبب يجب اعتبار أن أي تنبؤات للذائبة بناءً على اعتبارات HSAB مؤقتة، ويجب أخذ المذيب وتأثيرات أخرى بعين الاعتبار بعناية.

وتفسر نقاشات HSAB الشبيهة بهذه تكوين بعض الخامات الفلزية الموصوفة في الفصل الأول (تكون أيونات الفلزات اللينة التي على الحد الفاصل خامات الكبريتيد، وتكون أيونات الفلزات القاسية خامات الأكسيد، وتنتج بعض الخامات مثل البوكسيت من رشح الأملاح الذائبة بعيداً). كما تفسر أيضاً بعض تفاعلات الليجندات مع الفلزات (تميل أيونات الأحماض التي على الحد الفاصل الموجبة لـ  $Co$ ،  $Ni$ ، و  $Cu$ ، و  $Zn$  لتكوين معقدات  $-NCS$ ، في حين تميل أيونات الأحماض الأكثر ليونة الموجبة لـ  $Rh$ ، و  $Ir$ ، و  $Pd$ ، و  $Pt$ ، و  $Au$ ، و  $Hg$  لتكوين معقدات  $-SCN$ ). وتشمل بعض هذه الحالات عاملاً واحداً فقط؛ لكنه مهم في تفسير التوجهات في العديد من التفاعلات. وتوجد أمثلة على كل من ترابط  $-SCN$  و  $-NCS$  مع الفلز نفسه (البند 7-3-9)، جنباً إلى جنب مع مركبات تحتوي على نوعي الترابط، بحيث تربط الثيوسيانات بين ذرتي فلز.

وتبسيط شديد إلى حد ما، يمكن التعامل مع مسألة المساواة والليونة بالنظر إلى التأثيرات القاسية - القاسية على أنها تأثيرات كهروستاتيكية بسيطة، بحيث يكون LUMO للحمض أعلى من HOMO للقاعدة، وكذلك تغير قليل نسبياً لطاقتا المدارات عند تكوين ناتج الإضافة<sup>18</sup>. ويتضمن التأثير اللين - اللين طاقات HOMO، و LUMO أكثر تقارباً، وتعطي تغيراً كبيراً في طاقات المدارات عند تكوين ناتج الإضافة. وبين الشكل 6-12 مخططات لمثل هذه التأثيرات، ولكنها تتطلب الحذر عند استخدامها. ويبدو أن الهبوط القليل في الطاقة في حالة التأثير القاسي - القاسي يشير إلى تأثيرات صغيرة فقط، ولا يعكس بالضرورة القضية كلها. وتعتمد التأثيرات القاسية - القاسية على قوة كهروستاتيكية طويلة المدى. ويمكن أن يكون هذا التأثير قوياً جداً. وتشير العديد من التأثيرات القاسية - القاسية، والليونة - اللينة، إلى أن التراكم القاسية - القاسية أقوى، وهي الدافع الأساسي للتفاعل. ويوفر التباين بين ناتج التأثير القاسي - القاسي والمواد المتفاعلة القاسية - اللينة في هذه الحالات فرق الطاقة الصافي الذي يدل على النواتج. ويجب أن نتذكر أن العديد من التفاعلات التي تطبق بها نهج HSAB تتضمن تناقضاً بين زوجين مختلفين من مرافقات الأحماض والقواعد؛ حيث إن عدداً محدوداً فقط من الحالات هو تأثير واحد كبير بما فيه الكفاية للتغلب على التأثيرات الأخرى، ويحدد ما إذا كان التفاعل سيمضي قدماً.

<sup>18</sup>Jensen, pp. 262-265; C. K. Jørgensen, *Struct. Bonding (Berlin)*, 1966, 1, 234.



↑↓ HOMO	↑↓    ↑↓	قاعدة A:B قاسية - قاسية	قاسية مثالية	قاعدة A:B ليينة - ليينة	ليينة مثالية	حمض A:B قاسية
------------	----------	-------------------------------	-----------------	-------------------------------	-----------------	---------------------

### 2-3-6 القياسات الكمية

يوجد نهجان رئيسان للقياسات الكمية لتفاعلات الأحماض والقواعد: أحدهما تم تطويره من قبل بيروسون<sup>19</sup>، ويستخدم مصطلحات القاسي واللين ويعرف القساوة المطلقة η بأنها نصف الفرق بين طاقة التأين والألفة الإلكترونية (كلاهما بوحدة eV).

$$\eta = \frac{I - A}{2}$$

ويرتبط تعريف القساوة هذا بتعريف ميليكان للكهروسالبية، والذي دعاه ميليكان بالكهروسالبية المطلقة:

$$\chi = \frac{I + A}{2}$$

ويصف هذا النهج الحمض القاسي أو القاعدة القاسية بأنها مادة ذات فرق كبير بين طاقة تأينها وألفتها الإلكترونية. ويفترض أن طاقة التأين تقيس طاقة HOMO، في حين تقيس الألفة الإلكترونية طاقة LUMO لجزيء ما.

### الشكل 12-6 مخططات - LUMO

HOMO للتأثرات القاسية - القاسية،

والليينة - الليينة. المرجع:

permission from W. B. Jensen, *The Lewis Acid-Base Concepts*, Wiley-Interscience, New York, 1980, pp. 262-263. Copyright © 1980, John Wiley & Sons, Inc. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

<sup>19</sup>R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, 1988, 27, 734.

$$E_{HOMO} = -I, E_{LUMO} = -A$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta}$$

وتعرف الليونة بأنها مقلوب القساوة  $\sigma$  وقد استخدم بيرسون القيم الخاصة بالذرات كقيم مكافئة تقريبية بسبب عدم وجود ألفة إلكترونية للأيونات السالبة.

توفر جزيئات الهالوجينات مثلاً جيداً لاستخدام نقاشات المدارات هذه لتوضيح HSAB. فكما بين الشكل 13-6 يكون التوجه في  $\eta$  بالنسبة للهالوجينات موازياً للتغير في طاقات HOMO بسبب أن طاقات LUMO متساوية تقريباً. ويكون الفلور أكثر الهالوجينات كهروسالبية، كما أنه الهالوجين الأصغر والأقل استقطاباً، لذا فهو الأقسى. وباستخدام مصطلحات المدارات، فإن مدارات LUMO جميعها للهالوجينات كلها متماثلة تقريباً، وتزداد طاقات مدارات HOMO من  $F_2$  إلى  $I_2$ . كما تقل الكهروسالبية المطلقة بحسب الترتيب  $I_2 > Br_2 > Cl_2 > F_2$  وذلك بازدياد طاقات HOMO. وتقل القساوة كذلك بحسب الترتيب نفسه، وذلك بنقصان الفرق بين HOMO و LUMO. ويعطي جدول 6-6 بيانات لعدد من المواد الأخرى، ويمكن الرجوع إلى الملحق 5-B.

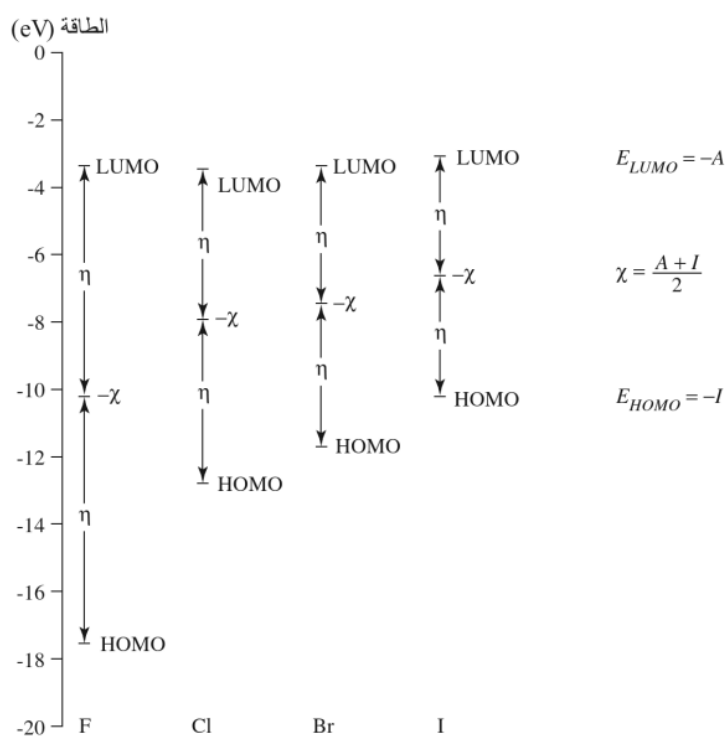
### تمرين 5-6

أكد على قيم الكهروسالبية المطلقة، والقساوة المطلقة للمواد التالية باستخدام البيانات من جدول 6-6 والملحق 5-B.

(أ)  $Al^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}$

(ب)  $OH^-, Cl^-, NO_2^-$

(ج)  $H_2O, NH_3, PH_3$



الشكل 13-6 مستويات الطاقة للهالوجينات. العلاقة بين الكهروسالبية المطلقة ( $\chi$ ) والقساوة المطلقة ( $\eta$ ) وطاقات HOMO و LUMO للهالوجينات.

الجدول 6-6  
معاملات التساوية (eV)

$\eta$	$\chi$	A	I	الأيون
45.77	74.22	28.45	119.99	Al <sup>3+</sup>
35.12	40.52	5.39	75.64	Li <sup>+</sup>
32.55	47.59	15.04	80.14	Mg <sup>2+</sup>
21.08	26.21	5.14	47.29	Na <sup>+</sup>
19.52	31.39	11.87	50.91	Ca <sup>2+</sup>
16.3	27.3	11.03	43.6	Sr <sup>2+</sup>
13.64	17.99	4.34	31.63	K <sup>+</sup>
10.88	28.84	17.96	39.72	Zn <sup>2+</sup>
7.7	26.5	18.76	34.2	Hg <sup>2+</sup>
6.96	14.53	7.58	21.49	Ag <sup>+</sup>
6.75	26.18	19.43	32.93	Pd <sup>2+</sup>
6.49	24.57	18.08	31.06	Rh <sup>2+</sup>
6.28	14.01	7.73	20.29	Cu <sup>+</sup>
5.98	18.78	12.80	24.76	Sc <sup>2+</sup>
5.86	22.62	16.76	28.47	Ru <sup>2+</sup>
5.6	14.90	9.23	20.5	Au <sup>+</sup>
9.7	6.2	- 3.5	15.81	BF <sub>3</sub>
9.5	3.1	- 6.4	12.6	H <sub>2</sub> O
8.2	2.6	- 5.6	10.7	NH <sub>3</sub>
6.7	5.7	- 1.0	12.3	PF <sub>3</sub>
6.3	1.5	- 4.8	7.8	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N
6.0	4.1	- 1.9	10.0	PH <sub>3</sub>
5.9	2.8	- 3.1	8.6	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P
5.6	6.7	1.1	12.3	SO <sub>2</sub>
5.3	4.1	- 1.2	9.3	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
5.0	4.4	- 0.6	9.3	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N
7.01	10.41	3.40	17.42	F <sup>-</sup>
5.67	7.50	1.83	13.17	OH <sup>-</sup>
5.10	8.92	3.82	14.02	CN <sup>-</sup>
4.70	8.31	3.62	13.01	Cl <sup>-</sup>
4.24	7.60	3.36	11.84	Br <sup>-</sup>
> 3.9	> 6.2	2.30	> 10.1	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
3.70	6.76	3.06	10.45	I <sup>-</sup>

المصدر: R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 734.

ملاحظة: تم حساب قيم الأيونات السالبة من البيانات الخاصة بالجذور الكيميائية أو الذرات. ولا تكفي التساوية المطلقة لوصف التفاعلية بالكامل (فعلى سبيل المثال، فإن بعض الأحماض القاسية هي أحماض ضعيفة وبعضها قوي)، وتتعامل فقط مع ظروف الحالة الغازية. وقد اقترح دراغو ووايلاند<sup>20</sup> نظاماً كمياً لمعاملات الأحماض والقواعد كنهج آخر يأخذ بالحسبان التفاعلية بشكل كامل، وذلك بتضمين العوامل الكهروستاتيكية والتساهمية. ويستخدم هذا النهج المعادلة التالية:

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B$$

حيث  $\Delta H$  هي انتالبي التفاعل  $A + B \rightarrow AB$  في الحالة الغازية أو في مذيب خامل، و  $E$  و  $C$  هي معاملات يتم حسابها من بيانات تجريبية.  $E$  هو مقياس لسعة التأثيرات الكهروستاتيكية (الأيونية). و  $C$  هو مقياس القابلية

<sup>20</sup>R. S. Drago and B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 3571; R. S. Drago, G. C. Vogel, and T. E. Needham, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 6014; R. S. Drago, *Struct. Bonding (Berlin)*, **1973**, 15, 73; R. S. Drago, L. B. Parr, and C. S. Chamberlain, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 3203.

لتكوين روابط تساهمية. وتشير اللواحق السفلية لقيم مسندة للحمض والقاعدة، باختيار  $I_2$  كحمض مرجعي و  $N,N$ -

$E_B$	$C_B$	$E_A$	$C_A$	
1.32	7.40	1.00	1.00	يود $I_2$ ثنائي ميثيل أسيتاميد $N,N$ - ثنائي إيثيل الكبريت

ثنائي ميثيل أسيتاميد وثنائي إيثيل كبريتيد كقواعد مرجعية. وتكون القيم المعرفة (بوحدة kcal/mol) هي: يظهر جدول 6-7 بيانات ( $E_A$ ) و ( $C_A$ ) لأحماض مختارة وكذلك ( $C_B$ ) و ( $E_B$ ) لقواعد مختارة، كما توجد قائمة أطول في الملحق B-6. ودمج قيم هذه المعاملات لأزواج الأحماض والقواعد، نحصل على انثالي التفاعل بوحدة kcal/mol، وبضربها في 4.184J/cal، نحصل على وحدة الجول (على الرغم من استخدامنا مقياس الجول في هذا الكتاب، فإن هذه الأرقام قد تم اشتقاقها بالأصل بوحدة الكلوري، وقد اخترنا الإبقاء عليها دون تغيير).

#### الجدول 6-7

قيم ( $E_B$ ) و ( $C_B$ ) و ( $E_A$ ) و ( $C_A$ ) (kcal/mol)

$E_A$	$C_A$	الحمض
6.14	1.70	ثلاثي ميثيل البورون $B(CH_3)_3$
9.88	1.62	ثلاثي فلوريد البورون $BF_3$
16.9	1.43	ثلاثي إيثيل الألومنيوم $Al(CH_3)_3$
1.00*	1.00*	يود $I_2$
13.3	0.881	ثلاثي ميثيل الجاليوم $Ga(CH_3)_3$
5.10	0.830	أحادي كلوريد اليود $ICl$
0.920	0.808	ثاني أكسيد الكبريت $SO_2$
4.33	0.442	فيتول $C_6H_5OH$
2.04	0.300	كحول البيوتل الثلاثي $C_4H_9OH$
2.54	0.295	البيروكسيد $C_4H_4NH$
3.02	0.159	كلور فلور $CHCl_3$

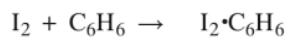
$E_B$	$C_B$	القاعدة
0.704	13.2	أزا ثنائي [2.2.2] الأوكتان الحلقي كوبنوكلارين $HC(C_2H_4)_3N$
0.808	11.54	ثلاثي ميثيل أمين $(CH_3)_3N$
0.991	11.09	ثلاثي إيثيل أمين $(C_2H_5)_3N$
1.09	8.73	ثنائي ميثيل أمين $(CH_3)_2NH$
0.399	7.40*	ثنائي إيثيل الكبريت $(C_2H_5)_2S$
1.17	6.40	بيريدين $C_5H_5N$
1.30	5.88	ميثيل أمين $CH_3NH_2$
1.36	3.46	أمونيا $NH_3$
0.963	3.25	ثنائي إيثيل إيثر $(C_2H_5)_2O$
1.32*	2.58	ثنائي إيثيل أسيتاميد $(CH_3)_2NCOCH_3$ $N,N$ -
0.525	0.681	بنزين $C_6H_6$

المصدر: R. S. Drago, *J. Chem. Educ.*, 1974, 51, 300.

ملاحظة: \* قيم مرجعية

ويظهر فحص هذه البيانات أن معظم الأحماض لها قيم  $C_A$  أقل، وقيم  $E_A$  أكبر من  $I_2$ . وبسبب أن  $I_2$  لا يمتلك ثنائي قطب دائماً، فإن له جذباً كهروستاتيكياً قليلاً للقواعد و  $E_A$  قليلة. ومن ناحية أخرى فإن له ميلاً قوياً للترابط مع بعض القواعد الأخرى ذات  $C_A$  كبيرة نسبياً. ولأنه تم اختيار 1.00 كقيمة مرجعية لكلا المعاملين  $I_2$ ، فإن معظم قيم  $C_A$  تكون أقل من 1، ومعظم قيم  $E_A$  أكبر من 1. وتكون العلاقة معكوسة بالنسبة لـ  $C_B$  و  $E_B$ .

يبين مثال اليود والبنزين كيفية استخدام هذه الجداول:



قاعدة حمض

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B \quad \text{أو} \quad \Delta H = -(E_A E_B + C_A C_B)$$

$$\Delta H = -([1.00 \times 0.681] + [1.00 \times 0.525]) = -1.206 \text{ kcal/mol, أو } -5.046 \text{ kJ/mol}$$

في حين تكون القيم التجريبية  $\Delta H$  هي  $-1.3 \text{ kcal/mol}$  أو  $-5.5 \text{ kJ/mol}$ ، أي أكبر بنسبة 10%<sup>21</sup> وهذا الناتج هو ناتج إضافة ضعيف (حيث يكون للقواعد الأخرى المتحدة مع  $I_2$  انثاليبي أكبر بعشر مرات) ولا تتفق الحسابات مع التجربة وغيرها أيضاً. وبسبب وجود مجموعة واحدة فقط من الأرقام لكل مركب، فقد طور دراجو طرُقاً إحصائية لحساب معدل البيانات التجريبية من تراكيب مختلفة. ويكون الاتفاق بين الانثاليبي المحسوبة والتجريبية ضمن 5% في العديد من الحالات.

ويمكن رؤية ظاهرة لم يتم أخذها بالحسبان من قبل الطرق الأخرى في جدول 6-8<sup>22</sup> والتي تبين سلسلة من أربعة أحماض وخمسة قواعد بحيث تزداد كل من E، وC. وفي معظم وصفات الترابط، كلما زاد الترابط الكهروستاتيكي (الأيوني)، قل الترابط التساهمي. ولكن تبين هذه البيانات أن كليهما يزداد في الوقت نفسه. وقال دراجو إن ذلك يعني أن منهج E، وC يفسر ناتج إضافة الأحماض والقواعد بشكل أفضل من نظرية HSAB الموصوفة سابقاً.

### مثال

احسب انثاليبي تكوين ناتج الإضافة بحسب معادلة دراجو ل E، وC لتفاعلات  $I_2$  مع ثنائي إيثيل إيثر وثنائي إيثيل كبريتيد:

$\Delta H$ العملية	$E_A$	$E_B$	$C_A$	$C_B$	$\Delta H$ (kcal/mol)
- 4.2					ثنائي إيثيل إيثر
- 7.8					ثنائي إيثيل الكبريت

يتضح أن التوافق جيد جداً، حيث يكون حاصل ضرب  $C_A \times C_B$  هو العامل الرئيس. ويتفاعل الكبريت الأكثر ليونة مع  $I_2$  اللين بشكل قوي.

### تمرين 6-6

احسب انثاليبي تكوين ناتج الإضافة المتوقعة بحسب معادلة دراجو ل E، وC للتراكيب التالية. وفسر التوجهات بناءً على المشاركات الكهروستاتيكية والتساهمية.

(أ) تفاعل  $BF_3$  مع الأمونيا، ميثيل أمين، ثنائي إيثيل أمين، وثلاثي إيثيل أمين.

(ب) تفاعل البيريدين مع ثلاثي ميثيل البورون، ثلاثي ميثيل الألمنيوم، وثلاثي ميثيل الجاليوم.

### الجدول 8-6

تغيرات E، وC الموازية في الأحماض والقواعد

$E_A$	$C_A$	حمض
3.02	0.154	$CHCl_3$
4.33	0.442	$C_6H_5OH$
4.48	0.530	m- $CF_3C_6H_4OH$
6.14	1.70	$B(CH_3)_3$
$E_B$	$C_B$	القاعدة
0.525	0.681	$C_6H_6$
0.886	1.34	$CH_3CN$
0.987	2.33	$(CH_3)_2CO$
1.34	2.85	$(CH_3)_2SO$
1.36	3.46	$NH_3$

<sup>21</sup>R. M. Keefer and L. J. Andrews, J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 2164.

<sup>22</sup>R. S. Drago, J. Chem. Educ., 1974, 51, 300.

وقد أكد نظام دراجو على عاملين لهما علاقة بقوة الحمض والقاعدة (الكهروستاتيكي والتساهمي) بحدي هذه المعادلة الخاصة بانثاليبي التفاعل. وقد وضع نظام بيرسون تأكيداً واضحاً على العامل التساهمي. وقد اقترح بيرسون<sup>23</sup> المعادلة:  $K = S_A S_B + \sigma_A \sigma_B$  بتعديل القوة الذاتية S بعامل ليونة  $\sigma$ . وتؤدي قيم أكبر للقوة والليونة بعد ذلك إلى ثوابت اتران أو ثوابت سرعة تفاعل أكبر. وعلى الرغم من أن بيرسون لم يضم أي أرقام لهذه المعادلة، إلا أنه تبين الحاجة للأخذ بعين الاعتبار أكثر من التساوية والليونة عند التعامل مع تفاعلات الأحماض والقواعد. ومع ذلك فإن تطويره الأكثر حداثة للتساوية المطلقة قد استند إلى طاقات المدارات، وينتج معاملاً واحداً يأخذ بالاعتبار تفاعلات الحالة الغازية فقط. وتعد معاملات دراجو E، و C ومعاملات HSAB لبيرسون مفيدة، ولكنها لا تشمل الحالات جميعها، بحيث يكون من الضروري عادة الحكم على التفاعلات ذات المعلومات غير المكتملة. ومن الممكن إجراء مقارنات كمية عند توافر أرقام (قيم) E، و C. في حين قد يوفر نهج HSAB النوعي دليلاً تقريبياً لتوقع التفاعلات عند عدم توافر أرقام (قيم) E، و C. ويبين فحص هذه الجداول تداخلاً قليلاً للأمتة التي اختارها كل من دراجو وبيرسون.

وقد تم ذكر عامل إضافي بشكل متكرر في هذا الفصل وهو الإذابة، ولم تحسب حساب هذا العامل أي من النظريتين الكيميتين. وتتأثر التفاعلات في معظم الحالات بتأثرات المذيب والتي قد تشجع التفاعلات أو تعيقها، اعتماداً على تفاصيل هذه التأثيرات.

#### 4-6 1-4-6 قياس تأثيرات الأحماض والقواعد

##### قوة الأحماض والقواعد

من الممكن قياس التأثيرات بين الأحماض والقواعد بعدة وسائل هي:

- (1) قد تدل التغيرات في درجتي الغليان أو الانصهار على وجود نواتج الإضافة، فتكون درجتا الغليان والانصهار أعلى مما هو متوقع للمذيبات المرتبطة بروابط هيدروجينية كالماء، والميثانول، ونواتج الإضافة مثل  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .
- (2) قد تستخدم طرق القياس الحرارية المباشرة أو الاعتماد الحراري على ثوابت الاتزان لقياس الانثاليبي والأنتروبي لتفاعلات الأحماض والقواعد. ويوفر القسم التالي مزيداً من التفاصيل عن كيفية استخدام البيانات من هذه القياسات.
- (3) قد توفر قياسات الحالة الغازية لتكوين المواد المبرتنة بيانات ديناميكية حرارية مماثلة.
- (4) قد توفر الأطياف تحت الحمراء قياساً غير مباشر للترابط في نواتج إضافة الأحماض والقواعد بإظهار التغيرات في ثوابت قوة الرابطة. فعلى سبيل المثال فإن لـ CO حرمة C-O ممتطة عند  $2143 \text{ cm}^{-1}$ . أما حرمة C-O لـ CO فتوجد في  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  عند  $2058 \text{ cm}^{-1}$ .
- (5) توفر ثوابت اقتران الطنين النووي المغناطيسي قياساً غير مباشر لتغيرات الترابط في تكوين ناتج الإضافة.
- (6) قد تبين الأطياف فوق البنفسجية أو المرئية تغيرات في مستويات الطاقة في الجزيئات عند اتحادها.

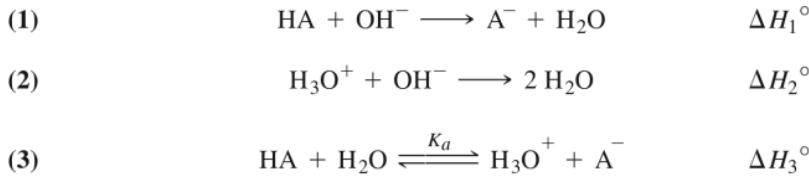
تعطي الطرق المختلفة لقياس قوة الأحماض والقواعد نتائج مختلفة، وهذا ليس مفاجئاً عندما نأخذ بعين الاعتبار الخواص الفيزيائية التي يجري قياسها. ويوفر القسم التالي بعض نواحي قوة الأحماض والقواعد، إضافة لتفسيرات مختصرة للطرق التجريبية المستخدمة.

<sup>23</sup>R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, 1968, 45, 581.

### 2-4-6 القياسات الديناميكية الحرارية (الثرموديناميكا)

قد يتم قياس تغير الإنتالبي لبعض التفاعلات بشكل مباشر. ولكن بالنسبة للتفاعلات التي لا تكون مكتملة (كما في تفاعلات الأحماض والقواعد الشائعة)، فقد يتم جمع بيانات الديناميكا الحرارية لها باستخدام قانون (هس) للحصول على البيانات المطلوبة. فعلى سبيل المثال من الممكن إيجاد الانتالبي والأنثروبي لتأين حمض ضعيف، HA، بقياس:

التغير في المحتوى الحراري



و من العلاقات الينامية الجارية الاعتيادية:

$$\begin{aligned} (4) \quad & \Delta H_3^\circ = \Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ \\ & \text{لأن التفاعل 3 = التفاعل 1 - التفاعل 2} \\ (5) \quad & \Delta S_3^\circ = \Delta S_1^\circ - \Delta S_2^\circ \\ (6) \quad & \Delta G_3^\circ = -RT \ln K_a = \Delta H_3^\circ - T \Delta S_3^\circ \end{aligned}$$

و بإعادة ترتيب 6:

$$(7) \quad \ln K_a = -\Delta H_3^\circ / RT + \Delta S_3^\circ / R$$

وبشكل طبيعي قد تكون الحسابات النهائية أكثر تعقيداً من هذه عندما يتفكك HA بشكل جزئي في التفاعل الأول، مع بقاء النهج نفسه. ومن الممكن أيضاً قياس ثابت الاتزان عند درجات حرارة مختلفة، واستخدام معادلة (6) لحساب  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$ . ويكون ميل الخط عند رسم  $\ln K_a$  مع  $1/T$  مساوياً لـ  $-\Delta H_3^\circ / R$  ويكون التقاطع مساوياً لـ  $\Delta S_3^\circ / R$ . وتتجح هذه الطريقة طالما لم تتغير  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  بصورة كبيرة ضمن مدى درجة الحرارة المستخدم، ويكون هذا الشرط صعباً في بعض الحالات. ويبين جدول 6-9 بيانات  $\Delta H_3^\circ / R$  و  $\Delta S^\circ$  و  $\Delta H^\circ$  لحمض الخل.

#### الجدول 9-6

الديناميكا الحرارية لتفكك حمض الخل

	$\Delta H^\circ$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta S^\circ$ ( $\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )			
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	-55.9	-80.4			
$\text{HOAc} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{OAc}^-$	-56.3	-12.0			
$\text{HOAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OAc}^-$					
$T$ (K)	303	308	313	318	323
$K_a$ ( $\times 10^{-5}$ )	1.750	1.728	1.703	1.670	1.633

ملاحظة: تتغير  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  لهذه التفاعلات بصورة سريعة مع تغير درجة الحرارة، وتكون الحسابات المستندة إلى هذه البيانات صالحة فقط في مدى درجة الحرارة المحدود والمبين أعلاه.

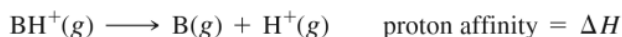


## تمرين 6-7

استخدم البيانات الموجودة في الجدول 6-9 لحساب الانتالبي والأنتروبي لتفاعل تفكك حمض الخل باستخدام: (أ) معادلات (4) و (5)، (ب) الاعتماد الحراري لـ  $Ka$  للمعادلة (7) برسم  $\ln Ka$  مع  $1/T$ .

## 3-4-6 الألفة البروتونية

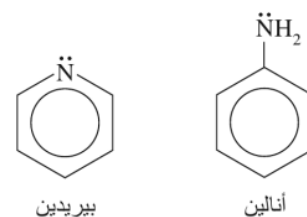
تعد الألفة البروتونية في الحالة الغازية واحدة من أكثر قياسات قوة الأحماض والقواعد نقاءً، ولكنها صعبة لتفاعلات المحاليل.<sup>24</sup>



وتعني الألفة البروتونية الكبيرة صعوبة إزالة أيون الهيدروجين؛ وهذا يعني أن B هي قاعدة قوية، وأن  $BH^+$  حمض ضعيف في الحالة الغازية. ومن الممكن استخدام طيف الكتلة وطيف الطنين السيكلوتروني للأيون<sup>25</sup> في الحالات المفضلة لقياس التفاعل بشكل غير مباشر.

يتغير جهد الحزمة الإلكترونية المتأينة بخليط من B و  $H_2$  حتى ظهور  $BH^+$  في الناتج من جهاز قياس الطيف. ويمكن حينها حساب انتالبي التكوين  $BH^+$  من جهد الحزمة الإلكترونية، وتجمع مع انتالبي تكوين كل من B و  $H^+$  لحساب تغير الانتالبي للتفاعل.

وعلى الرغم من المفهوم البسيط، إلا أن لقيم الألفة البروتونية المقاسة عدم دقة كبيرة؛ وذلك بسبب أن الجزيئات المعنية تكون عادة في الحالة المثيجة (بوجود زيادة في الطاقة فوق الحالة الأرضية العادية) وأن بعض المواد لا تنتج  $BH^+$  كشطية. إضافة إلى ذلك وتحت الظروف التجريبية الشائعة، يجب أن يتم جمع الألفة البروتونية مع تأثيرات المذيب، أو أي تأثيرات بيئية أخرى لتلائم التفاعلات الفعلية. ومع ذلك فإن الألفة البروتونية في الحالة الغازية تكون مفيدة في تحديد العوامل المختلفة التي تؤثر في تصرف الأحماض والقواعد وأهميتها. فعلى سبيل المثال فإن لهيدروكسيدات الفلزات القلوية، والتي تتساوى بقاعديتها في المحلول المائي، قاعدية في الحالة الغازية بالترتيب التالي  $LiOH < NaOH < KOH < CsOH$ . ويطلق هذا الترتيب زيادة القدرة على إطلاق إلكترونات الأيون الموجب لهذه الهيدروكسيدات. وقد أظهرت دراسات الألفة البروتونية أيضاً أن البيريدين، والأنيلين، المينين في الشكل 6-14، هي قواعد أقوى من الأمونيا في الحالة الغازية، ولكنها أضعف من الأمونيا في المحلول المائي<sup>26</sup>. ومن المفترض أن ذلك بسبب أن تأثير أيون الأمونيا مع الماء يكون مفضلاً أكثر من تأثير أيونات البيريدينيوم أو الأنيلينوم. وتسمح مقارنات أخرى لبيانات الحالة الغازية مع المحلول بفصل جزئي على الأقل بين العوامل المختلفة التي تؤثر في التفاعلات.



الشكل 6-14 بناءات البيريدين والأنيلين.

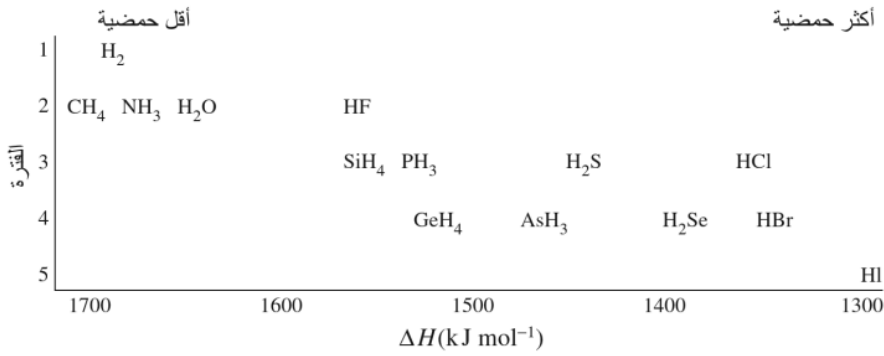
## 4-4-6 الحمضية والقاعدية لمركبات الهيدروجين الثنائية

تتراوح مركبات الهيدروجين الثنائية (المركبات المحتوية على هيدروجين وعنصر آخر فقط) بين الأحماض القوية HCl، و HBr، و HI، والقاعدة الضعيفة  $NH_3$ . لا تظهر المركبات الأخرى مثل  $CH_4$  أي خواص حمضية أو قاعدية تقريباً. ويبين الشكل 6-15 بعض هذه المركبات مرتبة بحسب زيادة الحمضية في الحالة الغازية من اليسار إلى اليمين.

<sup>24</sup>H. L. Finston and A. C. Rychman, *A New View of Current Acid-Base Theories*, John Wiley & Sons, New York, 1982, pp. 53-62.

<sup>25</sup>R. S. Drago, *Physical Methods in Chemistry*, W. B. Saunders, Philadelphia, 1977, pp. 552-565.

<sup>26</sup>H. L. Finston and A. C. Rychman, *A New View of Current Acid-base Theories*, John Wiley & Sons, New York, 1982, pp. 59-60.



الشكل 6-15: حمضية مركبات الهيدروجين

الثنائية. انتالبي التفتك بوحدة KJ/mole

للتفاعل  $AH(g) \rightarrow A^-(g) + H^+(g)$  (وهي رقمياً الألفة البروتونية نفسها) المرجع:

J.E.Bartmess

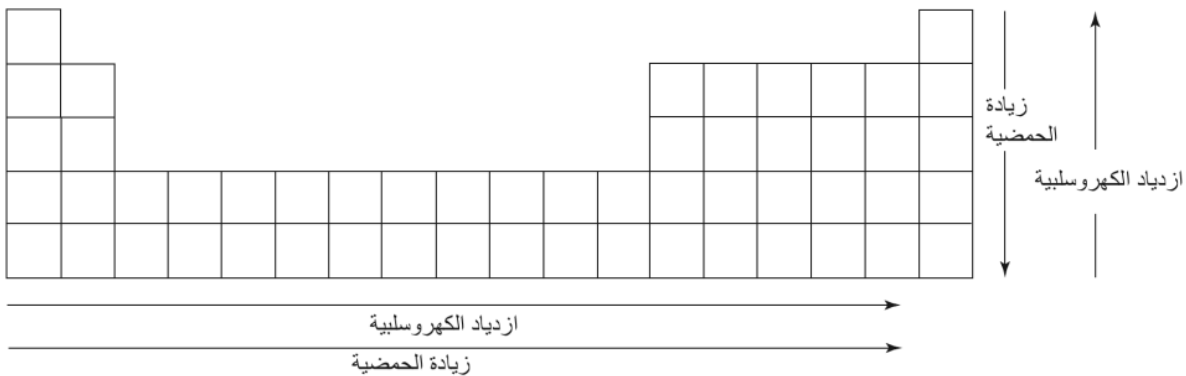
J. A. Scott, and R. T. Melver, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 6046; AsH<sub>3</sub> value from J. E. Bartmess and R. T. Melver, Jr., *Gas Phase Ion Chemistry*, M. T. Bowers, ed., Academic Press, New York, 1979, p. 87.)

يظهر وجود توجيهين متضادين بشكل ظاهري، حيث تزداد الحمضية بزيادة عدد الإلكترونات في الذرة المركزية، في كلا الاتجاهين؛ الأفقي والعمودي في الجدول، ولكن تأثيرات الكهروسالبية تكون معكوسة للاتجاهين، كما يبين ذلك الشكل 6-16.

تزداد الحمضية لمجموعة ما (عمود في الجدول الدوري) في اتجاه أسفل السلسلة كما في  $H_2Se > H_2S > H_2O$  ويكون الحمض الأقوى هو العضو الأكبر حجماً، والأثقل والأدنى في الجدول الدوري الذي يحتوي على اللافلز ذي الكهروسالبية الأقل في المجموعة. وتفسير هذا أن كثافة شحنة القواعد المرافقة ( $SeH^-$ ,  $SH^-$ ,  $OH^-$ ) للجزيئات الأكبر حجماً أقل، وبالتالي يكون جذبها لأيونات الهيدروجين أقل كذلك (فتكون رابطة H-O أقوى من رابطة H-S، والتي بدورها أقوى من رابطة H-Se). وكنتيجة لذلك فإن الجزيئات الأكبر حجماً هي أحماض أقوى وقواعدها المرافقة أضعف.

ومن ناحية أخرى تزداد حمضية مركبات العناصر ذات الكهروسالبية الأكبر في اتجاه اليمين. ولا يمكن استخدام نقاش الكهروسالبية، لأن العناصر الأكثر كهروسالبية في هذه السلسلة تكون أحماضاً أقوى. وعلى الرغم من عدم وجود أي أهمية أساسية، فإن أحد التفسيرات التي تساعد في تذكر الاتجاهات يقسم شحنة -1 لكل قاعدة مرافقة بشكل متساو بين الأزواج الحرة. لذلك فإن  $NH_2^-$  له شحنة -1 موزعة على زوجين حرين، أو  $-\frac{1}{2}$  لكل منهما. كذلك فإن  $\frac{1}{3}$  لها شحنة -1 موزعة على أربعة أزواج حرة، كل منها بشحنة  $-\frac{1}{4}$ . فيكون لأيون الأميد،  $NH_2^-$ ، قوة الجذب الأكبر للبروتونات. لهذا يكون أيون الأميد الأقوى من بين هذه القواعد المرافقة الثلاثة، ويكون الأمونيا الحمض الأضعف من بين الثلاثة. ويكون ترتيب قوة الحمض بحسب التوجه التالي:  $NH_3 < H_2O < HF$ .

وما تزال التوجهات نفسها عند قياس حمضية هذه المركبات في محلول مائي. وتكون التفاعلات أكثر تعقيداً، مكونة أيونات مميهة، ولكن التأثيرات الكلية هي نفسها. وتتساوى أحماض الهيدروهاليك الثلاثة الأثقل ( $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ) بقوتها في الماء بسبب التسوية للماء. (هناك شرح مفصل أكثر لتفاصيل التسوية



الشكل 6-16 توجهات الحمضية والكهروسالبية في الهيدريدات الثنائية.

وتأثيرات المذيب الأخرى في الأقسام 6-4-9 و 6-4-10). إن كل مركبات الهيدروجين الثنائية الأخرى هي أحماض أضعف، حيث تقل قوتها الحمضية في اتجاه اليسار في الجدول الدوري. فلا يبدي أي من الميثان أو الأمونيا أي سلوك حمضي في المحلول المائي، وكذلك السيلان ( $\text{SiH}_4$ ) و الفوسفين ( $\text{PH}_3$ ).

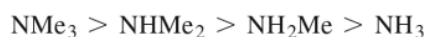
### 5-4-6 التأثيرات التحريضية

إن إحلال الذرات أو المجموعات الكهروسالبية مثل الفلور أو الكلور بدلاً من الهيدروجين في الأمونيا أو الفوسفين ينتج قواعد أضعف؛ لأن الذرة الكهروسالبية تسحب الإلكترونات في اتجاهها، مما يجعل الشحنة السالبة على ذرة النيتروجين أو الفسفور أقل، إضافة إلى أن زوجها المفرد قد تم منحه أصلاً للحمض. فعلى سبيل المثال، يكون  $\text{PF}_3$



قاعدة أضعف بكثير من  $\text{PH}_3$ .

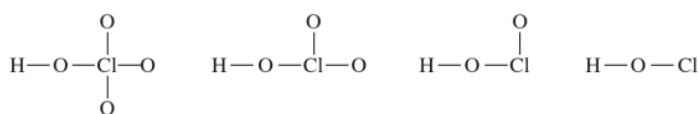
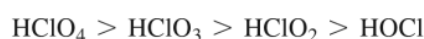
وينتج تأثير مماثل في الاتجاه العكسي من إحلال مجموعات الألكيل مكان الهيدروجين. فمثلاً تساهم مجموعات الألكيل في الأمينات بإلكترونات للنيتروجين، مما يزيد من صفتها السالبة ويجعلها قاعدة أقوى. وتزيد إحلالات إضافية من هذا التأثير بحسب الترتيب التالي لقوة القواعد في الحالة الغازية:



تشابه التأثيرات التحريضية تلك التأثيرات التي توجد في الجزيئات العضوية المحتوية على مجموعات تساهم بإلكترونات أو تسحبها. ومرة أخرى يجب توخي الحذر عند تطبيق هذه الفكرة على مركبات أخرى. فإن هاليدات البورون لا تتبع هذا المنحى في التفسير؛ لأن  $\text{BF}_3$  و  $\text{BCl}_3$  تحتوي على ترابط  $\pi$  كبير، مما يزيد الكثافة الإلكترونية على ذرة البورون. وتجعل التأثيرات التحريضية  $\text{BF}_3$  الحمض الأقوى؛ لأن الكهروسالبية العالية لذرات الفلور تسحب الإلكترونات بعيداً عن ذرة البورون. وفي حقيقة الأمر، فإن قوة الحمض تكون بحسب الترتيب  $\text{BF}_3 > \text{BCl}_3 \leq \text{BBR}_3$ .

### 6-4-6 قوة الأحماض الأكسجينية

تكون قوة الحمض في محلول مائي لسلسلة من الأحماض الأكسجينية للكلور بحسب الترتيب التالي:



وقد اقترح باولنج قاعدة تتنبأ بقوة مثل هذه الأحماض بشكل شبه كمي، اعتماداً على  $n$ ، أي عدد ذرات الأكسجين غير المهدرجة لكل جزيء. وقد وصفت معادلة باولنج الحمضية عند  $25^\circ\text{C}$  بأنها  $pK_a \approx 9 - 7n$ . ولقد اقترحت معادلات عديدة أخرى مثل:  $pK_a \approx 8 - 5n$ ، والتي تلائم الأحماض بشكل أفضل. (تذكر: كلما زادت قوة الحمض، قلت قيمة  $pK_a$ ). وتكون قيم  $pK_a$  للأحماض أعلاه هي:

الأضعف	الأقوى			الحمض
HOCl	HClO <sub>2</sub>	HClO <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>	
0	1	2	3	<i>n</i>
9	2	-5	-12	<i>pK<sub>a</sub></i> ( المحسوبة ) 9 - 7 <i>n</i> )
8	3	-2	-7	<i>pK<sub>a</sub></i> ( المحسوبة ) 8 - 5 <i>n</i> )
7.2	2	-1	(-10)	<i>pK<sub>a</sub></i> ( التجريبية )

حيث إن القيمة التجريبية لهـ HClO<sub>4</sub> غير مؤكدة إلى حد ما. ليس لأي من المعادلتين صحة عالية، لكنهما توفران قيمةً تقريبية. تزداد قيم *pK<sub>a</sub>* بحوالي 5 مقياس مع كل إزالة لبروتون من الأحماض الأكسجينية التي لديها أكثر من ذرة هيدروجين قابلة للتأين:

	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
<i>pK<sub>a</sub></i> (by 9 - 7 <i>n</i> )	2	7	12	-5	0
<i>pK<sub>a</sub></i> (by 8 - 5 <i>n</i> )	3	8	13	-2	3
<i>pK<sub>a</sub></i> ( التجريبية )	2.15	7.20	12.37	<0	2

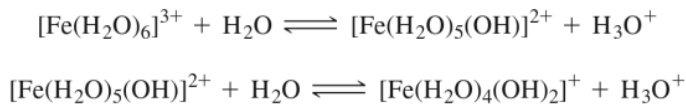
يتوقف التفسير الجزيئي لهذه التقريبات على الكهروسالبية؛ وذلك لأن كهروسالبية كل ذرة أكسجين غير مهدرجة تكون عالية، فتسحب الإلكترونات بعيداً عن الذرة المركزية، مما يزيد في الشحنة الموجبة على الذرة المركزية. وتسحب هذه الشحنة الموجبة بدورها الإلكترونات من ذرة الأكسجين غير المهدرجة ذاتها. وتكون المحصلة النهائية رابطة O-H أضعف (تكون الكثافة الإلكترونية أقل في هذه الروابط)، مما يسهل على الجزيء أن يتصرف كحمض بخسارة H<sup>+</sup>. فكلما ازداد عدد ذرات الأكسجين ذات الكهروسالبية العالية، تزداد القوة الحمضية للجزيء أيضاً. ويمكن رؤية النقاش نفسه من وجهة نظر القاعدة المرافقة، فتتوزع الشحنة السالبة للقاعدة المرافقة على ذرات الأكسجين غير المهدرجة جميعها. وكلما زاد عدد ذرات الأكسجين التي تشارك بالشحنة السالبة، زاد استقرار القاعدة المرافقة وضعفت، وزادت قوة الحمض المهدرج. ويعطي هذا التفسير النتيجة نفسها كأولى؛ كلما زاد عدد ذرات الأكسجين غير المهدرجة، زادت قوة الحمض.

### تمرين 8-6:

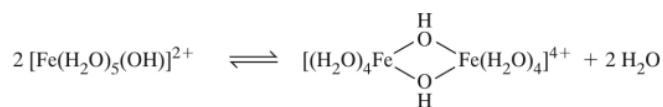
- أ) احسب قيم *pK<sub>a</sub>* التقريبية لـ H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> باستخدام كلا المعادلتين أعلاه.
- ب) توجد ذرة هيدروجين واحدة مرتبطة مع الفسفور في H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>. احسب قيم *pK<sub>a</sub>* التقريبية لـ H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> باستخدام كلا المعادلتين أعلاه.

### 7-4-6 حمضية الأيونات الموجبة (Cations) في المحلول المائي

تبدى العديد من الأيونات الموجبة تصرفاً حمضياً في المحلول. فعلى سبيل المثال، يكون Fe<sup>3+</sup> محلولاً حمضياً في الماء، بحيث تتكون أيونات الحديد الصفراء أو البنية بحسب التفاعلات التالية:



تجسر الهيدروكسيد أو الأكسيد ذرات الفلز في المحاليل الأقل حمضية (أو الأكثر قاعدية)، حيث تشجع الشحنة الموجبة العالية على تفكك المزيد من أيونات الهيدروجين، وتترسب تكتلات هيدروكسيد الفلز المميهة. وتكون الخطوة الأولى المحتملة في هذه العملية هي:



وبشكل عام، تكون أيونات الفلزات ذات الشحنات الكبيرة وأنصاف الأقطار الأصغر أحماضاً أقوى. ولا تظهر الفلزات القلوية أساساً أي حمضية، في حين تظهر الفلزات القلوية الترابية بعضاً منها فقط. كما تكون الفلزات الانتقالية ذات الشحنة +2 أحماضاً ضعيفة، وأيونات الفلزات الانتقالية ذات الشحنة +3 أحماضاً متوسطة القوة. أما الأيونات التي قد تكون شحنتها +4 أو أكثر، كأيونات ذرة واحدة، فتكون أحماضاً قوية في المحاليل المائية لدرجة أنها توجد فقط كأيونات مؤكسجة. ويبين جدول 6-10 بعض الأمثلة على ثوابت تفكك الأحماض.

**الجدول 6-10**

حمضية أيونات الفلزات المميهة:

K <sub>a</sub>	أيون الفلز	K <sub>a</sub>	أيون الفلز
5 × 10 <sup>-9</sup>	Fe <sup>2+</sup>	6.7 × 10 <sup>-3</sup>	Fe <sup>3+</sup>
5 × 10 <sup>-9</sup>	Cu <sup>2+</sup>	1.6 × 10 <sup>-4</sup>	Cr <sup>3+</sup>
5 × 10 <sup>-10</sup>	Ni <sup>2+</sup>	1.1 × 10 <sup>-5</sup>	Al <sup>3+</sup>
2.5 × 10 <sup>-10</sup>	Zn <sup>2+</sup>	1.1 × 10 <sup>-5</sup>	Sc <sup>3+</sup>

ملاحظة: هنا ثوابت الاتزان لـ  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{m-1}(\text{OH})]^{(n-1)+} + \text{H}_3\text{O}^+$

وتعدّ ذائبية هيدروكسيد الفلز أيضاً قياساً لحمضية الأيون الموجب. فكلما زادت القوة الحمضية للأيون الموجب، قلت ذائبية الهيدروكسيد. وبشكل عام، فإن أيونات +3 للفلزات الانتقالية هي حمضية بشكل كاف لتكوين هيدروكسيدات تترسب حتى في المحاليل قليلة الحمضية المتكونة عند ذوبان أملاحها في الماء. ويُعدّ اللون الأصفر لمحاليل الحديد III المذكورة سابقاً كمثال. كما يتكون راسب قليل أيضاً في المحاليل المركزة. ولكن إذا أضيف حمض فإن الراسب يذوب، ويختفي اللون (يكون لون (Fe(III)) بنفسجياً في المحاليل المركزة، وعديم اللون في المحاليل المخففة)، وتترسب أيونات المقطع d- ذات الشحنة +2 و Mg<sup>2+</sup> كهيدروكسيدات في المحاليل المتعادلة، أو الحمضية الضعيفة. وتكون أيونات العناصر القلوية الترابية حمضية بشكل ضعيف، لدرجة أنه لا يمكن قياس أي تأثيرات لـ pH. ويبين جدول 6-11 بعض ثوابت حاصل الذائبية.

**الجدول 6-11**

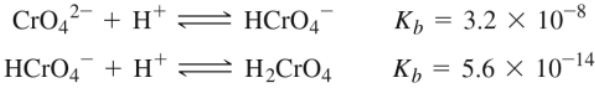
ثوابت حاصل الذائبية

K <sub>sp</sub>	هيدروكسيد الفلز	K <sub>sp</sub>	هيدروكسيد الفلز
8 × 10 <sup>-16</sup>	Fe(OH) <sub>2</sub>	6 × 10 <sup>-38</sup>	Fe(OH) <sub>3</sub>
2.2 × 10 <sup>-20</sup>	Cu(OH) <sub>2</sub>	7 × 10 <sup>-31</sup>	Cr(OH) <sub>3</sub>
2 × 10 <sup>-15</sup>	Ni(OH) <sub>2</sub>	1.4 × 10 <sup>-34</sup>	Al(OH) <sub>3</sub>
7 × 10 <sup>-18</sup>	Zn(OH) <sub>2</sub>		
1.1 × 10 <sup>-11</sup>	Mg(OH) <sub>2</sub>		

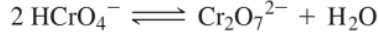
ملاحظة: هنا ثوابت الاتزان للتفاعل  $\text{M}(\text{OH})_n(\text{s}) \rightleftharpoons \text{M}^{n+}(\text{aq}) + n \text{OH}^-$

لا يمكن الكشف عن أيون الفلز الموجب الحر عندما تكون شحنته عالية جداً. وبدلاً من ذلك، تتكون أيونات مثل البيرمنجات (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>) والكرومات (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) واليورانييل (UO<sub>2</sub><sup>+</sup>) وثنائي أكسو الفاناديوم (VO<sub>2</sub><sup>+</sup>) والفانديل (VO<sup>2+</sup>)، ذات أرقام تأكسد 7، و6، و5، و5، و4، على الترتيب. البيرمنجات والكرومات عاملان مؤكسدان قويان

وخصوصاً في المحاليل الحمضية. وهذه الأيونات أيضاً قواعد ضعيفة جداً. فمثلاً:



يتكون أيون ثنائي الكرومات في الحمض المركز بفقدانه لجزيء ماء:

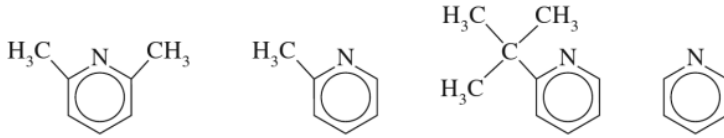


### 8-4-6 التأثيرات الحجمية

توجد أيضاً تأثيرات حجمية تؤثر في تصرف الأحماض والقواعد، فعندما تجبر المجموعات كبيرة الحجم على الاقتراب من بعضها عند تكوين ناتج الإضافة، فإن تنافرها المتبادل يجعل التفاعل غير مفضل. ساهم براون بشكل كبير في هذه الدراسات<sup>27</sup>. وقد وصف الجزيئات بأن لها شدة أمامياً (F) وشدة خلفياً (b)، اعتماداً على ما إذا كانت المجموعات الكبيرة الحجم تؤثر بشكل مباشر في مقارنة الحمض والقاعدة لبعضهما، أو أن هذه المجموعات الكبيرة الحجم تؤثر في بعضها عندما تجربها تأثيرات VSEPR على الانحناء بعيداً عن الجزيء الآخر المكون لناتج الإضافة. ودعا أيضاً التأثيرات الناتجة عن الاختلافات الإلكترونية بين الجزيئات المتشابهة بالشدة الداخلي (I). وقد استخدم العديد من التفاعلات المتضمنة أمينات وبيريدينات مستبدلة، لتحديد هذه التأثيرات.

### مثال

ظهر تفاعلات سلسلة من البيريدينات المستبدلة مع أيونات الهيدروجين ترتيب القوة القاعدية التالي:  
البيريدين > t-2- بيوتيل البيريدن > 2- ميثيل البيريدن > 6,2- ثنائي ميثيل البيريدن



والتي تطابق الترتيب المتوقع للمنع الإلكتروني (التحريض) من قبل مجموعات الألكيل (لمجموعة t- بيوتيل تأثيرات تحريضية وحجمية متضادة ومتوازنة). وعلى الرغم من ذلك، فإن التفاعل مع الأحماض الأكبر حجماً مثل  $\text{BF}_3$  و  $\text{BMe}_3$  يظهر الترتيب التالي للقاعدية:

t-2- بيوتيل البيريدن > 2, 6- ثنائي ميثيل البيريدن > 2- ميثيل البيريدن > البيريدن  
فسر الاختلاف بين هاتين السلسلتين.


تؤثر ذرات الفلور الأكبر حجماً، ومجموعات الميثيل الليجانند مع البورون، وكذلك المجموعة على موقع أورثو (ortho) للبيريدينات المستبدلة في بعضها عند اقتراب الجزيئات من بعضها. لذلك يكون التفاعل مع البيريدينات المستبدلة أقل تفضيلاً. ويكون التأثير أكبر بحالة البيريدن 2, 6- المستبدل، وكذلك في البيريدن t- بيوتيل المستبدلة. ويمثل هذا الشد الأمامي ل (F).

### تمرين 9-6:

اعتماداً على النقاشات الخاصة بالتحريضية، هل تتوقع أن يكون ثلاثي فلوريد البورون أقوى حمضية من ثلاثي ميثيل البورون بتفاعله مع  $\text{NH}_3$ ؟ هل هذا هو الترتيب نفسه المتوقع لتفاعل القواعد الكبيرة الحجم في المثال السابق؟

<sup>27</sup>H.C. Brown, J. Chem. Soc., 1956, 1248.

الجدول 12-6  
تفاعلات الميثيل أمين

التغير الحراري $\Delta H$ لإضافة			التغير في المحتوى الحراري ( $\Delta H$ ) ولإضافة أيون الهيدروكسيد		
B( <i>t</i> -Bu) <sub>3</sub> (Order)	BMe <sub>3</sub> (kJ/mol)	BF <sub>3</sub> (Order)	pK <sub>b</sub> (Aqueous)	(kJ/mol)	الأمين
2	- 57.53	4	4.75	- 846	NH <sub>3</sub>
1	- 73.81	2	3.38	- 884	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>
3	- 80.58	1	3.23	- 912	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH
4	- 73.72	3	4.20	- 929	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N
	~ - 42			- 958	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N
	- 84			- 967	Quinuclidine
					
	- 74.9			- 912	Pyridine

المصدر: Hydrogen ion addition: P. Kebarle, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1977**, 28, 445; aqueous pK values: N. S. Isaacs, *Physical Organic Chemistry*, Longman/Wiley, New York, 1987, p. 213; adduct formation: H. C. Brown, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1248.

تظهر قياسات الحالة الغازية للألفة البروتونية ترتيب القوة القاعدية:

$\text{Me}_3\text{N} > \text{Me}_2\text{NH} > \text{MeNH}_2 > \text{NH}_3$  كما هو متوقع، وذلك بناءً على المنح الإلكترونية (التحريض) من قبل مجموعات الميثيل والنيتروجين الناتجة ذات الكثافة الإلكترونية والقاعدية المتزايدتين.<sup>28</sup>

يتغير الترتيب عند استخدام أحماض ذات حجم كبير، كما يبين ذلك جدول 12-6. فمع كل من BF<sub>3</sub> و BMe<sub>3</sub> تكون Me<sub>3</sub>N قاعدة أكثر ضعفاً ومشابهة تقريباً MeNH<sub>2</sub>. وينعكس ترتيب الألفة البروتونية تقريباً بوجود الحمض الأكبر حجماً ثلاثي (t-بيوتيل) البورون، على الرغم من أن الأمونيا ما تزال أضعف من الميثيل أمين. وقال براون: إن هذه التأثيرات هي بسبب ازدحام مجموعات الميثيل خلف ذرة النيتروجين عند تكوين ناتج الإضافة (شد B الخلفي). ويمكن القول أيضاً بوجود بعض من التأثير المباشر كذلك.

عند استخدام ثلاثي إيثيل أمين كقاعدة، لا يتكون ناتج إضافة مع ثلاثي ميثيل البورون، على الرغم من أن تغير الانتالبي لهذا التفاعل مفضل بشكل قليل. ومبدئياً، يبدو هذا مثلاً آخر على شد B، ولكن فحص النماذج الجزيئية يبين أن مجموعة إيثيل واحدة تنشأ عادة خارج مقدمة الجزيء، حيث تتدخل في تكوين ناتج الإضافة. ويكون تكوين ناتج الإضافة أفضل عند ربط سلاسل الألكيل في حلقات، كما في كوينوكليدين (1-أزا ثنائي حلقي [2.2.2] أوكتان)، ويعود ذلك لأن السلاسل المحتمل تأثيرها قد تثبت إلى الداخل، ولا تتغير عند تكوين ناتج الإضافة. وتكون الألفة البروتونية متطابقة تقريباً من الكوينوكليدين، وثلاثي إيثيل أمين، بقيمة 967، و 958 KJ/mol. وعند ائتلاف الكوينوكليدين مع ثلاثي ميثيل البورون الذي يحتوي على مجموعات ميثيل كبيرة الحجم كافية للتأثير في مجموعات الإيثيل في ثلاثي إيثيل أمين، فإن تفاعل الكوينوكليدين مفضل مرتين من تفاعل ثلاثي إيثيل أمين (84- مقابل -42 KJ/mol لتكوين ناتج الإضافة).

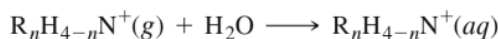
ويبقى السؤال المحير، ما إذا كان تأثير ثلاثي إيثيل أمين يعود إلى التأثير عند مقدمة الأمين أم خلفه؛ لأن التأثير عند المقدمة يعود بشكل غير مباشر لتأثير حجمي آخر عند الخلف بين مجموعات الإيثيل.

#### 9-4-6 الإذابة وقوة الأحماض والقواعد

ينشأ تعقيد آخر في مجموعة الأمين، ففي المحلول المائي يكون للأمينات المستبدلة بمجموعات ميثيل قاعدية بحسب الترتيب  $\text{Me}_2\text{NH} > \text{MeNH}_2 > \text{Me}_3\text{N} > \text{NH}_3$ ، كما يبين ذلك الجدول 6 - 12 (تدل قيم pK<sub>b</sub> الأصغر على قاعدة أقوى)؛ وكذلك تكون الأمينات المستبدلة بمجموعات إيثيل بحسب الترتيب:  $\text{Et}_2\text{NH} > \text{EtNH}_2 = \text{Et}_3\text{N} > \text{NH}_3$ .

<sup>28</sup>M. S. B. Munson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 2332; J. I. Brauman and L. K. Blair, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 6561; J. I. Brauman, J. M. Riveros, and L. K. Blair, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 3914.

تكون الأمينات المستبدلة في كلا السلسلتين قواعد أضعف من المتوقع، وذلك يعود للإذابة المنخفضة لأيوناتها الموجبة المبرتنة. وتترتب طاقات الإذابة (القيم المطلقة) للتفاعل:

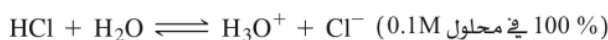
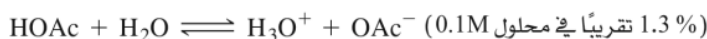


بحسب الترتيب  $R_1NH_3^+ > R_2NH_2^+ > R_3NH^+$ <sup>29</sup>. وتعتمد الإذابة على عدد ذرات الهيدروجين المتاحة للترابط الهيدروجيني مع الماء لتكوين روابط  $H-O \cdots H-N$  الهيدروجينية. وتكون الجزيئات كثيرة الاستبدال أقل قاعدية عند وجود عدد أقل من ذرات الهيدروجين المتاحة لمثل هذا الترابط الهيدروجيني.

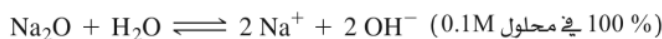
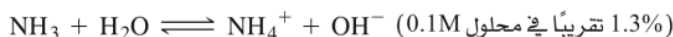
ويؤدي التنافس بين التأثيرين (التحريضي والإذابة) إلى الترتيب المبعثر لقاعدية المحلول.

#### 10-4-6 المذيبات غير المائية وقوة الأحماض والقواعد

تشكل تفاعلات الأحماض والقواعد مع الماء جانباً واحداً من تأثيرات المذيب. فيتفاعل أي حمض مع مذيب قاعدي، وتتفاعل أي قاعدة مع مذيب حمضي، حيث يتراوح مدى التفاعل بحسب قوتها النسبية. فعلى سبيل المثال يتفاعل حمض الخل (حمض ضعيف) مع الماء إلى حد قليل نوعاً ما، ولكن حمض الهيدروكلوريك (حمض قوي) يتفاعل بشكل كامل مع الماء، مكوناً كلاهما  $H_3O^+$ . إضافة إلى أيونات الخلات والكلوريد، بالترتيب.

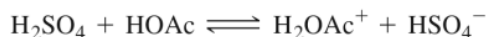


وبشكل مماثل يتفاعل الماء بشكل قليل مع القاعدة الضعيفة، الأمونيا. إلا أنه يتفاعل بشكل كامل مع القاعدة القوية، أكسيد الصوديوم، مكوناً أيون الهيدروكسيد في كلا الحالتين، إضافة إلى أيونات الأمونيا والصوديوم:



تبين هذه التفاعلات أن الماء هو أمفوتيري، بخواص حمضية وقاعدية على حد سواء.

يكون أيون الهيدرونيوم (الأكسونيوم) هو الحمض الأقوى المحتمل وجوده في الماء، وأيون الهيدروكسيد القاعدة الأقوى، ويتكونان في التفاعلات بين حمض HCl القوي، والقاعدة  $Na_2O$  القوية على الترتيب. تتفاعل الأحماض والقواعد الضعيفة بشكل مماثل، ولكن بشكل أقل إلى حد ما. وعندما يكون المذيب هو حمض الخل الجليدي (100% حمض الخل)، فإن الأحماض القوية وحدها قد أن تجبر جزئياً حمض الخل على أخذ أيون هيدروجين آخر، ولكن حمض الخل يتفاعل مع أي قاعدة، لتكوين الحمض المرافق للقاعدة، وأيون الخلات:



فيكون أيون الخلات هو القاعدة الأقوى المحتمل وجودها في حمض الخل النقي؛ بحيث تتفاعل أي قاعدة أقوى مع مذيب حمض الخل لتكوين أيون الخلات، كما في:

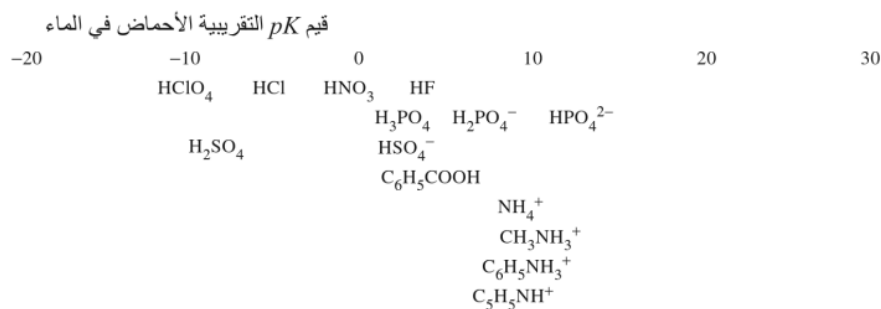
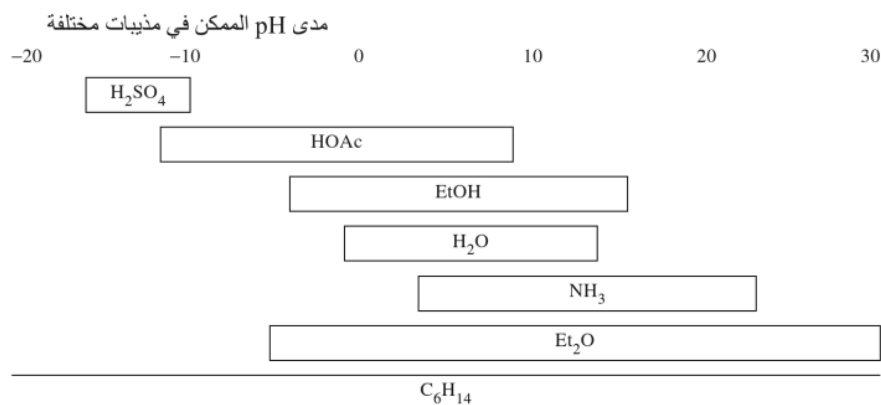


ويدعى هذا بالتسوية، بحيث تقل كمية الأحماض والقواعد لتصل إلى ما يحده الحمض المرافق، أو القاعدة المرافقة للمذيب. وبسبب هذا تتساوى كل من أحماض النيتريك، والكبريتيك والهيدروكلوريك، والبيركلوريك؛ لأنها أحماض قوية في المحاليل المائية المخففة، ولأنها تتفاعل لإنتاج  $H_3O^+$ ، الحمض الأقوى المحتمل وجوده في الماء. وتكون القوى الحمضية في حمض الخل بحسب الترتيب:  $HNO_3 > H_2SO_4 > HCl > HClO_4$  اعتماداً على

ويوفر هذا المفهوم بشكل متكرر معلومات مفيدة في اختيار المذيبات لتفاعلات معينة، وكذلك في وصف

<sup>29</sup>E. M. Arnett, *J. Chem. Educ.*, **1985**, 62, 385 reviews the effects of solvation, with many references.





الشكل 17-6 التسوية وخواص

المذيب. المرجع:

(Adapted from R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, 2nd edition, 1973, p. 50. Second edition, copyright © 1973 by R. P. Bell. Used by permission of Cornell University Press.)

مدى pH الممكن لمذيبات مختلفة. كما يبين ذلك الشكل 17-6 قدرتها على إجبار حمض الكربوكسيليك أخذ أيون هيدروجين، وتكوين  $\text{H}_2\text{OAc}^+$ . لذلك تسمح المذيبات الحمضية بفصل الأحماض القوية بحسب قوتها؛ وتسمح المذيبات القاعدية بفصل مشابه للقواعد بحسب قوتها كذلك. ومن ناحية أخرى فإن القواعد الضعيفة تتصرف على أنها قوية في المذيبات الحمضية، وكذلك تظهر الأحماض الضعيفة أنها قوية في المذيبات القاعدية.

تسمح المذيبات الخاملة التي لا تحمل أي خواص حمضية أو قاعدية بوجود مدى أوسع لسلوك الأحماض والقواعد. فعلى سبيل المثال، لا تحد المذيبات الهيدروكربونية من قوة الأحماض أو القواعد؛ لأنها لا تكون جزيئات مذيب حمضية أو قاعدية. وفي مثل هذه المذيبات تحدد القوى التفاعلية الحمضية أو القاعدية للمذاب، ولا يظهر أي تسوية. وتعد موازنة التأثيرات الحمضية والقاعدية لمذيب ما ذات متطلبات للذائبية وللأمان والتوفر هي إحدى التحديات للكيميائيين التجريبيين.

### مثال

ما التفاعلات التي تحدث؟ وما المواد الرئيسة في المحلول عند بداية المعايرة، ووسطها ونهايتها لمحلول من الأمونيا في الماء مع حمض الهيدروكلوريك في الماء؟

نقطة البداية: يوجد  $\text{NH}_3$  وكمية قليلة من كل من  $\text{NH}_4^+$  و  $\text{OH}^-$ . تتفكك الأمونيا بشكل قليل جداً كقاعدة ضعيفة.

نقطة الوسط: يكون التفاعل خلال المعايرة:  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ ؛ لأن حمض قوي يتفكك بشكل كلي. فعند نقطة الوسط، توجد كميات متساوية من كل من  $\text{NH}_4^+$  و  $\text{NH}_3$ ، إضافة إلى حوالي  $5.4 \times 10^{-10} \text{M}$   $\text{H}_3\text{O}^+$  و  $1.8 \times 10^{-5} \text{M}$   $\text{OH}^-$  (لأن pH عند نقطة الوسط، pH = 9.3). ويكون  $\text{Cl}^-$  هو الأيون السالب الموجود بشكل رئيس.

نقطة النهاية: جميعها تم تحويل كمية  $\text{NH}_3$  إلى  $\text{NH}_4^+$ . لذلك، توجد أيونات  $\text{Cl}^-$  و  $\text{NH}_4^+$  بشكل رئيس في المحلول إضافة إلى  $2 \times 10^{-6} \text{ M H}_3\text{O}^+$  تقريباً (pH تساوي 5.7 تقريباً).

بعد نقطة النهاية: تم إضافة كمية فائضة من  $\text{HCl}$ . لذلك يكون الآن تركيز  $\text{H}_3\text{O}^+$  أعلى، وتكون pH أقل. وما تزال أيونات  $\text{Cl}^-$  و  $\text{NH}_4^+$  موجودة بشكل رئيس.

### تمرين 10-6

ما التفاعلات التي تحدث؟ وما المواد الرئيسية في المحلول عند بداية المعايرات التالية ووسطها، ونهايتها؟ ضمن تقديرات لحدود التفاعل (مثلاً: يتفكك الحمض بشكل كلي، إلى حد كبير، قليلاً جداً).

(أ) معايرة محلول حمض الخل في الماء مع هيدروكسيد الصوديوم في الماء.

(ب) معايرة محلول حمض الخل في البيريدين مع هيدروكسيد رباعي ميثيل الأمونيوم في البيريدين.

### 11-4-6 الأحماض الفائقة

تدعى المحاليل الحمضية الأكثر حمضية من حمض الكبريتيك بالأحماض الفائقة (Superacids)<sup>30</sup>، والتي حاز بسببها جورج أولاه جائزة نوبل في الكيمياء عام 1944 وعادة ما تقاس الحمضية لمثل هذه المحاليل باستخدام دالة حمضية هاميت<sup>31</sup>:

$$H_0 = pK_{\text{BH}^+} - \log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

حيث B و  $\text{BH}^+$  هي كاشف النيتروأنيلين وحمضه المرافق.

كلما زادت قوة الحمض، زادت سالبية قيمة  $H_0$  الخاصة به. إن قيمة  $H_0$  لحمض الكبريتيك النقي، باستخدام هذا المقياس، هي -11.9. يحضر حمض الكبريتيك المدخن (المبخر) (Oleum) بإذابة  $\text{SO}_3$  في حمض الكبريتيك. ويحتوي هذا المحلول على  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  وأحماض متعددة الكبريتيك الأعلى، وكلها أحماض أقوى من  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . ويبين جدول 13-6 محاليل أحماض فائقة أخرى وحمضيتها.

#### الجدول 13-6

#### الأحماض الفائقة

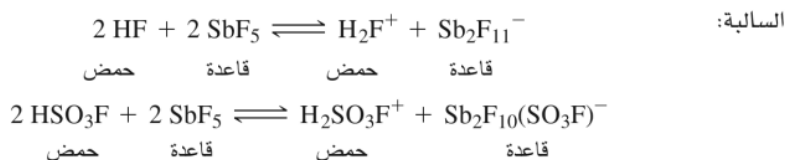
$H_0$	الحمض
-11.9	$\text{H}_2\text{SO}_4$ حمض الكبريتيك
-11.0	HF حمض الهيدروفلوريك
-13.0	$\text{HClO}_4$ حمض البيروكلوريك
-15.6	$\text{HSO}_3\text{F}$ حمض فلوروسلفونيك
-14.6	$\text{HSO}_3\text{CF}_3$ حمض ثلاثي فلوروميثان سلفونيك أسيد (الحمض السحري)
-21.0 إلى -25	$\text{HSO}_3\text{F-SbF}_5$ حمض فلوروأنتيمونيك
(اعتماد على التركيز) -21 إلى -28	$\text{HF-SbF}_5$ حمض فلوروأنتيمونيك
(اعتماد على التركيز)	

\* Magic Acid is a registered trademark of Cationics, Inc., Columbia, SC. ملاحظة:

<sup>30</sup>G. Olah and G. K. S. Prakash, *Superacids*, John Wiley & Sons, New York, 1985; G. Olah, G. K. S. Prakash, and J. Sommer, *Science*, 1979, 206, 13; R. J. Gillespie, *Acc. Chem. Res.*, 1968, 1, 202

<sup>31</sup>L. P. Hammett and A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54, 2721.

تتكون أحماض لويس الفائقة من الفلوريدات نتيجة انتقال الأيونات السالبة لتكوين أيونات الفلورو المعقدة



وهذه الأحماض - محفزات فريدل كرافتس - قوية جداً. ولهذا الغرض ينطبق مصطلح الأحماض الفائقة على أي حمض أقوى من  $\text{AlCl}_3$ ، وهو محفز فريدل كرافتس الأكثر شيوعاً. تُعرف الفلوريدات الأخرى مثل فلوريدات الزرنيخ، والتانتالام، والنيوبيوم، والبيزموث أيضاً بالأحماض الفائقة. وتبدي العديد من المركبات الأخرى سلوكاً مشابهاً، فتشمل الإضافات لهذه القائمة  $\text{HSO}_3\text{F}-\text{Nb}(\text{SO}_3\text{F})_5$  و  $\text{HSO}_3\text{F}-\text{Ta}(\text{SO}_3\text{F})_5$  المحضرين بأكسدة النيوبيوم، والتانتالام في  $\text{HSO}_3\text{F}$  بواسطة  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ <sup>32</sup>، وتفسر حمضيتها بتفاعلات مماثلة لتفاعلات  $\text{SbF}_5$  في حمض الفلوروسلفونيك. وقد تم حديثاً تحديد البناءات البلورية لعدد من أملاح الأكسونيوم وأملاح السيزيوم لعدد من أيونات الفلوروسلفونيك<sup>33</sup>. وتم أيضاً استخدام  $\text{AsF}_5$  و  $\text{SbF}_5$  في  $\text{HF}$  لبرتسة  $\text{H}_3\text{As}$  و  $\text{H}_2\text{Se}$  و  $\text{H}_3\text{Sb}$  و  $\text{H}_2\text{Se}$  و  $\text{H}_2\text{S}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}_2$  و  $\text{H}_4\text{P}_2$ <sup>34</sup>.

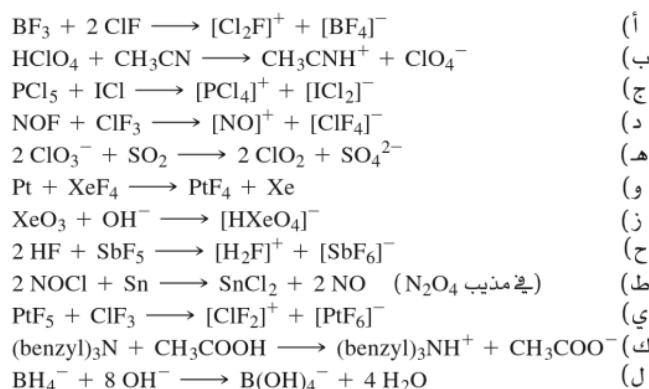
## مراجع عامة

توفر المراجع التالية نظرة شاملة لتاريخ نظريات الأحماض والقواعد، ونقاشات نقدية للنظريات المختلفة: - W.B. Jensen, The Lewis Acid - Base Concepts: An Overview, Wiley - Interscience, New York, 1980. - H.L. Finston and Allen C. Rychman, A New View of Current Acid-Base Theories, R.G. Pearson, Hard and Soft Acids and Bases, Dowden, Hutchinson & Ross, Stroudsburg, PA, 1973. - John Wiley & Sons, New York, 1982. رواد المناصرين لـ HSAB. ولوجهات نظر أخرى، يجب الرجوع إلى المراجع المذكورة في هذا الفصل.

## المسائل

يمكن الرجوع إلى أسئلة إضافية عن الأحماض والقواعد في نهاية الفصل الثامن.

**1-6** حدد الحمض والقاعدة في كل من التفاعلات التالية: بين أي من تعريفات الأحماض والقواعد ينطبق عليها (لويس، نظام المذيب، برونستد). يمكن أن ينطبق أكثر من تعريفين في بعض الحالات.



**2-6** مسحوق الخبيز مزيج من كبريتات الألومنيوم، وكربونات هيدروجين الصوديوم، والتي تطلق غازاً وفضاعات في عجينة البسكويت، فسّر التفاعلات التي تحدث.

<sup>32</sup>W. V. Cicha and F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 4328.

<sup>33</sup>D. Zhang, S. J. Rettig, J. Trotter, and F. Aubke, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 6113.

<sup>34</sup>R. Minkwitz, A. Kormath, W. Sawodny, and J. Hahn, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 3622, and references therein.

3-6 تزداد توصيلية  $\text{BrF}_3$  بإضافة أي من  $\text{AgF}$  أو  $\text{SnF}_4$ . فسّر هذه الزيادة باستخدام المعادلات الكيميائية المناسبة.  
 4-6 تزداد توصيلية  $\text{ICl}$  بإضافة أي من  $\text{NaCl}$  أو  $\text{AlCl}_3$ .  
 (أ) اقترح معادلة لوصف التفكك الذاتي لـ  $\text{ICl}$ .  
 (ب) فسّر سبب زيادة التوصيلية بوجود المادتين المذابتين.

5-6 تتطلب معايرة  $\text{NH}_4\text{Cl}$  مع  $\text{SnCl}_4$  في  $\text{ICl}$  مولين  $\text{NH}_4\text{Cl}$  لكل مول من  $\text{SnCl}_4$  للوصول إلى نقطة النهاية. فسّر باستخدام المعادلات الكيميائية.

6-6 تزيد إذابة  $\text{KF}$  في  $\text{IF}_5$  من توصيلية الأخير. اقترح تفسيراً.  
 7-6 فسّر وجود توصيلية كهربائية عالية لكل من  $\text{H}_2\text{SO}_4$  اللامائي و  $\text{H}_3\text{PO}_4$  اللامائي.  
 8-6 تم نشر بناء أشعة إكس لـ  $\text{AsBr}_3$  و  $\text{AsBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{Et}_6$  (إيثيل = Et).

المصدر: H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, and G. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1987**, 26, 234).

(أ) ما المجموعة النقطية لهذا البناء؟  
 (ب) اقترح تفسيراً لكيفية تأثر المدارات الأمامية لكل من  $\text{AsBr}_3$  و  $\text{C}_6\text{Et}_6$  لتكوين روابط كيميائية تجعل البناء مستقرًا.  
 9-6 ينتج  $\text{AlCl}_3$  عند ائتلاف  $\text{OPCl}_3$  و  $\text{PCl}_3$  و  $\text{AlCl}_3$ . ويكون ترتيب  $\text{Al-O-P}$  قريباً من الخطي (زاوية تساوي  $176^\circ$ ). اقترح تفسيراً لهذه الزاوية الكبيرة غير المعتادة.

المرجع: N. Burford, A. D. Phillips, R. W. Schurko, R. E. Wasilishen, and J. F. Richardson, *Chem. Commun. (Cambridge)*, **1997**, 2363.)

10-6 فيما يتعلق بمعقدات المانح والمستقبل  $\text{N-SO}_3$  و  $\text{H}_3\text{N-SO}_3$  في الحالة الغازية، أيهما له:  
 (أ) رابطة  $\text{N-S}$  أطول؟

(ب) زاوية  $\text{N-S-O}$  أكبر؟ فسّر إجابتك بشكل مختصر. المرجع:  
 المرجع: D. L. Fiacco, A. Toro, and K. R. Leopold, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 37.)

11-6 قد يتفاعل أيون  $\text{NO}^-$  مع  $\text{H}^+$  لتكوين رابطة كيميائية. ما البناء الأكثر احتمالاً؛  $\text{HON}$  أم  $\text{SHNO}$ ؟ فسّر استنتاجك.

12-6 تكون أطراف الامتصاص للمحاليل المحتوية على  $\text{Br}_2$  معتمدة على المذيب. فعندما يذوب عنصر البروم في المذيبات غير القطبية مثل الهكسان، تظهر حزمة امتصاص واحدة في منطقة الطيف المرئي قريباً من 500 nm. ومن جهة أخرى عندما يذوب  $\text{Br}_2$  في الميثانول، تتم إزاحة هذه الحزمة، وتظهر حزمة جديدة.

(أ) فسّر ظهور الحزمة الجديدة.  
 (ب) هل تتم إزاحة الحزمة عند 500 nm إلى طول موجي أطول أم أقصر في الميثانول؟ لماذا؟ وضّح في إجابتك كيفية تأثر المدارات المناسبة في كل من  $\text{Br}_2$  و الميثانول.

13-6 لا يذوب  $\text{AlF}_3$  في  $\text{HF}$  السائل، ولكن يذوب بوجود  $\text{NaF}$ . ويترسب  $\text{BF}_3$  عند إضافة  $\text{AlF}_3$  للمحلول. فسّر.  
 14-6 لماذا كانت معظم الفلزات المستخدمة في عصور ما قبل التاريخ من عناصر المجموعة (b)؟ (لينة باستخدام مصطلحات HSAB).

15-6 إن أكثر المصادر شيوعاً للزئبق هو السينبار (cinnabar) ( $\text{HgS}$ )، في حين يوجد كل من  $\text{Zn}$  و  $\text{Cd}$ ، في المجموعة نفسها على شكل كبريتيد، وكربونات، وسيليكات، وأكسيد. لماذا؟

16-6 يبين الجدول التالي الفرق بين درجتي الانصهار والغليان ( $^\circ\text{C}$ ) لكل من هاليدات المجموعة IIB:

ما الاستنتاجات التي يمكنك الوصول إليها؟

	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$
$\text{Zn}^{2+}$	630	405	355	285
$\text{Cd}^{2+}$	640	390	300	405
$\text{Hg}^{2+}$	5	25	80	100

17-6 (أ) استخدم معاملات دراجو E، و C لحساب  $\Delta H$  لتفاعلات البيريدين مع  $\text{BF}_3$  وكذلك البيريدين مع  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ . قارن نتائجك مع القيم التجريبية المنشورة وهي 71.1- و 64 KJ/mol للبيريدين -  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  و 105 KJ/mol للبيريدين -  $\text{BF}_3$ .

ب) فسّر الفروقات الموجودة في الجزء (أ) بدلالة بناءات  $BF_3$  و  $B(CH_3)_3$ .

ج) فسّر الفروقات بدلالة نظرية HSAB.

18-6 أعد الحسابات للسؤال السابق باستخدام  $NH_3$  كقاعدة. وضح التفاعلات الأربعة بحسب ترتيب مقدار قيم  $\Delta H$  الخاصة بها.

19-6 قارن نتائج سؤالتي 17 و 18 مع معاملات التساوة المطلقة في الملحق B-5 لكل من  $NH_3$  و  $BF_3$  والبيريدين  $(C_5H_5N)$ . ما قيمة  $\eta$  التي تتوقعها لـ  $B(CH_3)_3$  (قارن بين  $NH_3$  و  $N(CH_3)_3$  كدليل).

20-6 يذوب CsI بشكل أقل بكثير من CsF في الماء، ويذوب LiF بشكل أقل كثيراً من LiI. لماذا؟

21-6 برّر البيانات التالية استناداً إلى HSAB:

	$\Delta H$ (kcal)
$CH_3CH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3OH + CH_4$	12
$CH_3COCH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + CH_4$	-13

22-6 تبتأ بترتيب الذائبية في الماء لكل من المجموعات التالية، وفسّر العوامل المعنية:

MgSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	SrSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub> (أ)
PbCl <sub>2</sub>	PbBr <sub>2</sub>	PbI <sub>2</sub>	PbS (ب)

23-6 اختر وفسّر:

أ) حمض برونستد الأقوى:  $SnH_4$   $SbH_3$   $TeH_2$

ب) قاعدة برونستد الأقوى:  $NH_3$   $PH_3$   $SbH_3$

ج) القاعدة الأقوى لـ  $H^+$  (الحالة الغازية):  $(CH_3)_2NH$   $(CH_3)_3N$   $CH_3NH_2$   $NH_3$

د) القاعدة الأقوى لـ  $BMe_3$ : البيريدين 2- ميثيل البيريدين 4- ميثيل البيريدين.

24-6 إن  $B_2O_3$  حمضي، و  $Al_2O_3$  أمفوتيري، في حين  $Se_2O_3$  قاعدي. لماذا؟

25-6 تبتأ بتفاعلات مركبات الهيدروجين التالية مع الماء، وفسّر استنتاجك.

أ)  $CaH_2$  (ب)  $HBr$  (ج)  $H_2S$  (د)  $CH_4$

26-6 رتب الأحماس التالية بحسب قوتها الحمضية عند تفاعلها مع  $NH_3$ :

$BF_3$   $B(CH_3)_3$   $B(C_2H_5)_3$   $B(C_6H_2(CH_3)_3)_3$   $(C_6H_2(CH_3)_3 \text{ is } 2,4,6\text{-trimethylphenyl})$

27-6 اختر الحمض أو القاعدة الأقوى في كل من الأزواج التالية، وفسّر اختيارك.

أ)  $CH_3NH_2$  أو  $NH_3$  بتفاعلها مع  $H^+$ .

ب) البيريدين أو 2- ميثيل البيريدين بتفاعلها مع ثلاثي ميثيل البورون.

ج) ثلاثي فينيل البورون أو ثلاثي ميثيل البورون بتفاعلها مع الأمونيا.

28-6 رتب الأحماس التالية بحسب قوتها الحمضية في المحلول المائي:

أ)  $H_2SO_4$   $H_2SO_3$   $H_3AsO_4$   $HMnO_4$

ب)  $HClO_3$   $HClO_2$   $HClO_4$   $HClO$

29-6 قد تغير المذيبات من السلوك الحمضي والقاعدي للمواد المذابة. قارن بين الخواص الحمضية والقاعدية

لثنائي ميثيل أمين في كل من الماء، وحمض الخل، و 2-بيوتانول.

30-6 قيمة  $H_0$  لـ  $HF$  تساوي 11.0-. تقل  $SbF_5$  إلى 21.0- بإضافة 4% من  $H_0$ . فسّر لماذا يجب أن يكون هذا

صحيحاً؟ ولماذا يكون المحلول الناتج حمضياً بصورة قوية لدرجة أنه قد ييرتن الألكينات؟



تستخدم الأسئلة التالية برمجيات النمذجة الجزيئية:

31-6 (أ) احسب واعرض المدارات الجزيئية لـ  $NO$ . بين كيف يمكن وصف تفاعل  $NO$  و  $H^+$  كتأثر HOMO – LUMO.

ب) احسب واعرض المدارات الجزيئية لـ  $HNO$ ، و  $HON$ . ما البناء المفضل استناداً إلى حساباتك وإجابتك

على الجزء (أ)؟

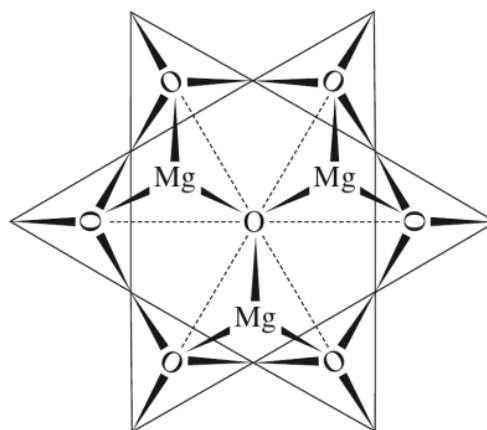
32-6 احسب واعرض المدارات الأمامية لـ  $Br_2$  والميثانول، وناتج الإضافة ميثانول  $-Br_2$  لإظهار كيفية تأثر مدارات

المواد المتفاعلة.

## الفصل

# 7

## الحالة الصلبة المتبلورة



تستخدم كيمياء الحالة الصلبة مبادئ الرابطة المستخدمة في الجزيئات نفسها، إلا أن الاختلاف بينهما يعود إلى كمية الجزيئات في كيمياء الحالة الصلبة. وفي حالات كثيرة يمكننا وصف بلورة جهرية على أنها جزيء مفرد مع مدارات جزيئية ممتدة في الاتجاهات جميعها. ومثل هذا الموقف يؤدي إلى اختلافات مهمة في المدارات الجزيئية، وفي تصرف المواد الصلبة مقارنة مع مدارات الجزيئات الصغيرة. وتصنف المواد الصلبة إلى: أ- بلورية. ب- غير بلورية.

وسينصب اهتمامنا في هذا الفصل على المواد الصلبة المتبلورة من ذرات أو أيونات.

سنشرح في البداية الأشكال الشائعة للبلورات، وبعد ذلك نعطي تفسيرات المدار الجزيئي لروابطها. وفي النهاية سنشرح بعض خصائص الديناميكا الحرارية والإلكترونية لهذه المواد واستخداماتها.

### 1-7

#### الصيغ والأشكال

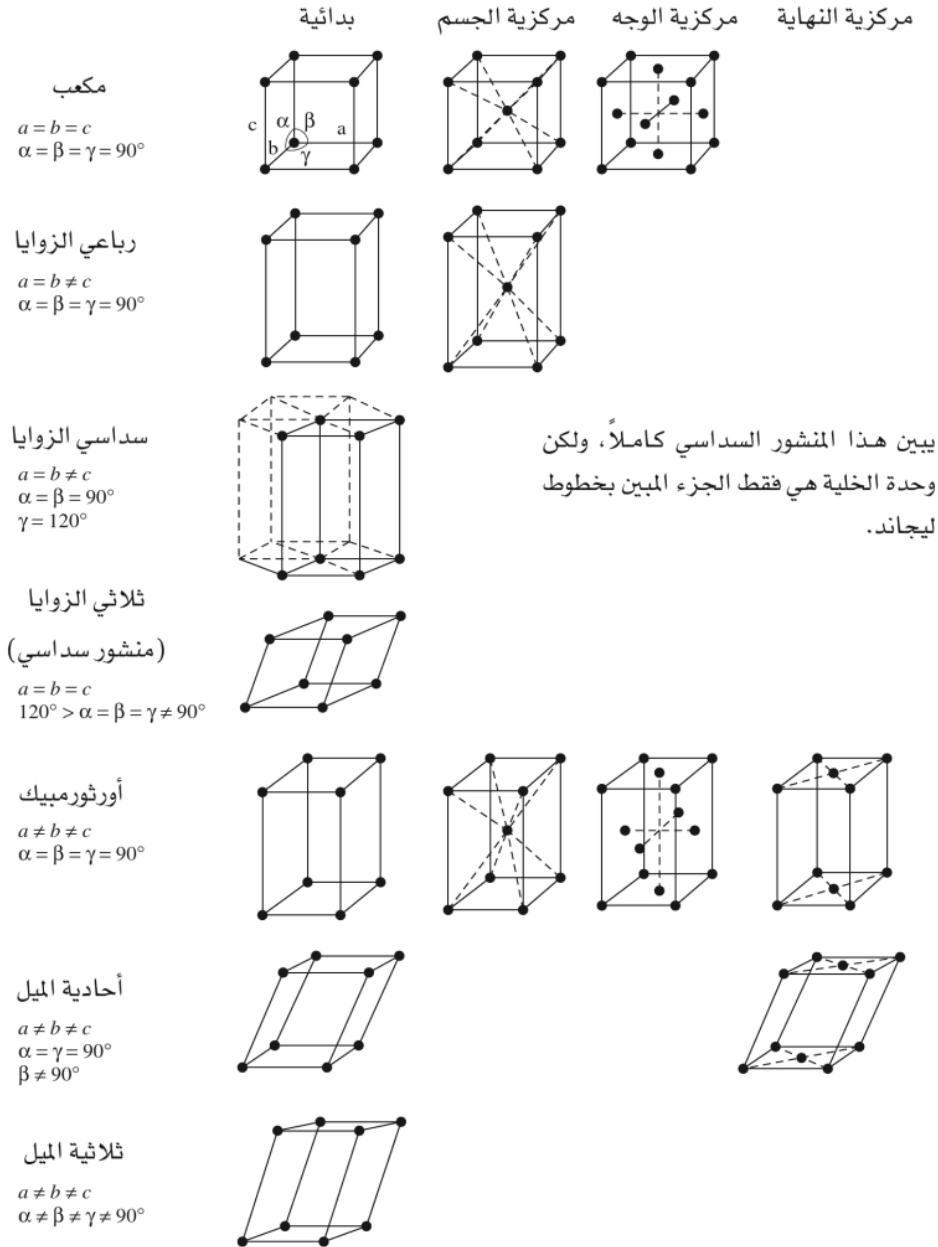
تتكون المواد الصلبة المتبلورة من ذرات، وأيونات، أو جزيئات مرصوصة (packed) في ترتيبات هندسية منتظمة، مع وحدة شكلية يطلق عليها وحدة الخلية (unit cell). يوجد وصف لبعض الأشكال الهندسية الشائعة للبلورة في هذا القسم. إضافة لذلك سنتطرق لدور الأحجام النسبية للمكونات في تحديد الشكل. يساعد استخدام طقم النماذج (model kit)، كالذي يتوافر من ICE<sup>1</sup> على دراسة هذه الأشكال بسهولة كبيرة.

#### 1-1-7 الأشكال البسيطة

إن أشكال البلورة للفلزات بسيطة. وقد تكون معقدة جداً لبعض الخامات، ولكنها تبدو بسيطة عند مقارنتها بالأشكال الأكثر تعقيداً. تعد وحدة الخلية مكونة للشكل، وعندما تعاد هذه الوحدة في الاتجاهات جميعها فإنها تُنتج البلورة الميكروسكوبية (المجهرية).

<sup>1</sup> Institute for Chemical Education, Department of Chemistry, University of Wisconsin-Madison, 1101 University Ave., Madison, WI 53706 مصادر أخرى لطقم النماذج معطاة في A. B. Ellis, M. J. Geselbracht, B. J. Johnson, G. C. Lisensky, and W. R. Robinson, Teaching General Chemistry: A Materials Science Companion, American Chemical Society, Washington, DC, 1993.

في الشكل 7-1 الأشكال الأربعة عشر المحتملة لأشكال البلورة (شبهات برافيز، Bravais lattices). يوجد العديد من مقياس الخلية المختلفة الممكنة لبعض الأشكال؛ الشكل المستخدم ربما تم اختياره ليكون مناسباً اعتماداً على التطبيق المعني. تتوزع الذرات على زوايا، حواف، أو وجوه وحدة الخلية مع مقياس الخلية الأخرى. وتتوزع الذرات التي عند زوايا مقياس الخلية المستطيلة بالتساوي مع ثماني مقياس خلية، وتساهم بالثلث في كل وحدة (يُعد  $\frac{1}{8}$  الذرة كجزء من كل خلية). ويكون المجموع لوحدة خلية واحدة  $8 \times \frac{1}{8} = 1$  ذرة للزوايا جميعها. كما تساهم الذرات على زوايا مقياس الخلية غير المستطيلة بذرة واحدة في المجموع لوحدة الخلية؛ الكسور الصغيرة على إحدى الزوايا تتناسب مع الكسور الأكبر على الزوايا الأخرى. في حين تتوزع الذرات على حواف مقياس الخلية على أربع مقياس خلية (اثنتان في طبقة، واثنتان في الطبقة الملاصقة لها) وتساهم بالربع لكل منها، أما الذرات



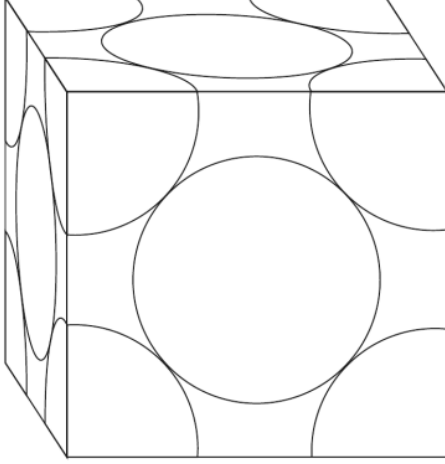
**الشكل 7-1**

أنواع البلورة السبعة وشبهات برافيز الأربع عشرة. النقاط المبينة ليست بالضرورة ذرات معينة، ولكنها تذكر لتوضح التماثل المهم فيهم.

التي على وجوه مقياس الخلية، فتتوزع بين خليتي وحدة، وتساهم بالنصف في كل منهما. كما ترى في الشكل 1-7. فإن أبعاد مقياس الخلية وزواياها لا تحتاج إلا أن تكون متساوية. فعلى سبيل المثال، تمتلك بلورات ثلاثية الميل (triclinic crystals) ثلاث زوايا مختلفة، ويمكن أن يكون لها ثلاث مسافات مختلفة لأبعاد وحدة الخلية.

### مثال

يبين المخطط التالي مخطط تعبئة-الفراغ (space-filling) لوحدة خلية مكعب متمركز الوجه (face-centered cubic) مقطوعة لتظهر فقط ذلك الجزء من كل ذرة في داخل حدود وحدة الخلية. وتتوزع ذرات الزوايا على ثماني مقياس خلية. وبالتالي يوجد  $\frac{1}{8}$  من الذرة في وحدة الخلية الموضحة. في حين تتوزع الذرات المتمركزة على الوجه على وحدتي خلية. إذن يوجد  $\frac{1}{2}$  الذرة في وحدة الخلية الموضحة. وتجمع الزوايا الثمانية لوحدة الخلية:  $1 = 8 \times \frac{1}{8}$  ذرة، أما الوجوه الستة، فتجمع  $3 = 6 \times \frac{1}{2}$  ذرات. وبالتالي يوجد 4 ذرات في وحدة الخلية.



### تمرين 1-7

احسب عدد الذرات في كل وحدة خلية من:

أ. شكل المكعب المتمركز الجسم.

ب. الشكل السداسي

الأشكال مبيّنة في الشكل 1-7.

توصف مواقع الذرات عادة في نقاط الشبكة أو الشبكة (lattice point)، ومعبّر عنها بالكسور لأبعاد وحدة الخلية. فعلى سبيل المثال، يحوي المكعب المتمركز الجسم ذرات عند نقطة الأصل  $[0, 0, 0]$  أو  $x = 0, y = 0, z = 0$  وعند مركز المكعب  $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$  أو  $x = \frac{1}{2}, y = \frac{1}{2}, z = \frac{1}{2}$ . يمكن توليد الذرات الأخرى بتحريك هاتين الذرتين في كل اتجاه بزيادة ثابتة مقدارها طول خلية واحدة.

### المكعب

يعد المكعب البسيط الأساس الأكثر في الأشكال البلورية، ويطلق عليه شكل المكعب البدائي (primitive cubic)، من خلال توزيع الذرات على الزوايا الثمانية. ويمكن وصف المكعب بتحديد طول أحد الجوانب والزوايا  $90^\circ$ ، ونقطة الشبكة المفردة  $(0, 0, 0)$ . لأن كل ذرة من الذرات موزعة بين ثمانية مكعبات؛ أربعة في طبقة، والأربعة الأخرى في طبقة أعلى أو أسفل. وعدد الذرات الكلي في وحدة الخلية هو  $1 = 8 \times \frac{1}{8}$ ، وهو عدد نقاط الشبكة المطلوب. وكل ذرة محاطة بست ذرات ليكون عدد التناسق (coordination number (CN)) يساوي 6. لا يعدّ هذا الشكل مرصوفاً بشكل فعال؛ لأن الكرات تحتل 52.5% فقط من الحجم الكلي للمكعب. ويكون في مركز المكعب مكان فارغ له ثماني ذرات محيطة من أقرب المجاورين، أو أن عدد التناسق هو 8. تدل الحسابات



على أن كرة بنصف قطر  $0.73r$  (حيث  $r$  هي نصف قطر كرات الزاوية) يمكن لها أن تناسب مركز المكعب إذا كانت كرات الزوايا متلاصقة بعضها مع بعض.

### المكعب متمركز الجسم Body-centered cubic

إذا وضعت كرة أخرى في مركز المكعب البسيط، ينتج مكعب متمركز الجسم (bcc). وإذا كان نصف قطر الكرة المضافة كنصف قطر الأخريات، فإن حجم المكعب سيتمدد بحيث يكون طول القطر خلال المكعب يساوي  $4r$ ، حيث  $r$  هي نصف قطر الكرات. وهنا لا تكون كرات الزوايا متلاصقة بعضها مع بعض. ويكون الطول الجديد لجانب المكعب هو  $2.31r$  على كل جانب. ويحتوي على ذرتين؛ لأن الذرة متمركزة الجسم تكون كاملة في وحدة الخلية. كما أن لهذه الخلية نقطتي شبكة؛ واحدة عند الأصل  $(0, 0, 0)$  والأخرى عند مركز الخلية  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

#### تمرين 2-7

أثبت أن جانب وحدة البلورة المكعبة متمركزة الجسم يكون أكبر بـ 2.31 مرة مقارنة مع نصف قطر الذرات في البلورة.

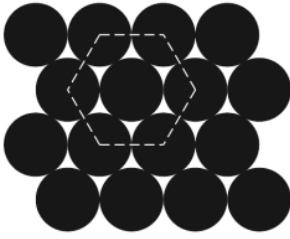
### الأشكال المحكمة الرصّ Close-packed structures

عندما ترمى حجارة من المرمر، أو كرات في صندوق مسطح، فإن هذه الكرات تميل إلى تكوين طبقة محكمة الرصّ بحيث تحاط كل كرة بست كرات أخريات في الطبقة نفسها. يعطي هذا الترتيب الطريقة الأكثر فعالية في الرصّ والممكنة لطبقة واحدة. وعندما توضع ثلاث طبقات محكمة الرصّ أو أكثر بعضها فوق بعض بطريقة منظمة، عندئذ يكون هناك شكلان محتملان؛ الأول سداسي محكم الرصّ (hexagonal close packing (hcp))، والآخر مكعب محكم الرصّ (cubic close packing (ccp))، وهذا المكعب معروف أيضاً بمكعب متمركز الوجه (face-centered cubic (fcc)). في كليهما يكون عدد التماسق لكل ذرة هو 12، على النحو الآتي: ستة في طبقته الموجود فيها، وثلاثة في الطبقة الأعلى، وثلاثة في الطبقة السفلى. وعند وضع ذرات الطبقة الثالثة تماماً فوق الذرات التي في الطبقة الأولى مباشرة، فإن النتيجة تكون شكل ABC الذي يطلق عليه سداسياً محكم الرصّ (hcp). وعند إزاحة الطبقة الثالثة بحيث تكون كل ذرة فيها فوق فجوة في الطبقة الأولى، تكون النتيجة شكل ABC الذي يطلق عليه مكعباً محكم الرصّ (ccp) أو مكعباً متمركز الوجه (fcc). توضيح هذه الأشكال معطى في الشكل 2-7. في كلا الشكلين فجوتان رباعيتا الأوجه لكل ذرة (عدد التماسق 4، تتكون من ثلاث ذرات في طبقة واحدة وأخرى في الطبقة العليا أو السفلى) وفجوة ثمانية الأوجه لكل ذرة (تتكون من ثلاث ذرات في كل طبقة، وعدد التماسق الكلي 6).

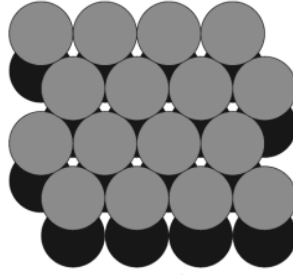
يسهل رؤية السداسي المحكم الرصّ تقريباً؛ وذلك من خلال المنشورات السداسية المتشاركة في الوجوه العمودية في البلورة الأكبر (الشكل 3-7). وتكون أدنى وحدة خلية أصغر من المنشور السداسي؛ وبأخذ أي أربع ذرات متلامسة مع بعضها في طبقة واحدة، ثم عمل امتداد للخطوط حتى الطبقة الثالثة، سيولد هذا وحدة خلية على شكل قاعدة متوازية الأضلاع. كما هو موضح في الشكل 3-7، حيث يحتوي على نصف ذرة في الطبقة الأولى (أربع ذرات بمتوسط  $\frac{1}{8}$  لكل منها)، وأربع ذرات مشابهة في الطبقة الثالثة، وذرة واحدة في الطبقة الثانية التي مركزها موجود داخل وحدة الخلية، ليكون المجموع ذرتين داخل وحدة الخلية. تكون أبعاد وحدة الخلية هي:  $2r$  و  $2r$  و  $2.83r$  والزاوية  $120^\circ$  بين أول محورين في سطح القاعدة و  $90^\circ$  بين كل من هذين المحورين والمحور الثالث المتعامد. فتكون الذرات عند نقاط الشبكة  $(0, 0, 0)$  و  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$ .

أما رؤية المكعب في الشكل المكعب المحكم الرصّ فهي أصعب عندما تكون كل طبقة محكمة الرصّ. يستقر مكعب وحدة الخلية على إحدى الزوايا، مع وجود أربع طبقات محكمة الرصّ مطلوبة لإكمال المكعب؛ ففي الطبقة الأولى كرة واحدة، وأما الطبقة الثانية فلها ست كرات على شكل المثلث كما هو موضح في الشكل 4-7 (أ)، في حين أن الطبقة الثالثة لها ست كرات أخريات على شكل المثلث مع دوران لزواياها بزاوية  $60^\circ$  عن الذي في الطبقة الثانية، كما أن في الطبقة الرابعة - مرة أخرى - كرة واحدة. ومن الملاحظ أن مشاهدة الشكل المكعب للخلية تكون أسهل إذا كانت

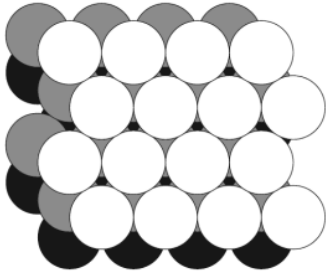
الوجوه موضوعة على اتجاهات أفقية وعمودية عادية، كما في الشكل 7-4 (ب).



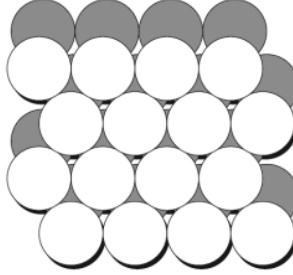
طبقة مفردة محكمة الرص، A. مع توضيح الرص السداسي.



طبقتان محكمتا الرص، A و B. يمكن ملاحظة فجوات ثمانية الأوجه ممتدة خلال كلا الطبقتين محاطة بثلاث ذرات في كل طبقة. توجد الفجوات الرباعية الأوجه تحت كل ذرة في الطبقة الثانية وفوق كل ذرة في الطبقة السفلى تكون كل منها من ثلاث ذرات من طبقة وذرة من الطبقة الأخرى.



طبقات مكعب محكم الرص، في نمط ABC تكون فجوات ثمانية الأوجه متوازنة، بالتالي لا يوجد امتداد لفجوات خلال كل الطبقات الثلاثة.



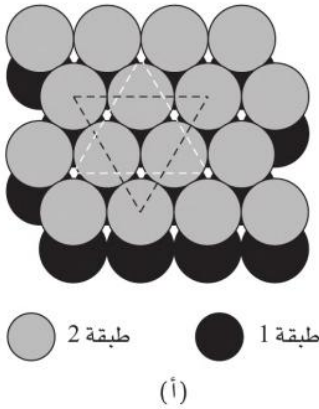
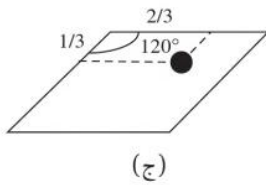
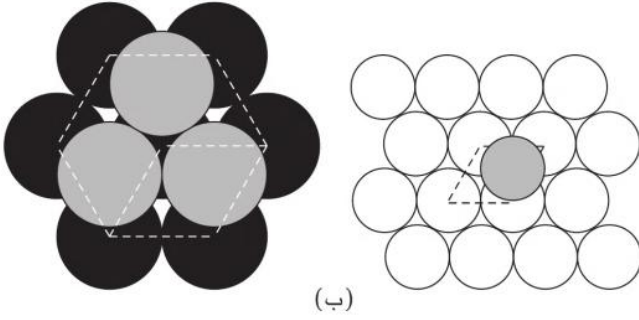
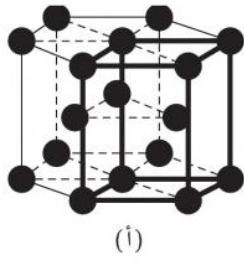
طبقات السداسي المحكم الرص. تكون الطبقة الثالثة فوق الطبقة الأولى تماماً في نمط ABA. تصطف فجوات الطبقة الأوجه فوق بعضها تماماً، مجموعة بين الطبقتين الأوليين B, A والأخرى بين الطبقة الثانية والطبقة الثالثة A, B.

الشكل 7-2 أشكال محكم الرص.

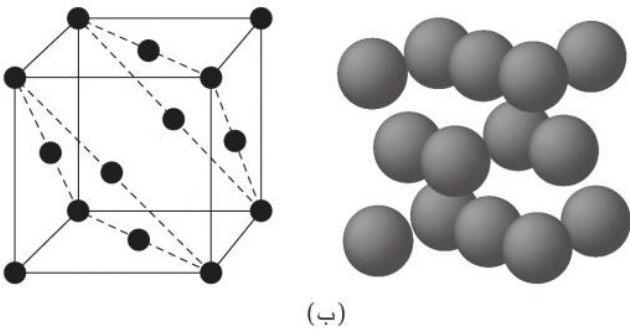
الطبقة 1 (A) ● الطبقة 2 (B) ● الطبقة 3 (A أو C) ○

تكون وحدة الخلية في الشكل المكعب المحكم الرص مكعباً متمركز الوجه، مع كرات على الزوايا، وكذلك في وسط الوجوه الستة جميعها. تكون نقاط الشبكة على  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $(0, 0, 0)$ , و  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ، ليكون المجموع أربع ذرات في وحدة الخلية،  $\frac{1}{8} \times 8$  على الزوايا و  $\frac{1}{2} \times 6$  في الوجوه. تحتل الكرات في كلا شكلي محكم الرص 74.1% من حجم المكعب الكلي.

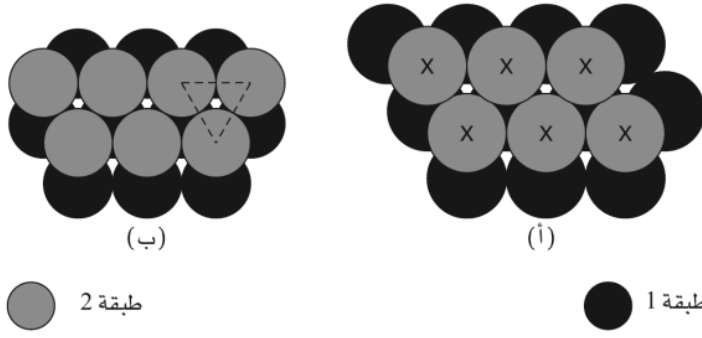
يمكن وصف البلورات الأيونية أيضاً بمصطلح الفراغات (interstices)، أو الفجوات (holes)، في الأشكال. يبين الشكل 5-7 مواقع الفجوات الرباعية الأوجه، والثمانية الأوجه في أشكال محكم الرص. إذا وضعت ذرة في طبقة جديدة فوق طبقة محكمة الرص، فإنها تُنشئ فجوة رباعية الأوجه محاطة بثلاث ذرات من الطبقة الأولى، وذرة واحدة في الطبقة الثانية (CN = 4). وعندما تضاف ذرات أخرى إلى الطبقة الثانية، تنتج فجوات رباعية الأوجه محاطة بذرة واحدة من طبقة، وثلاث ذرات من الطبقة الأخرى. إضافة إلى ذلك توجد فجوات ثمانية الأوجه (CN = 6) محاطة بثلاث ذرات من كل طبقة. في المجموع النهائي تحتوي أشكال محكم الرص على فجوتين رباعيتي الأوجه، وواحدة ثمانية الأوجه لكل ذرة. يمكن لهذه الفجوات أن تملأ بأيونات أصغر، الفجوات رباعية الأوجه بأيونات ذات نصف قطر  $0.225r$ ، حيث  $r$  هي نصف قطر الأيونات الأكبر، والفجوات الثمانية الأوجه



**الشكل 3-7** الشكل سداسي المحكم الرصّ. (أ) المنشور السداسي مع وحدة الخلية مبيّن بخط غامق. (ب) طبقتان من وحدة خلية hcp. يكون متوازي المستطيلات قاعدة وحدة الخلية. تتطابق الطبقة الثالثة مع الأولى. (ج) موقع الذرة في الطبقة الثانية.



**الشكل 4-7** شكل المكعب المحكم الرصّ. (أ) طبقتان من خلية ccp أو fcc. تكوّن الذرة في مركز المثلث في الطبقة الأولى والذرات الست الموصولة بالمثلث نصف وحدة الخلية. ويتطابق النصف الآخر في الطبقتين الثالثة والرابعة، ولكن بـمعكوس اتجاه المثلث. تتطابق الطبقة الثالثة مع الطبقة الأولى. (ب) منظران لوحدة الخلية، مع تعليم الطبقات محكمة الرصّ في الأولى.



**الشكل 5-7** الفجوات الرباعية والثمانية الأوجه في طبقات محكمة الرص. (أ) توجد الفجوات الرباعية الأوجه تحت كل إشارة  $\times$  وعند كل نقطة حيث تظهر ذرة من الطبقة الأولى في مثلث بين الذرات الثلاث في الطبقة الثانية. (ب) توضيح الفجوة الثمانية الأوجه المحاطة بثلاث ذرات في كل طبقة.

بأيونات لها نصف قطر  $0.414r$ . في البلورات الأكثر تعقيداً، حتى وإن كانت الأيونات غير ليجاند ببعضها بعضاً، فإن الشكل الهندسي يوصف بالمصطلحات نفسها. فعلى سبيل المثال، يحوي NaCl أيونات الكلوريد في سلسلة مكعب محكم الرص، وأيونات الصوديوم (أيضاً في سلسلة ccp) في الفجوات ثمانية الأوجه. تمتلك أيونات الصوديوم نصف قطر يكافئ  $0.695$  مرة نصف قطر أيون الكلوريد ( $r_+ = 0.695r_-$ )، وهو كبير بشكل كافٍ ليجبر أيونات الكلوريد على التباعد، إلا أن هذا التباعد ليس كافياً لدرجة تسمح أن يكون عدد التماسق أكبر من 6.

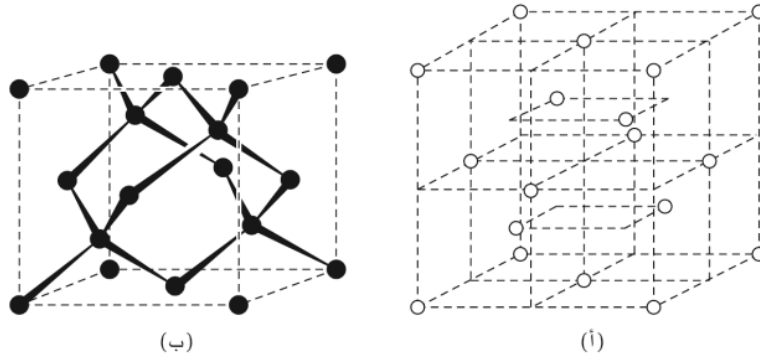
### البلورات الفلزية

عدا عن الأكاسيد، تتبلور معظم الفلزات في أشكال؛ مكعب متمركز الجسم، مكعب محكم الرص، وسداسي محكم الرص، وبعدد متساو تقريباً من كل نوع. إضافة إلى ذلك، سيعمل تغيير الضغط أو الحرارة على تغيير العديد من البلورات الفلزية من شكل إلى آخر. وتظهر هذه المتغيرات أنه يجب علينا ألا نعتقد أن ذرات الفلزات عبارة عن كرات صلبة تتراص مع بعضها في بلورات غير معتمدة على الشكل الإلكتروني. بدلاً من ذلك تكون الأحجام والتراص للذرات إلى حد ما متغيرة. وتتجاذب الذرات مع بعضها على مسافات متوسطة، في حين تتنافر مع بعضها عندما تقترب كفاية لتجعل غماداتها الإلكترونية متداخلة كثيراً زيادة عن الحد. يحدد الاتزان بين هذه القوى، والمدعم بواسطة التوزيع الإلكتروني الخاص للذرات، محصلة القوى بينها والشكل الأكثر استقراراً كذلك، ولهذا لا يمكن الاعتماد على الحسابات الهندسية البسيطة.

### خواص الفلزات

تعد التوصيلية الخاصة الفريدة التي تميز الفلزات عن اللافلزات. فللفلزات توصيلية عالية، أو مقاومة منخفضة لمرور التيار الكهربائي أو الحرارة. أما اللافلزات، فلها توصيلية ضعيفة، أو مقاومة عالية لمرور التيار الكهربائي أو الحرارة. إلا أن الماس هو أحد الاستثناءات؛ لأن له توصيلية كهربائية منخفضة، و توصيلية حرارية عالية. وستشرح التوصيلية بصورة أوضح في البند 3-7 عند تناول البناء الإلكتروني للفلزات وأشباه الموصلات.

إضافة إلى التوصيلية، فإن الفلزات تمتلك خواص متنوعة إلى حد بعيد. فبعض الفلزات لين، ويسهل إعادة تشكيله بالضغط، أو مطاوع (قابل للطرق) (Cu، شكل fcc)، وبعضها الآخر صلد (قاس) وهش، ومثل هذا الفلز قابل للكسر وليس للثني (Zn، hcp). وعلى الرغم من ذلك، فإن معظم الفلزات يمكن تشكيلها بالطرق أو الثني. ويمكن حدوث ذلك لأن الرابطة غير متجهة؛ وارتباط كل ذرة ضعيف مع الذرات المجاورة جميعها، وليس مع ذرة بعينها، وكما هي الحالة في الجزيئات المنفردة. وعند استعمال قوة ما، يمكن للذرات أن تنزلق فوق بعضها وتعيد رصها لتكوين أشكال جديدة مع طاقة كلية متساوية تقريباً. يتم هذا التأثير بالخلخلات (dislocations)، حيث إن البلورة غير مثالية، والذرات في غير مواقعها. وتحتل الذرات هذه المواقع الجديدة نتيجة صلابة ما تبقى من البلورة. وتزداد تأثيرات الانقطاعات بزيادة ذرات الشوائب، وخصوصاً تلك التي تكون أحجامها مختلفة عن ذرات المضيف. تميل هذه الذرات للتجمع عند الانقطاعات في البلورة، لتجعلها أقل تجانساً. كما يسمح عدم الكمال في البلورة للطبقات بالانزلاق التدريجي بدلاً من تحرك الطبقة الكاملة في الوقت نفسه. يمكن لبعض الفلزات أن تكون قاسية نتيجة تكرار التشويه (deformation). وعند طرق الفلز، تميل العيوب للتجمع مع بعضها لتقاوم التشويه في النهاية.



**الشكل 6-7** شكل الماس. (أ) جزء من وحدة الخلية، مع ذرات في مكعبات أصغر متساوية. (ب) توضيح التناسق رباعي الأوجه للكربون للذرات الأربع الداخلية.

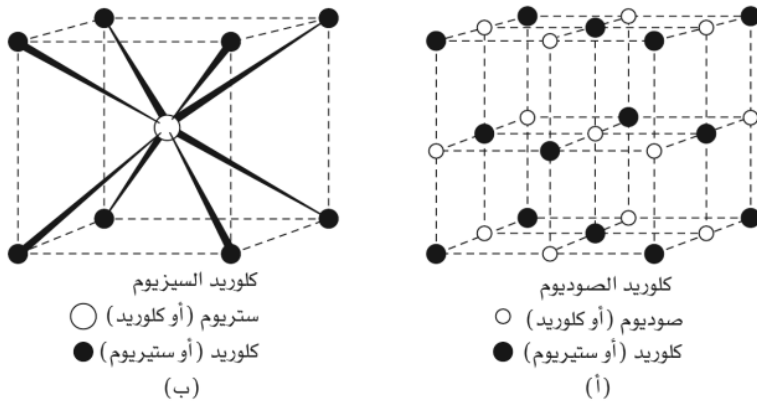
ويمكن للتسخين أن يستعيد المرونة، وذلك بإعادة توزيع الخلل وتقليل عددها. إضافة إلى المعالجة الحرارية ويطء أو سرعة التبريد للعديد من الفلزات أو السبائك (alloy) (خليط من الفلزات) سيؤدي إلى نتائج مختلفة كثيرًا. كما يمكن لبعض الفلزات أن تطوِّع (tempered) لتصبح أكثر صلادة وتحافظ على حافة حادة أفضل، إلى جانب أن بعض الفلزات الأخرى يمكن معالجتها حراريًا لتصبح أكثر مرونة (resilient)، بحيث تنثني دون أن تصبح دائمة الانحناء ويبقى ممكنًا لأنواع أخرى منها أن تعالج لتصبح "مستذكرة الشكل". حيث يمكن لهذه السبائك أن تنحني، ولكنها تعود إلى شكلها الابتدائي بالتسخين المتوسط.

### الماس

سوف نسلط الضوء على شكل بسيط آخر وهو الماس (الشكل 6-7) الذي يحوي الشكل الهندسي الإجمالي للزنك بلند نفسه (zinc blende) (سنشرحه لاحقًا)، ولكن بذرات متماثلة جميعها. إذا قُسمت بلورة المكعب المتمركز الوجه لثمانية مكعبات صغيرة بواسطة مستويات تقطع خلال الوسط في الاتجاهات الثلاثة كلها، ومن ثم تضاف ذرات إضافية في مراكز المكعبات الأربعة الأصغر، بحيث لا يكون أي منها متجاورًا، عندئذٍ سينتج شكل الماس. ترتبط كل ذرة كربون في شكل رباعي الأوجه بأقرب أربع ذرات مجاورة، والرابطة بين الذرات مشابهة لروابط كربون-كربون الأحادية الاعتيادية. وتأتي قوة هذه البلورة من الطبيعة التساهمية للرابطة، وفي الحقيقة فإن كل ذرة كربون لديها مجموعتها الكاملة من الروابط الأربعة. وعلى الرغم من وجود مستويات انقسام في الماس، إلا أنه يحوي القوة نفسها في الاتجاهات جميعها. إضافة للكربون تمتلك ثلاثة عناصر أخرى في المجموعة نفسها (سليكون، وجرمانيوم، و  $\alpha$ -القصدير) شكل الماس نفسه، ويحوي الثلج أيضًا التماثل البلوري ذاته (انظر الشكل 3-21)، مع روابط O—H—O بين ذرات الأكسجين جميعها. ويعدّ شكل الثلج أكثر انفتاحًا؛ بسبب المسافة الكبرى بين ذرات الأكسجين.

### 7-1-2 أشكال المركبات الثنائية الجزيء

يمكن للمركبات الثنائية الجزيء (المركبات المحتوية على عنصرين) أن تمتلك أشكالًا بلورية بسيطة جدًا. ويمكن



**الشكل 7-7** وحدة الخلية لكل من كلوريد الصوديوم وكلوريد السيزيوم.

أن توصف هذه الأشكال بطرق مختلفة متعددة. يبين الشكل 7-7 شكلين بسيطين. وكما هو مبين في البند 7-1-1، توجد هناك فجوتان رباعيتا الأوجه، وفجوة واحدة ثمانية الأوجه لكل ذرة في الأشكال المحكمة الرصّ. فإذا كانت الأيونات الكبيرة (عادة الأنيونات) في الأشكال المحكمة الرصّ، فإن الأيونات المعاكسة الشحنة ستحتل هذه الفجوات، وذلك استناداً إلى عاملين بصورة أساسية هما:

1. الأحجام النسبية للذرات أو الأيونات. تستخدم النسبة نصف القطرية (**radius ratio**) لقياس ذلك، وهي عادة  $r_+/r_-$  ولكنها تكون أحياناً  $r_-/r_+$ ، حيث  $r_+$  هو نصف قطر الكاتيون و  $r_-$  هو نصف قطر الأنيون، بحيث تحتل الكاتيونات الصغيرة الفجوات الرباعية الأوجه أو الثمانية الأوجه في شبكة الأنيونات المحكمة الرصّ. في حين تحتل الكاتيونات الأكبر الفجوات الثمانية الأوجه، وليس الفجوات الرباعية الأوجه للشبكة نفسها. وستؤدي الكاتيونات الكبيرة إلى حدوث تغيير في الشكل. كما سيتم شرح هذا بالتفصيل في البند 7-1-4.

2. نسبة أعداد الكاتيونات والأنيونات. فعلى سبيل المثال لن تسمح صيغة  $M_2X$  لشبكة من الأنيونات المحكمة الرصّ لاحتلال الفجوات الثمانية الأوجه بالكاتيونات جميعها، وذلك بسبب وجود الكثير من هذه الكاتيونات. وبالتالي يجب على الشكل أن يحتوي على الكاتيونات في الفجوات رباعية الأوجه، أو أن يكون هناك العديد من الفراغات في شبكة الأنيون، أو أن تكون شبكة الأنيون غير محكمة الرصّ.

وصف الأشكال في هذا البند عام، ولكن جاءت التسمية استناداً إلى معظم المركبات الشائعة ذات الشكل المعلوم. وعلى الرغم من أن بعض الأشكال متأثرة بالبناء الإلكتروني للأيونات، وخصوصاً عندما تكون هنالك درجة عالية من التساهمية، فإننا لن نسلط الضوء على هذا التأثير.

### كلوريد الصوديوم Sodium chloride, NaCl

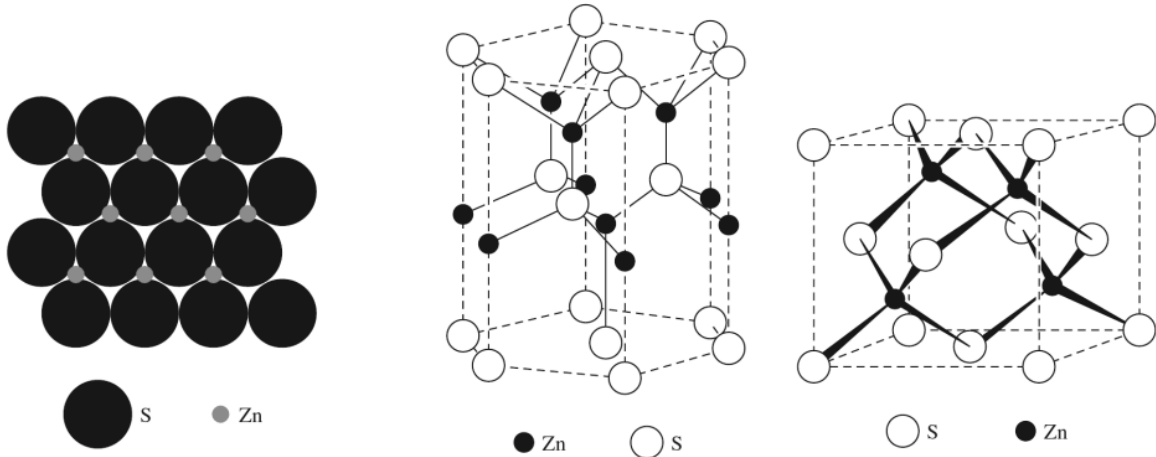
يتكون NaCl الشكل 7-7 (أ) من مكعبات مركزية الوجه من أيونات الصوديوم، ومكعبات مركزية الوجه من أيونات الكلوريد مجتمعة، ولكنها مزاحة عند منتصف طول وحدة الخلية في اتجاه واحد بحيث تكون أيونات الصوديوم متمركزة على حواف شبكة الكلوريد (والعكس بالعكس). وإذا كانت الأيونات جميعها متطابقة، فإن وحدة خلية كلوريد الصوديوم NaCl ستتكون من ثماني مقياس خلية مكعبة بسيطة. يتشارك العديد من الهاليدات القلوية ومركبات أخرى بسيطة في هذا الشكل نفسه. وفي هذه البلورات، تمتلك الأيونات أحجاماً مختلفة قليلاً. وعادة فإن الأنيونات أكبر حجماً من الكاتيونات. في حين يحاط كل أيون صوديوم بستة أيونات كلوريد الأقرب المجاورة، ويحاط كل أيون كلوريد بستة أيونات صوديوم الأقرب المجاورة.

### كلوريد السيزيوم Cesium chloride, CsCl

كما ذكرنا في السابق، ستلائم كرة نصف قطرها  $0.73r$  في مركز الشكل المكعب بالضبط. وعلى الرغم من أن هذا التلائم غير كامل، فإن هذا ما يحدث في CsCl، الشكل 7-7 (ب)، حيث تشكل أيونات الكلوريد مكعبات بسيطة مع أيونات السيزيوم في مراكز هذه المكعبات. وبالمطابقة نفسها، تشكل أيونات السيزيوم مكعبات بسيطة مع أيونات الكلوريد في مراكز هذه المكعبات. متوسط نصف قطر أيون الكلوريد هو 0.83 مرة مقارنة مع متوسط نصف قطر أيون السيزيوم (167 pm و 202 pm، على الترتيب)، ولكن المسافة بين الأيونات في CsCl هي 356 pm، أي أقل بحوالي 3.5% من مجموع متوسط أنصاف أقطار الأيونات. تمتلك المركبات  $CsSH$ ،  $CsCl$ ،  $CsBr$ ،  $CsI$ ،  $TlCl$ ،  $TlBr$ ،  $TlI$  فقط هذا الشكل عند درجات الحرارة والضغط العاديين، وأن بعض الهاليدات القلوية لها هذا الشكل عند الضغط والحرارة العاليتين. ويمكن أيضاً لأملح السيزيوم أن ترغم على التبلور في شبكة NaCl على ركائز من NaCl أو KBr، ثم يتحول CsCl إلى شبكة NaCl عند  $469^\circ\text{C}$  تقريباً.

### زنك-بلند Zinc blende, ZnS

يحوي ZnS شكلين بلوريين شائعين، ولكل منهما عدد التناسق 4. يُعد الزنك-بلند، الشكل 7-8 (أ)، أكثر خام للخارصين شيوعاً، شكله الهندسي هو شكل الماس نفسه، بحيث تتناوب طبقات Zn و S. ويمكن أيضاً وصف



(ج) طبقة كبريتيد واحدة وطبقة خارصين واحدة من الورتزايت. الطبقة الثالثة المحتوية على أيونات الكبريتيد مباشرة فوق أيونات الخارصين. الطبقة الرابعة هي أيونات الخارصين. مباشرة فوق أيونات الكبريتيد في أول طبقة.

(ب) الورتزايت

(أ) زنك بلند (ينتج نفس الشكل إذا بدلت موقع S و Zn)

الشكل 7-8 أشكال ZnS البلورية. (أ) زنك-بلند. (ب، ج) الورتزايت.

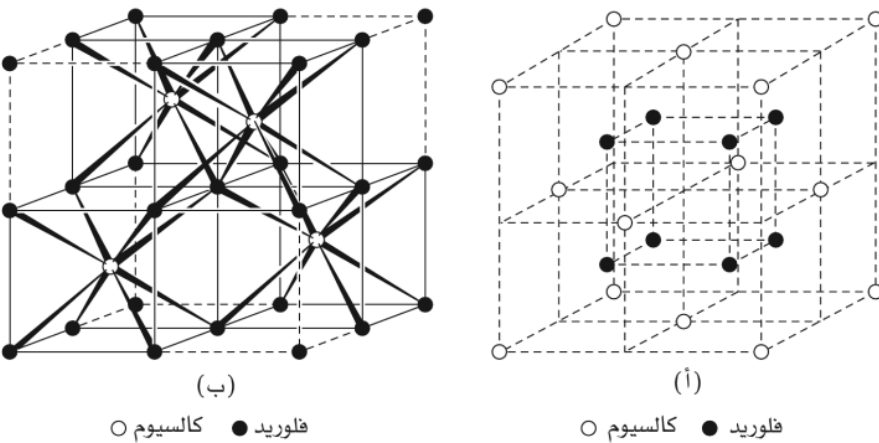
هذا الشكل على أساس أن أيونات الخارصين والكبريتيد، موجودة في شبكات متمركزة الوجه، وأن كل أيون موجود في فجوة رباعية الأوجه من الشبكة الأخرى. يتطلب التكافؤ تعبئة نصف عدد هذه الفجوات رباعية الأوجه، مع تناوب مواقع التعبئة والفراغ.

### ورتزايت ZnS, Wurtzite

يعدّ شكل الورتزايت لمركب ZnS، الشكل 7-8 (ب، ج) أكثر ندرة من الزنك-بلند، ويتكون عند درجات الحرارة الأعلى من الزنك-بلند، حيث يكون فيها الخارصين والكبريتيد في الفجوة الرباعية الأوجه للشبكة الأخرى، ولكن يشكل كل نوع من الأيونات شبكة محكمة الرص سداسية. وكما هو في الزنك-بلند، تملأ نصف الفجوات رباعية الأوجه في كل شبكة.

### فلورايت CaF<sub>2</sub>, Fluorite

يمكن وصف شكل الفلورايت، الشكل 7-9، على أنه يحتوي على أيونات الكالسيوم في شبكة محكمة الرص مكعبة، محاطة بثمانية أيونات فلوريد لكل أيون، وتحتل الفجوات الرباعية الأوجه جميعها. وهناك صف آخر للشكل نفسه



(ب)

فلوريد ● كالسيوم ○

(أ)

فلوريد ● كالسيوم ○

الشكل 7-9 الأشكال البلورية للفلورايت ومضاد الفلورايت. (أ) يوضح الفلورايت كأيونات  $Ca^{2+}$  في شبكة المكعب المحكم الرص، كل منها محاط بثمانية  $F^{-}$  في الفجوات الرباعية الأوجه. (ب) يوضح الفلورايت كأيونات  $F^{-}$  في مصفوفة المكعب البسيط، مع أيونات  $Ca^{2+}$  في مراكز الجسم المتبادلة. تتضمن الخطوط السميكة المكعبات المحتوية على أيونات  $Ca^{2+}$ . إذا عكست مواقع الأيونات الموجبة والسالبة، كما هو الحال في  $Li_2O$ ، يعرف الشكل عندها بمضاد الفلورايت.

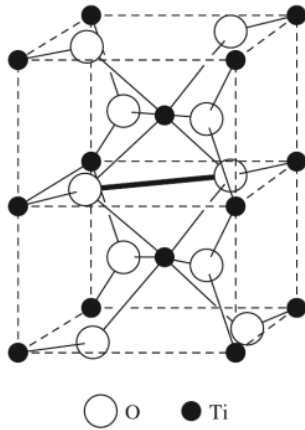
مبين في الشكل 7-9 (ب) ويحتوي على أيونات الفلوريد في ترتيب مكعبي بسيط، مع أيونات الكالسيوم المتناوبة في مراكز الجسم. وتعدّ أنصاف الأقطار الأيونية ملائمة جداً تقريباً لهذا الشكل الهندسي. كما يوجد شكل **مضاد الفلورايت (antifluorite)**، حيث إن مكافئة الكاتيون-الأيون معكوسة. ويوجد هذا الشكل في أكاسيد وكبريتيدات Li، Na، K، و Rb جميعها، وفي  $Li_2Te$  و  $Be_2C$ . تحتل الكاتيونات في شكل مضاد الفلورايت الفجوات الرباعية الأوجه جميعها في شبكة الأنيون، وعلى نحو مغاير لأشكال ZnS. حيث تحتل أيونات الخارصين نصف الفجوات الرباعية الأوجه لشبكة أيون الكبريتيد.

### شكل NiAs

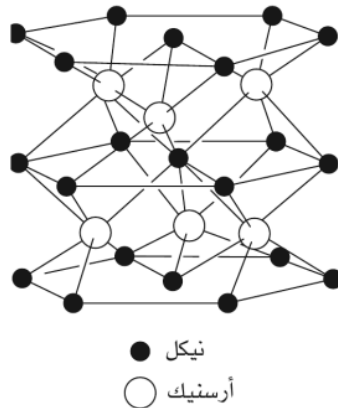
تترتب ذرات الأرسنيك في أرسنيد النيكل (الشكل 7-10) على شكل طبقات محكمة الرصّ متطابقة ومكدسة مباشرة فوق بعضها بحيث تحتل ذرات النيكل الفجوات الثمانية الأوجه جميعها. وتكون ذرات الأرسنيك في مراكز المناشير الثلاثية لذرات النيكل. حيث يكون لكل نوع من الذرات عدد التناسق 6، وتكون طبقات ذرات النيكل متقاربة، ويمكن اعتبار أن كل ذرة نيكل للحد مرتبطة مع اثنتين أخريين. وهناك وصف آخر وهو أن ذرات النيكل تحتل الفجوات الرباعية الأوجه جميعها لشبكة الأرسنيك السداسية المحكمة الرصّ. تأخذ (adopted) العديد من مركبات MX هذا الشكل، حيث إن M فلز انتقالي، و X من المجموعات 14، أو 15، أو 16 (Sn، Te، As، Sb، Bi، S، Se). يتغير هذا الشكل بسهولة ليمح لكميات أكبر من اللافلزات بالانخراط لتصبح مواد ذات صيغ غير مكافئة.

### الروتايل Rutile, $TiO_2$

يحتوي  $TiO_2$  شكل الروتايل (rutile structure) (الشكل 7-11) المحتوي على مجموعة  $TiO_6$  ثمانية الأوجه مشوهة، والتي تشكل أعمدة من خلال مشاركة الحواف، لتنتج عددي التناسق 6 و 3 التيتانيوم والأكسجين على التوالي. تتصل الأعمدة المجاورة لبعضها من خلال مشاركة زوايا ثمانية الأوجه، بحيث تمتلك أيونات الأكسيد ثلاثة أيونات تيتانيوم قريبة ومجاورة في توزيع مستو، ويكون أحد الأيونين على مسافة أبعد قليلاً من الأيونين الآخرين. تمتلك وحدة الخلية أيونات التيتانيوم على الزوايا وفي مركز الجسم. ويكون هناك أيونا أكسجين في الربعين المقابلين للوجه السفلي، وأيونا أكسجين فوق الأوليين مباشرة في الوجه العلوي، وأيونا أكسجين في سطح التيتانيوم مركزي الجسم ليكونا الموقعين الأخيرين لثمانية الأوجه من الأوكسيد. يوجد هذا الشكل الهندسي في  $ZnF_2$ ،  $MgF_2$ ، وبعض فلوريدات الفلزات الانتقالية. تتبنى المركبات المحتوية على أيونات الفلزات أكبر شكل الفلورايت ويكون عددا التناسق 8 و 4.



**الشكل 7-11** الشكل البلوري للروتايل ( $TiO_2$ ). يبين الشكل وحدتي خلية للروتايل. يوضح الخط السميك خلال المنتصف الحافة المشتركة بين هرمين ثمانيي الأوجه من  $TiO_6$ .



**الشكل 7-10** الشكل البلوري لـ NiAs.

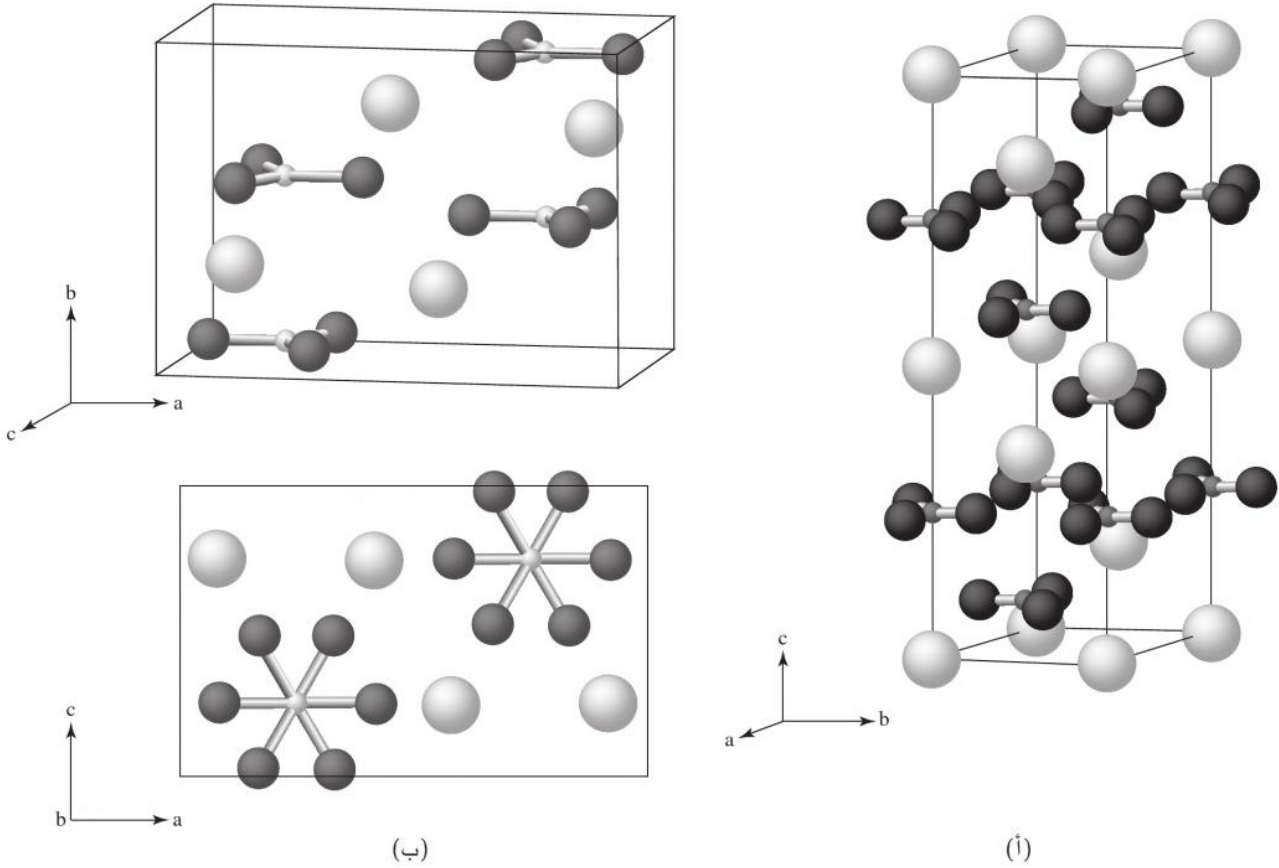


## 3-1-7 مركبات أكثر تعقيداً

يمكن تشكيل العديد من المركبات باستبدال أحد الأيونات بأخر في جزء من المواقع في الشبكة. وإذا كانت الشحنات والأحجام الأيونية متشابهة، فستكون هناك احتمالات واسعة النطاق. أما إذا اختلفت الشحنات أو الأحجام، فيجب على الشكل أن يتغير أحياناً لمعادلة الشحنة بواسطة ترك بعض الفراغات. وكثيراً ما تعدل الشبكة لاستيعاب الأيونات الأكبر أو الأصغر. عندما تكون الأيونات أكثر تعقيداً وغير كروية، فيجب على الشكل البلوري استيعاب الشكل بواسطة التشويه، ويمكن للكاثيونات الكبرى أن تزيد من أعداد تناسقها. تتبنى أعداد كبيرة من الأملاح ( $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{InBO}_3$ ,  $\text{YBO}_3$ ) شكل الكالسايت (calcite structure) (الشكل 7-12 (أ))، المعين للشكل السداسي لكربونات الكالسيوم، ويكون للفلز فيه ست ذرات أكسجين قريبة ومتجاورة. يتبنى عدد أقل من الأملاح ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{LaBO}_3$ )، ذات الكاثيونات الأكبر شكل الأراجونايت (aragonite structure)، الشكل 7-12 (ب)، وهو شكل أورثورومبي من  $\text{CaCO}_3$ ، والذي يكون فيه عدد التناسق لأيونات الفلز 9.

## 4-1-7 نسبة نصف القطر

تعتمد أعداد التناسق في البلورات المختلفة على أحجام الأيونات أو الذرات وأشكالها، وكذلك على توزيعها الإلكتروني، وفي بعض الحالات على درجة الحرارة والضغط عند تكونهم. ببساطة وبأفضل تقريب تستخدم طريقة نسبة القطر،  $r_+/r_-$ ، لتوقع أعداد التناسق. وتتيح الحسابات البسيطة من جداول أنصاف القطر الأيونية، أو أحجام الفجوات في الشكل المعين توقع الأشكال المحتملة، وذلك بمعالجة الأيونات على أنها كرات



الشكل 7-12 أشكال كربونات الكالسيوم،  $\text{CaCO}_3$ . (أ) كالسايت، (ب) منظران للأراجونايت.

صلدة. ولهذه الكرات الصلدة، فإن نصف قطر الحجم المثالي للكاثيون الأصغر في فجوة ثمانية الأوجه لشبكة الأيونات يكون  $0.414r_-$ . وتتوصل حسابات مشابهة لأشكال هندسية أخرى إلى النسب نصف القطرية ( $r_+/r_-$ ) المبينة في الجدول 1-7.

الجدول 1-7 نسب أنصاف القطر وأعداد التناسق			
المركبات الأيونية	الشكل الهندسي	عدد التناسق	نسبة نصف القطر
ZnS	رباعي الأوجه	4	0.414
لا يوجد	مربع مستو	4	
NaCl, TiO <sub>2</sub> (الروتايل)	ثمانى الأوجه	6	0.732
CsCl CaF <sub>2</sub> (الفلورايت)	مكعبى	8	1.00
لا يوجد مثال أيوني، ولكن العديد من الفلزات لها عدد تناسق 12.	مكعبى-ثمانى الأوجه	12	

### مثال

**NaCl:** باستخدام نصف قطر لكاثيون الصوديوم  $\text{Na}^+$  (ملحق ب-1) لكل من عدد التناسق  $\text{CN}=4$  أو  $\text{CN}=6$ . فإن  $r_+/r_- = 113/167 = 0.677$  أو  $r_+/r_- = 116/167 = 0.695$  ويتوقع لكل منهما عدد التناسق  $\text{CN}=6$ . يلائم كاثيون  $\text{Na}^+$  بسهولة في الفجوات الثمانية الأوجه لشبكة  $\text{Cl}^-$ ، والتي هي  $\text{ccp}$ .

**ZnS:** يختلف نصف قطر أيون الخارصين مع تغير عدد التناسق. وتكون نسبة نصف القطر  $r_+/r_- = 74/170 = 0.435$  لعدد التناسق  $\text{CN}=4$  أو  $r_+/r_- = 88/170 = 0.518$  لعدد التناسق  $\text{CN}=6$ . ويتوقع كل منهما أن يكون عدد التناسق  $\text{CN}=6$ ، ولكن القيمة الصغرى قريبة من حدود رباعي الأوجه وهي 0.414. أوجد بالتجربة أن كاثيون  $\text{Zn}^{2+}$  يلائم الفجوات رباعية الأوجه لشبكة  $\text{S}^{2-}$ ، والتي هي إما  $\text{ccp}$  (زنك بلند) أو  $\text{hcp}$  (ورترزيت).

### تمرين 3-7

يحتوي الفلورايت ( $\text{CaF}_2$ ) أيونات الفلوريد في ترتيب المكعب البسيط، وأيونات الكالسيوم في مراكز الجسم المتناوبة، و  $r_+/r_- = 0.97$ . ما عددا التناسق للأيونين المتوقعين بحسب نسبة القطر؟ وما عددا التناسق المعروفان؟ توقع عدد التناسق لأيون الكالسيوم  $\text{Ca}^{2+}$  في المركبين  $\text{CaCl}_2$  و  $\text{CaBr}_2$ .

تتفق التوقعات في المثال والتمرين اتفاقاً معقولاً مع حقائق هذين المركبين، على الرغم من أن  $\text{ZnS}$  مركب تساهمي أكثر منه أيوني. ومع ذلك فإن توقعات نسبة القطر يجب أن تستخدم بحذر؛ لأن الأيونات ليست كرات صلدة. وهناك العديد من الحالات حيث تكون توقعات نسبة القطر غير صحيحة. بينت إحدى الدراسات<sup>2</sup> أن اتفاق الشكل الحقيقي مع الشكل المتوقع حدث تقريباً في ثلثي الحالات فقط، وهناك توافق كبير صحيح عند عدد التناسق  $\text{CN}=8$ ، وتوافق قليل صحيح عند عدد التناسق  $\text{CN}=4$ .

هنالك أيضاً مركبات تكون الكاثيونات فيها أكبر من الأنيونات؛ وفي هذه الحالات تكون نسبة القطر المناسبة  $r_+/r_-$ ، هي التي تحدد عدد التناسق  $\text{CN}$  للأنيونات في فجوات شبكة الكاثيون. كما في فلوريد السيزيوم، حيث  $r_-/r_+ = 119/181 = 0.657$ ، والذي يوجد في مدى عدد التناسق 6. وبهذا يتوافق مع شكل  $\text{NaCl}$  الملاحظ لهذا المركب.

<sup>2</sup> L. C. Nathan, J. Chem. Educ., 1985, 62, 215

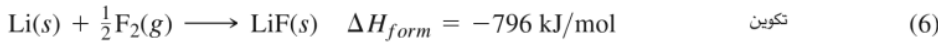
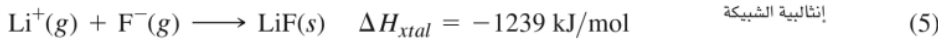
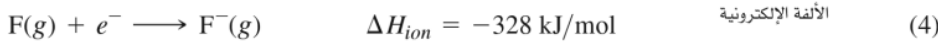
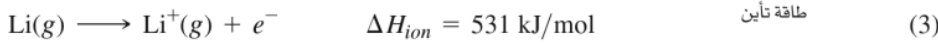
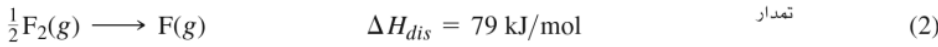
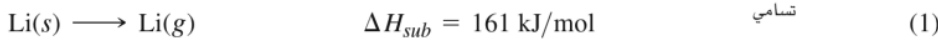
وعندما تكون الأيونات متساوية في الحجم تقريباً، فإن التوزيع المكعبي للأيونات مع الكاتيونات سينتج في مركز الجسم كما في حالة كلوريد السيزيوم؛ حيث عدد التناسق CN=8. وعلى الرغم من أن شكل محكم الرص (بإهمال الفرق بين الكاتيونات والأيونات) قد يبدو لنا بأنه يعطي قوى تجاذب أعلى، فإن شكل CsCl يفصل الأيونات ذات الشحنة نفسها. وبالتالي يقلل قوى التنافر بينها.

يمكن للمركبات التي ليست في حالة مكافئة 1:1 (مثل  $\text{CaF}_2$  و  $\text{Na}_2\text{S}$ ) أن تمتلك أعداد تناسق مختلفة للكاتيونات والأيونات، أو أشكالاً يكون فيها جزء من المواقع المحتملة مملوءاً. ملحوظة: تتوافر تفاصيل مثل هذه الأشكال في كتاب ولز<sup>3</sup> ومراجع أخرى.

يبدو أن تكوين المركبات الأيونية من العناصر واحد من التفاعلات الإجمالية البسيطة، ويمكن أن يكتب في سلسلة خطوات تضاف إلى بعضها لتعطي التفاعل الإجمالي. تعدّ حلقة بورن-هابر (Born-Haber cycle) عملية تأخذ سلسلة من التفاعلات المكوّنة التي يمكن أن تُخَيَّل كخطوات فردية في تكوين المركب. وكمثال، سندرس فلوريد الليثيوم، حيث تضاف التفاعلات الخمسة الأولى لتنتج التفاعل السادس الإجمالي على النحو الآتي:

2-7

### الديناميكا الحرارية لتكوين البلورة الأيونية



تاريخياً، استخدمت مثل هذه الحسابات لتحديد الألفة الإلكترونية، وذلك عندما يكون من الممكن قياس أو حساب قيم الإنثالبية للتفاعلات الأخرى جميعها. وتضاف قيم الإنثالبية للشبكة المحسوبة للقيم الأخرى المقاسة تجريبياً للتفاعلات الأخرى وللتفاعل الإجمالي.  $\text{Li}(s) + \frac{1}{2}\text{F}_2(g) \longrightarrow \text{LiF}(s)$ . وبعد أن أصبح قياس الألفة الإلكترونية أسهل، يمكن استخدام الحلقة الكاملة لتحديد إنثالبية الشبكة بدقة أكثر. وعلى الرغم من أنها حسابات بسيطة جداً، إلا أنه يمكن أن يكون لها تأثير قوي جداً في حساب الديناميكا الحرارية للتفاعلات التي يصعب قياسها مباشرة.

### 1-2-7 طاقة الشبكة LATTICE ENERGY وثابت ماديلونج MADELUNG CONSTANT

يبدو للوهلة الأولى أن حساب طاقة الشبكة للبلورة بسيطاً؛ وذلك بأخذ كل زوج من الأيونات، وحساب مجموع الطاقة الكهروساكنة (إلكتروستاتيكية) بين كل زوج باستخدام المعادلة التالية:

$$\Delta U = \frac{Z_i Z_j}{r_0} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)$$

حيث  $Z_i, Z_j$  = الشحنتين الأيونيتين بوحدات الإلكترون

$r_0$  = المسافة بين مركزي الأيونين

$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$  = شحنة الإلكترون

<sup>3</sup> A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 5th ed., Oxford University Press, New York, 1988

$$4\pi\epsilon_0 = \text{سماحية الفراغ} = 1.11 \times 10^{-10} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$$

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 2.307 \times 10^{-28} \text{ J m}$$

إن جمع تأثيرات الأقرب مع المجاور غير كافية بسبب وجود طاقة كبيرة في التأثيرات الأبعد مدى بين الأيونات. وبلورة بسيطة مثل NaCl، هناك ستة أيونات كلوريد الأقرب المجاورة لأيون الصوديوم عند منتصف طول وحدة الخلية، ولكن المجموعة الأقرب-التالية من المجاورات هي مجموعة من 12 أيون صوديوم عند مسافة 0.707 من طول وحدة الخلية، وتزداد الأعداد بسرعة من هناك. يطلق على مجموع هذه العوامل الهندسية كلها حتى تصبح التأثيرات متناهية في الصغر ثابت ماديلونج (Madelung constant). ويستخدم في معادلة مشابهة للطاقة المولارية

$$\Delta U = \frac{NMZ_+Z_-}{r_0} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)$$

حيث  $N$  هي عدد أفوجادرو، و  $M$  هو ثابت ماديلونج. يعدّ التنافر بين المتجاورات المتقاربة دالة أكثر تعقيداً، ويحتوي عادة على معكوس القوة السادسة إلى الثانية عشرة بالاعتماد على المسافة. معادلة بورن-ماير (Born-Mayer equation) بسيطة وكافية، وتصحح هذه التأثيرات فقط باستخدام المسافة وثابت،  $\rho$ :

$$\Delta U = \frac{NMZ_+Z_-}{r_0} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left( 1 - \frac{\rho}{r_0} \right)$$

نعوض بقيمة  $\rho = 30 \text{ pm}$  للمركبات البسيطة جيداً، وذلك عندما تكون قيمة  $r_0$  أيضاً بوحدة pm. وتكون إنتالبيات الشبكة ضعف القيمة عندما تكون الشحنتان الموجودتان 1 و 2. في حين تكون أربعة أضعاف عندما يكون الأيونان ثنائيي الشحنة. يعطي الجدول 2-7 قيم ثابت ماديلونج لبعض الأشكال البلورية.

الجدول 2-7 ثوابت ماديلونج	
الشكل البلوري	ثابت ماديلونج، $M$
NaCl	1.74756
CsCl	1.76267
ZnS زنك بلند	1.63805
ZnS ورتزايت	1.64132
CaF <sub>2</sub>	2.51939
TiO <sub>2</sub> روتائل	2.3850
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (كوراندم corundum)	4.040

المصدر: D. Quane, J. Chem. Educ., 1970, 47, 396. قام بشرح هذا التعريف وتعريفات أخرى عديدة، والتي تتضمن الشحنة ( $Z$ ) كلها أو بعضاً منها في الثابت. يراعى الانتباه عند استخدام هذا الثابت بسبب تعدد التعريفات المحتملة.

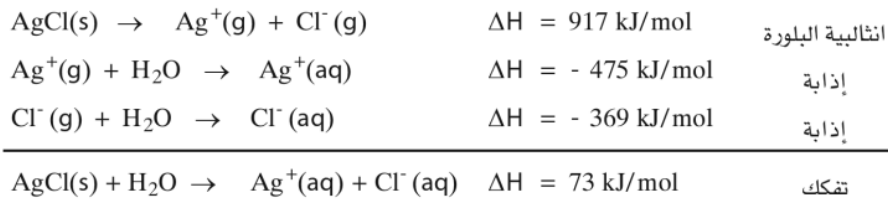
معادلة إنتالبية الشبكة هي:  $\Delta H_{xtal} = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta nRT$ ، حيث  $\Delta n$  هو التغير في عدد الجسيمات في الحالة الغازية عند تكون البلورة (مثلاً، -2 لمركبات AB، و -3 لمركبات AB<sub>2</sub>). إن قيمة  $\Delta nRT$  صغيرة ( $-4.95 \text{ kJ/mol}$  لـ AB، و  $-7.43 \text{ kJ/mol}$  لـ AB<sub>2</sub>)؛ وللحسابات التقريبية، فإن  $\Delta H_{xtal} \approx \Delta U$ .

#### تمرين 4-7

احسب طاقة الشبكة لـ NaCl، باستخدام أنصاف أقطار الأيونات من الملحق ب-1.

## 7-2-2 الذائبية، حجم الأيون (كبير- كبير / صغير- صغير)، ومبدأ HSAB

يمكن استخدام حسابات الديناميكا الحرارية لبيان تأثيرات الإذابة والذائبية. يمكن استخدام التفاعلات التالية للتفاعل الإجمالي:



إذا كان بالإمكان قياس ثلاثة من التفاعلات الأربعة أو حسابها، فإنه يمكن إيجاد التفاعل الرابع بإكمال الحلقة. ومن الممكن تقدير تأثيرات الإذابة للعديد من الأيونات بواسطة مقارنة القياسات المشابهة لعدد من المركبات المختلفة. ومن الطبيعي أن تكون هناك حاجة إلى إضافة إنتروبي الإذابة كجزء من الديناميكا الحرارية للذائبية.

تحتوي الديناميكا الحرارية للذائبية على العديد من العوامل التي تتضمن الحجم والشحنة الأيونية، وقساوة الأيونات أو ليونتها (HSAB)، والشكل البلوري للصلب، والبناء الإلكتروني لكل أيون. تمتلك الأيونات الصغيرة قوى تجاذب كهروساكنة قوية فيما بينها ومع جزيئات الماء، في حين تمتلك الأيونات الكبيرة قوى تجاذب أضعف فيما بينها ومع جزيئات الماء ولكنها قد تستوعب جزيئات ماء أكثر حول كل أيون. تعمل هذه العوامل معاً لجعل المركبات المتكوّنة من أيونين كبيرين أو أيونين صغيرين أقل ذائبية من المركبات المحتوية على أيون واحد كبير وأيون واحد صغير، وخصوصاً عندما يكون لهما مقدار الشحنة نفسها. في الأمثلة المعطاة من العالم باسولو<sup>4</sup> يكون المركب LiF عندما يكون الأيونان صغيرين، ويكون المركب CsI، عندما يكون الأيونان كبيرين، أقل ذائبية من LiI و CsF، حيث يكون أحد الأيونين كبيراً، والآخر صغيراً. وفي الأيونات الصغيرة تتغلب طاقة الشبكة الكبيرة على انثاليات التميء الكبيرة، وأما في الأيونات الكبيرة، فتسمح انثاليات التميء الأصغر لطاقة الشبكة بالهيمنة. يمكن ملاحظة أهمية الأنتروبي من حقيقة أن تركيز محلول مشبع من CsI أكبر بخمس عشرة مرة من المحلول المركز من LiF (مولارية) على الرغم من تغير الإنثالية المفضل قليلاً.

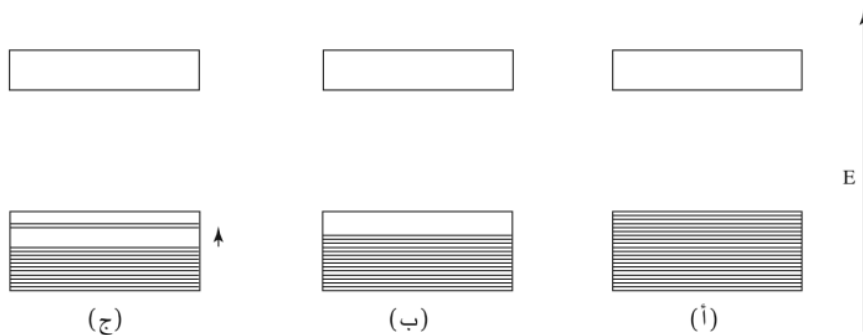
الكاتيون	إنثالية التميء (kJ/mol)	الأيون	إنثالية التميء (kJ/mol)	إنثالية الشبكة (kJ/mol)	صافي إنثالية المحلول (kJ/mol)
Li <sup>+</sup>	- 519	F <sup>-</sup>	- 506	- 1025	0
Li <sup>+</sup>	- 519	I <sup>-</sup>	- 293	- 745	67
Cs <sup>+</sup>	- 276	F <sup>-</sup>	- 506	- 724	58
Cs <sup>+</sup>	- 276	I <sup>-</sup>	- 293	- 590	21

في هذه المجموعة من المركبات الأربعة، يكون التفاعل  $\text{LiI(s)} + \text{CsF(s)} \rightarrow \text{CsI(s)} + \text{LiF(s)}$  طارد للحرارة  $(\Delta H = - 146 \text{ kJ/mol})$  بسبب إنثالية الشبكة العالية لمركب LiF. وهذا يناقض تفسيرات الكهروسالبية البسيطة في أن العناصر الأكثر كهروموجبة والأكثر كهروسالبة يكونان أكثر المركبات استقراراً. وعلى أي حال تتلاءم المركبات نفسها مع تفسيرات قاس-لين، فيضم مركب LiI تركيبة من قاس-قاس، في حين يضم مركب CsI تركيبة من لين-لين، وهما الملحان الأقل ذوباناً (البند 3-6). وتعدّل هذه العوامل أحياناً بتأثيرات معينة؛ بسبب البناء الإلكتروني للأيونات.

<sup>4</sup> F. Basolo, Coord. Chem. Rev., 1968, 3, 213

## المدارات الجزيئية وشكل الحزمة

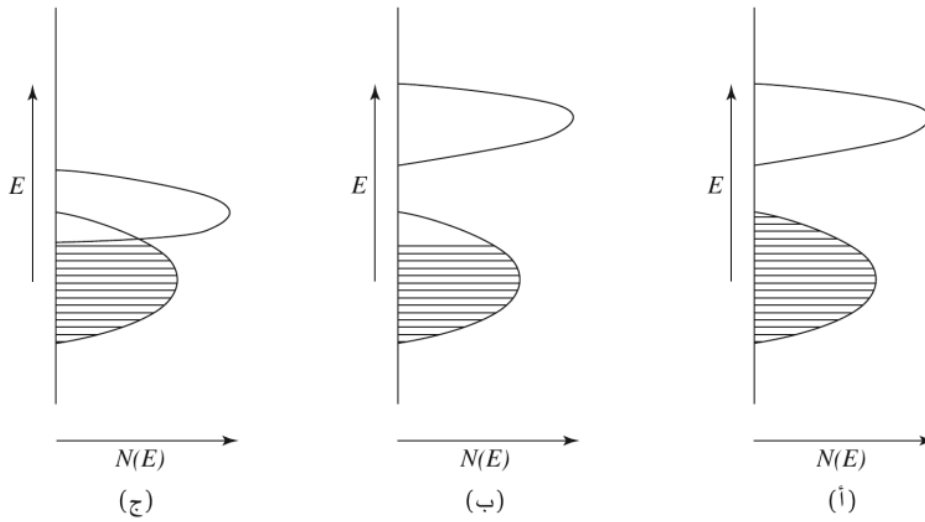
عندما تتكوّن المدارات الجزيئية من ذرتين، فإن كل نوع من المدارات الذرية يعطي مدارين جزيئيين. وعند استخدام عدد  $n$  من الذرات، تُنتج الطريقة نفسها عدد  $n$  من المدارات الجزيئية. وأما في حالة المواد الصلبة، فإن  $n$  تصبح كبيرة جداً (مشابهة لعدد أفوجادرو). وإذا كانت الذرات جميعها في صفٍّ من بُعد واحد، فلن يحتوي المدار الأدنى طاقة على عُقد، أما المدار الأعلى فسيحتوي على  $n-1$  من العُقد؛ يصبح الشكل العُقد في الأبعاد الثلاثة للمادة الصلبة أكثر تعقيداً، ولكنه يبقى امتداداً لهذا النموذج الخطي. ولأن عدد الذرات كبير، فإن عدد المدارات ومستويات الطاقة القريبة في الطاقة كبير أيضاً. وتكون النتيجة حزمة (band) من المدارات المتشابهة في الطاقة، وليست مدارات مفصولة كما في الجزيئات الصغيرة<sup>5</sup>. وتشتمل هذه الحزم بعد ذلك على إلكترونات الذرات. يطلق على الحزمة الأعلى طاقة، والمحتوية على إلكترونات حزمة التكافؤ (valence band)؛ في حين تسمى الحزمة الأعلى التالية لها والفارغة بحزمة التوصيل (valence band). وفي العناصر التي فيها حزم التكافؤ ممتلئة، وهناك فرق كبير في الطاقة بين حزمة التكافؤ الأعلى وحزمة التوصيل الأدنى، و- تمنع فرجة الحزمة (band gap) هذه حركة الإلكترونات، فإن المادة تتصرف كعازل (insulator)؛ لأن الإلكترونات مقيدة في حركتها. أما العناصر التي فيها المدارات معبأة جزئياً، فيصبح تمييز الحد الفاصل بين حزمي التكافؤ والتوصيل غير واضح، ويتطلب القليل من الطاقة لتحريك بعض الإلكترونات إلى مستويات طاقة أعلى في الحزمة. ونتيجة لذلك تصبح هذه الإلكترونات حرة الحركة في البلورة كما هي للفجوات (holes) (فراغات الإلكترون) المتروكة في الجزء المعبأ من الحزمة. تعد هذه المواد موصلات (conductors) للتيار الكهربائي؛ لأن حركة كل من الإلكترونات والفجوات حرة. وعادة ما تعد هذه المواد موصلات جيدة للحرارة أيضاً؛ وذلك بسبب أن الإلكترونات لها حرية الحركة خلال البلورة؛ كما أنها تنقل الطاقة. وكما هو مطلوب من خلال القواعد العادية للإلكترونات المحتلّة لمستويات الطاقة الأدنى، فإن الفجوات تتجه لتكون في المستويات العليا داخل الحزمة. يوضح الشكل 13-7 شكل الحزمة للعوازل والموصلات.



الشكل 13-7 شكل الحزمة للعوازل والموصلات. (أ) عازل. (ب) فلز دون فرق جهد. (ج) فلز بإلكترونات متارة بواسطة فرق الجهد.

يوصف تركيز مستويات الطاقة خلال الحزم بمصطلح كثافة المستويات (density of states)،  $N(E)$ ، والمحددة فعلياً لزيادة قليلة من الطاقة  $dE$ . يوضح الشكل 14-7 ثلاثة أمثلة، اثنين منها بفاصل واضح بين الحزم، وواحد بحزم متداخلة. الجزء المظلل من الحزمة ممتلي، والجزء غير المظلل فارغ. ويوضح الشكل عازلاً له حزمة تكافؤ ممتلئة، ومعدناً، حيث حزمة التكافؤ ممتلئة جزئياً. وعند تسليط جهد كهربائي، يمكن لبعض الإلكترونات أن تتحرك إلى طاقات أعلى قليلاً، لتترك فراغات أو فجوات في الجزء الأسفل من الحزمة. ويمكن للإلكترونات عند قمة الجزء الممتلي أن تتحرك في اتجاه معين، والفجوات في الاتجاه المعاكس لتوصل التيار الكهربائي. وفي الحقيقة، تبدو أن الفجوات متحركة؛ لأن الإلكترون ينقل ليملاً الفجوة فتترك خلفها فجوة أخرى في مكانها السابق.

<sup>5</sup> R. Hoffmann, Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures, VCH Publishers, New York, 1988, pp. 1-7.



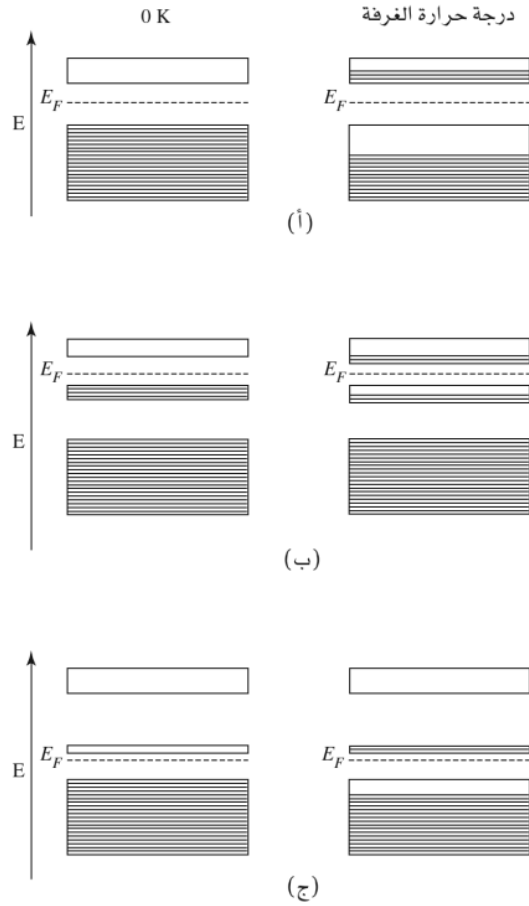
**الشكل 7-14** حزم الطاقة وكثافة المستويات.  
 (أ) عازل، حزمة تكافؤ ممتلئة. (ب) فلز،  
 بحزمة تكافؤ ممتلئة جزئياً وحزمة فارغة  
 مفصولة. (ج) فلز يحزم متداخلة ناتجة  
 عن طاقات متساوية من المدارات الذرية  
 الابتدائية.

### تمرين 7-5

يستخدم هوفمان سلسلة خطية من ذرات الهيدروجين كنموذج ابتدائي لتفسير نظرية الحزمة. استخدم سلسلة خطية من ثماني ذرات هيدروجين، وارسم علاقات الطور (الإشارات السالبة والموجبة) للمدارات الجزيئية المحتمل تكونها جميعها. وتكوّن هذه المدارات الرابطة في الأسفل ونابذ للارتباط في أعلى الحزمة.

تتناقص توصيلية الفلزات بزيادة درجة الحرارة؛ نتيجة لزيادة حركة التذبذب للذرات التي تتداخل مع حركة الإلكترونات، وتزيد من مقاومتها لتدفق الإلكترونات. وتعد التوصيلية العالية (المقاومة القليلة) بشكل عام، والتوصيلية المنخفضة بزيادة درجة الحرارة من خصائص الفلزات. تمتلك بعض العناصر حزمًا ممتلئة تمامًا أو فارغة تمامًا، ولكن تختلف عن العوازل في أن لها حزمًا متقاربة في الطاقة (حوالي 2 eV أو أقل). ومن الأمثلة على ذلك عنصر السليكون والجرمانيوم. حيث تمتلك بلوراهما بناء شكل الماس، وتكون أقرب فيما تكون لروابط تساهمية اعتيادية، وبأربعة روابط لكل ذرة. أما عند درجات الحرارة المنخفضة جدًا، فتصبح مواد عازلة، وتكون حزمة التوصيل قريبة جدًا في الطاقة من حزمة التكافؤ. ولكن عند درجات الحرارة المرتفعة، وعند تطبيق فرق جهد على البلورة، فإنه يمكن للقليل من الإلكترونات أن تقفز لحزمة التوصيل الأعلى (الفارغة)، كما هو مبين في الشكل 7-15 (أ). وتصبح هذه الإلكترونات حرة الحركة خلال البلورة. ويمكن أيضًا أن تبدو الفراغات أو الفجوات المتروكة في الحزمة الأقل طاقة متحركة، حيث تتحرك الإلكترونات للملئها. وبهذه الطريقة يمكن لكمية قليلة من التيار الكهربائي أن تتدفق. وعندما ترتفع درجة الحرارة أكثر، تُثار إلكترونات أكثر إلى الحزمة الأعلى، وتتكون فجوات أكثر في الحزمة الأدنى، وتزداد التوصيلية (تقل المقاومة). وهذه خاصية مميزة لأشباه الموصلات (semiconductors). تمتلك أشباه الموصلات توصيلية أكبر بكثير من العوازل وتوصيلية أقل من الموصلات.

يمكن تغيير خصائص أشباه الموصلات ضمن حدود ضيقة. ونتيجة لذلك يمكن التحكم في تدفق الإلكترونات بتطبيق فولتية مناسبة لبعض أشباه الموصلات المعدلة. ويعتمد المجال الكلي للإلكترونيات الحالة الصلبة (الترانزستورات والدوائر الكهربائية المتكاملة (transistors and integrated circuits)) على هذه الظاهرة. السليكون والجرمانيوم أشباه موصلات نقية (intrinsic semiconductors)؛ وهذا يعني أن المواد النقية لها خواص أشباه الموصلات. ويمكن للمركبات الجزيئية وغير الجزيئية أيضًا أن تكون أشباه موصلات. يعطي الجدول 7-3 قائمة قصيرة لبعض المركبات غير الجزيئية وفجوات الحزمة لها. ويمكن لبعض العناصر النقية من غير أشباه الموصلات أن تعدل بإضافة كمية قليلة من عنصر آخر له مستويات طاقة قريبة من التي للمضيف لتكوّن



الشكل 15-7 حزم شبه الموصل عند 0 K وعند درجة حرارة الغرفة. (أ) شبه موصل نقي. (ب) شبه موصل نوع n. (ج) شبه موصل نوع p.

أشباه موصلات مطعّمة (doped semiconductors). يمكن للتطعيم أن يوصف كاستبدال القليل من ذرات العنصر الأصلي بذرات تمتلك إلكترونات أقل أو أكثر. إذا كانت المادة المضافة لها إلكترونات أكثر في سطح التكافؤ من المادة المضيفة، فإن الناتج سيكون شبه موصل من نوع n (*n-type semiconductor*) تدل n على السالب، وهذا يعني إضافة إلكترونات)، كما هو موضح في الشكل 15-7 (ب). ومن الأمثلة على هذا النوع الفسفور في المضيف اليليكون، بإلكترونات التكافؤ الخمسة مقارنة مع الأربعة في السليكون. تمتلك هذه الإلكترونات طاقات أقل قليلاً في الطاقة من حزمة التوصيل للسليكون. وبإضافة القليل من الطاقة، يمكن للإلكترونات من سطح الطاقة المضاف هذا أن تقفز للحزمة الفارغة للمادة المضيفة، لتنتج توصيلية أعلى.

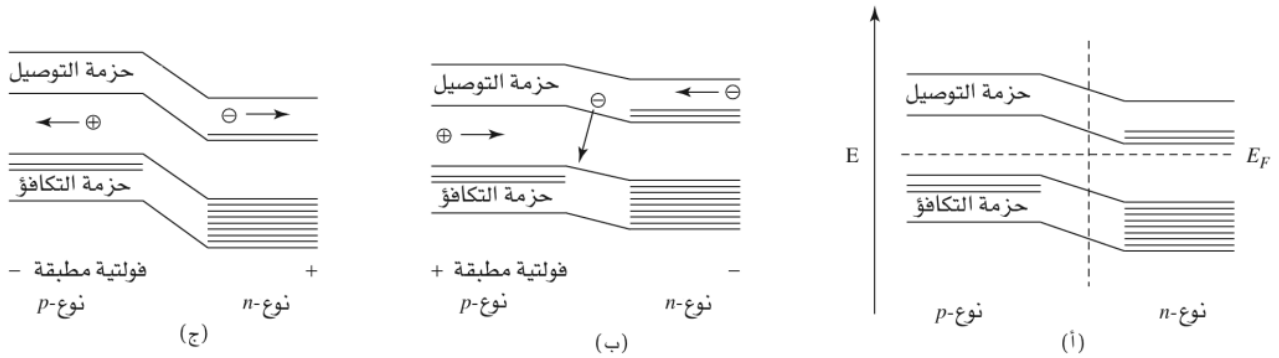
إذا كانت إلكترونات التكافؤ في المادة المضافة أقل من تلك التي للمضيف، فإنها سوف تضيف فجوات موجبة، والنتيجة هي شبه موصل من نوع p (*p-type semiconductor*)، كما هو موضح في الشكل 15-7 (ج). يعد الألومنيوم في المضيف السليكون تطعيماً من نوع p، وإلكتروناته الثلاثة عوضاً عن الأربعة في حزمة قريبة جداً في الطاقة من حزمة التكافؤ للسليكون. إن إضافة كمية قليلة من الطاقة ترفع الإلكترونات من حزمة التكافؤ للمضيف إلى هذا المستوى الجديد، وتولد فجوات في حزمة التكافؤ للمضيف. وبالتالي تزداد التوصيلية. يمكن بالتطعيم الحذر والدقيق أن تُفصل التوصيلية بحرص بحسب الاستخدام المطلوب. تستخدم طبقات من أشباه الموصلات النقية من نوعي n، و p معاً مع المواد العازلة لتكوين الدوائر الكهربائية المتكاملة التي تعد مهمة جداً في صناعة الإلكترونيات. يتم التحكم بتوصيلية الجهاز بواسطة التحكم في الفولتية المطبقة عند التوصيلات التي بين الطبقات المختلفة.

يعتمد عدد الإلكترونات القابلة للقفز بين حزمتي التكافؤ والتوصيل على درجة الحرارة وفرجة الطاقة بين الحزمتين. في شبه الموصل النقي، فإن سطح فيرمي (*Fermi level*) ( $E_F$ )، هو الطاقة التي يكون للإلكترون عندها قابلية متساوية ليكون في أي من المستويين، وهي قريبة من منتصف فرجة الحزمة. ترفع إضافة مطعوم

الجدول 5-7  
أشباه الموصلات

العنصر	فرجة الحزمة (eV)
Si	1.11
Ge	2.2
المجموعات (13-15) (المركبات)	
GaP	2.25
GaAs	1.42
InSb	0.17
المجموعات (12-16) (المركبات)	
CdS	2.40
ZnTe	2.26





**الشكل 16-7** مخطط حزمة الطاقة لوصلة  $p-n$ . (أ) عند الاتزان يصبح مستويًا فيرمي عند الطاقة نفسها متغيرين عن مستوي فيرمي من نوع  $n$  أو  $p$  النقية؛ لأن القليل من الإلكترونات يمكن أن تمر خلال الحدود (الخط المتقطع العمودي). (ب) مع انحياز تقدي، يتدفق التيار تلقائيًا. (ج) مع انحياز عكسي، يتدفق التيار قليلاً جداً.

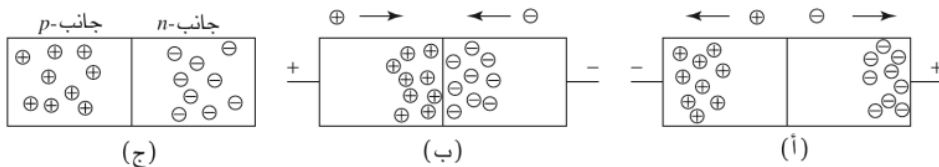
من نوع  $n$  سطح فيرمي لطاقة قريبة من منتصف فرجة الحزمة بين كل من الحزمة الجديدة وحزمة التوصيل للمُضيف. يقلل إضافة مطعوم من نوع  $p$  سطح فيرمي إلى نقطة قريبة من منتصف فرجة الحزمة بين كل من حزمة التوصيل الجديدة وحزمة التكافؤ للمُضيف.

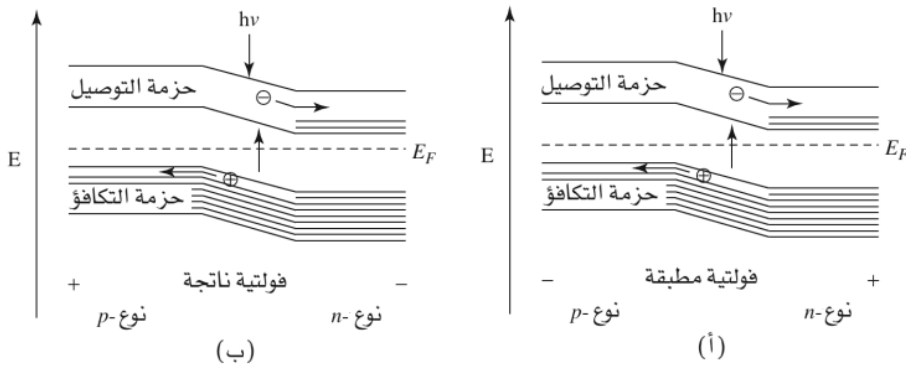
### 7-3-1 الصمامات الثنائية، تأثير الفولتية الضوئية والصمامات الثنائية لانبعاث الضوء

تُشأ وصلة  $p-n$  من خلال وضع طبقات من شبه الموصلات من نوعي  $p$  و  $n$  معاً. يمكن لعدد قليل من إلكترونات الحزمة الموصلة في مادة من نوع  $n$  أن يغادر إلى حزمة التكافؤ في مادة من نوع  $p$ ، لتصبح المادة من نوع  $n$  موجبة الشحنة، والمادة من نوع  $p$  سالبة الشحنة. ونصل إلى الاتزان سريعاً؛ لأن القوى الكهروستاتيكية كبيرة جداً تسمح بتراكم الشحنات الكثيرة. يمنع الفصل بين الشحنات انتقال المزيد من الإلكترونات. وعند هذه النقطة، تكون لمستويات فيرمي الطاقة نفسها. وكما هو مبين في الشكل 7-16. وتبقى فرجة الحزمة نفسها في كلا المستويين، حيث إن مستويات الطاقة للطبقة من النوع  $n$  منخفضة بسبب الشحنة الموجبة. إذا طُبّق جهد سالب على النوع  $n$ ، وجهد موجب على النوع  $p$  من نقطة الاتصال فإن هذا يسمى بالانحياز التقدي (forward bias). ولهذا ترفع الإلكترونات الزائدة سطح حزمة التوصيل للنوع  $n$ ، ومن ثم تمتلك طاقة كافية لتتحرك إلى الجانب من النوع  $p$ ، فتتحرك الفجوات في اتجاه نقطة الاتصال من اليسار، في حين تتحرك الإلكترونات في اتجاه نقطة الاتصال من اليمين. وبالتالي يلغيان بعضهما بعضاً عند نقطة الاتصال، ويتدفق التيار الكهربائي بسهولة. أما إذا عكس التيار (انحياز عكسي (reverse bias))، فإن طاقة مستويات النوع  $n$  ستخفض مقارنة بالنوع  $p$ ، وتتحرك كل من الفجوات والإلكترونات مبعدة عن نقطة الاتصال، ويتدفق القليل من التيار. ويعدّ هذا وصفاً للصمام الثنائي (diode) الذي يسمح للتيار بالتدفق بسهولة في اتجاه واحد، ولكنه يحوي مقاومة عالية لتدفق التيار في الاتجاه العكسي، كما هو موضح في الشكل 7-17.

ويمكن لوصلة من هذا النوع أن تستخدم كمفتاح حساس للضوء. وإذا تم تطبيق انحياز عكسي (إلكترونات إضافية تزوّد للطرف  $p$ )، فإن التيار لا يمكنه أن يتدفق، كما هو موصوف للصمامات الثنائية. ومن ناحية أخرى، إذا كان الفرق في الطاقة بين حزمة كل من التكافؤ والتوصيل لشبه الموصل قليلاً بشكل كافٍ، فإن ضوءاً بأطوال الموجات المرئية لديه الطاقة اللازمة سيرفع الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل، كما هو موضح في الشكل 7-18. يزيد الضوء الساقط على نقطة الاتصال من عدد الإلكترونات في حزمة التوصيل، وكذلك من عدد

**الشكل 7-17** تصرف الصمام الثنائي. (أ) دون تطبيق فولتية، لا يتدفق التيار، وتتعادل بعض الشحنات قريباً من نقطة الاتصال بواسطة نقل الإلكترونات. (ب) انحياز تقدي؛ تيار يتدفق تلقائياً، مع فجوات وإلكترونات تجتمع عند نقطة الاتصال. (ج) انحياز عكسي؛ يمكن للقليل جداً من التيار أن يتدفق؛ لأن الفجوات والإلكترونات تتحرك مبعدة عن بعضها.





**الشكل 18-7** التأثير الضوئي الفولتي.  
(أ) حيث يعمل كمفتاح لتنشيط الضوء.  
(ب) توليد الكهرباء. يدفع الضوء الإلكترونات ضمن نطاق التوصيل عند الوصلة.

الفجوات في حزمة التكافؤ، مما يسمح للتيار أن يتدفق على الرغم من الانحياز العكسي. وتعمل هذه الوصلات كمفتاح كهروضوئي؛ لأنها تمرر تياراً عند سقوط الضوء عليها.

إذا لم تطبق فولتية خارجية، وكانت الفرجة تمتلك الطاقة المناسبة، فيمكن للضوء الساقط على نقطة الاتصال أن يزيد من انتقال الإلكترونات من المادة نوع  $p$  إلى حزمة التوصيل للمادة من نوع  $n$ . وإذا صُنعت توصيلات خارجية للمستويين، فإنه يمكن للتيار أن يتدفق خلال هذه الدائرة الخارجية. تستخدم الخلايا الفولتية الضوئية (Photovoltaic cells) من هذا النوع عادة في الحاسبات أو في المواقع المعزولة، وتستخدم بازدياد لتوليد الكهرباء للمنازل، وللأستخدامات التجارية.

يمكن لوصلة الانحياز التقدمي أن تعكس هذه العملية وتطلق ضوءاً كصمام ثنائي باعث للضوء (light emitting diode (LED)). يُحمل التيار بواسطة الفجوات على الجانب من نوع  $p$ ، وبواسطة الإلكترونات على الجانب من نوع  $n$ . وعند تحرك الإلكترونات من طبقة النوع  $n$  إلى طبقة النوع  $p$ ، فإنها ستتحرك مع الفجوات. وإذا كان تغير الطاقة الناتج بالقيمة الصحيحة، فيمكن لها أن تنطلق كضوء مرئي (توهج (luminescence))، وينتج من ذلك صمام LED. عملياً، يمكن أن يستخدم  $\text{GaP}_{1-x}\text{As}_x$  حيث  $x = 1.00$  إلى  $0.40$  لصمامات LEDs التي تشع الضوء الأحمر (فرجة الحزمة  $1.88 \text{ eV}$ ) إلى الضوء الأخضر ( $2.23 \text{ eV}$ ). ويمكن لطاقة الضوء المنبعث أن تتغير بواسطة التحكم بمكونات المادة. يحوي GaAs فرجة حزمة ذات طاقة حوالي  $1.4 \text{ eV}$ ، في حين يحوي GaP فرجة الحزمة بحوالي  $2.25 \text{ eV}$ . كما تزداد طاقة فرجة الحزمة باطراد مع زيادة جزء الفسفور، مع تغير حاد في الميل عند  $x = 0.45$ ، حيث يوجد هناك تغير من فرجة الحزمة المباشرة إلى فرجة الحزمة غير المباشرة.<sup>6</sup> وفي المواد الغنية بعنصر الأرسين، تسقط الإلكترونات مباشرة عبر فرجة الطاقة نحو الفجوات في المستوى الأدنى (فرجة الحزمة المباشرة) وينبعث الضوء بفعالية عالية. وأما في المواد الغنية بعنصر الفسفور، فيجب أن يصاحب هذه العملية تغير في طاقة الاهتزاز للبلورة (فرجة الحزمة غير المباشرة). وتعد هذه العملية غير المباشرة أقل فعالية، وتتطلب إضافة مطعوم لتعطي انبعاثاً فعالاً بواسطة تخفيف هذه القواعد. كما تمتلك هذه المواد أيضاً أطيايف انبعاث أو امتصاص أكثر تعقيداً؛ بسبب إضافة المطعوم على عكس المواد الغنية بالأرسين التي تمتلك أطيايفاً بحزمة بسيطة واحدة. وتتحسن فعالية الانبعاث لكلا النوعين عند درجات الحرارة الأقل، والتي عندها تختزل شدة الاهتزازات. ويلاحظ التصرف نفسه في صمامات LEDs ذات الصيغة  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ؛ حيث تزداد حزم الانبعاث (من  $840 \text{ nm}$  لقيمة  $x = 0.05$  إلى  $625 \text{ nm}$  لقيمة  $x = 0.35$ ) لأطوال موجة أقصر وشدة أكبر بكثير نتيجة التبريد لدرجة حرارة النيتروجين السائل ( $77 \text{ K}$ )

إن إضافة طبقة ثالثة بفرجة حزمة كبيرة، وصنع أبعاد الجهاز بدقة سيغيران من تصرف صمام LED إلى ليزر الحالة الصلبة. يطعم الجاليوم أرسينايد ليعطي طبقتين من نوع كل من  $n$ ، و  $p$ ، ومن ثم فرجة حزمة

<sup>6</sup>A. G. Thompson, M. Cardona, K. L. Shaklee, and J. C. Wooley, Phys. Rev., **1966**, 146, 601; H. Mathieu, P. Merle, and E. L. Ameziene, Phys. Rev., **1977**, B15, 2048; M. E. Staumanis, J. P. Krumme, and M. Rubenstein, J. Electrochem. Soc., **1977**, 146, 640

أكبر في طبقة النوع  $p$ ، وذلك بإضافة  $\text{GaAs} \downarrow \text{Al}$  والمستخدم عادة في هذه الخلطة. والتصريف العام نفسه كما في صمام LED، مع الانحياز التقدمي على نقطة الاتصال لينتج التوهج. تمنع إضافة فرجة الحزمة الأكبر لطبقة النوع  $p$  الإلكترونات من الحركة خارج منتصف طبقة النوع  $p$ . وإذا كان طول الجهاز نصف عدد أطوال الأمواج المتممة للضوء المنبعث بالضبط، فإن الفوتونات المنطلقة من توحيد الإلكترونات والفجوات ستعكس بواسطة الحواف، وتحفز انبعاث فوتونات أكثر في طور الفوتونات الأول نفسه. وتكون النتيجة الصافية زيادة كبيرة في عدد الفوتونات في اتجاه معين لتتحرك في حزمة الليزر. تستخدم هذه الظاهرة في لون الليزر الأحمر الشائع في المؤشرات (pointers) وماسحات السوبرماركت.

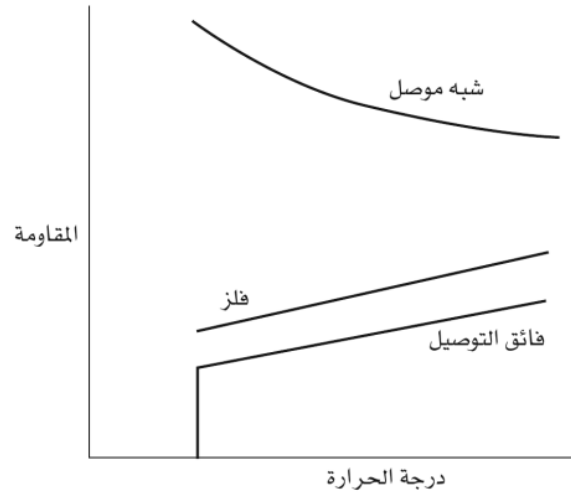
#### 4-7

#### التوصيل الفائق

تتغير توصيلية بعض الفلزات فجأة عند درجات الحرارة القريبة من الهيليوم السائل (عادة تحت درجة 10 K)، كما في الشكل 7-19، وتصبح فائقة التوصيل (superconductor)، وهو تأثير اكتشف من قبل العالم كامرلينج أونز Kammerlingh Onnes في العام 1911<sup>7</sup> في أثناء دراسة الزئبق عند درجة حرارة الهيليوم السائل. وفي هذه الحالة لا تظهر الفلزات أي مقاومة لتدفق الإلكترونات، وتبدأ التيارات بالتدفق في حلقة مغلقة متواصلة غير محدودة (لعدة عقود على أقل تقدير) دون تغير يذكر. للكيميائيين فإن أحد أهم الاستخدامات لهذا التأثير هو المغناطيس فائقة التوصيل المستخدمة في أجهزة الطنين النووي المغناطيسي التي تسمح بتوليد مجالات مغناطيسية كبيرة جداً أكثر من التي يمكن الحصول عليها من المغناطيس الكهربي العادية.

#### 1-4-7 السبائك الفائقة التوصيل المنخفضة الحرارة

توجد بعض المواد الفائقة التوصيل الأكثر شيوعاً كسبائك من عنصر النيوبيوم، وبالتحديد سبائك Nb-Ti التي يمكن تحضيرها على شكل سلك، ويتعامل معها بسهولة نسبية. يحوي هذا النوع I من فائقات التوصيل خاصية إضافية، وهي طرد الفيض المغناطيسي كله، وذلك عند تبريدها لحرارة أقل من درجة الحرارة الحرجة ( $T_c$ , critical temperature). يطلق على هذا تأثير مايزنر (Meissner effect). ويصبح هذا التأثير هو السمة الأهم حتى يصل المجال المغناطيسي قيمة حرجة  $H_c$ ، وهي النقطة التي عندها يقضي المجال المغناطيسي المطبق على خاصية التوصيل الفائق. وكما هو الحال في الاعتماد على درجة الحرارة، فإن التغير يحدث بين كل من التوصيل الفائق والطبيعي فجأة أكثر منه تدريجياً. وجدت أعلى درجة حرارة  $T_c$  لسبائك النيوبيوم عند 23.3 K لسبيكة  $\text{Nb}_3\text{Ge}$ <sup>8</sup>.



الشكل 7-19 اعتماد المقاومة على درجة الحرارة في أشباه الموصلات، الفلزات، والموصلات الفائقة.

<sup>7</sup> H. Kammerlingh Onnes, *Akad Van Wetenschappen (Amsterdam)*, 1911, 14, 113, and *Leiden Comm.*, 1911, 122b, 124c

<sup>8</sup> C. P. Poole, Jr., H. A. Farach, and R. J. Creswick, *Superconductivity*, Academic Press, San Diego, 1995, p. 22.

إن اعتماد النوع II من فائقات التوصيل على المجال أكثر تعقيداً، فعند درجة حرارة أقل من درجة الحرارة الحرجة، فإنها تمنع دخول المجال المغناطيسي كلياً. وبين درجة الحرارة الحرجة الأولى هذه ودرجة الحرارة الحرجة الثانية، فإن هذه المواد تسمح باختراق جزئي للمجال، وإذا وصلت إلى درجة حرارة أعلى من درجة الحرارة الحرجة الثانية، فإنها تفقد خواص التوصيل الفائق، وتظهر خواص التوصيل الطبيعي. وفي منطقة درجة الحرارة المتوسطة، يبدو أن هذه المواد تمتلك خليطاً من مناطق التوصيل الفائق والطبيعي.

تمت دراسة تأثير مايزنر لعمل تطبيقات عملية عليه في عدة مجالات، منها القطارات المحمولة مغناطيسياً، وعلى الرغم من الاستخدام الحالي لتأثيرات كهرومغناطيسية أخرى لهذا الغرض. فإن هذه الظاهرة توضح عملياً بتبريد قطعة صغيرة من مادة فائقة التوصيل إلى أقل من درجة الحرارة الحرجة، ثم وضع مغناطيس صغير فوقها. سيدلّ المغناطيس فوق فائق التوصيل؛ وذلك لأن فائق التوصيل سيتنافر مع الفيض للمغناطيس. وسيبقى المغناطيس معلقاً مادامت درجة حرارة فائقة التوصيل أقل من الدرجة الحرجة؛ لأنها سوف تطرد الفيض المغناطيسي من داخلها، وتبقى المغناطيس على مسافة منها.

تعمل ظاهرة الارتفاع فقط للنوع II من فائقات التوصيل؛ ولأن خطوط المجال المغناطيسي التي تدخل فائقة التوصيل تقاوم الحركة الجانبية، وتسمح لتوازن بين التنافر المغناطيسي والجاذبية لتجعل المغناطيس يطفو فوق فائق التوصيل. ومع فائقة التوصيل من النوع I، فلا يمكن لخطوط المجال المغناطيسي أن تدخل فائقة التوصيل بتأناً؛ وذلك بسبب عدم وجود مقاومة للحركة الجانبية. ولهذا لن يبقى المغناطيس ساكناً فوق فائقة التوصيل.

تستخدم في صناعة ملفات المغناطيس فائقة التوصيل عادةً مخاليط من Nb-Ti-Cu أو Nb<sub>3</sub>Sn-Cu، حيث تعطي توازناً بين المرونة لتشكيل أسهل للسلك و  $T_c$ ، وهي حوالي 10 K لهذه المواد.

تسمح المغناطيس فائقة التوصيل لتدفق تيارات كهربائية عالية جداً دون تغيير بتأناً مادام المغناطيس بارداً كفاية. وعملياً، يقلل وجود دورق ديوار خارجي (outer Dewar) يحتوي على نيتروجين سائل (درجة الغليان 77.3 K) من تبخر الهيليوم السائل (درجة الغليان 4.23 K) الموجود في دورق ديوار داخلي (inner Dewar) يحيط بملفات المغناطيس. يوصل مصدر طاقة للمغناطيس، ويزود بتيار كهربائي ليوصله إلى المجال المناسب، وبعد ذلك يزال مصدر الطاقة، ويتدفق التيار الكهربائي باستمرار، محافظاً على المجال المغناطيسي.

الهدف الرئيس من أبحاث فائقة التوصيل هو الحصول على مادة فائقة التوصيل عند درجات الحرارة المرتفعة؛ وذلك لإزالة الحاجة إلى الهيليوم والنيتروجين السائلين اللازمين للتبريد.

## 2-4-7 نظرية التوصيل الفائق (أزواج كوبر) (COOPER PAIRS)

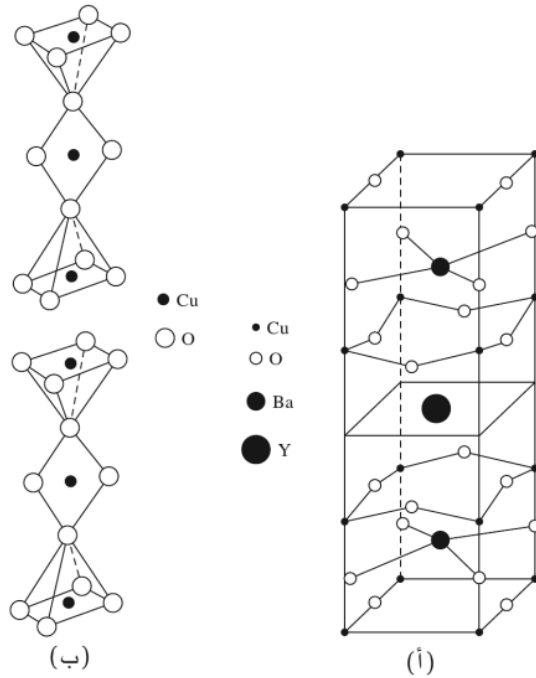
في أواخر خمسينيات القرن الماضي، وبعد أكثر من 40 عاماً على اكتشافها، قدّم كل من العلماء باردين، وكوبر، وشريفر<sup>9</sup> (Bardeen, Cooper, and schrieffer (BCS)) نظرية BCS لتفسير التوصيل الفائق. تفترض نظريتهم انتقال الإلكترونات خلال المادة على شكل أزواج على الرغم من التنافر الكهروساكن فيما بينهما مادام كل منهما له غزل معاكس. تساعد الاهتزازات القليلة للذرات في الشبكة في تكوين أزواج كوبر؛ وكلما تحرك إلكترون واحد مبتعداً، سحبت الذرات القريبة المشحونة بشحنة موجبة نحوه قليلاً. ويزيد هذا من كثافة الشحنة الموجبة، وسيجذب هذا التجمع إلكترونات ثانياً. يستمر هذا التأثير خلال البلورة بطريقة شبيهة إلى حد ما من الجماهير الرياضية عندما يصنعون موجات داخل الملعب. ويكون التجاذب بين الإلكترونين قليلاً، ويبدل كل منهما شريكه بشكل متكرر، ولكن التأثير الإجمالي هو أن الشبكة تساعد في طريقيهما أكثر من أن تتعارض معهما، كما هو الحال في التوصيل المعدني. وإذا رُفعت درجة الحرارة فوق  $T_c$ ، فإن الحركة الحرارية للذرات ستكون كافية لأن تتغلب على التجاذب البسيط بين الإلكترونين. ويتوقف التوصيل الفائق.

<sup>9</sup> J. Bardeen, L. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, **1957**, 108, 1175; J. R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity*, W. A. Benjamin, New York, 1964; A. Simon, *Angew. Chem.*, Int. Ed., **1997**, 36, 1788.

### 3-4-7 الموصلات الفائقة التوصيل العالية الحرارة ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ والمركبات القريبة منها)

في عام 1986 اكتشف العالمان بدنورز ومولر (Bednorz and Müller) أن أكسيد السيراميك  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  له خاصية التوصيل الفائقة فوق درجة حرارة 30 K عندما يطعم بالعناصر Ba، Sr، أو Ca ليكوّن مركبات مثل  $(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4$ <sup>10</sup> فتح هذا الكشف المجال أمام احتماليات أكثر لاستخدام فائقات التوصيل. وبعد ذلك في عام 1987، اكتُشف  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  الذي يحوي  $T_c$  أعلى تساوي 93 K<sup>11</sup> وتعد هذه المادة، المسماة 1-2-3-1 مكافأة الفلزات فيه، من النوع II من فائقات التوصيل التي تطرد الفيض المغناطيسي عند المجال المنخفض، ولكنها تسمح لبعض خطوط المجال المغناطيسي لتمر عند المجالات العالية. وتبعاً لذلك تتوقف خاصية التوصيل الفائقة عند المجالات العالية. لقد تم تحضير العديد من المركبات المشابهة منذ ذلك الحين، ووجدت أنها فائقة التوصيل عند درجات الحرارة هذه، أو حتى أعلى منها. ويعد هذا النوع من الموصلات الفائقة ذا أهمية كبيرة عملياً، وذلك بسبب قابليته للتبريد بالنيتروجين السائل أكثر من الهيليوم السائل الذي يعد مبرداً أعلى قيمة. ولكن الطبيعة السيراميكية لهذه المواد تجعلها أكثر صعوبة للتعامل معها من الفلزات. حيث تكون هذه المواد هشّة ولا يمكن صنعها على شكل سلك، مما يجعل من عملية التصنيع مشكلة. يعمل الباحثون حالياً للتغلب على هذه المشاكل بواسطة تعديل الصيغ، أو ترسيب المواد على مادة حاملة مرنة. ولقد تم حديثاً تسجيل درجة حرارة حرجة عند 164 K للمادة  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-\delta}$  تحت الضغط.<sup>12</sup>

إن أشكال المواد فائقة التوصيل ذات درجة الحرارة العالية متعلقة ببعضها، ومعظمها من مستويات وسلاسل أكسيد النحاس، كما هو مبين في الشكل 7-20. في المادة  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ، التي تتكسد على شكل مقياس من هرم مربع القاعدة، ومربع مستو، وهرم رباعي القاعدة مقلوب. حيث توجد ذرات النحاس في قمة طبقات الشكل 7-20 (أ)



الشكل 7-20 منظران للمركب

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  الأورثورومبي. (أ) وحدة الخلية. تعد الذرة Y الوسطية في سطح الانكاس. (نقلًا عن C.P. Poole, Jr., H. A. Farach and R. J. Creswick, *Superconductivity*, Academic Press, San Diego, 1995, p. 181 مع الترخيص. (ب) تراص مقياس أكسيد النحاس. نقلًا عن C.P. Poole, Jr., T. Datta, and H. A. Farach, *Copper Oxide Superconductors*, John Wiley & Sons, New York, 1988, p. 100, © John Wiley & Sons استخدمت بواسطة الترخيص.

<sup>10</sup> J. G. Bednorz and K. A. Müller. *Z. Phys B*, 1986, 64, 189.

<sup>11</sup> M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 58, 908

<sup>12</sup> L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Ziong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert, and H. K. Mao, *Phys. Rev. B*, 1994, 50, 4260

وأسفلها وفي الشكل 7-20 (أ) في مقياس المربع المستوي؛ الشكل 7-20 (ب). في شكل رباعي الزوايا ذي العلاقة، تنتشر ذرات الأكسجين في سطح كل من القمة والقاع عشوائيًا، كما في الشكل 7-20 (أ)، في أربع حواف متكافئة من المستوى؛ وهذه المادة ليست فائقة التوصيل. والأشكال ناقصة الأكسجين ممكنة أيضًا، وتكون فائقة التوصيل حتى قيمة  $\delta = 0.65$ ؛ ولا تعد المواد القريبة من الصيغة  $YBa_2Cu_3O_6$  فائقة التوصيل.

لا يزال مفهوم التوصيل الفائق في فائقات التوصيل عند درجات الحرارة العالية غير كامل، ولكن يبدو حتى هذه اللحظة أن توسيع نظرية BCS يناسب معظم البيانات المعروفة. كما لا تزال ميكانيكية أوج الإلكترونات والتصرف التفصيلي لأزواج الإلكترونات أقل وضوحًا. اقترحت نظريات أخرى، ولكن لم يكتسب أي منها القبول العام إلى الآن.

## 5-7

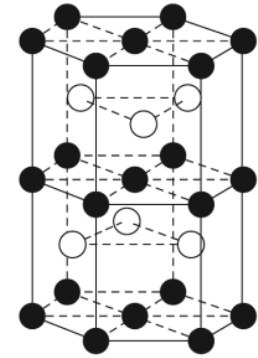
### الرابطة في البلورات الأيونية

تمثل أبسط صورة للرابطة في البلورات الأيونية الأيونات ككرات قاسية مترابطة بعضها مع بعض بقوى كهروساكنة. وهذه الصورة مبسطة جدًا، حتى في حالة المركبات مثل NaCl التي يتوقع أن يكون لها سمة أيونية قوية. ويعد الانحراف عن هذا النموذج المبسط سببًا لجعل الأسئلة عن حجم الأيونات ذات صعوبة كبيرة. فعلى سبيل المثال، فإن نصف قطر باولينج لأيون  $Li^+$  يساوي 60 pm، ونصف القطر البلوري المعطى من شانون (Shannon) (ملحق ب-1) لشكل تناسق-سته هو 90 pm، وهي القيمة الأكثر قربًا من موقع الكثافة الإلكترونية الدنيا بين الأيونات والمحددة من خلال علم البلورات بأشعة X. يحوي أيون  $Li^+$  نصف قطر يساوي 73 pm، ولقد قدرت بواسطة جولدشميت ولاد (Goldschmidt and Ladd) بين 73 pm و  $^{13}90$  pm، تتغير مشاركة الإلكترونات، أو انتقال الشحنات من الأيونات للكاتيونات من نسبة ضئيلة في حالة NaCl حتى حوالي 0.33 إلكترون لكل ذرة في LiI. لذا تتسجم كل مجموعة من أنصاف الأقطار مع نفسها، ولكن لا يفلح اثتلاف بعض أنصاف الأقطار من مجموعة مع أخريات من مجموعة أخرى.

وُصفت بعض الأشكال سابقاً في هذا الفصل (مثلاً: ZnS، في الشكل 7-8، و NiAs، في الشكل 7-10) على أساس أن المكونات أيونات بسيطة، ونحن نعلم أن الرابطة فيهما تساهمية قوية. ويجب أن يبقى الالتباس في أي من هذه الأشكال في الذاكرة. مما يعني أن أشكال الحزمة الموصوفة سابقاً أكثر كمالاً في وصف الرابطة. ولقد وصف العالم هوفمان<sup>14</sup> Hoffmann الحزم في VS، كمثال على شكل NiAs. حيث تمتلك البلورة طبقات يمكن وصفها بـ ABACA في وحدة الخلية السداسية، مع طبقات A متطابقة مصنوعة من سلسلة سداسية من ذرات V، وطبقات B و C مصنوعة من ذرات S في منشورات ثلاثية متبادلة مكوّنة بواسطة الفلز (الشكل 7-21). وفي هذا الشكل نجد أن كلا الذرتين ذات عدد تناسق-6، فذرات V ذات تناسق ثماني الأوجه مع ذرات S، كما أن ذرات S في منشور ثلاثي من ذرات V. تم تحليل شكل الحزمة المعقد جداً والمشتق من هذا الشكل بواسطة هوفمان بدلالة المكونات الأصغر للبلورة.

أثبت هوفمان أيضاً أنه يمكن حساب المساهمة في كثافة الحالات لمدارات معينة<sup>15</sup> في الروتايل ( $TiO_2$ ). يمكن رؤية الفصل الواضح لمساهمة مدارات d في أجزاء  $t_{2g}$  و  $e_g$ ، كما هو متوقع بواسطة نظرية مجال الليجاندا (الفصل 10).

في الواقع تحتوي البلورات جميعها على عيوب imperfectchins. فإذا تبلورت المادة بسرعة، فستكون احتمالية وجود عيوب كثيرة أكبر؛ لأن نشوء البلورة سيبدأ في مواقع متعددة في وقت واحد تقريباً. وتنمو كل بذرة بلورية صغيرة حتى تتصادف مع جيرانها؛ ويطلق على الحدود بين هذه البذور البلورية الصغيرة مصطلح حدود الحبيبات (grain boundaries) الذي يمكن أن يشاهد في فحص ميكروسكوبي (مجهرية) لسطح مصقول.



● الفانديوم ○ الكبريت

الشكل 7-21 شكل VS.

## 6-7

### العيوب في المواد الصلبة

<sup>13</sup> N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997, p. 81.

<sup>14</sup> R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH Publishers, New York, 1988, pp. 102-107.

<sup>15</sup> R. Hoffmann, *Solids and Surfaces*, p. 34.

ولهذا يختزل نمو البلورة البطيء عدد حدود الحبيبات؛ لأن نمو البلورة سيبدأ في عدد أقل من المواقع. وعلى أي حال حتى ولو أظهرت البلورة الكمال، إلا أن هناك عيوباً على المستوى الذري ناجمة عن الشوائب في المادة، أو نتيجة للإزاحات (dislocations) في داخل الشبكة. وهذه العيوب هي:

### أولاً: الفراغات و المواقع البينية (Vacancies and self-interstitials)

الفراغات هي ذرات مفقودة، وهي أبسط نوع من العيوب. تزيد درجات الحرارة الأعلى من حركة الاهتزاز، ولهذا تتمدد البلورة، فيزداد تكوّن الفراغات عند درجات الحرارة الأعلى. ولكن، حتى بالقرب من نقطة الانصهار، فإن عدد الفراغات يكون قليلاً مقارنةً بالعدد الكلي للذرات، أي حوالي فراغ واحد لكل 10,000 ذرة. إن تأثير الفراغ في بقية الشبكة قليل؛ وذلك لأنه خلل موضعي، في حين تبقى بقية الشبكة غير متأثرة. تنتج المواقع البينية من إزاحة الذرات من موقعها الطبيعي و تظهر في إحدى الفواصل في الشبكة. هنا، ينتشر التشوه في عدة طبقات على الأقل في البلورة؛ لأن الذرات تكون أكبر من الفراغات المسموح بها. وفي معظم الأحيان فإن عدد هذه العيوب أقل بكثير من عدد الفراغات.

### ثانياً: الاستبدالات (Substitutions)

إن استبدال ذرة واحدة بذرة أخرى ظاهرة معروفة. وتسمى هذه المخالط بالمخاليل الصلبة. فعلى سبيل المثال تمتلك ذرات النيكل والنحاس أحجاماً وكهروسالبية متقاربة، ولهما الشكل البلوري fcc نفسه. ويكون الخليط من العنصرين مستقرًا في أي نسبة، مع توزيع عشوائي للذرات في الشبكة. يمكن لتجمعات أخرى أن تعمل بشكل جيد عندما تحتوي على ذرة صغيرة جدًا في شبكة من ذرات أكبر. وفي هذه الحالة، تحتل الذرة الصغيرة إحدى الفراغات في الشبكة الأكبر، مع تأثيرات طفيفة في بقية الشبكة، ولكن مع احتمال تأثيرات كبيرة في تصرف الخليط. وإذا كانت الذرات الشائبة أكبر من الفراغات، فسيؤدي ذلك إلى إجهاد في الشبكة، ويمكن كذلك أن تتكوّن حالة صلبة جديدة.

### ثالثاً: الخلخلات (dislocations)

تنتج إزاحات الحواف عندما لا تتلاءم ذرات في طبقة واحدة مع ذرات الطبقة التالية بصورة كاملة. ونتيجة لذلك تزداد المسافات بين كل من الذرات المزاحة والذرات في الصفوف المحاذية أكثر من المسافات العادية، وتتشوه الزوايا بين الذرات لعدد من الصفوف على أحد جانبي الإزاحة. تعرّف الإزاحة اللولبية بالإزاحة لجزء من طبقة واحدة مسافة جزء من بعد الخلية. وكثيراً ما يتسبب هذا النوع من الإزاحة بنمو سريع للموقع خلال نمو البلورة وتكوّن المسار اللولبي، والذي بسببه أعطي هذه التسمية. ولأنها تعطي مواقع تسمح للذرات من المحلول أو المصهور لتتلاءم في زاوية، ويمكن للتجاذبات من ثلاثة اتجاهات أن تثبتهم في المكان، وكثيراً ما تكون إزاحات اللولب مواقع لنمو البلورات.

وبشكل عام، فإن الخلخلات غير مرغوب فيها بالبلورات. وميكانيكياً، يمكن أن تؤدي الخلخلات إلى ضعف قد يسبب شقوقاً في البلورة. وكهربائياً، تؤثر الخلخلات في توصيل الإلكترونات وتختزل قدرتها، واستنساخها، وفعاليتها في أجهزة شبه الموصلات. وعلى سبيل المثال، فإن إحدى التحديات في صناعة الخلايا الضوئية هي زيادة الفاعلية للخلايا المصنوعة من سليكون متعدد البلورة إلى المستويات التي تم التوصل إليها بواسطة بلورات أحادية.

يعدّ كل من الأكسجين، والسليكون، والألومنيوم من أهم العناصر المتوافرة على سطح الكرة الأرضية (أكثر من 80% من الذرات في القشرة الصلبة مكونة من الأكسجين أو السليكون، وغالباً على هيئة السليكات). إن عدد المركبات والخامات التي تحتوي على هذه العناصر كبير جداً، وتتناسب الأهمية مع العدد في الاستخدامات الصناعية. ويمكن لنا فقط أن نقدم وصفاً موجزاً جداً لبعض هذه المركبات. في حين سنركز على بعض السليكات.

7-7

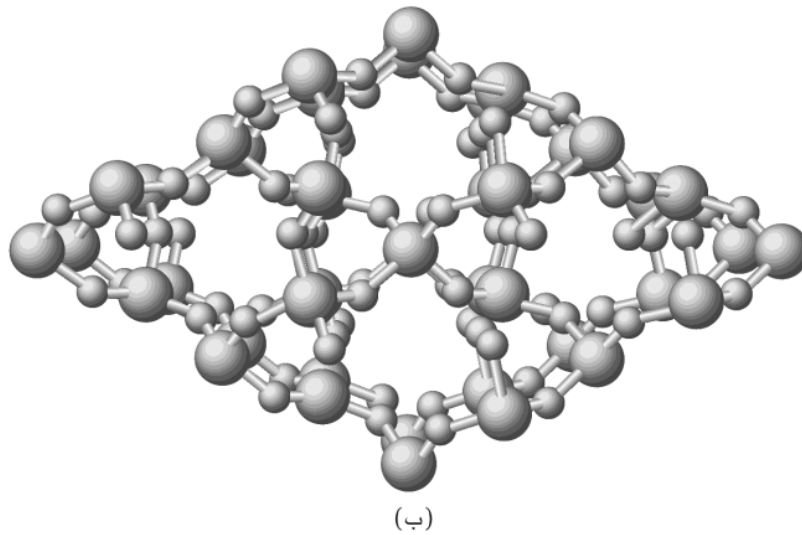
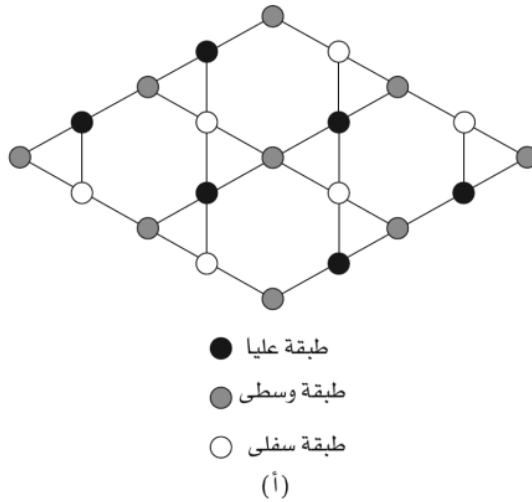
### السليكات (SILICATES)

يوجد للسليكا، silica، SiO<sub>2</sub>، ثلاثة أشكال بلورية هي: أ- الكوارتز quartz تحت درجات حرارة أقل من 870°C ب- تريديمايت tridymite من درجة حرارة 870°C إلى 1470°C،

ج- الكريستوباليت cristobalite من درجة حرارة  $1470^{\circ}\text{C}$  إلى  $1710^{\circ}\text{C}$ ، حيث ينصهر عند درجة الحرارة هذه. تجعل اللزوجة العالية للسليكا المنصهرة التبلور بطيئاً؛ وبدل أن تتبلور عادة ما تكوّن الزجاج الذي يلين عند درجة حرارة  $1500^{\circ}\text{C}$ . يعد التحول من شكل بلوري إلى شكل آخر صعباً وبطيئاً حتى عند درجات الحرارة العالية؛ لأنها تتطلب كسر روابط  $\text{Si}-\text{O}$ . وتحتوي الأشكال جميعها على الهرم الرباعي  $\text{SiO}_4$  بمشاركة ذرات الأكسجين، ومع زوايا  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  تساوي  $143.6^{\circ}$ .

يعد الكوارتز أكثر أشكال السليكا شيوعاً، ويحتوي على سلاسل لولبية من الهرم الرباعي  $\text{SiO}_4$ ، وهي كابرل (ذات نشاط فراغي)، مع التواء مع اتجاه عقارب الساعة أو عكس اتجاه عقارب الساعة. وتحتوي كل دورة كاملة من اللولب على ثلاث ذرات Si وثلاث ذرات O، ويتجمع ست من السلاسل اللولبية لتكوين الشكل السداسي الإجمالي (الشكل 7-22).<sup>16</sup>

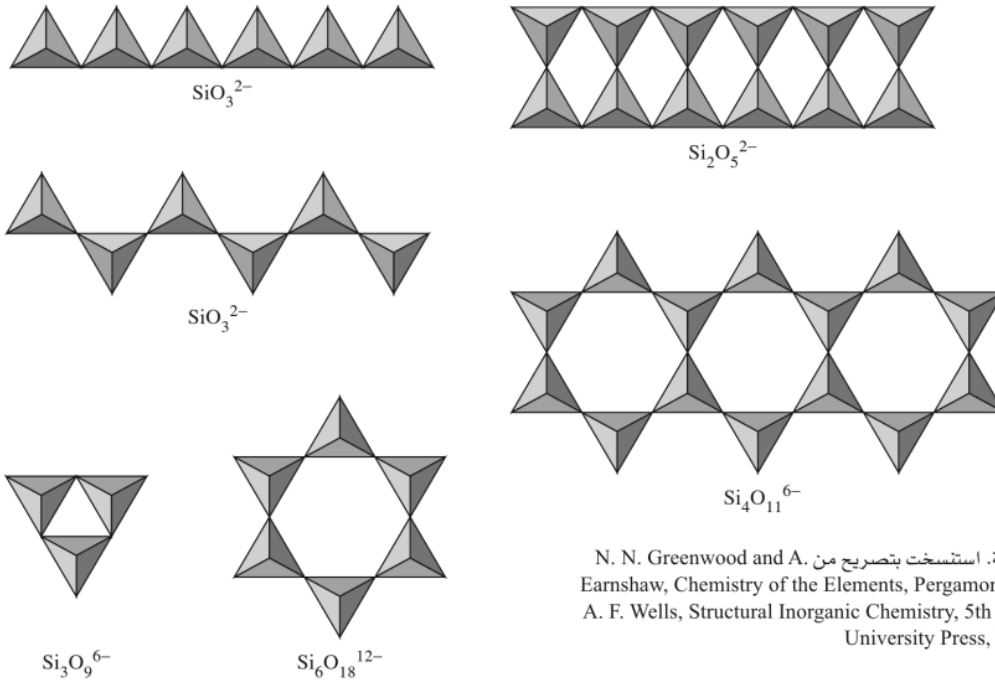
يوجد عدد تناسق-أربعة للسليكون أيضاً في السليكات، ليكوّن؛ سلاسل أحادية، وسلاسل ثنائية، وحلقات، وطبقات، ومصفوفات ثلاثية الأبعاد. يمكن لـ  $\text{Al}^{3+}$  أن يستبدل الـ  $\text{Si}^{4+}$ ، ويتطلب هذا إضافة كاتيون آخر لإبقاء توازن الشحنات.



**الشكل 7-22** الشكل البلوري لـ  $\beta$ -كوارتز. (أ) الشكل الكلي، تظهر ذرات السليكون فقط. (ب) تمثيل ثلاثي الأبعاد مع كل من ذرات السليكون (الأكبر) والأكسجين. يوجد ست مقاييس مثلثة محيطة ومكوّنة للوحدة السداسية. تتكون كل وحدة مثلثة لولبية، مع التواء عكس اتجاه عقارب الساعة، من ثلاث ذرات سليكون وثلاث ذرات أكسجين لكل لفة. يحوي  $\alpha$ -كوارتز شكلاً مشابهاً، ولكن أقل تنظيمًا.

<sup>16</sup> تم تحضير هذا الشكل بمساعدة برنامج روبرت م. هانسونز أوريجامي Robert M. Hanson's Origami program ومسند كيمي (MDL) Chime plug-in لبرنامج نتسكيب Netscape.





**الشكل 7-23** أشكال السليكات الشائعة. استنسخت بتصريح من N. N. Greenwood and A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Pergamon Press, Elmsford, N. Y., 1984, pp. 403,405. © 1984 A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 5th ed., Oxford University Press, New York, 1984, pp. 1006, 1024.

وتعدّ أيونات الألمنيوم، والجرمانيوم، والحديد، والتيتانيوم من الكاتيونات الشائعة التي تحتل الفجوات الثمانية الأوجه في شكل الألمينوسليكات *aluminosilicate*، على الرغم من إمكانية وجود أي كاتيونات معدنية. ويوضح الشكل 7-23 بعض الأمثلة البسيطة لأشكال من السليكات. ترص أجزاء الوحدات هذه على بعضها لتكوّن فجوات ثمانية الأوجه لإقامة الكاتيونات المطلوبة لمعادلة الشحنة فيها. وكما ذكر سابقاً، يمكن للألمنيوم أن يستبدل السليكون. كما توجد سلاسل من الخامات المعروفة بأشكالها المتشابهة، ولكن بنسب مختلفة من السليكون إلى الألمنيوم.

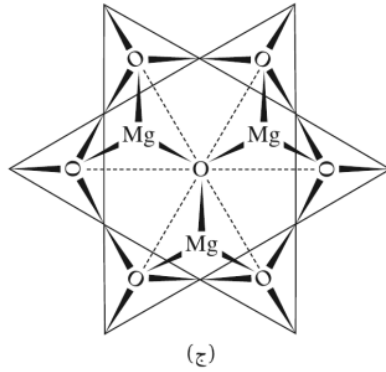
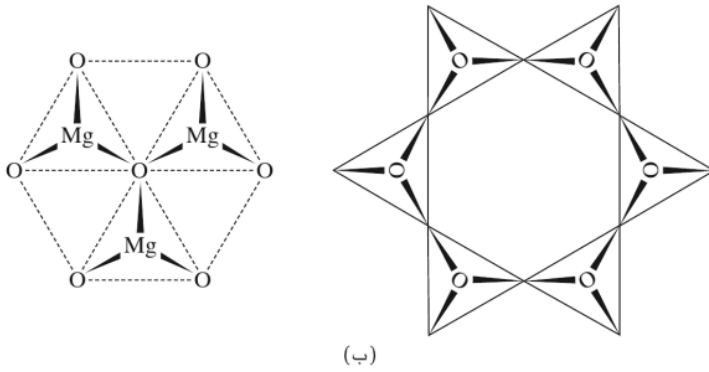
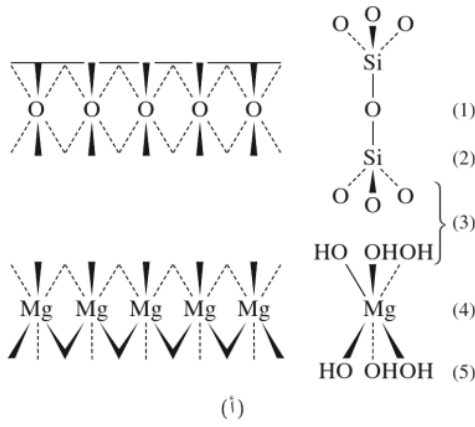
#### مثال

أوجد العلاقة بين الصيغتين  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$  و  $\text{SiO}_3^{2-}$  مع عدد الزوايا المشتركة في الأشكال المبينة في الشكل 7-23. تأمل الهرم الرباعي الأول في سلاسل  $\text{SiO}_3^{2-}$  وامتلاكه أربع ذرات أكسجين، أو  $\text{SiO}_4$ . وتمتد السلسلة بإضافة مقياس  $\text{SiO}_3$  مع الموقع الرابع بمشاركة ذرة أكسجين من الهرم الرباعي السابق له منتجاً سلسلة لا نهائية بصيغة  $\text{SiO}_3$ . ويمكن للشحنة أن تحسب بالاعتماد على  $\text{Si}^{4+}$  و  $\text{O}^{2-}$ . يمكن وصف  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$  بالطريقة نفسها. ويمكن بدء السلسلة بوحدة  $\text{Si}_2\text{O}_7$  واحدة. إضافة إلى أنه يمكن لإضافة مقياس من  $\text{Si}_2\text{O}_5$  (هرمان رباعيان مشتركان في زاوية واحدة ولكل منهما زاوية فارغة للمشاركة مع الوحدة السابقة) أن تكمل السلسلة بشكل غير محدد. مرة أخرى يمكن حساب الشحنة من الصيغة.

#### تمرين 6-7

صف شكل  $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$  بالطريقة نفسها.

تمتلك إحدى العائلات المعروفة مقياساً من طبقتين من السليكات في توزيع  $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$  مترابطة مع بعضها بواسطة  $\text{Mg}^{2+}$ ، أو  $\text{Al}^{3+}$  (أو أيون فلزي آخر) وأيونات الهيدروكسيد لتكوّن  $\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ ، أو  $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$  (كاؤولينايت *Kaolinite*). يعد الكاؤولينايت خاماً فخارياً صينياً يكون صفائح سداسية صغيرة جداً. وإذا استبدلت ثلاثة أيونات مغنيسيوم عوضاً عن أيوني ألومنيوم (لمعادلة الشحنة)، فستكون النتيجة التالك *talc*،  $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ . وفي أي من الحالتين تكون ذرات الأكسجين لوحدات السليكات، وغير



**الشكل 7-24** البناء الطبقي لخام  $Mg(OH)_2-Si_2O_5$ . (أ) منظر جانبي للطبقات المنفصلة. (ب) مناظر منفصلة للطبقات. (ج) تشارك الطبقتين بواسطة O و OH.

المشتركة بين ذرات السليكون في مصفوفة سداسية تتكيف مع مواقع أيونات الهيدروكسيد حول الكاتيون. وتكون النتيجة أيون هيدروكسيد معسراً بين Al و Mg و Si، كما هو مبين في الشكل 7-24 (أ). تتكون الطبقات في التالك من: (1) كلها أكسجين (الثلاثة المشتركة بواسطة الهرم الرباعي للسليكات) (2) كلها سليكون (3) أكسجين مع هيدروكسيد بنسبة 1:2 (مشتركة من قبل السليكون والماغنسيوم)؛ (4) ماغنسيوم (5) هيدروكسيد (مشتركة بين أيونات الماغنسيوم). إذا وضعت طبقة سليكات (مكونة من الطبقات الفردية 3، 2، و 1) فوق تلك الطبقات، كما الحال في الكاؤولينايت، عندها يطلق على الخام بايروفيللايت pyrophyllite. في كل من البايروفيللايت والتالك، فإن السطوح الخارجية لبناء الطبقات هي ذرات الأكسجين من الهرم الرباعي في السليكات، منتجة قوى تجاذب ضعيفة ومواد ليئة جداً. يستخدم كل من حجر الصابون soapstone والتالك في مستحضرات التجميل، والدهانات، والسيراميك وهي منتجات صناعية في هذه البناءات.

تحتوي المونتموريلونيت المائية hydrated montmorillonite على جزيئات ماء بين طبقات سليكات-أومينات-سليكات. وتحتوي خامات المايكا micas (مثلاً، مسكوفاييت muscovite) على أيونات البوتاسيوم في مواقع متساوية، وفيها أيضاً محلّ الألومنيوم محلّ السليكون في حوالي 25% من مواقع السليكات. إن تغيير نسب الألومنيوم والسليكون في أي منهما يسمح بدخول كاتيونات أخرى، وبالتالي تكوين العديد من الخامات. وتعدّ البناءات الطباقية لبعض المايكات واضحة جداً بحيث تسمح لها بالانقسام إلى طبقات تستخدم في تطبيقات عند درجات الحرارة العالية عندما يُطلب عمل نافذة شفافة. وتمتلك هذه الخامات أيضاً خواص عزل مهمة. حيث تستخدم في الأجهزة الكهربائية. إذا تم استبدال  $Al^{3+}$  الثماني الأوجه جزئياً بأيونات  $Mg^{2+}$ ، فستضاف أيونات أخرى بشحنات  $1+$  أو  $2+$  للأشكال، ويصبح الناتج خامات المونتموريلونيت. تمتلك أنواع الصلصال هذه خواص استبدال الأيون، وتتضخم بامتصاص الماء، وتمتلك خواص شيكوتروبية **thixotropic**. تكون هذه الخامات على شكل الجل عند السكون، ولكن إذا حُرّكت فإنها تصبح سائلة، مما يجعلها مفيدة كطين لحقول النفط وفي الدهانات. وتتنوع صيغها، مثل  $Na_{0.33}[(Mg_{0.33}Al_{1.67}(OH)_2(Si_4O_{10})) \cdot nH_2O]$ . ويمكن أن تتضمن الكاتيونات  $Mg$ ،  $Al$ ،  $Fe$  و في البنية الرئيسية وكل من  $H$ ،  $Na$ ،  $K$ ،  $Mg$ ، أو  $Ca$  في المواقع القابلة للاستبدال.

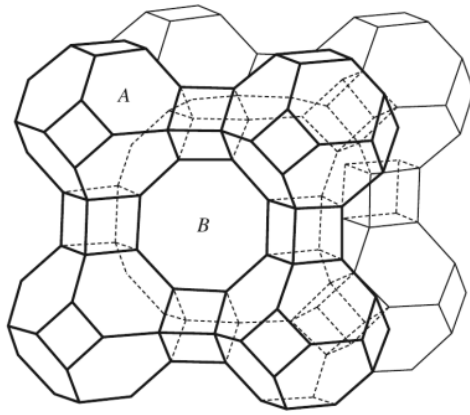
يُطبق مصطلح الأسبستوس asbestos عادة على مجموعة من الخامات الليفية، متضمنة الأمفيبولات amphiboles، مثل التريموليت tremolite،  $Ca_2(OH)_2Mg_5(Si_4O_{11})_2$  الذي له بناءات ثنائية السلسلة، والكريزوليت chrysotile،  $Mg_3(OH)_4Si_2O_5$ . في الكريزوليت، تكون أبعاد طبقات السليكات والماغنسيوم مختلفة، ومتسببة في التجمع الذي يكون صفة الألياف الأسطوانية المميزة.

أما المجموعة الأخيرة التي سنسلط الضوء عليها فهي الزيوليت zeolites، وهي خليط من الأليينوسليكات المحتوي على هياكل  $(Si, Al)_nO_{2n}$  مع كاتيونات مضافة لموازنة الشحنة. تحتوي هذه الخامات على تجاويف كبيرة إلى حدّ كافٍ لإدخال الجزيئات. وفي الحقيقة، يمكن حالياً تحضير الزيوليت الصناعي بتجاويف مفصّلة لاستخدامات معيَّنة. ويمكن للفجوات التي توفر المداخل للتجاويف أن تمتلك 4 إلى 12 ذرة سليكون حولها. والسمة الشائعة للعديد منها هي التجاويف المكعبة-الثمانية الأوجه المتكوّنة من 24 وحدة سليكات رباعية الأوجه، كل منها تتشارك بثلاث ذرات أكسجين على ثلاث زوايا. ويمكن لهذه الوحدات أن ترتبط بواسطة مشاركة ذرات الأكسجين الخارجية لتكوّن مقياس مكعبة أو رباعية الأوجه بفجوات ذات حجم أكبر. وتظهر هذه الخامات خواص استبدال الأيون، حيث يمكن للكاتيونات الفلزّية القلوية، والقلوية الأرضية أن تستبدل، وذلك بالاعتماد على التركيز. ولقد استخدمت في إزالة عسر الماء وذلك بإزالة أيونات  $Ca^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  إلى أن طوّرت راتنجات resins استبدال الأيون البوليستايرينية. ويمكن لهذه الخامات أن تستخدم في امتصاص الماء، والزيوت، وجزيئات أخرى وتعرف في المختبر بالمصافيّ الجزيئية molecular sieves؛ والسوق التجاري الأوسع لها هو استخدامها كفرشة للقطط أو كعاص للزيت. كما تستخدم في الصناعات البترولية كحفاظات وكدايمات لحفاظات سطحية أخرى. تم وصف وتوضيح العديد من خامات الزيوليت في أطلس أنواع بناءات الزيوليت *Atlas of Zeolite Structure*<sup>17</sup>. وتقدم أيضاً مراجع كل من ويلز Wells و جرينوود Greenwood و إيرنشاو Earnshaw، الواردة سابقاً في هذا الكتاب، معلومات أكثر حول هذه المواد الأساسية.

يوضح الشكل 7-25 مثلاً لنوع البناء المحتمل في خامات الزيوليت. وتمتلك الأنواع الأخرى مسامات أكبر أو أصغر، و مداخل أكبر أو أصغر لهذه المسامات (من 4 إلى 12 وحدة  $Si-O$  ممكنة).

يجعل المدى الواسع لأحجام المسامات (260 إلى 1120 pm) عملية التّحكم بالمدخلات والمخرجات من هذه المسامات ممكنة، وذلك بالاعتماد على الحجم والتشعب الهندسي للمادة المضافة. إضافة لذلك يمكن تحضير سطوح هذه المسامات بذرات فلزات نشطة، لتقدم إمكانية لتفاعلات التحفيز السطحي. وعلى الرغم من أن تصميم الكثير من حفاظات الزيوليت هذه من أسلوب "جربها وانظر ماذا يحدث"، فلقد تم الحصول على أنماط من القاعدة الشاملة للبيانات المتوافرة. ويمكن تخطيط التحضير للحفاظات في بعض الحالات.

17 W. M. Meier and D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 2nd ed., Structure Commission of the International Zeolite Commission, Butterworths, London, 1988.



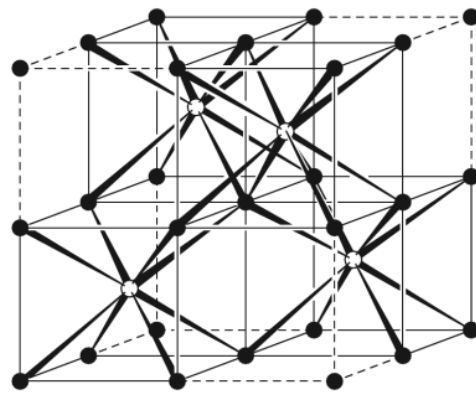
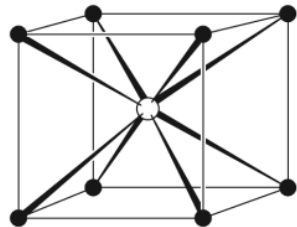
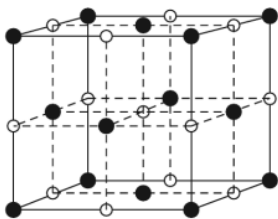
**الشكل 7-25** مثال على بناء الألمينوسيليكات. الموضح هنا هو التوزيع مليء-الفراغ لثمانى الأوجه، المكعبات، ومكعباً-ثمانى الأوجه. (استنسخت بتصريح من A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 5th ed., Oxford University Press, (Oxford, 1975, p. 1039).

من المقدمات الجيدة لمعظم مواضيع هذا الفصل (وأخرى كثيرة) موجودة في Teaching A. B. Ellis, et al., General Chemistry: A Materials Science Companion, American Chemical Society, Washington, DC, 1993; P. A. Cox, Electronic Structure and Chemistry of Solids, Oxford University Press, Oxford, 1987; and L. Smart and E. Moore, Solid State Chemistry, Chapman & Hall, London, 1992. كوكس Cox النظرية بصورة أوضح، ويقدم كل من سمات Smart ومور Moore وصفاً أكثر للأشكال وخصائصها. تم شرح التوصيل الفائق بواسطة C. P. Poole, Jr., H. A. Farach, and R. J. Creswick, Superconductivity, Academic Press, San Diego, 1995; and G. Burns, High-Temperature Superconductivity, Academic Press, San Diego, 1992. تشرح المراجع التالية أشكال عدد كبير جداً من المواد الصلبة وتناقش الرابطة فيها: A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 5th ed., Clarendon Press, Oxford, 1984, and N. N. Greenwood and A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997. الموقع الإلكتروني [www.superconductors.org](http://www.superconductors.org) مناسب جداً للموصلات الفائقة.

### مراجع عامة

- 1-7 ما الدليل العملي الموجود لنموذج العناصر القلوية الهاليدية الذي يثبت أنها تتألف من أيونات موجبة وسالبة؟
- 2-7 كثافة LiBr هي  $3.464 \text{ g/cm}^3$  وله شكل NaCl البلوري. احسب المسافة بين الأيونات وقارن نتيجتك مع قيمة جمع أنصاف الأقطار الأيونية الموجودة في ملح ب-1.
- 3-7 قارن بين شبكتي CsCl، و  $\text{CaF}_2$ ، من حيث أرقام التناسق.
- 4-7 باستخدام مخططات مقياس الخلية المبينة في الأسفل، احسب عدد الذرات عند كل نوع من المواقع (زاوية، حافة، وجه، الداخلية) وعند كل كسر ذرة في وحدة الخلية لإيجاد الصيغ  $(M_m X_n)$  للمركبات المبينة. تمثل الدوائر المفتوحة الكاتيونات، في حين تمثل الدوائر المغلقة الأنيونات.
- 5-7 أثبت أن الذرات تحتل 52.4% فقط من الحجم الكلي في شكل المكعب الأولي، حيث إن كل الذرات متطابقة.

### المسائل



- 6-7 أثبت أن بناء الزنك بلند يمكن أن يوصف كأنه يحتوي على أيونات خارصين وكبريتيد كل منهما في شبكة مركزي الوجه، مدموجتين بحيث يكون كل أيون في فجوة رباعي الأوجه للشبكة الأخرى.
- 7-7 يحوي الجرافيت بناءً طبقيًا، حيث كل طبقة مصنوعة من حلقات سداسية من الكربون مدمجة fused مع حلقات أخرى مشابهة على الجوانب كلها. يبين شكل لويس تبادل الروابط الأحادية والثنائية. يعد الماس عازلاً والجرافيت موصلًا جيدًا معتدلاً. فسّر هذه الحقائق في ضوء الرابطة في كل منهما. (التوصيل في الجرافيت أقل من التوصيل في الفلزات بكثير، ولكنه أعلى من أكثر اللافلزات.) ما التصرف الذي تتوقعه لأنابيب الكربون النانوية nanotubes، الشكل الأسطواني للفولورينل fullerenes؟
- 8-7 أثبت أن كرة بنصف قطر  $0.73r$ ، حيث  $r$  هو نصف قطر ذرات الزاوية، والتي ستلاءم في مركز شكل المكعب الأولي.
- 9-7 يعد كلوريد الزئبق(I) (وأملح الزئبق(I)) جميعها بارامغناطيسية. وضح كيف يمكن لهذه الحقيقة أن تكون صحيحة.
- 10-7 احسب الألفة الإلكترونية لـ Cl من خلال البيانات التالية لـ NaCl، وقارن نتيجتك مع القيمة في الملحق ب-1: طاقة الرابطة لـ  $Cl_2 = 239 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f(\text{NaCl}) = -413 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_{sub}(\text{Na}) = 109 \text{ kJ/mol}$ ;  $IE(\text{Na}) = 5.14 \text{ eV}$ ; و  $r_+ + r_- = 281 \text{ pm}$ .
- 11-7 CaO أفسى، وله درجة انصهار أعلى من KF. و MgO أفسى، وله درجة انصهار أعلى من  $CaF_2$ . يحوي كل من  $CaO$ ،  $CaF_2$ ، و KF، و MgO بناء NaCl. فسّر هذه الاختلافات.
- 12-7 علّق على الاتجاهات في القيم التالية للمسافات بين الأيونات (pm)

LiF	201	NaF	231	AgF	246
LiCl	257	NaCl	281	AgCl	277
LiBr	275	NaBr	298	AgBr	288

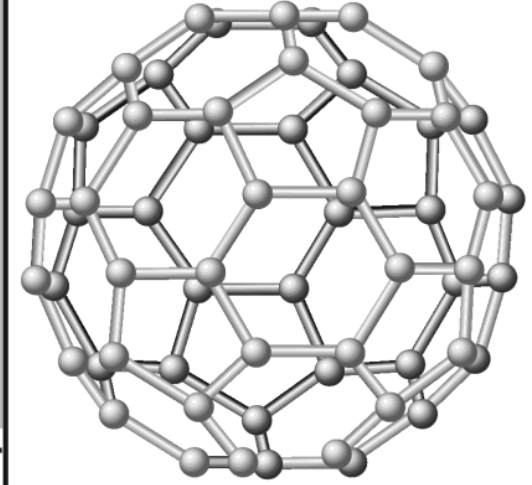
- 13-7 احسب طاقات الشبكة للمركبات الافتراضية لـ  $NaCl_2$  و  $MgCl$ ، على افتراض أن الأيونات  $Mg^+$ ، و  $Na^+$  و  $Na^{2+}$ ، و  $Mg^{2+}$  لها نصف القطر نفسه. كيف تفسّر هذه النتائج المركبات الموجودة بالتجربة؟ استخدم البيانات التالية في الحسابات: طاقات التأين الثانية  $Na$ ، 4562 kJ/mol;  $Mg$ ، 1451 kJ/mol; طاقة التكوين:  $NaCl$ ، -411 kJ/mol;  $MgCl_2$ ، -642 kJ/mol.
- 14-7 استخدم حلقة بورن-هابر لحساب طاقة التكوين لـ KBr الذي يتبلور على شكل شبكة  $NaCl$ . استخدم هذه البيانات في الحساب:  $\Delta H_{vap}(Br_2) = 29.8 \text{ kJ/mol}$ ; طاقة الرابطة لـ  $Br_2 = 190.2 \text{ kJ/mol}$ ; و  $\Delta H_{sub}(K) = 79 \text{ kJ/mol}$ .
- 15-7 استخدم حلقة بورن-هابر لحساب طاقة التكوين لـ MgO الذي يتبلور على شكل شبكة الروتايل. استخدم هذه البيانات في الحساب: طاقة الرابطة لـ  $O_2 = 247 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_{sub}(Mg) = 37 \text{ kJ/mol}$ . طاقة التأين الثانية لـ  $Mg = 1451 \text{ kJ/mol}$ ; و طاقة الألفة الإلكترونية الثانية لـ  $O = -744 \text{ kJ/mol}$ .
- 16-7 احسب نسب أنصاف الأقطار للهاليدات القلوية. أي منها تتلاءم مع قواعد نسب أنصاف الأقطار، وأي منها لا يتناسب مع هذه القواعد؟ (المرجع: L. C. Nathan, J. Chem. Educ., 1985, 62, 215)
- 17-7 أ. تكوين أيونات من الذرات المتعادلة يؤدي إلى زيادة في حجمها، ولكن تكوين كاتيونات من الذرات المتعادلة يؤدي إلى نقصان في حجمها. ما الذي يسبب هذه التغييرات؟  
ب. يحوي كل من أيوني الأوكسيد والفلورايد التركيب الإلكتروني نفسه، ولكن أيون الأوكسيد أكبر. لماذا؟
- 18-7 باستخدام أنصاف الأقطار البلورية من الملحق ب-1، احسب طاقة الشبكة لـ PbS التي تتبلور على شكل  $NaCl$ . قارن النتائج مع قيم حلقة بورن-هابر المحسوبة من طاقات التأين والبيانات التالية لإنتالبيات التكوين. تذكر أن إنتالبيات التكوين محسوبة ابتداءً من الشكل الثابت للعناصر. استخدم البيانات التالية:  $\Delta H_f$   $Pb(g) : S^{2-}(g), 535 \text{ kJ/mol}$ ;  $PbS : 196 \text{ kJ/mol}$ ;  $-98 \text{ kJ/mol}$ . طاقة التأين الثانية لـ  $Pb = 15.03 \text{ eV}$ .

- 19-7 إضافة لوصف التطعيم في هذا الفصل، يمكن لأشباه الموصلات نوع  $n$  أن تتكون بزيادة كمية الفلز في ZnO أو  $\text{TiO}_2$ ، ويمكن لأشباه الموصلات نوع  $p$  أن تتكون بزيادة كمية اللافلز في  $\text{CuI}$ ،  $\text{Cu}_2\text{S}$ ، أو ZnO. فسّر كيف يمكن ذلك؟
- 20-7 اشرح كيف يمكن لأزواج كوبر الوجود في المواد فائقة التوصيل، بالرغم من أن التناظر الإلكتروني بعضها مع بعض.
- 21-7 بالرجوع إلى مراجع أخرى إذا اقتضى الأمر، فسّر كيف يمكن للزيولايت المحتوي على أيونات الصوديوم أن يستخدم في إزالة عسر الماء.
- 22-7 يعد المركب  $\text{CaC}_2$  بلورة أيونية عازلة. في حين يعدّ المركب  $\text{Y}_2\text{Br}_2\text{C}_2$  الذي يمكن وصفه أنه يحتوي على أيونات  $\text{C}_2^{4-}$ ، فلزياً في بُعدين، و يصبح فائق التوصيل عند 5 K. صف احتمالية البناء الإلكتروني للأيون  $\text{C}_2^{4-}$  وفي البلورة، يُنتج تماثل البلورة أحادي الميل تشوهاً في الشكل المحيط بـ  $\text{Y}_6$ . كيف يمكن لهذا أن يغير البناء الإلكتروني للأيون؟ (المرجع: 1997. 36. 1788. *Angew Chem., Int. Ed.*, A. Simon.)

# الفصل

# 8

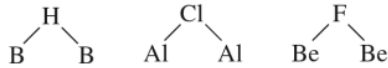
## كيمياء عناصر المجموعة الرئيسية



يقدم هذا الفصل بعضاً من البيانات الفيزيائية والكيميائية لكل عنصر من عناصر المجموعات الرئيسية (تُعرف أيضاً بالعناصر المثلثة)، ابتداءً بمعالجة الهيدروجين، ومن ثم المتابعة بتسلسل خلال المجموعتين 1، و2، والمجموعات من 13 حتى المجموعة 18 (أو بالترميز الأمريكي الشائع، المجموعات IA حتى VIIIA).

تعد عناصر المجموعة الرئيسية أو مركباتها من الكيماويات العشرين الصناعية المنتجة بكميات كبيرة في الولايات المتحدة (جدول 8-1)، ويمكن تصنيف ثمانية من أعلى عشرة منها مركبات غير عضوية؛ وهناك مركبات عديدة من هذه العناصر ذات أهمية تجارية كبيرة.

يهيء نقاش كيمياء المجموعة الرئيسية إطاراً مفيداً لإدخال مجموعة متنوعة من المواضيع التي لم يتم تناولها في هذا الكتاب سابقاً. وقد تكون هذه المواضيع خاصة بكيمياء المجموعة الرئيسية، إلا أنه يمكن تطبيقها على كيمياء العناصر الأخرى كذلك. فعلى سبيل المثال، يُعرف العديد من الأمثلة ومنها ذرات المجموعة الرئيسية التي تشكل جسوراً بين ذرات أخرى. وهي تتضمن أمثلة لهذه المجموعة الرئيسية



في هذا الفصل سوف نناقش بشيء من التفصيل نوعاً مهماً من الجسور، كذرات الهيدروجين التي تتكوّن الجسور بين ذرات البورون في البورينات (boranes). يمكن أن يُستعمل نهج مماثل لوصف الجسور من ذرات أخرى، ومجموعات مثل CO (سوف تناقش جسور CO بين ذرات الفلزات الانتقالية في الفصل 13).

يقدم هذا الفصل أيضاً أمثلة طوّرتها الكيمياء الحديثة بطرق مدهشة تختلف عن الطرق التي استندت إلى أفكار سبق التمسك بها. ومن الأمثلة على ذلك: المركبات التي فيها يكون الكربون مرتبطاً بأكثر من أربع ذرات، وكذلك تحضير أنيونات الفلزات القلوية، إضافة إلى الكيمياء الواسعة إلى حد ما الآن، وصولاً إلى عناصر الغاز النبيل. لقد شهد العقدان الماضيان أيضاً تطوراً ملحوظاً في الفوليرينات (fullerenes)، وهي مجموعات لم تكن معروفة سابقاً من عنقيد (cluster) ذرات الكربون. ويتضمن هذا الفصل الكثير من المعلومات من أجل الحصول على مرجع مفيد. لمزيد من التفاصيل، على القارئ المهتم الاطلاع على المراجع المذكورة في نهاية هذا الفصل.

## الجدول 1-8

أعلى 20 مادة كيميائية صناعية منتجة في الولايات المتحدة، 2001

الترتيب	الكيميائية	الانتاج ( $\times 10^9$ kg)
1	كلوريد الصوديوم، NaCl	45.1
2	حمض الكبريتيك، H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	36.3
3	الفوسفات الصخري، MPO <sub>4</sub>	34.2
4	نيتروجين، N <sub>2</sub>	29.4
5	إيثيلين، H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	22.5
6	أكسجين، O <sub>2</sub>	21.6
7	لايم (أكسيد الكالسيوم)، CaO	18.7
8	بروبلين، H <sub>2</sub> C=CH-CH <sub>3</sub>	13.2
9	أمونيا، NH <sub>3</sub>	11.8
10	كلور، Cl <sub>2</sub>	10.9
11	حمض الفوسفوريك، H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10.5
12	كربونات الصوديوم، Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10.3
13	هيدروكسيد الصوديوم، NaOH	9.7
14	ثنائي كلوروايثان، H <sub>2</sub> CIC-CH <sub>2</sub> Cl	9.4
15	كبريت، S <sub>8</sub>	9.2
16	حمض النيتريك، HNO <sub>3</sub>	7.1
17	نترات الأمونيوم، NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	6.4
18	بنزين، C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	6.4
19	يوريا، (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C=O	6.4
20	إيثل بنزين، (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	4.7

المصدر: Chem. Eng. News, 2002, 80, 60

ولقد تمت بالفعل مناقشة الرابطة، والأشكال لمركبات المجموعة الرئيسية في الفصلين الثالث والخامس، وكذلك مناقشة تفاعلات حمض-قاعدة المنطوية على هذه المركبات في الفصل السادس.

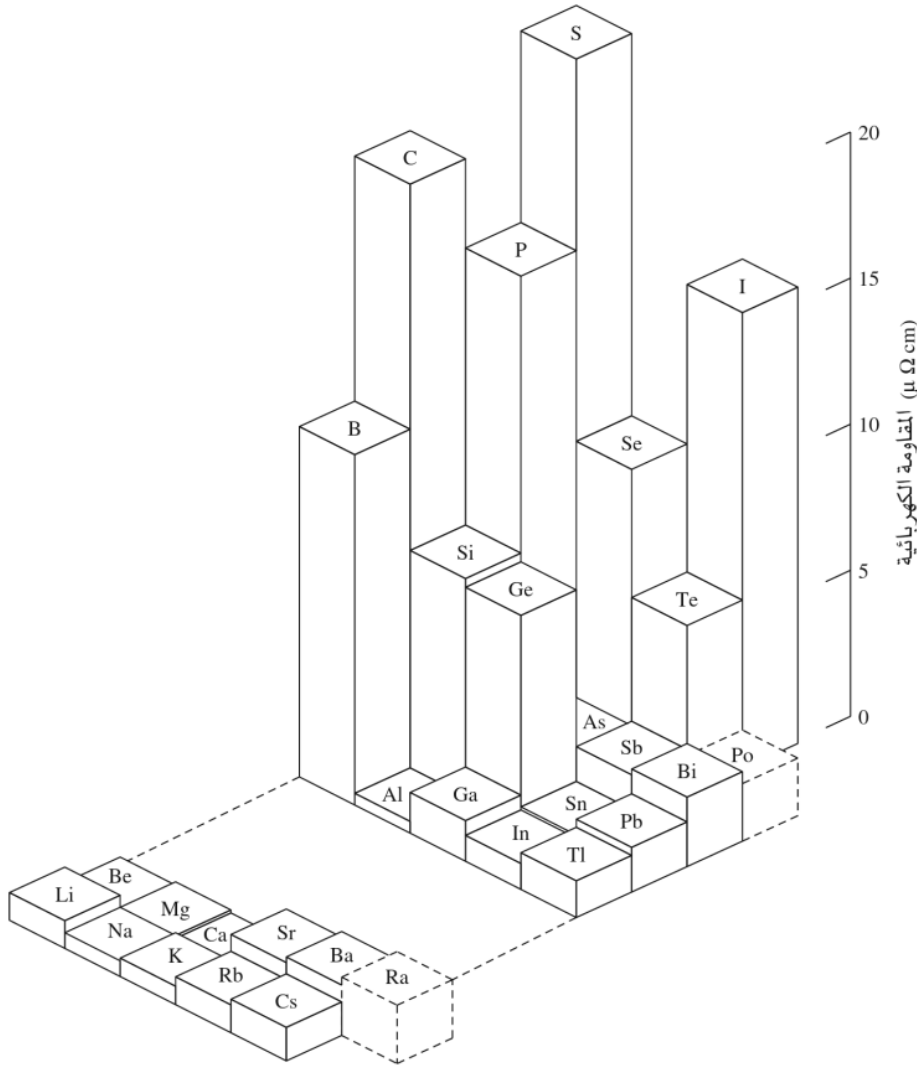
## 1-8 1-1-8 الخواص الفيزيائية

تكمل عناصر المجموعة الرئيسية التوزيعات الإلكترونية باستخدام إلكترونات *s*، و *p*. ويعد مجموع عدد هذه الإلكترونات في غلافها الخارجي ملائماً للأرقام التي قدمتها المجموعة الأميركية التقليدية في الجدول الدوري. وهو أيضاً آخر رقم في مجموعة الأرقام التي أوصت بها IUPAC (المجموعتان 1 و 2، والمجموعات من 13 حتى 18).<sup>1</sup> تتنوع هذه العناصر من الأكثر فلزية إلى الأكثر لافلزية، مع عناصر بينهما ذات خواص وسيطة، أشباه الفلزات (semimetals) (والمعروفة أيضاً باسم أشباه الفلز metalloids). في أقصى اليسار، تظهر الفلزات القلوية، والفلزات القلوية الأرضية الخواص الفلزية المتوقعة من اللعنان، والقدرة العالية على توصيل الحرارة والكهرباء، وقابليتها للتطويع. يتضح الفارق بين الفلزات واللافلزات بصورة واضحة من خلال الفرق في التوصيل. في الشكل 1-8، رُسمت المقاومات الكهربائية (تناسب عكسياً مع التوصيلية) لعناصر المجموعة الرئيسية الصلبة.<sup>2</sup> توجد الفلزات القلوية عند أقصى اليسار، ولها مقاومة منخفضة (توصيلية عالية). في حين توجد اللافلزات عند أقصى اليمين. تحتوي الفلزات على إلكترونات تكافؤ غير متمركزة، وهي حرة نسبياً للتحرك والقيام بتوصيل التيار الكهربائي. في معظم الحالات، تحتوي اللافلزات على أزواج إلكترونات حرة أكثر تمركزاً، وأزواج رابطة تساهمية تكون أقل حركة. وكاستثناء، كما سنرى، فإن الجرافيت، وهو شكل من الكربون لديه قدرة كبيرة جداً على التوصيل مقارنة مع معظم اللافلزات؛ بسبب أزواج الإلكترونات غير المتمركزة.

<sup>1</sup>G. J. Leigh, ed., *Nomenclature of Inorganic Chemistry Recommendations 1990*, International Union of Pure and Applied Chemistry, Blackwell Scientific Publications, Oxford, pp. 41-43.

<sup>2</sup>المقاومة الكهربائية للكربون الظاهرة أعلاه هي لمتأصلة الماس. أما الجرافيت، وهو متأصلة أخرى للكربون، فله مقاومة ما بين تلك الفلزات وأشباه الموصلات.





**الشكل 8-1** المقاومة الكهربائية لعناصر المجموعة الرئيسية. تدل الخطوط المتقطعة على القيم المقدرة. (البيانات من J. Emsley, The Elements, Oxford (University Press, New York, 1989)

تعد العناصر على القطر التقريبي من البورون إلى البولونيوم وسيطة في السلوك، ولها في بعض الحالات كل من متصلات فلزية ولافلزية (أشكال طبيعية من العنصر)؛ تسمى هذه العناصر أشباه الفلز metalloids أو أشباه الفلز semimetals. كما هو موضح في الفصل 7، فإن بعض العناصر مثل السليكون والجرمانيوم قادرة على ضبط التوصيل عن طريق إضافة كميات صغيرة من الشوائب. وبالتالي فهي ذات أهمية كبرى في صناعة أشباه الموصلات لصناعات الحاسوب.

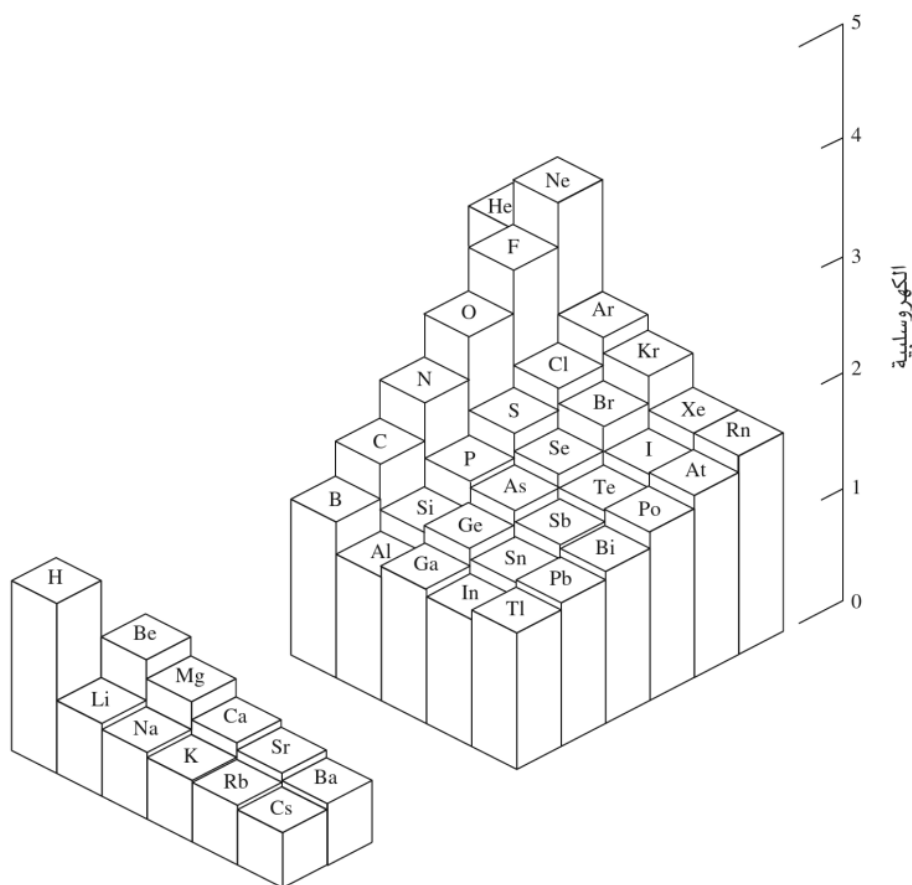
سميت بعض أعمدة عناصر المجموعة الرئيسية منذ فترة طويلة بأسماء شائعة (على سبيل المثال، الهالوجينات)؛ في حين اقترحت أسماء للأعمدة الأخرى، واستخدم بعضها على نحو أكثر تواتراً في السنوات الأخيرة:

المجموعة	الاسم الشائع	المجموعة	الاسم الشائع
1(I)	الفلزات القلوية	15(V)	بنكوجين
2(II)	الفلزات القلوية الترابية	16(VI)	تشيلاكوجينز
13(III)	عناصر تريل	17(VII)	هالوجينات
14(IV)	عناصر تيترا	18(VIII)	الغازات الخاملة

## Electronegativity الكهروسلبية 2-1-8

توفر الكهروسلبية المبينة في الشكل 2-8 دليلاً على السلوك الكيميائي لعناصر المجموعة الرئيسية كذلك. وتعد الكهروسلبية العالية للغاية واضحةً للافلز الفلورين والغازين النبيلين الهليوم والنيون. تشكل أشباه الفلزات قطعاً من الكهروسلبية الوسيطة مع انخفاض مطرد في الكهروسلبية نحو اليسار وإلى الأسفل من الجدول الدوري. وقد أعطيت تعريفات الكهروسلبية في الفصل 3 (القسم 3-2-3)، ووضعت قيمها للعناصر في الجدول 3-3 والملحق ب-4. يعدّ الهيدروجين مختلفاً تماماً عن الفلزات القلوية في الكهروسلبية، ومختلفاً كذلك في العديد من الخواص الأخرى، سواءً الكيميائية أو الفيزيائية على الرغم من تصنيفه عادة مع مجموعة 1 (IA). وتعدّ كيمياء الهيدروجين مميزة عن المجموعات جميعها، ولذلك سيتم مناقشة هذا العنصر بشكل منفصل في هذا الفصل.

تحوي الغازات النبيلة طاقات تأين أعلى من الهالوجينات، وتقتصر الحسابات أن الكهروسلبية للغازات النبيلة يمكن أن تماثل الكهروسلبية للهالوجينات، وقد تتجاوزها.<sup>3</sup> وتعد ذرات الغاز النبيل أصغر قليلاً من ذرات الهالوجين المجاور (على سبيل المثال، Ne أصغر من F)؛ نتيجة لزيادة شحنة النواة الفعالة. تجذب هذه الشحنة إلكترونات الغاز النبيل بقوة نحو النواة، ومن المرجح أيضاً أن تمارس جاذبية قوية على إلكترونات الذرات المجاورة. وبالتالي يكون توقع الكهروسلبية العالية للغازات النبيلة معقولاً. تقدير هذه القيم الكهروسلبية مدرجة في الشكل 2-8، والملحق ب-4.



الشكل 2-8 كهروسلبات عناصر المجموعة الرئيسية. (البيانات من J. B. Mann, T. L. Meek, and L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2780)

<sup>3</sup>L. C. Allen and J. E. Huheey, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1980**, 42, 1523; T. L. Meek, *J. Chem. Educ.*, **1995**, 72, 17.

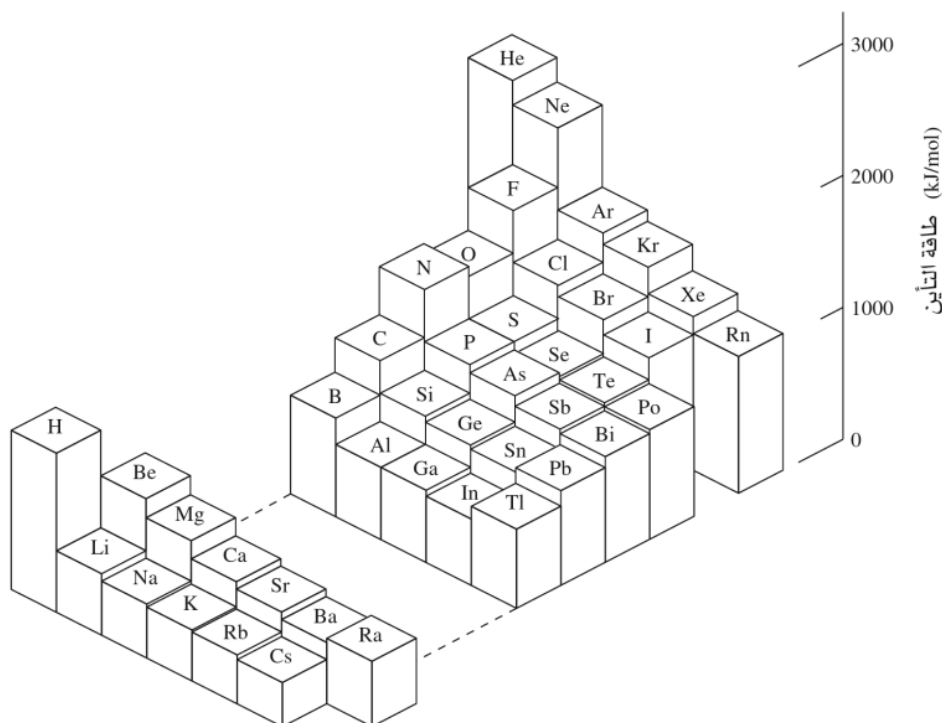
## 3-1-8 طاقة التأين

تعرض طاقات التأين لمجموعة العناصر الرئيسية اتجاهات مماثلة للاتجاهات الموجودة في الكهروسلبية، كما هو مبين في الشكل 3-8، مع بعض الفروق البسيطة.

كما تمت مناقشته في القسم 1-3-2. وعلى الرغم من حدوث زيادة عامة في طاقة التأين تجاه الزاوية اليمنى العلوية من الجدول الدوري، فإن عنصرين من المجموعة 13 (IIIA) يمتلكان طاقات تأين أقل من عناصر المجموعة السابقة 2 (IIA)، ولها العديد من عناصر المجموعة 16 (VIA) طاقات تأين أقل من عناصر المجموعة السابقة 15 (VA). فعلى سبيل المثال، فإن طاقة تأين البورون أقل من طاقة تأين البريليوم، وطاقة تأين الأكسجين أقل من طاقة تأين النيتروجين (انظر الشكل 2-13). يمتلك Be، و N غلماً فرعية إلكترونية ممتلئة تماماً ( $2s^2$ ) لعنصر Be) أو نصف مملوءة ( $2p^3$  لعنصر N). ولها الذرات اللاحقة (B، O) إلكترون إضافي سينزع بسهولة نسبية. وفي البورون يمتلك الإلكترون الأبعد، وهو في  $2p$ ، طاقة أعلى كثيراً (عدد الكم  $l$  مرتفع) من طاقة مدارات  $1s$ ، و  $2s$  المملوءة. وبالتالي فهو أكثر سهولة لفقدان إلكترون من  $2s$  في عنصر Be. أما في الأكسجين، فيجب على الإلكترون الرابع أن يتزاوج مع إلكترون  $2p$  آخر؛ واحتلال هذا المدار من قبل إلكترونين يصاحبه زيادة في تنافرات إلكترون-إلكترون التي تسهل فقدان الإلكترون. ويمكن رؤية أمثلة إضافية لهذه الظاهرة في الشكلين 3-8، و 2-13 (يتضمن الملحق ب-2 قيم طاقات التأين المجدولة).

## 4-1-8 الخواص الكيميائية

بدأت الجهود الرامية في العثور على أوجه التشابه في كيمياء عناصر المجموعة الرئيسية جيداً قبل وضع الجدول الدوري الحديث. توجد أقوى أوجه الشبه داخل كل مجموعة؛ تشبه الفلزات القلوية الفلزات القلوية الأخرى بصورة كبيرة، كما تشبه الهالوجينات الهالوجينات الأخرى، وهلم جراً. وبالإضافة إلى ذلك، فقد تم التعرف إلى بعض أوجه التشابه بين بعض العناصر على طول الأقطار (أعلى اليسار إلى أسفل اليمين) في الجدول الدوري. أحد الأمثلة هو



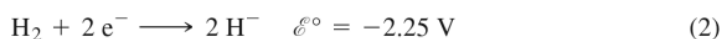
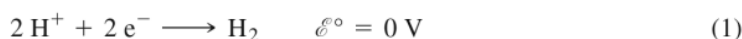
**الشكل 3-8** طاقات التأين لعناصر المجموعة الرئيسية. (البيانات من، C. E. Moore، *Ionization Potentials and Ionization Limit, r Derived from the Analyses of Optical Spectra*, National Standard Reference Data Series, U. S. National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 34, Washington, DC, 1970)

قيم الكهروسلبية. وكما يتبين من الشكل 8-2، تكون الكهروسلبية على طول الأقطار متشابهة؛ فعلى سبيل المثال، تكون القيم على طول القطر من B إلى Te في نطاق 1.9 إلى 2.2. تشمل أقطار أوجه الشبه الأخرى درجات الذوبان المنخفضة بشكل غير عادي لمركبي LiF، و  $MgF_2$  (نتيجة لصغر حجم  $Li^+$  و  $Mg^{2+}$ ، والتي تؤدي إلى طاقات شبكية عالية في هذه المركبات الأيونية)، وتشابه درجات الذوبان للكربونات والهيدروكسيدات لأيونات Be و Al، وتشكيل هياكل معقدة ثلاثية الأبعاد على أساس  $SiO_4$  و  $BO_4$  رباعيتي الأوجه. هذه المقارنة مثيرة للاهتمام، ولكن في نطاق محدود نوعاً ما؛ ويمكن في كثير من الأحيان تفسيرها على أساس التشابه في الأحجام، والأشكال الإلكترونية للمركبات قيد الدراسة.

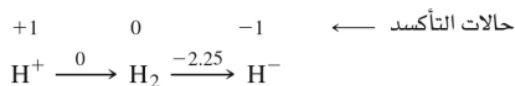
تظهر عناصر المجموعة الرئيسية "أول صف شاذ" (عد العناصر من Li إلى Ne كالصف الأول). إن خواص عناصر هذا الصف مختلفة كثيراً عن خواص العناصر الأخرى في المجموعة نفسها. فعلى سبيل المثال، لاحظ ما يلي: يمتلك  $F_2$  طاقة رابطة أقل كثيراً مما يتوقع عن طريق الإكمال بالاستنباط من طاقات الرابطة لـ  $Cl_2$ ، و  $Br_2$ ، و  $I_2$ ؛ يعد حمض HF ضعيفاً في محلول مائي، في حين أن الأحماض HCl، و HBr، و HI كلها قوية؛ إن الروابط المتعددة بين ذرات الكربون أكثر شيوعاً من بين العناصر الأخرى في المجموعة 14 (IVA)؛ وتكون رابطة المركبات O و N و F الهيدروجينية أقوى بكثير من الرابطة الهيدروجينية للعناصر الأخرى في مجموعاتهم. لا يوجد تفسير واحد للاختلافات بين العناصر جميعها في هذا الصف والعناصر الأخرى. ومع ذلك تتصل الكيمياء المميزة لعناصر الصف الأول بالأحجام الذرية الصغيرة وما يتصل بها من الكهروسلبية العالية لهذه العناصر في كثير من الحالات.

### تفاعلات أكسدة-اختزال

يمكن وصف تفاعلات الأكسدة-الاختزال لأصناف غير عضوية من خلال العديد من الطرق المختلفة. فعلى سبيل المثال، يظهر الهيدروجين حالات الأكسدة -1، 0، و +1 في محلول مائي حمضي، حيث تظهر حالات الأكسدة هذه في أنصاف-التفاعلات



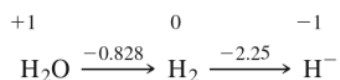
يوضح مخطط لاتيمر<sup>4</sup> Latimer diagram حالات التأكسد، وجهد الاختزال الملائم كالتالي



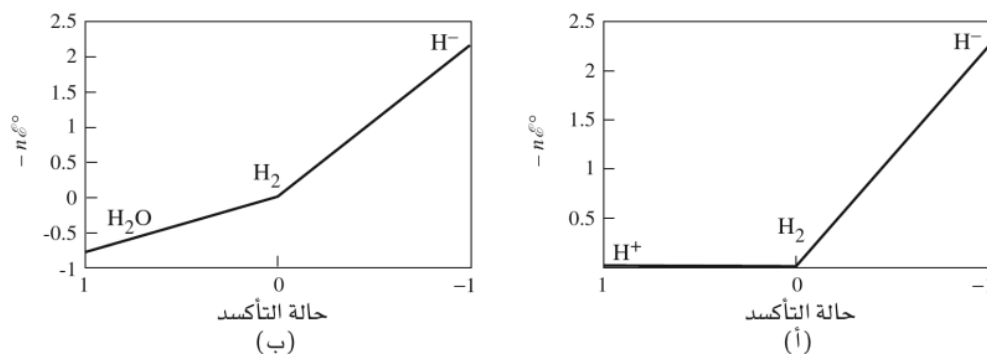
في المحلول المائي القاعدي، تصبح أنصاف تفاعلات الهيدروجين



ويكون مخطط لاتيمر الملائم هو:



<sup>4</sup>W. M. Latimer, *Oxidation Potentials*, Pentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1952.

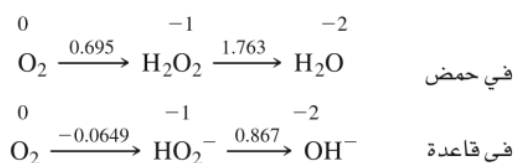


الشكل 4-8 مخططات فروست للهيدروجين. (أ) محلول حمضي. (ب) محلول قاعدي.

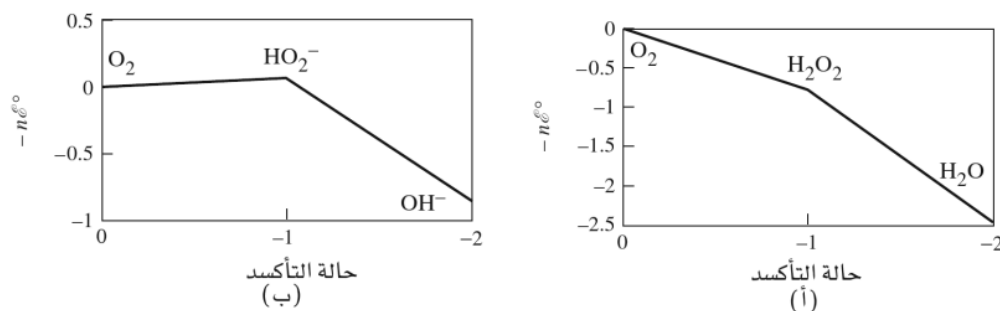
يستخدم نصف التفاعل  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  معياراً لجهود الأقطاب جميعها في المحاليل الحمضية؛ وتُظهر التفاعلات مثل (2) التي تحوي قيم جهود سالبة تفضيلاً أقل.

وتوجد طريقة أخرى لوصف التفاعلات نفسها باستخدام مخططات فروست Frost diagrams، كما هو مبين في الشكل 4-8، والتي يتم رسم  $-n\mathcal{E}^\circ$  (تناسب مع التغير في الطاقة الحرة،  $\Delta G^\circ = -n\mathcal{F}\mathcal{E}^\circ$ )، حيث  $n$  حالة التأكسد مقابل حالة التأكسد، وكما هو الحال في مخططات لاتييمر. في هذه الرسوم، قيمة العنصر صفر على كلا المستويين، وتكون الأصناف عند أدنى جهد (أدنى طاقة حرة) أكثر استقراراً. تظهر مخططات مماثلة للأكسجين أن الشكل الأكثر استقراراً في أي من حمض أو قاعدة هو الماء أو أيون الهيدروكسيد.

تكون مخططات لاتييمر للأكسجين



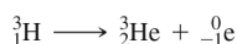
الشكل 5-8 يبين مخططات فروست. تم حذف الأصناف مثل  $\text{HO}_2$ ،  $\text{OH}$ ، و  $\text{O}_2$  من هذه المخططات للتبسيط. نحتاج إلى هذه الأصناف عند التعامل مع تفاعلات الجذر الحر، ولكن لا نحتاج إليها مع كيمياء المحاليل العادية. يوجد العديد من مخططات لاتييمر لعناصر كثيرة في الملحق ب - 7.



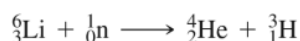
الشكل 5-8 مخططات فروست للأكسجين. (أ) محلول حمضي. (ب) محلول قاعدي

كانت مسألة المكان الأكثر ملاءمة للهيدروجين في الجدول الدوري مثار بعض الخلاف بين الكيميائيين. يعد توزيع الهيدروجين الإلكتروني  $1s^1$ ، مماثلاً لتوزيع إلكترونات التكافؤ في الفلزات القلوية ( $ns^1$ )؛ من هنا يدرج الهيدروجين بصورة أكثر شيوعاً في الجدول الدوري على رأس المجموعة 1 (IA). ومع ذلك فإنه لا يمتلك إلا قليلاً من التشابه الكيميائي مع الفلزات القلوية. ينقص الهيدروجين أيضاً إلكترونًا واحدًا من توزيع الغازات النبيلة، ويمكن تصور تصنيفه مع الهالوجينات، على الرغم من أن الهيدروجين لديه بعض أوجه التشابه مع الهالوجينات. على سبيل المثال، في تشكيل جزيء ثنائي الذرة وأيون من شحنة (-1) فإن التشابه لا يزال محدودًا. أما الإمكانية الثالثة فتكون بوضع الهيدروجين في المجموعة 14 (IVA) فوق الكربون: يمتلك كلا العنصرين غُلف إلكترون التكافؤ نصف مملوءة، وتكون مشابهة للكهرسلبية، وتشكل عادة روابط تساهمية أكثر من أيونية. بفضل عدم توليف الهيدروجين إلى أي مجموعة معينة في الجدول الدوري؛ لأنه عنصر فريد في نواح كثيرة، كما أنه يستحق دراسة منفصلة.

يعدّ الهيدروجين - إلى حد بعيد - أكثر العناصر انتشاراً في الكون (وعلى الشمس)، ويعدّ العنصر الثالث من مركباته في المقام الأول، وهو الأكثر وفرة في القشرة الأرضية يظهر العنصر في ثلاثة نظائر: أ- الهيدروجين العادي أو البروتيوم  $^1\text{H}$ ، ب- الديتريوم  $^2\text{H}$ ، أو D. ج- التريتيوم  $^3\text{H}$ ، أو T. يمتلك كل من  $^1\text{H}$ ، و  $^2\text{H}$  نواة مستقرة؛ تخضع نواة  $^3\text{H}$  لحذف بيتا ( $\beta$ -decay)



التي يبلغ عمرها النصف 12.35 عامًا. يوجد الهيدروجين بنسبة  $^1\text{H}$  99.985% في الطبيعة، وكل ما يتبقى يكون  $^2\text{H}$  أساساً؛ كما يوجد فقط آثار من  $^3\text{H}$  المشعة على الأرض. وتستخدم مركبات الديتريوم على نطاق واسع كمذيبات في مطيافية الطنين النووي المغناطيسي (NMR) وفي الدراسات الحركية على التفاعلات التي تنطوي على روابط الهيدروجين (تأثيرات النظير الديتريوم). ينتج التريتيوم في المفاعلات النووية عن طريق قصف نوى  $^6\text{Li}$  بالنيوترونات:



يوجد العديد من التطبيقات - نظير متتبع tracer على سبيل المثال - لدراسة حركة المياه الجوفية، ولدراسة امتصاص الهيدروجين بالفلزات وامتصاص الهيدروجين على السطوح الفلزية. تم تحضير كثير من المركبات المحتوية على الديتريوم والتريتيوم ودراستها. يدرج الجدول 2-8 بعض الخواص الفيزيائية المهمة لنظائر الهيدروجين.

## الجدول 2-8

خواص الهيدروجين، الديتريوم، والتريتيوم

خواص جزيئات،  $X_2$ 

النظير	الوفرة (%)	الكتلة الذرية	درجة الانصهار (K)	درجة الغليان (K)	درجة الحرارة الحرجة (K)	إنتالبية الانحلال
Protium ( $^1\text{H}$ ), H	99.985	1.007825	13.957	20.30	33.19	435.88
Deuterium ( $^2\text{H}$ ), D	0.015	2.014102	18.73	23.67	38.35	443.35
Tritium ( $^3\text{H}$ ), T	$\sim 10^{-16}$	3.016049	20.62	25.04	40.6 (calc)	446.9

المصادر: الوفرة والكتلة الذرية من I. Mills, T. Cuitoš, K. Homann, N. Kallay, and K. Kuchitsu, eds., *Quantities, Units, and Symbols in Physical*

N. N. Greenwood and من البيانات الأخرى *Chemistry*, International Union of Pure and Applied Chemistry, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1988..

A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984.

ملاحظة: أعلى درجة حرارة يمكن أن يتكاثف الغاز عندها إلى سائل.

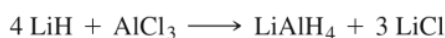
## 8-2-1 الخواص الكيميائية

يمكن للهيدروجين اكتساب إلكترون للتوصل إلى توزيع الغازات الخاملة بتشكيل أيون الهيدريد  $\text{H}^-$ . تكوّن كثير من الفلزات، مثل الفلزات القلوية والقلوية الأرضية، هيدريدات والتي هي في جوهرها أيونية، كما تحتوي على أيونات  $\text{H}^-$  منفصلة. يُعد أيون الهيدريد عاملاً مختزلاً قوياً للتفاعل  $\text{H}_2 + 2\text{e}^- \text{E}^\circ = 2.25\text{ V}$ ، فهو يتفاعل، على سبيل المثال، مع الماء وغيره من المذيبات البروتونية لتوليد  $\text{H}_2$ :



في العديد من الحالات الأخرى، يعدّ ارتباط ذرات الهيدروجين تساهمياً أساساً - فعلى سبيل المثال، في مركبات الكربون والفلزات الأخرى، قد تتصرف أيونات الهيدريد أيضاً بمنزلة ليجندات في الرابطة إلى الفلزات، مع ما يصل إلى تسعة هيدروجينات على فلز واحد، كما الحال في  $\text{ReH}_9^{2-}$ . تقدّم العديد من الهيدريدات المعقدة، مثل  $\text{BH}_4^-$  و  $\text{AlH}_4^-$ ، كواشف مهمة في التحضيرات العضوية وغير العضوية. وإذا كان من الممكن أن توصف هذه المعقدات شكلياً باسم هيدريدات، فإن الرابطة في الأساس تساهمية.

يمكن تحضير مركب الليثيوم ألومنيوم هيدريد عن طريق معالجة هيدريد الليثيوم مع محلول من كلوريد الألومنيوم في الإيثر:<sup>5</sup>



$\text{LiAlH}_4$  عامل مختزل للكثير من المركبات العضوية، مثل الكيتونات، والألدهيدات، والنيتريلات، ومركبات النيتريت. كما يوجد لهذا الأيون أيضاً العديد من التطبيقات في التحضيرات غير العضوية. تشمل الأمثلة للتحويلات غير العضوية التي يقوم بها  $\text{LiAlH}_4$



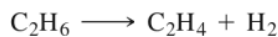
تعد الإشارة إلى "أيون الهيدروجين"،  $\text{H}^+$  أمراً شائعاً أيضاً. ومع ذلك فإنه في وجود المذيبات، فإن حجم البروتون الصغير للغاية (نصف القطر حوالي  $1.5 \times 10^{-3}$  pm) يجب أن يكون مترابطاً مع جزيئات المذيب، أو الأصناف الذائبة الأخرى. في محلول مائي، يصبح الوصف الأكثر صحة هو  $\text{H}_3\text{O}^+(aq)$ ، على الرغم من أن الأصناف الأكبر مثل  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  مرجحة أيضاً. ثمة خاصية أخرى مهمة لـ  $\text{H}^+$ ، وهي قدرتها على تشكيل روابط هيدروجينية؛ وذلك بسبب صغر حجمها.

أدت قابلية احتراق الهيدروجين جنباً إلى جنب، مع عدم وجود نواتج جانبية يحتمل أن تكون ملوثة، إلى الاقتراح الداعي إلى استخدام الهيدروجين كوقود. يمكن لـ  $\text{H}_2$  على سبيل المثال استخدامه كوقود محتمل للسيارات لتوفير قدر أكبر من الطاقة لكل وحدة كتلة من البنزين دون إنتاج مواد ثانوية ضارة بالبيئة مثل أول أكسيد الكربون، وثاني أكسيد الكبريت، والهيدروكربونات غير المحترقة. وثمة تحدٍ للكيميائيين يكمن في تطوير العمليات الحرارية أو الضوئية عملياً لتوليد الهيدروجين من المصدر الأكثر وفرة: الماء.

يمكن توليد كميات صغيرة من  $\text{H}_2$  في المختبر عن طريق مفاعلة فلزات "نشطة" مثل الزنك والمغنسيوم، أو الألومنيوم مع حمض:



تجارياً ينتج الـ  $\text{H}_2$  عادة بواسطة "تكسير cracking" الهيدروكربونات النفطية بمواد حفازة صلبة. كما تشكل الألكينات كذلك:



أو عن طريق استخدام البخار steam reforming للغاز الطبيعي، وعادة ما يستخدم النيكل كحفاز:



يُعدّ الهيدروجين الجزيئي مهماً أيضاً بوصفه كاشفاً، وخصوصاً في الهدرجة الصناعية للجزيئات العضوية غير المشبعة. وستناقش أمثلة من هذه العمليات المنطوية على حفازات فلزية انتقالية في الفصل 14.

كانت أملاح الفلزات القلوية، وخصوصاً كلوريد الصوديوم معروفة ومستعملة منذ العصور القديمة. وفي زمن مبكر

<sup>5</sup>A. E. Finholt, A. C. Bond, Jr., and H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69, 1199

من الأوقات، وقبل وقت طويل من فهم كيمياء هذه المركبات، كان الملح يستخدم في حفظ المواد الغذائية وكتوابل، وحتى كوسيلة للتبادل. ومع ذلك - ونظرًا لصعوبة اختزال أيونات الفلزات القلوية، فإن هذه العناصر لم تعزل حتى وقت قريب نسبيًا، أي بعد عزل عناصر أخرى عديدة. الصوديوم والبوتاسيوم من الفلزات القلوية الضرورية لحياة الإنسان؛ ويُعد تنظيئهما الدقيق في كثير من الأحيان مهمًا في معالجة حالات طبية متنوعة.

### 3-8 المجموعة 1 (IA) الفلزات القلوية

#### 1-3-8 العناصر

عُزل البوتاسيوم والصوديوم لأول مرة في غضون أيام قليلة كل منهما عن الآخر في عام 1807 من قبل همفري ديفي (Humphry Davy) كمنتجات عملية التحليل الكهربائي لمصهور KOH و NaOH. وفي عام 1817، تعرّف ج. أ. أرفيدسون J. A. Arfvedson، الكيميائي الشاب الذي كان يعمل مع ج. ج. بيرزيليوس J. J. Berzelius، أوجه التشابه بين ذائبية مركبات الليثيوم من جهة، وذائبية مركبات الصوديوم والبوتاسيوم من جهة أخرى. وفي السنة التالية أصبح ديفي أيضًا أول من عزل الليثيوم عن طريق التحليل الكهربائي لمصهور  $Li_2O$ . اكتُشف السيزيوم cesium، والروبيديوم rubidium بمساعدة المطياف في عامي 1860 و 1861 على التوالي، وأطلقت تسميتهما استنادًا إلى ألوان أبرز خطوط الانبعاث (لاتينيًا، caesius، تعني الأزرق السماوي، و rubidus، الأحمر الغامق). ولكنه لم يتعرف إلى الفرانسيوم francium حتى عام 1939 كنظير مشع قصير العمر من الحذف النووي للأكتينيوم actinium.

تكون الفلزات القلوية فضية - باستثناء السيزيوم الذي لديه مظهر ذهبي - وهي مواد صلبة عالية النشاط، ولها درجة انصهار منخفضة. تُخزّن هذه العناصر عادة تحت زيت خامل لمنع الأكسدة بالهواء، وهي ليّنة لدرجة يسهل قطعها بسكين أو بملقعة. وتتناقص درجات ذوبانها مع زيادة أعدادها الذرية؛ بسبب أن الرابطة الفلزية بين الذرات تصبح أضعف مع زيادة الحجم الذري. يلخص الجدول 3-8 الخصائص الفيزيائية للفلزات القلوية.

#### الجدول 3-8

##### خواص عناصر المجموعة 1 (IA) ، الفلزات القلوية

العنصر	طاقة التأين ( $kJ mol^{-1}$ )	الألفة الإلكترونية ( $kJ mol^{-1}$ )	درجة الانصهار ( $^{\circ}C$ )	درجة الغليان ( $^{\circ}C$ )	الكهروسلبية	$E^{\circ}$ ( $M^{+} \rightarrow M$ ) (V) أ
Li	520	60	180.5	1347	0.912	-3.04
Na	496	53	97.8	881	0.869	-2.71
K	419	48	63.2	766	0.734	-2.92
Rb	403	47	39.0	688	0.706	-2.92
Cs	376	46	28.5	705	0.659	-2.92
Fr	400 <sup>ب</sup>	60 <sup>ب</sup>	27		0.7 <sup>ب</sup>	-2.9 <sup>د</sup>

المصادر: طاقات التأين المذكورة في هذا الفصل، ما لم ينوّه إلى غير ذلك، من C. E. Moore, *Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra*, National Standard Reference Data Series, US. National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 34, Washington, DC, 1970. قيم الألفة الإلكترونية المذكورة في هذا الفصل من H. Hotop and W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref Data*, **1985**, *14*, 731. جهود القطب المعيارية المذكورة في هذا الفصل من A. J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan, eds., *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Marcel Dekker (for IUPAC), New York, 1985. قيم الكهروسلبية المذكورة في هذا الفصل من الجدول 2 في J. B. Mann, T. L. Meek, and L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 2780. N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984. ما يشار إليه.

ملاحظات: أ: محلول مائي،  $25^{\circ}C$ .

ب: قيمة تقريبية.

ج: J. Emsley, *The Elements*, Oxford University Press, New York, 1989.

د: S. G. Bratsch, *J. Chem. Educ.*, **1988**, *65*, 34.



## 8-3-2 الخواص الكيميائية

تشابه الفلزات القلوية كثيراً في خواصها الفيزيائية والكيميائية، حيث السهولة الكبيرة التي يمكن لها أن تفقد إلكترونًا واحدًا (تحتوي الفلزات القلوية أدنى طاقات تأين للعناصر جميعها)، وبالتالي التوصل إلى توزيع الغازات الخاملة. تعدّ الفلزات كلها نشطة جدًا وعوامل مختزلة ممتازة. كما تتفاعل الفلزات بشدة مع الماء لتكوّن الهيدروجين، فعلى سبيل المثال،



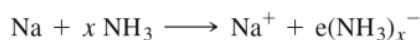
هذا التفاعل طارد لحرارة عالية، وقد يشتعل الهيدروجين المتشكل في الهواء، وأحياناً بطريقة متفجرة إذا استخدمت كمية كبيرة من الصوديوم. وبالتالي لا بد من اتخاذ احتياطات خاصة لمنع هذه الفلزات من ملامسة الماء عندما يتم تخزينها.

تتفاعل الفلزات القلوية مع الأكسجين لتشكل الأكاسيد oxides، والبيروكسيدات peroxides، والسيورأوكسيدات superoxides، اعتماداً على الفلز. يُنتج الاحتراق في الهواء النواتج التالية:<sup>6</sup>

نواتج الاحتراق الرئيس (الناتج الثانوي)

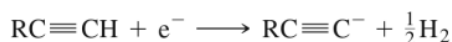
الفلز القلوي	الأكسيد	البيروكسيد	السيور أكسيد
Li	Li <sub>2</sub> O	(Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	
Na	(Na <sub>2</sub> O)	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
K			KO <sub>2</sub>
Rb			RbO <sub>2</sub>
Cs			CsO <sub>2</sub>

تذوب الفلزات القلوية في الأمونيا السائلة وغيرها من المذيبات المانحة، مثل الأمينات الأليفاتية (NR<sub>3</sub>، حيث R = ألكيل) و OP(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (هكساميثيل فوسفورأميد hexamethylphosphoramide)، لتعطي محاليل زرقاء يعتقد أنها تحتوي على إلكترونات مذابة:

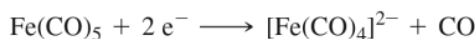
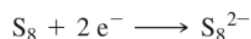


وبسبب هذه الإلكترونات المذابة، فإن محلولاً مخففاً من الفلزات القلوية في الأمونيا يوصل الكهرباء بصورة أفضل من كثير من المركبات الأيونية المتحللة تماماً في المحاليل المائية. وكلما ازداد تركيز الفلزات القلوية، تنخفض التوصيلية أولاً، ثم تزداد. وعند تركيز عالٍ بما فيه الكفاية، فإن المحلول يكتسب بريقاً من البرونز المعدني، وتصبح التوصيلية مماثلة للفلز المنصهر. تكون المحاليل المخففة بارامغناطيسية مع ما يقرب من إلكترون واحد مفرد لكل ذرة فلزية (مُناظرة لإلكترون واحد مذاب لكل ذرة فلزية)؛ وتقل هذه البارامغناطيسية عند زيادة التركيز. أحد الجوانب المهمة لهذه المحاليل هي أنها أقل كثافة من الأمونيا السائلة نفسها. ويمكن اعتبار أن الإلكترونات المذابة تنشئ تجاويف لنفسها (حيث يقدر نصف قطرها بحوالي 300 pm) في المذيب، وبالتالي زيادة كبيرة في الحجم. يرجع اللون الأزرق المقابل لامتصاص واسع بالقرب من 1500 nm، والذي يصل طرفه إلى مدى الطيف المرئي إلى الإلكترونات المذابة (أيونات الفلزات القلوية عديمة اللون). ولكن يصبح لهذه المحاليل لون نحاسي عند التراكيز الأعلى، وتحتوي على أيونات الفلزات القلوية، M<sup>-</sup>.

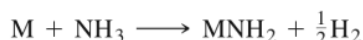
ليس من المستغرب أن تكون محاليل الفلزات القلوية في الأمونيا السائلة عوامل مختزلة ممتازة. ومن الأمثلة على الاختزالات التي يمكن أن تتحقق في هذه المحاليل ما يلي:



<sup>6</sup>يقدم الجدول 12-8 معلومات إضافية عن البيروكسيد، والسيورأوكسيد، وغيرها من الأيونات المحتوية على الأكسجين.



تُعد محاليل الفلزات القلوية غير مستقرة، وتخضع للتخطم البطيء لتشكل الأميدات:



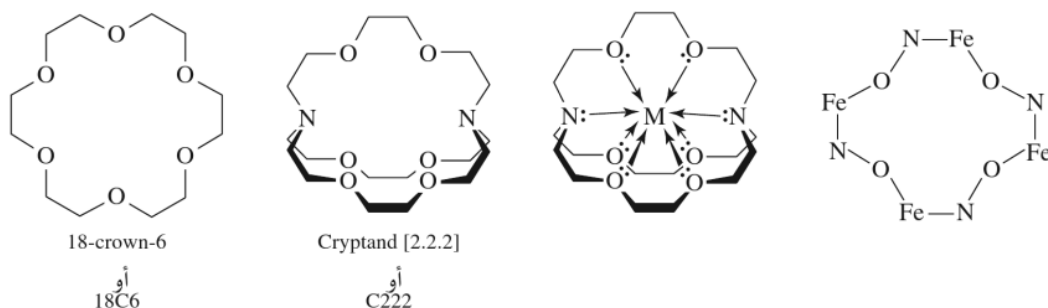
ويمكن للفلزات الأخرى، وخصوصاً القلوية الأرضية؛ الكالسيوم، والسترونشيوم، والباريوم، واللانثيدات، واليوروبيوم Eu، واليتربيوم Yb (وكلاهما يمكن أن يشكل أيونات +2) - أن تذوب في الأمونيا السائلة لإعطاء الإلكترون المذاب. بيد أن تفاعلات الفلزات القلوية أكثر كفاءة، وقد استخدمت على نطاق واسع أكثر كثيرًا لأغراض التحضير.

تحتوي ذرات الفلز القلوي طاقات تأين منخفضة جدًا، وتفقد الإلكترون الأبعد بسهولة ( $ns^1$ ) لتكوّن أيوناتها الشائعة من شحنة +1. ويمكن لهذه الأيونات أن تشكل معقدات مع مجموعة متنوعة من قواعد لويس (ليجندات، على أن تناقش على نحو كامل في الفصول من 9 إلى 14). تعد قواعد لويس الحلقية ذات أهمية خاصة؛ حيث إن لها ذرات مانحة عديدة يمكن أن تحيط الكاتيونات أو تحصرها trap. تظهر أمثلة على هذه الجزيئات في الشكل 6-8. أولها مجموعة كبيرة من الإثيرات الحلقية، والمعروفة باسم إثيرات "التاج" "crown" التي تمنح كثافة إلكترونية للفلزات من خلال ذرات الأكسجين. ويمكن للثانية، واحدة من عائلة الكريبتاندات cryptands (أو الكريبتيتات cryptates) أن تكون أكثر فعالية كمنفص مع ثماني ذرات مانحة محيطة بفلز مركزي. تم أيضًا تطوير الميتاللاكراونات Metallacrowns، التي تتضمن فلزات في هيكل التاج<sup>7</sup>. يوضّح مثال لشكل الهيكل لميتاللاكراون محتو على الحديد في الشكل 6-8. تكمن أهمية هذه الهياكل من حقيقة أن العلماء د. ج. كرام D. J. Cram، وس. ج. بيدرسن C. J. Pedersen، وج. م. لين J.-M. Lehn قد فازوا بجائزة نوبل في الكيمياء عام 1987 لعملهم في مجال هذه المركبات<sup>8</sup>.

كما هو متوقع، فإن قدرة الكريبتاند تعتمد على حصر الكاتيون الفلزي القلوي على أحجام كل من القفص وأيون الفلز. وكلما كانت الملاءمة أفضل بين هذه الأحجام، كان حصر الأيون أكثر فعالية. يظهر هذا التأثير في الرسم البياني لأيونات الفلزات القلوية في الشكل 7-8.

يُحصر السيزيوم Cs<sup>+</sup> أكبر كاتيونات الفلزات القلوية، بأبزر قدر من الفعالية من قبل أكبر كريبتاند ([3.2.2])، في حين يحصر الليثيوم Li<sup>+</sup> الذي يعد أصغرهما، من قبل أصغر كريبتاند ([2.1.1])<sup>9</sup>. يمكن مشاهدة علاقات أخرى بسهولة في الشكل 6-8. لقد لعبت الكريبتاندات دورًا مهمًا في دراسة الخواص الفلزات القلوية التي لم يتم التعرف إليها حتى عهد ليس بعيد، وهو القدرة على تكوين أيونات سالبة الشحنة.

على الرغم من أن الفلزات القلوية معروفة في المقام الأول بتكوين أيونات أحادية الشحنة الموجبة unipositive، فإن العديد من الأمثلة على أنيونات الفلزات القلوية (الألكاليدات alkalides) قد عُرفت منذ عام 1974

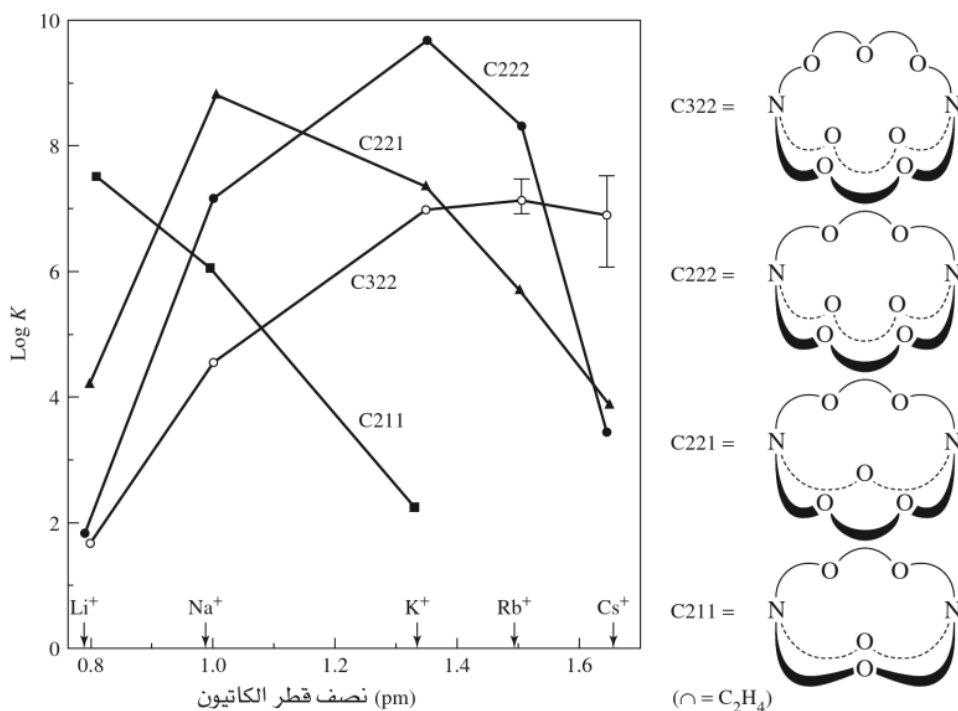


الشكل 6-8 إثير تاجي، وكريبتاند، ومعدن مغطى بالكريبتاند، و تاجي فلزي.

<sup>7</sup> V. L., Pecoraro, A. J. Stemmler, B. R. Gibney, J. J. Bodwin, H. Wang, I. W. Kampf, and A. Barwinski "Metallacrowns: A New Class of Molecular Recognition Agents," in *Progr. Inorg. Chem.*, **1997**, 45, 83-177.

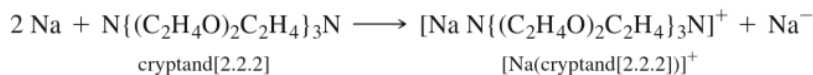
<sup>8</sup> محاضراتهم لجائزة نوبل، J.-M. Lehn, *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 1053; D. J. Cram, *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 1041; C. J. Pedersen, *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 91

<sup>9</sup> تدل الأرقام على عدد ذرات الأكسجين في كل جسر بين ذرات النيتروجين. وبالتالي يمتلك الكريبتاند [2.2.2] جسراً واحداً مع ثلاث ذرات أكسجين، وجسرين مع ذرتي أكسجين، كما هو مبين في الشكل 7-8.



الشكل 7-8 ثوابت التكوين لكريبتاندات الفلزات القلوية. (من J. L. Dye, *Progr. Inorg. Chem.*, 1984, 32,337. © 1984, John Wiley & Sons, Inc)

وكان أولها أيون الصوديوم sodide،  $\text{Na}^-$ ، المتكوّن من تفاعل الصوديوم مع الكريبتاند  $\text{N}\{(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_4\}_3\text{N}$  بوجود إيثيل أمين:

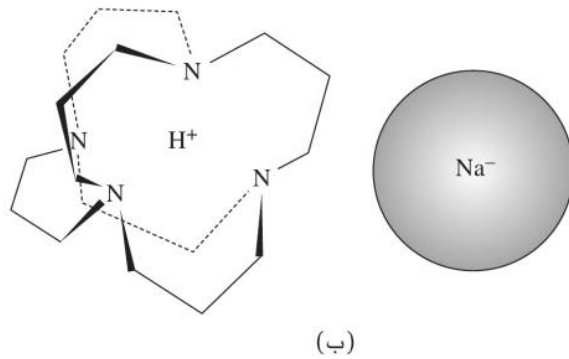
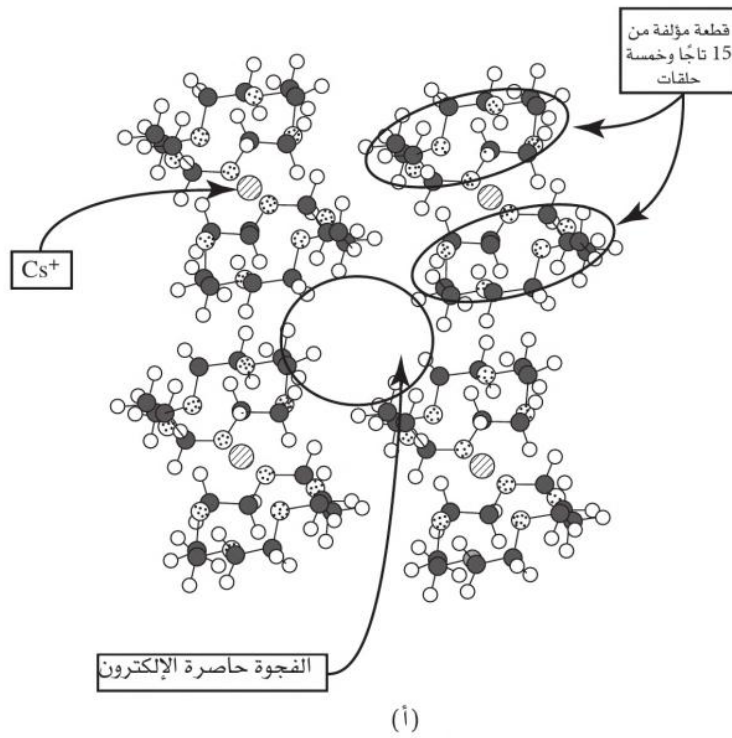


في هذا المعقد، يحتل الصوديوم  $\text{Na}^-$  موقعاً بعيداً بما فيه الكفاية عن ذرات N، و O التناسقية للكريبتاند التي يمكن اعتبارها وحدة مستقلة، والتي تتكوّن نتيجة للتحويل غير المتجانس disproportionation لعنصر الصوديوم Na إلى  $\text{Na}^+$  (محاطة بالكريبتاند) زائد  $\text{Na}^-$ . تُعرف أيونات الألكاليد أيضاً لسائر أعضاء مجموعة 1 (IA) ولفلزات أخرى، وخاصة تلك التي تؤدي فيها شحنة -1 إلى التوزيع الإلكتروني  $s^2d^{10}$ . وكما قد يكون متوقعاً، فإن أيونات الألكاليد تعدّ عوامل اختزال قوية. وهذا يعني أن الكريبتاند أو غيره من المجموعات الحلقية يجب أن تقاوم الاختزال جيداً لتجنب اختزالها بأيون الألكاليد. وحتى لو تم اختيار مثل هذه المجموعات بعناية، فإن معظم الألكاليدات تكون غير مستقرة وكذلك خاضعة للتحلّم غير العكسي.

يُظهر الشكل 8-8 (أ) الشكل البلوري لشطيرة الإلكتريد  $\text{Cs}^+(15\text{C}5)_2\text{e}^-$  في الإيثر التاجي  $\text{Cs}^+(15\text{C}5)_2\text{e}^-$  كما يبين كلاً من تناسق حلقتي 15C5 لكل أيون  $\text{Cs}^+$  والتجويف الذي يحتله الإلكترون  $10\text{e}^-$ .

من بين التطورات المثيرة للاهتمام في مجال كيمياء الألكاليد، فقد تم تحضير «معكوس هيدرايد الصوديوم»، الذي يحتوي على أيون الصوديوم  $\text{Na}^-$ ، وأيون  $\text{H}^+$  مغلّفة encapsulated في أدامانزين  $\text{adamanzane 3}^6$  مؤخرًا.<sup>11</sup> يكون تناسق  $\text{H}^+$  في هذا الشكل قوياً بواسطة أربع ذرات نيتروجين في ليجاندا الأدامانزين، كما يبين الشكل 8-8 (ب).

<sup>10</sup>J. L. Dye, *Inorg. Chem.*, 1997, 36, 3816.  
<sup>11</sup>M. Y. Redko, M. Vlassa, J. E. Jackson, A. W. Misiolek, R. H. Huang, and J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 5928.



**الشكل 8-8** (أ) إكتررايد الإيثر التاجي  $Cs^+(15C5)_2$ ، استنسخت بإذن من J. L. Dye, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 3816 (ب) معقد الأدامانزين  $Na^+H^+3^6$ ، استنسخت بإذن من M. Y. Redko, M. Vlassa, J. E. Jackson, A. W. Misiolek, R. H. Huang, and J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 5928.

#### 4-8 1-4-8 العناصر

#### المجموعة 2 (IIA) الفلزات القلوية الأرضية

استُخدمت مركبات الماغنسيوم والكالسيوم منذ العصور القديمة. فعلى سبيل المثال، استخدم الرومان القدماء مدافع الهاون التي تحتوي على الجير (CaO) lime المخلوط بالرمل، في حين استخدم قدماء المصريين الجبس gypsum ( $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ ) في المصنوعات المستخدمة في تزيين مقابرهم. يعد هذان القلويان الأرضيان من بين العناصر الأكثر وفرة في القشرة الأرضية (يُعد الكالسيوم خامسًا والمغنسيوم سادسًا بحسب الكتلة) كما يوجد في طائفة واسعة من الفلزات. أما السترونشيوم والباريوم فهما أقل وفرة؛ وهما كالماغنسيوم والكالسيوم يوجدان عادة على شكل كبريتات وكربونات في الخامات الرسوبية. يوجد البيريليوم خامسًا من حيث وفرته في القلوية الأرضية، ويتم الحصول عليه في المقام الأول من خام البيريل ( $Be_3Al_2(SiO_3)_6$ ). تُعد نظائر الراديوم كلها مشعة (النظير الأطول عمرًا هو  $^{226}Ra$ ، عمر النصف 1600 سنة)؛ الذي تم عزله أول مرة من قبل بييري Pierre، وماري كوري Marie Curie من خام اليورانيوم بتشيليند pitchblende في عام 1898. ترد بعض الخواص الفيزيائية للقلويات الأرضية في الجدول 4-8.

الجدول 4-8

خواص عناصر المجموعة 2 (IIA)؛ القلويات الأرضية

العنصر	طاقة التأين (kJ mol <sup>-1</sup> )	الألفة الإلكترونية (kJ mol <sup>-1</sup> ) <sup>ب</sup>	درجة الانصهار (°C)	درجة الغليان (°C)	الكهروسلبية	$M^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow M$ (V) <sup>أ</sup>
Be	899	-50	1287	2500 <sup>ب</sup>	1.576	-1.97
Mg	738	-40	649	1105	1.293	-2.36
Ca	590	-30	839	1494	1.034	-2.84
Sr	549	-30	768	1381	0.963	-2.89
Ba	503	-30	727	1850 <sup>ب</sup>	0.881	-2.92
Ra	509	-30	700 <sup>ب</sup>	1700 <sup>ب</sup>	0.9 <sup>ب</sup>	-2.92

المصدر: راجع الجدول 3-8.

ملاحظة: <sup>أ</sup> محلول مائي، 25°C.<sup>ب</sup> قيمة تقريبية.

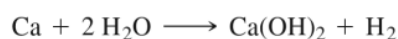
إن ذرات عناصر المجموعة 2 (IIA) أصغر من ذرات عناصر المجموعة المجاورة 1 (IA)؛ وذلك لأن الشحنة النووية للأولى أكبر من الثانية. ونتيجة لذلك تصبح كثافة عناصر المجموعة الثانية أكبر، وطاقة تأينها أعلى مقارنة مع كثافة عناصر المجموعة الأولى وطاقة تأينها. كما لها هذه العناصر درجات انصهار وغليان أعلى، وكذلك أعلى إنتالبيات انصهار وتبخّر. كما يتبين من الجدولين 3-8 و 4-8. يستخدم البريليوم -أخف فلز قلوي أرضي- على نطاق واسع في سبائك النحاس، والنيكل، وفلزات أخرى. عندما يضاف بكميات صغيرة إلى النحاس على سبيل المثال فإن البريليوم يزيد قوة الفلز بشكل كبير، ويحسن مقاومته للتآكل مع الحفاظ على التوصيلية العالية وخواص أخرى مرغوبة. ويتم الحصول على الزمرد emeralds والزمرد aquamarine من نوعين من البريل الذي يعد مصدر البريليوم الخام؛ وتتكون الألوان الزاهية الخضراء والزرقاء لهذه الحجارة نتيجة لكميات صغيرة من الكروم وغيرها من الشوائب. يستخدم الماغنسيوم مع سبائكه على نطاق واسع كمواد قوية، ولكنها خفيفة جداً للبناء؛ وتعد كثافته أقل من ربع كثافة الفولاذ. وتستخدم الفلزات القلوية الأرضية الأخرى في بعض الأحيان في السبائك، ولكن بكميات أصغر كثيراً. وقد استخدم الراديوم في علاج الأورام السرطانية قبل أن تستخدم النظائر المشعة الأخرى بصورة كبيرة لهذا الغرض.

## 2-4-8 الخواص الكيميائية

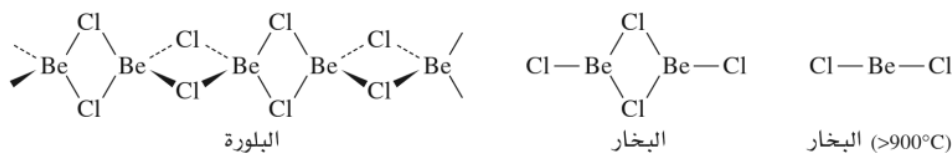
تحتوي عناصر المجموعة 2 (IIA) - باستثناء البريليوم - خواص كيميائية متشابهة جداً، مع الكثير من الكيمياء التي تميل إلى فقدان إلكترونين لتحقيق التوزيع الإلكتروني للغازات الخاملة. بشكل عام تعدّ عناصر هذه المجموعة عوامل مختزلة جيدة. تتفاعل العناصر القلوية الأرضية بسهولة مع الأحماض لتوليد الهيدروجين، وإن كان هذا التفاعل ليس قوياً نحو الماء مقارنة مع التفاعل الموجود في الفلزات القلوية:



تزداد قدرة الاختزال لهذه العناصر مع زيادة العدد الذري. ونتيجة لذلك، يتفاعل الكالسيوم والقلويات الأرضية الأثقل مباشرة مع الماء في تفاعل ملائم يمكن أن يولد كميات بسيطة من الهيدروجين:



يختلف البريليوم اختلافاً واضحاً عن العناصر القلوية الأرضية الأخرى في خواصه الكيميائية. كما أنه يشارك في المقام الأول في رابطة تساهمية عوضاً عن الرابطة الأيونية. وعلى الرغم من أن أيون  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  معروف، إلا أن الأيون  $\text{Be}^{2+}$  الحر نادر الوجود. يعدّ البريليوم ومركباته شديد السمية، لذا يجب اتخاذ الحيطة والحذر عند

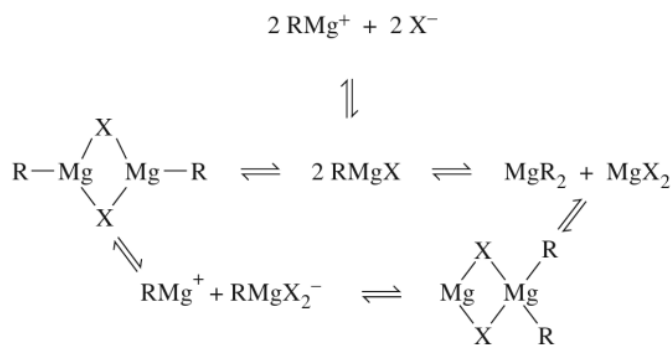
الشكل 9-8 شكل BeCl<sub>2</sub>

التعامل معه. وكما نوقش في القسم 3-1-4، فإنه على الرغم من أن هاليدات البيريوم ذات الصيغة BeX<sub>2</sub> قد تكون جزيئاً واحداً وخطياً في الحالة الغازية وعند درجة حرارة عالية، فإن الجزيئات تتبلر في البلورة لتكوّن سلاسل من جسر الهالوجين مع التناسق رباعي الأوجه حول البيريوم، كما هو موضح في الشكل 8-9. يكون هيدريد البيريوم، BeH<sub>2</sub>، أيضاً متبلراً في الحالة الصلبة مع جسر الهيدروجين. وتعّد الرابطة الثلاثية المراكز المشتركة في جسور من الهالوجينات، والهيدروجين، وذرات ومجموعات أخرى دارجة عادة في كيمياء عناصر المجموعة 13 (IIA) وسوف تناقش على نحو أكثر توسعاً مع تلك العناصر في القسم 8-5.

تعّد كواشف جرينارد Grignard reagents من بين أكثر مركبات الماغنسيوم الكيميائية فائدة، وهي ذات الصيغة العامة RMgX (X = الكيل أو أريل). كما أن هذه الكواشف معقدة في بنيتها ووظيفتها، وتتكوّن من مجموعة متنوعة من الأصناف المرتبطة مع بعضها في توازنات في المحلول كما هو مبين في الشكل 8-10. تتأثر المواقع النسبية لهذه التوازنات، وبالتالي تختلف تراكيز مختلف الأصناف، وطبيعة مجموعة R والهالوجين، والمذيب، ودرجة الحرارة. يوجد لكواشف جرينارد استعمالات متعددة كاستخدامها في تحضير مدى واسع من المركبات العضوية، بما في ذلك الكحول، والألدهيدات، والكيونات، والأحماض الكربوكسيلية، والإسترات، والثيولات، والأمينات. ترد تفاصيل هذه التحضيرات في كثير من كتب الكيمياء العضوية<sup>12</sup>.

يحتوي الكلوروفيل Chlorophylls على الماغنسيوم المتناسق مع مجموعات الكلورين chlorin. وسوف تناقش هذه المركبات الضرورية في عملية التمثيل الضوئي photosynthesis. في الفصل 16.

يُعد إسمنت بورتلاند، وهو خليط معقد من سليكات الكالسيوم والألومينات aluminates، والفرريت ferrates، واحداً من أهم مواد البناء في العالم، حيث يبلغ إنتاجه في أنحاء العالم جميعه ما يزيد على 10<sup>12</sup> kg سنوياً. ويتحول عند مزجه مع الماء والرمل، بواسطة التميّه البطيء إلى خرسانة concrete. ويربط الماء والهيدروكسيد المكونات الأخرى في بلورات أكبر مع قوة ضخمة.



الشكل 10-8 توازنات كاشف جرينارد.

<sup>12</sup> لقد استعرض تطور هذه الكواشف منذ اكتشافها الأولي بواسطة فيكتور غرينارد Victor Grignard في عام 1900. انظر في Bull. Soc. Chim. France, 1972, 2127-2186.

## 5-8 1-5-8 العناصر

المجموعة 13 (IIIA)

تشمل عناصر هذه المجموعة لافلزًا واحدًا، هو البورون، وأربعة عناصر أخرى فلزية الخواص في المقام الأول فلزية. وتظهر الخواص الفيزيائية لهذه العناصر في الجدول 5-8.

الجدول 5-8

خواص عناصر المجموعة 13 (IIIA)

العنصر	طاقة التأين ( $kJ mol^{-1}$ )	الألفة الإلكترونية ( $kJ mol^{-1}$ )	درجة الانصهار ( $^{\circ}C$ )	درجة الغليان ( $^{\circ}C$ )	الكهروسلبية
B	801	27	2180	3650 <sup>أ</sup>	2.051
Al	578	43	660	2467	1.613
Ga	579	30 <sup>أ</sup>	29.8	2403	1.756
In	558	30 <sup>أ</sup>	157	2080	1.656
Tl	589	20 <sup>أ</sup>	304	1457	1.789

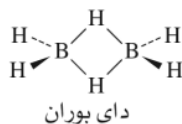
المصدر: راجع الجدول 3-8.

ملاحظات: أ محلول مائي، 25°C.

## البورون

تختلف كيمياء البورون كثيرًا عن كيمياء العناصر الأخرى في هذه المجموعة. وبالتالي تستحق مناقشة منفصلة. كيميائيًا، يعد البورون لافلزًا؛ وأما من حيث ميله لتشكيل الرابطة التساهمية، فإنه يشبه الكربون والسليكون بصورة أكبر من شبهه مع الألومنيوم وغيره من عناصر المجموعة 13. حيث إنه يشبه الكربون في أن كليهما يشكل هيدريدات كثيرة، وأما من ناحية شبهه بالسليكون فهو أن كليهما يشكل خامات محتوية على الأكسجين مع أشكال معقدة (بورات borates). وقد استخدمت مركبات البورون منذ العصور القديمة في تحضير طلاء الزجاج، وأنواع من زجاج البوروسليكات borosilicate glasses. ولكن ثبت أن تنقية العنصر نفسه في غاية الصعوبة. يحتوي العنصر النقي من البورون على تنوع واسع من المتأصلات (أشكال مختلفة من العنصر النقي)، حيث يعتمد كثير منها على أساس وحدة B<sub>12</sub> العشريونية الأوجه icosahedral.

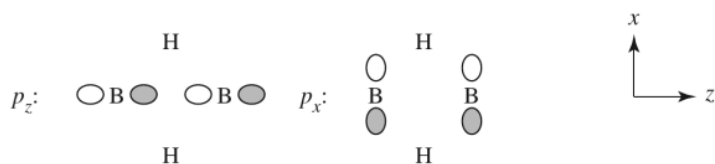
في هيدريدات البورون، وتدعى بورينات boranes، يكون الهيدروجين في كثير من الأحيان جسرًا بين ذرات البورون، وهي وظيفة يؤديها الهيدروجين في كيمياء الكربون بصورة نادرة. كيف يمكن للهيدروجين أن يكون بمنزلة الجسر؟ إحدى طرق إجابة هذه المسألة هي النظر في روابط الدايبورين B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, diborane:



يمتلك الدايبورين 12 إلكترون تكافؤ. واستنادًا إلى نهج لويس للرابطة، فإن ثمانية من هذه الإلكترونات تشترك في رابطة الهيدروجين الطرفية. وبالتالي يتبقى أربعة إلكترونات لتفسير الرابطة في الجسر. يوصف هذا النوع من الرابطة التي تنطوي على ثلاث ذرات، والإلكترونين من إلكترونات الرابطة لكل جسر، بأنه رابطة ثلاثية المركز، ثنائية الإلكترونات three-center, two-electron bonding<sup>13</sup>. ولكي نفهم كيف أن هذا النوع من الربط ممكن، فإننا بحاجة إلى النظر في التأثيرات المدارية في هذا الجزيء.

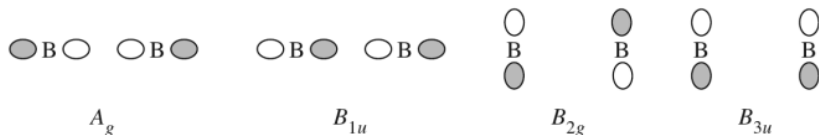
يمتلك الدايبورين تماثل  $D_{2h}$ . مع التركيز على ذرات البورون والهيدروجينات الجسرة، يمكننا استخدام النهج الموجود في الفصل 5 لرسم مجموعة المدارات، وتحديد مدى مطابقة التمثيلات غير المختزلة، كما هو مبين في الشكل 8 - 11. يمكن تحديد التأثيرات المحتملة بين مجموعة مدارات البورون، ومجموعة مدارات الهيدروجين الجسرة بواسطة مطابقة الوسوم للتمثيلات غير المختزلة. فعلى سبيل المثال، تحوي مجموعة مدارات واحدة في كل مجموعة تماثل  $B_{3u}$ . وينطوي هذا على مدارات المجموعة للهيدروجين

<sup>13</sup>W. N. Lipscomb, *Boron Hydrides*, W. A. Benjamin, New York, 1963

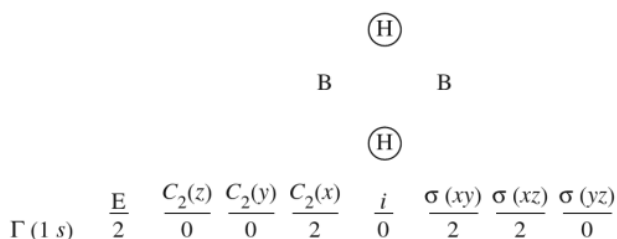


	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$i$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
$\Gamma(p_z)$	2	2	0	0	0	0	2	2	$= A_g + B_{1u}$
$\Gamma(p_x)$	2	-2	0	0	0	0	2	-2	$= B_{2g} + B_{3u}$

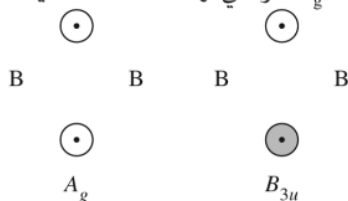
تحتوي التمثيلات غير المختزلة التماثلات التالية:



التمثيلات المختزلة لمدارات 1s لذرات الهيدروجين المجسرة



يختزل هذا إلى  $A_g + B_{3u}$  ، والتي لها التماثلات التالية:



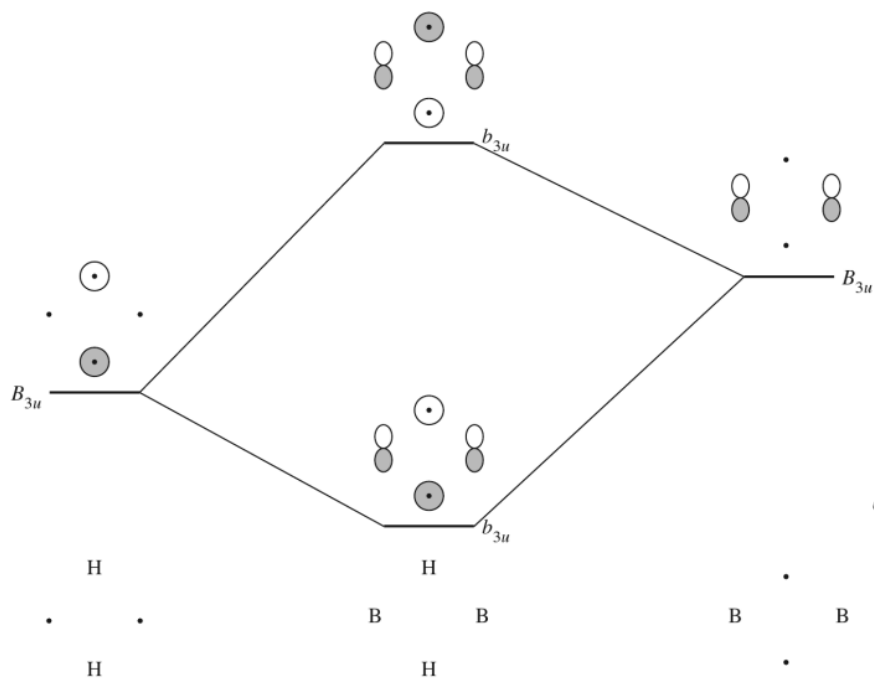
الشكل 11-8 مدارات المجموعة للدايبورين

مع فصوص من إشارة متعاكسة وواحدة من مدارات المجموعة للبورون المستمدة من مدارات  $p_x$  الذرية. تصبح النتائج، مدارين جزيئيين من تماثل  $b_{3u}$  كما هو موضح في الشكل 8-12؛ واحد رابطة، وآخر نابذ للارتباط. يعدّ المدار الرابطة مع الفصوص من أعلى وأسفل الجسور B—H—B، أحد المدارات المسؤولة أساساً عن استقرار هذه الجسور.

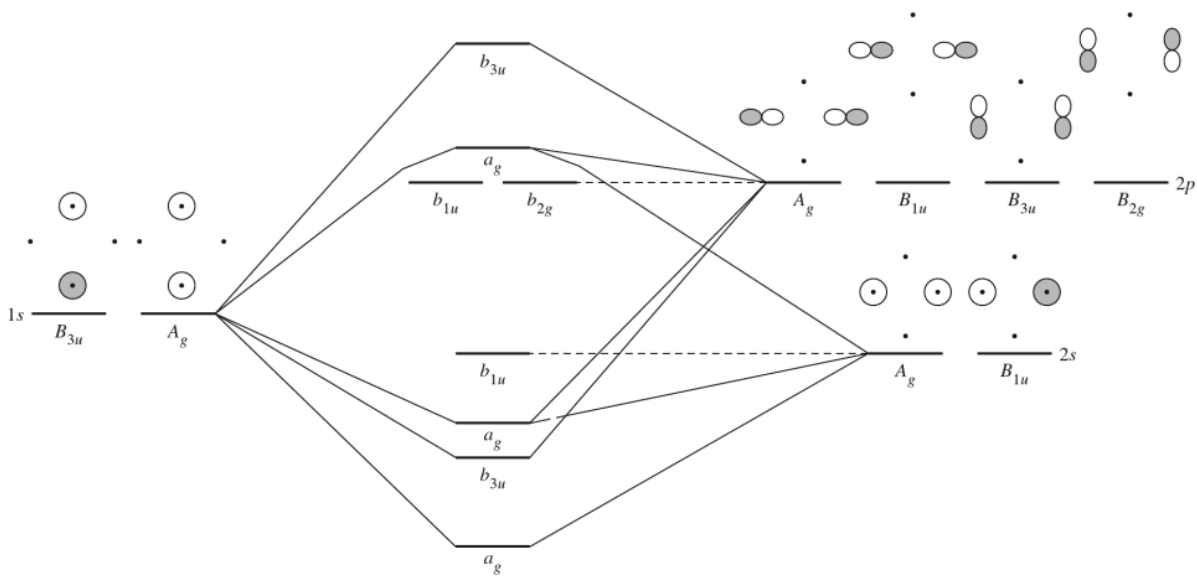
تحتوي مدارات المجموعة للهيدروجين الأخرى تماثل  $A_g$ . ويمتلك البورون مجموعتي مدارات من تماثل  $A_g$ : واحدة مستمدة من مدارات  $p_z$ ، والأخرى مستمدة من مدارات  $s$ . تحوي كل من مدارات المجموعة الثلاثة طاقة مشابهة. وتصبح نتيجة تآثرات  $A_g$  تشكيل ثلاثة مدارات جزيئية؛ الأول قوي الرابطة والثاني ضعيف الرابطة، والثالث نابذ للارتباط<sup>14</sup>. (لا تشارك مدارات المجموعة للبورون الأخرى، مع تماثل  $B_{1u}$  و  $B_{2g}$ ، في التآثر مع الهيدروجين المجسرة.) هذه التآثرات ملخصة في الشكل 8-13،<sup>15</sup> وعلى النقيض من النموذج البسيط (رابطتان من نوع ثلاثية المركز، ثنائية الإلكترون)، فإن مدارات الرابطة الثلاثة تقوم بدور مهم في الانضمام إلى ذرات البورون عن طريق جسور الهيدرايد؛ اثنان من تماثل  $a_g$  وواحد من تماثل  $b_{3u}$ . الشكل 8-14 يوضح أشكالاً من هذه المدارات.

<sup>14</sup> يمتلك أحد مدارات المجموعة على الهيدروجين الطرفية تماثل  $A_g$  أيضاً. يؤثر التآثر بين مدارات المجموعة هذه مع مدارات أخرى من تماثل  $A_g$  في شكل المدارات الجزيئية  $b_g$  وطاقاتها. وهذا موضح في الشكل 8-12. في حين يولد مدار رابع مدار  $b_g$  جزيئياً نابذ للارتباط (لا يظهر في الشكل).  
<sup>15</sup> لا يظهر هذا الشكل التآثرات مع ذرات الهيدروجين الطرفية. تحوي ذرة طرفية واحدة مجموعة مدارات ذات تماثل  $B_{1u}$ . وبالتالي، تتأثر مع مدارات المجموعة للبورون، مما يسفر عن مدارات جزيئية ليست نابذ للارتباط.

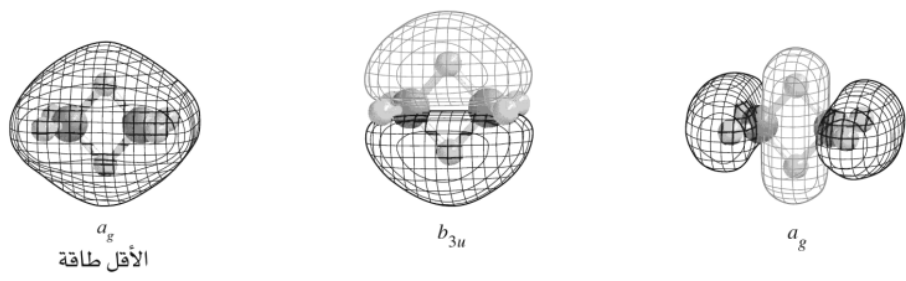




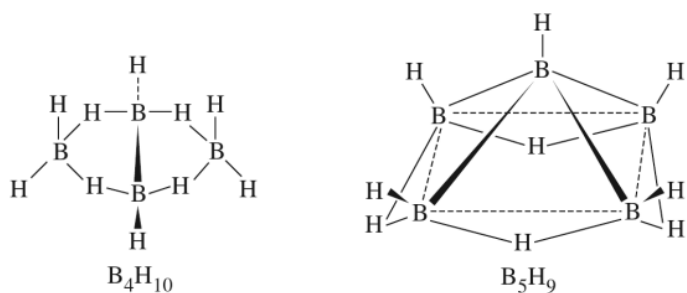
الشكل 12-8 تأثيرات مدار  $B_{3u}$  في الدايبورين



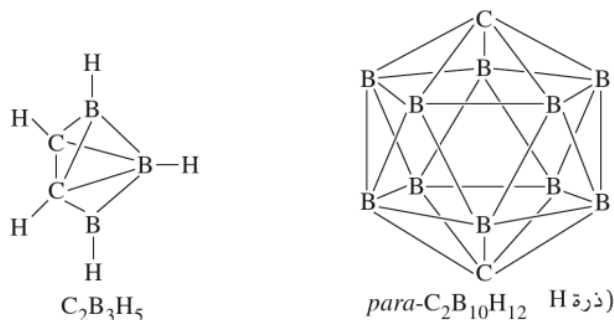
الشكل 13-8 تأثيرات المدارات المُجسّرة في الدايبورين



الشكل 14-8 مدارات الرابطة المشتركة في جسر الهيدروجين في الدايبورين.

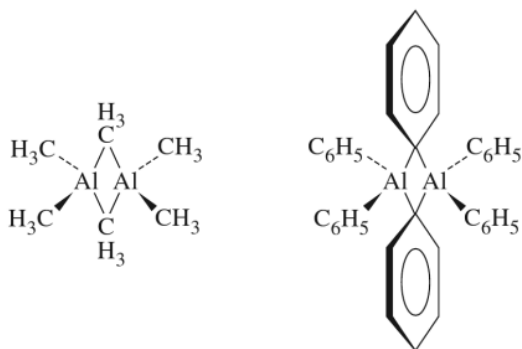


بورينات



كربورينات

الشكل 15-8 بورينات، كربورينات، ومركبات ألومنيوم مُجسّرة.



مركبات ألومنيوم مُجسّرة

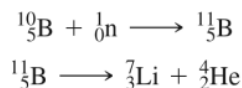
تظهر ذرات مماثلة من الهيدروجين المُجسّرة في بورينات أخرى كثيرة، وكذلك تظهر في الكربورينات carboranes، التي تحتوي على كل من ذرات البورون والكربون مرتبة في عنقيد clusters. وبالإضافة إلى ذلك تظهر الهيدروجينات المُجسّرة، ومجموعة ألكيل كثيراً في كيمياء الألومنيوم. ترد بعض الأمثلة من هذه المركبات في الشكل 8-15.

تعدّ البورينات، والكربورينات، والمركبات، ذات الصلة أيضاً ذات اهتمام في مجال كيمياء العنقيد، أي كيمياء المركبات التي تحتوي على روابط فلز-فلز. وستناقش الرابطة في هذه المركبات، ومقارنتها مع الرابطة في المركبات العنقودية للفلزات الانتقالية في الفصل 15.

يوجد للبورون نظيران مستقرّان:  $^{10}B$  (ذو الوفرة 80.4%)، و  $^{11}B$  (19.6%). و  $^{10}B$  الذي يمتلك امتصاصاً عالياً جداً للنيوترونات خلال المقطع (وهو ممتص جيد للنيوترونات). وقد تم تطوير هذه الخاصية لتستخدم في معالجة الأورام السرطانية في عملية تسمى علاج التقاط نيوترونات البورون boron neutron capture therapy (BNCT)<sup>16</sup>. إن المركبات التي تحتوي على البورون تتجذب بقوة نحو مواقع الأورام السرطانية أكثر من انجذابها نحو المواقع السليمة، ويمكن أن تُشع بحزم من النيوترونات.

<sup>16</sup>M. F. Hawthorne, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1993, 32, 950

ينبعث من الحذف النووي اللاحق جسيمات عالية الطاقة:  ${}^7_3\text{Li}$  ، و  ${}^4_2\text{He}$  (جسيمات ألفا) ، والتي قد تقتل النسيج السرطاني المجاور:

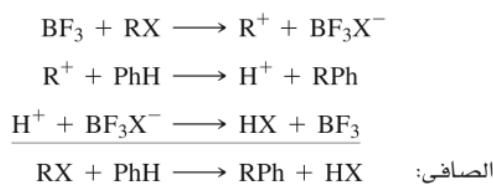


يعدّ تطوير كواشف تحتوي على البورون قادرة على انتقاء الأنسجة السرطانية لقتلها، ومتجنبة في الوقت نفسه الأنسجة السليمة تحدياً للكيميائيين. حيث جرت عدة محاولات لتحقيق هذا الغرض ومواجهة هذا التحدي<sup>17</sup>.

### 2-5-8 الكيمياء الأخرى لعناصر المجموعة 13 (IIIA)

تشكل العناصر في هذه المجموعة، خصوصاً البورون والألمنيوم، حمض لويس ثلاثية التناسق، قادرة على قبول زوج إلكترونات، وزيادة في عدد التناسق. ويُعد البورون ثلاثي الهاليد،  $\text{BX}_3$ ، من بعض أحماض لويس الأكثر شيوعاً. تعد هذه المركبات أحادية الجزيء (على عكس الدايبورين،  $\text{B}_2\text{H}_6$ ، وهاليدات الألمنيوم،  $\text{Al}_2\text{X}_6$ ) كما وتعدّ جزيئات مستوية لها روابط  $\pi$  مهمة كما نوقش في القسم 3-1-4. كما أنها تقبل زوج إلكترونات من أيون هاليد لتكوّن أيونات التتراهالوبورات  $\text{BX}_4^-$ ، tetrahaloborate، من خلال دورها كحمض لويس. وقد تمت مناقشة سلوك حمض لويس لهذه المركبات في الفصل 6.

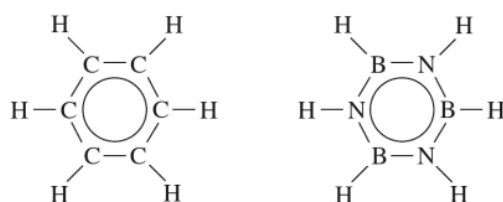
يمكن لهاليدات البورون أيضاً أن تتصرف كمستقبلات لأيون الهاليد عندما تستخدم بوصفها عوامل مساعدة- على سبيل المثال في ألكلة فريدل-كرافت Friedel-Crafts alkylation للمواد الهيدروكربونية الأروماتية:



تزداد الطبيعة الفلزية لعناصر المجموعة 13 (IIIA) عندما يتدرج من أعلى المجموعة إلى أسفلها. يكوّن كل من الألمنيوم، والجاليوم، والإنديوم، والثاليوم، عادة الأيونات  $3+$  من فقدان إلكترون التكافؤ في  $p$ ، وكلا إلكتروني التكافؤ في  $s$ . يكوّن الثاليوم أيضاً أيون  $1+$  بسبب فقدان الإلكترون في  $p$ ، والاحتفاظ بالإلكترونين في  $s$ . نواجه هنا أول حالة نصادفها من تأثير الزوج الخامل *inert pair effect*، حيث يمتلك الفلز حالة تأكسد أقل بـ 2 من عدد المجموعة الأميركية التقليدية. فعلى سبيل المثال، يوجد الرصاص في المجموعة IVA وفقاً لنظام الترقيم التقليدي (المجموعة 14 في النظام IUPAC) وله أيون  $2+$ ، فضلاً عن أيون  $4+$ . ويرجع هذا التأثير عادة لاستقرار التوزيع الإلكتروني مع الغلف الفرعية الممتلئة تماماً. في تأثير الزوج الخامل، يفقد الفلز الإلكترونات في المدار  $p$  جميعها الموجودة في الغلاف الفرعي الأبعد، مما يسفر عن شغل الغلاف الفرعي  $s^2$ ؛ يبدو زوج الإلكترونات في  $s$  "خاملاً" نسبياً وأقل سهولة في إزالتها. الأسباب الفعلية لهذا التأثير أكثر تعقيداً من وصفنا لها هنا<sup>18</sup>.

يمكن للمتمازيات بين المجموعة الرئيسية والكيمياء العضوية أن تكون مفيدة. البورازين (الملقب بـ «البنزين غير العضوي»)،  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  واحدٌ من أشهر هذه الموازاة بين جزيء البنزين العضوي والشبيه الإلكتروني isoelectronic له. بعض أوجه التشابه في الخواص الفيزيائية بينهما مبين في الجدول 6-8.

<sup>17</sup> انظر المرجع S. B. Kahl and J. Li, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 3878. والمراجع الأخرى المذكورة فيه.  
<sup>18</sup> انظر، على سبيل المثال، N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, pp. 255-256.

الجدول 6-8  
البنزين والبورازين

الخاصية	بنزين	بورازين
درجة الانصهار (°C)	6	-57
درجة الغليان (°C)	80	55
الكثافة (g cm <sup>-3</sup> ) (l)	0.81	0.81
التوتر السطحي (N m <sup>-1</sup> ) (l)	0.0310	0.0311
عزم القطب	0	0
المسافة بين الأنوية في الحلقة (pm)	142	144
المسافة بين الأنوية روابط للـ H (pm)	C—H: 108	B—H: 120 N—H: 102

المصدر: البيانات من N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984 p.238.

ملاحظة: أ عند درجة الانصهار.

تعدّ كيمياء هذين المركبين مختلفة إلى حد بعيد على الرغم من هذه المقارنة. في البورازين، يضيف الفرق في الكهروسلبية بين البورون (2.051) والنيتروجين (3.066) قطبية كبيرة لروابط B—N، ويجعل الجزيء أكثر عرضة للهجوم من قبل النيوكليوفيلات nucleophiles (على البورون الأكثر موجبة) والإلكتروفيلات electrophiles (على النيتروجين الأكثر سالبة) مقارنة مع البنزين.

ما زال الاهتمام منصباً على موازيات البنزين مع الحلقات شبيهة الإلكترونات غير العضوية. بعض الأمثلة على ذلك التقارير عن البورافوسفابنزين boraphosphabenzene (التي تحتوي على حلقات  $B_3P_3$ )<sup>19</sup> و  $Al_3N_3$  المحتوية على حلقة  $[(CH_3)AlN(2,6\text{-diisopropylphenyl})]_3$ <sup>20</sup>.

يظهر مواز آخر مثير للاهتمام بين كيمياء البورون، والنيتروجين، وكيمياء الكربون وهو نتريد البورون boron nitride، BN. مثل الكربون (البند 6-8)، يوجد البورون نتريد في شكل شبيه لكل من الماس والجرافيت. ففي الشكل الشبيه بالماس (مكعب)، تتناسق ذرات النيتروجين جميعها على رباعي الأوجه بواسطة أربع ذرات بورون، وكل ذرة بورون، بواسطة أربع ذرات نيتروجين. وكما هو الحال في الماس، يعطي مثل هذا التناسق صلابة عالية للشكل، ويجعل BN مماثلاً لصلابة الماس. وأما في الشكل السداسي شبيه الجرافيت، فإن BN تظهر أيضاً في أنظمة حلقة متداخلة ممتدة. ومع ذلك، فإن إلكترونات  $\pi$  غير المحلية تكون أقل كثرة في هذا الشكل، على عكس الجرافيت، وتكون BN السداسية ضعيفة التوصيلية. وكما هو الحال بالنسبة للماس؛ الأقسى ذي الشكل الأكثر كثافة (مكعب) يمكن أن تتكوّن BN السداسية من الشكل الأقل كثافة (سداسي) تحت ضغوط عالية.

## 6-8 1-6-8 العناصر

## المجموعة 14 (IVA)

تظهر عناصر هذه المجموعة تدرجاً في الخواص من اللافلزية، والكربون، إلى فلزات القصدير tin والرصاص، مع عناصر متخللة تظهر سلوك شبه الفلزات. كان الكربون معروفاً منذ عصور ما قبل التاريخ بالفحم charcoal والناتج من الاحتراق الجزئي للمواد العضوية. وفي التاريخ القديم، تم تمييز الماس كأحد الأحجار الكريمة الثمينة لآلاف السنين. ولكن لم يتم التعرف إلى الكربون باعتباره عنصراً كيميائياً حتى أواخر القرن الثامن عشر.

<sup>19</sup>H. V. R. Dias and P. P. Power, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1987**, 26, 1270; *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 144

<sup>20</sup>K.M. Waggoner, H. Hope, and P. P. Power, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1988**, 27, 1699

ولقد استخدمت الأدوات المصنوعة من الصوان (في المقام الأول  $\text{SiO}_2$ ) في العصر الحجري. ومع ذلك لم يكن السليكون الحر معزولاً حتى عام 1823، عندما حصل عليه ج. ج. بيرتسيلوس J. J. Berzelius عن طريق اختزال  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  بالبوتاسيوم. وقد عُرف القصدير والرصاص منذ العصور القديمة. وكان من بين الاستخدامات الرئيسية في وقت مبكر للقصدير توليفه مع النحاس في سبيكة البرونز؛ وتُأرّخ الأسلحة والأدوات التي تحتوي على البرونز إلى أكثر من 5000 سنة. كان قدماء المصريين يستخدمون الرصاص في طلاء الزجاج والفخار، كما استخدم من قبل الرومان في أعمال السباكة وأغراض أخرى. وأما في العقود الأخيرة، فقد اكتسبت الآثار السامة للرصاص ومركباته في البيئة اهتماماً متزايداً، وأدت إلى فرض قيود على استخدام مركباته -على سبيل المثال، في الأصباغ، والدهانات، وفي مضافات البنزين، في المقام الأول رباعي إيثيل الرصاص tetraethyllead،  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ . كان الجرمانيوم العنصر "المفقود" لعدد من السنوات. تتبأ مندليف بدقة الخواص لهذا العنصر غير المعروفة آنذاك في 1871 ("أيكا السيليكون" "eka-silicon") وبقي كذلك حتى عام 1886 عندما اكتشفه س. أ. وينكلر C. A. Winkler. تم تلخيص الخواص لعناصر المجموعة 14 (IVA) في الجدول 7-8.

الجدول 7-8  
خواص عناصر المجموعة 14 (IVA)

العنصر	طاقة التآين ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	الألفة الإلكترونية ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	درجة الانصهار ( $^{\circ}\text{C}$ )	درجة الغليان ( $^{\circ}\text{C}$ )	الكهروسلبية
C	1086	122	4100	أ	2.544
Si	786	134	1420	3280 <sup>ب</sup>	1.916
Ge	762	120	945	2850	1.994
Sn	709	120	232	2623	1.824
Pb	716	35	327	1751	1.854

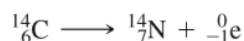
المصدر: راجع الجدول 3-8.  
ملاحظات: أ يتسامى.  
ب قيمة تقريبية

على الرغم من وجود الكربون في المقام الأول بالنظير  $^{12}\text{C}$  (والذي كتلته الذرية بمنزلة أساس للنظام الحديث للكتلة الذرية)، إلا إن هنالك نظيرين آخرين؛  $^{13}\text{C}$  و  $^{14}\text{C}$  مهمين كذلك، حيث لـ  $^{13}\text{C}$  الذي لديه الوفرة الطبيعية 1.11% غزلاً نووياً يساوي  $\frac{1}{2}$ ، على النقيض من  $^{12}\text{C}$  الذي غزله النووي صفر. وهذا يعني أنه على الرغم من أن ظهور  $^{13}\text{C}$  ليس سوى حوالي جزء واحد من 90 جزءاً طبيعياً من الكربون، إلا أنه يمكن استخدامه كأساس لمشاهدات الطنين المغناطيسي النووي NMR لتوصيف المركبات المحتوية على الكربون. مع ظهور تكنولوجيا تحويل فوريير Fourier، أصبحت  $^{13}\text{C}$  NMR أداة قيمة في مجال الكيمياء العضوية وغير العضوية على حد سواء. وسنبين استخدامات  $^{13}\text{C}$  NMR في الكيمياء العضوية في الفصل 13.

يتكون  $^{14}\text{C}$  في الغلاف الجوي من النيتروجين بواسطة النيوترونات الحرارية من عمل الأشعة الكونية:



ويتكون  $^{14}\text{C}$  من هذا التفاعل بكميات صغيرة نسبياً (حوالي  $1.2 \times 10^{-10}\%$  من الكربون في الغلاف الجوي)؛ ويندمج في أنسجة النبات والحيوان بواسطة العمليات البيولوجية. وعندما يموت النبات أو الحيوان، تتوقف عملية تبادل الكربون مع البيئة عن طريق التنفس وغيرها من العمليات البيولوجية، وينحصر  $^{14}\text{C}$  فعلياً في نظامها. ومع ذلك، يضمحل  $^{14}\text{C}$  عن طريق انبعاث بيتا، مع عمر النصف 5730 سنة:



ولذلك يمكن تحديد إلى أي مدى قد اضمحل هذا النظير من خلال قياس الكمية المتبقية منه، وبالتالي تحديد الوقت الذي انقضى منذ اختفائه، حيث يسمى هذا "تعيين التاريخ بالكربون الإشعاعي radiocarbon dating". وقد

استخدم هذه الإجراء لتقدير أعمار عينات أثرية عديدة، منها البقايا المصرية، والفحم من نيران المخيمات في وقت مبكر، وكفن تورين Shroud of Turin.

### مثال

ما الجزء المتبقي من  $^{14}\text{C}$  في عينة عمرها 50,000 سنة؟

هذا يكافئ  $8.73 = 50,000 / 5730$  عمر النصف. لتفاعلات من الدرجة الأولى (مثل الاضمحلال الإشعاعي)،

تقل الكمية الابتدائية إلى النصف خلال كل عمر النصف، لذلك يصبح الجزء المتبقي هو:

$$\left(\frac{1}{2}\right)^{8.73} = 2.36 \times 10^{-3}$$

### تمرين 1-8

ما عمر عينة فحم من موقع أثري يحتوي على جزء متبقي من  $^{14}\text{C}$  يساوي  $3.5 \times 10^{-2}$ ؟

لقد شوهد الكربون في المقام الأول في متآصلتين؛ الماس والجرافيت حتى عام 1985. شكل الماس صلب جداً، تعود صلابة الماس إلى وجود ذرة محاطة بأربع ذرات أخرى في بناء رباعي الأوجه وهيكل تكعيبي؛ لذا فهو أقسى المواد الموجودة في الطبيعة جميعها. أما الجرافيت، فيتألف من طبقات من حلقات سداسية متلاحمة الأطراف من ذرات الكربون. يمكن أن ينظر لذرات الكربون في هذه الطبقات باعتبارها ذات تهجين  $sp^2$ . وما تبقى فهي مدارات غير مهجنة متعامدة على الطبقات وتشارك في رابطة  $\pi$  ممتدة، مع كثافة  $\pi$  إلكترونية غير محلية عبر الطبقات. ونظراً للتأثرات الضعيفة نسبياً بين الطبقات، فإن الطبقات تصبح حرة في الانزلاق عن بعضها بعضاً، ويكون للإلكترونات  $\pi$  حرية التحرك داخل كل طبقة، مما يجعل الجرافيت مادة مناسبة لأغراض التشحيم، وفي الموصلات الكهربائية كذلك. يُظهر الشكل 8-16 أشكال الماس والجرافيت، ويرد في الجدول 8-8 أهم الخواص الفيزيائية.

### الجدول 8-8

الخواص الفيزيائية للماس والجرافيت

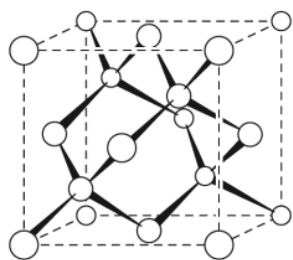
الخاصية	الماس	الجرافيت
الكثافة ( $\text{g cm}^{-3}$ )	3.513	2.260
المقاومة الكهربائية ( $\Omega\text{m}$ )	$10^{11}$	$1.375 \times 10^{-5}$
الأنتروبي المولارية المعيارية ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	2.377	5.740
$C_p$ عند درجة حرارة $25^\circ\text{C}$ ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	6.113	8.527
طول رابطة C-C (pm)	154.4	141.5 (خلال طبقة) 335.4 (بين الطبقات)

المصدر: J. Elmsley, *The Elements*, Oxford University Press, New York, 1989, p. 44.

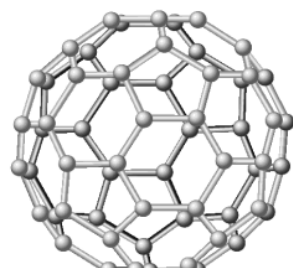
يكون الجرافيت في درجة حرارة الغرفة الشكل الأكثر استقراراً من خلال الديناميكا الحرارية. ومع ذلك فإن كثافة الماس أكبر من كثافة الجرافيت كثيراً، ويمكن تحويل الجرافيت إلى الماس تحت ضغط عالٍ جداً (وتستخدم أيضاً درجة حرارة عالية ومواد حفازة فلزية مصهورة لتسهيل هذا التحويل). ومنذ نجاح أول عملية تحضير للماس من الجرافيت في منتصف الخمسينيات، تطور تصنيع الماس الصناعي سريعاً، وينتج الآن صناعياً ما يقرب من نصف أنواع الماس الصناعي الموجود.

تقوم طبقة رقيقة من الهيدروجين الرابطة على سطح الماس بتخفيف معامل الاحتكاك للسطح كثيراً مقارنة بسطح الماس النقي؛ لأن سطح الماس النقي يوفر مواقع لارتباط الجزيئات-الروابط التي يجب كسرها في السطح لتكون قادرة على الانزلاق بعضها على بعض<sup>21</sup>.

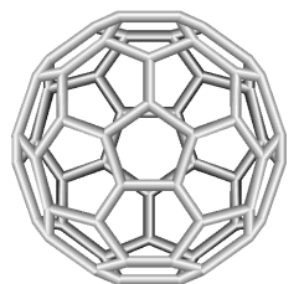
<sup>21</sup>R. J. A. van den Oetelaar and C. F. J. Flipse, *Surf: Sci.*, 1997, 384, L828.



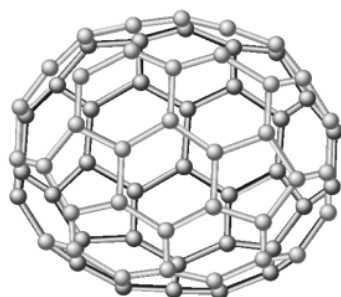
الماس



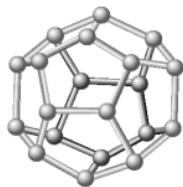
C<sub>60</sub>



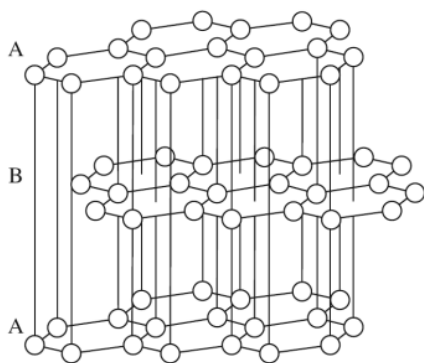
منظر سفلي C<sub>60</sub>



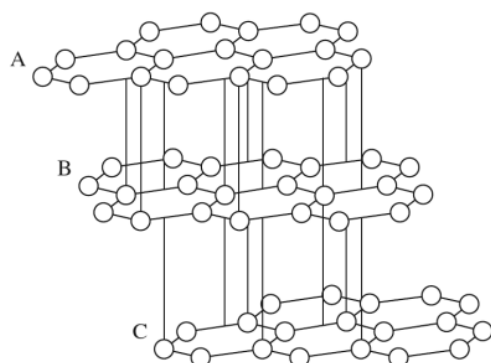
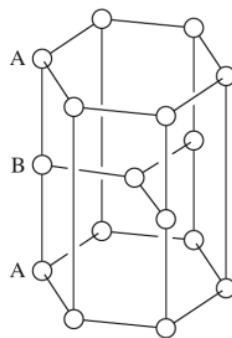
C<sub>70</sub>



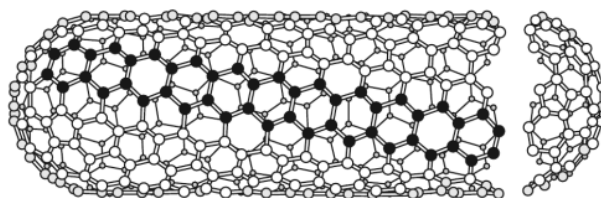
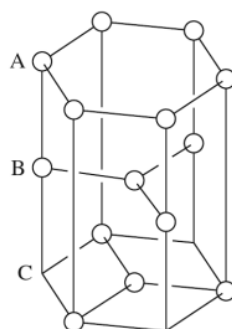
C<sub>20</sub>



جرافيت -α



جرافيت -β



أنبوب كربوني ثانوي

الشكل 8-16 الماس، والجرافيت، والفلورينات.

يعد تحضير البكمينستر فوليرين  $C_{60}$ ، buckminsterfullerene، و"الفوليرينات fullerenes" ذات الصلة، واحدًا من أهم التطورات الرائعة في الكيمياء الحديثة، وهي جزيئات لها أشكال قريبة من الأشكال الكروية، وتشبه القباب الجيوديسية geodesic domes. أول تقرير ظهر كان للعالم كروتو Kroto وزملاء له<sup>23</sup> في عام 1985، وسرعان ما تم تحضير  $C_{60}$ ،  $C_{70}$ ، و  $C_{80}$ ، ومجموعة متنوعة من الأنواع ذات الصلة؛ يظهر في الشكل 8-16 أمثلة على أشكالها. كانت الأعمال اللاحقة واسعة النطاق، حيث تم تحضير العديد من مركبات الفوليرين المحتوية على مجموعات مثبتة على الجزء الخارجي لهذه العناقيد الكبيرة. بالإضافة إلى ذلك، حصرت ذرات وجزيئات صغيرة داخل أقفاص الفوليرين. واللافت للنظر أنه تم اكتشاف رواسب طبيعية لهذه الجزيئات في مواقع قديمة لآثار من حجر نيزكي بعد التحضير الأولي للفوليرينات بتسع سنوات<sup>24</sup>. يعد تطوير إجراءات تحضير كميات كبيرة من الفوليرين من أهم التحديات؛ لأن الأساليب الأكثر استخدامًا حتى الآن تتضمن تكثيف الكربون في جو خامل من الليزر أو غيره من تبخر الطاقة العالية للجرافيت، أو من الانحلال الحراري المسيطر عليه للهيدروكربونات الأروماتية<sup>25</sup>.

يتكوّن النموذج الأولي للفوليرين،  $C_{60}$ ، من حلقات كربون خماسية وسداسية متلاحمة الأطراف. تحاط كل حلقة سداسية الأطراف بالتناوب بشكل سداسي وخماسي من الكربونات؛ يتلاحم كل شكل خماسي بخمسة أشكال سداسية. وتكون نتيجة هذه الصفة الهيكلية هو أن كل سداسي يشبه قاعدة وعاء؛ وتجبر الأشكال الخماسية الثلاثة المتلاحمة في هذه الحلقة الموصولة بالسداسيات الهيكل إلى الانحناء (على النقيض من الجرافيت، الذي يتلاحم فيه كل سداسي بستة سداسيات محيطة به في المستوى نفسه). وأفضل مشاهدة لذلك عن طريق تجميع نموذج لـ  $C_{60}$ ، لإنتاج شكل شبيه بالقبة ينحني أخيرًا حول نفسه<sup>26</sup>. يشبه الشكل كرة القدم (تحتوي كرة القدم الأكثر شيوعًا ترتيبات مماثلة لخماسيات وسداسيات على سطحها)؛ تتساوى الذرات الستون جميعها، وتؤدي إلى طنين واحد في  $^{13}C$  NMR.

على الرغم من تعادل الذرات في  $C_{60}$  جميعها، إلا أن الروابط ليست كذلك. هناك نوعان من الروابط (تُعرض بشكل أفضل باستخدام نموذج أ-ب عن طريق الالتحام بين حلقتين سداسيتين سداسيتين الأطراف. ب- وعند التحام الحلقات الخماسية والسداسية الأطراف. ولقد أظهرت دراسات الأشعة السينية للبلورات على معقدات الـ  $C_{60}$  أن أطوال روابط C-C هو عند التحام حلقتين سداسيتين الأطراف في هذه المعقدات أقصر، 135.5 pm، بالمقارنة مع مسافات المقابلة عند الالتحام بين الحلقات الخماسية والسداسية الأطراف، 146.7 pm<sup>27</sup>. يدل هذا على درجة أكبر من رابطة  $\pi$  عند الالتحام بين الحلقات السداسية الأطراف.

يعطي إحاطة كل حلقة سداسية الأطراف مع شكلين خماسيين (كلاهما على طرفي نقيض) وأربعة أشكال سداسية (ليتمدد عند كل شكل خماسي، كما هو الحال في  $C_{60}$ ، خمسة سداسيات) شكلًا أكبر قليلاً نوعًا ما يتمدد لشكل مكون من 70 ذرة كربون. يتم الحصول غالبًا على  $C_{70}$  كمنتج ثانوي عند تحضير  $C_{60}$  ويكون أكثر استقرارًا من بين الفوليرينات. خلافًا لـ  $C_{60}$ ، توجد خمسة أنواع مختلفة من الكربون في  $C_{70}$ ، مما يؤدي إلى خمسة أنواع من الطنين في  $^{13}C$  NMR<sup>28</sup>.

تطورت التغييرات الهيكلية على الفوليرين إلى ما وراء عناقيدها الفردية. ومن الأمثلة على ذلك ما يلي:

<sup>22</sup> الاسم الأكثر شهرة هو "بوكي بول" buckyball.

<sup>23</sup> H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature (London)*, **1985**, *318*, 162.

<sup>24</sup> L. Becker, J. L. Bada, R. E. Winans, J. E. Hunt, T. E. Bunch, and B. M. French, *Science*, **1994**, *265*, 642; D. Heymann, L. P. F. Chibante, R. R. Brooks, W. S. Wolbach, and R. E. Smalley, *Science*, **1994**, *265*, 645.

<sup>25</sup> J. R. Bowser, *Adv. Inorg. Chem.*, **1994**, *36*, 61-62. متضمنًا مراجع أخرى.

<sup>26</sup> يعد تماثل شكل  $C_{60}$  عشري الأوجه icosahedrons نفسه.

<sup>27</sup> تم الحصول على هذه المسافات من بلورة توأمية (twinned crystal) لـ  $C_{60}$  عند حرارة K 110. (S. Liu, Y. Lu, M. M. Kappes, and J. A. Ibers, *Science*, **1991**, *254*, 408. أعطت بيانات تشتت النيوترونات Neutron diffraction عند K 5 نتائج مختلفة قليلاً: 139.1 pm عند اتصال الحلقات السداسية و 145.5 pm عند اتصال الحلقات السداسية والخماسية. J. D. Annis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, and D. C. M. Walton, *Nature*, **1991**, *353*, 147).

<sup>28</sup> R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, and H. W. Kroto, *Chem. Commun (Cambridge)*, **1990**, 1423.



**الأنابيب النانوية.** Nanotubes. إذا كانت أطراف الأنابيب النانوية غير مغطاة كما هو مبين في الشكل 8-16، فإن النتيجة هي أنبوب مجوف من أبعاد صغيرة جداً، تم تحضير هذه الأنابيب النانوية بكل من جدار واحد ومتعدد الجدران (تراكم طبقات متعددة على السطح الخارجي للأنبوب الأقرب داخلياً). أحد أهم التطبيقات الواعدة المحتملة لمثل هذه الأشكال هو في صناعة الإلكترونيات. لقد تم القيام بعمل واسع النطاق لوضع أساليب لبناء دوائر حاسوبية تستخدم أنابيب الكربون النانوية، وقد ورد ذكر الأنابيب النانوية بوصفه بديلاً أبرز ليحل محل السيليكون عند التوصل إلى حدود الحجم الصغير لرقائق السيليكون.<sup>29</sup>

**الأنابيب الميجاوية.** Megatubes. إن قطر هذه الأنابيب أوسع من قطر الأنابيب النانوية، ويمكن أن تحضر بسمك جدران مختلفة. ويمكن - كاحتمال - استخدامها لنقل مجموعة متنوعة من الجزيئات من مختلف الأحجام.<sup>30</sup>

**البوليمرات.** ذكر البوليمر المتوازي السطوح المعينة من  $C_{60}$  المبين في الشكل 8-17 (أ) ليكون بمنزلة فررومغناطيس في درجة حرارة الغرفة، وأعلى منها.<sup>31</sup> كما تم ذكر البوليمرات ذات السلاسل الخطية.<sup>32</sup>

**نانو "البصل"** Nano "onions". تكون على شكل جسيمات كروية تستند إلى طبقات متعددة من الكربون المحيط بـ  $C_{60}$  أو غيره من الفوليرين. أحد الاستخدامات المقترحة له في مواد التشحيم.<sup>33</sup>

**أشكال مرتبطة أخرى.** تشمل هذه المجموعة حلقات الفوليرين،<sup>34</sup> المرتبط "الكرة-و-السلسلة ball-and-chain" ثنائية الوحدات،<sup>35</sup> ومجموعة متنوعة متزايدة من الأشكال الأخرى. يبين الشكل 8-17 أمثلة عليها.

يُعد  $C_{20}$  أصغر أنواع الفوليرين (الشكل 8-16)، يحضّر عن طريق استبدال ذرات الهيدروجين من الدوديكاهايدران dodecahedrane،  $C_{20}H_{20}$ ، بذرات بروم، تليها إزالة ذرات البروم debromination.<sup>36</sup>

تم التعرف إلى أشكال أخرى من الكربون تتطوي على سلاسل طويلة من  $C \equiv C - C \equiv C - C \equiv C$  في الطبيعة. كما أنها قد تحضر من الجرافيت في درجات حرارة وضغوط عالية.

يتبلور السيليكون والجرمانيوم على شكل الماس. ومع ذلك فإن روابطهما التساهمية أضعف من الكربون إلى حد ما نتيجة لتداخل المدارات الأقل كفاءة. تؤدي هذه الروابط الضعيفة إلى انخفاض درجات الانصهار للسيليكون ( $1420^\circ\text{C}$  للسيليكون و  $945^\circ\text{C}$  للجرمانيوم، مقارنة مع  $4100^\circ\text{C}$  للماس)، وزيادة الفاعلية الكيميائية. كما يعد كل من السيليكون والجرمانيوم من أشباه الموصلات. وقد تم وصفهما في الفصل 7.

من ناحية أخرى، للقصدير متأصلتان؛ أ- شكل الماس ( $\alpha$ ) وهو أكثر استقراراً تحت  $13.2^\circ\text{C}$  ب- شكل فلزي ( $\beta$ ) أكثر استقراراً عند درجات الحرارة المرتفعة.<sup>37</sup> أما الرصاص فهو فلزي بصورة تامة، وهو من بين الفلزات ذات الكثافة الأكبر، كما أنه أكثر الفلزات سمية.

<sup>29</sup>V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, and P. Avouris, *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 453.

<sup>30</sup>D. R. Mitchell, R. M. Brown, Jr., T. L. Spires, D. K. Romanovicz, and R. J. Lagow, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 2751.

<sup>31</sup>T. L. Makarova, B. Sundqvist, R. Hahne, P. Esquinazi, Y. Kopelevich, P. Scharff, V. A. Davydov L. S. Kashevarova, and A. V. Rakhmanina, *Nature (London)*, **2001**, *413*, 716; *Chem. Eng. News*, **2001**, *79*, 10.

<sup>32</sup>H. Brumm, E. Peters, and M. Jansen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2069.

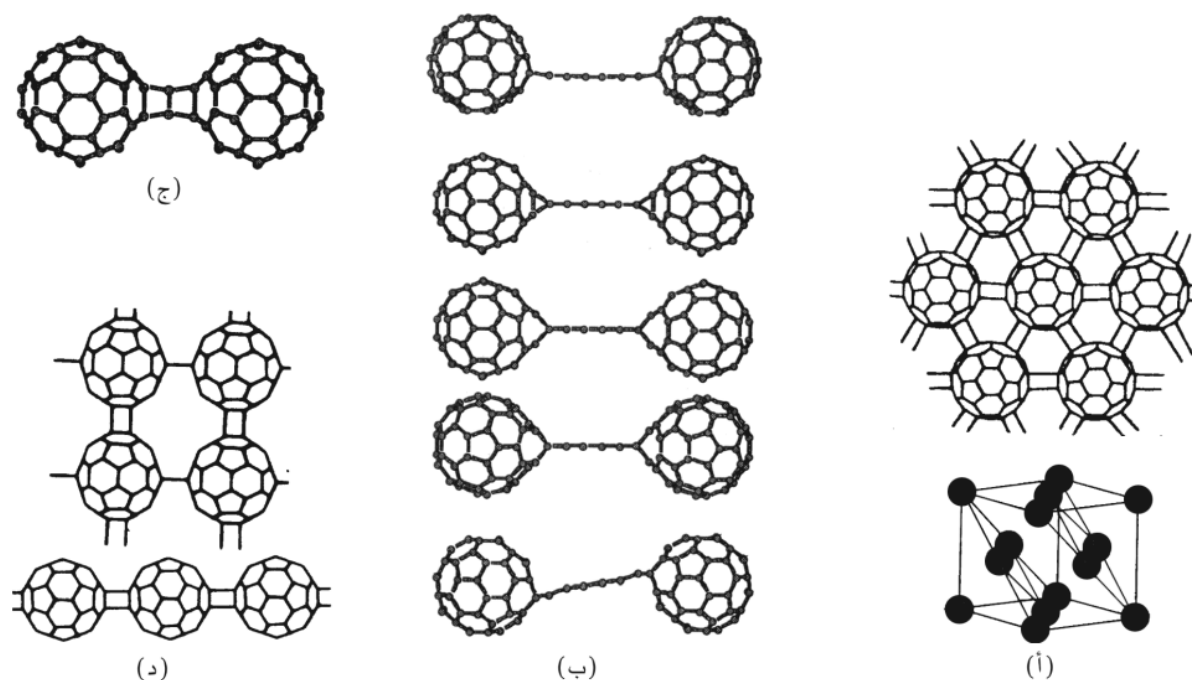
<sup>33</sup>Y. Sano, H. Wang, M. Chhowalla, I. Alexandrou, and G. A. J. Amaratunga, *Nature (London)*, **2001**, *414*, 506.

<sup>34</sup>Y. Li, Y. Huang, S. Du, and R. Liu, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *335*, 524.

<sup>35</sup>A. A. Shvartsburg, R. R. Hudgins, R. Gutierrez, G. Jungnickel, T. Frauenheim, K. A. Jackson, and M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 5275.

<sup>36</sup>H. Prinzbach, A. Weller, P. Landenberger, F. Wahl, J. Wörth, L. T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano, and B. Issendorff, *Nature (London)*, **2000**, *407*, 60.

<sup>37</sup>هذه الأشكال لا تشابه أشكال الجرافيت  $\alpha$  و  $\beta$  (الشكل 8-16).



الشكل 8-17 بوليمرات من  $C_{60}$ . (أ) البوليمر المتوازي السطوح المعينة. (ب) ثنائي الجزيء كرة وسلسلة. من أعلى إلى أسفل،

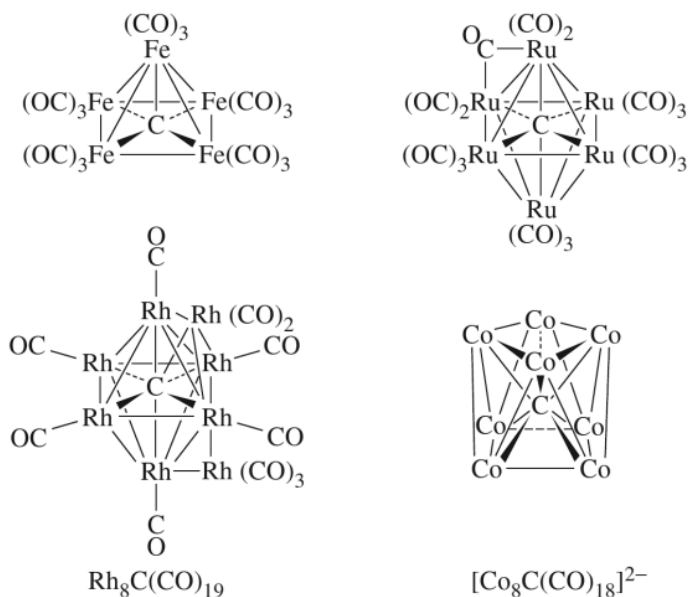
مغلقة- $sp^2$  66، مفتوحة- $sp^2$  66، مفتوحة- $sp^2$  56، مفتوحة- $sp^2$  56 في هيئة مشوهة. (ج) ثنائي مغلق-66 [2 + 2] متشكلة للـ  $C_{122}$ . (د) سلاسل أخرى خطية وموصولة. يدل الوسيمان 56 و 66 أن الروابط للكربون المشتركة للحلقتين الخماسية والسداسية وحلقتين سداسيتين، على التوالي. [(أ) و (د) من M. Núñez-Tegueiro و (ب) من A. A. Shvartsburg, R. R. Hudgins, R. L. Marques, J. L. Hodeau, O. Béthoux, and M. Penoux, *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, 74, 278؛ و (ج) من Gutierrez, G. Jungnickel, T. Frauenheim, K. A. Jackson, and M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 5275. استنسخت بإذن.

## 2-6-8 المركبات

هناك اعتقاد غير صحيح يشير إلى أن الكربون يمكن - في معظم الحالات - أن يعطي عدد التناسق أربعة. وعلى الرغم من أن الكربون يرتبط بأربع ذرات أو أقل في الغالبية العظمى من مركباته، فإن العديد من الأمثلة المعروفة الآن يكون عدد تناسق الكربون فيها 5، أو 6، أو أكثر. إن التناسق خمسة للكربون أكثر شيوعاً في الواقع، حيث إن الميثيل وغيره من المجموعات غالباً ما تشكل جسوراً بين ذرتي فلز، كما هو الحال في  $Al_2(CH_3)_6$  (انظر الشكل 8-15). بل إن هناك أدلة كبيرة لوجود تناسق خمسة في أيون الميثان  $CH_5^+$ .<sup>38</sup> تحتوي العديد من المركبات العضو فلزية العنقودية على ذرات كربون محاطة بمتعددات الأوجه من ذرات الفلز. لمثل هذه المركبات، تعين غالباً بعناقيد الكربيد، وستناقش في الفصل 15. يظهر الشكل 8-15 أمثلة على ذرات كربون أعداد تناسقها 5، 6، 7، و 8.

يعد أول وثاني أكسيد الكربون، عازلين عديمي اللون والرائحة، وهما أكثر أكاسيد الكربون شهرة. ويُعد أول أكسيد الكربون نادراً من نوعه، فهو مركب مستقر، ولا يمتلك الكربون فيه سوى ثلاثة روابط فقط. وهو شديد السُميّة، كما أنه يشكل معقداً أحمر اللون زاهياً مع الحديد في الهيموجلوبين الذي له قابلية أكبر لـ  $CO$  من  $O_2$ . كما هو موضح في الفصل 5، يتركز المدار الجزيئي الممتلئ الأعلى لأول أكسيد الكربون على ذرة الكربون؛ وهذا يوفر للجزيء فرصة للتفاعل بقوة مع مجموعة متنوعة من ذرات الفلز التي بدورها يمكن أن تمنح كثافة إلكترونية خلال مدارات  $d$  إلى مدارات  $\pi^*$  فارغة على الـ  $CO$  (المدارات الجزيئية الفارغة الأدنى). وسوف توصف تفاصيل مثل هذه التأثيرات على نحو أوفى في الفصل 13.

<sup>38</sup>G. A. Olah and G. Rasul, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 245.



غير موضوح : ثماني  
مُجسَّرة لحواف متعددة الوجوه

الـ COs غير موضوحه: واحدة  
على كل ذرة كوبالت ، عشرة مُجسَّرة  
لحواف متعددة الوجوه

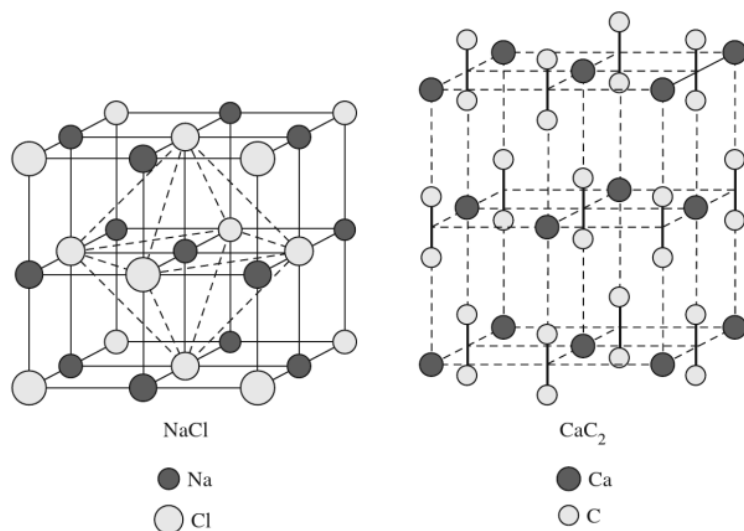
الشكل 8-18 أعداد التناسق العالية للكربون

أما ثاني أكسيد الكربون فهو مألوف؛ لأنه واحدٌ من مكونات الغلاف الجوي للأرض (على الرغم من ترتيبه الخامس في الوفرة فقط، بعد النيتروجين، والأكسجين، والأرجون، وبخار الماء) وكننتاج للتنفس، والاحتراق، والعمليات الطبيعية والصناعية الأخرى. وقد كان أول مكوّن غازي يعزل من الهواء؛ حيث عزل جوزيف بلاك Black Joseph "الهواء الثابت" في العام 1752. وفي الأونة الأخيرة حظي ثاني أكسيد الكربون بالاهتمام الدولي؛ بسبب دوره في تأثير "البيت الأخضر" وإمكانات الاحتباس الحراري في الغلاف الجوي وغيرها من الآثار المناخية نتيجة زيادة في وفرة الـ  $CO_2$ . وبسبب طاقات مستويات الاهتزاز في ثاني أكسيد الكربون، فإنها تمتص كمية كبيرة من الطاقة الحرارية، وبالتالي، تكون بمنزلة نوع من الغطاء الجوي. ومنذ بداية الثورة الصناعية، ازداد تركيز ثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي زيادة كبيرة، وستستمر هذه الزيادة إلى أجل غير مسمى ما لم تحدث تغييرات سياسية كبرى من الدول الصناعية، حيث كانت البداية في انتهاج سياسات للحد من تأثير غازات البيت الأخضر في مؤتمر دولي عقد في كيوتو، اليابان، في عام 1997. يصعب التنبؤ بالآثار المترتبة على الزيادة المستمرة في  $CO_2$  في الغلاف الجوي؛ لذا تعدّ ديناميكيات الغلاف الجوي غاية في التعقيد، والتبادلات المشتركة بين تكوينات الغلاف الجوي، والنشاط البشري، والمحيطات، والدورات الشمسية، وعوامل أخرى لم يتم فهمها جيدا بعد.

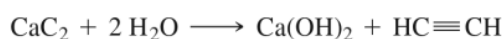
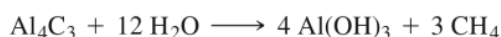
وعلى الرغم من وجود شكلين شائعين لعنصر الكربون، فإن الكربون يشكّل أنيونات عدة، وخصوصاً عند جمعه مع معظم الفلزات الكهروموجبة. يوجد في هذه المركبات، (تدعى بشكل جماعي الكربيدات carbides)، قدر كبير من الرابطة التساهمية وكذلك الأيونية، مع نسبة من كل منهما تبعاً لنوع الفلز. وفيما يلي أفضل أيونات الكربيد الموصوفة.

الأيون	الاسم الشائع	الاسم النظامي	مثال	الناتج الرئيس للتميه
$C^{4-}$	Carbide or methanide	Carbide	$Al_4C_3$	$CH_4$
$C_2^{2-}$	Acetylide	Dicarbide (2-)	$CaC_2$	$H-C\equiv C-H$
$C_3^{4-}$		Tricarbide (4-)	$Mg_2C_3$	$H_3C-C\equiv C-H$

ملاحظة: هذا هو المركب الحر المعروف المحتوي على أيون  $C_3^{4-}$ .

الشكل 19-8 الأشكال البلورية لـ NaCl و CaC<sub>2</sub>.

هذه الكريبيدات، كما هو مبين، تحرر جزيئات عضوية عند تفاعلها مع الماء. على سبيل المثال،



يعدّ كربيد الكالسيوم، CaC<sub>2</sub> أهم الكريبيدات الفلزية. وتشبه بلورته شكل بلورة NaCl، مع مقياس متوازية من C<sub>2</sub><sup>2-</sup>، كما هو مبين في الشكل 19-8. قبل أن تصبح الغازات المضغوطة متاحة بسهولة، كان يشيع استخدام كربيد الكالسيوم كمصدر للأسيثيلين لأعمال الإضاءة واللحام؛ حيث كانت مصابيح الكربيد تستعمل كأضواء أمامية للسيارات في وقت مبكر.

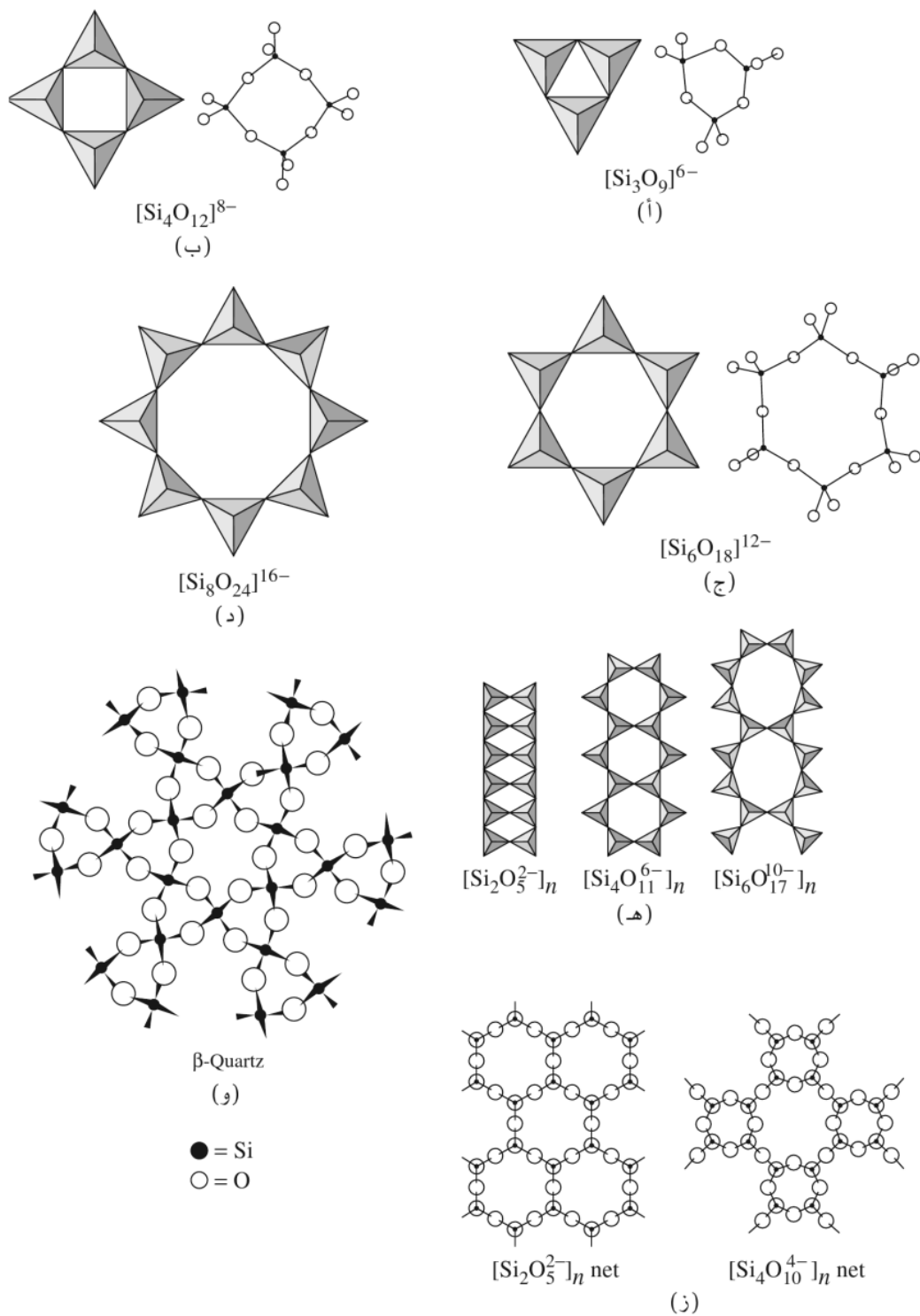
قد يبدو من المستغرب أن الكربون، مع مجموعة واسعة من الملايين من المركبات الحرفية، ليس العنصر الأكثر وفرة في هذه المجموعة. حيث يعدّ السليكون العنصر الأكثر وفرة على الأرض من عناصر مجموعة 14 (IVA)، والذي يضم 27% من القشرة الأرضية (بحسب الكتلة)، والثاني في الوفرة (بعد الأكسجين)؛ ويكون الكربون في المرتبة السابعة عشرة في الوفرة. يكتسب السليكون، مع خواصه شبه الفلزية، أهمية بالغة في صناعة أشباه الموصلات، وله تطبيقات واسعة في مجالات مثل أجهزة الحاسوب، وجمع الطاقة الشمسية.

في الطبيعة، يوجد السليكون مجموعاً مع الأكسجين على وجه الحصر تقريباً، مع العديد من الفلزات التي تحتوي على مقياس شكلية من SiO<sub>4</sub> رباعي الأوجه. ويوجد ثاني أكسيد السليكون، SiO<sub>2</sub>، في مجموعة متنوعة من الأشكال في الطبيعة، أما ألفا-كوارتز α-quartz فهو أكثرها شيوعاً، وهو أحد المكونات الرئيسية للحجر الرملي والجرانيت. يُعد SiO<sub>2</sub> ذا أهمية صناعية رئيسة بوصفه مكوناً أساسياً في صناعة الزجاج، وفي صورته على حبيبات دقيقة كوسيلة دعم في الكروماتوغرافيا chromatographic support (هلام السليكا silica gel) كدعامة للحفاز، وكوسيلة مساعدة للترشيح (كما في طحالب الدياتومي الأرضية diatomaceous earth، وهي متبقيات من الدياتومات، نوع من الطحالب الصغيرة حرة الخلية)، و العديد من التطبيقات الأخرى.

توجد الوحدات الهيكلية SiO<sub>4</sub> في الطبيعة في السليكات، وهي مركبات يمكن أن تلتحم فيها هذه الوحدات من خلال تقاسم الزوايا، أو الحواف، أو الوجوه بطرق متنوعة. تظهر أمثلة على أشكال السليكات في الشكل 8-20. يمكن للقارئ المهتم أن يجد مناقشات مستفيضة لهذه الأشكال في الأدبيات الكيميائية<sup>39</sup>.

بالاعتماد على الكربون الذي يشكل الأساس لعدد هائل من المركبات العضوية، من المثير للاهتمام النظر فيما إذا كان ممكناً للسليكون أو غيره من أعضاء هذه المجموعة أن يشكل الأساس لسلسلة واسعة مساوية من المركبات.

<sup>39</sup>A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Clarendon Press, Oxford, 1984, pp. 1009-1043.

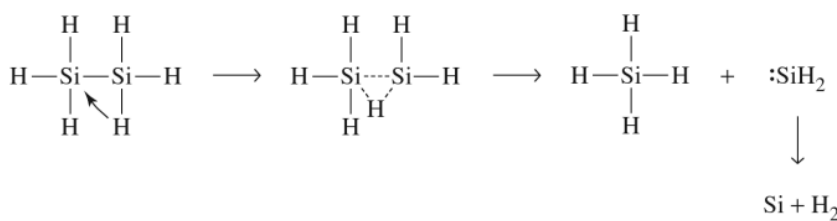


**الشكل 8-20** أمثلة على أشكال السليكات. استنسخت بتصريح. (أ، ب، ج، د، هـ) من N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, pp. 403-405. © 1984. (و، ز) من A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, New York, 1984, pp. 1006, 1024

للأسف لا تبدو الحالة كذلك؛ فالقدرة على التسلسل catenate (تشكيل روابط مع ذرات أخرى من العنصر نفسه) أقل من ذلك بكثير بالنسبة للعناصر الأخرى في المجموعة 14 (IVA) من الكربون، وتعد الهيدريدات لهذه العناصر أيضًا أقل استقرارًا كثيرًا.

يعدّ السيلان Silane،  $\text{SiH}_4$  مستقرًا ورباعي الأوجه كالميثان. ولكن على الرغم من أن السيلانات (ذات الصيغة  $\text{Si}_n\text{H}_{4n+2}$ ) قد تصل إلى ثماني ذرات من السليكون في طولها فإن استقرارها يقل بشكل ملحوظ مع طول السلسلة. يخضع الدايسيلان ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ , disilane) فقط للتحلل البطيء جدًا، أما  $\text{Si}_8\text{H}_{18}$  فيتحلل بسرعة. في السنوات الأخيرة تم تحضير مركبات قليلة تحتوي على روابط  $\text{Si}=\text{Si}$ ، إلا أن كيمياء الروابط المتعددة لأصناف السليكون لا تعقد مقارنة شاملة في التنوع مع كيمياء المركبات العضوية غير المشبعة. تم عمل الجرمانات Germanes ذات الصيغ  $\text{GeH}_4$  حتى  $\text{Ge}_3\text{H}_{12}$ ، وكذلك ( $\text{SnH}_4$ ) (الستنان (stannane))، و  $\text{Sn}_2\text{H}_6$ ، وربما ( $\text{PbH}_4$ ) (البلمبان plumbane)، ولكن كيمياء مثل هذه الحالات محدودة مقارنة مع السيلانات.

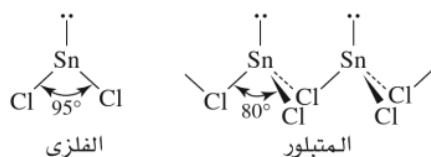
لماذا تعد السيلانات وغيرها من المركبات المشابهة أقل استقرارًا (أكثر نشاطًا) من الهيدروكربونات المقابلة؟ الجواب هو أن روابط  $\text{Si-Si}$  أضعف قليلًا من روابط  $\text{C-C}$  (طاقات الروابط التقريبية،  $340$  و  $368$ ، على التوالي)، كما أن روابط  $\text{Si-H}$  أضعف من روابط  $\text{C-H}$  ( $393$  مقابل  $435$   $\text{kJ mol}^{-1}$ ). يعد السليكون أقل كهروسلبية ( $1.92$ ) من الهيدروجين ( $2.30$ )، لذا يكون أكثر عرضة لهجوم النيوكليوفيل (على النقيض من الكربون الأكثر كهروسلبية [ $2.54$ ] من الهيدروجين). ولأن ذرات السليكون أيضًا أكبر، لذا توفر قدرًا أكبر من المساحة السطحية لهجوم من قبل النيوكليوفيلات. بالإضافة إلى ذلك تحوي ذرات السليكون مدارات  $d$  منخفضة، والتي يمكن أن تكون بمنزلة مستقبلية لأزواج الإلكترونات من النيوكليوفيلات. تستطيع تقديم براهين مماثلة لوصف التفاعلية العالية لكل من الجرمانات، والستنان، والبلمبان. ويعتقد أن السيلانات تتحلل بحذف مجموعة  $\text{SiH}_2$ : عن طريق حالة انتقالية يوجد فيها الهيدروجين المُجسّر، كما هو مبين في الشكل 8-21. ويمكن استخدام هذا التفاعل لتحضير السليكون ذي الدرجة العالية من النقاء.



الشكل 8-21 تحطم السيلانات

على النحو المذكور، فإن عنصر السليكون يمتلك بنية الماس. ويوجد كربيد السليكون  $\text{SiC}$  في أشكال بلورية كثيرة، بعضها يقوم على أساس بنية الماس، وبعضها الآخر على شكل الورترايت (انظر الأشكال 6-7 و 8-7 (ب)). ويمكن أن يُصنَّع من عناصره في درجة حرارة عالية. يستخدم الكربورايد  $\text{carborundum}$ ، وهو أحد أشكال كربيد السليكون على نطاق واسع في الجليخ، مع صلادة قريبة كثيرًا من صلادة الماس وانخفاض فاعليتها الكيميائية. استقطب الـ  $\text{SiC}$  الآن الاهتمام؛ لأنه شبه موصل عند درجات الحرارة العالية.

وتظهر عناصر الجرمانيوم، والقصدير، والرصاص أهمية متزايدة من حالة التأكد  $+2$ ، مثلًا على تأثير الزوج الخامل inert pair effect. وعلى سبيل المثال، فإن كل عنصر من العناصر الثلاثة يظهر مجموعتين من الهاليدات من صيغة  $\text{MX}_2$  و  $\text{MX}_4$ . للجرمانيوم، تحوي الهاليدات الأكثر استقرارًا الصيغة  $\text{GeX}_4$ ؛ وللرصاص تكون  $\text{PbX}_2$ . للهاليدات الثنائية dihalides، يمتلك الفلز تركيب زوج حر نشط كيميائيًا في تركيبه الفراغي. وهذا يؤدي إلى شكل هندسي منحني للجزيئات الحرة. وللأشكال البلورية التي يستوضح فيها الزوج الحر، كما هو مبين لـ  $\text{SnCl}_2$  في الشكل 8-22.

الشكل 8-22 شكل  $\text{SnCl}_2$  في الحالتين الغازية والمتبلورة.

## 7-8

المجموعة 15 (VA)

يعدّ النيتروجين العنصر الأكثر وفرة في الغلاف الجوي للأرض (78.1% من حيث الحجم). ومع ذلك لم يعزل العنصر بنجاح من الهواء حتى 1772، عندما نجح روزرفورد Rutherford، كافنديش Cavendish، وشيل Scheele في عزله في وقت واحد تقريباً على التوالي عن طريق إزالة الأكسجين وثاني أكسيد الكربون من الهواء بنجاح. عزل الفسفور للمرة الأولى من البول عن طريق هـ. براندت H. Brandt في 1669. ولأن العنصر يتوهج في الظلام عند التعرض للهواء فقد سُمّي فوس *phos* اليونانية، أي الضوء، و فوس *phoros*، أي تقديم. ومن المثير للاهتمام، أن آخر ثلاثة عناصر في المجموعة 15 (VA)<sup>40</sup> احتاجت إلى زمن طويل لعزلها منذ وقت اكتشاف النيتروجين والفسفور. لا توجد تواريخ محددة لاكتشاف هذه العناصر. ولكن دُرست كلها على نطاق واسع لا سيما من جانب الكيميائيين alchemists، بحلول القرن الخامس عشر. تتدرج هذه العناصر مرة أخرى بالسلوك في مدى لافلزية (النيتروجين والفسفور) إلى فلزية (البيزموث)، مع وجود عناصر بينهما لها الخواص المتوسطة (الزرنخ والأنتيمون). وتُرد خواص فيزيائية مختارة في الجدول 8-9.

## الجدول 8-9

خواص عناصر المجموعة 15 (VA)

العنصر	طاقة التأيّن (kJ mol <sup>-1</sup> )	الألفة الإلكترونية (kJ mol <sup>-1</sup> )	درجة الانصهار (°C)	درجة الغليان (°C)	الكهروسلبية
N	1402	-7	-210	-195.8	3.066
P	1012	72	44 <sup>أ</sup>	280.5	2.053
As	947	78	ب	ب	2.211
Sb	834	103	631	1587	1.984
Bi	703	91	271	1564	2.01 <sup>ج</sup>

المصدر: راجع الجدول 8-3.

ملاحظات: <sup>أ</sup>α-P4.

ب يتسامى عند 615°.

ج قيمة تقريبية

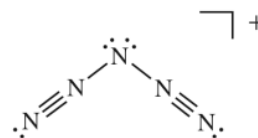
## 1-7-8 العناصر

النيتروجين غاز عديم اللون ثنائي الذرة، كما تمت مناقشته في الفصل 5. إن جزيء النيتروجين الثنائي dinitrogen له رابطة ثلاثية بين النيتروجين والنيتروجين ليؤدي لاستقرار غير عادي. في جزء كبير منه، بعد استقرار هذه الرابطة المسؤول عن التفاعلية المنخفضة لهذا الجزيء (على الرغم من أنها ليست بأي حال خاملة تماماً). ولذلك يكون النيتروجين مناسباً لتكوين بيئة خاملة للعديد من الدراسات الكيميائية للتفاعلات التي تكون حساسة للأكسجين أو للرطوبة. يستخدم النيتروجين السائل عند 77 K كثيراً مبرداً مريحاً، وغير مكلف لدراسة تفاعلات درجة الحرارة المنخفضة، وحصر أبخرة المذيبات، وتبريد المغناطيس الفائقة التوصيل (من أجل الحفاظ على المبرد الآخر وهو الهيليوم السائل، والذي يغلي عند 4 K).

لأكثر من قرن من الزمان، كانت الأصناف الكيميائية التي يمكن عزلها وتحتوي على النيتروجين فقط دون عناصر أخرى هما N<sub>2</sub> وأيون أزيد azide، N<sub>3</sub><sup>-</sup>. واللافت للنظر ما ذكره تقرير في عام 1999، عن صنف ثالث وهو، N<sub>5</sub><sup>+</sup>، وهو نتاج للتفاعل التالي:



يعدّ N<sub>5</sub><sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> غير مستقر في درجة حرارة الغرفة، ولكن يمكن الحفاظ عليه لأسابيع عند -78°C. ل: أيون N<sub>5</sub><sup>+</sup> بنية على شكل V، وهو منحني عند النيتروجين المركزية وخطي عند الذرات المجاورة.<sup>41</sup> علاوة على ذلك وعلى الرغم من أن الأيونات C<sub>2</sub><sup>2-</sup> و O<sub>2</sub><sup>2-</sup> معروفة منذ سنوات عديدة، إلا أن أيون N<sub>2</sub><sup>2-</sup>، لم يتم تمييزه حتى وقت قريب.<sup>42</sup>

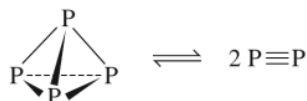
<sup>40</sup>وتسمى العناصر في هذه المجموعة في بعض الأحيان بنيتوجن pnictogens أو بنيتوجين pnicogens<sup>41</sup>K. O. Christe, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, and J. A. Boatz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, *38*, 2004T. M. Klapötke, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, *38*, 2536. المحتوية على النيتروجين، راجع<sup>42</sup>G. Aufferrmann, Y. Prots, and R. Knip, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 547

وفي المركب  $\text{SrN}_2$ ، يكون طول رابطة هذا الأيون  $122.4 \text{ pm}$ ، مقارنة مع  $120.7 \text{ pm}$  في جزيء  $\text{O}_2$  الأيزوالكتروني isoelectronic.

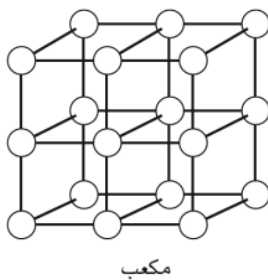
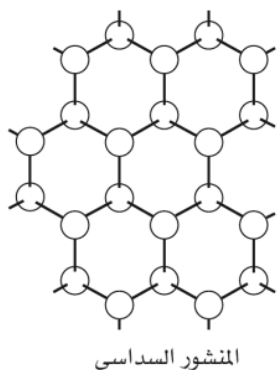
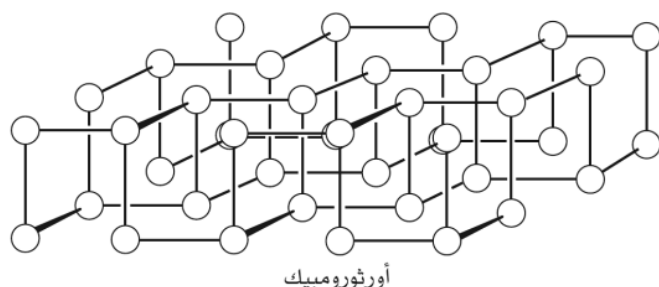
يمتلك الفسفور متآصلات عديدة. ويعد الفسفور الأبيض أكثر المتآصلات شيوعاً، حيث يوجد على نوعين من التعديلات:  $\alpha\text{-P}_4$  (مكعب)، و  $\beta\text{-P}_4$  (سداسي). يعطي تكثيف الفسفور من الحالة الغازية أو السائلة (تحتوي كل منهما على جزيئات  $\text{P}_4$  رباعية الأوجه) في المقام الأول شكل  $\alpha$  الذي يتحول ببطء إلى شكل  $\beta$  في درجات الحرارة فوق  $-76.9^\circ\text{C}$ . يبعث  $\alpha\text{-P}_4$  خلال تأكسده في الهواء ببطء ضوءاً أخضر اللون مصفراً، وهذا مثال على الفسفرة phosphorescence والمعروف منذ العصور القديمة (وهو مصدر تسمية هذا العنصر)؛ ولكي تتم هذه الأكسدة بصورة بطيئة، يتم تخزين الفسفور الأبيض عادة تحت الماء. لقد استخدم الفسفور الأبيض سابقاً في أعواد الثقاب؛ ومع ذلك فقد أدت سميتها العالية للغاية إلى استخدام مواد أخرى، ولا سيما  $\text{P}_4\text{S}_3$ ، والفسفور الأحمر، وهما أقل سمية كثيراً.

يعطي تسخين الفسفور الأبيض في غياب الهواء الفسفور الأحمر، وهي مادة غير متبلورة موجودة في مجموعة متنوعة من التعديلات البوليميرية. ولا تزال المتآصلة الأخرى، الفسفور الأسود، الشكل الأكثر استقراراً من حيث الديناميكا الحرارية؛ ويمكن الحصول عليه من الفسفور الأبيض بواسطة التسخين على ضغوط عالية جداً. حيث يتحول الفسفور الأسود إلى أشكال أخرى أيضاً عند ضغوط أعلى. وترد أمثلة على هذه الأشكال في الشكل 8-23. ويمكن للقارئ المهتم الحصول على معلومات أكثر تفصيلاً عن متآصلات الفسفور من مصادر أخرى.<sup>43</sup>

وكما ذكر، فإن الفسفور يوجد كجزيئات  $\text{P}_4$  رباعية الأوجه في كل من الحالة السائلة والغازية. وفي درجات الحرارة العالية جداً، يمكن لـ  $\text{P}_4$  أن يتفكك إلى  $\text{P}_2$ :



عند درجة حرارة ما يقرب من  $1800^\circ\text{C}$ ، يصل هذا التفكك إلى 50%.



**الشكل 8-23** متآصلات الفسفور.  
(استسخنت بتصريح من N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, p. 558, ©. Pergamon Press PLC)

<sup>43</sup>A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Clarendon Press, Oxford, 1984, pp. 838-840. والمراجع الأخرى بداخله.



يعرض كل من الزرنيخ، والأنتيمون، والبيزموت أيضاً مجموعة متنوعة من المتآصلات. وتعد المتآصلة الأكثر استقراراً للزرنيخ هي الشكل الرمادي ( $\alpha$ ) الذي يشبه شكل المنشور السداسي (rhombohedral) للفسفور. في حالة البخار، يوجد الزرنيخ، مثل الفوسفور على  $As_4$  رباعية الأوجه. يمتلك كل من الأنتيمون والبيزموت أيضاً أشكال ( $\alpha$ ) مماثلة. تحوي هذه العناصر الثلاثة مظهرًا فلزيًا إلى حد ما على الرغم من هشاشتها إضافة إلى أنها متوسطة التوصيل للكهرباء. يُعد الزرنيخ - على سبيل المثال - أفضل موصل في هذه المجموعة وتصل مقاومته الكهربائية إلى ما يقرب من 20 مرة أكثر من النحاس. أما البيزموت فهو أثقل عنصر يمتلك نواة مستقرة غير مشعة؛ في حين أن باقي العناصر الأثقل إضافة على البولونيوم مشعة.

### الأنيونات

يوجد النيتروجين على ثلاثة أشكال أنيونية:  $N^{3-}$  (نتريد nitride)، و  $N_3^-$  (أزيد azide)، و  $N^{2-}$ .<sup>44</sup> وتشكل النيتريدات ذات الطابع الأيوني في المقام الأول عن طريق الليثيوم وعناصر المجموعة 2 (IIA)؛ توجد نيتريدات أخرى كثيرة لها درجة أكبر من التساهمية معروفة أيضاً. وبالإضافة إلى ذلك، يعد  $N_3^-$  ليجاند مانحة- $\pi$  قوية تجاه الفلزات الانتقالية (ستوصف تأثيرات فلز-ليجاندا في الفصل 10). تشمل المركبات المستقرة التي تحتوي على الأيون الخطي  $N_3^-$  فلزات المجموعات 1، و 2 (IA و IIA). ومع ذلك فإن بعض الأزيدات الأخرى تعد متفجرة. يعد  $Pb(N_3)_2$ ، على سبيل المثال، حساساً للصدمة ويستخدم كبديء في المتفجرات.

وعلى الرغم من أن الفوسفيدات phosphides، والزرنيخات arsenides، ومركبات المجموعة 15 الأخرى معروفة بصيغ قد توحي بأنها أيونية (على سبيل المثال،  $Ca_3As_2$ ،  $Na_3P$ )، فإن هذه المركبات عمومًا لامعة، ولها توصيل جيد للحرارة والكهرباء، وهي خواص أكثر اتساقاً مع الفلزات أكثر من الرابطة الأيونية.

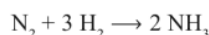
### 2-7-8 المركبات

#### الهيدريدات

بالإضافة إلى الأمونيا، يشكل النيتروجين الهيدريدات التالية:  $N_2H_4$  (الهيدرازين hydrazine)،  $N_2H_2$  (الدايازين diazene) أو الداياميد (diimide)، و  $HN_3$  (حمض الهيدرازويك hydrazoic acid). وتظهر أشكال هذه المركبات في الشكل 24-8.

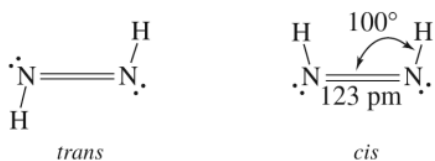
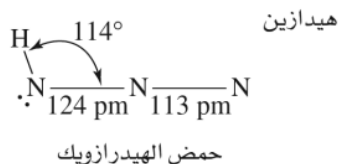
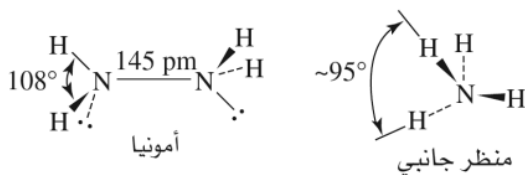
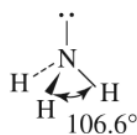
كيمياء الأمونيا وأيون الأمونيوم واسعة؛ وتعد الأمونيا ذات أهمية صناعية هائلة حيث تُنتج بكميات مولية أكبر من أي مادة كيميائية أخرى. يستخدم إنتاج أكثر من 80% من الأمونيا في الأسمدة، مع استخدامات إضافية، بما في ذلك تحضير المتفجرات، وتصنيع الألياف الاصطناعية (مثل الحرير الصناعي rayon، والنايلون nylon، والبولي يوريثين polyurethanes)، وكذلك تحضير مجموعة واسعة من المركبات العضوية وغير العضوية. كما هو موضح في الفصل 6، تستخدم الأمونيا السائلة على نطاق واسع باعتبارها مذيّباً غير مائي مؤيّنًا.

في الطبيعة يتم إنتاج الأمونيا بفعل البكتيريا المثبتة للنيتروجين على  $N_2$  الغلاف الجوي في ظل ظروف خفيفة جداً (في درجة حرارة الغرفة وضغط  $N_2$  حوالي 0.8 atm). تحتوي هذه البكتيريا على النيتروجيناز nitrogenases، وهو إنزيم يحتوي على الحديد والمولبيدينوم التي تحفز تشكيل  $NH_3$ . صناعياً، يتم تحضير  $NH_3$  من عناصره بواسطة عملية هابر-بوش Haber-Bosch process، حيث تستخدم عادة حبيبات دقيقة من الحديد كحفاز:



حتى مع وجود الحفاز، تكون هذه العملية أصعب بكثير من تكوينها في التفاعل المحفّز - النيتروجيناز في البكتيريا عادة وتعد درجات الحرارة فوق  $380^\circ C$  والضغط نحو 200 atm ضرورية. ولقد فاز فريتز هابر Fritz Haber في 1918 بجائزة نوبل لهذا الاكتشاف لدوره في جعل الأسمدة التجارية ممكنة. وكذلك لمساعدة ألمانيا في الحرب العالمية الأولى لاستبدال النترات المستوردة المستخدمة في المتفجرات على حد سواء.

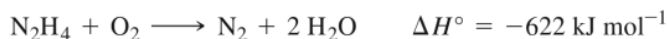
<sup>44</sup>كتب تقرير عن  $N_4^+$  كليجاندا مُجسّرة بواسطة W. Massa, R. Kujaneck, G. Baum, and K. Dehnicke, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1984**, 23, 149.



متشكلات ديازين

**الشكل 24-8** هيدريدات النيتروجين. بعض الروابط المتعددة غير موضحة. أطوال وزوايا الروابط قد استسخت بتصريح. من A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, New York, 1984.

يتم الحصول على النيتروجين لهذه العملية عن طريق التقطير التجزيئي fractional distillation للهواء السائل. وعلى الرغم من أن الحصول على  $H_2$  كان أصلاً من التحليل الكهربائي للماء، إلا أن الطريقة الحالية هي باستعمال المواد الهيدروكربونية التي تعد اقتصادية بصورة أفضل (انظر ص 248).  
يعد تأكسد الهيدرازين عالي الطرد للحرارة:



لقد تمت الاستفادة من هذا التفاعل في الاستخدام الرئيس للهيدرازين ومشتقاته من الميثيل، وذلك كوقود الصواريخ. كما يعد الهيدرازين عاملاً مختزلاً ملائماً ومتنوعاً قابلاً للأكسدة من قبل مجموعة واسعة من العوامل المؤكسدة في المحاليل الحمضية (مثل أيون الهيدرازونيوم  $N_2H_5^+$  البروتوني، والقاعدية. وأما تأكسده فيتم بواسطة إلكترون واحد أو اثنين أو أربعة، ويعود ذلك إلى العامل المؤكسد:

أمثلة لعوامل مؤكسدة	$E^\circ$ (الأكسدة; V)	تفاعل الأكسدة
$MnO_4^-$ , $Ce^{4+}$	1.74	$N_2H_5^+ \rightleftharpoons NH_4^+ + \frac{1}{2}N_2 + H^+ + e^-$
$H_2O_2$	-0.11	$N_2H_5^+ \rightleftharpoons \frac{1}{2}NH_4^+ + \frac{1}{2}HN_3 + \frac{3}{2}H^+ + 2e^-$
$I_2$	0.23	$N_2H_5^+ \rightleftharpoons N_2 + 5H^+ + 4e^-$

كل من الأيزومرين سيس *cis* و ترانس *trans* للديازين؛ غير مستقر إلا في درجات الحرارة المنخفضة للغاية. كما أن مشتقاتها من الفلور،  $N_2F_2$ ، أكثر استقراراً. إضافة إلى أنه تم التعرف إلى شكلها. يظهر كل أيزومري  $N_2F_2$  طول رابطة تتفق مع الروابط الثنائية (سيس، 120.9 pm؛ ترانس، 122.4 pm).

يعد الفوسفين  $PH_3$  غازاً ساماً للغاية. وهو يمتلك تأثيرات بين-جزيئية أضعف بكثير من  $NH_3$  في الحالة الصلبة؛ وبالتالي تكون درجتا انصهاره و غليانه أقل كثيراً من درجتي انصهار و غليان الأمونيا

(-133.5°C و -87.5°C للـ  $\text{PH}_3$  مقابل  $-77.8^\circ\text{C}$  و  $-34.5^\circ\text{C}$  للـ  $\text{NH}_3$ ). وأما مشتقات الفوسفين صيغتها  $\text{PR}_3$  (الفوسفينات؛  $\text{R} = \text{H}$ ، ألكيل أو أريل) و  $\text{P(OR)}_3$  الفوسفاتيات (phosphites) فتعد ليجندات مهمة ومركباتها التناسقية عديدة. وستناقش أمثلة من مركبات الفوسفين في الفصلين 13 و 14. في حين تكوّن الزرنيخات،  $\text{AsR}_3$ ، والستيبينات  $\text{SbR}_3$ ، أيضاً ليجندات مهمة في مجال الكيمياء التناسقية.

### أكاسيد النيتروجين والأيونات الأكسجينية

إن أكاسيد النيتروجين والأيونات التي تحتوي على النيتروجين والأكسجين من بين أكثر الأصناف مصادفة في الكيمياء غير العضوية. ويلخص الجدول 8-10 أكثر هذه الأصناف شيوعاً.

يشيع استخدام أكسيد النيتروز،  $\text{N}_2\text{O}$ ، nitrous oxide، مخدراً خفيفاً في مجال طب الأسنان وصاداً لرداذ الهواء الجوي؛ وعند التحطم في الغلاف الجوي، تنتج غازاتها الأصلية غير الضارة. وبالتالي تكون بديلاً مقبولاً بيئياً لمركبات الفلوروكربون و الكلوروكربون chlorofluorocarbon. ومن ناحية أخرى يساهم  $\text{N}_2\text{O}$  في ظاهرة البيت الأخضر ومازالت كمية الغاز بازياد في الغلاف الجوي. ويعد أكسيد النيتريك،  $\text{NO}$ ، nitric oxide، ليجاند تناسقية فعّالة؛ وسوف توضح وظيفتها في الفصل 13. وأما وظائفها البيولوجية العديدة فستناقش في الفصل 16.

يشكّل الغازان  $\text{NO}_2$  و  $\text{N}_2\text{O}_4$  زوجاً مثيراً للاهتمام. وعند درجات الحرارة والضغط العادية، فإنهما يوجدان بكميات كبيرة في حالة توازن:



يمتلك المركب  $\text{N}_2\text{O}_4$  العديم اللون الدايمغناطيسي رابطة N-N ضعيفة، ويمكن أن تتحلل بسهولة لإعطاء اللون البني،  $\text{NO}_2$  البارامغناطيسي.

ويتكوّن أكسيد النيتريك في احتراق الوقود الأحفوري fossil fuels، ويوجد في عوادم السيارات ومحطات الطاقة، ويمكن أيضاً أن يتشكّل من عملية الاشتعال  $\text{N}_2$  و  $\text{O}_2$  الغلاف الجوي في الغلاف الجوي، يتأكسد  $\text{NO}$  إلى  $\text{NO}_2$ . تساهم هذه الغازات - غالباً ما تُعَيّن جماعياً بالصيغة  $-\text{NO}_x$  - في مشكلة الأمطار الحمضية في المقام الأول؛ لأن  $\text{NO}_2$  يتفاعل مع الماء في الغلاف الجوي ليشكّل حمض النيتريك:



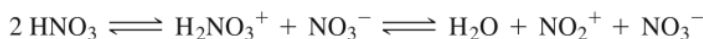
ويعتقد أيضاً أن لأكاسيد النيتروجين دوراً في تدمير طبقة الأوزون الأرضية، كما سيناقد في القسم التالي.

يكتسب حمض النترريك أهمية صناعية هائلة، وخصوصاً في تحضير نترات الأمونيوم ومواد كيميائية أخرى. كما أن نترات الأمونيوم تستخدم كسماد في المقام الأول. وبالإضافة إلى ذلك، تكون غير مستقرة حرارياً، وتخضع للتحطم الطارد للحرارة بعنف عند درجة حرارة مرتفعة:



ولأن هذا التفاعل يولد كمية كبيرة من الغاز بالإضافة إلى أنه طارد للحرارة بشدة، يستخدم هذا المركب في تصنيع القنابل لأغراض تجارية كأهمية ثانية إضافة إلى أهميته الأولى في تصنيع الأسمدة.

يعدّ حمض النترريك أيضاً ذا أهمية؛ لأنه مذيب غير مائي، ويخضع للتأين الذاتي:



يحضر حمض النترريك تجارياً عن طريق اثنين من أكاسيد النيتروجين، أحدهما: تفاعل الأمونيا مع الأكسجين باستخدام عامل حفاز على شكل شاش من البلاتين والروديوم ليشكّل أكسيد النيتريك،  $\text{NO}$ :



## الجدول 10-8 مركبات وأيونات محتوية على النيتروجين والأكسجين

ملاحظات	الشكل أ	الاسم	الصيغة
mp = -90.9°C; bp = -88.5°C	$N=N=O$	أكسيد النيتروز	$N_2O$
mp = -163.6°C; bp = -151.8°C; رتبة الرابطة 2.5 تقريباً؛ بارامغناطيسي	$N \equiv O$	أكسيد النترين	$NO$
غاز بني اللون، بارامغناطيسي؛ موجود في اتزان مع $N_2O_4$ ; $2 NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$		ثاني أكسيد النيتروجين	$NO_2$
يتحلل فوق درجة الانصهار; mp = -100.1°C; $N_2O_3 \rightleftharpoons NO + NO_2$		ثنائي النيتروجين ثلاثي الأكسيد	$N_2O_3$
يتحلل إلى; mp = -11.2°C; bp = -21.15°C; $2 NO_2 [\Delta H(\text{تفكك}) = 57 \text{ kJ/mol}]$		ثنائي النيتروجين رباعي الأكسيد	$N_2O_4$
يمكن للرابطة N-O-N أن تكون منحنية؛ توجد في الحالة الصلبة على شكل $NO_2^+ NO_3^-$		ثنائي النيتروجين خماسي الأكسيد	$N_2O_5$
أيزو إلكترونية مع CO	$N \equiv O$	نيتروسونوم أو نيتروسيل	$NO^+$
أيزو إلكترونية مع CO <sub>2</sub>	$O=N=O$	نيترونيوم أو نيتريل	$NO_2^+$
طول رابطة N-O يتراوح بين 113 إلى 123 pm وزاوية الرابطة من 116° إلى 132° اعتماداً على الكاتيون؛ ليجاند متعددة الاستخدامات (انظر الفصل 9)		نيتريت	$NO_2^-$
تكون مركبات مع كل الفلزات تقريباً؛ كليجاند لها أساليب متعددة في التناسق		نترات	$NO_3^-$
عامل مختزل مفيد		هيبونيتريل	$N_2O_2^{2-}$
أملاح Na و K معروفة؛ تتحطم في وجود H <sub>2</sub> O و CO <sub>2</sub>		اورثونترات	$NO_4^{3-}$
تتحول تحولاً غير متجانس; ( $pK_a = 3.3$ عند 25°C) حمض ضعيف في محلول مائي $3 HNO_2 \rightleftharpoons H_3O^+ + 2 NO + NO_3^-$		حمض النيتروس	$HNO_2$
حمض قوي في المحلول المائي؛ تعتبر المحاليل المائية المركزة عوامل مؤكسدة قوية		حمض النيتريك	$HNO_3$

المصدر : N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, pp. 508-545.

ملاحظة : أ المسافات بوحدة pm

ثم يتأكسد أكسيد النيتريك بالهواء والماء:

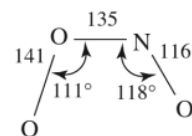


الخطوة الأولى: أكسدة  $\text{NH}_3$ . يتطلب حفازًا خاصًا لتوليد  $\text{NO}$ . والا فيمكن حدوث أكسدة لتشكيل  $\text{N}_2$ :



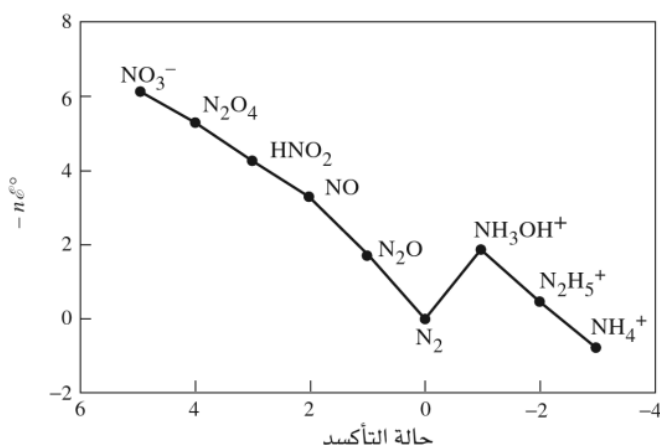
البيروكسينيتريت peroxynitrite أو أكسي أنيون نيتروجيني إضافي،  $\text{ONOO}^-$ ، حيث كُتب تقرير عن شكلها مؤخرًا.<sup>45</sup> يوضح شكل إحدى هيئات الـ  $\text{ONOO}^-$  في الشكل 8-25؛ يوجد في البلورة أيضًا شكل ملتو مع زوايا رابطة مختلفة ومسافات N-O مختلفة. قد تقوم البيروكسينيتريت بدور مهم في دفاع الخلية ضد العدوى، وكذلك في الكيمياء البيئية للمياه.<sup>46</sup>

يملك النيتروجين في المحلول المائي كيمياء غنية في الأكسدة والاختزال، كما هو موضح في مخططات لاتيمر وفروست Latimer and Frost diagrams في المثال التالي وفي الشكل 8-26. يدل المخطط فروست في الشكل 26-8 على أن أيون الأمونيوم و عنصر  $\text{N}_2$  هما أكثر أصناف النيتروجين استقرارًا في المحاليل الحمضية، وأن أيون الهيدروكسل أمونيوم hydroxylammonium،  $\text{NH}_3\text{OH}^+$ ، وأيون النترات،  $\text{NO}_3^-$ ، هما الأقل استقرارًا.



الزاوية الثنائية الوجه

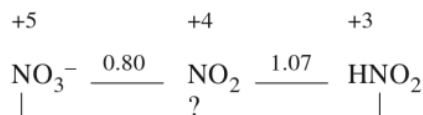
الشكل 8-25 شكل البيروكسي نيتريل



الشكل 8-26 مخطط فروست لمركبات النيتروجين في الحمض

### مثال

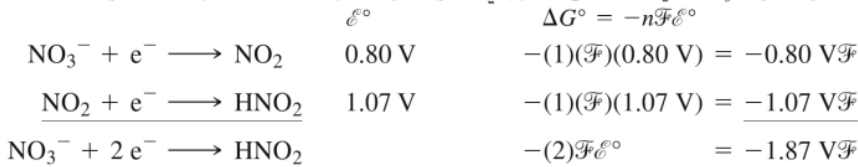
يعتمد جمع أنصاف التفاعلات لإيجاد جهود القطب لتفاعلات أخرى على حقيقة أن الطاقة الحرة مضافة، ولكن جهود القطب قد لا تكون كذلك. إذا جُمع تفاعل أكسدة وتفاعل اختزال لإعطاء تفاعل موزون (لا وجود للإلكترونات في التفاعل النهائي)، فإن جهود القطب تكون مضافة. ولكن إذا كانت النتيجة هي نصف تفاعل آخر، فإن جهود القطب لن تكون مضافة، ويجب استخدام قيم  $nE^\circ$  (متناسبة مع الطاقة الحرة، وهي مضافة). جزء من مخطط لاتيمر للنيتروجين في المحاليل الحمضية هو:



<sup>45</sup>M. Wörle, P. Latal, R. Kissner, R. Nesper, and W. H. Koppenol, *Chem. Res. Toxicol.*, **1999**, *12*, 305.

<sup>46</sup>O. V. Gerasimov and S. V. Lymar, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 4317; *Chem. Res. Toxicol.*, **1998**, *11*, 709

لحساب  $\mathcal{E}^\circ$  لتحويل  $\text{NO}_3^-$  لـ  $\text{HNO}_2$ ، من الضروري العثور على التغير في الطاقة الحرة لكل خطوة:



$$\mathcal{E}^\circ = \frac{-1.87 \text{ V}\mathcal{F}}{-2\mathcal{F}} = 0.94 \text{ V} \quad \text{محصلة عدد الإلكترونات المنتقلة تساوي 2}$$

### تمرين 2-8

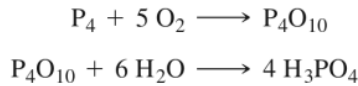
استخدم النهج نفسه للعثور على جهد القطب للتفاعل  $\text{NO} \longrightarrow \text{N}_2\text{O}$ ، في ضوء ما يلي:



### تمرين 3-8

بين ما إذا كان تحطم  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  يمكن أن يكون تفاعلاً تلقائياً استناداً إلى جهود القطب الواردة في الملحق 7-ب.

من بين الأحماض جميعها، يعد حمض الفوسفوريك،  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ، الثاني فقط بعد حمض الكبريتيك في الإنتاج الصناعي. ويشيع استخدام طريقتين: الأولى: عن طريق حرق الفوسفور المنصهر، ورشه على مزيج من الهواء والبخار في غرفة من الفولاذ المقاوم للصدأ stainless steel، حيث يتحول  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  المتشكل في البداية إلى  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .



أما الطريقة الثانية، فمن طريق معالجة خامات الفوسفات مع حمض الكبريتيك. على سبيل المثال،



## 8-8 1-8-8 العناصر

المجموعة 16 (VIA)

إن أول عنصرين من عناصر هذه المجموعة - يطلق عليها أحياناً اسم مجموعة "الكوجين" "chalcogen" - مألوفان الأول: الأكسجين  $\text{O}_2$ ، وهو غاز عديم اللون، يضم حوالي 21% من الغلاف الجوي للأرض. أما الثاني: فهو الكبريت، وهو مادة صلبة صفراء نموذجية الخواص اللافلزية. أما العنصر الثالث في هذه المجموعة، فهو السيلينيوم الذي قد لا يكون معروفاً كثيراً، ولكنه مهم في عملية زيروغرافي xerography. يستخدم الأحمر الرائع الذي يتشكل من دمج  $\text{CdS}$  و  $\text{CdSe}$  في النظارات الملونة. وعلى الرغم من أن عنصر السيلينيوم سام جداً، إلا أن كميات ضئيلة منه ضرورية للحياة. تجارياً، التيلوريوم أقل أهمية، ولكنه يستخدم بكميات صغيرة في السبائك الفلزية، وتلوين الزجاج، والمواد الحفازة في صناعة المطاط. وتعد نظائر البولونيوم جميعها - وهو فلز - من المواد المشعة. إلى جانب أن الحذف بالإشعاع الطارد للحرارة العالية جعل من هذا العنصر مصدراً مفيداً للطاقة للأقمار الصناعية.

وقد عُرف الكبريت الذي يوجد كعنصر حر في العديد من الرسوبيات الطبيعية، منذ عصور ما قبل التاريخ؛ وقد ورد "حجر البرايم" "brimstone" أي الكبريت في الكتاب المقدس Bible. وقد كان ذا أهمية كبيرة بالنسبة للكيميائيين، وبعد تطوير البارود (خليط من الكبريت، و  $\text{KNO}_3$ ، ومسحوق الفحم) في القرن الثالث عشر، أصبح مهماً للقادة العسكريين أيضاً. وعلى الرغم من أن الأكسجين متوافر على نطاق واسع في الغلاف الجوي للأرض،

ومرتبط مع عناصر أخرى في القشرة الأرضية (والتي تحتوي على 46% أكسجين بالوزن) وفي المسطحات المائية، إلا أنه لم يعزل كعنصر نقي، ولم يتم تحديده حتى سبعينيات القرن الثامن عشر بواسطة س. و. شيل C.W. Scheele وج. بريستلي J. Priestley. وكان تحضير بريستلي الكلاسيكي للأكسجين عن طريق تسخين HgO بضوء الشمس المركز من خلال عدسة مكبرة علامة بارزة في تاريخ الكيمياء التجريبية. وسرعان ما اكتشف السيلينيوم (1817) والتليوريوم (1782)، وبسبب التشابه الكيميائي بينهما فقد أطلق عليهما: القمر (اليونانية، سيلين *selene*) والأرض (لاتيني، تيلوس *tellus*). وقد تم اكتشاف البولونيوم من قبل ماري كوري في عام 1898؛ مثله مثل الراديوم، وقد عُزل بكميات ضئيلة من أطنان خام اليورانيوم. موجز لبعض الخواص الفيزيائية المهمة لهذه العناصر مذكورة في الجدول 8-11.

الجدول 11-8  
خواص عناصر المجموعة 16 (VIA)

العنصر	طاقة التأين ( $kJ mol^{-1}$ )	الألفة الإلكترونية ( $kJ mol^{-1}$ )	درجة الانصهار ( $^{\circ}C$ )	درجة الغليان ( $^{\circ}C$ )	الكهروسلبية
O	1314	141	-218.8	-183.0	3.610
S	1000	200	112.8	444.7	2.589
Se	941	195	217	685	2.424
Te	869	190	452	990	2.158
Po	812	180 <sup>أ</sup>	250 <sup>أ</sup>	962	2.19 <sup>أ</sup>

المصدر: راجع الجدول 8-3.  
ملاحظات: أ قيمة تقريبية.

### الأكسجين

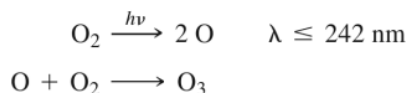
يوجد الأكسجين أساساً على شكل ثنائي الذرة  $O_2$ ، ولكن هناك آثار من الأوزون  $O_3$  في الغلاف الجوي العلوي وعلى مقربة من التفريغ الكهربائي. يعد  $O_2$  بارامغناطيسياً، أما  $O_3$  فهو ديامغناطيسي. وكما تمت مناقشته في الفصل 5، تتأثر بارامغناطيسية  $O_2$  نتيجة للإلكترونين المتوازيين المغزل المحتلين لمدارات  $\pi^*(2p)$ . وبالإضافة إلى ذلك، لها الحالتان المثارتان المعروفتان لـ  $O_2$  إلكترونات  $\pi^*$  من غزلين متعاكسين، وهما أعلى في الطاقة نتيجة لتأثير كل من طاقتي الاقتران والتبادل (انظر القسم 2-2-3):

الطاقة النسبية ( $kJ mol^{-1}$ )		
157.85	↑ ↓	الحالات المثارة
94.72	↑ ↓	
0	↑ ↑	الحالات الأرضية

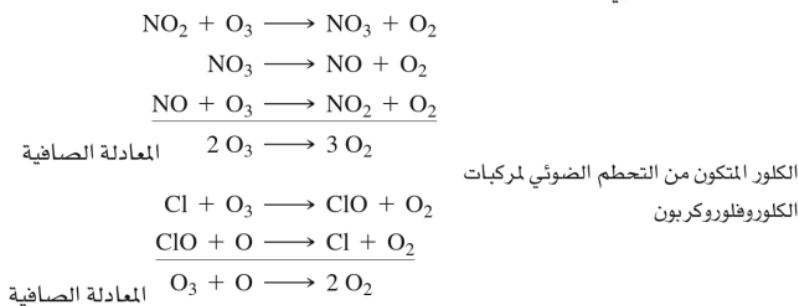
ويمكن تحقيق حالات الإثارة لـ  $O_2$  عندما يتم امتصاص الفوتونات في الحالة السائلة خلال التصادمات الجزيئية. في ظل هذه الظروف، يمكن لفوتون واحد أن يثير في وقت واحد الجزيئين المتصادمين. يحدث هذا الامتصاص في المنطقة المرئية من الطيف، عند 631 nm و 474 nm، وإعطاء اللون الأزرق من السائل.<sup>47</sup> تعد الحالات المثارة مهمة أيضاً في كثير من عمليات الأكسدة. بطبيعة الحال لا بد من  $O_2$  لعملية التنفس. ولقد استحوذت آلية نقل الأكسجين إلى الخلايا عبر الهيموجلوبين الكثير من الاهتمام. وسوف نتأقش بإيجاز في الفصل 16.

<sup>47</sup>E. A. Ogryzlo, *J. Chem. Educ.*, 1965, 42, 647.

يمتص الأوزون الأشعة فوق البنفسجية دون 320 nm. وبالتالي فهو يشكل درعاً لا غنى عنه في طبقات الجو العليا، كما أنه يحمي سطح الأرض من معظم الآثار الخطيرة المحتملة مثل هذه الطاقة العالية من الإشعاع الكهرومغناطيسي. إلا أن القلق يتزايد الآن بسبب استنزاف ملوثات الغلاف الجوي لطبقة الأوزون في أنحاء العالم كله؛ وخصوصاً الاستنزاف الأخطر فوق القارة القطبية الجنوبية نتيجة للاختلافات الموسمية في تدوير الهواء على ارتفاع عالٍ. ويتكون الأوزون من O<sub>2</sub> في الغلاف الجوي العلوي:



يتسبب امتصاص الأشعة فوق البنفسجية بواسطة O<sub>3</sub> في أن يتحلل إلى O<sub>2</sub> في الغلاف الجوي العلوي. لذلك يتم التوصل إلى حالة التركيز المستقر من طبقة الأوزون، وعادة ما يكفي هذا التركيز لتوفير حماية كبيرة من الأشعة فوق البنفسجية على سطح الأرض. ولكن، تستنزف الملوثات في الغلاف الجوي العلوي مثل أكاسيد النيتروجين (بعض منها يحدث بكميات ضئيلة) من الطائرات التي تحلق على ارتفاع عالٍ، وذرات الكلور من التحطم الضوئي لمركبات الكلوروفلوروكربون (من الرذاذ، والمبردات، وغيرها من المصادر) طبقة الأوزون. تُعد العمليات الشاملة التي تنظم تركيز الأوزون في الغلاف الجوي في غاية التعقيد. ويمكن دراسة التفاعلات التالية في المختبر كأتملة على عمليات يعتقد أنها تشارك في الغلاف الجوي:



يعد الأوزون أقوى من O<sub>2</sub> كعامل مؤكسد في المحاليل الحمضية، ولكن الفلور هو أقوى العناصر كعامل مؤكسد. يعرف العديد من أيونات الأكسجين ثنائية الذرة وثلاثية الذرات، وهي ملخصة في الجدول 12-8.

الجدول 12-8

الأصناف المتعادلة والأيونية من O<sub>2</sub> و O<sub>3</sub>

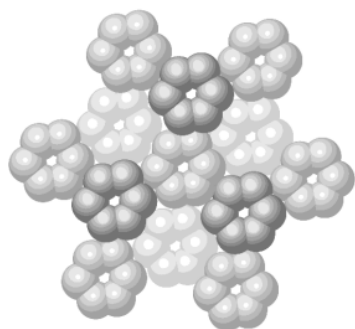
الصيغة	الاسم	طول O—O (pm)	ملاحظات
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	ديكسي جينيل	112.3	رتبة الرابطة 2.5
O <sub>2</sub>	داي أكسجين	120.7	يتناسق مع الفلزات الانتقالية؛ الـ O <sub>2</sub> الأحادية (حالة مثارة) مهمة في التفاعلات الكيميائية الضوئية؛ عامل مؤكسد
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	فوق الأكسيد	128	عامل مؤكسد متوسط؛ أكثر المركبات استقراراً CsO <sub>2</sub> ، RbO <sub>2</sub> ، KO <sub>2</sub>
O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	البيروكسيد	149	يكون مركبات أيونية مع الفلزات القلوية، Ca، Sr، Ba. عامل مؤكسد قوي
O <sub>3</sub>	الأوزون	127.8	زاوية الرابطة 116.8°؛ عامل مؤكسد قوي؛ يمتص في الأشعة فوق البنفسجية (أقل من 320 nm)
O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	الأوزونيد	134	يتكون من تفاعل الـ O <sub>3</sub> مع هيدروكسيد فلز قلوي جاف، يتحلل إلى O <sub>2</sub>

المصدر: N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984.

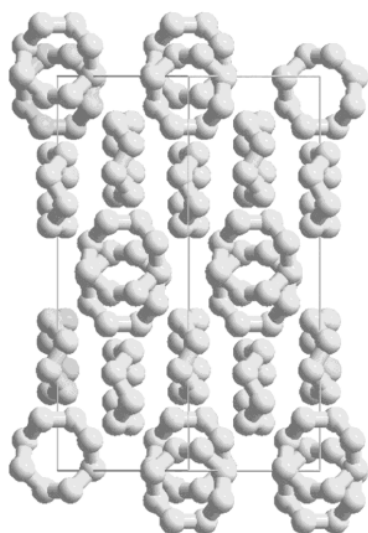


## الكبريت

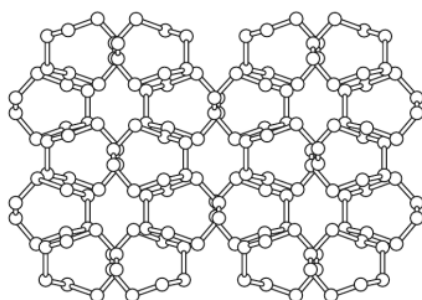
إن متآصلات الكبريت معروفة أكثر من متآصلات أي عنصر آخر، وأكثر متآصلات الكبريت شيوعاً هو الكبريت المعيني الشكل الأكثر استقراراً في درجة حرارة الغرفة (معيني،  $\alpha$ -S<sub>8</sub>)، والذي يمتلك ثماني ذرات كبريت مرتبة في حلقة مجمدة puckerd ring. وترد المتآصلتان الأكثر شيوعاً للكبريت في الشكل 8-27<sup>48</sup>.



(أ)



(ج)



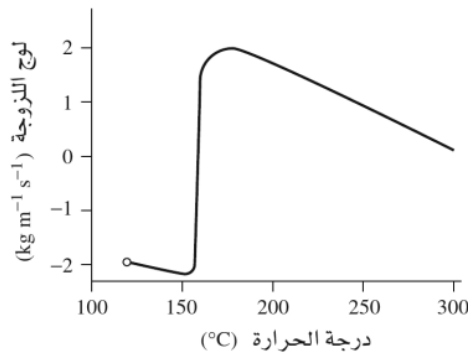
(ب)

**الشكل 8-27** متآصلات الكبريت. (أ) S<sub>8</sub>، (ب) و (ج)  $\alpha$ -S<sub>8</sub>، منظران مختلفان. استنسخت (أ) و (ب) بإذن من M. Schmidt and W. Siebert, "Sulphur," in J. C. Bailar, Jr., H. C. Emeléus, R. Nyholm, and A. F. Trotman-Dickinson, eds., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, vol. 2, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1973, pp. 804, 806. © 1973, Pergamon Press PLC.)

ينتج تسخين الكبريت تغييرات مثيرة للاهتمام في اللزوجة. وعند درجة حرارة حوالي 119°C، يذوب الكبريت ويعطي سائلاً أصفر لزجاً، وتخفض هذه اللزوجة تدريجياً بسبب الحركة الحرارية thermal motion الأكبر حتى ما يقرب من 155°C (الشكل 8-28). وتؤدي زيادة التسخين إلى زيادة اللزوجة بشكل كبير جداً فوق 159°C حتى يصبح السائل متماسكاً جداً. ولكن عند درجة حرارة نحو 200°C، تنخفض اللزوجة مرة أخرى، مع الحصول على سائل أحمر أخيراً عند درجات الحرارة المرتفعة<sup>49</sup>.

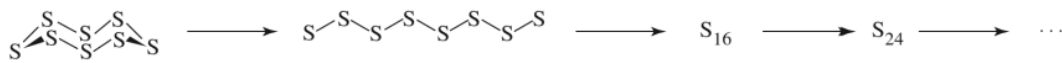
<sup>48</sup>B. Meyer, *Chem. Rev.*, 1976, 76.367.

<sup>49</sup>W. N. Tuller, ed., *The Sulphur Data Book*, McGraw-Hill, New York, 1954.



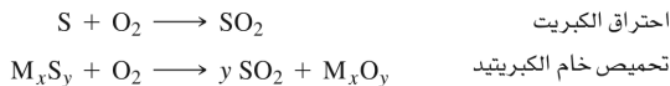
الشكل 28-8 لزوجة الكبريت.

ينطوي تفسير هذه التغيرات في اللزوجة على نزعة روابط S—S لأن تنكسر، ومن ثم يعاد تكوينها عند درجات الحرارة العالية. وعند درجة حرارة تزيد على 159°C، تبدأ حلقات S<sub>8</sub> بالفتح؛ ويمكن لسلاسل S<sub>8</sub> الناتجة أن تتفاعل مع غيرها من حلقات S<sub>8</sub> لفتحها، وتشكل سلاسل كل من S<sub>16</sub>، وS<sub>24</sub>، على النحو الآتي:

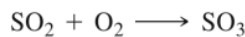


وكلما زاد طول السلاسل، تزداد اللزوجة (يمكن للسلاسل الأكثر أن تتشابك بعضها مع بعض). ويمكن أن تتشكل حلقات كبيرة أيضاً من خلال ربط نهايات السلاسل، حيث تتشكل سلاسل تتجاوز عدد ذرات الكبريت فيها 200,000، وذلك عند درجة حرارة اللزوجة القصوى، بالقرب من 180°C. وعند درجات الحرارة الأعلى، يحدث التفسر الحراري لسلاسل الكبريت بسرعة أكبر من تجمعات السلاسل، وينخفض متوسط طول السلسلة، يصاحبه انخفاض في اللزوجة أيضاً. أما عند درجات الحرارة العالية جداً، فإن وفرة الأصناف ذات الألوان الزاهية مثل S<sub>3</sub> تزداد، ويمتلك السائل لوناً ضارباً للحمرة. وعندما يسكب الكبريت المنصهر في المياه الباردة، فإنه يشكل مادة صلبة مطاطية يمكن أن تنصّب بسهولة. ولكن يتحول هذا الشكل في النهاية إلى الشكل α البلوري الأصفر، وهو المتأصلة الأكثر استقراراً من حيث الديناميكا الحرارية، والذي يتألف من جديد من حلقات S<sub>8</sub>.

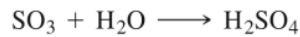
وقد تم تصنيع حمض الكبريتيك الذي ينتج بكميات أكبر من أي مادة كيميائية أخرى لأغراض تجارية لما يقرب من 400 سنة. وتبدأ العملية الحديثة لإنتاج H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> بتحضير SO<sub>2</sub>، عن طريق: أ- احتراق الكبريت، ب- تحميص (التسخين في وجود الأكسجين) خامات الكبريتيد:



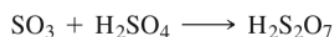
ثم يتم تحويل SO<sub>2</sub> إلى SO<sub>3</sub> بواسطة التفاعل الطارد للحرارة



باستخدام V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>، أو حفاز آخر مناسب في حفاز محوّل متعدد المرحلة (تكون المراحل المتعددة ضرورية لتحقيق إنتاجية عالية من SO<sub>3</sub>). ثم يتفاعل SO<sub>3</sub> مع الماء لتكوين حمض الكبريتيك:

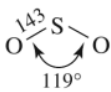
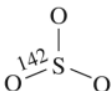
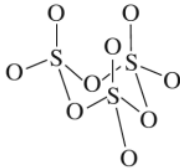
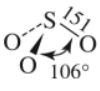
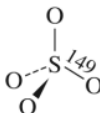
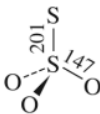
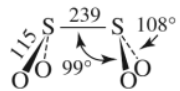
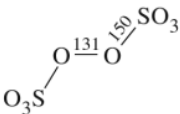
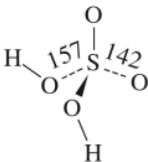


إذا تم تمرير SO<sub>3</sub> مباشرة في الماء، تتكون قطرات من رذاذ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> الدقيق. لتجنب هذا الأمر؛ يتم امتصاص SO<sub>3</sub> في محلول H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% لتشكيل حمض ثنائي الكبريتيك (disulfuric acid، H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (الأوليوم oleum):



## الجدول 13-8

مركبات وأيونات محتوية على الكبريت والأكسجين

الصيغة	الاسم	الشكل أ	ملاحظات
SO <sub>2</sub>	ثاني أكسيد الكبريت		غاز خافت، عديم اللون؛ mp = -75.5°C; bp = -10.0°C; ناتج احتراق عنصر الكبريت.
SO <sub>3</sub>	ثالث أكسيد الكبريت	 	mp = 16.9°C; bp = 44.6°C; يتكون من أكسدة SO <sub>2</sub> : SO <sub>2</sub> + 1/2 O <sub>2</sub> → SO <sub>3</sub> ; في الحالة اتران مع الثلاثي S <sub>3</sub> O <sub>9</sub> في الحالتين السائلة والغازية؛ ويتفاعل مع الماء ليكون حمض الكبريتيك.
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	ترامير		القاعدة المرافقة لـ HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ، يتكون عندما يذوب SO <sub>2</sub> في الماء.
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	كبريتيت		تماثل T <sub>d</sub> أيون مشهور جداً، يستخدم في التحليل بالترسيب.
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	كبريتات		عامل مختزل متوسط، يستخدم في تحليل كميات I <sub>2</sub> : I <sub>2</sub> + 2 S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> → 2 I <sup>-</sup> + S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ثيوسلفات		رابطة S-S طويلة جداً تتفكك لـ SO <sub>2</sub> <sup>-</sup> : S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ⇌ 2 SO <sub>2</sub> <sup>-</sup> مع Na و Zn كعوامل مختزلة.
S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	بيروكساييد سلفات		عامل مؤكسد مفيد، يُختزل بسهولة إلى السلفات: S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> + 2 e <sup>-</sup> ⇌ 2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , E° = 2.01 V
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	حمض الكبريتيك		mp = 10.4°C; bp = ~300°C (dec); strong تماثل C <sub>2</sub> حمض قوي في المحاليل المائية؛ يخضع للتأين الذاتي عند 25°C: 2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ⇌ H <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> <sup>+</sup> + HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , pK = 3.57

المصدر: N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, pp. 821-854. ملاحظة: الأطوال بوحدة pm.

ثم يخلط  $H_2S_2O_7$  مع الماء لتشكيل حمض الكبريتيك:



إن حمض الكبريتيك سائل ذو كثافة عالية ( $1.83 \text{ g cm}^{-3}$ ) كما أنه لزج، ويتفاعل مع الماء بتفاعل طارد للحرارة العالية عندما يخفف المركز منه مع الماء، لذا ينصح بصب الحمض فوق الماء وليس العكس؛ بسبب أفته العالية له؛ لأن صب الماء فوقه يؤدي إلى تناثر المحلول المغلي. فعلى سبيل المثال، يتسبب بتفحم السكر (عن طريق إزالة الماء، تاركاً وراءه الكربون)، ويمكن أن يسبب حروقاً سريعة وخطيرة في الأنسجة البشرية.

يخضع  $H_2SO_4$  اللامائي لتأين ذاتي مهم:



وهناك العديد من المركبات والأيونات التي تحتوي على الكبريت والأكسجين حيث يشكل كثير منها أحماضاً أو قواعد مرافقة مهمة. ويلخص الجدول 8 - 13 بعض المعلومات المفيدة عن هذه المركبات والأيونات.

### العناصر أخرى

يوجد كل من السيلينيوم - عنصر سام للغاية- والتليريوم في مجموعة متنوعة من الأشكال المتأصلة. في حين يوجد البولونيوم -العنصر المشع- في متآصلتين معدنيتين. من خواص السيلينيوم أنه موصل ضوئي، إلا أنه فقير في التوصيل عادة، ولكنه موصل جيد في وجود الضوء. ويستخدم على نطاق واسع في الزيروغراف في xerography، والخلايا الكهروضوئية، وأجهزة شبه الموصلات.

## 9-8 1-9-8 العناصر

### المجموعة 17 (VIIA) الهالوجينات

لقد استخدمت المركبات التي تحتوي على الهالوجينات (من اليونانية، هالوس  $gen + halos$ ، أي مكُون الملح) منذ العصور القديمة، مع أول استخدام على الأرجح من الصخور أو ملح البحر (كلوريد الصوديوم في المقام الأول) كمادة حافظة للطعام. ومع ذلك فقد عزلت هذه العناصر المتعادلة، ووصفت في وقت متأخر نسبياً<sup>50</sup>. أول من تعرف إلى الكلور كغاز هوج. ب. فان هلمونت  $J. B. van Helmont$  في حوالي عام 1630. وكانت أول دراسة له بعناية من قبل س. و. شيل  $C. W. Scheele$  في سبعينيات القرن الثامن عشر (تم إعداد حمض الهيدروكلوريك الذي استخدم في هذه التحضيرات المبكرة، من قبل الكيميائيين حوالي عام 900 بعد الميلاد). أما اليود، فقد حصل عليه كورتويس  $Courtois$  في عام 1811 من تسامي نتاج تفاعل حمض الكبريتيك مع رماد الأعشاب البحرية. في حين حصل أ. ج. بالارد  $A. J. Balard$  على البروم في عام 1826 عن طريق تفاعل الكلورين مع  $MgBr_2$ ، الذي كان متوافراً في مياه المستنقعات المالحة. وعلى الرغم من استخدام حمض الهيدروفلوريك للنقش على الزجاج في أواخر القرن السابع عشر، فإن عنصر الفلورين لم يعزل حتى عام 1886، عندما حصل ه. مويسان  $H. Moissan$  على كمية صغيرة من غاز شديد الفعالية من التحليل الكهربائي للـ  $KHF_2$  في  $HF$  اللامائي. ولقد تم تصنيع الأستاتين- واحد من آخر عناصر غير الترانسيورانيوم  $nontransuranium$  التي تم إنتاجها - لأول مرة في عام 1940 من قبل د. ر. كورسون  $D. R. Corson$ ، وك. ر. ماكنزي  $K. R. Mackenzie$ ، وإ. سيرج  $E. Segre$  بقصف  $^{209}Bi$  بجسيمات ألفا. تعدّ نظائر الأستاتين جميعها مشعة (يمتلك النظير الأطول عمر النصف 8.1 ساعة)، وبالتالي فقد تمت دراسة كيمياء هذا العنصر بقدر كبير من الصعوبة.

<sup>50</sup>M. E. Weeks, "The Halogen Family," in *Discovery of the Elements*, 7th ed, revised by H. M. Leicester, Journal of Chemical Education, Easton, PA, 1968, pp. 701-749.

إن الهالوجينات المتعادلة جميعها ثنائية الذرة، وسهلة الاختزال لأيونات الهاليد. وتتحد جميعها مع الهيدروجين لتكوين الغازات - باستثناء HF - لإنتاج الأحماض القوية في المحلول المائي. يوجز الجدول 8-14 بعض الخواص الفيزيائية للهالوجينات.

الجدول 8-14  
خواص عناصر المجموعة 17 (VIIA): الهالوجينات<sup>أ</sup>

إنتالبية التفكك $\Delta H$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	طول $X-X$ ( $\text{pm}$ )	درجة الغليان ( $^{\circ}\text{C}$ )	درجة الانصهار ( $^{\circ}\text{C}$ )	جزيئات الهالوجين $X_2$			العنصر
				الألفة الإلكترونية ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	طاقة التآين ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	الكهروسلبية	
158.8	143	-188.1	-218.6	4.193	328	1681	F
242.6	199	-34.0	-101.0	2.869	349	1251	Cl
192.8	228	59.5	-7.25	2.685	325	1140	Br
151.1	266	185.2	113.6 <sup>أ</sup>	2.359	295	1008	I
			302 <sup>ب</sup>	2.39 <sup>ب</sup>	270 <sup>ب</sup>	930 <sup>ب</sup>	At

المصدر: راجع الجدول 8-3. طاقة التآين للأستاتين من J. Emsley, *The Elements*, Oxford University Press, New York, 1989, p. 23

ملاحظات: <sup>أ</sup> يتسامى بسهولة.

<sup>ب</sup> قيمة تقريبية.

تخضع كيمياء الهالوجينات في جزء كبير منها إلى ميلها لاكتساب الإلكترون: كي تصل إلى التوزيع الإلكتروني للغازات الخاملة. وبالتالي فإن الهالوجينات تُعد عوامل مؤكسدة ممتازة، مع كون  $\text{F}_2$  أقوى عامل مؤكسد من العناصر كلها. كما يظهر ميل ذرات الهالوجين إلى جذب الإلكترونات أيضاً في الألفة الإلكترونية والكهروسلبية العاليتين.

يعدّ  $\text{F}_2$  فعّالاً للغاية، ولا يمكن معالجته إلا من خلال تقنيات خاصة. ويتم إعداده عادة عن طريق التحليل الكهربائي للفلوريدات المنصهرة مثل KF.  $\text{Cl}_2$  غاز أصفر اللون، وله رائحة معروفة بشذاها المميز من مبيض "الكلورين" (وهو محلول قلوي من أيون الهيپوكلوريت hypochlorite،  $\text{ClO}^-$  الذي يوجد في حالة اتزان مع كمية صغيرة من  $\text{Cl}_2$ ). يوجد  $\text{Br}_2$  كسائل داكن الحمرة، ويتبخر بسهولة، كما يعدّ عاملاً مؤكسداً قوياً. يكون  $\text{I}_2$  مادة صلبة سوداء اللون لامعة، تتسامى في درجة حرارة الغرفة بسهولة منتجة بخاراً أرجوانياً. ومثل الهالوجينات الأخرى، فإن قابليته للذوبان في المذيبات غير القطبية عالية. يختلف لون محلول اليود اختلافاً كبيراً بقابلية المنح للمذيب نتيجة لتأثرات نقل الشحنة، كما هو موضح في الفصل 6. يعد اليود أيضاً متوسط الجودة كعامل مؤكسد، وهو الأضعف في الهالوجينات. لم يدرس الأستاتين على نطاق واسع بسبب نشاطه الإشعاعي؛ وسيكون التمكن من مقارنة تفاعلاته وخواصه مع تلك التي للهالوجينات الأخرى مثيراً للاهتمام.

يوجد هنالك العديد من الاتجاهات في الخواص الفيزيائية للهالوجينات الواضحة بصورة مباشرة، كما يمكن ملاحظة ذلك في الجدول 8-14. كلما يزيد العدد الذري، تنقص قدرة النواة على جذب الإلكترونات الأبعد؛ وبالتالي يكون الفلور أكثر كهروسلبية، ويمتلك أقصى طاقة تآين. ويكون الأستاتين الأدنى في كلتا الخاصيتين. ومع زيادة حجم الإلكترونات وعددها في الجزيئات الثنائية الذرة خلال النزول في الجدول الدوري، تزداد تأثيرات لندن بين الجزيئات. ويعد كل من  $\text{F}_2$  و  $\text{Cl}_2$  في الحالة الغازية، و  $\text{Br}_2$  في الحالة السائلة، أما  $\text{I}_2$  فهو الحالة الصلبة نتيجة لهذه التأثيرات. لا يمكن التنبؤ بالاتجاهات تماماً؛ لأن الفلور - ومركباته - يحمل بعض التصرفات التي تختلف كثيراً عما قد يتنبأ به من استقراء الخواص للعناصر الأخرى في المجموعة.

أكثر الخواص اللافتة للنظر بالنسبة ل  $\text{F}_2$  هي إنتالبية انحلال الرابطة المنخفضة بشكل ملحوظ، وهو العامل المهم للغاية في التفاعلية الكبيرة لهذا الجزيء. سيسفر الاستقراء لإنتالبية انحلال الرابطة للهالوجينات الأخرى عن قيمة ما يقرب من  $290 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، أي ضعف القيمة الفعلية تقريباً. ولقد بذلت عدة اقتراحات لتفسير هذه

القيمة المنخفضة. ومن المرجح أن يعزى ضعف رابطة F—F إلى التناثرات بين أزواج الإلكترونات اللرابطة إلى حد كبير.<sup>51</sup> يجلب صغر حجم ذرة الفلور هذه الأزواج إلى التقارب عندما تتشكل رابطة F—F. وتنتج التناثرات الكهروساكنة بين هذه الأزواج على الذرات المتجاورة ضعفاً في الترابط، وتوازناً لطول الرابطة أكبر كثيراً مما هو متوقع في حال عدم وجود مثل هذه التناثرات. من حيث المصطلحات المدارية، يؤدي صغر حجم ذرات الفلور إلى ائتلاف أكثر فقراً في تشكيل المدارات الجزيئية الرابطة، كما يحسن ائتلاف مدارات نابذ للارتباط  $\pi^*$  أكثر ما من شأنه أن يتوقع من الاستقرار خلال الهالوجينات الأخرى.

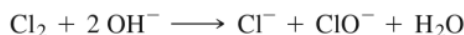
فعلى سبيل المثال، تم الحصول على نصف قطر التساهم لمركبات أخرى للفلور ووجدت 64 pm؛ وبالتالي سيكون طول F—F المتوقع يساوي 128 pm في  $F_2$ . ومع ذلك فإن طول الرابطة الفعلي هو 143 pm. وفي هذا الصدد، يكون من المهم وجود حصة مماثلة في الشدوذ مع الفلور لكل من الأكسجين والنيتروجين؛ حيث يكون طول روابط O—O في البيروكسيدات، وروابط N—N في الهيدرازينات أطول من مجموع أنصاف أقطار التساهم، وتصبح هذه الروابط أضعف من روابط S—S، و P—P المقابلة في المجموعات الخاصة من هذه العناصر. في حالة كل من الأكسجين والنيتروجين، من المرجح أن يقوم تناثر أزواج الإلكترونات على ذرات المتجاورة بدور مهم في ضعف هذه الروابط.<sup>52</sup> ويُفسر ضعف رابطة فلور—فلور، إضافة إلى صغر الحجم والكهروسلبية العالية للفلور، الجزء الأكبر للفاعلية العالية جداً للـ  $F_2$ .

يعد الـ HF - حتى الآن - أضعف الأحماض الهيدروهيالية في المحلول المائي ( $pK_a = 3.2$  عند  $25^\circ C$ )؛ ولكن تعد HF، وHBr، و HI جميعها أحماضاً قوية. وعلى الرغم من أن HF يتفاعل مع الماء، فإن رابطة هيدروجينية قوية تحدث بين  $F^-$  وأيون الهيدرونيوم ( $F-H^+-OH_2$ ) لتشكل زوج الأيون  $H_3O^+F^-$  مختزلة معامل نشاط  $H_3O^+$ . وكلما زاد تركيز HF، يزداد ميله إلى تشكيل  $H_3O^+$  نتيجة لزيادة تفاعل هذا الزوج الأيوني مع HF:



ويؤيد هذا الرأي ما توصلت إليه دراسات البلورات بالأشعة السينية على أزواج الأيون  $H_3O^+F_2^-$ .<sup>53</sup>

يتم استخدام الكلور ومركباته كعوامل تبيض وتعقيم في العديد من الصناعات. ولعل أكثر هذه المركبات شيوعاً الهيبوكلورايت hypochlorite،  $OCI^-$ ، كمبيض منزلي شائع يتم إعداده بواسطة إذابة غاز الكلورين في هيدروكسيد الصوديوم أو الكالسيوم:

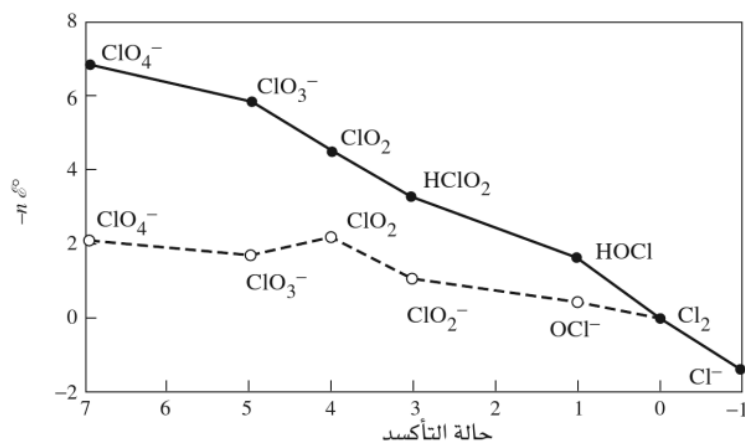


وتظهر جهود القطب للأكسدة والاختزال الداعمة لهذا التفاعل وغيره في مخطط فروست في الشكل 8-29. يمكن لتحويل  $Cl_2$  الثنائي من  $Cl_2$  إلى  $Cl^-$  و  $OCI^-$  في محلول قلوي أن يرى في الشكل 8-29؛ لأن  $Cl_2$  فوق الخط الفاصل بين  $Cl^-$  و  $OCI^-$ . إن التغير في الطاقة الحرة موجب (أعلى على مقياس  $-nE^\ominus$ )، ولكن التغير في الطاقة الحرة من  $Cl_2$  إلى  $Cl^-$  سالب، وأكبر في الحجم؛ مما يؤدي إلى محصلة تغير في الطاقة الحرة سالب وتفاعل تلقائي. كما أن القوة المؤكسدة لأصناف ذات عدد تأكسد أعلى في الحمض ظاهرة أيضاً. تعد البيركلورات عاملاً مؤكسداً قوياً للغاية، ويستخدم بيركلورات الأمونيوم ammonium perchlorate وقوداً للصواريخ. في خريف عام 2001 تم استخدام ثاني أكسيد الكلور chlorine dioxide،  $ClO_2$  لتطهير مكتب بريد الولايات المتحدة، إضافة إلى مكتب واحد على الأقل في الكونغرس؛ بسبب احتمال وجود فيروس مرض الجمره الخبيثة anthrax. كما يستخدم هذا الغاز بديلاً عن  $Cl_2$  في تنقية مياه الشرب، وعامل تبيض في صناعة الورق.

<sup>51</sup>J. Berkowitz and A. C. Wahl, *Adv. Fluorine Chem.*, 1973, 7, 147.

<sup>52</sup>نوقشت الخواص الشاذة من الفلور، والأكسجين، والنيتروجين من قبل P. Politzer In *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 91, 6235, and *Inorg. Chem.*, 1977, 16, 3350

<sup>53</sup>D. Mootz, *Angew Chem., Int. Ed.*, 1981, 20, 791.



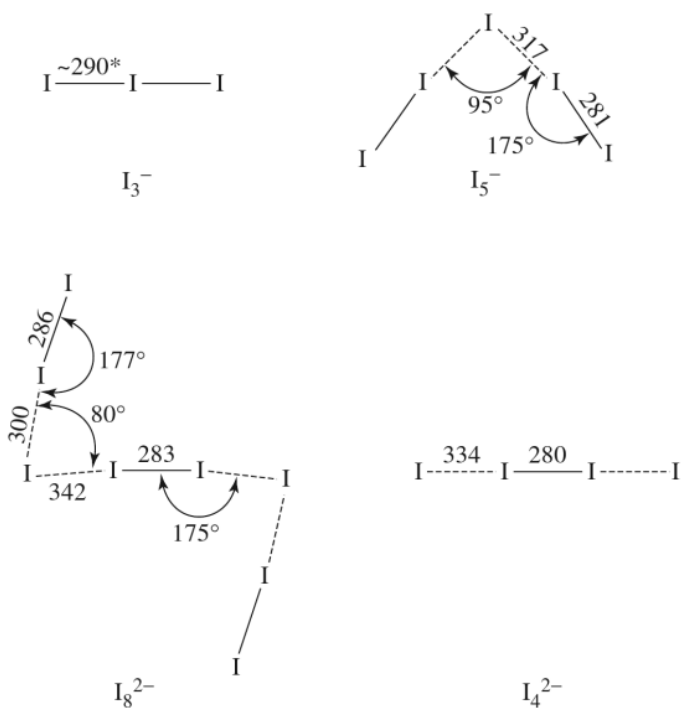
الشكل 29-8 مخطط فروست لأصناف الكلورين. يشير الخط المتصل إلى المحاليل الحمضية. في حين يشير الخط المنقطع إلى المحاليل القاعدية.

### الأيونات متعددة الذرات Polyatomic ions

بالإضافة إلى أيونات الهاليد الأحادية الذرة الشائعة، فقد أعد الكثير من الأصناف المتعددة الذرات، الكاتيوني والأنيني على حد سواء. والعديد من القراء سوف يكونون على دراية بأيون ثلاثي اليوديد البني،  $I_3^-$ ، والمتكوّن من  $I_2$  و  $I^-$ :



تم التعرف إلى العديد من الأيونات متعددة اليوديد. وبصفة عامة يمكن اعتبارها تجمعات من  $I_2$  و  $I^-$  (في بعض الأحيان  $I_3^-$ ). وترد أمثلة في الشكل 8-30.



الشكل 30-8 أيونات متعددة اليوديد.

(زوايا الرابطة وأطوالها، بوحدة pm، من A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, New York, 1984, pp. 396-399.

\*المسافات في ثلاثي اليوديد تختلف بالاعتماد على الكاتيون. في بعض الحالات يكون كلا طولي I-I متطابق، ولكن في معظم الحالات تكون مختلفة. تم الإعلام عن الاختلافات في أطوال I-I ليصل إلى 33 pm كحد أقصى

يمكن للهالوجينات  $Cl_2$ ،  $Br_2$ ، و  $I_2$  أن تتأكسد أيضًا لتكون الأصناف الكاتيونية. وتشمل الأمثلة الأيونات الثنائية الذرة  $Br_2^+$ ، و  $I_2^+$  (مُعرف  $Cl_2^+$  في أنابيب التفريغ المنخفضة الضغط، ولكنه أقل استقرارًا كثيرًا من الأيونين



### الهالوجينات المتشابهة أو المتداخلة Interhalogens

تشكل الهالوجينات مركبات كثيرة تحتوي على اثنين أو أكثر من الهالوجينات المختلفة. مثل الهالوجينات نفسها، قد تكون هذه ثنائية الذرة (مثل  $ClF$ ) أو متعددة الذرات (مثل  $ClF_3$ ،  $BrF_5$ ، أو  $IF_7$ ). وبالإضافة إلى ذلك، تم تحضير أيونات متعددة الذرات تحتوي على اثنين أو أكثر من الهالوجينات لتجمعات كثيرة ممكنة. ذكرت أصناف مختارة متعادلة (داخل المربع)، وكذلك ذكرت الهالوجينات المتشابهة أو المتداخلة الأيونية في الجدول 8-15. يمكن لتأثير حجم الذرة المركزية أن ينظر إليه بسهولة مع عنصر اليود الحر القادر على استيعاب ما يصل إلى سبع ذرات فلور في جزيء متعادل، في حين أن قدرة الكلور والبروم هي استيعاب خمس ذرات كحد أقصى. يتضح تأثير الحجم أيضًا في الأيونات، فالبيود الهالوجين الحر الاستيعابية لذرات الفلور هو الكبير بما فيه الكفاية حيث يكون أيونات من صيغة  $XF_6^+$  و  $XF_8^-$ .

الجدول 8-15

#### أصناف الهالوجينات المتشابهة أو المتداخلة

حالة التأكسد المتعارفة للذرة المركزية	عدد الأزواج الحرة على الذرة المركزية	المركبات والأيونات
+7	0	$IF_7$ $IF_6^+$ $IF_8^-$
+5	1	$ClF_5$ $BrF_5$ $IF_5$ $ClF_4^+$ $BrF_4^+$ $IF_4^+$ $BrF_6^-$ $IF_6^-$
+3	2	$ClF_3$ $BrF_3$ $IF_3$ $I_2Cl_6$ $ClF_2^+$ $BrF_2^+$ $IF_2^+$ $ICl_2^+$ $IBr_2^+$ $IBrCl^+$ $ClF_4^-$ $BrF_4^-$ $IF_4^-$ $ICl_4^-$
+1	3	$ClF$ $BrF$ $IF$ $BrCl$ $ICl$ $IBr$ $ClF_2^-$ $BrF_2^-$ $IF_2^-$ $BrCl_2^-$ $ICl_2^-$ $IBr_2^-$ $Br_2Cl^-$ $I_2Cl^-$ $I_2Br^-$ $IBrCl^-$

يمكن إعداد الهالوجينات المتشابهة أو المتداخلة من خلال عدة طرق؛ منها التفاعل المباشر بين العناصر (يعتمد الناتج المفضل في كثير من الأحيان على نسبة استخدام الهالوجينات) وكذلك تفاعل الهالوجينات مع هاليدات الفلزات أو غيرها من عوامل الهلجنة halogenating. وتشمل الأمثلة:



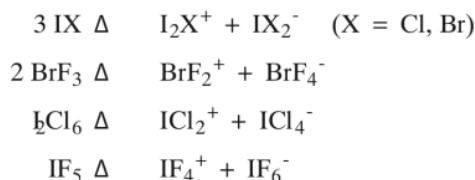


ويمكن أيضاً للهالوجينات المتشابهة أو المتداخلة أن تكون بمثابة وسيط في تحضير الهالوجينات المتشابهة أو المتداخلة الأخرى :



تخضع العديد من الهالوجينات المتشابهة أو المتداخلة للتأين الذاتي في الحالة السائلة، وقد درست كمذبيبات غير مائية. ومن أمثلتها

كما نوقشت أمثلة على تفاعلات حمض-قاعدة في المذبيبات ذاتية التأين  $\text{BrF}_3$ ، و  $\text{IF}_5$  في الفصل 6.



### أشباه الهالوجينات Pseudohalogens

لقد لوحظت متوازيات بين كيمياء الهالوجينات وعدد من الأصناف الثنائية الأخرى التي تشبه الهالوجينات بصورة كبيرة، وهي التي يطلق عليها غالباً أشباه الهالوجينات pseudohalogens. وتشمل بعض أهم المتوازيات في الكيمياء بين الهالوجينات. شرح الكلورين موضع. في الجدول 8-16.

على سبيل المثال، يوجد هناك العديد من أوجه الشبه بين الهالوجينات والسيانوجين،  $\text{NCCN}$ . وتعد أحادية الأنيون،  $\text{CN}^-$ ، بالطبع، معروفة جيداً؛ حيث تجتمع مع الهيدروجين لتشكّل حمضاً ضعيفاً  $[\text{HCN}]$  ومع  $\text{Ag}^+$  و  $\text{Pb}^{2+}$ ، لتكوين رواسب منخفضة في الماء. إن مركبات الهالوجينات المتشابهة أو المتداخلة مثل  $\text{FCN}$ ، و  $\text{ClCN}$ ، و  $\text{BrCN}$ ، و  $\text{ICN}$  كلها معروفة. يمكن للسيانوجين، مثل الهالوجينات، إضافة روابط ثنائية أو ثلاثية من الكربون-الكربون. وتعد فكرة أشباه الهالوجينات مفيدة في التصنيف، العديد من الحالات معروفة بخواصها الستة. وهناك بعض الأمثلة على أشباه الهالوجينات موجودة في الجدول 8-16<sup>54</sup>.

الجدول 8-16  
أشباه الهالوجينات

المميزات	أمثلة أ	ب
أصناف متعادلة ثنائية الذرة	$(\text{CN})_2$	$\text{Cl}_2$
أيون بشحنة	$\text{CN}^-$	$\text{Cl}^-$
تكوين أحماض الهيدروهاليك	$\text{HCN}$	$\text{HCl}$
$(\text{CO})_4$ تكوين مركبات الهالوجين المتشابهة أو المتداخلة	$\text{Cl}_2 + (\text{CN})_2 \longrightarrow 2 \text{ClCN}$	$\text{ICl}, \text{BrCl}, \text{ClF}$
تكوين أملاح فلزات ثقيلة ذات ذاتية قليلة	$\text{AgCN}$	$\text{AgCl}, \text{PbCl}_2$
الإضافة لأصناف غير مشبعة	$\text{Cl}_2 + \text{C}=\text{C} \longrightarrow \begin{array}{c}   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \end{array}$	$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2 + \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \longrightarrow (\text{OC})_4\text{Co}-\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}-\text{Co}(\text{CO})_4$

ملاحظات، أ استناقش مركبات كربونيلات الفلزات (CO) في الفصول 13 14 15. ب ولكن يكون  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  فقط قليل الذائبية في الماء.

<sup>54</sup>أمثلة إضافية عن أشباه الهالوجينات، راجع 2، 53، 1976، J. Ellis, J. Chem. Educ.

هي عناصر المجموعة 18 (VIII A) من الجدول الدوري، ولقد عرفت هذه الغازات حتى عهد قريب بالغازات الخاملة (inert) أو النادرة (rare)، إلا أن هذه التسميات ليست دقيقة؛ لأن عدداً منها يدخل في تفاعلات كيميائية مهمة، على الرغم من وجودها المحدود نوعاً ما. فالهيليوم على سبيل المثال ثاني أكثر الغازات وفرة في الكون، يليه الأرجون كثالث أكبر وفرة من مكونات الهواء الجاف، حيث إن حجم وفرته يعادل 30 ضعفاً حجم وفرة ثاني أكسيد الكربون.

### 1-10-8 العناصر

تم الحصول على أول دليل تجريبي للغازات النبيلة بواسطة هنري كافنديش Henry Cavendish في عام 1766. في سلسلة من التجارب على الهواء، وقد كان قادراً على إزالة النيتروجين بالتسلسل (عرف آنذاك باسم "الهواء المحمي" phlogisticated air) والأكسجين ("الهواء غير المحمي" dephlogisticated air)، وثاني أكسيد الكربون ("الهواء الثابت" fixed air) من الهواء بطرق كيميائية، ولكن بقايا صغيرة، لا تزيد على جزء واحد من 120، قاومت محاولات التفاعل جميعها.<sup>55</sup> وبقيت طبيعة جزء كافنديش للهواء غير المتفاعل لغزاً لأكثر من قرن من الزمان. وقد تبين بعد ذلك أن هذا الجزء مزيج من الأرجون والغازات النبيلة الأخرى.<sup>56</sup>

وخلال كسوف للشمس في عام 1868، عثر على خط انبعاث جديد غير مطابق لأي عنصر معروف في طيف الهالة الشمسية. اقترح العالمان ج. ن. لوكليير J. N. Locklear و. فرانكلاند E. Frankland وجود عنصر جديد سُمي الهيليوم (اليونانية، هيلْيوس helios، وتعني الشمس). وقد لوحظ في وقت لاحق في الخط الطيفي نفسه في غازات جبل فيزوفْيوس Mount Vesuvius.

في بدايات تسعينيات القرن التاسع عشر، لاحظ اللورد راييلج Lord Rayleigh ووليام رامزي William Ramsay وجود تباين واضح في كثافة النيتروجين المستخرج من الهواء والنيتروجين المعزول من الأومونيا. أجرى كل من الباحثين بشكل مستقل تجارب مضنية لعزل وتوصيف ما بدا وكأنه إما على شكل جديد من النيتروجين (كانت إحدى الصيغ المقترحة  $N_3$ ) أو على أنه عنصر جديد. وفي نهاية المطاف عملاً معاً بشكل تعاوني. وعلى ما يبدو فقد اقترح رامزي إدراج الغاز غير المعروف في الجدول الدوري بعد عنصر الكلورين. وفي عام 1895 ذكرا تفاصيل تجاربهما وتقديم الدليل على العنصر الذي عزله، وهو الأرجون (اليونانية، أرغوس argos، أي لا عمل، كسول).<sup>57</sup>

في غضون 3 سنوات، عزل رامزي و. م. و. ترافرز M. W. Travers ثلاثة عناصر إضافية عن طريق التقطير المنخفض الحرارة للهواء السائل؛ النيون (اليونانية، نيوس neos، تعني جديد)، والكريبتون (اليونانية، كريبتوس kryptos، أي المخفي)، والزينون (باليونانية، زينوس xenos، أي غريب). وتم عزل الرادون آخر الغازات النبيلة، كمنتج للحذف النووي في عام 1902.

يعد الهيليوم عنصراً نادراً إلى حد ما على وجه الأرض، على الرغم أنه ثاني أكثر وفرة في الكون من بين العناصر الأخرى (76% H, 23% He)، كما يعدّ عنصراً رئيساً في النجوم. تجارياً، يتم الحصول على الهيليوم من الغاز الطبيعي. وتوجد الغازات النبيلة الأخرى بكميات قليلة في الهواء باستثناء غاز الرادون (انظر الجدول 16-8) الذي يتم الحصول عليه عادة من التقطير الجزيئي للهواء السائل. يستخدم الهيليوم بوصفه غازاً خاملاً للمناطق الضخمة المستخدمة في التنبؤات الجوية، كما يستخدم في المخالط الغازية للغواصين في أعماق البحار حيث يصبح صوت الغطاس عالي الدرجة. ولكن ذائبيته في الدم أقل من ذائبية النيتروجين. وفي الآونة الأخيرة يستخدم الهيليوم السائل (مع درجة الغليان 4.2 K) بشكل متزايد للتبريد في المغناطيس الفائقة التوصيل في أجهزة الطنين المغناطيسي النووي. في حين يستخدم الأرجون، الغاز النبيل الأقل تكلفة، عادة بوصفه الغاز الخامل لدراسة التفاعلات الكيميائية للعمليات الفلزية عند درجات حرارة عالية، وللمصايح المتوهجة. إحدى الخواص المفيدة للغازات النبيلة أنها تبعث ضوءاً بألوان شديدة عندما يتم تمرير تفريغ كهربائي من خلالها؛ طيف الانبعاث للنيون، على سبيل المثال، هو المسؤول عن اللون الأحمر البرتقالي المشرق لإشارات النيون.

<sup>55</sup>H. Cavendish, *Philos. Trans.*, 1785, 75,372

<sup>56</sup>نقد تم وصف تجربة كافنديش وغيرها من التطورات المبكرة في الكيمياء الغازات الخاملة في E. N. Hiebert, "Historical Remarks on the Discovery of Argon: The First Noble Gas", in H. H. Hyman, ed., *Noble Gas Compounds*, University of Chicago Press, Chicago, 1963, pp. 3-20.

<sup>57</sup>Lord Rayleigh and W. Ramsay, *Philos. Trans. A*, 1895, 186, 187.

كما تستخدم الغازات النبيلة الأخرى في أنابيب التفريغ التي يعتمد لونها على الغازات المستخدمة. إن نظائر الرادون جميعها مشعة؛ وأطول هذه النظائر عمراً،  $^{222}\text{Rn}$  الذي يمتلك عمر النصف 3.825 أيام فقط. كان هناك قلق بشأن سطح غاز الرادون في العديد من المنازل. حيث يعد أحد الأسباب المحتملة لسرطان الرئة. تكوّن غاز الرادون من حذف كميات صغيرة من اليورانيوم في تكوينات صخرية معينة، والذي بنفسه يخضع لحذف  $\alpha$ ، ليترك النظائر المشعة الناتجة في الرئتين. يدخل الرادون عادة من خلال جدران قبة المنزل وأرضياته.

تلخيص الخواص المهمة للغازات النبيلة في الجدول 8-17.

الجدول 8-17						
خواص عناصر المجموعة 18 (VIII)، الغازات النبيلة						
العنصر	طاقة التأين ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	درجة الانصهار ( $^{\circ}\text{C}$ )	درجة الغليان ( $^{\circ}\text{C}$ )	إنتالبية التبخّر ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	الكهروسلبية	الوفرة في الهواء الجاف (% حجمي)
He <sup>أ</sup>	2372	—	-268.93	0.08	4.160	0.000524
Ne	2081	-248.61	-246.06	1.74	4.787	0.001818
Ar	1521	-189.37	-185.86	6.52	3.242	0.934
Kr	1351	-157.20	-153.35	9.05	2.966	0.000114
Xe	1170	-111.80	-108.13	12.65	2.582	0.000087
Rn	1037	-71	-62	18.1	2.60 <sup>ب</sup>	آثار

المصدر: راجع الجدول 8-3.

ملاحظات: أ لا يمكن تجميد الهيليوم عند ضغط 1 atm.

ب قيمة تقريبية

## 8-10-2 الكيمياء

لسنوات عديدة كانت تعرف هذه العناصر بالغازات "الخاملة"، وذلك استناداً إلى الاعتقاد السائد آنذاك في أن هذه العناصر لا تتفاعل تماماً نتيجة للاستقرار العالي "الثمانية" لتوزيعات إلكترونات التكافؤ للذرات. وبالتالي فقد عرفت بـ (المجموعة صفر) وكيمياء هذه العناصر بسيطة؛ لأنها لا تحوي شيئاً!

إن أول مركبات كيميائية محتوية على الغازات النبيلة معروفة باسم هيدرات الغاز **clathrates**، وهي مركبات (قفص) يمكن من خلالها حصر ذرات الغاز النبيلة. أظهرت التجارب التي بدأت في أواخر أربعينيات القرن الماضي أنه عندما يتبلور الماء أو محاليل تحتوي على الهيدروكينون hydroquinone (بارا-دايهيدروكسي بنزين  $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ ، *p*-dihydroxybenzene) تحت ضغوط عالية من غازات معينة، يمكن تشكيل شبكات رابطة هيدروجينية ذات تجاويف كبيرة مع جزيئات الغاز ذات الحجم المناسب محصورة في التجاويف. وقد أعدت هيدرات الغاز التي تحتوي على الغازات النبيلة؛ الأرجون، والكريبتون، والزينون، وكذلك تلك التي تحتوي على جزيئات صغيرة مثل  $\text{SO}_2$ ، و  $\text{CH}_4$ ، و  $\text{O}_2$ . ولكن لم يتم العثور على شكل هيدرات الغاز للهيليوم والنيون؛ هذه الذرات هي ببساطة صغيرة جداً لتكون محصورة الحجم.

وعلى الرغم من أن شكل هيدرات الغاز للغازات النبيلة الثلاثة قد أعد في بداية ستينيات القرن الماضي، فإنه لم يتم تحضير مركبات لها رابطة تساهمية مع ذرات الغازات النبيلة. وقد بذلت محاولات لمفاعلة الزينون مع عنصر الفلورين، العنصر الأكثر تفاعلية بين العناصر جميعها، ولكن دون نجاح ظاهر. وفي عام 1962، تطورت هذه الحالة كثيراً. فقد لاحظ نيل بارتليت Neil Bartlett أن المركب  $\text{PtF}_6$  يتغير لونه عند تعرضه للهواء. وأظهر، مع د. هـ. لومان D. H. Lohmann، أن  $\text{PtF}_6$  كان يعمل عاملاً مؤكسداً قوياً جداً في هذا التفاعل، وأن تغير اللون كان نتيجة تشكّل  $[\text{PtF}_6]^+\text{O}_2^{58}$ . وأشار بارتليت إلى تشابه طاقات التأين للزينون ( $1169 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) و  $\text{O}_2$  ( $1175 \text{ kJ mol}^{-1}$ )، وكرر التجربة، بمفاعلة الزينون مع  $\text{PtF}_6$ . وقد لاحظ تغير اللون من الأحمر الداكن لـ  $\text{PtF}_6$  إلى البرتقالي المصفر، وأفاد أن الناتج هو  $[\text{PtF}_6]^+\text{Xe}^{59}$ . وعلى الرغم من أن ناتج هذا التفاعل ثبت في وقت لاحق أنه يتكون من خليط معد من مركبات الزينون، فقد كانت هذه هي أول مركبات تساهمية للغازات النبيلة يتم تحضيرها.

<sup>58</sup>N. Bartlett and D. H. Lohmann, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 115.

<sup>59</sup>N. Bartlett, *Proc. Chm. Soc.*, **1962**, 218.

كما أن هذا الاكتشاف قد حفز دراسة كيمياء الغازات النبيلة بشكل جدي. في غضون أشهر، مُيز المركبان  $\text{XeF}_2$  و  $\text{XeF}_4$  وسرعان ما حضرت باقي مركبات الغاز النبيل.<sup>60</sup>

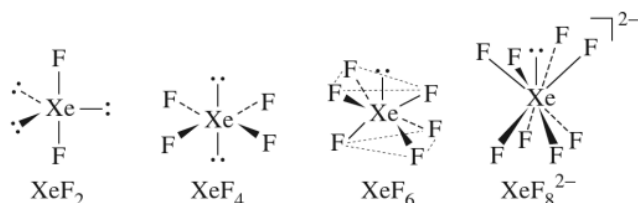
إن العشرات من مركبات عناصر الغاز النبيلة معروفة حالياً، على الرغم من أن العدد لا يزال متواضعاً بالمقارنة مع المجموعات الأخرى. يُعرف الآن من مركبات الغازات النبيلة الزينون الأكثر تنوعاً ومركبات الكريبتون. وهناك أدلة لتشكّل مركبات مشابهة للرادون مثل  $\text{RnF}_2$ ، ولكن النشاط الإشعاعي العالي للرادون يعيق دراسته. وقد تم الإعلان في الآونة الأخيرة عن أول مركب "مستقر" للأرجون،  $\text{HArF}$ .<sup>61</sup> حيث تم تحضير هذا المركب بواسطة تكثيف مزيج من الأرجون وبوليمر من هيدروجين فلورايد-بيريدين على طبقة ثابتة من  $\text{CsI}$  عند حرارة 7.5 K. على الرغم من أنه مستقر عند درجة حرارة منخفضة، فإن  $\text{HArF}$  يتحلل في درجة حرارة الغرفة وكذلك في درجة حرارة أعلى منها. وقد لوحظ أصناف عابرة تحتوي على الهيليوم والنيون باستخدام مطيافية الكتلة  $\text{mass spectrometry}$ . ومع ذلك فإن معظم مركبات الغازات النبيلة المستقرة هي تلك التي للزينون مع عناصر ذات كهروسلبية عالية F، O، و Cl. كما تم الإعلان عن مركبات قليلة ذات روابط  $\text{Xe-N}$ ،  $\text{Xe-C}$ ، وحتى  $\text{Xe-Xe}$  فلز انتقالي. وترد بعض المركبات والأيونات من الغازات النبيلة في الجدول 18-8.

الجدول 18-8

## مركبات وأيونات الغازات النبيلة

المركبات والأيونات	عدد الأزواج الحرة على الذرة المركزية	حالة التأكسد المتعارفة للغاز النبيل
$\text{XeF}^+$	3	+2
$\text{XeF}_2$		
$\text{XeF}_3^+$	2	+4
$\text{XeOF}_2$		
$\text{XeF}_4$		
$\text{XeF}_5^-$		
$\text{XeO}_3$	1	+6
$\text{XeOF}_4$		
$\text{XeO}_2\text{F}_2$		
$\text{XeO}_3\text{F}^-$		
$\text{XeOF}_5^-$		
$\text{XeF}_8^{2-}$		
$\text{XeO}_4$	0	+8
$\text{XeO}_3\text{F}_2$		
$\text{XeO}_6^{4-}$		

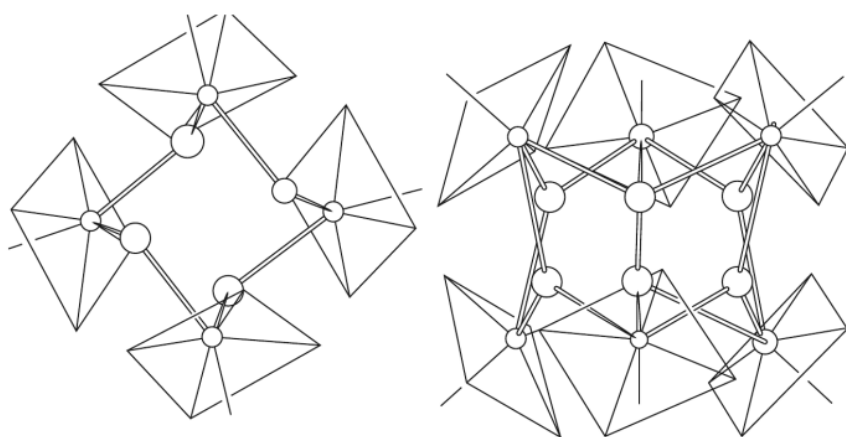
يوجد للعديد من هذه المركبات والأيونات أشكال مثيرة للاهتمام قدمت اختصاراً لنماذج من الروابط المختلفة. فعلى سبيل المثال، قُسرت أشكال فلوريدات الزينون على أساس نموذج VSEPR (الشكل 8-31). ولقد اتفق شكلاً  $\text{XeF}_2$  و  $\text{XeF}_4$  تماماً مع وصف VSEPR لهما: يمتلك  $\text{XeF}_2$  الشكل الخطي (ثلاثة أزواج حرة على Xe) ويكون شكل  $\text{XeF}_4$  مستويًا (زوجان حران).



الشكل 8-31 أشكال فلوريدات الزينون.

<sup>60</sup> P. Laszlo and G. L. Schrobilgen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1988**, 27, 479. راجع  
<sup>61</sup> L. Khriachtchev, M. Pettersson, N. Runeberg, J. Lundell, and M. Räsänen, *Nature (London)*, **2000**, 406, 874.

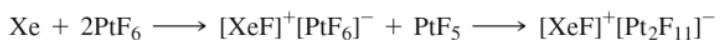
يعد تفسير XeF<sub>6</sub> و [XeF<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>، من ناحية أخرى، أكثر صعوبة من قبل VSEPR. يمتلك كل زينون مركزي زوجاً حراً واحداً. ويتنبأ نموذج VSEPR لهذا الزوج الحر احتلال موقع محدد على الزينون، ويفعل كما الأزواج الحرة الواحدة في مثل هذه الجزيئات كما في NH<sub>3</sub>، SF<sub>4</sub>، و IF<sub>5</sub>. ولكن لا يوجد مكان محدد للزوج الحر المركزي لكل من XeF<sub>6</sub> و [XeF<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>. اعتمد أحد التفسيرات على درجة الحشد حول ذرة الزينون، مع عدد كبير من ذرات الفلور ليجاند بالذرة المركزية، والتنافر القوي بين الإلكترونات في روابط الزينون-الفلور- قوية جداً لتمكين الزوج الحر لاحتلال مكان محدد جيداً في حد ذاته. ولكن الزوج الحر يقوم بدور حقيقي. في XeF<sub>6</sub>، لا يكون الشكل ثماني الأوجه، ولكنه يكون مشوهاً إلى حد ما نتيجة وجود الزوج الحر على ذرة الزينون. وعلى الرغم من أن تحديد شكل XeF<sub>6</sub> في الحالة الغازية صعب جداً، فإن القرائن الطيفية تشير إلى أن أدنى طاقة لها تماثل C<sub>3v</sub>، كما هو مبين في الشكل 8-31. ولكن هذا الشكل ليس جامداً؛ فالجزيء يخضع على ما يبدو لإعادة ترتيب سريع من شكل C<sub>3v</sub> واحد إلى شكل آخر (ويبدو أن الزوج الحر ينتقل من مركز أحد الوجوه إلى آخر) عن طريق متوسطات بينية ذوات تناظر مختلف.<sup>62</sup> يحتوي XeF<sub>6</sub> في الحالة الصلبة على ما لا يقل عن أربع مراحل تتألف من الأيونات الهرمية مربعة القاعدة XeF<sub>5</sub><sup>+</sup> مُجسّرة بواسطة أيونات الفلوريد، كما هو مبين لإحدى المراحل في الشكل 8-32.<sup>63</sup>



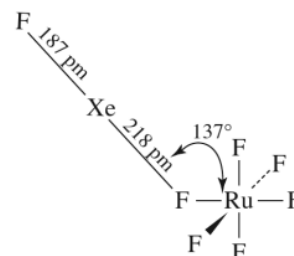
**الشكل 8-32** زينون مفسا فلوريد (الشكل المتبلور). (استسخت بإذن من R. D. Burbank and G. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 96, 43. © 1974 American Chemical Society)

يُعدّ شكل XeF<sub>8</sub><sup>2-</sup> مشوهاً أيضاً، ولكن بشكل طفيف جداً كما هو مبين في الشكل 8-31. كما يعد هذا الشكل (XeF<sub>8</sub><sup>2-</sup>) مقارباً لمعكوس المنشور المربع square antiprism (تماثل D<sub>4d</sub>)، ولكن بوجود وجه واحد أكبر قليلاً من الوجه المعاكس (مما يؤدي إلى تماثل C<sub>4v</sub> تقريباً)<sup>64</sup>. وإن كان من المحتمل أن يكون هذا التشويه نتيجة لطريقة رصّ الأيونات في البلورة، فإنه من الممكن أيضاً أن يكون سبب التشويه هو الزوج الحر الذي يمارس بعض التأثير في حجم الوجه الأكبر.<sup>65</sup>

تُعرف أيضاً أيونات موجبة تحتوي على ذرة الزينون. على سبيل المثال، يُعتقد الآن أن تفاعل بارثليت الأصلي للزينون مع PtF<sub>6</sub> يسير في الاتجاه التالي:



لا يتكوّن أيون XeF<sup>+</sup> عادة كأيون منفصل، بل إنه ليجاند تساهمي مباشرة مع ذرات الفلور على الأنيون؛ ومثال ذلك، يظهر في الشكل 8-33.<sup>66</sup>



**الشكل 8-33** [XeF]<sup>+</sup>[RuF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (البيانات من N. Bartlett, M. Gennis, D. D. Gibler, B. K. Morrell, and A. Zalkin, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 1717.)

<sup>62</sup>K. Seppelt and D. Lentz, *progr. Inorg. Chem.*, **1982**, 29, 172-180; E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, and S. Craddock, *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, Blackwell Scientific Publications Oxford, 1987, pp. 397-398.

<sup>63</sup>R. D. Burbank and G. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 43

<sup>64</sup>S. W. Peterson, J. H. Holloway, B. A. Coyle, and J. M. Williams, *Science*, **1971**, 173, 1238.

<sup>65</sup>من الصعب التنبؤ بتأثير الأزواج الحرة. للحصول على أمثلة من الأزواج الحرة النشطة وغير النشطة جميعاً في الأيونات من صيغة AX<sub>6</sub><sup>n+</sup> انظر K. O. Christe and W. Wilson, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 3275, والمراجع الأخرى بداخله.

<sup>66</sup>N. Bartlett, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 1717

من الجوانب البارزة لكيمياء الزينون، قدرته على القيام بدور الليجاند لأيون  $Au^{2+}$ . يظهر الشكل 34-8  $trans-[AuXe_2]^{2+}$  و  $cis-[AuXe_2]^{2+}([Sb_2F_{11})_2]$  وهناك أيونات أخرى مثل  $([Sb_2F_{11})_2]$  يحدث تحضير  $[AuXe_4][Sb_2F_{11}]_2$  في الحمض القوي جداً  $HF-SbF_5$ ، والذي فيه يصبح Xe أقوى قاعدية من HF حيث يمكنه أن يحل محل HF في معقدات  $[Au(HF)_n]^{2+}$ . يتصرف Xe أيضاً بمنزلة عامل مختزل ضعيف، يختزل  $Au^{3+}$  إلى  $Au^{2+}$  وليس إلى  $Au^+$  كما هو متوقع.



الشكل 34-8 شكل  $[AuXe_4]^{2+}$  في  $[AuXe_4][Sb_2F_{11}]_2$ .

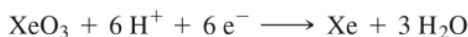
يكون الكريبتون أصنافاً عديدة مع الفلور، بما في ذلك الأيونات  $KrF^+$ ، و  $KrF_3^+$  فضلاً عن  $KrF_2$  المتعادلة. يوجد  $KrF_2$  في شكلين في حالة الصلب. في شكل ألفا، موضح في الشكل 35-8، تتجه الجزيئات جميعها موازية بعضها لبعض، مع ثمانية جزيئات متمركزة على زوايا وحدة الخلية، أما التاسعة فهي متمركزة في الخلية<sup>68</sup>.

تجدر الإشارة هنا إلى وجود العديد من تفاعلات مركبات الغازات النبيلة. وهذا يحث الاهتمام لاستخدام مركبات الغازات النبيلة بوصفها كواشف في التحضيرات العضوية وغير العضوية، ويرجع ذلك جزئياً إلى أن النواتج الثانوية لهذه التفاعل غالباً ما تكون الغازات النبيلة نفسها. ولقد استخدمت فلوريدات الزينون  $XeF_2$ ، و  $XeF_4$ ، و  $XeF_6$  عوامل مُفلورة fluorinating agent لكل من المركبات العضوية وغير العضوية. على سبيل المثال،



يمكن لـ  $XeF_4$  أيضاً أن يقوم بالفلورة الانتقائية للمواقع الأروماتية في الأرينات مثل التولوين.

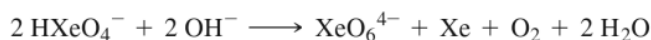
يعد الأكسيدان  $XeO_3$ ، و  $XeO_4$  متفجرين للغاية، ويجب أن يعامل في إطار احتياطات خاصة. كما يُعد  $XeO_3$  عاملاً مؤكسداً قوياً في المحلول المائي. يساوي جهد القطب الكهربائي لنصف التفاعل:



القيمة 2.10 V في المحاليل القاعدية، يكون  $XeO_3$  الأيون  $HXeO_4^-$ :

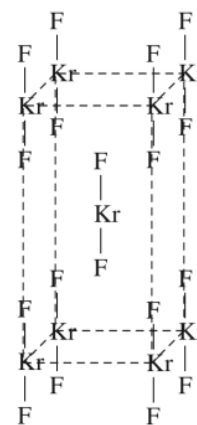


ولاحقاً، ينحل الأيون  $HXeO_4^-$  ذاتياً لتشكيل أيون البيريزيت  $perxenate$ ،  $XeO_6^{4-}$ :



يُعد أيون البيريزيت عاملاً مؤكسداً أكثر قوة من  $XeO_3$ ، وقادراً على أكسدة  $Mn^{2+}$  للبيريمنجنات،  $MnO_4^-$  في المحاليل الحمضية.

إن كيمياء الكريبتون محدودة أكثر من الزينون كثيراً، مع أقل من عشرة مركبات مذكورة حتى الآن. يُعرف فقط هاليد واحد متعادل هو  $KrF_2$ . تعدّ التقارير عن مركبات أخرى للكريبتون متفرقة؛ ومثال ذلك كل من:  $[F-Kr-N \equiv CH]^+ AsF_6^-$ <sup>69</sup>، و  $Kr(OTeF_5)_2$ <sup>70</sup>، وبسبب النشاط الإشعاعي للرادون، فإن دراسته كيميائياً صعبة. وقد لوحظ  $RnF_2$  وعدد قليل من مركبات أخرى من خلال الدراسات المستمرة.



الشكل 35-8 الشكل البلوري لفلوريد الكريبتون

<sup>67</sup>S. Seidel and K. Seppelt, *Science*, **2000**, 290, 117; T. Drews, S. Seidel, and K. Seppelt, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 454  
<sup>68</sup>J. F. Lehmann, D. A. Dixon, and G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 3002. . يحتوي هذا المرجع أيضاً بيانات عن مركبات تحتوي

على  $KrF^+$  و  $Kr_2F_3^+$ .  
<sup>69</sup>P. J. MacDougall, G. J. Schrobilgen, and R. E. W. Bader, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 763

<sup>70</sup>J. C. P. Saunders and G. J. Schrobilgen, *Chem. Commun. (Cambridge)*, **1989**, 1576.

## مراجع عامة

N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, London, 1997, and in F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, and M. Bochman, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., Wiley-Interscience, New York, 1999. بما في ذلك العديد من الخواص الفيزيائية، هو J. Emsley, *The Elements*, 3rd ed., Oxford University Press, 1998. للحصول على معلومات هيكلية واسعة النطاق على المركبات غير العضوية، انظر A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Clarendon Press, Oxford, 1984. ثلاثة مراجع مفيدة في كيمياء اللافلزات هي: R. B. King, *Inorganic Chemistry of Main Group Elements*, VCH Publishers, New York, 1995; P. Powell and P. Timms, *The Chemistry of the Nonmetals*, Chapman and Hall, London, 1974; and R. Steudel, *Chemistry of the Non-Metals*, Walter de Gruyter, Berlin, 1976 (English edition by F. C. Nachod and J. J. Zuckerman). المرجع الأكثر اكتمالاً في الكيمياء من المركبات المجموعة الرئيسية من خلال 1970s في وقت مبكر هو مجموعة من خمسة مجلدات، J. C. Bailar, Jr., H. C. Emelkous, R. Nyholm, and A. F. Trotman-Dickinson, eds., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1973. ونحن نشجع القارئ للاطلاع على هذه المراجع لاستكمال المعلومات الواردة في هذا الفصل.

## المسائل

1-8 لوحظ الأيونان  $H_2^+$  و  $H_3^+$  في تفرغ الغاز.

(أ) تم التوصل إلى أن طول الرابطة في  $H_2^+$  يساوي 106 pm وإنتالبية الانحلال الحراري للرابطة تساوي  $255 \text{ kJ mol}^{-1}$ . تساوي القيم المماثلة للجزيء المتعادل 74.2 pm و  $436 \text{ kJ mol}^{-1}$ . هل تتوافق القيم ل  $H_2^+$  مع صورة المدارات الجزيئية لهذا الأيون؟ اشرح.

(ب) على افتراض أن شكل  $H_3^+$  مثلثي (هندسة فراغية محتملة)، صف المدارات الجزيئية لهذا الأيون، وحدد رتبة رابطة H—H المتوقعة.

2-8 لوحظ الأيونان  $He_2^+$  و  $HeH^+$  بالتحليل الطيفي. حضّر مخططات المدار الجزيئي لهذين الأيونين. ماذا تتوقع لرتبة الرابطة لكل منهما؟

3-8 يعدّ ثابت ائزان تشكيل الكريبتاند  $[Sr(\text{cryptand}[2.2.1])]^{2+}$  أكبر من ثابتي الاتزان لكريبتاندات مماثلة للكالسيوم والباريوم. اقترح تفسيراً لذلك. (المرجع: E. Kauffmann, J.-M. Lehn, and J.-P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta*, 1976, 59, 1099)

4-8 يكون  $BeF_2$  في الحالة الغازية مركباً أحادياً وخطياً. حضّر وصف المدار الجزيئي للرابطة في  $BeF_2$ .

5-8 يشكّل  $BeCl_2$  في الحالة الغازية جزيئاً ثنائيّاً على شكل



صف الروابط لذرات الكلور المجسرة في هذا الجزيء الثنائي بتعايير المدار الجزيئي.

6-8 يمكن الحصول على BF من تفاعل  $BF_3$  مع البورون عند درجة  $1850^\circ\text{C}$ ، وضغط منخفض. BF عالي الفاعلية، ولكن يمكن حفظه على درجة حرارة النيتروجين السائل (77K). حضّر مخطط المدار الجزيئي لـ BF. كيف

ستختلف المدارات الجزيئية لـ BF عن مدارات CO الجزيئية، والذي يكون أيزوإلكترونياً مع BF؟

7-8  $Al_2(\text{CH}_3)_6$  متساوي الشكل isostructural مع الدايبورين  $B_2H_6$ . على أساس من المدارات ذات

الصلة، صف الرابطة Al—C—Al لمجموعات الميثيل المجسرة في  $Al_2(\text{CH}_3)_6$ .

8-8 إشارة إلى وصف الرابطة في الدايبورين في الشكل 8-12،

(أ) بين أن التمثيل  $\Gamma(pz)$ ، يختزل إلى  $A_g + B_{1u}$ .

(ب) بين أن التمثيل  $\Gamma(px)$ ، يختزل إلى  $B_{2g} + B_{3u}$ .

(ج) بين أن التمثيل  $\Gamma(1s)$ ، يختزل إلى  $A_g + B_{3u}$ .

(د) باستخدام جدول الصفة  $D_{2h}$ ، أثبت أن رسومات مجموعة المدارات ثلاثم تسميات تماثلها ( $A_g, B_{2g}, B_{1u}, B_{3u}$ ).

9-8 يكون المركب  $C(\text{PPh}_3)_2$  منحنيّاً عند الكربون؛ وزاوية P—C—P في أحد أشكال هذا المركب تساوي  $130.1^\circ$ . علل عدم الاستقامة عند الكربون.

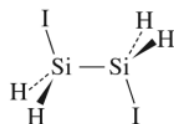
10-8 تكون أطوال C—C في الكريبيدات ذات الصيغة MC<sub>2</sub> في حدود 119 إلى 124 pm إذا كان M معدناً من المجموعة 2 (IIA) أو غيره من الفلزات المكونة عادة لأيون +2، ولكن في مدى تقريبي 128 إلى 130 pm لفلزات المجموعة 3 (IIIB)، بما في ذلك اللانثينيدات. لماذا يكون طول C—C أكبر لكريبيدات فلزات المجموعة 3؟

11-8 عمر النصف لـ <sup>14</sup>C هو 5730 سنة. وجدت عينة مأخوذة لتحديد تواريخ الكربون المشع بأنها تحتوي على 56% من <sup>14</sup>C الأصلي. ما عمر العينة؟ (الحذف الإشعاعي لـ <sup>14</sup>C يتبع حركية الدرجة الأولى).

12-8 حُضِرَ نموذجاً للبيكمنستر فوليرين، C<sub>60</sub>. تحقق من خلال الإشارة إلى جدول الصفة أن هذا الجزيء يمتلك تماثل I<sub>h</sub>.  
13-8 (أ) ما المجموعة لـ C<sub>70</sub>؟

(ب) بشكل ملاحظ، يمكن للفوليرين C<sub>70</sub> أن يتثنى dimerized ببساطة عن طريق طحن C<sub>70</sub> مع K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> باليد باستعمال هاون ومدقة. تتكون متشكلتان من تفاعل الإضافة الحلقية cycloaddition [2 + 2] التي تتطوي على روابط C-C بين الخماسي "المغطى capping" (من خلاله يمر محور C<sub>5</sub>) ووحدة من أقرب الخماسيات على كل جزيء. ما المجموعات النقطية الممكنة لهذه الجزيئات الثنائية؟  
(المرجع: G. S. Forman, N. Tagmatarchis, and H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 178.)

14-8 اشرح الاستقرار المتزايد لحالة الأكسدة +2 لعناصر المجموعة 14 (IVA) مع زيادة العدد الذري.  
15-8 لقد لوحظ 1، 2- دايأيدوسيلين 1,2-diiodosilane على شكلين: المعكوس anti والمنكسف gauche. (المرجع: K. Hassler, W. Koell, and K. Schenzel, *J. Mol. Struct.*, **1995**, *348*, 353) لشكل المعكوس الموضح هنا،



(أ) ما المجموعة لها؟

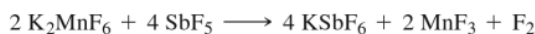
(ب) ما عدد الاهتزازات النشطة في الأشعة تحت الحمراء لشد الهيدروجين والسليكون.  
16-8 يمتلك التفاعل  $P_4(g) \rightleftharpoons 2 P_2(g)$  الإنثالبية  $\Delta H = 217 \text{ kJ mol}^{-1}$ . إذا كانت طاقة الرابطة لرابطة أحادية من الفوسفور-الفوسفور تساوي  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، احسب طاقة الرابطة لرابطة  $P \equiv P$ . قارن القيمة التي حصلت عليها مع طاقة الرابطة في  $N_2$  ( $946 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). فسّر هذا الاختلاف في طاقات الرابطة في  $P_2$  و  $N_2$ .  
17-8 يعدّ شكل أيون الأزيد،  $N_3^-$ ، خطياً، مع أطوال روابط N-N متساوية.  
(أ) صف مدارات  $\pi$  الجزيئية للأزيد.

(ب) صف - من حيث هومو-لومو-، التفاعل بين الأزيد و  $H^+$  لتكوين حمض الهيدرازويك،  $HN_3$ .  
(ج) ترد أطوال روابط N-N في  $HN_3$  في الشكل 8-24. اشرح لماذا يكون طول رابطة N-N الطرفية أقصر من طول رابطة N-N المركزية في هذا الجزيء.

18-8 في محلول مائي، قاعدية الهيدرازين أضعف من قاعدية الأمونيا. لماذا؟  
(قيم  $pK_b$  على  $25^\circ\text{C}$ :  $NH_3$ , 4.74;  $N_2H_4$ , 6.07)  
19-8 تكون زوايا الروابط لهيدريدات عناصر المجموعة 15 (VA) كما يلي:  $NH_3$ ,  $107.8^\circ$ ;  $PH_3$ ,  $93.6^\circ$ ;  $AsH_3$ ,  $91.8^\circ$ ; و  $SbH_3$ ,  $91.3^\circ$ . علل هذا الاتجاه.

20-8 تبين قياسات الحالة الغازية أن جزيء حمض النيتريك مستو. علل ذلك.  
21-8 باستثناء  $NO_4^{3-}$ ، تكون الجزيئات والأيونات جميعها في الجدول 8-10 مستوية. عين المجموعات النقطية لها.  
22-8 يكون طول رابطة كبريت-كبريت في  $S_2$ ، المكون الرئيس لبخار الكبريت فوق  $720^\circ\text{C}$ ، هو  $189 \text{ pm}$ ، أي أقصر بكثير من طول كبريت-كبريت في  $S_8$  المساوية  $206 \text{ pm}$ . اقترح تفسيراً لقصر الطول في  $S_2$ . (المرجع: C. L. Liao and C. Y. Ng, *J. Chem. Phys.*, **1986**, *84*, 778.)

23-8 بسبب الفاعلية العالية مع معظم الكواشف الكيماوية، يتم تحضير  $F_2$  عادة كهروكيميائياً. ومع ذلك فقد تم تسجيل التحضير الكيميائي لـ  $F_2$  عن طريق التفاعل



يمكن النظر إلى هذا التفاعل على أنه تفاعل حمض-قاعدة لويس. اشرح.  
(المرجع: K.O. Christie, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 3722.)



24-8 أيون ثلاثي اليوديد،  $I_3^-$ ، خطي، ولكن أيون  $I_3^+$  منحني. اشرح.

25-8 على الرغم من أن  $B_2H_6$  يمتلك التماثل  $D_{2h}$ ، فإن  $I_2Cl_6$  يكون مستويًا. علل الفرق في شكل هذين الجزيئين.

26-8 يخضع  $BrF_3$  للتحلل الذاتي وفقًا للتوازن:



تتصرف الفلوريدات الأيونية مثل KF كقواعد في  $BrF_3$ . في حين أن بعض الفلوريدات التساهمية مثل

$SbF_5$  تتصرف كأحماض. على أساس مفهوم نظام المذيبات، اكتب المعادلات الكيميائية الموزونة لتفاعلات

حمض-قاعدة هذه للفلوريدات مع  $BrF_3$ .

27-8 الكاتيونات ثنائية الذرة  $Br_2^+$  و  $I_2^+$  معروفة:

(أ) على أساس نموذج المدار الجزيئي، ماذا تتوقع أن تكون رتبة الرابطة لهذه الأيونات؟ هل تتوقع لروابط هذه

الكاتيونات أن تكون أطول من الروابط المقابلة للجزيئات للذرة المتعادلة أم أقصر؟

(ب) يكون  $Br_2^+$  أحمر و  $I_2^+$  أزرق فاتحًا. ما الانتقالات الإلكترونية التي تحدث على الأرجح والمسؤولة عن

الامتصاص في هذه الأيونات؟ ما الأيون الذي يحتوي على فروق أكثر تقارب بين الهومو واللومو؟

(ج) لون  $I_2$  بنفسجي و  $I_2^+$  أزرق اللون. على أساس حدود المدارات (حدها)، علل الفرق بين اللونين.

28-8 يوجد  $I_2^+$  في حالة اتزان مع ثنائيته  $I_4^{2+}$  في المحلول. يعد  $I_2^+$  بارامغناطيسيًا، ولكن ثنائيته ديامغناطيسي.

أظهرت أشكال البلورات للمركبات التي تحتوي على  $I_4^{2+}$  أن هذا الأيون يكون مستويًا ومستطيل الشكل، مع

اثنين من المسافات I-I قصيرتين (258 pm) واثنين أطول (326 pm).

(أ) باستخدام المدارات الجزيئية، اقترح تفسيرًا للتأثر بين وحدتين من  $I_2^+$  لتكوين  $I_4^{2+}$ .

(ب) أي الشكلين مفضل في درجة الحرارة العالية،  $I_2^+$  أم  $I_4^{2+}$  لماذا؟

29-8 أنتج تفاعل بارتليت الأصلي للزنيون مع  $PtF_6$  على ما يبدو نواتج أخرى غير متوقعة وهو  $Xe^+PtF_6^-$ . ومع

ذلك، عندما يتفاعل الزنيون و  $PtF_6$  في وجود فائض كبير من سداسي فلوريد الكبريت، يتكوّن على ما يبدو

$Xe^+PtF_6^-$ . ما وظيفة  $SF_6$  في هذا التفاعل

(المرجع: K. Seppelt and D. Lentz, *Progr. Inorg. Chem.*, **1982**, 29, 170-171.)

30-8 استنادًا إلى نموذج VSEPR، تنبأ بأشكال  $XeOF_4$ ،  $XeO_2F_2$ ، و  $XeO_3F_2$ . عين مجموعة كلٍّ منها.

31-8 يمكن وصف رابطة  $\sigma$  في الجزيء الخطي  $XeF_2$  برابطة ثلاثة مراكز، أربعة إلكترونات. إذا تم تعيين محور z بالمحور

بين النووي، استخدم مدارات p<sub>z</sub> على كل من الذرات لإعداد وصف المدارات الجزيئية للرابطة  $\sigma$  في  $XeF_2$ .

32-8 يمكن للمجموعة  $OTeF_5$  تحقيق الاستقرار في مركبات زينيون في حالات التأكسد المتعارفة (IV) و (VI). على

أساس VSEPR، توقع شكل كل من  $Xe(OTeF_5)_4$  و  $O=Xe(OTeF_5)_4$ .

33-8 اكتب المعادلة الموزونة لأكسدة  $Mn^{2+}$  إلى  $MnO_4^-$  من قبل أيون البيريزنيون في المحاليل الحمضية

(افترض تكوّن Xe المتعادل).

34-8 لعل المثال الحر المعروف لتمائل الخماسي المستوي هو أيون  $XeF_5^-$ . على أساس تماثل هذا الأيون، توقع عدد

اهتزازات شدّ زينيون-فلوريد النشطة بالأشعة تحت الحمراء.

للمسائل التالية، استخدم برنامج التصميم الجزيئي.

35-8 لقد اقترح أن الأملاح المحتوية على الكاتيون  $[FBeNg]^+$  (Ar، أو Ne، Ng = He) قد تكون مستقرة. استخدم

برنامج التصميم الجزيئي لحساب المدارات الجزيئية لـ  $[FBeNg]^+$  وعرضها. أي من المدارات الجزيئية

يمكن أن تكون أساسية في تكوين الرابطة في هذا الأيون؟

(المرجع: M. Aschi and F. Grandinetti, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, 39, 1690.)

36-8 تم تمييز شكل أيون الدايزينيون dioxenon الموجب،  $Xe_2^+$ . باستخدام برنامج التصميم الجزيئي، احسب ولاحظ

طاقات المدارات الجزيئية لهذا الأيون وأشكالها. صنّف كلاً من المدارات الممتلئة السبعة الأعلى طاقة إلى  $\sigma$ ،

أو  $\pi$ ، أو  $\delta$ ، وكرابطة أونابذ للارتباط. تم الإخبار عن طول الرابطة في هذا المركب كأطول رابطة مجموعة

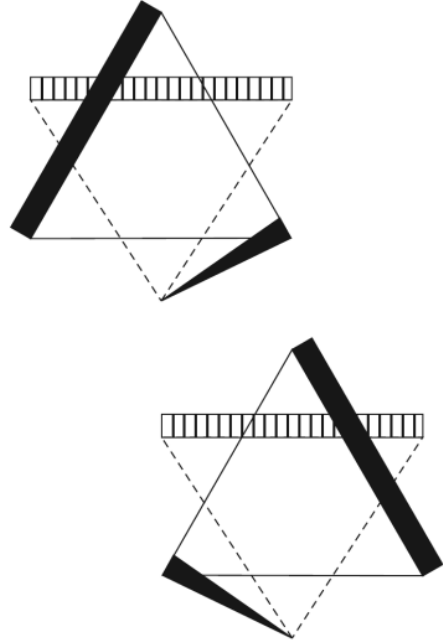
رئيسية حتى الآن. علل طول الرابطة الكبير جدًا.

(المرجع: T. Drews and K. Seppelt, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1997**, 36, 273.)

# الفصل

# 9

## الكيمياء التناسقية - البناء والمتشكلات



يستخدم مصطلح "المركبات التناسقية (Coordination Compounds)" لوصف المركبات التي تتكون من فلز وليجاند (Ligand) واحدة أو أكثر. والليجاند هي ذرة متعادلة، أو أيون، أو جزيئة قادرة على منح الإلكترونات للفلز. ويشمل هذا التعريف المركبات العضو معدنية التي ستم مناقشتها في الفصول 13، 14، 15.

يرجع أصل اسم المركبات التناسقية من الناحية التاريخية إلى الرابطة التساهمية الموجهة التي تتكون من منح زوج إلكترونات من ذرة إلى أخرى. تتكون الرابطة التناسقية من زوج من الإلكترونات يُمنح من الليجاند إلى الفلز. ولذا فإن هذه الرابطة تختلف عن الرابطة التساهمية؛ لأن زوج الإلكترونات المكون للرابطة التساهمية يُمنح من كلتا الذرتين المرتبطتين. ويمكن اعتبار المركبات التناسقية أنها نواتج إضافة حمض إلى قاعدة (الفصل 6) أو معقدات (Complexes) وهو الوصف الأكثر شيوعًا.

بدأت معرفة الكيميائيين الدقيقة بالمركبات التناسقية بأعمال ألفرد فيرنر Alfred Werner (1866-1919)، ولكن هذه المركبات كانت معروفة منذ القدم مثل صبغة أزرق بروسيا  $K_3[Fe(CN)_6]$ ، Prussian blue)، والأيرولين الأصفر  $K_3[Co(NO_2)_6] \cdot 6H_2O$  (aureolin ، والأليزارين الأحمر المركبات، وتغيرات هذه الألوان مثار اهتمام العلماء في بداية دراسة هذه المركبات، كما أنها كانت حجر الأساس لدراسات أخرى. عُرف أيون tetraaminecopper(II)  $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$  ذو اللون الأزرق منذ القدم، ومع التطور التدريجي للطرق التحليلية، فقد تم معرفة صيغ هذه المركبات في نهاية القرن التاسع عشر. وبناءً على ذلك، تم تطوير نظريات البناء و الربط.

حاول علماء الكيمياء غير العضوية تفسير الربط في المركبات التناسقية بالاعتماد على التقدم في نظرية الربط في الكيمياء العضوية، والتغيرات الأيونية. ولكن هذه المحاولة باءت بالفشل. تفترض النظريات الأولية في

## 1-9

### نبذة تاريخية

الربط أن مركب ثلاثي كلوريد سداسي أمين كوبالت (III) chloride (III) hexaamminecobalt (III) chloride ([Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>]) يتكون من ثلاث ذرات مرتبطة مع فلز الكوبالت (له تكافؤ 3). وبالمقارنة مع ملح FeCl<sub>3</sub>، فإن ذرات الكلوريد هي المرتبطة مع الفلز، ولكن هذا غير مقنع؛ لأنه يترك ستة جزيئات أمونيا غير مرتبطة. يبين الجدول 9 - 1 مقارنة بين الصيغ الجزيئية التي افترضها العالم بلومسترا<sup>1</sup> (Blomstrand, 1826-1894) وطورها العالم جورجيسين<sup>2</sup> (Jorgensen, 1837 - 1914) والصيغ الجزيئية الحديثة التي برهنها العالم فيرنر للمعقد [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> وبعض مشتقاته. يفترض بلومسترا أن ذرات النيتروجين تكون سلسلة (مثل ذرات الكربون)، وأن ارتباط أيون الكلوريد مع فلز الكوبالت أقوى من ارتباطه مع الأمونيا. وهذا يجعل تكافؤ النيتروجين يساوي 5. أما فيرنر<sup>3</sup>، فيفترض أن جزيئات الأمونيا الستة ترتبط بشكل قوي مع فلز الكوبالت، في حين ترتبط أيونات الكلوريد بشكل أضعف. لذا فإن كلتا النظريتين تسمحان بتفكك أيونات الكلوريد غير المرتبطة مع فلز الكوبالت، وتؤدي إلى عدد أيونات متساوٍ، ما عدا في حالة المعقد [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> كما في الجدول 9 - 1. تسمح نظرية بلومسترا بتفكك الكلوريد المرتبط مع الأمونيا، وليس الكلوريد المرتبط مع الفلز. وكذلك تتضمن نظرية فيرنر نوعين من الكلوريد. وبذلك فإن مجموع عدد أيونات الكلوريد المرتبطة مع الكوبالت، وعدد جزيئات الأمونيا يساوي ستة. أما أيونات الكلوريد الأخرى، فإنها ترتبط بشكل أضعف، وتكون أيونات في المحلول. وفي الوقت الحالي، نعتبرها أيونات في الحالة الصلبة.

**الجدول 1-9**  
مقارنة بين نظرية كل من بلومسترا وفيرنر.

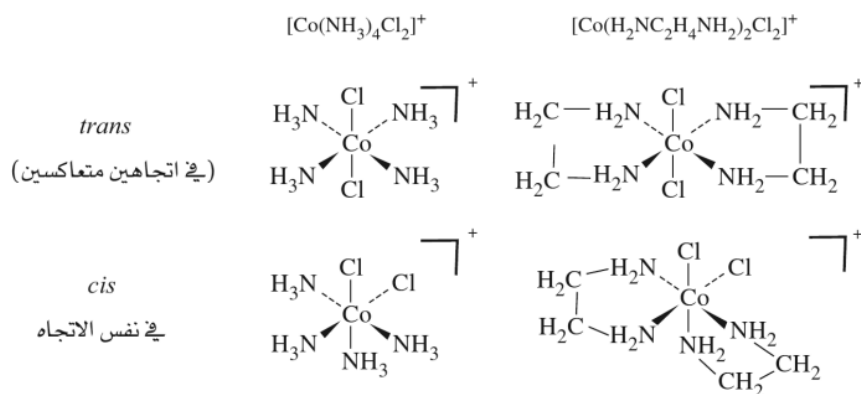
أعداد الأيونات المتوقعة	معادلة السلسلة بلومسترا	أعداد الأيونات المتوقعة	معادلة فيرنر (النموذج الحديث)
4	$\begin{array}{c} \text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Co}-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_3-\text{Cl} \end{array}$	4	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub>
3	$\begin{array}{c} \text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Co}-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	3	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl]Cl <sub>2</sub>
2	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Co}-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	2	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl
2	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Co}-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	0	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ]

ملاحظة: تتأين الكلوريدات في المحلول وفق النظريتين.

<sup>1</sup>C. W. Blomstrand, *Berichte*, 1871, 4, 40; translated by G. B. Kauffman, *Classics in Coordination Chemistry*, Part 2, Dover, New York, 1976, pp. 75-93.

<sup>2</sup>S. M. Jørgensen, *Z. Anorg. Chem.*, 1899, 19, 109; translated by G. B. Kauffman, *Classics in Coordination Chemistry*, Part 2, pp. 94-164.

<sup>3</sup>A. Werner, *Z. Anorg. Chem.*, 1893, 3, 267; *Berichte*, 1907, 40, 4817; 1911, 44, 1887; 1914, 47, 3087; A Werner and a miolati, *z. phys chem.*, 1893, 12, 35; 1894, 14, 506 all translated by G.B. kauffman. *Classics in Coordination Chemistry*, Part 1, New York, 1968.

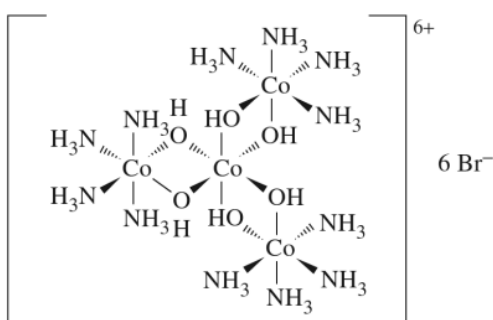


الشكل 1-9 متشكلات cis و trans.

لم تستطع دراسات التوصيل الكهربائي التمييز بين النظريتين سالفتي الذكر حتى في حالة المركب الأخير، فإن مسألة درجة النقاوة، وقياسات التوصيل الكهربائي تضي تعقيداً إضافياً. واستمر الجدل بين جورجيسين وفيرنر زمناً طويلاً، الأمر الذي استدعى أن يقوم فيرنر بتحضير معقدين لهما الصيغة الجزيئية نفسها وهي  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]^+$  أحدهما أخضر، والآخر بنفسجي. افترض فيرنر أن المعقدين لهما بناء ثماني الأوجه، ويختلفان في توزيع أيوني الكلوريد في الفراغ بحيث يكونان متعاكسين (على جهتين مختلفتين، *trans*) أو متجاورين (في الجهة نفسها، *cis*) كما في الشكل 9-1. ثم قام فيرنر أيضاً بتحضير معقدين آخرين لهما الصيغة الجزيئية  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  حيث لا يمكن تفسير اختلافهما في النشاط الضوئي (optical activity) من خلال نظرية جورجيسين.

ولكن تحضير هذا المركب، واكتشاف النشاط الضوئي للمركبات التناسقية لم يقنع الكيميائيين جميعهم، مع أنه لا يمكن تفسير هذه المركبات استناداً إلى نظرية السلسلة.

اعترض بعض الكيميائيين على نظرية فيرنر، بأن النشاط الضوئي للمعقدات التي تحتوي على ليجندات عضوية يمكن أن يُعزى إلى ذرات الكربون. لذا فقد قام فيرنر بحسم نهائي عندما فصل معقد  $[\text{Co}(\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2)_3]\text{Br}_6$  (الشكل 2-9) الذي لا يحتوي على ليجاند عضوية إلى معقدين لكل منهما نشاط ضوئي مميز، وذلك باستخدام عامل الفصل *d*- $\alpha$ -bromocamphor- $\pi$ -sulfonate. وبذلك ومع برهان النشاط الضوئي لمعقدات لا تحتوي على كربون، تم قبول نظرية فيرنر أخيراً. طوّر باولينغ<sup>4</sup> (Pauling) نظرية فيرنر بالاعتماد على نظرية المدارات المهجنة، والنظريات الأخرى<sup>5</sup> حول التركيب الإلكتروني في بلورات المركبات التناسقية.



الشكل 2-9 مركب فيرنر غير العضوي ذو النشاط الضوئي  $[\text{Co}(\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2)_3]\text{Br}_6$

<sup>4</sup>L. Pauling, J. Chem. Soc., 1984. 1461; *Them Nature of the chemical Band*, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, Ny, 1960, pp. 145-182.

<sup>5</sup>J.S. Criffith and L. E. Orgel, Q. Rev. Chem. Soc., 1957, XI, 381.

اعتمدت نظرية فيرنر على مركبات تناسقية خاملة أو بطيئة التفاعل مثل مركبات Pt(IV)، Pt(II)، و Cr(III) و Rh(III) و Co(III) لسهولة دراستها. ومع ذلك فقد بينت دراسة المركبات الأكثر نشاطاً على مدار السنين تشابهاً كبيراً مع المركبات التناسقية الخاملة، لذا فإننا سندرس أمثلة على مركبات خاملة ونشطة.

تتضمن المركبات التناسقية في نظرية فيرنر نوعين من الربط: الأساسي؛ حيث يتم معادلة شحنة الفلز الموجب مع أيونات سالبة. والثانوي؛ حيث يتم ربط ليجاند (ligand) مع أيون الفلز الانتقالي. ويسمى الربط الثانوي بالأيون المعقد (Complex ion) أو المحيط التناسقي (Coordination sphere) ويوضع عادةً بين قوسين [ ]. ولكن من الناحية العملية الحديثة، فإن المحيط التناسقي هو الأكثر أهمية، مما يجعل الوصف الأساسي والثانوي بلا معنى. يعد المحيط التناسقي داخل القوسين في الجدول 9-1 وحدة واحدة، وينحصر دور الأيونات خارج القوسين في معادلة الشحنة. ويمكن أن يرتبط الفلز بليجاند واحدة، أو يرتبط مع ما يصل إلى ست عشرة ليجاند مع أن الأكثر شيوعاً هو أربع أو ست ليجندات<sup>6</sup>. لذا فإن الربط الثانوي هو الأكثر أهمية، وهو مدار البحث في الكيمياء التناسقية. ومن الجدير بالذكر أنه يمكن أن تدخل جزيئات الماء في المحيط التناسقي عند إذابة المركبات التناسقية في الماء. ويجب أخذ جزيئات الماء بعين الاعتبار عند وصف المركب، ولكنها تُحذف أحياناً للتركيز على الليجندات الأخرى. وسنركز في نقاشنا التالي على المحيط التناسقي؛ لأن الأيونات الأخرى المرافقة تتغير دون أن تؤثر في ارتباط الليجندات مع الفلز المركزي.

استخدم فيرنر مركبات تناسقية تحتوي على أربع أو ست ليجندات في تطوير نظريته، وحدد أشكالها بالاعتماد على تحضير متشكلات هذه المركبات الفراغية (isomers). فعلى سبيل المثال، تمكن فيرنر من تحضير متشككين اثنين للمركب  $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$  والأشكال المتوقعة لهذا المركب هي: ثماني الأوجه (octahedral)، منشوري مثلثي (trigonal prismatic)، منشوري مثلثي متعكس (trigonal antiprismatic)، وسداسي (hexagonal) مستوي أو هرمي. وبما أن عدد المتشكلات الممكنة هو اثنان في حالة ما إذا كان الشكل ثماني الأوجه، وثلاثة في حالة الأشكال الأخرى (الشكل 9 - 3) فقد افترض فيرنر أن شكل المركب  $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$  هو ثماني الأوجه. مع أن هذا الافتراض لم يكن مؤكداً بشكل مطلق؛ بسبب احتمال صعوبة تحضير المتشكل الثالث. مع ذلك فقد أكدت التجارب المتأخرة أن شكل المعقد هو ثماني الأوجه للمتشكل cis و trans كما هو مبين في الشكل 9 - 3.

برهن فيرنر صحة افتراضه بواسطة النشاط الضوئي للمتشكلات التي حضرها؛ لأن هذا النشاط الضوئي ممكن فقط في حالة ما إذا كان لهذه المتشكلات بناءً ثماني الأوجه.

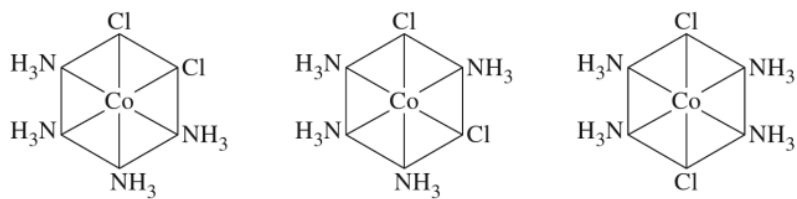
وفي السياق نفسه فقد تمكن فيرنر من تحضير متشككين اثنين للمركب  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  الذي افترض أن له شكلاً مستويًا مربعاً (square planar)، وليس رباعي الأوجه (tetrahedral)؛ لأن الشكل الأخير له متشكل واحد فقط، في حين للشكل المستوي المربع متشكلان اثنان cis و trans (الشكل 9 - 4). ومع أن هذا الافتراض صحيح، إلا أنه لم يكن حاسماً. ويبين الشكل 9 - 4 الأشكال الأخرى.

بعد الدلائل التي أوردها فيرنر على أشكال المعقدات الثمانية الأوجه، والمعقدات المستوية المربعة، كان لا بد لنظرية فيرنر أن تتسجم في تفسيرها للربط بين الليجاند والفلز مع النظريات المقبولة في ذلك الوقت. لم تتسجم فكرة فيرنر عن الشكل الثماني الأوجه للعديد من المركبات التناسقية مع نظرية لويس التي تحدد عدد الإلكترونات حول كل ذرة بثمانية إلكترونات. فإذا كان الفلز الانتقالي مرتبطاً مع ست ليجندات كما في  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ، فإن عدد الإلكترونات حول ذرة الحديد يصل إلى 18 إلكترونًا، ويمكن استخدام قاعدة الإلكترونات-18 لتفسير الربط في المركبات التناسقية بطريقة سهلة، حيث يُحسب مجموع إلكترونات التكافؤ حول الذرة المركزية ويساوي 18. وتستخدم هذه القاعدة عادةً في المركبات الفلزية التي ستناقش في الفصل 13.

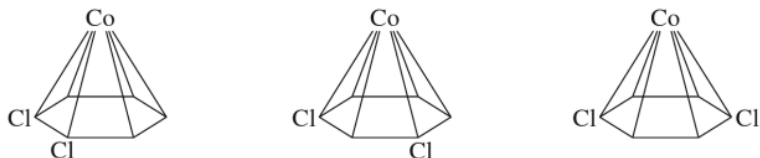
<sup>6</sup>N.N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, p. 1077.

تعتمد الأعداد الكبيرة على كيفية عد المركبات الأورغانوميثالك، فقد يعين البعض أعداداً تتناسق بسبب الطبيعة الخاصة لليجاند العضوي.

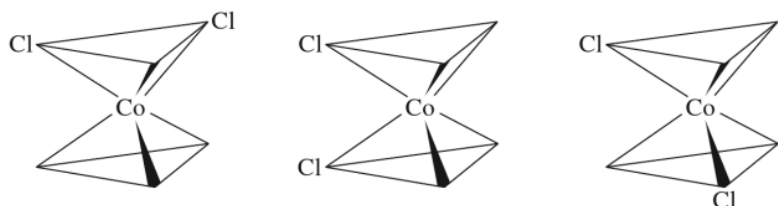
رباعي أمين ثنائي كلوريد كوبالت (III)،  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$



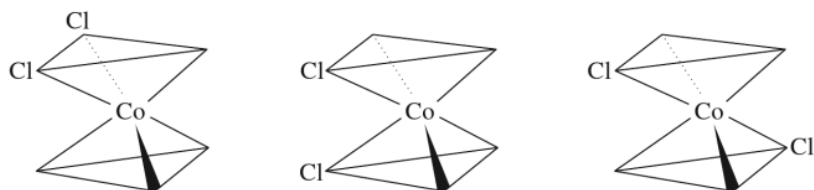
سداسي الشكل (ثلاثة متشكلات)



سداسي هرمي (ثلاثة متشكلات)



هرمان ثلاثيان متقابلان بالرأس (ثلاثة متشكرت)

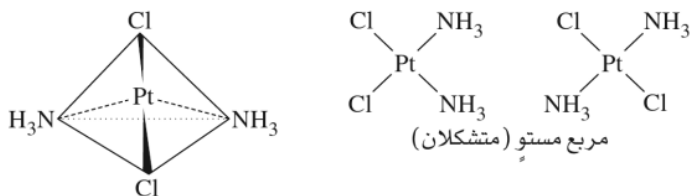


هرمان ثلاثيان غير متقابلان بالرأس (ثلاثة متشكلات)



أوكتان (متشكلان)

ثنائي أمين ثنائي كلوريد كوبالتين (II)  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$



هرم رباعي الأوجه (متشكل واحد)

الشكل 3-9 متشكلات المعقدات

سداسية التناسق.

الشكل 4-9 الأشكال الممكنة للمعقدات

الرباعية التناسق.

استخدم باولينغ<sup>7</sup> نظرية رابطة التكافؤ (Valence bond theory) لتفسير الفرق في الخواص المغناطيسية للمركبات التناسقية بتعبئة مدارات 3d، أو 4d للفلز. ثم طُوِّر كل من جريفيت (Griffith) وأورجل<sup>8</sup> (Orge) نظرية مجال الليجاند (ligand field theory) بالاعتماد على نظرية المجال البلوري (Crystal field theory) التي وضعها بيته<sup>9</sup> (Bethe) وفان فليك<sup>10</sup> (Van Vleck) حول سلوك أيون الفلز في البلورات، وبالاعتماد كذلك على نظرية العالم فان فليك<sup>11</sup> للمدارات الجزيئية (molecular orbitals). وستتم مناقشة هذه النظريات جميعها في الفصل العاشر.

أما في هذا الفصل، فستتم مناقشة أمثلة على أشكال المركبات التناسقية والعوامل المحددة لبنائها. وكذلك ستتم مناقشة متشكلات المركبات التناسقية والطرق المستخدمة في دراسة هذه المتشكلات. ويصعب تحديد العوامل التي تحدد أشكال المركبات التناسقية؛ وذلك لتعقيدها. إلا أنه يمكن الاعتماد في تحديد شكل المركب على المركبات المشابهة المعروفة. ومع ذلك فإنه يمكن ربط بعض الأشكال مع عوامل تتأثر بعضها ببعض. ولن يتعرض هذا الفصل لتكوين المركبات العضو معدنية؛ لأنها ستناقش في الفصول 13، 14، 15.

## 2-9

### تسمية المركبات التناسقية

كما هي الحال في أي مجال للدراسة، يجب الاهتمام بالتسمية. لذا هنالك قواعد متبعة في تسمية صيغ المركبات التناسقية وكتابتها. ولكن بعض الأسماء التي أطلقت أصلاً على المركبات عند اكتشافها ما زالت مستخدمة حتى الآن مع أنها قد تتعارض مع قواعد التسمية المتبعة. وقد تتضمن الأدبيات العلمية بعض التسميات التي اندثرت. وسيتم في هذا الفصل مناقشة القواعد الأساسية لتسمية المركبات المتكررة في الأدبيات الكيميائية العامة. أما المركبات الأخرى، فيمكن تسميتها بالرجوع إلى مراجع أكثر شمولية<sup>12</sup>.

تُسمى **الليجنادات العضوية** (وبعض الليجنادات غير العضوية) استناداً إلى أسمائها الشائعة، وليس استناداً إلى قواعد الاتحاد العالمي للكيمياء البحتة والتطبيقية (International Union of Pure and Applied Chemistry) أو الأيوباك (IUPAC) مع أن الأخيرة هي الأصح. وتبين الجداول 9-2، 9-3، 9-4 الأسماء الشائعة لليجنادات التي يمكن تقسيمها إلى:

1. أحادية المخلب (monodentate) مثل الأمونيا التي تتصل مع الفلز من ذرة واحدة.
2. متعددة المخلب، وتسمى **ليجنادات كلايية** (chelating ligands)، وهذا الاسم مشتق من الكلمة الإغريقية kele التي تعني مخلب السرطان. ومن الأمثلة على هذه الليجنادات ethylenediamine ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) التي ترتبط مع الفلز من ذرتين. لذا تسمى ذات سنين (bidentate). وتستخدم البادئة **tri-, tetra-, penta-, hexa-** لتحديد عدد مواقع ارتباط الليجاند مع الفلز كما في الأمثلة الموضحة في الجدول 9-3. وتشكل الليجنادات الكلايية مع الفلز حلقات كلايية (**chelate rings**) تحتوي على خمس أو ست ذرات. الحلقات التي تحتوي على عدد ذرات أقل، تعاني من جهد (Strain) عال؛ لأن زوايا الروابط تكون قليلة. أما الحلقات التي تحتوي على عدد ذرات أكبر من ستة، فتعاني من الاكتظاظ (crowding) بين الليجنادات. ومن الجدير بالذكر أن بعض الليجنادات يمكن أن تكون أكثر من حلقة مثل ethylenediaminetetraacetate (EDTA) التي تكون خمس حلقات باستخدام المجموعات الكربوكسيلية الأربع، ومجموعتي الأمين.

<sup>7</sup>Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, pp. 145–182.

<sup>8</sup>Griffith and Orgel, op. cit.; L. E. Orgel, *An Introduction to Transition-Metal Chemistry*, Methuen, London, 1960.

<sup>9</sup>H. Bethe, *Ann. Phys.*, 1929, 3, 133.

<sup>10</sup>J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, 1932, 41, 208.

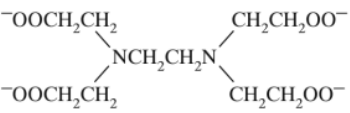
<sup>11</sup>J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.*, 1935, 3, 807.

<sup>12</sup>T. E. Sloan, "Nomenclature of Coordination Compounds," in G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, eds., *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1987, Vol. 1, pp. 109–134; G. J. Leigh, ed., *International Union of Pure and Applied Chemistry, Nomenclature of Inorganic Chemistry: Recommendations 1990*, Blackwell Scientific Publications, Cambridge, MA, 1990; J. A. McCleverty and N. G. Connelly, eds., *International Union of Pure and Applied Chemistry, Nomenclature of Inorganic Chemistry II: Recommendations 2000*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2001.

الجدول 2-9  
أسماء الليجنندات أحادية المخلب

الصيغة	الاسم الدولي	الاسم الشائع (الدارج)
F <sup>-</sup>	fluoro	fluoro
Cl <sup>-</sup>	chloro	chloro
Br <sup>-</sup>	bromo	bromo
I <sup>-</sup>	iodo	iodo
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	azido	azido
CN <sup>-</sup>	cyano	cyano
SCN <sup>-</sup>	thiocyanato-S (S-bonded)	thiocyano
NCS <sup>-</sup>	thiocyanato-N (N-bonded)	isothiocyano
OH <sup>-</sup>	hydroxo	hydroxo
H <sub>2</sub> O	aqua	aqua
CO	carbonyl	carbonyl
CS	thiocarbonyl	thiocarbonyl
NO <sup>+</sup>	nitrosyl	nitrosyl
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	nitrito-N (N-bonded)	nitro
ONO <sup>-</sup>	nitrito-O (O-bonded)	nitrito
CH <sub>3</sub> NC	methylisocyanide	methyl isocyanide
PR <sub>3</sub>	phosphane	phosphine
py	pyridine	pyridine
NH <sub>3</sub>	ammine	ammine
MeNH <sub>2</sub>	methylamine	methylamine
NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	amido	amido

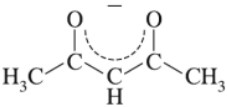
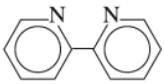
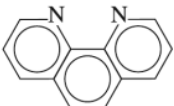
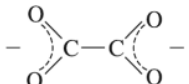
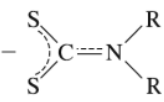
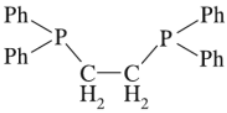
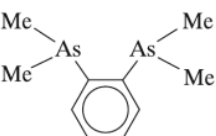
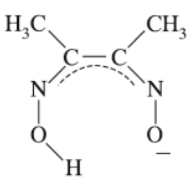
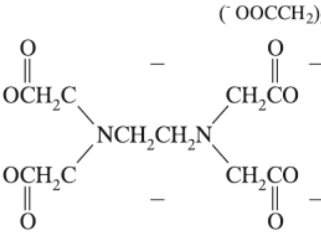
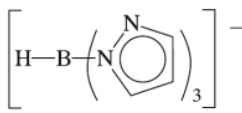
الجدول 3-9  
الليجنندات الأمينية الكلاسيكية الشائعة

الصيغة الكيميائية	الاختصار	الاسم الدولي (IUPAC)	الاسم الشائع (الدارج)	نقاط الارتباط
NH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>		ammine, methylamine	ammine, methylamine	monodentate
NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	en	1,2-ethanediamine	ethylenediamine	bidentate
NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	dien	2,2'-diaminodiethylamine or 1,4,7-triazaheptane	diethylenetriamine	tridentate
NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	trien	1,4,7,10-tetraazadecane	triethylenetetraamine	tetradentate
NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	tren	β, β', β''-tris(2-aminoethyl)amine	β, β', β''-triaminotriethylamine	
NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>		1,4,7,10,13-pentaazatridecane	tetraethylenepentamine	pentadentate
	EDTA	1,2-ethanediyI (dinitrilo) tetraacetate	ethylenediaminetetraacetate	hexadentate



## الجدول 4-9

الليجندات الكلايية متعددة المخلب

الصيغة والتركيب	الاختصار	الاسم الدولي (IUPAC)	الاسم الشائع (الدرج)
	CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	acac	2,4-pentanediono acetylacetonato
	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	bipy	2,2'-bipyridyl 2,2'-bipyridine
	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	phen, o-phen	1,10-diaminophenanthrene 1,10-phenanthroline phenanthroline
	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ox	oxalato oxalato
	S <sub>2</sub> CNR <sub>2</sub> <sup>-</sup>	dtc	dialkylcarbomodithioato dialkylthiocarbamato
	Ph <sub>2</sub> PC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> PPh <sub>2</sub>	dppe	1,2-ethanediybis (diphenylphosphane) 1,2-bis (diphenylphosphino)ethane
	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (As(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	diars	1,2-phenylenebis (dimethylarsane) o-phenylenebis (dimethylarsine)
	HONCC(CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> )NO <sup>-</sup>	DMG	butanediene dioxime dimethylglyoximate
	( <sup>-</sup> OOCCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> EDTA		1,2-ethanediy (dinitrilo)tetraacetato ethylenediaminetetraacetato
		hydrotris-(pyrazo-1-yl)borato	pyrazolylborato

## قواعد التسمية

1. يُوضع الأيون الموجب في بداية صيغة المركبات التناسقية، يليه الأيون السالب، ويتبع الترتيب نفسه في التسمية.

الأمثلة:

diamminesilver(I)chloride,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ .

potassium hexacyanoferrate (III),  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

2. توضع ليجندات الإطار التناسقي الداخلي بين قوسين بعد الفلز في صيغة المركبات التناسقية، في حين تسمى قبل الفلز عند تسميتها.

tetraamminecopper(II) sulfate,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ .

الأمثلة:

hexaamminecobalt(III) chloride,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ .

3. يُحدد عدد الليجندات في التسمية باستخدام بادئة من العمود الأول. أما إذا كانت الليجاند تحتوي على بادئة أو كانت الليجاند معقدة التركيب، فيُحدد عدد الليجندات في التسمية باستخدام بادئة من العمود الثاني.

2	داي	بيس
3	تراي	تريس
4	تيترا	تيتراكس
5	بنتا	بنتاكس
6	هيكسا	هيكساكس
7	هيبتا	هيبتاكس
8	اوكتا	اوكتاكس
9	نونا	نوناكس
10	ديكا	يكاكس

أمثلة:

dichlorobis(ethylenediamine)cobalt (III),

$[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]^+$

tris(bipyridin)iron(II),  $\text{Fe}[(\text{NH}_4\text{C}_5\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_3]^{2+}$

4. تُذكر الليجندات المختلفة في التسمية بحسب ترتيب أسمائها هجائياً (دون البادئة). هذا مع العلم بأن القواعد القديمة كانت تضع الليجاند السالبة الشحنة أولاً، ثم المتعادلة مرتبة هجائياً.

أمثلة:

tetraamminedichlorocobalt(III),  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$

(تصنف ليجاند تترا أمين بالحرف a ودايكلورو بالحرف c، ولا تستعمل البادئات لذلك.)

amminebromochloromethylamineplatinum(II),  $\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{BrCl}(\text{CH}_3\text{NH}_2)$

5. يضاف الحرف o على اسم الليجاند سالبة الشحنة. وتسمى ليجاند الماء بـ *aqua*، وليجاند الأمونيا بـ *ammine*.

أمثلة: chloro,  $\text{Cl}^-$  methylamine,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$

bromo,  $\text{Br}^-$  ammine,  $\text{NH}_3$  (m المزدوجة تميز بين مجموعة الأمونيا

sulfato,  $\text{SO}_4^{2-}$  ومجموعة الألكيل أمين.)

aqua,  $\text{H}_2\text{O}$

6. يوجد نظامان لتحديد شحنة الفلز:

الأول: يحدد شحنة الفلز باستخدام الأرقام الرومانية بين قوسين بعد اسم الفلز. وهذا النظام هو الأكثر استخداماً.

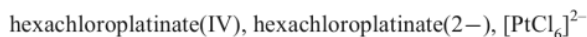
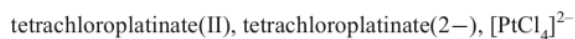
والثاني: نظام أيونج - باسيت (Ewing-Bassett) الذي يحدد شحنة الإطار التناسقي كاملاً بعد اسم الفلز.

وتضاف الحروف ate إلى اسم الفلز إذا كانت شحنة الإطار التناسقي سالبة.

مثال على النظام الأول:

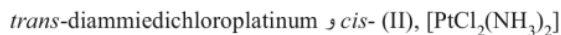
tetraammineplatinum(II), tetraammineplatinum(2+)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

أمثلة على النظام الثاني:



7. تُستخدم البادئة cis- في تسمية الليجاندين المتجاورتين، في حين تستخدم البادئة trans- في تسمية الليجاندين المتقابلتين.

مثال: يسمى المركب الموجود في الشكل 9-5:



والمركب الموجود في الشكل 9-1:

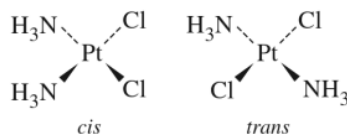


الشكل 9-5. متشكلات cis و trans

diammiedichloroplatinum(II)

$[PtCl_2(NH_3)_2]$  يستعمل المتشكل cis من

هذا المركب ويسمى cisplatin في علاج الأورام السرطانية.

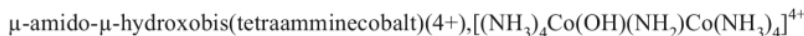


8. تُحدد الليجاندين التي تربط بين فلزين (الليجاندين الجسرية) باستخدام البادئة  $\mu$ .

مثال: يُسمى المركب الموجود في الشكل 9-2:



ويُسمى المركب الموجود في الشكل 9-6:



الشكل 9-6. ليجاندي الأמיד

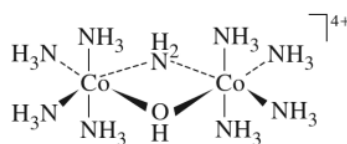
والهيدروكسيد الجسريتان في

$\mu$ -amido- $\mu$ -hydroxobis

(tetraamminecobalt)(4+),

$(NH_3)_4Co(OH)(NH_2)$

$Co(NH_3)_4]^{4+}$ .

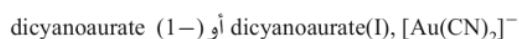


9. إذا كان المعقد سالب الشحنة، فإن اسمه يُشتق من رمزه، وليس من اسمه الانجليزي.

iron(Fe) ferrate silver (Ag) argentate lead (Pb) plumbate

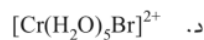
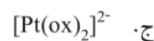
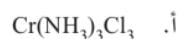
tin(Sn) Stannate gold (Au) Aurate

أمثلة:



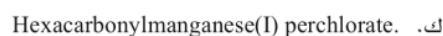
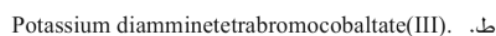
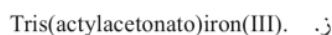
## تمرين 9 – 1.

سمِّ المعقدات التناسقية التالية:



## تمرين 9 – 2.

ما الصيغة الجزيئية للمعقدات التناسقية التالية:



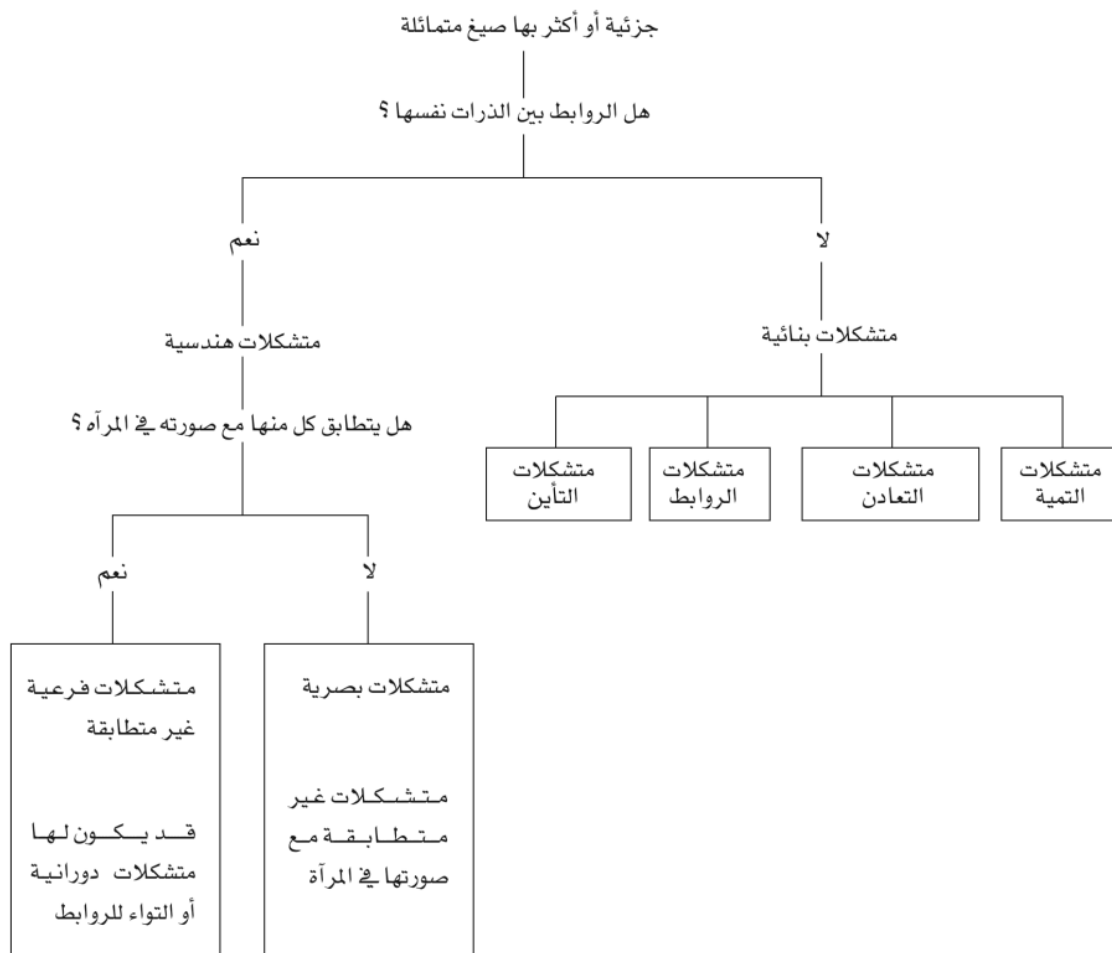
## 3-9

## التشكل (Isomerism)

تتميز المركبات التناسقية بأن لها الكثير من **المتشكلات (Isomers)** مقارنة مع المركبات العضوية، ويجب أن تبقى الليجاندا ثابتة عند دراسة المتشكلات. فعلى سبيل المثال، فإن المركبات التناسقية لليجاندا 1-aminopropane و 2-aminopropane هي متشكلات، ولكننا لن نناقشها؛ لأنها لا تتضمن تغيراً في الربط بين الليجاندا والفلز. بل سنقتصر على المتشكلات التي تحتوي على ليجندات تتوزع في الفراغ بشكل مختلف. ويزداد عدد المتشكلات الممكنة مع زيادة عدد تناسق (coordination number) المركب التناسقي. وسنناقش في هذا الفصل متشكلات المركبات التي لها عدد تناسق 4، أو 6.

هنالك عدة أنواع من المتشكلات في الكيمياء التناسقية:

1. متشكلات التمييه (hydrate) أو المذيب، ومتشكلات التأين (ionization)، ومتشكلات التناسق (coordination). وتتميز هذه الأنواع جميعها بأن لها الصيغة الجزيئية نفسها، ولكنها تختلف بطريقة ارتباط الليجاندا مع الفلز.
2. متشكلات الاتصال (linkage) وتحتوي على ليجاندا ذات سنين (ambidentate). تتميز هذه المتشكلات بارتباط الليجاندا من مواقع مختلفة مع الفلز.
3. متشكلات فراغية (stereoisomers) وتتميز بطريقة توزيع الليجاندا في الفراغ. ويبين الرسم التالي الفرق بين أنواع المتشكلات المختلفة.

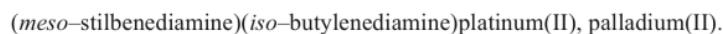


### 1-3-9 المتشكلات الفراغية (Stereoisomers)

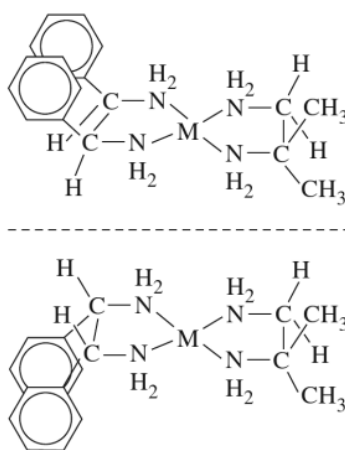
تشمل المتشكلات الفراغية متشكلات *cis-trans*، والمتشكلات الكايرالية، والمركبات التي تحتوي على هيئات مختلفة للحلقات الكلايية، والمتشكلات الأخرى التي تختلف في الارتباط الفراغي مع الفلز. كما ذكرنا في بداية هذا الفصل، فقد كانت المتشكلات الفراغية حجر الأساس العملي في برهنة نظرية فيرنر التناسقية. واستمر الاهتمام بالمتشكلات الفراغية خلال دراسة العلماء تركيب المركبات التناسقية وتفاعلاتها، وأصبح البحث في هذا الموضوع أكثر سهولة ودقة بعد اكتشاف تقنية حيود الأشعة السينية (X-ray diffraction).

### 2-3-9 المعقدات ذات عدد التناسق 4.

يمكن أن يكون للمعقدات المربعة المستوية متشكلات فراغية من نوع *cis-trans* كما هو مبين في الشكل 4-9. ولكنها لا يمكن أن تمتلك متشكلات كايرالية (*chiral*) إذا كان لها سطح تماثل. مع الأخذ بعين الاعتبار بأن سطح التماثل هذا لا يتأثر بالتغيرات التي تحدث في الليجاند مثل دوران الروابط وثنيها. ومن الأمثلة على المعقدات المربعة المستوية التي لها متشكلات كايرالية (الشكل 7-9):



الذي لا يوجد فيه سطح تماثل؛ لأن الليجندات تقع خارجه. أما إذا افترضنا أن هذا المعقد رباعي الأوجه، فهناك احتمالية بناء واحد فقط؛ لأن سطح التماثل يقطع المركب إلى نصفين متماثلين بين مجموعتي الفينيل، ومجموعتي الميثيل.



الشكل 9-7 المتشكلات الكيرالية للمعقدات المربعة المستوية مثل

(mesostilbenediamine) (iso-butyl)enediamine) platinum(II) and palladium(II). (From W. H. Mills and T. H. H. Quibell, J. Chem. Soc., 1935, 839; A. G. Lidstone and W. H. Mills, J. Chem. Soc., 1939, 1754.)

ومن الأمثلة على المعقدات المربعة المستوية التي لها متشكلات *cis-trans* معقدات البلاتين (II) الشهيرة مثل مركب  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  في الشكل 9-4. حيث يستعمل المتشكل *cis* من هذا المركب، ويسمى *cisplatin* لعلاج الأورام السرطانية (انظر الفصل 16). تأخذ المركبات التناسقية التي تحتوي على ليجندات كلايية ذات سنين عادة وضعية *cis*؛ وذلك لصعوبة مط الليجاند مسافة أطول لتأخذ وضعية *trans*. لذا يصعب تحضير المتشكل *trans* من المركبات التي تحتوي على ليجندات كلايية حتى وإن كانت الليجندات كبيرة الحجم.

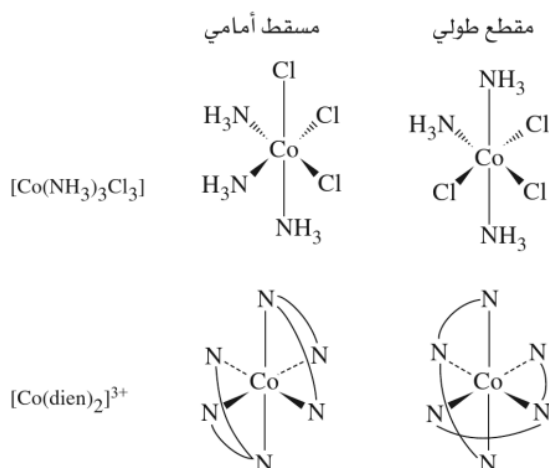
### 3-3-9 الكيرالية (chirality)

تمتلك المركبات الكيرالية (من الكلمة الإغريقية *kheir* والتي تعني يد) خاصية عدم تماثل تجعل من صورتها في المرآة غير مطابقة لها. وبالاعتماد على عناصر التماثل، لا تمتلك المركبات الكيرالية محور دوران-انعكاس ( $S_n$ ) (انظر البند 4-1). وهذا يعني أن المركبات الكيرالية لا تمتلك عناصر تماثل، أو أنها تمتلك فقط عنصر الدوران حول محور اعتيادي ( $C_n$ ). فالمركبات الرباعية الأوجه (tetrahedral) ذات أربع ليجندات مختلفة، أو ليجندات كلايية غير متماثلة هي مركبات كيرالية. وكذلك المركبات الثمانية الأوجه ذات الصيغة العامة  $[Ma_2b_2c_2]$ ،  $[Mabcde]$ ،  $[Mabcde_2]$ ،  $[Mabcd_3]$ ،  $[Mabc_2d_2]$  هي مركبات كيرالية (ما عدا بعض الحالات)، حيث  $M$  تمثل الفلز و  $a, b, c, d, e, f$  هي ليجندات أحادية المخلب مختلفة. ومع أن الكيرالية ليست قطعية في هذه المركبات، إلا أن احتماليتها يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار.

ويجب أن تكون متشكلات المعقدات رباعية الأوجه كيرالية. ولا يمكن كتابة متشكلات غير كيرالية للمعقدات الرباعية الأوجه؛ بسبب التماثل الكبير في الشكل رباعي الأوجه.

### 4-3-9 المعقدات ذات عدد تناسق 6

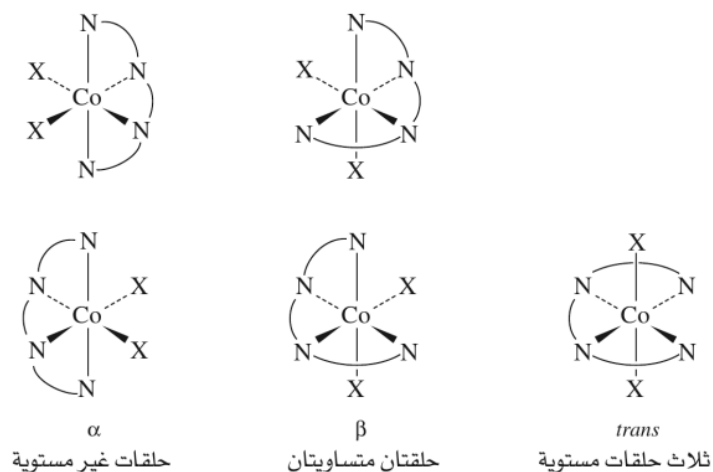
للمعقدات التي لها الصيغة  $ML_3L'_3$  (حيث  $L, L'$  هي ليجندات أحادية المخلب) متشكلات خاصة من نوع *fac-* و *mer-*. والبادئة *fac* مأخوذة من الكلمة *facial* ومعناها وجهي، وتستخدم عندما تشكل الليجندات الثلاث المتشابهة وجهاً مثلثاً (الشكل 9-8). أما البادئة *mer* فهي مأخوذة من الكلمة *meridional* ومعناها هاجري، وتستخدم عندما تشكل الليجندات الثلاث المتشابهة سطحاً ينصف المعقد (الشكل 9-8). ويمكن أن يظهر هذا النوع من التشكل في المركبات التي تحتوي على ليجندات كلايية كما في الأمثلة المبينة في الشكل 9-8.



الشكل 8-9 متشكلات facial-meridional للمعقدتين  $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+}$ ،  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$

وقد تم وضع تسمية خاصة لمتشكلات أخرى مشابهة. للمعقدات التي تحتوي على ليجاند triethylenetetramine مثلاً متشكلات خاصة من نوع  $\alpha$ - $\beta$ -trans، حيث تستخدم البادئة  $\alpha$  عندما تكون الحلقات الثلاث التي تكونها الليجاند مع الفلز في سطوح مختلفة. في حين تستخدم البادئة  $\beta$  عندما تكون حلقتان في السطح نفسه. وتستخدم البادئة trans عندما تكون الحلقات الثلاث في السطح نفسه (كما في الشكل 9-9). وهناك صيغ متشكلات أخرى محتملة، سيناقش بعض منها لاحقاً في هذا الفصل (المتشكلات  $\alpha$ ، و  $\beta$  كايبراليان. ولهما متشكلات إضافية تعتمد على هيئة الحلقات). حتى وإن كانت الليجاند متعددة المخلب ذات شكل واحد، فإن الليجندات الأخرى تؤدي إلى متشكلات. فعلى سبيل المثال، يبين الشكل 9-10 معقداً يحتوي على الليجاند triaminotriethylamine- $\beta'$ ،  $\beta''$ ،  $\beta$  التي ترتبط مع الفلز من أربعة مواقع على الجهة نفسها، وليجاند salicylate التي ترتبط بطريقتين مختلفتين لتظهر نوع من متشكلات cis - trans نسبةً إلى ذرة النيتروجين المركزية في الليجاند.

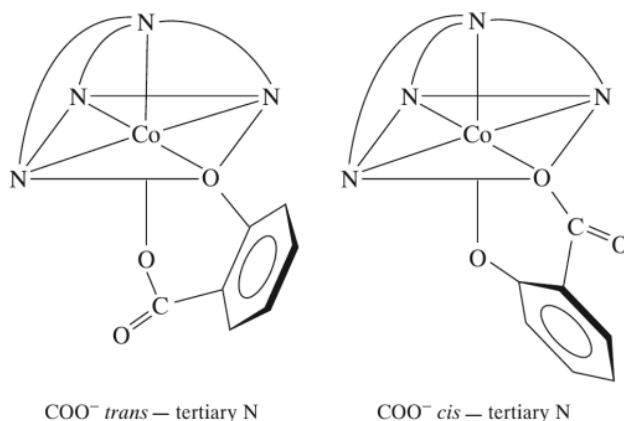
هنالك متشكلات أخرى محتملة عندما يزداد عدد الليجندات. وتوجد عدة طرق لحساب عدد المتشكلات الممكنة لمركب يحتوي على ليغندات مختلفة<sup>13</sup>، ولكن المشكلة تكمن في حذف المتشكلات المتطابقة. ويستخدم لهذا الغرض برامج حاسوب خاصة<sup>14</sup> تعتمد على استخراج المتشكلات الممكنة جميعها بشكل تدريجي من خلال تغيير مواقع الليجندات، ومن ثم تدوير المتشكلات ومقارنتها مع المتشكلات السابقة لحذف المتطابق منها. وكذلك يمكن



الشكل 9-9. متشكلات معقدات Triethylenetetramine

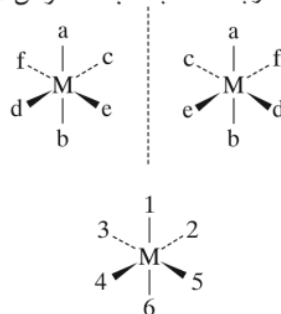
<sup>13</sup>J. C. Bailar, Jr., *J. Chem. Educ.*, **1957**, 34, 334; S. A. Meyper, *J. Chem. Educ.*, **1957**, 34, 623.

<sup>14</sup>W. E. Bennett, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 1325.

الشكل 10-9 متشكلات  $[\text{Co}(\text{tren})(\text{sal})]^+$ 

حساب عدد المتشكلات الممكنة بالاعتماد على نظرية المجموعات (group theory) من خلال الطريقة التي طورها بوليا<sup>15</sup> (Polya).

يبين الشكل 9-11 والجدول 9-5 مثالاً على طريقة إيجاد متشكلات المركب الذي له الصيغة العامة  $[\text{Mabcdef}]$  حيث M هو الفلز، والحروف الأخرى هي ليجندات مختلفة. ويُستخدم الترميز  $\langle ab \rangle$  للإشارة إلى أن الليجندين a، b وفي وضعية trans والليجندات a، b، c، d، e، f هي ليجندات أحادية المخلب. ومن الأمثلة على متشكلات الصيغة العامة  $[\text{M}\langle ab \rangle \langle cd \rangle \langle ef \rangle]$  متشكلات المركب  $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)(\text{Cl})(\text{Br})(\text{I})$ <sup>16</sup>. وترقم مواقع الليجندات كما في الشكل 9-11 حيث يعطى الرقم 1، و6 لليجندات المحورية، وترقم الليجندات الاستوائية من 2 إلى 5 عكس اتجاه عقارب الساعة بالنسبة للناظر من الموقع 1.

الشكل 11-9. متشكلات و ترقيم ثماني الأوجه  $[\text{M}\langle ab \rangle \langle cd \rangle \langle ef \rangle]$ 

إذا بُعثرت الليجندات بشكل كامل، ولم تقتصر على أزواج متقابلة (trans) كما في الشكل 9-11، فإن عدد المتشكلات يصل إلى خمسة عشر متشكلاً مختلفاً (diastereoisomer) أي أنها لا تنطبق بعضها على بعض، وليست صوراً مرآوية (mirror image) لبعضها. وبما أن هذه المتشكلات جميعها كيرالية، فإن لكل منهما صورة مرآوية غير منطبقة (enantiomer). وبذا، فإن عدد المتشكلات الكلي للمعقد ثماني الأوجه الذي يحتوي على ست ليجندات مختلفة هو ثلاثون. يبين الجدول 9-5 متشكلات  $[\text{Mabcdef}]$ ، حيث يمثل كل صف من الصفوف الخمسة عشر متشكلاً وصورته المرآوية غير المنطبقة، مما يجعل عدد المتشكلات 30. ويُدرج في كل صف زوج من الليجندات المتقابلة مثل C3 الذي يمثل متشكلاً لـ  $[\text{M}\langle ad \rangle \langle bf \rangle \langle ce \rangle]$ .

تتلخص طريقة إيجاد متشكلات  $[\text{Mabcdef}]$  بتثبيت الزوج  $\langle ab \rangle$  في وضعية trans (وضعية 1، و6 في الشكل 9-11) وتثبيت أحد مكونات الزوج الثاني  $\langle cd \rangle$  وهو c وتغيير الآخر. وبطبيعة الحال، يتغير الزوج  $\langle ef \rangle$  بناءً على ذلك. وينتج من هذه العملية الصف الأول في الجدول 9-5. تكرر العملية بتثبيت الزوج  $\langle ac \rangle$ ، وأحد مكونات الزوج الثاني  $\langle bd \rangle$  وهو b، وتغيير الآخر لينتج الصف الثاني في الجدول 9-5.

الجدول 11-9  
متشكلات  $[\text{Mabcdef}]$ 

C	B	A	
ab	ab	ab	1
cf	ce	cd	
de	df	ef	
ac	ac	ac	2
bf	be	bd	
de	df	ef	
ad	ad	ad	3
bf	be	bc	
ce	cf	ef	
ae	ae	ae	4
bd	bf	bc	
cf	cd	df	
af	af	af	5
be	bd	bc	
cd	ce	de	

<sup>15</sup>S. Pevac and G. Crundwell, *J. Chem. Educ.*, **2000**, *77*, 1358; I. Baraldi and D. Vanossi, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1999**, *40*, 386.

<sup>16</sup>L. N. Essen and A. D. Gel'man, *Zh. Neorg. Khim.*, **1956**, *1*, 2475.

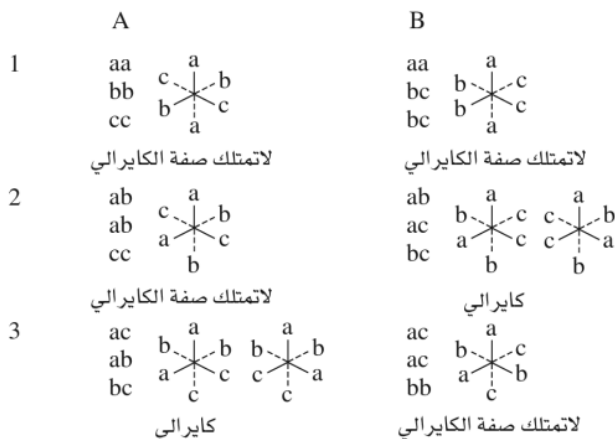


لكل متشكل (A1 ، A2 ، ....) أزواج متقابلة. يبين الشكل 9 - 11 المتشكل A1. ولكل متشكل صورة غير منطبقة (enantiomer).

ويمكن استخدام الطريقة نفسها لليجنادات الكلايية مع تحديد مواقع الحلقات، حيث لا يمكن لليجاندا ذات السنين أن تأخذ وضعية trans.

مثال:

يمكن إيجاد متشكلات [Ma<sub>2</sub>b<sub>2</sub>c<sub>2</sub>] باستخدام الطريقة أعلاه، بتثبيت الزوج <aa> في الصف الأول وتثبيت <ab> في الصف الثاني، وتثبيت <ac> في الصف الثالث. عند الانتقال من العمود A إلى العمود B يتم تغيير أحد مكونات الزوج الثاني. وبذا فإن عدد المتشكلات ستة؛ اثنان كيراليان، وأربعة غير كيرالية. أما المتشكلات A3، B2 فهما متطابقان، مما يقلل عدد المتشكلات الكيرالية إلى واحد. وبما أن المتشكل الكيرالي له صورة مرآوية غير منطبقة، فإن عدد المتشكلات الكلي هو ستة.



تمارين 9-3. أوجد متشكلات [Ma<sub>2</sub>b<sub>2</sub>cd].

بعد إدراج المتشكلات جميعها دون أي تحديد، يتم حذف المتشكلات غير الممكنة نظراً إلى حجمها، وكذلك يتم حذف المتشكلات المكررة. يبين الجدول 9-6 عدد المتشكلات الفراغية الكلي، وعدد أزواج المتشكلات التي هي صور مرآوية غير منطبقة (enantiomers) للصيغ العامة للمركبات التناسقية التي تحتوي على ليجنادات أحادية المخلب أو كلايية، باستخدام البرنامج الحاسوبي بينيتس<sup>17</sup> (Bennett's).

مثال:

لإيجاد متشكلات [M(AA)(BB)cd] حيث إن AA و BB هي ليجنادات كلايية، توضع الليجنادات c ، d في وضعية cis مما يؤدي إلى كتابة متشككين كيراليين.



c مقابل B

d مقابل A

صوره المرآة مختلفة، لذلك يوجد نظير نشط ضوئي



c مقابل A

d مقابل B

صوره المرآة مختلفة، لذلك يوجد نظير نشط ضوئي

ثم توضع الليجنادات d و c في وضعية trans. مما يؤدي إلى كتابة متشككين آخرين كل منهما صورة مرآوية منطبقة على الآخر.

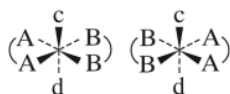
<sup>17</sup>W. E. Bennett, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1325; B. A. Kennedy, D. A. MacQuarrie, and C. H. Brubaker, Jr., *Inorg. Chem.*, 1964, 3, 265.

الجدول 6-9  
عدد المتشكلات الممكنة للمعقدات

الصيغة	عدد المتشكلات الفرعية	عدد أزواج المتشكلات غير النشطة ضوئياً
Ma <sub>6</sub>	1	0
Ma <sub>5</sub> b	1	0
Ma <sub>4</sub> b <sub>2</sub>	2	0
Ma <sub>3</sub> b <sub>3</sub>	2	0
Ma <sub>4</sub> bc	2	0
Ma <sub>3</sub> bcd	5	1
Ma <sub>2</sub> bcde	15	6
Mabcdef	30	15
Ma <sub>2</sub> b <sub>2</sub> c <sub>2</sub>	6	1
Ma <sub>2</sub> b <sub>2</sub> cd	8	2
Ma <sub>3</sub> b <sub>2</sub> c	3	0
M(AA)(BC)de	10	5
M(AB)(AB)cd	11	5
M(AB)(CD)ef	20	10
M(AB) <sub>3</sub>	4	2
M(ABA)cde	9	3
M(ABC) <sub>2</sub>	11	5
M(ABBA)cd	7	3
M(ABCBA)d	7	3

ملاحظة: تمثل الحروف الكبيرة بجانب الربط، وتمثل الحروف الصغيرة المرتبطات الأحادية.

ومن ثم، فهناك متشكلمان كابرالان ومتشكل غير كابرالي، أي أن عدد المتشكلات الكلي خمسة.

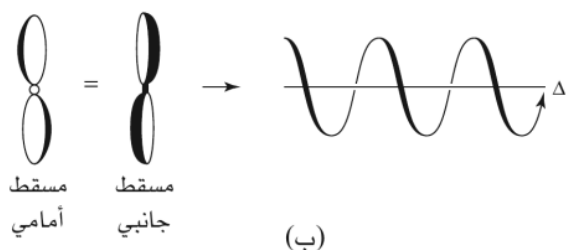
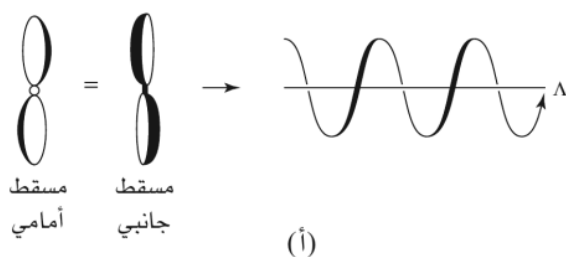


#### تمرين 4-9

أوجد متشكلات [M(AA)bcde] حيث AA ليجاند كلايية ذات سنين متطابقتين.

### 5-3-9 اندماج أو ازدواج الحلقات الكلايية (Combinations of chelate rings)

قبل مناقشة موضوع تسمية المركبات التي تحتوي على حلقات كلايية ذات ترتيب فراغي معين، نحتاج إلى مناقشة فكرة لولب كل من اليد اليمنى واليسرى. يبين الشكل 9 - 12 لولب اليد اليسرى، وهو اللولب الذي يبتعد عن المراقب عند دورانه في عكس اتجاه دوران عقارب الساعة. أما لولب اليد اليمنى، فيبتعد عن المراقب عند دورانه مع اتجاه دوران عقارب الساعة. وتعدّ مسننات البرغي مثلاً على لولب اليد اليمنى؛ لأن شدة البرغي مع اتجاه دوران عقارب الساعة يؤدي إلى دخوله في قطعة الخشب بعيداً عن عين المراقب. وكذلك فإن الحركة مع اتجاه دوران عقارب الساعة تدخل الصمولة في البرغي المثبت. ومن الأمثلة الأخرى على اللولب الزنبرك اللولبي، وهو يمكن أن يكون لولب يد اليمنى أو يسرى دون أن يتأثر عمله.

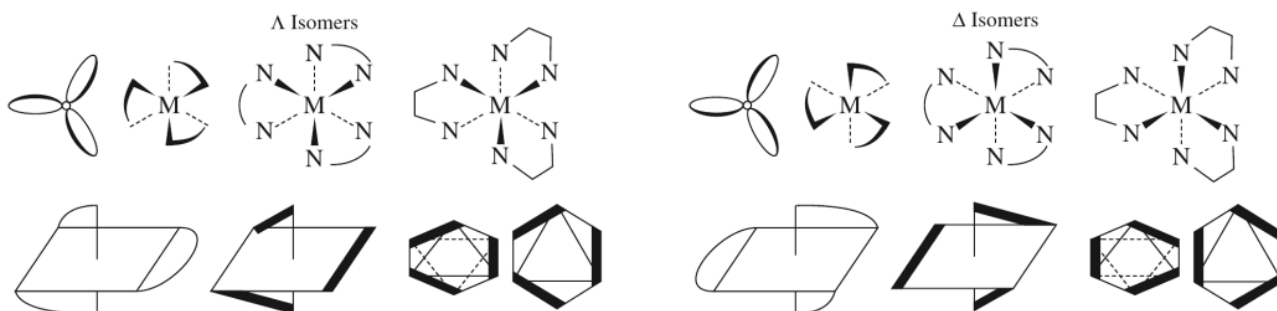


**الشكل 9-12** اللولب اليسرى واليمنى. لولب اليد اليمنى الذي يمكن تتبعه بواسطة حواف الشفرات (أ). ولولب اليد اليسرى الذي يمكن تتبعه بواسطة حواف الشفرات (ب).

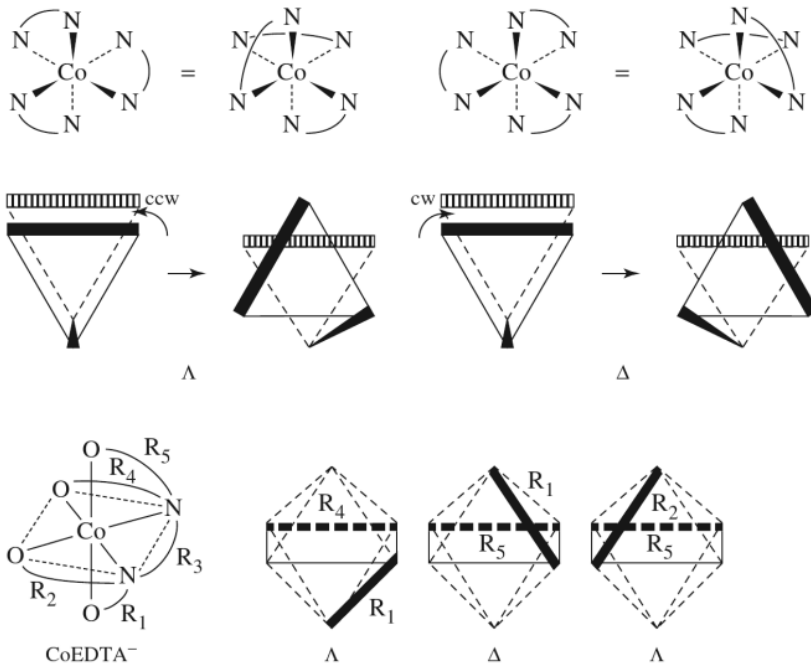
يبين الشكل 9 - 13 طرق رسم متشكلات المركب  $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$  أحدهما يتميز بأنه لولب يد يسرى ( $\Delta$ )، والآخر لولب يد يمى ( $\Delta$ ). وسنبين طريقة تحديد هذا في الفقرة التالية.

تتميز المعقدات التي تحتوي على حلقتين كلابيتين أو أكثر بأنها كائيرالية بشرط عدم اشتراك هذه الحلقات بذرة مرتبطة مع الفلز، وألا تكون الحلقات في سطح واحد. ويمكن تحديد لولب كل من اليد اليسرى أو اليمنى بالاعتماد على أي حلقتين غير متجاورتين، وغير مشتركتين في السطح نفسه (لا تتشاركان في ذرة مرتبطة مع الفلز). يبين الشكل 9 - 14 طريقة تحديد حلقة كل من اليد اليسرى واليمنى. أولاً: يتم لف المعقد بحيث يكون أحد الوجوه الثلاثية (N-N) في اتجاه الخلف بعيداً عن المراقب، وتكون الحلقة المكونة لهذا الوجه الثلاثي في وضعية أفقية. ثانياً: تخيل أن حلقة أخرى في الأمام أصبحت موازية للحلقة الخلفية (بشكل يشبه المنشور المثلي). ثالثاً: إذا كان لف الحلقة الأمامية في عكس اتجاه دوران عقارب الساعة بحيث يعيدها إلى وضعها الحقيقي، فإن المعقد يأخذ البادئة  $\Delta$ . أما إذا كان لف الحلقة الأمامية مع اتجاه دوران عقارب الساعة بحيث يعيدها إلى وضعها الحقيقي، فإن المعقد يأخذ البادئة  $\Delta$ .

تحتاج الجزيئات التي تحتوي على أكثر من زوج من الحلقات إلى أكثر من بادئة، ولكنها تعامل بطريقة مشابهة. يُحدد لولب اليد لكل زوج، ويحتوي الوصف النهائي على البادئات جميعها. يبين الشكل 9 - 15 مثلاً، وهو معقد الـ EDTA، وهي ليجاند ترتبط مع الفلز من خلال ستة مواقع، مكونة خمس حلقات  $R_1 - R_5$ . ولتحديد مميزات  $\Delta - \Delta$  لهذا المعقد، فإن الحلقة ( $R_3$ ) حلقة N—N تحذف؛ لأنها تربط بين ذرات النيتروجين المرتبطة في حلقات أخرى.



**الشكل 9-13** كلابيتات اليد اليمنى واليسرى.



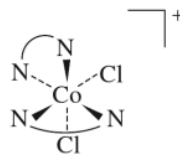
**الشكل 14-9** طريقة تحديد لولب كل من اليد اليمنى واليسرى.  
 1. لف المعقد بحيث يكون أحد الوجوه الثلاثية باتجاه الخلف بعيداً عن المراقب، وبحيث تكون الحلقة المكونة لهذا الوجه الثلاثي في وضعية أفقية.  
 2. تخيل أن حلقة أخرى في الأمام أصبحت موازية للحلقة الخلفية (بشكل يشبه المنشور المثلي).  
 3. إذا كان لف الحلقة الأمامية في عكس اتجاه دوران عقارب الساعة بحيث يعيدها إلى وضعها الحقيقي، فإن المعقد يأخذ البادئة (Λ). أما إذا كان لف الحلقة الأمامية مع اتجاه دوران عقارب الساعة بحيث يعيدها إلى وضعها الحقيقي، فإن المعقد يأخذ البادئة (Δ).

**الشكل 9-15** ترقيم الحلقات الكايرالية. الأرقام من  $R_1$  إلى  $R_5$  عشوائية.  $R_1-R_4$  تأخذ Λ و  $R_1-R_5$  تأخذ Δ و  $R_2-R_5$  تأخذ Λ. لذا يسمى المعقد ب:  $\Lambda\Delta\Lambda$ -(ethylenediaminetetraacetato) cobaltate(III)

لذا يجب الأخذ بعين الاعتبار أزواج الحلقات  $R_1-R_4$  و  $R_1-R_5$  و  $R_2-R_5$  (حلقات O-N). لاحظ أن  $R_2-R_4$  لم تؤخذ بعين الاعتبار؛ لأن الحلقتين في السطح نفسه. وإذا تم تطبيق الخطوات الثلاثة السابقة الذكر، فإن  $R_1-R_4$  تأخذ Λ و  $R_1-R_5$  تأخذ Δ و  $R_2-R_5$  تأخذ Λ. لذا يسمى المعقد ب:  $\Lambda\Delta\Lambda$ -(ethylenediaminetetraacetato) cobaltate(III) ويمكن أن تكون البادئة  $\Lambda\Delta\Lambda$  أو  $\Delta\Delta\Delta$  أيضاً؛ لأن اختيار أرقام الحلقات عشوائي.

### مثال:

حدد المميزات الكايرالية Δ-Λ للمعقد:

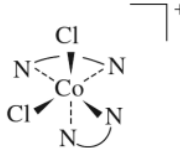


الحل: لُف المعقد بزواوية  $180^\circ$  حول المحور العمودي لتكوين حلقتين؛ خلفية وأمامية متعامدتين. وإذا افترضنا أن الحلقة الأمامية أصبحت موازية للحلقة الخلفية، فإننا نحتاج إلى لف الحلقة الأمامية في عكس اتجاه دوران عقارب الساعة لاستعادة الوضع الحقيقي. لذا يسمى المعقد:

$\Delta$ -cis-dichlorobis(ethylenediamine)cobalt(III)

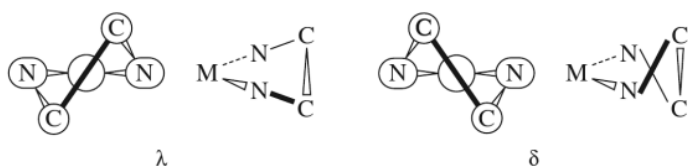
### تمرين 9-5

حدد المميزات الكايرالية Δ-Λ للمعقد التالي:



## 6-3-9 هيئة حلقة الليجاند (Ligand ring Conformation)

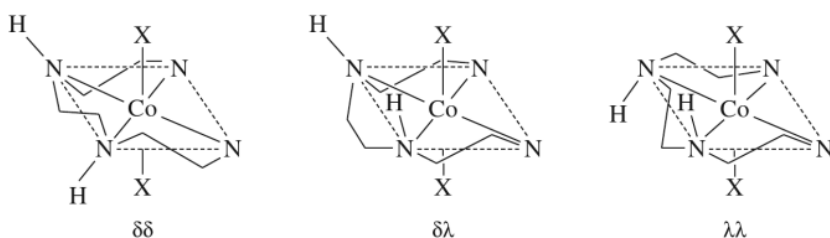
يمكن أن تكون الحلقات الكلايية على عدة هيئات؛ لأنها غير مسطحة. وفي العديد من الحالات تكون هذه الهيئات المختلفة كإيرالية. فعلى سبيل المثال، إذا أردنا تحديد هيئات حلقة ethylenediamine في معقداتها، فإننا نأخذ خطين يعين الاعتبار؛ الأول يصل بين ذرتي النيتروجين، أما الآخر فيصل بين ذرتي الكربون (الشكل 9-16). وإذا قمنا بتطبيق الخطوات الثلاث السابقة التي استخدمت في تحديد مميزات الكيرالية  $\Lambda$ - $\Delta$  (تحديد لولب كل من اليد اليمنى واليسرى) في البند 3-5 على حلقات هذين الخطين، فإنه يمكن تحديد المميزات الكيرالية لليجاند. تعطى هيئة الليجاند التي لها دوران خط ثانٍ عكس اتجاه دوران عقارب الساعة الرمز  $\lambda$ ، وتعطى هيئة الليجاند التي مع اتجاه دوران عقارب الساعة الرمز  $\delta$ . وبهذا فإننا نحتاج إلى تحديد المميزات الكيرالية للمعقد والمميزات الكيرالية لليجندات في المعقد للحصول على وصف كامل للمعقد.

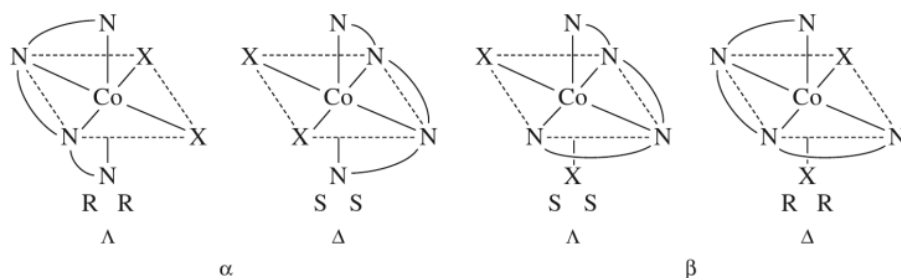


الشكل 9-16 هيئات الحلقات الكلايية.

اختبر كوري (Corey) وبيلاير<sup>18</sup> (Bailar) بعض الأمثلة، ووجد أن التأثير المجسامي (Steric interaction) الموجود في مركب cyclohexane موجود أيضاً في حلقات المعقدات. فعلى سبيل المثال، وجد أن المعقد  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$   $\Delta\lambda\lambda$  أكثر استقراراً من  $[\text{Co}(\text{en})_3] \delta\delta\delta$  بحوالي  $7.5 \text{ kJ / mol}$  بسبب التأثير المتبادل بين ذرات الهيدروجين الموجودة على ذرات النيتروجين. في حين وجد أن  $[\text{Co}(\text{en})_3] \delta\delta\delta$  أكثر استقراراً من  $[\text{Co}(\text{en})_3] \Lambda$ . ومع أن هنالك أمثلة لا ينطبق عليها هذا التعميم، إلا أن النتائج العملية تتفق مع الحسابات النظرية. أما في المحاليل، فقد وجد أن  $[\text{Co}(\text{en})_3] \Lambda$  هو الأكثر وجوداً؛ بسبب الانقلابات السريعة بين هيئات الليجندات  $\lambda$  و  $\delta$ ، أما الأكثر وجوداً في هيئة  $\Lambda$  فهو المتشكل  $\delta\delta\delta$ <sup>19</sup>.

ينشأ نوع جديد من المتشكلات عند ارتباط الليجندات مع الفلز؛ بسبب تغير التماثل في الليجندات. ومثال ذلك ليجندات الأمينات الثانوية (diethylenetriamine(dien) أو triethylenetetraamine(trien) وهي ليجندات غير كيرالية إذا كانت غير مرتبطة مع الفلز؛ بسبب الانقلاب الحر على ذرة النيتروجين. أما عند ارتباط هذه الليجندات مع الفلز، فإن مواقع كيرالية تنشأ على ذرات النيتروجين. وإذا كانت الليجندات تحتوي مراكز كيرالية أصلاً، أو مراكز كيرالية تنشأ نتيجة الارتباط مع الفلز (مثل الأمينات الثانوية) فإنه يمكن وصفها من خلال مميزات الكيرالية R-S المستخدمة في الكيمياء العضوية<sup>20</sup>. يبين الشكلان 9-17 و 9-18 الأشكال الكيرالية لمعقد يحتوي على ليجاند trien. ومن الجدير بالذكر أن بناء  $\alpha$ ،  $\beta$ ، و  $\gamma$  في الشكل 9-9 هو دون التعرض لهيئة الحلقات.

الشكل 9-17 المتشكلات الكيرالية للمعقد  $[\text{CoX}_2(\text{trien})]^+$ <sup>18</sup>E. J. Corey and J. C. Bailar, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 2620.<sup>19</sup>J. K. Beattie, *Acc. Chem. Res.*, **1971**, 4, 253.<sup>20</sup>R. S. Cahn and C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 612; Cahn, Ingold, and V. Prelog, *Experientia*, **1956**, 12, 81.



الشكل 18-9 متشكلات  $\alpha$ - $\beta$  للمعقد  $[\text{CoX}_2(\text{trien})]^+$

### مثال:

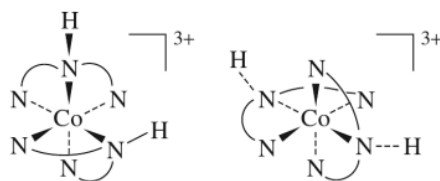
فسّر المميزات الكايرالية للمعقد  $[\text{CoX}_2(\text{trien})]^+$  في الشكل 9 - 17 .

خذ الخط الذي يربط بين ذرتي النيتروجين كمرجع. إذا افترضنا أن الخط الثاني الذي يربط بين ذرتي الكربون أصبح موازياً للخط المرجعي، فإننا نحتاج إلى لف الخط الثاني مع اتجاه دوران عقارب الساعة لاستعادة الوضع الحقيقي. لذا تُعطى هيئة الليجاند الرمز  $\delta$ . ويُعطى الرمز نفسه للحلقة الثالثة، أما الحلقة الوسطى فتعطى الرمز  $\lambda$ ، ولكنها لا تذكر؛ لأنها مجبرة على هذه الهيئة بسبب شكل ارتباط النيتروجين رباعي الأوجه. وبذلك فإن الرمز النهائي هو  $\delta\delta$ .

يمكن تطبيق الخطوات نفسها على الشكلين الآخرين ولهما هيئة  $\delta\lambda$  و  $\lambda\lambda$ . وكذلك فإن الحلقة في الوسط لها احتمال واحد. لذا لا تعطى رمزاً.

### تمرين 6-9

للمركب  $[\text{Co}(\text{dien})]^{3+}$  صيغ متعددة. حدّد المميزات الكايرالية  $\Delta$ - $\Lambda$  لأزواج الحلقات المنفصلة في المركبات التالية (لكل مركب ثلاثة طرق للترقيم):



### 7-3-9 المتشكلات التكوينية (Constitutional isomers)

#### متشكلات التمييه (Hydrate isomers)

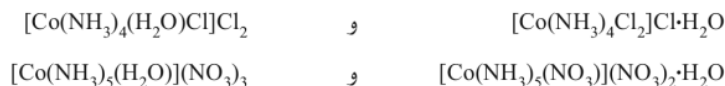
مع أن هذا النوع من المتشكلات ليس شائعاً، إلا أن هذا النوع قد ساهم في حالة الغموض التي اكتتفت دراسة المركبات التناسقية في الفترة التي سبقت نظرية فيرنر. تختلف متشكلات التمييه بعضها عن بعض في وضع جزيئات الماء كليجاند داخل محيط التناسق، أو في التركيب البلوري (كما هو الحال في  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). ويمكن تسمية هذا النوع من المتشكلات بمتشكلات مذيبية (solvent isomerism) لتشمل مذيب الأمونيا وغيره.

ومن الأمثلة الشهيرة على متشكلات التمييه مركب  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  الذي له ثلاثة مركبات تبلور:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  البنفسجي، و  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  الأزرق المخضر، و  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  الأخضر الغامق. وهناك متشكل رابع وهو  $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  الأخضر المصفر الذي يتكون في محلول مركز من حمض الهيدروكلوريك<sup>21</sup>. ويمكن فصل المتشكلات الثلاث الأيونية من مركب  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ .

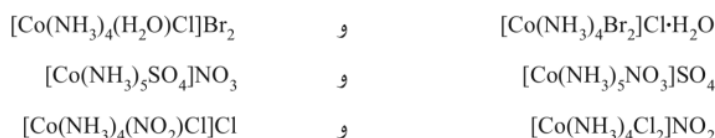
<sup>21</sup>S. Diaz-Moreno, A. Muñoz-Paez, J. M. Martinez, R. R. Pappalardo, and E. S. Marcos, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 12654.

التجاري باستخدام تقنية التبادل الأيوني، حيث نحصل على أعلى نسبة من المتشكل  $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2 H_2O$  بين المتشكلات. ومن الأمثلة الأخرى:



### متشكلات التآين (Ionization isomers)

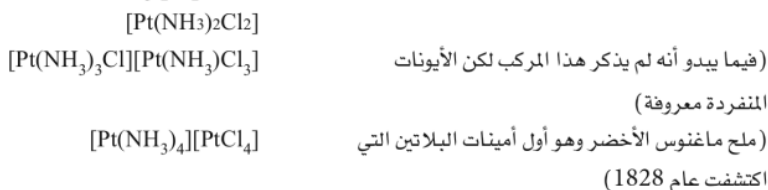
متشكلات التآين مركبات لها الصيغة الجزيئية نفسها، ولكنها تختلف عن بعضها في أنها تعطي عدد أيونات مختلف عند إذابتها في الماء. وينشأ هذا الاختلاف؛ لأن الأيون قد يرتبط مع الفلز كليجانداً، ولا يتفكك في الماء. أو قد يكون خارج محيط التناسق. ومن الأمثلة على ذلك:



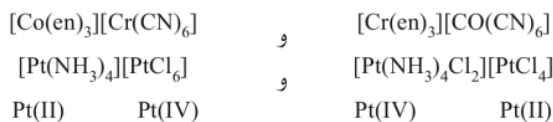
لاحظ أن المثال الأول هو مثال على متشكل أيوني، ومتشكل تمييه. وهناك أمثلة أخرى، ولكن تشخيصها ليس مهماً في الوقت الحالي، ستكتشف أمثلة جديدة في سياق دراسات أخرى.

### متشكلات التناسق (Coordination isomers)

متشكلات التناسق مركبات تحتوي على فلزين مرتبطين مع ليجندات بطرق مختلفة مع بقاء نسبة الليجندات إلى الفلز ثابتة. ومثال ذلك أن هنالك ثلاثة احتمالات للصيغة الأولية  $Pt(NH_3)_2Cl_2$ :



ويمكن أن تحتوي متشكلات التناسق على أيونات فلزات مختلفة لها أرقام تأكسد مختلفة:

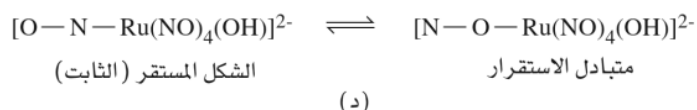
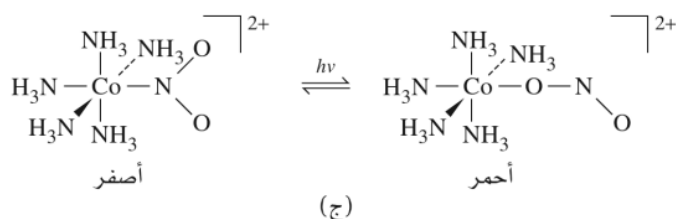
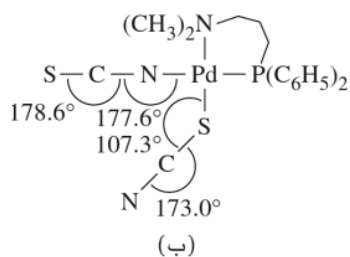
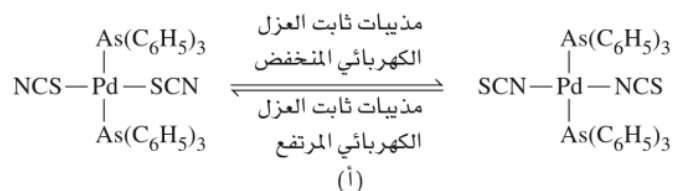


### متشكلات الاتصال (Linkage isomers)

ترتبط بعض الليجانداً مع الفلز من خلال ذرات مختلفة هو الليجانداً  $(SCN^-)$  thiocyanate و  $(NO_2^-)$  nitrite. ترتبط أيونات الفلزات من الصنف (a) الاحماض القوية مع ذرة النيتروجين في الليجانداً  $SCN^-$ ، في حين ترتبط أيونات الفلزات من الصنف (b) مع ذرة الكبريت لهذا الليجانداً ولكن الفوارق بسيطة. وتعمل طبيعية المذيب في التأثير في نوع الروابط. فعلى سبيل المثال؛ ترتبط مركبات الروديوم والايريديوم  $[M(PPh_3)_2(CO)(NCS)_2]$  بروابط  $(M-S)$  لليجانداً  $SCN^-$  المذيب الذي له قيمة ثابت عزل كهربائي كبير، في حين ترتبط مع النيتروجين  $(M-N)$  في المذيب الذي له ثابت عزل منخفض<sup>22</sup>، انظر الشكل 9 - 19 (أ). يحتوي المركب  $[isothiocyanatothiocyanato(1-diphenylphosphino-3-palladium(II)) dimethylaminopropane]$ <sup>23</sup> المبين في الشكل 9 - 19 (ب) على نوعين من الارتباط مع ليجانداً  $SCN^-$  الأول  $M-SCN$  (thiocyanato)، والثاني  $M-NCS$  (isothiocyanato).

<sup>22</sup>J. L. Burmeister, R. L. Hassel, and R. J. Phelen, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 2032; J. E. Huheey and S.O. Grim, *norg. Nucl. Chem. Lett.*, 1974, 10, 973.

<sup>23</sup>D. W. Meek, P. E. Nicpon, and V. I. Meek, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 5351; G. R. Clark and G. J. Palenik, *norg. Chem.*, 1970, 9, 2754.



الشكل 19-9 متشكلات الاتصال.

ولكن سلسلة Pd-NCS تكون خطية في حين تكون سلسلة Pd-SCN منحنية. والسبب في هذا الانحناء هو التأثير الجسامي لسلسلة Pd-SCN.

عندما قام جورجسنين وفيرنر بدراسة متشكلات  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$  لاحظا أن هنالك متشكلين لهما الصيغة الجزيئية نفسها، ولهما لوانان مختلفان؛ أصفر وأحمر (الشكل 9-19 ج)، ولأن المتشكل الأحمر غير مستقر، لذا يتحول بسهولة إلى المتشكل الأصفر. ويختلف هذان المتشكلان في أن الفلز يرتبط في الأصفر مع ذرة النيتروجين لليجانيد  $\text{NO}_2^-$  ( $\text{M}-\text{NO}_2$ )، في حين يرتبط الفلز في الأحمر مع ذرة الأكسجين ( $\text{M}-\text{ONO}$ ). وقد تم تأكيد هذه المعلومة بالاعتماد على دراسة ديناميكية<sup>24</sup> التحول من الأول إلى الثاني باستخدام  $^{18}\text{O}$  التي بيّنت أن عملية التحول لا تنتج من تفكك  $\text{NO}_2^-$ ، وإنما تحدث داخل المركب نفسه. ومن الأمثلة الحديثة مركب  $[\text{Ru}(\text{NO})_5(\text{OH})]^{2-}$  في الشكل 9-19 (د)، حيث يرتبط الفلز مع النيتروجين  $\text{O}-\text{N}-\text{Ru}$  في المتشكل الأكثر استقراراً<sup>26</sup>، ويكون في حالة اتزان مع الصيغة الأقل استقراراً.

<sup>24</sup>B. Adell, *Z. Anorg. Chem.*, **1944**, 252, 277.

<sup>25</sup>R. K. Murmann and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 4886.

<sup>26</sup>D. V. Fornitchev and P. Coppens, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 7021.



## 9-3-8 فصل المتشكلات وتشخيصها

يمكن فصل المتشكلات بالاعتماد على التبلور الجزئي باستخدام أيونات مبادلة (counterions) مختلفة. تعتمد هذه التقنية على مبدأ أن المتشكلات تختلف عن بعضها في الشكل. لذا فإن ترتيبها داخل البلورة يعتمد على حجم أيوناتها وذائبيتها. وقد توصل العالم باسولو<sup>27</sup> (Basolo) إلى القاعدة التي تقول بأن ذائبية المركب الأيوني تكون أقل ما يمكن عندما يكون لكل من الأيون الموجب والسالب الحجم والشحنة نفساهما. أي أن ذائبية المركب الأيوني الذي له أيون موجب كبير ذو شحنة +2 تكون أقل ما يمكن عندما يكون الأيون السالب المصاحب كبيراً وذا شحنة -2. ومع أن هذه القاعدة ليست صحيحة بالمطلق فإنها مفيدة.

يحتاج فصل المتشكلات الكايرالية إلى استخدام أيونات مبادلة كايرالية. فيمكن فصل المتشكلات الكايرالية الموجبة الشحنة باستخدام d - tartrate أو antimony d-tartrate أو  $\pi$ -bromocamphor- $\alpha$ -sulfonate.

ويمكن فصل المتشكلات الكايرالية السالبة الشحنة باستخدام strychnine, brucine,  $[\text{Rh}(\text{en})_3]^{3+}$ <sup>28</sup>. ولكن يجب الأخذ بعين الاعتبار أن التأثير المتبادل بين الأيونات في المحلول قد يؤدي إلى زيادة استقرار أحد المتشكلات مقارنة مع الآخر<sup>29</sup>.

تعدّ تقنية الأشعة السينية أفضل طريقة معروفة لتشخيص المتشكلات. وبالاعتماد على الطرق الحديثة، يمكن تحديد الترتيب المطلق لمركبات جديدة بتكاليف قريبة من تكاليف الطرق غير المباشرة.

وتستخدم تقنية قياس النشاط الضوئي (optical activity) لتحديد الترتيب المطلق (absolute configuration) للمتشكلات الكايرالية، ولكنه يحتاج إلى عناية خاصة؛ أي أكثر من قياس الدوران المولاري عند طول موجة معينة. يعتمد دوران الضوء (optical rotation) الذي تسببه المركبات التناسقية على طول موجة مصدر الضوء المستخدم، ويمكن أن تتغير إشارة الدوران الضوئي قرب قمة الامتصاص. تقع أكبر قيمة دوران للمركبات العضوية في المنطقة فوق البنفسجية. لذا فإن القياس عند طول موجة الصوديوم D هو في حقيقة الأمر قياس لذيل قمة كبيرة. أما المركبات التناسقية، فلها امتصاص رئيس (دوران ضوئي) في المنطقة المرئية. لذا فإنه من الضروري دراسة الدوران مع تغير طول الموجة لتحديد المتشكل الموجود. وقد كان هنالك الكثير من الجدل حول تحديد الترتيب المطلق قبل اكتشاف تقنية الأشعة السينية.

يمكن توجيه المجال المغناطيسي للضوء لينتشر في اتجاه واحد (الضوء المستقطب السطحي) أو ليدور عندما تنتقل موجات الضوء (الضوء المستقطب الدائري). ويمكن أن تدور متجهة المجال المغناطيسي للضوء المستقطب الدائري في اتجاه اليد اليمنى مع اتجاه دوران عقارب الساعة، أو في اتجاه اليد اليسرى عكس اتجاه دوران عقارب الساعة. ويمكن اعتبار الضوء المستقطب السطحي بأنه حاصل جمع متجهات ضوء مستقطب دائري في اتجاه اليد اليمنى مع ضوء مستقطب دائري في اتجاه اليد اليسرى، والتي تتكاتف مع بعضها على زاوية  $0^\circ$  و  $180^\circ$ ، وتلغي بعضها على زاوية  $90^\circ$  و  $270^\circ$ ، مما يؤدي إلى حركة الضوء بشكل سطحي. وعند مرور الضوء المستقطب السطحي من خلال مادة كايرالية يدور سطح الضوء. ويعزى هذا التشتيت الدوراني الضوئي (optical rotatory dispersion) (ORD) أو الدوران الضوئي ( $\alpha$ ) إلى الفرق في معامل انكسار مكونات الضوء المستقطب السطحي، وهي الضوء المستقطب الدائري في اتجاه اليد اليمنى، والضوء المستقطب في اتجاه اليد اليسرى:

$$\alpha = \frac{\eta_l - \eta_r}{\lambda}$$

<sup>27</sup> F. Basolo, *Coord. Chem. Rev.*, **1968**, 3, 213.

<sup>28</sup> R. D. Gillard, D. J. Shepherd, and D. A. Tarr, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 594.

<sup>29</sup> J. C. Bailar, ed., *Chemistry of the Coordination Compounds*, Reinhold Publishing, New York, **1956**, pp. 334-335, cites several instances, specifically  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  (Dwyer),  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  (King), و  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  (Jonassen, Bailar, and Huffman)..

حيث إن  $\lambda$ : هي طول موجة الضوء، و  $\eta_r$ ،  $\eta_l$  هي معاملات انكسار الضوء المستقطب الدائري في اتجاه اليسار واليمين. ويقاس التشيت الدوراني الضوئي من خلال تمرير الضوء خلال المادة المستقطبة، ثم خلال المادة المراد قياسها ثم خلال المستقطب المحلل. يتم تدوير المستقطب إلى الزاوية التي تكون عندها كمية الضوء الذي يمر خلال المادة أعلى ما يمكن. ويمكن تكرار هذه العملية على أطوال موجات مختلفة، وعند قياس الدوران الضوئي لمركب غير ملون باستخدام ضوء مرئي، فإن ما يتم قياسه هو ذيل الامتصاص القوي في المنطقة فوق البنفسجية. وتسمى ظاهرة تغير التشيت الدوراني الضوئي مع طول الموجة بظاهرة كوتون (Cotton effect). وتكون موجبة (في اتجاه اليد اليمنى) عند طاقة منخفضة وسالبة عندما تكون موجبة عند طاقة عالية.

ويمكن تحديد الترتيب المطلق للمتشكلات الكايرالية من خلال قياس ثنائية اللون للضوء المستقطب الدائري (CD, circular dichroism) التي تساوي الفرق بين امتصاصية المادة للضوء المستقطب الدائري في اتجاه اليمين  $\epsilon_l$ ، والضوء المستقطب الدائري في اتجاه اليسار  $\epsilon_r$ :

$$\epsilon_l - \epsilon_r = \text{الإستقطاب الدائري}$$

حيث إن  $\eta$  هي الامتصاصية المولارية للضوء المستقطب الدائري في اتجاه اليسار واليمين. يتكون جهاز قياس CD من مكونات مشابهة لتلك المستخدمة في جهاز قياس امتصاص الضوء في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية، لكنه يتميز بوجود بلورة فوسفات الأمونيوم من أجل أن يتحمل مجالاً إلكتروستاتيكيًا قويًا. عند تعريض البلورة إلى مجال كهروستاتيكي، فإن البلورة تسمح بمرور الضوء المستقطب الدائري، ويمكن التحكم في اتجاه دوران الضوء المستقطب (في اتجاه اليمين أو اليسار) من خلال تغيير اتجاه المجال الكهروستاتيكي. وبذلك فإنه يمكن مقارنة امتصاص المادة للضوء المستقطب في اتجاه اليمين واليسار.

يقاس CD بالقرب من قمة الامتصاص، حيث تظهر قمة موجبة لتأثير كوتون أو قمة سالبة عند قمة الامتصاص. وهذا يجعل تفسير أطيف CD، أسهل وأكثر انتقائية من أطيف ORD. ومع تطور الطرق الآلية أصبحت طريقة CD هي الأفضل. يبين الشكل 9 - 20 مقارنة بين أطيف ORD و CD لمعقدات كايرالية.

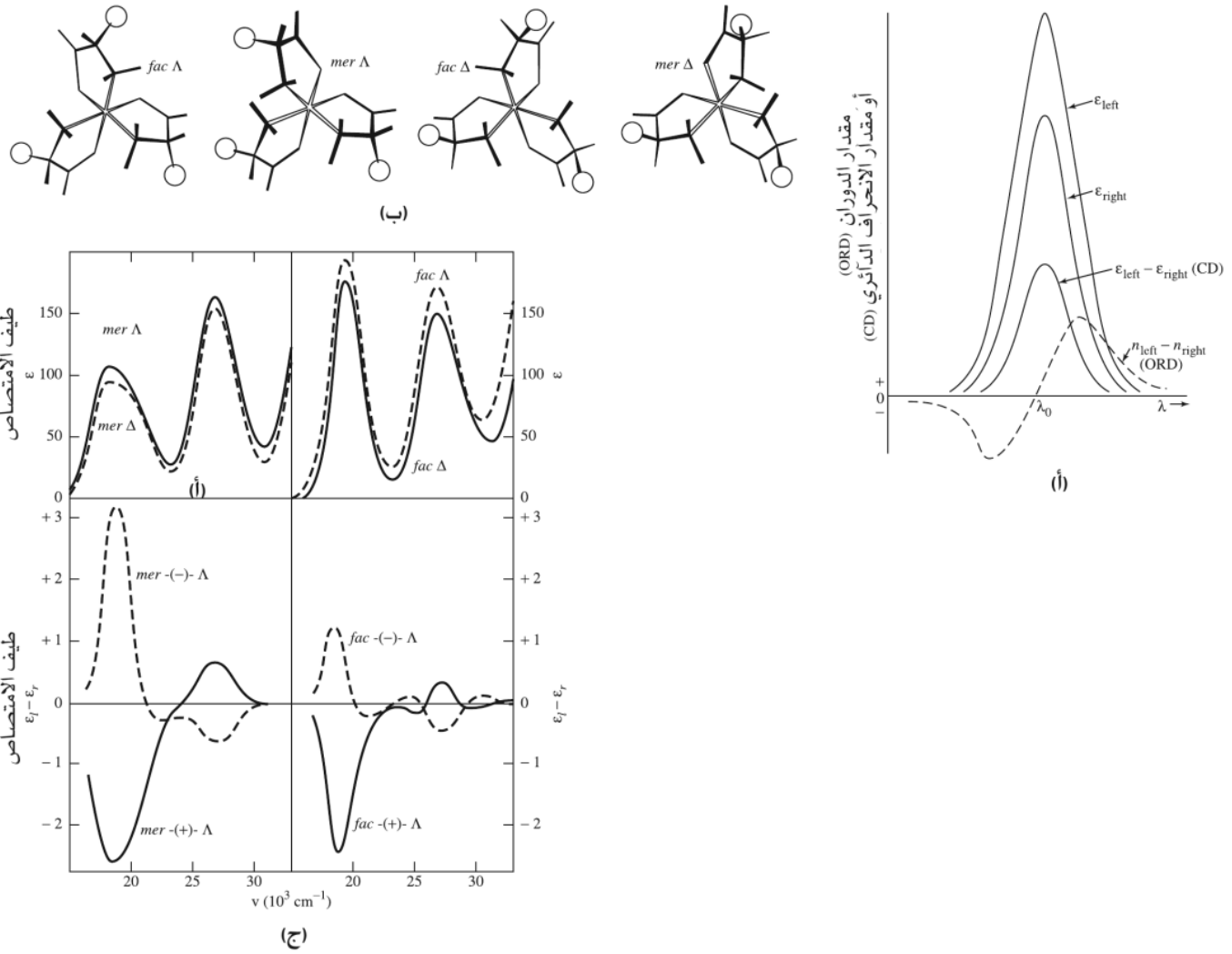
مع ذلك فإنه ليس من السهل تفسير أطيف CD؛ لأن الحزم بإشاراتها المختلفة قد تتداخل<sup>30</sup> لذا فإن تفسير الأطيف يحتاج إلى تحديد التماثل حول الفلز، وكذلك إلى ربط أطيف الامتصاص مع انتقال معين بين مستويات طاقة (الفصل 11)، وذلك من أجل ربط حزم CD مع انتقالات معينة. مع ذلك هنالك حالات كثيرة لا يمكن فيها تفسير حزم الامتصاص.

تحدثنا حتى الآن في هذا الفصل عن المتشكلات الثمانية الأوجه، والمتشكلات المربعة المستوية، وسنناقش في هذا البند بعض الأشكال الأخرى. يمكن تفسير بعض الأشكال استناداً إلى نظرية تناظر أزواج إلكترونات التكافؤ (VSEPR, pair - repulsion theory valence Shell electron) الموضحة في الفصل الثالث، وبغض النظر عن إلكترونات مدارات d للفلز. يحدد عدد التناسق البناء، حيث يكون المعقد ذو العدد التناسقي 3 مستويًا مثلثاً، والمعقد ذو العدد التناسقي 4 رباعي الأوجه وهكذا، حيث نفترض أن كل رابطة بين الليجاند والفلز تنشأ من منح إلكترونين إلى الفلز. ولكن بعض المعقدات لا تتبع هذه القواعد، وتحتاج إلى تفسيرات أخرى.

## 4-9

### عدد التناسق والبناء

<sup>30</sup> R. D. Gillard, "Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism," in H. A. O. Hill and P. Day, eds., *Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1968, pp. 183-185; C. J. Hawkins, *Absolute Configuration of Metal Complexes*, Wiley-Interscience, New York, 1971, p. 156.



**الشكل 9-20** تأثير كوتون في ORD و CD. (أ) منحنيات التثيتت الدوراني الضوئي المثالي (ORD) وثنائية اللون للضوء المستقطب الدائري (CD) التي لها تأثير كوتون موجب. (ب) بناء المعقد tris-(S-alaninato) cobalt (III). (ج) أطيايف امتصاص وثنائية اللون للضوء المستقطب الدائري للمركبات في (ب).

(Data and structures adapted in with permission from R. G. Denning and T. S. Piper, Inorg. Chem., 1966, 5, (ب) 1056. © 1966 American Chemical Society. Curves adapted with permission from J. Fujita and Y. Shimura, Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism, (ج) in K. Nakamoto and P. J. McCarthy, eds., *Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1968, p. 193. © 1968 John Wiley & Sons, Inc. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

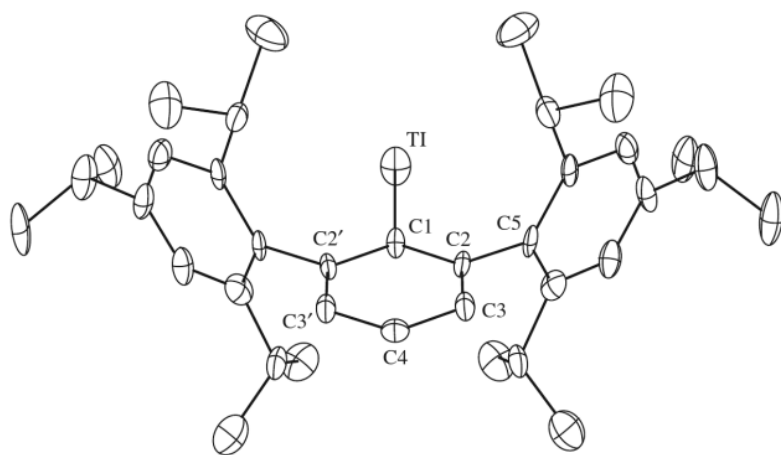
- يحدد الشكل النهائي للمركب التناسقي من عدة عوامل تتأثر بعضها ببعض، أما هذه العوامل، فإن أحدها قد يكون العامل الأساسي في تحديد شكل معقد معين، ويكون عامل آخر مهماً في تحديد شكل معقد آخر. يمكن تلخيص العوامل التي تحدد بناء المعقدات التناسقية كما يلي:
1. عدد الروابط. تزداد ثباتية المعقد بازدياد عدد الروابط؛ لأن تكوين الروابط طارد للحرارة.
  2. مبادئ نظرية VSEPR التي تستخدم في حالة عناصر المجموعات الرئيسية.
  3. تعبئة مدارات d (وستتم مناقشتها في الفصل 10)، وكيف يؤثر عدد إلكترونات مدارات d في الشكل (مثل الشكل المستوي المربع والرابعي الأوجه).

4. التداخل الجسامي (Steric interference) بين الليجندات الكبيرة الحجم حول الفلز.
5. الترتيب البلوري الذي يعتمد على حجم أيونات المعقد وشكله النهائي. ويمكن أن تتشوه الأشكال المنتظمة للمعقدات عند ترتيبها داخل الشبكة البلورية. وقد يصبح من الصعب تحديد ما إذا كان السبب في هذا التشوه هو الترتيب البلوري، أم تأثيرات داخل المعقد نفسه.
- لا تتسجم زوايا المركبات في بلوراتها مع الحالات المثالية. وقد يكون من الصعب أحياناً تحديد الشكل إلا عندما تتوافر الأدلة العملية.

### 1-4-9 عدد التناسق 1, 2, 3

يندر وجود معقدات لها عدد تناسق يساوي 1 إلا في أزواج الأيونات في الحالة الغازية. وقد يتبادر للذهن أن المركبات الأيونية الثنائية لها عدد تناسق يساوي 1 في محاليلها المائية، ولكن هذه الأيونات ترتبط في الحقيقة مع جزيئات الماء، مما يزيد عدد تناسقها. يبين الشكل 9-21 مثلاً على معقد Tl(I) مع ليجاندا 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> كبيرة الحجم<sup>32,31</sup> والتي تمنع أيون الفلز Tl(I) من أي ارتباط عدا واحد. ويكون أيون In(I) مع ليجاندا 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> مركباً مع Mn(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>.Ga[C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] في الحالة الغازية<sup>33</sup> له عدد تناسق يساوي 1. ومن المركبات غير المستقرة ذات عدد تناسق 1 مركب VO<sup>2+</sup>.

وكذلك يندر وجود معقدات لها عدد تناسق 2. وأفضل مثال هو diamminesilver (I) [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. لأيون الفضة (1+) توزيع إلكتروني d<sup>10</sup> (مدار ممتلئ)، وبناءً على ذلك، فإن الإلكترونات التي تؤخذ بعين الاعتبار في VSEPR هي الإلكترونات التي تكون الروابط فيها مع ليجندات الأمونيا، والشكل المتوقع خطي متكون من رابطتين. ومن الأمثلة الأخرى على الشكل الخطي للتوزيع d<sup>10</sup>: [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>، [Hg(CN)<sub>2</sub>]، [CuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. ولكن هنالك



### الشكل 9-21 مثال على

مركب له عدد تناسق يساوي

مع ليجاندا 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Tl  
(Trip = 2,4,6-iPr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>).

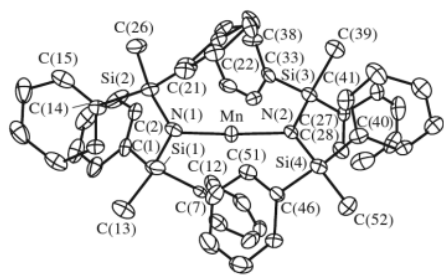
المرجع:

(Reproduced with permission from  
M. Niemeyer and P. P. Power,  
*Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**, *37*,  
1277.)

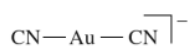
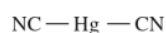
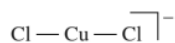
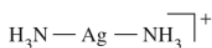
<sup>31</sup>M. Niemeyer and P. P. Power, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**, *37*, 1277; S. T. Haubrich and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 2202.

<sup>32</sup>The earlier editions of this book included Cu(I) and Ag(I) complexes of 2,4,6-Ph<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>- (5'-phenyl-m-terphenyl-2'-yl) as having CN = 1. Later analysis made this claim unlikely. (A. Haaland, K. Rypdal, H. P. Verne, W. Scherer, and W. R. Thiel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1994, *33*, 2443.)

<sup>33</sup>A. Haaland, K.-G. Martinsen, H. V. Volden, W. Kaim, E. Waldhör, W. Uhl, and U. Schütz, *Organometallics*, **1996**, *15*, 1146.



[Mn(N(SiMePh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]



الشكل 9-22 مثال على مركب له عدد

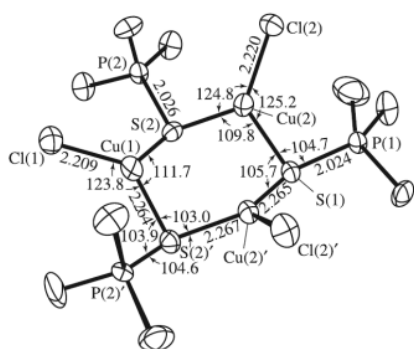
تناسق يساوي 2. [Mn(N[SiMePh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].

المرجع

with permission from H. Chen, R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 4338. © 1989 American Chemical Society.)

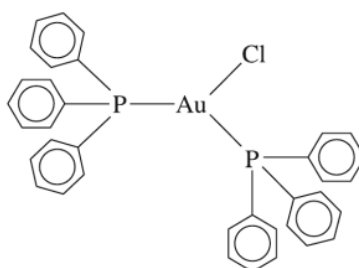
أمثلة أخرى على معقدات فلزات لها مدار d غير ممتلئ مثل معقد Mn[N(SiMePh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> d<sup>5</sup> المبين في الشكل 9 - 22 حيث تجبر الليجندات الكبيرة الحجم المعقد على اتخاذ شكل شبه خطي. وهناك أمثلة على معقدات d<sup>7</sup> ، d<sup>6</sup> لها عدد تناسق 2<sup>35,34</sup>.

يبين الشكل 9-23 أمثلة على معقدات مثلثة مستوية لها العدد التناسقي 3 الأكثر شيوعًا من العدد التناسقي 2، أو 1. تتميز هذه المعقدات بأن أيون الفلز له مدار d<sup>10</sup> ممتلئ، وبأن الليجاند الكبيرة الحجم مثل di(trimethylsilyl)amide(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)، triphenylphosphine(PPh<sub>3</sub>)، اتخذ عدد تناسق أكبر. ومن هذه الأمثلة: [Cu(SPPPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>، [Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>، [Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl] الانتقالية جميعها في الصف الأول ما عدا Mn(III) تكوين معقدات لها عدد تناسق 3 مشابهة، وشكل مسطح مثلث تقريبًا مع ثلاث ليجندات أو ليجاندين. ومن الأمثلة الأخرى على المعقدات ذات عدد تناسق 3 (الشكل 9-23): HgI<sub>3</sub><sup>-</sup>، والمركب الحلقي [Cu(SPhMe<sub>3</sub>)Cl]<sub>3</sub>، MnO<sub>3</sub><sup>+</sup>.



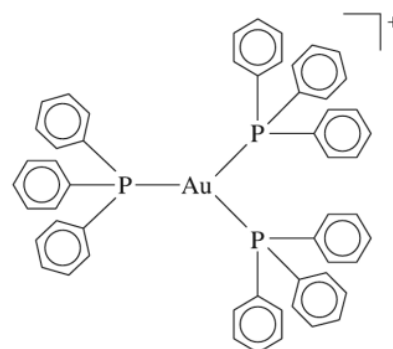
[Cu(S(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]<sub>3</sub>

(ج)



[Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]

(ب)



[Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

(أ)

الشكل 9-23 أمثلة على معقدات لها عدد تناسق يساوي 3. المرجع:

reproduced with permission from (ج)

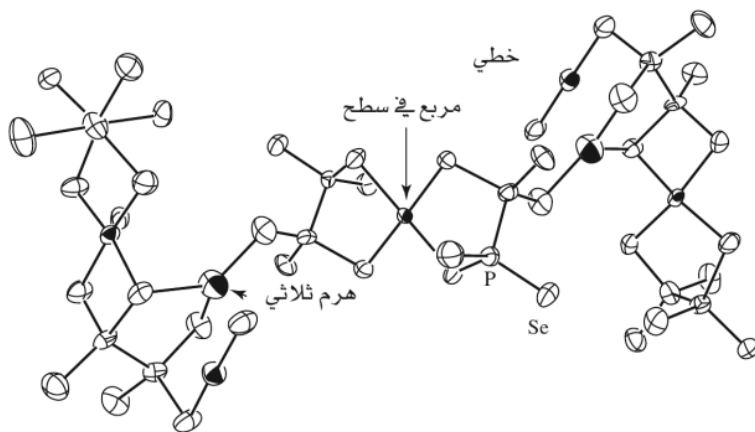
J. A. Tiethof, J. K. Stalick, and D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 1170. © 1973 American Chemical Society.]

<sup>34</sup>D. C. Bradley and K. J. Fisher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 2058.

<sup>35</sup>H. Chen, R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 4338.

<sup>36</sup>F. Klanberg, E. L. Muetterties, and L. J. Guggenberger, *Inorg. Chem.*, **1968**, *7*, 2273.

<sup>37</sup>N. C. Baenziger, K. M. Dittmore, and J. R. Doyle, *Inorg. Chem.*, **1974**, *13*, 805.



**الشكل 24-9** معقد الذهب  $K_2Au_2P_2Se_6$

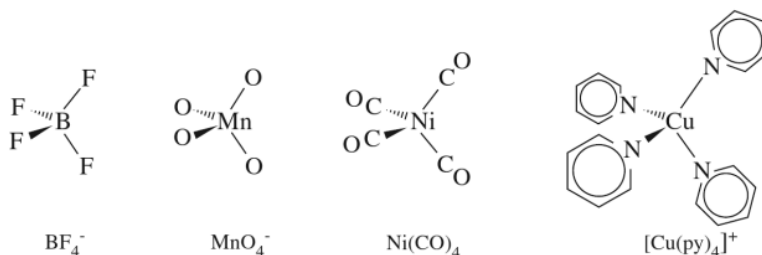
الذي يحتوي على ثلاثة أشكال مختلفة.  
 $Au =$  دوائر كبيرة مفتوحة،  
 $Se =$  دوائر صغيرة مفتوحة  
 $[P_2Se_6]^{4-}$  جسر أيوني.  
 $Au(I)$  في شكل هندسي خطي ومثلثي  
 $Au(III)$  في الشكل المربع المستوي  
والشكل جميعه سلسله طويلة متراسه  
لتكون قنوات مفتوحة تحتوي على  
أيونات  $K^+$

يبين الشكل 9 - 24 مثالاً نادراً على معقد يحتوي على فلز الذهب في ثلاثة أعداد تناسقية مختلفة، أي ثلاثة أشكال مختلفة: خطي  $Au(I)$  ومثلث مستوي  $Au(I)$  ومربع مستوي  $Au(III)$ .<sup>38</sup>

### 2-4-9 عدد التناسق 4<sup>39</sup>

تتخذ المعقدات ذات العدد التناسقي 4 بناءً رباعي الأوجه، أو مربعاً مستوياً. ويجب التذكير أن مركبات فلزات المجموعات الرئيسية ذات الأربع روابط وزوج إلكترونات واحد مثل  $SF_4$ ، و  $TeCl_4$  لها شكل "سيسو" (seesaw) كما بيّن في الفصل الثالث (الشكل 3 - 11). إن كبر حجم الليجندات حول فلز صغير له شحنة موجبة كبيرة مثل  $Cr(VI)$ ،  $Mn(VII)$  يؤدي إلى تقليل عدد التناسق إلى 4، ويمنع الفلز من اتخاذ عدد تناسق أكبر. هنالك الكثير من المعقدات ذات توزيع  $d^0$ ،  $d^{10}$  التي تتخذ بناءً رباعي الأوجه مثل  $MnO_4^-$ ،  $CrO_4^{2-}$ ،  $[Ni(CO)_4]$ ،  $[Cu(py)_4]^+$ ، وهنالك بعض منها ذات توزيع  $d^5$  مثل  $MnCl_4^{2-}$ . يمكن تفسير هذا الشكل استناداً إلى نظرية VSEPR: لأن تعبئة المدار  $d$  متماثلة (مدار  $d$  فارغ، أو نصف ممتلئ، أو ممتلئ تماماً). مع ذلك هنالك معقدات ذات توزيع  $d^7$  لها بناء رباعي الأوجه مثل  $CoCl_4^{2-}$ ،  $[Co(PF_3)_4]$ ،  $TiCl_4$ ،  $[NiCl_4]^{2-}$ ،  $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ . تتخذ معقدات فلز النحاس  $Cu(II)$  رباعية الهاليدات مثل  $CuCl_4^{2-}$  بناءً رباعي الأوجه في المركبات  $Cs_2[CuCl_4]$  و  $(NMe_4)_2[CuCl_4]$ . ومن الجدير بالذكر أن تأثير جان تيلير (Jahn Teller effect) الذي سيناقش في الفصل العاشر يؤدي إلى تشوه في البناء الرباعي الأوجه بحيث تكون زاويتا  $Cl - Cu - Cl$   $102^\circ$  و  $125^\circ$ . وتتخذ معقدات البروميد أشكالاً مشابهة. يبين الشكل 9 - 25 بعض الأمثلة على معقدات لها بناء رباعي الأوجه.

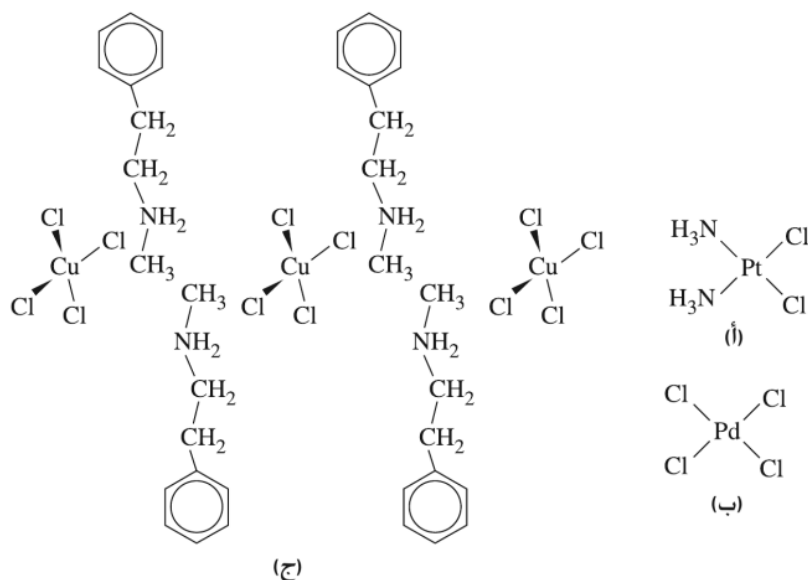
يمكن أن تتخذ المعقدات ذات العدد التناسقي 4 شكلاً مستوياً مربعاً، بحيث تكون الزوايا بين الليجندات  $90^\circ$  كما في الشكل ثماني الأوجه. ومن الأمثلة المعقدات ذات توزيع  $d^8$  مثل معقدات  $Ni(II)$ ،  $Pd(II)$ ،  $Pt(II)$  (الشكل 9-26)، مع أن معقدات  $Ni(II)$  و  $Cu(II)$  يمكن أن تتخذ بناءً رباعي الأوجه، أو مستوياً مربعاً، أو بناءً



**الشكل 25-9** معقدات لها بناء رباعي الأوجه.

<sup>38</sup>K. Chordroudis, T. J. McCarthy, and M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 3451.

<sup>39</sup>M. C. Favas and D. L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.*, 1980, 27, 325.



الشكل 9-26 معقدات لها بناء مستوٍ مربع.

(أ)  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$   
 (ب)  $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$   
 (ج) N-methylphenethylammonium  
 tetrachlorocuprate(II)  
 عند درجة حرارة  $25^\circ\text{C}$ . وعند درجة حرارة  
 $70^\circ\text{C}$  يكون شكل  $\text{CuCl}_4^{2-}$  تقريباً هرمي  
 الشكل. المرجع:

tetrahedral. (Adapted with permission  
 from R. L. Harlow, W. J. Wells,  
 III, G. W. Watt, and S. H. Simonsen,  
*Inorg. Chem.*, **1974**, *13*, 2106. ©  
 1974 American Chemical Society.)

بينهما، وذلك بحسب طبيعة الليجندات والأيون المرافق في البلورة. ويدل هذا على أن فرق الطاقة بين البناء رباعي الأوجه والمربع المستوي قليل، وأن الترتيب البلوري هو العامل الأهم في تحديد أي من هذين البناءين هو المفضل للمعقد. ولبعض معقدات النحاس شكل سداسي التناسق مشوه، وهو شكل متوسط بين ثماني الأوجه والمربع المستوي. تتخذ معقدات Pd(II) و Pt(II) بناءً مستوياً مربعاً، وكذلك المعقدات ذات توزيع  $d^8$  مثل  $[\text{AgF}_4]^-$ ،  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ،  $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$ ،  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ، ومن الأمثلة المثيرة للاهتمام المعقد  $[\text{NiBr}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]$  الذي له بناء ان في البلورة نفسها<sup>40</sup> أحدهما مستوٍ مربع، والآخر رباعي الأوجه (الشكل 9-26).

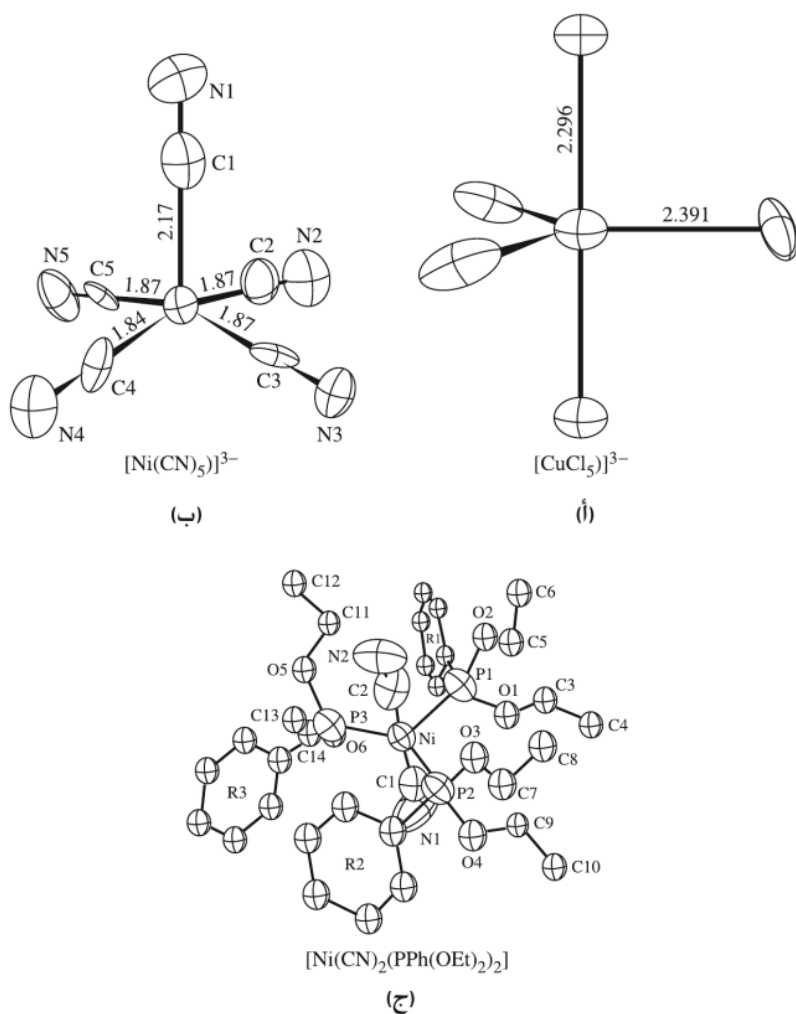
### 3-4-9 عدد التناسق 5<sup>41</sup>

تتخذ المعقدات ذات العدد التناسقي 5 بناءً هرمياً ثنائياً مثلثاً، أو هرمياً مربعاً، أو هرمياً خماسي الأوجه. والأمثلة على البناء الأخير قليلة جداً (مثل  $[\text{XeF}_5]^-$ ): لأن التنافر بين الليجندات يكون كبيراً. والفرق في الطاقة بين كل من البناء الهرمي الثنائي المثلث، والهرم المربع قليل جداً؛ مما يجعل الكثير من المعقدات تتخذ شكلاً بين هذين البناءين، أو تتقلب بينهما. ومن الدلائل على ذلك أن محاليل المركبين  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ، و  $\text{PF}_5$  لها طيف طنين مغناطيسي ( $^{13}\text{C}$  و  $^{19}\text{F}$ ) يحتوي على حزمة واحدة، مما يدل على أن هذه المركبات تتقلب بسرعة بين البناءين الهرمي الثنائي المثلث، والهرم المربع في زمن قياس الطنين المغناطيسي. وبما أن كلا الشكلين؛ الهرمي الثنائي المثلث، والهرمي المربع لهما ليجنندات في بيئة مختلفة، فإن التجربة تدل على أن المركبات تتقلب بين هذين الشكلين بسرعة، أو أن الشكل في المحلول هو متوسط بين هذين الشكلين. أما في الحالة الصلبة، فيتخذ معقد  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  شكلاً يحتوي على بناء هرمي ثنائي مثلث، وبناء هرمي مربع يرتبطان برابطة ثنائية بين ذرتي أكسجين. وهناك دلائل تشير إلى أن المعقد  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  يتخذ بناءً هرمياً مربعاً في الأمونيا السائلة<sup>42</sup> ومن الأمثلة الأخرى على معقدات لها عدد تناسق 5، معقد  $[\text{CuCl}_5]^{3-}$  و  $[\text{FeCl}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2)_2]$ . ويبين الشكل 9-27 أمثلة على معقدات ذات عدد تناسق 5.

<sup>40</sup> B. T. Kilbourn, H. M. Powell, and J. A. C. Darbyshire, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 207.

<sup>41</sup> R. R. Holmes, *Prog. Inorg. Chem.*, **1984**, *32*, 119; T. P. E. Auf der Heyde and H.-B. Bürgi, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 3960.

<sup>42</sup> M. Valli, S. Matsuo, H. Wakita, Y. Yamaguchi, and M. Nomura, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 5642.



الشكل 27-9 معقدات لها عدد تناسق

يساوي 5. المراجع:

(أ)  $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ . (From  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]$  K. N. Raymond, D. W. Meek, and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 1111.)

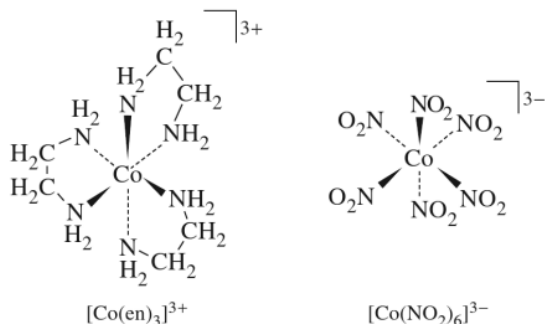
(ب)  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ . (From  $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5]$ , K. N. Raymond, P. W. R. Corfield, and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 1362.)

(ج)  $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{PPh}(\text{OEt})_2)_2]$ . (From J. K. Stalick and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 1084.) (Reproduced with permission of the American Chemical Society. © 1968 and 1969.)

## 4-4-9 عدد التناسق 6

إن عدد التناسق 6 هو الأكثر شيوعاً في المعقدات التناسقية. تتخذ المعقدات ذات العدد التناسقي 6 بناءً ثماني الأوجه في معظم الحالات، وقد تتخذ بناءً منشورياً مثلثاً في بعضها. يمكن تبرير البناء ثماني الأوجه لمعقدات الفلزات كبيرة الحجم باستخدام نظرية VSEPR بغض النظر عن مدارات d. في حين تتخذ معقدات العناصر الانتقالية ذات مدارات  $d^{10}$ ،  $d^0$  جميعها بناءً ثماني الأوجه على الإطلاق.

وقد أوردنا في الجزء الأول من هذا الفصل أمثلة كثيرة على معقدات ثمانية الأوجه. وبين الشكل 9-28 المزيد من هذه الأمثلة على معقدات  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ ، tris(ethylenediamine)cobalt(III)، و hexanitrocobaltate(III)،  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$



الشكل 28-9 معقدات لها بناء ثماني الأوجه.

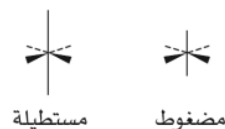


يمكن أن يحدث نوعان من التشوه في المعقدات الثمانية الأوجه، حيث يتم في الأول مطّ رابطتين متقابلتين. أما في النوع الثاني، فيحدث العكس، حيث يتم مطّ الروابط الأربع التي تشكل المربع المستوي (الشكل 9 - 29).

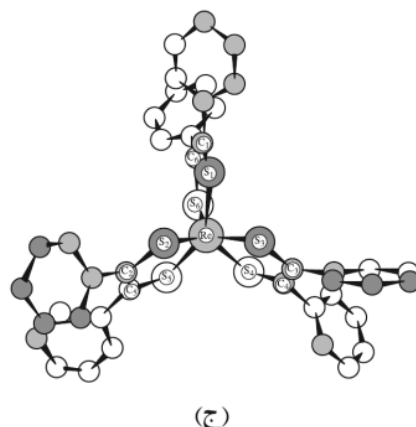
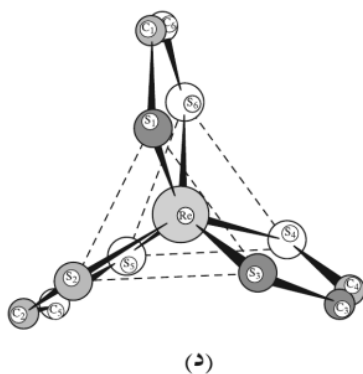
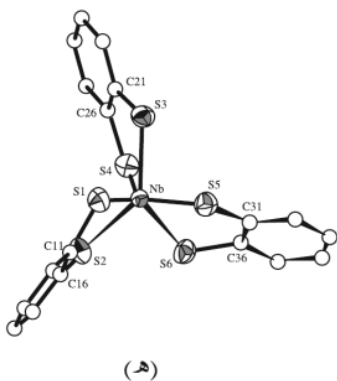
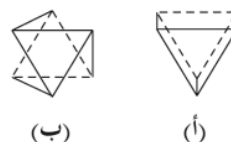
ويؤدي هذا التشوه إلى تغيير شكل المعقدات إلى رباعي الأضلاع (tetragonal)، يظهر النوع الأول من التشوه في بلورة معقد  $\text{CrF}_2$  حيث يكون طول رابطتين (Cr—F) 243 pm، وأربع روابط 200 pm. وهناك أمثلة أخرى على هاليدات  $\text{Cr(II)}$  لها أطوال روابط مشابهة، لكن شكلها البلوري مختلف<sup>43</sup>.

يؤدي تشوه الشكل الثماني الأوجه الذي ينتج من مطّ رابطتين إلى شكل منشوري مثلثي معكوس (trigonal antiprism) عندما تكون الزاوية بين وجهي المثلث العلوي والسفلي  $60^\circ$ ، ويؤدي إلى شكل منشوري مثلثي (trigonal prism) عندما يكون الوجهان العلوي والسفلي متوازيين (الشكل 9 - 30). وتتميز المعقدات التي لها شكل منشوري مثلثي بأنها تحتوي على ليجندات ذات سنين تصل بين المثلثين العلوي والسفلي مثل  $(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)$  و dithiolates و oxalate. ومن الجدير بالذكر أن معقدات الليجندات  $\beta$ -diketone لها بناء ثماني الأوجه مشوه. يبين الشكل 9-30 بناء المعقد  $\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_3$  وهو منشوري مثلثي بسبب التأثير المتبادل من نوع  $\pi$  بين ذرات الكبريت في وجه المثلث مع ذرات الكبريت الموازية لها في وجه المثلث الآخر. وقد لخص العالمان كامبل (Campbell) وهاريس (Harris)<sup>44</sup> العوامل التي تؤدي إلى ثباتية الشكل المنشوري المثلثي نسبة إلى ثماني الأوجه.

يُذكر المعقد  $(\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4]$  عادةً مثالاً على معقد  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  له بناء مربع مستو، ولكن في حقيقة الأمر تترتب أيونات هذا المعقد بحيث تكون ليجنديين إضافيين أعلى وأسفل سطح المعقد لهما طول رابطة أكبر من طول روابط الليجندات في السطح المربع. وبذلك ينتج شكل ثماني الأوجه مشوه بسبب تأثير جان تيلور الموضح في الفصل العاشر. ومن الأمثلة الأخرى معقد  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  الذي يتكون من أربع ليجندات مع أيون النحاس في ترتيب مستو مربع، وجزيئين من الماء أعلى السطح وأسفله.



الشكل 9-29 تشوه ثماني الأوجه إلى رباعي الأضلاع.



الشكل 9-30 معقدات لها شكل منشوري مثلثي (أ) منشور مثلث (ب) منشور مثلث معكوس (ج) و (د)  $\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_3$ . (د) هو (ج) مع حذف حلقات الفينيل.

المرجع: (Reproduced with permission from R. Eisenberg and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 411. © 1966 American Chemical Society.) (e) Tris(benzene-1,2-dithiolato) niobate(V),  $[\text{Nb}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]^-$ , omitting the hydrogens. (Reproduced with permission from M. Cowie and M. J. Bennett, *Inorg. Chem.*, 1976, 15, 1589. © 1976 American Chemical Society.)

<sup>43</sup> A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, Oxford, 1984, p. 413.

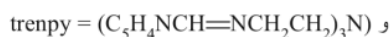
<sup>44</sup> S. Campbell and S. Harris, *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 3285.

يتميز أيون  $[CuCl_6]^{4-}$  في المركب  $[CuCl_6]Cl_4 \cdot 2H_2O$   $[tris(2-aminoethyl)amineH_4]_2$  بأن له تماثلاً  $D_{2h}$  بحيث تكون أطوال روابط Cu—Cl 310.5 pm, 236.1, 225.1. ويُعزى طول بعض أزواج الروابط إلى روابط هيدروجينية قوية بين أيون الكلور، وجزئيات الماء في بلورة المعقد، وتكون روابط Cu—Cl أطول.

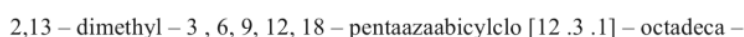
### 5-4-9 عدد التناسق 7<sup>46</sup>

تتخذ المعقدات ذات العدد التناسقي 7 بناءً هرمياً مزدوجاً خماسي الأضلاع، أو منشورياً مثلثاً منصفاً، أو ثماني الأوجه منصفاً بحيث تغير الليجاند السابعة التي تضاف إلى وجه البناء من زوايا الروابط المعتادة. ومع أن عدد التناسق 7 ليس شائعاً، إلا أن هذه الأشكال الثلاثة موجودة عملياً. وتتسا الفروق بين هذه الأشكال بسبب الفرق في الأيون المصاحب والمتطلبات المجسامية لليجنادات وبخاصة لليجنادات الكلابية.

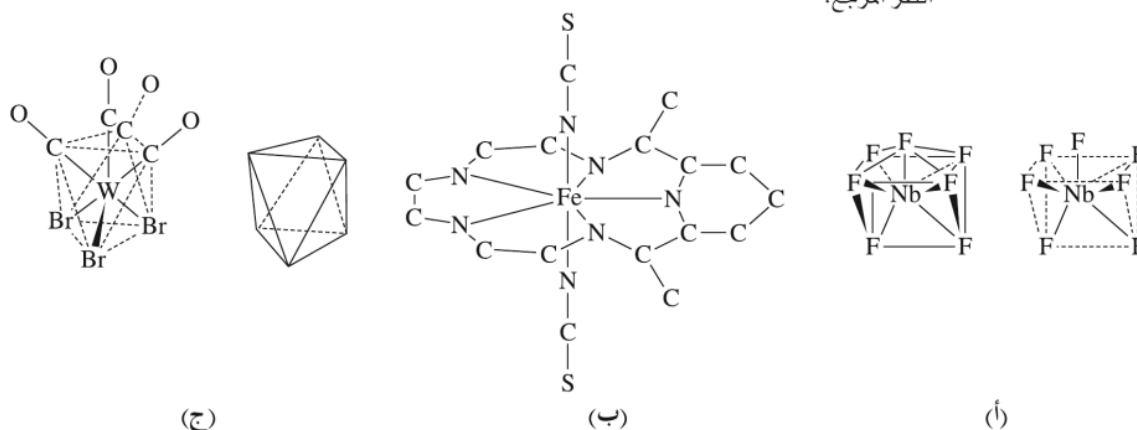
ومن الأمثلة معقد  $[M(trenpy)]^{2+}$  حيث M هي العناصر [Mn, ...Zn]



حيث تصف ذرة النيتروجين المركزية الوجه ثلاثي الأضلاع لثماني الأوجه. وكذلك المعقد في الشكل 9 - 31 (ب) الذي له بناء هرمي مزدوج خماسي الأضلاع وهو:



ومن الأمثلة الأخرى، المعقدان  $[UO_2F_5]^{3-}$ ، و  $[NbOF_6]^{3-}$  ولهما بناء هرمي مزدوج خماسي الأضلاع والمعقدان  $[NiF_7]^{2-}$ ، و  $[NbF_7]^{2-}$  لهما بناء منشوري مثلثي منصف Capped، حيث تصف ذرة الفلور السابعة الوجه المستطيل للشكل المنشوري المثلثي. ومن الأمثلة على المعقدات التي تتخذ بناءً ثماني الأوجه منصف معقد  $[W(CO)_4 Br_3]^-$  (الشكل 9-31). وقد قام لين (Lin) وبيثوي (Bytheway)<sup>47</sup> بتحليل أمثلة على هذه الأشكال. انظر المرجع.



**الشكل 9-31** معقدات لها عدد تناسق يساوي 7. (أ)  $[NbF_7]^{2-}$  heptafluoronioabate (V) منشوران مثلثي منصف، حيث إن ذرة الفلور المنصفة في الأعلى (ب) معقد 2,13-dimethyl-3,6,9,12,18-pentaazaabicyclo[12.3.1]-octadeca-1(18),2,12,14,16-pentaene مع Fe(II) لجاندي thiocyanate وهو هرمي مزدوج خماسي الأضلاع (ج) أيون I tribromotetracarbonyltungstate مع  $[W(CO)_4 Br_3]^-$  (ثماني الأوجه منصف. المرجع:

(From E. Fleischer and S. Hawkinson, *J. Am. Chem. Soc.*,

1967, 89, 720.) (c) Tribromotetracarbonyltungstate(II) anion,  $[W(CO)_4 Br_3]^-$ , a capped octahedron, and an octahedron in the same orientation. The capping CO is at the top. (From M. G. B. Drew and A. P. Wolters, *Chem. Commun. (Cambridge UK)*, 1972, 457.)

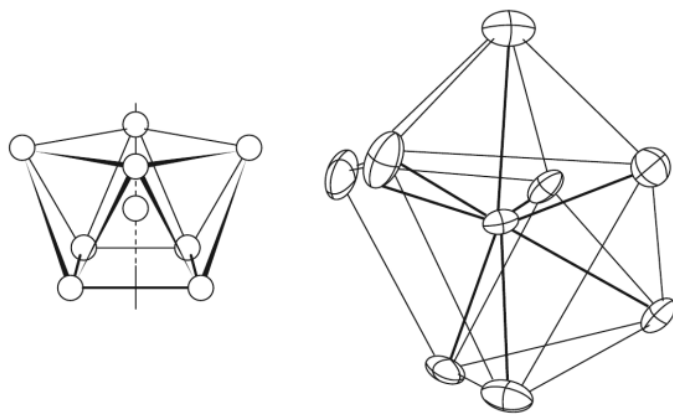
<sup>45</sup>M. Wei, R. D. Willett, and K. W. Hipps, *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 5300.

<sup>46</sup>D. L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.*, 1979, 25, 41.

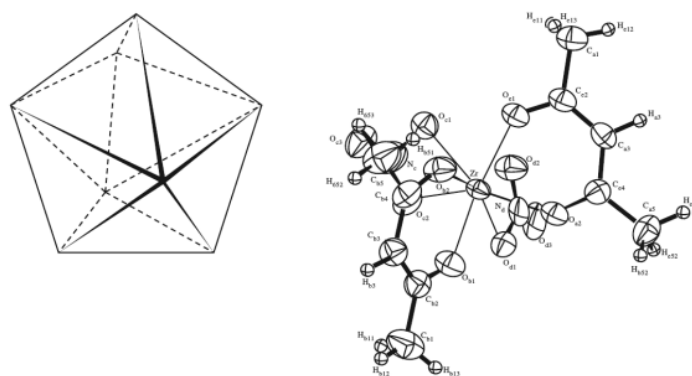
<sup>47</sup>Z. Lin and I. Bytheway, *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 594.

9-4-6 عدد التناسق 8<sup>48</sup>

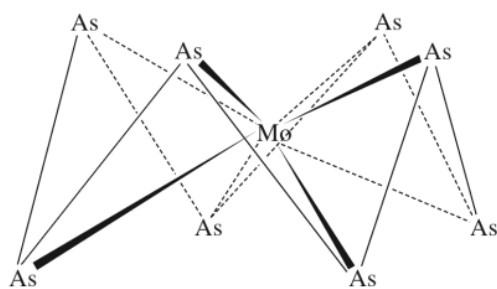
مع أن عدد تناسق المكعب 8، إلا أنه يوجد في بلورات المركبات الأيونية مثل CsCl. ويوجد البناء المنشوري الرباعي المعكوس (Square antiprism) والبناء ذو العشرة أوجه (dodecahedron) بكثرة في المعقدات الثمانية التناسق. يجب أن تكون الذرة المركزية في المعقد الذي له عدد تناسق 8 كبيرة كفاية لتحمل هذا العدد الكبير من الليجندات. لذا يندر وجود مثل هذه المعقدات في فلزات الصف الأول الانتقالية ما عدا في حالة محلول المعقد  $[Fe(edta)(H_2O)_2]^+$ . تتخذ المعقدات ذات عدد تناسق 8 بناءً مكعباً مثل شبكة بلورة CsCl، أو بناءً منشورياً رباعياً معكوساً مثل  $ZrF_8$  في بلورة  $Na_7Zr_6F_{31}$ ، أو بناءً ذا عشرة أوجه مثل  $[Zr(acac)_4]$ .



(أ)



(ب)



(ج)

الشكل 9-32 معقدات لها عدد تناسق يساوي 8. (أ)  $Na_7Zr_6F_{31}$  منشورا رباعي معكوس (ب)  $[Zr(acac)_2(NO_3)_2]$  ذو عشرة أوجه. (ج)  $MoAs_8^{2-}$ . المراجع.

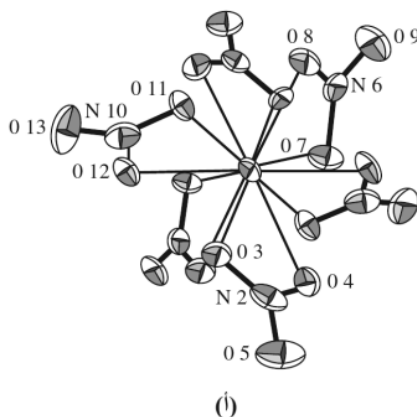
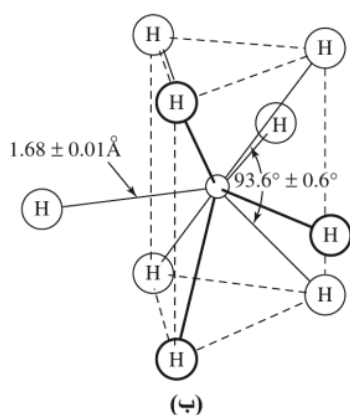
sion from J. H. Burns, R. D. Ellison, and H. A. Levy, *Acta Crystallogr.*, **1968**, B24, 230.)  
(b)  $[Zr(acac)_2(NO_3)_2]$ , regular dodecahedron. (Reproduced with permission from V. W. Day and R. C. Fay, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 5136. © 1975 American Chemical Society.) (c)  $MoAs_8^{2-}$ . (Redrawn from B. W. Eichhorn, S. P. Mattamana, D. R. Gardner, and J. C. Fettinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 9708.)

<sup>48</sup>D. L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.*, **1978**, 24, 179.

ومن الأمثلة الأخرى على المعقدات ذات تناسق 8 معقد  $[\text{AmCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+$  والذي له شكل منشوري ثلاثي منصف، حيث يُنصف الوجه الثلاثي الأضلاع من قبل ليجاند الكلوريد (الشكل 9-32). وكذلك يتخذ المعقد  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8]^{3+}$  بناءً منشورياً رباعياً معكوساً<sup>49</sup>. ويتخذ المعقد  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ <sup>50</sup> والمعقد  $\text{MoAs}_8^{2-}$  بناءً منشورياً رباعياً معكوساً مضغوطاً كما في الشكل 9-32 حيث تكون ذرات الزرنيخ حلقة تاجية. وهناك أمثلة أخرى. انظر المراجع<sup>51</sup>.

### 7-4-9 عدد التناسق أكبر من 8

تعدّ المعقدات ذات عدد تناسق أكبر من 8 حالات خاصة<sup>52</sup>. مع أن عدد تناسق بعض المعقدات قد يبلغ 16. يبين الشكل 9-33 أمثلة على معقدات ذات عدد تناسق أكبر من 8. ومن الأمثلة الأخرى، معقد  $[\text{La}(\text{NH}_3)_9]^{3+}$  الذي له بناء منشوري رباعي منصف<sup>53</sup>.



الشكل 9-33 معقدات لها عدد تناسق

أكبر من 8. (أ)  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$  الذي

يحتوي على Nitrate ثنائي المخلب.

(ب)  $[\text{ReH}_9]^{2-}$  وهو منشور مثلث منصف.

المراجع.

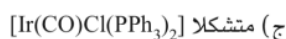
(Reproduced with permission from T. A. Beinecke and J. Delgado, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 715. © 1968 American Chemical Society.)

(Reproduced with permission from S. C. Abrahams, A. P. Ginsberg, and K. Knox, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 558. © 1964 American Chemical Society.)

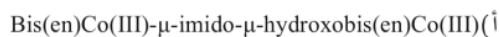
The official documents on IUPAC nomenclature are G. J. Leigh, ed., *Nomenclature of Inorganic Chemistry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, England, 1990, and J. A. McCleverty and N. G. Connolly, eds., *IUPAC, Nomenclature of Inorganic Chemistry II: Recommendations 2000*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2001. The best single reference for isomers and geometric structures is G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, eds., *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1987. The reviews cited in the individual sections are also very comprehensive.

مراجع عامة

1-9 سمّ المعقدات التالية:



2-9 ارسم البناء الجزيئي للمعقدات التالية:



(ب) متشكلات Diaquadiiododinitrito جميعها.

3-9 ارسم متشكلات المعقد الذي له الصيغة العامة:  $\text{M}(\text{AB})_3$  جميعها، حيث إن AB هي ليجاند ذات سنين وغير متماثلة.

<sup>49</sup>D. M. Young, G. L. Schimek, and J. W. Kolis, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 7620.

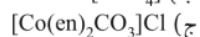
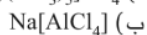
<sup>50</sup>W. Meske and D. Babel, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1999**, 54, 117.

<sup>51</sup>B. W. Eichhorn, S. P. Mattamana, D. R. Gardner, and J. C. Fetting, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 9708; J. Li and K. Wu, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1538.

<sup>52</sup>M. C. Favas and D. L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.*, **1981**, 28, 309.

<sup>53</sup>D. M. Young, G. L. Schimek, and J. W. Kolis, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 7620.

4-9 سمِّ المعقدات التالية:



5-9 ارسم البناء الجزيئي للمعقدات التالية:

(أ) متشكلات Triammineaquadichlorocobalt(III) chloride جميعها.

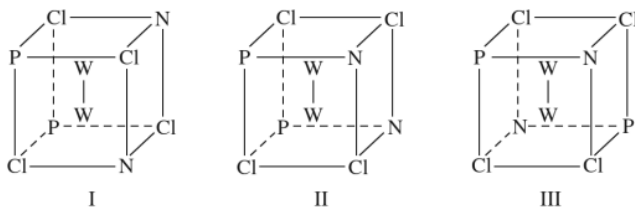
(ب) أيون  $\mu$ -oxo-bis[pentaamminechromium(III)]

(ج) potassium diaquabis(oxalate)manganate(III)

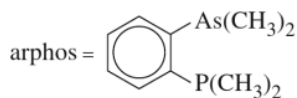
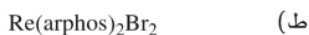
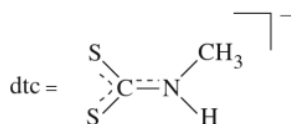
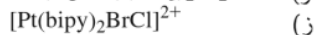
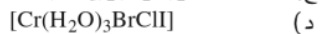
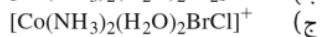
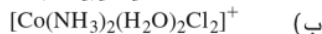
6-9 ارسم متشكلات معقد tris(glycinato) cobalt(III) جميعها حيث تنتج ليجاند glycinato الكلايية من فقد بروتون حمضي من مركب glycine  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})$  لتتمكن من الارتباط مع أيون النحاس من خلال ذرة الأكسجين والنتروجين.

7-9 حدِّ مجموعة تماثل (point group) كل من متشكلات  $\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{NHR})_2(\text{PMe}_3)_2$  الثلاث التالية.

المرجع: (F. A. Cotton, E. V. Dikarev and W. Wong . Inorganic chem. . 1997 , 36, 2670)



8-9 ارسم متشكلات المعقدات التالية جميعها مع تحديد أي منها هو صور مرآوية (enantiomers) غير منطبقة.



9-9 عند تحضير معقد له صيغة جزيئية  $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ ، تم رصد طيفه في المنطقة تحت الحمراء ووُجد أن له

حزمتي امتصاص C - O، وحزمة امتصاص C - N واحدة. ما البناء المقترح لهذا المعقد؟

10-9 سمِّ المعقدات في السؤال 9 - 8 جميعها.

11-9 سمِّ المعقدات في السؤال 9 - 15 جميعها (دون التطرق للمتشكلات).

12-9 سمِّ المعقدات التالية:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	(أ)
$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	(ب)
$\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3$	(ج)
$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$	(د)
$[\text{ReH}_9]^{2-}$	(هـ)
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2][\text{BF}_4]$	(و)
$\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CH}_3\text{NC})_4$	(ز)
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3]\text{Br}$	(ح)
$[\text{Co}(\text{N}_3)(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$	(ط)

13-9 ارسم البناء الجزيئي للمعقدات التالية:

(أ) cis-diamminebromochloroplatinum(II)

(ب) Diaquadiiododinitritopalladium(IV) (الليجنادات في وضعية trans)

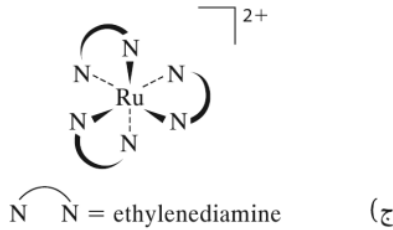
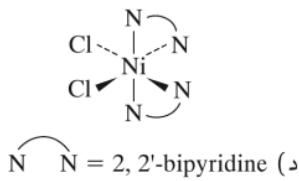
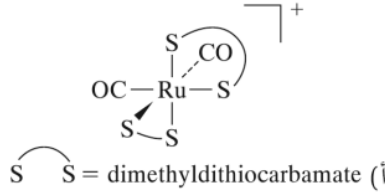
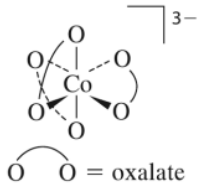
(ج) Tri-μ- carbonylbis(tricarbonyl)iron(0)

14-9 ما عدد المتشكلات الممكنة للمعقد الثماني الأوجه الذي له صيغة جزيئية  $M(\text{ABC})(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{Br}$ ، حيث إن

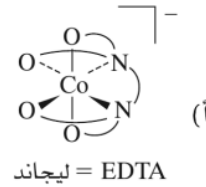
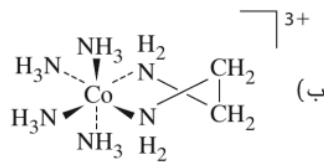
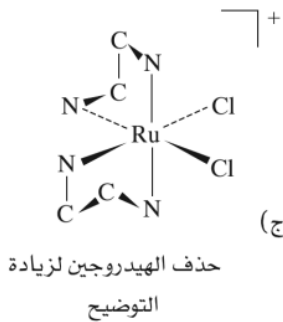
ABC هي ليجاند ذات ثلاثة أسنان:  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{PH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{AsH}_2$ . كم زوجاً من هذه المتشكلات هو

صورة مرآوية غير منطبقة (enantiomer) للآخر. ارسم هذه المتشكلات جميعها.

15-9 حدّد المميزات الكايرالية ( $\Lambda-\Delta$ ) للمعقدات التالية:



16-9 أي من هذه المركبات هو مركب كايرالي؟

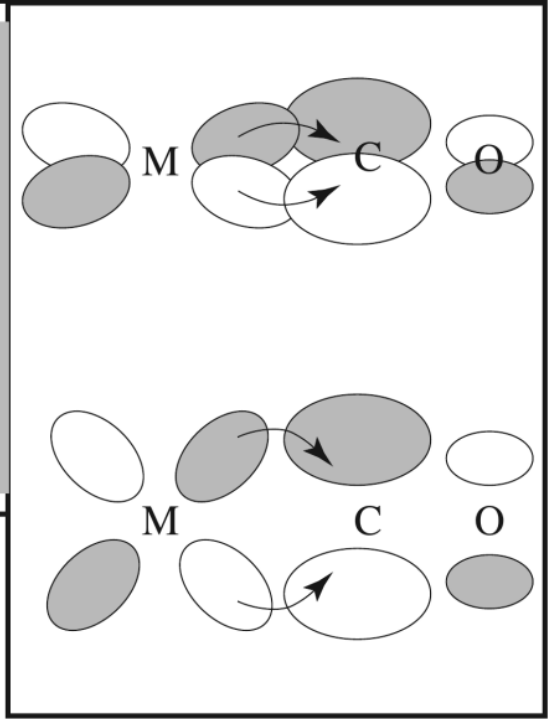


- 17-9 حدّد مميزات تماثل  $\lambda$  أو  $\mu$  للحلقات الكلابية في المعقدات المذكورة في سؤال 9 - 16 فرع ب، و ج.
- 18-9 عند إذابة  $\text{OsO}_2\text{F}_4$  - cis في  $\text{SbF}_5$  يتكون الأيون الموجب  $\text{OsO}_2\text{F}_3^+$ . وعند رصد  $^{19}\text{F}$  NMR لهذا الأيون وجد أن له حزمتين؛ الأولى ثنائية، والثانية ثلاثية. ووجد أن نسبة مساحة الأولى إلى مساحة الثانية 1 : 2. ما البناء المتوقع لهذا الأيون؟ وما مجموعة تماثله؟  
المرجع: (W . J . Casteel, Jr., D . A . Dixon, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4310)
- 19-9 عند تفتيت عينة صلبة من معقد  $\text{Cu}(\text{CN})_2$  بواسطة شعاع ليزر طول موجته 1064 nm ، تكونت عدة أيونات تحتوي على  $\text{Cu}^{2+}$  له عدد تناسق 2 مرتبط من خلال ليجاند جسرية  $\text{CN}^-$  . وأعطيت هذه الأيونات مجتمعة الاسم ' abacus ' . ما البناء المقترح لهذه الأيونات؟  
المرجع: (I . G . Dance, P . A . W. Dean and K. J. Fisher, *Inorg. Chem.* **1994**, 33 , 6261)
- 20-9 ما عدد المتشكلات الممكنة للمعقد  $[\text{Au}(\text{PR}_3)_2]^+$  حيث إن R = mesityl علماً بأن المعقد أظهر ميلاً لتغيير متشكلاته على درجة حرارة منخفضة؛ بسبب الاكتظاظ حول ذرة الفوسفور.  
المرجع: (A. Baylor, G. A. Bowmaker and H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.*, **1996** , 35, 5959).

## الفصل

# 10

## الكيمياء التناسقية II: الربط



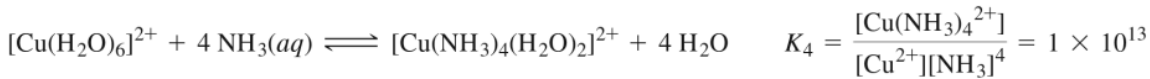
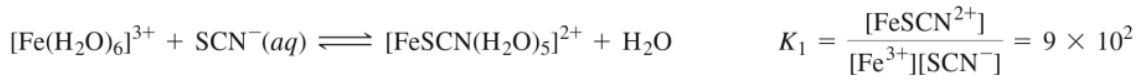
### 1-10

#### الأدلة التجريبية على البناء الإلكتروني

إن المعيار الأساسي لنجاح أي نظرية ربط في المعقدات التناسقية هو القدرة على تفسير سلوك هذه المعقدات الذي يتم رصده في المختبر. وسنناقش في هذه الوحدة الطرق المستخدمة في دراسة سلوك المعقدات التناسقية، وكيف استخدمت هذه الطرق لتطوير نظريات حول البناء الإلكتروني، والربط في المعقدات التناسقية.

### 1-1-10 البيانات التيرموديناميكية

إن أي نظرية ربط مقنعة يجب أن تكون قادرة على تفسير طاقة المركبات التناسقية. وتحدد طاقة المركبات عملياً بطريقة غير مباشرة من خلال قياسات الإنثالبي، والطاقة الحرة للتفاعلات. يستخدم علماء الكيمياء غير العضوية ثابت التكوين أو الاستقرار (Formation or Stability Constant) كمؤشر على طاقة الربط (الجدول 1-10). ويتم عادةً قياس ثوابت التكوين - وهي ثوابت اتزان- في المحاليل المائية. ومن الأمثلة على ثوابت اتزان تكوين المعقدات التناسقية:



لاحظ أنه قد تم حذف جزيئات الماء من معادلات ثوابت التكوين للتبسيط. تبين القيم الكبيرة لثوابت تكوين هذه المعقدات أن ربط الليجندات محبذ أكثر من ربط الماء مع الفلز، مع الأخذ بعين الاعتبار تأثير الأنتروبي (entropy).



يمكن قياس الإنثالبي (enthalpy) بشكل مباشر من التغير في درجة حرارة التفاعل.

الجدول 1-10  
ثوابت التكوين (log K)

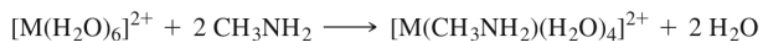
Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub>	
4.30	3.08	-0.17	3.30	Ag <sup>+</sup>
-0.07	0.09	0.9	4.24	Cu <sup>2+</sup>

المصدر: R. M. Smith and A. E. Martell, *Critical Stability Constants, Vol. 4, Inorganic Complexes*, Plenum Press, New York, 1976, pp. 40-42, 96-119.

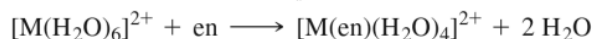
وكذلك يمكن تحديد الإنثالبي والأنثروبي من خلال التغير في ثابت الاتزان (ثابت التكوين) مع تغير درجة الحرارة (البند 6-4-2). ويجب الأخذ بعين الاعتبار تأثير جزيئات المذيب في المواد المتفاعلة، والنتيجة في أي تفاعلات في المحلول. عملياً لا تكفي قيم الثيرموديناميكية لوحدها في التنبؤ بخواص أخرى، أو بناءات، أو صيغ المعقدات التناسقية على وجه العموم. ولكن يمكن إيجاد علاقة بين الخواص الثيرموديناميكية والبناء الإلكتروني لسلسلة من المعقدات التي تحتوي على فلز واحد، وليجندات مختلفة، أو ليجندات متشابهة، وفلزات مختلفة كما سنرى في البند 10-3-2؛ حيث يمكن إيجاد علاقة بين إنثالبي التمييه والبناء الإلكتروني.

يبين الجدول 1-10 نوعاً من النتائج التي تحتاج إلى تفسير، حيث توضح قيم ثوابت الاتزان الفروقات بين الليجندات والفلزات. يعطي الجدول ثوابت تكوين معقدات Ag<sup>+</sup>، Cu<sup>2+</sup> مع ليجندات NH<sub>3</sub>، F<sup>-</sup>، Cl<sup>-</sup>، Br<sup>-</sup>. تتقارب قيم ثوابت تكوين معقدات الفلزين مع الليجندات القاسية (hard) مثل F<sup>-</sup>، NH<sub>3</sub>، لكنها تختلف كثيراً في حالة الليجندات اللينة (soft) مثل Cl<sup>-</sup>، Br<sup>-</sup>. أي أن ليجندي Cl<sup>-</sup> و Br<sup>-</sup> تتنافس بشكل أقوى مع جزيئات الماء للارتباط مع أيون الفضة من ليجاند F<sup>-</sup>. وبما أن Ag<sup>+</sup> هو أكثر ليونة من Cu<sup>2+</sup>، فإن ارتباط Ag<sup>+</sup> مع الليجندات اللينة محبذ أكثر من ارتباط Cu<sup>2+</sup> معها. ويوضح هذا المثال العلاقة بين الخواص الثيرموديناميكية ونظرية HSAB التي تمت مناقشتها في الفصل السادس. لا يرتبط الفلزان بقوة مع أيون F<sup>-</sup> القاسي، ولكن الفلز Ag<sup>+</sup> يرتبط بقوة (أكبر من Cu<sup>2+</sup>) مع الأيونات الأكثر ليونة مثل Cl<sup>-</sup>، و Br<sup>-</sup>. ومع أن هذا التفسير الوصفي مفيد، إلا أن انسجامه تماماً مع الحسابات النظرية الرصينة صعب.

يظهر تأثير الأنثروبي في تفاعلات الفلزات مع الليجندات ذات السنين مثل ethylenediamine NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> مقارنة مع الليجندات ذات المخلب مثل methylamine (CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>). عند ارتباط ذرة النيتروجين الأولى من ليجاند ethylenediamine مع أيون الفلز يصبح ارتباط ذرة النيتروجين الثانية أسهل. ويعزى هذا إلى تأثير الأنثروبي. لا يؤدي ارتباط ليجاندين من CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> مع الفلز إلى زيادة في الأنثروبي، في حين يؤدي ارتباط ليجاند واحدة من NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> مع الفلز إلى زيادة في الأنثروبي:



(عدد جزيئات المواد المتفاعلة يساوي عدد جزيئات المواد الناتجة).



(عدد جزيئات المواد الناتجة أكبر من عدد جزيئات المواد المتفاعلة).

وبناءً على ذلك، فإن معقدات الليجندات الكلابية أكثر استقراراً من معقدات الليجندات الأحادية المخلب. ومثال ذلك أن معقد [Ni(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> مستقر في محلوله المخفف في الماء، أما معقد [Ni(NH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> فهو غير مستقر في الظروف نفسها، ويتفكك منتجاً راسباً من هيدروكسيد النيكل:



ويبين الجدول 10-2 مقارنة بين ثوابت تكوين معقدات Cd<sup>2+</sup> مع ليجندات CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> و NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>، حيث تتقارب هذه المعقدات في قيم الإنثالبي، ولكنها تختلف في قيم الأنثروبي. لذا فإن

## الجدول 2-10

ثوابت تكوين معقدات  $Cd^{2+}$ :  $[Cd(CH_3NH_2)_2]^{2+}$  و  $[Cd(en)_2]^{2+}$ 

log $\beta$	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$-T\Delta S^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol K)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	الرابطة
6.52	-37.2	+20.1	-67.3	-57.3	4 $CH_3NH_2$
10.6	-60.7	-4.2	+14.1	-56.5	2 en

المصدر: F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., 1988, Wiley-Interscience, New York, p. 46.

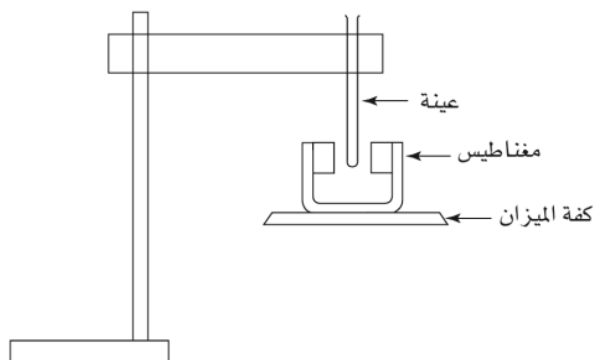
ملاحظة:  $\beta$  ثابت الاتزان الكلي لتكوين المركبات المعقدة في المحلول.

الفرق الكبير في قيم ثوابت تكوين هذه المعقدات (حوالي  $10^4$  مرة) يُعزى إلى الفرق في قيم الأنتروبي. تسمى هذه الظاهرة بالتأثير الكلابي (Chelate effect) وتكون أكثر وضوحاً عندما تكون الحلقة التي تكونها الليجاند مع الفلز خماسية أو سداسية. أما إذا كانت الحلقة أقل من ذلك، فإن المعقد يعاني من الجهد (Strain). وإذا كانت الحلقة أكبر، فإن تكوين الرابطة الكلابية يحتاج إلى ثني كبير في سلسلة الحلقة. ومع أن تأثير الأنتروبي السائد في معظم الحالات، إلا أن تأثير الإنثالبي قد يظهر في بعضها<sup>1</sup>.

## 2-1-10 القابلية المغناطيسية Magnetic Susceptibility

توفر الخواص المغناطيسية للمعقدات التناسقية معلومات غير مباشرة عن مستويات طاقة المدارات لهذه المعقدات كما في أمثلة الجزيئات الثنائية الذرة (الفصل الخامس). تنص قاعدة هوند (Hund's rule) على أن عدد الإلكترونات غير المتزاوجة (المنفردة unpaired) يجب أن يكون أعلى ما يمكن في المدارات ذات الطاقة المتساوية أو المتقاربة. تتنافر المركبات الديامغناطيسية مع المجال المغناطيسي؛ لأن إلكترونات هذه المركبات جميعها متزاوجة. في حين تجذب المركبات البارامغناطيسية إلى المجال المغناطيسي؛ لأنها تحتوي على إلكترونات منفردة في مداراتها. وتسمى عملية قياس الخاصية المغناطيسية للمركبات بالقابلية المغناطيسية<sup>2</sup>.

يبين الشكل 1-10 رسماً توضيحياً لطريقة جوي (Gouy)<sup>3</sup> في قياس الحساسية المغناطيسية<sup>4</sup> التي تعتمد على ميزان حساس ومغناطيس. توضع العينة في أنبوب زجاجي ثم يوزن مغناطيس على شكل حرف U أربع مرات: (1) يُوزن المغناطيس لوحده (2) مع الأنبوب الزجاجي المملوء بالعينة (3) مع عينة مرجعية لها حساسية مغناطيسية معروفة (4) مع الأنبوب الزجاجي فارغاً (بحيث تسمح بتصحيح أي تأثير مغناطيسي للأنبوب). إذا كانت العينة ديامغناطيسية، فإن الأنبوب يتناثر مع المغناطيس، مما يؤدي إلى زيادة وزن المغناطيس.



الشكل 1-10 جهاز قياس القابلية المغناطيسية بطريقة جوي. (المرجع:

S. S. Eaton and G. R. Eaton, *J. Chem. Educ.*, 1979, 56, 170.)

<sup>1</sup> J. J. R. Fausto da Silva, *J. Chem. Educ.*, 1983, 60, 390; R. D. Hancock, *J. Chem. Educ.*, 1992, 69, 615.

<sup>2</sup> D. P. Shoemaker, C. W. Garland, and J. W. Nibler, *Experiments in Physical Chemistry*, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1989, pp. 418-439.

<sup>3</sup> B. Figgis and J. Lewis, in H. Jonassen and A. Weissberger, eds., *Techniques of Inorganic Chemistry*, Vol. IV, Interscience, New York, 1965, p. 137.

<sup>4</sup> S. S. Eaton and G. R. Eaton, *J. Chem. Educ.*, 1979, 56, 170.

أما إذا كانت العينة بارامغناطيسية، فإنها تتجذب إلى المغناطيس، مما يؤدي إلى نقصان وزن المغناطيس بشكل قليل جداً. وتستخدم العينة المرجعية لمعايرة عملية قياس القابلية المغناطيسية لكل غرام من العينة (القابلية الكتلية)، ومن ثم تحويلها لكل مول (القابلية المولية).

وتحتاج القياسات الأكثر دقة إلى ضبط درجة الحرارة، وعدة قياسات أخرى مع تغيير قوة مجال المغناطيس. تُقاس الحساسية المغناطيسية ( $\chi$ ) بوحدة  $\text{cm}^3/\text{mole}$  حيث ترتبط مع العزم المغناطيسي (**magnetic moment**) من خلال العلاقة:

$$\mu = 2.828 (\chi T)^{\frac{1}{2}} \quad \text{حيث } T \text{ هي درجة الحرارة (Kelvin)، و } \mu \text{ هي العزم المغناطيسي بوحدة Bohr}$$

$$1 \mu_B = 9.27 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1} \quad (\text{Joules/tesla}) \text{ تساوي magnton}$$

تشأ الخواص البارامغناطيسية من أن الإلكترونات تتصرف كمغناطيس صغيرة جداً. تولد الأجسام المشحونة مثل الإلكترونات عند دورانها في حركة غزلية (Spining) ويسمى هذا بعزم المغزل المغناطيسي (Spin magnetic moment) أو **المغزل الإلكتروني (Electron spin)**. توصف الإلكترونات التي لها  $m_s = -\frac{1}{2}$  بأن لها مغزلاً سالباً، في حين توصف الإلكترونات التي لها  $m_s = +\frac{1}{2}$  بأن لها مغزلاً موجباً. ويستخدم **العدد الكمي للمغزل Spin quantum number** للتعبير عن مجموع قيم  $m_s$  للإلكترونات الموجودة في التوزيع الإلكتروني جميعها. مثال: التوزيع الإلكتروني لذرة أكسجين معزولة هو  $1s^2 2s^2 2p^4$  O: يحتوي مدار  $p$  على إلكترونين غير متزاوجين، وإلكترونين متزاوجين. وبناءً على ذلك:  $1 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = +\frac{1}{2}$  ينتج من عزم المدار الزاوي (orbital angular momentum) والذي يوصف بالعدد الكمي مدار  $L$  عزم مغناطيسي إضافي. ويمكن حساب قيمة  $L$  من مجموع قيم  $m_l$  للإلكترونات الموجودة جميعها. فإذا كانت القيم القصوى  $m_l$  للإلكترونات الموجودة في مدار  $p^4$  لذرة الأكسجين هي:  $+1$  لإلكترونين، و  $0$  لإلكترون، و  $-1$  لإلكترون.

فإن:  $1 = 1 + 0 - 1 + 1 = 1$  وعند جمع مساهمات  $S$ ، و  $L$  للعزم المغناطيسي، فإنها تجمع كمتجهتين لتعطي العزم المغناطيسي الكلي للذرة أو الجزيئية. وسنناقش في الفصل 11 الأعداد الكمية  $S$ ، و  $L$ .

### تمرين 1-10

احسب قيم  $S$ ، و  $L$  لذرة النيتروجين.

وللتعبير عن مساهمة عزم المغزل المغناطيسي للإلكترون، وعزم المدار الزاوي في العزم المغناطيسي الكلي، فقد وضعت المعادلة التالية:

$$\mu_{S+L} = g \sqrt{[S(S+1)] + [\frac{1}{4}L(L+1)]}$$

حيث  $\mu$  = العزم المغناطيسي الكلي.

$g$  = ثابت التحويل إلى العزم المغناطيسي (gyromagnetic ratio).

$S$  = عدد الكم المغزلي.

$L$  = عدد الكم المداري.

ومع أن تحديد البناء الإلكتروني يحتاج إلى أخذ عزم المدار بعين الاعتبار، فقد وجد أنه عند دراسة معقدات فلزات الصف الأول الانتقالية أن مساهمة عزم المدار الزاوي قليلة جداً؛ لذا فإن عزم المغزل كافٍ.

$$\mu_S = g \sqrt{S(S+1)}$$

أما بالنسبة لمعقدات الفلزات الانتقالية الأثقل، واللانثانيدات، فإن مساهمة عزم المدار الزاوي كبيرة، ويجب أخذها بعين الاعتبار. ويغلب الاهتمام بعدد الإلكترونات المنفردة عند دراسة المعقدات الانتقالية. وبما أن قيم  $\mu$  تتغير بشكل كبير مع تغيير عدد الإلكترونات المنفردة، فإن الخطأ الناتج من أخذ عزم المغزل فقط

بعين الاعتبار قليل. لذا سنركز على عزم المغزل فقط اعتباراً من الآن.

وتبلغ قيمة  $g$  بوحدة Bohr magnetons 2.00023 أي 2 تقريباً:  
عندها تصبح معادلة عزم العزل فقط  $\mu_S$ ، كما يلي:

$$\mu_S = 2\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{4S(S+1)}$$

وبما أن:  $S = \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$  لكل من الالكترونات غير المتزاوجة، فإن المعادلة تكتب كالتالي:

$$\mu_S = \sqrt{n(n+2)}$$

حيث إن  $n$  هو عدد الالكترونات غير المتزاوجة، وهذه المعادلة التي تستعمل في الغالب.

ويبين الجدول 3-10 تغير قيم  $\mu_S$ ،  $\mu_{S+L}$  مع تغير قيم  $n$ ، وكذلك بعض قيم العزوم التجريبية.

### تمرين 2-10

بيّن أن  $\sqrt{4S(S+1)}$  و  $\sqrt{n(n+2)}$  متكافئتين

### تمرين 3-10

احسب العزم المغناطيسي للمغزل فقط لكل من الأيونات والذرات التالية: (ملحوظة: راجع البند 2-4-2 في التوزيع الإلكتروني لهذه الذرات والأيونات)



هنالك عدة تقنيات تستخدم لقياس القابلية المغناطيسية مثل: الطنين المغناطيسي<sup>5</sup>، وطريقة فارادي التي توظف مجالاً مغناطيسياً غير متماثل<sup>6</sup>.

### الجدول 3-10

العزوم المغناطيسية العملية والنظرية

الأيون	$n$	$S$	$L$	$\mu_S$	$\mu_{S+L}$	القيم التي تم ملاحظتها
V <sup>4+</sup>	1	$\frac{1}{2}$	2	1.73	3.00	1.7-1.8
Cu <sup>2+</sup>	1	$\frac{1}{2}$	2	1.73	3.00	1.7-2.2
V <sup>3+</sup>	2	1	3	2.83	4.47	2.6-2.8
Ni <sup>2+</sup>	2	1	3	2.83	4.47	2.8-4.0
Cr <sup>3+</sup>	3	$\frac{3}{2}$	3	3.87	5.20	~3.8
Co <sup>2+</sup>	3	$\frac{3}{2}$	3	3.87	5.20	4.1-5.2
Fe <sup>2+</sup>	4	2	2	4.90	5.48	5.1-5.5
Co <sup>3+</sup>	4	2	2	4.90	5.48	~5.4
Mn <sup>2+</sup>	5	$\frac{5}{2}$	0	5.92	5.92	~5.9
Fe <sup>3+</sup>	5	$\frac{5}{2}$	0	5.92	5.92	~5.9

المصدر: F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed., Wiley, New York, 1980, pp. 627-628.

ملاحظة: اعطيت قيم العزوم جميعها بوحدات Bohr magnetons

<sup>5</sup> D. F. Evans, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2003.

<sup>6</sup> L. N. Mulay and I. L. Mulay, *Anal. Chem.*, **1972**, *44*, 324R.

### 10-1-3 الأطياف الإلكترونية (Electronic Spectra)

توفر الأطياف الإلكترونية معلومات مهمة حول مستويات طاقة المدارات، حيث إن طاقة الضوء الممتص تساوي الفرق بين طاقة المستوى الذي ينتقل منه الإلكترون ومستوى الطاقة الذي ينتقل إليه الإلكترون. وتعتمد طاقة الضوء الممتص على مستويات طاقة المدارات، ومدى إشغالها بالإلكترونات. ومن الملاحظ أن أطياف امتصاص الضوء أكثر تعقيداً مما تبدو من مستويات الطاقة التي سندرسها في هذا الفصل. وستتم مناقشة الأطياف الإلكترونية للمعقدات التناسقية في الفصل 11 الذي سيبين أن الكثير من المعلومات حول الربط في المعقدات التناسقية قد تم استنباطها من الأطياف الإلكترونية.

### 10-1-4 عدد التناسق والشكل الجزيئي

يمكن تحديد عدد التناسق والشكل الجزيئي بالاعتماد على التركيب الإلكتروني للمعقد التناسقي في بعض الحالات. هذا مع التذكير بأن هنالك عوامل أخرى تحدد عدد التناسق والشكل الجزيئي. فعلى سبيل المثال؛ يمكن أن يأخذ المعقد الرباعي التناسق أي من البناءين رباعي الأوجه أو المستوى المربع. تتخذ معقدات Pt(II) شكلاً مستويًا مربعاً بشكل شبه مطلق، في حين تتخذ معقدات Ni(II)، و Cu(II) الشكلين؛ رباعي الأوجه، والمستوى المربع استناداً إلى طبيعة الليجندات. ويمكن أن تساعد الفروق في التركيب الإلكتروني في تفسير الفروق في البناء كما سنرى في هذا الفصل.

### 10-2-1 المصطلحات (Terminology)

هنالك الكثير من المصطلحات التي استخدمت في وصف النظريات المقترحة حول البناء الإلكتروني للمعقدات التناسقية، والتي قد تختلف من مؤلف إلى آخر. لذا لا بد من تعريف هذه المصطلحات التي ستستخدم في هذا الكتاب، وذلك بحسب تسلسلها التاريخي:

**نظرية رابطة التكافؤ (Valence bond theory):** تعتمد هذه النظرية في تفسير الربط في المعقدات التناسقية على المدارات المهجنة (hybrid orbitals) وأزواج الإلكترونات غير المرتبطة (electron pairs) كما في المركبات البسيطة. ومع أن هذه النظرية لا تستخدم هذه الأيام، إلا أن فكرة التهجين ما تزال شائعة.

**نظرية المجال البلوري (crystal field theory):** نظرية إلكتروستاتيكية، تستخدم لوصف انقسام مدارات  $d$  للفلز إلى عدة مستويات من الطاقة. ويمكن أن تحدد هذه النظرية مستويات الطاقة الإلكترونية التي تحدد الأطياف المرئية، وفوق البنفسجية للمعقدات التناسقية، ولكنها لا تفسر الربط في هذه المعقدات.

**نظرية مجال الليجاند (Ligand field theory):** تفسر هذه النظرية الربط في المعقدات التناسقية بالاعتماد على مستويات الطاقة الإلكترونية للمدارات الحدودية (frontier orbitals). وتستخدم هذه النظرية بعض مصطلحات نظرية المجال البلوري، ولكنها تضيف مصطلحات جديدة حول مدارات الربط. ولا تتضمن هذه النظرية وصفاً لطاقة مدارات الربط هذه.

**طريقة الاندماج الزاوي (Angular overlap method):** تستخدم هذه الطريقة لتحديد طاقة المدارات النسبية بالاعتماد على حسابات المدارات الجزيئية. لذا تأخذ هذه الطريقة بالحسبان طاقة الربط، واتجاه المدارات الحدودية كذلك.

وسنناقش في الصفحات القادمة نظريتي رابطة التكافؤ، والمجال البلوري بشكل مختصر لبيان التسلسل التاريخي في تطور هذه النظريات. أما نظريتا مجال الليجاند والاندماج الزاوي اللتان يمكن استخدامهما في تقدير مستويات طاقة المدارات، فستتم مناقشتهما بشكل أوسع؛ وذلك لأن هاتين النظريتين توفران أساس دراسة الربط في المعقدات التناسقية في هذا الكتاب.

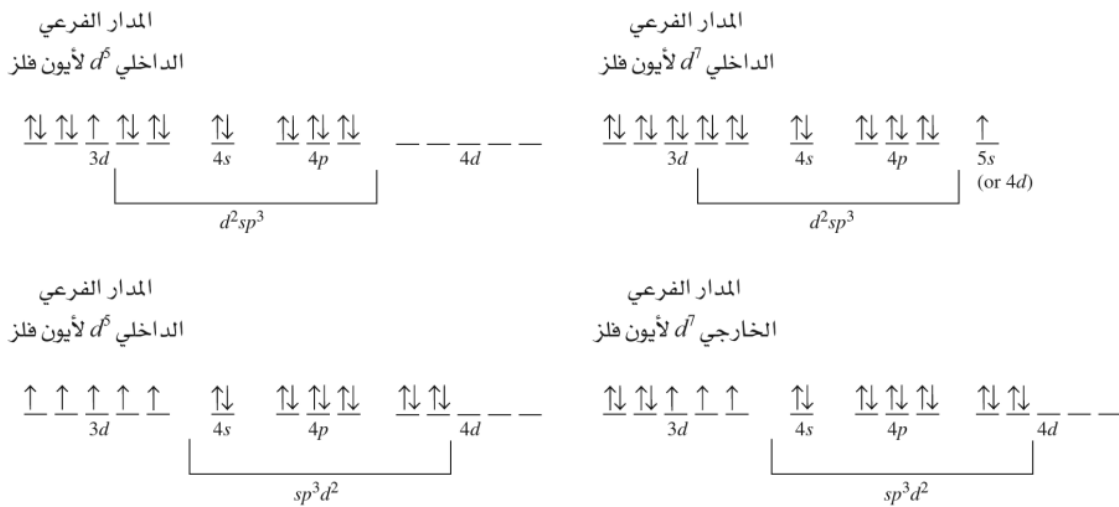
## 2-2-10 مقدمة تاريخية

## نظرية رابطة التكافؤ

تعتمد نظرية رابطة التكافؤ التي وضعها باولينغ في الثلاثينيات من القرن العشرين على فكرة التهجين التي تمت مناقشتها في الفصل الخامس<sup>7</sup>. تعتمد المعقدات الثمانية الأوجه على تهجين مدارات  $d^2sp^3$  للفلز. ويمكن استعمال مدارات 3d، أو 4d في عملية تهجين مدارات فلزات الصف الأول الانتقالية. وقد اقترح باولينج في البداية أن البناء تساهمي في حالة تهجين 3d، وأيون في حالة تهجين 4d. ولكنه غيّر هذا الوصف إلى ربط عالٍ، وربط منخفض. أو إلى معقدات المدار الداخلي (3d)، والمدار الخارجي (4d). ويحدد قياس القابلية المغناطيسية عدد الإلكترونات المنفردة. كما تحدد أي مدارات d قد استعملت في عملية التهجين. ويستخدم حالياً مصطلح منخفض، أو عالي المغزل لوصف التوزيعين الإلكترونيين المحتملين لأيونات  $d^4$  إلى  $d^7$  كما سنناقش في البند 2-3-10.

يحتوي أيون Fe(III) خمسة إلكترونات غير متزاوجة في مدارات 3d. ويبلغ عدد الإلكترونات المنفردة في المعقدات التناسقية ( $d^5$ ) الثمانية الأوجه 1، أو 5. فإذا كان عدد الإلكترونات المنفردة في المعقد 1، فإن إلكترونات الليجندات تجبر إلكترونات مدارات 3d على التزاوج، ويستخدم مدارين من 3d (الداخلية) في التهجين والربط (الشكل 2-10). أما إذا كان عدد الإلكترونات المنفردة في المعقد 5، فإن الليجندات لا ترتبط بشكل قوي، ولا تجبر الإلكترونات مدارات 3d على التزاوج، الأمر الذي اضطرر باولينج إلى استعمال مدارات 4d (الخارجية) في عملية التهجين والربط (الشكل 2-10).

يبلغ عدد الإلكترونات المنفردة في معقدات  $d^7$  (مثل معقدات Co(II)) 1، أو 3. وإذا كان عدد الإلكترونات المنفردة 1 (المغزل المنخفض)، فإن الإلكترون السابع يجب أن يوضع في  $5s$  (الشكل 2-10). أما إذا كان عدد الإلكترونات المنفردة 3 (المغزل العالي)، فإن مدارات 4d يجب أن تستعمل في عملية التهجين والربط دون استعمال مدارات 3d. ويمكن تطبيق المبادئ نفسها في حالة معقدات  $d^8$ ، أو  $d^9$  للفلزات Ni(II) و Cu(II) مع أن هذه المعقدات قد تتخذ بناءً رباعي الأوجه، أو بناءً مستويًا مربعًا.



الشكل 2-10 معقدات المدارين الخارجي والداخلي. تبعاً إلكترونات الليجاند في كل حالة في  $d^2sp^3$ . أما المدارات الأخرى فتتبعاً بإلكترونات الفلز.

<sup>7</sup> L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960, Chapter 5.

<sup>8</sup> B. N. Figgis and R. S. Nyholm, J. Chem. Soc., 1959, 338; J. S. Griffith and L. E. Orgel, Q. Rev. Chem. Soc., 1957, XI, 381.

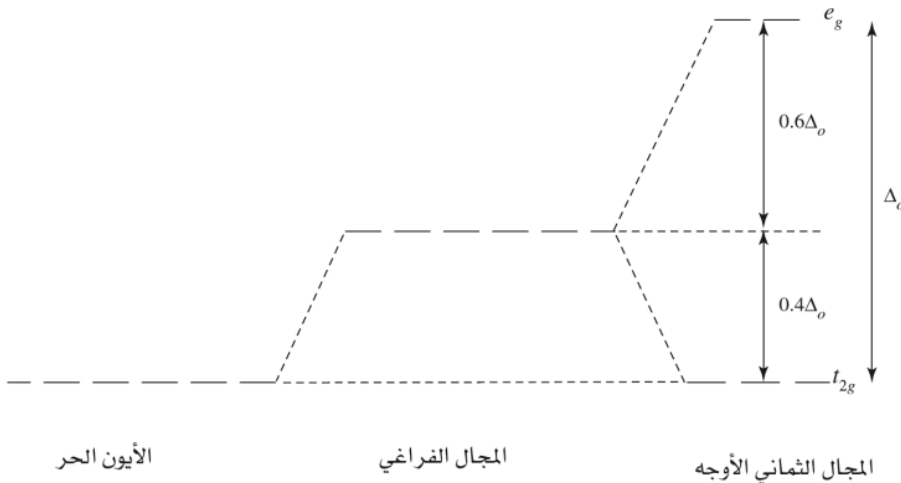
كان لنظرية رابطة التكافؤ دور بارز في تطوير نظرية الربط في المعقدات التناسقية، ولكنها لا تستخدم بشكل كبير في الوقت الراهن إلا عند نقاش المدارات المهجنة. والسبب في ذلك أن استعمال مدارات  $4d$  ذات الطاقة المرتفعة غير مبرر، كما أن هذه النظرية لا تستطيع تفسير الأطياف الإلكترونية للمعقدات. وبما أن الكثير من النتائج العملية تُشتق من الأطياف الإلكترونية؛ فهذه مشكلة كبيرة.

### نظرية المجال البلوري

تم تطوير نظرية المجال البلوري في بداية الأمر<sup>9</sup> في الثلاثينيات من القرن العشرين لتفسير الأطياف الإلكترونية لأيونات الفلزات في بلوراتها، حيث يحيط بالفلز أيون معين (مثل أيون الأكسيد) يقوم بتوليد مجال إلكتروستاتيكي له تماثل يعتمد على التركيب البلوري. ويؤدي المجال الإلكترونيستاتيكي إلى انقسام مدارات  $d$ . حيث يمكن حساب طاقة الانقسام بصورة تقريبية. لا تتعامل نظرية المجال البلوري مع الروابط التساهمية؛ لأنها غير موجودة في البلورات الأيونية. لذا تم تطوير النظرية الجزيئية<sup>10</sup> بعد زمن قصير، وذلك بعد أن تبين وجود ترتيب مشابه لليجندات المشحونة والمتعادلة المانحة لزوج الإلكترونات حول أيون الفلز في المعقدات التناسقية. ولكن لم تستخدم أي من النظريتين بشكل واسع حتى 1950 عندما زاد الاهتمام بالمعقدات التناسقية.

عند وضع مدارات  $d$  لأيون معين في مجال ثماني الأوجه لليجندات لكل منها زوج من الإلكترونات، فإن إلكترونات مدارات  $d$  تتناثر مع هذا المجال. وبما أن مداري  $d_{x^2-y^2}$  و  $d_{z^2}$  موجهان نحو اليجندات بشكل مباشر، فإن طاقتهما تزداد. أما مدارات  $d_{xy}$ ،  $d_{xz}$ ، و  $d_{yz}$  التي تقع بين محاور اليجندات، فلا تتأثر بالمجال الذي تحدثه اليجندات. ويرمز إلى الفرق في الطاقة بين المدارات المنقسمة بـ  $\Delta_o$  (حيث يشير الحرف  $o$  إلى الشكل الثماني الأوجه). وتستخدم المراجع القديمة  $10Dq$  بدلاً من  $\Delta_o$ . وتوفر هذه النظرية طريقة سهلة لفهم انقسام مدارات  $d$  في المعقدات التناسقية. كما يمكن توسيع نطاق هذه النظرية لتشمل حسابات كمية أكثر. وقد تم تطوير نظرية المجال البلوري إلى نظرية مجال اليجاند لتفسير الربط الثنائي ( $\pi$ ) في المعقدات التناسقية، وكذلك لحساب طاقة مستويات الطاقة بدقة أكثر.

يبين الشكل 10-3 تأثير مجال اليجندات على مدارات  $d$  لأيون الفلز. ترتفع طاقة مدارات  $d$  جميعها إذا كان تأثير المجال كروياً إلى سطح أعلى من سطح طاقة مدارات  $d$  لأيون الفلز الحر. يقع سطح طاقة المدارات التي تُسمى  $t_{2g}$  تحت سطح طاقة المجال الكروي بقيمة  $0.4 \Delta_o$ . في حين يقع سطح طاقة المدارات التي تسمى  $e_g$  فوق سطح طاقة المجال الكروي بقيمة  $0.6 \Delta_o$  (الشكل 10-3). وبناءً على ذلك، فإن الطاقة الكلية لمدارات  $t_{2g}$  تساوي  $-1.2\Delta_o = -0.4\Delta_o \times 3$ . وكذلك فإن طاقة مدارات  $e_g$  الكلية تساوي  $+1.2\Delta_o = +0.6\Delta_o \times 2$ .



الشكل 10-3 انقسام مدارات  $d$  في المجال البلوري.

<sup>9</sup> H. Bethe, *Ann. Phys.*, **1929**, 3, 133.

<sup>10</sup> J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.*, **1935**, 3, 807.

ويسمى الفرق في الطاقة بين التوزيع الإلكتروني الواقعي والتوزيع الإلكتروني في المجال الكروي المتماثل بطاقة استقرار المجال البلوري (CFSE, Crystal field stabilization energy) وتساوي طاقة استقرار مجال الليجانده (LFSE, Ligand field stabilization energy) والتي ستم مناقشتها في هذا الفصل.

تعاني نظرية المجال البلوري من مشاكل رئيسة تتمثل في عدم مقدرتها على تفسير الربط في المعقدات التناسقية، وكذلك عدم وضوح مفهوم التناظر بين مدارات الفلز والليجانده. وكما تبين لنا في مناقشة المدارات الجزيئية، فإن أي تأثير متبادل بين المدارات سيؤدي إلى مدارات ذات طاقة أعلى، ومدارات أخرى ذات طاقة أقل. وتكمن مشكلة نظرية المجال البلوري في أنها لا تتضمن هذه المدارات ذات الطاقة الأقل (مدارات الربط)؛ لأنها تعتمد على التأثير المتبادل الإلكترونيستاتيكي. وبناءً على ذلك، لم تتجح نظرية المجال البلوري في تفسير البناء الإلكتروني بشكل كامل.

قام العالمان جريفيث (Griffith) وأورجيل (Orgel)<sup>11</sup> بدمج نظريتي المجال البلوري والمدارات الجزيئية في نظرية أكثر تطوراً، وهي نظرية مجال الليجانده. وستتم مناقشة هذه النظرية استناداً إلى أعمال هذين العالمين.

### 3-10

#### نظرية مجال الليجانده

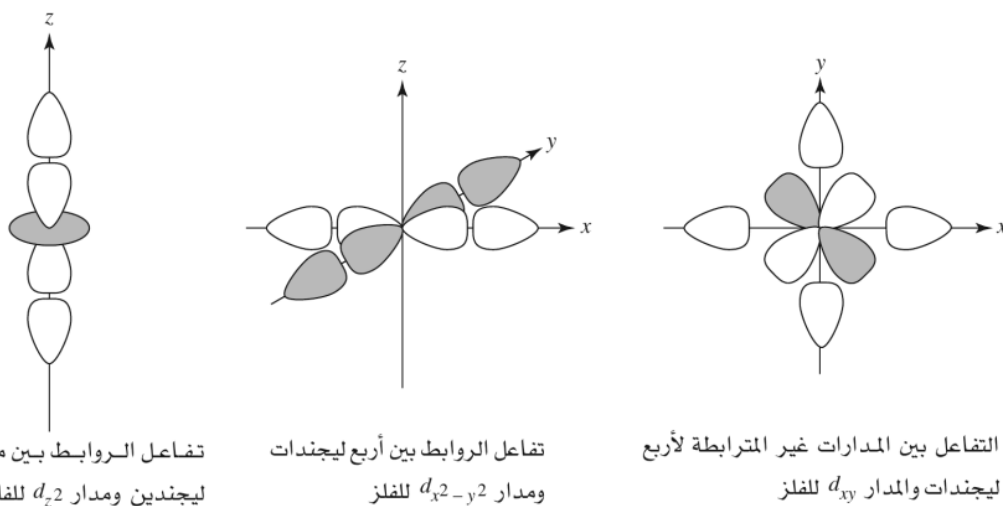
### 1-3-10 المدارات الجزيئية للمعقدات الثمانية الأوجه

تنتج المدارات الجزيئية للمعقدات الثمانية الأوجه من دمج ذرة الفلز المركزية مع ست ليجندين قادرة على منح ستة أزواج من الإلكترونات من نوع  $\sigma$ . يبين الشكل 4-10 التأثير المتبادل بين مدارات  $d$  للفلز مع الليجانده. تكون مدارات  $d_{x^2-y^2}$ ، و  $d_{z^2}$  للفلز مع مدارات الليجانده مدارات ربط، أما مدارات  $d_{xy}$ ،  $d_{xz}$ ، و  $d_{yz}$  للفلز فلا تستطيع ذلك. وكذلك ترتبط مدارات  $s$  للفلز مع مدارات الليجانده (بشكل ضعيف، ولكن بشكل متماثل مع الليجانده جميعها). وكذلك ترتبط مدارات  $p$  للفلز مع زوج من مدارات الليجانده.

تكون مدارات الليجانده الستة مجتمعة تمثيلاً مختزلاً ( $\Gamma$ ) في المجموعة النقطية  $O_h$ . ويمكن اختزال هذا التمثيل بالطريقة المبينة في البند 4-4-2 باستعمال جدول صفة تماثل  $O_h$  (الجدول 4-10) إلى:

$$\Gamma = A_{1g} + T_{1u} + E_g$$

كما هو مبين في الصفوف الثلاثة الأخيرة للجدول 4-10.



الشكل 4-10 تأثير مدارات الفلز بالليجانده في معقدات ثمانية الأوجه.

<sup>11</sup>J. S. Griffith and L. E. Orgel, *Q. Rev. Chem. Soc.*, 1957, XI, 381.



الجدول 4-10  
جدول صفة تماثل  $O_h$ 

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(= C_4^2)$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$	
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		$(xy, xz, yz)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
$E_u$	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	$(x, y, z)$	
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		
$\Gamma$	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2		$x^2 + y^2 + z^2$
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	$(x, y, z)$	
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$

يتوافق تماثل مدارات الليجنندات الستة من نوع  $\sigma$  (مدارات مهجنة من نوع  $p$ ) مع تماثل مدارات  $4s$ ، و  $4p_z$ ،  $4p_y$ ،  $4p_x$  و  $3d_{z^2}$  و  $3d_{x^2-y^2}$  للفلز. وينتج من دمج مدارات الليجنندات مع مدارات الفلز ستة مدارات ربط ( $\sigma$ ) وستة مدارات نابذ للارتباط ( $\pi$ ) لها تماثل  $A_{1g}$ ،  $e_g$ ، و  $t_{1u}$ . تبعاً لمدارات الربط بستة إلكترونات من الليجنندات. أما مدارات الفلز التي لها تماثل  $T_{2g}$  وهي ( $d_{yz}$ ،  $d_{xz}$ ،  $d_{xy}$ ) فلا تتوافق مع تماثل مدارات الليجنندات مما يبقيها مدارات غير رابطة ( $\pi$ ). وتبعاً لمدارات نابذ للارتباط وغير الربط بالإلكترونات الفلز.

ويبين الشكل 5-10 مستويات طاقة المدارات الجزيئية للمعدن الثمانية الوجه مع الأخذ بعين الاعتبار أن الربط من نوع  $\pi$  محذوف، وذلك لحين مناقشته في البند 3-3-10.

تركز معظم نقاش مجالات الليجنندات الثمانية الأوجه على مدارات  $t_{2g}$ ، والمدارات الأخرى الأعلى طاقة. توفر الإلكترونات المعبأة في مدارات الربط الطاقة اللازمة لجمع أجزاء المعقد بعضها مع بعض. وتحدد الإلكترونات المعبأة في مدارات غير رابطة، ومدارات نابذ للارتباط (والتي تعتمد على طبيعة الليجاند) تفاصيل أخرى مثل: البناء، والخواص المغناطيسية، والطيف الإلكتروني.

### 2-3-10 انقسام المدارات والغزل الإلكتروني

تشغل إلكترونات الليجنندات في المعقدات الثمانية الأوجه مدارات الربط الجزيئية الستة، أما إلكترونات الفلز، فتشغل مدارات غير رابطة  $t_{2g}$ ، ونابذ للارتباط  $e_g$ . ويسمى الفرق في الطاقة بين مجموعة مدارات ( $e_g$  و  $t_{2g}$ ) بـ  $\Delta_o$ . وتشبه هذه الحالة الانقسام في مدارات  $d$  التي تمت مناقشتها في هذا الفصل سابقاً. وتسمى الليجنندات التي ترتبط بشكل قوي مع الفلز بليجنندات المجال القوي. وتؤدي هذه الليجنندات إلى انقسام كبير بين مدارات  $e_g$  و  $t_{2g}$  (قيمة  $\Delta_o$  كبيرة). أما الليجنندات التي ترتبط بشكل ضعيف مع الفلز، فتسمى ليجنندات المجال الضعيف، وتؤدي إلى انقسام قليل بين مدارات  $e_g$  و  $t_{2g}$  (قيمة  $\Delta_o$  صغيرة). عند توزيع إلكترونات الأيون الذي له  $d^0$  إلى  $d^1$ ، و  $d^2$  إلى  $d^3$ ، و  $d^4$  إلى  $d^5$ ، و  $d^6$  إلى  $d^7$ ، و  $d^8$  إلى  $d^9$ ، و  $d^{10}$  في مدارات  $e_g$  و  $t_{2g}$ ، ولا يكون هنالك فرق بين ليجنندات

## الجدول 5-10

## حالات المغزل وقوة مجال الليجاند

مركب معقد بليجندات ضعيفة التأثير (المغزل المرتفع)

$\Delta_o$	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \uparrow \text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \uparrow \uparrow \text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \text{---} \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \uparrow \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$
	$d^1$	$d^2$	$d^3$	$d^4$	$d^5$

$\Delta_o$	$\begin{array}{c} \uparrow \uparrow \\ \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \uparrow \\ \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \uparrow \\ \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \uparrow \\ \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \\ \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \end{array}$
	$d^6$	$d^7$	$d^8$	$d^9$	$d^{10}$

مركب معقد بليجندات قوية التأثير (المغزل المنخفض)

$\Delta_o$	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \uparrow \text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \uparrow \uparrow \text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \uparrow \downarrow \downarrow \downarrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \uparrow \downarrow \uparrow \end{array}$
	$d^1$	$d^2$	$d^3$	$d^4$	$d^5$
$\Delta_o$	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \text{---} \\ \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \uparrow \\ \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \uparrow \\ \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \\ \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \end{array}$
	$d^6$	$d^7$	$d^8$	$d^9$	$d^{10}$

تعتمد طاقة التزاوج بين إلكترونين (كما بينا في البند 2-2-3) على طاقة التناظر الكولومبية بين الإلكترونين ( $\Pi_e$ ) في المنطقة نفسها، وعلى طاقة التبادل الميكانيكي الكمي  $\Pi_e$ . وتحدد قيم  $\Delta_o$ ،  $\Pi_e$ ، و  $\Pi_e$  ما إذا كان التوزيع الإلكتروني عالي المغزل أو منخفض المغزل، حيث يفضل التوزيع ذو الطاقة الأقل للمعقد في الحالة الأكثر استقراراً. هذا مع التذكير بأن قيمة  $\Pi_e$  موجبة (مؤشر لعدم الاستقرار) وقيمة  $\Pi_e$  سالبة (مؤشر لزيادة الاستقرار).

فعلى سبيل المثال؛ يحوي الأيون الذي له  $d^5$  خمسة إلكترونات موزعة؛ ثلاثة في مدارات  $t_{2g}$ ، واثنين في مدارات  $e_g$  (توزيع عالي المغزل) أو خمسة في مدارات  $t_{2g}$  (توزيع منخفض المغزل). ويكون عدد الإلكترونات المنفردة في الحالة الأولى خمسة، وفي الحالة الثانية إلكترون واحدًا. وبين الجدول 5-10 التوزيعات المحتملة للحالات التي لها توزيع إلكتروني:  $d^1 - d^{10}$ .

يبلغ التغيير في طاقة التبادل صفرًا عند الانتقال من التوزيع عالي المغزل إلى التوزيع منخفض المغزل في حالة أيون الفلز  $d^5$ . أما في حالة أيون الفلز  $d^6$ ، فإن هذا التغيير يكون سالبًا؛ أي أن الانتقال من التوزيع عالي المغزل إلى

### مثال

احسب طاقة التبادل للتوزيعين عالي المغزل، ومنخفض المغزل في معقد أيون فلز له  $d^6$  ثماني الأوجه. لأيون  $d^6$  أربعة أزواج تبادل في المعقد عالي المغزل، وستة أزواج في المعقد منخفض المغزل. طاقة التبادل للتوزيع عالي المغزل  $4\Pi_e$  وتنتج عن تبادل الإلكترونات 2-1، 3-1، 3-2، و 4-5 (انظر الشكل إلى اليسار) حيث إن التبادل متاح فقط بين الإلكترونات التي لها الطاقة نفسها. طاقة التبادل للتوزيع منخفض المغزل  $6\Pi_g$ ، وتنتج من تبادل الإلكترونات التي لها المغزل نفسه 2-1، 3-1، 3-2 (انظر الشكل إلى اليسار) مكررة مرتين. وبذلك فإن الفرق بين المعقدات العالية المغزل والمنخفضة المغزل هو زوجان قابلان للتبادل

### تمرين 4-10

احسب طاقة التبادل للتوزيع العالي المغزل والمنخفض المغزل لمعقد أيون الفلز الذي له  $d^5$ .

التوزيع المنخفض المغزل يكون محببًا، وتتساوى طاقة التزاوج  $\Pi$  في الحالتين  $d^5$ ، و  $d^6$  (الجدول 6-10)، حيث يختلف التوزيع العالي المغزل عن المنخفض المغزل في زوجين من الإلكترونات. وبالمحصلة فإن التغيير من توزيع عالي المغزل إلى منخفض المغزل أسهل من ناحية حسابات الطاقة لأيون  $d^6$ .

وعلى عكس طاقة التزاوج  $\Pi$ ، فإن قيمة  $\Delta_o$  تعتمد بشكل كبير على طبيعة الليجانده والفلز. يبين الجدول 6-10 قيم  $\Delta_o$  لفلزات في محاليلها المائية، أي أن الليجانده هي الماء، وهي ليجانده مجال ضعيف تؤدي إلى قيمة  $\Delta_o$  قليلة. وبشكل عام فإن قيمة  $\Delta_o$  لأيونات الفلزات الثلاثية الشحنة أكبر من قيمة  $\Delta_o$  لأيونات الفلزات الثنائية الشحنة. وكذلك يتبين من الجدول 6-10 أن قيم  $\Delta_o$  لأيونات  $d^8$  أقل منها لأيونات  $d^4$ ، و  $d^6$ ، ويعتمد عدد الإلكترونات المنفردة في المعقد على التوازن بين قيم  $\Delta_o$ ، و  $\Pi$ . إذا كانت  $\Delta_o > \Pi$ ، فإن الاستقرار يزيد، والطاقة تقل بتزاوج الإلكترونات في مدارات  $t_{2g}$ ، ويحبذ التوزيع المنخفض المغزل؛ لأنه أكثر استقرارًا.

### الجدول 6-10

قيم انقسام المدارات ( $\Delta_o$ ) ومعدل طاقة التزاوج ( $\Pi$ ) لأيونات مائية. أ.

أيون	$\Delta_o$	$\Pi$	أيون	$\Delta_o$	$\Pi$	
$d^1$			$Ti^{3+}$	18,800		
$d^2$			$V^{3+}$	18,400		
$d^3$	$V^{2+}$	12,300	$Cr^{3+}$	17,400		
$d^4$	$Cr^{2+}$	9,250	23,500	$Mn^{3+}$	15,800	28,000
$d^5$	$Mn^{2+}$	7,850 <sup>ب</sup>	25,500	$Fe^{3+}$	14,000	30,000
$d^6$	$Fe^{2+}$	9,350	17,600	$Co^{3+}$	16,750	21,000
$d^7$	$Co^{2+}$	8,400	22,500	$Ni^{3+}$		27,000
$d^8$	$Ni^{2+}$	8,600				
$d^9$	$Cu^{2+}$	7,850				
$d^{10}$	$Zn^{2+}$	0				

المصدر:  $M^{3+}$ : For  $\Delta_o$ :  $M^{2+}$  data from D. A. Johnson and P. G. Nelson, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 5666;  $M^{3+}$  data from D. A. Johnson and P. G. Nelson, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4949. For  $\Pi$ : Data from D. S. McClure, The Effects of Inner-orbitals on Thermodynamic Properties, in T. M. Dunn, D. S. McClure, and R. G. Pearson, *Some Aspects of Crystal Field Theory*, Harper & Row, New York, 1965, p. 82.

ملاحظة: أ القيم المعطاة بوحدات  $cm^{-1}$   
ب قيم مقدرة

أما إذا كانت  $\Delta_o < \Pi$  ، فإن الاستقرار يزيد في حين تقل الطاقة بزيادة عدد الإلكترونات المنفردة، ويُحبذ التوزيع العالي المغزل. ونلاحظ من الجدول 10-6 أن أيون  $\text{Co}^{3+}$  يتميز بأن له قيم  $\Delta_o$  و  $\Pi$  متقاربة. لذا فإن معقد  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  هو المعقد المائي الحر الذي له توزيع منخفض المغزل مع أن مجال ليجاند الماء ضعيف. وفي المقابل تحتاج أيونات فلزات الصف الأول الانتقالية الأخرى إلى الارتباط مع ليجندات المجال القوي حتى يكون التوزيع الإلكتروني لمعداتها منخفض المغزل.

ومن العوامل الأخرى التي تؤثر في التوزيع والمغزل الإلكتروني في المعقدات هو موقع الفلز في الجدول الدوري. تُكوّن فلزات كل من الصفين الثاني والثالث الانتقالية معقدات ذات توزيع إلكتروني منخفض المغزل أكثر من فلزات الصف الأول الانتقالية. وتُعزى هذه الظاهرة إلى سببين: الأول: التداخل الكبير بين مدارات الفلز  $4d$ ، و  $5d$  الكبيرة مع مدارات الليجندات. والثاني: نقصان طاقة التزاوج مع زيادة الحجم المتاح للإلكترونات في مدارات  $4d$ ، و  $5d$  مقارنة مع مدارات  $3d$ .

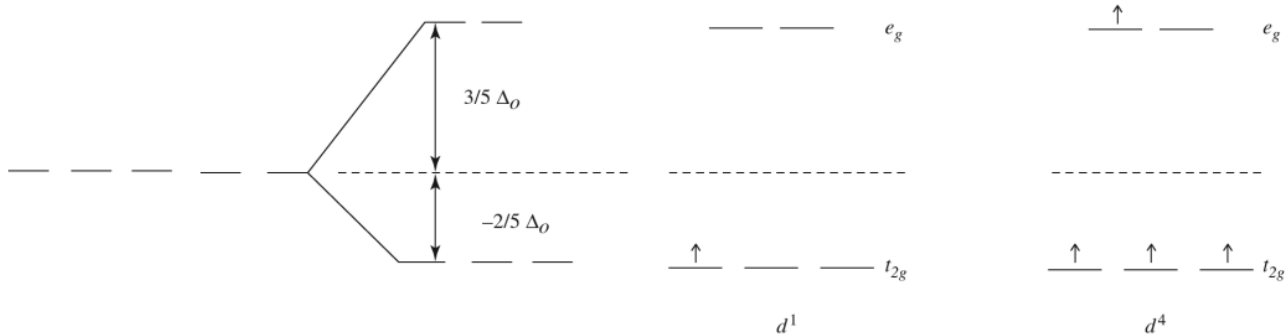
### 3-3-10 طاقة استقرار مجال الليجاند

تُعرّف طاقة استقرار مجال الليجاند (LFSE) بأنها تساوي الفرق بين طاقة المعقد التناسقي الكلية التي تنتج من انقسام المدارات تحت تأثير مجال الليجاند من جهة، وطاقة المعقد التناسقي الكلية التي تنتج من مدارات  $d$  غير المنقسمة الممتلئة بالتساوي من جهة أخرى. لذا تمثل LFSE مدى زيادة استقرار إلكترونات مدارات  $d$  نتيجة تأثير الليجاند. ويبين الشكل 10-6 طريقة حساب LFSE. يؤدي التأثير المتبادل بين مدارات  $d$  للفلز، ومدارات الليجندات إلى نقصان طاقة مدارات  $t_{2g}$  بمقدار  $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ، وزيادة طاقة مدارات  $e_g$  بمقدار  $(\frac{3}{5}\Delta_o)$  (مقارنة مع طاقة مدارات  $d$  غير المنقسمة). وبناءً على ذلك، فإن طاقة إلكترون في معقد  $d^1$  تساوي  $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ، وطاقة إلكترونات معقد  $d^4$  عالي المغزل تساوي  $-\frac{3}{5}\Delta_o + 3(-\frac{2}{5}\Delta_o) = -\frac{9}{5}\Delta_o$ . وهناك طريقة أخرى لحساب LFSE للعالم كوتون (Cotton)<sup>12</sup>.

#### تمرين 5-10

احسب LFSE لمعقد  $d^6$  في معقد له توزيع إلكتروني عالي المغزل، وآخر توزيعه الإلكتروني منخفض المغزل.

يبين الجدول 10-7 نتائج حساب LFSE لمعدّات لها توزيعان إلكترونيان: عالي المغزل ومنخفض المغزل، حيث تستخدم هذه النتائج كقيم تقريبية حتى بوجود ربط  $\pi$  كبير. ويبين العمود الأخير في الجدول 10-7 الفرق في LFSE بين التوزيعين: المنخفض المغزل والعالي المغزل. ونستنتج من هذا الفرق أنه لا يوجد فرق في LFSE، أو في عدد الإلكترونات المنفردة لمعدّات  $d^1$ ، و  $d^2$ ، و  $d^3$ ، و  $d^8$ ، و  $d^9$ ، و  $d^{10}$ . أما في معدّات  $d^4$ ، و  $d^5$ ، و  $d^6$ ، و  $d^7$  فيظهر فرق كبير في عدد الإلكترونات المنفردة وفي قيم LFSE.



شكل 10-6 انقسام طاقة المدارات تحت تأثير مجال الليجاند.

<sup>12</sup> F. A. Cotton, *J. Chem. Educ.*, 1964, 41, 466.

الجدول 7-10  
طاقة استقرار مجال الليجانده

الطاقة المتبادلة	الطاقة الكولومية	LFSE ( $\Delta_o$ )	تركيبات المجال الضعيف				عدد الإلكترونات
			$e_g$	$t_{2g}$	$d$	المدار	
		$-\frac{2}{5}$				↑	1
$\Pi_e$		$-\frac{4}{5}$				↑	2
$3\Pi_e$		$-\frac{6}{5}$			↑	↑	3
$3\Pi_e$		$-\frac{3}{5}$		↑	↑	↑	4
$4\Pi_e$		0	↑	↑	↑	↑	5
$4\Pi_e$	$\Pi_c$	$-\frac{2}{5}$	↑	↑	↑	↑↓	6
$5\Pi_e$	$2\Pi_c$	$-\frac{4}{5}$	↑	↑	↑	↑↓	7
$7\Pi_e$	$3\Pi_c$	$-\frac{6}{5}$	↑	↑	↑↓	↑↓	8
$7\Pi_e$	$4\Pi_c$	$-\frac{3}{5}$	↑	↑↓	↑↓	↑↓	9
$8\Pi_e$	$5\Pi_c$	0	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	10

مجال قوي مجال ضعيف	الطاقة المتبادلة	الطاقة الكولومية	LFSE ( $\Delta_o$ )	تركيبات المجال القوي				عدد الإلكترونات
				$e_g$	$t_{2g}$	$d$	المدار	
0			$-\frac{2}{5}$				↑	1
0	$\Pi_e$		$-\frac{4}{5}$				↑	2
0	$3\Pi_e$		$-\frac{6}{5}$			↑	↑	3
$-\Delta_o + \Pi_c$	$3\Pi_e$	$\Pi_c$	$-\frac{8}{5}$			↑	↑↓	4
$-2\Delta_o + 2\Pi_c$	$4\Pi_e$	$2\Pi_c$	$-\frac{10}{5}$			↑	↑↓	5
$-2\Delta_o + 2\Pi_c + 2\Pi_e$	$6\Pi_e$	$3\Pi_c$	$-\frac{12}{5}$			↑↓	↑↓	6
$-\Delta_o + \Pi_c + \Pi_e$	$6\Pi_e$	$3\Pi_c$	$-\frac{9}{5}$		↑	↑↓	↑↓	7
0	$7\Pi_e$	$3\Pi_c$	$-\frac{6}{5}$	↑	↑	↑↓	↑↓	8
0	$7\Pi_e$	$4\Pi_c$	$-\frac{3}{5}$	↑	↑↓	↑↓	↑↓	9
0	$8\Pi_e$	$5\Pi_c$	0	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	10

ملاحظة: بالإضافة إلى طاقة التثبيت العقلية لليجند يحوي كل زوج من الإلكترونات طاقة كولومية موجبة، ويحوي كل زوج  $\Pi_c$  من الإلكترونات لها المغزل نفسه طاقة تبادل سالبة  $\Pi_e$  عندما تكون  $\Delta_o > \Pi_c$  أول لكل من  $d^4$  عندما تكون  $\Delta_o > \Pi_c + \Pi_e$  لكل من  $d^6$  أو  $d^7$  فإن ترتيبات المجال القوي (المغزل الضعيف) تكون هي المفضلة.

يظهر تأثير LFSE في البيانات التيرموديناميكية جلياً عند دراسة إنثاليبي تمييه أيونات فلزات الصف الأولى

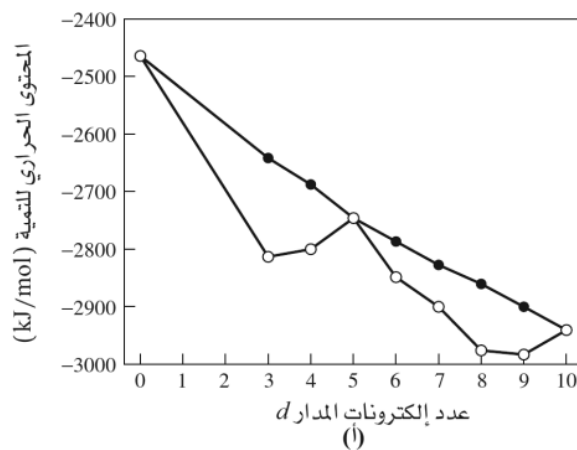
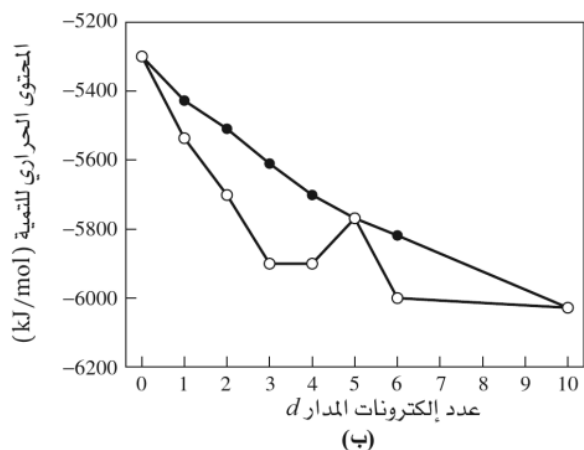
الانتقالية الشائبة الشحنة التي ترتبط مع ست ليجندات من الماء:



من المفترض أن تزداد قيمة  $\Delta H$  (تصبح أكثر سالبية؛ لأن التفاعل طارد للحرارة) بالانتقال عبر فلزات الصف الأول الانتقالية؛ وذلك لأن نصف قطر الأيون يقل، وهذا يؤدي إلى زيادة شحنة النواة، وزيادة القوى الإلكترونية-ستاتيكية بين أيون الفلز وليجندات الماء التي تتوزع في محيط كروي متماثل حول أيون الفلز كذلك. وبدلاً من ذلك، تُظهر أيونات فلزات الصف الأول الانتقالية شكل الحلقة المضاعفة المميز (الشكل 10-7) لقيم  $\Delta H$ . والمتوقع أن تكون العلاقة خطية بين قيم الإنثاليبي المصححة مع تناقص نصف قطر الأيون. لذا، فإن الفرق بين هذا الخط المتوقع والقيم العملية التي تأخذ شكل تلتين تساوي LFSE (الجدول 10-7) للمعقدات العالية المغزل<sup>13</sup>. ويجب أخذ العوامل التالية بعين الاعتبار: قيم التصحيح الصغيرة لانقسام المغزل - مدار (Spin-orbit splitting) القليلة (0 - 16kJ/mol)، والتأثير الاسترخائي (relaxation effect) الذي يسببه انقباض المسافة بين الفلز والليجانده (0 - 24kJ/mol)، وطاقة التناظر الداخلي للإلكترونات التي تعتمد على طاقة التبادل بين الإلكترونات التي لها المغزل نفسه (0-19kJ/mol للأيونات الشائبة و 0 - 156kJ/mol للأيونات الثلاثية)<sup>14</sup>.

<sup>13</sup>L. E. Orgel, J. Chem. Soc., 1952, 4756; P. George and D. S. McClure, Prog. Inorg. Chem., 1959, 1, 381.

<sup>14</sup>D. A. Johnson and P. G. Nelson, Inorg. Chem., 1995, 34, 3253; 1995, 34, 5666; 1999, 38, 4949.



○ القيم المخبرية (التجريبية)  
● القيم المعدلة

**الشكل 10-7** إنتالبي التمهيد لأيونات الفلزات الانتقالية. المنحنى السفلي للقيم العملية والمنحنى العلوي للقيم المحسوبة بعد حسم مساهمة انقسام المغزل - مدار والاسترخاء الناتج من تغير طول رابطة الفلز - فلز وطاقة التناظر الإلكترونية الداخلية. (i) أيونات 2+ (ب) أيونات 3+. المرجع:

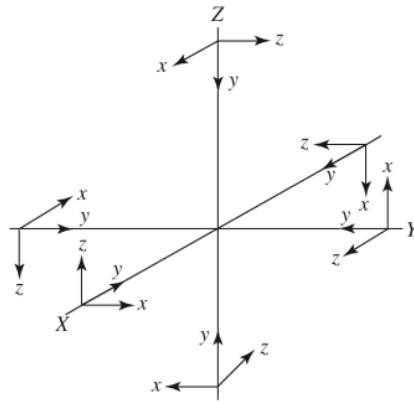
(Reproduced with permission from D. A. Johnson and P. G. Nelson, Inorg. Chem., 1995, 34, 5666 (M2+ data); and D. A. Johnson and P. G. Nelson, Inorg. Chem., 1999, 4949 (M3+ data). © 1995, 1999, American Chemical Society.)

ويجب التأكيد على أن التأثير الكلي لهذه العوامل الثلاثة قليل، إلا أنه يحسن من الشكل المخروطي للقيم المصححة. أما في حالة معقدات الفلزات الانتقالية الثلاثية الشحنة مع ست ليجندات من الماء أو الفلوريد، فإن قيمة التناظر الداخلي للإلكترونات (nephelauxetic effect) تكون أكبر، وهي مهمة لإزالة الانحراف عن المنحنى الناعم لقيم  $d^0$ ،  $d^5$ ، و  $d^{10}$ .

والسؤال الذي يطرح نفسه: لماذا هذا الاهتمام ب LFSE؟ والجواب أن LFSE توفر مدخلاً كمياً لتحديد التوزيع الإلكتروني للمعقدات (العالي المغزل، أو المنخفض المغزل). وكذلك فإن LFSE هي الأساس في دراسة أطيف المعقدات. وتوفر قيم  $\Delta_0$  المقاسة أساساً كمياً لفهم الربط في المعقدات التناسقية. ويجب التأكيد هنا على أن قيم  $\Delta_0$ ،  $\Pi_e$ ،  $\Pi_c$ ، والنسبية مهمة جداً.

### 4-3-10 الربط من نوع باي ( $\pi$ -bonding)

اقتصرت مناقشة الربط في المعقدات التناسقية وعلاقته مع LFSE على الربط من نوع  $\sigma$ . ولكن بعض الليجندات تمتلك مدارات قادرة على الارتباط من خلال روابط  $\pi$  مثل مدارات p أو  $\pi^*$  لليجاندا (التي لم تشارك في الربط  $\sigma$ ). يمكن تمثيل محاور ذرات الليجندات (الشكل 10-8) بحيث يتجه المحور y نحو الفلز، ويصنع المحوران x، و z زوايا متعامدة مع محور y، مما يجعلهما مناسبين لتمثيل  $\pi$ . ومن الملاحظ في الشكل 10-8 أن محاور x لليجندات المتقابلة متعامدة بعضها مع بعض ومحاور z أيضاً.



الشكل 8-10 اتجاه مدارات الربط  $\pi$  في ثماني الأوجه.

يمكن معاملة محاور X و Z و (مدارات الليجنندات المصاحبة لهذه المحاور) كمجموعة واحدة؛ لأنه يمكن تحويلها إلى بعضها بعضاً باستخدام عملية التماثل  $C_4$ ، أو  $\sigma$ . ويمكن كتابة التمثيل المختزل للمدارات الاثني عشر في أعلى الجدول 8-10 كما يلي:

$$\Gamma_{\pi} = T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$$

### تمرين 6-10

كيف يمكن الحصول على التمثيلات في الجدول 8-10 من خلال المدارات المبينة في الشكل 8-10؟

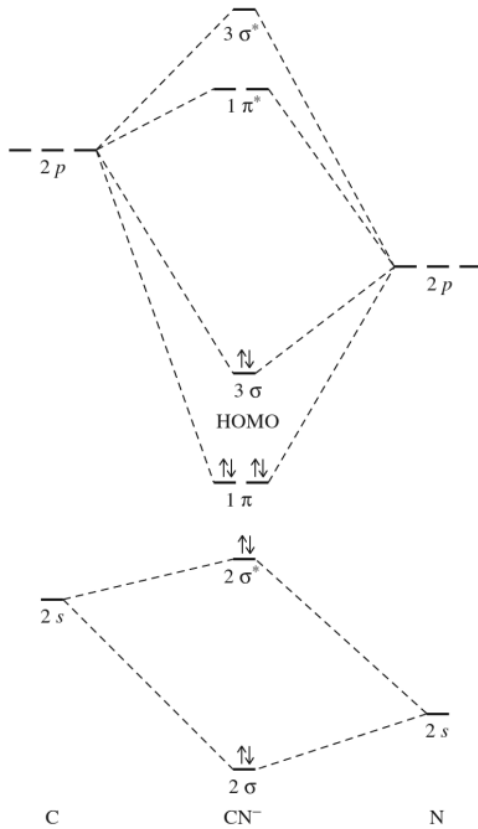
لا يتوافق تماثل  $T_{1g}$ ، و  $T_{2u}$  مع أي من مدارات الفلز. في حين يتوافق تماثل  $T_{2g}$  مع مدارات  $d_{xy}$ ،  $d_{xz}$ ،  $d_{yz}$  للفلز، وكذلك يتوافق تماثل  $T_{1u}$  مع مدارات  $p_x$ ،  $p_y$ ،  $p_z$  للفلز. وبما أن مدارات p للفلز مشغولة في الربط  $\sigma$ ، ولن تتداخل بشكل جيد مع مدارات  $\pi$  لليجنندات؛ بسبب طول الروابط في المعقدات التناسقية، فإن مدارات p للفلز لن تستخدم في الربط من نوع  $\pi$ . وبناءً على ذلك، فإن هنالك ثلاثة مدارات متبقية للفلز قادرة على عمل روابط  $\pi$  مع الليجنندات وهي: ( $d_{xy}$ ،  $d_{xz}$ ، و  $d_{yz}$ ). لذا فإن مدارات  $t_{2g}$  للفلز، والتي ظهرت كمدارات غير ربط عند مناقشة الربط  $\sigma$  (الشكل 5-10)، تشترك في الربط  $\pi$  لتعطي مجموعة ربط أقل طاقة، ومجموعة مضاد ربط أعلى طاقة.

### الجدول 8-10

تمثيلات مدارات الربط  $\pi$  في ثماني الأوجه

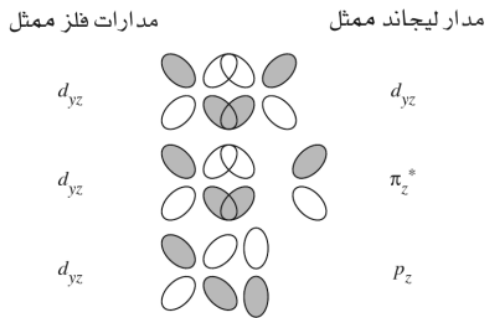
$O_h$	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(= C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
$\Gamma_{\pi}$	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0	
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	$(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ $(p_x, p_y, p_z)$
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

تتمكن الليجنندات التي تحتوي على مدارات p، أو  $\pi^*$  من عمل روابط  $\pi$  في المعقدات التناسقية شريطة أن تكون مدارات  $\pi^*$  فارغة من الإلكترونات؛ وذلك لأن تأثيرات المدارات الممتلئة قليلة، أو أن تكون الليجنندات قادرة على قبول الإلكترونات ( $\pi$ -acceptor).



الشكل 9-10 المدارات الجزيئية للسيانيد (CN⁻)

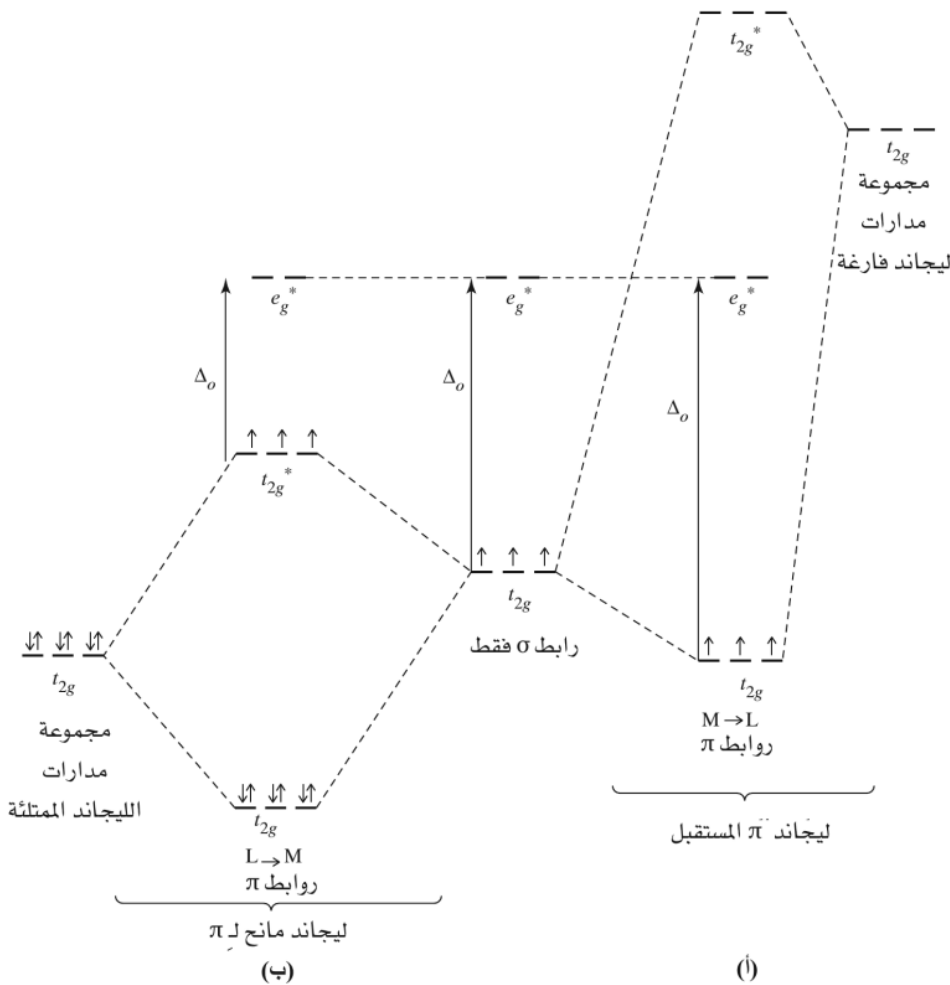
يبين الشكل 9-10 المدارات الجزيئية لليجانيد CN⁻ حيث يمكن تصور هذه المدارات الجزيئية كحالة متوسطة بين جزيئية N<sub>2</sub>، وجزيئية CO (الفصل الخامس): لأن الفرق في الطاقة بين مدارات الكربون والنيتروجين أقل من الفرق في الطاقة بين مدارات الكربون والأكسجين. ويكون مدار HOMO لجزيئية CN⁻ من نوع σ، ويكون ممتلئاً بالإلكترونات بحيث تكون الكثافة الإلكترونية على ذرة الكربون. حيث يستخدم هذا المدار لعمل رابطة σ مع الفلز في المعقد. أما مدارات LUMO الأعلى في الطاقة لأيون CN⁻ من نوع π\* فتكون فارغة، لذا تستخدم لعمل رابطة π مع الفلز في المعقد. ويبين الشكل 10-10 عملية التداخل بين مدارات الليجانيد ومدارات d للفلز.



الشكل 10-10 التداخل بين مدارات d، و  $\pi^*$ ، و p لليجانيد مع مدارات d للفلز. التداخل جيد للمدارات d، و  $\pi^*$  لليجانيد، ولكنه ضعيف للمدارات p لليجانيد.

وبما أن طاقة مدارات  $\pi^*$  لليجانيد أعلى من طاقة مدارات  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ،  $d_{xz}$ ، و  $d_{yz}$ ) للفلز فإنه ينشأ عن ائتلاف هذه المدارات مع بعضها مدارات جزيئية جديدة لها طاقة أقل من طاقة مدارات  $t_{2g}$  الأولية، ومدارات جزيئية أخرى لها طاقة أعلى من طاقة مدارات  $e_g$  (نابد للارتباط σ). مما يزيد قيمة  $\Delta_0$ ، ويزيد قوة الربط في المعقد كذلك





الشكل 11-10 تأثير الرابطة  $\pi$  على قيم  $\Delta_o$  (أيون  $d^3$  كمثال).

(الشكل 11-10 (i) وتعباً إلكترونات d في مدارات الرابطة (HOMO الآن). ويؤدي هذا الرابطة من نوع  $\pi$  إلى زيادة طاقة استقرار المعقد  $\Delta_o$  وقوة الرابطة. ويسمى هذا النوع من الرابطة  $\pi$  الذي يتم خلاله نقل الإلكترونات من الفلز إلى الليجانده بالرابطة الإرجاعي ( $\pi$ -back bonding).

يبين الشكل 11-10 (ب) نوعاً آخر من الليجانده لها مدارات p معبأة بالإلكترونات مثل  $F^-$ ،  $Cl^-$ . وبما أن مدارات  $\pi$  الجزيئية لهذه الليجانده معبأة بهذه الإلكترونات، فإن مدارات  $t_{2g}$  (المشتقة من مدارات الليجانده بشكل أساسي) تزيد من قوة ارتباط الليجانده مع الفلز قليلاً، وترتفع طاقة مدارات  $t_{2g}^*$  المشتقة من مدارات d للفلز بشكل أساسي) لتصبح مدارات نابذ للارتباط. يؤدي هذا إلى تقليل قيمة  $\Delta_o$  (الشكل 11-10 (ب)). وتدفع إلكترونات الليجانده المعبأة في مدارات  $t_{2g}$  إلكترونات d للفلز أن تتعبأ في  $t_{2g}^*$ . ويسمى هذا النوع من الرابطة  $\pi$  (ليجانده ← فلز) حيث تمنح الإلكترونات من الليجانده إلى الفلز. وتسمى هذه الليجانده بليجانده  $\pi$  المانحة. ويعد هذا النوع من الرابطة بين الفلز والليجانده المانحة غير محبذ لسببين: الأول: الانخفاض في طاقة  $t_{2g}$  يعادل جزئياً بالارتفاع في طاقة  $t_{2g}^*$ . الثاني: منح الإلكترونات من الليجانده إلى الفلز من خلال الرابطة  $\sigma$ ، و  $\pi$  يؤدي إلى زيادة الشحنة السالبة على الفلز، ومن ثم إلى تقليل التجاذب بين الفلز والليجانده.

ويمكن تلخيص ما سبق كما يلي: تؤدي الليجانده ذات مدارات p، أو  $\pi^*$  الممتلئة بالإلكترونات إلى رابطة من نوع  $\pi$  ليجانده ← فلز، وقيمة  $\Delta_o$  قليلة للمعقد. أما الليجانده ذات مدارات  $\pi$ ، أو d الفارغة، فتؤدي إلى رابطة من نوع  $\pi$  فلز ← ليجانده، وقيمة  $\Delta_o$  كبيرة للمعقد. يقلل الرابطة من نوع  $\pi$  ليجانده ← فلز من استقرار المعقد، ويحدد هنا التوزيع الإلكتروني العالي المغزل. وبالمقابل يزيد الرابطة من نوع  $\pi$  فلز ← ليجانده من استقرار المعقد، ويحدد هنا التوزيع الإلكتروني المنخفض المغزل.

ويمكن أن يُعزى أثر الربط الإرجاعي في استقرار المعقد بشكل جزئي إلى نقل الشحنة السالبة بعيداً عن أيون الفلز. يقبل أيون الفلز الموجب الإلكترونات من الليجندات ليكون روابط  $\sigma$ ، مما يؤدي إلى زيادة الشحنة السالبة على الفلز. وعندما يرجع جزء من هذه الشحنة السالبة من خلال ربط  $\pi$  الإرجاعي إلى الليجندات، فإن استقرار المعقد يزداد. وتعدّ الليجندات التي تقبل الإلكترونات من خلال مدارات  $\pi$  (ليجندات  $\pi$  قابلة) والقادرة على عمل ربط إرجاعي مع الفلز من الليجندات المهمة في الكيمياء العضو معدنية كما سنرى في الفصل 13.

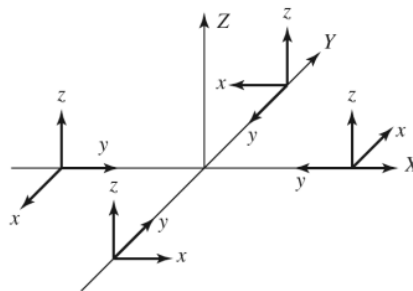
ويجب الأخذ بعين الاعتبار تأثير ربط  $\pi$  على LFSE بسبب تأثير ربط  $\pi$  على مستويات طاقة مدارات  $t_{2g}$ . وكذلك يجب التأكيد على أن الليجندات القادرة على اكتساب إلكترونات  $\pi$  تكون معقدات ذات فرق طاقة كبير بين مستويات  $t_{2g}$  و  $e_g$ . ويمكن حساب هذا التغير في مستويات الطاقة بالاعتماد على طريقة الاندماج الزاوي التي ستناقش في البند 4-10.

### 10-3-5 المعقدات المستوية المربعة

#### الربط $\sigma$

يمكن تطبيق المبادئ التي تم استخدامها في دراسة المعقدات الثمانية الأوجه على المعقدات المستوية المربعة مثل  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  التي لها تماثل  $D_{4h}$ . ويبين الشكل 10-12 محاور الليجندات في المعقدات المستوية المربعة، حيث يتجه محور  $y$  لليجاندا نحو الفلز. ويصنع المحوران  $x$ ، و  $z$  زاوية متعامدة مع محور  $y$ . تستعمل مدارات الليجندات من مجموعة  $p_y$  في عمل روابط  $\sigma$ . وخلافاً للمعقدات الثمانية الأوجه، هنالك مجموعتان من المدارات القادرة على عمل روابط  $\pi$ : الأولى موازية ( $p_x$  أو  $\pi_1$ ) للمستوى الجزيئي، والثانية متعامدة ( $p_z$  أو  $\pi_2$ ) مع المستوى الجزيئي. وبأخذ كل مجموعة على حدة، وتطبيق تقنيات الفصل الرابع، يمكننا إيجاد التمثيلات المختزلة التي تتسجم مع التماثلات المختلفة كما في الجدول 9-10.

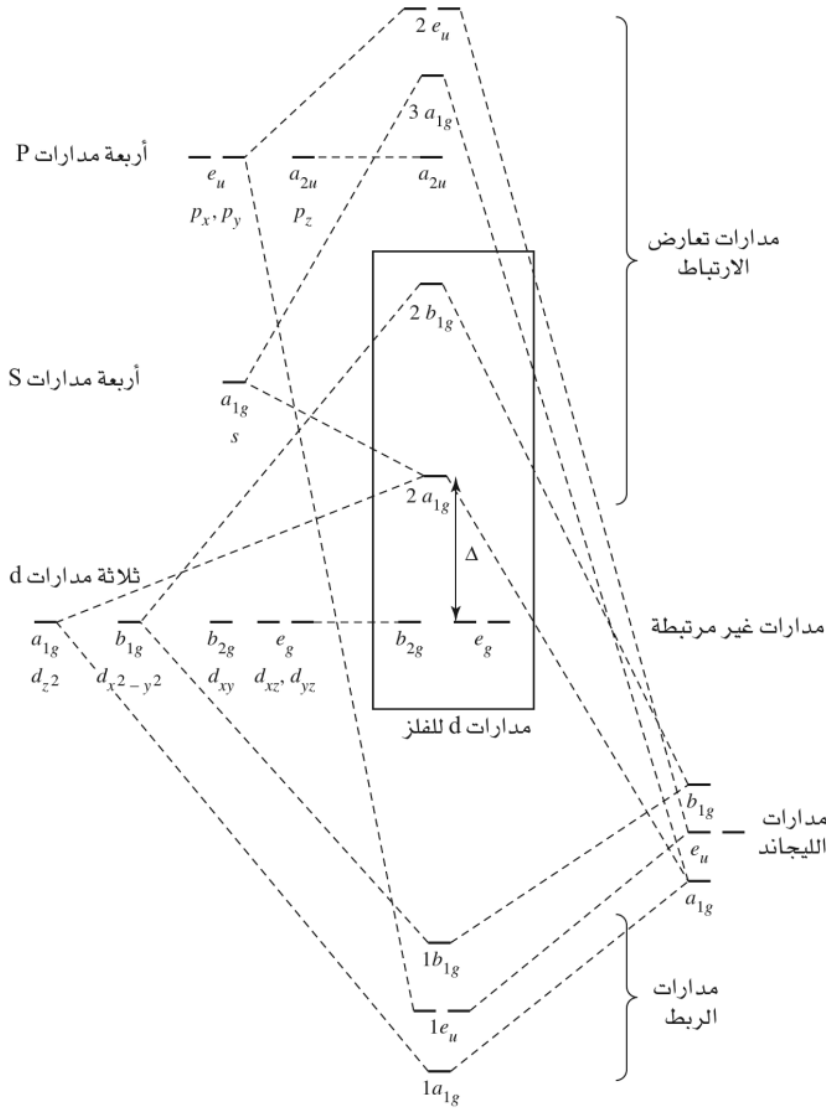
تشارك مدارات فلزات الصف الأول الانتقالية في روابط  $\sigma$  مع الليجندات إذا كانت فصوص هذه المدارات في اتجاه  $x$ ، و  $y$ :  $3d_{x^2-y^2}$ ، و  $4p_x$ ، و  $4p_y$  مع مساهمة قليلة من مدارات  $3d_{z^2}$ ، و  $4s$  الأقل اتجاهًا. وإذا تجاهلنا المدارات الأخرى لوهلة، فإنه يمكن عمل رسم توضيحي لمستويات الطاقة لروابط  $\sigma$  في المعقدات المستوية المربعة (الشكل 10-13). ويتبين من مقارنة الشكل 10-5 مع الشكل 10-13 أن رسم مستويات طاقة المعقدات المستوية المربعة أكثر تعقيداً من رسم مستويات طاقة المعقدات ثمانية الأوجه؛ لأن المستوى المربع أقل تماثلاً، مما يؤدي إلى عدد أقل من مستويات الطاقة المتساوية منه في حالة ثماني الأوجه. يؤدي التماثل  $D_{4h}$  إلى انقسام مدارات  $d$  إلى ثلاثة تمثيلات أحادية ( $a_{1g}$ ،  $b_{1g}$ ،  $b_{2g}$  للمدارات  $d_{z^2}$ ،  $d_{x^2-y^2}$ ،  $d_{xy}$  على التوالي) وتمثيل  $e_g$  لزوج مدارات  $d_{xz}$ ، و  $d_{yz}$  المتساوية في الطاقة. ولا يتوافق تماثل مدارات  $b_{2g}$ ، و  $e_g$  مع مدارات الليجندات، مما يبقى هذه المدارات كمدارات غير رابط (في ربط  $\sigma$ ). ويكون الفرق بين مدارات غير رابطة هذه ومدارات نابذ للارتباط  $a_{1g}$  مساوياً لقيمة  $\Delta$ .



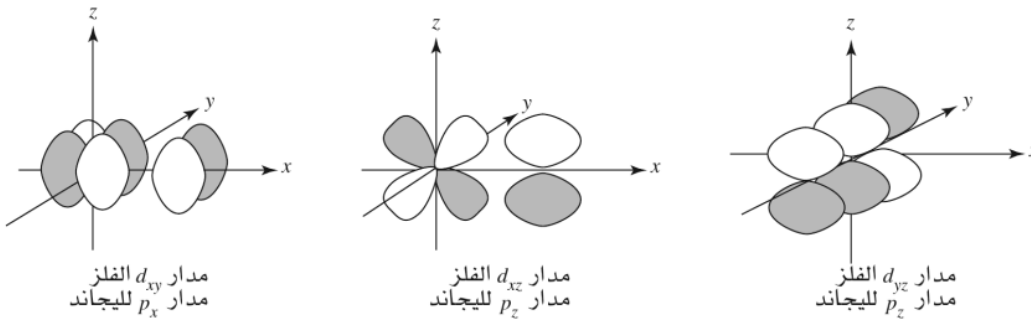
الشكل 10-12 اتجاه مدارات المستوى المربع.

#### تمرين 10-7

اشتق التمثيلات المختزلة لربط المعقد المستوي المربع، ثم بين أن التمثيلات غير المختزلة هي تلك المبينة في الجدول 9-10.

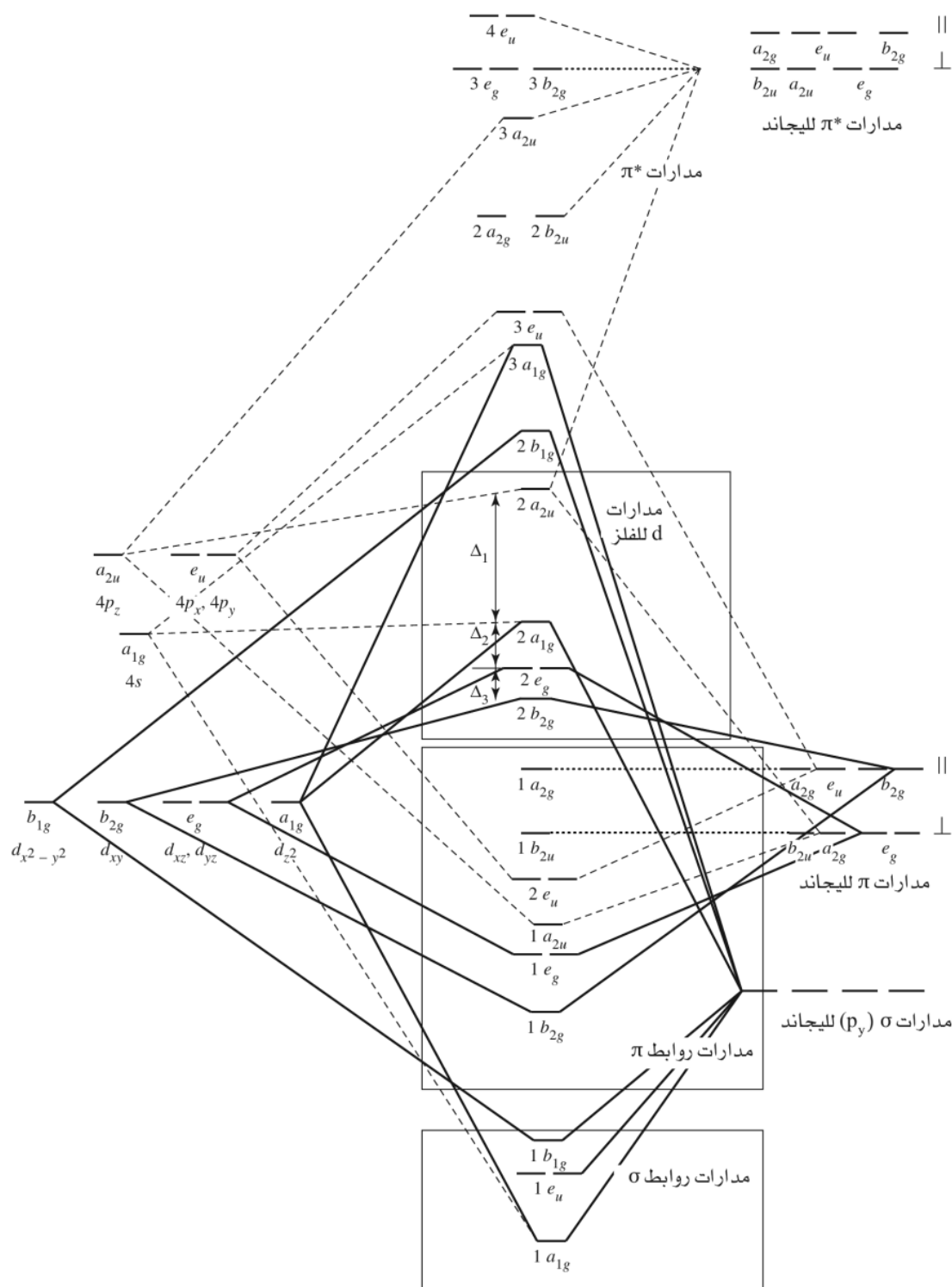


الشكل 10-13 مدارات  $D_{4h}$  الجزيئية  
 (Adapted from T. A. Albright, J. K. Burdett, and M.-Y. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1985, p. 296. © 1985, John Wiley & Sons, Inc. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

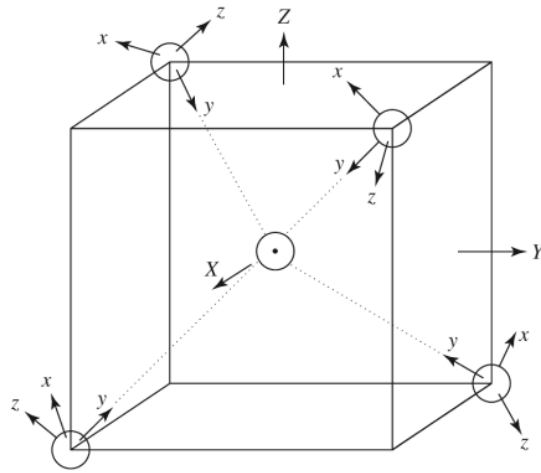


الشكل 10-14 مدارات الربط  $\pi$  في مركبات  $D_{4h}$

$(20,000-30,000\text{cm}^{-1})$ . وقد ذكر أن طاقة مدار  $b_{1g}$  أعلى من طاقة مدار  $a_{2u}$  (المتكون بشكل أساسي من مدارات  $p_z$  للفلز) في المعقد  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ . وليس لطاقة المدارات الأخرى الأهمية الكبرى إلا في حالة دراسة حالة التهيج. لذا فإنها لن تُناقش أكثر من ذلك.

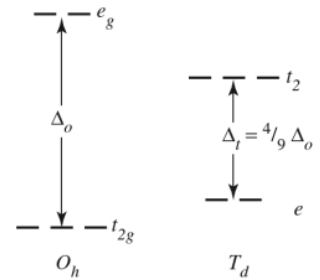


**الشكل 10-15** مدارات  $D_{4h}$  الجزيئية، وتشمل مدارات  $\pi$ . حُدد التأثير بمدارات d للفلز بخط غليظ، في حين حُدد التأثير بمدارات s، و p للفلز بخط شرطات، أما مدارات غير رابطة فحددت بخط نقطتي.

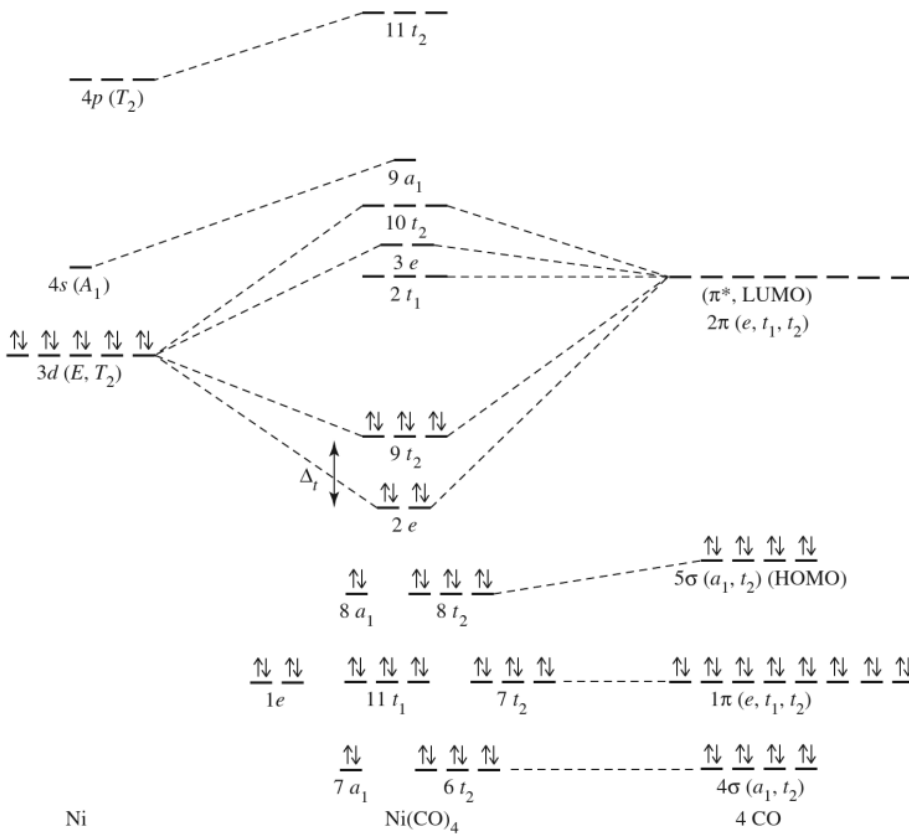


الشكل 10-16 اتجاه مدارات رباعي الأوجه.

للمعقد  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  الذي يكون فيه تأثير مدارات  $\pi$ ، و  $\sigma$  في بعضها بعضاً قليلاً. ويمكن وصف معظم الربط  $\pi$  على أنه من النوع الذي تمنح فيه الإلكترونات من الفلز إلى الليجانده. أما في حالة معقدات الفلزات ذات مدارات  $d$  غير الممتلئة، فإن الربط  $\sigma$  يكون أكثر أهمية من الربط  $\pi$ . مما يدفع بمدارات  $a_1$ ، و  $t_2$  إلى مستويات طاقة أقل، ومدارات  $4s$ ، و  $4p$  إلى مستويات طاقة أعلى.



الشكل 10-17 انقسام مدارات ثماني الأوجه ورباعي الأوجه.



الشكل 10-18 المدارات الجزيئية للمعقد رباعي الأوجه  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . المرجع:

C. W. Bauschlicher, Jr., and P. S. Bagus, *J. Chem. Phys.*, **1984**, *81*, 5889, argue that there is almost no  $\sigma$  bonding from the  $4s$  and  $4p$  orbitals of Ni, and that the  $d^{10}$  configuration is the best starting place for the calculations, as shown here. G. Cooper, K. H. Sze, and C. E. Brion, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 5051, include the metal  $4s$  as a significant part of  $\sigma$  bonding, but with essentially the same net result in molecular orbitals.

## 4-10 الاندماج الزاوي

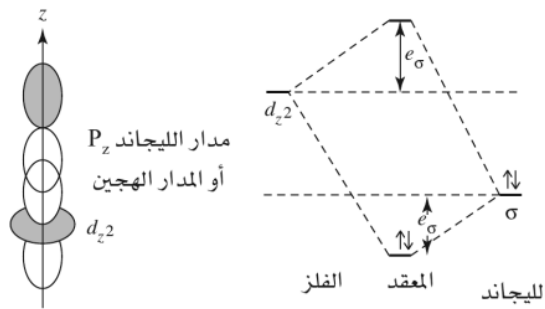
مع أن نظرية مجال الليجاند تتضمن وصفاً لتكوين مدارات الروابط، إلا أنها تعاني من مشكلتين: الأولى: أن التغيير في طاقة المدارات لا يستفاد منه بشكل جيد. والثانية: أن تطبيق نظرية مجال الليجاند على المعقدات التي لها تماثل مختلف عن ثماني الأوجه ومستوى مربع ورباعي الأوجه عملية صعبة جداً. وقد تم اقتراح نظرية أكثر مرونة للتعامل مع المعقدات ذات الأشكال المختلفة وهي نظرية الاندماج الزاوي<sup>18,17</sup>. وتقدر هذه النظرية قوة التفاعل بين مدارات الليجاند ومدارات  $d$  للفلز بالاعتماد على التداخل بينها، ثم تجمع قيم مدارات الليجاند ومدارات  $d$  جميعها لتعطي فهماً كاملاً للموضوع. تأخذ نظرية الاندماج الزاوي الربط  $\sigma$ ، و  $\pi$  بعين الاعتبار. وكذلك يمكن تطبيقها على العديد من المعقدات التي لها أعداد تناسق وأشكال مختلفة والتي تمت دراستها سابقاً. وقد سميت نظرية الاندماج الزاوي بهذا الاسم؛ لأن التداخل يعتمد بشكل كبير على زوايا مدارات الفلز، والزاوية التي تقترب بها الليجاند من الفلز.

تُحدد طاقة مدار  $d$  للفلز في المعقد باستخدام نظرية الاندماج الزاوي من خلال جمع تأثيرات الليجاندات في هذا المدار. تؤثر بعض الليجاندات بشكل قوي في مدار  $d$  معين، ويؤثر الآخر بشكل أضعف، في حين لا يؤثر بعضها مطلقاً. يعتمد ذلك كله على الزاوية التي تقترب بها الليجاند من الفلز. ويؤخذ الربط  $\sigma$ ، و  $\pi$  بعين الاعتبار عند تحديد طاقة مدار  $d$  النهائية. وعند تطبيق نظرية الاندماج الزاوي على مدارات  $d$  الخمسة، فإنه يمكن الوصول إلى توزيع طاقة نهائي للبناء التناسقي حول الفلز.

### 1-4-10 ليجنادات تمنح إلكترونات من خلال ربط $\sigma$ (ليجنادات $\sigma$ مانحة)

يبين الشكل 10-19 تفاعل  $\sigma$  الأقوى بين مدار  $d_{z^2}$  للفلز؛ ومدار  $p$  لليجاند (أو مدار مهجن لليجاند له التماثل نفسه). وتحدد قوة التفاعلات الأخرى من نوع  $\sigma$  نسبةً إلى هذا التأثير المرجعي. ينتج من تفاعل مدار  $d_{z^2}$  للفلز مع مدار  $p$  لليجاند مدار ربط، ومدار نابذ للارتباط. يتكون مدار الربط بشكل أساسي من مدار الليجاند، أما مدار نابذ للارتباط فيتكون من مدار الفلز. ومع أن زيادة طاقة مدار نابذ للارتباط نسبةً إلى طاقة مدار  $d_{z^2}$  وانخفاض طاقة مدار الربط نسبةً إلى طاقة مدار الليجاند غير متساويتين، إلا أنه وبوصفه نوعاً من التقريب، يمكن افتراض أن الزيادة والانخفاض تساوي  $e_\sigma$  (الشكل 10-19).

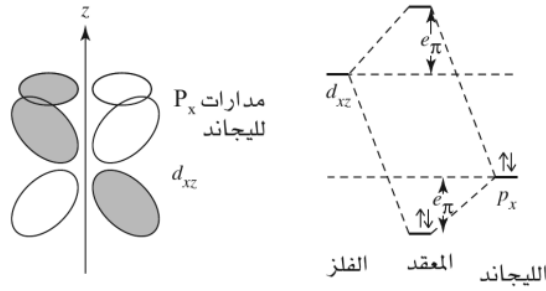
تنتج تغيرات مشابهة في طاقة المدارات من تأثير مدارات  $d$  للفلز بمدارات الليجاند. وتعتمد قيمة هذا التأثير على موقع الليجاند، وعلى أي من مدارات  $d$  تحت الدراسة. ويبين الجدول 10-11 نتائج قيم التأثير بين مدارات  $d$  للفلز مع مدارات الليجاند التي تعتمد قيمها على مواقعها (زوايا) المختلفة حول مدارات  $d$ ، وعلى ذلك المدار. إن حساب هذه القيم (بوحدة  $e_\sigma$ ) هو خارج نطاق هذا الكتاب، ولكن يجب على القارئ أن يبرر هذه القيم بشكل وصفي من خلال مقارنة مقدار ائتلاف المدارات.



الشكل 10-19 تأثيرات  $\sigma$  في الاندماج الزاوي.

<sup>17</sup>E. Larsen and G. N. La Mar, J. Chem. Educ., 1974, 51, 633. (Note: There are misprints on pp. 635 and 636.)

<sup>18</sup>J. K. Burdett, Molecular Shapes, Wiley-Interscience, New York, 1980.



الشكل 10-23 تأثيرات  $\pi$  مانحة

**مثال:**

المعقد  $[M(CN)_6]^{n-}$ . بالاعتماد على الجدول 10 - 12، تخفص طاقة المدارات  $d_{xy}$ ،  $d_{xz}$ ، و  $d_{yz}$  بقيمة  $4e_{\pi}$  لكل منها. وتزداد طاقة مدارات الليجندات في المواقع جميعها بقيمة  $2e_{\pi}$  لكل منها. ويبين الشكل 10-22 النتائج النهائية لاعتبار التفاعل من نوع  $\sigma$ ، و  $\pi$  في المعقد الثماني الأوجه الذي يحتوي على ليجاندا قادرة على منح إلكترونات من خلال الربط  $\sigma$ ، وقبول الإلكترونات من خلال الربط  $\pi$  (ليجندات  $\sigma$  مانحة، و  $\pi$  مستقبلية). ويتبين من هذا الشكل أن صافي قيمة انقسام تساوي  $\Delta_o = 3e_{\sigma} + 4e_{\pi}$ .

**10-4-3 ليجندات تمنح إلكترونات من خلال ربط  $\pi$  (ليجندات  $\pi$  مانحة)**

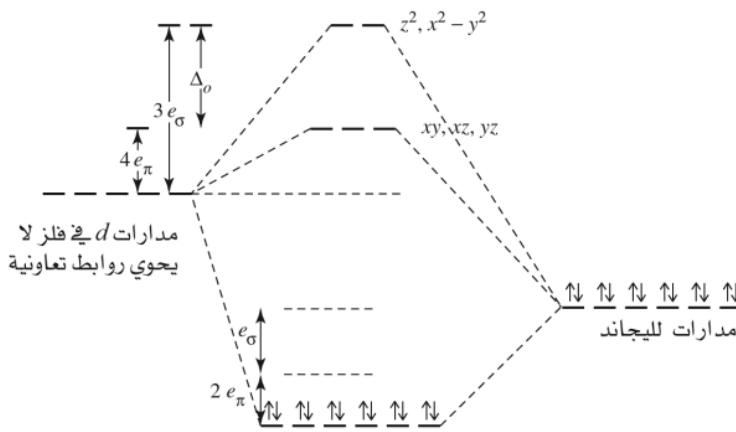
إن تأثير مدارات  $p$ ،  $d$ ، و  $\pi^*$  الممتلئة بالإلكترونات لليجندات بمدارات  $d$  للفلز مشابه لذلك في ليجندات  $\pi$  المستقبلية. لذا تتعامل نظرية الاندماج الزاوي مع ليجندات  $\pi$  المانحة بصورة مشابهة لتلك التي تتعامل بها النظرية مع ليجندات  $\pi$  المستقبلية، مع عكس إشارة قيم التغير في الطاقة (الشكل 10-23). تزداد طاقة مدارات  $d$  للفلز، وتختفص طاقة مدارات  $\pi$  لليجندات نتيجة التأثير بين الليجندات والفلز (الشكل 10 - 24).

**مثال:**

المعقد  $[MX_6]^{n-}$  حيث  $X$  هي ليجاندا هاليد قادرة على منح الإلكترونات عبر مدارات  $p_y$  (ربط  $\sigma$ ). وكذلك فإن الليجاندا  $X$  تمتلك مدارات  $p_x$ ، و  $p_y$  القادرة على منح كثافة إلكترونية إضافية إلى الفلز (ربط  $\pi$ ). لذا فإن الليجاندا  $X$  هي ليجاندا  $\sigma$  مانحة، و  $\pi$  مانحة.

مدارات  $d_{z^2}$  و  $d_{x^2-y^2}$  لا يتأثر هذان المداران بالليجندات من خلال ربط  $\pi$ . لذا لا يظهر تأثير لمدارات  $\pi$  لليجندات في طاقة هذين المدارين؛ وذلك لأنه ليس لهما الاتجاه الصحيح.

مدارات  $d_{yz}$ ،  $d_{xz}$ ، و  $d_{xy}$ : يتأثر كل مدار من هذه المدارات مع الليجندات في المواقع 2، و 3، و 4، و 5 بقيمة  $1e_{\pi}$  لكل ليجاندا. ومن هنا تزداد طاقة كل من المدارات  $d_{xy}$ ، و  $d_{xz}$ ، و  $d_{yz}$  بقيمة  $4e_{\pi}$  (ناتج جمع القيم في الجدول 10-12 ليجاندا).



الشكل 10-24 طاقة مدارات  $d$  في المعقدات الثمانية الأوجه الناتجة من ليجندات  $\sigma$  مانحة، و  $\pi$  مانحة ليجندات  $\sigma$  مانحة، وكذلك تساهم مدارات  $s$  و  $p$  للفلز في المدارات الجزيئية.  $\Delta_o = 3e_{\sigma} - 4e_{\pi}$

عمودياً). ويبين الشكل 10-24 تأثير الليجندات المانحة من خلال ربط  $\sigma$ ، و  $\pi$  على طاقة مدارات d للفلز.

### تمرين 9-10

احسب طاقة مدارات d لفلز في معقد  $MX_4$  رباعي الأوجه باستخدام نظرية الاندماج الزاوي حيث X هي ليجاند مانحة من خلال ربط  $\sigma$ ، و  $\pi$ .

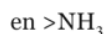
وبشكل عام تزيد ليجندات  $\pi$  المستقبلية للإلكترونات من قيم  $\Delta_0$ . أما في الليجندات التي لها خواص  $\pi$  مستقبلية ومانحة مثل  $CN^-$ ، و  $CO$ ، فإن الخواص المستقبلية تكون هي السائدة.

### تمرين 10-10

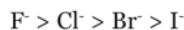
احسب طاقة مدارات d باستخدام نظرية الاندماج الزاوي للمعقدات المستوية المربعة:  
 (أ) إذا أخذ الربط  $\sigma$  بعين الاعتبار فقط.  
 (ب) إذا أخذ تأثير مانح  $\sigma$  ومستقبل  $\pi$  بعين الاعتبار.

## 4-4-10 أنواع الليجندات والسلسلة الكيميائية المطيافية. Spectrochemical series

تُصنف الليجندات بناءً على قدرتها على استقبال الإلكترونات أو منحها. فعلى سبيل المثال، تصنف الأمونيا على أنها ليجاند  $\sigma$  مانحة؛ لأنها لا تمتلك مدارات ذات تماثل مناسب لربط  $\pi$ . ويمكن وصف الربط في معقدات هذه الليجندات ببساطة باستخدام مدارات  $\sigma$  كما في الشكل 10-4. وتعتمد قيمة طاقة الانقسام  $\Delta$  على طاقة مدارات الفلز، والليجاند، ومقدار ائتلاف هذه المدارات. ويكون تأثير ليجاند Ethylenediamine أكبر من تأثير ليجاند الأمونيا، مما يؤدي إلى قيم أكبر لطاقة الانقسام  $\Delta$ ، حيث ينسجم هذا الترتيب مع قاعدية هذه الليجندات:

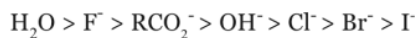


وترتب الهاليدات بناءً على قوة تأثير مجالها كما يلي:



وينسجم هذا الترتيب أيضاً مع قاعدية هذه الليجندات.

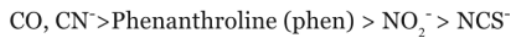
تُصنف الليجندات التي تمتلك مدارات p ممتلئة بالإلكترونات كليجندات  $\pi$  مانحة. تمنح هذه الليجندات الإلكترونات إلى الفلز من خلال الربط  $\pi$ . وكما بيّننا في البند 10-4-3 فإن التأثير بين ليجاند  $\pi$  المانحة والفلز يؤدي إلى نقصان قيمة  $\Delta$ . وبناءً على ذلك، فإن معظم معقدات الهاليدات لها توزيع إلكتروني عالي المغزل. ومن الأمثلة الأخرى على ليجندات  $\pi$  المانحة وهي ليجندات  $\sigma$  مانحة أيضاً:  $H_2O$ ،  $OH^-$ ،  $RCO_2^-$ ، ويمكن دمجها في سلسلة على الترتيب التالي:



وقد تم وضع ليجاند  $OH^-$  تحت  $H_2O$  لأن  $OH^-$  أكثر قدرة على منح الإلكترونات من  $H_2O$  من خلال الربط  $\pi$ . وعندما تمتلك الليجندات مدارات  $\pi^*$ ، أو d فارغة من الإلكترونات، فإنها تكون قادرة على عمل ربط  $\pi$



إرجاعي مع الفلز. وتصنف هذه الليجندات كليجندات  $\pi$  مستقبلية. ويؤدي هذا النوع من ربط  $\pi$  الإرجاعي إلى زيادة قيم  $\Delta$ . ومن الأمثلة على هذه الليجندات ذات المجال القوي (على الترتيب بحسب قوتها):



ويمكن دمج الليجندات جميعها في ترتيب واحد يسمى السلسلة الكيميائية المطيافية:



منخفض المغزل	عالي المغزل
مجال ليجاند قوي	مجال ليجاند ضعيف
قيمة $\Delta$ كبيرة	قيمة $\Delta$ قليلة
ليجندات $\pi$ مستقبلية	ليجندات $\pi$ مانحة
	ليجندات $\sigma$ مانحة

ومن الملاحظ أن مجال ليجاند  $\text{NCS}^-$ ، أضعف من مجال ليجاند  $\text{NH}_3$  مع أن الأولى هي ليجاند  $\pi$  مستقبلية. ويمكن وضع الكثير من الليجندات ضمن هذه السلسلة، ولكنه أمر ليس ذا جدوى كبيرة؛ لأن تأثير الليجاند يعتمد على عوامل أخرى، مثل شحنة أيون الفلز والليجندات الأخرى الموجودة في المعقد.

### 5-4-10 قيم $e_\sigma$ و $e_\pi$ و $\Delta$

تعتمد قيم  $e_\sigma$ ،  $e_\pi$ ، و  $\Delta$  على طبيعة الليجاند والفلز. وتحدد هذه القيم عدد الإلكترونات غير المتزاوجة في المعقد. عندما تتحد ليجاند الماء (وهي ليجاند ضعيفة المجال) مع  $\text{Co}^{2+}$  ينتج معقد ثماني الأوجه له توزيع إلكتروني عالي المغزل، مما يؤدي إلى ثلاثة إلكترونات غير متزاوجة. وعند اتحاد ليجاند الماء مع  $\text{Co}^{3+}$ ، ينتج معقد له توزيع إلكتروني منخفض المغزل، مما يؤدي إلى تزاوج الإلكترونات جميعها. لذا فإن زيادة شحنة الفلز تؤدي إلى زيادة قيمة  $\Delta_0$ . لذا يحدد التوزيع الإلكتروني منخفض المغزل كما في الشكل 10-25.

ويظهر تأثير طبيعة الليجاند في المعقد  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  الذي له توزيع إلكتروني عالي المغزل والمعقد  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  منخفض المغزل. لذا فإن تبادل ليجاند  $\text{H}_2\text{O}$  بليجاند  $\text{CN}^-$  يزيد قيمة  $\Delta_0$ . لذا يحدد التوزيع الإلكتروني المنخفض المغزل. وكما بينا في البند 3-10، فإن التوازن بين قيم  $\Delta$ ، و  $\Pi_o$ ، و  $\Pi_g$  (الطاقة الكولومبية وطاقة التبادل) هو الذي يحدد ما إذا كان المعقد عالي المغزل أو منخفض المغزل، وبما أن قيم  $\Delta_0$  قليلة، فإن المعقدات الرباعية الأوجه تمتلك توزيعاً إلكترونياً عالي المغزل، أما الليجندات ذات المجال القوي فتكوّن معقدات ثمانية الأوجه منخفضة المغزل.

يبين الجدولان 10-13، و 10-14 قيم الاندماج الزاوي المشتقة من المطيافية الإلكترونية، حيث يمكن الوصول إلى بعض الاستنتاجات. إن قيم  $e_\sigma$  دائماً أكبر من قيم  $e_\pi$  (من 2-9 أضعاف)؛ لأن ربط  $\sigma$  ينتج من ائتلاف أكبر بين المدارات من ربط  $\pi$ ؛ لأن مدارات  $\pi$  أقل توجهاً. وتقل قيم  $e_\sigma$ ، و  $e_\pi$  مع زيادة حجم الكهروسالبية ونقصانها لأيونات الهاليدات، حيث تؤدي زيادة كل من حجم الليجاند وطول الرابطة إلى نقصان التداخل بين مدارات الليجاند ومدارات d للفلز. وكذلك يؤدي نقصان الكهروسالبية إلى نقصان سحب الليجاند لإلكترونات d للفلز. وبذلك، فإن كلا العاملين يعزز بعضهما بعضاً.

## الجدول 14-10

قيم الاندماج الزاوي للمعقدات  $MA_4B_2$ 

	الليجاندا الاستوائي (A)	الليجاندا المحوري (B)		المرجع			
		$e_\sigma (cm^{-1})$	$e_\pi (cm^{-1})$		$e_\sigma (cm^{-1})$	$e_\pi (cm^{-1})$	
$Cr^{3+}, D_{4h}$	en	7233	0	$F^-$	7811	2016	a
		7233		$F^-$	8033	2000	c
		7333		$Cl^-$	5558	900	a
		7500		$Cl^-$	5857	1040	c
		7567		$Br^-$	5341	1000	a
		7500		$Br^-$	5120	750	c
		6987		$I^-$	4292	594	b
		6840		$OH^-$	8633	2151	a
		7490		$H_2O$	7459	1370	a
		7833		$H_2O$	7497	1410	c
$Ni^{2+}, D_{4h}$	py	4670	570	$Cl^-$	2980	540	c
		4500	500	$Br^-$	2540	340	c
		5480	1370	$Cl^-$	2540	380	c
		5440	1350	$Br^-$	1980	240	c
$[CuX_4]^{2-}, D_{2d}$	en	6764	1831				c
		4616	821				c

المصدر: <sup>a</sup>M. Keeton, B. Fa-chun Chou, and A. B. P. Lever, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 192; erratum, *ibid.*, **1973**, *51*, 3690.<sup>b</sup>T. J. Barton and R. C. Slade, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1975**, 650.<sup>c</sup>M. Gerloch and R. C. Slade, *Ligand Field Parameters*, Cambridge University Press, London, 1973, p. 186.

موجبة نحو الليجاندا على المحاور.

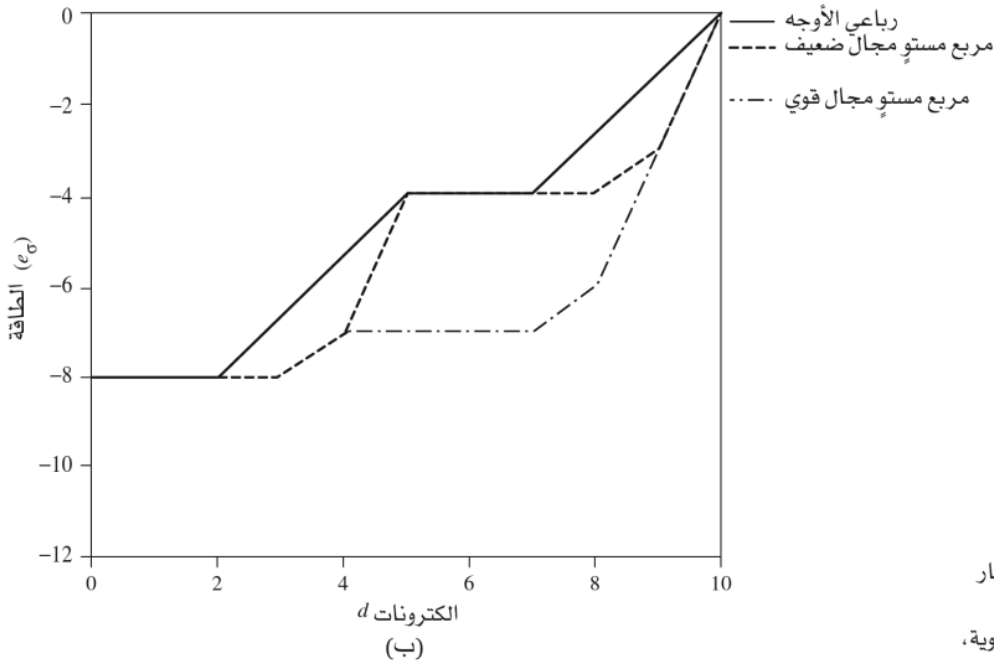
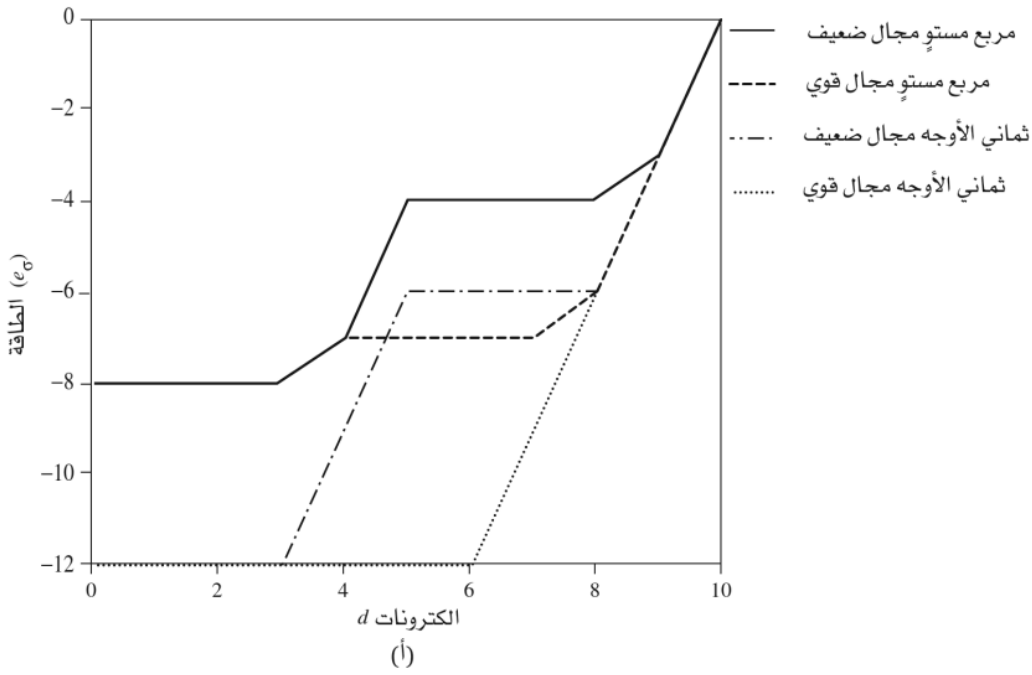
ويبين الشكل 10-26 تأثير زيادة طول الروابط على طاقة مدارات d أو نقصانه. كما يبين الجدول التالي الحالات التي يكون فيها تأثير جان تيللر قوياً.

عدد الإلكترونات	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Jahn-Teller المرتفع	w	w		s		w	w		s	
Jahn-Teller المنخفض	w	w		w	w		s		s	

w = weak Jahn-Teller effect expected ( $t_{2g}$  orbitals unevenly occupied); s = strong Jahn-Teller effect expected ( $e_g$  orbitals unevenly occupied); No entry = no Jahn-Teller effect expected.

## تمرين 11-10

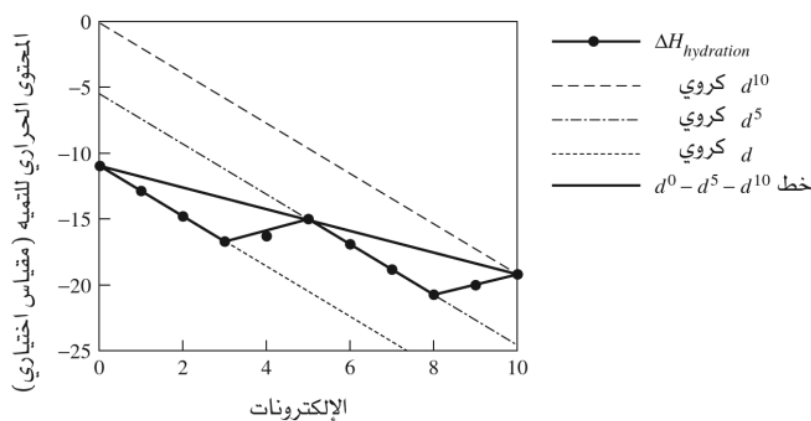
بين كيف تتسجم نتائج الجدول مع ما تم مناقشته في الفقرة السابقة.



**الشكل 10-27** قيم طاقة الاندماج الزاوي لمعقدات رباعية وسداسية التناسق، حيث تم الأخذ بعين الاعتبار رابطة سيجمما فقط.  
(أ) الأشكال الثمانية والرباعية المستوية، لكل من حالات المجال القوي والمجال الضعيف.

(ب) الأشكال رباعية الأوجه والرباعية المستوية، لكل من حالات المجالات القوية والضعيفة (حيث لا يعرف بوجود مركبات رباعية الأوجه لها عزل منخفض).

وبناءً على الليجندات، يمكن أن تأخذ معقدات الفلزات الانتقالية شكلاً غير ثماني الأوجه. وتأخذ معقدات  $d^8$  مثل معقدات  $Pd(II)$ ،  $pt(II)$ ،  $Au(III)$  شكلاً مستويًا مربعًا. أما المعقد  $[NiCl_4]^{2-}$  فيأخذ شكلاً رباعي الأوجه، ويأخذ المعقد  $[Ni(en)_3]^{2+}$  شكلاً ثماني الأوجه، في حين يأخذ المعقد  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  شكلاً مستويًا مربعًا، والمعقد  $[Ni(CN)_5]^{3-}$  يأخذ شكلاً هرميًا رباعيًا. يكون الأيون  $Co(II)$  ( $d^7$ ) معقدًا رباعي الأوجه أزرق  $[CoCl_4]^{2-}$  ومعقدًا ثماني الأوجه أحمر  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ ، ومعقدًا مستويًا مربعًا  $[Co(salen)]$  حيث تُحبذ ليجاند (salen: bis(salicylaldehyde-ethylenedilmine) الشكل المستوي،



الشكل 10-28 قيم إنتالبي التمييه المحسوبة لأيونات الفلزات الانتقالية  $M^{2+}$

ومعقد ثنائي الهرم الثلاثي  $[Co(CN)_5]^{3-}$ . ويمكن إيجاد المزيد من الأمثلة في أعمال جرينود (Greenwood) وارنشاو (Earnshaw)<sup>26</sup>.

يمكن استخدام نظرية المجموعات، ونظرية الاندماج الزاوي لتحديد مدارات  $d$  التي تتفاعل مع مدارات الليجاند، وذلك لتكوين فكرة عن طاقة المدارات الجزيئية الناتجة من اتخاذ المعقد أشكالاً أخرى غير ثماني الأوجه، والمستوي المربع. وكما جرت العادة، يتم إيجاد التمثيل المختزل لمدارات  $\sigma$  لليجندات ومكوناته غير المختزلة. ثم يستخدم جدول الرموز لتحديد مدارات  $d$  التي يتوافق تماثلها مع التمثيلات غير المختزلة. ومن ثم تقدر طاقة المدارات بناءً على تفحص أشكال المدارات وتداخلها باستخدام نظرية الاندماج الزاوي.

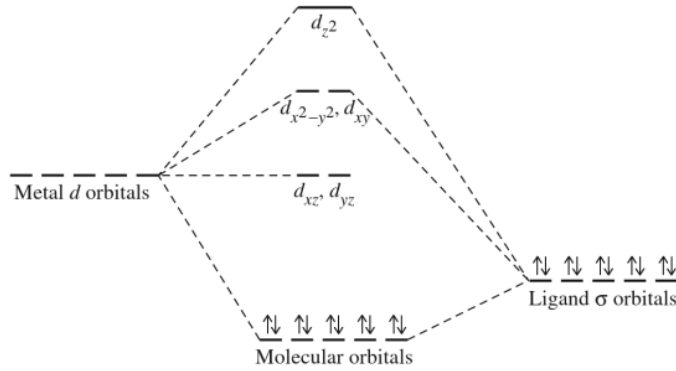
ومثالاً على هذه العملية، سندرس المعقد  $ML_5$  الذي يأخذ شكل ثنائي الهرم الثلاثي حيث  $L$  هي ليجاندا  $\sigma$  مانحة. وبما أن المجموعة النقطية لهذا المعقد هي  $D_{3h}$ ، فإن التمثيلات المختزلة وغير المختزلة هي كما يلي:

يبين الجدول اللاحق الأوضاع المذكورة سابقاً

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$	مدارات
$\Gamma$	5	2	1	3	0	3	
$A_1'$	1	1	1	1	1	1	$s$
$A_1''$	1	1	1	1	1	1	$d_{z^2}$
$A_2''$	1	1	-1	-1	-1	1	$p_z$
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	$(p_x, p_y), (d_{x^2-y^2}, d_{xy})$

يتداخل مدار  $d_{z^2}$  مع مداري ليجاندين، ويكوّن المدار الجزيئي الأعلى طاقةً. ومع أن المدارات  $d_{x^2-y^2}$  و  $d_{xy}$  في سطح الليجندات الثلاث الاستوائية، إلا أنها تتداخل بشكل ضعيف مع الليجندات لعدم ملاءمة زوايا التداخل. لذا تكوّن هذه المدارات مدارات جزيئية ذات طاقة أقل من المدار الجزيئي الذي يكوّنه  $d_{z^2}$ . ولا يتوافق تماثل المدارين  $d_{yz}$  و  $d_{xz}$  مع تماثل مدارات الليجندات. وتؤدي هذه الاستنتاجات إلى الرسم المبين في الشكل 10-29. وتتسجم هذه النتائج مع نتائج نظرية الاندماج الزاوي التي تقرر أن مدارات الليجندات تتفاعل بشكل قوي مع مدار  $d_{z^2}$ ، في حين تتفاعل بشكل أضعف مع مدارات  $d_{x^2-y^2}$  و  $d_{xy}$ . ولكنها لا تتفاعل أبداً مع مدارات  $d_{yz}$  و  $d_{xz}$ .

<sup>26</sup>N. N. Greenwood and A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.



الشكل 10-29 مستويات طاقة ثنائي الهرم الثلاثي. تساهم مدارات s، و p للفلز في مدارات الربط الجزيئية.

One of the best sources is G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, eds., *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1987; Vol. 1, *Theory and Background*, and Vol. 2, *Ligands*, are particularly useful. Others include the books cited in Chapter 4, which include chapters on coordination compounds. Some older, but still useful, sources are C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York, 1962; T. M. Dunn, D. S. McClure, and R. G. Pearson, *Crystal Field Theory*, Harper & Row, New York, 1965; and C. J. Ballhausen and H. B. Gray, *Molecular Orbital Theory*, W. A. Benjamin, New York, 1965. More recent volumes include T. A. Albright, J. K. Burdett, and M. Y. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1985; and the related text by T. A. Albright and J. K. Burdett, *Problems in Molecular Orbital Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1992, which offers examples of many problems and their solutions.

## مراجع عامة

1-10 حدد عدد الإلكترونات المنفردة في كل مما يلي:

(أ) أيون  $d^6$  رباعي الأوجه.

(ب)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

(ج)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

(د) أيون  $d^7$  مستوٍ مربع.

(هـ) مركب تناسقي له عزم مغناطيسي يساوي 5.1 Bohr magnetons.

2-10 حدد المركبات البارامغناطيسية، مع شرح الإجابة، وتقدير العزم المغناطيسي.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$        $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$        $[\text{CoF}_6]^{3-}$        $[\text{RhF}_6]^{3-}$

3-10 فسّر كيف يمكن أن يكون العزم المغناطيسي للمركب  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CN})_2$  يساوي  $2\frac{2}{3}$  إلكترون منفرد لكل ذرة حديد. (ملحوظة: يحتوي المركب على معقدين Fe(II) ثمانية الأوجه ويحتوي كل معقد على نوع واحد من الليجندات).

4-10 كيف تتوقع أن تتغير قيمة الإنتالبي  $\Delta H$  للتفاعل:



عبر صف الفلزات الانتقالية الأولى (من Sc إلى Zn).

5-10 بين الجدول التالي قيم ثوابت تكوين المعقدات  $[\text{M}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ،  $[\text{M}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ،  $[\text{M}(\text{en})_3]^{2+}$  لفلز النحاس والنيكل. لماذا تختلف القيمة الثالثة بشكل كبير عن القيم الأخرى. (ملحوظة: تذكر طبيعة معقدات  $d^9$  الخاصة).

	$[\text{M}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	$[\text{M}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$[\text{M}(\text{en})_3]^{2+}$
Cu	$3 \times 10^{10}$	$1 \times 10^9$	0.1 (estimated)
Ni	$2 \times 10^7$	$1 \times 10^6$	$1 \times 10^4$

6-10 حدد طاقة مدارات d للفلز في المعقدات ذات الأشكال التالية استناداً إلى نظرية الاندماج الزاوي: أولاً:  
لليجندات  $\sigma$  المانحة. ثانياً: لليجندات  $\sigma$  المانحة و  $\pi$  القابلة.

(أ)  $ML_2$  خطي.

(ب)  $ML_3$  مستو مثلث.

(ج)  $ML_5$  هرم مربع.

(د)  $ML_5$  ثنائي الهرم الثلاثي.

(هـ)  $ML_8$  مكعب (المكعب عبارة عن شكلين رباعيين الأوجه متداخلين).

7-10 استخدم نظرية الاندماج الزاوي لحساب طاقة مدارات d للفلز في معقد ثنائي الهرم الثلاثي  $ML_4L'$ :

(أ) بأخذ الربط  $\sigma$  فقط بعين الاعتبار (إذا كان لليجاندين L و L' خواص  $\sigma$  مانحة متشابهة).

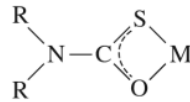
(ب) إذا كان لليجاندين L' خواص  $\pi$  مستقبلية. افترض أن لليجاندين L و L' خواص  $\sigma$  مانحة متشابهة (2) محوري.

(ج) بالاعتماد على إجابة الفرع (أ) و (ب) هل تتوقع أن تفضل ليجاندين  $\pi$  المستقبلية موقعاً استوائياً أم محورياً؟  
ما العوامل الأخرى التي تؤثر في هذا التفاضل؟

8-10 بالاعتماد على إجابتك عن السؤالين 6-10 و 7-10، أي من الشكلين التاليين هو المفضل للمعقد الخماسي التناسق: هرم مربع، أم ثنائي الهرم الثلاثي (بالاعتماد على نظرية الاندماج الزاوي)؟ خذ بعين الاعتبار ما إذا كانت لليجاندين  $\sigma$  مانحة و  $\pi$  مستقبلية.

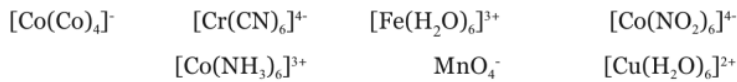
9-10 ما قيم العزم المغناطيسي الممكنة لأيون Co(II) في معقد رباعي الأوجه، وثمانية الأوجه، والمستوي المربع؟  
10-10 تم تحضير معقد Fe(III) مع ليجاندين monothiocarbamate. ووجد أن العزم المغناطيسي للمعقدات في حالة ما إذا كانت R مجموعة methyl أو ethyl يساوي  $5.7-5.8 \mu_B$  على درجة حرارة 300 K، ويساوي  $4.70-5 \mu_B$  على درجة حرارة 150 K ويساوي  $3.6-4 \mu_B$  على درجة حرارة 78 K. وكذلك يتغير لون المعقدات مع نقصان درجة الحرارة. أما إذا كانت R مجموعة أكبر حجماً مثل propyl، piperidyl، pyrrolidyl، فإن قيمة العزم المغناطيسي للمعقدات تكون أكبر من  $5.3 \mu_B$  على درجات الحرارة جميعها وأكبر من  $6 \mu_B$  في بعضها. فسّر هذه التغيرات. ليجاندين monothiocarbamate لها التركيب التالي:

المرجع: (K.R.Kunze, D.L. Perry and L.J. Wilson. Inorg. Chem. 1977, 16, 594)



11-10 فسّر الفرق في سلوك المعقدين  $[Co(H_2O)_6]^{3+}$  و  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  حيث إن الأول عامل مؤكسد قوي للماء. أما الثاني، فهو مستقر في المحاليل المائية. راجع الجدول 6-10 للمعقد المائي،  $\Delta_o = 24,000 \text{ cm}^{-1}$  للمعقد مع الأمونيا. يحوي المعقدان توزيعاً إلكترونيّاً منخفض المنزلة.

12-10 (أ) حدّد: عدد الإلكترونات غير المتزاوجة، والعزم المغناطيسي، وطاقة استقرار مجال الليجاندين لكل من المعقدات التالية:



(ب) هنالك معقدان من المعقدات في (أ) لهما شكل رباعي الأوجه، والباقي ثماني الأوجه. لماذا؟

(ج) لماذا يكون الشكل رباعي الأوجه أكثر استقراراً لمعقدات Co(II) مقارنة مع استقراره لمعقدات Ni(II)؟

13-10 فسّر الترتيب التالي لقيم  $\Delta_o$  في معقدات Cr(III) بالاعتماد على خواص  $\sigma$  و  $\pi$  المانحة والقابلة لليجندات.

Ligand	$F^-$	$Cl^-$	$H_2O$	$NH_3$	en	$CN^-$
$\Delta_o (\text{cm}^{-1})$	15,200	13,200	17,400	21,600	21,900	33,500

14-10 (أ) فسّر تأثير نقصان طول الروابط على المحور z لمعقد ثماني الأوجه في طاقة مدارات d.

(ب) فسّر تأثير زيادة طول الروابط على المحور z لمعقد ثماني الأوجه في طاقة مدارات d. (ملحوظة: مع زيادة طول الروابط ينتج معقد مسطح مربع).

15-10 تُظهر معقدات فلزات الصف الأول الانتقالية ثنائية الشحنة ميلاً إلى اتخاذ شكل ثماني الأوجه. مع ذلك، فإن عدد المعقدات رباعية الأوجه على الترتيب التالي:  $Co > Fe > Ni$ .

(أ) احسب طاقة استقرار مجال الليجاند لمعدنات هذه الأيونات إذا كان شكلها رباعي الأوجه وثمانى الأوجه.

هل تفسر نتائج الحسابات هذا الترتيب؟

(ب) هل تستطيع نظرية الاندماج الزاوي تفسير هذا الترتيب بشكل أفضل من نظرية مجال الليجاند؟

16-10 لماذا تتخذ معقدات  $d^7$ ،  $d^8$ ، و  $d^9$  مع ليجنادات المجال القوي (ليجنادات  $\pi$  قابلة) شكلاً مستويًا مربعًا في

هذه الحالات فقط؟

17-10 فسّر لماذا يكون مجال ليجاند الفلوريد أقوى منه للهاليدات الأخرى، في حين يكون مجال ليجاند الأمونيا

أقوى من مجال ليجاند الماء، مع العلم بأن الأكسجين أكثر كهروسالبية من النيتروجين، والفلورين أكثر

كهروسالبية من باقي الهالوجينات.

18-10 استخدم نظرية المجموعات (الفرع 10-7) لعمل رسم توضيحي لمستويات الطاقة في معقد هرم مربع.

19-10 يتكون مركب  $CrF_3$  من أيون  $Cr(III)$  محاط بست ليجنادات  $F^-$  في شكل ثماني الأوجه، وطول رابطة 190

pm. أما في مركب  $MnF_3$  فيكون الشكل مشوهًا، وطول الروابط 179، 191، 209 pm لكل رابطتين

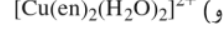
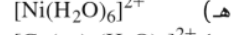
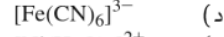
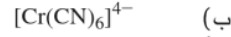
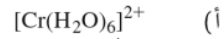
متقابلتين. فسر ذلك.

20-10 لماذا يكون طول رابطة  $Mn-O$  في المعقد  $[MnO_4]^{2-}$  أكبر بحوالي 3.9 pm منه في المعقد  $[MnO_4]^-$  فسّر

بالاعتماد على المدارات الجزيئية.

مرجع: (G.J. Palenik, Inorg. Chem., 1967, 6, 503, 507)

21-10 حدد العزم المغناطيسي (بالاعتماد على المغزل فقط) لكل مما يلي:

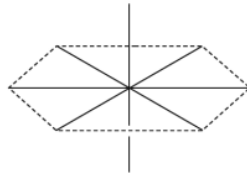


22-10 استخدم نظرية الاندماج الزاوي لحساب طاقة مدارات الليجنادات والفلز للمعقد  $trans-[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$ .

حيث إن ليجاند  $NH_3$  أقوى كليجاند  $\sigma$  مانحة من ليجاند  $Cl^-$ ، وليجاند  $Cl^-$  أقوى كليجاند  $\pi$  مانحة. اجعل

ليجندي  $Cl^-$  في الموقعين 1 و 6.

23-10 يمكن لمعقد  $ML_6$  أن يأخذ شكلاً هرمياً ثنائياً مسدسًا:



(أ) استخدم نظرية الاندماج الزاوي لتحديد تأثير الليجنادات الثمانية في مدارات  $d$  للفلز، حيث إن الليجنادات

$\sigma$  مانحة. (ملحوظة: تحتاج إلى إضافة مواقع أخرى إلى جدول 10-11 لتحديد قيم  $e_g$ ).

(ب) ما تماثل مدارات  $d$  (التمثيلات غير المختزلة)؟

(ج) أعد حسابات الفرع (a) لليجنادات  $\sigma$  مانحة، و  $\pi$  مستقبلة.

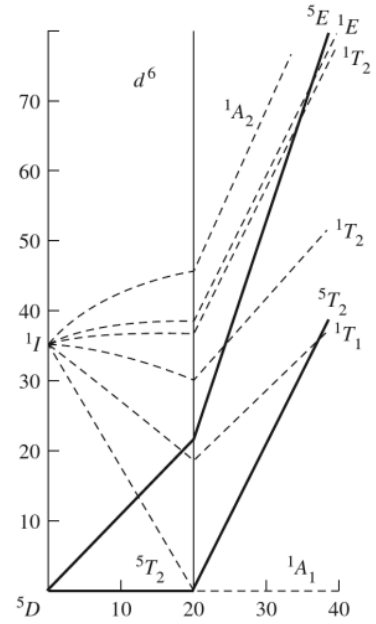
(د) ما عدد الإلكترونات في  $d^n$  الذي يتوقع أن يظهر تأثير جان تيللر؟

(افتراض توزيعاً إلكترونياً منخفض المغزل).

# الفصل

# 11

## الكيمياء التناسقية III: الأطياف الإلكترونية



يُعد اللون القوي والزهني للمركبات التناسقية من أكثر الأمور إثارة للدهشة. فقد استخدمت صبغة بروسيا الزرقاء على سبيل المثال في الصباغة لأكثر من قرن من الزمان، وما زالت تستخدم حتى الآن. وتتكون صبغة بروسيا من معقد تناسقي من أيون الحديد الثنائي والثلاثي المرتبط مع ليجندات السيانييد في شكل ثماني الأوجه. وتنتج ألوان الأحجار الكريمة الثمينة من معقدات تناسقية داخل الشبكة البلورية لهذه الأحجار. فعلى سبيل المثال، ينتج اللون الأخضر للزمرد من كميات قليلة من أيونات الكروم الثلاثي في بلورة  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ . وينتج اللون البنفسجي للجمشت من كميات قليلة من أيون الحديد الثنائي، والثلاثي، والتيتانيوم الرباعي في شبكة  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . ويُعزى لون الياقوت الأحمر إلى أيونات الكروم الثلاثية في شبكة  $\text{Al}_2\text{O}_3$  أيضاً. وينتج لون الدم من مجموعة الهيم وهي مركب تناسقي للحديد في الهيموجلوبين. ومن الأمثلة الشائعة على المركبات التناسقية الملونة مركب  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  الأزرق ذي البلورات الكبيرة عالية التماثل.

لذا فإنه من المهم الإجابة عن السؤال: لماذا هنالك الكثير من المركبات التناسقية الملونة مقارنةً مع المركبات العضوية التي معظمها شفافة غير ملونة، أي لا تمتص في المنطقة المرئية. سنراجع أولاً مفهوم امتصاص الضوء وكيفية قياسه. تتضمن أطيايف المركبات التناسقية في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية عملية انتقال إلكترونات الفلزات الانتقالية من مدار d إلى آخر. لذا فإننا نحتاج إلى دراسة طاقة هذه المدارات (كما في الفصل 10) والطرق الممكنة التي تنتقل بها الإلكترونات من سطح طاقة أدنى إلى سطح طاقة أعلى. وتعدّ طاقة مستويات التوزيعات الإلكترونية d أكثر تعقيداً من طاقة الإلكترونات نفسها؛ لأننا نحتاج إلى معرفة كيفية تأثير الإلكترونات في مداراتها الذرية ببعضها بعضاً.

يوفر طيف الامتصاص الإلكتروني طريقة مقننة لتحديد أثر الليجندات في مدارات d للفلز في المركبات التناسقية. ومع أنه يمكن دراسة هذا الأثر في المركبات التناسقية جميعها، إلا أننا سنركز على المعقدات الثمانية الأوجه الأكثر شيوعاً، وكيفية استخدام طيف الامتصاص لتحديد قيمة انقسام مجال الليجاند  $\Delta_o$  للمعقدات المختلفة.



## 1-11

## امتصاص الضوء



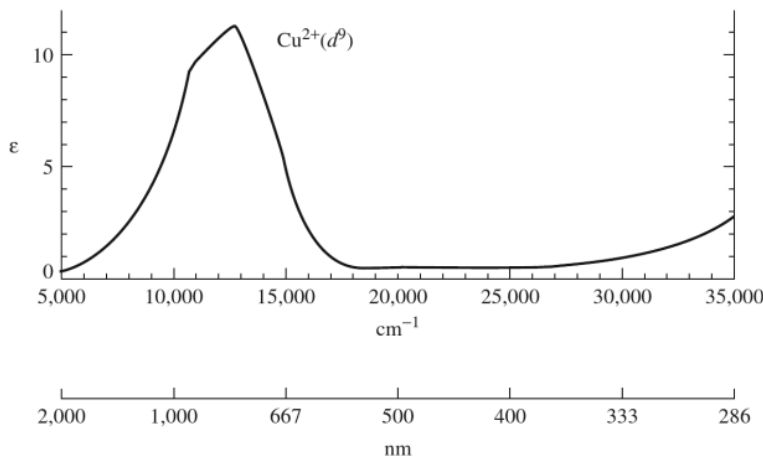
تستخدم ظاهرة الألوان المكاملة (Complementary Colors) لفهم ألوان المركبات التناسقية. إذا امتص مركب ضوءاً له لون معين، فإننا نرى اللون المكامل لهذا اللون. فعلى سبيل المثال؛ عند مرور الضوء الأبيض (الذي يحتوي على طيف واسع من أطوال الموجات المرئية) من خلال مادة تمتص الضوء الأحمر، يظهر لون المادة للمشاهد أنه أخضر. واللون الأخضر هو اللون المكامل للون الأحمر. ويمكن توضيح الألوان المكاملة لبعضها كأزواج متقابلة في إطار الألوان المبين في الهامش.

ومن الأمثلة كذلك محلول أيون النحاس الثنائي المائي الأزرق اللون والذي يحتوي على  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . ينتج اللون الأزرق لهذا المحلول من امتصاص الضوء بين طول موجة 600 – 1000 nm (قمة الامتصاص عند 800 nm) كما في الشكل 1-11. أي في المجال الذي يقع بين منطقة الضوء الأصفر إلى المنطقة تحت الحمراء. واللون الأزرق المشاهد هو متوسط اللون المكامل للضوء الممتص.

ولا يمكن دائماً التنبؤ بلون المركب التناسقي من طيف امتصاصه؛ لأن الكثير من المركبات التناسقية لها أكثر من حزمة امتصاص لها طاقة وشدة مختلفتين. وينتج اللون النهائي بعد طرح هذه الامتصاصات من الضوء الأبيض. ويبين الجدول 1-11 أطوال الموجات التقريبية والألوان المكاملة للألوان الرئيسية في الطيف المرئي.

## 1-1-11 قانون بير – لمبرت لامتصاص الضوء

إذا مر ضوء كثافته  $I_0$  ذو طول موجة معينة من خلال محلول يحتوي على مواد قادرة على امتصاص الضوء، فإنه يخرج بكثافة أقل من  $I$  والتي يمكن قياسها بمكشاف معين (الشكل 11 - 2).



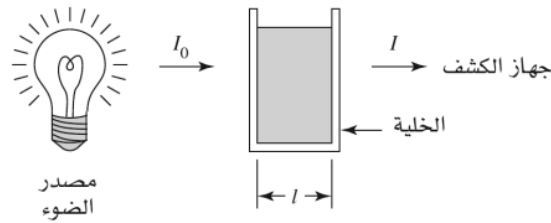
الشكل 1-11 طيف امتصاص

[Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>، المرجعB. N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, Wiley-Interscience, New York, 1966, p. 221.)

## الجدول 1-11

الضوء المرئي والألوان المكاملة.

مدى الطول الموجي	أعداد الموجة	اللون	اللون المكامل
<400	>25,000	فوق البنفسجية	أصفر
400–450	22,000–25,000	بنفسجي	برتقالي
450–490	20,000–22,000	أزرق	أحمر
490–550	18,000–20,000	أخضر	بنفسجي
550–580	17,000–18,000	أصفر	أزرق
580–650	15,000–17,000	برتقالي	أخضر
650–700	14,000–15,000	الأشعة تحت الحمراء	
>700	<14,000		



الشكل 2-11 امتصاص الضوء

يُستخدم قانون بير - لمبرت لوصف عملية امتصاص الضوء (بغض النظر عن الضوء المتشتت والمنعكس) من قبل مادة في محلول:

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \epsilon lc$$

حيث  $A =$  الامتصاص، وهو كمية ليس لها وحدة.

$\epsilon =$  الامتصاصية المولارية ( $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

$l =$  طول مسار الضوء في المحلول (cm).

$c =$  تركيز المادة في المحلول ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

ليس للامتصاص وحدة. تكافئ قيمة امتصاص  $A = 1.0$  امتصاص 90% من الضوء عند طول موجة معينة<sup>1</sup>، وتكافئ قيمة  $A = 2.0$  امتصاص 99% من الضوء وهكذا. وقد تم بيان وحدة كل متغير في قانون بيرلمبرت بين قوسين أعلاه.

ويمكن الحصول على الأطياف، وهي منحنيات تنتج عن رسم الامتصاص مع طول الموجة باستخدام جهاز القياس الضوئي. وتعد الامتصاصية المولارية خاصية للمادة التي تمتص الضوء، وتعتمد بشكل كبير على طول الموجة. والطياف الناتج عن رسم قيم الامتصاصية المولارية مع طول الموجة هو خاصية للجزيئة أو الأيون المدروس كما في الشكل 11 - 1. وكما سنرى ينتج هذا الطيف نتيجة انتقال الإلكترونات بين مستويات طاقة مختلفة. لذا يمكن أن يوفر طيف الامتصاص معلومات مهمة حول طاقة هذه المستويات، ومن ثم يمكن الاستفادة من هذه المعلومات في تفسير البناء والربط في المركبات.

ومع أن طول الموجة أكثر القيم استخداماً في وصف الضوء الممتص، إلا أن طاقة الموجة وترددها يستخدمان أيضاً لهذا الغرض. وكذلك يستخدم العدد الموجي (عدد الموجات لكل سنتيمتر) ويتناسب طردياً مع طاقة الموجة وترددها. ويمكن ربط هذه الكميات جميعها بالعلاقة.

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} = hc \left( \frac{1}{\lambda} \right) = hc\bar{\nu}$$

حيث  $E =$  الطاقة

$$h = \text{ثابت بلانك} = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$c = \text{سرعة الضوء} = 2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

$$\nu = \text{التردد (s}^{-1}\text{)}$$

$$\lambda = \text{طول الموجة (nm)}$$

$$\bar{\nu} = \text{العدد الموجي (cm}^{-1}\text{)} = \frac{1}{\lambda}$$

<sup>1</sup>For absorbance = 1.0,  $\log(I_0/I) = 1.0$ . Therefore,  $I_0/I = 10$ , and  $I = 0.10 I_0 = 10\% \times I_0$ ; 10% of the light is transmitted, and 90% is absorbed.

## 2-11

 أعداد الكم للذرات عديدة  
الإلكترونيات

يحدث امتصاص الضوء نتيجة تحفيز الإلكترونات من سطح طاقة منخفض إلى سطح طاقة مرتفع. وبما أن مستويات الطاقة كمومية، فإننا نحصل على حزمة امتصاص (الشكل 11 - 1) لها طاقة تساوي الفرق في الطاقة بين سطح الطاقة المرتفع والمنخفض. ولفهم مستويات الطاقة في الذرات، وانتقال الإلكترونات بين هذه المستويات، فإننا نحتاج إلى دراسة كيفية تأثير الإلكترونات في بعضها بعضاً.

يمكن وصف أعداد الكم للإلكترونات بسهولة إذا لم يؤخذ تأثيرها في بعضها بعضاً بعين الاعتبار، ولكن الصورة تتعقد كثيراً عند أخذ هذا التأثير بعين الاعتبار. وقد تمت دراسة بعض من هذه التأثيرات في البند 2 - 3 مثل طاقة التناظر  $\Pi_e$ ، التي تؤدي إلى تعبئة الإلكترونات في مدارات مختلفة، وطاقة التبادل ( $\Pi_e$ ) التي تؤدي إلى أن تأخذ الإلكترونات المعبأة في المدارات المختلفة غزلاً متوازياً.

إذا أخذنا التوزيع الإلكتروني لذرة الكربون:  $1s^2 2s^2 2p^2$  فإننا نتوقع أن تكون طاقة الإلكترونين في مدار  $p$  متساوية. ولكن في حقيقة الأمر، هنالك ثلاثة مستويات للطاقة لإلكترونات  $p^2$  تختلف عن بعضها في طاقة التزاوج ( $\Pi_e$ )، وطاقة التبادل ( $\Pi_e$ ). وكذلك ينقسم سطح الطاقة الأدنى الرئيس إلى ثلاثة مستويات تختلف عن بعضها في الطاقة بشكل طفيف، مما يجعل محصلة عدد مستويات الطاقة خمسة. وكما ذكرنا في البند 2 - 3، يمكن وصف سطح الطاقة من خلال الجمع بين قيم  $m_s$ ، و  $m_l$  لإلكترونات.

يمكن أن يأخذ كل إلكترون في  $2p$  أيّاً من الاحتمالات الستة لجمع  $m_s$ ، و  $m_l$ :

$$n = 2, l = 1 \quad (\text{أعداد الكم التي تعرف مدارات } 2p)$$

$$m_l = +1, 0, \text{ or } -1 \quad (\text{ثلاث قيم محتملة})$$

$$m_s = +\frac{1}{2} \text{ or } -\frac{1}{2} \quad (\text{قيمتان محتملتان})$$

ولكن إلكترونات  $2p$  ليست معزولة بعضها عن بعض، وإنما تتأثر العزوم الزاوية للمدارات (التي تتميز بقيم  $m_l$ ) والعزوم الزاوية للمغزل (التي تتميز بقيم  $m_s$ ) لإلكترونات  $2p$  ببعضها بعضاً من خلال إزدواج راسل - ساندر (Russel - saunder coupling, LS) (2). ويوصف هذا الإزدواج أو التأثير من خلال أعداد كم جديدة:

$$M_L = \Sigma m_l \quad (\text{مجموع العزم الزاوي للمدار})$$

$$M_s = \Sigma m_s \quad (\text{مجموع العزم الزاوي للمغزل})$$

ولتحديد قيم  $m_l$ ، و  $M_s$  نحتاج إلى تحديد احتمالات جمع قيم كل من  $m_l$ ، و  $m_s$  في التوزيع الإلكتروني وبعد معرفة هذه التجميعات  $p^2$  (3)، يمكن تحديد قيم كل من  $M_L$ ، و  $M_s$ . وسنرمز إلى قيمة  $+\frac{1}{2}$  بالرمز +، وقيمة  $-\frac{1}{2}$  بالرمز - للاختصار. فعلى سبيل المثال، سيكتب وصف الإلكترون الذي له قيمة  $m_l = +1$ ، وقيمة  $m_s = +\frac{1}{2}$  باختصار  $1^+ 1^+$ .

وبناءً على ذلك هنالك قيم محتملة لتوزيع إلكترونين في توزيع  $p^2$  كما يلي:

$$1^+ 0^- \quad \left. \begin{array}{l} \text{طريقة} \\ \text{التعبير} \end{array} \right\} \begin{array}{l} m_l = +1 \text{ و } m_s = +\frac{1}{2} \\ m_l = 0 \text{ و } m_s = -\frac{1}{2} \end{array}$$

ويرمز للإلكترونين باختصار  $1^+ 0^-$ ، ويسمى العدد  $1^+ 0^-$  بالحالة المصغرة (microstate).

ولتحديد الحالات المصغرة الأخرى الممكنة، يجب أخذ الأمور التالية بعين الاعتبار:

(1) مبدأ باولي للاستبعاد: لا يمكن لإلكترونين في الحالة المصغرة نفسها أن يتطابقا في قيم أعداد الكم جميعها.

(2) حذف الحالة المصغرة المكررة. تعدّ الحالة المصغرة  $1^+ 0^-$  في توزيع  $p^2$  مكافئة للحالة المصغرة  $0^- 1^+$  وتؤخذ واحدة فقط عند تحديد عدد الاحتمالات الممكنة للحالات المصغرة.

<sup>2</sup> For a more advanced discussion of coupling and its underlying theory, see M. Gerloch, *Orbitals, Terms, and States*, Wiley-Interscience, New York, 1986.

<sup>3</sup> Electrons in filled orbitals can be ignored, because their net spin and angular momenta are both zero.

وبين الجدول 2-11 قائمة بالحالات المصغرة الممكنة للتوزيع الإلكتروني  $p^2$  وعددها 15<sup>(4)</sup>، مرتبة بحسب

قيم  $M_S$  و  $M_L$

الجدول 2-11

جدول الحالات المصغرة للتوزيع الإلكتروني  $p^2$

		$M_S$		
		-1	0	+1
$M_L$	+2		$1^+ 1^-$	
	+1	$1^- 0^-$	$1^+ 0^-$ $1^- 0^+$	$1^+ 0^+$
	0	$-1^- 1^-$	$-1^+ 1^-$ $0^+ 0^-$ $-1^- 1^+$	$-1^+ 1^+$
	-1	$-1^- 0^-$	$-1^+ 0^-$ $-1^- 0^+$	$-1^+ 0^+$
	-2		$-1^+ -1^-$	

**مثال:**

حدّد الحالات المصغرة الممكنة للتوزيع الإلكتروني  $s^1 p^1$  واستخدمها لعمل جدول الحالات المصغرة.

يأخذ إلكترون المدار  $s$  قيمة  $m_l = 0$  وقيمة  $m_s = \pm \frac{1}{2}$

يأخذ إلكترون المدار  $p$  قيم  $m_l = +1, 0, -1$  وقيمة  $m_s = \pm \frac{1}{2}$

وبناءً على ذلك، تنتج الحالات المصغرة المبينة في الجدول التالي:

		$M_S$		
		-1	0	+1
$M_L$	+1	$0^- 1^-$	$0^- 1^+$ $0^+ 1^-$	$0^+ 1^+$
	0	$0^- 0^-$	$0^+ 0^-$ $0^- 0^+$	$0^+ 0^+$
	-1	$0^- -1^-$	$0^- -1^+$ $0^+ -1^-$	$0^+ -1^+$

ومن الجدير بالذكر أن الحالة المصغرة  $0^+ 0^-$ ، والحالة المصغرة  $0^- 0^+$  غير متكافئتين؛ لأن الإلكترون الأول في مدار  $s$ ، والإلكترون الثاني في مدار  $p$ ، لذا يتم احتساب الحالتين.

**تمرين 1-11**

حدّد الحالات المصغرة الممكنة للتوزيع الإلكتروني  $d^2$ ، ثم استخدمها لترتيب جدول الحالات المصغرة. (يجب أن يحتوي جدولك على 45 حالة مصغرة.)

<sup>4</sup> The number of microstates =  $i!/[j!(i-j)!]$ , where  $i$  = number  $m_l, m_s$  combinations (six here, because  $ml$  can have values of 1, 0, and -1 and  $m_s$  can have values of  $+ 1/2$  and  $-1/2$ ) and  $j$  = number of electrons.

## الجدول 4-11

جدول الحالات المصغرة للتوزيع الإلكتروني  $p^2$  واختزالها إلى حدود الأيون الحر.

		$M_S$				
		-1	0	+1		
	+2		x			
	+1	x	x	x		x
$M_L$	0	x	x	x	x	
	-1	x	x	x		x
	-2		x			

		$M_S$				
		-1	0	+1		
	+2					
	+1					
$M_L$	0					
	-1					
	-2					

 $^1D$ 
  

		$M_S$				
		-1	0	+1		
	+2					
	+1	x	x	x		
$M_L$	0	x	x	x		
	-1	x	x	x		
	-2					

 $^3P$ 
  

		$M_S$				
		-1	0	+1		
	+2					
	+1					
$M_L$	0		x			
	-1					
	-2					

 $^1S$ 

ملاحظة: تمتلك المصطلحات  $^1S$  و  $^1D$  طاقة أعلى من  $^3P$ ، ولكنه لا يمكن التعبير عنها باستعمال إلكترون واحد فقط. لا يمكن تجديد كما أن الطاقات النسبية للمصطلحات ذات الطاقة المرتفعة مثل هذه بطرق بسيطة.

## 1-2-11 ازدواج المغزل مع المدار (Spin - Orbit coupling).

تم معاملة عزمي المغزل والمدار في دراسة الذرات عديدة الإلكترونات حتى الآن كل على حدة، دون الأخذ بعين الاعتبار ازدواجهما مع بعض. تندمج الأعداد الذرية في الذرات عديدة الإلكترونات  $S$ ، و  $L$  في العدد الذري للعزم الزاوي الكلي  $J$ . يأخذ العدد الذري  $J$  القيم التالية:

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S|$$

توضع قيمة  $J$  كرقم سفلي بجانب الرموز الحدية (كما توضع قيمة تعددية المغزل كرقم علوي).

## مثال:

ما قيم  $J$  الممكنة للرموز الحدية للتوزيع الإلكتروني لذرة الكربون؟

$$^1S: J = 0 + 0 = 0 \quad (\text{له قيمة } J \text{ واحدة})$$

$$^1D: J = 2 + 0 = 2 \quad (\text{له قيمة } J \text{ واحدة})$$

$$^3P: J = 1 + 1, 1 + 1 - 1, 1 + 1 - 2$$

$$J = 2, 1, 0 \quad (\text{له ثلاث قيم } J)$$

## تمرين 4-11

ما قيم  $J$  الممكنة للرموز الحدية التي حصلت عليها من التمرين 3-11 للتوزيع الإلكتروني  $3d^2$ ؟

يؤدي ازدواج المغزل مع المدار إلى انقسام حدود الأيون الحر إلى حالات لها طاقة مختلفة. ينقسم الرمز الحدي  $^3p$  إلى ثلاث حالات لها طاقة مختلفة، مما يؤدي بمستويات الطاقة الكلية لذرة الكربون أن تأخذ الشكل التالي:

$^1S$ _____	$^1S_0$	21648.8
$^1D$ _____	$^1D_2$	10193.7
$^3P$ _____	$^3P_2$	43.5
$^3P$ _____	$^3P_1$	16.4
$^3P$ _____	$^3P_0$	0
تزاوج مغزل منخفض فقط	تزاوج مغزل - مدار (مقياس $^3P$ مكبر)	

وهذه هي مستويات الطاقة الخمسة لذرة الكربون التي تمت الإشارة إليها في بداية هذا البند. ويمكن تحديد الحالة الأقل طاقة (مع أخذ ازدواج المغزل - مدار بعين الاعتبار) بالاعتماد على قاعدة هوند الثالثة:

(3) إذا كانت الإلكترونات تملأ أقل من نصف المدار الفرعي مثل  $p^2$ ، فإن الرمز الحدي الذي له أقل قيمة  $J$  هو الرمز الأقل طاقة مثل  $^3p_0$ . أما إذا كانت الإلكترونات تملأ أكثر من نصف المدار الفرعي، فإن الرمز الذي له أكبر قيمة  $J$  هو الرمز الأقل طاقة. ولكن إذا كانت الإلكترونات تملأ نصف المدار، فإن  $J$  لها قيمة واحدة فقط.

يؤثر الاندماج المداري المغزلي بشكل كبير في أطياف المعقدات التناسقية، وخصوصاً تلك التي تحتوي على فلز عدده الذري أكبر من 40.

والآن وصلنا إلى المرحلة التي يمكن عندها الربط بين تأثير الإلكترونات ببعضها، والأطياف الإلكترونية للمركبات التناسقية. وقد ناقشنا في البند 11-2 طريقة تحديد الحالات المصغرة، وحدود الأيون الحر للتوزيعات الإلكترونية. وعلى سبيل المثال، يعطي التوزيع الإلكتروني  $d^2$  خمسة رموز حدية هي:  $^3F$ ،  $^3P$ ،  $^1G$ ،  $^1D$ ، و  $^1S$  حيث إن الرمز الحدي  $^3F$  هو الأقل طاقة (تمرين 11-1 ، 11-3). تُعزى أطياف امتصاص المعقدات التناسقية إلى انتقال الإلكترونات من مدارات  $d$  إلى مدارات أخرى. لذا، فإن من المهم معرفة الرموز الحدية الناتجة عن التوزيعات الإلكترونية المختلفة للمدار  $d$ . ولكن عملية تحديد الحالات المصغرة، وتجزئتها إلى رموزها الحدية للتوزيع الإلكتروني الذي له عدد إلكترونات أكبر من 3 صعبة ومملة. لذا فقد تم وضعها في الجدول 11-5.

عند دراسة أطياف المركبات التناسقية، فإن من المهم معرفة الحد الذي له أقل طاقة. وهناك طريقة سريعة وبسيطة لمعرفة ذلك. إذا أخذنا التوزيع الإلكتروني  $d^3$  في تماثل ثماني الأوجه مثالاً:

	<p>(1) ارسم مستويات طاقة <math>d</math> مع الإلكترونات</p> <p>(2) احسب تعددية مغزلية الحالة الأقل الطاقة = عدد الإلكترونات المنفردة + 1 = 7.1</p>
<p>تعددية المغزل = <math>3 + 1 = 4</math></p>	

<sup>7</sup> وهذا مكافئ لتعددية العزل =  $2S + 1$ ، كما بينا سابقاً

### 3-11

#### أطياف المعقدات التناسقية

### 11-3-1 قواعد الانتقاء (Selection rules)

يمكن تحديد كثافة حزم الامتصاص النسبية في الطيف الإلكتروني للمركبات التناسقية استناداً إلى مجموعة من القواعد تسمى قواعد الانتقاء. تعتمد هذه القواعد على تماثل وتعددية مغزلية الحالتين المستقرة والمتهيجة والقاعدتين كما يلي<sup>8,9</sup>

(1) يُمنع الانتقال بين حالتين لهما التماثل نفسه بالنسبة إلى مركز الانقلاب (center of inversion). فعلى سبيل المثال: الانتقال بين مدارات d (الانتقال  $g \rightarrow g$ ) ممنوع، في حين أن الانتقال من مدار d إلى مدار p مسموح (الانتقال  $g \rightarrow u$ ): لأن مدار d متماثل بالنسبة لمركز الانقلاب على عكس مدار p. وتسمى هذه قاعدة لابورت (Laporte selection rule).

(2) يمنع الانتقال بين حالتين لهما تعددية مغزلية مختلفة. فعلى سبيل المثال: الانتقال بين  $^4A_2$  و  $^4T_1$  مسموح من حيث المغزل. ولكن الانتقال بين  $^4A_2$  و  $^2A_2$  ممنوع من حيث المغزل. وتسمى هذه قاعدة انتقاء المغزل (Spin selection rule).

ويبدو لأول وهلة من هذه القواعد أن انتقال الإلكترون في معقدات الفلزات الانتقالية ممنوع. لكن هذه المعقدات ملونة؛ لأن هنالك آليات تعمل على تطويع هذه القواعد. ومن هذه الآليات:

(1) يتغير تماثل المعقدات التناسقية نتيجة اهتزاز (Vibration) الروابط فيها. فعلى سبيل المثال، يؤدي اهتزاز روابط المعقدات الثمانية الأوجه إلى فقدان مؤقت لمركز التماثل. ويسمى هذا بالاهتزاز الاهتزازي - الإلكتروني (Vibronic coupling). وهذا يؤدي إلى تطويع القاعدة الأولى من قواعد الانتقاء حيث لوحظ أن الامتصاصية المولارية لانتقال d-d تتراوح بين  $10 - 50 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  مما يفسر ألوان المعقدات الساطع.

(2) تمتص المعقدات الرباعية الأوجه الضوء بشكل أقوى من المعقدات الثمانية الأوجه التي تحتوي على فلز له حالة التأكسد نفسها. يمكن وصف الرابطة في المعقد الرباعي الأوجه على أنها تنتج من دمج تهجين  $sp^3$  مع  $sd^3$  لمدارات الفلز. لذا فإن ائتلاف مدارات p التي لها تماثل u مع مدارات d يؤدي إلى طريقة أخرى لتطويع القاعدة الأولى من قواعد الانتقاء.

(3) يؤدي الاندماج المداري المغزلي إلى تطويع القاعدة الثانية من قواعد الانتقاء، مما يسمح بالانتقال بين حالات لها تعددية مغزلية مختلفة. ولكن تنتج امتصاصات ضعيفة جداً من هذا النوع من الانتقال في معقدات فلزات الصف الأول الانتقالية. تبلغ قيمة الامتصاص المولارية فيها أقل من  $1 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . وتزداد أهمية الاندماج المداري المغزلي في معقدات فلزات الصفين الثاني والثالث الانتقالية.

وسنبين في هذا الفصل أمثلة على تطبيق قواعد الانتقاء، وسيكون أول هذه الأمثلة معقد  $d^2 [V (H_2O)_6]^{3+}$  ثماني الأوجه. ومن المهم ربط الأطياف الإلكترونية للمعقدات التناسقية الثمانية الأوجه مع مقدار انقسام مدارات d ( $\Delta_0$ ) الناتج من مجال الليجاند. ولتحقيق ذلك؛ فإنه يجب مناقشة نوعين من الرسومات التخطيطية: الأول: مخططات التعالق (correlation diagrams) والثاني: مخططات تاناابي ساجانو (Tanabe – Sugano diagrams).

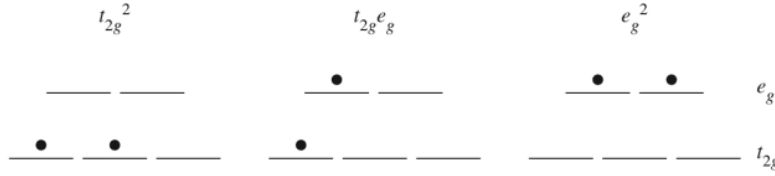
<sup>8</sup> B. N. Figgis and M. A. Hitchman, Ligand Field Theory and its Applications, Wiley-VCH, New York, 2000, pp. 181–183.

<sup>9</sup> B. N. Figgis, "Ligand Field Theory", in G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, eds., Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 1, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1987, pp. 243–246.

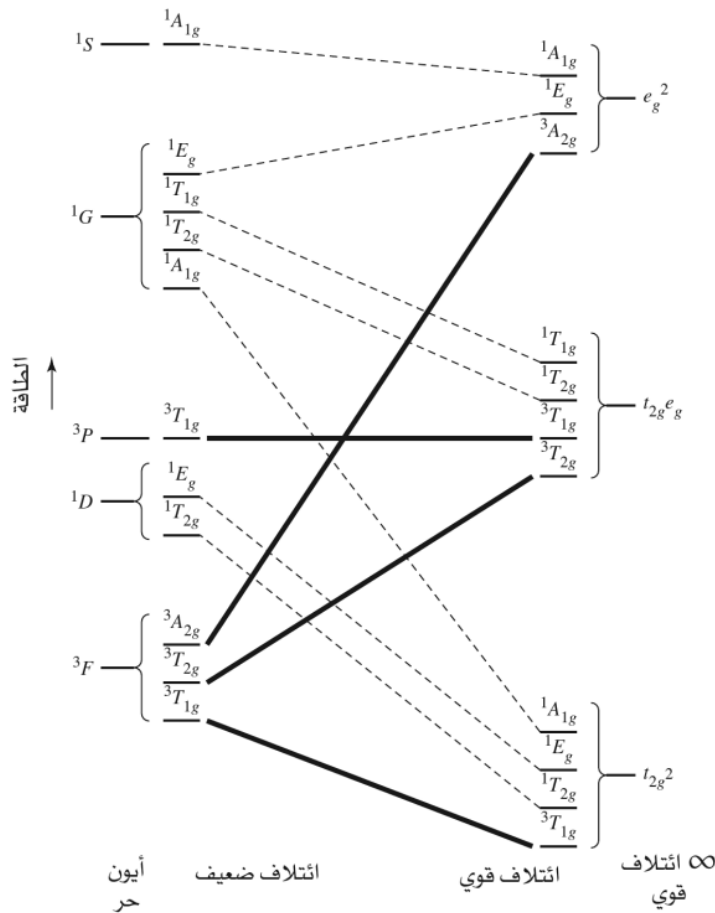
### 2-3-11 مخططات التعلق (Correlation diagrams)

يبين الشكل 3-11 مثلاً لمخطط تعلق التوزيع الإلكتروني  $d^2$ . تربط هذه المخططات بين نقيضين:

- (1) أيونات الفلز الحرة (دون تأثير الليجاند). تم تحديد الرموز الحدية  $^3F$ ،  $^3P$ ،  $^1G$ ،  $^1D$ ، و  $^1S$  للتوزيع الإلكتروني  $d^2$  في التمرين 4-11 حيث إن الحد  $^3F$  هو الأقل طاقة. تمثل هذه الحدود مستويات طاقة أيون  $d^2$  الحر ( $V^{3+}$ ) بعيداً عن تأثير أي ليجاند. وتظهر هذه الحدود للأيون الحر على أقصى اليسار في مخطط التعلق.
- (2) أيونات مجال ليجاند قوي. هنالك ثلاثة توزيعات ممكنة للإلكترونات  $d^2$  في مجال ليجنادات ثماني الأوجه.



وهذه هي التوزيعات الإلكترونية المحتملة لأيون  $V^{3+}$  في مجال ليجاند قوي جداً حيث تمثل  $t_{2g}^2$  الحالة الأقل طاقة و  $t_{2g}e_g$  و  $e_g^2$  الحالات المحفزة. وتظهر هذه الحالات (مستويات طاقة  $d^2$  في مجال ليجاند قوي) على اليمين في مخطط التعلق. ويكون تأثير مجال الليجاند قوياً إلى درجة أنه يلغي تأثير ازدواج LS.



الشكل 3-11 مخطط التعلق للتوزيع الإلكتروني  $d^2$  تحت تأثير مجال ثماني الأوجه لليجنادات.

وتمثل المركبات التناسقية الحقيقية حالة متوسطة بين هذين النقيضين. عندما لا يكون هنالك تأثير لمجال الليجاند، تزدوج قيم كل من  $m_3$  و  $m_1$  للإلكترونات  $d^2$  لتكوين خمسة رموز حدية هي:  $^3F$ ،  $^3P$ ،  $^1G$ ،  $^1D$ ، و  $^1S$ . تمثل خمس حالات ذرية ذات طاقة مختلفة. أما عندما يكون تأثير مجال الليجاند قوياً فإن التوزيعات  $t_{2g}e_g$ ،  $t_{2g}^2$  و  $e_g^2$  تسود. ويبين مخطط التعلق الحالات المتوسطة بين هذين النقيضين.



إن طريقة إنشاء مخطط التعالق هي خارج نطاق هذا الكتاب، وعلى القارئ المهتم مراجعة الأدبيات الكيميائية<sup>10</sup> للمزيد من التفاصيل.

تمتلك حدود الأيون الحر أو الرموز الحديدية (على يسار مخطط التعالق) خواص تماثل تمكننا من اختزالها إلى تمثيلات غير مختزلة وهي تمثيلات ثماني الأوجه  $O_h$  في الحالة التي ندرسها. ففي مجال ليجندات المعقدات الثمانية الأوجه تنقسم حدود الأيون الحر إلى حالات التمثيلات غير المختزلة كما في الجدول 6-11.

**الجدول 6-11**  
انقسام حدود الأيون الحر في تماثل ثماني الأوجه

المصطلح	طرق تمثيل لا يمكن اختصارها
$S$	$A_{1g}$
$P$	$T_{1g}$
$D$	$E_g + T_{2g}$
$F$	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
$G$	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
$H$	$E_g + 2T_{1g} + T_{2g}$
$I$	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g}$

ملاحظة: على الرغم من أن طرق التمثيل المعتمدة على المدارات الذرية لها تماثل إما هي  $u$  أو  $g$ ، إلا أن التمثيلات المبينة هنا هي مدارات  $d$ ، ولذلك منها ما له تماثل واحد هي.

بالطريقة نفسها، يمكن الحصول على التمثيلات غير المختزلة لتوزيعات مجال الليجاند القوي (على اليمين في مخطط التعالق وهي:  $t_{2g}^2, t_{2g}e_g, e_g^2$ ). ويجب أن تتوافق التمثيلات غير المختزلة للأيون الحر مع تلك لمجال الليجاند القوي، وذلك لإنشاء علاقة بينهما في مخطط تعالق توزيع  $d^2$  في الشكل 3-11.

لاحظ الخواص التالية لمخطط التعالق:

- تظهر حالات الأيون الحر (الناتجة عن إزدواج  $I_S$ ) على يسار المخطط.
- تظهر حالات مجال الليجاند القوي على أقصى يمين المخطط.
- يمكن اختزال حالات الأيون الحر وحالات مجال الليجاند القوي إلى تمثيلات غير مختزلة لها تماثل متشابه. وكما بينا في البند 11 - 3 - 1 فإن الانتقال بين الحالة الأقل طاقة والحالة المحفزة يكون محبباً أكثر عندما يكون لكنتا الحالتين تعددية المغزل نفسها. ولتوضيح ذلك، يتم تمييز الحالة الأقل طاقة، والحالات الأخرى ذات تعددية المغزل نفسها بخطوط غامقة. أما الحالات الأخرى ذات تعددية مغزلية مختلفة، فستميز بخطوط متقطعة.

وترتب الحالات في مخطط التعالق استناداً إلى سطح طاقتها. ومن الملاحظ أن الخطوط التي تصل بين حالات لها التماثل نفسه لا تتقاطع، فيما يسمى بقاعدة عدم التقاطع. وتتوافر مخططات تعالق لتوزيعات الأخرى مدارات  $d^{11}$ .

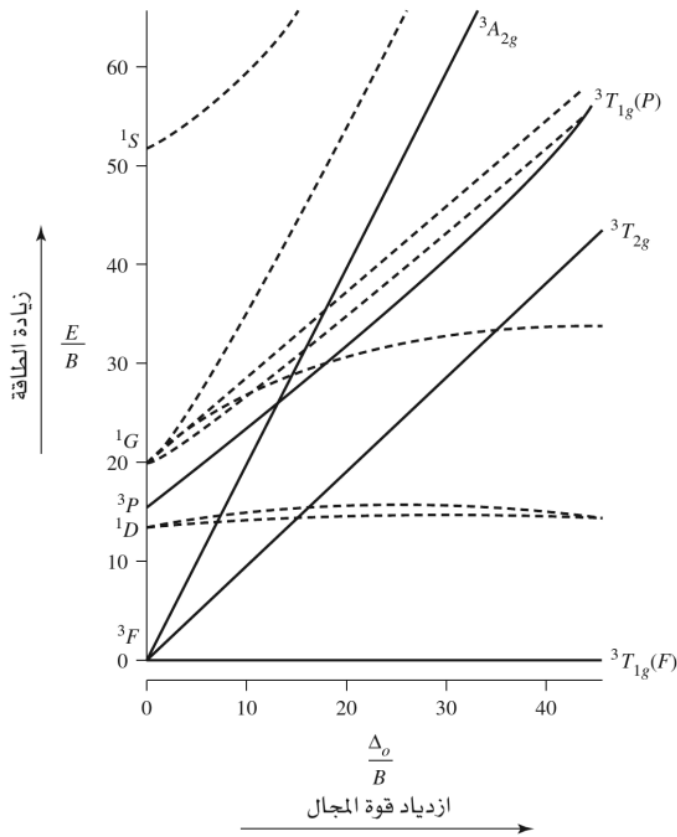
<sup>10</sup> F. A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, 3rd ed., Wiley-Interscience, New York, 1990, Chapter 9, pp. 253-303.

<sup>11</sup> B. N. Figgis and M. A. Hitchman, Ligand Field Theory and Its Applications, Wiley-VCH, New York, 2000, pp. 128-134.

## 3-3-11 مخططات تاناابي ساجانو (Tanabe – Sugano diagrams)

تعدّ مخططات تاناابي ساجانو مخططات علائقية خاصة، وتستخدم في تفسير الأطيف الإلكتروني للمركبات التناسقية<sup>12</sup>. تُرسم الحالة الأقل طاقة في مخططات تاناابي ساجانو على المحور الأفقي، وبناءً على ذلك، فإن المسافة العمودية فوق هذا المحور هي مقياس لطاقة الحالات المحفزة نسبة إلى طاقة الحالة الأقل طاقة. فعلى سبيل المثال؛ يربط خط في مخطط تعالق توزيع  $d^2$  بين  ${}^3T_{1g}$  الناتجة عن الرمز الحدي للأيون الحر  ${}^3F$  مع  ${}^3T_{1g}$  الناتجة عن مجال الليجاند القوي  $t_{2g}^2$ ، ويمثل هذا الخط الحالة الأقل طاقة (الشكل 3-11). ويصبح هذا الخط أفقيًا في مخطط تاناابي ساجانو (الشكل 4-11)، ويرمز إليه  ${}^3T_{1g}(F)$ ؛ لأنه ينتج عن الرمز الحدي  ${}^3F$  للأيون الحر<sup>13</sup>.

وكذلك يبين مخطط تاناابي ساجانو الحالات المهيجة، وبالأخص الحالات المحفزة (المهيجة) التي لها تعددية مغزلية مساوية للتعددية المغزل للحالة الأقل طاقة وهي  ${}^3T_{2g}$  و  ${}^3T_{1g}(P)$  و  ${}^3A_{2g}$  في حالة التوزيع  $d^2$ ، ويجب أن يكون القارئ قادرًا على برهنة الحالات المحفزة الثلاثة للتوزيع  $d^2$  في مخطط التعالق. ومع أن الحالات المحفزة الأخرى التي لها تعددية مغزلية مختلفة قد تظهر في المخطط، إلا أنها ليست ذات أهمية في تفسير الأطيف.



الشكل 4-11 مخطط تاناابي ساجانو للتوزيع الإلكتروني  $d^2$  تحت تأثير مجال ثماني الأوجه لليجندات.

<sup>12</sup> Y. Tanabe and S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan, 1954, 9, 766.

<sup>13</sup> F الموجودة فيما بين الأقواس تميز  ${}^3T_{1g}$  مصطلح الطاقة  ${}^3T_{1g}$  الناتج عن  $3p$  في حدود الأيون الحر.

ويمكن تعريف القيم المبينة في مخطط تانابي ساجانو كما يلي:

المحور الأفقي:  $\frac{\Delta_o}{B}$  حيث  $\Delta_o$  هي مقدار انقسام مدارات d في مجال ليجندات ثماني الأوجه (الفصل 10).  
 $=B$  هي معامل رাকা (Racah) وهو مقياس للتأخر بين الرموز الحدية التي لها التعددية المغزلية نفسها. وعلى سبيل المثال، يبلغ الفرق بين  $^3F$  و  $^3P$  قيمة  $15B$  للتوزيع  $d^2$ <sup>14</sup>

المحور العمودي:  $\frac{E}{B}$  حيث E هي طاقة الحالة المحفزة نسبةً إلى طاقة الحالة الأقل طاقة.

وكما ذكرنا سابقاً، فإن مخططات تانابي ساجانو تتميز بأن الحالة الأقل طاقة تقع على المحور الأفقي؛ مما يجعل تحديد قيم E/B فوق هذه الحالة سهلاً.

### مثال:

يمكن تفسير الطيف الإلكتروني لمعقد  $[V(H_2O)_6]^{3+}$  ( $d^2$ ) باستخدام مخطط تانابي ساجانو. تبعاً للحالة الأرضية الأقل طاقة وهي  $^3T_{1g}(F)$  بالإلكترونات في الظروف العادية. وعندما يمتص المعقد الضوء، فإن الإلكترونات تنتقل من الحالة الأقل طاقة إلى حالة مهيجة لها تعددية المغزل 3 نفسها، وهي  $^3T_{2g}(P)$ ،  $^3A_{2g}$ ، وبناءً على ذلك، فإن عدد حزم الامتصاص المتوقعة هو ثلاثة. ولكن في الواقع يظهر طيف امتصاص  $[V(H_2O)_6]^{3+}$  حزمتين: الأولى عند  $17,800 \text{ cm}^{-1}$ ، والثانية عند  $25,700 \text{ cm}^{-1}$  (الشكل 11-6) وتُغطى الحزمة الثالثة المتوقعة عند  $38,000 \text{ cm}^{-1}$  بحزم امتصاص انتقال الشحنة التي ستناقش في هذا الفصل. أما في الحالة الصلبة، فيمكن ملاحظة حزمة امتصاص عند  $38,000 \text{ cm}^{-1}$  نتيجة انتقال  $^3T_{1g} \rightarrow ^3A_{2g}$ . وبذلك فإن حزم الامتصاص الثلاث تتوافق مع الانتقالات  $v_1, v_2, v_3$  المبينة في مخطط تانابي ساجانو (الشكل 11-5)

### التوزيعات الإلكترونية الأخرى

يبين الشكل 11-7 مخططات تانابي ساجانو للتوزيعات الإلكترونية من  $d^2$  إلى  $d^8$ . وسنناقش التوزيعات  $d^1$  و  $d^9$  في البند 11-3-4. ونلاحظ أن مخططات  $d^4$ ، و  $d^5$ ، و  $d^6$ ، و  $d^7$  منقسمة ومعلمة بخطوط عمودية قرب المركز؛ وذلك لأن فيها احتمالية غزل عالٍ ومنخفض. فعلى سبيل المثال: التوزيع  $d^4$ .

يمتلك التوزيع  $d^4$  العالي المغزل (مجال ضعيف) أربعة إلكترونات منفردة لها مغزل متوازٍ، مما يؤدي إلى قيمة تعددية مغزلية 5.

$$; S = 4\left(\frac{1}{2}\right) = 2$$

التعددية المغزلية =  $2S + 1 = 2(2) + 1 = 5$

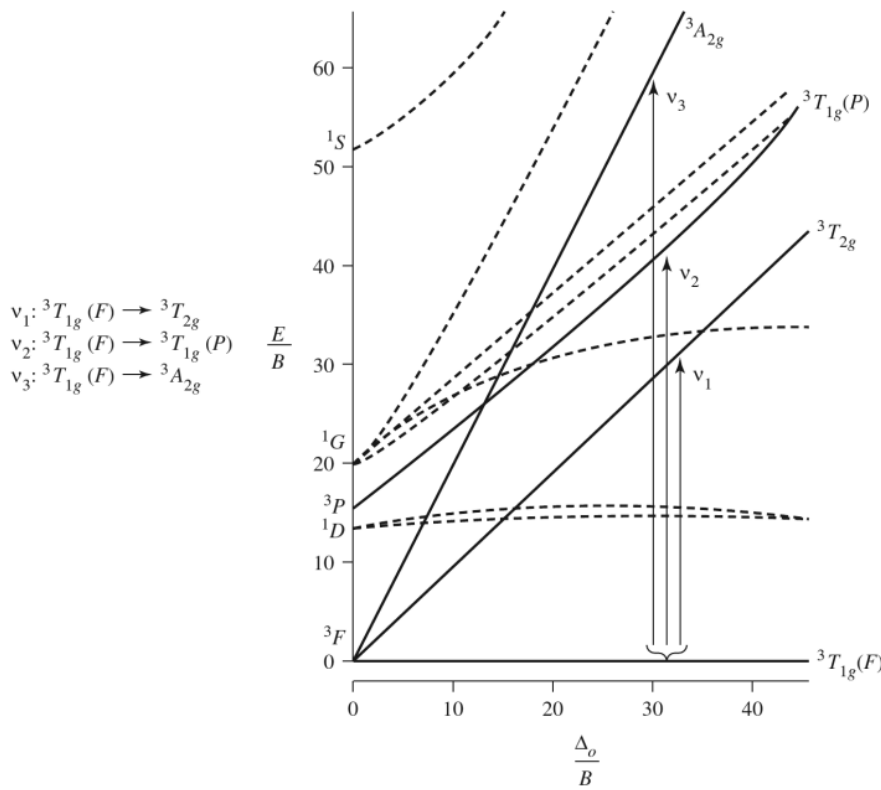
يمتلك التوزيع  $d^4$  منخفض المغزل (مجال قوي) إلكترونين منفردين، مما يؤدي إلى قيمة تعددية مغزلية 3.

$$; S = 2\left(\frac{1}{2}\right) = 1$$

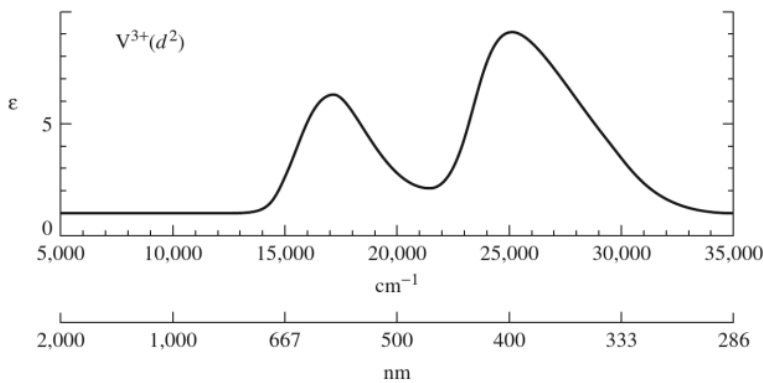
التعددية المغزلية =  $2S + 1 = 2(1) + 1 = 3$

14 For a discussion of Racah parameters, see Figgis, "Ligand Field Theory," in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 1, p. 232.

15 The third band is in the ultraviolet and is off-scale to the right in the spectrum shown; see B. N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, Wiley-Interscience, New York, 1966, p. 219.



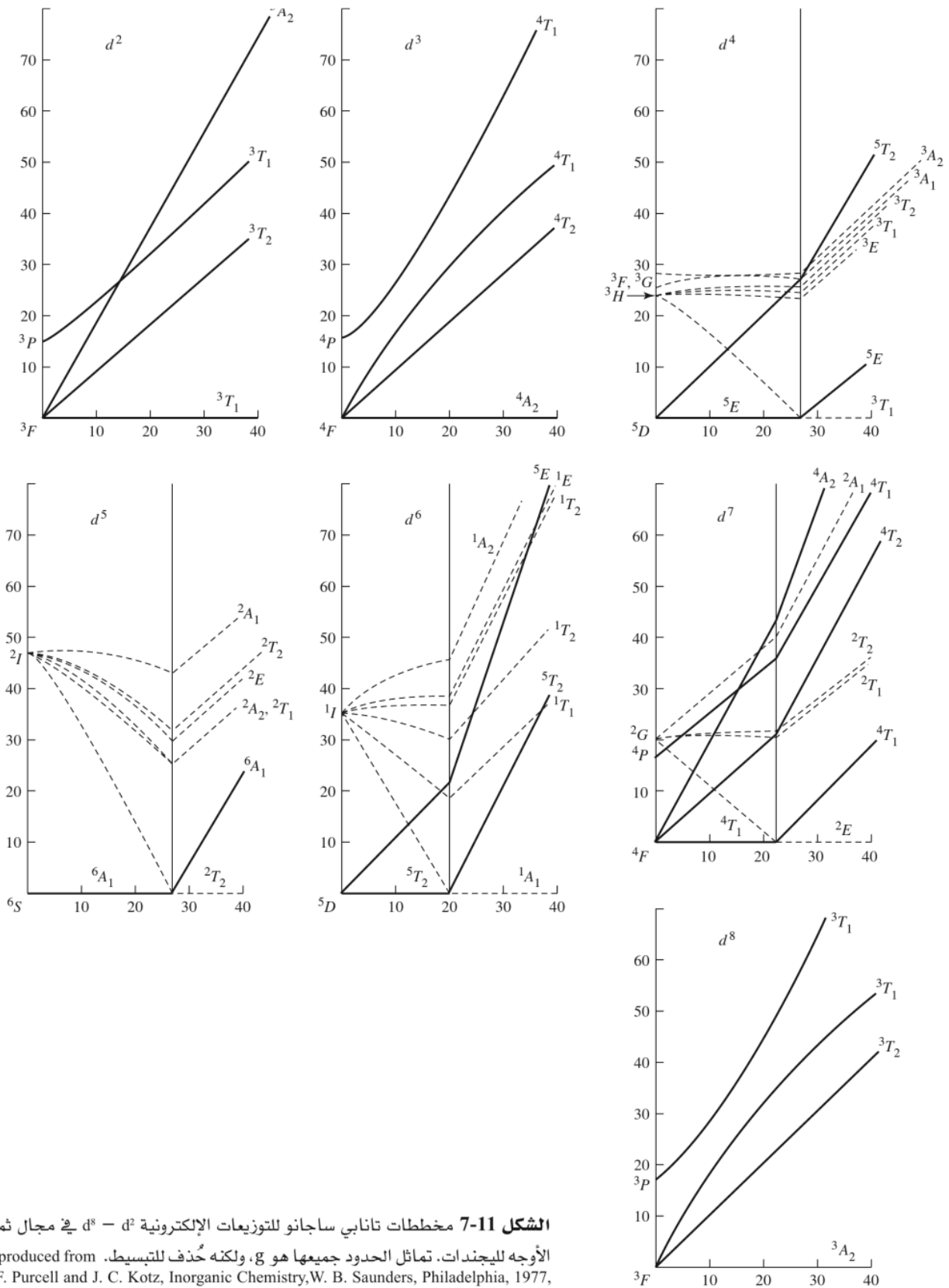
الشكل 5-11 انتقال الإلكترون المسموح من حيث المغزل للتوزيع الإلكتروني  $d^2$ .



الشكل 6-11 طيف امتصاص  $[V(H_2O)_6]^{3+}$ . المرجع:

B. N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, Wiley-Interscience, New York, 1966, p. 221.)

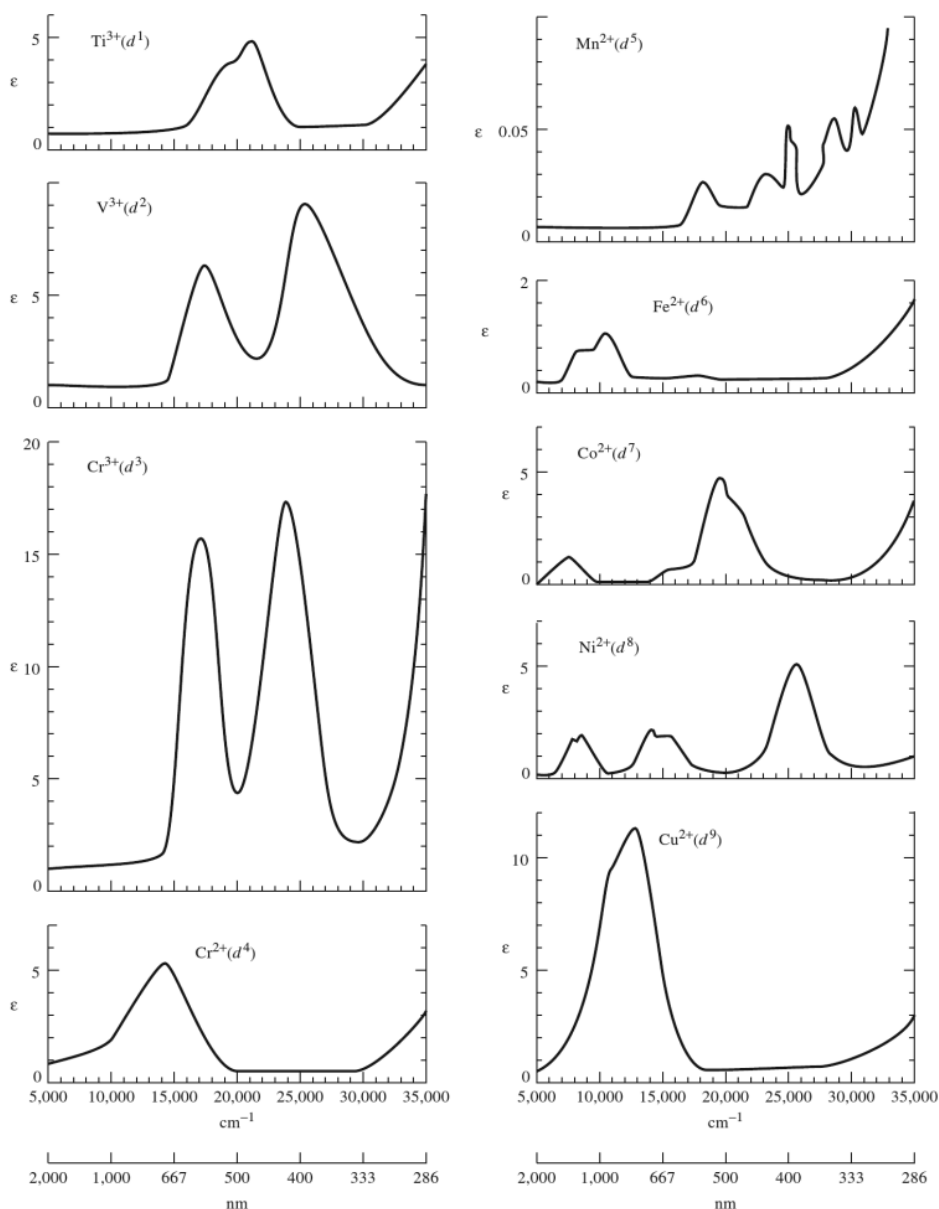
ففي حالة مجال الليجاند الضعيف  $d^4$  (يسار المخطط  $\Delta_o/B = 27$ ) تكون الحالة الأقل طاقة هي  ${}^5E_g$  (تعددية مغزلية = 5). أما في حالة مجال الليجاند القوي (يمين المخطط) فتكون الحالة الأقل طاقة هي  ${}^3T_{1g}$  (تعددية مغزلية = 3). وترتبط مع الرمز الحدي  ${}^3H$  للأيون الحر. وبذلك يفصل الخط العمودي في وسط المخطط بين مجال الليجاند الضعيف (عالي المغزل) على اليسار، ومجال الليجاند القوي (منخفض المغزل) على اليمين. حيث تتغير الحالة الأقل طاقة عند هذا الخط الفاصل من  ${}^5E_g$  إلى  ${}^3T_{1g}$ . ويعكس تغير التعددية المغزلية من 5 إلى 3 التغير في عدد الإلكترونات المنفردة.



**الشكل 7-11** مخططات تانابي ساجانو للتوزيعات الإلكترونية  $d^2 - d^8$  في مجال ثماني الأوجه لليجنادات. تماثل الحدود جميعها هو  $g$ ، ولكنه حُذِف للتبسيط. (Reproduced from K. F. Purcell and J. C. Kotz, Inorganic Chemistry, W. B. Saunders, Philadelphia, 1977, pp. 584–585. © 1977 by Saunders College Publishing, a division of Holt, Rinehart and Winston, Inc.; reprinted by permission of the publisher.)

يبين الشكل 8-11 أطياف امتصاص معقدات فلزات الصف الأول الانتقالية مع ليجاند الماء  $[M(H_2O)_6]^{n+}$ . وتمتلك هذه المعقدات توزيعاً إلكترونياً عالي المغزل؛ لأن مجال ليجاند الماء ضعيف. ويمكن ربط عدد حزم الامتصاص في هذه الأطياف مع عدد الانتقالات الممكنة بالاعتماد على الجهة اليسرى لمخططات تاناابي ساجانو (جهة المجال الضعيف). ويجب ملاحظة أن بعض حزم الامتصاص في الأطياف تقع خارج الرسم في المنطقة فوق البنفسجية.

يمثل المحور العمودي في الشكل 8-11 الامتصاصية المولارية. تتقارب قيم الامتصاصية المولارية  $(1-20 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$  للمعقدات جميعها ما عدا  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$  الذي له حزم امتصاص ضعيفة جداً. وهذا واضح من لون  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$  الوردى الفاتح (الباهت) مقارنةً مع ألوان المعقدات الأخرى القوية. والسؤال الذي يطرح نفسه: لماذا يكون امتصاص  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$  ضعيفاً؟ ويمكن إجابة هذا السؤال بالاعتماد على مخطط تاناابي ساجانو (الشكل 11 - 7) للتوزيع  $d^5$  العالي المغزل (لأن ليجاند الماء ضعيف المجال)، حيث إن  ${}^6A_{1g}$  هو الحالة



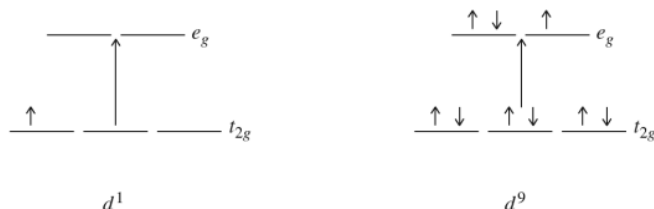
**الشكل 8-11** أطياف الامتصاص الإلكترونية للمعقدات المائية  $[M(H_2O)_6]^{n+}$  لفلزات الصف الأول الانتقالية.

(Reproduced with permission from B. N. Figgis, Introduction to Ligand Fields, Wiley- Interscience, New York, 1966, pp. 221, 224.)

الأرضية الأقل طاقة. وبما أنه لا توجد حالات محفزة لها تعددية مغزلية تساوي تعددية المغزل للحالة الأقل طاقة (6)، فإن الامتصاصات جميعها ممنوعة، مما يؤدي إلى حزم امتصاص ضعيفة. لذا فإن اللون الباهت للمعدن  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$  هو نتيجة انتقالات ضعيفة وممنوعة إلى حالات محفزة لها تعددية مغزلية، (هنالك حالات محفزة كثيرة مما يعقد الطيف).

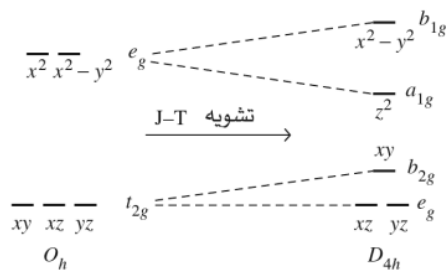
### 11-3-4 أثر جان تيللر والأطياف.

لم تتم حتى الآن مناقشة أطياف معقدات  $d^1$  و  $d^9$ . وبالاعتماد على التوزيع الإلكتروني البسيط لهذه المعقدات، فإننا نتوقع حزمة امتصاص واحدة في طيف كل من هذه المعقدات نتيجة انتقال الإلكترون من سطح  $t_{2g}$  إلى  $e_g$ .



ولكن يتبين من (الشكل 11-8) أن أطياف  $[Ti(H_2O)_6]^{2+}$  ( $d^1$ )، و  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  ( $d^9$ ) تحتوي على حزم امتصاص متداخلتين، وليس حزمة واحدة.

يمكن تفسير انقسام الحزم في أطياف هذه المعقدات بالاعتماد على التشوهات التي تحدث في المعقدات (البند 10-5). بين العالم جان تيللر في عام 1937 أن المركبات غير الخطية التي تحتوي على حالات إلكترونية متساوية في الطاقة (degenerate) تشوه إلى شكل أقل تماثلاً لتقليل عدد الحالات الإلكترونية ذات الطاقة المتساوية. وتسمى هذه نظرية جان تيللر<sup>16</sup>. وبالاعتماد على هذه النظرية، يتشوه شكل معقد  $d^9$  ثماني الأوجه؛ لأن توزيع الفلز الإلكتروني  $t_{2g}^6 e_g^3$ . وإذا تشوه المعقد عن طريق زيادة طول الروابط على محور z (وهو الأكثر شيوعاً من الناحية العملية) فإن مدارات  $t_{2g}$  و  $e_g$  سوف تتأثر كما في الشكل 11-9. ويؤدي هذا التشوه من تماثل  $O_h$  إلى  $D_{4h}$  إلى زيادة استقرار المركب نتيجة انقسام المدار  $e_g$  إلى سطح طاقة أقل  $a_{1g}$ ، ومستوى أعلى طاقة  $b_{1g}$ .



الشكل 11-9 تأثير جان تيللر في تشوه مدارات d للمعقدات الثمانية الأوجه.

ويكون تشوه جان تيللر أكثر احتماليةً عندما يكون التوزيع الإلكتروني في المدارات غير متماثل (تعبئة غير متكافئة للإلكترونات في المدارات). فعلى سبيل المثال، يظهر تشوه جان تيللر في التوزيعين الإلكترونيين الأول والثاني، ولكنه لا يظهر في التوزيعين الإلكترونيين الثالث والرابع:






16 B. Bersucker, Coord. Chem. Rev., 1975, 14, 357.

لذا لوحظ عملياً أن المعقد ذا التوزيع الإلكتروني  $d^4$  عالي المغزل (وهو غير متمائل في توزيع الإلكترونات في مدارات  $e_g$ ). يظهر تشوه جان تيللر بشكل كبير في المعقدات الثمانية الأوجه (تمائل  $O_h$ ). ومع أن نظرية جان تيللر لا تستطيع أن تقرر ما إذا كان التشوه ناجماً عن زيادة طول الروابط أو نقصانها على المحور  $z$ ، إلا أنه قد لوحظ عملياً أن زيادة طول الروابط هي الأكثر شيوعاً. ومع أن نظرية جان تيللر تتنبأ بأن المعقد ذا التوزيع الإلكتروني  $d^5$  المنخفض المغزل يجب أن يظهر تشوهاً؛ لأن توزيع الإلكترونات غير متمائل في  $t_{2g}$ ، إلا أن هذا التشوه ضعيف إلى درجة أنه لا يمكن قياسه.

ويظهر تأثير جان تيللر على الأطياف جلياً في معقد  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  ( $d^9$ ). ويبين الشكل 9-11 أثر جان تيللر في تشوه شكل  $O_h$  إلى  $D_{4h}$  على مدارات  $d$ ، والذي يسبب انقسام هذه المدارات.

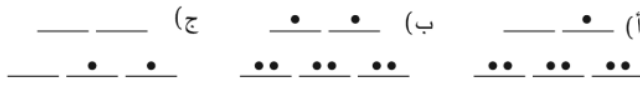
**دلالات التماثل في التوزيعات الإلكترونية (Symmetry labels for configuration)**

تستخدم دلالات التماثل لتحديد عدد الحالات الإلكترونية ذات الطاقة المتساوية (degenerate states) كما يأتي:

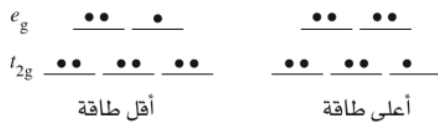
أمثلة	
	T إذا كان عدد الحالات الإلكترونية ذات الطاقة المتساوية ثلاثاً.
	E إذا كان عدد الحالات الإلكترونية ذات الطاقة المتساوية اثنتين.
	A أو B إذا لم يكن هنالك حالات إلكترونية ذات طاقة متساوية.

**تمرين 6-11**

حدد دلالات تماثل التوزيعات الإلكترونية التالية في معقدات ثمانية الأوجه هل هي: T، أم A أم E؟



عند انقسام الرمز الحدي  $^2D$  لتوزيع  $d^9$  نتيجة مجال ليجندات ثمانية الأوجه فإن ذلك ينتج التوزيعات الإلكترونية التالية: شكل كما في الأصل

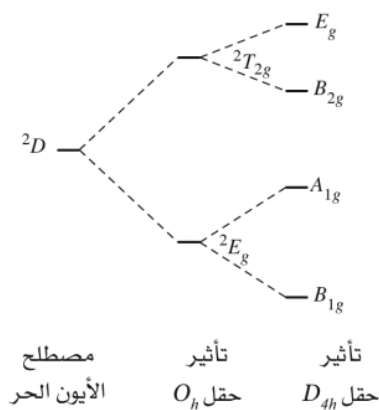


ونلاحظ أن عدد الحالات الإلكترونية ذات الطاقة المتساوية في التوزيع الأقل طاقة لمدارات  $e_g$  اثنان:

— • • أو — • • • ويرمز إليه  $^2E_g$ . أما عدد الحالات الإلكترونية ذات الطاقة المتساوية في التوزيع الأعلى طاقة لمدارات  $t_{2g}$  فهو ثلاثة:

— • • • ، — • • • أو — • • • ويرمز إليه بدلالة التماثل  $^2T_{2g}$ . لذا فإن التوزيع الإلكتروني الأقل طاقة هو  $^2E_g$ ، والأعلى طاقة هو  $^2T_{2g}$  كما في الشكل 10-11، وهو عكس ترتيب المدارات في الشكل 9-11 (حيث  $t_{2g}$  أقل طاقة من  $e_g$ ). وكذلك فإن ترتيب المدارات الناتجة من تشوه  $D_{4h}$  في الشكل 9-11 هو عكس ترتيب دلالات تماثل التوزيع الإلكتروني في الشكل 10-11.



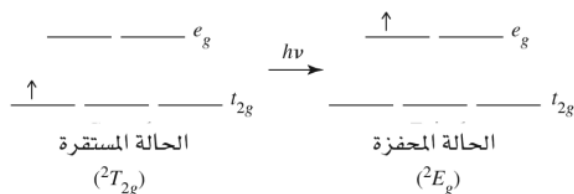


**الشكل 10-11** تأثير جان تيلر في انقسام حدود الأيون الحر في التوزيع الإلكتروني  $d^9$  في مجال ثماني الأوجه.

ولتلخيص ما سبق، ينقسم حد الأيون الحر  $2D$  إلى  $2E_g$  و  $2T_{2g}$  نتيجة المجال ثماني الأوجه  $O_h$ ، ثم ينقسم أكثر نتيجة التشوه إلى تماثل  $D_{4h}$ . ويكون ترتيب دلالات التماثل للحالات الناتجة عن حد الأيون الحر (الشكل 10-11) عكس ترتيب دلالات التماثل للمدارات. فعلى سبيل المثال؛ المدار الذري  $b_{1g}$  هو الأعلى طاقة، أما الحالة الناتجة عن حد الأيون الحر  $2D$  فهي الأقل طاقة<sup>17</sup>.

في التوزيع الإلكتروني  $d^9$  وتماثل ثماني الأوجه، تكون الحالة الأقل طاقة هي  $2E_g$  والحالة المحفزة هي  $2T_{2g}$ . وتنقسم هذه الحدود نتيجة التشوه إلى  $D_{4h}$  كما في الشكل 10-11. لذا فإننا نتوقع حزمة امتصاص واحدة للمعقد  $d^9$  الثماني الأوجه  $O_h$  نتيجة انتقال الإلكترون من  $2E_g$  إلى  $2T_{2g}$ . أما بعد التشوه إلى  $D_{4h}$ ، فهناك ثلاثة انتقالات ممكنة وهي من  $B_{1g}$  (الأقل طاقة) إلى  $A_{1g}$ ،  $E_g$  أو  $B_{2g}$  (الانقسام المبين في الشكل 10-11). ولكن طاقة الانتقال  $B_{1g} \rightarrow A_{1g}$  قليلة جداً إلى درجة أنه لا يمكن ملاحظتها في الطيف المرئي. وإذا كان التشوه قوياً جداً، فإنه يمكن ملاحظة حزم امتصاص في المنطقة المرئية للمعقد  $d^9$  نتيجة انتقال الإلكترون من  $B_{1g}$  إلى  $E_g$ ، أو  $B_{2g}$  أو حزمتين متداخلتين عريضتين كما في المعقد  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ .

أما في حالة معقد  $d^1$ ، فننتوقع حزمة امتصاص واحدة نتيجة انتقال الإلكترون من  $t_{2g}$  إلى  $e_g$ :



ولكن يحتوي طيف المعقد  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  ( $d^1$ ) على حزمتي امتصاص متداخلتين، وليس حزمة امتصاص واحدة. كيف يمكن تفسير هذا؟

يمكن تفسير هذه الظاهرة إذا أخذنا بعين الاعتبار تأثير جان تيلر في الحالة المحفزة<sup>18</sup>. كما في الشكل 10-11 في المثال السابق فإن مدارات  $e_g$  المعبأة تنقسم بشكل غير متماثل إلى مدارات ذات طاقة مختلفة (لها تماثل  $A_{1g}$  و  $B_{1g}$ ). ينتقل الإلكترون من سطح  $t_{2g}$  إلى  $A_{1g}$ ، أو  $B_{1g}$ . لذا وكما هو الحال في التوزيع  $d^9$ ، فهناك حالتان محفزتان، وكذلك حزمتا امتصاص متوقعتان، أو حزمتان متداخلتان كما في المعقد  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ ، أو حزمتان منفصلتان بشكل كامل<sup>19</sup> في بعض الحالات الأخرى.

<sup>17</sup> Figgis, "Ligand Field Theory," in Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 1, pp. 252–253.

<sup>18</sup> C. J. Ballhausen, Introduction to Ligand Field Theory, McGraw-Hill, New York, 1962, p. 227, and references therein.

<sup>19</sup> F. A. Cotton and G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 4th ed., Wiley-Interscience, New York, 1980, pp. 680–681.

وهناك نقطة إضافية لا بد من مناقشتها بالنسبة إلى مخططات تانابي ساجانو. تفترض مخططات تانابي ساجانو أن الحالة الأقل طاقة، والحالة المحفزة كذلك لهما تماثل  $O_h$ . وهذه المخططات مفيدة لتفسير الخواص العامة لأطيف المعقدات. وتتوافق حزم امتصاص بعض المعقدات بشكل كبير مع مخططات تانابي ساجانو مثل معقدات  $d^2$ ،  $d^3$ ، و  $d^4$  (الشكل 11-8). ولكن يحدث انقسام لبعض حزم الامتصاص نتيجة تشوه المعقد عن الشكل ثماني الأوجه. وقد يكون هذا التشوه كبيراً إلى درجة أنه لا يمكن تفسير حزم الامتصاص في الطيف. ويبين الشكل 11-8 أمثلة أخرى على انقسام هذه الحزم.

**تمرين 7-11**

فسر لماذا يُظهر طيف المعقد  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  حزمة امتصاص على شكل سنامين عند 1000 nm باستخدام مخططات تانابي ساجانو. ثم اشرح سبب انقسام حزمة الامتصاص.

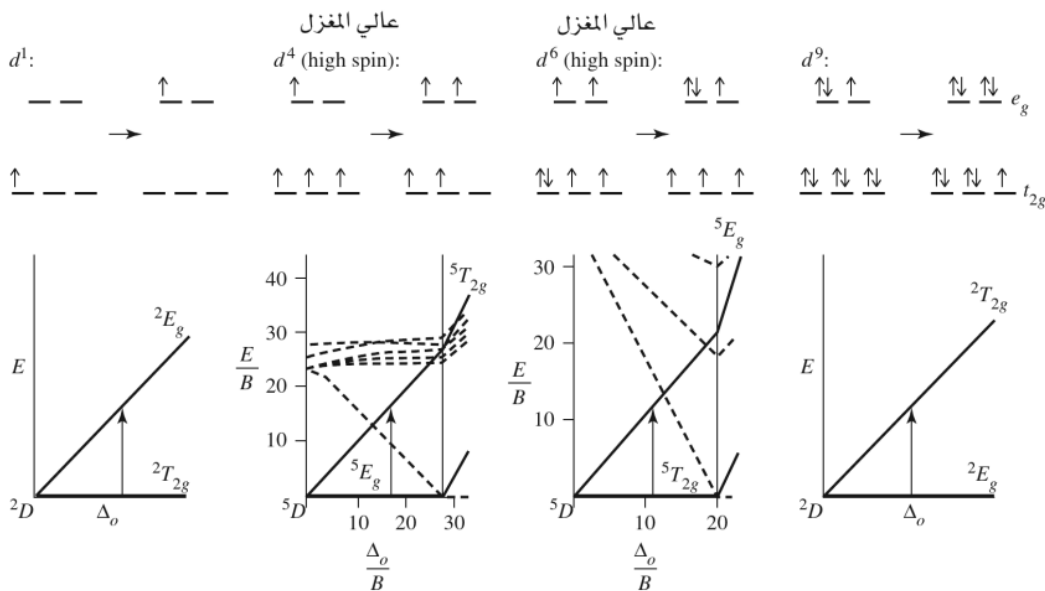
**5-3-11 أمثلة على تطبيقات مخططات تانابي ساجانو: تحديد قيمة  $\Delta_o$  من الأطياف.**

يمكن استخدام أطيف المركبات التناسقية لتحديد قيمة الانقسام الناتج من مجال الليجاند ( $\Delta_o$ ) في المعقدات الثمانية الأوجه. ولكن يجب التوضيح أن دقة تحديد قيمة  $\Delta_o$  تعتمد على الأدوات الرياضية المستخدمة في تحويل الحزم المتداخلة إلى حزم مفصولة بعضها عن بعض (وهذا موضوع خارج عن نطاق هذا الكتاب). مع ذلك يمكن تحديد قيمة  $\Delta_o$ ، و B بدقة مقبولة باستخدام مواقع قمم حزم الامتصاص في الأطياف. وتعتمد سهولة تحديد  $\Delta_o$ ، و B على التوزيع الإلكتروني لمدار d في الفلز؛ ففي بعض الحالات يمكن تحديد  $\Delta_o$  بسهولة من طيف الامتصاص، وفي حالات أخرى نحتاج إلى تحليل معقد. وسنناقش هذه الحالات بدءاً من الأسهل إلى الأكثر تعقيداً.

**$d^1$  ،  $d^4$  (عالي المغزل)،  $d^6$  (عالي المغزل)،  $d^9$**

يبين الشكل 11-11 أن لكل من هذه الحالات انتقال إلكترون واحد من مدار  $t_{2g}$  إلى مدار  $e_g$  بحيث إن الحالة المحفزة لها تعددية مغزلية مساوية للحالة الأقل طاقة. لذا فإن كلا من هذه الحالات لها حالة محفزة واحدة لها تعددية مغزلية مساوية للحالة الأقل الطاقة. وبناءً على ذلك، فإن امتصاصاً واحداً (مسموح بناءً على المغزل) له طاقة تساوي  $\Delta_o$  للمعقدات:  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ ،  $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ ،  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ ،  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$

لاحظ من الشكل 11-8 أن كلا من هذه المعقدات له حزمة امتصاص واحدة. وقد يحصل انقسام في الحزم نتيجة تأثير جان تيلرر كما بينا في البند 4-3-11



**الشكل 11-11** تحديد قيم  $\Delta_o$  للتوزيعات الإلكترونية  $d^1$ ،  $d^4$  (عالي المغزل)،  $d^6$  (عالي المغزل)،  $d^9$ .

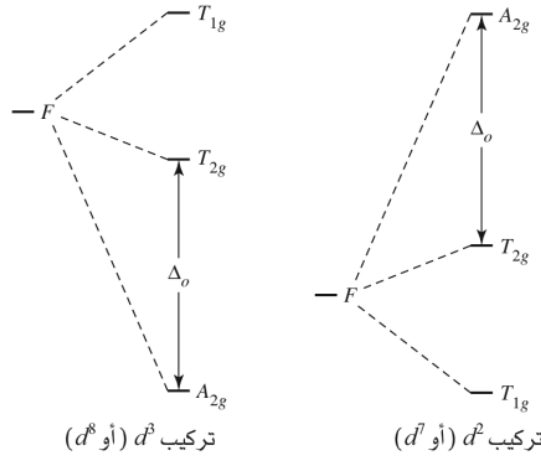
**$d^8$  ،  $d^3$** 

يكون الرمز الحدي الذي له أقل طاقة في هذه التوزيعات هو  $F$ . وينقسم الرمز الحدي  $F$  في مجال ليجندات ثمانية الأوجه إلى ثلاثة حالات  $A_{2g}$ ، و  $T_{2g}$ ، و  $T_{1g}$ ، ويبين الشكل 11-12 أن  $A_{2g}$  هو الأقل طاقة للتوزيعات الإلكترونية  $d^3$ ، أو  $d^8$ . ويساوي الفرق بين  $A_{2g}$  و  $T_{2g}$  قيمة  $\Delta_o$ . لذا يمكن إيجاد قيمة  $\Delta_o$  من طيف الامتصاص ببساطة من خلال إيجاد طاقة حزمة الامتصاص التي لها أقل طاقة. وتبلغ قيمة طاقة حزمة الامتصاص ذات الطاقة الأقل في أطياف المعقدات  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ، و  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ ، و  $17,500 \text{ cm}^{-1}$ ، و  $8,500 \text{ cm}^{-1}$  (الشكل 11-8) على التوالي، وتساوي هذه قيم  $\Delta_o$  لهذه المعقدات. وتنتج هذه الحزمة من انتقال الإلكترون من  $^4A_{2g}$  إلى  $^4T_{2g}$ .

 **$d^7$ ،  $d^2$  (عالي المغزل)**

كما هو الحال في  $d^3$ ، و  $d^8$ ، فإن الرمز الحدي الذي له أقل طاقة في هذه التوزيعات هو  $F$ . ولكن تحديد  $\Delta_o$  ليس سهلاً في حالة  $d^2$ ، و  $d^7$ . يمكن من الشكل 11-7 ملاحظة تشابه مخططات تانابي ساجانو للتوزيعات  $d^2$ ، و  $d^3$  وكذلك تشابه مخططات  $d^7$ ، و  $d^8$  (عالي المغزل). لذا سنأخذ المقارنة بين مخططات  $d^3$ ، و  $d^2$ ، وكذلك المقارنة بين مخططات  $d^7$ ، و  $d^8$  (عالي المغزل) كأساس لفهم تحديد  $\Delta_o$  للتوزيعات  $d^2$ ، و  $d^7$  (عالي المغزل).

تكون الحالة الأقل طاقة في التوزيع  $d^3$ . وهناك ثلاث حالات رباعية المغزل  $^4T_{1g}$ ، و  $^4T_{2g}$ ، و  $^4F$  (من  $^4P$ ). لاحظ أن هنالك حالتين لهما التماثل ( $^4T_{1g}$ ) نفسه مما يسمح بخلطهما. يؤدي هذا الخلط إلى زيادة التنافر بين هاتين الحالتين مع زيادة قوة مجال الليجاند. لذا نلاحظ من مخطط تانابي ساجانو للتوزيع  $d^3$  (الشكل 11-7) أن الخططين يبتعدان عن بعضهما مع زيادة قوة مجال الليجاند. ولا يسبب هذا أي صعوبة في تحديد قيمة  $\Delta_o$  للمعقد  $d^3$ : لأن الانتقال ( $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ ) ذا الطاقة الأقل لا يتأثر بهذا التباعد. (يبين مخطط تانابي ساجانو أن طاقة  $^4T_{2g}$  تتغير بشكل خطي مع زيادة قوة مجال الليجاند).



الشكل 11-12 انقسام حدود  $F$  في تماثل ثماني الأوجه.

ولكن الوضع ليس بهذه السهولة في التوزيع  $d^2$ ؛ حيث ينقسم حد الأيون الحر  $^3F$  إلى  $^3A_{2g}$  +  $^3T_{2g}$  +  $^3T_{1g}$  في ترتيب معاكس لترتيب التوزيع  $d^3$ . (الشكل 11-12). تكون الحالة الأقل طاقة في توزيع  $d^2$  هي  $^3T_{1g}$ . ومن المفري أن نعتبر أن طاقة الانتقال  $^3T_{1g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}$  تساوي قيمة  $\Delta_o$ . يمكن تشخيص الحالة  $^3T_{1g}(F)$  بأنها التوزيع  $t_{2g}^2 e_g$  (مخططات التعلق في الشكل 11-3)، وكذلك يمكن تشخيص الحالة  $^3T_{2g}$  بأنها التوزيع  $t_{2g} e_g$ . وبذلك فإن الفرق بين الحالتين يساوي  $\Delta_o$  ولكن يمكن أن تختلط الحالة  $^3T_{1g}(F)$  مع الحالة  $^3T_{1g}$  الناتجة عن حد الأيون الحر  $^3P$ ، مما يسبب انحناءً في خطوط هاتين الحالتين في مخطط تانابي ساجانو. يؤدي هذا الانحناء إلى خطأ في الاعتماد على الحالة الأقل طاقة لتحديد قيمة  $\Delta_o$  لذا يجب إيجاد طريقة بديلة لتحديد  $\Delta_o$  وهذه الطريقة تعتمد على فرق الطاقة بين التوزيعين  $t_{2g} e_g$  و  $e_g^2$  والذي يساوي  $\Delta_o$ : لأن الطاقة اللازمة لتحفيز إلكترون من  $t_{2g}$  إلى  $e_g$  تساوي  $\Delta_o$  وهذا يعني أنه يمكن استخدام الفرق بين  $^3T_{2g}$  (للتوزيع  $t_{2g} e_g$ ) و  $^3A_{2g}$  (للتوزيع  $e_g^2$  لحساب قيمة  $\Delta_o$ ): (الشكل 11-3)

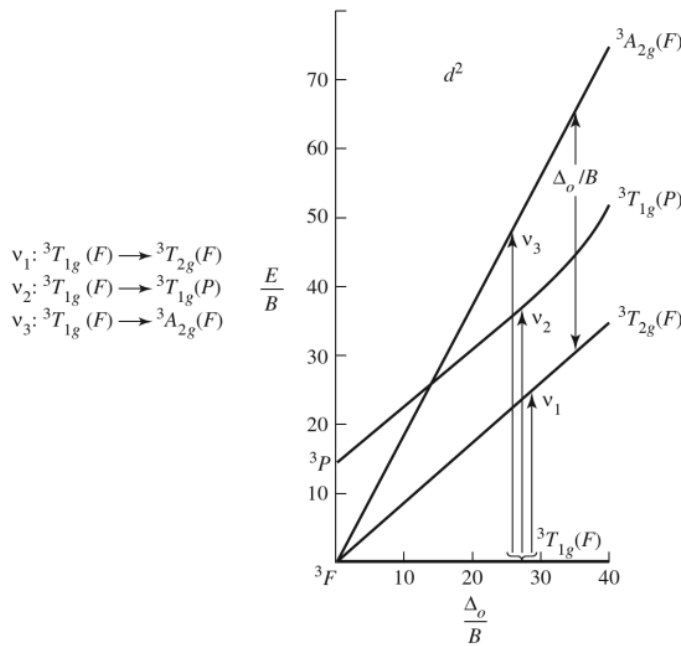
$$\begin{array}{l} \text{طاقة الانتقال } ^3T_{1g} \longrightarrow ^3A_{2g} \\ \text{طاقة الانتقال } ^3T_{1g} \longrightarrow ^3T_{2g} \end{array}$$


---


$$\Delta_o = \text{الفرق في الطاقة بين } ^3T_{2g} \text{ و } ^3A_{2g}$$

(انظر الشكل 11-13)

وتكمن صعوبة هذه الطريقة في تقاطع الخطتين في مخططات تانابي ساجانو، مما يجعل عملية تشخيص حزم الامتصاص محل تساؤل. يمكن أن نرى في مخطط تانابي ساجانو للتوزيع  $d^2$  أنه يمكن تشخيص حزمة امتصاص الحالة الأقل طاقة ( $^3T_{2g}$ ) بسهولة. ولكن يبقى هنالك احتمالان للحزمة الثانية:  $^3A_{2g}$  في مجال ليجاند ضعيف جداً، أو  $^3T_{1g}(P)$  في مجال ليجاند قوي. وكذلك يمكن أن تتداخل الحزمتان الثانية والثالثة، مما يصعب تحديد مواقع الحزم الدقيقة (يتغير مواقع الحزم نتيجة تداخلها). وفي هذا الوضع المعقد لا بد من اللجوء إلى طريقة حساب أخرى تعتمد على حساب B (معامل راكا)، والذي يمكن توضيحه في المثال التالي.

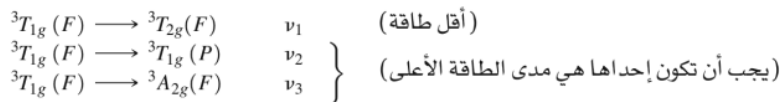


**الشكل 11-13** الانتقال الإلكتروني المسموح من حيث المغزل للتوزيع الإلكتروني  $d^2$ .

#### مثال:

للمعقد  $[V(H_2O)_6]^{3+}$  حزمتا امتصاص عند  $17,800 \text{ cm}^{-1}$  و  $25,700 \text{ cm}^{-1}$ . استخدم مخطط تانابي ساجانو للتوزيع  $d^2$  لتقدير قيمة  $\Delta_o$ ، و B لهذا المعقد.

هنالك ثلاثة انتقالات محتملة في مخطط تانابي ساجانو وهي مبينة في (الشكل 11-13):



ومن المفيد حساب نسبة طاقة الحزم إلى بعضها بعضاً:

$$\frac{25,700 \text{ cm}^{-1}}{17,800 \text{ cm}^{-1}} = 1.44$$

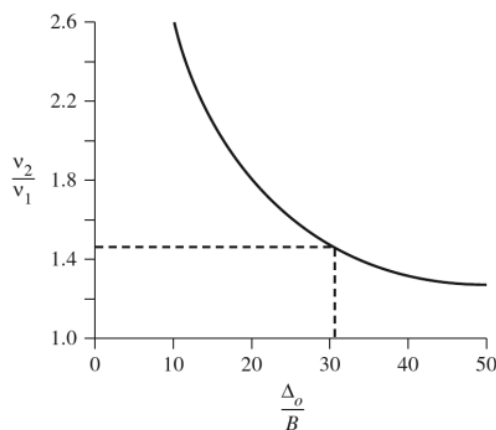
لذا يجب أن تكون نسبة (  $\nu_2$  ، أو  $\nu_3$  ) الانتقاليين الأعلى طاقة إلى (  $\nu_1$  ) الانتقال الأقل طاقة حوالي 1.44 . وبما أن نسبة  $\nu_3$  إلى  $\nu_1$  حوالي 2، فإنه يمكن استبعاد أن يكون الانتقال  $\nu_3$  مسؤولاً عن حزمة الامتصاص عند  $25,700 \text{ cm}^{-1}$ .

وبناءً على ذلك، فإن هذه الحزمة تخص الانتقال  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$

$$1.44 = \frac{\nu_2}{\nu_1}$$

$\nu_2$  الناتج من الانتقال  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ . تتغير قيمة  $\nu_2 / \nu_1$  مع تغير قوة مجال الليجاند. وعند رسم نسبة  $\nu_2/\nu_1$  مع  $\Delta_o/B$  (الشكل 11 - 14) فإن  $\nu_2/\nu_1 = 1.44$  عند  $\Delta_o/B = 31$ .<sup>21,20</sup>

$\Delta_o/B$	$E/B$		$\nu_2/\nu_1$
	$\nu_1$	$\nu_2$	
0	0	15	—
10	8.74	21.5	2.46
20	18.2	31.4	1.73
30	27.9	40.8	1.46
40	37.7	50.4	1.34
50	47.6	60.2	1.26



الشكل 11-14 قيمة  $\nu_1/\nu_2$  للتوزيع الإلكتروني  $d^2$ .

At  $\frac{\Delta_o}{B} = 31$ :

$$\nu_2: \frac{E}{B} = 42 \text{ تقريباً}$$

$$B = \frac{E}{42} = \frac{25,700 \text{ cm}^{-1}}{42} = 610 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_1: \frac{E}{B} = 29 \text{ تقريباً}$$

$$B = \frac{E}{29} = \frac{17,800 \text{ cm}^{-1}}{29} = 610 \text{ cm}^{-1}$$

للسبب  $\frac{\Delta_o}{B} = 31$ :

$$\Delta_o = 31 \times B = 31 \times 610 \text{ cm}^{-1} = 19,000 \text{ cm}^{-1}$$

<sup>20</sup>N. N. Greenwood and A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, p. 1161; B. N. Figgis and M. A. Hitchman, Ligand Field Theory and Its Applications, Wiley-VCH, New York, 2000, pp. 189–193.

<sup>21</sup> تورد المراجع المختلفة مواقع مختلفة لا نطقة الامتصاص وبذلك قيم مختلفة لكل من  $\Delta_o$  و  $B$ .

ويمكن استخدام هذه الطريقة في حساب  $\Delta_0$  (و B) للتوزيعات  $d^2$ ، و  $d^7$  في المعقدات الثمانية الأوجه.

### تمرين 8-11

استخدم طيف امتصاص Co(II) في الشكل 8-11 ومخطط تاناابي ساجانو في الشكل 7-11 لإيجاد قيمة  $\Delta_0$  و B. تخص الحزمة العريضة عند  $20,000 \text{ cm}^{-1}$  الانتقال  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  وتخص الحزمة الكتفية (Shoulder) عند  $16,000 \text{ cm}^{-1}$  الانتقال  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  عند قيمتها. الانتقال  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  ضعيف في معقدات  $\text{Co}^{2+}$  ثمانية الأوجه؛ لأنه ينتج من انتقال متزامن للإلكترونين. لذلك، فهو أقل احتمالية من الانتقالات الأخرى الناتجة عن انتقال إلكترون واحد.<sup>22</sup>

### التوزيعات الأخرى: $d^5$ (عالي المغزل) إلى $d^7$ (منخفض المغزل)

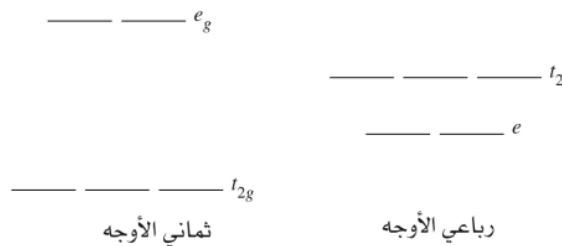
كما ذكرنا سابقاً، لا توجد حالات محفزة لها تعددية مغزلية تساوي تعددية المغزل للحالة الأقل طاقة (6) في معقدات  $d^5$  (عالي المغزل). وبناءً على ذلك، فإن حزم الامتصاص التي تظهر في أطيف هذه المعقدات ضعيفة؛ لأنها تنتج من انتقال ممنوع من ناحية المغزل، كما في طيف المعقد  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  الذي نوقش سابقاً. وعلى القارئ المهتم مراجعة الأدبيات الكيميائية<sup>(23)</sup> لتفسير أطيف هذه المعقدات. ومن الصعب جداً تفسير أطيف معقدات  $d^4$  إلى  $d^7$  (منخفض المغزل)؛ لأن هنالك الكثير من الحالات المحفزة التي لها تعددية تساوي التعددية المغزل للحالة الأقل طاقة (انظر الشكل 7-11، مخططات تاناابي ساجانو لهذه التوزيعات). وتوفر الأدبيات الكيميائية<sup>(23)</sup> أمثلة على تحليل أطيف معقدات  $d^4$  إلى  $d^7$  (منخفض المغزل).<sup>24</sup>

### 6-3-11 المعقدات الرباعية الأوجه

بشكل عام تمتص المعقدات الرباعية الأوجه الضوء بشكل أقوى من المعقدات الثمانية الأوجه. ويُعزى هذا إلى قاعدة الانتقاء الأولى (البند 11 - 3 - 1) والتي تنص على أن الانتقال بين مدارات  $d$  في المعقدات التي لها تماثل مركز انقلاب ممنوع. وبناءً على هذه القاعدة، فإن المعقدات الثمانية الأوجه تمتص الضوء بشكل ضعيف. تُظهر أطيف امتصاص المعقدات الثمانية الأوجه حزم امتصاص ضعيفة نتيجة اهتزاز الروابط التي تشوه المركبات عن تماثل  $O_h$ .

الوضع مختلف في المعقدات الرباعية الأوجه؛ وذلك لأن هذه المعقدات لا تحتوي على تماثل مركز انقلاب. لذا فإن الانتقال بين مدارات  $d$  مسموح. وبناءً على ذلك، تُظهر أطيف المعقدات رباعية الأوجه حزم امتصاص أقوى من تلك التي تُظهرها المعقدات ثمانية الأوجه.<sup>25</sup>

وكما بينا سابقاً، تنقسم مدارات  $d$  في المعقدات الرباعية الأوجه بطريقة معاكسة لانقسام مدارات  $d$  في المعقدات الثمانية الأوجه:



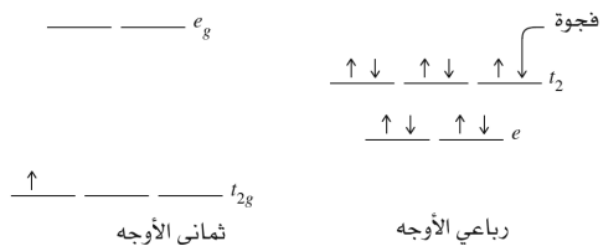
<sup>22</sup>عادة ما يكون الانتقال  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  ضعيف عادة في المركبات المعقدة الثمانية  $\text{Co}^{2+}$  وذلك بسبب كون الانتقال عائد إلى إثارة متوافقة للإلكترونين

وهو أقل احتمالاً من انتقالات العزل المسموح به والتي تعود إلى إثارة إلكترونات مفردة.  
<sup>23</sup>Figgis and Hitchman, *Ligand Field Theory and its Applications*, pp. 204–207; B. N. Figgis, in G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, eds., *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 1, Pergamon, Elmsord, NY, 1987, pp. 243–246.

<sup>24</sup>Figgis and Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Applications*, pp. 211–214; Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed., pp. 295–303.

<sup>25</sup>هناك احتمال وجود نوعين من المدارات المهجنة لتماثل البذرة المركزية  $T_d$  و  $sp^3$  (انظر الفصل 5) قد يمكن النظر إلى هذين النوعين على أنهما اختلاط بينهما لإنتاج مدارات مهجنة بها بعض خصائص P (تذكر أن P غير متماثلة عن القلب) وسماته. كما يمكن اعتبار اختلاط خصائص P للقيام بانتقالات بين هذه المدارات بسهولة أكبر. ولمزيد من النقاش العمق حول هذه الظاهرة، يرجى الرجوع إلى F. A. Cotton، *التطبيقات الكيميائية لنظرية المجموعات*، Wiley-Interscience, new York, 1990, pp. 295–296 كما أن الصفحات 289–297 من هذا المرجع تغطي نقاشاً أكثر تفصيلاً حول قوانين الاختبار.

ويمكن المقارنة بينهما باستخدام شكلية الفجوة (**hole formalism**) التي يمكن توضيحها باستخدام مثال. يُعبأ إلكترون  $d^1$  في معقد ثماني الأوجه في مدار له ثلاثة مستويات طاقة متساوية ( $t_{2g}$ ). ويمكن اعتبار أن التوزيع  $d^9$  في معقد رباعي الأوجه يمتلك فجوة في ثلاثة مستويات طاقة متساوية ( $t_2$ ). وبناءً على ذلك، فإن توزيع  $d^1 O_h$  مكافئ لتوزيع  $d^9 T_d$ ؛ لأن الفجوة في  $d^9$  لها تماثل مكافئ لإلكترون في  $d^1$ .



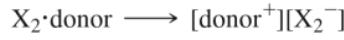
ومن الناحية العملية يمكن استخدام مخططات تعالق  $d^{10-n}$  في المعقدات الثمانية الأوجه لوصف  $d^n$  في المعقدات الرباعية الأوجه. فعلى سبيل المثال؛ يمكن استخدام مخطط تعالق  $d^8 O_h$  لوصف  $d^2 T_d$ ، ومخطط تعالق  $d^7$  لوصف  $O_h$   $d^3 T_d$ . وبذلك يمكن تحديد الانتقال المسموح من ناحية المغزل في المعقدات الرباعية الأوجه بين الحالتين الأقل طاقة والمحفزة التي لها تعددية المغزل نفسها.

وعلى القارئ المهتم بأطياف المعقدات ذات الأشكال الأخرى مراجعة الأدبيات الكيميائية مع الأخذ بعين الاعتبار أن المبادئ التي ناقشناها في حالة المعقدات الثمانية الأوجه، والمعقدات الرباعية الأوجه تنطبق على المعقدات ذات الأشكال الأخرى<sup>26</sup>.

<sup>26</sup>Figgis and Hitchman, Ligand Field Theory and Its Applications, pp. 211–214; Cotton, Chemical Applications of Group Theory, 3rd ed., pp. 295–303.

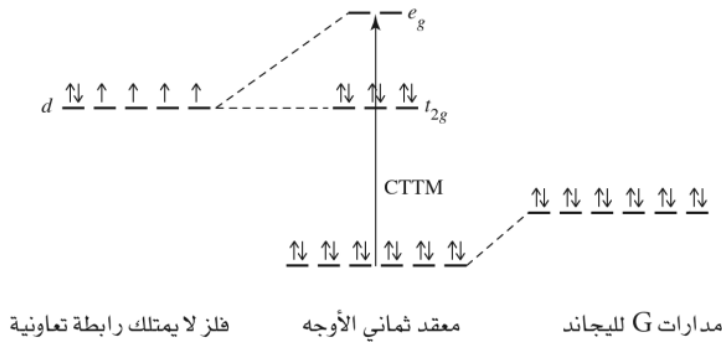
### 7-3-11 أطيف انتقال الشحنة (Charge transfer spectra)

تمت مناقشة أمثلة على امتصاص انتقال الشحنة في مجال الهالوجينات في الفصل 6، تتكون معقدات انتقال الشحنة نتيجة التأثير المتبادل بين المذيب المانح للإلكترونات، وجزيئية الهالوجين  $X_2$ . حيث تقبل الحالة المحفزة (التي تتكون بشكل أساسي من  $X_2$ ) الإلكترونات من HOMO (التي تتكون بشكل أساسي من المذيب) عند امتصاص ضوء له طاقة مناسبة:



وتسمى حزمة الامتصاص الناتجة بحزمة انتقال الشحنة، وهي قوية جداً، وهي المسؤولة عن اللون الفاقع للهالوجينات في بعض المذيبات المانحة.

تُظهر أطيف بعض المركبات التناسقية أيضاً حزم امتصاص انتقال الشحنة في المنطقة المرئية أو فوق البنفسجية. ويكون الامتصاص الناتج من انتقال الشحنة (الامتصاصية المولارية  $50,000 \text{ L mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  أو أكثر) أقوى بكثير من الامتصاص الناتج من انتقال d-d (الامتصاصية المولارية أقل من  $20 \text{ L mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). تتضمن حزم امتصاص انتقال الشحنة انتقال الإلكترونات من المدارات الجزيئية لليجندات إلى مدارات الفلز أو العكس. وإذا أخذنا معقد  $d^6$  ثماني الأوجه مع ليجاند  $\sigma$  مانحة كمثال، فإن طاقة أزواج إلكترونات الليجاند تنخفض نتيجة تكوين معقد انتقال الشحنة (الشكل 11 - 15).

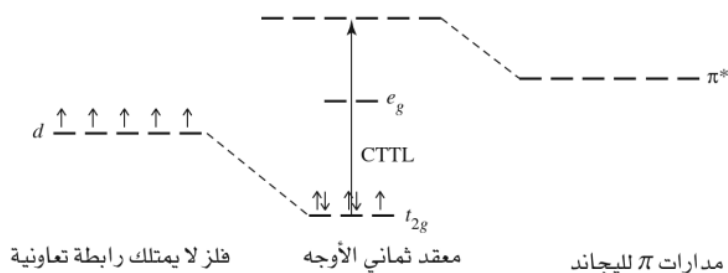


الشكل 11-15 انتقال الشحنة إلى الفلز.

هنالك احتمالان لانتقال الشحنة أو الإلكترونات؛ الأول: من  $t_{2g}$  إلى  $e_g$ . والثاني: من مدارات  $\sigma$  لليجاند إلى  $e_g$ . ويسمى الانتقال الثاني انتقال الشحنة إلى الفلز (CTTM)، أو من الليجاند إلى الفلز (LMCT). ويؤدي هذا الانتقال إلى تقليل الشحنة التقديرية على الفلز، أي اختزاله. فعلى سبيل المثال: يؤدي تحفيز انتقال الشحنة (CTTM) في معقدات Co (III) إلى الحالة المحفزة Co (II).

ومن الأمثلة على المعقدات التي تظهر في أطيفها حزم امتصاص انتقال الشحنة معقدات  $\text{IrBr}_6^{2-} (d^5)$ ، و  $\text{IrBr}_6^{3-} (d^6)$ . يُظهر طيف المعقد  $\text{IrBr}_6^{2-}$  حزمتين عند  $600 \text{ nm}$ ، و  $270 \text{ nm}$ ، الأولى: نتيجة الانتقال إلى سطح  $t_{2g}$ . والثانية: نتيجة الانتقال إلى سطح  $e_g$ . أما طيف المعقد  $\text{IrBr}_6^{3-}$  فيظهر حزمة امتصاص (CTTM) عند  $250 \text{ nm}$  فقط؛ لأن سطح  $t_{2g}$  مليء بالإلكترونات، مما يجعل الانتقال إلى  $e_g$  هو المتاح فقط. لذا لا يظهر الامتصاص ذو الطاقة الأقل عند  $600 \text{ nm}$ . ومن الأمثلة الشهيرة على معقدات انتقال الشحنة  $\text{MnO}_4^-$  رباعي الأوجه الذي له لون أرجواني مركز نتيجة انتقال الشحنة من مدارات p الممتلئة بالأكسجين إلى مدارات Mn (VII) الفارغة.





الشكل 11-16 انتقال الشحنة إلى الليجاندا.

ويمكن حدوث انتقال الشحنة إلى الليجاندا (CTTL) أو من الفلز إلى الليجاندا (MLCT) في المعقدات التي تحتوي على ليجندات  $\pi$  القابلة، حيث تنتقل الإلكترونات إلى مدارات  $\pi^*$  لليجاندا عند امتصاص المعقد للضوء. يبين الشكل 11-16 هذه الظاهرة لمعقد  $d^5$ .

ويؤدي هذا النوع من انتقال الشحنة (CTTL) إلى تأكسد الفلز، حيث إن تحفيز معقد Fe (III) يؤدي إلى الحالة المحفزة Fe(IV). ويحدث انتقال الشحنة من الفلز إلى الليجاندا في المعقدات التي تحتوي على مدارات  $\pi^*$  فارغة مثل CO،  $\text{CN}^-$ ،  $\text{SCN}^-$ ،  $\text{bipyridine}$ ،  $\text{S}_2\text{CNR}_2^-$  (dithiocarbamate).

يعدّ المعقد  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  مثلاً على معقد يُظهر في طيفه نوعين من انتقال الشحنة من الليجاندا إلى الفلز، ومن الفلز إلى الليجاندا؛ وذلك لأنه يحتوي على مدارات  $\sigma$  مانحة، ومدارات  $\pi$  قابلة، وليس من السهل تحديد نوع انتقال الشحنة في المركبات التناسقية حيث تُظهر هذه المعقدات حزم امتصاص متداخلة في المنطقة المرئية والفوق بنفسجية. وفي الكثير من الحالات، فإن امتصاص  $d-d$  يغطي عليه تماماً، ومن المستحيل ملاحظته.

ومن الجدير بالذكر أن بعض الليجاندا لها حزم امتصاص **Chromophore** وهو نوع آخر من حزم الامتصاص المسمى بحزم الليجاندا الضمنية **intraligand band**، والممكن ملاحظتها وتشخيصها في المعقدات عند مقارنة طيف الليجاندا مع طيف المعقد، مع الأخذ بعين الاعتبار أن طاقة مدارات الليجاندا تتغير نتيجة تكوين المعقد مع الفلز، مما يصعب عملية المقارنة. وهناك بعض الليجاندا التي لا توجد كمادة مستقرة حرة إلا في معقداتها. وسنناقش بعضها في الفصول القادمة.

### تمرين 11-9

تُظهر أطياف المعقدات  $\text{VO}_4^{3-}$ ،  $\text{CrO}_4^{2-}$ ، و  $\text{MnO}_4^-$  حزم امتصاص انتقال شحنة قوية عند أطوال موجات متزايدة، حيث إن  $\text{MnO}_4^-$  له أعلى طول موجة. فسّر ذلك.

### مراجع عامة

B. N. Figgis and M. A. Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Applications*, Wiley-VCH, New York, 2000, and B. N. Figgis, "Ligand Field Theory," in G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, eds., *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 1, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1987, pp. 213–280, provide extensive background in the theory of electronic spectra, with numerous examples. Also useful is C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York, 1962. Important aspects of symmetry applied to this topic can be found in F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed., Wiley-Interscience, New York, 1990.

11-1 قم بإنشاء جدول الحالات المصغرة للتوزيعات الإلكترونية التالية، واختزل الجدول إلى حدود الأيون الحر. أي

من هذه الرموز الحديدية له أقل طاقة؟

(أ)  $p^3$

(ب)  $p^1d^1$  (كما في التوزيع الإلكتروني  $(4p^1 3d^1)$ ).

11-2 ما قيم  $J$  الممكنة لحد الأيون الحر الأقل طاقة في سؤال 11-1. ما قيمة  $J$  الأقل طاقة؟

11-3 حدد قيم  $L$ ،  $M_L$ ،  $S$ ، و  $M_S$  لحدود الأيون الحر التالية:

(أ)  $^2D (d^3)$

(ب)  $^3G (d^4)$

(ج)  $^4F (d^7)$

11-4 ما قيم  $J$  الممكنة لحدود الأيون الحر في السؤال 11-3 وأي من هذه الرموز الحديدية هو الأقل طاقة؟

11-5 إذا كانت الامتصاصية المولارية لحزمة امتصاص  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$  عند  $24,900 \text{ cm}^{-1}$  تساوي

$0.038 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ، ما تركيز  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$  الذي له قيمة امتصاص  $0.10$  في وعاء طول مساره الضوئي

$1.00 \text{ cm}$

11-6 (أ) احسب طول الضوء الذي له قيمة عدد موجي  $24,900 \text{ cm}^{-1}$  وتردده.

(ب) احسب طاقة الضوء الذي له طول موجة  $366 \text{ nm}$  وتردده.

11-7 ما الرمز الحدي الأقل طاقة للتوزيعات الإلكترونية التالية:

(أ)  $d^8$  (تماثل  $O_h$ ).

(ب)  $d^5$  (تماثل  $O_h$ ) عالٍ ومنخفض المغزل.

(ج)  $d^4$  (تماثل  $T_d$ ).

(د)  $d^9$  (تماثل  $D_{4h}$  سطح مربع).

11-8 أظهر طيف  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  (الشكل 11-8) ثلاث حزم امتصاص رئيسة من ضمنها حزمتان منقسمتان.

استخدم مخططات تاناابي ساجانو لحساب قيمة  $\Delta_0$ . فسّر حدوث الانقسام في الحزمتين.

11-9 احسب قيم  $\Delta_0$  باستخدام بيانات الأطياف التالية، ومخططات تاناابي ساجانو (الشكل 11-7).

(أ) للمعقد  $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$  الذي له حزمتا امتصاص عند  $23,600 \text{ cm}^{-1}$  و  $17,400 \text{ cm}^{-1}$  وحزمة ثالثة في المنطقة فوق البنفسجية.

(ب) للمعقد  $[Ti(NCS)_6]^{3-}$  الذي له حزمة منقسمة عند  $18,400 \text{ cm}^{-1}$  (فسّر حدوث الانقسام في الحزمة).

(ج) للمعقد  $[Ni(en)_3]^{2+}$  الذي له ثلاث حزم امتصاص عند  $11,200 \text{ cm}^{-1}$ ،  $18,350 \text{ cm}^{-1}$ ، و  $29,000 \text{ cm}^{-1}$ .

(د) للمعقد  $[VF_6]^{3-}$ ، الذي له حزمتا امتصاص عند  $14800 \text{ cm}^{-1}$  و  $23250 \text{ cm}^{-1}$  وحزمة ثالثة في المنطقة فوق البنفسجية. (أحسب قيمة  $B$  لهذا الأيون).

(هـ) للمعقد  $[VCl_3(CH_3CN)_3]$  الذي له حزمتا امتصاص عند  $694 \text{ nm}$  و  $467 \text{ nm}$ . احسب قيمة  $\Delta_0$  و  $B$  لهذا المعقد.

11-10 للمعقد  $[Co(NH_3)_6]^{2+}$  حزمتا امتصاص عند  $9,000 \text{ cm}^{-1}$  و  $21,100 \text{ cm}^{-1}$ . احسب قيم  $\Delta_0$  و  $B$  لهذا الأيون

(ملاحظة الانتقال  $^4T_{1g} \rightarrow ^4A_{2g}$  لهذا المقعد ضعيف جداً، ولا يمكن ملاحظته. يمكن استخدام المخطط في الشكل

11-13 للتوزيع  $d^7$  و  $d^2$ ).

11-11 صنف التوزيعات الإلكترونية التالية إلى  $A$ ،  $E$ ، أو  $T$  في معقدات ثمانية الأوجه. بعض هذه التوزيعات هي

لحالات محفزة:

(أ)  $t_{2g}^4 e_g^2$  (ب)  $t_{2g}^6$  (ج)  $t_{2g}^3 e_g^3$  (د)  $t_{2g}^5$  (هـ)  $e_g$

11-12 أي من فلزات الصف الأول الانتقالية يمكن أن يُظهر تأثير جان تيللر في معقداته مع الأمونيا

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

11-13  $MnO_4^-$  عامل مؤكسد أقوى من  $ReO_4^-$ . يُظهر كلا الأيونين في أطيافهما حزم امتصاص انتقال الشحنة،

ولكنها في المنطقة فوق البنفسجية للأيون  $ReO_4^-$  وفي المنطقة المرئية للأيون  $MnO_4^-$ . فسّر مواقع حزم

23-11 يستخدم أيون pertechnetate بيرتخنات  $\text{TeO}_4^-$  لإدخال Tc المشع إلى المركبات التي تستعمل في التشخيص الطبي. ولكن لون هذا الأيون (أحمر باهت جداً) يختلف عن لون الأيون المكافئ إلكترونياً وهو  $\text{MnO}_4^-$  (وردي غامق).

(أ) ما الامتصاص المسؤول عن ألوان هذه الأيونات؟ ارسم مستويات طاقة مدارات d للمعقد الذي يتأثر بمدارات الأكسجين ليكون مدارات جزيئية.

(ب) لماذا يكون لون  $\text{TeO}_4^-$  أحمر، ولون  $\text{MnO}_4^-$  وردياً غامقاً؟

(ج) لماذا يكون لون  $\text{MnO}_4^{2-}$  أخضر؟ فسّر هذا بالاعتماد على إجابتك للفرعين (أ) و (ب).

24-11 محلول  $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$  تركيزه  $2.00 \times 10^{-4} \text{ M}$  في الكلورفورم وله حزمة امتصاص على درجة حرارة  $25^\circ \text{C}$  عند  $350 \text{ nm}$  ( $A=2.34$ )،  $514 \text{ nm}$  ( $A=0.532$ )،  $590 \text{ nm}$  ( $A=0.370$ )،  $1540 \text{ nm}$  ( $A=0.0016$ ):

(أ) احسب الامتصاصية المولارية للمركب عند كل طول موجة.

(ب) هل يُعزى هذا الامتصاص إلى انتقال d - d أو انتقال الشحنة؟ فسّر إجابتك.

25-11 التوزيع الإلكتروني الخارجي لذرة النيتروجين هو  $p^3$  (السؤال 11 - 11). كما هو الحال في ذرة الكربون، هنالك خمسة مستويات طاقة لتوزيع ذرة النيتروجين  $p^3$ : 0، 19224.46، 19233.18، 28838.92،  $28839.31 \text{ cm}^{-1}$

(أ) فسّر مستويات الطاقة الخمسة.

(ب) احسب  $\Pi c$  و  $\Pi e$ . باستخدام المعلومات في البند 2 - 2 - 3.

26-11 أوجد الرموز الحديدية للحالة المستقرة والمحفزة لكل معقد باستخدام البيانات المطيافية المعطاة، واحسب قيمة  $\Delta_0$  و B لكل منهما.

الأيونات	مدى الامتصاص	مدى الامتصاص	مدى الامتصاص
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8,500	15,400	26,000
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10,750	17,500	28,200
$[\text{Ni}(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_6]^{2+}$	7,728	12,970	24,038
$[\text{Ni}(\text{dma})_6]^{2+}$	7,576	12,738	23,809

27-11 لكل من المعقدين  $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$  و  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ :

(أ) أوجد الرمز الحدي للحالة الأقل طاقة.

(ب) حدد الحزم المطيافية باستخدام مخططات تاناابي ساجانو.

(ج) احسب طاقة استقرار مجال الليجاند.

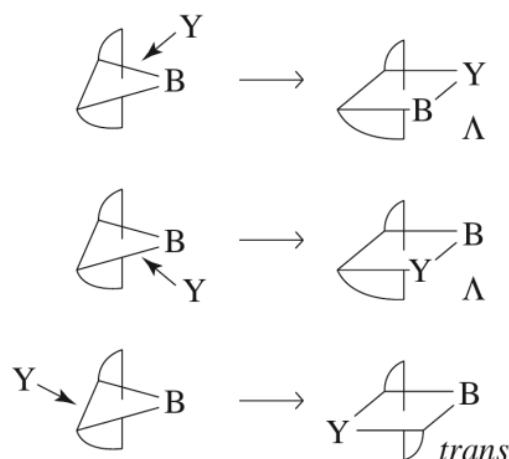
(د) هل تتوقع أن تكون حزم الامتصاص عريضة أم ضيقة في مناطق الأشعة المرئية وفوق البنفسجية؟ ارسم مستويات طاقة المدارات الجزيئية لكل معقد.

	$\nu_1 (\text{cm}^{-1})$	$\nu_3 (\text{cm}^{-1})$
$[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$	11,300	22,000
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	9,000	21,100

## الفصل

# 12

## الكيمياء التناسقية IV: التفاعلات وآلياتها



تتشابه تفاعلات المركبات غير العضوية مع تفاعلات المركبات العضوية في بعض الجوانب، ولكنها تختلف في الكثير من النواحي؛ لأن بناء المركبات التناسقية أكثر تعقيداً، وهنالك احتمالات كثيرة لتغير ترتيب الليجندات. وتفاوت الفلزات في تفاعلاتها، مما يزيد من عدد المتغيرات التي تؤثر في سير التفاعل.

يكن تصنيف تفاعلات المعقدات التناسقية إلى الأقسام التالية:

تفاعلات استبدال على ذرة الفلز المركزية.

تفاعلات تأكسد واختزال.

تفاعلات على الليجاند بحيث لا تؤثر في الروابط مع الفلز المركزي.

تفاعلات إعادة ترتيب الليجاند في المركبات العضو معدنية، والتي ستناقش في الفصل (14).

كان تحضير المركبات التناسقية على الدوام الجزء الأساسي في الكيمياء. فقد اشتغل الكيميائيون الأوائل مثل فيرنر وجورجنسن بتحضير المركبات التناسقية، ووصفها بالطريقة التي تناسب تلك الحقبة على الرغم من عدم معرفتهم الدقيقة بتركيب هذه المركبات. وقد وضعوا حجر الأساس للصورة الحديثة لأشكال هذه المعقدات، وأطلقوا منهجية تطوير تفاعلاتها. وسنناقش في هذا الفصل نتائج العديد من سنوات البحث في مجال تفاعلات المركبات التناسقية مع أن هذه النتائج لا تزال غير مؤكدة. وما زال البحث جارياً عن نظرية موحدة لتفاعلات المواد العضوية وغير العضوية، والتناسقية، والعضو معدنية، والمبلمرات، والمركبات الصلبة، والسائلة، والغازية جميعها. إلا أن هذا الهدف ما زال صعب المنال. إن اكتشاف المزيد من التفاعلات الجديدة قد تناقض مع التفسيرات الموجودة، ولكنه سيؤدي إلى توسيع المعرفة بشكل تدريجي. ومع أن تحديد نواتج التفاعلات المناسبة وظروفها ما زال نوعاً من الفن بالإضافة إلى كونه علماً، إلا أن العدد الكبير من التفاعلات قد أدى إلى تطوير بعض التعميمات.

### 1-12

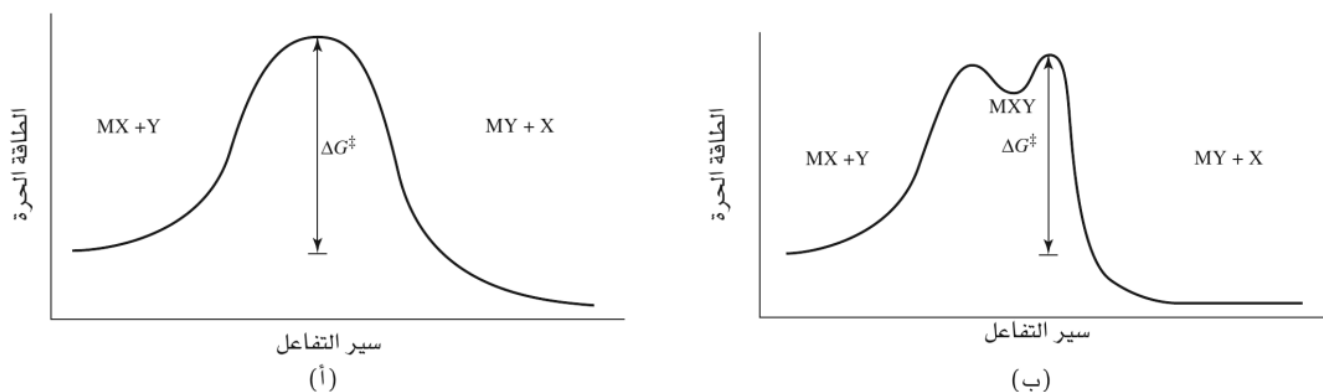
### لمحة تاريخية والمبادئ العامة

تهدف دراسة حركية التفاعلات وآليتها إلى فهم التركيب الإلكتروني للمركبات وتفاعلاتها المتبادلة. وكذلك يوفر هذا النوع من الدراسات معلومات مفيدة في مجال تصميم خطوات التفاعلات المستخدمة في عملية تحضير المركبات. ومن المثير للدهشة رؤية تغير ألوان المركبات التناسقية مع تغير الليجندات والفلزات في أثناء دراسة تفاعلاتها وحركيتها.

وسنبدأ بعرض المبادئ العامة الضرورية لفهم آلية التفاعلات، ثم سنستعرض الأنواع الرئيسة لهذه الآليات، ونصف أخيراً بعضاً من نتائج دراسة آلية التفاعلات.

تنتقل التفاعلات الكيميائية من حالة طاقة منخفضة (المواد المتفاعلة) إلى حالة طاقة أعلى (الحالة الانتقالية) ثم إلى حالة طاقة منخفضة أخرى (المواد الناتجة). ويمكن وصف طاقة الروابط وطولها باستخدام سطح ثلاثي الأبعاد حيث يمثل السطح الأساسي بطول رابطتين مختلفتين، ويمثل المحور العمودي على هذا السطح بالطاقة الحرة. يبدأ التفاعل  $MX + Y \rightarrow MY + X$  من نقطة تمثل رابطة  $M-X$  قصيرة ومسافة كبيرة بين المواد المتفاعلة  $MX$  و  $Y$ . وخلال سير التفاعل، تنكسر الرابطة  $M-X$ ، وتتكون الرابطة  $M-X$ ، وينتقل التفاعل إلى نقطة تمثل رابطة  $M-Y$  قصيرة، وإلى مسافة كبيرة بين المواد الناتجة  $MY$  و  $X$ . ويأخذ منحني الطاقة الحرة شكل سرج الفرس، أو تلة بين واديين في بعض التفاعلات البسيطة. أما في التفاعلات المعقدة، فمن الصعب وصف الطاقة الحرة بهذه البساطة. ولكن يجب أن يكون المسار بين المواد المتفاعلة والناتجة هو الأقل طاقة، كما يجب أن يكون المسار من المواد المتفاعلة إلى الناتجة هو المسار نفسه من المواد الناتجة إلى المتفاعلة، ويسمى هذا مبدأ المعكوسية الميكروسكوبية.

إذا كان التحول من المتفاعلات إلى النواتج يتم دون تردد عند النقطة الانتقالية، فإن التركيب الذي يقع في أعلى المنحنى المبين في الشكل 1-12 (أ) يسمى الحالة الانتقالية (transition state). أما التركيب الذي له طاقة أقل بقليل من الحالة الانتقالية، ويدوم فترة زمنية أطول، فيطلق عليه الحالة الوسيطة (intermediate state) مثل  $MX_Y$  في الشكل 1-12 (ب) الذي يمكن الكشف عن تركيبه عملياً في بعض الحالات. وفي الكثير من الأحيان، تتضمن معادلات الحركة الحركية الحالات الوسيطة من خلال تقريب الحالة المستقرة (steady state approximation) الذي ينص على أن تركيز المركب الوسيط قليل، ولا يتغير خلال سير التفاعل. وستتم مناقشة هذه المسائل بصورة مفصلة لاحقاً.



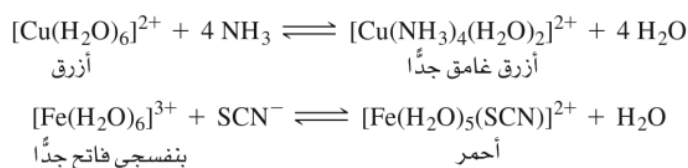
**الشكل 1-12:** منحنيات الطاقة وتكون الوسيط (أ) دون تكون وسيط. تساوي طاقة التنشيط الفرق في الطاقة بين كل من المواد المتفاعلة والحالة الانتقالية. (ب) يقع الوسيط في المنطقة الأقل طاقة في أعلى المنحنى. تقاس طاقة التنشيط نسبة إلى أعلى نقطة في المنحنى.

يمكن حساب المتغيرات التالية من تجارب حركية التفاعلات؛ أولاً: رتبة (order) التفاعل الذي يعبر عن أس تراكيز المواد المتفاعلة في المعادلة التفاضلية التي تصف التفاعل. ثانياً: ثابت سرعة التفاعل (rate constant) الذي يعبر عن سرعة التفاعل. وعند دراسة التفاعل على درجات حرارة مختلفة. يمكن حساب طاقة التنشيط الحرة (free energy activation) وإنتالبي وأنتروبي التنشيط، وتساعد قيم هذه المتغيرات في تفسير آلية التفاعل. وقد تم إدخال حجم التنشيط (volume of activation) من دراسة التفاعل على قيم ضغط مختلفة، حيث يساعد حجم التنشيط في معرفة ما إذا كان حجم الحالة الانتقالية أكبر أم أصغر من المواد المتفاعلة.

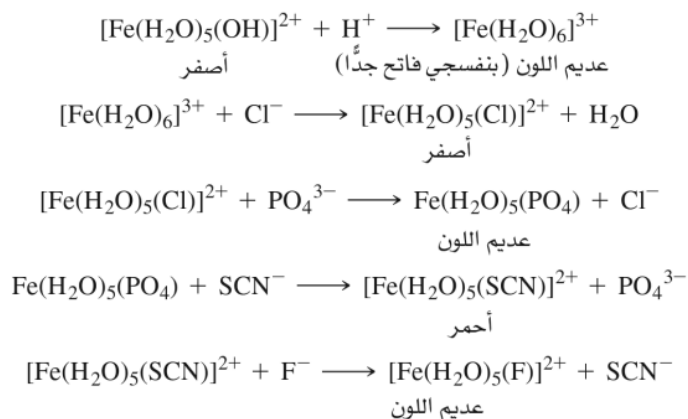
## 2-12-1 المركبات الخاملة والنشطة

### تفاعلات الاستبدال

يحتاج الكثير من التفاعلات إلى عملية استبدال ليجاند بأخرى، وخصوصاً عندما تكون المادة المتفاعلة معقداً مائياً  $[M(H_2O)_m]^{n+}$ . وينجم عن بعض التفاعلات من هذا النوع نواتج ملونة يمكن استخدامها لتشخيص أيونات الفلزات:



وهذه التفاعلات سريعة جداً، وتنتج مركبات تتفاعل بسرعة فائقة أيضاً. ويمكن رؤية ذلك بوضوح بإضافة  $HNO_3$  ( $H^+$ ),  $NaCl$  ( $Cl^-$ ),  $H_3PO_4$  ( $PO_4^{3-}$ ),  $KSCN$  ( $SCN^-$ ),  $NaF$  ( $F^-$ ) على التوالي إلى محلول  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ . يكون لون المحلول في البداية أصفر بسبب وجود  $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$  وغيره من نواتج التمييه، ثم يتغير لونه؛ لأنه يتفاعل بحسب المعادلات التالية:



تسمى المركبات التي تتفاعل بسرعة بالمركبات النشطة (labile)، حيث يحدث تفاعل استبدال الليجندات عند ائتلاف المحاليل مع بعضها. اقترح العالم تايبو (Taube)<sup>1</sup> أن عمر نصف تفاعل المركبات النشطة يساوي دقيقة أو أقل كمعيار للمركب النشط. أما المركبات التي تتفاعل في زمن أطول، فقد سميت مركبات خاملة (inert or robust). لذا فإن المركب الخامل ليس خاملاً؛ لأنه لا يتفاعل أبداً، وإنما لأنه يتفاعل ببطء. ويجب التمييز بين هذين المصطلحين (نشط labile، وخامل inert) من الناحية الحركية للتفاعلات من جهة، والمصطلحين: مستقر (stable) وغير مستقر (unstable) من الناحية الثيرموديناميكية للتفاعلات. فعلى سبيل المثال، المركب

<sup>1</sup>H. Taube, Chem. Rev., 1952, 50, 69.

$[Fe(H_2O)_5(F)]^{2+}$  مستقر جداً (له قيمة ثابت اتزان كبير) ولكنه نشط. وفي المقابل المركب  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  غير مستقر من الناحية الثيرموديناميكية في الحمض، ويتفكك في اتجاه اليمين:



فهذا المركب يتفاعل ببطء شديد (له طاقة تنشيط كبيرة) لذا فهو غير نشط. ومن أجل الدقة يمكن أن يطلق الوصف نشط حركياً أو خاملاً حركياً، مع أن هذا الوصف غير مستخدم بشكل كبير في الوقت الحالي.

درس فيرنر مركبات  $Co(III)$ ،  $Cr(III)$ ،  $Pt(II)$ ،  $Pt(IV)$  لأنها خاملة، مما تسهل عملية تشخيصها. وبالاعتماد على هذه المنهجية ذاتها، فقد استمرت دراسة المركبات الخاملة؛ لأنه يمكن بلورتها وتشخيصها بسهولة. وقد دُرست المركبات النشطة بشكل كبير، ولكن باستخدام تقنيات خاصة تمكن تشخيص المركب في زمن قصير جداً (طرق وقف التدفق والاسترخاء مثل قفزة الضغط، أو الحرارة، أو الطنين النووي المغناطيسي).

ويمكن وضع قواعد عامة (مع بعض الشواذ) للعلاقة بين التركيب الإلكتروني من جهة ونشاط المركب أو خموله من جهة أخرى. إن المعقدات الثمانية الأوجه الخاملة هي تلك التي لها طاقة استقرار مجال ليجاند كبيرة (الفصل 10) وبالتحديد هي التي لها توزيع إلكتروني  $d^3$  أو  $d^8-d^9$  (منخفض المغزل). أما المعقدات التي لها توزيع إلكتروني  $d^8$  فتتفاعل بصورة أسرع، ولكنها أبطأ من المعقدات التي لها توزيع إلكتروني  $d^7$ ،  $d^9$ ،  $d^0$  أما معقدات  $d^8$  مع ليجاندات قوية المجال فتكون مستوية مربعة، وهي بشكل عام خاملة. في حين تكون المركبات الأخرى التي لها توزيع إلكتروني مختلف عما نوقش الآن نشطة. ويمكن تلخيص هذا كما يلي:

متوسط	(نشط) تفاعل سريع	(خامل) تفاعل بطيء
$d^8$ مجال ضعيف	$d^1, d^2, d^4, d^5, d^6$ عالٍ-عزل $d^7, d^9, d^{10}$	$d^6$ و $d^4, d^5$ عزل-منخفض (مربع مستوي) $d^8$ مجال قوي

## 2-2-12 آليات الاستبدال

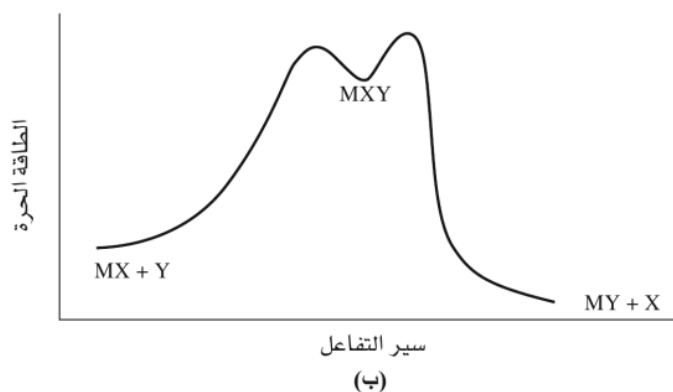
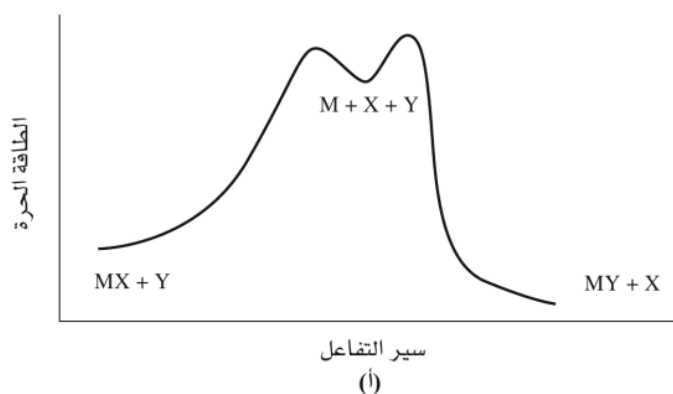
وضع العالمان لانغفورد (Langford) وجراي (Gray)<sup>2</sup> عدداً من الآليات الممكنة لتفاعلات الاستبدال (الجدول 1-12) وتقع هذه الآليات بين نقيضين؛ في الأول: تفكك الليجاند المغادرة من المعقد بشكل كامل لتكون مركباً وسطيّاً له عدد تناسق أقل. وتسمى هذه الآلية D مأخوذة من الكلمة تفكك (dissociation). وفي النقيض الثاني، تضاف الليجاند القادمة إلى المعقد لتكون مركباً وسطيّاً له عدد تناسق أكبر. وتسمى هذه الآلية A اختصاراً للكلمة (association). وتقع الآلية I من الكلمة تبادل (interchangeable) بين هذين النقيضين، حيث تساعد الليجاند الجديدة في فك الليجاند المغادرة دون تكوين مركب وسطي. تسمى الآلية  $I_d$  (dissociative interchange) عندما يكون مقدار هذه المساعدة قليلاً. وتسمى الآلية  $I_a$  (associative interchange) عندما تبدأ الليجاند القادمة بتكوين رابطة مع الفلز المركزي قبل أن تضعف الرابطة بين الفلز والليجاند المغادرة. وتستخدم الآليات  $I_d$  و  $I_a$  أكثر من الآليات D، A عندما تشير الدلائل الحركية إلى حدوث تجمع أو تفكك دون كشف المركب الوسطي. وقد أطلق لانغفورد وجراي على هذه التصنيفات اسم آليات النسب، فيما أطلق اسم الآليات الجوهرية على التصنيفات التي تعتمد على عملية التنشيط (ما إذا كانت تجمّعاً أو تفككاً). ويبين الشكل 12-2 منحني طاقة تفاعلات التفكك والتجمع. وليس من السهل عملياً التمييز بين الآليتين بشكل حاسم، وقد يحدث ائتلاف بالاعتماد على الدلائل المتاحة.

<sup>2</sup>C. H. Langford and H. B. Gray, *Ligand Substitution Processes*, W. A. Benjamin, New York, 1966.

الجدول 1-12  
تصنيف آليات الاستبدال

آلية الحسابات الكيميائية		
الآلية الأكثر تفضيلاً	تجميعي حالات انتقالية 5 لمتفاعل ثنائي الأوجه	تجميعي حالات انتقالية 7 لمتفاعل ثنائي الأوجه
المنشيط التوزيعي المنشيط التجميعي	$D$	$I_d$ $I_a$
عناوين بديلة		
حدود تفاعل $S_N1$ تفاعل تبديل محب للنواة من الرتبة الأولى		حدود تفاعل $S_N2$ تفاعل تبديل محب للنواة من الرتبة الأولى

يتم إجراء تجارب الحركية عادة باستخدام كمية فائضة من الليجاند المتفاعلة  $Y$ ، مما يؤدي إلى تبسيط تحليل نتيجة التجربة. ولكن من الضروري عمل عدد من التجارب باستخدام تراكيز مختلفة من الليجاند  $Y$ ، وذلك لتحديد قيمة رتبة التفاعل بالنسبة إلى  $Y$ .



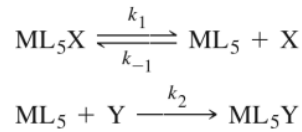
**الشكل 1-12** منحنىات الطاقة لتفاعلات التفكك والتجمع. (أ) آلية التفكك، حيث يكون للوسيط عدد تناسق أقل من المادة المتفاعلة. (ب) آلية التجمع، حيث يكون للوسيط عدد تناسق أكبر من المادة المتفاعلة.



مع أن قانون معدل الحركية مفيد جداً في تحديد آلية التفاعل، إلا أنه ليس كافياً. وعندما يحدث غموض، فإننا نحتاج إلى أدلة أخرى لتحديد آلية التفاعل. سنعرض في هذا الفصل عدة أمثلة على استخدام قانون معدل الحركية، ودلائل عملية أخرى في تحديد آلية التفاعل. والهدف هو توفير نوعين مرتبطين من المعلومات: (1) المعلومات المستخدمة في تحديد آلية التفاعل. (2) اختيار تفاعلات معينة لها آلية معروفة بشكل شبه مؤكد. والنوع الأول من المعلومات هو الأكثر أهمية؛ لأنه يمكن الكيميائي من دراسة تفاعلات جديدة وتحديد آلياتها. أما النوع الثاني من المعلومات، فهو مفيد؛ لأنه يوفر القاعدة المعرفية اللازمة لتصميم عمليات تحضير مركبات جديدة. ويمكن وصف كل من آليات الاستبدال بقانون معدل حركية معين<sup>3</sup>.

### 1-3-12 آلية التفكك (الآلية D)

في هذه الآلية، تنفك الليجاندا المغادرة عن الفلز لتكون مركباً وسطيّاً له عدد تناسق أقل، ثم ترتبط الليجاندا القادمة مع المركب الوسطي:



واستناداً إلى فرضية الحالة المستقرة، فإن تركيز المركب الوسطي  $\text{ML}_5$  قليل جداً. لذا فإن معدل كل من تكونه وتفاعله متساويان. وبناءً على ذلك، فإن معدل تغير  $[\text{ML}_5]$  يساوي صفراً خلال التفاعل. ويمكن التعبير عن ذلك كما يلي:

$$\frac{d[\text{ML}_5]}{dt} = k_1[\text{ML}_5\text{X}] - k_{-1}[\text{ML}_5][\text{X}] - k_2[\text{ML}_5][\text{Y}] = 0$$

وبالتعويض بدلاً من  $[\text{ML}_5]$

$$[\text{ML}_5] = \frac{k_1[\text{ML}_5\text{X}]}{k_{-1}[\text{X}] + k_2[\text{Y}]}$$

وبالتعويض في قانون معدل حركية تكوين الناتج:

$$\frac{d[\text{ML}_5\text{Y}]}{dt} = k_2[\text{ML}_5][\text{Y}]$$

ويؤدي هذا إلى قانون معدل الحركية:

$$\frac{d[\text{ML}_5\text{Y}]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}]}{k_{-1}[\text{X}] + k_2[\text{Y}]}$$

<sup>3</sup> في تفاعلات هذا الفصل، سترمز X إلى الليجاندا التي تترك المعقد، وترمز Y إلى الليجاندا الذي سيتصل بالمعقد، وA أي ليجاندا لا تتغير خلال التفاعل. وفي حال تبديل المذيب، قد تكون (X, Y, Z) جميعها النوع نفسه، ولكن في الحالة العامة تكون دائماً مختلفة. ستحذف الشحنات في الحالة العامة، ولكن تذكر أي منها قد يكون أيون. وسيكون المثال العام - عدد تنسيقه-6، ولكن قد يتم اختيار أعداد تنسيق أخرى وستكون المناقشة نفسها.

وكما هو حال آلية التفكك، هناك حالات قليلة جداً يمكن فيها الجزم بأن آلية التفاعل هي آلية تجمع تساعد في الكشف عن الوسيط. وبشكل عام فإن معظم التفاعلات تدرج تحت آليات بين النقيضين: تفكك وتجمع. وسنبين الآن دلائل الآليات المختلفة في البند التالي.

### 1-4-12 التفكك

يُعتقد أن معظم تفاعلات الاستبدال في المعقدات ثمانية الأوجه تحدث بحسب آلية التفكك، بحيث يفقد المعقد الليجاند المغادرة ليصبح خماسي التناسق (هرم مربع) في الحالة الانتقالية، ثم ترتبط الليجاند القادمة في الموقع الفارغ لتكون معقدًا ثماني الأوجه. ويمكن الحكم نظرياً على المعقد الثماني الأوجه بأنه خامل أو نشط بالاعتماد على الفرق في طاقة استقرار مجال الليجاند (LFSE) بين المعقد الثماني الأوجه المتفاعل، والمعقد الخماسي التناسق في الحالة الانتقالية (هرم مربع، أو هرم ثنائي مثلث). ويوضح الجدول 12-2 قيم طاقة تنشيط مجال الليجاند (LFSE, ligand field activation energy) التي تساوي الفرق بين LFSE للهرم المربع في الحالة الانتقالية، و LFSE لثماني الأوجه المتفاعل. ومن الجدير بالذكر أن قيم LFAE المحسوبة بالاعتماد على حالة انتقالية لها شكل هرم مربع، وهرم ثنائي مثلث متساوية تقريباً. وتوفر قيم LFAE تقديراً للطاقة اللازمة لتكوين الحالة الانتقالية. وعند جمع هذه القيم مع التغير في قيم إنتالبي التكوين (البند 10-6، الشكل 10-27) فإن قيم طاقة تنشيط الحالة الانتقالية ذات الشكل الهرمي المربع تتوافق مع القيم العملية (معقدات  $d^3$  و  $d^8$  خاملة في معقداتها مع ليجانداها مع ليجانداها المجال القوي والضعيف، وكذلك معقدات  $d^6$  خاملة في معقداتها مع ليجانداها المجال القوي). وعند دراسة الأرقام في الجدول 12-2، يتبين أن طاقة تنشيط الحالة الانتقالية ذات الشكل الهرمي المربع تتوافق مع الحقائق العملية (معقدات  $d^3$  منخفضة المفزل،  $d^4$  إلى  $d^6$ ،  $d^8$  خاملة). لذا فإن حسابات LFAE تدعم فكرة أن شكل الحالة الانتقالية هو هرم مربع (آلية تفكك). ومع ذلك فإن قيم LFAE لا تتفق مع القياسات العملية رقمياً؛ لأن LFAE هي واحدة من عدة عوامل تؤثر في التفاعلات.

### 4-12

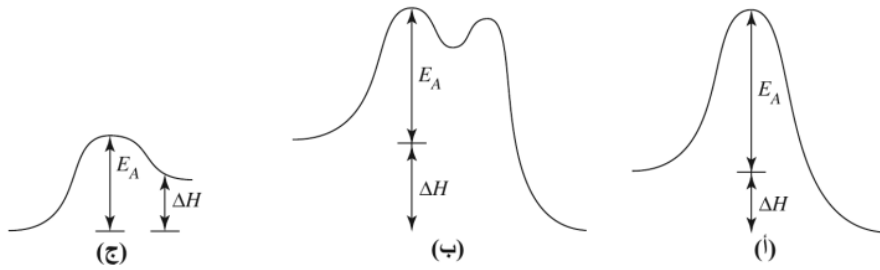
#### الدلائل العملية في تفاعلات الاستبدال في المعقدات الثمانية الأوجه

#### الجدول 12-2

طاقة تنشيط مجال الليجاند المحسوبة بواسطة التداخل الزاوي.

النظام	مجال قوى (مقياس $e_{\sigma}$ )			مجال ضعيف (مقياس $e_{\pi}$ )		
	$LFSE$ ثماني الأوجه	$LFSE$ هرمي مربع القاعدة	$LFAE$	$LFSE$ ثماني الأوجه	$LFSE$ هرمي مربع القاعدة	$LFAE$
$d^0$	-12	-10	2	-12	-10	2
$d^1$	-12	-10	2	-12	-10	2
$d^2$	-12	-10	2	-12	-10	2
$d^3$	-12	-10	2	-12	-10	2
$d^4$	-12	-10	2	-9	-8	1
$d^5$	-12	-10	2	-6	-5	1
$d^6$	-12	-10	2	-6	-5	1
$d^7$	-9	-8	1	-6	-5	1
$d^8$	-6	-5	1	-6	-5	1
$d^9$	-3	-3	0	-3	-3	0
$d^{10}$	0	0	0	0	0	0

ملاحظة: في حالة الانتقال الهرمية - في مستوى، تكون  $LFAE = LFAE(\text{sq.pyr.}) - LFAE(\text{oct.})$  الخاص بـ  $\sigma$  منحآت فقط.



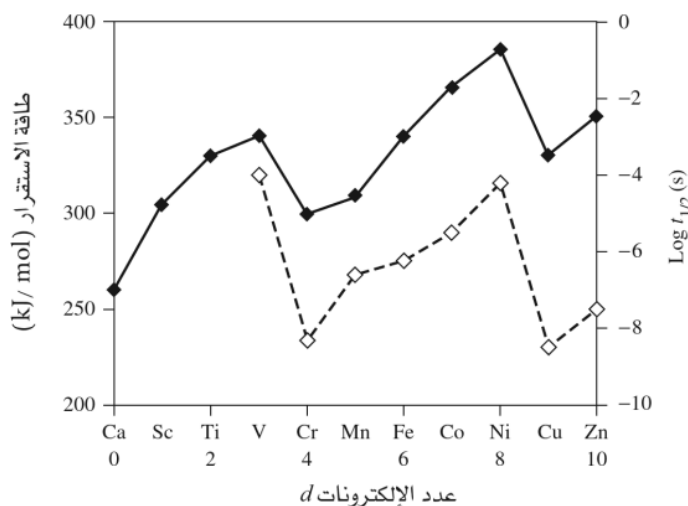
**الشكل 3-12** طاقة التنشيط واثنايي التفاعل. (أ)، (ب) قيمة  $E_a$  كبيرة والتفاعل بطيء. (ج) قيمة  $E_a$  صغيرة والتفاعل سريع. (أ)، (ب)  $\Delta H < 0$  وثابت الاتزان كبير. (ج)  $\Delta H > 0$  وثابت الاتزان قليل. يمكن الكشف عن الوسيط في (ب).

يمكن أن يكون للتفاعلات المحبذة من الناحية الثيرموديناميكية طاقة تنشيط كبيرة، وبذلك تكون هذه التفاعلات بطيئة. أما التفاعلات غير المحبذة من الناحية الثيرموديناميكية فلا يمكن أن تحدث، حتى وإن كان لها طاقة تنشيط قليلة. ويعتمد معدل سرعة التفاعل على طاقة التنشيط كما في معادلة أرهينيوس (Arrhenius equation):

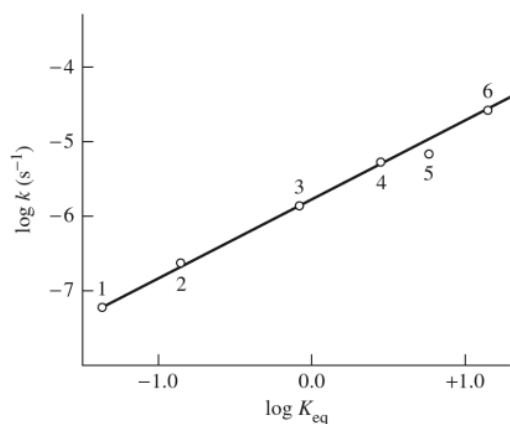
$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{أو} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

يبين الشكل 3-12 بعضاً من علاقات الطاقة المحتملة للتفاعلات. كما يبين هذا الشكل (أ) و(ب) مثالين على تفاعل طارد للحرارة ( $\Delta H < 0$ )، وله ثابت اتزان كبير (مع إهمال تأثير الأنتروبي). وفي هذا الشكل أيضاً (أ) فإن التفاعل تلقائي، ولكن طاقة تنشيطه  $E_a$  كبيرة حيث يمتلك عدد قليل من الجزيئات الطاقة الكافية لتجاوز العائق، وبالنتيجة النهائية فإن التفاعل بطيء. كما يبين الشكل (ب) مثالاً على تفاعل تلقائي أيضاً مع وجود وسيط يمكن كشفه في بعض الحالات. كما أن في هذا الشكل (ج) التفاعل سريع؛ لأن طاقة التنشيط قليلة، وثابت الاتزان قليل؛ لأن الإثنايي موجبة.

وعند إضافة تأثير مدارات  $s$  و  $p$ ، فإن النتائج الحركية تتسجم مع النتائج الثيرموديناميكية التي تتعلق بإثنايي التمهيه المبين في الشكل 7-10 تتفاعل أيونات فلزات  $d^3$  و  $d^8$  بعمر نصف كبير، في حين تتفاعل أيونات فلزات  $d^4$  و  $d^9$  و  $d^0$  بعمر نصف قليل (الشكل 4-12).



**الشكل 4-12**. طاقة الاستقرار وقيم عمر النصف العملية لتفاعل الاستبدال مع الماء. (بيانات التداخل الزاوي (الخط المتصل)) من المرجع: J. K. Burdett, J. Chem. Soc. Dalton, 1976, 1725. وبيانات عمر النصف لتفاعل الاستبدال (الخط المتقطع) من المرجع: F. Basolo and R. G. Pearson: Mechanisms of Inorganic Reactions, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1967, p. 155.

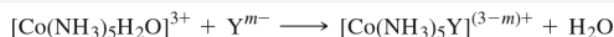


**الشكل 5-12** الطاقة الحرة الخطية وتمييه المعقد  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ . تم رسم لوغاريتم ثابت السرعة مع لوغاريتم ثابت الاتزان لتميه الأيون  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$  في وسط حمضي، وعلى درجة حرارة 1,  $\text{X}^- = \text{F}^-$ ; 2,  $\text{X}^- = \text{H}_2\text{PO}_4^-$ ; 3,  $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ ; 4,  $\text{X}^- = \text{Br}^-$ ; 5,  $\text{X}^- = \text{I}^-$ ; 6,  $\text{X}^- = \text{NO}_3^-$ . مأخوذ من المرجع بعد الموافقة: المرجع C. H. Langford, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 265. Data for  $\text{F}^-$  from S. C. Chan, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2375, and for  $\text{I}^-$  from R. G. Yalman, *Inorg. Chem.*, **1962**, 1, 16. All other data from A. Haim and H. Taube, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 1199.

يبين الجدولان 3-12 و 4-12 أمثلة على تأثير الليجاند المتفاعلة أو عدم تأثيرها. كما يبين الجدول 3-12 نتائج دراسة التفاعلات في مجال تركيز Y الذي يعطي رتبة أحادية لقانون معدل الحركية (first order)، حيث يبين العمود الأول ثوابت معدل سرعة تفاعل تبادل الأنيون  $k_1$ ، أما العمود الثاني فيبين نسبة  $k_1$  إلى ثابت تبادل الماء  $k_1/k_1(\text{H}_2\text{O})$  تتقارب قيم ثوابت سرعة تبادل الأنيونات المختلفة مع ثابت تبادل الماء، مما يؤكد الفكرة أن آلية

### الجدول 3-12

ثوابت معدل سرعة تفاعلات استبدال الأنيونات أو الماء للمعقد  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$  عند درجة حرارة  $45^\circ\text{C}$



المرجع	$k_1/k_1(\text{H}_2\text{O})$	$k_1 (10^{-6} \text{ s}^{-1})$	$\text{Y}^{m-}$
a	1.0	100	$\text{H}_2\text{O}$
b	1.0	100	$\text{N}_3^-$
c	0.24	24	$\text{SO}_4^{2-}$
d	0.21	21	$\text{Cl}^-$
d	0.16	16	$\text{NCS}^-$

المصدر: <sup>a</sup> W. Schmidt and H. Taube, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 698.

<sup>b</sup> H. R. Hunt and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 75, 1463.

<sup>c</sup> T. W. Swaddle and G. Guastalla, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 1604.

<sup>d</sup> C. H. Langford and W. R. Muir, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 3141.

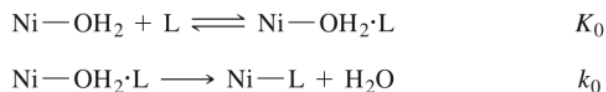
### الجدول 4-12

ثوابت معدل سرعة الاستبدال للمعقد  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Y	$k_0 K_0 (10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$K_0 (\text{M}^{-1})$	$k_0 (10^4 \text{ s}^{-1})$
$\text{CH}_3\text{PO}_4^{2-}$	290	40	0.7
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	100	3	3
$\text{NCS}^-$	6	1	0.6
$\text{F}^-$	8	1	0.8
HF	3	0.15	2
$\text{H}_2\text{O}$			3
$\text{NH}_3$	5	0.15	3
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , pyridine	~4	0.15	~3
$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ , pyrazine	2.8	0.15	2
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_3^+$	0.4	0.02	2

المصدر: Adapted with permission from R. G. Wilkins, *Acc. Chem. Res.*, **1970**, 3, 408;  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$  data are from J. M. Malin and R. E. Shepherd, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1972**, 34, 3203.

التفاعل هي آلية التفكك. وفي المقابل يبين الجدول 4-12 نتائج دراسة تبادل الماء مع الأيون في مجال تركيز Y الذي يعطي رتبة ثنائية (second order) لتفاعل  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  مع أيونات مختلفة. يعرف ثابت معدل سرعة التفاعل ذي الرتبة الثنائية  $k_0 k_0$  بأنه حاصل ضرب ثابت اتران الزوج الأيوني  $K_0$  مع ثابت السرعة  $k_0$ :



تحسب  $K_0$  من النموذج الإلكترونيستاتيكي الذي يتفق مع الأدلة العملية في بعض الحالات. يتغير ثابت سرعة التفاعل  $k_0$  بخمسة أضعاف أو أقل، ولكنه يبقى قريباً من ثابت سرعة تبادل الماء. وهذا التقارب في قيم ثابت سرعة التبادل بين الليجندات المختلفة يؤيد الفكرة التي تقول بأن تأثير الليجاند المتفاعلة في الخطوة الثانية ضعيف. ونصل إلى النتيجة التي تشير إلى أن كلا التفاعلين يتبع آلية  $I_d$ ، أو  $I_a$  حيث يتكون زوج أيوني في الخطوة الأولى من تفاعل النيكل.

### 3-4-12 آلية التجمع

إن آلية التجمع أقل شيوعاً في تفاعلات استبدال المعقدات الثمانية الأوجه من آلية التفكك<sup>11</sup>. يبين الجدول 5-12 نتائج دراسة حركية تبادل تفكك وتجمع لمعدقات متفاعلة متشابهة. ونلاحظ أن ثوابت سرعة تبادل الماء مع ليجانداً أيونية مختلفة للمعدد  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$  متقاربة، مما يشير إلى آلية  $I_a$ . وفي المقابل هناك فرق كبير (أكثر من 2000 ضعف) بين ثوابت تفاعل الليجندات نفسها مع المعدد  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ، مما يشير إلى آلية  $I_a$ . وتشير تفاعلات مشابهة لمعدقات Co(III) إلى آلية  $I_a$  ولكن ليس بشكل مطلق. وتتبع تفاعلات مركبات Ru(III) آلية تجمع في بعض الأحيان، فيما تتبع تفاعلات Ru(II) آلية تفكك. وتشير قيم أنتروبي التنشيط السالبة إلى أن تفاعلات استبدال  $[\text{Ru}(\text{III})(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  تتبع آلية تجمع في الحالة الانتقالية. ويؤكد هذا أن هنالك فروقات كبيرة بين ثوابت سرعة تفاعلات استبدالها بالليجندات المبينة في

الجدول 5-12 أثر الليجاندا المتفاعلة والليجندات المجاورة لها في معدل سرعة التفاعل. المرجع أسفل الجدول		
ثابت سرعة التفاعل		
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ $k (10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $k (10^{-8} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})$	الليجاندا الداخل
4.2	180	$\text{NCS}^-$
—	73	$\text{NO}_3^-$
0.7	2.9	$\text{Cl}^-$
3.7	1.0	$\text{Br}^-$
—	0.08	$\text{I}^-$
1.4	—	$\text{CF}_3\text{COO}^-$

المصدر: Reproduced with permission from J. D. Atwood, *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms*, Books/Cole, Monterey, CA, 1985, p. 85; data from D. Thusius, *Inorg. Chem.*, **1971**, *10*, 1106; T. Ramasami and A. G. Sykes, *Chem. Commun. (Cambridge)*, **1978**, 378.

<sup>11</sup>Atwood, *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms*, p. 85.

الجدول 6-12 ثوابت سرعة استبدال $[\text{Ru(III)(EDTA)(H}_2\text{O)}]$			
$\Delta S^\ddagger$ ( $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )	$\Delta H^\ddagger$ ( $kJ \text{ mol}^{-1}$ )	$k_f$ ( $M^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	الليجاندا
$-20 \pm 3$	$5.7 \pm 0.5$	$20,000 \pm 1,000$	بيرازين
$-19 \pm 3$	$6.6 \pm 0.5$	$8,300 \pm 600$	أيزو نيكوتيناميد
		$6,300 \pm 500$	بيردين
		$1,860 \pm 100$	إيمادازول
$-18 \pm 3$	$8.9 \pm 0.5$	$270 \pm 20$	$\text{SCN}^-$
$-24 \pm 4$	$8.3 \pm 0.5$	$30 \pm 7$	$\text{CH}_3\text{CN}$

المصدر: T. Matsubara and C. Creutz, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 1956.

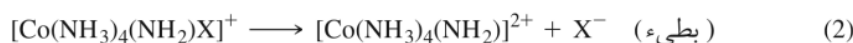
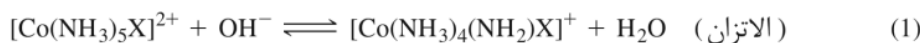
الجدول 7-12 ثوابت سرعة استبدال $[\text{Ru(II)(EDTA)(H}_2\text{O)}]^{2-}$	
$k_f$ ( $M^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	الليجاندا
$30 \pm 15$	أيزو نيكوتيناميد
$13 \pm 1$	$\text{CH}_3\text{CN}$
$2.7 \pm 0.2$	$\text{SCN}^-$

المصدر: T. Matsubara and C. Creutz, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 1956.

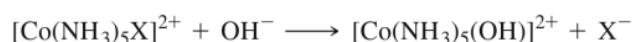
الجدول 6-12 مما يشير إلى آلية  $I_a$ . ولكن ثوابت سرعة تفاعلات استبدال  $[\text{Ru(II)(EDTA)(H}_2\text{O)}]^{2-}$  متقاربة (الجدول 7-12)، مما يشير إلى آلية  $I_d$ . والسبب في هذا السلوك المتباين بين معقدي Ru (II) و Ru (III) ليس واضحاً؛ لأن كلا المعقدين يحتوي على ليجاندا EDTA (وهي تحتوي على خمس زمر كربوكسيلية) ترتبط مع أيون الفلز من خلال خمس روابط، وليجند ماء تكمل عدد التناسق إلى ستة. وقد تؤدي الروابط الهيدروجينية بين الزمرة الكربوكسيلية ليجاندا EDTA مع ليجاندا الماء إلى تشوه في شكل معقد Ru (III)، مما يتيح المجال أمام الليجاندا القادمة إلى الارتباط (آلية تجمع). ومع أن احتمالية الروابط الهيدروجينية متاحة أيضاً في معقد Ru (II) إلا أن الشحنة السالبة الأكبر (-2) على معقد Ru (II) تضعف من ارتباط  $\text{Ru}-\text{H}_2\text{O}$ ، مما يؤدي إلى تفكك هذه الرابطة (آلية تفكك).

#### 4-4-12 آلية اقتران القاعدة

وجد أن الكثير من التفاعلات التي لها حركية ثنائية الرتبة، وتشير إلى آلية تفكك هي في الحقيقة تفاعلات تتبع آلية اقتران القاعدة  $^{12} \text{S}_{\text{N}}1\text{CB}$ ، وهي تستخدم للإشارة إلى الاستبدال، محب النواة، أحادي الجزيئية و اقتران القاعدة عند إنجولد  $^{13}$  (Ingold). تعتمد هذه التفاعلات على ليجاندا aqua، ammine، amine التي يمكن أن تفقد بروتوناً لتكون amido، أو hydroxo ثم تفقد الليجاندا التي في وضع مقابل (*trans*) ليجاندا amido أو hydroxo.



إجمالي



<sup>12</sup>Wilkins, *The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, pp. 207-210; Basolo and Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, pp. 177-193.

<sup>13</sup>C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953, Chapters 5 and 7.

يمكن إضافة ليجاند أخرى غير الماء في الخطوة الثالثة، ففي الوسط القاعدي يكون  $k_{OH}$  هو ثابت سرعة التفاعل، و  $K_{OH}$  هو ثابت اتزان التفاعل.

وهناك دلائل أخرى تشير إلى آلية اقتران القاعدة هي:

(1) تحدث تفاعلات تبادل الهيدروجين في الزمر الأمينية باستخدام محفز قاعدي؛ أي تحت الظروف نفسها لتفاعلات اقتران القاعدة.

(2) وجد أن نسبة  $^{18}O$  إلى  $^{16}O$  في المركب الناتج من تفاعل في الماء  $H_2^{18}O$  هي نفسها في الماء بغض النظر عن الزمرة المغادرة ( $X^- = Cl^-, Br^-, NO_3^-$ ). ولو كان هنالك تأثير كبير للماء (آلية تجمع) لزدادت نسبة  $^{18}O$  كثيراً في الناتج؛ لأن ثابت اتزان تفاعل الماء مع أيون الهيدروكسيد يساوي 1.040:

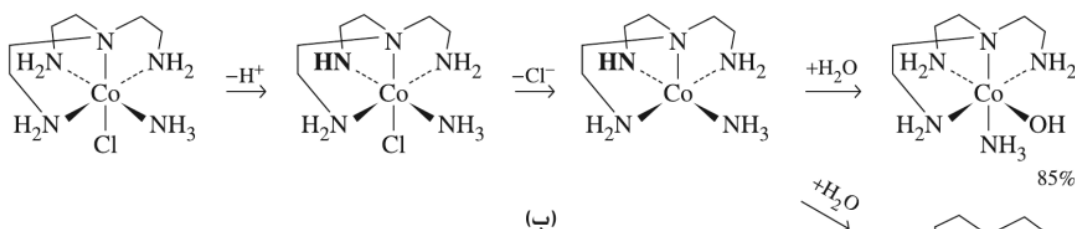
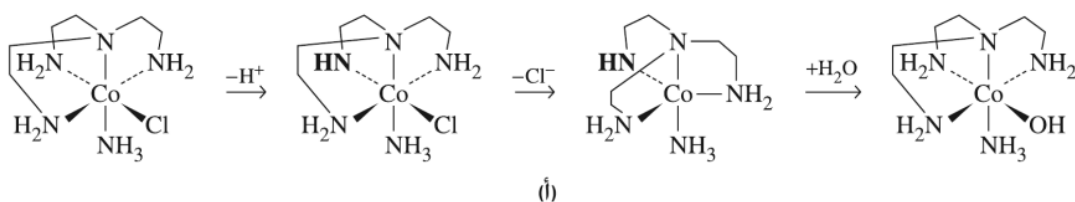


(3) تتفاعل الأمينات  $RNH_2$  ( $R = \text{alkyl}$ ) بشكل أسرع من تفاعل الأمونيا  $NH_3$ ؛ لأن التأثير المجسيمي يحدد الوسيط الذي له عدد تناسق 5 في الخطوة الثانية من آلية اقتران القاعدة.

(4) ترتبط كل من ثوابت السرعة والتفكك لهذه المركبات من خلال علاقة الطاقة الحرة الخطية (LFER). حيث إن رسم قيم  $k_{OH}$  مع  $K_{OH}$  يعطي علاقة خطية.

(5) عند استخدام أمينات ثلاثية - لا يوجد فيها بروتون مرتبط مع النيتروجين - وجد أن التفاعل بطيء جداً أو أنه لا يحدث أصلاً.

وعند دراسة تفاعلات متشكلات  $[Co(tren)(NH_3)Cl]^{2+}$  وجد أن الموقع المقابل (trans) ليجاند المغادرة هو الذي يفقد بروتوناً في آلية اقتران القاعدة<sup>14</sup>. لذا فإن التفاعل في الشكل 6-12 (أ) أسرع بعشرة آلاف مرة من التفاعل في الشكل 6-12 (ب). ويمكن تفسير نواتج التفاعلين بافتراض الوسيط أو الحالة الانتقالية ذات الشكل ثنائي هرم مثلث، حيث يكون الأمين الذي يفقد البروتون في السطح المثلث. يكون التفاعل في الشكل 6-12 (أ) هذه الحالة الانتقالية بشكل مباشر، في حين يحتاج التفاعل في الشكل 6-12 (ب) إلى إعادة ترتيب الليجندات في الشكل الهرمي المربع الابتدائي.



**الشكل 6-12** تميه متشكلات  $[Co(tren)(NH_3)Cl]^{2+}$  في الوسط القاعدي. الليجاند المغادرة ( $Cl^-$ ) في

وضعية تقابل مع ذرة النيتروجين اقدة لبروتون. الليجاند المغادرة ( $Cl^-$ ) في وضعية تجاور مع ذرة النيتروجين الفاقدة لبروتون. (أ) أسرع  $10^4$  مرة من (ب)، مما يؤكد أن تفاعل استبدال التبادل مجيد أكثر. (D. A. Buckingham, P. J. Cressell, and A. M. Sargeson, Inorg. Chem., 1975, 14, 1485.)

<sup>14</sup>D. A. Buckingham, P. J. Cressell, and A. M. Sargeson, Inorg. Chem., 1975, 14, 1485.

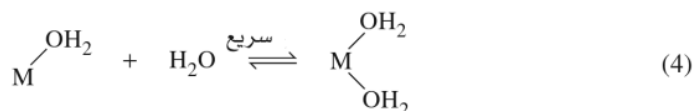
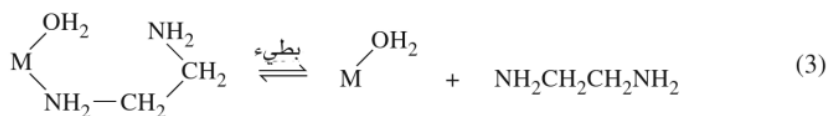
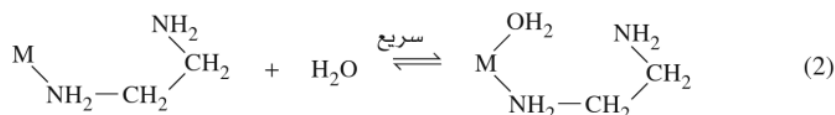
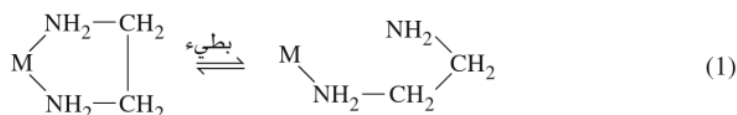
يُعزى تأثير الزمرة الأمين في هذا النوع من التفاعلات إلى قوتها كقاعدة ترتبط مع الفلز من خلال رابطة  $\sigma$ ، أو لأنها ترتبط مع الفلز من خلال رابطة  $\pi$ . ويكون الارتباط من نوع  $\pi$  أكبر ما يمكن عندما تكون زمرة الأمين جزءاً من السطح المثلث للحالة الانتقالية ذات الشكل الهرمي المثلث، ولكن هنالك شواهد لهذا التعميم، حيث لا يمكن تحقيق هذا الشكل في بعض الحالات<sup>15</sup>.

## 12-4-5 التأثير الكلابي في حركية التفاعلات

سبق أن تعرضنا لتأثير الليجندات ذات الأسنان المتعددة في ثباتية المعقدات من الناحية الثيرموديناميكية مقارنةً مع الليجندات الأحادية المخلب<sup>16</sup> (البند 10-1-1). وكذلك يختلف ارتباط أو تفكك المخلب الثاني (أو الثالث أو أكثر) لليجاندا من الناحية الحركية.

إن تفاعلات استبدال الليجندات الكلابية بطيئة بشكل عام مقارنةً مع الليجندات أحادية المخلب. والسبب في ذلك هو أن التفاعل يحتاج إلى طاقة عالية، كما أنه قابل للانعكاس<sup>17</sup>.

يجب أن يحدث تفاعل استبدال الليجاندا ذات السنين على خطوتي تفكك؛ واحدة لكل سن (تفاعل إضافة الماء في الخطوتين 2 و4 سريع؛ لأن تركيز الماء كبير):



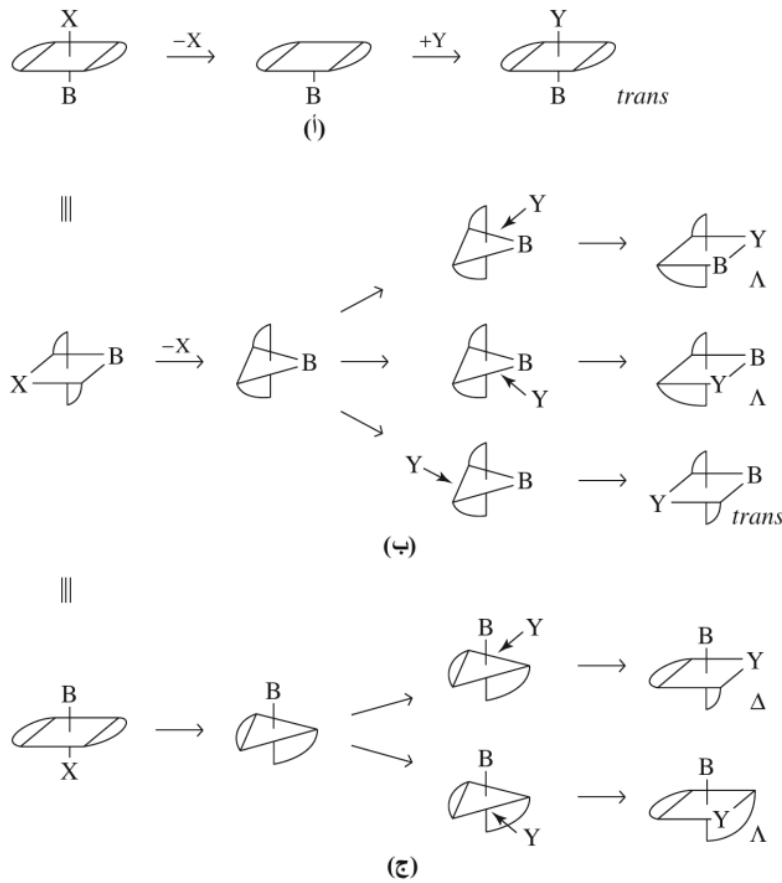
يُتوقع أن يكون التفاعل (1) أبطأ من تفاعل مشابه ليجاندا  $\text{NH}_3$ ؛ لأن إبعاد زمرة الأمين عن الفلز يحتاج إلى ثني الليجاندا ولفها. وكذلك فإن التفاعل (3) وهو تفاعل التفكك الثاني بطيء؛ لأن تركيز الوسيط قليل، ولأن التفاعل الأول قابل للانعكاس كذلك.

<sup>15</sup>D. A. Buckingham, P. A. Marzilli, and A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 1595.

<sup>16</sup>Basolo and Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, pp. 27, 223; G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, 1952, 35, 2344.

<sup>17</sup>D. W. Margerum, G. R. Cayley, D. C. Weatherburn, and G. K. Pagenkopf, "Kinetics of Complex Formation and Ligand Exchange," in A. E. Martell, ed., *Coordination Chemistry*, Vol. 2, American Chemical Society Monograph 174, Washington, DC, 1978, pp. 1-220.

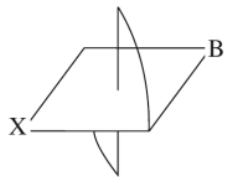




**الشكل 8-12** آلية التفكك والتغيرات الكيميائية الفراغية للمعقد  $\text{trans-[M(LL)}_2\text{BX]}$ .  
 (أ) الوسيط هرم ثنائي مربع (بقاء الترتيب). (ب) الوسيط هرم ثنائي مثلث (ثلاثة نواتج مختلفة). (ج) الوسيط هرم ثنائي مثلث أقل احتمالية (نواتج محتملان).

الثلاثة، مما يؤدي إلى احتمالين: *cis*، و *trans*. أما إذا كان الوسيط هرمًا ثنائيًا مثلثًا، بحيث إن الليجاند B في موقع محوري، فإنه يمكن دخول الليجاند Y من اتجاهين (الاتجاه الثالث للمثلث مغلق بالليجاند LL)، مما يؤدي إلى معقد *cis* (الشكل 8-12 ج). والوسيط الذي يحتوي على ليجاند B في موقع محوري أقل احتمالية من الوسيط الذي يحتوي على ليجاند B في موقع استوائي؛ لأن الأول يحتاج إلى عمليات إعادة ترتيب أكثر من الوسيط الثاني (تغيير  $90^\circ$ ، وتغييران  $30^\circ$  للأول، مقارنة مع تغييرين  $30^\circ$  للثاني)، وكذلك يحتاج الوسيط الأول إلى مط أكثر لحلقة الليجاند LL. وبناءً على ذلك، فإن الاحتمالية الإحصائية للتغير من *cis* إلى *trans* هي ثلثان للوسيط الذي له شكل هرمي ثنائي مثلث.

### تمرين 2-12



بالاعتماد على الشكل في الجهة اليسرى، برهن أن ناتج التفاعل المبين في الشكل 8-12 (ب) هو  $\Delta$  وليس  $\Lambda$ .  
 (ملحوظة): الصيغتان الكايراليتان متكافئتان عملياً؛ لأن طريقة رسم الشكل لا تؤثر في النتيجة العملية.

في الحقيقة دلت التجارب العملية أن الاحتمالية الإحصائية أعلاه لا تنطبق في الواقع إلا في حالات قليلة. تُنتج تفاعلات استبدال المعقدات *trans* بحمض أو قاعدة خليطاً من المتشكلات، وتعتمد نسبة *cis* إلى *trans* على الليجاند الباقية، وتتراوح هذه النسبة بين *trans* 100% إلى *cis* 94% كما هو مبين في الجدولين 8-12 و 9-12

الجدول 10-12  
ثوابت سرعة تفاعلات  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{X}]^{n+}$  على درجة حرارة  $25^\circ\text{C}$ ,  $k (10^{-5} \text{ s}^{-1})$

$\text{H}_2\text{O}$ تبادل	راسميايزشن	$trans \longrightarrow cis$	$cis \longrightarrow trans$	X
160	—	300	200	$\text{OH}^-$
—	—	16.1	5.4	$\text{Br}^-$
—	2.4	7.2	2.4	$\text{Cl}^-$
—	—	7.4	2.5	$\text{N}_3^-$
0.13	0.022	0.071	0.0014	$\text{NCS}^-$
1.0	~0.015	0.68	0.012	$\text{H}_2\text{O}$
0.10	0.003	0.002	<0.0001	$\text{NH}_3$
—	—	0.005	0.012	$\text{NO}_2^-$

المصدر: Adapted with permission from R. G. Wilkins, *The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, Allyn and Bacon, Boston, 1974, p. 344. Data from M. L. Tobe, in J. H. Ridd, ed., *Studies in Structure and Reactivity*, Methuen, London, 1966, and M. N. Hughes, *J. Chem. Soc., A*, **1967**, 1284.

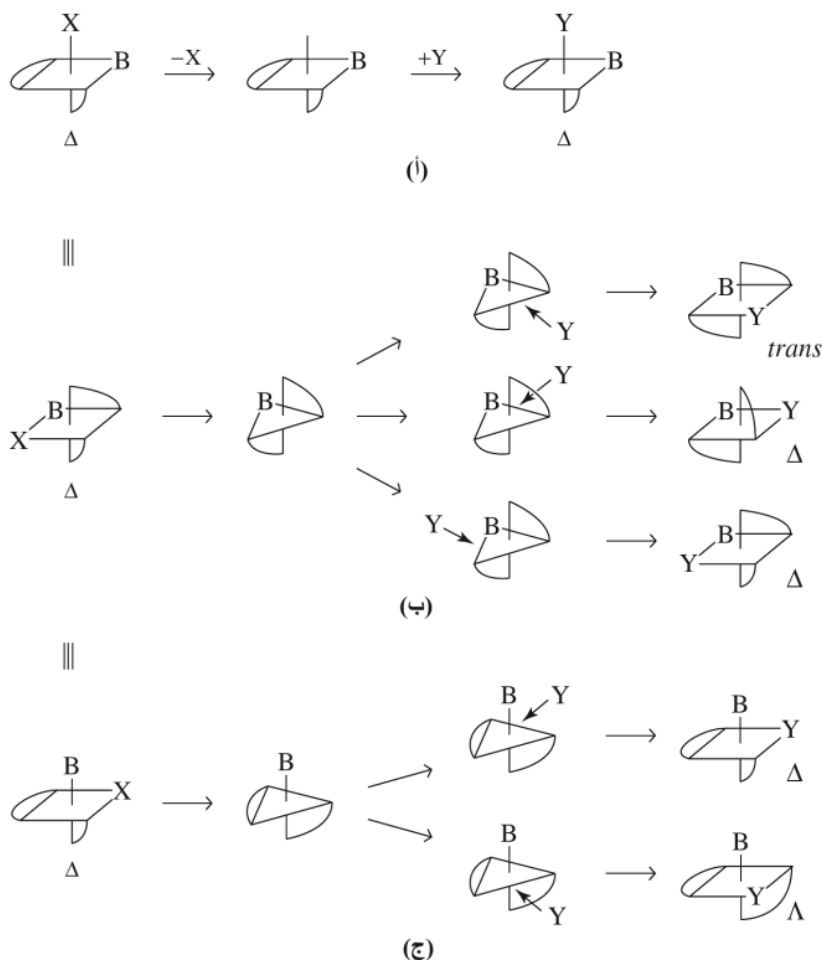
وبالتأكيد فإن أي  $cis$  ينتج من متفاعل  $trans$  ليس له نشاط ضوئي هو عبارة عن خليط من  $\Delta$  و  $\Lambda$ . ولكل من حالتي الوسيط الذي له شكل هرم ثنائي مثلث، تتحدد الخواص الكيرالية للنواتج بناءً على أي من السطوح المربعة سيتحول إلى سطح مثلث في الوسيط؛ أي أن احتمالية نواتج  $\Delta$  و  $\Lambda$  متساوية.

ومن العوامل الأخرى التي تؤثر في الناتج، طبيعة الليجاند المغادرة X التي تؤثر في آلية التفاعل والنواتج، مما يؤدي إلى انحراف النواتج عن الاحتمالية الإحصائية. يبين الجدول 10-12 نواتج تفاعلات  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{X}]^{n+}$  حيث  $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . ونلاحظ أن احتمالية تحول  $cis \longrightarrow trans$ ، واحتمالية تكوين خليط متساوية تقريباً، مما يؤكد أن للعمليات الوسيط نفسه. يحدث تفاعل الاستبدال بالماء أسرع من الاستبدال بليجندات أخرى إلا إذا كانت  $X = \text{OH}^-$ ، حيث لا يحتاج الاستبدال مع المذيب إلى إعادة ترتيب الليجندات، وكذلك التركيز المرتفع من الماء يجعل التفاعل محبباً أكثر. أما إذا كانت  $X = \text{NH}_3$ ، فإن إنتاج خليط من المتشككين وتحويل  $cis \longrightarrow trans$  أسرع من تحويل  $cis \longrightarrow trans$ . وأسباب هذه الاختلافات غير واضحة.

### 12-5-2 تفاعلات استبدال معقدات $cis$

تمر تفاعلات استبدال معقدات  $cis$  بثلاثة وسطاء مشابهة لتلك التي في معقدات  $trans$ . يؤدي الوسيط الهرمي المربع إلى معقد  $cis$  له ترتيب المعقد المتفاعل نفسه. أما إذا كان الوسيط هرمياً ثنائياً مثلثاً، بحيث إن الليجاند B في السطح المثلث، فإن هنالك ثلاثة مواقع محتملة لإضافة Y في المستوى المثلث، حيث يؤدي اثنان منها إلى ناتج  $cis$ ، في حين يؤدي واحد منها إلى ناتج  $trans$ . أما إذا كان الوسيط هرمياً ثنائياً مثلثاً بحيث إن الليجاند B في موقع محوري وهو غير محبذ (إذا كان المعقد المتفاعل  $cis$  أو  $trans$ ) فإنه يؤدي إلى ناتجين:  $cis$  الأول  $\Delta$  والثاني  $\Lambda$  مناصفةً وبين الشكل 9-12 هذه الحالات جميعها.

يمكن أن ينتج من معقد  $cis$  الذي له نشاط ضوئي نواتج لها الترتيب نفسه، أو  $trans$  أو خليط من الاثنين. ومن الناحية الإحصائية، فإن ناتج استبدال المعقد  $cis$ - $[\text{M}(\text{LL})_2\text{BX}]$  مروراً بالوسيط الذي له شكل هرم ثنائي مثلث هو  $trans$  1/6 إذا كانت احتمالية الوسيطين متساوية و  $trans$  1/3 إذا لم يتكون الوسيط الذي يكون فيه B في موقع محوري مطلقاً. وعملياً يؤدي تميه المعقد  $cis$ - $[\text{M}(\text{LL})_2\text{BX}]$  في وسط حمضي إلى متشكل  $cis$  بنسبة 100%



**الشكل 9-12** آلية التفكك والتغيرات الكيميائية الفراغية للمعقد  $cis-[M(LL)_2BX]$  (أ) الوسيط هرم ثنائي مربع (بقاء الترتيب). (ب) الوسيط هرم ثنائي مثلث (ثلاثة نواتج مختلفة). (ج) الوسيط هرم ثنائي مثلث أقل احتمالية (ناتجان محتملان).

(الجدول 9-12) الأمر الذي يدل على وسيط مسطح مربع في الحالة الانتقالية. ويؤدي استبدال معقدات  $cis$  ذات النشاط الضوئي في وسط قاعدي إلى نواتج تتراوح بين 95% إلى 30%  $cis$  وبنسبة 1:2 من بقاء الترتيب الكايرالي (الجدول 9-12).

(لاحظ أن هنالك أربعة متفاعلات في الجدول 9-12 هي خليط من  $\Delta$  و  $\Lambda$ . ومن ثم، فإن الناتج هو خليط من  $cis$ ). ومن المعقدات التي تحتفظ بنشاطها الضوئي خلال تفاعلات التمييه  $[M(en)_2Cl_2]^+$  حيث إن  $M = Co$ ،  $Ru$ ،  $Rh$  <sup>21</sup>. ويمكن إطلاق القاعدة العامة وهي أن المتفاعلات  $cis$  تحتفظ بترتيبها الأصلي، أما المتفاعلات  $trans$  فتنتج خليطاً من  $cis$  و  $trans$ .

### 3-5-12 تشكل الحلقات الكلابية.

تم مناقشة التشكل سابقاً لعدد من المعقدات التي تحتوي على ليجاندات أحادية المخلب وليجاندين كلا بيتين ذات سنين. وتتبع تفاعلات المعقدات التي تحتوي على ثلاث ليجاندات ذات سنين أو ليجاندات أكثر تعقيداً آليتين مختلفتين. ينفك طرف من الليجاندين الكلابية، مما يؤدي إلى وسيط خماسي التناسق يعيد ترتيب نفسه قبل إعادة ربط الطرف المنفك. ولا تختلف هذه الآلية كثيراً عن تفاعلات الاستبدال التي تمت مناقشتها في البندين 1-5-12 و 2-5-12. الآن الليجاندين المنفكة في الخطوة الأولى ترتبط في الخطوة الأخيرة بعد حدوث عملية إعادة الترتيب.

<sup>21</sup>S. A. Johnson, F. Basolo, and R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 1741; J. A. Broomhead and L. Kane-Maguire, Inorg. Chem., 1969, 8, 2124.

**الجدول 11-12**  
 ثوابت السرعة ومتغيرات LFER لليجنادات المتفاعلة. المراجع أسفل الجدول

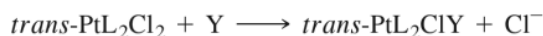
$$trans\text{-PtL}_2\text{Cl}_2 + Y \longrightarrow trans\text{-PtL}_2\text{ClY} + \text{Cl}^-$$

Y	$k (10^{-3} M^{-1} s^{-1})$		$\eta_{Pt}$
	$L = py (s = 1)$	$L = PEt_3 (s = 1.43)$	
PPh <sub>3</sub>	249,000		8.93
SCN <sup>-</sup>	180	371	5.75
I <sup>-</sup>	107	236	5.46
Br <sup>-</sup>	3.7	0.93	4.18
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.55	0.2	3.58
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.68	0.027	3.22
NH <sub>3</sub>	0.47		3.07
Cl <sup>-</sup>	0.45	0.029	3.04

المصدر: U. Belluco, L. Cattalini, F. Basolo, R. G. Pearson, and A. Turco, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 241; PPh<sub>3</sub> and  $\eta_{Pt}$  data from R. G. Pearson, H. Sobel, and J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 319.

ملاحظة:  $s$  و  $\eta$  هما المتغيران اللذان نوقشا في النص.

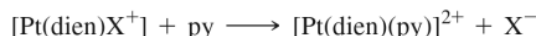
تفسر الآلية التي تمت مناقشتها أثر الليجاندا القادمة. وتتفاعل قواعد لويس القوية بسرعة، ولكن تلعب طبيعة القاعدة القاسية أو اللينة دوراً أكبر في تحديد أثر الليجاندا. يعد أيون Pt (II) حمضاً ليناً. وبناءً على ذلك، يتفاعل مع الليجنادات اللينة بسرعة أكبر. لذا تتبع الليجنادات Y الترتيب التالي في سرعة تفاعلاتها في الميثانول كما يلي (الجدول 11-12):



وقد وجد الترتيب نفسه تقريباً في حالة ما إذا كانت الليجاندا T غير Cl.

$PR_3 > CN^- > SCN^- > I^- > Br^- > N_3^- > NO_2^- > py > NH_3 \sim Cl^- > CH_3OH$   
 ونلاحظ من هذا الترتيب أن الفرق في ثوابت سرعة التفاعل كبير جداً، حيث  $k(PPh_3)/k(CH_3OH) = 9 \times 10^8$ . وبما أن الليجندين T، و Y متشابهتان في موقعهما في الحالة الانتقالية، فإن لهما تأثيرين متشابهين كما سنرى عند مناقشة تأثير التقابل (trans effect) في البند 12-7.

وتؤثر الليجاندا المغادرة X بشكل كبير في سرعة التفاعل كذلك (الجدول 12-12)<sup>24</sup>. وتتبع الليجنادات X ترتيباً معاكساً لترتيب الليجنادات القادمة Y أعلاه في سرعة تفاعلاتها، حيث تغادر الليجنادات القاسية مثل Cl<sup>-</sup>، NH<sub>3</sub>، NO<sub>3</sub><sup>-</sup> بشكل أسرع من الليجنادات اللينة. والسبب في ذلك أن الليجنادات اللينة مثل CN<sup>-</sup> و NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ترتبط بروابط  $\pi$  مع الفلز، مما يصعب من انفكاكها في التفاعل:



تبلغ سرعة التفاعل إذا كانت H<sub>2</sub>O=X 10<sup>5</sup> ضعف سرعة التفاعل إذا كانت X=CN<sup>-</sup> أو NO<sub>2</sub><sup>-</sup> تؤدي قوة الرابطة  $\pi$  بين الفلز والليجاندا المغادرة إلى إبطاء التفاعل بشكل كبير. وكذلك يحول ارتباط مدارات  $\pi$  للفلز مع الليجاندا المغادرة من ارتباطها مع الليجاندا القادمة في السطح المثلث للوسيط. لذا فإن تفاعلات المعقدات التي تحتوي على روابط  $\pi$  أبطأ بكثير من تفاعلات المعقدات التي تحتوي على روابط  $\sigma$ .

<sup>24</sup>Wilkins, *The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, p. 231.

الجدول 12-12  
ثوابت السرعة للليجنادات المغادرة.

$$[\text{Pt}(\text{dien})\text{X}]^+ + \text{py} \longrightarrow [\text{Pt}(\text{dien})\text{py}]^{2+} + \text{X}^-$$

$$(\text{Rate} = (k_1 + k_2[\text{py}])([\text{Pt}(\text{dien})\text{X}]^+))$$

X <sup>-</sup>	k <sub>2</sub> (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	very fast
Cl <sup>-</sup>	5.3 × 10 <sup>-3</sup>
Br <sup>-</sup>	3.5 × 10 <sup>-3</sup>
I <sup>-</sup>	1.5 × 10 <sup>-3</sup>
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.3 × 10 <sup>-4</sup>
SCN <sup>-</sup>	4.8 × 10 <sup>-5</sup>
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3.8 × 10 <sup>-6</sup>
CN <sup>-</sup>	2.8 × 10 <sup>-6</sup>

المصدر: Calculated from data in F. Basolo, H. B. Gray, and R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 4200.

إذا كانت الليجنادات X سهلة المغادرة، فإن تأثير الليجنادات القادمة يصبح قليلاً. وهذا يؤكد أن كسر رابطة Pt-X له الأولوية على تكوين رابطة Pt-Y. أما إذا كانت الليجنادات X صعبة المغادرة، فإن تأثير الليجنادات الأخرى سيكون كبيراً. وكلما زادت ليونة الليجاندا القادمة Y مثل PEt<sub>3</sub> و AsEt<sub>3</sub>، زاد تأثير الانتقائية مقارنة مع الليجنادات القاسية مثل dien و en. ويمكن كتابة معادلة LFER<sup>25</sup> لتوضيح هذه المقارنة:

$$\log k_Y = s \eta_{\text{Pt}} + \log k_S$$

حيث = k<sub>Y</sub> ثابت سرعة التفاعل مع الليجاندا Y.

= k<sub>S</sub> ثابت سرعة التفاعل مع المذيب.

= s معامل الانتقائية للمعقد.

= η<sub>Pt</sub> ثابت نشاط الليجاندا القادمة.

ويعرف s بأنه يساوي 1 للمعقد trans-[Pt(py)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] ويساوي 0.44 للمعقد القاسي [Pt(dien)H<sub>2</sub>O]<sup>2+</sup> ويساوي 1.43 للمعقد اللين trans-[Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. وتحسب قيم η<sub>Pt</sub> من المعادلة η<sub>Pt</sub> = log(k<sub>Y</sub>/k<sub>S</sub>)، حيث تشير k<sub>S</sub> إلى تفاعل trans-[Pt(py)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] في الميثانول على درجة حرارة 30°C. يبين الجدول 12-11 كلاً من هذين العاملين. إذا كانت L = PEt<sub>3</sub> فإن التغير في ثابت سرعة التفاعل أكبر منه إذا كانت L = py؛ لأنه في الحالة الأولى تكون قيمة s أكبر، ولأن زيادة ثوابت السرعة تتواءم مع زيادة η<sub>Pt</sub> بمعامل 3 من التفاعلات السريعة إلى البطيئة، مما يؤدي إلى نسبة كلية تساوي 10<sup>6</sup> لمعدل السرعة.

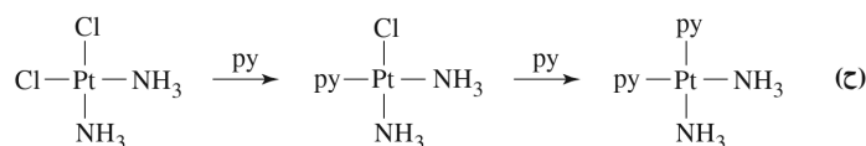
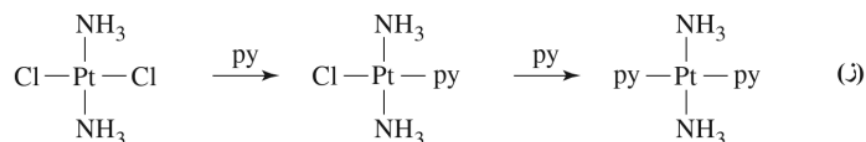
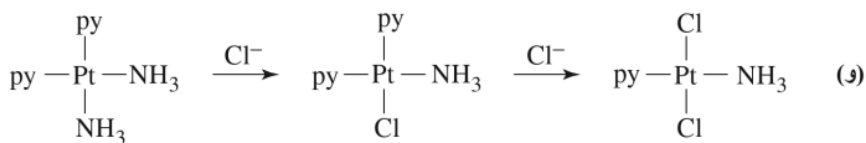
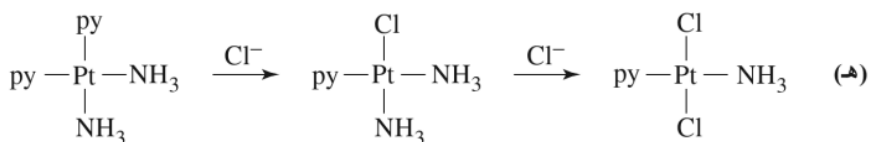
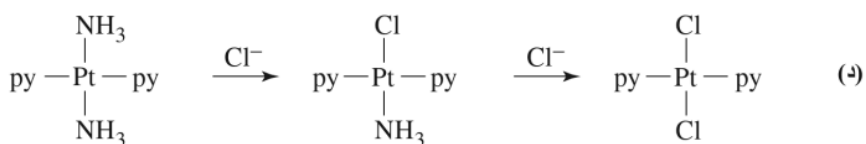
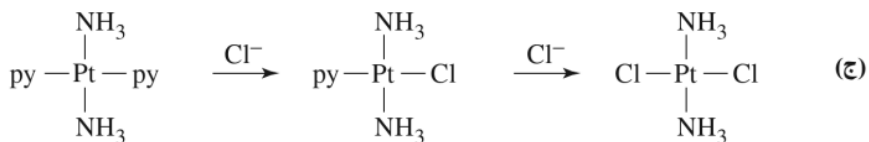
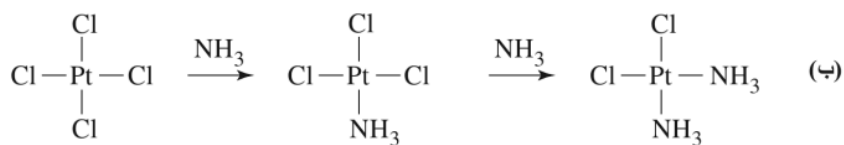
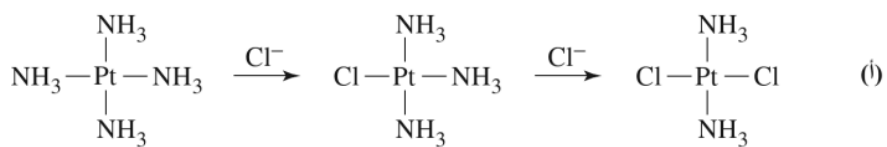
أدخل العالم تشيرنيف (Chernyaev)<sup>26</sup> مفهوم تأثير التقابل في كيمياء البلاتين. لوحظ في تفاعلات معقدات Pt (II) المستوية المربعة أن الليجنادات المقابلة ليجاندا Cl تُستبدل بشكل أسهل من الليجنادات المقابلة ليجاندا NH<sub>3</sub>، لذا فإن تأثير التقابل ليجاندا Cl أقوى من تأثير تقابل ليجاندا NH<sub>3</sub> وإذا أخذنا هذا التأثير، بالإضافة إلى أن انفكاك ليجاندا Cl أسهل من ليجاندا NH<sub>3</sub> فإنه يمكن تفسير التفاعلات في الشكل 12-12 في التفاعل (أ) بعد الاستبدال الأول ليجاندا NH<sub>3</sub> بليجاندا Cl يحدث الاستبدال الثاني في الموقع المقابل ليجاندا Cl المرتبطة. وفي التفاعل (ب) يحدث الاستبدال الثاني أيضاً في الموقع المقابل ليجاندا Cl. يحدث الاستبدال الأول في التفاعلات (ج)

## 7-12

### تأثير التقابل

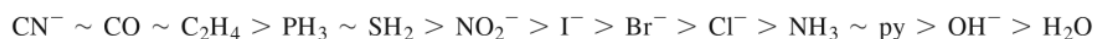
<sup>25</sup>Atwood, *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms*, pp. 60-63.

<sup>26</sup>I. Chernyaev, *Ann. Inst. Platine USSR*, **1926**, 4, 261.



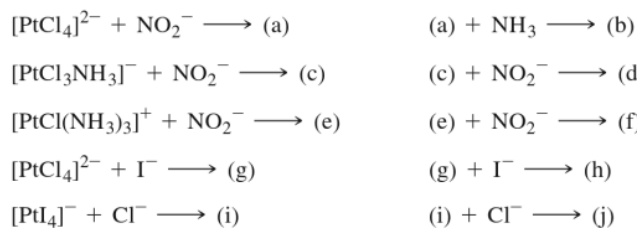
**الشكل 12-12** الكيمياء الفراغية وتأثير التبادل في تفاعلات Pt (II). تم حذف الشحنات للتوضيح. من (أ) إلى (و): يحدث الاستبدال الأول على أي موقع، يليه استبدال بحسب تأثير التبادل. من (ز) إلى (ح) يحدث كل من الاستبدال الأول والثاني بحسب ضعف قوة رابطة Pt-Cl.

إلى (و) باحتمالات متساوية لاستبدال الأمونيا أو البيريدين. أما الاستبدال الثاني في التفاعلات (ج) إلى (و) فيعتمد على تأثير التبادل ليجاند Cl. في حين تعتمد التفاعلات (ز) و (ح) على سهولة كسر رابطة Pt-Cl. وبالاعتماد على التفاعلات في الشكل 12-12، يمكن تحضير مشكلات مختلفة لليجندات مختلفة. وقد وضع تشيرنيف ترتيباً لتأثير التبادل لليجندات المختلفة بالاعتماد على عدد كبير جداً من التفاعلات:

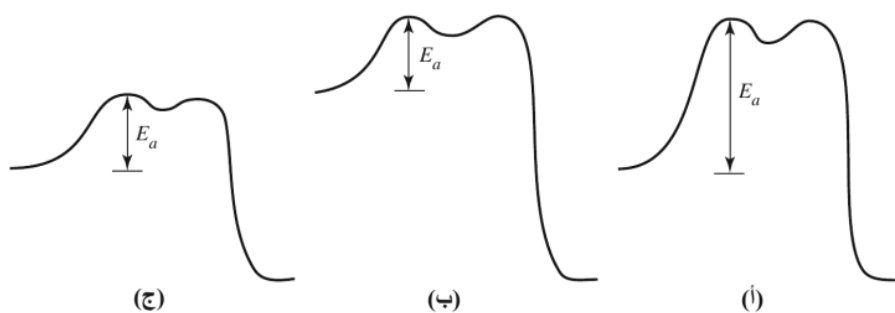


## تمرين 3-12

حدد نواتج التفاعلات التالية: (يمكن أن يكون هنالك أكثر من ناتج واحد).

1-7-12 تفسير تأثير التقابل<sup>27</sup>تأثير الربط  $\sigma$ 

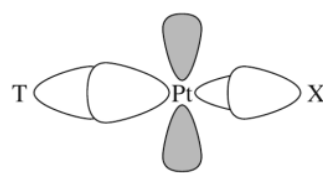
يمكن تفسير التقابل استناداً إلى عاملين رئيسيين: الأول: إضعاف رابط  $\text{Pt}-\text{X}$ . والثاني: زيادة استقرار الحالة الانتقالية الخماسية التناسق. يبين الشكل 12-13 تأثير التقابل على كل من طاقة التنشيط، والمتفاعلات، والحالات الانتقالية.



## الشكل 13-12 طاقة التنشيط وتأثير التقابل.

يعتمد عمق منحني الطاقة للوسيط، وكذلك ارتفاع القمتين على طبيعة التفاعل. (أ) تأثير تقابل ضعيف، طاقة الحالة المستقرة قليلة، طاقة الحالة الانتقالية مرتفعة. (ب) تأثير الربط  $\sigma$ . طاقة الحالة المستقرة مرتفعة (تأثير التقابل). (ج) تأثير الربط  $\pi$ ، طاقة الحالة الانتقالية قليلة (تأثير التقابل).

تتأثر رابطة  $\text{Pt}-\text{X}$  برابطة  $\text{Pt}-\text{T}$ ؛ لأنهما تستخدمان مدارات  $\text{Pt } p_x$  و  $\text{Pt } d_{x^2-y^2}$  لفلز البلاتين. تستخدم رابطة  $\text{Pt}-\text{T}$  القوية جزءاً أكبر من هذه المدارات تاركة جزءاً أقل لرابطة  $\text{Pt}-\text{X}$  (الشكل 12-14). لذا تضعف رابطة  $\text{Pt}-\text{X}$  (رابطة  $\sigma$ ) وتصبح طاقة المتفاعل أكبر، الأمر الذي يؤدي إلى نقصان طاقة التنشيط لكسر هذه الرابطة (الشكل 12-13 (ب)). ويسمى هذا التأثير في الحالة المستقرة للمتفاعلات بحث التقابل (trans influence) ويتعلق بشكل أساسي بالليجانيد المغادرة. ويعد حث التقابل عاملاً ثيرموديناميكياً يساهم في نتائج الحركية من خلال تغيير طاقة الحالة المستقرة للمتفاعلات. ويفسر هذا العامل تأثير التقابل بشكل جزئي بالاعتماد على قدرة الليجانيدات النسبية على منح إلكترونات  $\sigma$ :



الشكل 14-12 تأثير الربط  $\sigma$ . رابطة  $\sigma$  القوية بين  $\text{Pt}$  و  $\text{T}$  تضعف رابطة  $\text{Pt}-\text{X}$ .

$\text{H}^- > \text{PR}_3 > \text{SCN}^- > \text{I}^- \sim \text{CH}_3^- \sim \text{CO} \sim \text{CN}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_3 > \text{OH}^-$   
ولكن هذا الترتيب ليس صحيحاً تماماً لتأثير التقابل خصوصاً لليجاندين  $\text{CO}$ ، و  $\text{CN}^-$  اللتين لهما تأثير تقابل قوي.

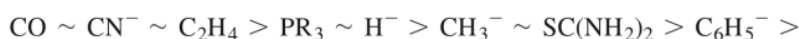
<sup>27</sup>Atwood, *Inorganic and Organometallic Reactions Mechanisms*, p. 54; Basolo and Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, p. 355.

تأثير الربط  $\pi$ 

عندما تكون T ليجاند، و  $\pi$  مستقبلية، فإنها تكون قادرة على عمل رابطة  $\pi$  قوية مع فلز Pt وبناءً على ذلك، تقل الشحنة السالبة (بسبب الربط الإرجاعي) على الفلز. ويحدد هذا دخول الليجاند الجديدة لتكوين الحالة الانتقالية الخماسية التناسقية. وبالإضافة إلى ذلك، تساهم مدارات  $d_{x^2-y^2}$  المشتركة في الربط  $\sigma$ ، وتساهم مدارات  $d_{yz}$  و  $d_{xz}$  في الربط  $\pi$  للحالة الانتقالية التي لها شكل هرم ثنائي مثلث. تتغير طاقة الحالة المستقرة للمتفاعلات بشكل قليل نتيجة لتأثير الربط  $\pi$ . ولكن طاقة الحالة الانتقالية تنخفض بشكل كبير، مما يؤدي إلى نقصان طاقة التنشيط (الشكل 12-13 ج)). تُرتب الليجندات بناءً على قدرتها على قبول الإلكترونات (ليجندات  $\pi$  المستقبلية) كما يلي:



وبعد جمع مساهمة الربط  $\sigma$ ، والربط  $\pi$  في تأثير التقابل، نحصل على الترتيب التالي الكلي لتأثير التقابل:



ونلاحظ أن الليجندات التي تقع في أعلى السلسلة هي ليجندات  $\pi$  مستقبلية، وتليها ليجندات  $\sigma$  مانحة قوية. أما الليجندات التي تقع في أسفل السلسلة فهي ليجندات  $\sigma$  مانحة ضعيفة وليجندات  $\pi$  مستقبلية ضعيفة. ومن الجدير بالذكر أن تأثير التقابل في سرعة التفاعلات كبير جداً؛ حيث تصل سرعة تفاعل المعقد الذي يكون فيه تأثير التقابل كبيراً إلى  $10^6$  ضعف معدل سرعة تفاعل المعقد الذي يكون فيه هذا التأثير ضعيفاً.

## تمارين 4-12

يمكن تحضير متشكلات مختلفة من معقدات Pt(II) مع أربع ليجندات مختلفة. حدّد نواتج تفاعلات مول واحد من  $[PtCl_4]^{2-}$  بشكل متتابع مع المواد التالية (استخدم ناتج تفاعل a كمادة متفاعلة لتفاعل b):

(أ) مولان من  $NH_3$

(ب) مولان من pyridine (انظر التفاعلات ز إلى ح في الشكل 12-2).

(ج) مولان  $Cl^-$ .

(د) مول واحد من  $NO_2^-$

## 8-12

## تفاعلات الأكسدة والاختزال

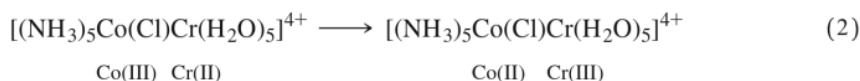
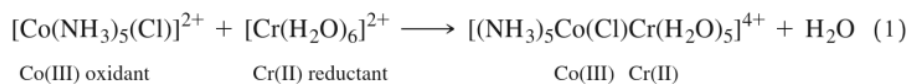
تتضمن تفاعلات الأكسدة والاختزال لمعقدات الفلزات الانتقالية انتقال الإلكترونات من معقد إلى آخر. يمكن أن يرتبط المعقدان من خلال ليجاند واحدة ليتم نقل الإلكترونات عبر هذه الليجاند، ويسمى هذا النوع من التفاعلات تفاعل المحيط الداخلي (**inner-sphere reaction**) أو تفاعلاً جسرياً (bridging). وبالمقابل يمكن أن يحدث تبادل للإلكترونات بين معقدين دون ليجاند جسرية. وعندها يسمى التفاعل تفاعل المحيط الخارجي (**outer-sphere reaction**).

وقد تمت دراسة سرعة تفاعلات الأكسدة والاختزال باستخدام طرق مختلفة مثل: تحليل نواتج التفاعل كيميائياً، مطيافية وقف التدفق، وتتبع النظائر المشعة. وتغطي الدراسات التي قام بها العالم تايب (Taube) هذا المجال<sup>28</sup>.

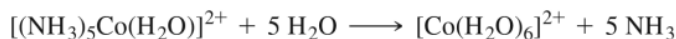
تعتمد سرعة تفاعلات انتقال الإلكترونات على عدة عوامل تشمل ما يلي: سرعة الاستبدال في المحيط التناسقي للمركبين المتفاعلين، وتقارب مستويات طاقة المركبين المتفاعلين، وتأثير المذيب في المركبين المتفاعلين، وطبيعية الليجندات.

<sup>28</sup>T. J. Meyer and H. Taube, "Electron Transfer Reactions," in G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, eds., Pergamon, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 1, London, 1987, pp. 331-384; H. Taube, *Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution*, Academic Press, New York, 1970; Chem. Rev., **1952**, 50, 69; J. Chem. Educ., **1968**, 45, 452.





ثم تتبع هذه التفاعلات بالتفاعل التالي نتيجة الطبيعة النشطة لأيون Co (II)



يمكن تتبع انتقال أيون الكلوريد إلى فلز الكروم عملياً في هذه التفاعلات بسهولة؛ لأن أيون Cr(III) حامل، ويمكن فصل النواتج وتشخيصها باستخدام تقنية التبادل الأيوني. وعند تطبيق هذه التقنية، وُجد أن أيون Cr(III) يوجد على شكل  $\text{CrCl}^{2+}$ . وقد تم دراسة تفاعل تبادل  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$  (الذي لا يؤدي إلى تغير كلي) باستخدام طريقة تتبع النظير المشع  $^{51}\text{Cr}$ ، وتبين أن الكلوريد نتج عن التفاعلات، وليس من أيونات  $\text{Cl}^-$  الفائضة الموجودة في المحلول. ويمكن تتبع معدل سرعة التفاعل من خلال تتبع كمية الإشعاع في  $\text{CrCl}^{2+}$  عند أوقات مختلفة من سير التفاعل.

ويصعب في حالات كثيرة الاختيار بين آلية كل من المحيطين الداخلي والخارجي. وفي الأمثلة المبينة في الجدول 12-13، تفرض طبيعة العامل المختزل آلية المحيط الخارجي. فالمعقد  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  حامل، ولا يسمح بتكوين جسر مع المعقد المتفاعل. ومع أن المعقد  $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{2+}$  نشط إلا أن توازي قيم ثابت سرعة تفاعل هذا المعقد مع تلك التي للمعقد  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  يقترح أن آلية التفاعل هي آلية المحيط الخارجي أيضاً. وقد يعزز العامل المؤكسد آلية المحيط الداخلي في بعض الحالات. يتبع المعقد  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  والمعقد  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  آلية المحيط الخارجي؛ لأن الليجندات لا تحتوي على زوج إلكترونات قادر على عمل جسر مع العامل المختزل (الجدول 12-14). ولا يمكن الجزم بآلية التفاعلات الأخرى المبينة في الجدول 12-14 مع أنه يفترض عادة أن أيونات  $\text{Cr}^{2+}$  المائية تتفاعل بحسب آلية المحيط الداخلي في حالة ما إذا كان عمل جسر مع العامل المؤكسد ممكناً.

الجدول 12-14  
ثوابت السرعة للعوامل المختزلة المائية<sup>a</sup>

	$\text{Cr}^{2+}$	$\text{Eu}^{2+}$	$\text{V}^{2+}$
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	$\sim 2 \times 10^{-5}$	$\sim 5 \times 10^{-3}$	$\sim 2 \times 10^{-4}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$8.9 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-2}$	$3.7 \times 10^{-2}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	$5 \times 10^{-1}$	$1.5 \times 10^{-1}$	$\sim 5 \times 10^{-1}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)]^{2+}$	$\sim 9 \times 10^1$	$\sim 1 \times 10^2$	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{Cl})]^{2+}$	$6 \times 10^5$	$3.9 \times 10^2$	$\sim 5$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{Br})]^{2+}$	$1.4 \times 10^6$	$2.5 \times 10^2$	$2.5 \times 10^1$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{I})]^{2+}$	$3 \times 10^6$	$1.2 \times 10^2$	$1.2 \times 10^2$

المصدر: J. P. Candlin, J. Halpern, and D. L. Trimm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 1019; data for  $\text{Cr}^{2+}$  reactions with halide complexes from J. P. Candlin and J. Halpern, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 756; data for  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  reactions with  $\text{Cr}^{2+}$  and  $\text{V}^{2+}$  from A. Zwickel and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 793.

ملاحظة: (أ) ثوابت السرعة بوحدة  $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

<sup>30</sup>D. L. Ball and E. L. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 1091.

تتشابه تفاعلات أيون  $V^{2+}$  المائية مع تفاعلات  $Cr^{2+}$  مع أن قيم ثوابت السرعة أقل من قيم ثوابت السرعة في حالة  $Cr^{2+}$ . ويدل هذا على أن الليجندات أقل أهمية، مما يجعل آلية المحيط الخارجي محبذة أكثر. ومما يؤكد هذه النتيجة المقارنة بين ثوابت سرعة تفاعلات  $[Cr(bipy)_3]^{2+}$  (محيط خارجي، الجدول 12-13) وسرعة تفاعلات  $V^{2+}$  (الجدول 12-14) مع العوامل المؤكسدة نفسها. وقد تتبع تفاعلات  $V^{2+}$  آلية مختلفة مع عوامل مؤكسدة أخرى كما هو الحال في  $Cr^{2+}$ .

تعد تفاعلات أيون  $Eu^{2+}$  المائي حالة غير طبيعية. ولا تتقارب قيم ثوابت سرعة تفاعلات  $Eu^{2+}$  مع سرعة المتفاعلات التي تتبع آلية كل من المحيطين الداخلي أو الخارجي. ولا يتوافق ترتيب ثوابت سرعة تفاعلات الهاليدات في معقداتها (الجدول 12-14 مع  $Eu^{2+}$ ) مع ثوابت سرعة تفاعلات المعقدات نفسها مع  $Cr^{2+}$  و  $V^{2+}$ . والسبب في ذلك أن استقرار  $EuX^+$  يزيد من سرعة تفاعل  $F^-$  مقارنة مع الهاليدات الأخرى. وبما أن قيم ثوابت سرعة تفاعلات معقدات  $Eu^{2+}$  تقع في نطاق ضيق، فإن هذه التفاعلات تصنف على أنها تفاعلات محيط خارجي.

عندما يتفاعل المعقد  $[Co(CN)_5]^{3-}$  مع عامل مؤكسد  $Co(III)$   $[Co(CN)_5]^{2+}$  يحتوي على ليجاند قادرة على عمل جسر، فإن الناتج وهو  $[Co(CN)_5X]^{2+}$  يدل على آلية محيط داخلي. ويبين الجدول 12-15 قيم ثوابت سرعة بعض من هذه التفاعلات. يجب أن يتبع التفاعل مع hexamminecobalt (III) سداسي الأمين كوبلت (III) آلية المحيط الخارجي، ولكن ثابت سرعة هذا التفاعل متقارب مع ثوابت سرعة التفاعلات الأخرى. وقد تبين أن التفاعل مع المعقد الذي يحتوي على ليجاند قادرة على عمل جسر مثل  $SCN^-$  thiocyanate أو  $NO_2^-$  nitrite يسلك سلوكاً مثيراً للاهتمام. إذا كانت ليجاند مرتبطة في المعقد من طرف ذرة النيتروجين  $[Co(NH_3)_5NCS]^{2+}$  فإنها تتفاعل من خلال تكوين جسر من ذرة الكبريت. أما إذا كانت ليجاند  $SCN^-$  مرتبطة في المعقد من طرف ذرة الكبريت  $[Co(NH_3)_5SCN]^{2+}$  فإنها تتفاعل من خلال تكوين جسر من ذرة النيتروجين، ثم تعيد ترتيب نفسها بحيث تكون ذرة الكبريت مرتبطة في المعقد. وبالطريقة نفسها تم الكشف عن الوسيط الذي يكون جسراً عبر ذرة الأكسجين في تفاعل  $[Co(CN)_5]^{3-}$ .<sup>31</sup>

الجدول 15-12 ثوابت سرعة التفاعلات مع $[Co(CN)_5]^{3-}$	
$k (M^{-1} s^{-1})$	مواد مؤكسدة
$1.8 \times 10^3$	$[Co(NH_3)_5(F)]^{2+}$
$9.3 \times 10^4$	$[Co(NH_3)_5(OH)]^{2+}$
$8 \times 10^4$ <sup>a</sup>	$[Co(NH_3)_5(NH_3)]^{3+}$
$1.1 \times 10^6$	$[Co(NH_3)_5(NCS)]^{2+}$
$1.6 \times 10^6$	$[Co(NH_3)_5(N_3)]^{2+}$
$\sim 5 \times 10^7$	$[Co(NH_3)_5(Cl)]^{2+}$

المصدر: J. P. Candlin, J. Halpern, and S. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 2517.

ملاحظة: (أ) آلية المحيط الخارجي بسبب العامل المؤكسد. تتفاعل المعقدات التي تحتوي على ليجاندات جسرية أخرى ( $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ) و  $PO_4^{3-}$  وزمر كربوكسيلية) من خلال آليات المحيط الخارجي، وثوابت سرعة تتراوح بين  $5 \times 10^2$  إلى  $4 \times 10^4$ .

تمت دراسة تفاعلات أخرى تتبع آلية المحيط الداخلي لتحديد الليجندات التي تقوم بعمل جسر بشكل جيد. يعتمد معدل سرعة التفاعل عادةً على الخطوتين؛ الأولى والثانية (استبدال الإلكترون ونقله). فعلى سبيل المثال، توفر الليجندات القابلة للاختزال مسارات أفضل. لذا فإن معقداتها تُختزل بسرعة<sup>32</sup>. تُختزل ليجاند حمض البنزويك Benzoic acid بصعوبة، في حين تُختزل ليجاند 4-carboxy-N-methylpyridine بسهولة نسبياً. ويبلغ ثابت سرعة تفاعل معقد خماسي الأمين كوبلت (III) pentammine Co(III) الذي يحتوي على الليجاند

<sup>31</sup>J. Halpern and S. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 3002, J. L. Burmeister, *Inorg. Chem.*, **1964**, *3*, 91

<sup>32</sup>Taube, *Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution*, pp. 64-66; E. S. Gould and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 1318

ليجاندا قاسية مثل  $NH_3$  يقلل من جهد القطب أي أنه يؤدي إلى زيادة استقرار الحالة التي لها رقم تأكسد أعلى مقارنةً مع  $Cu(I)$ ، و  $Cu(0)$ . وفي المقابل يؤدي ارتباط ليجاند لينة مثل  $CN^-$  مع  $Cu(II)$  إلى زيادة جهد القطب أي أن الليجاند اللينة تحبذ الفلز الذي له رقم تأكسد أقل ( $Cu(I)$ ) والأمر مشابه في حالة ليجاندات الهاليدات. وعلى الرغم من أن الأمر هنا معقد أكثر؛ بسبب حدوث عملية الترسيب، إلا أن ليجاند  $I^-$  اللينة تجعل  $Cu(I)$  أكثر استقراراً من ليجاند  $Cl^-$  القاسية.

أما في الحالات الأخرى، فيمكن أن تزيد أي ليجاند من استقرار المعقد، وذلك بسبب التنافس بين العوامل المختلفة التي تؤثر في استقراره، والتي نوقشت في بداية هذا البند. ومن الأمثلة على ذلك، تفاعل  $Co(II)-Co(III)$  الذي نوقش في البند 12-8-1 يتفاعل أيون  $Co(III)$  المائي (المعقد المائي) وهو عامل مؤكسد قوي بسرعة مع الماء ليعطي  $O_2$  و  $Co(II)$ . أما عندما يرتبط أيون  $Co(III)$  مع ليجاندات أخرى غير الماء و  $F^-$  فإن أيون  $Co(III)$  يصبح مستقرًا من الناحية الحركية والثيرموديناميكية. والسبب في ذلك أن قيمة  $\Delta_o$  كبيرة مع معظم الليجندات، مما يسهل التغيير في توزيع  $Co(II)$  عالي المغزل ( $t_{2g}^5 e_g^2$ ) إلى توزيع  $Co(III)$  منخفض المغزل ( $t_{2g}^6$ ). وهذا يعني أن الاختزال العكسي غير محبذ، أي أن معقدات أيون  $Co(II)$  غير قادرة على أكسدة المركبات الأخرى، ويبين الجدول 12-18 أن ترتيب الليجندات لتفاعل  $Co(II)-Co(III)$  بحسب جهد القطب هو:  $H_2O > NH_3 > CN^-$  وهو ترتيب زيادة  $\Delta_o$  وتقصان قساوة الليجندات نفسه.

ويبدو أن زيادة التغيير في LFSE كبيرة لدرجة أنها تتجاوز تأثير الليجندات اللينة المعتاد لتزيد من استقرار الحالة التي لها رقم تأكسد أقل.

تمت حتى الآن مناقشة تفاعلات الاستبدال، وتفاعلات الأكسدة والاختزال للمعقدات التناسقية. وسنناقش الآن تفاعلات الليجندات المرتبطة على الفلز، حيث سنرى كيف أن ارتباط الليجاند مع الفلز يؤدي إلى تغيير سرعة تفاعلات الليجندات وطبيعتها. وسنناقش هذا النوع من التفاعلات المتعلقة بالمركبات العضو معدنية في الفصل 14، أما التفاعلات المتعلقة بالكيمياء الحيوية فستناقش في الفصل 16 وفيما تبقى من هذا الفصل، سنناقش بعضاً من هذه التفاعلات. وعلى القارئ المهتم الاطلاع على المراجع في نهاية الفصل لدراسة المزيد من الأمثلة.

يوظف علماء الكيمياء العضوية منذ زمن المركبات العضوية في تفاعلاتهم. فعلى سبيل المثال تستخدم أحماض لويس مثل  $AlCl_3$ ،  $FeCl_3$ ،  $SnCl_4$ ،  $ZnCl_2$ ،  $SbCl_5$  في تفاعلات استبدال فريدل- كرافت Friedel-Crafts. وتعتمد هذه التفاعلات على تكوين شحنة موجبة على ذرات الكربون نتيجة تفاعل أحماض لويس مع هاليد الأسيل acyl halides أو هاليد الألكيل alkyl halides، ثم تتفاعل ذرة الكربون التي تحمل الشحنة الموجبة مع المركبات الأروماتية. ومع أن هذا التفاعل قد يتم دون أملاح الفلزات، إلا أنه أسرع بكثير بوجود مثل هذه الفلزات.

وكالعادة من الأسهل دراسة تفاعلات المركبات الخاملة مثل مركبات  $Pt(IV)$ ،  $Pt(II)$ ،  $Cr(III)$ ،  $Co(III)$  حيث تبقى الليجندات مرتبطة مع الفلز. ولكن يجب التذكير أنه في حالة تفاعلات التحفيز فمن الأفضل أن ينفصل الناتج عن الفلز، ومع أن التفاعلات الموضحة في هذا البند لا تمتلك هذه الخاصية، إلا أن التفاعلات البيولوجية تمتلكها. وقد أدى هذا الأمر بالكيميائيين الدارسين لتفاعلات الليجندات إلى اعتمادها في تفاعلاتهم.

### 1-9-12 تميه الأسترات والاميدات والبيبتيدات

إن إضافة أيونات فلزات مختلفة خلال تميه أسترات الأحماض الأمينية والأميدات والبيبتيدات في وسط قاعدي يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعلات. والسبب في ذلك أن المعقدات النشطة لأيونات  $Ni(II)$ ،  $Co(II)$ ،  $Cu(II)$ ،  $Mg(II)$ ،  $Ca(II)$ ،  $Mn(II)$  تسرع التفاعل. وقد تتم هذه التفاعلات من خلال ارتباط ليجاند أستر الحمض الأميني من طرفين (مجموعتا الأمين والكاربونيل) أو طرف واحد (زمرة الأمين) مع أيون الفلز، حيث يعتمد هذا

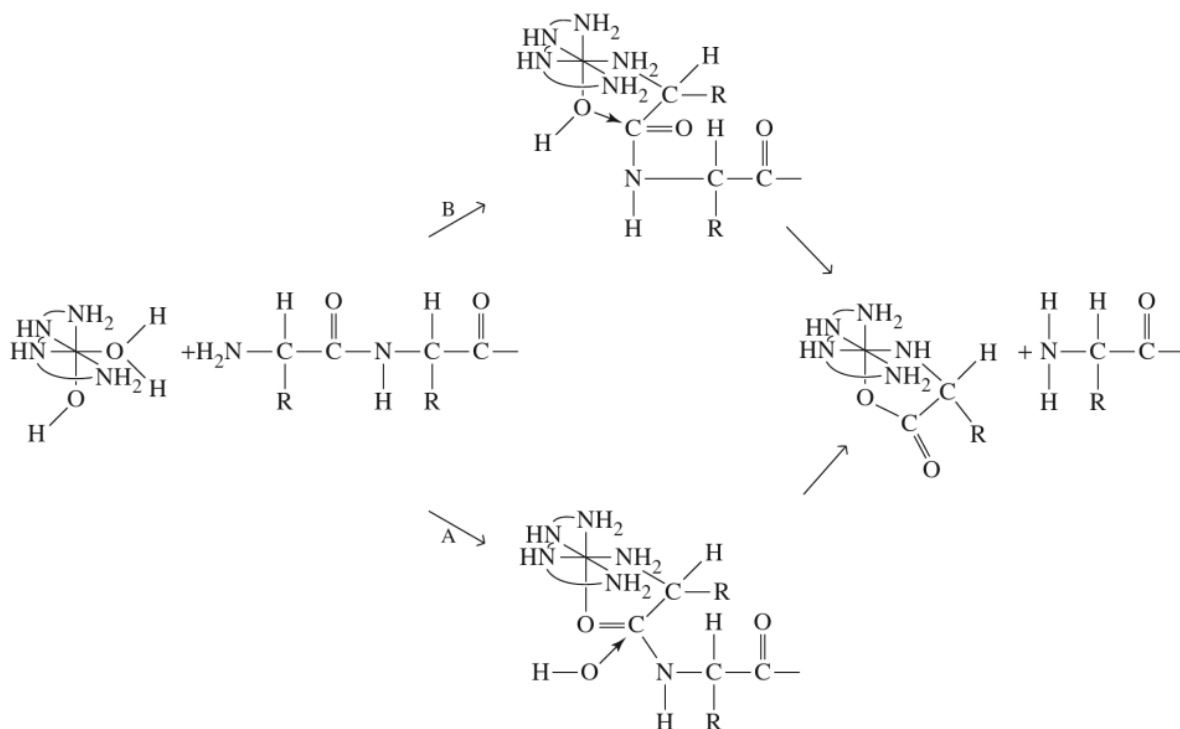
## 9-12

### تفاعلات الليجندات المرتبطة

على الترايز. وبما أن التفاعل يعتمد على تكوين المعقد كخطوة أولى، ثم على التمهيه كخطوة ثانية، فإن تفسير اعتماد التفاعل على درجة الحرارة معقد<sup>34</sup>.

تحفز معقدات Co(III) تفاعلات مشابهة. وعندما تكون أربعة مواقع لمعقد Co(III) من أصل ستة مشغولة بليجنات أمين، ويكون الموقعان الشاغران في وضع تجاوز (*cis*) فإن المعقد يمكن أن يحفز تفاعلات تمهيه مع الأخذ بعين الاعتبار التأثير المجسامي للمعقد. وبشكل عام تحفز هذه المعقدات تمهيه الأحماض الأمينية التي تحتوي على زمرة أمين على طرفها من البيبتيدات، حيث يصبح الحمض الأميني المتحرر جزءاً من المعقد. يحدث التفاعل في اتجاهين بعد ارتباط الأمينات مع الكوبالت: الاتجاه الأول: ارتباط زمرة الكربونيل مع الكوبالت، ويتبع بتفاعل مع  $H_2O$  أو  $OH^-$  (الاتجاه A في الشكل 12-15) والاتجاه الثاني: تفاعل ذرة الكربون لزمرة الكربونيل مع زمرة الهيدروكسيد المرتبطة مع الكوبالت (الاتجاه B في الشكل 12-15)<sup>35</sup>. ونتيجة لذلك يتحرر الحمض الأميني من البتيد، ويصبح جزءاً من معقد الكوبالت من خلال ارتباط مجموعتي الكربونيل والأمين للحمض الأميني مع الكوبالت. يحدث تفاعل تمهيه الأسترات والأميدات من خلال الآلية نفسها مع إعطاء الأفضلية للاتجاه A، أو B بحسب طبيعة المركبات المتفاعلة.

تمهيه المركبات الأخرى مثل أسترات الفوسفات والبيروفوسفات، وأميدات حمض الفوسفوريك بالطريقة نفسها. وترتبط مركبات الفوسفات من خلال ذرة أكسجين واحدة، ولكن التأثير النهائي هو نفسه.

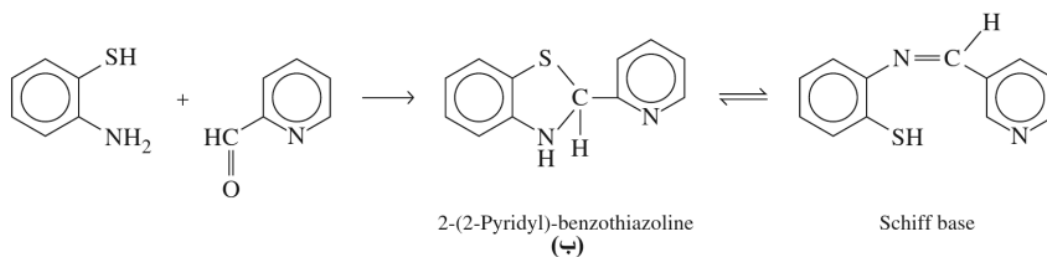
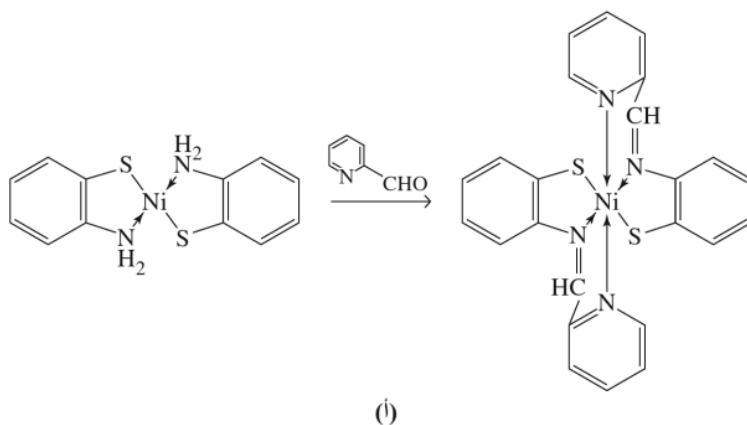


الشكل 12-15 تمهيه الببتيد بواسطة  $[Co(trien)(H_2O)OH]^{2+}$ .

المرجع: D. A. Buckingham J. P. Collman, D. A. R. Hopper, and L. G. Marzilli, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 1082.

<sup>34</sup>M. M. Jones, *Ligand Reactivity and Catalysis*, Academic Press, New York, 1968. Chapter III summarizes the arguments and mechanisms.

<sup>35</sup>J. P. Collman and D. A. Buckingham, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 3039; D. A. Buckingham, J. P. Collman, D. A. R. Hopper, and L. G. Marzilli, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 1082.



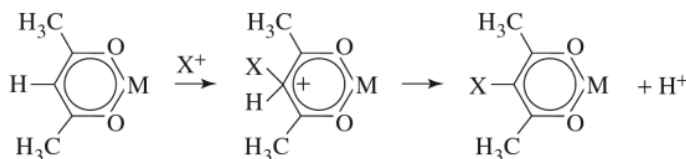
**الشكل 17-12** تفاعل القالب لمعقدات قاعدة شف Schiff base. (أ) يتفاعل معقد  $\text{Ni(II)-o-aminothiophenol}$ . Schiff base يتفاعل مع pyridine-1-carboxaldehyde لتكوين معقد قاعدة شف Schiff base. (ب) في حالة عدم وجود أيون الفلز، ينتج بنزثيازولين benzthiazoline وبكمية قليلة من قاعدة شف Schiff base (المرجع L. F. Lindoy and S. E. Livingstone, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 1149).

يُحبذ التفاعل، ولكن يبقى العامل الهندسي لتكوين المعقد هو الأهم في تحديد تركيب الناتج. وهناك الكثير من الأدبيات الكيميائية التي تتعلق بتفاعلات القالب.<sup>37</sup>

### 3-9-12 الاستبدال الإلكتروفيلي

تمت دراسة الكثير من تفاعلات معقدات أسيتل أسيتون actylacetone التي تشبه تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي الأروماتي مثل تفاعلات إضافة البروم bromination، وإضافة النيترو nitration وغيرها<sup>(38)</sup>.

ويؤدي ارتباط ليجاند أسيتل أسيتون acetylacetone مع الفلز إلى تحويلها إلى صيغة إنول enol، مما يشجع تفاعلات ذرة الكربون المركزية لهذه الليجاند مع الإلكتروفيلات، ويمنع تفاعلات ذرات الأكسجين. ويبين الشكل 12-18 هذا النوع من التفاعلات والآلية الممكنة:



**الشكل 18-12** الاستبدال الإلكتروفيلي في معقدات أسيتل أسيتون acetylacetone.  $X = \text{Cl, Br, SCN, SAr, SCl, NO}_2, \text{CH}_2\text{Cl, CH}_2\text{N(CH}_3)_2, \text{COR, CHO.}$

<sup>37</sup>D. St. C. Black, "Stoichiometric Reactions of Coordinated Ligands," in Wilkinson, Gillard, and McCleverty, *Comprehensive Coordination Chemistry*, pp. 155-226.

<sup>38</sup>J. P. Collman, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1965**, 4, 132.

## مراجع عامة

The general principles of kinetics and mechanisms have been described by J. W. Moore and R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, 3rd ed., Wiley-Interscience, New York, 1981, and F. Wilkinson, *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1980. The classic for coordination compounds is F. Basolo and R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1967. More recent books are by J. D. Atwood, *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms*, Brooks/Cole, Monterey, CA, 1985, and D. Katakis and G. Gordon, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, Wiley-Interscience, New York, 1987. The reviews in G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, eds., *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, Elmsford, New York, 1987, provide a more comprehensive collection and discussion of the data. Volume 1, *Theory and Background*, covers substitution and redox reactions, and Volume 6, *Applications*, is particularly rich in data on ligand reactions.

1-12 معقد  $d^4 [Cr(H_2O)_6]^{2+}$  عالي المغزل نشط، أما معقد  $d^4 [Cr(CN)_6]^{4-}$  فهو منخفض المغزل خامل. فسّر ذلك.

## المسائل

2-12 لماذا يدل اختلاف ثوابت سرعة تفاعل الليجندات المختلفة على أن التفاعل يتبع آلية التجمع ( $A$  أو  $I_a$ )؟  
3-12 قُرِّرْ ما إذا كانت المعقدات التالية نشطة أم خاملة مع تفسير إجابتك. العزم المغناطيسي معطى بوحدة Bohr magnetons ( $\mu_B$ ) لكل معقد.

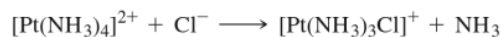
Ammonium oxopentachlorochromate (V)	1.82
Potassium hexaiodomaganate (IV)	3.82
Potassium hexacyanoferrate (III)	2.40
Hexaammineiron (II) chloride	5.45

4-12 إذا كان زمن عمر النصف لتفاعلات استبدال أزواج المعقدات التالية كما يلي:

فترة عمر النصف أقل من دقيقة	فترات عمر النصف أكبر من يوم
$[Cr(CN)_6]^{4-}$	$[Cr(CN)_6]^{3-}$
$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ (تبادل $H_2O$ )

فسّر الفرق في عمر النصف بالاعتماد على التركيب الإلكتروني.

5-12 إذا كان قانون معدل حركية تفاعل استبدال معقدات Pt(II) المستوية المربعة مثبتاً للتفاعل:

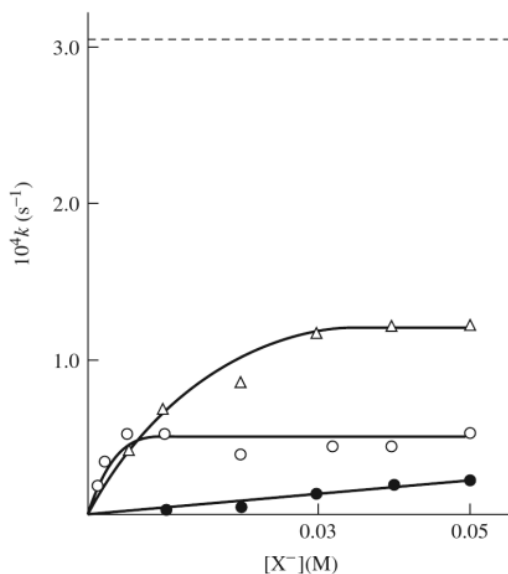


فصمّ التجارب اللازمة لتأكيد ذلك، وتحديد ثوابت السرعة. ما النتائج العلمية اللازمة لذلك؟ وكيف تعالج هذه النتائج؟

12-6 يبين الرسم البياني المنحنيات الناتجة عن رسم  $k_{obs}$  مع  $[X^-]$  لتفاعلات

$$[Co(en)_2(NO_2)(DMSO)]^{2+} + X^- \rightarrow [Co(en)_2(NO_2)X]^+ + DMSO$$

حيث يتم الاستبدال مع الليجندات التالية:  $\bullet = SCN^-$ ،  $\circ = Cl^-$ ،  $\Delta = NO_2^-$ . ويبين الخط المتقطع معدل تبادل DMSO. (الرسم البياني مأخوذ من المرجع بعد الموافقة: WR.Muir and C.H. Langford, Inorg chem, 1968, 7, 1032)



إذا افترضنا أن التفاعلات الثلاثة تتبع آلية واحدة.

أ) فلماذا يكون تبادل DMSO أسرع كثيراً من التفاعلات الأخرى؟

ب) لماذا تأخذ المنحنيات هذا الشكل؟

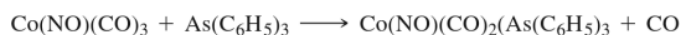
ج) فسّر القيم التي تؤول إليها ثوابت سرعة التفاعلات عند تراكيز مرتفعة في ضوء آليات D و I<sub>d</sub>.

د) إذا كانت القيم التي تؤول إليها ثوابت سرعة التفاعلات هي:  $1.2 \times 10^{-4} s^{-1}$ ،  $0.5 \times 10^{-4} s^{-1}$ ،  $1 \times 10^{-4} s^{-1}$  في الحالات  $SCN^-$ ،  $NO_2^-$ ،  $Cl^-$

على التوالي، فهل تدل هذه القيم على آلية I<sub>d</sub>؟

12-7 لماذا يكون للمعقد  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  معدلاً تبادل في المحاليل المائية؟

12-8 يبين الجدول التالي نتائج دراسة حركية التفاعل التالي:



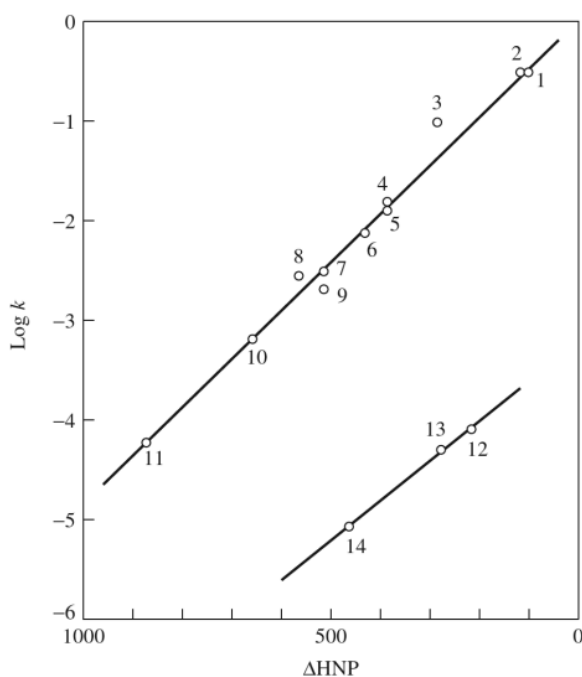
في مذيب التولوين على درجة حرارة 45°C. ويتبع التفاعل رتبة أحادية بالنسبة للمعقد

$Co(NO)(CO)_3$  في الحالات جميعها. احسب ثابت أو ثوابت سرعة هذا التفاعل وناقش أهميتها. (المرجع:

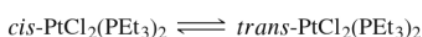
(E.M.Thorsteinson and F. Basolo, J. Am. Chem. Soc. 1966 88, 3929)

$[As(C_6H_5)_3](M)$	$k (10^{-5} s^{-1})$
0.014	2.3
0.098	3.9
0.525	12
1.02	23

12-9 بين الشكل رسم لوغاريتم ثابت السرعة لتفاعلات استبدال Co في المركب  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$  بليجنادات تحتوي على الفوسفور والنيتروجين مع قيمة جهد النصف لمعادلة الليجنادات ( $\Delta\text{HNP}$ , half-neutralization Potential). حيث تعبر قيمة  $\Delta\text{HNP}$  عن قاعدية الليجنادات. فسّر العلاقة الخطية في الرسم، لماذا هنالك خطان اثنان وليس خطأ واحداً؟ الليجنادات هي: (1)  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (2)  $\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$  (3)  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (4)  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (5)  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (6)  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{n-C}_4\text{H}_9)$  (7)  $\text{P}(\text{p-CH}_3\text{O}_6\text{H}_4)_3$  (8)  $\text{P}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_3$  (9)  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  (10)  $\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_3$  (11)  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  (12) 4- Picoline (13) Pyridine (14) 3-Chloropyridine (الرسم البياني مأخوذ من المرجع بعد الموافقة: E. M. Thorsteinson and F. Basolo, J. Am. Chem. Soc., 1966, 88, 3929. © 1966 American Chemical Society.)



10-12 المركب  $\text{cis-PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2$  مركب مستقر في مذيب البنزين. ولكن إضافة كمية قليلة من triethylphosphine تحفز الاتزان بين المتشكل *cis* و *trans*:



إذا كانت  $\Delta\text{H}^\circ = 10.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ،  $\Delta\text{S}^\circ = 55.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  لتفاعل تحويل المتشكل *cis* إلى *trans*.

(أ) فاحسب التغير في الطاقة الحرة  $\Delta\text{G}^\circ$  وثابت الاتزان لهذا التفاعل.

(ب) أي من المتشكلين له طاقة ربط أكبر؟ هل ينسجم الجواب مع ما تتوقعه بناءً على الربط  $\pi$  في المتشكلين؟ اشرح ذلك؟

(ج) لماذا يحفز ثلاثي إيثيل الفوسفين triethylphosphine عملية تحويل المتشكل *cis* إلى *trans*؟ يبين الجدول تأثير تغير الليجنادات على معدل سرعة تفكك CO المجاور (*cis*) لهذه الليجنادات. فسّر تأثير هذه الليجنادات في سرعة التفكك. ما تأثير هذه الليجنادات في رابطة Cr-CO وعلى الحالة الانتقالية (التي يفترض أن تتخذ شكلاً هرمياً مربعاً).

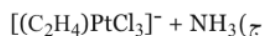
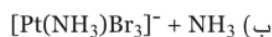
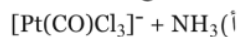
(المرجع: J.D. Atwood and T.L. Brown, J. Am. Chem. Soc., 1976, 98, 3160)



$k (s^{-1})$ for CO Dissociation	المركب
$1 \times 10^{-12}$	$\text{Cr}(\text{CO})_6$
$3.0 \times 10^{-10}$	$\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)$
$< 10^{-5}$	$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{I}]^-$
$2 \times 10^{-5}$	$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Br}]^-$
$1.5 \times 10^{-4}$	$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cl}]^-$

12-12 عندما يتفاعل متشكلا  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  مع ثيوريا thiourea  $[\text{tu} = \text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2]$  ينتج  $[\text{Pt}(\text{tu})_4]^{2+}$  و  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{tu})_2]^{2+}$ . شخّص المتشكلات المتفاعلة، وفسّر هذه النتائج.

12-13 حدّد نواتج التفاعلات التالية (التفاعل مول واحد: مول واحد):



12-14 (أ) صمّم سلسلة من التفاعلات تبدأ بالمعقد  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ، وتنتج معقدات Pt(II) ذات أربع ليجاندات مختلفة:  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ،  $\text{NO}_2^-$ ،  $\text{NH}_3$ ، py. بحيث يكون هنالك مجموعتان من الليجندات المتقابلة. لليجاند  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  والليجاند  $\text{NH}_3$  تأثير تقابل متشابه.

(ب) يتأكسد Pt(II) إلى Pt(IV) باستخدام  $\text{Cl}_2$  دون أن يتغير الترتيب (تضاف أيونات الكلوريد من أعلى سطح معقد Pt(II) وأسفله. ما نواتج تفاعل المركبين الناتجين من (أ) مع  $\text{Cl}_2$  ومن ثم مع مول واحد من



12-15 إذا كان ثابت سرعة تبادل الإلكترونات بين أيون  $\text{V}^{2+}$  والمائي وأيون  $\text{V}^{3+}$  المائي يعتمد على تركيز الهيدروجين:

$$k = a + b / [\text{H}^+]$$

فاقترح آلية للتفاعل، وعبر عن a و b بدلالة ثوابت السرعة. (يتميه أيون  $\text{V}^{3+}$  بشكل أسهل من تميه أيون  $\text{V}^{2+}$ ).

12-16 هل يتبع التفاعل  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  آلية المحيط الخارجي أم آلية المحيط الداخلي؟ فسّر إجابتك.

12-17 يبين الجدول ثوابت سرعة تفاعل التبادل على درجة حرارة 0 مئوية وتركيز



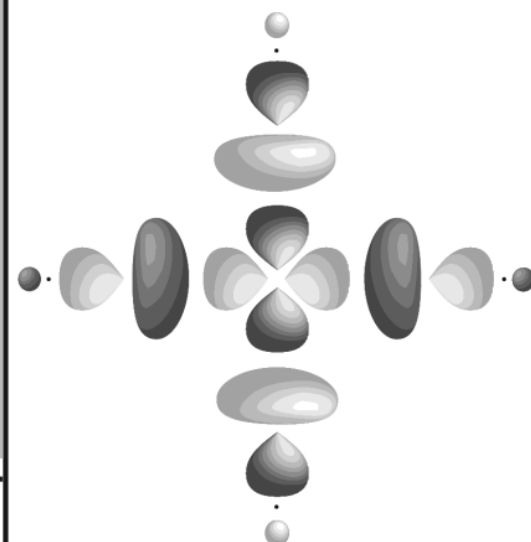
$\text{HClO}_4$  يساوي 1 M، حيث إن  $* \text{Cr}$  هو  $^{51}\text{Cr}$  المشع. فسّر الفروقات في ثوابت السرعة في ضوء آلية التفاعل المقترحة.

$\text{X}^-$	$k (M^{-1} s^{-1})$
$\text{F}^-$	$1.2 \times 10^{-3}$
$\text{Cl}^-$	11
$\text{Br}^-$	60
$\text{NCS}^-$	$1.2 \times 10^{-4}$ (at 24°C)
$\text{N}_3^-$	>1.2

## الفصل

# 13

## الكيمياء العضو معدنية

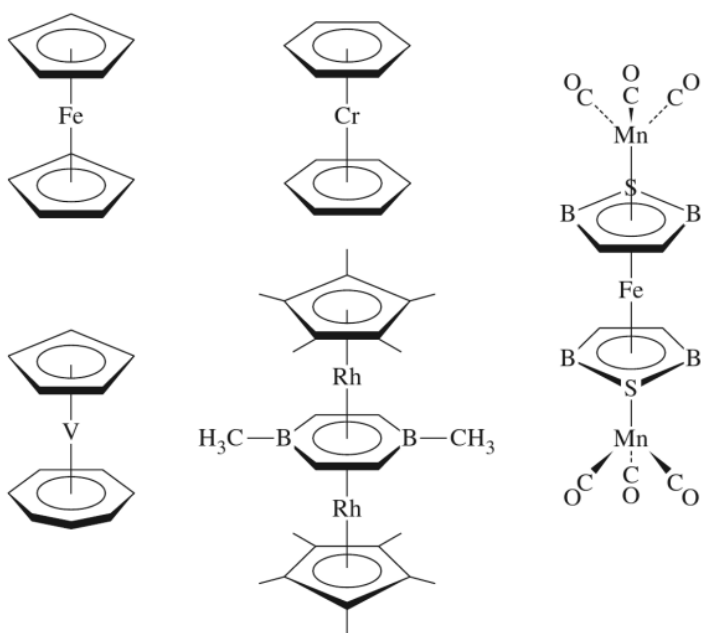


لقد تطورت الكيمياء العضو معدنية Organometallics-كيمياء المركبات التي تحتوي على روابط فلز-كربون- بشكل هائل بوصفه حقلاً دراسياً خلال العقود الأربعة الماضية. ويحتوي هذا النوع من الكيمياء على أنواع عديدة من المركبات الكيميائية وتفاعلاتها، متضمنة مركبات تحتوي على رابطتي  $\sigma$ ، و  $\pi$  بين ذرتي الفلز والكربون. وكذلك على جزيئات ذات أنواع بنائية غير عادية، أو غير معروفة في الكيمياء العضوية. وهناك أوجه تشابه في بعض الحالات بين كل من تفاعلات المركبات العضو معدنية، وتفاعلات الكيمياء العضوية المعروفة. إلا أنها تختلف اختلافاً كبيراً في حالات أخرى. وبالإضافة لطبيعتها الذاتية المتعة، فإنها تكون مواد حفّازة مفيدة تقوم عليها صناعات مهمة. وسنشرح في هذا الفصل أنواعاً عديدة من المركبات العضو معدنية، كما سنعرض وصفاً لليجندات ligands العضوية، وكيفية ربطها بالفلزات. ويتبع الفصل 14 بمخطط للأشكال الرئيسية للمركبات العضو معدنية، وكيفية جمعها في حلقات حفزية catalytic cycles. في حين يبحث الفصل 15 أوجه التطابق المشاهدة بين كل من الكيمياء العضو معدنية، وكيمياء المجموعة الرئيسية main group chemistry.

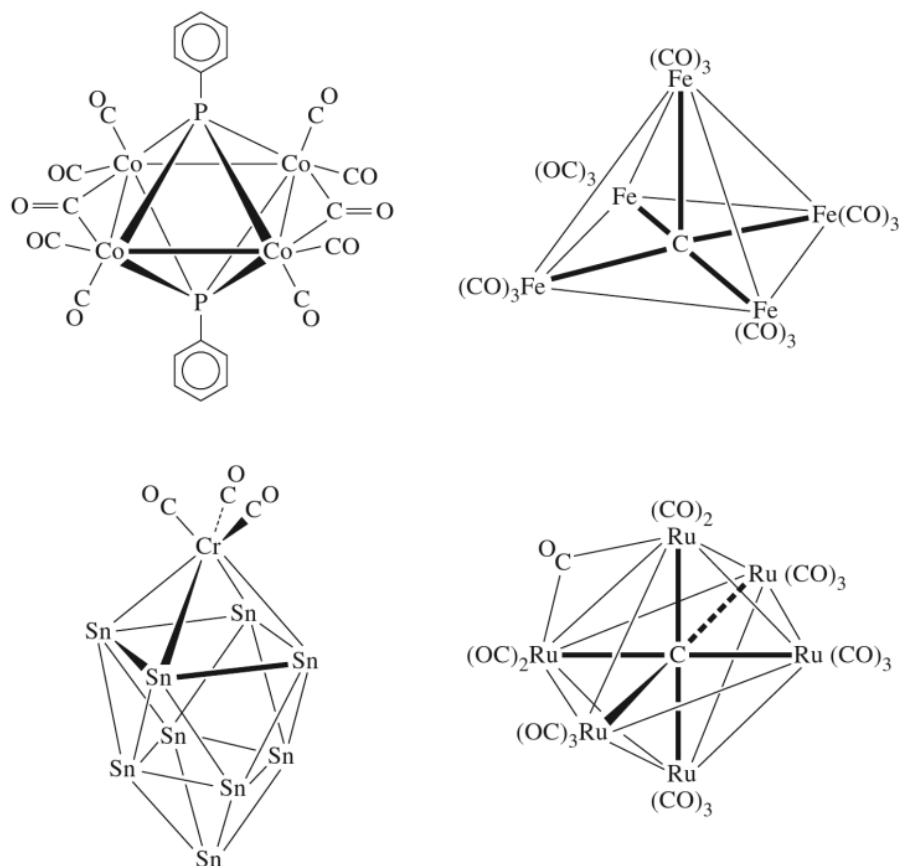
بعض المركبات العضو معدنية تشبه أنواعاً من المركبات التعاونية التي ستبحث في هذا الفصل. وعلى سبيل المثال، فإن كلا من  $Cr(CO)_6$  و  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  ثماني الأوجه Octahedral. وكلا من  $H_2O$  و  $CO$  ليجاند مانحة  $\sigma$ -donor، وكذلك فإن  $CO$  مكتسب  $\pi$  acceptor قوي. وتبدي ليجندات أخرى كلا السلوكين مثل  $CN^-$ ،  $PPh_3$ ،  $SCN^-$  وليجندات عضوية كثيرة.

ويمكن وصف رباط فلز-ليجاند، والأطياف الإلكترونية للمركبات التي تحتوي على هذه الليجندات باستخدام مفاهيم وردت في الفصلين 10، و 11. لذا فإن الكثير من الجزيئات العضو معدنية مختلفة بشكل لافت للنظر كما دُرّس سابقاً. فعلى سبيل المثال، ترتبط ليجندات عضوية حلقية ذات نظام  $\pi$  غير الموضعي مع ذرات الفلز لتكوّن مركبات (ساندويش) sandwich كما يظهر في الشكل 1-13. ومن مميزات ذرات الفلزات المرتبطة مع الليجندات العضوية، وخصوصاً  $CO$ ، أن لها القدرة على تكوين روابط تساهمية مع ذرات الفلز الأخرى لتكوّن مركبات عنقودية cluster<sup>1</sup>. ويمكن لهذه العناقيد أن تحتوي-فقط- على ذرتين أو ثلاث ذرات، أو على عدة جزيئات من ذرات الفلز، وليس هناك حدّ لحجمها أو أنواعها.

<sup>1</sup>تعرف أيضاً مركبات عنقودية لا تحتوي على ليجندات عضوية.

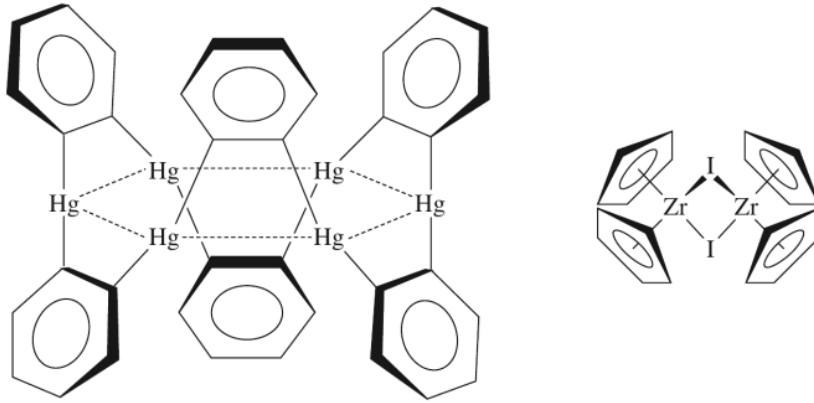
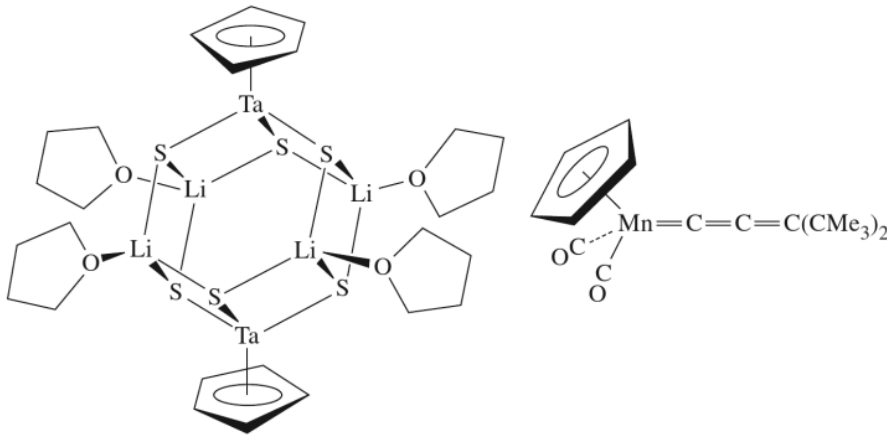


الشكل 1-13 أمثلة على مركبات (ساندويش).



الشكل 2-13 أمثلة على مركبات عنقودية.

ويمكن أن تحتوي كذلك على روابط: أحادية، أو ثنائية، أو ثلاثية، أو رباعية بين ذرات الفلزات. وقد تحتوي في بعض الأحيان على ليجندات جسرية لوصول ذرتي فلز أو أكثر. وتظهر أمثلة على المركبات العنقودية الفلزية والمحتوية على ليجندات عضوية في الشكل 2-13.



الشكل 13-3 أمثلة أخرى لمركبات عضو معدنية.

قد يلعب الكربون ذاته دوراً مختلفاً تماماً عن الدور الذي يلعبه في الكيمياء العضوية. تغلف بعض عناقيد الفلزات ذرات الكربون؛ وتدعى العناقيد متمركزة الكربون الناتجة غالباً بعناقيد الكريبد. وفي بعض الحالات يحتوي على كربون مرتبط مع خمسة، أو ستة، أو أكثر من الفلزات. ويجب إعادة النظر بأن الكربون يميل عادة لتكوين روابط مع أربع ذرات كحد أقصى<sup>2</sup>. ويتضمن الشكل 13-2 مثالين على عناقيد الكريبد.

وللأنواع الأخرى الكثيرة من المركبات العضو معدنية بناءات وخواص كيميائية مهمة. يبين الشكل 13-3 عدة أمثلة إضافية لمختلف البناءات الجزيئية التي نواجهها في هذا المجال.

وبصورة دقيقة فإن المركبات المصنفة عضو معدنية هي التي تحتوي على روابط فلز-كربون ولكنها عملياً هي المعقدات التي تحتوي على عدة ليجندات أخرى تشبه CO في ترابطها، مثل NO و N<sub>2</sub>، وغالباً ما تتضمنها. (تكوّن CN<sup>-</sup> كذلك معقدات تشبه بطريقة ما CO، ولكنها تعدّ ليجاند غير عضوية كلاسيكية). وغالباً توجد ليجندات مستقبل-π أخرى، مثل الفوسفينات، في المعقدات العضو معدنية التي يمكن دراسة كيميائيتها بالاشتراك مع كيمياء الليجندات العضوية. بالإضافة إلى ذلك، يشارك ثنائي الهيدروجين، H<sub>2</sub>، في الأوجه المهمة للكيمياء العضو معدنية، مما يدعو إلى الاهتمام به.

وسوف نذكر أمثلة لتلك الليجندات، ولليجندات غير عضوية أخرى ملائمة في نقاشنا للكيمياء العضو معدنية.

<sup>2</sup> بعض أمثلة الكربون المرتبط مع أكثر من أربع ذرات معروفة أيضاً في الكيمياء العضوية. انظر على سبيل المثال:

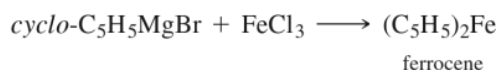
G.A. Olan and G. Rasul, Acc. Chem. Res., 1997.30.245.

حُضِرَ أول مركب عضوي معدني تم نشره من قبل العالم زايس في عام 1827 حيث حصل على بلورات أبرية صفراء بعد تسخين خليط من  $PtCl_4$  و  $PtCl_2$  في الأيثانول عند درجة الغليان، ثم أضاف إليه محلول  $KCl$ ،<sup>3</sup> وأكد زايس بشكل صحيح أن هذا الناتج الأصفر (لاحقاً، سمي ملح زايس) قد احتوى على مجموعة أثيلين. وقد أثار هذا التأكد شك كيميائيين آخرين خصوصاً العالم لبيج. ولم يثبت ذلك بشكل قاطع حتى أجريت التجارب من قبل العالم بيرنيوم في عام 1868. ومع ذلك ثبت أن بناء المركب ظل غير مؤكد، ولم يعين إلا بعد أكثر من 100 عام لاحقاً<sup>4</sup>! وكان ملح زايس أول المركبات التي عرفت، وهو يحتوي على جزيء عضوي مرتبط بفلز باستخدام إلكترونات  $\pi$  لجزيء العضوي. أنيون مركب زايس مركب أيوني ذو الصيغة  $K[Pt(C_2H_4)Cl_3] \cdot H_2O$ ، يعتمد بناؤه على أساس المربع المستوي الموضح في الشكل 13-4، حيث تشغل ثلاث ليجندات كلورو زوايا المربع، في حين يشغل الأثيلين الزاوية الرابعة، ولكنه متعامد مع المستوى.

وكان أول مركب يحضّر ومحتويًا على ليجاند أول أكسيد الكربون هو معقد كلوريد بلاتين آخر، والذي نشر في عام 1867. في عام 1890 نشر العالم موند تحضير  $Ni(CO)_4$ ، ذلك المركب الذي له فوائد تجارية حيث يستخدم لتثقية النيكل<sup>5</sup>. وحضرت بعد ذلك معقدات أخرى مثل (كربونيل) CO الفلز.

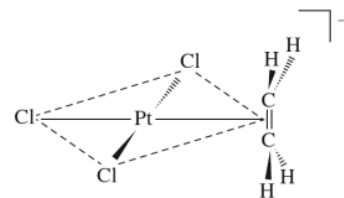
وأنجزت تفاعلات بين الماغنسيوم وهاليدات الألكيل من قبل العالم باربير في عامي 1898، و 1899، مما مهد الطريق أمام العالم جرينيارد لتحضير معقدات ألكيل المغنيزيوم المعروفة الآن بكواشف جرينيارد<sup>6</sup>. ولهذه المعقدات بناءات معقدة تحتوي على روابط ماغنسيوم-كربون من نوع  $\sigma$ . وقد اعترف باستخداماتها التحضيرية مبكراً؛ وبحلول عام 1905، ظهر أكثر من 200 بحث منشور عن هذا الموضوع. وكانت مركبات جرينيارد وغيرها من مركبات محتوية على روابط فلز-ألكيل من نوع  $\sigma$  (مثل مركبات الخارصين، والكادميوم العضوية) ذات أهمية كبيرة في تطوير الكيمياء العضوية التحضيرية.

لقد تطوّرت الكيمياء العضو معدنية بصورة بطيئة منذ اكتشاف ملح زايس في عام 1827، وحتى حوالي عام 1950. ووجدت بعض المركبات العضو معدنية مثل مركبات جرينيارد استخداماً في التحضيرات العضوية. ولكن هنالك القليل من الدراسات المنهجية للمركبات التي تحتوي على روابط فلز-كربون. في عام 1951، وفي محاولة لتحضير فولفالين،<sup>7</sup> الموضح في الحاشية-من بروميد سيكلوبنتادانيل، فقد نشط العالمان كيلى وبوسون مركب جرينيارد  $cyclo-C_5H_5MgBr$  مع  $FeCl_3$  باستخدام داي إيثيل إيثر اللامائي مذيباً<sup>7</sup>. لم ينتج هذا التفاعل الفولفالين الشدلوب، ولكنه أنتج راسباً برتقاليًا من الفيروسين  $(C_5H_5)_2Fe$ :

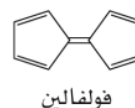


وكانت المفاجئة ثبات المركب الذي يتسامى في الهواء دون تحلل، كما أنه كان مقاوماً للدرجة الحفزية ولتفاعلات ديلز-ألدر. وبيّنت حيود الأشعة السينية في عام 1956 أن البناء يتكون من ذرة حديد بين حلقتي  $C_5H_5$  المتوازيتين على شكل (ساندويش)<sup>8</sup>، ولكن تفاصيل البناء أثبتت اختلاف وجهات النظر حولها، وبيّنت الدراسة الأولية أن الحلقتين في تشكل خلافي ( $D_{5d}$  تماثل). وبيّنت دراسات الحيود الإلكترونية للفيروسين في الحالة الغازية أن الحلقتين في حالة خسوف ( $D_{5h}$ )، أو قريبة من ذلك. وقد عرفت دراسات حيود الأشعة السينية الحديثة والكثيرة عدة حالات بلورية بمتشكل خسوف عند 98 K، ومتشكلات حلقاتها ملتوية قليلاً ( $D_5$ ) وذلك لحالات بلورية عند

## 1-13 خلفية تاريخية



الشكل 13-4 أنيون مركب زايس



<sup>3</sup>توجد ترجمة مقتطفات من هذه النشرة في ... الأصلي وقد نشرت مقالة مرجعية عن تاريخ أنيون ملح زايس. انظر ...

W. C. Zeise, *Ann. Phys. Chem.*, **1831**, 21, 497-541. A translation of excerpts from this paper can be found in G. B. Kauffman, ed., *Classics in Coordination Chemistry*, Part 2, Dover, New York, 1976, pp. 21-37. A review of the history of the anion of Zeises salt, including some earlier references, has recently been published. See D. Seyferth, *Organometallics*, **2001**, 20, 2.

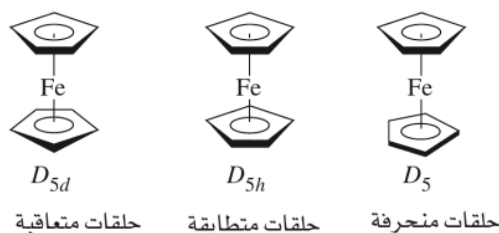
<sup>4</sup>R. A. Love, T. F. Koetzle, G. J. B. Williams, L. C. Andrews, and R. Bau, *Inorg. Chem.*, 1975, 14, 2653..

<sup>5</sup>L. Mond, *J. Chem. Soc.*, **1890**, 57, 749.

<sup>6</sup>V. Grignard, *Ann. Chim.*, **1901**, 24, 433. An English translation of most of this paper is in P. R. Jones and E. Southwick, *J. Chem. Ed.*, **1970**, 47, 290.

<sup>7</sup>T. J. Kealy and P. L. Pauson, *Nature*, **1951**, 168, 1039.

<sup>8</sup>J. D. Duntiz, L. E. Orgel, and R. A. Rich, *Acta Crystallogr.* **1956**, 9, 373.

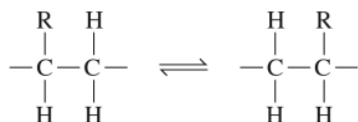


الشكل 5-13 متشكلات فيروسين.

درجات حرارة عالية (الشكل 5-13)<sup>9</sup>.

وأدى اكتشاف أول مركب (ساندويش) الفيروسين سريعاً إلى تحضير مركبات (ساندويش) أخرى، ومركبات أخرى تحتوي على ذرات مرتبطة مع حلقة  $C_5H_5$  بالطريقة نفسها، ومجموعة واسعة من المركبات التي تحتوي على ليجندات عضوية أخرى. ولذلك غالباً ما يقال إن اكتشاف الفيروسين يعد بداية حقبة الكيمياء العضو معدنية الحديثة، وهي لا تزال مستمرة بالنمو سريعاً وهذا القول له ما يبرره<sup>10</sup>.

وأخيراً سيكون تاريخ الكيمياء العضو معدنية ناقصاً إذا لم يذكر بكل تأكيد أقدم مركب عضو معدني معروف، كوازييم فيتامين  $B_{12}$ . هذا معقد الكوبالت المتوافر في الطبيعة، والموضح بناؤه في الشكل 6-13 ويحتوي على رابطة كوبالت-كربون من نوع  $\sigma$ . وهو عامل ملازم لعدد من الأنزيمات التي تحفز انتقال 1,2 في أنظمة الكيمياء الحيوية:



بعض الليجندات العضوية الأكثر شيوعاً موضحة في الشكل 7-13، واستتبقت تسميات خاصة لتدل على الهيئة التي ترتبط فيها هذه الليجندات مع ذرات الفلزات؛ ويمكن أن ترتبط عدة ليجندات في هذا الشكل من خلال عدد من الذرات المختلفة، ويعتمد محور الدراسة على الجزيء. ويشار إلى عدد ذرات الليجاند الرابطة بحرف يوناني  $\eta$  (إيتا) كما يشار في أملاه إلى عدد ذرات الليجاند المرتبطة مع الفلز. فعلى سبيل المثال، وبسبب ارتباط ليجاندي سيكلوبنتاديينيل في فيروسين عن طريق ذراتها الخمسة جميعها، فإنه يشار إليها بـ  $\eta^5 - C_5H_5$ . ولذلك يمكن كتابة صيغة فيروسين  $(\eta^5 - C_5H_5)_2 Fe$  (وبشكل عام سنكتب الليجندات الهيدروكربونية قبل الفلز). ويشار إلى الليجاند  $\eta^5 - C_5H_5$  بـ بنتاهابتوسيكلوبنتاديينيل. وهابتو كلمة يونانية للربط؛ ولذلك تعني بنتاهابتو "مرتبط من خمس ذرات". وتعدّ  $C_3H_3$  ثاني أكثر الليجندات مواجهة في الكيمياء العضو معدنية (بعد CO)، وترتبط عادة من خلال خمس ذرات، ولكن في ظروف معينة، فإنها ترتبط من خلال ذرة، أو ثلاث ذرات. وعادة تختصر الليجاند  $C_3H_3$  بـ Cp. ويشار إلى الصيغ والأسماء المقابلة في هذا النظام كما يلي<sup>11</sup>:

## 2-13

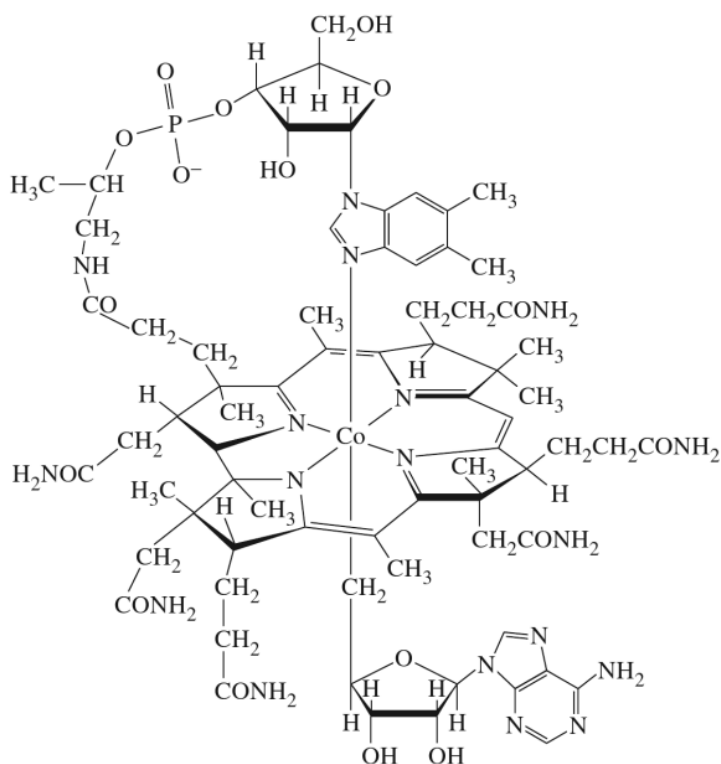
### الليجندات العضوية والتسمية

<sup>9</sup>E. A. V. Ebsworh, D. W. H. Rankin, and S. Craddock, *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, Blackwell Scientific, Oxford, 1987.

<sup>10</sup>A special issue of the *Journal of Organometallic Chemistry* (2002, 637, 1) was recently devoted to ferrocene, including recollections of some involved in its discovery; a brief summary of some of these recollections has appeared in *Chem. Eng. New*, December 3, 2001, p. 37.

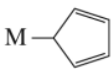
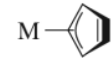
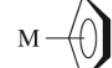
عدد خاص .. كرس حديثاً للفيروسين متضمناً انطباعات لبعض الذين قاموا  
باكتشافه؛ وظهر ملخص مختصر لبعض من هذه الانطباعات في ...

<sup>11</sup>وعندما تكون ذرات الليجاند جميعها مرتبطة مع الفلز، فإن الرقم العلوي يحذف أحياناً. لذلك يمكن كتابة فيروسين  $(\eta^5 - C_5H_5)_2 Fe$ . وداينزين كروميوم  $(\eta^6 - C_6H_6)_2 Cr$ . وبالمثل يمكن استخدام  $\pi$  دون الرقم العلوي لتدل على أن الذرات جميعها في نظام  $\pi$  مرتبطة مع الفلز (على سبيل المثال،  $(\pi - C_5H_5)_2 Fe$ ).

الشكل 6-13 كوانزيم فيتامين B<sub>12</sub>.

الاسم	الليجاندا	الاسم	الليجاندا
كاربونيل	CO	بنزين	
كاربين (alkylidene)	=C	1,5-سيكلوأوكتادايين-3 (1,5-COD) (هي مركبات معروفة أيضا)	
كارباين (alkylidyne)	≡C-	إيثيلين	H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>
سيكلوبروفينيل (cyclo-C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> )		أستيلين	HC≡CH
سيكلوبيوتادايين (cyclo-C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> )		π-Allyl (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )	
سيكلوبنتادايينيل (cyclo-C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(Cp)		ألكيل	-CR <sub>3</sub>
		أسل	

الشكل 7-13 ليجنادات عضوية شائعة.

الاسم	الصيغة	عدد أماكن الارتباط	
 M	monohaptocyclopentadienyl	$\eta^1-C_5H_5$	1
 M	trihaptocyclopentadienyl	$\eta^3-C_5H_5$	3
 M	pentahaptocyclopentadienyl	$\eta^5-C_5H_5$	5

وكما في حالة المركبات التناسقية الأخرى، فإن ليجندات التجسير الشائعة في الكيمياء العضو معدنية يمكن أن يشار إليها بالمقطع  $\mu$ ، وتتبع برقم سفلي يشير إلى عدد ذرات الفلز المجسرة، ويشار إلى ليجندات الكربونيل المجسرة مثلًا كما يلي.

الصيغة	عدد الذرات المجسرة
CO	غير (طرفية)
$\mu_2$ -CO	2
$\mu_3$ -CO	3

تناولنا قاعدة الثمانية في كيمياء المجموعة الرئيسية، حيث يمكن فهم بناءاتها الإلكترونية على أساس حاجة مدار التكافؤ إلى 8 إلكترونات. وبالنسبة ليجندات البناءات الإلكترونية في الكيمياء العضو معدنية على أن يكون عدد مجموع إلكترونات التكافؤ 18 على ذرة الفلز المركزية. وكما في حالة القاعدة الثمانية، هنالك الكثير من الاستثناءات لقاعدة 18 إلكترونًا<sup>12</sup>، ولكن على الرغم من ذلك تقدم القاعدة بعض الإرشادات المفيدة لكيمياء معقدات العضو معدنية الكثيرة، وخصوصًا تلك التي تحتوي على ليجندات مستقبل- $\pi$  القوية.

### 3-13

#### قاعدة-18 إلكترونًا

### 1-3-13 عد الإلكترونات

هنالك عدة مخططات لعد الإلكترونات في المركبات العضو معدنية. لذا سنوضح اثنين منها. وهنالك طريقتان لعد الإلكترونات في أمثلة 18 إلكترونًا:

#### أمثلة:

Cr(CO) <sub>6</sub> لذرّة Cr 6 إلكترونات خارج لب الغاز النبيل. وتعدّ كل CO مانحة لإلكترونين، ولذلك يكون العدد الكلي للإلكترونات:	Cr
6 إلكترونات	6(CO)
$2 \times 6 = 12$ إلكترونًا	
$18 =$ إلكترونًا	المجموع

<sup>12</sup>غالبًا ما يسمى التغير في قاعدة 18 إلكترونًا بقاعدة العدد الكلي التشط (ع ك ف) (EAN) وهو مبني على عدد الإلكترونات بالنسبة لعدد الإلكترونات في الغازات النبيلة. وتعطي قاعدة (ع ك ف) نتائج قاعدة 18 إلكترونًا نفسها. لذا لن نتناولها ثانية في هذا الكتاب.



ولذلك يعدّ  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  معقد 18 إلكترونًا. وهو ثابت حراريًا. فعلى سبيل المثال، فإنه يتسامى دون تحلل. ومن جهة أخرى فإن عينات مثل  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ، 16 إلكترونًا، و  $\text{Cr}(\text{CO})_7$ ، 20 إلكترونًا هي أقل ثباتًا. ومعروفة فقط كعينات بسيطة. وبالمثل فإن  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]^+$  17 إلكترونًا، و  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]^-$  19 إلكترونًا هي أقل ثباتًا بكثير من المتعادل  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  ذي 18 إلكترونًا. ويقدم الترابط في  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  تعليلاً منطقيًا للثبات الخاص لعدة أنظمة 18 إلكترونًا، وسيتم التطرق له في الجزء 13-3-2

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  ويمكن عد الإلكترونات في هذا المعقد بطريقتين هما:

أ- مانح الأزواج

في هذه الطريقة تمنح الليجندات أزواجًا من الإلكترونات للفلز. ولتعيين عدد الإلكترونات الكلي، علينا أن نأخذ شحنة الليجاند بعين الاعتبار، ونعين حالة أكسدة المتعارفة للفلز.

وبهذه الطريقة تعد pentahapto- $\text{C}_5\text{H}_5^-$  ك  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  مانحة 3 أزواج من الإلكترونات؛ أي مانحة 6 إلكترونات. وكما في المثال الأول فإن CO مانحة إلكترونين. ويعد الكلوريد  $\text{Cl}^-$  مانحًا إلكترونين. ولذلك يكون  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  فعليًا معقد Fe(II). ويملك Fe(II) 6 إلكترونات زيادة على ترتيب لب الغاز النبيل. ولذلك يكون عدد الإلكترونات:

ب- الليجاند المتعادلة

Fe(II)	6 إلكترونات
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$	6 إلكترونات
2 (CO)	4 إلكترونات
$\text{Cl}^-$	2 إلكترون

المجموع = 18 إلكترونًا

تستخدم هذه الطريقة عدد الإلكترونات التي يمكن أن تمنحها الليجندات فيما لو كانت متعادلة. وفي حالة الليجندات غير العضوية البسيطة، فإن هذا يعني أنه يمكن اعتبار أن الليجندات تمنح عددًا من الإلكترونات المساوي لشحناتها السالبة كأيونات حرة. فعلى سبيل المثال:

Cl مانح 1- إلكترون (شحنة الأيون الحر = -1)

O مانح 2- إلكترون (شحنة الأيون الحر = -2)

N مانح 3- إلكترونات (شحنة الأيون الحر = -3)

وبهذه الطريقة؛ فإننا لا نحتاج إلى تعيين حالة التأكسد للفلز كي نحدد عدد الإلكترونات الكلي ل  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ ؛ لأن لذرة الحديد 8 إلكترونات خارج لب الغاز النبيل. والآن تعد  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$  كما لو كانت ليجاند متعادلة (نظام  $5\pi$  إلكترونات)، وفي هذه الحالة تسهم بـ 5 إلكترونات. وتكون CO مانحة إلكترونين، و  $\text{Cl}$  (تحسب كما لو كانت عينة متعادلة) وهي مانحة إلكترونًا واحدًا، ويكون عدد الإلكترونات كما يلي:

العديد من معقدات العضو معدنية الكثيرة مشحونة. لذا يجب أخذ الشحنة بعين الاعتبار عند تعيين عدد

ذرة Fe	8 إلكترونات
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$	5 إلكترونات
2 (CO)	4 إلكترونات
Cl	1 إلكترون

المجموع = 18 إلكترونًا

الإلكترونات الكلي. وربما يرغب القارئ التأكد (باستخدام أي من الطريقتين لعد الإلكترونات) بأن  $\text{Mn}(\text{CO})_6^+$ ، و  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$  كلاهما أيونات 18 إلكترونًا. إضافة إلى ضرورة عد روابط فلز-فلز.

وتعد رابطة فلز-فلز (فلز-فلز) أحادية الإلكترون لكل فلز، في حين أن الرابطة الثنائية هي إلكترونات لكل فلز، وهكذا على سبيل المثال، في المعقد ثنائي الجزيء  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{-Mn}(\text{CO})_5$  يكون عدد الإلكترونات لكل ذرة Mn (بأي من الطريقتين):

Mn	7 إلكترونات
5 (CO)	10 إلكترونات
رابطة Mn—Mn	1 إلكترون

المجموع = 18 إلكترونًا

**الجدول 1-13**  
 مخطط عد الإلكترونات لليجندات الشائعة

الطريقة ب	الطريقة أ	رابطة
1	2 (H <sup>-</sup> )	H
1	2 (X <sup>-</sup> )	Cl, Br, I
1	2 (OH <sup>-</sup> , OR <sup>-</sup> )	OH, OR
1	2 (CN <sup>-</sup> )	CN
1	2 (CH <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CR <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	CH <sub>3</sub> , CR <sub>3</sub>
1	2 (NO <sup>-</sup> )	NO (bent M—N—O)
3	2 (NO <sup>+</sup> )	NO (linear M—N—O)
2	2	CO, PR <sub>3</sub>
2	2	NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O
2	2	=CRR' (carbene)
2	2	H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> (ethylene)
2	2	CNR
2	4 (O <sup>2-</sup> , S <sup>2-</sup> )	=O, =S
3	2 (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> )	η <sup>3</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (π-allyl)
3	3	≡CR (carbyne)
3	6 (N <sup>3-</sup> )	≡N
4	4 (2 per nitrogen)	Ethylenediamine (en)
4	4 (2 per nitrogen)	Bipyridine (bipy)
4	4	Butadiene
5	6 (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup> )	η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> (cyclopentadienyl)
6	6	η <sup>6</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (benzene)
7	6 (C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> )	η <sup>7</sup> -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> (cycloheptatrienyl)

عد الإلكترونات لليجندات الشائعة بحسب كلا المخططين معطى في الجدول 1-13.

**أمثلة:**

عد الإلكترونات بكلتا الطريقتين موضَّح للمعادن التالية:

الطريقة ب		الطريقة أ		
Mn	7 e <sup>-</sup>	Mn(I)	6 e <sup>-</sup>	ClMn(CO) <sub>5</sub>
Cl	1 e <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	2 e <sup>-</sup>	
5 CO	$\frac{10 e^-}{18 e^-}$	5 CO	$\frac{10 e^-}{18 e^-}$	
Fe	8 e <sup>-</sup>	Fe(II)	6 e <sup>-</sup>	(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Fe (ferrocene)
2 η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	$\frac{10 e^-}{18 e^-}$	2 η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup>	$\frac{12 e^-}{18 e^-}$	
Re	7 e <sup>-</sup>	Re(I)	6 e <sup>-</sup>	[Re(CO) <sub>5</sub> (PF <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>
5 CO	10 e <sup>-</sup>	5 CO	10 e <sup>-</sup>	
PF <sub>3</sub>	2 e <sup>-</sup>	PF <sub>3</sub>	2 e <sup>-</sup>	
+ charge	$\frac{-1 e^-}{18 e^-}$	+ charge	*	

\* حسب شحنة الأيون عند تحديد حالة أكسدة Re.

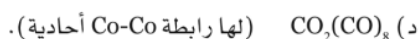
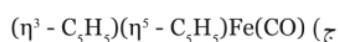
يعتمد اختيار طريقة عد الإلكترونات على رغبة الشخص؛ حيث تضمن الطريقة أ حالة أكسدة الفعلية للفلز، في حين لا تعتمد الطريقة ب ذلك. ويمكن أن تكون الطريقة ب أبسط استخداماً في حالة الليجندات التي لها أنظمة π ممتدة. فعلى سبيل المثال، لليجندات η<sup>5</sup> عد إلكتروني 5، والليجاندا η<sup>3</sup> عد إلكتروني 3، وهكذا. وبسبب عدم وجود وصف يوضح الترابط بصورة حسية، علينا أخذ الطريقتين بعين الاعتبار كما في طريقة العالم لويس إلكترون-نقطة في كيمياء المجموعة الرئيسية، كوسيلة لمتابعة الإلكترونات بشكل أساسي، إن القياسات الفيزيائية ضرورية لتقديم

الدليل على توزيع الإلكترونات الفعلي في الجزيئات لتطوير مخططات عد أخرى ومن الأفضل اختيار طريقة واحدة واستخدامها بشكل ثابت.

وأما في حالة الليجنيدات مثل CO التي تتفاعل مع ذرات الفلز بطرق عديدة، فإن عدد الإلكترونات المحسوبة تعتمد على منح  $\sigma$ . فعلى سبيل المثال، وعلى الرغم من اعتبار CO كمستقبل  $\pi$ . وكمانح  $\pi$  (ضعيف)، فإن عدد إلكترونات المنح هو 2 والتي تعتمد على قدرتها المانحة فقط. ومع هذا فإن قدرة الليجنيدات على منح  $\pi$  ومستقبل  $\pi$  لها تأثيرات مهمة في درجة موافقتها مع قاعدة 18 إلكترونًا. وتفاعل أنظمة  $\pi$  عضوية خطية وحلقية مع الفلزات بطرق أكثر تعقيدًا. وهذا ما سيتم تناوله في هذا الفصل لاحقًا.

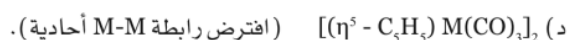
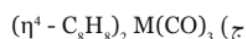
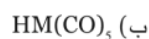
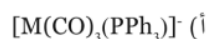
### تمرين 1-13

عَيِّن عدد إلكترونات التكافؤ للفلزات الانتقالية في المعقدات التالية:



### تمرين 2-13

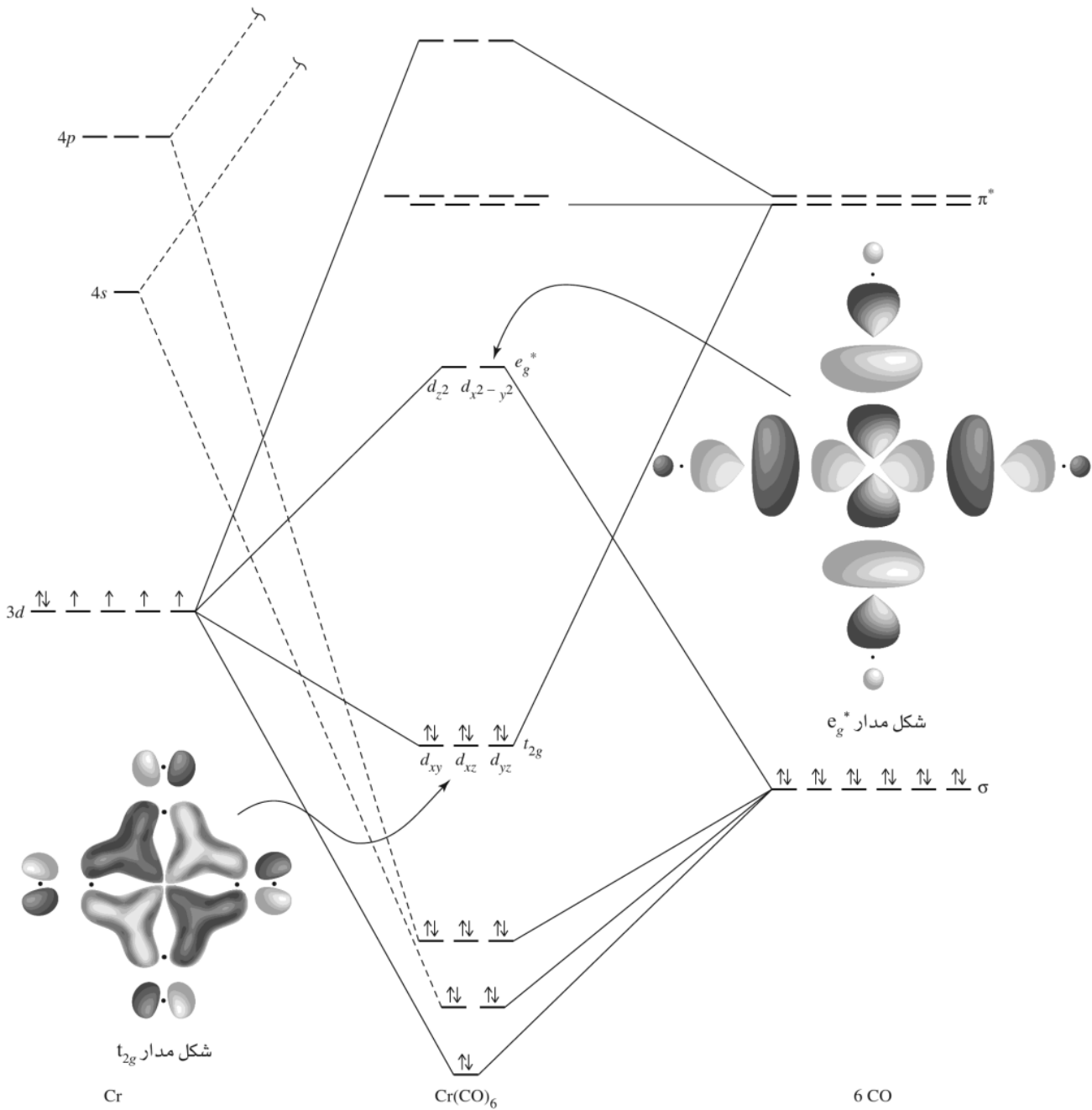
ما رمز الفلز الانتقالي في السلسلة الأولى (3d) للعينات ذات 18 إلكترونًا التالية؟



### 13-2-3 لماذا 18 إلكترونًا؟

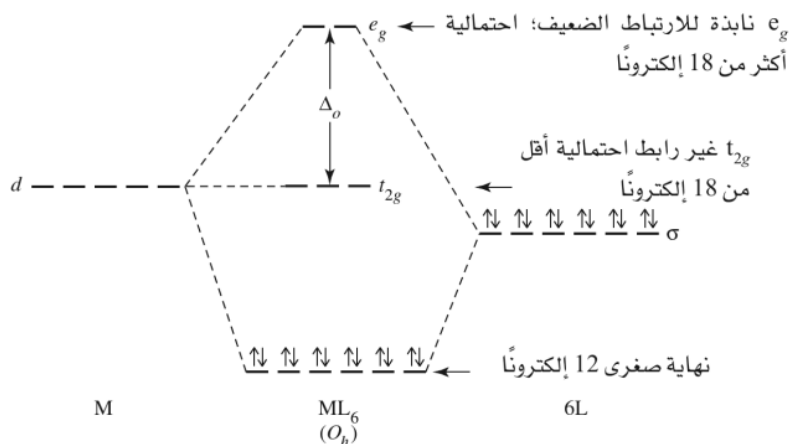
يمكن عمل فكرة مبسطة جدًا للأهمية الخاصة لقاعدة 18 إلكترونًا، وذلك بالمقارنة مع قاعدة الثمانية في كيمياء المجموعة الرئيسية، وإذا كانت الثمانية تمثل الترتيب الإلكتروني لمدار التكافؤ ( $s^2p^6$ )، فإن العدد 18 يمثل مدارات التكافؤ للعنصر الانتقالي ( $s^2p^6d^{10}$ ). وهذه المقارنة طريقة مفيدة لربط علاقة الترتيب الإلكتروني مع فكرة إلكترونات مدارات التكافؤ للذرات، ولكنها لا تقدم تفسيرًا لشذوذ كثير من المعقدات عن قاعدة 18 إلكترونًا. وعلى وجه الخصوص، فإن فكرة مدارات التكافؤ لا تميز بين أنواع الليجنيدات (مثلًا مانحة  $\sigma$ . أو مستقبلة  $\pi$ ): وهذه الميزة لها اعتبارات في تحديد المعقدات التي تتفق مع القاعدة، والمعقدات التي تشذ عنها. يعدّ معقد  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  مثالًا جيدًا يتفق مع قاعدة 18 إلكترونًا. إن المدارات الجزيئية المهمة في هذا الجزيء هي التي تنتج بشكل رئيس من تفاعل مدارات  $d$  لـ  $\text{Cr}$  مع مدارات مانح  $\sigma$  (HOMO) ومستقبل  $\pi$  (LUMO) لليجنيدات CO الستة. الطاقة النسبية للمدارات الجزيئية الناتجة من هذه التأثيرات مبيّنة في الشكل 13-8.

وللكروم  $(0)6$  إلكترونات خارج لب الغاز الخامل. وتساهم كل CO بزوج من الإلكترونات لتعطي عددًا إلكترونيًا كليًا يساوي 18. وفي الرسم التخطيطي للمدارات الجزيئية، تظهر الـ 18 إلكترونًا كـ  $12\sigma$  إلكترونًا (إلكترونات  $\sigma$  لليجنيدات CO مستقرة عن طريق تفاعلها مع مدارات الفلز) و  $6t_{2g}$  إلكترونات. وسيتم إشغال مدارات  $e_g$  بإضافة إلكترون أو أكثر إلى  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  والتي هي نابذة للارتباط؛ والنتيجة هي عدم استقرار الجزيء. إن إزالة الإلكترونات من  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  سيفرغ مدارات  $t_{2g}$ ، والتي هي رابطة نتيجة قابلية استقبال  $\pi$  القوية لليجنيدات CO؛ ويميل عدم ثبات المعقد بسبب نقص الكثافة الإلكترونية في هذه المدارات، والنتيجة هي أن الترتيب الإلكتروني 18 لهذا الجزيء يجعله الأكثر ثباتًا.



الشكل 13-8 مستويات طاقة المدارات الجزيئية لـ  $\text{Cr(CO)}_6$ . (نقل باذن من G. O. Spessard and G. L. Miessler, Organometallic Chemistry, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 1997, pp. 53-54, Figs. 3-2 and 3-3.)

وباعتبار الجزيئات ذات التناسق 6 لثمانى الأوجه، يمكن تسليط الضوء على ما يمكن توقعه من القاعدة 18 إلكتروناً بأن تكون الأكثر صحة.



الشكل 9-13 استثناءات لقاعدة 18 إلكترونًا.

يتوافق  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  مع القاعدة بسبب عاملين هما: أ- قدرة CO على منح  $\sigma$  القوي الذي يرفع طاقة مداري  $e_g$ ، ويصنع منها مدارات نابذة للارتباط ( ورافعًا طاقة الإلكترونات في حالة الزيادة عن 18 )؛ ب- قدرة CO على استقبال  $\pi$  القوية حيث يخفض طاقة مدارات  $t_{2g}$ ، ويصنع منها مدارات ربط (وتقلل طاقات الإلكترونات ذات الأعداد 13-18). الليجندات التي هي مانحة  $\sigma$  قوية ومستقبلة  $\pi$  قوية ستكون هي الأكثر فاعلية في تمسكها بقاعدة 18 إلكترونًا. وهناك ليجندات أخرى متضمنة بعض الليجندات العضوية، وليس لها هذه المميزات. ونتيجة لذلك يمكن لهذه المركبات أن تتوافق مع القاعدة أولاً.

ويمكن ملاحظة أمثلة على الاستثناءات.  $[\text{Zn}(\text{en})_3]^{2+}$  صنف له 22 إلكترونًا؛ له مدارات  $t_{2g}$ ، و  $e_g$  وكلاهما مملوء. ومع أن en (إثيلين دايامين) مستقبِل  $\sigma$  قوي، إلا أنها ليست مانحة قويًا مثل CO. ونتيجة لذلك فإن الإلكترونات في مداري  $e_g$  ليست نابذة للارتباط بدرجة كافية لتقلل ثبات المعقد. وتكون أصناف 22 إلكترونًا التي لديها 4 إلكترونات في  $e_g$  ثابتة. في حين يكون  $\text{TiF}_6^{2-}$  مثالًا على أصناف 12 إلكترونًا. وفي هذه الحالة، فإن ليجانيد الفلوريد هي مانحة لكل من  $\pi$ ، و  $\sigma$ . إن قدرة  $\text{F}^-$  على منح  $\pi$  تقلل ثبات مدارات  $t_{2g}$  في المعقد، وتجعلها نابذة للارتباط بصورة قليلة. ولصنف  $\text{TiF}_6^{2-}$  12 إلكترونًا في مدارات  $\sigma$  الرابطة ولا توجد إلكترونات في مدارات  $t_{2g}$ ، و  $e_g$  نابذة للارتباط. وهذه الأمثلة على الاستثناءات لقاعدة 18 إلكترونًا موضحة تخطيطيًا في الشكل 13-9<sup>(13)</sup>.

ويمكن مناقشة معقدات أشكال أخرى بالطريقة نفسها. وفي معظم الحالات-ليس جميعها-فإن هناك معقدات ذات ترتيب إلكتروني 18 لها ثبات خاص لوجود ليجندات وخاصة مستقبلة  $\pi$  قوية. وهذه الحالات تحتوي أمثلة على الشكل الثنائي الهرم الثلاثي (مثل  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) والشكل رباعي الأوجه (مثل  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ). ويكون الشكل المربع-المستوي أكثر الاستثناءات شيوعًا؛ حيث يمكن لترتيب 16 إلكترونًا أن يكون الأكثر ثباتًا وخصوصًا في معقدات الفلزات  $d^8$ .

### 3-3-13 معقدات المربع المستوي

أمثلة على معقدات المربع المستوي متضمنة  $d^8$ ، ومعقدات 16 إلكترونًا موضحة في الشكل 10-13. ولكي نفهم لماذا تكون معقدات المربع-المستوي 16 إلكترونًا ثابتة بشكل خاص، علينا أن نتفحص المدارات الجزيئية لجزيء المربع المستوي ذات الصيغة  $\text{ML}_4$ . ( $L =$  ليجانيد تتصرف بوصفها مانح  $\sigma$  ومستقبل  $\pi$  معًا) وهو موضح في الشكل 11-13<sup>(14)</sup>.

<sup>13</sup>P. R. Mitchell and R. V. Parish, J. Chem. Ed., 1969, 46, 311.

<sup>14</sup> يبين الشكل 10 - 15 مخطط أكثر اكتمالاً

أن رابطة C—O هي أضعف في  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . وتتناسب الطاقة الضرورية لشد الرابطة مع  $\sqrt{\frac{k}{\mu}}$  حيث  $k$  = ثابت القوة و  $\mu$  = الكتلة المختزلة. وفي حالة كتلة ذرتي  $m_1$ ، و  $m_2$  فإن الكتلة المختزلة تعطى بالعلاقة:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

وكلما قويت الرابطة بين ذرتين ازداد ثابت القوة. ونتيجة لذلك ازدادت الطاقة الضرورية لشد الرابطة، ومن هنا تزداد طاقة الحزمة (ازداد عدد الموجة  $(\text{cm}^{-1})$ ، wave number في طيف الأشعة تحت الحمراء). وبالمثل كلما زادت كتلة الذرات المشتركة في الرابطة التي تنعكس في زيادة الكتلة المختزلة، قلَّت الطاقة الضرورية لشد الرابطة، وقلت طاقة الامتصاص في طيف الأشعة تحت الحمراء أيضاً.

وأنه يتوقع من كلِّ من مانح  $\sigma$  (الذي يمنح الكثافة الإلكترونية من مدار الترابط على CO) ومستقبل  $\pi$  (الذي يضع كثافة إلكترونية في مدارات نابذة للارتباط في C—O) أن يضعف رابطة C—O، ويقلل من الطاقة الضرورية لشد تلك الرابطة.

ويقدِّم العلم البلوري لأشعة-X دليلاً إضافياً. حيث قيست المسافة C—O، ووجد أنها 112.8 pm في أول أكسيد الكربون. إنَّ إضعاف رابطة C—O من قبل العوامل الموضحة أعلاه يتوقع أن يسبب زيادة في هذه المسافة. وقد وجدت مثل هذه الزيادة في طول الرابطة في المعقدات التي تحتوي على CO، ومسافة C—O هي 115 pm تقريباً لعدة كربونيلات. ومع أن مثل هذه القياسات تقدم قياساً محدداً لأطوال الروابط، لذا فإن استخدام أطياف تحت الحمراء للحصول على معلومات عن قوة الروابط يعدُّ أكثر ملاءمة بصورة عملية.

وكذلك تنعكس الشحنة في معقد الكربونيل على طيف الأشعة تحت الحمراء. ولخمس معقدات سداسي الكربونيل المتساوية إلكترونياً روابط شد C—O التالية (مقارنة مع  $\nu(\text{CO}) = 2143 \text{ cm}^{-1}$  لـ CO الحر)<sup>17</sup>.

معقد	$\nu(\text{CO}), \text{cm}^{-1}$
$[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$	1748
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	1859
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	2000
$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	2100
$[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$	2204

ومن هذه الخمس  $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$ ، الذي له فلز بأقل شحنة للنواة؛ ويعني ذلك أن للتيتانيوم أضعف قدرة على جذب الإلكترونات، وأقوى ميل لمنح عكسي للكثافة الإلكترونية إلى CO. وبطريقة أخرى، تزداد الشحنات الفعلية -2 في  $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$  إلى +2 في  $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2-}$ . والتيتانيوم في  $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$ ، له أعلى شحنة فعلية سالبة، وله أقوى ميل منح إلى CO. وهذا يؤدي إلى إشغال قوي لمدارات  $\pi^*$  CO في  $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$  ونقصان قوة رابطة C—O. وبشكل عام، كلما زادت الشحنة السالبة على أصناف العضو معدنية، زاد ميل الفلز لمنح الإلكترونات إلى مدارات  $\pi^*$  CO. ونقصت طاقة اهتزازت عملية شد C—O.

### تمرين 5-13

تنبأ أي المعقدات  $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ ، أم  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ، أم  $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$  لها أقصر رابطة C—O.

<sup>17</sup>ويمكن أن تتأثر مواضع اهتزازات الشد C—O بتفاعلها مع المذبذبات أو الأيونات المقابلة، كما يمكن أن تختلف أطياف المعاليل المواد الصلبة قليلاً.

كيف يمكن لمعدنات كربونيل الكتيونية مثل  $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$  التي لها حزم شد  $\text{C—O}$  ذات طاقة أعلى من تلك التي لـ  $\text{CO}$  الحر؟ يمكن أن نقول بأن مثل هذه المعقدات ذات الليجاند  $\text{CO}$  ليس لها قابلية استقبال  $\pi$ ، وأن HOMO لـ  $\text{CO}$ ، وهو مدار  $\sigma$  الذي هو نابذ للإرتباط قليلا وذلك بالنسبة لرابطة  $\text{C—O}$ ، سيعمل كمانح للفلز. وإذا عمل هذا المدار كمانح، فإنه سيقبل إشغال الـ HOMO وتبعاً لذلك تقوى رابطة  $\text{C—O}$ . لذا، بينت الحسابات-على الأغلب- أن المنح من HOMO إلى الفلز في المعقدات الكتيونية هو مهم إذا ما قورن بتأثير الاستقطاب الذي سببه كتيون الفلز<sup>18</sup>. وفي  $\text{CO}$  الحر، تستقطب الإلكترونات باتجاه الأكسجين الأكثر كهروسالبية. فعلى سبيل المثال، تتمركز الإلكترونات في مدارات  $\pi$  والأقرب إلى ذرة الأكسجين منها إلى ذرة الكربون. ويميل وجود كتيون الفلز الانتقالي إلى تقليل الاستقطاب في رابطة  $\text{C—O}$  عن طريق جذب إلكترونات الترابط:



ونتيجة لذلك فإن إلكترونات المعقد ذي الشحنة الموجبة غالباً تشترك بالتساوي بين الكربون والأكسجين، مما يؤدي إلى رابطة أقوى، وطاقة شد  $\text{C—O}$  أعلى.

### حالات التجميعية

على الرغم من أن  $\text{CO}$  توجد كليجاند طرفية مرتبطة بذرة الفلز عادة، إلا أنها معروفة في حالات كثيرة بحيث تكون جسراً بين فلزين أو أكثر. والكثير من حالات التجميع هذه معروفة. وأكثرها شيوعاً مبينة في الجدول 13-2.

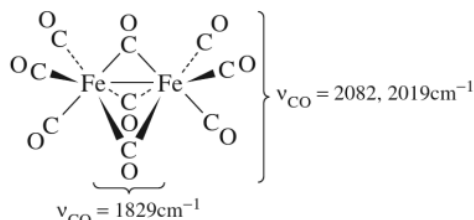
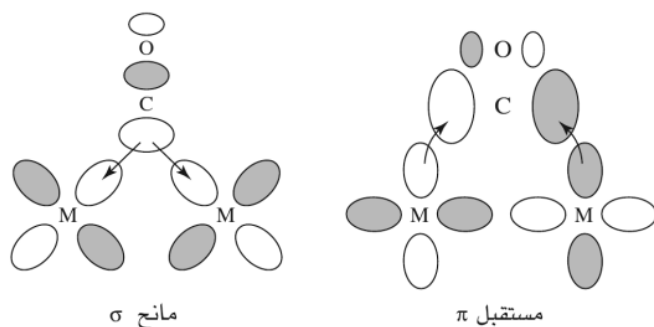
الجدول 13-2  
حالات  $\text{CO}$  التجميعية

المدى التقريبي $\nu(\text{CO})$ $\text{cm}^{-1}$	نوع $\text{CO}$
2143	$\text{CO}$ حرة
1850–2120	$\text{M—CO}$ طرفية
1700–1860	$\text{CO—}\mu_2^a$ متماثل
1600–1700	$\text{CO—}\mu_3^a$ متماثل

ملاحظة: <sup>a</sup> تجميع غير متماثل  $\mu_2$  و  $\text{CO—}\mu_3$  هي أيضاً معروفة.

لحالة التجميع علاقة قوية مع موضع حزم شد  $\text{C—O}$ . وفي الحالات التي تجسّر  $\text{CO}$  بين ذرتي فلز، تساهمات بالكثافة الإلكترونية في مدارات  $\pi^*$  لـ  $\text{CO}$  تضعف رابطة  $\text{C—O}$ ، وتقلل طاقة الشد. وتبعاً لذلك فإن شد  $\text{C—O}$  ثنائية التجميع ذا طاقة أقل كثيراً من ليجندات  $\text{CO}$  الطرفية. ومثال على ذلك موضح في الشكل 13-14. وتفاعل ثلاث ذرات من الفلز مع  $\text{CO}$  ثلاثية التجميع يضعف كذلك رابطة  $\text{C—O}$ . ولا تزال حزمة تحت

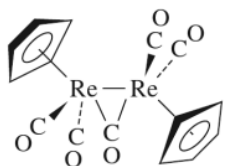
<sup>18</sup>A. S. Goldman and K. Krogh-Jespersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 12159.



الشكل 14-13 تجسير CO.

الحمراء لشد C—O أقل من حالة ثنائية التجسير. (وللمقارنة، يكون شد الكربونيل في الجزيئات العضوية عادة في المدى  $1700-1850 \text{ cm}^{-1}$ ).

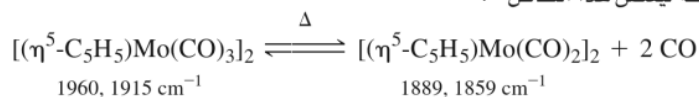
وتعد ليجنادات الكربونيل الطرفية والتجسيرية مانحة إلكترونين عادة. وتشارك الإلكترونات المانحة مع ذرات الفلز في الحالات التجسيرية. فعلى سبيل المثال، في المعقد.



فإن CO التجسيرية هي مانحة إلكترونين للكل، كما تمنح إلكترونًا واحدًا لكل معقد. وعدّ إلكترونات كل ذرة Re بحسب الطريقة ب هي:

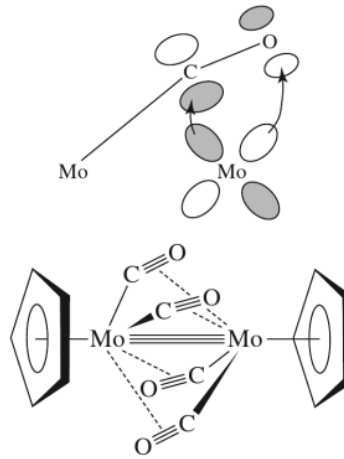
Re	7 e <sup>-</sup>
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$	5 e <sup>-</sup>
2 CO (terminal)	4 e <sup>-</sup>
$\frac{1}{2}(\mu_2\text{-CO})$	1 e <sup>-</sup>
M—M bond	1 e <sup>-</sup>
Total =	18 e <sup>-</sup>

وهناك حالة مهمة بشكل خاص هي كربونيلات مجسّرة وخطية كما في  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$  فعندما تسخن  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$  ينطلق بعض من أول أكسيد الكربون؛ ويتفاعل الناتج  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$  مع CO بسرعة ليعكس هذا التفاعل<sup>19</sup>:



<sup>19</sup>D. S. Ginley and M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 3533; R. J. Klingler, W. Butler, and M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 3535.





الشكل 13-15 تجسير  
في  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2]_2$  في CO

ويكون التفاعل مصحوباً بتغيرات في طيف الأشعة تحت الحمراء في منطقة CO، كما هو مذكور أعلاه، وكذلك تقصر مسافة الرابطة Mo—Mo بحوالي 100 pm متفقة مع الزيادة في مرتبة الرابطة فلز-فلز من 1 إلى 3. ولقد افترض قديماً بأنه يمكن لليجاندا CO "الخطية" أن تمنح بعض الكثافة الإلكترونية من مدارات  $\pi$  إلى الفلز المجاور، وتشير الحسابات اللاحقة بأن تأثيرات مهمة أكثر وهي منح من مدار الفلز d إلى مدار  $\pi^*$  لـ CO موضحة في الشكل 13-15.<sup>20</sup> ويضعف مثل هذا المنح رابطة C—O في الليجاندا، وتنتج عنه مشاهدة الإزاحة إلى طاقات أقل في حزم شد C—O.

وهناك معلومات إضافية عن أطراف تحت الحمراء لمعقدات الكربونيل متضمنة في الجزء 13-7 في نهاية هذا الفصل.

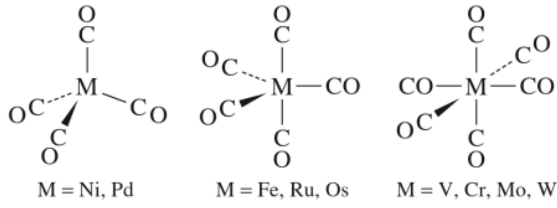
#### معقدات ثنائية الكربونيل

هناك العديد من معقدات ثنائية الكربونيل المحتوية فقط على ذرات الفلز وجزئيات CO. بعض هذه المعقدات موضح في الشكل 13-16. تطبق معظم هذه المركبات قاعدة 18 إلكترونًا. باستثناء المركبين العنقوديين  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  و  $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$ ، ويكون من الضروري إجراء تحليل مفصل آخر للترابط في المركبات العنقودية لبيان عدد الإلكترونات في هذه المركبات العنقودية. وسوف يُبحث في الفصل 15.  $\text{V}(\text{CO})_6$  ذو 17 إلكترونًا وهو أحد ثنائي الكربونيلات الذي لا يطبق هذه القاعدة. وهذا المعقد هو أحد الحالات القليلة؛ لأن الليجاندا المستقبلية للإلكترونات  $\pi$  القوية لا تنجح بحصولها على ترتيب 18 إلكترونًا. وفي  $\text{V}(\text{CO})_6$ ، فإن الفاناديوم صغير جدًا لا يسمح بموقع تناسق سابع؛ ولذلك ليس من الممكن وجود دايمر (ثنائي) فلز-فلز ليعطي ترتيب 18 إلكترونًا. ولذلك يختزل  $\text{V}(\text{CO})_6$  إلى  $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$  بسهولة وهو المعقد ذو 18 إلكترونًا والمدرّوس جيدًا.

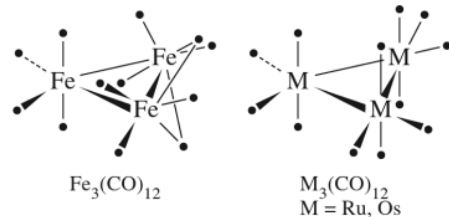
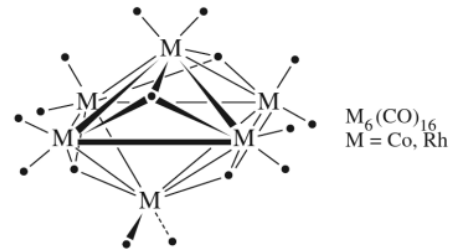
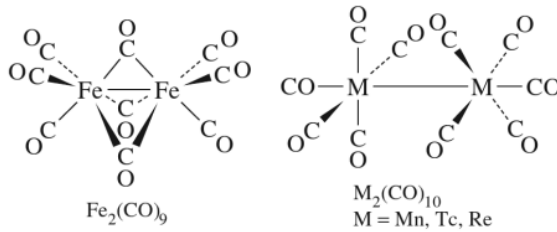
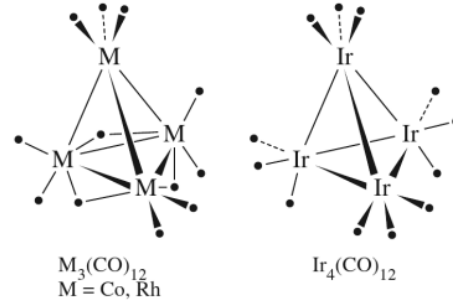
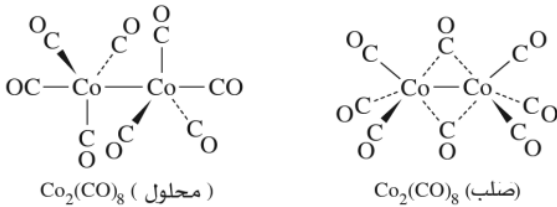
#### تمرين 6-13

طبق قاعدة 18 إلكترونًا على خمسة من معقدات ثنائية الكربونيلات (ما عدا  $\text{V}(\text{CO})_6$ ، و  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  و  $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$ ) الموضحة في الشكل 13-16.

<sup>20</sup>A. L. Sargent and M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 1563, and references therein.

أحادية الذرة  $[M(CO)_x]$ 

## عدة الفلز (Co ممثلًا بـ • للتوضيح) متعدد الذرة

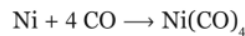
ثنائية الذرة  ${}_2(CO)_x$ 

الشكل 13-16 معقدات ثنائية الكربونيل.

إن الميزة المهمة لبناءات معقدات ثنائية الكربونيل هي في ميل CO لتجسير الفلزات الانتقالية، والذي يقل كلما نزلنا في الجدول الدوري. وعلى سبيل المثال، في  $Fe_2(CO)_9$  هنالك ثلاث كربونيلات مجسرة، ولكن في  $Ru_2(CO)_9$  و  $Os_2(CO)_9$  هنالك كربونيلان، واحد منهما للتجسير. والتفسير الممكن هو أن مدارات CO التجسيرية تكون أقل قدرة على التفاعل بشكل نشط مع ذرات الفلزات الانتقالية كلما ازداد حجم الفلزات.

ويمكن تحضير معقدات ثنائية الكربونيل بعدة طرق. أما الطرق الأكثر شيوعاً فهي:

(1) التفاعل المباشر للفلزات الانتقالية مع CO. وأسهل هذه التفاعلات هي التي تتضمن النيكل؛ لأنه يتفاعل مع CO عند درجة حرارة الغرفة و 1 جوي:



$Ni(CO)_4$  سائل متطاير وسام جداً، ويجب التعامل معه بحذر شديد، حيث تم التوصل إلى ذلك عن طريق دراسة قام بها موند Mond لتفاعل CO مع الصمامات المصنوعة من النيكل<sup>21</sup>. وبما أنه يمكن عكس التفاعل عند درجات الحرارة العالية، فإن ازدواج التفاعلين الأمامي والخلفي يستخدم تجارياً في عملية موند لتحضير نيكل نقي من خاماته. ويمكن الحصول على معقدات ثنائي كربونيلات أخرى من التفاعل المباشر بين مسحوق الفلز مع CO، باستخدام درجات الحرارة المرتفعة والضغط العالي.

<sup>21</sup> L. Mond, *J. Chem. Soc.*, 1890, 57, 749.

## 2-4-13 ليجنادات شبيهة لـ CO

هناك ليجنادات ثنائية الذرة لا بد من تناولها باختصار: فعلى سبيل المثال، ليجاندي CS (ثيوكربونيل) و CSe (سيلينو كربونيل) المهمتان، وذلك من أجل المقارنة مع CO. وفي معظم الحالات يكون تحضير معقدي CS و CSe عادة أكثر صعوبة من تحضير معقدات CO الشبيهة؛ لأن CS و CSe لا يوجدان بوصفها جزيئين ثابتين حرين، ولهذا فهما لا يوفران مصدرًا جاهزًا للجاندين<sup>23</sup>. لذا فهناك عدد صغير نسبيًا مثل هذه المعقدات، ويجب ألا ينظر لهذا بوصفه دليلًا على ثباتها. ومعقدات ثيوكربونيل كذلك مهمة كونها متوسطات محتملة في بعض تفاعلات انتقال الكبريت في عملية إزالته من الوقود الطبيعي. وفي السنوات الأخيرة تقدمت كيمياء المعقدات المحتوية على هذه الليجنادات بسرعة كبيرة مثل ابتكار طرق لتحضيرها.

إن طرق الترابط في كل من CS و CSe تشبه طرق ترابط CO، وذلك أنهما تتصرفان بوصفها مانح  $\sigma$  ومستقبل  $\pi$  ويمكن أن ترتبطا مع الفلزات بطريقتين: طرفية وتجسيرية. ومن بين هاتين الليجاندين، فإن CS قد درست عن قرب أكثر. وهي أقوى بوصفها مانح  $\sigma$  ومستقبل  $\pi$  من CO<sup>24</sup>.

وهناك ليجنادات شائعة وعديدة أخرى متساوية إلكترونيًا مع CO، وليس متسفرًا أنها تتفق مع CO من حيث البناء والكيمياء. ومثال ذلك:  $\text{CN}^-$  و  $\text{N}_2$ . وقد عرفت معقدات  $\text{CN}^-$  لفترة أطول من معقدات CO. فعلى سبيل المثال، فإن المعقدات الزرقاء (أزرق بروسي وأزرق تيرنبل) التي تحتوي على أيون  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  قد استخدمت أصبغًا في الدهانات والأحبار لمدة 300 سنة تقريبًا. ويعدّ السيانيد أقوى بوصفه مانح  $\sigma$ ، ولكنه أضعف بوصفه مستقبل  $\pi$  من CO تقريبًا؛ كما أنه أقرب لـ CO في السلسلة الطيفية الكيميائية. وعلى نقيض معظم الليجنادات العضوية التي ترتبط مع الفلز في حالات التأكسد المنخفضة، فإن السيانيد يرتبط بسرعة مع الفلزات ذات حالات التأكسد العالية. وكمانح  $\sigma$  جيد، يتفاعل  $\text{CN}^-$  بقوة مع أيونات الفلز الموجبة الشحنة؛ وكمستقبل أضعف من CO (بسبب وجود الشحنة السالبة على  $\text{CN}^-$ )، إضافة إلى أن السيانيد غير قادر على تثبيت الفلز في حالات التأكسد المنخفضة. ولذلك فغالبًا ما درست مركباته في سياق كيمياء التناسق الكلاسيكية، وليس في الكيمياء العضو معدنية.

إن الاكتشاف الحديث بأن أنزيمات هيدروجينيز التي تحتوي على CO و  $\text{CN}^-$  المرتبطتين بالحديد قد حفز الاهتمام في المعقدات المحتوية لكلا الليجاندين. ومن الملاحظ أن هناك معقدين للحديد فقط يحتويان على كل من CO و  $\text{CN}^-$  وذرة حديد واحدة؛ الأول:  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{CN})_5]^{3-}$  [نشر عام 1887] والثاني:  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CN})]^-$  [نشر عام 1974]، حيث كانا معروفين قبل عام 2001. في حين رسم المتشكلاتان  $\text{cis-}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{2-}$  و  $\text{fac-}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]^-$  حديثًا بطرق بسيطة. كما يمكن تحضير اثنين من المعقدات المختلطة لليجنادات باستخدام  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$  كمادة أولية<sup>25</sup>:



ويمكن تحضير  $\text{trans-}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{2-}$  بسهولة، من خلاله إضافة السيانيد إلى محلول  $\text{FeCl}_2$  تحت ضغط جوي من غاز CO<sup>26</sup>:



وثنائي النيتروجين أضعف كمانح وكمستقبل من CO. لذا فإن معقدات  $\text{N}_2$  مهمة جدًا خصوصًا بوصفها مواد وسيطة محتملة في التفاعلات التي تحفز العمليات الطبيعية لتثبيت النيتروجين.

<sup>23</sup>E. J. Moltzen and K. J. Kabunde, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 391, provides a detailed review of CS chemistry. تزودك بمراجعة مفصلة للمركبات الكيميائية المعقدة

<sup>24</sup>P. V. Broadhurst, *Polyhedron*, **1985**, 4, 1801.

<sup>25</sup>J. Jiang and S. A. Koch, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 158.

<sup>26</sup>J. Jiang and S. A. Koch *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 2629; T. B. Rauchfuss, S. M. Contakes, S. C. N. Hsu, M. A. Reynolds, and S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6933; S. M. Contakes, S. C. N. Hsu, T. B. Rauchfuss, and S. R. Wilson, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 1670.

هناك معقدات معروفة تحتوي على ليجندات نيتروسيل تجسيرية. وتعد الليجاند المتعادلة التجسيرية مانحة 3 إلكترونات فعلياً. معقد NO واحد، هو أيون نيتروبروسيد،  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$  nitroprusside، المستخدم بشكل كبير كموسع للشرايين في علاج ارتفاع ضغط الدم. ويعزى سبب أثره العلاجي إلى قدرته على إطلاق ليجانده NO التي تساعد على توسيع الشرايين.

ومؤخراً حُضِرَ عدد كبير من المركبات التي تحتوي على ليجاند NS (ثيونيتروسيل) المتساوية إلكترونياً، أحدها مبين في الشكل 13-18. وقد بيّنت معلومات تحت الحمراء أن NS تعمل على NO في الحالات الخطية والمنحنية والتجسيرية. وبشكل عام فإن NS تشبه NO في قدرتها على التصرف كليجاند مستقبلي  $\pi$ ؛ وتعتمد نسبة قابلية استقبال  $\pi$  لـ NO و NS على البيئة الإلكترونية للمركبات المدروسة<sup>28</sup>.

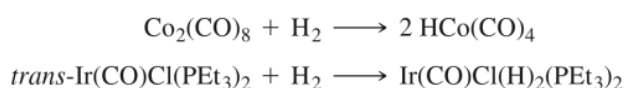
### 3-4-13 معقدات الهيدريد وثنائي الهيدروجين

إن ذرة الهيدروجين هي الأبسط من بين الليجندات الممكنة جميعها؛ وبالمثل يكون  $\text{H}_2$  أبسط الليجندات الثنائية الذرة الممكنة. وليس مستغرباً إن وجدت هذه الليجندات العنانية؛ نظراً لبساطتها الظاهرة وكنموذج لمخططات الترابط في المركبات التناسقية. وعلاوة على ذلك قامت كلتا الليجاندين بدور مهم في تطوير تطبيقات الكيمياء العضو معدنية لتحضير المركبات العضوية وخصوصاً العمليات الحفزية. ومع أن ذرة الهيدروجين (عادة تسمى ليجاند الهيدريد) قد عُرِفَت كليجاند مهمة منذ عدة سنوات، إلا أن أهمية ليجاند ثنائي الهيدروجين قد عُرِفَت مؤخراً.

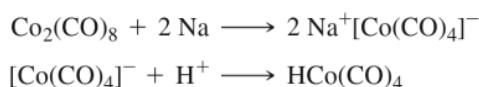
#### معقدات الهيدريد

تكوّن ذرات الهيدروجين روابط مع كل عنصر تقريباً. ومع ذلك فإننا سوف نعتبر المركبات التناسقية خصوصاً تلك التي تحتوي على H مرتبطة مع الفلزات الانتقالية<sup>29</sup>. ولأن ذرة الهيدروجين تحوي مدار 1s فقط ذا الطاقة المناسبة للترابط، فيجب أن تؤثر الرابطة بين H والفلز الانتقالي بالضرورة في  $\sigma$  متضمنة مدارات الفلز s, p, و/ أو d (أو مدار هجين). وكليجاند يمكن اعتبار H مانحاً إلكترونين في الهيدريد ( $\text{H}^-$ : طريقة أ) أو مانحاً إلكترونياً واحداً متعادلاً (ذرة H، طريقة ب).

بعض معقدات الفلزات الانتقالية التي تحتوي على ليجاند الهيدريد فقط هي المعروفة، ومن هذه المعقدات التي لاقت الاهتمام أيون  $[\text{ReH}_9]^{2-}$  الذي له عدد تناسق 9 (شكل 9-33). وهو مثال كلاسيكي لمنشور ثلاثي ذي تيجان ثلاثة<sup>30</sup> - ونحن مهتمون بشكل رئيس بالمعقدات التي تحتوي على H وتتحد مع ليجندات أخرى. ويمكن تحضير مثل هذه المعقدات بطرق متنوعة. وربما يكون التحضير الأكثر شيوعاً من خلال تفاعل معقد الفلز الانتقالي مع  $\text{H}_2$ . فمثلاً:



ويمكن تكوين معقدات كربونيل هيدريد عن طريق اختزال معقدات الكربونيل، متبوعاً بإضافة الحمضي، وعلى سبيل المثال:



وأن معظم أوجه الاهتمام بكيمياء هيدريد الفلز الانتقالي تنبع من العلاقة بين هذه الليجاند وكيمياء ثنائي الهيدروجين  $\text{H}_2$  السريعة التطور.

<sup>28</sup>H. W. Roesky and K. K. Pandey, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1983**, 26, 337.

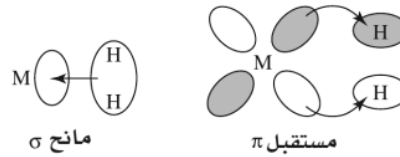
<sup>29</sup>G. J. Kubas, *Comments Inorg. Chem.*, **1988**, 7, 17; R. H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 95; G. J. Kubas, *Acc. Chem. Res.*, **1988**, 21, 120.

<sup>30</sup>S. C. Abrahams, A. P. Ginsberg, and K. Knox, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 558.

## معقدات ثنائية الهيدروجين

ومع أن المعقدات التي تحتوي على جزيئات  $H_2$  كليجانند مع الفلزات الانتقالية قد اقترحت لسنوات عدة، إلا أنه لم يتم التشخيص البنائي لمعقد ثنائي الهيدروجين حتى عام 1984، وذلك عندما رسم كوباس ومساعدوه المركب  $M(CO)_3(PR_3)_2(H_2)$  ( $M = Mo, W$ ;  $R =$  سيكلوهكسيل، أيزوبروبيل)<sup>31</sup>. وبعد ذلك شخصت عدة معقدات  $H_2$ ، وقد طوّرت كيمياء هذه الليجانند سريعاً<sup>32</sup>.

ويمكن وصف الترابط بين ثنائي الهيدروجين والفلز الانتقالي كما هو مبين في الشكل 13-20. ويمكن منح إلكترونات  $\sigma$  في  $H_2$  إلى مدار فلز فارغ ومناسب (مثل مدار  $d$  أو مدار مهجن)، وقد يستقبل مدار الليجانند  $\sigma^*$  الفارغ كثافة إلكترونية من مدار الفلز  $d$  الممتليء. والنتيجة النهائية هي إضعاف رابطة  $H-H$ ، وإطالتها إذا ما قورنت برابطة  $H_2$  الحر. ومسافات  $H-H$  النموذجية في المعقدات التي تحتوي على ثنائي الهيدروجين هي في المدى 82-90 pm، بالمقارنة مع 74.14 pm في  $H_2$  الحر.



الشكل 13-20 الترابط في معقدات ثنائي الهيدروجين.

ويؤدي مخطط الترابط إلى تفرعات مهمة تميزه عن ليجانند مانح-مستقبل الأخرى مثل  $CO$ . وإذا كان الفلز غنياً بالإلكترونات ومانحاً بقوة إلى مدار  $H_2 \sigma^*$ ، فإنه يمكن كسر رابطة  $H-H$  لتعطي ذرتي  $H$ . ولذلك فإن البحث عن معقدات  $H_2$  ثابتة قد تركز على الفلزات المانحة الضعيفة نسبياً مثل حالات التأكسد العالية، أو تلك المحاطة بليجانندات تعمل مانح إلكترونات قوي. وعلى وجه الخصوص، يمكن لمستقبلات  $\pi$  مثل  $CO$  و  $NO$  أن تكون في تثبيت ليجانند ثنائي الهيدروجين.

## تمرين 13-7

اشرح لماذا  $Mo(PMe_3)_5H_2$  هو ثنائي الهيدريد (يحتوي على ليجاندين  $H$  منفصلتين) في حين يحتوي  $Mo(CO)_3(PR_3)_2(H_2)$  على ليجانند ثنائي الهيدروجين ( $Me =$  مثيل،  $R =$  أيزوبروبيل).

وقد اقترحت معقدات ثنائي الهيدروجين غالباً وسيطاً محتملاً في عدة تفاعلات للهيدروجين على مراكز الفلزات. وبعض هذه التفاعلات هي خطوات في عمليات محفزة لها اهتمامات تجارية مهمة. وكلما أصبحت هذه الليجانند مفهومة بشكل تام، فإن تطبيقاتها الكيميائية على وشك أن تصبح في غاية الأهمية.

<sup>31</sup>G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Verganmini, and J. J. Wasserman, *J. Am. Chem.Soc.*, **1984**, 106, 451.

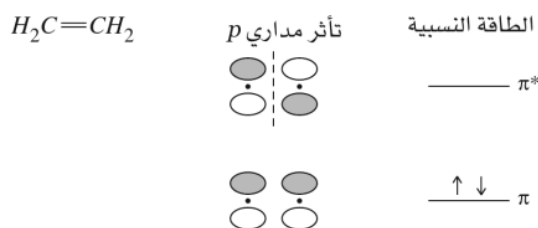
<sup>32</sup>J. K. Burdett, O. Eisenstein, and S. A. Jackson, "Transition Metal Dihydrogen Complexes: Theroretical Studies," in A. Dedieu, ed., *Transition Metal Hydrides*, VCH, New York, 1992, pp. 149-184.

4-4-13 ليجندات لها نظام  $\pi$  ممتد

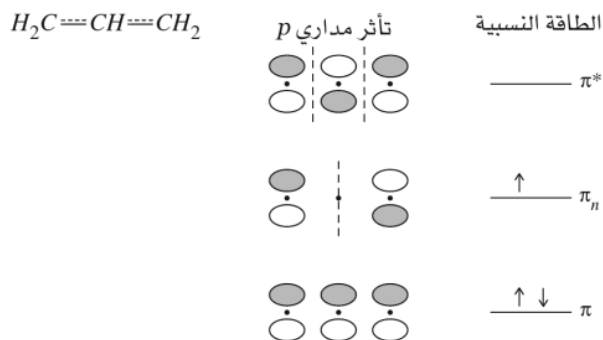
مع أنه من السهل وصف ارتباط ليجندات مثل CO و PPh<sub>3</sub> مع الفلزات، إلا أن شرح الترابط بين الفلزات والليجنندات العضوية التي لها أنظمة  $\pi$  ممتدة يمكن أن يكون أكثر تعقيداً. فعلى سبيل المثال، كيف ترتبط حلقات  $C_5H_5$  مع Fe في الفيروسين، وكيف يمكن أن ترتبط 1,3-butadiene مع الفلزات؟ ولكي نفهم الترابط بين الفلزات وأنظمة  $\pi$ ، علينا دراسة ترابط  $\pi$  في الليجندات نفسها أولاً. وفي النقاش التالي سوف نبدأ بتوضيح الأنظمة الخطية ومن ثم الحلقية، وبعد ذلك سنأخذ بعين الاعتبار كيف يمكن أن ترتبط جزيئات تحتوي على مثل هذه الأنظمة مع الفلزات.

أنظمة  $\pi$  الخطية

الإثيلين الذي له رابطة  $\pi$  أحادية ناتجة عن تأثر مداري 2p على ذرتي الكربون هو أبسط مثال لجزيء عضوي له نظام  $\pi$ . وينتج تأثر مداري كل من p، مدارات  $\pi$ ؛ حيث أحدهما رابط والآخر نابذ للارتباط كما هو مبين:



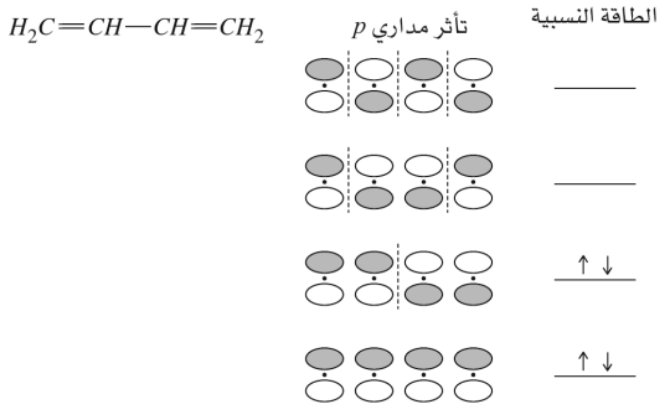
ولتأثر نابذ للارتباط سطح عقدي عمودي على المحور المار بالنواتين، بخلاف تأثر الرابط مثل الذي ليس له المستوى العقدي. والمثال الآخر هو نظام  $\pi$  ذو ثلاث ذرات، كالجذر الحر  $\pi$ -الليل،  $C_3H_3$ . وفي هذه الحالة يمكن أخذ ثلاثة مدارات 2p، واحدة من كل من ذرات الكربون لتكوين نظام  $\pi$ ، والتأثرات المحتملة هي كما يلي:



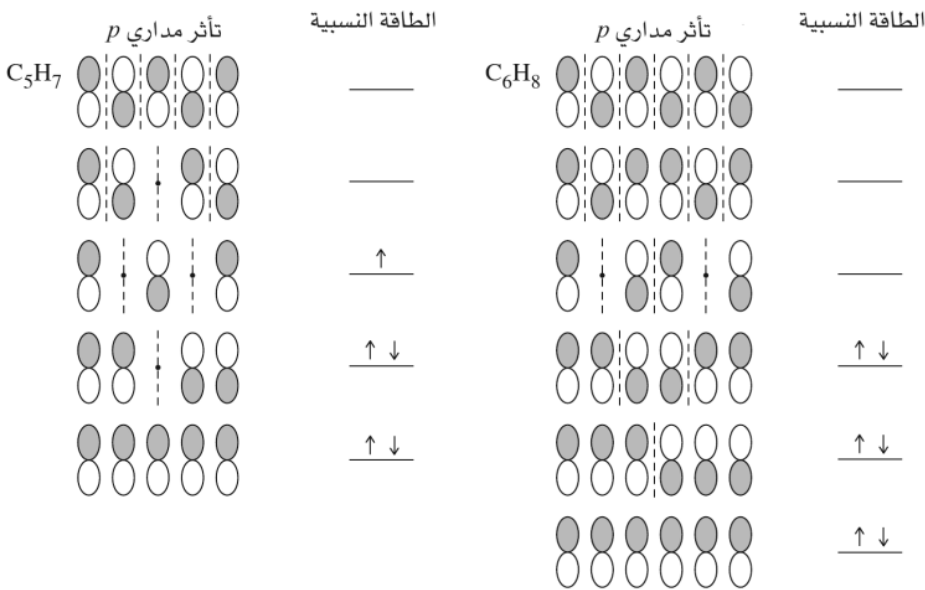
وللمدار الجزيئي  $\pi$  ذي الطاقة الدنيا لهذا النظام ثلاثة مدارات p متأثرة بشكل بناء لإعطاء مدار جزيئي رابط. أما المدار الأعلى في الطاقة فهو مدار غير رابط ( $\pi_n$ )، حيث يقطع المستوى العقدي الجزيء من خلال ذرة الكربون المركزية. وفي هذه الحالة لا يشترك المدار p على ذرة الكربون المركزية في المدار الجزيئي؛ ويمر المستوى العقدي من خلال المركز لمدار  $\pi$ ، ولذلك يلغيه من المشاركة في المدار الجزيئي. ويكون المدار  $\pi^*$  نابذ للارتباط هو الذي طاقته أعلى، حيث هنالك تأثر نابذ للارتباط بين مدارات p لكل زوج كربون متجاور.

ويزداد عدد العقد العمودية على سلسلة الكربون كلما اتجهنا من مدارات ذات طاقة قليلة إلى مدارات ذات طاقة أعلى؛ وعلى سبيل المثال، ففي نظام  $\pi$  الليل، يزداد عدد العقد من صفر إلى واحد إلى اثنين من مدار الطاقة الدنيا إلى مدار الطاقة الأعلى. ويظهر هذا التسلسل كذلك في الأمثلة التالية.

ولشرح هذه الخطوات نذكر المثال الآتي: يمكن وجود 1,3-Butadiene في شكلين: cis و trans. ولغرض الدراسة سوف نعامل كليهما كنظامين خطيين؛ والسلوك العقدي للمدارات الجزيئية هي نفسها في كل حالة نظام  $\pi$  الخطي لأربع ذرات. ويمكن أن تتأثر مدارات 2p لذرات الكربون في السلسلة بطرق أربعة. وللمدار الجزيئي  $\pi$  ذات الطاقة الدنيا التأثيرات البناءة جميعها بين مدارات p المجاورة. وتزداد طاقة مدارات  $\pi$  الأخرى مع زيادة عدد العقد بين الذرات.



ويمكن الحصول على نماذج مشابهة لأنظمة  $\pi$  الأطول؛ وهناك مثالان آخريان في الشكل 13-21. وكما في الأمثلة الأخرى، فإن عدد المدارات الجزيئية  $\pi$  يساوي عدد ذرات الكربون في نظام  $\pi$ .

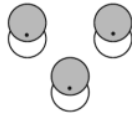


الشكل 13-21 مدارات  $\pi$  للأنظمة الخطية.

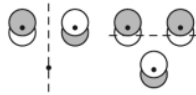
#### أنظمة $\pi$ الحلقية

إن خطوات العمل للحصول على تمثيل وصفي لمدارات أنظمة  $\pi$  الحلقية للهيدروكربونات مشابهة للأنظمة الخطية الموضحة أعلاه. وأن أصغر حلقة هيدروكربون هي سيكلو- $C_3H_3$ . ويكون المدار الجزيئي  $\pi$  ذات الطاقة

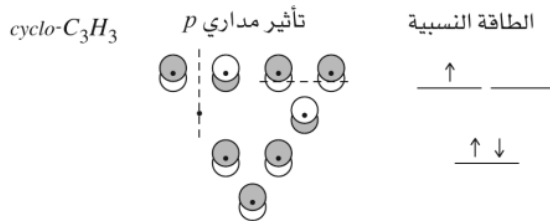
الدنيا لهذا النظام هو الناتج عن تأثيرات بنائه بين كل من مدارات 2p في الحلقة.



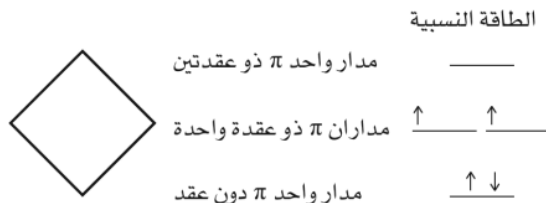
ولأن عدد المدارات الجزيئية يجب أن يساوي عدد المدارات الذرية المستخدمة، فإننا نحتاج إلى مدارين إضافيين. ولكل منهما سطح عقدي واحد، ويكونا متعامدين على سطح الجزيء، ومتقاطعين معه كذلك. كما يجب أن تكون عقدتا المدارين الجزيئيين متعامدين مع بعضهما:



إن طاقة هذه المدارات الجزيئية هي نفسها؛ وتكون المدارات الجزيئية  $\pi$  التي لها عدد العقد نفسه في أنظمة الحلقة الهيدروكربونية لها الطاقة نفسها degenerate ديجنيريت. ويمكن تلخيص الرسم التخطيطي للمدارات الجزيئية  $\pi$  لـ  $\text{cyclo-C}_3\text{H}_3$  نفسها على النحو الآتي:



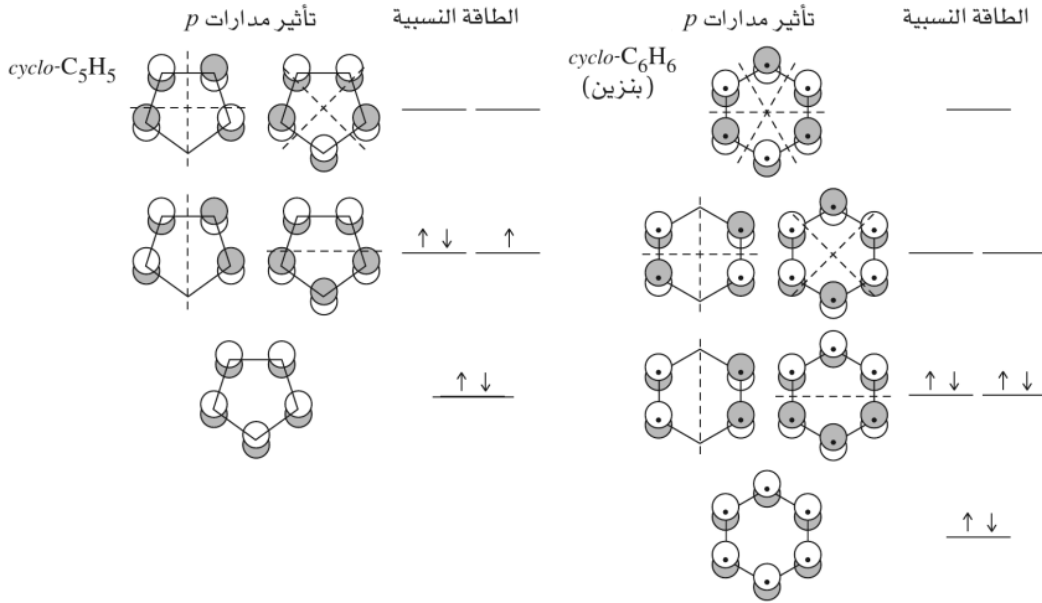
إن أبسط طريقة لتعيين تأثيرات مدارات p والطاقة النسبية لأنظمة  $\pi$  الحلقية التي هي مضلع منتظم هي عن طريق رسم المضلع بحيث يكون أحد رؤوسه إلى أسفل. وعندئذ، يمثل كل رأس طاقة نسبية للمدار الجزيئي. زد على ذلك، فإن عدد المستويات العقدية المتعامدة مع مستويات الجزيئات يزداد كلما سرنا باتجاه زيادة الطاقة، ويكون المدار السفلي بلا عقد، ولزوج المدارات التالي عقدة واحدة، وهكذا فعلى سبيل المثال، يتنبأ هذا المخطط أن لنظام  $\pi$  الحلقي التالي،  $\text{cyclo-C}_4\text{H}_4$  (cyclo-سيكلوبيوتاديين) مدارات جزيئية كما يلي<sup>33</sup>:



وسنحصل على نتائج مشابهة لأنظمة  $\pi$  الحلقية الأخرى. الشكل 13-22 يبين نظامين منها. وفي هذه المخططات، تكون المستويات العقدية مرتبة بشكل متماثل. فعلى سبيل المثال، في  $\text{cyclo-C}_4\text{H}_4$  يقطع المداران الجزيئيان ذوا العقدة الواحدة الجزيء من خلال الجوانب المتقابلة؛ وتكون المستويات العقدية متعامدة بعضها مع بعض. كما أن هناك مستويات عقدية متعامدة للمدار ذي العقدتين لهذا الجزيء.

<sup>33</sup>يتوقع هذا النهج وجود راديكالين لكل سيكلوبيوتاديين (الكثرون واحد في مدار كل عقدة) وعلى الرغم من كون سيكلوبيوتاديين نفسها شديدة التفاعل (P. Reeves, T. Devon, and R. Pettit, *J. A.M. Chem. Soc.*, 1969, 91, 5890), معروفة إلا أنه قد تم فصلها في مصفوفة آرغون, (O. L. Chapman, C. L. McIntosh, and J. Pacansky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 614; A. Krantz, C. Y. Lin, and M. D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 2746).





الشكل 13-22 المدارات الجزيئية لأنظمة  $\pi$  الحلقية.

تبدو هذه الطريقة بسيطة جداً، ولكن السلوك العقدي والطاقات النسبية هي نفسها التي حصلنا عليها نتيجة حساب المدارات الجزيئية. وأعطيت طريقة الحصول على معادلات المدارات الجزيئية للهيدروكربون الحلقي  $C_nH_n$  ( $n = 3$  إلى  $8$ ) من قبل العالم كوتن<sup>34</sup>. ولم نبين خلال هذا البحث الأشكال الحقيقية للمدارات الجزيئية  $\pi$ ، ولكن بالأحرى مدارات  $p$ . ويكون السلوك العقدي لكلتا المجموعتين (استخدمت مدارات  $\pi$  و  $p$ ) متطابقاً وكافياً لبحث الترابط مع الفلزات التالية<sup>35</sup>.

### 5-13

الترابط بين ذرات الفلز وأنظمة  $\pi$  العضوية

سنناقش الآن تأثيرات فلز-ليجاندا المتضمنة مثل هذه الأنظمة. وسوف نبدأ بأبسط الأنظمة الخطية، الإثيلين، ونختتم بالمثل الكلاسيكي الفروسين.

### 1-5-13 أنظمة $\pi$ الخطية

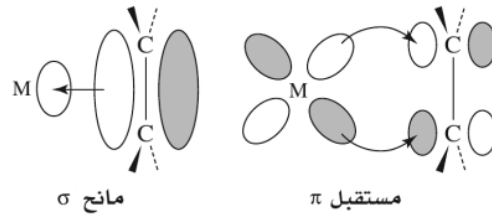
معقدات  $\pi$ -إثيلين.

هناك عدة معقدات تتضمن إثيلين،  $C_2H_4$ ، كليجاندا، مثل أنيون ملح زايس،  $[Pt(\eta^2-C_2H_4)Cl_3]^-$ ، وهو أحد المعقدات العضو معدنية الأولية. هذه المعقدات بشكل عام تعما، كليجاندا ترتبط جانبياً مع الفلز كما في الشكل التالي:



<sup>34</sup> F. A. Cotton. *Chemical Application of Group Theory*, 3rd ed., Wiley-Interscience, 1990, pp. 142-159.

<sup>35</sup> رسم تخطيطي لعدة مدارات جزيئية لأنظمة  $\pi$  خطية وحلقية يمكن إيجادها في .....  
W. L. Jorgenson and L. Salem, *The Organic Chemist's Book of Orbitals*, Academic Press, New York, 1973.



الشكل 13-23 الترابط في معقدات إيثيلين.

ويكون الهيدروجين في معقدات الإيثيلين عادة منحنيًا إلى الخلف، وبعيدًا عن الفلز، كما هو مبين. ويمنح الإيثيلين كثافة إلكترونية إلى الفلز على هيئة  $\sigma$ . مستخدمًا زوج إلكترونات الترابط  $\pi$ . كما هو مبين في الشكل 13-23. وفي الوقت نفسه، يمكن أن تمنح الكثافة الإلكترونية خلفيًا إلى الليجاند على هيئة  $\pi$  من مدار الفلز  $d$  إلى مدار الليجاند  $\pi^*$  الفارغ. وهذا مثال آخر على تأثير الحافز المساعد لمانح  $\sigma$  ومستقبل  $\pi$  الذي نُوقش سابقًا مع الليجاند CO.

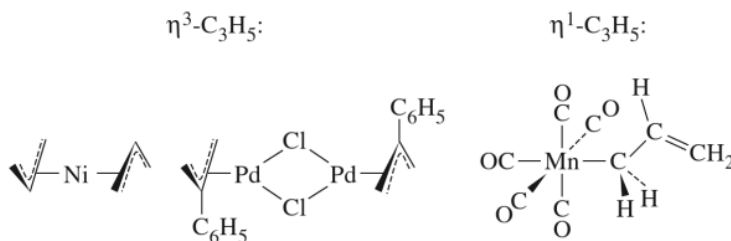
وإذا كانت صورة الترابط في الإيثيلين صحيحة، فيجب أن تكون متفقة مع مسافة C—C المقاسة. ومسافة C—C في ملح زايس هي 137.5 pm إذا ما قورنت بـ 133.7 pm في الإيثيلين الحر. ويمكن تفسير إطالة هذه الرابطة بأنها مجموع عاملين متضمنين في العامل المساعد لطبيعة مانح  $\sigma$  ومستقبل  $\pi$  لليجاند: يقلل منح كثافة إلكترونية إلى الفلز على هيئة  $\sigma$  من الكثافة الإلكترونية لترابط  $\pi$  في الليجاند، في حين يزيد من رابطة C—C. وزيادة على ذلك يقلل كذلك المنح-الخلفي للكثافة الإلكترونية من الفلز إلى مدار  $\pi^*$  لليجاند، وقوة الرابطة C—C عن طريق تعبئة مدار نابذ للارتباط. ويكون التأثير الصافي هو إضعاف الرابطة C—C وإطالتها في ليغاند  $C_2H_4$ . إضافة لذلك تكون ذبذبات الاهتزاز للإيثيلين المتصل ذات طاقة أقل مما في الإيثيلين الحر. فعلى سبيل المثال، يكون شد C=C في أنيون ملح زايس عند  $1516 \text{ cm}^{-1}$  بالمقارنة بـ  $1623 \text{ cm}^{-1}$  في الإيثيلين الحر.

#### معقدات $\pi$ الليل

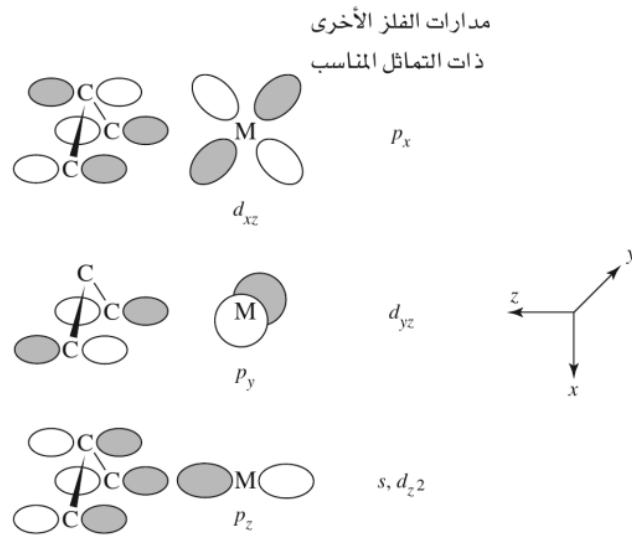
تتصرف مجموعة الليل بشكل شائع كليجاند ثلاثية المخلب باستخدام مدارات  $\pi$  غير الموضعية كما هي موضحة سابقًا، أو كليجاند أحادية المخلب، وترابط  $\sigma$  مع الفلز بشكل رئيس. وأمثلة على هذه الأنواع من التناسق مبينة في الشكل 13-24. والترابط بين  $\eta^3-C_3H_5$  وذرة الفلز مبين خطيًا في الشكل 13-25.

يمكن للمدار  $\pi$  ذي الأقل طاقة أن يمنح كثافة إلكترونية على هيئة رابطة  $\sigma$  لمدار مناسب في الفلز.

كما يمكن للمدار التالي غير الرابطة في الليل الحر أن يعمل مانحًا أو مستقبلًا. وهذا يعتمد على التوزيع الإلكتروني بين الفلز والليجاند. ويعمل مدار  $\pi$  ذو الطاقة الأعلى مستقبلًا؛ ولذلك هنالك حافز مساعد من تأثر  $\sigma$  و  $\pi$  بين الليل والفلز. إن زاوية C—C—C لليجاند هي عادة حوالي  $120^\circ$ ، وهي متفقة مع تهجين  $sp^2$ . وتكون معقدات الليل (أو معقدات الليل المستبدلة) وسيطة في عدة تفاعلات، حيث يستفيد بعضها من قدرة الليجاند على أن تعمل على كلتا الهيئتين:  $\eta^1$  و  $\eta^3$ .

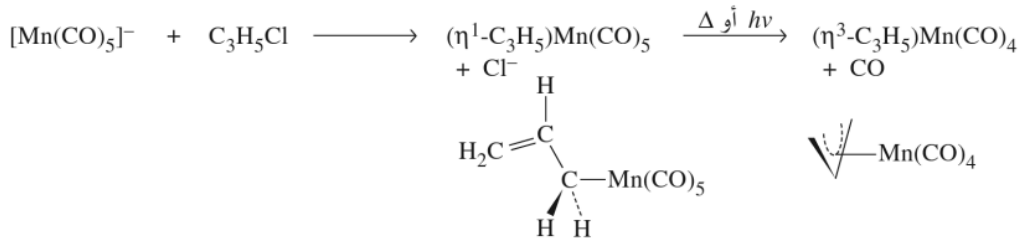


الشكل 13-24 أمثلة على معقدات الليل.



الشكل 13-25 الترابط في معقدات  $\eta^3$ -Allyl

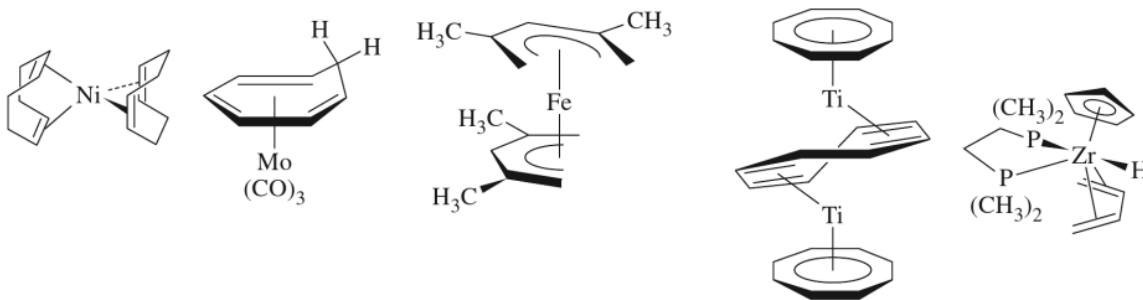
وغالباً ما ينجم عن فقد CO من معقدات كربونيل المحتوية على ليجندات  $\eta^3$ -allyl بتحويل  $\eta^3$  إلى  $\eta^1$ -اللبل. فعلى سبيل المثال:



يحل  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  محل  $\text{Cl}^-$  من كلوريد اللبل ليعطي ناتجاً ذا 18-إلكتروناً محتوياً على  $\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5$ . وتتحول ليجاند اللبل إلى ثلاثية المخلب عندما تفقد ليجاند CO، وتبقى محتفظة بـ 18-إلكترونياً.

#### أنظمة $\pi$ خطية أخرى

هناك عدد آخر من الأنظمة المشابهة المعروفة؛ وهناك عدة أمثلة لليجندات العضوية التي لها أنظمة  $\pi$  مبينة في الشكل 13-26. ويمكن أن يكون لليجندات البيوتاديين وأنظمة  $\pi$  الطويلة الأخرى متشكلات أيزوميرية مثل (cis و trans-بيوتاديين). وقد يكون لأكبر الليجندات الحلقية نظام  $\pi$  ممتد خلال جزء من الحلقة. ويكون سيكلو أوكتاديين (COD) مثلاً على ذلك

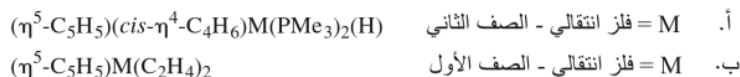


الشكل 13-26 أمثلة على جزيئات محتوية على أنظمة  $\pi$  خطية.

ل 1, 3-أيزومر نظام  $\pi$  من 4-ذرات بالمقارنة مع بيوتاديين؛ 1, 5-سيكلو أكتاديين له رابطتان ثنائيتان مفصولتان، يمكن أن تتفاعل إحداهما أو كلاهما مع الفلز بطريقة مشابهة للإثيلين.

### تمرين 8-13

ما الفلز الانتقالي في المعقدات ذات 18 إلكترونًا التالية:

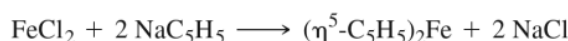


### 2-5-13 أنظمة $\pi$ حلقيّة

#### معقدات سيكلوبنتادايينيل (Cp)

يمكن أن ترتبط مجموعة سيكلوبنتادايينيل،  $C_5H_5$ ، مع الفلزات بعدة طرق، وهناك العديد من الأمثلة المعروفة لحالات ترابط  $\eta^1-$ ،  $\eta^3-$ ،  $\eta^5-$ . وكما هو موضح سابقاً في هذا الفصل، فقد كان اكتشاف أول معقد سيكلوبنتادايينيل، فروسين، معلماً في تطور الكيمياء العضو معدنية. وقد نشط البحث عن مركبات أخرى تحتوي على ليجندات عضوية لها ترابط  $\pi$ . وكذلك ليجندات سيكلوبنتادايينيل مستعاضة معروفة مثل  $(CH_3)_5C_5$  (تختصر غالباً  $Cp^*$ ) و  $C_5(benzyl)$ .

ويمكن تحضير فروسين ومعقدات سيكلوبنتادايينيل أخرى بتفاعل أملاح الفلزات مع  $C_5H_5^{36}$ .

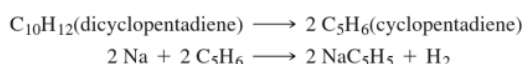


فروسين،  $(\eta^5-C_5H_5)_2Fe$  هو الأصل لسلسلة من المركبات المسماة بالساندويش، والمتالوسينز ذي الصيغة  $(C_5H_5)_2M$ . وينظر إلى عد الإلكترونات فيها بطريقتين: الأولى: يتم اعتباره معقد حديد (II) مع اثنتين من أيون سيكلوبنتادايينيل ذي 6-إلكترونات ( $C_5H_5^-$ ). أما الثانية، فننظر إليه باعتباره حديداً (0) ليجاند مع ليجاندين  $5 C_5H_5$ -إلكترونات متعادلة. ووضع الترابط الحقيقي هو أكثر تعقيداً كثيراً، كما أنه يتطلب تحليل فلز-ليجاند المتعددة في هذا الجزيء. وكالعادة نتوقع تأثر مدارات الحديد المركزي والحلقتين  $C_5H_5$  إذا كان لهم التماثل المناسب، إلى جانب أننا نتوقع أن يكون التأثير الأقوى إذا كان بين مدارات متشابهة في الطاقة.

ولأغراض تحليل هذا الجزيء، فإنه يبدو مفيداً أن نشير إلى الشكل 13-22 للرسم التخطيطي للمدارات الجزيئية  $\pi$  لحلقة  $C_5H_5$ . والحلقتان مرتبتان على هيئة متوازية في فروسين لتحيط مثل الساندويش بذرة الفلز. وسيتم بحثنا على شكل الخسوف eclipsed  $D_{5h}$  للفروسين، وهناك تطابق مع بيانات الحالة الغازية عند درجة حرارة منخفضة لهذا الجزيء<sup>37,38</sup>.

وبالطريقة نفسها وباستخدام تطابق متبادل Staggered، سنحصل على صورة مشابهة للمدارات الجزيئية. ويعتمد وصف الترابط في فروسين على تماثل  $D_{5h}$ ، وهو تماثل شائع في الأدبيات الكيميائية؛ وذلك لأنه اعتقد سابقاً بأنه سيكون أكثر الأشكال ثباتاً<sup>39</sup>.

<sup>36</sup>محاليل  $NaC_5H_5$  في تتراهدرو فيوران متوفرة تجارياً. وبديلاً يمكن تحضير  $NaC_5H_5$  في المختبر عن طريق تكسير دايكوبنتادايين، وتتبع بالاختزال:

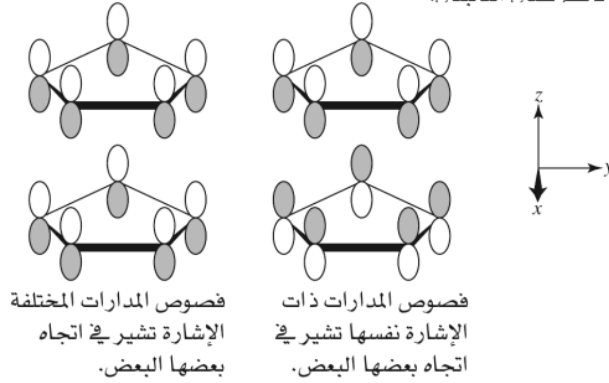


<sup>37</sup>A. Haaland and J. E. Nilsson, Acta Chem. Scand., 1968, 22, 2653; A. Haaland, Acc. Chem. Res., 1979, 12, 415

<sup>38</sup>P. Seiler and J. Dunitz, Acta Crystallogr., Sect. B, 1982, 38, 1741.

<sup>39</sup>ولمشابهات فروسين  $(CH_3)_5C_5$  و  $C_5(benzyl)$  تماثل  $D_{5h}$  المتبادل، كما في عدة متالوسينز أخرى. ودون عد المستويات العقدية في المستوى نفسه لحلقات  $C_5H_5$ . M.D. Rausch, W-M. Tsai, J. W. Chambers, R. D. Rogers, and H. G. Alt, Organometallics, 1989, 8, 816.

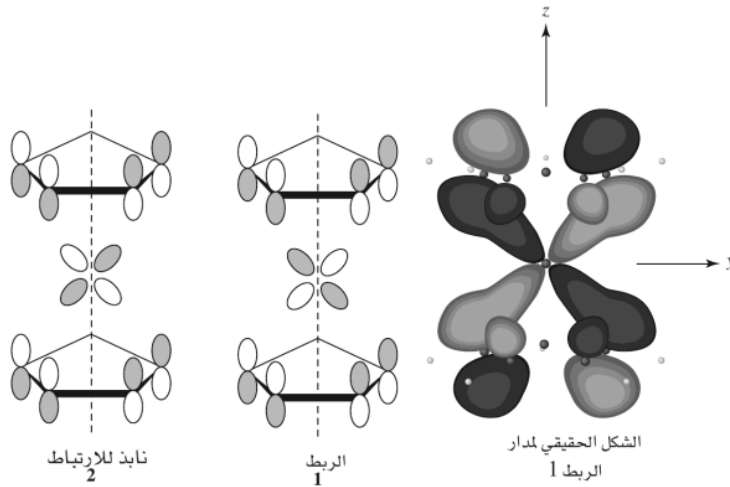
وفي تطوير مجموعة مدارات حلقتي  $C_3H_3$ ، نصنع أزواجاً من المدارات الجزيئية التي لها الطاقة نفسها وعدد العقد ذاته؛ فعلى سبيل المثال، مزوجة مدار صفر-عقدة لإحدى الحلقات مع مدار صفر-عقدة للأخرى<sup>40</sup>. وكذلك، علينا أن نزوج المدارات الجزيئية بطريقة بحيث تتطابق المستويات العقدية. وزيادة على هذا، ففي كل نزوج هنالك اتجاهان محتملان للمدارات الجزيئية للحلقة؛ الأول: حيث تكون الفصوص المتشابهة الإشارة بعضها في اتجاه بعض، والآخر حيث الفصوص المختلفة الإشارة بعضها في اتجاه بعض. وعلى سبيل المثال، يمكن أن نزوج مدارات صفر-عقدة لحلقتي  $C_3H_3$  بالطريقة التالية:



ومجموعات المدارات العشرة الناتجة عن ليجاندي  $C_3H_3$  مبينة في الشكل 13-27.

وقد أصبحت عملية تطوير صورة المدارات الجزيئية للفروسين الآن من خلال تطابق مجموعات المدارات مع مدارات s، p، و d ذات التماثل المناسب في الحديد.

وسوف نشرح أحد هذه التأثيرات بين مدار  $d_{yz}$  للحديد، ومجموعة المدارات المناسبة (إحدى مجموعة المدارات ذات العقدة الواحدة والمبينة في الشكل 13-27). ويمكن أن يحدث هذا التأثير على هيئة الربط ونايذ للارتباط:



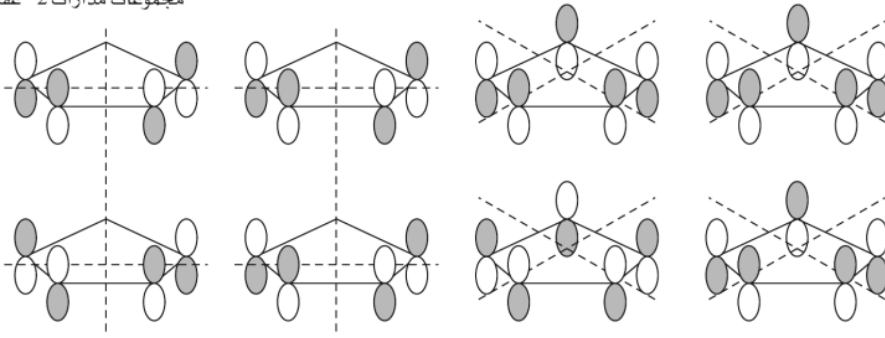
أخذت بإذن من G. O. Spessard and G. L. Miessler, *Organometallic Chemistry*, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 1997, p. 93, Fig. 5-7.

### تمرين 9-13

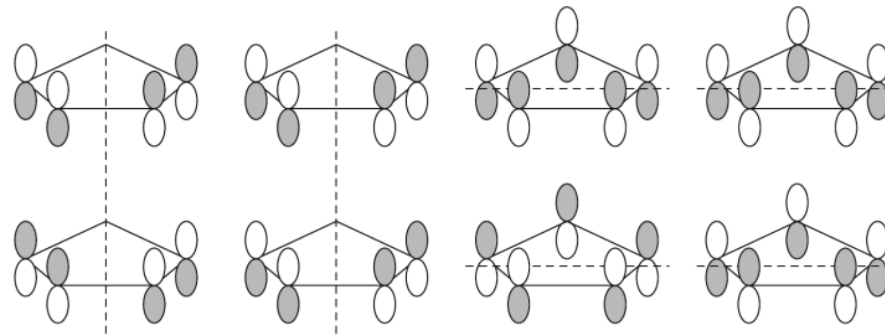
عَيِّن أي المدارات التي في الحديد تكون ملائمة لتتأثر مع مجموعات المدارات المتبقية في الشكل 13-27.

<sup>40</sup> لا يحتوي على مستويات العقد التي تكون في نفس المستوى مع حلقات  $C_3H_3$

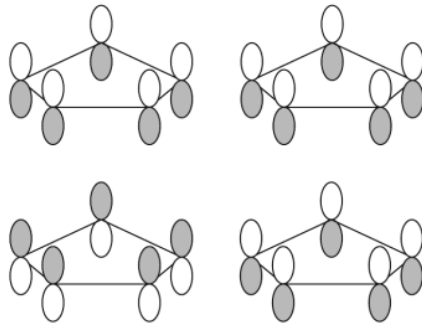
مجموعات مدارات -2 عقدة



مجموعات مدارات -1 عقدة



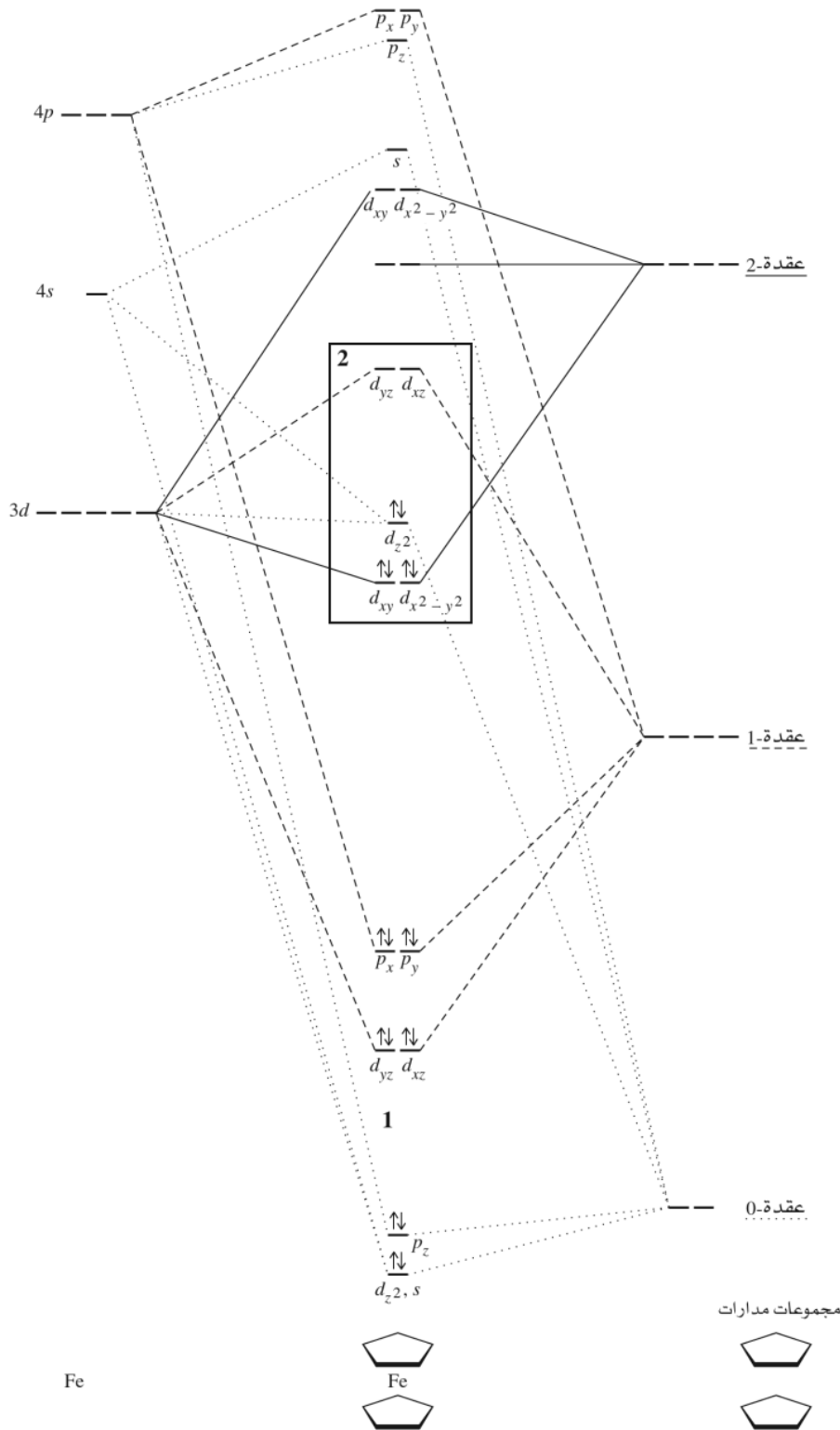
مجموعات مدارات -0 عقدة



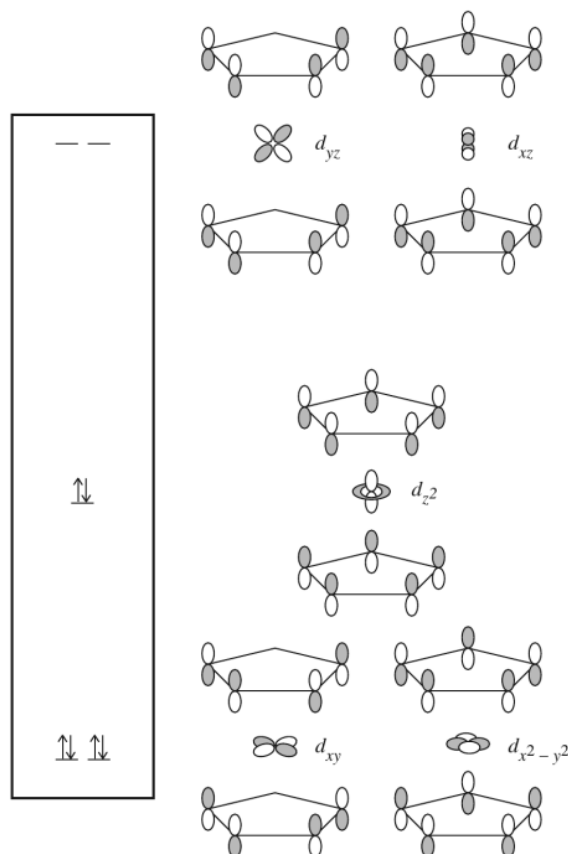
الشكل 13-27 مجموعات المدارات

الرسم التخطيطي الكامل لمستويات الطاقة للمدارات الجزيئية للفروسين مبين في الشكل 13-28. يحتوي المدار الجزيئي الناتج عن تأثير ترابط  $d_{yz}$  الموسوم 1 في الرسم التخطيطي للمدارات الجزيئية MO على زوج من الإلكترونات. ويكون الجزء المقابل نابذ للارتباط 2 فارغاً. وأنه لتمرين مفيد لتطابق مجموعات المدارات الأخرى من الشكل 13-27 مع المدارات الجزيئية في الشكل 13-28 لتأكيد أنواع تأثيرات فلز-ليجانند التي تحدث.

ومدارات الفروسين التي هي الأكثر اهتماماً هي تلك التي لها الخاصية العظمى لمدار  $d$ ؛ وكذلك هي المدارات الممتلئة العليا، والمدارات المنخفضة غير الممتلئة (HOMO و LUMO). هناك مداران من المدارات المعلمة داخل الصندوق في الشكل 13-28 لهما سمات  $d_{xy}$  و  $d_{x^2-y^2}$  بصورة كبيرة. وهما رابطان ضعيفان وممتلئان بأزواج الإلكترونات؛ أحدهما له سمة  $d_{z^2}$  بشكل كبير، وهي أصلاً غير رابطة، وكذلك مملوءة بزوج من الإلكترونات؛ وزوجين لهما سمة  $d_{xz}$  و  $d_{yz}$  بصورة



الشكل 13-28 سطح طاقة المدارات الجزيئية في الفروسين.



**الشكل 29-13** المدارات الجزيئية للفرولين، والتي لها خاصية مدارات d كبيرة.

رئيسة وهما فارغان. والطاقة النسبية لهذه المدارات وتأثيرات مجموعة مدارات d مع مدارات المجموعة مبينة في الشكل 29-13 (42،41).

ويمكن الآن تلخيص الترابط الكلي في الفرولين. ويتم استقرار المدارات المشغولة في  $\eta^5$ - $C_3H_5$  بواسطة تأثيرها مع الحديد. لاحظ بشكل خاص الاستقرار في الطاقة لمجموعات مدارات 0-عقدة و 1-عقدة التي لها تأثيرات ربط مع الفلز، مكونة مدارات جزيئية أساسية لها طبيعة الليجاند بشكل رئيس (وهذه مدارات موسومة من أدنى إلى أعلى طاقة،  $d_{z^2}$ ،  $s$ ،  $p_z$ ،  $d_{yz}$ ،  $d_{xy}$ ،  $p_x$ ،  $p_y$ ).

والمدارات التالية الأعلى طاقة هي بشكل كبير مشتقة من مدارات d للحديد، وهي مشغولة بـ 6 إلكترونات كما يتوقع من الحديد (II)، أيون فلز له  $d^6$ . وكذلك فإن لهذه المدارات الجزيئية بعض خصائص الليجاند، ما عدا المدار الجزيئي المشتق من  $d_{z^2}$  الذي ليس له ذلك؛ لأن السطح العقدي ذا الشكل-المخروطي يكون عادة باتجاه فصوص مجموعة المدارات المتطابقة، عاملة تداخلاً بسيطاً ومعطية مدارات غير رابطة موجودة على الحديد. ويتفق وصف المدارات الجزيئية للفرولين مع قاعدة 18-إلكترونًا.

للمتالوسينات الأخرى بناءات مشابهة ولكنها ليست بالضرورة متطابقة مع القاعدة. وعلى سبيل المثال، فإن الكوبالتوسين والنكيلوسين بناءات متشابهة وذات 19-إلكترونًا و 20-إلكترونًا على التوالي.

<sup>44</sup>كانت الطاقات النسبية للمدارات المنخفضة الثلاثة المبينة في الشكل 13 - 29 مثار جدل. ويشير طيف إلكترون ضوئي فوق البنفسجي بأن الترتيب كما هو مبين. ويمكن عكس هذا الترتيب:  $d_{xy}$  و  $d_{z^2}$  بشكل كبير هو أعلى قليلاً في الطاقة من الزوج الذي له الطاقة نفسها الذي له خاصية  $d_{z^2}$  حيث المدار ذات خاصية في بعض المتالوسينات. A. Haaland, Acc. Chem. Res., 1979, 12, 415.

<sup>45</sup>J. C. Giordan, J. H. Moore, and J. A. Tossell, Acc. Chem. Res., 1986, 19, 281; E. Ruhl and A. P. Hitchcock, J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 5069.

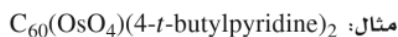




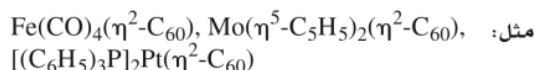
### 3-5-13 معقدات فوليرين

ومن أنظمة  $\pi$  غير المحدودة، عرفت الفوليرينات في السابق كليجاند مع الفلزات الانتقالية. وتم تحضير مركبات فلز-فوليرين<sup>43</sup> لعدة فلزات. وتشمل هذه المركبات على الأنواع البنائية الآتية:

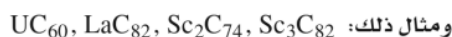
• نواتج إضافة للأكسجين في رباعي أكسيد الأوزميوم<sup>44</sup>.



• معقدات يتصرف الفوليرين فيها كليجاند<sup>45</sup>.



• مركبات تحتوي على كبسولة وبداخلها فلزات. ويمكن أن تحتوي هذه على فلز أو اثنين أو ثلاثة من الفلزات داخل كرة الفوليرين<sup>46</sup>.



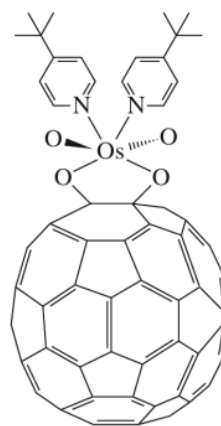
• مركبات رفائيل Intercalation تحوي شوائب للفلزات القلوية<sup>47</sup>. وتحتوي هذه على أيونات الفلزات القلوية، وتشغل مواقع بينية كالتالي بين عناقيد الفوليرين.



هذه المواد موصلة، وفي بعض الأحيان تكون عالية التوصيل مثل ( $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  و  $\text{K}_3\text{C}_{60}$ ). وهي مهمة جداً في مجال علم المواد. وهي بشكل رئيس أيونية أكثر من كونها مركبات تساهمية. للحصول على معلومات إضافية عن هذه المركبات: ارجع إلى المرجع في الأسفل<sup>48</sup>.

• نواتج إضافة للأكسجين في رباعي أكسيد الأوزميوم<sup>49</sup>

حُضِرَت أول مشتقة فوليرين نقيه وهي  $\text{C}_{60}(\text{OsO}_4)(4-t\text{-butylpyridine})_2$ . وأعطى أول بناء بلوري بأشعة-X أول دليل مباشر على أن البناء المقترح لـ  $\text{C}_{60}$  كان في الحقيقة صحيحاً. أما رباعي أكسيد الأوزميوم فهو عامل مؤكسد قوي يمكن أن يضاف عبر الروابط الثنائية لعدة مركبات، متضمنة هيدروكربونات عطرية عديدة الحلقات. وعند تفاعل  $\text{OsO}_4$  مع  $\text{C}_{60}$  و 4-t-بيوتيل بريدين تكونت نواتج الإضافة التالية: 1 : 1 و 2 : 1. وهذه النواتج توازي النواتج المتوقعة في الكيمياء العضوية الكلاسيكية. ولقد شُخص الناتج 1 : 1 بواسطة علم البلورات بأشعة-X. وبنائه مبين في الشكل 13-34.



الشكل 13-34 بناء  $\text{C}_{60}(\text{OsO}_4)(4-t\text{-butylpyridine})_2$

<sup>43</sup>For a review of metal complexes of  $\text{C}_{60}$  through 1991, see P. J. Fagan, J. C. Calabrese, and B. Malone, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 134.

<sup>44</sup>J. M. Hawkins, A. Meyer, T. A. Lewis, S. D. Loren, and F. J. Hollander, *Science*, 1991, 252, 312.

<sup>45</sup>P. J. Fagan, J. C. Calabrese, and B. Malone, "The Chemical Nature of  $\text{C}_{60}$  as Revealed by the synthesis of Metal Complexes," in G. S. Hammond and V. J. Kuck, eds., *Fullerenes*, ACS Symposium Series 481, American Chemical Society, Washington, DC, 1992, pp. 177-186; R. E. Douthwaite, M. L. H. Green, A. H. H. Stephens, and J. F. C. Turner, *Chem. Commun. (Cambridge)*, **1993**, 1522; P. J. Fagan, J. C. Calabrese, and B. Malone, *Science*, **1991**, 252, 1160.

<sup>46</sup>J. R. Heah, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, and R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 7779; H. Yamaguchi, N. Hayashi, H. Sato, M. Ohkohchi, Y. Ando, and Y. Saito, *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 4259.

<sup>47</sup>R. C. Haddon, A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Plastra Alkali Metal Doped  $\text{C}_{60}$ ," in Hammond and Kuck, *Fullerenes*, pp. 71-89.

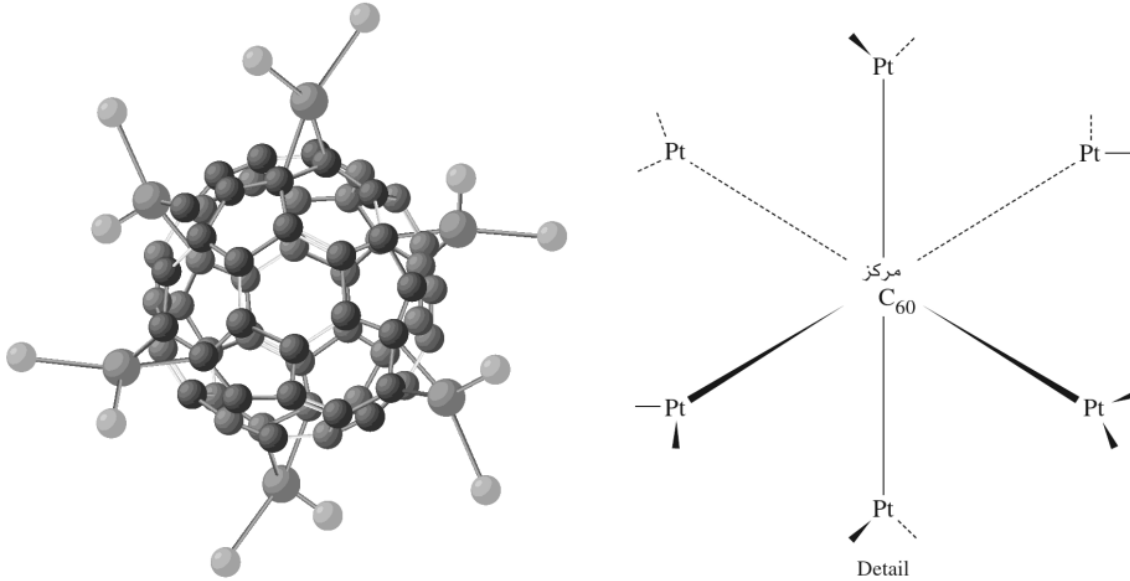
<sup>48</sup>R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 127.

<sup>49</sup>J. M. Hawkins, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 150, and references therein.

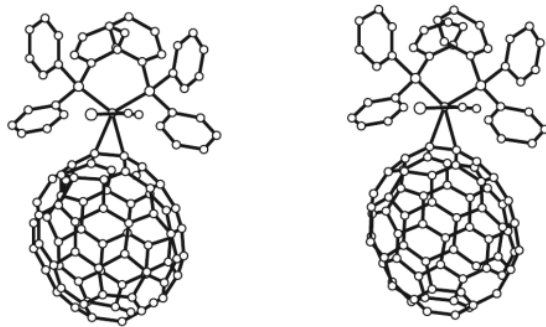
وفي بعض الحالات، يمكن أن يتصل أكثر من فلز بسطح الفوليرين. وأفضل مثال على ذلك هو  $^{52}[(Et_3P)_2Pt]_6C_{60}$  المبين في الشكل 13-36، ففي هذا البناء، تترتب مقياس  $(Et_3P)_2Pt$  الست كثمانية الأوجه حول  $C_{60}$ .

ومع أن معقدات  $C_{60}$  قد درست بشكل مكثف جداً، فإن معقدات أخرى للفوليرينز قد حضرت. ومن الأمثلة  $(\eta^2-C_{70})Ir(CO)Cl(PPh_3)_2$  المبين في الشكل 13-37. وفي حالة معقدات  $C_{60}$  المعروفة، يحدث ترابط الفلز عند اندماج حلقتين لكل منهما 6 ذرات.

ويرتبط  $C_{60}$  بالفلزات الانتقالية بشكل رئيس على هيئة ثنائي المخلب، ولكن على الأقل هنالك مثال لبناء سداسي المخلب قد نشر. وحالة التناسق لـ  $C_{60}$  في عنقود ثلاثي الروثينيوم موضحة في الشكل 13-38 (أ) ربما تكون أحسن وصف لها حيث يكون  $\eta^2, \eta^2, \eta^2-C_{60}$  بدلاً من  $\eta^6-C_{60}$ ؛ لأن روابط  $C-C$  مجسرة بذرات الروثينيوم التي تكون أقصر قليلاً من روابط  $C-C$  الأخرى في الحلقات السداسية.

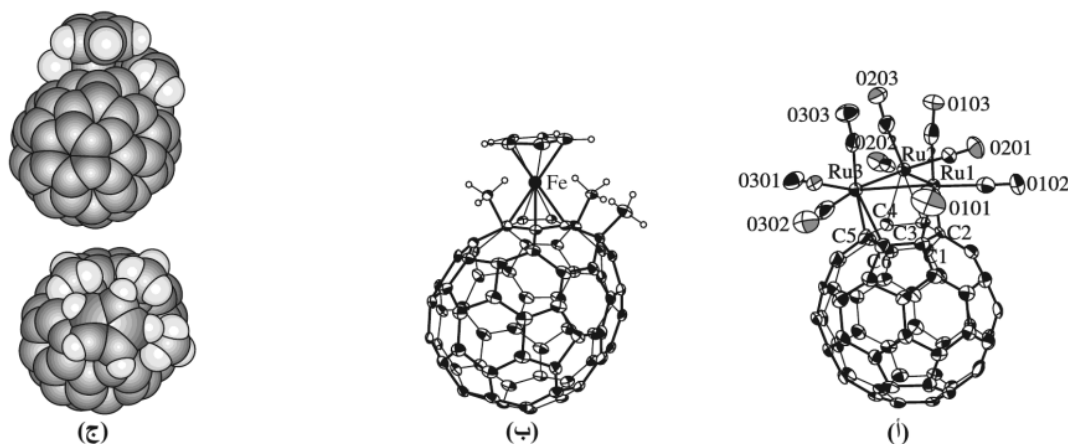


الشكل 13-36 بناء  $[(Et_3P)_2Pt]_6C_{60}$ . (معد بالإذن من G. O. Spessard and G.L. Miessler, Organometallic Chemistry, Prentice Hall, (Upper Saddle River, NJ, 1997, p. 511, Fig. 13-13).



الشكل 13-37 منظر فراغي  $(\eta^2-C_{70})Ir(CO)Cl(PPh_3)_2$  (معد بالإذن من A. L. Balch, V. J. Catalano, J. W. Lee, M. M. Olmstead, and S. R. Parkin, J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 8953, ©1991 American Chemical Society).

<sup>52</sup>P. J. Fagan, J. C. Calabrese, and B. Malone, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 9408. See also P. V. Broadhurst, *Polyhedron*, 1985, 4, 1801.

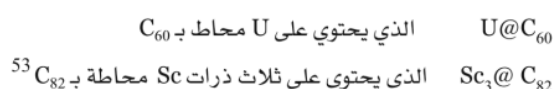


**الشكل 38-13** (i)  $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{60})$  و (ب)  $(\text{C})\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_{70}(\text{CH}_3)_3)$  في أوبريت orbit ومجسمات. H,-F. Hsu and J.R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 9192, and from معد بالإذن من in Ortep and space-filling formats. M. Sawamura, Y. Kuninobu, M. Toganoh, Y. Matsuo, M.Yamanaka, and E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 9354. (©1996 American Chemical Society.

تم نشر معلومات عن هيدريد الفوليرين والفروسين حيث يكون الأيون داخل الساندويش بين حلقة  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  وفوليرين  $\eta^5\text{-}$  المبين في الشكل 38-13 (ب). والفوليرينان المستخدمان  $\text{C}_{70}(\text{CH}_3)_3$  و  $\text{C}_{60}(\text{CH}_3)_5$  لهما مجموعات مثيل تساعد على ثبات هذه المركبات. وترتبط مجموعات المثيل بالكربون المجاور للحلقة الخماسية التي ترتبط مع الحديد.

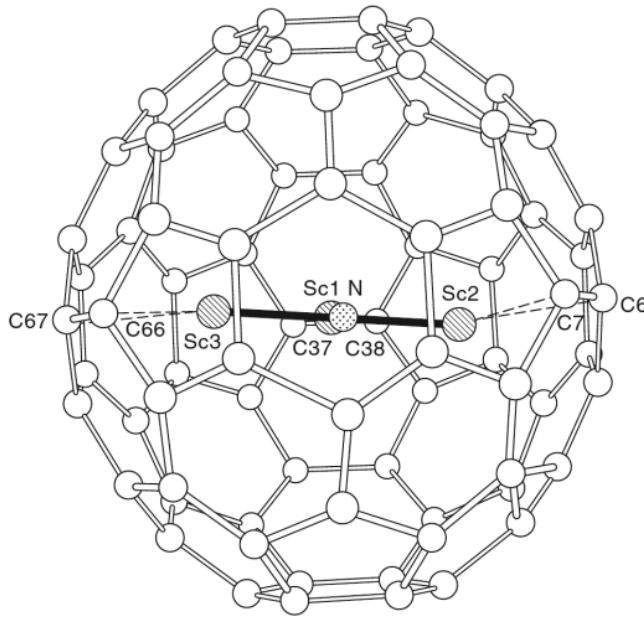
#### معقدات الكبسولة التي بداخلها فلزات

هذه المعقدات هي أمثلة بنائية لمعقدات عضو معدنية، حيث يحاط الفلز كلية بالفوليرين. وتحضر عادة هذه المعقدات عن طريق تفاعلات الحالة الغازية المستحثة بالليزر بين الكربون والفلزات. كما تحتوي هذه المركبات كتيونات على الفلز المركزية المحاطة بالفوليريد، وهو فوليرين مختزل. وتكتب الصيغ الكيميائية لمركبات الفوليرين المحتوية على كبسولات بداخلها فلزات بالرمز @ لتعني أنها مكبسلة: مثال ذلك:



وهذا يشير إلى البناء فقط، ولكنه لا يتضمن الشحنات التي تحدث على الأيونات. فعلى سبيل المثال، يعتقد أن  $\text{La@C}_{82}$  يحتوي على  $\text{La}^{3+}$  محاط بـ  $\text{C}_{82}^{3-}$ . وكذلك يمكن للجزيئات أو الأيونات الصغيرة أن تتحول داخل الفوليرينز. وكمثال على ذلك  $\text{Sc}_3\text{N@C}_{78}$  الذي يحتوي على مثلث  $\text{Sc}_3\text{N}$  داخل قفص  $\text{C}_{78}$  المبين في الشكل 13-39.

<sup>53</sup>H. Shinohara, H. Yamaguchi, N. Mayashi, H. Sato, M. Ohkohchi, Y. Ando, and Y. Saito, *J. Phys Chem.*, 1993, 97, 4259.



**الشكل 13-39 Sc<sub>3</sub>N@C<sub>80</sub>** عملت الدراسة بأشعة X- عند درجة حرارة منخفضة، مستوي زواياها 130.3°، 113.8°، 115.9°، ويرتبط كل Sc بضعف مع رابطة C—C التي هي جزء من حلقتين سداسيتين. لذا وعند درجات الحرارة المرتفعة يتحرك العنقود بحرية داخل القفص. (معد بإذن من M. M. Olmstead, A. de Bettencourt-Dias, J. C. Duchamp, S. Stevenson, D. Marciu, H.C. Dorn, and A. L. Balch, Angew. (Chem., Int. Ed., 2001, 40, 1223.

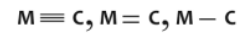
لقد درست معقدات تحتوي على روابط مباشرة فلز-كربون أحادية وثنائية وثلاثية بشكل مكثف. ويعطي الجدول 4-13 أمثلة على أكثر أنواع الليجنندات أهمية في هذه المعقدات.

### 1-6-13 الألكيل والمعقدات الليجاند بها

لبعض المعقدات العضو معدنية المعروفة أولاً روابط  $\sigma$  بين ذرات فلزات المجموعة الرئيسية ومجموعات الألكيل. وتتضمن هذه الأمثلة مواد جرينيارد التي لها روابط ماغنسيوم-ألكيل (الشكل 8-10) ومعقدات ألكيل مع الفلزات القلوية، مثل مثيل الليثيوم

### 6-13

#### معقدات محتوية على روابط

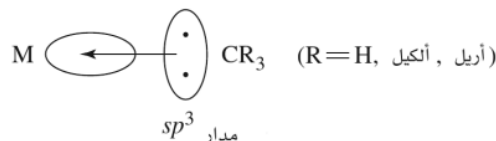


#### الجدول 4-13

معقدات تحتوي M=C و M=C و M-C

الليجاند	الصيغة	مثال
الكيل	$-CR_3$	$W(CH_3)_6$
الكربين	$=CR_2$	$(OC)_5Cr=C(OCH_3)-C_6H_5$
الكرباين	$\equiv CR$	$X-Cr \equiv C-C_6H_5$
الكيومولين	$=C(=C)_nRR'$	$Cl-Ir(P(CH_3)_3)_2=C=C=C=C-C_6H_5$

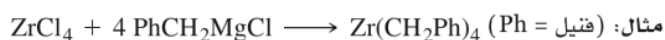
ولقد حُضِر أول ألكيل فلز انتقالي ثابت في العقد الأول من القرن العشرين؛ وهناك عدة معقدات كهذه معروفة حتى الآن. ويمكن أن ينظر إلى الترابط فلز-ليجاندا في هذه المعقدات على أنها تتضمن مساهمة تساهمية للإلكترونات بصورة أساسية بين الفلز والكربون على هيئة  $\sigma$  كما هو مبين هنا:



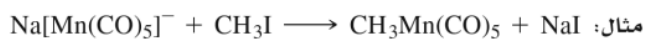
وبالنسبة لعدد الإلكترونات، فيمكن اعتبار ليجاند الألكيل مانحة إلكترونين  $CR_3^-$ : (طريقة أ) أو مانحة لإلكترون واحد  $CR_3 \cdot$ : (طريقة ب). ويمكن أن تحدث مساهمة أيونية مهمة للترابط في معقدات العناصر العالية الشحنة الموجبة مثل الفلزات القلوية والترابية القلوية.

ولقد طوّرت عدة طرق لتحضير معقدات الكيل الفلزات الانتقالية. وأهم اثنتين هما:

(1) تفاعل هاليد الفلز الانتقالي مع مركب ليثيوم عضوي، أو ماغنسيوم عضوي، أو ألومنيوم عضوي.



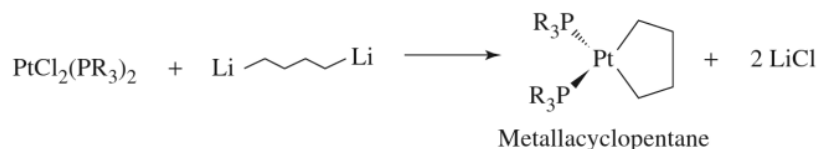
(2) تفاعل أيون فلز كربونيل مع هاليد الألكيل.



ومع أن هناك عدة معقدات تحتوي على ليجندات ألكيل، فإن معقدات الفلزات الانتقالية المحتوية على مجموعات ألكيل كليجندات حرة هي نادرة نسبياً، مثل  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$ ،  $\text{W}(\text{CH}_3)_6$ ، و  $\text{Cr}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_4$ . ولعقدات الألكيل ميل لعدم الثبات حركياً، ويصعب فصلها أيضاً<sup>54</sup>. ويزداد الثبات بالتزاحم البنائي الذي يحمي مواضع الاتصال للفلز، وذلك بسد طرق التحلل، فعلى سبيل المثال، فإن سداسي التناسق  $\text{W}(\text{CH}_3)_6$  ينصهر عند  $30^\circ\text{C}$  دون أن يتحلل، أما رباعي التناسق  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$  فيتعرض للتحلل عند  $40^\circ\text{C}$ -<sup>55</sup>.

وفي استخدام مهم غير عادي للألكيلات، يستخدم ثنائي أثيل الزنك لمعالجة الكتب والوثائق (معادلاً للحمضي في الورق) لحفظها مدة طويلة. وهناك عدة معقدات ألكيل مهمة في العمليات الحفزية؛ وسوف تؤخذ أمثلة على تفاعلات هذه المعقدات بعين الاعتبار في الفصل 14.

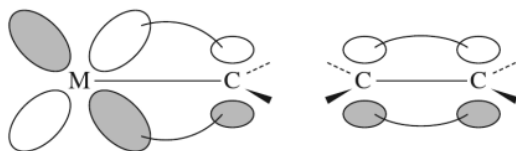
ولعدة ليجندات مهمة أخرى روابط فلز-كربون  $\sigma$  مباشرة. وهناك أمثلة مذكورة في الجدول 13-5. إضافة إلى أن هناك عدة أمثلة على حلقات تحوي فلز  $\text{metallacycles}$ ، ومعقدات تحتوي على فلزات داخل الحلقات العضوية. ويزود التفاعل التالي مثالا على تحضير حلقة تحتوي على فلز:



ولأن هذه المركبات مهمة بحد ذاتها، فهي تصلح وسيطاً في عمليات حفزية متنوعة.

<sup>54</sup>An interesting historical perspective on alkyl complexes is in G. Wilkinson, *Science*, 1974, 185, 109.

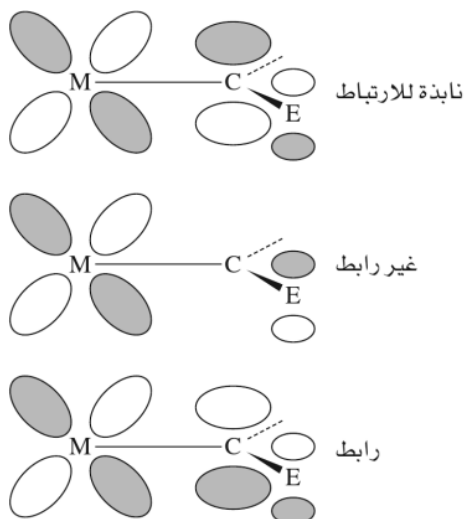
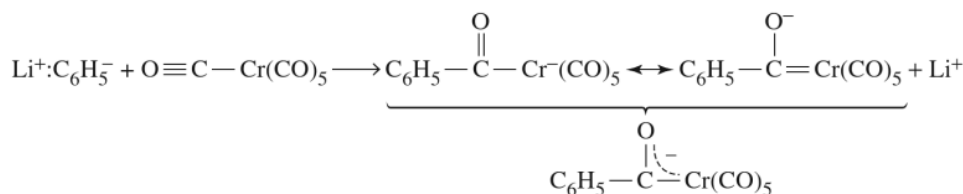
<sup>55</sup>A. J. Shortland and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, 872.



الشكل 13-40 الترابط في معقدات كربون في الألكينات.

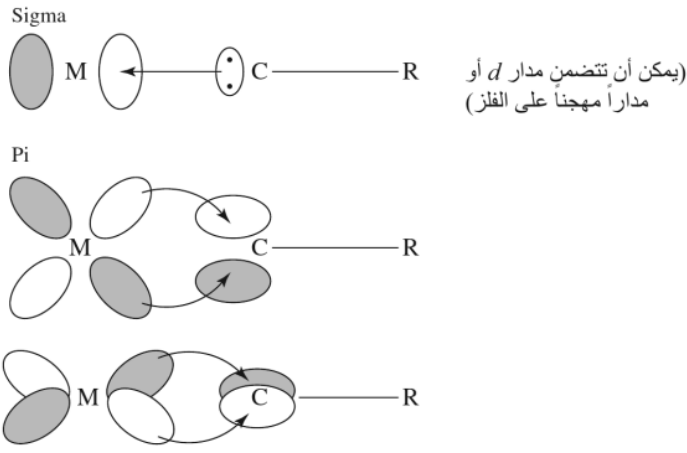
ويمكن مقارنة الرابطة الثنائية المتعارفة في معقدات الكربون مع الرابطة الثنائية في الألكينات. وفي حالة معقد الكربون، يستخدم الفلز مدار d (أكثر من مدار p) ليكون رابطة  $\pi$  مع الكربون كما هو موضح في الشكل 13-40. وهناك وجه آخر لأهمية الترابط في معقدات الكربون في أن هذه المعقدات لها ذرة عالية الكهروسالبية مثل O، أو N، أو S أو ليجاند مع كربون الكربون، كما أنها تميل لتكون معقدًا أكثر ثباتًا من المعقدات التي تقتصر لمثل هذه الذرة. فعلى سبيل المثال،  $Cr(CO)_5[C(OCH_3)_6C_6H_5]$ ، الذي فيه ذرة أكسجين على كربون الكربون- هو أكثر ثباتًا من  $Cr(CO)_5[C(H)C_6H_5]$ . ويزداد ثبات المعقد إذا اشتركت ذرة عالية الكهروسالبية في ترابط  $\pi$ ، والنتيجة نظام  $\pi$  من 3-ذرات غير متموضع ومتضمن مدار d على الفلز، ومدارات p على الكربون، وعلى الذرة ذات الكهروسالبية. يعطي مثل هذا النظام بثلاث-ذرات متموضعة أكثر ثباتًا لزوج الإلكترونات الرابط من رابطة  $\pi$  فلز-كربون البسيطة. ومثال على نظام  $\pi$  مبين في الشكل 13-41.

ويوضح معقد ميثوكسي كربون  $Cr(CO)_5[C(OCH_3)_6C_6H_5]$  الترابط الذي وصف، كما أنه يعطي بعض الكيمياء ذات العلاقة المهمة<sup>59</sup>. ولتحضير هذا المعقد، يمكن أن نبدأ بالهكسكاربونيل، مثل  $Cr(CO)_6$ . وكما في الكيمياء العضوية، فإن المواد العالية النيكليوفيلية تستطيع مهاجمة كربون الكربونيل. فعلى سبيل المثال، يمكن أن يتفاعل فنييل الليثيوم مع  $Cr(CO)_6$  ليعطي الأنيون  $[C_6H_5C(O)Cr(CO)_5]^-$  الذي له بناءا طنين مهمان كما هو مبين هنا:



الشكل 13-41 ترابط  $\pi$  غير المتموضع في معقدات الكربون. وتدل E على ذرة مختلفة عالية الكهروسالبية مثل N، أو O، أو S

<sup>59</sup>E. O. Fischer, *Adv. Organomet. Chem.*, 1976, 14, 1.



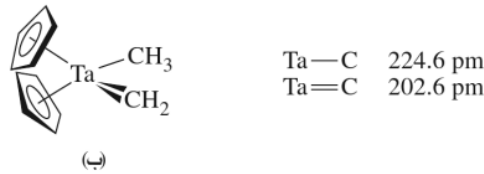
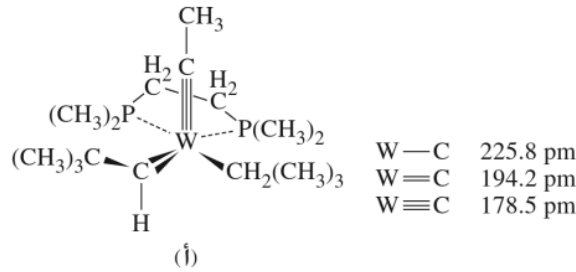
الشكل 13-43 الترابط في معقدات كرباين.

ويمكن تحضير معقدات كرباين بعدة طرق، إضافة إلى مهاجمة حمضي لويس على معقدات الكربين. ولقد روجعت طرق تحضير معقدات كرباين وتفاعلات هذه المعقدات المختلفة في المرجع<sup>65</sup>.

وفي بعض الحالات، حضرت جزيئات تحتوي على نوعين أو ثلاثة أنواع من التي قد بحثت في هذا الجزء (ألكيل، كربين، وكرباين). وتعطي مثل هذه الجزيئات فرصة لعمل مقارنة مباشرة بين روابط فلز-كربون أحادية وثنائية وثلاثية كما هو مبين في الشكل 13-44.

### تمرين 10-13

هل المركبات المبينة في الشكل 13-44 هي أصناف ذات 18- إلكترونًا؟



الشكل 13-44 معقدات محتوية

ليجنادات ألكيل، كربين، وكرباين  
M. R. Churchill and W.J..(أ)

Young, Inorg. Chem., 1979,  
18, 2454.

L. J. Am. Chem. Soc., (ب)  
1975, 97, 6578.

<sup>65</sup>H. P. Kim and R. J. Angelici, "Transition Metal Complexes with Terminal Carbyne Ligands," in *Adv. Organomet. Chem.*, 1987, 27, 51; H. Fischer, P. Hoffmann, F. R. Kreissl, R. R. Schrock, U. Schubert, and K. Weiss, Carbyne Complexes, VCH, Weinheim, Germany, 1988.



أحد أكثر أوجه التحدي (وأحياناً الأكثر إحباطاً) في أبحاث العضو معدنية هو تشخيص نواتج التفاعل الجديدة. وعلى فرض أنه يمكن فصلها (بواسطة طرق الفصل الكروماتوغرافية، إعادة البلورة، أو طرق أخرى)، فإن تحديد البناء يعدّ تحدياً مهماً. ويمكن بلورة البناء وتشخيصه بواسطة العلم البلوري بأشعة X؛ المشكلة أنه لا يمكن بلورة المعقدات العضو معدنية جميعها، وليس كل ما يتم بلورته يسهل حل بنائه بتقنيات أشعة أكس. إضافة إلى ذلك، فمن المرغوب فيه القدرة على استخدام أكثر التقنيات ملاءمة من العلم البلوري لأشعة X (على الرغم من أنه في بعض الحالات يكون تحديد البناء بأشعة X الطريقة الحرة لمعرفة ماهية المركب بشكل قاطع. لذا يمكن اعتبارها الطريقة الأكثر سرعة وغير المكلفة). وتكون أطيف الأشعة تحت الحمراء IR والطنين المغناطيسي NMR الأكثر فائدة غالباً. إضافة إلى أنه يمكن استعمال شدياف الكتلة، أو التحليل إلى العناصر، أو قياسات التوصيل بوصفها طرق أخرى ذات قيمة في تشخيص نواتج تفاعلات العضو معدنية. وسوف نعتبر بشكل رئيسي IR و NMR كتقنية مستخدمة في تشخيص معقدات العضو معدنية.

### 1-7-13 أطيف الأشعة تحت الحمراء

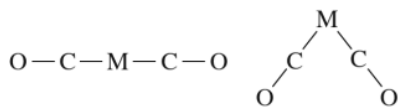
يمكن أن تكون IR مفيدة في ناحيتين: أ- يعتمد عدد حزم IR- كما بحثت في الفصل 4- على التماثل الجزيئي؛ ونتيجة لذلك فتعيين عدد هذه الحزم لليجاندين خصوصاً مثل (CO) ساعد في اختيار بديل للمركب من بين عدة أشكال بديلة، أو على الأقل اختزال عدد الاحتمالات. ب- يمكن أن يشير مكان حزم IR إلى وظيفة الليجاندين (مثال: حالة طرفية مقابل جسرية) ويمكن في حالة الليجاندين مستقبل-π وصف البيئة الإلكترونية للفلز.

#### عدد حزم (IR) تحت الحمراء

وصفت طريقة استخدام التماثل الجزيئي لتعيين عدد اهتزازات شد IR النشطة في الجزء 4-4-2. ويستند أساس هذه الطريقة إلى أن تكون أنماط الاهتزاز IR نشطة، كما يجب أن تؤدي إلى تغير في العزم القطبي للجزيء. وفي حدود التماثل، تكون العبارة المكافئة هي لتكون أنماط اهتزاز IR- نشطة والتي يجب أن يكون لها تمثيلات غير مختزلة ويكون لها التماثل نفسه كأحداثيات كرتيزية x، أو y أو z (أو جمع خطي لهذه الإحداثيات) والطريقة الشدورة في الفصل 4 تستخدم في الأمثلة التالية. وكتمرين؛ فقد اقترح على القارئ أن يؤكد بعض هذه النتائج باستخدام الطريقة الموضحة في الفصل 4. وسوف تكون الأمثلة من معقدات الكربونيل. وينطبق التعليل المماثل على الليجاندين أحادية السن الخطية الأخرى (مثل CN<sup>-</sup> و NO). وسوف نبدأ بدراسة عدة حالات بسيطة.

معقدات أحادي الكربونيل. لهذه المعقدات حالة شد C—O واحدة محتملة، ولذلك تظهر كحزمة واحدة في IR.

معقدات ثنائية الكربونيل. يجب اعتبار شكلين؛ خطي ومنحن:



وفي حالة أن الليجاندين مرتبطين خطياً، فإن الاهتزاز غير المتماثل يكون IR نشطاً فقط؛ ولا تنتج حالة الاهتزاز المتماثل تغيراً في العزم القطبي، ولذلك فهو غير نشط. أما إذا كان اتجاه ليجاندي CO في هيئة لاخطية فسينتج تغير في العزم القطبي عن كلا الاهتزازين المتماثل وغير المتماثل، وكلاهما IR نشط؛ شد تماثلي لذلك،

يمكن أن يكون طيف IR أداة مناسبة لتحديد بناء الجزيئات المعروفة بأن لها ليجاندي CO فقط، وتشير حزمة أحادية إلى اتجاه خطي ليجاندي CO، كما تشير حزمتان إلى اتجاه غير خطي.

شد تماثلي  
Symmetric Stretch



لا تغير في العزم  
القطبي IR غير نشط



شد نابذة التماثلي



Change in dipole moment;  
شد نابذة تماثلي تغير في العزم  
القطبي IR غير نشط



وللجزيئات المحتوية تماماً على ليجاندي CO على ذرة الفلز ذرة، يمكن استخدام الشدة النسبية لحزم IR تقريباً لتعيين الزاوية بين ليجندات CO باستخدام المعادلة

$$\frac{I_{\text{symmetric}}}{I_{\text{antisymmetric}}} = \cotan^2\left(\frac{\phi}{2}\right)$$

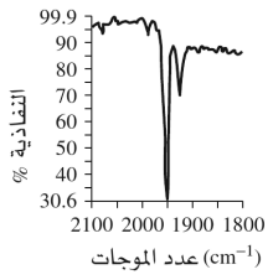
حيث تكون الزاوية بين الليجاندين  $\phi$ ، وعلى سبيل المثال، لليجاندين CO عند  $90^\circ$ ،  $\cotan^2(45^\circ)=1$ ، ويلاحظ لهذه الزاوية، حزمتا IR متساويتا الشدة.

ولزاوية  $90^\circ < \phi$ ، فإن النسبة تكون أقل من 1؛ وتكون حزمة IR للشد التماثل أقل شدة من الحزمة للشد نابذة التماثلي. أما إذا كانت  $90^\circ > \phi$ ، فإن حزمة IR للشد التماثل تكون أكثر شدة. (تحدث الحزم المتماثلة لاهتزازات شد O - C، عند طاقة أعلى من تلك الحزم نابذة التماثل). وبشكل عام تكون هذه الحسابات تقريبية. وتتطلب قيم متكاملة شدة حزم الامتصاص (أفضل من الشدة المعينة بسهولة عند طول موجة الامتصاص العظمى).

معقدات محتوية على ثلاثة كربونيلات أو أكثر وهنا، لا تكون التوقعات بهذه البساطة. ويمكن تحديد عدد حزم الكربونيل بدقة بحسب طريقة التماثل في الفصل 4. وكمرجع ملائم، فإن عدد الحزم المتوقعة لعدة معقدات CO معطاة في الجدول 13-7.

وهناك عدة نقاط إضافية متعلقة بعدد حزم IR تستحق الملاحظة. فعلى الرغم من قدرتنا على توقع عدد حزم IR النشطة بطرق نظرية المجموعات، إلا أنه يمكن ملاحظة عدد حزم أقل أحياناً. وفي بعض الحالات يمكن أن تتداخل لدرجة يصعب تمييزها. وبالمقابل يمكن أن تكون هناك حزمة أو أكثر ذات شدة قليلة جداً لا يمكن ملاحظتها بسهولة. ولكن في حالات أخرى يمكن وجود مشكلات في العينة نفسها، وأحياناً من الصعب تحديد أي امتصاص IR ينتمي لأي مركب.

وفي معقدات الكربونيل، لا يمكن أن يتجاوز عدد حزم C—O عدد ليجندات CO. إلا أن البديل ممكن في بعض الحالات (مجموعات CO أكثر من حزم IR)، وذلك عندما لا تكون الأنماط الاهتزازية IR نشطة (لا تسبب تغيراً في العزم القطبي). وهناك أمثلة معطاة في الجدول 7-13. وبسبب التماثل فإن لمعدتات كربونيل ذات تماثل  $O_h$  و  $T_d$  حزمة كربونيل واحدة في طيف IR.



### تمرين 11-13

للمعقد  $Mo(CO)_3(NCC_2H_5)_3$  طيف الأشعة تحت الحمراء مبين هنا. هل هذا المركب على الأغلب متشكل *fac* أم *mer*؟

### مواقع حزم IR

لقد ذُكرَ في هذا الفصل مثالان حيث يزود موقع حزمة شد الكربونيل معلومات مهمة. وفي حالة الأصناف المتساوية الإلكترونات  $[V(CO)_6]^-$ ,  $[Cr(CO)_6]^+$ ,  $[Mn(CO)_6]^+$  فإن الزيادة في الشحنة السالبة على المعقد تسبب نقصاً مهماً في طاقة حزمة C—O نتيجة للترابط-العكسي  $\pi$  من الفلز إلى الليجندات (البند 13-4-1). وتظهر حالة الترابط كذلك في طيف الأشعة تحت الحمراء. أما الطاقة فتتناقص بحسب الترتيب التالي:

CO ثلاثية التجسير > CO ثنائية التجسير > CO طرفية

وكذلك فإن مواقع حزم تحت الحمراء هي دالة لليجندات الموجودة الأخرى. وعلى سبيل المثال ادرس البيانات في الجدولين 7-13 و 8-13.

### الجدول 8-13

أمثلة حزم شد الكربونيل: معقدات المولبدنيوم

$\nu$ (CO), $cm^{-1}$	معقد
2090, 2055	<i>fac</i> - $Mo(CO)_3(PF_3)_3$
2040, 1991	<i>fac</i> - $Mo(CO)_3(PCl_3)_3$
1977, 1885	<i>fac</i> - $Mo(CO)_3(PClPh_2)_3$
1945, 1854	<i>fac</i> - $Mo(CO)_3(PMe_3)_3$

المصدر: F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 1964, 3, 702.

إذا نزلنا إلى أسفل السلسلة في الجدول 8-13، فإن قابلية ليجندات فوسفين لمنح- $\sigma$  تزداد، وقابلية استقبال- $\pi$  تنقص. وتكون  $PF_3$  المانحة الأضعف (نتيجة الكهروسالبية العالية للفلورين) والاستقبال الأقوى. وبالعكس تكون  $PMe_3$  المانحة الأقوى والمستقبلة الأضعف. ونتيجة لذلك يحمل المولبدنيوم في  $Mo(CO)_3(PMe_3)_3$  الكثافة الإلكترونية الأعظم؛ وهو الأكثر قابلية لمنح كثافة إلكترونية لمدارات  $\pi^*$  لليجندات CO. ونتيجة لذلك فليجندات CO في  $Mo(CO)_3(PMe_3)_3$  روابط C—O هي الأضعف وحزم شد ذات طاقة أقل. وهناك عدة سلاسل مقارنة معروفة.

الفكرة الجديرة بالاهتمام هي أن موقع حزم الكربونيل يمكن أن تقدم الدليل المهم للبيئة الإلكترونية للفلز. وكلما زادت الكثافة الإلكترونية على الفلز (وزادت الشحنة السالبة)، زاد الترابط العكسي لـ CO، وانخفضت طاقة اهتزازات شد الكربونيل. وهناك علاقات متبادلة متشابهة بين بيئة الفلز وأطياف IR يمكن مشاهدتها لعدة ليجندات أخرى، عضوية وغير عضوية.  $NO$ ، على سبيل المثال، طيف IR؛ ذو علاقة قوية بالبيئة بطريقة شبيهة

لتلك التي في CO. وجمعها مع معلومات عن عدد حزم IR، يمكن لمواقع مثل هذه الحزم لـ CO والليجنات الأخرى أن يكون ذا فائدة كبيرة في تشخيص المركبات العضو معدنية.

### 2-7-13 أطياف الطنين المغناطيسي

تعدّ NMR أداة قيمة في تشخيص المعقدات العضو معدنية. إن اختراع أجهزة NMR ذات المجال العالي باستخدام المغناط فائقة التوصيل قد أحدث ثورة بطرق عدة في دراسة هذه المركبات. والآن يمكن أخذ أطياف NMR الملائمة باستخدام عدة أنوية فلزية، وكذلك الأنوية الأكثر تقليدية مثل  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ؛ ومكنت البيانات الطيفية المجتمعة لعدة أنوية العلماء من التعرف إلى عدة مركبات من خلال طيف NMR فقط. وكما في الكيمياء العضوية، فإن الإزاحة الكيميائية، ونماذج الانقسام، وثوابت الاقتران مفيدة في تشخيص بيئة الذرات الفردية في المركبات العضو معدنية. ويمكن أن يجد القاريء أنه من المفيد مراجعة نظرية NMR الأساسية كما قدمت في الكيمياء العضوية. وقد عرضت بحوث NMR متقدمة كثيرة وخصوصاً تلك المتعلقة بـ  $^{13}\text{C}$ ، في أماكن أخرى<sup>66</sup>.

#### $^{13}\text{C}$ NMR

أصبح كربون-13 NMR مفيداً بشكل متزايد بعد استعمال الأجهزة الحديثة. كما أن لنظير  $^{13}\text{C}$  وفرة طبيعية قليلة (حوالي 1.1%) وحساسية قليلة لتجربة NMR (حوالي 1.6% إذا قورنت بحساسية  $^1\text{H}$ ). والآن تجعل تقنيات تحول فوريور إمكانية الحصول على أطياف  $^{13}\text{C}$  مفيدة لمعظم أصناف العضو معدنية التي لها ثبات معقول. ومع ذلك ما زال يشكل الوقت الضروري للحصول على طيف  $^{13}\text{C}$  صعوبة عملية للمركبات الموجودة بكميات ضئيلة جداً، أو المركبات التي لها ذائبية قليلة. وتكون التفاعلات السريعة صعبة المنال بواسطة هذه التقنية. وتتضمن بعض الملامح المفيدة لأطياف  $^{13}\text{C}$  التالي:

- (1) الفرصة لملاحظة الليجنات العضوية التي لا تحتوي على هيدروجين (مثل  $\text{CO}$  و  $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CF}_3$ ).
  - (2) يمكن مشاهدة هيكل الكربون لليجنات العضوية بصورة مباشرة.
  - (3) تكون إزاحات  $^{13}\text{C}$  الكيميائية مشتقة بشكل أوسع كثيراً من إزاحات  $^1\text{H}$ . وهذا يجعل من السهل التمييز بين الليجنات في المركبات المحتوية على عدة ليجنات عضوية مختلفة.
- كما تعدّ  $^{13}\text{C}$  NMR أداة قيمة لملاحظة عمليات إعادة التنظيم داخل الجزيء<sup>67</sup>.
- وأدرج مدى تقريبي للإزاحات الكيميائية لأطياف  $^{13}\text{C}$  لبعض الأنواع المعقدات العضو معدنية في الجدول 9-13. ولامح البيانات التي تستحق الذكر في هذا الجدول هي:
- (1) توجد قمم الكربونيل الطرفية-عادة- في المدى من  $\delta$  195 إلى 225 ppm، وهذا مدى مميز بدرجة كافية بحيث يمكن تمييز مجموعات CO عادة بسهولة عن الليجنات الأخرى.

<sup>66</sup>B. E. Mann, <sup>13</sup>CNMR Chemical Shifts and Coupling Constants of Organometallic Compounds, in Adv. Organomet. Chem., 1974, 12, 135; P. W. Jolly and R. Mynott, "The Application of <sup>13</sup>CNMR Spectroscopy to Organo-Transition Metal Complexes," In Adv. Organomet. Chem., 1981, 19, 257; E. Breitmaier and W. Voelter, Carbon 13 NMR Spectroscopy, VCH, New York, 1987.

<sup>67</sup>Breitmaier and Voelter, Carbon 13 NMR Spectroscopy. Pp. 127-133, 166-167, 172-178.

## الجدول 9-13

إزاحات  $^{13}\text{C}$  الكيميائية للمركبات العضو معدنية

الليجاندا	إزاحات كيميائية (مدى أ)
$\text{M}-\text{CH}_3$	-28.9 - 23.5
$\text{M}=\text{C}$	190 - 400
$\text{M}\equiv\text{C}-$	235 - 401
$\text{M}-\text{CO}$	177 - 275
Neutral binary CO	183 - 223
$\text{M}-(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)$	-790 - 1430
$\text{Fe}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2$	69.2
$\text{M}-(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)$	$\frac{\text{C}_2}{91 - 129}$ $\frac{\text{C}_1 \text{ و } \text{C}_3}{46 - 79}$
$\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\frac{\text{M}-\text{C}}{130 - 193}$ $\frac{\text{ortho}}{132 - 141}$ $\frac{\text{meta}}{127 - 130}$ $\frac{\text{para}}{121 - 131}$

ملاحظة: أجزاء من المليون نسبة إلى ساليين  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ .

(2) توجد علاقة بين إزاحات  $^{13}\text{C}$  الكيميائية وقوة رابطة  $\text{C}-\text{O}$ ؛ وبشكل عام كلما قويت رابطة  $\text{C}-\text{O}$  قلت الإزاحة الكيميائية<sup>68</sup>.

(3) للكربونيلات الجسرية؛ الإزاحات الكيميائية أكبر بقليل من الكربونيلات الطرفية. ونتيجة لذلك فمن السهل التعرف إليها. (لهذا تكون تقنية IR عادة أفضل أداة من NMR للتمييز بين الكربونيل الجسري والطرفي).

(4) لليجنادات سيكلوبينتا دايثيل مدى واسع من الإزاحات الكيميائية، حيث القيمة للفروسين 68.2 ppm، وهي الأقرب من النهاية المنخفضة لمثل هذه القيم. ويمكن أيضاً أن يكون لليجنادات عضوية أخرى مدى عريض في إزاحات  $^{13}\text{C}$  الكيميائية<sup>69</sup>.

 $^1\text{H}$  NMR

يمكن أن تزود أطيف  $^1\text{H}$  للمركبات العضو معدنية المحتوية على الهيدروجين معلومات بنائية مفيدة. وعلى سبيل المثال، فإن البروتونات المرتبطة مباشرة مع الفلزات (في معقدات الهيدريد التي بحثت في البند 13-4-3) محجوبة بقوة شديدة، وبإزاحات كيميائية عادة في المدى التقريبي 5- إلى 20 ppm بالنسبة إلى  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ . وعادة يسهل الكشف عن مثل هذه البروتونات، لأن بروتونات قليلة أخرى تظهر عادة في هذه المنطقة.

ولبروتونات معقدات الميثيل ( $\text{M}-\text{CH}_3$ ) إزاحات كيميائية بين 1 و 4 ppm، عادة وهي مشابهة لبروتوناتها في الجزيئات العضوية. ولليجنادات  $\pi$  الحلقية، مثل  $\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5$  و  $\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6$  على الأغلب إزاحات  $^1\text{H}$  الكيميائية بين 4 و 7 ppm، ويسهل التعرف إليها<sup>70</sup>؛ بسبب العدد الكبير نسبياً للبروتونات المتضمنة. وكذلك للبروتونات الموجودة في أنواع أخرى من الليجنادات العضوية إزاحات كيميائية مميزة؛ والأمثلة معطاة في الجدول 10-13.

وكما في الكيمياء العضوية، يمكن أن يزود تكامل قمم NMR للمعقدات العضو معدنية بنسبة الذرات في البيئات المختلفة. فعلى سبيل المثال، تتناسب مساحة قمة  $^1\text{H}$  عادة مع عدد الأنوية التي تعطي تلك القمة. ولذا تكون هذه الحسابات لـ  $^{13}\text{C}$  غير موثوق بها. تختلف فترات التراخي لذرات الكربون المختلفة في المعقدات العضو معدنية كثيراً جداً، مما يؤدي إلى عدم الصحة في علاقة مساحة القمة مع عدد الذرات (تعتمد العلاقة بين المساحة وعدد الذرات على سرعة التراخي). وبإضافة مواد بارامغناطيسية يمكن أن تزيد سرعة

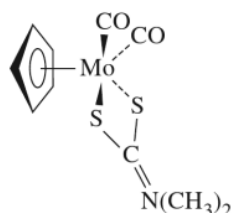
<sup>68</sup>P. C. Lauterbur and R. B. King, J. Am. Chem. Soc., 1965, 87, 3266.<sup>69</sup>جداول مكثفة للإزاحات الكيميائية وثوابت الاقتران يمكن إيجادها في Adv. Organomet. Chem., 1974, 12, 135.<sup>70</sup>تلك مدى لمعقدات ديامغناطيسية. ويمكن أن يكون لمعقدات بارامغناطيسية إزاحات كبيرة جداً، وأحياناً عدة مئات ppm بالنسبة إلى  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ .

وتبين IR حزمتين في منطقة الكربونيل، مشيرة على الأقل إلى وجود اثنتين من CO في الناتج، ويجعل من الممكن لشدياف الكتلة أن يضيق الخناق على الصيغة الجزيئية. وبطرح الشظايا الجزيئية التي يعتقد بوجودها من الكتلة الكلية:

339	الكتلة الكلية
-98	كتلة Mo (من نموذج طيف الكتلة)
-65	كتلة C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
-56	كتلة 2CO
120	الكتلة الباقية

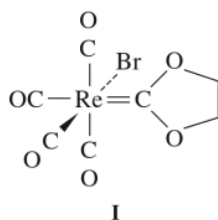
والقيمة 120 هي نصف كتلة tds تماماً، وهي تمثل كتلة S<sub>2</sub>CN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>، الليجاند داي ميثيل دايتيوكاربامات التي مرّت بنا في الفصول السابقة. لذا تكون صيغة الناتج

(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mo(CO)<sub>2</sub>[S<sub>2</sub>CN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] على الأرجح. ولهذه الصيغة نسبة البروتونات 5 : 6 الضرورية في بيئتين مغناطيسيتين، ويجب أن ينشأ عنها اهتزازي شد C—O 1 (لأنه لا يتوقع من ليجاندي الكربونيل أن يتجه بزواوية 180° بالنسبة لكل منهما في هذا الجزيء).



عملياً، يمكن أن تتوافر معلومات إضافية لتشخيص نواتج التفاعل؛ فعلى سبيل المثال، يبين الفحص الإضافي لطيف الأشعة تحت الحمراء في هذه الحالة حزمة متوسطة الشدة عند 1526 cm<sup>-1</sup>، وهذا الموقع معروف لحزم شد C—N في معقدات دايتيوكاربامات. ويمكن أن يزود تحليل نموذج التشظي لأطياف الكتلة معلومات مهمة عن الشظايا الجزيئية.

**مثال:**



عندما يسخن محلول تولوين محتويًا على I و زيادة من ترايفينيل فوسفين لدرجة الغليان، يتكون أولاً مركب II، ومن ثم مركب III. للمركب II حزم تحت الحمراء عند 2038، و 1958، و 1906 cm<sup>-1</sup> وللمركب III حزم تحت الحمراء عند 1944 و 1860 cm<sup>-1</sup>. وبيانات <sup>1</sup>H و <sup>13</sup>C NMR [قيم δ (المساحة النسبية)] هي كما يلي:

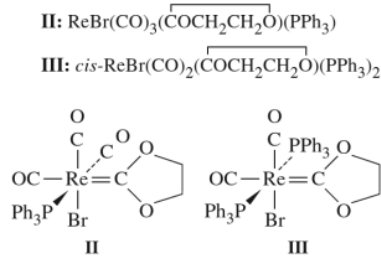
I	II	III
<sup>1</sup> H: 4.83 مفردة	7.62, 7.41 (15) متعدّدات (4) متعدّدة	7.70, 7.32 (15) متعدّدات (2) مفردة
<sup>13</sup> C: 224.31	231.02	237.19
187.21	194.98	201.85
185.39	189.92	193.83
184.01	188.98	127.75–134.08 (عدة قمم)
73.33	129.03–134.71 (عدة قمم)	68.80
	72.26	

معلومات إضافية مفيدة: قمة  $^{13}\text{C}$  للمركب I عند 224.31  $\delta$  وهي مماثلة للإزاحة الكيميائية لكاربونات الكربون في المركبات المماثلة؛ وتخص القيم بين 184  $\delta$  و 202 الكربونيل؛ أما القمة عند 73.33  $\delta$  فتمثل جسر  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  في معقدات داي أوكسو كاربين.

تعرف إلى المركبين II و III

هذا مثال جيد على استخدام  $^{13}\text{C}$  NMR. ولكل من II و III قمم بإزاحات كيميائية مماثلة للقمة عند 224.31  $\delta$  ل I، ويقترح أن ليجاند الكاربين محافظ عليها في التفاعل. وبالمثل فإن لكل من II و III قممًا قريبة من 73.33  $\delta$ ، وهذا دليل آخر على أن ليجاند الكربين لا تزال باقية على حالها. ويمكن تعيين قمم  $^{13}\text{C}$  في المدى 184  $\delta$  إلى 202  $\delta$  إلى مجموعات الكربونيل. ويظهر في كل من II و III قمم جديدة في المدى 129  $\delta$  إلى 135. ويكون التفسير الأكثر احتمالاً هو أن التفاعل الكيميائي يتضمن استبدال الكربونيلات بترايفينيل فوسفينات، وأن القمم الجديدة في المدى 129 إلى 135 تعزى إلى كربونات الفينيل في الفوسفينات. تتفق بيانات  $^1\text{H}$  NMR مع استبدال CO بالفوسفينات. وفي كل من II و III يعطي تكامل قمم  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  (4.19  $\delta$  و 3.39  $\delta$  بالترتيب) و قمم فنيل (7.32  $\delta$  إلى 7.70  $\delta$ ) النسب المتوقعة لاستبدال إحدى أو كلا CO. وأخيراً تكون بيانات IR متفقة مع هذه الاستنتاجات. وفي المركب II، تكون الحزم الثلاث في منطقة الكربونيل متفقة مع وجود ثلاث CO بترتيب mer أو fac  $^{75}$ . وفي المركب III، فإن شد C—O الاثنتين يمثل كربونيلتين اثنتين cis لبعضهما بعضاً.

ويمكن الآن كتابة الصيغ الكيميائية لهذه النواتج كما يلي:



## تمرين 13-12

باستخدام بيانات  $^{13}\text{C}$  NMR، عيّن التشكل الأكثر احتمالاً: fac أم mer للمركب II  $^{76}$ .

## مراجع عامة

الكثير من المعلومات عن المركبات العضو معدنية متضمنة في عدة مراجع غير عضوية هي: N.N. Greenwood and A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, 2nd ed., Butterworth Heinemann, Oxford, 1997, and F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, and M. Bochman, Advanced Inorganic Chemistry, 6th ed., Wiley-Interscience, New York, 1999. G. O. Spessard and G. L. Miessler, Organometallic Chemistry, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 1997, C. Elschenbroich and A. Salzer, Organometallics, 2nd ed., VCH, New York, 1992, and J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, and R. G. Finke, Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University Science Books, Mill Valley, CA, 1987، والتي تزودنا بنقاش عميق، وبعده مراجع، ولعدة أنواع إضافية من المركبات العضو معدنية، بالإضافة لتلك التي بحثت في هذا الفصل. والمراجع الأكثر شمولية في الكيمياء العضو معدنية هي مجموعات بعدة أجزاء Comprehensive Organometallic Chemistry, Pergamon Press, Oxford, 1982, and E. W. Abel, F. G. A. Stone, and G. Wilkinson, eds. Comprehensive Organometallic Chemistry II, Pergamon Press, Oxford, 1995. J. Buckingham and J. E. Macintyre, eds., Dictionary of Organometallic Compounds, Chapman and Hall, London, 1984, to which supplementary volumes have also been published. The series Advances in Organometallic Chemistry, Academic Press, San Diego

<sup>76</sup> في معقد ثماني الأوجه ذات الصيغة  $\text{ML}_3(\text{CO})_3$  (fac له تماثل  $\text{C}_{3v}$ ). يتوقع فقط حزمًا شد كربونيل إذا كانت ليجندات L جميعها متساوية. لذا في هذه الحالة هناك ثلاث ليجندات مختلفة بالإضافة إلى CO، ومجموعة النقطة هي  $\text{C}_1$ ، ويتوقع ثلاث حزم.

<sup>76</sup>G. L. Miessler, S. Kim, R. A. Jacobson, and R. A. Angelici, *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 1690.

9-13 يكون اهتزاز شد Re—O في  $(\text{Re}^{16}\text{O})\text{I}(\text{HC}\equiv\text{CH})_2$  عند  $975\text{ cm}^{-1}$ . تنبأ بموقع حزمة شد Re—O

في  $(\text{Re}^{18}\text{O})\text{I}(\text{HC}\equiv\text{CH})_2$ . المرجع:

J.M.Mayer, D.L.Thorn, and T.H. Tulip, J.Am.chem. Soc.,1985, 107, 7454

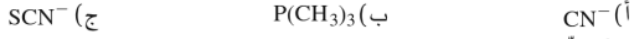
10-13 للمركب  $\text{W}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{CO})(\text{PMePh}_2)_2$  تردد  $\nu(\text{CO})$  عند  $2006\text{ cm}^{-1}$ . هل تتنبأ بأن تكون  $\nu(\text{CO})$  في

$\text{W}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{CO})(\text{PMePh}_2)_2$  عند طاقة أعلى أم أقل؟ اشرح باختصار. المرجع: J. C. Bryan, S. J. Geib,

A. L. Rheingold, and J. M. Mayer, J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 2826

11-13 مسافة فتاديوم-كربون في  $\text{V}(\text{CO})_6$  هي  $200\text{ pm}$ ، ولكنها فقط  $193\text{ pm}$  في  $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ . اشرح.

12-13 وضع باستخدام الرسم كيف يمكن لليجندات التالية أن تعمل معاً كمانح  $\sigma$  ومستقبل  $\pi$ :



13-13 (أ) علّل الاتجاه التالي في تردد IR :



(ب) لأيون  $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$  حزم شد N—O عند  $1687$  و  $1845\text{ cm}^{-1}$  وتكون حزم شد C—O لمعدنات

ثنائي الكربونيل عادة ذات طاقة قريبة جداً. اشرح.

14-13 ارسم مدارات  $\pi$  الجزيئية للتالي:



15-13 للجزيء الافتراضي  $(\eta^4 - \text{C}_4\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_4$ :

(أ) تنبأ بعدد حزم C—O تحت الحمراء-النشطة بفرض أن الشكل  $\text{C}_{4v}$ .

(ب) ارسم المدارات الجزيئية  $\pi$  لسيكلوبيوتاديين. وأشر لكل منها أي المدارات s, p, d في Mo ذات التماثل

المناسب للتأثر (ملحوظة: اجعل محور z منطبقاً على محور  $\text{C}_4$ ).

16-13 باستخدام جدول الرمز ل  $D_{5h}$  في الملحق ج (C):

(أ) عيّن رموز التماثل (رموز التمثيلات غير المختزلة) لمدارات المجموعات المبينة في الشكل 13-27.

(ب) عيّن رموز التماثل للمدارات الذرية ل Fe في بيئة  $D_{5h}$ .

(ج) أثبت أن التأثير المداري للفروسين المبين في الشكل 13-28 هي بين مدارات الحديد الذرية ومدارات المجموعة

التي لها تماثل تطابقي.

17-13 يكون دايبينزين كروميوم،  $(\eta^6 - \text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ ، مركب ساندويش، وله حلقتا بنزين متوازيتان في شكل خسوف.

ولهذا الجزيء:

(أ) ارسم مدارات  $\pi$  للبنزين.

(ب) ارسم مدارات المجموعة باستخدام مدارات  $\pi$  لحلقتي البنزين.

(ج) عين مدارات Cr ذات التماثل المناسب للتأثر لكل من مدارات المجموعة 12.

(د) ارسم مخطط مستويات الطاقة للمدارات الجزيئية.

18-13 تنبأ بعدد ترددات شد C—O تحت الحمراء-النشطة ل  $\text{W}(\text{CO})_3(\eta^6 - \text{C}_6\text{H}_6)$ ، بفرض شكل المركب  $\text{C}_{3v}$ .

19-13 يعطي التسخين عند درجة الغليان ل  $\text{W}(\text{CO})_6$  في بيوتيرونيترايل  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{CN})$  بالتتابع النواتج التالية حيث

تستبدل واحدة، أو اثنتان، أو ثلاث كربونيلات بليجاندي بيوتيرونيترايل. وقد شوهدت حزم شد الكربونيل



(أ) عيّن، على أساس عدد حزم IR، المتشكلات الأكثر احتمالاً ل  $\text{W}(\text{CO})_3(\text{NCC}_3\text{H}_7)_3$  و  $\text{W}(\text{CO})_4(\text{NCC}_3\text{H}_7)_2$

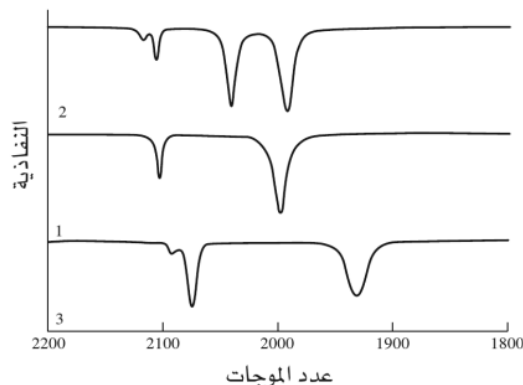
المتكونة في هذا لتفاعل.

(ب) علّل الاتجاه في مواقع حزم C—O، عندما تستبدل  $(\text{CO})$  ب بيوتيرونيترايل. المرجع: G.J.Kubas.

Inorg.,1983,22,296



20-13 إن أطيايف تحت الحمراء ل- trans و cis-[Fe(CO)<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (1 و 2، بالترتيب) و [Fe(CO)(CN)<sub>5</sub>]<sup>3-</sup> مبينة في الشكل أسفل.



(أ) أي من حزم الشد تحدث عند طاقة أقل، هل هي في ليجاند CO أم في ليجاند CN<sup>-</sup>؟ اشرح.  
 (ب) ما عدد حزم شد C-O، N-C، O-C التي تتنبأ بها لكل من تلك المعقدات على أساس تماثلها؟ وقارن تنبأتك مع الأطيايف المشاهدة (أعدت بإذن من S. M. Contakes, S. C. N. Hsu, T. B. Rauchfuss, (and S. R. Wilson, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1670. © American Chemical Society).

21-13 تظهر عينات من Fe(CO)(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> حزمتي شد كربونيل، عند 2038 و 2009 cm<sup>-1</sup>:

(أ) كيف يمكن لهذا المركب أن يظهر هاتين الحزمتين؟  
 (ب) لمركب Fe(CO)<sub>5</sub> حزمتا كربونيل عند 2025، و 2000 cm<sup>-1</sup>. هل تضع PF<sub>3</sub> فوق CO أم تحتها في السلسلة الطيفية الكيميائية؟ اشرح باختصار. (المرجع: H. Mahnke, R. J. Clark, R. Rosanske, Reference: H. Mahnke, R. J. Clark, R. Rosanske, (and R. K. Sheline, *J. Chem. Phys.*, **1974**, *60*, 2997).

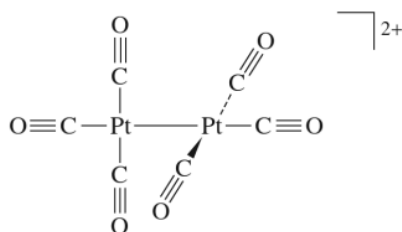
22-13 تم إعطاء الدليل على متشكلين للمركب Ru(CO)<sub>2</sub>(PEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>، أحدهما حيث يشغل الكربونيل موضعاً محورياً في بناء ثنائي الهرم الثلاثي، وفي الآخر حيث يشغل الكربونيل مواضع استوائية. هل يمكن لطيف الأشعة تحت الحمراء التمييز بين هذين المتشكلين؟ ما عدد اهتزازات الشد C-O المتوقعة لكل منهما؟  
 Reference: M. Ogasawara, F. Maseras, N. Gallego-Planas, W. E. Streib, (المرجع: O. Eisenstein, and K. G. Caulton, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 7468.)

23-13 علل المشاهدة أن لـ [Co(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> فقط تردد شد كربونيل أحادي.

24-13 بالإضافة إلى معقدات سداسي الكربونيل المبينة في الجزء 13-4، فقد ذكر الأيون [Ir(CO)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>. تنبأ عن مواقع اهتزاز شد الكربونيل في هذا المعقد. (المرجع: C. Bach, H. Willner, C. Wang, S. J. Rettig, J. Trotter, (and F. Aubke, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1996**, *35*, 1974).

25-13 لقد طوّرت طرق لكتيونات الفلزات الانتقالية الهومولبتيية Homolyptic الآن:

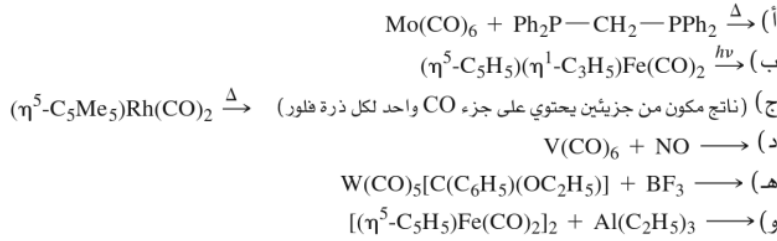
(أ) وتكوّن ثلاث من مثل هذه الكتيونات هي: [Pt(CO)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>، [Os(CO)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>، [Hg(CO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. تنبأ أي منها له أقل طاقة اهتزاز شد C-O في IR (المرجع: H. Willner and F. Aubke, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1997**, *36*, 2402).  
 (ب) يعتقد أن للكتيون [Pt(CO)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> البناء المبين ذا تماثل D<sub>2d</sub>. تنبأ عن عدد حزم شد C-O المشاهدة في IR لهذا الأيون، وتنبأ كذلك عن المنطقة التقريبية في الطيف حيث يمكن مشاهدة هذه الحزم.



**26-13** كتب تقرير عن أحد أول معقدات الثيونايتروسيل وهو  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{NS})$ . ولهذا المركب حزم كربونيل عند  $1962\text{ cm}^{-1}$  و  $2033\text{ cm}^{-1}$ . والحزم المقابلة لـ  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{NO})$  هي عند  $1955\text{ cm}^{-1}$  و  $2028\text{ cm}^{-1}$ . وعلى أساس دليل IR، هل تسلك NS كمستقبل  $\pi$  أقوى أم أضعف في هذه المركبات؟ اشرح باختصار. (المرجع: T. J. Greenough, B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins, and J. Trotter, Chem. Commun. (Cambridge), 1978, 1036.)

**27-13** للمركب  $[\text{Ru}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  حزمة IR قوية عند  $2199\text{ cm}^{-1}$  وكتب تقرير عن طيف  $[\text{Ru}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ . هل تتوقع الحزمة عند  $2199\text{ cm}^{-1}$  لمركب  $^{12}\text{C}$  أن تزاح إلى طاقة أعلى أم أقل لمركب  $^{13}\text{C}$  المشابه؟ (المرجع: C. Wang, B. B.ey, G. Balzer- Jöllenbeck, A. R. Lewis, S. C. Siu, H. Willner, and F. Aubke, Chem. Commun. (Cambridge), 1995, 2071.)

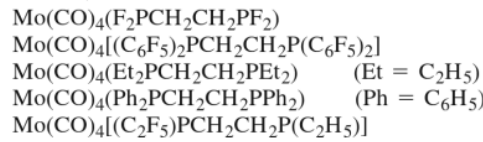
**28-13** تنبأ عن نواتج التفاعلات التالية:



**29-13** للمعقدات ذات الصيغة  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{phosphine})_2\text{Cl}$  حزم شد O—C مبينة أسفل. طابق حزم IR مع الفوسفين المناسب.  $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ ,  $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3$ ,  $\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$   
 $\nu(\text{CO}), \text{cm}^{-1}$ : 1923, 1965, 1984, 2004

$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PF}_3)$	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PCl}_3)$	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)$	(أ)
$[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$	$\text{W}(\text{CO})_6$	$[\text{Ta}(\text{CO})_6]^-$		(ب)
$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PCl}_3)_3$	$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PCl}_2\text{Ph})_3$	$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3$	$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{py}_3$ (py = pyridine)	(ج)

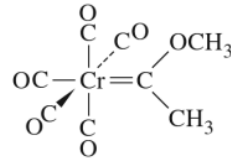
**30-13** لكل من المجموعات التالية، أي المعقدات يتوقع أن يكون لها أعلى اهتزاز شد O—C؟  
**31-13** رتب المعقدات التالية بحسب التردد المتوقع لحزم  $\nu(\text{CO})$ .



(المرجع: M. F. Ernst and D. M. Roddick, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 1624.)

**32-13** لـ  $\text{N}_2$  الحر اهتزاز شد (لم يشاهد في IR؛ لماذا؟) عند  $2331\text{ cm}^{-1}$ . هل تتوقع أن يكون اهتزاز شد للمتناسقة  $\text{N}_2$  عند طاقة أعلى أم أقل؟ اشرح باختصار.

**33-13** يبين طيف  $^1\text{H NMR}$  لمعدن الكربين المشاهد أسفل قمتين متساويتين في الشدة عند  $40^\circ\text{C}$ ، تبين  $\text{NMR}$  أربع قمم، اثنتين ذات شدة أقل، واثنتين ذات شدة أعلى. ويمكن تسخين المحلول وتبريده بشكل متكرر دون تغير

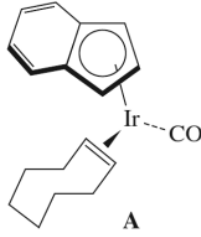


خواص NMR عند درجات الحرارة هذه. علل سلوك NMR.

**34-13** يبين طيف  $^1\text{H NMR}$  لـ  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2$  قمتين متساويتين في المساحة عند درجة حرارة الغرفة، ولكن لها أربع طنات ذات شدة نسبية 5:2:2:1 عند درجات الحرارة المنخفضة. اشرح. (المرجع: C. H. Campbell, and M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 1318.)



43-13 أعطى تفاعل معقد A مع  $C_{60}$  راسباً صلباً أسود اللون B وبالتشخيصات الطيفية التالية: طيف الكتلة:  $^1H$  NMR;  $M^+ = 1056$  : 7.65 ppm  $\delta$  (متعددة، 2H)، 7.48 (متعددة، 2H)، 6.89 (ثلاثية، 1H)، و5.97 (ثنائية، 2H): IR:  $\nu(CO) cm^{-1} = 1998$ .



(أ) اقترح بناء B.

(ب) كُتِبَ تقرير عن شد الكربونيل في A عند  $1954 cm^{-1}$ . كيف تتغير الكثافة الإلكترونية على Ir بالانتقال من A إلى B؟

(ج) عندما عوملت B بـ  $PPh_3$  تكون معقد C سريعاً مع بعض  $C_{60}$ . فما بناء C المحتمل؟ (المرجع:

(R. S. Koefod, M. F. Hudgens, and J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 8957.)

44-13 جزيء داي آيسوسيانوميثان،  $H_2C(NC)_2$ ، لم يفصل بعد على الرغم من بساطته، ولم يشخص بواسطة العلم البلوري لأشعة X- حتى وقت قريب. وقد استخدم في تحضيرات المركبات العضو معدنية على النحو التالي: أذيب  $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_3$  في تتراهيدروفيوران، ومن ثم تحلل ضوئياً شدلماً بعض CO ومكوناً مركب Q. وعند  $-40^\circ C$ ، أضيف محلول  $H_2C(NC)_2$  في داي كلوروميثان إلى محلول Q. وأدت كروماتوغرافيا العمود للمحلول الناتج إلى فصل المركب R. الذي له التشخيصات التالية: ( $^1H$  NMR في  $CD_2Cl_2$ ): 4.71  $\delta$  (مساحة نسبية 5)، 5.01 (2);  $^{13}C$  NMR: 210.5، 162.0، 83.4،  $\delta$ 50.1، 2147: IR: 2086، 2010، 1903  $cm^{-1}$ . اقترح بناء لـ Q و R. (المرجع: J. Buschmann, R. Bartolmäs, D. Lentz, *Angew. Chem., Intl. Ed.*, **1997**, *36*, 2372.)

45-13 يتفاعل مركب دايامرسيكلوبنتادايينيل تراي كربونيل  $[CpMo(CO)_3]_2$  و  $[CpW(CO)_3]_2$  في المحلول لتكوين معقد ثنائي الفلز المختلف  $Cp(CO)_3Mo-W(CO)_3Cp$ . ولذا لا يذهب التفاعل إلى الاكتمال؛ وينتج خليط حيث يكون  $[CpMo(CO)_3]_2$  و  $[CpW(CO)_3]_2$  في حالة اتزان مع المركب ذي الفلزين المختلفين. ويحكم وفرة المعقدات العضو معدنية الثلاث إحصائياً عدد شطايا  $CpMo(CO)_3$  و  $CpW(CO)_3$  الموجودة. وإذا أذيب 0.00100 mmol من  $[CpMo(CO)_3]_2$  و 0.00200 mmol من  $[CpW(CO)_3]_2$  في التولوين حتى الوصول إلى حالة الاتزان، فاحسب كميات المعقدات العضو معدنية الثلاث في المحلول في حالة الاتزان. (المراجع: T. Madach and H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch.*, **1979**, *34b*, 573.)

46-13 نتج عن إضافة  $BH_3 \cdot THF$  إلى ملاط من  $[K([15]crown-5)_2][Ti(CO)_6]$  في تتراهيدروفيوران عند  $-60^\circ C$  محلول أحمر حساس للهواء، فُصل منه الأيون Z، ولـ Z قمتا IR قويتان عند 1945 و  $1811 cm^{-1}$ . (ملحوظة: لـ  $[Ti(CO)_4(\eta^5-C_5H_5)]$  حزمتان عند 1921 و  $1779 cm^{-1}$ ). وتشاهد قمم أخرى عند 2495 و 2132 و  $2058 cm^{-1}$ ؛ وتكون هذه في المنطقة الطيفية حيث يحدث عادة شد B—H. وبين طيف  $^1H$  NMR عند  $95^\circ C$  - قمتين أحاديتين عريضتين لهما نسبة الشدة التالية: 3:1؛ وأصبحت هاتان القمتان أكثر تعقيداً عند درجات الحرارة المرتفعة. اقترح صيغة وبناء لـ Z. (المرجع:

(P. J. Fischer, V. G. Young, Jr., and J. E. Ellis, *Angew. Chem., Intl. Ed.*, **2000**, *39*, 189.)

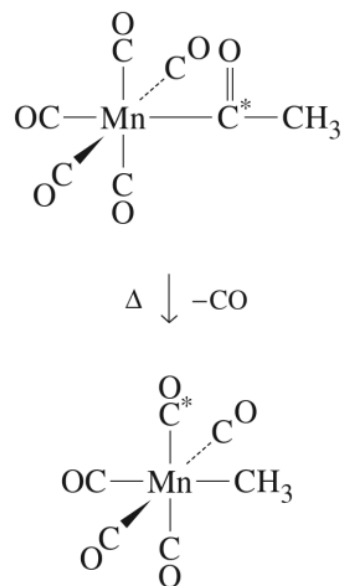
استخدم سوفت وير مجسمات جزيئية للمسائل التالية:

- 47-13 أ) كوّن واعرض مدارات  $\pi^*$  و  $\pi$  لمجموعة سيكلوبنتا دايينل،  $C_5H_5$ . وقارن النتائج مع الرسومات التخطيطية في الشكل 13-22. عرّف العقد التي تقع عبر سطح الذرات.
- ب) كوّن واعرض المدارات الجزيئية للفروسين. وعرف المدارات الجزيئية التي تنتج من تأثير مدارات  $\pi$  ليجاندي  $C_5H_5$  مع الحديد. حدّد المدارات التي تبين تأثير  $d_{xz}$  و  $d_{yz}$  للفلز مع الليجاندين، وقارن مع الرسم التخطيطي الذي يسبق تمرين 13-9.
- ج) قارن بين قيم الطاقة النسبية للمدارات الجزيئية مع المدارات الجزيئية المبينة في الشكل 13-28. وكيف تقارن قيم الطاقة النسبية للمدارات في الصندوق في الشكل 13-28 مع نتائج حساباتك؟
- د) غالباً ما يوصف مدار  $d_{z^2}$  أساساً بأنه غير رابط في الفروسين. هل تدعم نتائجك هذا الوصف؟
- 48-13 كوّن واعرض المدارات الجزيئية لأنيون ملح زايس المبين في الشكل 13-4. عرّف المدارات الجزيئية التي تبين كيف تتأثر مدارات  $\pi$  و  $\pi^*$  للإثيلين مع المدارات التي على البلاطين.
- 49-13 كوّن واعرض المدارات الجزيئية لـ  $Cr(CO)_6$ . وعرّف مدارات  $t_{2g}$  و  $e_g^*$  (الشكل 13-8). أثبت أن هنالك ثلاثة مدارات  $t_{2g}$  متكافئة ومتساوية الطاقة degenerate وأن هنالك مداري  $e_g^*$  متساويين في الطاقة. لماذا مداري  $e_g^*$  شكلان مختلفان؟

# الفصل

# 14

## التفاعلات العضو معدنية والمحفزات



تخضع المركبات العضو معدنية لتفاعلات كثيرة ومتنوعة، بحيث تقارن في تنوعها بتفاعلات الجزيئات العضوية. تتضمن هذه التفاعلات كسب الليجندات أو فقدانها أو كلا العمليتين. يشير التعديل الجزيئي إلى تكوين روابط بين فلز وآخر أو تكسيرها، أو حدوث تفاعلات على الليجاند نفسها.

تتضمن ميكانيكيات التفاعل عدداً من الخطوات عادة، وأحياناً لا يُنتج التفاعل مادة واحدة، وإنما نواتج متنوعة. إن جمع تسلسل سير خطوات التفاعل في دوائر تحفيزية (Catalytic cycles) قد تكون مفقودة في بعض الحالات من الناحية التجارية.

وفي هذا الفصل لن نحاول تغطية الأنواع المحتملة من التفاعلات العضو معدنية جميعها، بل سيتم التركيز على التفاعلات الأكثر شيوعاً وفائدتها في عمليات التحضير والتحفيز.

سوف نناقش التفاعلات العضو معدنية اعتماداً على المخطط التمهيدي التالي:

(1) التفاعلات التي تتضمن كسب الليجندات أو فقدانها.

(أ) تفكك الليجاند واستبدالها (Ligand dissociation and substitution).

(ب) الإضافة المؤكسدة (oxidative addition).

(ج) الحذف الاختزالي (Reductive elimination).

(د) التبادل النيوكليوفيلي (Nucleophilic displacement)

(2) التفاعلات التي تتضمن تعديل الليجاند.

(أ) الإدخال (Insertion)

(ب) إدخال الكربونيل (هجرة الألكيل) (alkyl migration) (carbonyl insertion)

(ج) حذف الهيدروجين (Hydride elimination)

(د) التجريد (Abstraction)

بعض أهم تفاعلات المركبات العضو معدنية يتضمن التغير في رقم التناسق للفلز من خلال كسب الليجانده أو فقدانها. في حال ثبات حالة التأكسد الأولية للفلز خلال التفاعل، فإن هذه التفاعلات تعد تفاعلات إضافية أو تفككاً. أما إذا تغيرت حالة التأكسد للفلز، فإنها تعد تفاعلات إضافة بالأكسدة أو بالحذف الاختزالي.

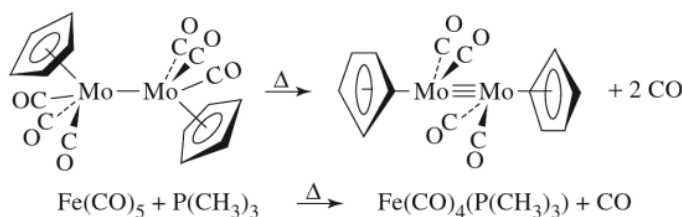
التفاعلات التي تتضمن كسب الليجانده أو فقدانها		
نوع التفاعل	التغير في رقم التناسق	التغير في حالة التأكسد الأولية للعنصر
الإضافة	يزداد	لا تأثير
التفكك	ينقص	لا تأثير
الإضافة بالأكسدة	يزداد	يزداد
الحذف الاختزالي	ينقص	ينقص

عند تصنيف هذه التفاعلات، من الضرورة تحديد حالة التأكسد الأولية للعنصر في المركب العضوي الفلزّي عادة. بشكل عام يمكن تطبيق الطريقة A (طريقة الزوج المانح، Donor pair method)، التي تم ذكرها في الفصل 13، لتعيين حالة التأكسد لاحقاً، سوف يتم إعطاء أمثلة في هذا الفصل ضمن تفاعلات الأكسدة بالإضافة. ولكن سوف نأخذ بعين الاعتبار تفاعلات تفكك الليجانده أولاً. عند حدوث تفاعلات التفكك مع تفاعلات الإضافة، فإنها تكون مفيدة في النواحي التحضيرية، كما أنها تزودنا بوسيلة لاستبدال الليجانده مثل أول أكسيد الكربون والفوسفينات بواسطة ليجانده أخرى.

### 1-1-14 إحلال الليجانده وتفككها

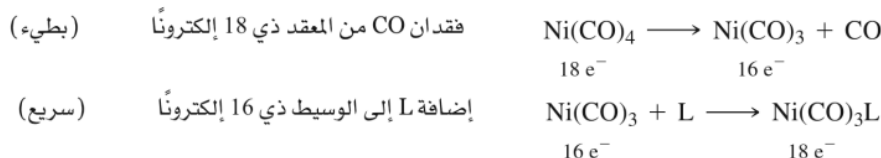
#### تفكك CO

يعطي الفصل 13 مقدمة قصيرة عن تفاعلات تفكك الكربونيل (CO) والتي يتم فيها فقدان أول أكسيد الكربون حرارياً أو فوتوكيميائياً. مثل هذه التفاعلات، قد تؤدي إلى إعادة تنظيم الجزيئات المتبقية حول الفلز، أو استبدال CO بواسطة ليجانده أخرى:



يتضمن نوع التفاعل الثنائي استبدال الليجانده، وهذه طريقة مهمة لتقديم ليجانده جديدة إلى المعقدات (Complexes) ويحتاج هذا إلى مناقشة إضافية.

معظم التفاعلات الحرارية التي تتضمن استبدال CO بواسطة ليجانده أخرى L، لها سرعات (Rates) لا تعتمد على تركيز L، وهي تفاعلات أحادية الرتبة (first order) بالنسبة لمعقد الفلز. وهذا السلوك يتوافق مع ميكانيكية التفكك التي تتضمن فقدان CO بشكل بطيء، يتبعه تفاعل سريع مع L:



يُعدّ فقدان CO من المعقد الثابت ذي 18 إلكترونًا  $\text{Ni(CO)}_4$  خطوة بطيئة نسبياً بالمقارنة مع إضافة L إلى المركب النشط ذي 16 إلكترونًا  $\text{Ni(CO)}_3$ . وبناءً عليه تكون الخطوة الأولى هي المحددة لسير التفاعل. هذه

الميكانيكية لها قانون السرعة (Rate law) التالي:

$$k_1[\text{Ni}(\text{CO})_4] = \text{السرعة}$$

بعض التفاعلات تظهر حركيات أكثر تعقيداً، مثل دراسة التفاعل:

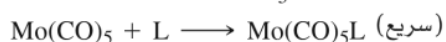


حيث أظهرت بأن صورة قانون السرعة لبضع ليجندات الفوسفين هي:

$$\text{Rate} = k_1[\text{Mo}(\text{CO})_6] + k_2[\text{Mo}(\text{CO})_6][\text{L}] = \text{السرعة}$$

الحدان في قانون السرعة يدلان على مسارين متوازيين لتكوين  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}$ . الحد الأول مرة أخرى يتبع

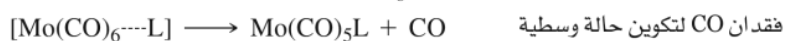
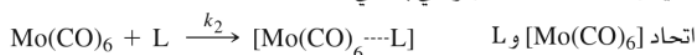
ميكانيكية التفكك:



$$k_1[\text{Mo}(\text{CO})_6] = \text{السرعة}_1$$

أما الحد الثاني في قانون السرعة فيتبع عملية الإضافة متضمنة تفاعل ثنائي الجزيء لكل من  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$

و  $\text{L}$  لتكوين حالة وسطية (transition state) والتي بالتالي تفقد  $\text{CO}$ :



تكوين الحالة الوسطية هي الخطوة المحددة للتفاعل في هذه الميكانيكية؛ قانون السرعة لهذا المسار هو:

$$k_2[\text{Mo}(\text{CO})_6][\text{L}] = \text{السرعة}_2$$

هناك أيضاً دليل قوي على أن المذيب له دور في الميكانيكية أحادية الرتبة لاستبدال  $\text{CO}$ ، ولكن لأن المذيب

موجود بكمية زائدة، فإنه لا يظهر في قانون السرعة. إن قانون السرعة الملاحظ في هذه الحالة هو نفسه القانون الذي ذكر آنفاً<sup>1</sup>.

بسبب المسارين؛ السرعة الكلية لتكوين  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}$  هي مجموع سرعات الميكانيكية الأحادية الجزيء

والثنائية الجزيء، السرعة<sub>1</sub> + السرعة<sub>2</sub>.

على الرغم من أن تفاعلات إحلال  $\text{CO}$  تتم مبدئياً بواسطة ميكانيكية التفكك، إلا أن مسار الإضافة على

الأغلب هو لمعقدات الفلزات الكبيرة (تزود أماكن أفضل لليجندات القادمة للدخول) للتفاعلات المتضمنة ليجندات نيوكليوفيلية قوية.

كما أشير سابقاً في المقدمة لهذا الجزء، وعلى الرغم من أن تفكك الليجاند وإضافتها يتضمن تغيرات في عدد

التناسق، إلا أنها لا تتضمن تغيرات في حالة التأكسد للفلز<sup>2</sup>.

### تفكك الفوسفين

أول أكسيد الكربون ( $\text{CO}$ ) ليس هو الليجاند الحرة التي تخضع لتفكك عن معقدات الفلز. بل هناك

ليجندات متعددة يمكن أن تتفكك. إن سهولة التفكك هي دالة على قوة الترابط بين الفلز والليجاند، كما أنها في

بعض الحالات دالة على درجة الازدحام لليجندات حول الفلز. هذه التأثيرات الفراغية تم التحقق منها لليجندات

متعددة، وخصوصاً الفوسفينات والليجندات المماثلة.

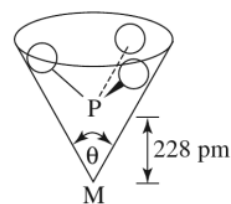
<sup>1</sup>W.D.Covey and T.L. Brown, *Inorg. Chem.*, 1973, 12, 2820.

<sup>2</sup>مع افتراض عدم حدوث تفاعل أكسدة-اختزال بين الليجاند والفلز.



الجدول 1-14  
الزوايا المخروطية لليجاند

زاوية مخروطية $\theta$	رابطة	زاوية مخروطية $\theta$	رابطة
136°	P(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	87°	PH <sub>3</sub>
137°	P(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	104°	PF <sub>3</sub>
145°	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	107°	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
170°	P( <i>cyclo</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>	109°	P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
182°	P( <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	118°	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
184°	P(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	124°	PCl <sub>3</sub>
194°	P( <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	131°	PBr <sub>3</sub>
		132°	P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>



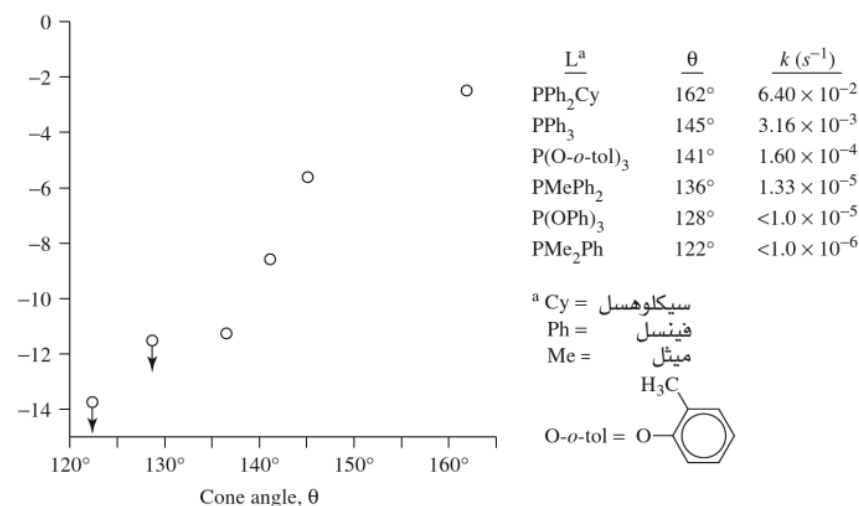
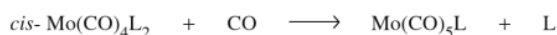
الشكل 1-14 الزاوية المخروطية لليجاند.

لوصف التأثيرات الحجمية (steric effects)، عرّف تولمان (Tolman) الزاوية المخروطية بالزاوية الرأسية  $\theta$  للمخروط، والتي تشمل نصف قطر فان ديرفال (van der Waals) للذرات الخارجية الأبعد في الليجاند، كما هو موضح في الشكل 1-14. <sup>3</sup> قيم الزوايا المخروطية لبعض الليجندات المختارة معطاة في الجدول 1-14. وكما هو متوقع، فإن وجود ليجنات ضخمة، لها زوايا مخروطية كبيرة، يمكن أن يؤدي إلى تفكك أسرع لليجاند نتيجة الازدحام حول الفلز. فعلى سبيل المثال، سرعة التفاعل.



والذي هو أحادي الرتبة لـ  $cis\text{-Mo(CO)}_4\text{L}_2$ ، يزداد بزيادة ضخامة الليجاند، كما هو موضح في الشكل 1-2؛ كلما كانت الزاوية المخروطية أكبر، كان فقدان الفوسفين أو الفوسفات أسرع <sup>4</sup>. إن التأثير الكلي جوهري. وعلى سبيل المثال، فإن السرعة كما هو ظاهر لليجاند الأكبر ضخامة هو أكثر بأربعة أضعاف من سرعة الليجاند الأقل ضخامة.

أمثلة متعددة أخرى على تأثير ضخامة الليجاند في تفكك الليجنات تم نشرها في الأدبيات الكيميائية (chemical literature) <sup>5</sup>. في العديد من تفاعلات التفكك، قد يكون تأثير ازدحام الليجاند أكثر أهمية من التأثيرات الإلكترونية (electronic effects) في تقدير سرعات التفاعل.



الشكل 1-2 ثابت سرعة التفاعل مقابل الزاوية المخروطية لتفكك الفوسفين.

<sup>3</sup>C.A. Tolman, *J. AM. Chem. Sec.*, **1970**, 92, 2953; *Chem. Rev.*, **1977**, 77, 313.

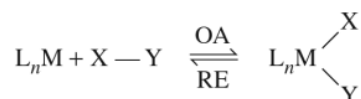
<sup>4</sup>D.J. Darensbourg and A.H. Graves, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 1257.

<sup>5</sup>M. J. Wovkulich and J. D. Atwood, *Organometallics*, **1982**, 1, 1316; J. D. Atwood, M. J. Wovkulich, and D. C. Sannenberg, *Acc. Chem. Res.*, **1983**, 16, 350.

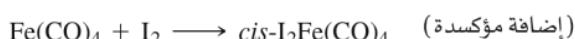
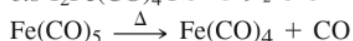
## 14-1-2 الإضافة المؤكسدة

تتضمن هذه التفاعلات كما يقترح الاسم، زيادة لكل من حالة التأكسد المتعارف عليها ورقم التناسق للفلز. تعدّ تفاعلات الإضافة المؤكسدة هي ضمن أهم التفاعلات العضو معدنية، وهي خطوات أساسية في معظم العمليات الحفزية. التفاعل من النوع العكسي، والذي يطلق عليه الحذف الاختزالي (Reductive elimination, RE). هو أيضاً مهم جداً.

هذه التفاعلات يمكن وصفها تخطيطياً بالمعادلة:



على سبيل المثال، يؤدي تسخين  $Fe(CO)_5$  بوجود  $I_2$  إلى تكوين  $cis-I_2Fe(CO)_4$ . التفاعل يتم على خطوتين:



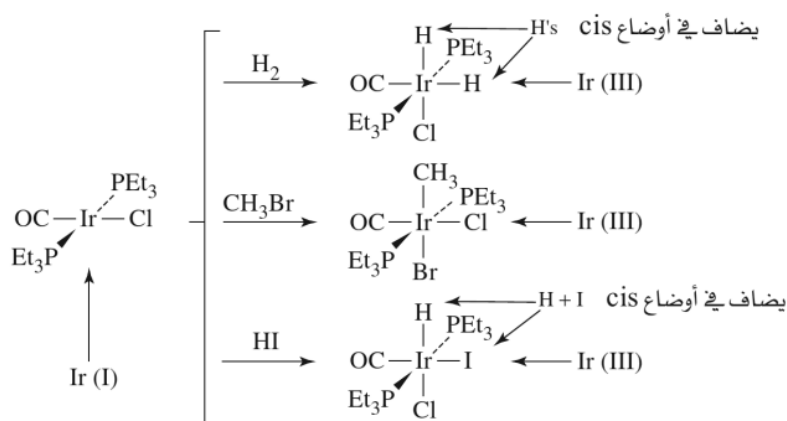
الخطوة الأولى: تتضمن تفكك CO لإعطاء الوسيط الجديد (0) رباعي التناسق. في الخطوة الثانية: يتأكسد الحديد رسمياً إلى الحديد (II)، ورقم التناسق يتمدد نتيجة إضافة لينجاندي الأيون. والخطوة الثانية هي مثال على الإضافة المؤكسدة. حيث تتضمن هذه الخطوة زيادة بقيمة 2 لكن من حالة التأكسد ورقم التناسق للفلز، مثل معظم الإضافات المؤكسدة.

من الممكن أن يكون مفيداً عند هذه المرحلة المراجعة باختصار تحديد حالات التأكسد. إن الليجندات المرتبطة تحدد بشكل عام شحنات الليجاندا الحرة (مثال: صفر لليجاندا المتعادلة مثل CO،  $I^-$ ،  $Cl^-$ ،  $CN^-$ ). ليجاندا ذرة الهيدروجين والجزور العضوية تعامل كأيونات سالبة (anions):



(قد يكون للشحنات المحددة على هذه الليجندات مغزى كيميائي قليل. فعلى سبيل المثال، في معقدات الميثيل، رابطة الكربون-الفلز هي تساهمية بشكل كبير، ويجب عدم رؤية هذه المعقدات على أنها تحتوي على أيون  $CH_3^-$  الحر. إن تحديد هذه الشحنات هو شكلي ومخطط آخر لعد الإلكترونات).

تفاعلات OA للمعقدات المربعة المسطحة  $d^8$  لها مغزى كيميائي خاص. وبالتالي سوف نستخدم مثل المعقد،  $trans-Ir(CO)Cl(PEt_3)_2$ ، لتوضيح هذه التفاعلات. (الشكل 14-3).

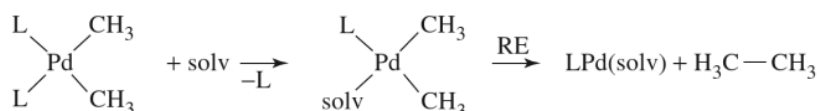


الشكل 14-3 أمثلة على تفاعلات الإضافة المؤكسدة.

الجدول 2-14  
 السرعات النسبية للحذف الاختزالي

$T(^{\circ}C)$	ثابت السرعة ( $s^{-1}$ )	معدن
60	$1.04 \times 10^{-3}$	
60	$9.62 \times 10^{-5}$	
80	$4.78 \times 10^{-7}$	

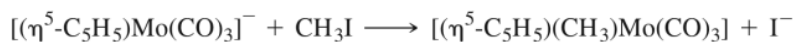
ممکن أن تكون النواتج المحذوفة بواسطة هذه التفاعلات مركبات عضوية مهمة ومفيدة (R-H, R-R', R-X). وفي بعض الحالات تخضع المتجزئات العضوية (R, R') إلى إعادة ترتيب أو لتفاعلات أخرى في أثناء ارتباطها بالفلز. وهناك أمثلة على هذه الظاهرة ستناقش لاحقاً في هذا الفصل. كما هو متوقع، فإن سرعة تفاعلات RE تتأثر أيضاً بخصامة الليجاند. مثال على هذا التأثير موضح في الجدول 2-14. تخضع معقدات cis-ثنائي الميثيل الثلاثة الظاهرة إلى RE بعد استبدال ليجاندا الفوسفين بواسطة جزئي مذيب (solv):



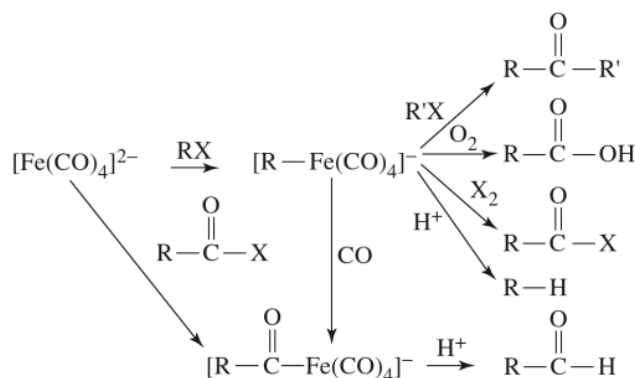
ينتج RE إيثان في كل حالة. فالمعدن الأكثر ازدحاماً،  $\text{Pd}(\text{CH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2$ ، هو الأسرع في الخضوع للحذف الاختزالي<sup>6</sup>.

#### 4-1-14 الإحلال النيوكليوفيلي

يمكن وصف تفاعلات إحلال الليجاندا بأنها استبدال نيوكليوفيلي، ويتضمن الليجاندا الداخلة كنيوكليوفيلات. من الممكن أن تتصرف المعقدات العضو معدنية ذاتياً، خصوصاً تلك التي تحمل شحنة سالبة، كنيوكليوفيلات. في تفاعلات الإحلال، على سبيل المثال، يمكن أن يحل الأيون السالب،  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]^-$  مكان اليود في أيوديد الميثيل:



<sup>6</sup>A. Gillie and J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 4933. تم أيضاً نشر السرعات لتفاعلات حذف اختزالي أخرى في هذا المرجع.

الشكل 5-14 مسارات التحفيز باستخدام  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ 

$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$  هونيوكليوفيل عضو معدني مفيد جداً. لقد قام كل من كوك وكولمان بتطوير تحضير المركب الأصيل لهذا النيوكليوفيل،  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  والمعروف بشكل شائع بمادة كولمان، بمفاعلة الصوديوم مع  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  في الديوكسان<sup>7</sup>:



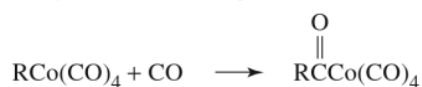
يمكن استخدام الناتج من هذا التفاعل في تحضير العديد من المركبات العضوية. على سبيل المثال: المهاجمة النيوكليوفيلية لـ  $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$  على الهاليد  $\text{RX}$  العضوي ينتج  $[\text{RFe}(\text{CO})_4]^-$ ، والذي يمكن بالتالي تحويله إلى ألكانات، كيتونات، أحماض كربوكسيلية، الدهيدات، هاليدات الأحماض، أو نواتج عضوية أخرى.

هذه التفاعلات ملخصة في الشكل 5-14، لاحظ أن  $[\text{RFe}(\text{CO})_4]^-$  يخضع لتفاعلات من أنواع أخرى بالإضافة إلى الإحلال النيوكليوفيلية، كما هو موضح لبعض الأمثلة في الشكل. ويمكن إيجاد تفاصيل إضافية عن هذه التفاعلات في الأدبيات<sup>8</sup>.

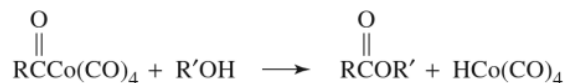
أيون سالب آخر مفيد هو  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ، تم تطوير كيميائه من قبل هيك (Heck)<sup>9</sup>. وهو نيوكليوفيل معتدل،  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  ويمكن تحضيره باختزال  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  بواسطة الصوديوم، كما أنه يتفاعل مع الهاليدات العضوية لتوليد معقدات الألكيل:



يتفاعل معقد الألكيل مع أول أكسيد الكربون (CO) ليدخل بوضوح CO ضمن رابطة كوبات ألكيل (سوف نتأقش تفاعلات الإدخال لاحقاً في هذا الفصل) ليعطي معقد الأسيل (يحتوي الليجانده  $(\text{a}-\text{C}(\text{=O})\text{R})$ ).



يمكن أن يتفاعل معقد الأسيل بدوره مع الكحولات ليعطي أسترات:



يمكن أن يولد تفاعل  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ، الحمض القوي، مع القاعدة  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  ليجعل العملية الكاملة تحفيزية. تم دراسة أيونات سالبة نيوكليوفيلية أخرى متعددة للمعقدات العضو معدنية، والنيوكليوفيلية النسبية لعدد

<sup>7</sup>M. P. Cooke, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 6080; J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.*, **1975**, 8, 342; R. G. Finke and T. N. Sorrell, *Org. Synth.*, **1979**, 59, 102.

<sup>8</sup>J. P. Collman, R. G. Finke, J. n. Cawse, and J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 2515; *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 4766.

<sup>9</sup>R. F. Heck, in I. Wender and P. Pino, eds., *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, Vol. 1, Wiley, New York, 1986, pp. 373-404.

من أيونات الكربونيل السالبة، وتم نشرها<sup>10</sup>. سوف يناقش التماثل بين هذه الأيونات السالبة لعناصر المجموعة الرئيسية في الفصل 15.

## 2-14

### التفاعلات المتضمنة تعديل الليجان

هناك حالات عديدة معروفة تدخل فيها الليجان أو شظية جزئية نفسها ضمن رابطة الفلز-الليجان. على الرغم من الاعتقاد بأن بعض هذه التفاعلات تحدث مباشرة، أي إدخال بخطوة واحدة، فإن العديد من تفاعلات "الإدخال" هي أكثر تعقيداً، ولا تتضمن خطوة إدخال مباشرة إطلاقاً. وتعدّ تفاعلات إدخال الكربونيل هي الأكثر دراسة من هذه التفاعلات؛ وسوف تتم مناقشة هذه التفاعلات، ومناقشة مقدمة موجزة لبعض تفاعلات الإدخال الشائعة كذلك.

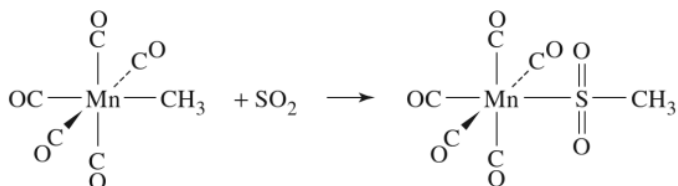
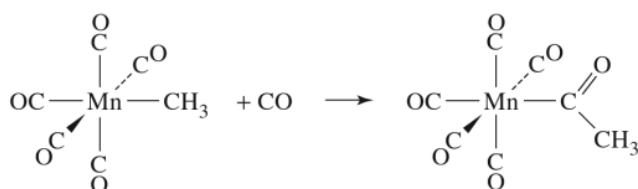
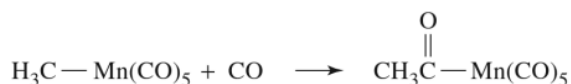
### 1-2-14 الإدخال

يمكن وصف التفاعلات في الشكل 14-6 بأنها إدخال 1، 1، مما يدل على أنّ الرابطين بالنسبة للجزء المدخل هي مع الذرة في الجزء نفسها. فعلى سبيل المثال، في الإدخال الثاني، كل من Mn، و CH<sub>3</sub> مرتبطتان مع الكبريت في SO<sub>2</sub> المدخل.

إدخالات 1، 2 تعطي نواتج تكون فيها الروابط مع الجزء المدخل مع الذرات المجاورة لهذا الجزء. على سبيل المثال: في تفاعل HCo(CO)<sub>4</sub> مع رباعي فلورو إيثيلين، كما هو موضح في الشكل 14-7، توجد بالنواتج مجموعة Co(CO)<sub>4</sub> مرتبطة مع ذرة كربون واحدة و H مرتبطة مع ذرة الكربون المجاورة.

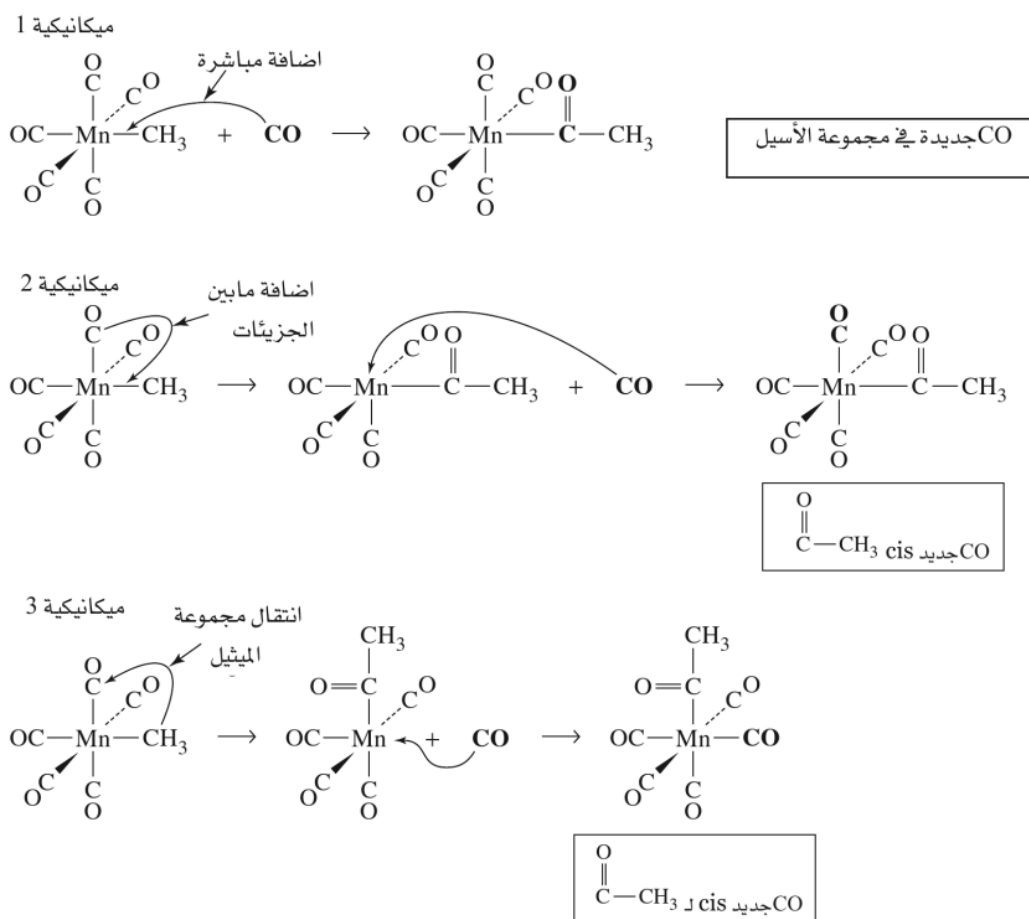
### 2-2-14 إدخال الكربونيل (هجرة الأكيل)

إن تفاعل إدخال الكربونيل ربما يكون أكثر تفاعل إدخال تمت دراسته، وهو يتضمن تفاعل CO مع معقد الأكيل ليعطي ناتج الأكيل [—C(=O)R]. فعلى سبيل المثال: تفاعل CH<sub>3</sub>Mn(CO)<sub>5</sub> مع CO لديه الستوكيومترية (العلاقة المولية) التالية:



الشكل 14-6 أمثلة على تفاعلات الإدخال 1، 1

<sup>10</sup>R. E. Dessy, R.L. Pohl, and R.B. King, *J. Am. chem. Soc.*, 1966, 88, 5121.

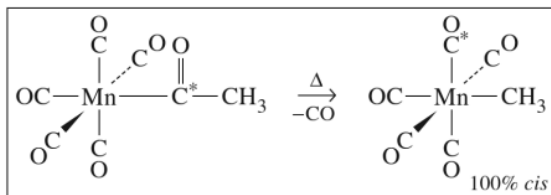


**الشكل 14-8:** الميكانيكيات المحتملة لتفاعلات إدخال CO مجموعات الأسيل تظهر كـ  $\text{—C(=O)—CH}_3$ . للتوضيح: الشكل الهندسي الحقيقي حول كربون الأسيل هو ثلاثي.

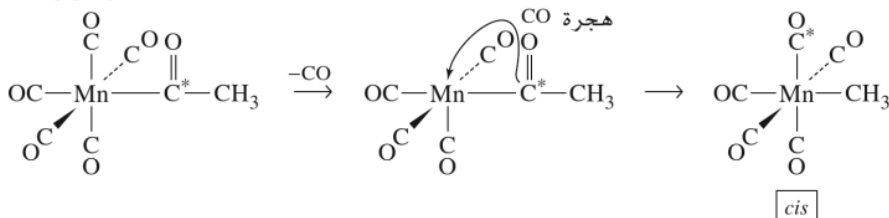
(3) عندما يتم إجراء التفاعل العكسي بوجود  $^{13}\text{C}$  في ليجاند الكربونيل cis لمجموعة الأسيل، يعطي ناتج بنسبة 1:2 cis إلى trans (cis و trans تعود على موقع CO الموسوم بالنسبة لـ  $\text{CH}_3$  في الناتج). بعض CO الموسوم يُفقد أيضاً في أثناء التفاعل.

يمكن أن تقيم الميكانيكيات الآن بالاعتماد على البيانات الآتية: أولاً: تستثنى ميكانيكية 1 قطعياً بواسطة التجربة الأولى. الإدخال المباشر لـ  $^{13}\text{CO}$  يجب أن ينتج  $^{13}\text{C}$  في ليجاند الأسيل؛ ولعدم وجوده، فإن هذه الميكانيكية لا يمكن أن تكون إدخالاً مباشراً. ثانياً: تتسجم ميكانيكية كل من 2 و 3، من الناحية الأخرى، مع نتائج هذه التجربة. يشير مبدأ المعكوسية الميكروسكوبية إلى أن أي تفاعل عكسي يجب أن يكون له مسارات متماثلة للتفاعلات الأمامية والعكسية، أي السير في اتجاهات متعاكسة. (هذا المبدأ يشبه فكرة أن المسار الأسفل على سطح سلسلة جبلية يجب أن يكون نفسه بغض النظر عن اتجاه التنقل). إذا كان التفاعل الأمامي هو هجرة الكربونيل (ميكانيكية 2)،

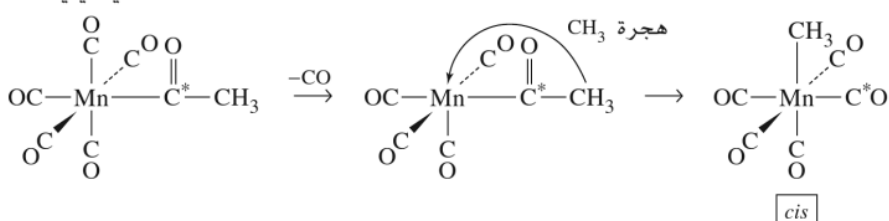
ميكانكية 2 مقابل ميكانكية 3



ميكانكية 2



ميكانكية 3



الشكل 9-14 ميكانيكيات التفاعلات العكسية لهجرة CO وإدخال الألكيل (1). C\* تدل على موقع <sup>13</sup>C

فيجب أن يسير التفاعل العكسي بفقدان ليجاند CO، يتبعه هجرة CO من ليجاند الأسيل إلى الجانب الفارغ (empty site).

لأن هذه الهجرة على الأغلب لا تتم على موقع ترانس، فإن الناتج جميعه يجب أن يكون cis.

أما إذا كانت الميكانكية هي هجرة الألكيل (ميكانكية 3)، فيجب أن يسير التفاعل العكسي نحو فقدان الليجان CO، يتبعه هجرة جزء الألكيل من ليجاند الأسيل إلى الجانب الفارغ. مرة أخرى، يجب أن يكون الناتج كله cis. الميكانيكيتان 2 و 3 سوف تنقل CO الموسوم في مجموعة الأسيل إلى موقع cis. وبالتالي تتوافق مع البيانات العملية للتجربة الثانية (الشكل 9-14)

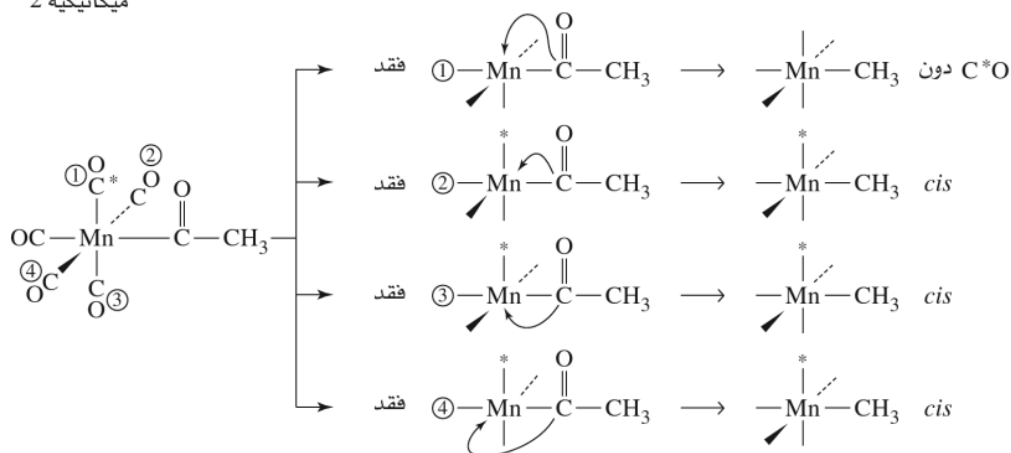
### تمرين 1-14

وضّح أن تسخين  $\text{CH}_3\text{-}^{13}\text{C}\text{-Mn(CO)}_5$  قد لا يتوقع منه إعطاء ناتج cis بالاعتماد على ميكانكية 1.

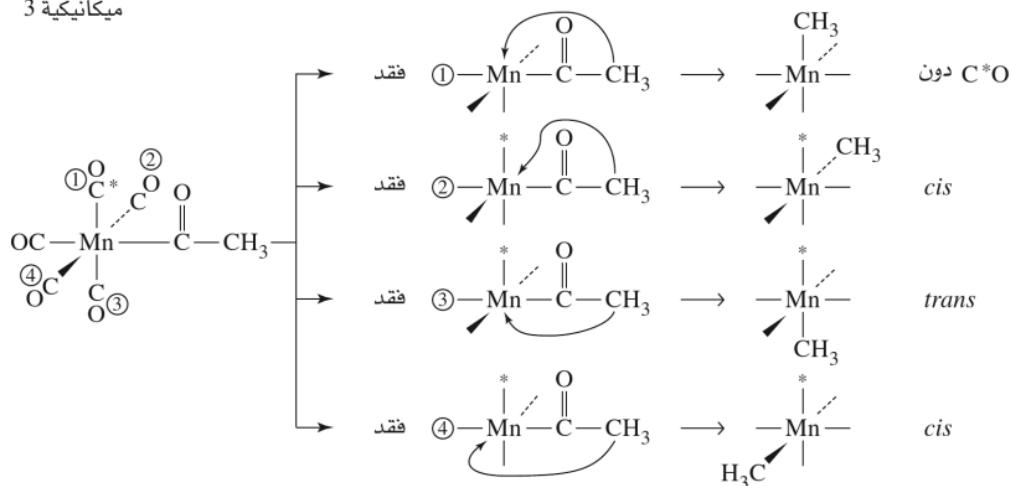
تميز التجربة الثالثة بشكل حاسم بين ميكانكيتي 2 و 3. هجرة CO في ميكانكية 2، بوجود  $^{13}\text{CO}$  cis لليجان الأسيل، يتطلب هجرة CO من ليجاند الأسيل إلى الجانب الفارغ. والنتيجة أن 25% من الناتج يجب أن لا يحتوي على  $^{13}\text{CO}$  الموسوم، و 75% يجب أن يحتوي على CO الموسوم cis للألكيل، كما هو موضح في الشكل 10-14. وأما من الناحية الأخرى، فإن هجرة الألكيل، ميكانكية 3 يجب أن تنتج 25% دون وسم، و 50% موسوم cis للألكيل، و 25% موسوم trans للألكيل، لأن هذه النسبة بين cis و trans وجدت بالتجربة، والدليل يدعم ميكانكية 3، والذي هو المسار المقبول لهذا التفاعل.

النتيجة هو أن التفاعل الذي ظهر للوهلة الأولى بأنه يتضمن إدخال CO، وغالباً ما وصف كهذا، لا يتضمن إدخال CO إطلاقاً. من الشائع عند التدقيق أن يتبين بأن بعض التفاعلات تختلف جوهرياً عما تبدو عليه في البداية.

## ميكانيكية 2



## ميكانيكية 3



لأي ميكانيكية بديلة محتملة.

قد يكون "إدخال الكربونيل" كتفاعل في المواقع أكثر تعقيداً مما وصف هنا. في هذا التفاعل كما في التفاعلات الكيميائية جميعها، يجب أن تكون لدى الكيميائيين القابلية لإجراء دراسات ميكانيكية، والاحتفاظ بعقلية متفتحة

**الشكل 10-14** ميكانيكيات التفاعلات العكسية لهجرة CO وإدخال الألكيل (2).  $\text{C}^*$  تدل على موقع  $^{13}\text{C}$

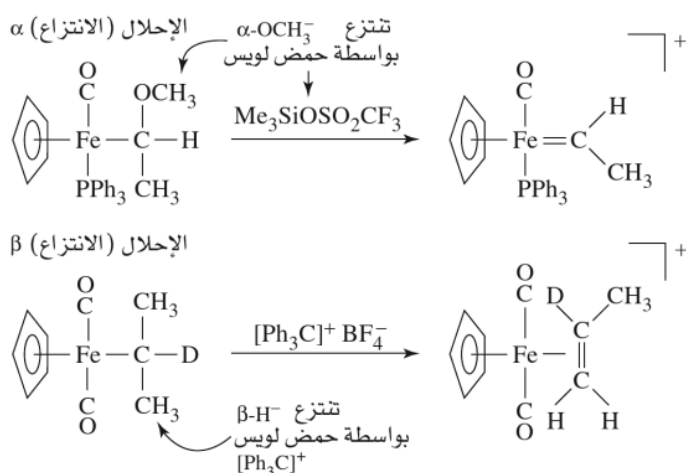
لا يمكن إثبات أي ميكانيكية؛ ولكن من المحتمل دائماً اقتراح بدائل تتوافق مع البيانات المعروفة. نقطة أخيرة بخصوص ميكانيكية هذه التفاعلات لا بد من توضيحها؛ في المناقشة السابقة للميكانيكيتين 2 و 3، تم الافتراض بأن الوسيط هو هرم رباعي، ولا تحدث إعادة تنظيم إلى أشكال أخرى (مثل مثلث ثنائي الهرم). دراسات وسمية أخرى، تتضمن تفاعلات  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  الموسوم مع الفوسفين، أيدت وجود الوسيط الهرم الرباعي<sup>12</sup>.

## تمرين 12-14

تنبأ توزيع الناتج لتفاعل  $\text{cis-CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_4(^{13}\text{CO})$  مع  $\text{PR}_3(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$

<sup>12</sup>T.C. Flood, J.E. Jensen, and J.A. Salter, J. Am. chem. Soc., 1981, 103, 4410 والمراجع المذكورة فيه





الشكل 12-14 Abstraction Reaction تفاعل الانتزاع.

تحتاج ميكانيكية حذف  $\beta$  إلى انتقال الهيدروجين إلى جانب تناسقي فارغ. وفي نهاية المطاف هناك أنواع أخرى من تفاعلات الحذف معروفة (مثل حذف الهيدروجين من مواقع  $\alpha$ ،  $\gamma$ )، يمكن للقارئ المهتم الرجوع إلى مصادر أخرى تحتوي أمثلة على هذه التفاعلات<sup>15</sup>.

## 5-2-14 التجريد

تفاعلات التجريد هي تفاعلات حذف لا يتغير فيها رقم التناسق للفلز. فهي بشكل عام تتضمن إزالة مجموعة أو ذرة من الليجاند، وذلك عادة بفعل مادة خارجية (Reagent)، مثل حمض لويس. نوعان من تفاعلات التجريد،  $\alpha$ ،  $\beta$ ، موضحة في الشكل 14-12؛ وتتضمن بشكل متتابع، إزالة مجموعات أو ذرات من مواقع  $\alpha$ ،  $\beta$ ، (بالنسبة للفلز) من الليجندات المرتبطة. وُزِدَ حذف  $\alpha$  سابقاً، في تحضير معقدات الكارباين في الجزء 13-6-3.

بالإضافة إلى وجود اهتمام جوهري لدى الكيميائيين بها، فإن التفاعلات العضو معدنية مهمة جداً أيضاً صناعياً، وخصوصاً في تطوير حفازات لتفاعلات لها أهمية تجارية. الاهتمام التجاري في علم التحفيز نشطته المشكلة الأساسية التي تتمثل في كيفية تحويل خامات رخيصة نسبياً (مثل: الفحم، والبتترول، والماء) إلى جزيئات ذات قيمة تجارية. وهذا كثيراً ما يتضمن - بوصفه جزءاً من العملية الصناعية - تحويل جزيئات بسيطة إلى جزيئات أكثر تعقيداً (مثل: تحويل الإيثيلين إلى أسيتالديهايد، والميثانول إلى حمض الخل، ووحدات البناء العضوية إلى بوليمرات)، أو تحويل جزيء واحد إلى آخر من النوع نفسه (ألكين معين إلى آخر)، أو تفاعل انتقائي على جانب جزيئي معين (مثل: استبدال الهيدروجين بواسطة الديوتيريوم، الهدرجة الانتقائية لرابطة ثنائية معينة). تاريخياً، العديد من الحفازات غير متجانسة بطبيعتها-وهذا يعني، مواد صلبة لديها جوانب تحفيزية نشطة على سطحها، بحيث يكون السطح فيها فقط معرضاً للتفاعلات. والحفازات المتجانسة، ذائبة في وسط التفاعل، وهي أصناف جزيئية أسهل للدراسة والتعديل لتطبيقات محددة من الحفازات غير المتجانسة.

## 3-14

### التحفيز العضو معدني

<sup>15</sup>J. D. Fellmann, R. R. Schrock, and D. D. Traficant, *Organometallics*, 1982, I, 481; J. P. Collman, L. S. Hegdus, J. R. Norton, and R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University, Science Books, Mill Valley, CA, 1987, and references therein.

قد يزود التصميم المناسب لجزئيات الحفاز العمليات المحفزة انتقائية عالية؛ وليس من المستغرب بأن تطوير حفازات متجانسة عالية الانتقاء أصبح من الأولويات التي تهتم بها الصناعة. وليس كل حلقة حفازة، على أي حال قد تكون فعّالة أو مربحة لدرجة كافية لتكون ذات مردود تجاري.

وفي أمثلة التحفيز التالية سيجد القارئ أنه من المفيد تعريف الحفازات والأصناف التي تنتج في كل حلقة كاملة للتفاعل. بالإضافة إلى ذلك، الخطوات المنفردة في هذه الحلقات تزود أمثلة لأنواع المختلفة للتفاعلات العضو معدنية التي تم تقديمها في هذا الفصل. كما يجب النظر إلى الميكانيكيات المقترحة المعروضة في هذا الجزء كموضوع قابل للتعديل في حال خضوعه لبحث إضافي.

### 1-3-14 مثال على التحفيز:

#### الديترة بالتحفيز

عند إضافة فقاعات غاز الديوتيريوم ( $D_2$ ) خلال محلول بنزين لـ  $TaH_3(C_5H_5)_2$  عند حرارة مرتفعة، فإن ذرات الهيدروجين في البنزين تستبدل ببطء بواسطة الديوتيريوم، وفي آخر الأمر ينتج بيرديوتيريوبنزين،  $C_6D_6$  (يستخدم على سبيل المثال مذبذباً في NMR)<sup>16</sup>. يحدث إحلال لـ  $D$  مكان  $H$  في سلسلة متتابعة من خطوات الحذف الاختزالي والإضافة المؤكسدة، كما هو موضح في الشكل 13-14

الخطوة الأولية في هذه العملية هي فقدان  $H_2$  (رسمياً، حذف اختزالي) من  $TaH_3(C_5H_5)_2$  ( $\eta^5$ ) ذي الـ 18 إلكترونًا لينتج  $TaH(C_5H_5)_2$  ( $\eta^5$ ) ذو الـ 16 إلكترونًا. يتفاعل  $TaH(C_5H_5)_2$  ( $\eta^5$ ) بعدها مع البنزين في الخطوة الثانية (إضافة مؤكسدة) لينتج شكل ذو 18 إلكترونًا يحتوي على مجموعة الفينيل المرتبطة بواسطة رابطة  $\sigma$  مع الفلز.

هذا الشكل يخضع لفقدان  $H_2$  مرة ثانية ليعطي شكلاً ذا 16 إلكترونًا آخر،  $TaH-C_6H_5(C_5H_5)_2$  ( $\eta^5$ ). فيما بعد يضاف  $D_2$  إلى  $TaH-C_6H_5(C_5H_5)_2$  ( $\eta^5$ ) (إضافة مؤكسدة أخرى) لينتج شكلاً ذو 18 إلكترونًا (الخطوة 4)، والذي في الخطوة النهائية يحذف  $C_6H_5D$ . تكرر هذه السلسلة المتعاقبة مع وجود زيادة  $D_2$  يؤدي في نهاية الأمر إلى  $C_6D_6$ . يتم توليد الصنف المحفز  $TaD(C_5H_5)_2$  ( $\eta^5$ ) في كل حلقة متتابعة.

### 2-3-14 الهيدروفورميل

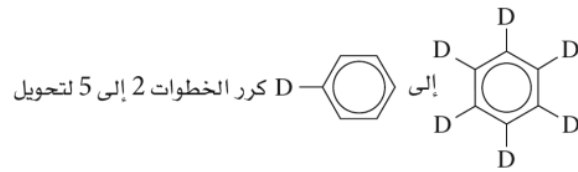
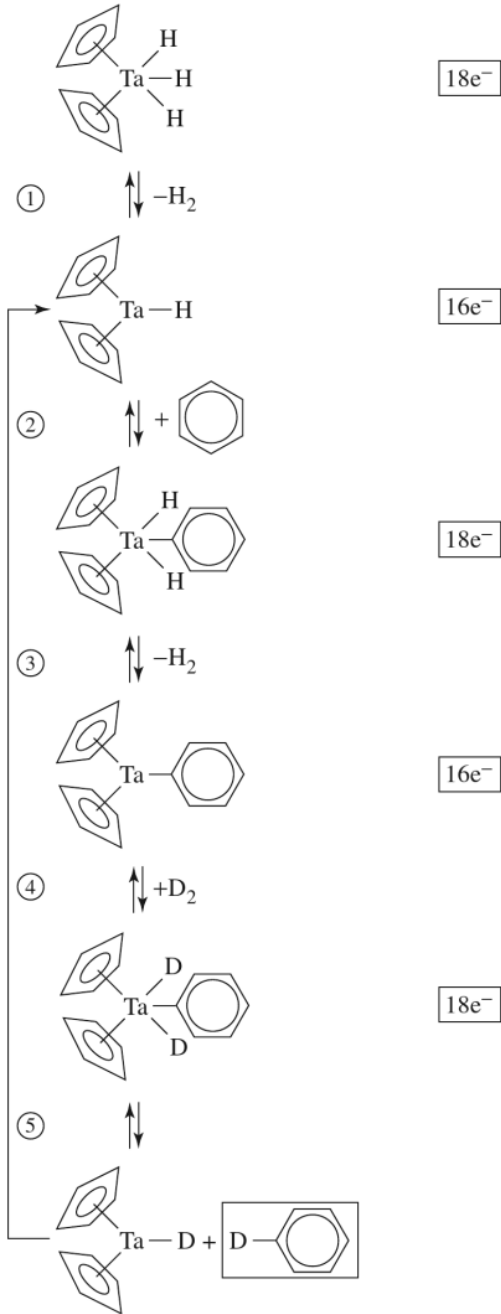
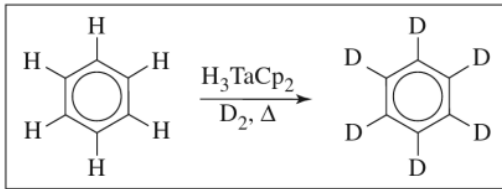
عملية الهيدروفورميل أو أكسو (oxo) مفيدة تجارياً في تحويل الألكينات الطرفية إلى نواتج عضوية أخرى متعددة، وخصوصاً تلك النواتج التي تزداد بها سلسلة الكربون بذرة أخرى. من هذه العمليات: تحويل الألكين ذي الصيغة  $R_2C=CH_2$  إلى الألدريد  $R_2C=CHO$ ، موضح في الشكل 14-14<sup>17</sup>.

يمكن تصنيف كل خطوة في حلقة الهيدروفورميل بناءً على نوع التفاعل العضوي الفلزّي المميز كما هو مبين في الشكل. الوسائط المحتوية على الكوبالت في هذه الحلقة تتقل بتتابع بين الصنفين 18- و 16- إلكترونًا.

تتفاعل الأصناف ذات الـ 18- إلكترونًا رسمياً لتختزل إلكترونين من إلكتروناتها (بواسطة تفكك الليجاند، إدخال 1، 2 للألكين المرتبط، هجرة الألكيل، الحذف الاختزالي)، أما الأصناف ذات الـ 16- إلكترونًا فيزيد عدد إلكتروناتها المتعارف عليه (بواسطة ارتباط الألكين، أو  $CO$ ، أو بالإضافة المؤكسدة). نلاحظ شيوع مثل هذا السلوك في حلقات التحفيز المتضمنة معقدات عضو معدنية، وتعتمد الفاعلية الحفزية بشكل كبير على قدرة الفلز للتفاعل عن طريق وسائط 18- و 16- إلكترونًا متعددة.

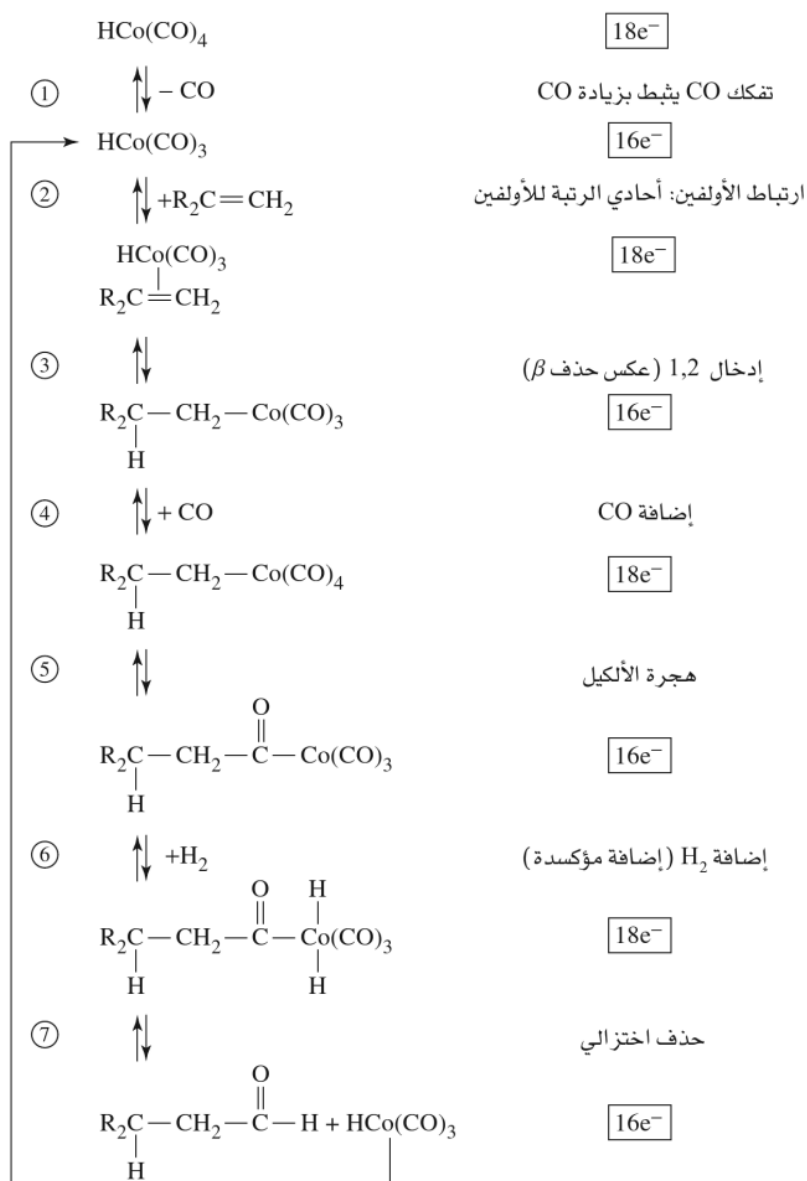
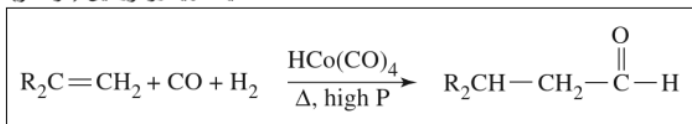
<sup>16</sup>J. W. Lauher and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 1729; and References therein.

<sup>17</sup>R. F. Heck and D. S. Breslow *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 83, 4023; see also F. Heck, *Adv. Organomet. Chem.*, 1966, 4, 243.



الشكل 13-14 الديترة بالتحفيز.

عملية الهيدروفورميل (أوكسو)



الشكل 14-14 عملية الهيدروفورميل (أوكسو).

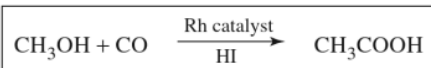
تستحق بعض الخطوات في عملية الهيدروفورميل التعليق. فالخطوة الأولى تتضمن تفكك CO من  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  التي تثبط بواسطة ضغط CO العالي، علاوة على ذلك فإن الخطوة الرابعة تحتاج إلى CO؛ ومن ثم فإن الحصول على سرعات ونواتج قصوى يتطلب التحكم الحذر بهذا الضغط<sup>18</sup>. أما الخطوة الثانية، فهي أحادية الرتبة للألكين؛ وهي الخطوة البطيئة (المتحكم بها بالسرعة). وفي الخطوة الثالثة: يتكون الناتج بصورة أفضل بوجود مجموعة  $\text{CH}_2$  بدلاً من مجموعة  $\text{CR}_2$  المرتبطة مع الفلز؛ هذه الميزة لارتباط  $\text{CH}_2$  مع الفلز تزداد بوجود مجموعات مزدحمة. في حين تتضمن الخطوة 6 إضافة  $\text{H}_2$  (OA)؛ ولكن ضغط  $\text{H}_2$  إلى الوسيط ذي 16- إلكترونات في خطوة 3، قد يؤدي بالتالي إلى حذف ألكان:

<sup>18</sup> للمزيد من المعلومات عن ظروف التفاعل، انظر: for more information on reaction conditions, see G. W. Parshall and S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, 2nd., John Wiley & Sons, New York, 1992, pp. 106- 111.

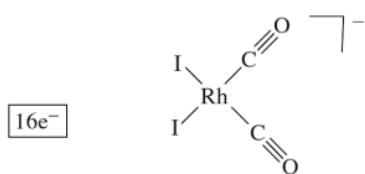




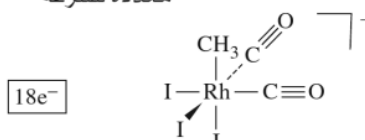
مونساتولتحضير حمض الخل



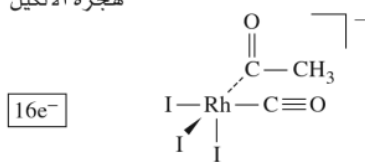
الميكانيكية المقترحة



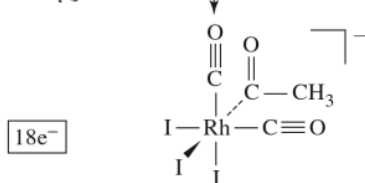
② إضافة مؤكسدة خطوط محددة للسرعة



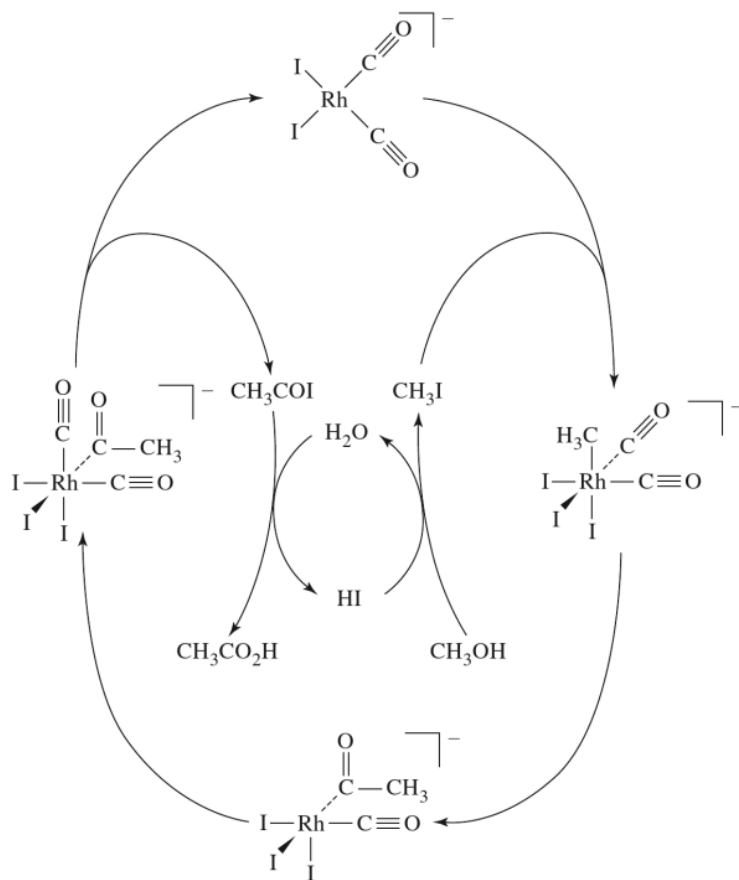
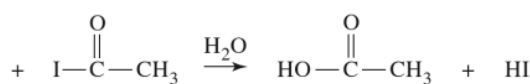
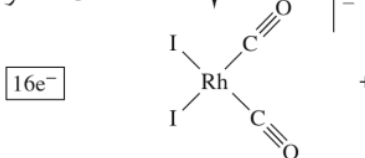
③ إدخال =CO هجرة الألكيل



④ ارتباط CO



⑤ حذف اختزالي



الشكل 14-16 عملية مونساتولتحضير حمض الخل. (المراجع: A. Haynes, B. E. Mann, D. J. Gulliver, G. E. Morris, and P. M. Maitlis, J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 8567, and M. Cheong, R. Schmid, and T. Ziegler, Organometallics, 2000, 19, 1973.)

$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$  (التي يمكن أن تحتوي على مذيب في الجوانب التناسقية الفارغة) تتجدد، كما يظهر في الشكل.

بالإضافة إلى الحفازات المبينة على الروديوم، تم تطوير حفازات مبينة على الأيريديوم في عملية معروفة بعملية كاتيفا (Cativa Process). نظام الأيريديوم هنا يتبع حلقة تحفيزية مشابهة لنظام الروديوم في الشكل 14-16، حيث يبدأ بإضافة مؤكسدة لـ  $\text{CH}_3\text{I}$  إلى  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ . الخطوة الأولى في نظام الأيريديوم هي أكثر سرعة مقارنة مع تلك التي في عملية مونساتنو. أما الخطوة الثانية فهي أكثر بطئاً؛ الخطوة الثانية المتضمنة هجرة الألكيل، هي الخطوة المحددة للسرعة في عملية كاتيفا<sup>24</sup>.

<sup>24</sup>M. Cheong, R. Schmid, and T. Ziegler, Organometallics, 2000, 19, 1973, والمراجع المذكورة فيه.

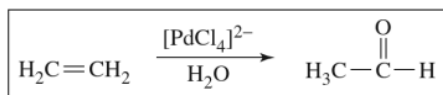
## 4-3-14 عملية فاكر (شميدت)

تستخدم عملية فاكر أو شميدت لتحضير الأسييتالدهيد من الإيثيلين، وتتضمن حلقة تحفيزية تستخدم  $\text{PdCl}_4^{2-}$ . مخطط توضيحي موجز للحلقة المقترحة لهذه العملية يظهر في الشكل 14-17. الخطوة الرابعة في الحلقة هي فعلياً أكثر تعقيداً من تلك الظاهرة في الشكل، كما أنها كانت موضوعاً مكثفاً للدراسة<sup>25</sup>.

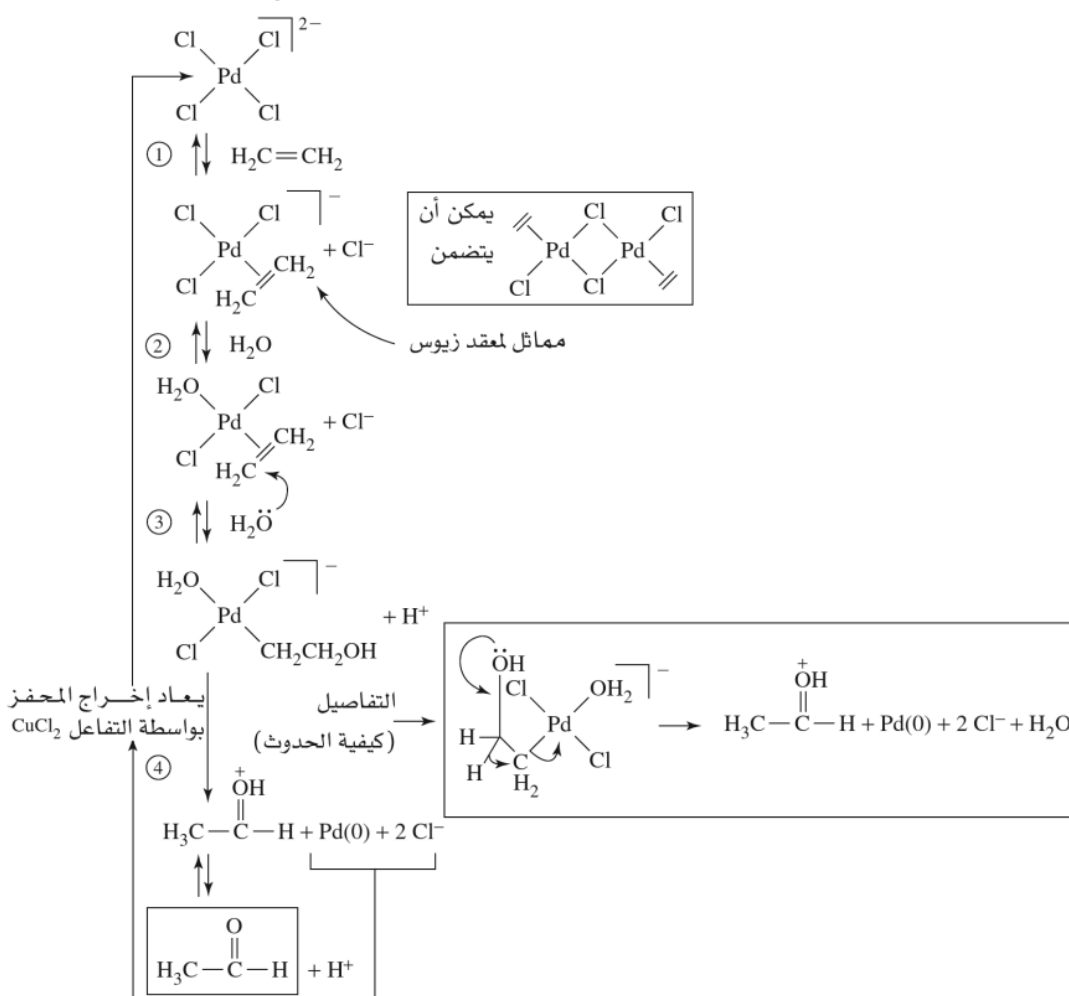
الميزة المهمة لهذه العملية أنها تستخدم قدرة البالاديوم على تكوين معقدات مع المتفاعلات الإيثيلين، مع الكيمياء المهمة للإيثيلين التي تحدث خلال ارتباطه مع الفلز. بكلمات أخرى يعدل البالاديوم السلوك الكيميائي للإيثيلين لتمكين حدوث تفاعلات لا يحدثها للإيثيلين الحر.

وبالصدفة معقد الإيثيلين الأول مع البالاديوم في الشكل 14-17 متكافئ إلكترونيًا (isoelectronic) مع معقد زيوس  $[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)]^-$  (Zeise's complex).

عملية فاكر (شميدت)



أو آلية محتملة



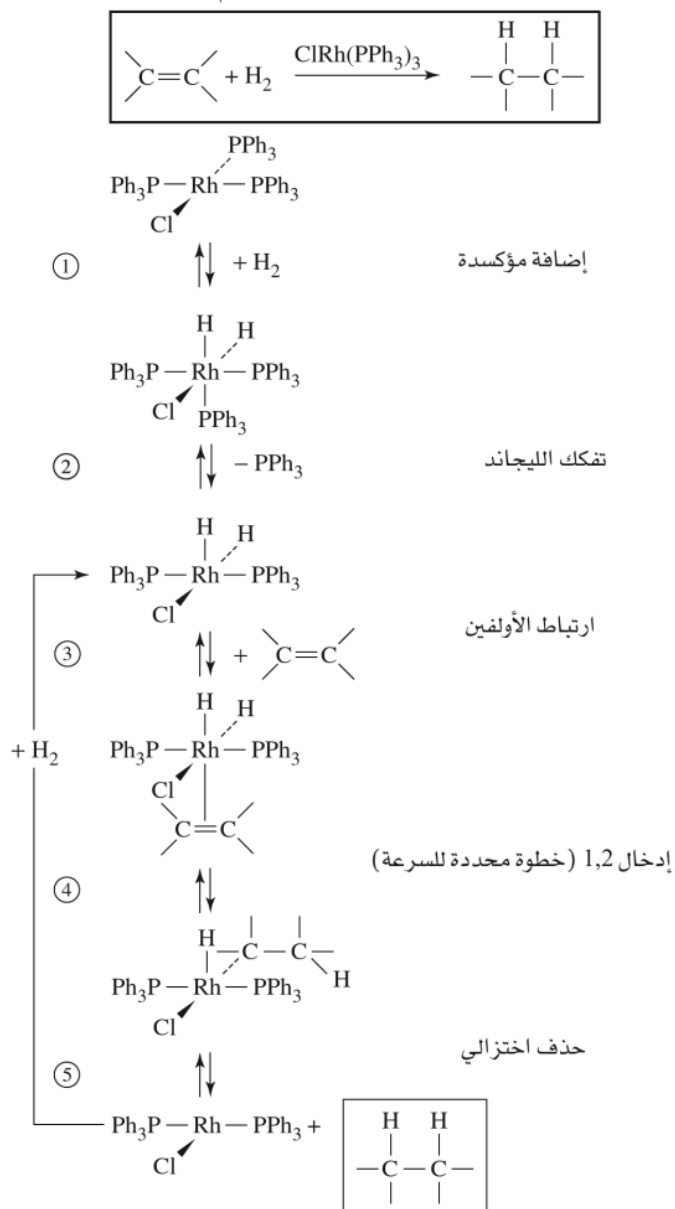
الشكل 14-17 عملية فاكر (شميدت)



## 5-3-14 الهدرجة بواسطة حفاز وكنسون

حفاز وكنسون  $\text{RhCl}(\text{pPh}_3)_3$ ، هو نفسه ليس مركباً عضوياً معدنياً، ولكنه يشارك في أنواع التفاعلات نفسها كما هو متوقع للمركبات العضو معدنية رباعية التناسق؛ فعلى سبيل المثال، هناك تفاعلات عديدة لديها تشابه مع حفاز فاسكا (Vaska's Catalyst)،  $\text{trans-IrCl}(\text{CO})(\text{pPh}_3)_2$ ، يشارك  $\text{RhCl}(\text{pPh}_3)_3$  في عمليات حفزية وغير حفزية واسعة التنوع. وتقوم ليجندات الفوسفين المزدحمة بدور مهم في جعل المعقد انتقائياً. مثال واحد يتضمن الهدرجة التحفيزية للألكين، يظهر في الشكل 14-18<sup>26</sup>.

الهدرجة باستخدام حفاز وكنسون


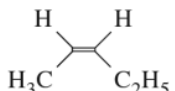
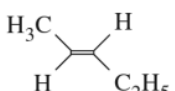
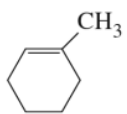
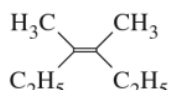


الشكل 14-18 هدرجة بالتحفيز متضمنة حفاز وكنسون.

<sup>26</sup>B. R. James, *Adv. Organomet. Chem.*, 1979, 17, 319; see also J. P. Collman, L. S. Hegerdus, J. R. Norton, and R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1987, pp. 531-535, and references therein.

## الجدول 3-14

السرعات النسبية للهدرجة باستخدام حفاز ولكنسون عند 25°C.

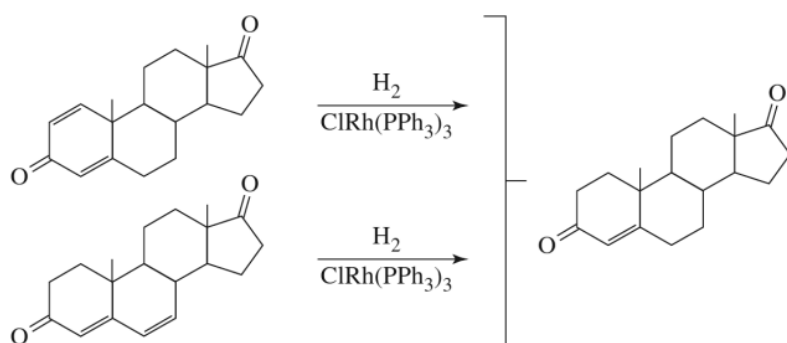
المركب الخاضع للهدرجة	ثابت السرعة $\times 100 (L mol^{-1} s^{-1})$
	31.6
	9.9
	1.8
	0.6
	<0.1

المصدر: A. J. Birch and D. H. Williamson, *Org. React.*, **1976**, 24, 1.

أول خطوتين في هذه العملية تنتج الصنف التحفيزي  $RhCl(H)_2(PPh_3)_2$ ، والذي لديه جانب تناسقي فارغ. رابطة  $C=C$  ثنائية ترتبط في هذا الجانب، وتكتسب ذرة الهيدروجين المرتبطة مع  $Rh$ ، ومن ثم تغادر إذا لم تكن الرابطة الثنائية معاقة بالازدحام. التأثير موضح في الجدول 3-14، والذي يظهر السرعات النسبية للهدرجة باستخدام حفاز ولكنسون.

في الجزيئات المحتوية على عدة روابط ثنائية، تختزل الرابطة الثنائية الأقل إعاقاً. أما المواقع الأكثر إعاقاً فإنه لا يمكنها أن ترتبط مع  $Rh$  بفاعلية (على الأغلب بسبب وجود الفوسفينات المزدحمة). ونتيجة ذلك فإنها لا تتفاعل بسرعة. حفاز ولكنسون مفيد في الهدرجة الانتقائية للروابط  $C=C$  غير المعاقة بالازدحام. الشكل 14-19 يظهر أمثلة على ذلك.

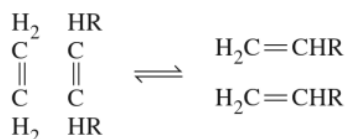
بسبب أن انتقائية حفاز ولكنسون تعود إلى نتيجة ليجندات ثلاثي الفوسفين المزدحمة بدرجة كبيرة، فإن بالإمكان التحكم بالانتقائية بصورة دقيقة باستخدام فوسفينات لديها زوايا مخروطية مختلفة عن  $PPh_3$ . إن حفاز ولكنسون والمركبات المشابهة التي لديها ليجندات فوسفين مختلفة مفيدة في حلقات تحفيزية أخرى متعددة.



الشكل 14-19 الهدرجة الانتقائية بواسطة حفاز ولكنسون.

## 14-3-6 التبادل المزدوج للأولفين

التبادل المزدوج للأولفين، اكتشف أولاً في الخمسينيات (1950s)، ويتضمن التبادل المتعارف عليه لـ  $CR_2$ :  
(ألكيل  $R = H$ ) بين الألكينات. على سبيل المثال، التبادل المزدوج بين جزيئات ذات الصيغة  $H_2C = CH_2$  سوف يُنتج جزيئين من  $HRC = CHR$ :

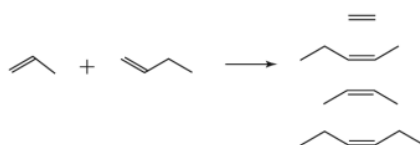


تتكون روابط ثنائية جديدة بين ذرتي الكربون العليا والسفلى في المخطط، وتبقى الروابط الثنائية الأصلية كما هي<sup>27</sup>:

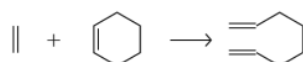
## مثال:

توقع النواتج المحتملة للتبادل المزدوج للأولفينات التالية: تأكد من وجود جزيئين لهما التركيب نفسه من التبادل المزدوج (تخضع لتبادل مزدوج ذاتي).

(أ) بين بروبين و 1-بيوتين.



(ب) بين إيثلين وهكسين حلقي.



المثال b هو مثال على تبادل مزدوج لفتح حلقة (ring-opening metathesis (ROM)). وفيه يفتح التبادل المزدوج حلقة الألكين الحلقي. التفاعل العكسي لهذه العملية يدعى (تبادل مزدوج لإغلاق حلقة ring-closing metathesis (RCM) على الأغلب. مثال على التبادل المزدوج لإغلاق حلقة موضح في الشكل 14-22.

## تمارين 14-6

توقع نواتج التبادل المزدوج:

(أ) بين جزيئين بروبين.

(ب) بين بروبين وبوبيوتان حلقي.

التبادل المزدوج الانعكاسي الذي يمكن تحفيزه بمعقدات عضو معدنية متعددة، كان موضوع تحقيقات كثيرة، ونشر العديد من الملخصات في هذا الموضوع<sup>28</sup>. في العام 1970 اقترح هيرسون وشاوفن (Hérisson and Chauvin) أن هذا التفاعل يحضر بمعقدات الكربين (الألكيدين) التي تتفاعل مع الألكينات من خلال تكوين وسائط بيوتان حلقي متفلز، كما يظهر في الشكل 14-20.<sup>29</sup>

هذه الميكانيكية تعرف الآن بميكانيكية شاوفن (Chauvin mechanism) وتلفت الكثير من الدعم، ويعتقد بأنها مسار الغالبية العظمى من تفاعلات التبادل المزدوج المحفز بالفلزات الانتقالية.

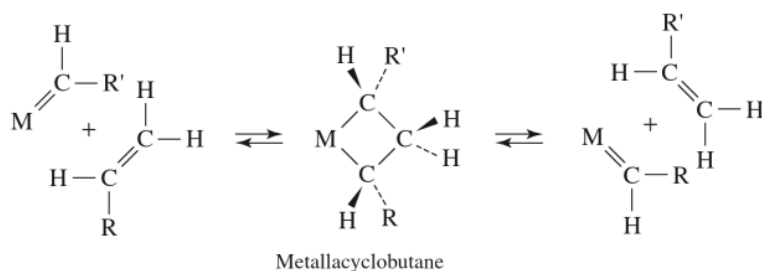
<sup>27</sup> مناقشات لتاريخ تفاعل التبادل المزدوج مكتوبة من قبل اثنين من مكتشفي التفاعل يمكن أن توجد في:

R. L. Banks, *Chemtech*, 1986, 16, 112 and H. Eleuterio, *Chemtech*, 1991, 21, 92.

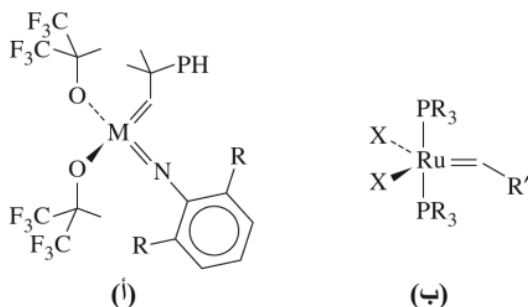
<sup>28</sup> على سبيل المثال، انظر:

T. M. Trnka and R. H. Grubbs, *Acc. chem. Res.*, 2001, 34, 18, and A. Fürstner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, 39, 3012.

<sup>29</sup> J.-L. Hérisson and Y. Chauvin, *Makromol. Chem.*, 1970, 141, 161.



الشكل 20-14 تبادل الألوفين المزدوج.

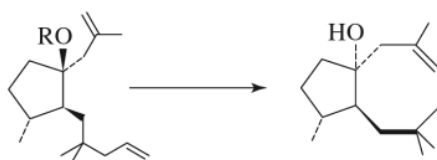


الشكل 21-14 (أ) حفازات التبادل المزدوج (ب) حفازات غريس (X = Cl, Br)

في هذه الميكانيكية، يتفاعل أولاً معقد كربين فلزي مع الألكين لإعطاء وسيط بيوتان حلقي متفلز. يمكن لهذا الوسيط أن يعود إلى المتفاعلات، أو يكون نواتج جديدة؛ وبسبب أن الخطوات في العملية جميعها متزنة، ينتج خليط اتزاني للألكينات. معظم الحفازات المدروسة بعناية والتي تؤثر في التبادل المزدوج للألكين هي من نوعين، موضحة في الشكل 14-21 حفازات شروك (Schrock) مثال للتبادل المزدوج وهي الأكثر فاعلية بين حفازات التبادل المزدوج جميعها، إلا أنها حساسة للأكسجين والماء بصورة عامة. هذه الحفازات متوافرة تجارياً. والحفاز المحتوي على  $R = Mo = M$  أيزوبروبيين يدعى أحياناً حفاز شروك (Schrock's catalyst). مثال على تفاعل يطبق هذا الحفاز هو الخطوة الأخيرة لتحضير الناتج الطبيعي داكلول (dactyolol)، يظهر في شكل 14-22.<sup>30</sup>

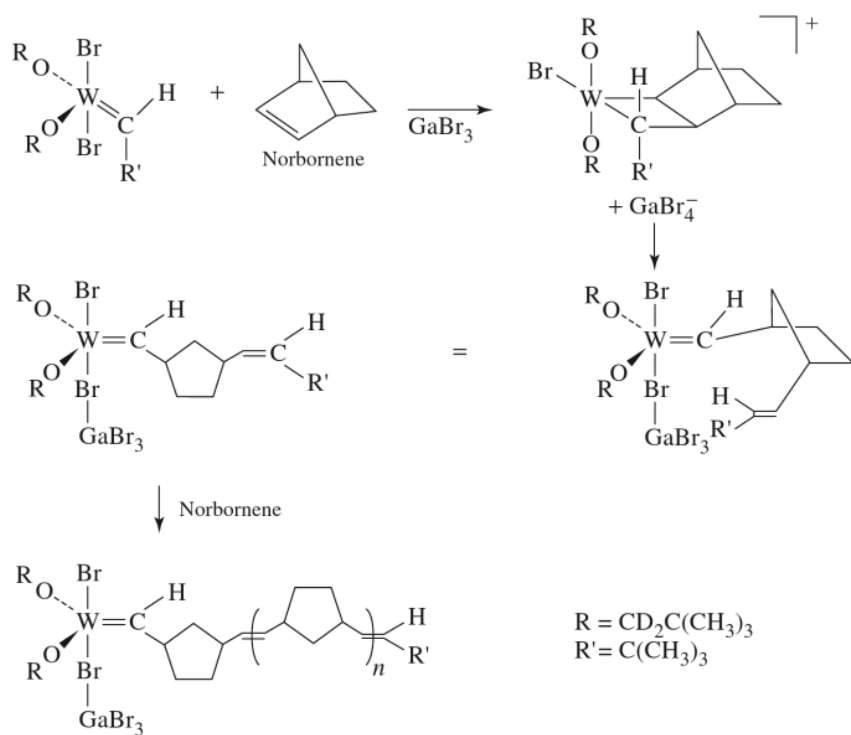
التفاعل الموضح في الشكل 14-22 مثال على التبادل المزدوج لإغلاق حلقة (RCM)، وفيه يؤدي التبادل المزدوج للرابطين المزدوجتين إلى تكوين حلقة. مثل التبادل المزدوج الدارج، يعتقد بأن التبادل المزدوج لإغلاق الحلقة يحدث عن طريق وسيط بيوتان حلقي متفلز؛ وهذا الوسيط هو المسؤول عن جمع ذرات الكربون الأصلية على شكل حلقة.

بشكل عام فإن حفازات غريس (Grubbs catalysts) للتبادل المزدوج لها نشاط حفزي أقل من حفازات شروك (Schrock)، ولكنها أقل حساسية تجاه الأكسجين والماء. وهي أيضاً رخيصة بالمقارنة مع حفازات الموليبيدينوم والتجستون. الحفاز المحتوي على  $R =$  سيكلوهكسل،  $X = Cl$  و  $R' =$  فينيل يلقى اهتماماً متميزاً، ويسوق كحفاز غريس (Grubbs's catalyst). لهذه الحفازات متطلب واحد وهو وجود ليجندات فوسفينية مزدحمة.



الشكل 22-14 التبادل المزدوج لإغلاق الحلقة (RCM).

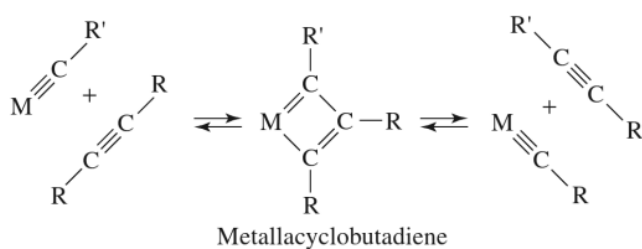
<sup>30</sup>A. Fürstner and K. Longemann, J. Org. chem., 1996, 61, 8746.



الشكل 14-25 النوربورنين باستخدام حفاز كربين.

تنوع شائق لتبادل الأولفين المزدوج يتمثل في استخدام معقدات الكربين لتحفيز بلمرة الألكين، وذلك عبر وسيط بيوتان حلقي متفلز كذلك. مثال على ذلك استخدام  $W(CH - t-Bu)(OCD_2 - t-Bu)_2Br_2$  كحفاز في بلمرة فتح حلقة النوربورنين (Norbornene) بوجود  $GaBr_3$ . كما يظهر في الشكل 14-25.<sup>35</sup> بيانات البروتون و $^{13}C$  NMR متفقة مع التركيب المقترح للبيوتان الحلقي المتفلز، وكذلك نمو البوليمر لكربون الكربين.

يمكن أن تخضع الألكينات كذلك إلى تفاعلات التبادل المزدوج المحفزة بواسطة معقدات الكربين للفلزات الانتقالية. حيث يعتقد بأن الوسائط في هذه التفاعلات هي أصناف بيوتان حلقي متفلز، يتكون بإضافة الكاين عبر رابطة فلز-كربون الثلاثية للكرباين (الشكل 14-26). أظهرت بعض التركيبات لعدة أنواع من معقدات البيوتان الحلقي المتفلز التي تم تقديرها تحفيزاً للتبادل المزدوج للألكين.<sup>36</sup>



الشكل 14-26 التبادل المزدوج للألكين.

<sup>35</sup>J. Kress, J. A. Osborn, R. M. E. Greene, K. J. Ivin, and J. J. Rooney, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 899.

<sup>36</sup>W. A. Nugent and J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley-Interscience, New York, 1988, p. 311, المراجع المذكورة فيه U. H. W. Bunz and L. Kloppenburg, *Angew. Chem., Int., Ed.*, **1999**, 38, 478.

## 4-14

## الحفازات غير المتجانسة

بالإضافة إلى عمليات التحفيز المتجانسة المذكورة سابقاً، فإن العمليات غير المتجانسة التي تتضمن أصنافاً حفازة صلبة مهمة جداً، على الرغم من صعوبة تأكيد الصورة الدقيقة للتفاعلات التي تحدث على سطح الحفاز. من الكيماويات الـ 20 المنتجة في 1995 بكميات ضخمة في الولايات المتحدة، هناك 14 منها تم إنتاجها تجارياً بواسطة عمليات تتضمن حفازات فلزية على الأقل؛ معظم هذه العمليات تتضمن تحفيزاً غير متجانس. أمثلة مختارة من 2001 معطاة في الجدول 5-14.<sup>37</sup>

الجدول 5-14  
مركبات كيميائية رائدة وحفازات فلزية

المركب	انتاج U.S 2001 ( $\times 10^9$ kg)	مثال على الحفاز الفلزي المستخدم
إيثيلين	22.56	
بروبيلين	13.20	TiCl <sub>3</sub> or TiCl <sub>4</sub> + AlR <sub>3</sub> (R = ألكيل)
يوريا	12.65	
201 - ثنائي كلوروايثان	9.36	FeCl <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub>
بنزين	6.42	Pt على Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> support
إيثيل بنزين	4.65	AlCl <sub>3</sub>
ستيرين	4.22	ZnO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
أكسيد الإيثيلين	3.35	Ag
كيومين	3.16	
3,1 - بيوتاديين	1.72	أو أكسيد فلز آخر Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
أكريلونيترييل	1.35	BiPMe <sub>12</sub> O <sub>40</sub>
فينيل أستيات	1.26	Pd أملاح

إن طرق تحضير الحفازات، وأي معلومات عن طريقة عملها، وتكون العديد من الحالات، ملكية لنتاج استثمارات مشتركة ضخمة. وعلى الرغم من ذلك، فمن المهم أن نذكر أن العديد من هذه العمليات هي تطبيقات عملية مهمة للتفاعلات العضو معدنية.

## 1-4-14 بلمرة زيغلر-ناتا

في العام 1955 نشر زيغلر ومساعدوه أن محاليل TiCl<sub>4</sub> في المذيبات الهيدروكربونية، وبوجود Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>، تعطي محاليل متجانسة قادرة على بلمرة الإيثيلين.<sup>38</sup> وفيما بعد تم تطوير العديد من عمليات البلمرة الأخرى لبلمرة الألكينات باستخدام ألكيلات الألمنيوم مع معقدات العناصر الانتقالية. مخطط توضيحي للميكانيكية المحتملة لعملية زيغلر-ناتا مقترح من قبل كوزي (Cossee) وأرلمان (Arلمان) مبين في الشكل 14-27.<sup>39</sup>

يتفاعل TiCl<sub>4</sub> أولاً مع ألكيل الألمنيوم ليعطي TiCl<sub>3</sub>، والذي في تفاعل إضافي مع ألكيل الألومنيوم يعطي معقد ألكيل التيتانيوم، كما يظهر في الشكل. يمكن أن يدخل بعدها الإيثيلين (أو البروبيلين) ضمن رابطة تيتانيوم-كربون ليكون ألكيل الأطول. هذا الألكيل عرضة بعدها لإدخال الإيثيلين لإطالة السلسلة.

وعلى الرغم من صعوبة فهم ميكانيكية عملية زيغلر-ناتا، إلا أن الإدخالات المباشرة للمركبات العضوية متعددة الربط ضمن روابط تيتانيوم-كربون تم إثباتها، مما دعم ميكانيكية كوزي-أرلمان. ومع ذلك تم اقتراح ميكانيكية بديلة، تتضمن التكوين الأولي للألكيلدين من معقد ألكيل الفلز، يتبعه إضافة الإيثيلين ليعطي بيوتاً حلقياً متفلزاً<sup>40</sup>،

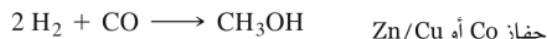
<sup>37</sup>R. Chang and W. Tikkanen, *The Top Fifty Industrial Chemicals*, Random House, New York, 1988; Chem Eng. News, June 24, 2002, p. 61. The 1995 and 2001 data are not directly comparable because of differences in data collection. لا يمكن مقارنتها بسبب الاختلافات في جمع البيانات. 1995 - 2001 بيانات الأعوام.

<sup>38</sup>K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breiland, and H. Martin, *Angew. Chem.*, 1955, 67, 541.

<sup>39</sup>J. Cossee, *J. Catal.*, 1964, 3, 80; E. J. Arلمان, *J. Catal.*, 1964, 3, 89; E. J. Arلمان and J. cossee, *J. catal.* 1964, 3, 99.

<sup>40</sup>J. J. Eisch, A. M. Poitrowski, S. K. Brownsetein, E. J. Gabe, and F. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 7219.

نواتج هذا التفاعل هي خليط متكافئ من  $H_2$  و  $CO$  (يُدعى الغاز المحضر أو غاز سين، synthesis gas أو syn gas)؛ يمكن أن ينتج  $CO_2$  كناتج جانبي، ويمكن أن يستخدم بحفازات غير متجانسة لتحضير مركبات عضوية متنوعة مفيدة. فعلى سبيل المثال، تستخدم عملية فيشر-تروبش (Fischer-Tropsch process)، التي طورت بواسطة كيميائيين ألماني في بدايات 1900، حفازات فلزية انتقالية لتحضير هيدروكربونات، وكحولات، وألكينات، ونواتج أخرى من الغاز المحضر<sup>44</sup>. مثل:

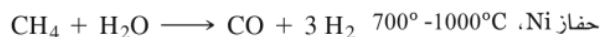


هناك حفازات غير متجانسة متعددة تم استخدامها صناعياً-على سبيل المثال، فلزات انتقالية على سطح  $Al_2O_3$ ، وخليط من أكاسيد الفلزات الانتقالية.

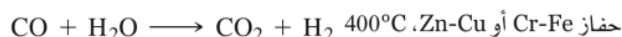
معظم هذه العمليات تم إجراؤها تحت ظروف غير متجانسة. ومع ذلك فقد كان هناك اهتمام واسع لتطوير أنظمة متجانسة لتحفيز تحويل فيشر-تروبش.

تم استخدام هذه العمليات لإنتاج الوقود المصنوع من قبل عدد من الدول خلال الحرب العالمية الثانية. وعلى الرغم من ذلك فقد كانت غير اقتصادية في معظم الحالات؛ لأنه يجب الحصول على الهيدروجين وأول أكسيد الكربون بكميات كافية من الفحم والمواد البترولية. تستخدم جنوب أفريقيا التي لديها مخزون كبير من الفحم، تفاعلات فيشر-تروبش بشكل كبير في تحضير الوقود في مصانع ساسول في الوقت الحالي.

في استخدام البخار (Steam reforming)، يخلط الغاز الطبيعي (يتكون بشكل رئيس من الميثان) مع البخار عند درجات حرارة عالية على سطح حفاز غير متجانس لتوليد أول أكسيد الكربون والهيدروجين:



(تتفاعل ألكانات أخرى أيضاً مع البخار لتعطي خليطاً من  $CO$  و  $H_2$ ). إن استخدام البخار هو المصدر الصناعي الرئيس لغاز الهيدروجين، ويمكن إنتاج كميات هيدروجين إضافية بإعادة تدوير  $CO$  (recycling) ليتفاعل مجدداً مع البخار في تفاعل إزاحة الماء والغاز (Water Gas shift reaction)<sup>45</sup>.



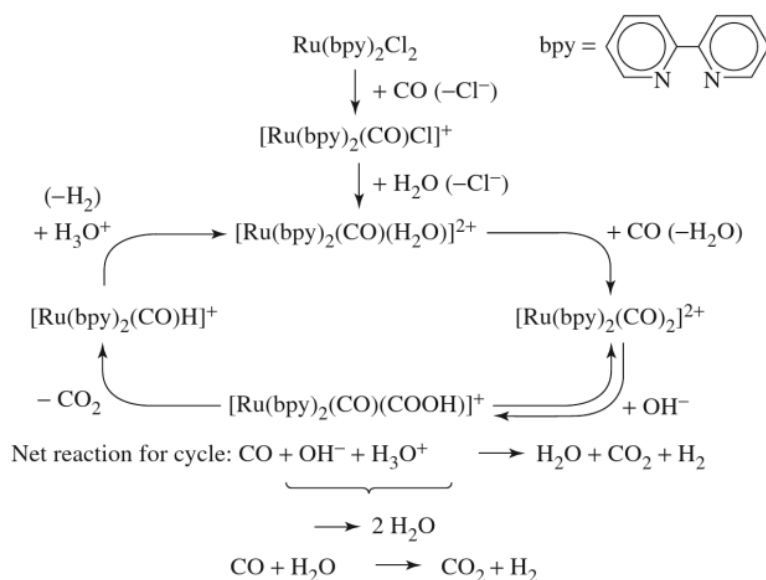
هذا التفاعل مفضل ثيرموديناميكياً؛ على درجة حرارة  $400^\circ C$ ،  $\Delta G^\circ = -14.0 \text{ kJ/mol}$ .

إن إزالة  $CO_2$  بالطرق الكيميائية من الناتج يمكن أن ينتج كميات بنقاوة أعلى من 99%. دُرِسَ هذا التفاعل بتوسع مع التركيز على هدف التمكن من تكوين  $H_2$  بشكل متجانس<sup>46</sup>. ومع ذلك كما في حالة تفاعل إزاحة الماء والغاز، فقد كان هناك اهتمام شديد بتطوير حفازات متجانسة يمكن أن تؤدي الوظائف نفسها عند ظروف أكثر اعتدالاً.

<sup>44</sup>E. Fisher and H. Tropsch, *Brennst. Chem.* **1923**, 9, 276.

<sup>45</sup>J. P. Collins, R. Ruppert, and J. P. Sauvage, *Nouv. J. chim.* **1985**, 9, 395.

<sup>46</sup>J. P. Collins, R. Ruppert, and J. P. Sauvage, *Nouv. J. chim.* **1985**, 9, 395.



**الشكل 14-28** التحفيز المتجانس لتفاعل إزاحة الماء والغاز (مأخوذ بإذن من H. Ishida, K. Tanaka, M. Morimoto, and T. Tanaka, Organometallics, 1986, 5, 724. © 1986 American Chemical Society.

J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton and R. G. Finke Principles and applications of organotransition Metal chemistry, University science Books, Mill Valley, CA, 1987.

يقدم مناقشة وافية، مع عدد كبير من المراجع للعديد من التفاعلات والعمليات الحفزية المذكورة في هذا الفصل، بالإضافة إلى أنواع أخرى متعددة من التفاعلات العضو معدنية. كما يقدم معلومات غنية حول خواص الترابط والبناء للمركبات العضو معدنية. G. Wilinson, F. G. A. Stone, and E. W. Abel, eds, Comprehensive Organometallic chemistry, Pergamon press, Oxford, 1982, and E. W. Abel, F. G. A. Stone and G. Wilkinson, eds, Comprehensive organometallic chemistry II, Pergamon Press, Oxford, Oxford, 1995, يعطي معظم المعلومات الشاملة للتفاعلات العضو معدنية، مع عدد كبير من المراجع من الأدبيات الأصلية. S. T. Oyama and G. A. Somorjai, "Homogeneous, Heterogeneous, and Enzymatic Catalysis" in J. chem. Edu. 1988, 65, 765, المستخدمة في العديد من العمليات الصناعية. المراجع الأخرى المذكورة في نهاية الفصل 13 مفيدة أيضاً فيما يتعلق بهذا الفصل.

## مراجع عامة

## المسائل

1-14: اقترح النواتج المحتوية على فلزات انتقالية للتفاعلات التالية:

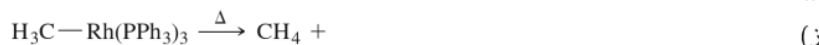
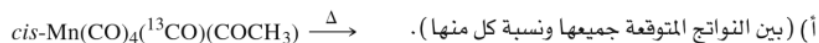
- (أ)  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^- + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow$  المنتج النهائي  $\xrightarrow{-\text{CO}}$  المنتج الأولي
- (ب)  $\text{trans-Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2 + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow$
- (ج)  $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl} \xrightarrow{\Delta}$
- (د)  $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CH}_3) + \text{PPh}_3 \rightarrow$
- (هـ)  $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3[\text{C}(\equiv\text{O})\text{CH}_3] \xrightarrow{\Delta}$
- (و)  $\text{H}_3\text{C}-\text{Mn}(\text{CO})_5 + \text{SO}_2 \rightarrow$  ( لا تنتج اي غازات )

2-14: اقترح النواتج المحتوية على فلزات انتقالية للتفاعلات التالية:

- (أ)  $\text{H}_3\text{C}-\text{Mn}(\text{CO})_5 + \text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \rightarrow$
- (ب)  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^- + (\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br} \xrightarrow{\Delta}$
- (ج)  $\text{trans-Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2 + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow$
- (د)  $\text{W}(\text{CO})_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{Li} \rightarrow$
- (هـ)  $\text{cis-Re}(\text{CH}_3)(\text{PEt}_3)(\text{CO})_4 + {}^{13}\text{CO} \rightarrow$  ( بين النواتج المتوقعة جميعها ونسبة كل منها ).
- (و)  $\text{fac-Mn}(\text{CO})_3(\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_2 + {}^{13}\text{CO} \rightarrow$  ( بين النواتج المتوقعة جميعها ونسبة كل منها ).



14-3 اقترح النواتج المحتوية على فلزات انتقالية للتفاعلات التالية:



14-4 تسخين  $[\eta^5-C_5H_5]Fe(CO)_3$  مع NaH يعطي المحلول A ذا الصيغة الأولية  $C_7H_6O_2Fe$ . يتفاعل A بسرعة عند درجة حرارة الغرفة ليحذف غازاً عديم اللون B، ويكون صلباً بنفسجياً-بنياً C له الصيغة الأولية  $C_7H_5O_2Fe$ . معالجة C مع الأيودين تولد صلباً بنياً D له الصيغة الأولية  $C_7H_5O_2FeI$  والذي بعد معالجته مع  $TiCl_5H_5$  يعطي الصلب E ذا الصيغة الأولية  $C_{12}H_{10}O_2Fe$ . عند تسخين E، يتصاعد غاز عديم اللون، ويترك صلب F الذي له الصيغة الأولية  $C_{10}H_{10}Fe$ . اقترح صيغاً جزيئية للنواتج من A إلى F.

14-5 يتفاعل  $Na[\eta^5-C_5H_5]Fe(CO)_2$  مع  $ClCH_2CH_2SCH_3$  يعطي A، مادة أحادية الجزيء، وديامغناطيسية ذات كمية تكافؤية  $C_{10}H_{12}FeO_2S$  لها حزمتان قويتان في الأشعة تحت الحمراء (IR) عند  $1980\text{ cm}^{-1}$  و  $1940\text{ cm}^{-1}$ . تسخين A يعطي B، مادة أحادية الجزيء، وديامغناطيسية لها حزم قوية في الأشعة تحت الحمراء عند  $1920\text{ cm}^{-1}$  وعند  $1630\text{ cm}^{-1}$ . تعرف على كل من A، و B.

14-6 التفاعل بين  $V(CO)_5(NO)$  و  $P(OCH_3)_3$  والذي ينتج  $V(CO)_4[P(OCH_3)_3](NO)$  له قانون السرعة:

$$\frac{-d[V(CO)_5(NO)]}{dt} = k_1[V(CO)_5(NO)] + k_2[P(OCH_3)_3][V(CO)_5(NO)]$$

(أ) اقترح ميكانيكية لهذا التفاعل تتماشى مع قانون السرعة.

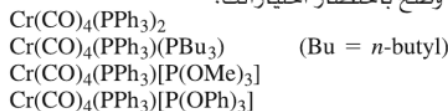
(ب) ميكانيكية واحدة محتملة تتماشى مع الحد الأخير من السرعة تتضمن حالة انتقالية لها الصيغة  $V(CO)_5[P(OCH_3)_3](NO)$ . هل ستكون هذه من الصنف ذي 20-إلكترونًا؟ فسر ذلك.

14-7 قانون السرعة للتفاعل  $H_2 + Co_2(CO)_8 \longrightarrow 2 HCo(CO)_4$  هو:

$$\text{السرعة} = \frac{k[Co_2(CO)_8][H_2]}{[CO]}$$

اقترح ميكانيكية تتوافق مع قانون السرعة هذا.

14-8 أي من معقدات ترانس التالية تتوقع أن يكون الأسرع في التفاعل مع CO؟ وكذلك الأقل سرعة؟ وضح باختصار اختياراتك.



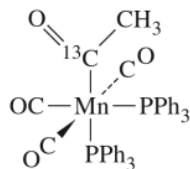
(المرجع: M. J. Wovkulich and J. D. Atwood, organometallics, 1982, 1, 1316.)

14-9 تم تقدير ثوابت الاتزان لتفاعل تفكك الليجان  $NiL_4 \rightleftharpoons NiL_3 + L$  لفوسفينات متنوعة.

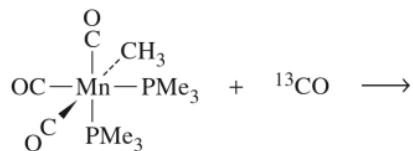
(المرجع: C. A. Tolman, W. C. Seidel, and L. W. Gosser, J. Am. Chem. Soc., 1974, 96, 53.)

لليجان  $L = PMe_3, PEt_3, PPh_2, PPh_3$ ، رتب هذه الاتزان بحسب القيم المتوقعة لثابت اتزانها (من الأكبر إلى الأصغر).

14-10 المعقد الظاهر في الأسفل يفقد أول أكسيد الكربون بالتسخين. هل تتوقع أن يكون أول أكسيد الكربون هذا  $^{12}CO$  أم  $^{13}CO$  أم خليطًا منهما؟ لماذا؟

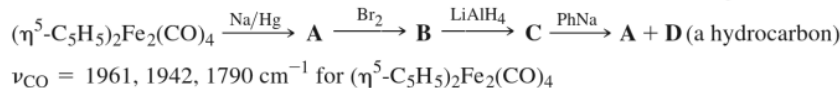


11-14: أ) توقع نواتج التفاعل التالي، بين بوضوح البناء لكل منهما:



ب) كل ناتج من هذا التفاعل له حزمة IR جديدة وقوية تختلف بالطاقة عن أي حزم للمتفاعلات. فسّر هذه الحزمة، وتوقع موقعها التقريبي (بوحدة  $\text{cm}^{-1}$ ) في طيف الأشعة تحت الحمراء.

12-14: أعطِ الصيغ البنائية لـ A حتى D:



A له حزم IR قوية عند 1880 و  $1830 \text{ cm}^{-1}$ : C له طيف  $^1\text{H NMR}$  يتكون من أحاديتين بنسبة 1: 5 عند حوالي 12-8 ppm و 5 ppm، على التوالي.

فائدة: غالباً هيدريدات الفلز لديها بورتون ذو إزاحة كيميائية سالبة).

13-14: يتفاعل  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  مع الأيون  $\text{Br}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}^-$  ليعطي المركب  $\text{Y} + \text{Br}^-$ .

أ) ما الجانب الأكثر احتمالاً على المركب  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  لهجوم هذا الأيون؟

(تلميح: خذ بعين الاعتبار الصلابة (الفصل السادس) لقاعدة لويس).

ب) باستخدام المعلومات التالية، اقترح صيغة جزيئية لـ Y، وفسّر كلاً من التالي: Y يحقق قاعدة 18-إلكترون.

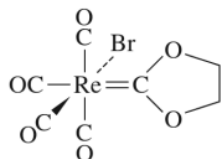
لا يتصاعد غاز في التفاعل.

$^{13}\text{C NMR}$  يثبت بأن هناك خمسة بيئات مغناطيسية متميزة للكربون في Y.

إضافة محلول  $\text{Ag}^+$  إلى محلول Y يعطي راسباً أبيض.

(مرجع M. M. Singh and R. J. Angelici, Inorg. chem., 1984, 23, 2699).

14-14 يخضع معقد الكربين I الظاهر في الأسفل إلى التفاعلات التالية. اقترح الصيغ البنائية لنواتج التفاعل.



أ) عند تسخين محلول تولوين يحتوي I وكمية زائدة من ثلاثي فينيل الفوسفين لدرجة الغليان، يتكون أولاً

المركب II، يليه المركب III. المركب II له حزم تحت حمراء عند 2038، و 1985، و  $1906 \text{ cm}^{-1}$  بيانات  $^1\text{H}$

$\text{NMR}$  بقيمة  $\delta$  (المساحة النسبية) هي كالتالي:

III: متعددة 7.32 و 7.70 (15) II: متعددة 7.41 و 7.62 (15)

أحادية 3.39 (2) متعددة 4.19 (4)

ب) عند تسخين محلول I لدرجة الغليان مع 1، 1-ثنائي (ثنائي الفينيل فوسفينوا) ميثان، يتكون ناتج عديم اللون IV الذي له الخواص التالية:

IR: 2036, 1959, 1914  $\text{cm}^{-1}$

تحليل العناصر (صحة القياس لـ 0.3%): C 35.87%, H 2.73%.

ج) يتفاعل I بسرعة مع أيون ثنائي ميثل ثنائي ثيوكارباميت  $\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2^-$  في المحلول ليكون  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br} + \text{V}$ .

ناتجاً لا يحتوي على ذرة فلزية. هذا الناتج ليس له حزم تحت حمراء بين 1700 و  $2300 \text{ cm}^{-1}$ . ومع ذلك،

تظهر حزم متوسطة الشدة عند 1500 و  $977 \text{ cm}^{-1}$ .

(ب)  $[(C_5H_5)_2ZrH]^+[CH_2\{B(C_6F_5)_2\}_2(\mu-H)]^-$  هو متشكل للناتج تم اقتراحه كحفاز زيغلر-ناتا محتمل. اقترح ميكانيكية توضح كيفية عمل هذا المتشكل كحفاز.

مرجع: (R. E. von H. Spence, D. J. Parks, W. E. Piers, M. MacDonald, M. J. Zaworotko, and S. J. Retting, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1995, 34, 1230).

14-23 يحدث تفاعل غازي بين ذرات الحديد والتولوين عند درجة حرارة وضغط منخفضين. الناتج مركب (ساندويش) غير مستقر، يتفاعل مع الإيثيلين ليعطي المركب X. ينكسر المركب X عند حرارة الغرفة ليحرر الأثيلين؛ عند  $20^\circ C$  يتفاعل مع  $P(OCH_3)_3$  ليعطي  $[P(OCH_3)_3]_2(Fe)$  (تولوين Fe). اقترح البناء للمركب. (مرجع: (U. Zenneck and W. Frank, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1986).

14-24 تفاعل  $RhCl_3 \cdot 3 H_2O$  مع ثلاثي-*o*-توليل فوسفين عند  $25^\circ C$  ليعطي معقدًا أزرق-أخضر I  $(C_{42}H_{42}P_2Cl_2Rh)$  الذي له  $\nu(Rh-Cl)$  عند  $351\text{ cm}^{-1}$  و  $\mu_{eff} = 2.3\text{ BM}$  عند حرارة أعلى، يتكون معقد أصفر دايامغناطيسي ذو Rh: Cl بنسبة 1:1 وله حزمة مركزية بالقرب من  $920\text{ cm}^{-1}$ . بإضافة NaSCN إلى II، تُستبدل Cl بـ SCN ليعطي الناتج III والذي له طيف  $^1H\text{ NMR}$  التالي:

النوع	المساحة النسبية	الإزاحة الكيميائية
أروماتي	12	6.9 - 7.5
ثنائية لـ 1:2:1 الثلاثية	1	3.5
أحادية	3	2.84
أحادية	3	2.40

معالجة المركب II مع NaCN يعطي ليجاند الفوسفين IV، التي لها الصيغة الأولية  $C_{21}H_{19}P$  والوزن الجزيئي 604. IV يظهر حزمة امتصاص عند  $965\text{ cm}^{-1}$  وطيف  $^1H\text{ NMR}$  التالي:

النوع	المساحة النسبية	الإزاحة الكيميائية
أحادية	1	7.64
أروماتية	12	6.9 - 7.5
أحادية	6	2.37

حدّد الصيغ البنائية للمركبات من I إلى IV، وفسّر ما يمكن من البيانات.

(مرجع: (M. A. Bennett and P. A. Longstaff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 91, 6266).

14-25 لا يقتصر التبادل المزدوج لإغلاق حلقة (RCM) على الألكينات، هناك تفاعلات مشابهة معروفة أيضًا للألكينات. تم استخدام معقد ألكيليد للتنجستون  $W(\equiv CMe_3)(OCMe_3)_3$  كحفاز لهذه التفاعلات. توقع البناء للنواتج الحلقية للتبادل المزدوج لكل من:



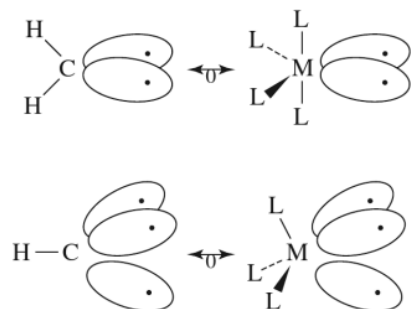
(مرجع: (A. Fürstner and G. Seidel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, 37, 1734).

14-26 أكثر من عقدين مضت ما بين تطور عملية التحفيز المتجانس لإنتاج حمض الخل في أواخر الستينيات (1960s) والدليل العملي المقنع للوسيط  $[CH_3Rh(CO)_2I_3]^-$  (الشكل 14-16). صف الدليل المعروف لهذا الوسيط في: (A. Haynes, B. E. Mann, D. J. Gulliver, G. E. Morris, and P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 8567).

# الفصل

# 15

## التوافق بين كيمياء المجموعة الرئيسية والكيمياء العضو معدنية



من الشائع تناول الكيمياء العضوية، وغير العضوية كموضوعين منفصلين، وضمن حدود الكيمياء غير العضوية، مع الأخذ بعين الاعتبار كيمياء مركبات المجموعة الرئيسية، والمركبات العضو معدنية كل على حدة، وذلك بشكل عام كما فعلنا إلى حد كبير في هذا الفصل. مع ذلك يمكن إعطاء صورة قيمة من خلال فحص التوافق بين تلك التصنيفات المختلفة للمركبات. وقد يؤدي مثل هذا الفحص إلى فهم الأنواع المختلفة من هذه المركبات التي تتم مقارنتها بشكل أعمق، كما يؤدي إلى اقتراح مركبات كيميائية جديدة، أو أنواع جديدة من التفاعلات. الهدف من هذا الفصل، هو الأخذ بعين الاعتبار العديد من هذه التوافقات، وخصوصاً بين مركبات المجموعة الرئيسية، والمركبات العضو معدنية.

تم مناقشة المقارنات ضمن كيمياء المجموعة الرئيسية في الفصول السابقة، حيث تضمنت التشابهات (والاختلافات) بين البورازين والبنزين، وعدم الثبات النسبي للسيلانات بالمقارنة مع الألكانات، والاختلاف في الترابط في الأصناف الثنائية الذرة المتجانسة وغير المتجانسة (مثل المتماثلات إلكترونياً  $\text{CO}$  و  $\text{N}_2$ ). بشكل عام تمركزت هذه التوافقات حول الأصناف المتماثلة إلكترونياً، وهناك أصناف تحتاج إلى العدد نفسه من الإلكترونات للوصول إلى توزيع تكافؤ ممتلئ<sup>1</sup>.

فعلى سبيل المثال؛ فإن ذرة الهالوجين ينقصها إلكترون واحد عن مدار التكافؤ الثماني، ويمكن اعتبارها متكافئة إلكترونياً مع  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ ، من صنف ذي 17 - إلكترونات الذي ينقصه إلكترون واحد عن التوزيع ذي 18- إلكترونات. سوف نناقش في هذا الجزء - بشكل مختصر - بعض التوافقات بين ذرات المجموعة الرئيسية وأيوناتها من جهة، ومعقدات الكربونيل الثنائية المكافئة إلكترونياً لها من جهة أخرى.

يمكن تسويغ الكثير من كيمياء أصناف المجموعة الرئيسية وكربونيلات الفلزات في أن هذه الأصناف يمكن أن تحقق توزيع المدارات المغلقة (ثمانية و 18- إلكترونات). سوف يتم توضيح هذه الطرق للوصول إلى توزيعات أكثر استقراراً للأصناف المتكافئة إلكترونياً التالية:

### 1-15

#### توافقات المجموعة الرئيسية مع معقدات الكربونيل الثنائية

<sup>1</sup> J.E Ellis, J. Chem. Educ., 1976, 53, 2.

أمثلة على أصناف متكافئة إلكترونيًا		النقص في
كربونيلات الفلزات	المجموعة الرئيسية	إلكترونات المدار الممتلئ
Mn(CO) <sub>5</sub> , Co(CO) <sub>4</sub>	Cl, Br, I	1
Fe(CO) <sub>4</sub> , Os(CO) <sub>4</sub>	S	2
Co(CO) <sub>3</sub> , Ir(CO) <sub>3</sub>	P	3

لذرات الهالوجين التي ينقصها إلكترون واحد عن مدار التكافؤ الثماني، تشابهات كيميائية مع الأصناف العضو معدنية ذات 17- إلكترونًا، بعض أكثر الحالات اللافتة للنظر هي التوافق بين ذرات الهالوجين، و Co(CO)<sub>4</sub>. كما هو ملخص في الجدول 1-15. كلاهما يمكنه الوصول إلى التوزيع الإلكتروني لمدار ممتلئ، وذلك بالحصول على إلكترون، أو بتكوين دايمر (dimerization). هذه الثنائيات (dimers) لها القدرة على التجمع عبر روابط كربون-كربون المتعددة، ويمكنها أن تخضع إلى التجمع بواسطة قواعد لويس. تمتلك الأيونات السالبة (anions) لكلا الأصناف المتكافئة إلكترونيًا شحنة -1، ويمكنها أن تتحد مع H<sup>+</sup> لتكون أمحاضًا، يعد كل من (X = Cl, Br, I) HX و HCo(CO)<sub>4</sub> أمحاضًا قوية في المحلول المائي. ويكوّن كل من النوعين من الأيونات السالبة راسبًا مع أيونات الفلزات الثقيلة مثل Ag<sup>+</sup> في المحلول المائي. التشابه بين ذرات الهالوجين ذي 7- إلكترونات، وأصناف الكربونيل الثنائي ذي 17- إلكترونًا قوي لدرجة كافية تبرر توسيع تصنيف أشباه الهالوجينات (الفصل 8) ليشمل هذه الكربونيلات.

بشكل مشابه تُظهر أصناف المجموعة الرئيسية ذات 6- إلكترونات تشابهات كيميائية مع الأصناف العضو معدنية ذات 16- إلكترونًا. كما للهالوجينات والمعقدات العضو معدنية ذات 17- إلكترونًا، يمكن تحديد العديد من هذه التشابهات بالاعتماد على طرق تمكن هذه الأصناف من الحصول على إلكترونات أو تشابهات للوصول إلى توزيعات المدار الممتلئ. الجدول 2-15 يحتوي على بعض التشابهات بين الكبريت (S)، والمكافئ الإلكتروني له Fe(CO)<sub>4</sub>.

يمكن توسيع مبدأ المجموعات المتكافئة إلكترونيًا إلى عناصر المجموعة الرئيسية ذات 5- إلكترونات [المجموعة 15 (VA)] والأصناف العضو معدنية ذات 15- إلكترونًا. فعلى سبيل المثال؛ يكوّن كل من الفوسفور (phosphorus)، و Ir(CO)<sub>3</sub> رباعيات من رباعي الأوجه، كما يظهر في الشكل 1-15. يمكن لـ Co(CO)<sub>3</sub> ذي 15- إلكترونًا، وهو متماثل إلكترونيًا مع Ir(CO)<sub>3</sub>، أن يستبدل ذرة فوسفور أو أكثر في رباعي الأوجه، كما يظهر أيضًا في هذا الشكل.

التوافقات بين أصناف المجموعة الرئيسية والعضو معدنية المتكافئة إلكترونيًا مثيرة، وتلخص كمية هائلة من كيمياء هذه الأصناف. ومع ذلك لا بد من معرفة حدود هذا التوافق. فعلى سبيل المثال؛ تمتلك مركبات المجموعة الرئيسية مدارات موسعة (يزيد عدد إلكترونات الذرات المركزية على 8) قد لا يكون لها مثيلات عضو معدنية. المثيلات العضو معدنية لمركبات مثل IF<sub>7</sub>، و XeF<sub>4</sub> غير معروفة.

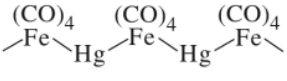
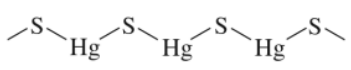
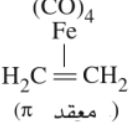
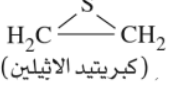
الجدول 1-15  
التوافقات بين Cl، و Co(CO)<sub>4</sub>

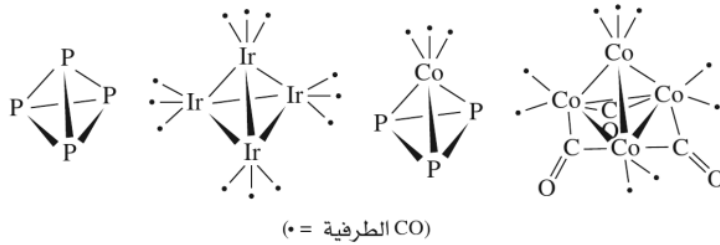
أمثلة	أمثلة	الخواص
[Co(CO) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	أيون ذو شحنة -1
[Co(CO) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	صنف ثنائي متعادل
HCo(CO) <sub>4</sub>	HCl (حمض قوي في المحلول المائي)	حمض هيدروهاليك
I <sub>2</sub> + [Co(CO) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> → 2 ICo(CO) <sub>4</sub>	Br <sub>2</sub> + Cl <sub>2</sub> ⇌ 2 BrCl	تكوين مركبات بين ذرات هالوجين (interhalogen)
AgCo(CO) <sub>4</sub>	AgCl	
[Co(CO) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> + F <sub>2</sub> C=CF <sub>2</sub> → (CO) <sub>4</sub> Co-C(F) <sub>2</sub> -C(F) <sub>2</sub> -Co(CO) <sub>4</sub>	Cl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> → H-C(Cl)-C(Cl)-H	تكوين أملاح فلزات ثقيلة ذات ذاتية ضعيفة في الماء
[Co(CO) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> + C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NH (piperidine) → [(CO) <sub>4</sub> Co(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NH)][Co(CO) <sub>4</sub> ]	Cl <sub>2</sub> + N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> → [ClN(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]Cl	الأصناف إلى أصناف غير مشبعة التجمع بواسطة قواعد لويس

ملاحظة: أعادة ما يكون (اسم المركب) قليل الذائبية في الماء.

## الجدول 2-15

 التوافقات بين الكبريت (S)، و  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ 

أمثلة	الخصائص
$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$	$\text{S}^{2-}$
$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$	$\text{S}_8$
$\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ : $pK_1 = 4.44$ $pK_2 = 14$	$\text{H}_2\text{S}$ : $pK_1 = 7.24$ $pK_2 = 14.92$
$\text{Ph}_3\text{PFe}(\text{CO})_4$	$\text{Ph}_3\text{PS}$
	
	
( $\pi$ معقد)	(كبريتيد الاثيلين)

 ملاحظة: أقيم  $pK$  في المحاليل المائية عند درجة حرارة  $25^\circ\text{C}$ 

 الشكل 1-15  $\text{P}_4$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_3]_4$ ,  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ، و  $\text{P}_3[\text{Co}(\text{CO})_3]$ 

لا تتبع المعقدات العضو معدنية لليجنادات الأضعف كثيراً من CO في سلسلة الكيمياء الطيفية قاعدة 18-إلكترونياً. وبناءً عليه قد تتصرف بشكل مختلف عن أصناف المجموعة الرئيسية المكافئة لها إلكترونياً. بالإضافة إلى ذلك، قد تختلف كيمياء التفاعل للمركبات العضو معدنية عن كيمياء المجموعة الرئيسية كثيراً. فعلى سبيل المثال، يعد فقدان الليجنادات مثل CO شائعاً بكثرة في الكيمياء العضو معدنية بالمقارنة مع كيمياء المجموعة الرئيسية. لذلك كما في أي نموذج يعتمد على بنية بسيطة مثل العد الإلكتروني، فإن مبدأ المجموعات المتكافئة إلكترونياً - على الرغم من فائدته - إلا أنه محدود. فهو يساعد كمرجعية قيمة. ومع ذلك فإن مبدأ المجموعات الإيزولوبال (*isolobal groups*) هو الطريقة الفعالة والمتنوعة للبحث عن متوافقات بين كيمياء المجموعة الرئيسية، والعضو معدنية.

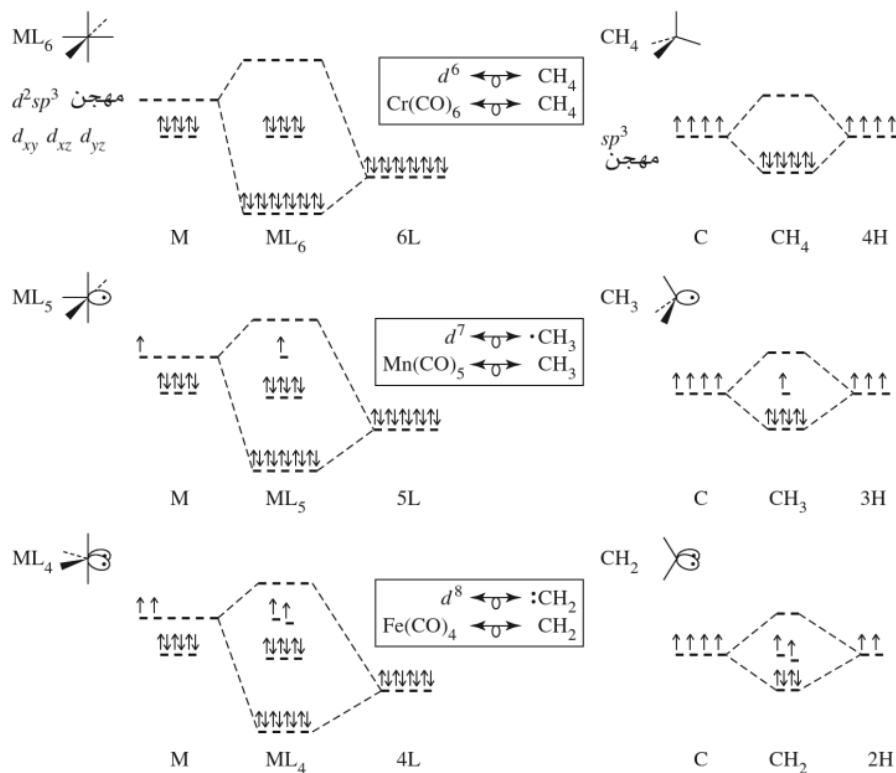
ساهم مبدأ الشظايا الجزيئية الإيزولوبالية في فهم التكافؤ بين الكيمياء العضوية وغير العضوية بصورة جيدة، حيث تم وصفه Roald Hoffmann بشكل دقيق في محاضراته لجائزة نوبل في العام 1982<sup>2</sup>. عرّف هوفمان الشظايا الجزيئية لتكون الإيزولوبال: إذا كان الرقم، والخواص التماثلية، والطاقة التقريبية، وشكل المدارات الأمامية، وعدد الإلكترونات فيها متماثلاً - ليس متطابقاً. لتوضيح هذا التعريف، نجد أنه من المفيد المقارنة بين شظايا الميثان مع شظايا معقد عنصر انتقالي ذي تناسق ثماني الأوجه (Octahedral)،  $\text{ML}_6$ . للتبسيط: سوف نأخذ بعين الاعتبار ترابط سيجما ( $\sigma$ ) فقط بين الفلز والليجانند في المعقد<sup>3</sup>. ستتم مناقشة الشظايا (Fragments) التي تظهر في الشكل 2-15.

## 2-15

## التشابه الإيزولوبالي

<sup>2</sup>R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* 1982, 21, 711; see also H-J. Krause, *Z. Chem.*, 1988, 28, 129.

<sup>3</sup> يمكن تحسين النموذج ليتضمن التفاعلات بين المستويات  $d_{xy}$ ،  $d_{yz}$  و  $d_{zx}$  والليجانندات المانحة المناسبة أو المستويات المستقبلة



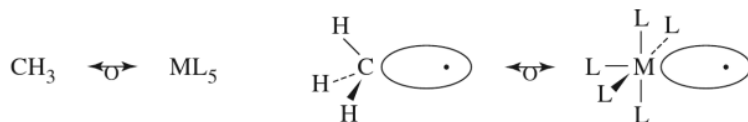
الشكل 2-15 مدارات شظايا ثمانية الأوجه ورباعية الأوجه.

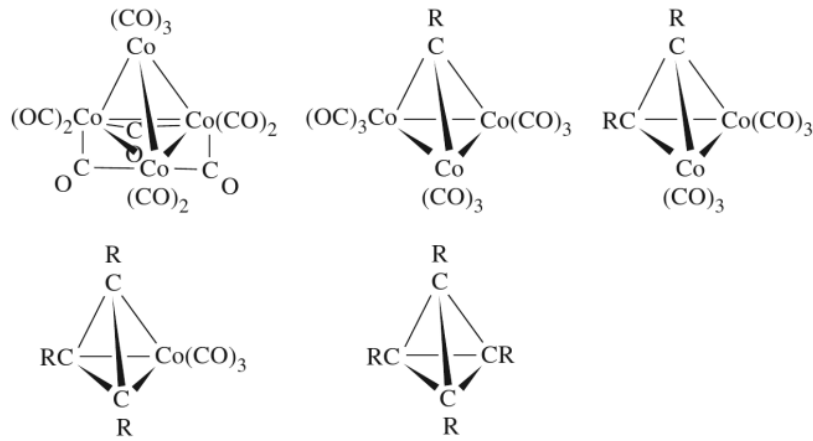
يمكن تعديل النموذج ليضمن اثتلافات  $\pi$  بين مدارات  $d_{xy}$ ، و  $d_{xz}$  و  $d_{yz}$  مع الليجندات التي لديها 3 مدارات مانحة و/ أو مستقبلة مناسبة.

تمتلك المركبات الأصلية توزيعاً إلكترونياً ممتلئاً لمدارات التكافؤ؛ ثماني لـ  $CH_4$ ، و 18 لـ  $Cr(CO)_6$  [وجود  $ML_6$  كمثال على مركب،  $ML_6$ . يمكن افتراض أن الميثان قد يستخدم مدارات  $sp^3$  المهجنة في الارتباط. بوجود ثمانية إلكترونات تحتل الأزواج الرابطة المتكونة من الائتلاف ما بين المدارات المهجنة و مدارات الـ 15 الموجود على الهيدروجين. بالطريقة نفسها، يستخدم الفلز في  $ML_6$  مدارات  $d^2sp^3$  المهجنة في الترابط مع الليجندات. بوجود 12 إلكترونًا تحتل المدارات الرابطة و 6 إلكترونات غير رابطة المدارات  $d_{yz}$  و  $d_{xz}$ ، و  $d_{xy}$ . يمكن الآن وصف الشظايا الجزيئية التي تمتلك ليجندات أقل بالمقارنة مع متعددة الأوجه الأصلية. على سبيل التشابه، سوف يتم الافتراض بأن هذه الشظايا تحافظ على شكل الليجندات المتبقية.

في شظية  $CH_3$  ذات 7 إلكترونات، تشترك ثلاثة مدارات  $sp^3$  للكربون في ارتباط  $\sigma$  مع الهيدروجين. المدار المهجن الرابع هو أحادي المحتوى، وذو طاقة أعلى بالمقارنة مع أزواج  $\sigma$  الرابطة لدى  $CH_3$ ، كما هو موضح في الشكل 2-15. هذا الوضع مشابه لشظية  $Mn(CO)_5$  ذات الـ 17 إلكترونًا. يمكن اعتبار ائتلاف بين الليجندات و  $Mn$  في هذه الشظية. المدار المهجن السادس وهو أحادي المحتوى، وذو طاقة أعلى بالمقارنة مع المدارات الخمسة ذات الترابط  $\sigma$ .

كما هو موضح في الشكل 2-15، لدى كل من تلك الشظايا إلكترون منفرد في مدار مهجن عند الجزء الفارغ لثمانية الأوجه الأصلي. هذه المدارات متشابهة بما يكفي للتوافق مع تعريف الإيزولوبال لهوفمان. وباستخدام رمز هوفمان  $\leftarrow \sigma$  لوصف المجموعات بأنها إيزولوبال، يمكننا كتابة:

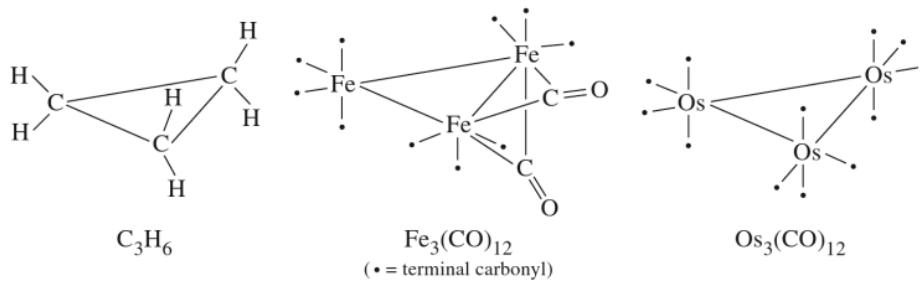




الشكل 3-15 الأشكال الناتجة عن مزج الإيزولوبال  $\text{Co}(\text{CO})_3$  و  $\text{CR}$ .

مكوّن من ثلاث شظايا  $\text{CH}_2$ ، فإن  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  لديه مجموعتا كربونيل مجسرة، وهو بالتالي ليس ثلاثياً كاملاً لـ  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ .

من الناحية الأخرى، المكافئ الإلكتروني  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  خليط ثلاثي لثلاث شظايا  $\text{Os}(\text{CO})_4$ ، والتي هي إيزولوبال مع كل من  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  و  $\text{CH}_2$ ، ويمكن وصفها بصورة صحيحة كـ  $[\text{Os}(\text{CO})_4]_3$ .

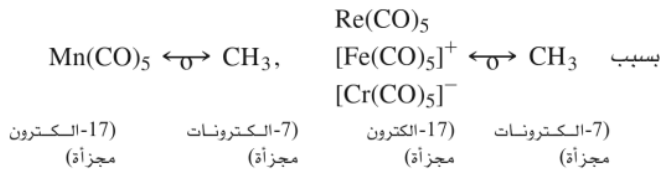


يمكن أن تخلط الأصناف الإيزولوبالية  $\text{Ir}(\text{CO})_3$ ، و  $\text{Co}(\text{CO})_3$ ، و  $\text{CR}$ ، و  $\text{P}$  بطرق مختلفة أيضاً. كما ذكر سابقاً، تكوّن  $\text{Ir}(\text{CO})_3$  الشظية ذات 15- إلكترونات،  $[\text{Ir}(\text{CO})_3]_4$ ، التي لها تماثل  $T_d$ ، ولدى المكافئ الإلكتروني المعقد  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  ترتيب رباعي الأوجه لذرات الكوبالت تقريباً، كما أن لديه ثلاث مجموعات كربونيل جسرية. وبالتالي فله تماثل  $\text{C}_{3v}$ . وهناك مركبات معروفة أخرى لديها شكل رباعي الأوجه مركزي، بوجود شظية  $\text{Co}(\text{CO})_3$  أو أكثر [وهي إيزولوبال، أو المكافئة إلكترونياً مع  $[\text{Ir}(\text{CO})_3]$  مستبدلة بواسطة شظية  $\text{CR}$  إيزولوبالية، كما هو موضح في الشكل 3-15. هذا يشابه استبدال ذرات الفوسفور في رباعي الأوجه  $\text{P}_4$  بواسطة شظايا  $\text{Co}(\text{CO})_3$ . يمكن وصف  $\text{P}$  أيضاً بأنها إيزولوبال مع  $\text{CR}$ .

### 1-2-15 امتدادات التشابه الإيزولوبالي

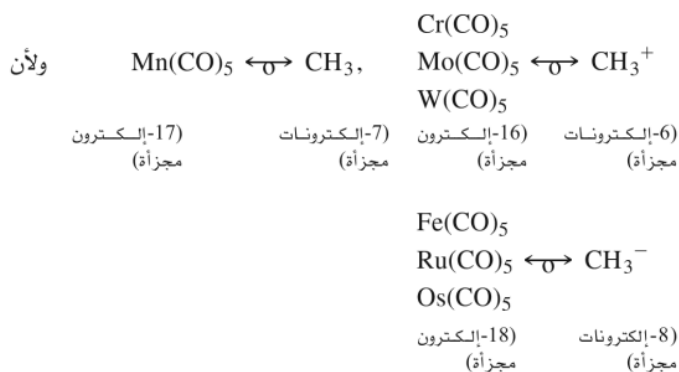
يمكن أن يمتد مبدأ الشظايا الإيزولوبالية إلى أبعد من الأمثلة التي تم إعطاؤها، بحيث يتم احتواء الأصناف المشحونة، والعديد من الليجندات غير  $\text{CO}$  والشظايا العضو معدنية، وذلك بالاعتماد على أشكال أخرى غير ثمانية الأوجه. ويمكن تلخيص بعض طرق الامتداد للمتشابهات الإيزولوبالية كما يلي:

1. يمكن تمديد التعريف الإيزولوبالي ليشمل الشظايا المكافئة إلكترونياً، والتي لديها عدد التناسق نفسه.





2. يُنتج كسبُ الإلكترونات أو فقدانها من شظيتي إيزولوبال شظايا إيزولوبالية. على سبيل المثال،



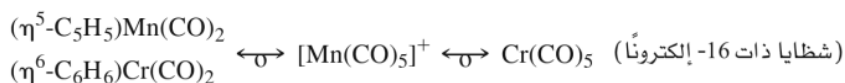
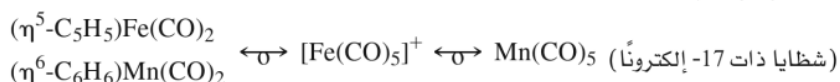
لاحظ أن الأمثلة المذكورة أعلاه جميعها ينقصها ليجاند واحدة عن المركب الأصلي.  $\text{Fe(CO)}_5$  هو إيزولوبال مع  $\text{CH}_3^-$  على سبيل المثال وذلك لأن كلا منهما يمتلك مستويات إلكترونية ممتلئة، وكلاً منهما ينقصه رأس واحد مقارنة مع متعدد الأوجه الأصلي. وعلى العكس من ذلك، فإن  $\text{Fe(CO)}_5$  و  $\text{CH}_4$  ليسا إيزولوبالاً، فكلاهما له مدارات ممتلئة 18 و 8 إلكترونات على الترتيب) علمًا بأن  $\text{CH}_4$  رباعي الأوجه، ورؤوسه مشغولة جميعها. وبالمقابل فإن  $\text{Fe(CO)}_5$  لديه رأس فارغ ضمن ثماني الأوجه.

3. مانحات إلكترونين أخرى تعامل مثل  $\text{CO}^5$ :

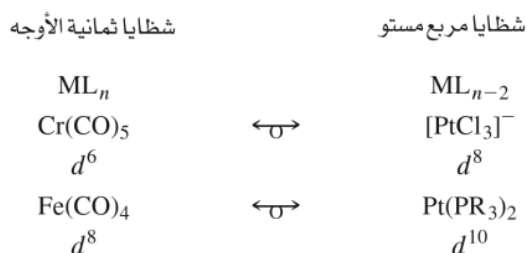


استخدم هوفمان طريقة العدد الإلكتروني A، وفيها يعد الكلوريد سالب الشحنة، ومانحًا إلكترونين كذلك 5

4. تعدّ كل من  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  و  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$  بأنها تشغل ثلاثة جوانب تناسقية ومانحات 6 إلكترونات<sup>6</sup>:

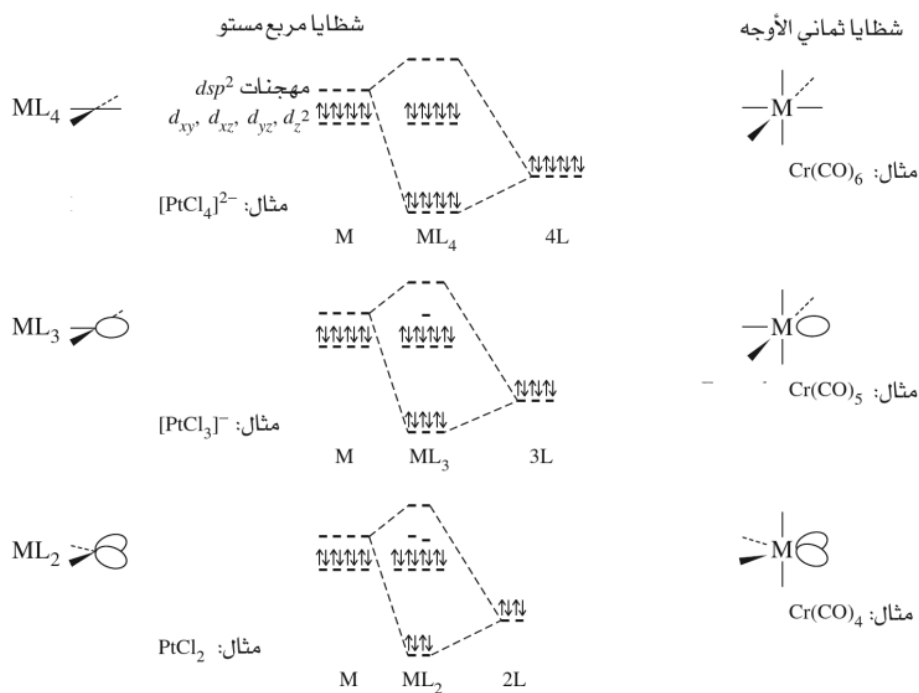


5. شظايا ثمانية الأوجه ذات الصيغة  $\text{ML}_n$  (حيث M لديه توزيع  $d^x$  هي إيزولوبال مع شظايا المسطح الرباعي ذي الصيغة  $\text{ML}_{n-2}$  (حيث M لديه توزيع  $d^{x+2}$  و  $L =$  مانح إلكترونين).



يعد الامتداد الخامس للتشابه الإيزولوبالي أقل وضوحًا مقارنة مع الامتدادات الأخرى المتبقية، كما أنه يحتاج إلى تفسير. سوف نأخذ بعين الاعتبار مثالين: التشابه بين شظايا  $\text{ML}_5 d^6$  (ثماني الأوجه)، و  $\text{ML}_3 d^8$  (مسطح رباعي) والتشابه بين شظايا  $\text{ML}_2 d^{10}$  (مسطح رباعي).

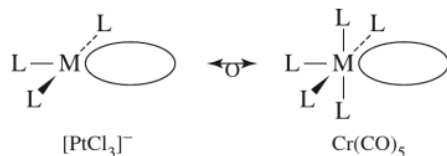
<sup>5</sup> يستخدم هوفمان أسلوب طلاء الإلكترون A، الذي يكون فيه أيون الكلوريد سالب الشحنة. ومانح للإلكترونين.  
<sup>6</sup> يعتبر  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$  مانح الإلكترونات الخمسة  $\text{C}_5\text{H}_5^-$



الشكل 4-15 مقارنة بين شظايا المسطح الرباعي وشظايا ثماني الأوجه.

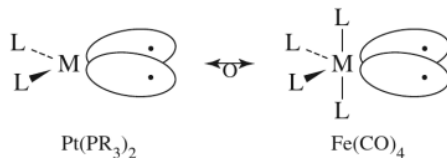
الشظايا  $ML_3$ ، و  $ML_2$  للشكل المسطح الرباعي الأصلي موضحة في الشكل 4-15. سوف يتم مقارنتها مع شظايا الجزيء ثماني الأوجه  $ML_6$  الموضح في الشكل 2-15.

تمتلك شظية المسطح الرباعي  $d^8 ML_3$  (مثل  $[PtCl_3]^-$ ) فضاءً فارغاً للمدار المهجن غير الرابط وهو LUMO. وهذا مشابه لـ LUMO شظية ثماني الأوجه  $d^6 ML_5$  (مثل:  $Cr(CO)_5$ )<sup>7</sup>.



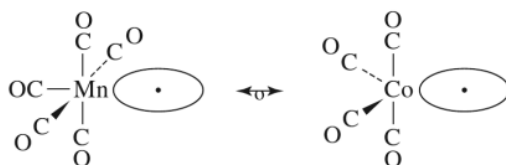
وبالتالي سوف تكون شظية  $d^8$  مثل  $[PtCl_3]^-$  إيزولوبالاً مع  $Cr(CO)_5$ ، وشظايا  $ML_5$  الأخرى التي تزود الفص الفارغ في كل حالة طاقة مناسبة<sup>8</sup>.

تمتلك شظية  $d^{10} ML_2$  مثل  $Pt(PR_3)_2$  إلكتروني تكافؤ أكثر من المثال  $PtCl_2$  الموضح في الشكل 4-15. تشغل هذه الإلكترونات المدارين المهجنين غير الرابطين. هذا الوضع يشبه وضع الشظية  $Fe(CO)_4$  (الشكل 2-15): ويمتلك كل من المعقدين فصوصاً أحادية ممتلئة. مثل تلك الشظية، ينقصها إلكترون واحد بالمقارنة مع  $Mn(CO)_3$  الموضح في الشكل 2-15 المدار الممتلئ الأعلى لـ  $ML_3$  لديه طاقة مماثلة. وللحصول على تحليل مفصل للطاقة والتماثل لـ  $ML_5$ ،  $ML_3$ ، والشظايا الأخرى، انظر:



<sup>7</sup> تمتلك مثل هذه الشظية إلكترونًا واحدًا أقل مما تمتلكه  $Mn(CO)_5$  في الشكل 15-2  
<sup>8</sup> تمتلك المستويات الأعلى من  $ML_5$ ، طاقات مماثلة، وللإطلاع على المزيد من تحليل الطاقات والتماثل لكل من  $ML_5$  و  $ML_3$  وغيرها من الشظايا يرجى الاطلاع على M. Elian and R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 1975, 14, 1058, and T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibeault, and D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 3801.

على سبيل المثال:  $\text{Co}(\text{CO})_4$ ، شظية ثنائية الهرم ثلاثي ذات 17- إلكترونًا، وهي إيزولوبال مع  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  والتي هي شظية ثمانية الأوجه ذات 17- إلكترونًا.



أمثلة لتوزيعات إلكترونية لشظايا إيزولوبالية متعددة الأوجه لديها من 5 إلى 9 رؤوس مذكورة في الجدول

4-15.

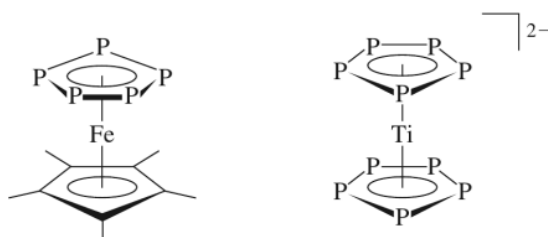
الجدول 4-15 العلاقات الإيزولوبالية لشظايا متعددة الأوجه						
الشظية العضوية	عدد التناسق للفلز الانتقالي للمركب المتعدد الأوجه الأصلي					إلكترونات التكافؤ للشظية
	9	8	7	6	5	
17	$d^1\text{-ML}_8$	$d^3\text{-ML}_7$	$d^5\text{-ML}_6$	$d^7\text{-ML}_5$	$d^9\text{-ML}_4$	$\text{CH}_3$
16	$d^2\text{-ML}_7$	$d^4\text{-ML}_6$	$d^6\text{-ML}_5$	$d^8\text{-ML}_4$	$d^{10}\text{-ML}_3$	$\text{CH}_2$
15	$d^3\text{-ML}_6$	$d^5\text{-ML}_5$	$d^7\text{-ML}_4$	$d^9\text{-ML}_3$		$\text{CH}$

نشجع القارئ المهتم على الرجوع إلى محاضرة نوبل لهوفمان للحصول على معلومات إضافية عن كيفية امتداد التشابه الإيزولوبالي ليحتوي على ليجندات، ومشكلات أخرى.

## 2-2-15 أمثلة على تطبيقات التماثل

يُمكن مد التماثل الإيزولوبالي إلى أي شظية جزيئية لديها مدارات أمامية ذات حجم، وشكل وتماثل وطاقة مناسبة. على سبيل المثال، الشظية  $\text{CH}$  ذات 5- إلكترونات هي إيزولوبال مع  $\text{P}$ ، وبعض ذرات المجموعة 15. إن البحث عن متشابهات تتضمن الفوسفور لمعدنات عضو معدنية، تتضمن ليجندات  $\pi$  الحلقية مثل  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  و  $\text{C}_6\text{H}_6^-$  - هو من التطبيقات الممكنة. معظم الأمثلة التي تطورت حتى الآن كانت مع الميتالوسين،  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}]^n$ . يمكن تحضير  $\text{P}_5^-$  المشابهة لأيون السيكلوبنتادين  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ ، في المحلول<sup>9</sup> وكذلك يمكن تحضير مركبات (ساندويتش) تحتوي حلقات  $\text{P}_5$  مثل المذكورة في الشكل 5-15.

أول ما تم تحضيره هو  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)$ ، ليس بشكل مباشر من  $\text{P}_5^-$ ، ولكن عن طريق تفاعل  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  مع الفوسفور الأبيض  $(\text{P}_4)$ <sup>10</sup>.



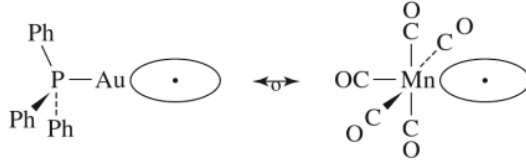
الشكل 5-15 ميتالوسينات تتضمن حلقات  $\text{P}_5$

<sup>9</sup>M. Baudler, S. Akpapoglou, D. Onzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, and H. Münster, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 280.

<sup>10</sup>O. J. Scherer and T. Brück, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1987**, 26, 59.

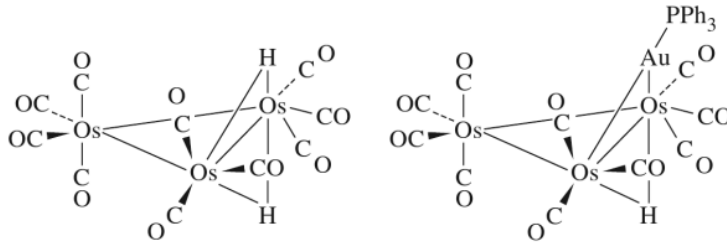
ربما لا يحتوي أول ميتالوسين على كربون،  $[(\eta^5-P_5)Ti]^{2-}$  وهو الأكثر أهمية بين كل مشابهاة الفوسفور من الميتالوسينات. يحضر هذا المعقد بمفاعلة  $[Ti(naphthalene)_2]^{2-}$  مع  $P_4$ ، ويحتوي مشابهاة، وحلقات  $P_5$  المنكسفة<sup>11</sup>. إن وظيفة الليجان  $P_5$  في هذا المعقد وغيره من المعقدات هي كمانح ضعيف، ولكن استقبالها أقوى من استقبال الليجان سيكلوبنتادين.

مثال آخر هو  $Au(PPh_3)$ ، شظية ذات 13- إلكترونًا، تمتلك هذه الشظية إلكترونًا منفردًا في مدار مهجن موجه بعيدًا عن الفوسفين<sup>12</sup>. ويوجد هذا الإلكترون في مدار ذي تماثل مشابه، ولكن إلى حد، فإن طاقته أعلى من طاقة المدار المهجن ذي الإلكترون المنفرد في الشظية  $Mn(CO)_5$ .



رغم ذلك يمكن أن يدمج  $Au(PPh_3)$  مع الإيزولوبال  $Mn(CO)_5$ ، و  $CH_3$  لتكوين  $(OC)_5Mn - Au(PPh_3) - CH_3$  و  $H_3C - Au(pph_3)$ .

ويمكن في بعض الحالات اعتبار ذرة الهيدروجين، بواسطة إلكترون منفرد في المدار 1s، شظية إيزولوبالية مع أصناف مثل  $CH_3$ ، و  $Mn(CO)_5$ ، و  $Au(PPh_3)$ ، هيدرايدات المركبين الأول والثاني معروفة.  $H$  و  $Au(PPh_3)$ ، حيث تظهر في بعض الأحيان سلوكًا مشابهًا لافتًا للنظر، كالتقدير على التجسير بين عناقيد الأوزميوم الثلاثية كما يظهر هنا<sup>13,14</sup>.



إن الاستخدام العملي المميز للمشابهاة الإيزولوبالية هو في اقتراح تحضير مركبات جديدة. فعلى سبيل المثال،  $CH_2$  هو أيزولوبال مع  $Cu(\eta^5-C_5Me_5)$  ذي ال 16- إلكترونًا (الامتداد 4 للمشابهاة) و  $PTL_2$  (الامتداد 5،  $L = PR_3, CO$ ) ذي ال 14- إلكترونًا. وبعد التعرف إلى هذه الشظايا بأنها إيزولوبال فقد تم استثمارها في تحضير مركبات عضو معدنية تتكون من شظايا إيزولوبالية مع شظايا مركبات معروفة<sup>15</sup>. تظهر بعض المركبات التي تم الحصول عليها في هذه الدراسات في الشكل 15-6.

تم في الجزء السابق استخدام مفهوم الإيزولوبال لوصف تكوين روابط فلز - فلز. تختلف هذه الروابط عن غيرها في استخدام مدارات d على الذرتين فقط. وهناك احتمال لوجود روابط رباعية في مركبات الفلزات الانتقالية إضافة إلى روابط  $\sigma$  و  $\pi$  العادية. أضف إلى ذلك فإن التجسير بين الليجنات والقدرة على تكوين مركبات عنقودية يؤدي إلى تنوع متعدد في الأشكال التي تتضمن روابط فلز - فلز.

### 3-15

#### روابط فلز - فلز

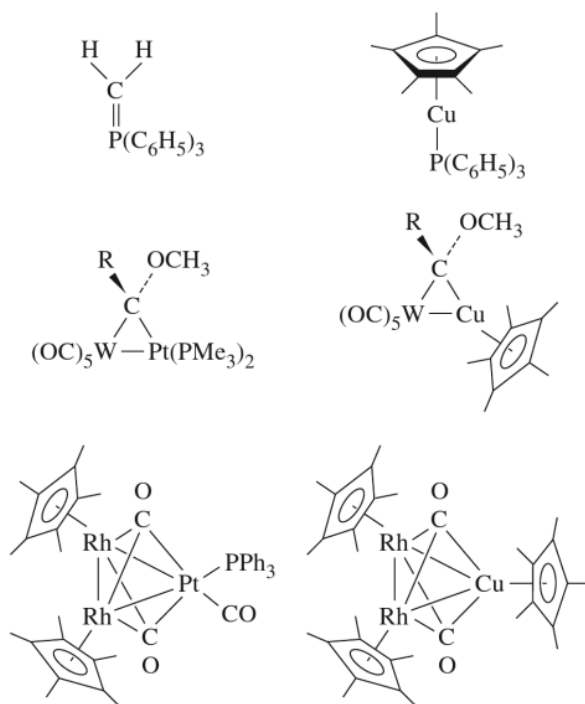
<sup>11</sup>E. Urneziius, W. Brennessel, C. J. Cramer, J. E. Ellis, and P. von Ragué Schleyer, *Science*, **2002**, 295, 832.

<sup>12</sup>D. G. Evans and D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 232, 171.

<sup>13</sup>A. G. Orpen, A. V. Rivera, E. G. Bryan, D. Pippard, G. Sheldrick, and K. D. Rouse, *Chem. Commun.* (Cambridge), **1978**, 723.

<sup>14</sup>B. F. G. Johnson, D. A. Kaner, J. Lewis, and P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 215, C33.

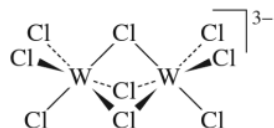
<sup>15</sup>G. A. Carriedo, J. A. K. Howard, and F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 250, C28.



الشكل 6-15 مركبات متشكلة من شطايا ايزولوبالية.

أمثلة على مركبات تتضمن كربون - كربون، ومجموعة رئيسة أخرى، وكذلك روابط فلز - فلز أحادية، وثنائية، وثلاثية، إضافة إلى رابطة فلز - فلز رباعية جميعها موضحة في الشكل 7-15.

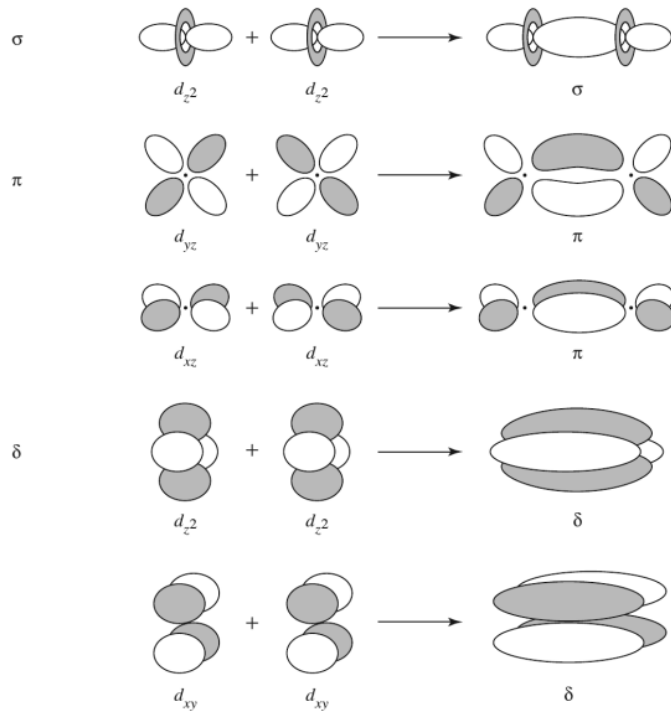
المركبات المحتوية على ذرتي فلز أو أكثر معروفة منذ قرن تقريباً. وأول هذه المركبات التي تم التعرف إليها بشكل صحيح، من قبل فيرنر (Werner)، كانت ليجاند مع بعضها بواسطة ليجندات تجسيرية مشتركة من الفلزات الموجودة. أظهرت دراسات العلم البلوري بأشعة X (X-ray crystallography) بصورة نهائية بأن الذرات الفلزية بعيدة كثيراً عن بعضها لتتشارك بتأثر مباشر مدارات فلز - فلز. ولكن العلم البلوري بأشعة X لم يوضح الترابط المباشر لفلز - فلز حتى 1935. في هذه السنة، نشر بروسيت (Brosset) شكل  $K_3W_2Cl_9$ ، الذي يحتوي الأيون  $[W_2Cl_9]^{3-}$ . لقد وجد أن المسافة بين تنجستون - تنجستون في هذا الأيون (240 pm) أقصر من مسافة الانتلاف الذري في فلز التنجستون (275 pm):



أظهر قصر المسافة بين ذرات الفلز في هذا الأيون لأول مرة جدية احتمال التأثر الربطي المباشر بين مدارات الفلز. ومع ذلك تم صرف القليل من الاهتمام للإجابة عن هذا التساؤل المهم خلال العديد من السنوات، على الرغم من تحضير العديد من المركبات الإضافية التي تحتوي على مسافات فلز - فلز قصيرة جداً.

تم دعم التطور الحديث لكيمياء الأصناف المحتوية على ترابط فلز - فلز من خلال الأشكال البلورية لـ  $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$  و  $[Re_2Cl_8]^{2-}$ .<sup>16</sup> ولقد تبين في 1963 بأن المركب الأول الذي تم الاعتقاد سابقاً بأنه الجزيء الأحادي  $ReCl_4^-$  هو أيون حلقي ثلاثي الجزيئية، ولديه مسافات رهنينوم - رهنينوم قصيرة جداً (248 pm). وفي السنة

<sup>16</sup>F.A.Cotton, *Chem. Soc. Rev.*, 1975,4,27.



الشكل 8-15 التأثير الترابطي بين مدارات d للفلز.

كيف تكون الروابط الرباعية مختلفة؟ في كيمياء المجموعة الرئيسية، يمكن للمدارات الذرية بشكل عام أن تتأثر على شكل  $\sigma$ ، أو  $\pi$ ، وبأعلى رتبة رابطة 3 محتملة مكونة من دمج رابطة أحادية ورابطة  $\pi$ . عند تأثر فلزين انتقاليين، فإن التأثيرات الأكثر أهمية هي بين مدارات d الخارجية الأبعد بالنسبة إليهما. ويمكن لمدارات d هذه أن تندمج لتكوين مدارات  $\sigma$ ، و  $\pi$ ، وكذلك مدارات  $\delta$  (دلتا) أيضاً، كما هو موضح في الشكل 8-15. إذا تم اختيار المحور z كمحور بين الأنوية، فإن الترابط الأقوى (متضمناً الائتلاف الأفقى) هو تأثير  $\sigma$  بين مدارات  $d_{z^2}$ . يلي ذلك لفاعلية الائتلاف مدارات  $d_{xz}$ ، و  $d_{yz}$ ، والتي تكون مدارات  $\pi$  نتيجة للتأثر بين منطقتين في الفراغ. في النهاية فإن التأثير الأضعف بين الائتلافات هو بين  $d_{xy}$ ، و  $d_{x^2-y^2}$ ، والذي يتأثر في أربعة اتجاهات ليكون المدارات الجزيئية  $\delta$ .

الطاقات النسبية للمدارات الجزيئية الناتجة موضحة تخطيطياً في الشكل 9-15.

في حالة غياب الليجاند، فإن الشظية  $M_2$  سوف يكون لديها خمسة مدارات رابطة من التأثيرات  $d-d$ ، وبمدارات جزيئية تزداد في الطاقة بحسب الترتيب  $\sigma$ ،  $\pi$ ،  $\delta$ ،  $\pi^*$ ،  $\sigma^*$ ، كما هو موضح في  $[Re_2Cl_8]^{2-}$ ، مثالنا ذو الترابط الرباعي، التوزيع هو ذو هيئة منكسفة (تماثل  $D_{4h}$ ). لملاءمة ذلك، يمكننا أن نختار الروابط  $Re-Cl$  لتكون موجهة إلى المستويات  $xz$ ، و  $yz$ .

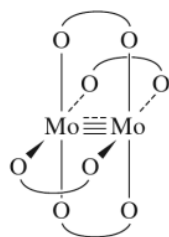
تتأثر مدارات الليجاند بفاعلية أعلى مع مدارات الفلز الموجهة نحوها، في هذه الحالة هي مدارات  $\delta$  و  $\delta^*$  المشتقة أصلاً من المدارات الذرية  $d_{x^2-y^2}$ <sup>17</sup>.

تكونت مدارات جزيئية جديدة نتيجة لهذه التأثيرات، كما هو موضح في الجانب الأيمن في الشكل 9-15. تعتمد الطاقة النسبية لهذه المدارات على قوة تأثير الفلز - الليجاند، وبالتالي فإنه يتغير في المعقدات الأخرى. في  $[Re_2Cl_8]^{2-}$ ، فإن كل رهنيوم هو أصلاً  $Re(III)$ ، وتمتلك كل واحدة 4 إلكترونات d. إذا تم وضع 8 إلكترونات d لهذا الأيون في المدارات الأربعة ذات الأقل طاقة الموضحة في الشكل 9-15 (لا تتضمن المدار ذو الطاقة القليلة والناجم عن تأثيرات  $d_{x^2-y^2}$  الذي يحتوي إلكترونات الليجاند)، فإن رتبة الرابطة الكلي هي 4.

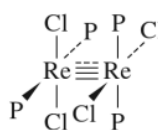
<sup>17</sup>Analysis of the symmetry of this ion shows that the s,  $p_x$ , and  $p_y$  orbitals are also involved.

$\delta^*$	—	—	—	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$
$\delta$	—	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\pi$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
$\sigma$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
رتب الرابطة	3	3.5	4	3.5	3

الأمثلة  $[\text{Mo}_2(\text{HPO}_4)_4]^{2-}$   $[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{3-}$   $[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{4-}$   
 Mo — Mo = 223pm Mo — Mo = 217pm Mo — Mo = 211pm



$[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]^{2+}$   $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]^+$   $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$   
 Re — Re = 221.5pm Re — Re = 221.8pm Re — Re = 224.1pm



**الشكل 10-15** رتبة الرابطة والعدد الإلكتروني في المعقدات الثلاثية الفلز (مأخوذ من A. Bino and F. A. Cotton, Inorg. Chem., 1979, 18, 3562, and F.A.Coyyon, Chem. Soc. Rev. 1983, 12, 35.)

بشكل مشابه، فإن إلكترونات تكافؤ أقل من 8 سوف تعطي أيضاً رتبة رابطة أقل من 4. أمثلة على مثل هذه المعقدات موضحة في الشكل 10-15.

يمكن أن يكون للترابط المتعدد فلز - فلز تأثيرات درامية على مسافات الرابطة، حيث تم قياسها باستخدام التحليل البلوري بواسطة X-ray.

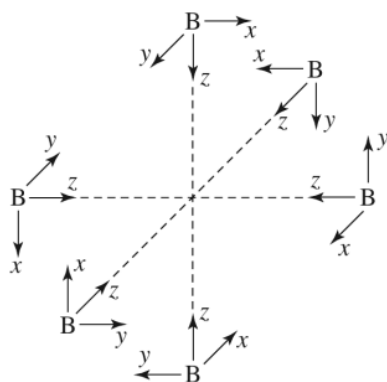
إحدى الطرق لوصف قصر المسافات بين الذرات بواسطة الروابط المتعددة يتم بمقارنة مسافات الرابطة في الروابط المتعددة مع المسافات للروابط الأحادية. معدل هذه المسافات يدعى أحياناً معدل التقصير الأصلي. تم مقارنة هذا المعدل في الأسفل للروابط الثلاثية للمجموعة الرئيسية وبعض أقصر الروابط الرباعية المقاسة للفلزات الانتقالية.

مسافة الرابطة المتعددة / مسافة الرابطة الأحادية			
المعدل	الرابطة	المعدل	الرابطة
0.767	Cr $\equiv$ Cr	0.783	C $\equiv$ C
0.807	Mo $\equiv$ Mo	0.786	N $\equiv$ N
0.848	Re $\equiv$ Re		

المعدلات الموجودة للعديد من معقدات الكروم رباعية الترابط هي أصغر المعدلات الموجودة حتى هذا التاريخ لأي مركبات. تم ملاحظة تغيرات كثيرة على مسافات الرابطة. وتم وجود روابط رباعية Mo-Mo على سبيل المثال، في المدى 203.7 إلى 230.2 pm<sup>18</sup>.

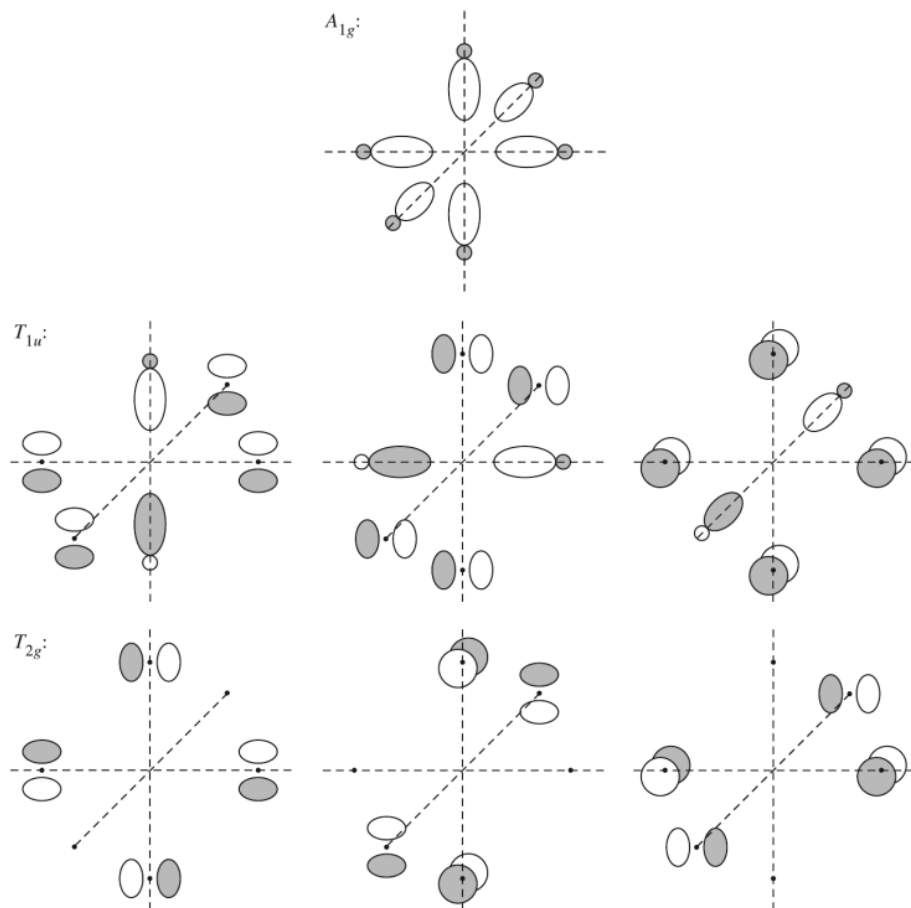
يمكن أن يكون تأثير وجود الإلكترونات في المدارات  $\delta$ ، و  $\delta^*$  في بعض الأحيان قليلاً بشكل لافت. على سبيل المثال، فإن إزالة إلكترونات  $\delta^*$  من خلال أكسدة  $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$  يؤدي إلى تقصير بسيط على المسافة Re-

<sup>18</sup>F. A. Cotton and R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, John Wiley & Sons, New York, 1982, pp. 161-165.



الشكل 11-15 نظام التناسق للترابط في  $B_6H_6^{2-}$ .

لدى كل من مدارات البورون  $s$  و  $p_z$  إجمالاً التماثل نفسه (والذي يختصر إلى التمثيلات غير المختزلة  $A_{1g} + E_g + T_{1u}$ : تحليل المدارات من حيث التماثل سوف يترك كتمرين في المسألة 15-17 في نهاية الفصل. وبالتالي يمكن الاعتبار بأنه يكوّن مدارات  $sp$  مهجنة. هذه المدارات المهجنة، مداران على كل بورون، موجهة إلى الخارج في اتجاه ذرات الهيدروجين، وإلى الداخل في اتجاه مركز العنقود، كما هو موضح في الشكل 12-15.



الشكل 12-15 الترابط في  $B_6H_6^{2-}$ .



تكوّن ستة من المدارات المهجنة روابط مع مدارات 1s لذرات الهيدروجين. في حين تبقى المدارات الستة الأخرى من المدارات المهجنة ومدارات 2p غير المهجنة للبورون للمشاركة في الترابط ضمن لب  $B_6$  تؤدي سبعة تركيبات للمدارات إلى الترابط التآثري، هذه أيضًا موضحة في الشكل 15-12. ينتج الاختلاط البناء للمدارات المهجنة الستة جميعها عند مركز ثماني الأوجه مدار رابط هيكلية ذا تماثل  $A_{1g}$ ، كما يوضح الرسم التماثلي، هذا المدار هو كليًا متماثل بالنسبة إلى عمليات التماثل جميعها للمجموعة النقطية  $O_h$ . التأثيرات الرابطة الإضافية ذات نوعين: أ- ائتلاف مدارين sp مع مدارات p مشابهة على ذرات البورون الأربعة المتبقية (ثلاثة من هذه التأثيرات، جميعًا ذات تماثل  $T_{1u}$ ) ب- ائتلاف مدارات p على أربع ذرات في المستوى نفسه (ثلاث تأثيرات، تماثل  $T_{2g}$ ). تؤدي بقية تأثيرات المدار إلى مدارات جزيئية غير رابطة أو مضادة للربط.

من ضمن المدارات الذرية التكافؤية الـ 24 للبورون هناك:

$$13 \text{ مدارًا رابطًا } (2n+1) = , \text{ تتكون من}$$

$$7 \text{ مدارات جزيئية هيكلية } (1+n) = , \text{ تتكون من}$$

مدار 1 رابط ( $A_{1g}$ ) من ائتلاف مدارات sp المهجنة

6 مدارات رابطة من ائتلاف مدارات p للبورون مع مدارات sp المهجنة

( $T_{1u}$ ) أو مع مدارات بورون p أخرى ( $T_{2g}$ )

$$6 \text{ مدارات بورون - هيدروجين رابطة } (n) =$$

11 مدارًا غير رابطة أو مضادة للربط

يمكن اشتقاق أوصاف مشابهة للربط لبورينات مغلق أخرى. في كل حالة يمكن إيجاد تشابه واحد مفيد: هناك زوج ترابطي هيكلية آخر أكثر من عدد الزوايا في متعدد الأوجه. زوج الترابط الهيكلية الإضافية هو مدار متماثل كليًا (مثل مدار  $A_{1g}$  في  $B_6H_6^{2-}$ ) الناتج من ائتلاف المدارات الذرية (أو المهجنة) في مركز متعدد الأوجه. بالإضافة إلى ذلك، توجد فجوة مؤثرة في الطاقة. بين المدار الرابط الأعلى (HOMO) والمدار غير الرابط الأقل (LUMO).<sup>22</sup> يظهر الجدول 6-15 أعداد الأزواج الرابطة للمتشكلات الشائعة

الجدول 6-15  
الأزواج الرابطة ل مغلق البورينات

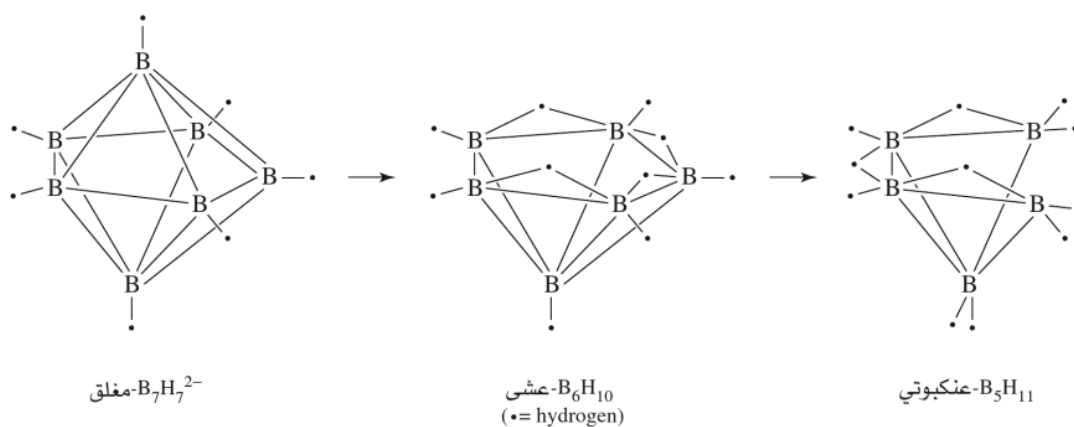
أزواج إطار الترابط		$A_1$ تماثل	العدد الكلي لأزواج إلكترونات التكافؤ	الصيغة
B - H الأزواج الرابطة	تماثلات أخرى			
6	6	1	13	$B_6H_6^{2-}$
7	7	1	15	$B_7H_7^{2-}$
8	8	1	17	$B_8H_8^{2-}$
n	n	1	2n + 1	$B_nH_n^{2-}$

ملاحظة: أ تعتمد دلالة التماثل على المجموعة (مثل  $A_{1g}$  لتماثل  $O_h$ ).

في الوقت نفسه تشكل أشكال مغلق جزءًا بسيطًا جدًا فقط من أصناف البورون المعروفة الكلية. يمكن الحصول على أنواع من الأشكال الإضافية بإزالة زاوية أو أكثر في هيكل مغلق. ينتج إزالة زاوية واحدة شكل عشي (ائتلاف)، (nido structure) في حين ينتج إزالة زاويتين شكل عنكبوتي (arachno) (نسيج عنكبوتي)، أما إزالة ثلاث زوايا فيعطي شكل هايبيو (hyphe) (شبكة) وإزالة أربع زوايا ينتج شكل كلادو (klado) (متفرع).<sup>23</sup> أمثلة على أشكال

<sup>22</sup>K. Wade, "Some Bonding Considerations," in B. F. G. Johnson, ed., *Transition Metal Clusters*, John Wiley & Sons, New York, 1980, p. 217.

<sup>23</sup>البيانات هايبيو وكلادو معروفة فقط كمشتقات، معلومات إضافية عن تسمية هيدريدات البورون والمركبات المثيلة موجودة في نشرة IUPAC: G. J. Leigh, ed., *Nomenclature of Inorganic Chemistry: Recommendations 1990*, Blackwell Scientific Publications, Cambridge, MA, 1990, pp. 207-237.



الشكل 13-15 أشكال البورينات مغلق، وعشى، وأراخنو

البورينات الثلاثة؛ مغلق، وعشى، وعنكبوتي موضحة في الشكل 13-15، وأشكال هذه البورينات التي لديها 6 إلى 12 ذرة بورون تظهر في الشكل 14-15.

يمكن إعادة إجراء تصنيف أنواع الأشكال بشكل أفضل استناداً إلى عدد إلكترونات التكافؤ. تم اقتراح العديد من النماذج لربط عدد الإلكترونات مع الأشكال، واعتمد أكثر الاقتراحات على مجموعة من القواعد صاغها واد (Wade).<sup>24</sup>

يلخص الجدول 7-15 نموذج التصنيف الذي يعتمد على هذه القواعد. في هذا الجدول، يقدر عدد أزواج إلكترونات الترابط الهيكلية بطرح زوج B—H رابط واحد لكل بورون؛ يمكن أن تستخدم  $n + 1$  من أزواج الإلكترونات الهيكلية المتبقية في ترابط بورون - بورون، أو في روابط بين البورون وذرات الهيدروجين الأخرى.

بالإضافة إلى ذلك، فمن المفيد أحياناً ربط عدد إلكترونات التكافؤ الكلي في البورينات مع أنواع الأشكال. في بورينات مغلق، العدد الكلي لأزواج إلكترونات التكافؤ يساوي مجموع عدد الرؤوس في متعدد الأوجه (كل رأس لديه زوج بورون - هيدروجين رابط) وعدد أزواج الربط الهيكلية. على سبيل المثال، في  $B_6H_6^{2-}$  هناك 26 إلكترون تكافؤ، أو 13 زوجاً ( $= 2n + 1$ )، كما ذكر سابقاً). ستة من هذه الأزواج تشترك في الترابط مع ذرات الهيدروجين (واحد لكل بورون)، وسبعة أزواج تشترك في الترابط الهيكلية. متعدد الأوجه ذو الشكل مغلق هو الأصل لأنواع الأشكال الأخرى. يلخص الجدول 8-15 عد الإلكترونات والتصنيفات للعديد من الأمثلة على البورينات.

#### طريقة لتصنيف البورينات

يمكن تصنيف البورينات بشكل مناسب استناداً إلى ما يلي:-

بورينات مغلق ذات الصيغة  $B_nH_n^{2-}$ .

بورينات عشى التي يتم اشتقاقها من أيونات  $B_nH_n^{4-}$ .

بورينات عنكبوتي التي يتم اشتقاقها من أيونات  $B_nH_n^{6-}$ .

بورينات هايبو التي يتم اشتقاقها من أيونات  $B_nH_n^{8-}$ .

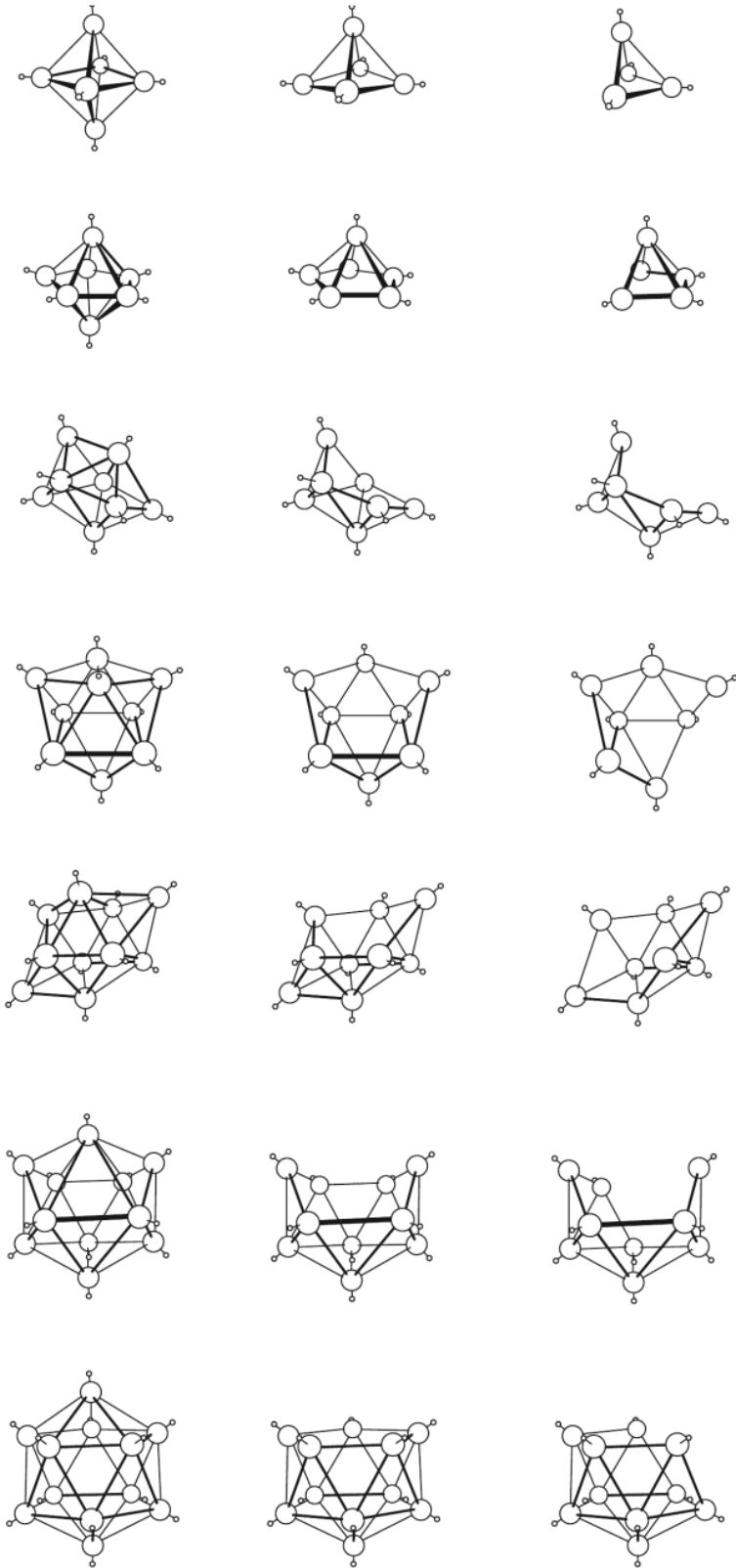
وبورينات كلا دو التي يتم اشتقاقها من أيونات  $B_nH_n^{10-}$ .

يمكن ربط صيغ البورينات مع تلك الصيغ بشكل أساسي بطرح أيونات  $H^+$  من الصيغة ليصبح عدد ذرات كل من B، و H متساوياً. على سبيل المثال، لتصنيف  $B_9H_{14}^-$  يمكننا - بشكل أساسي - اعتبارها مشتقة من  $B_9H_9^{6-}$ :



بالتالي فإن تصنيف هذا البوران هو عنكبوتي (arachno).

<sup>24</sup> K.Wade, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1976, 18, 1-66.



كلادو

عشى

عنكبوتي

**الشكل 14-15** أشكال البورينات مغلقة.  
عشى وعنكبوتي. (تم إعادة إنتاجه واستخدامه  
بإذن من R.W.Rudolph, Acc. Chem.  
Res., 1976, 9, 446, © 1976 American  
Chemical Society).

الجدول 7-15  
تصنيف أشكال العناقيد

نوع الشكل	الزوايا المشغولة	أنواع إلكترونات الترابط الهيكلية	الزوايا الفارغة
مغلق	$n$ زوايا لمتعدد الأوجه ذي $n$ -زوايا	$n + 1$	0
عشى	$(n - 1)$ زوايا لمتعدد الأوجه ذي $n$ -زوايا	$n + 1$	1
عنكبوتي	$(n - 2)$ زوايا لمتعدد الأوجه ذي $n$ -زوايا	$n + 1$	2
هايبو	$(n - 3)$ زوايا لمتعدد الأوجه ذي $n$ -زوايا	$n + 1$	3
كلادو	$(n - 4)$ زوايا لمتعدد الأوجه ذي $n$ -زوايا	$n + 1$	4

الجدول 8-15  
أمثلة على عدد الإلكترونات في البورينات

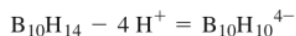
الرؤوس في متعدد الأوجه الأصلي	التصنيف	ذرات البورون في العنقود	إلكترونات التكافؤ	زوج الإلكترونات الهيكلية	أمثلة	الصورة المشتقة المتعارفة
6	مغلق	6	26	7	$B_6H_6^{2-}$	$B_6H_6^{2-}$
	عشى	5	24	7	$B_5H_5^{4-}$	$B_5H_9$
	عنكبوتي	4	22	7	$B_4H_4^{6-}$	$B_4H_{10}$
7	مغلق	7	30	8	$B_7H_7^{2-}$	$B_7H_7^{2-}$
	عشى	6	28	8	$B_6H_6^{4-}$	$B_6H_{10}$
	عنكبوتي	5	26	8	$B_5H_5^{6-}$	$B_5H_{11}$
12	مغلق	12	50	13	$B_{12}H_{12}^{2-}$	$B_{12}H_{12}^{2-}$
	عشى	11	48	13	$B_{11}H_{11}^{4-}$	$B_{11}H_{13}^{2-}$
	عنكبوتي	10	46	13	$B_{10}H_{10}^{6-}$	$B_{10}H_{15}^{2-}$

## أمثلة:

صنف البورينات التالية بحسب نوع البناء:



التصنيف هو عشى (nido)



التصنيف هو عنكبوتي (arachno)

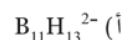
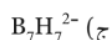
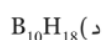


التصنيف هو هايبو (hypho)



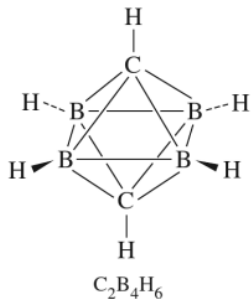
## تمرين 3-15

صنف البورينات التالية بحسب نوع البناء:

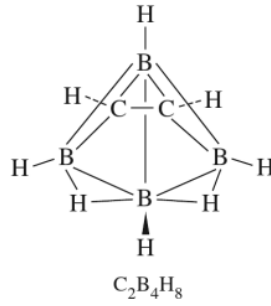


## 2-4-15 البورينات غير المتجانسة

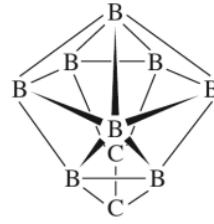
يمكن مد نماذج العد الإلكتروني للأصناف المتكافئة إلكترونياً مثل الكربورينات (تعرف أيضاً بالكربابورينات). الوحدة  $CH^+$  متكافئة إلكترونياً مع BH. ومن المعروف أن العديد من المركبات التي لديها مجموعة BH أو أكثر تم استبدالها بـ  $CH^+$  (أو C، والتي لديها أيضاً العدد نفسه من الإلكترونات مثل BH). على سبيل المثال، استبدال مجموعتين من BH بواسطة  $CH^+$  يعطي مغلق  $C_2B_4H_6$ ، وهو مركب متعادل. الكربورينات من صنف مغلق، عشى وعنكبوتي جميعها معروفة، ومعظمها يحتوي عادة على ذرتي كربون، يظهر الشكل 15-15 أمثلة.



مغلق



عشى



(يحتوي على هيدروجين طرفية على كل من C, B عنكبوتي)

الشكل 15-15 أمثلة على الكربورينات

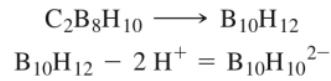
الصيغ الكيميائية لهذه الأشكال معطاة في الجدول 9-15.

**الجدول 9-15**  
أمثلة على صيغ البورينات والكربورينات

النوع	بوران	مثال	كربوران	مثال
مغلق	$B_nH_n^{2-}$	$B_{12}H_{12}^{2-}$	$C_2B_{n-2}H_n$	$C_2B_{10}H_{12}$
عشى	$B_nH_{n+4}^a$	$B_{10}H_{14}$	$C_2B_{n-2}H_{n+2}$	$C_2B_8H_{12}$
عنكبوتي	$B_nH_{n+6}^a$	$B_9H_{15}$	$C_2B_{n-2}H_{n+4}$	$C_2B_7H_{13}$

ملاحظة: قد تمتلك بورينات عشى الصيغ  $B_nH_{n+3}^-$  و  $B_nH_{n+2}^{2-}$  قد تمتلك بورينات عنكبوتي الصيغ  $B_nH_{n+5}^-$  و  $B_nH_{n+4}^{2-}$ .

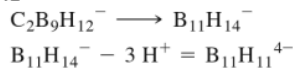
يمكن تصنيف الكربورينات استناداً إلى نوع التركيب باستخدام الطريقة نفسها التي تم وضعها سابقاً للبورينات؛ لأن ذرة الكربون لديها عدد إلكترونات التكافؤ لذرة البورون مع ذرة هيدروجين نفسه، وبشكل رئيس كل C يجب أن تبدل إلى BH في نموذج التصنيف. فعلى سبيل المثال، للكربورينات التي لها الصيغة  $C_2B_8H_{10}$ .



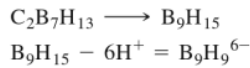
إذن تصنيف الكربوران  $C_2B_8H_{10}$  هو مغلق.

**أمثلة:**

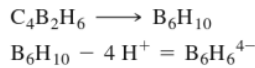
صنّف الكربورينات التالية تبعاً لنوع البناء.



التصنيف هو عشى



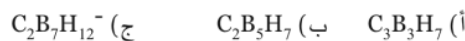
التصنيف هو عنكبوتي



التصنيف هو عشى

**تمرين 4-15**

صنّف الكربورينات التالية تبعاً لنوع البناء:

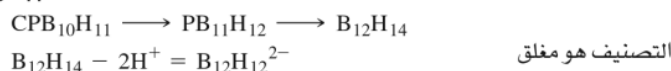


العديد من مشتقات البوران تحتوي على ذرات أخرى من المجموعة الرئيسية (توصف بالذرات غير المتجانسة) وهي أيضاً معروفة. ويمكن تصنيف هذه البورينات غير المتجانسة أساساً بتبديل الذرة غير المتجانسة إلى مجموعة  $BH_x$  التي لديها العدد من إلكترونات التكافؤ نفسه، وبعد ذلك الاستمرار كما في الأمثلة السابقة. فإن الإحالات لبعض الذرات غير المتجانسة الأكثر شيوعاً هي:

الذرة غير المتجانسة	لتستبدل بـ
C, Si, Ge, Sn	BH
N, P, As	BH <sub>2</sub>
S, Se	BH <sub>3</sub>

## أمثلة:

صنف البورينات غير المتجانسة التالية تبعاً لنوع البناء:

**SB<sub>9</sub>H<sub>11</sub>****CPB<sub>10</sub>H<sub>11</sub>**

## تمرين 5-15

صنف البورينات التالية تبعاً لنوع البناء:

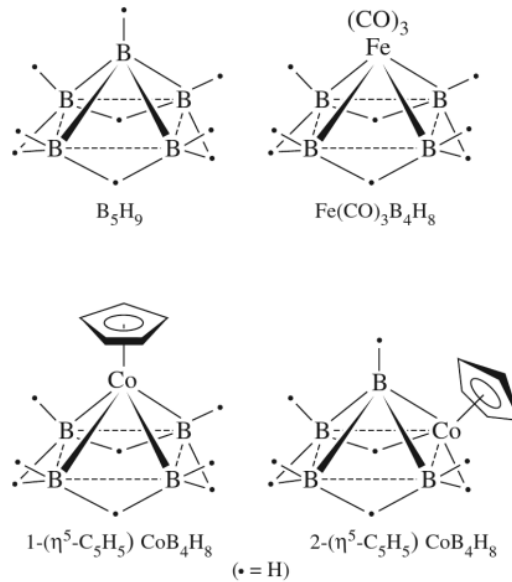


على الرغم من أنه ليس من المستغرب استخدام مجموعة قواعد عد الإلكترونات نفسها بسهولة لوصف مثل تلك المركبات المتشابهة مثل البورينات، والكاربوريينات بصورة مرضية. فيجب أن نمتحن إلى أي حد يمكن أن تمتد المقارنة. هل بإمكان قواعد واد (Wade's rules)، على سبيل المثال، أن تستخدم بفاعلية على مركبات تتضمن فلزات مرتبطة مع البورينات أو الكاربوريينات؟ هل يمكن مد القواعد إلى درجة أقصى لوصف الترابط في عناقد متعددة الأوجه؟

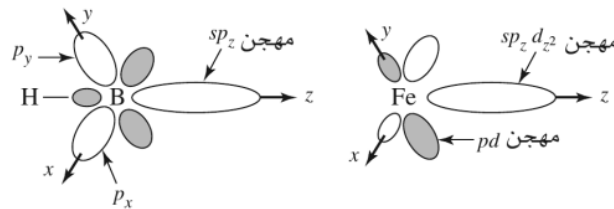
## 3-4-15 البورينات الفلزية والكاربوريينات الفلزية

تعدّ مجموعة CH في الكربوران إيزولوبال مع الشظايا ذات 15- إلكترونات لثماني الأوجه مثل  $Co(CO)_3$ . بشكل مشابه، BH، والذي لديه 4 إلكترونات تكافؤ، وهو إيزولوبال مع الشظايا ذات 14- إلكترونات مثل  $Fe(CO)_3$ . و  $Co(\eta^5-C_5H_5)$ . توجد هذه الشظايا العضو معدنية في البورينات والكاربوريينات التي لديها مجموعات مستبدلة، والتي فيها استبدلت الشظايا العضو معدنية بشظايا المجموعة الرئيسية الإيزولوبالية. فعلى سبيل المثال، فقد تم تحضير المشتقات العضو معدنية لـ  $B_3H_9$  والتي تظهر في الشكل 15-16. دعمت الحسابات النظرية على مشتقات الحديد وجهة النظر التي تشير إلى أن  $Fe(CO)_3$  في هذا المركب ترتبط بصورة إيزولوبالية مع  $BH^{25}$ . في الشظيتين، تتشابه المدارات المشتركة في الترابط الهيكلي في العنقود (الشكل 15-17). المدارات المساهمة في BH ضمن الترابط

<sup>25</sup>R. L. DeKock and T.P.Fehlner, *Polyhedron*, 1982, 1, 521



الشكل 15-16 المشتقات العضو معدنية لـ  $B_5H_9$ .



الشكل 15-17 مدارات الشظايا الإيزولوبونية  $B_5H_9$  و  $Fe(CO)_3$ .

الهيكلية هي  $sp_z$  المهجنة والموجهة نحو مركز متعدد الأوجه (يشابه المدارات المشاركة في ترابط تماثل  $A_{1g}$  في  $B_6H_6^{2-}$ ، الشكل (15-12) ومدارات  $p_x$ ،  $p_y$  التي لها تماس مع سطح العنقود.

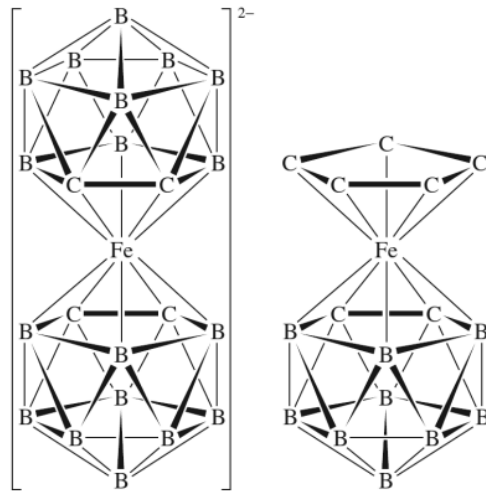
إن مدارات  $Fe(CO)_3$ ،  $sp_z$  المهجنة موجهة نحو المركز، ومدارات  $pd$  المهجنة تكون موجهة وعلى تماس مع سطح العنقود. وهناك العديد من البورينات الفلزية والكاربوريينات الفلزية. أمثلة مختارة ذات أشكال مغلق معطاة في الجدول 15-10.

يمكن أن تتصرف أنيونات البورينات والكاربوريينات كليجندات نحو الفلزات بصورة تمثل تلك التي لليجندات العضوية الحلقية. على سبيل المثال، تمتلك كاربوريينات عشى ذات الصيغة  $C_2B_9H_{11}^{2-}$  فصوص مدار  $p$  موجه نحو الجانب «المفقود» لـ ذي العشرين وجهاً (تذكر أن شكل عشى يعود على الشكل مغلق، في هذه الحالة ذو الأوجه العشرين بـ 12 رأساً، ورأس مفقود) يمكن مقارنة هذا الترتيب لمدارات  $p$  مع مدارات  $p$  لحلقة سايكلوبنتادايين، كما يظهر في الشكل 15-18.

على الرغم من أن المقارنة بين هذه الليجندات غير أكيدة، فإن التشابه كافٍ بأن  $C_2B_9H_{11}^{2-}$  يمكن أن يرتبط مع الحديد ليعطي كاربوريناً مشابهاً للفروسين،  $[Fe(\eta^5-C_2B_9H_{11})_2]^{2-}$ . وتم أيضاً تحضير مركب (ساندويش) ذي ليجندات مختلفة يحتوي على كاربورين- واحد، وليجاندا سايكلوبنتادايين واحدة،  $[Fe(\eta^5-C_2B_9H_{11})(\eta^5-C_5H_5)]$  (الشكل 15-19)<sup>26</sup> هناك أيضاً العديد من الأمثلة الأخرى المعروفة من البورينات والكاربوريينات ليجندات مع الفلزات الانتقالية<sup>27</sup>.

<sup>26</sup>M.F.Hawthorne, D.C. Young, and P.A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 1818.

<sup>27</sup>K. P. Callahan and M. F. Hawthorne, *Adv. Organomet. Chem.*, **1976**, 14, 145.



**الشكل 15-19** كربورين مشابه للفروسين.  
(مأخوذ بإذن من:  
N.N. Greenwood and A. Earnshaw,  
chemistry of the Elements, Pergamon  
press, Oxford, 1984, p. 211-212. ©  
(1984 Pergamon Press PLC.)

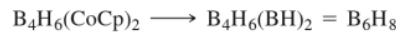
يمكن تصنيف البورينات الفلزية والكربورينات الفلزية بناءً باستخدام طريقة مشابهة للطريقة التي تم وصفها سابقاً للبورينات ومشتقاتها من المجموعة الرئيسية. لتصنيف مشتقات البوران مع الشظايا المحتوية على فلزات انتقالية، من المفيد أن يتم تقدير عدد الإلكترونات التي تحتاج إليها الشظية المحتوية على الفلزات لتحقيق قاعدة 18- إلكترونًا.

يمكن اعتبار هذه الشظية مكافئة لشظية BH التي تحتاج إلى العدد نفسه من الإلكترونات لتحقيق قاعدة الثمانية، والتي هي أقل من الثمانية بأربعة إلكترونات. يظهر هنا أمثلة على شظايا عضو معدنية، وشظايا BH<sub>x</sub> المتطابقة معها:

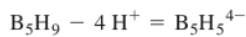
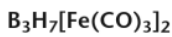
إلكترونات التكافؤ في الشظية العضو معدنية	مثال	(حلت مكان)
13	Mn(CO) <sub>3</sub>	B
14	CoCp	BH
15	Co(CO) <sub>3</sub>	BH <sub>2</sub>
16	Fe(CO) <sub>4</sub>	BH <sub>3</sub>

#### أمثلة :

صنف البورينات الفلزية التالية تبعاً لنوع البناء:



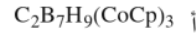
نوع التصنيف مغلق



نوع التصنيف عشى

#### تمرين 6-15

صنف البورينات الفلزية التالية تبعاً لنوع البناء:



### 15-4-4 عناقيد الكربونيل

ظهر في الفصل 13 العديد من تركيبات عناقيد الكربونيل. ولدى العديد من عناقيد الكربونيل تركيبات مشابهة للبورينات، لذلك من الممتع تقدير إلى أي مدى يمكن أيضاً تطبيق النموذج الذي استخدم لوصف الترابط في البورينات على الترابط في عناقيد الكربونيل والعناقيد الأخرى.



استنادًا إلى قاعدة واد (Wade)، يمكن أن تستخدم إلكترونات التكافؤ في العنقود للترابط الهيكلي، أو ترابط فلز - ليجاند<sup>28</sup>.

$$\begin{array}{l} \text{عدد الإلكترونات} \\ \text{المشاركة في ترابط} \\ \text{ليجان - فلز} \end{array} + \begin{array}{l} \text{عدد الإلكترونات} \\ \text{المشاركة في الترابط} \\ \text{الهيكلي} \end{array} = \begin{array}{l} \text{عدد إلكترونات التكافؤ} \\ \text{الكلية في العنقود} \end{array}$$

كما رأينا سابقًا، فإن عدد الإلكترونات المشترك في الترابط الهيكلي في البورينات مرتبط بتصنيف التراكيب كونها: مغلق، عشى، عنكبوتي، هايبو أو كلادو.

إعادة ترتيب هذه المعادلة يعطي:

$$\begin{array}{l} \text{عدد الإلكترونات} \\ \text{المشاركة في ترابط} \\ \text{ليجان - فلز} \end{array} - \begin{array}{l} \text{عدد إلكترونات التكافؤ} \\ \text{الكلية في العنقود} \end{array} = \begin{array}{l} \text{عدد الإلكترونات} \\ \text{المشاركة في الترابط} \\ \text{الهيكلي} \end{array}$$

للبوران، زوج إلكترونات، أحدهما يعود إلى رابطة بورون - هيدروجين واحدة على كل بورون. تعدّ أزواج إلكترونات التكافؤ المتبقية أزواج ترابط هيكلية<sup>29</sup>. وبالنسبة لمعدد كربونيل الفلز الانتقالي، من ناحية أخرى فقد اقترح واد (Wade) أن تشترك 6 أزواج إلكترونات لكل فلز سواء في ترابط الفلز- كربونيل (للكربونيل كله على الفلز) أو دون ترابط. وبالتالي فإنها غير متوافرة للمشاركة في الترابط الهيكلي. يمتلك عنقود فلز- كربونيل 5 أزواج إلكترونات أخرى لكل ذرة هيكلية، أو 10 إلكترونات إضافية، مقارنة مع البوران المشابه. وسيحتاج كربونيل الفلز المشابه إلى مغلق -  $B_6H_6^{2-}$ ، والذي لديه 26 إلكترون تكافؤ، إلى 86 إلكترون تكافؤ ليأخذ تركيب مغلق.

العنقود ذو -86 إلكترونات الذي يحقق هذا المتطلب هو  $Co_6(CO)_{16}$  الذي له هيكل ثماني الأوجه مشابه لـ  $B_6H_6^{2-}$ . وكما في حالة البورينات، فإن تركيبات عشى تعود إلى مشكلات مغلق التي منها رأس واحد فارغ، وتركيبات عنكبوتي التي ينقصها رأسان، وهكذا.

كطريقة أسهل لمقارنة عدد الإلكترونات في البورينات وعناقيد الفلزات الانتقالية هي الأخذ بعين الاعتبار الأرقام المختلفة لمدارات التكافؤ الموجودة للذرات الهيكلية. الفلزات الانتقالية بتسعة مدارات (واحد s ثلاثة p، وخمسة مدارات d) أي أن لديها خمسة مدارات إضافية موجودة للترابط بالمقارنة مع البورون، والذي لديه أربعة مدارات تكافؤ فقط، تعطي هذه المدارات الخمسة الإضافية، عندما تمتلئ نتيجة الترابط خلال الهيكل مع الليجندات المحيطة، زيادة تساوي 10 إلكترونات لكل ذرة هيكلية. تبعًا لذلك، وكقاعدة مفيدة تزداد الإلكترونات المطلوبة للعنقود ب 10 لكل ذرة هيكلية عند استبدال البورون بذرة الفلز الانتقالي. في المثال المذكور سابقًا تم استبدال ستة بورينات في مغلق  $B_6H_6^{2-}$  بستة كوبالت، وسوف يؤدي هذا بالتالي إلى زيادة العدد الإلكتروني من 26 إلى 86 لعنقود مغلق كوبالت المقارن  $Co_6(CO)_{16}$ ، عنقود ذو -86 إلكترونًا، وهذا يحقق المطلوب.

أعداد إلكترونات التكافؤ للعديد من التصنيفات التركيبية لعناقيد المجموعة الرئيسية. والفلزات الانتقالية ملخصة في الجدول 11-15<sup>30</sup>. في هذا الجدول تعود n إلى عدد الذرات الهيكلية.

الجدول 11-15 العدد الإلكتروني في عناقيد المجموعة الرئيسية والفلزات الانتقالية		
نوع التركيب	عنقود مجموعة رئيسية	عنقود فلز انتقالي
مغلق	4n+2	14n+2
عشى	4n+4	14n+4
عنكبوتي	4n+6	14n+6
هايبيو	4n+8	14n+8

<sup>28</sup> K.Wade, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1980, 18, 1.

<sup>29</sup> For structures involving bridging hydrogen atoms, the bridging hydrogens are considered to be involved in framework bonding.

<sup>30</sup> D.M.P. Mingos, Acc. Chem. Res., 1984, 17, 311.

## الجدول 12-15

بورينات مغلقة، وعشى، وعنكبوتي، وعناقيد الفلزات الانتقالية

إلكترونات التكافؤ (عنقود الفلز الانتقالي)			إلكترونات التكافؤ (بورينات)			الرؤوس في متعدد أزواج الإلكترونات			الذرات في	
مثال	أراخنو	عشى	مغلق	مثال	أراخنو	عشى	مغلق	الهيكلي	الأوجه الأصلي	العنقود
			58				18	5	4	4
Co <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub>		60		B <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>-</sup>		20		6	5	
[Fe <sub>4</sub> C(CO) <sub>12</sub> ] <sup>2-</sup>	62			B <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	22			7	6	
Os <sub>5</sub> (CO) <sub>16</sub>			72	C <sub>2</sub> B <sub>3</sub> H <sub>5</sub>			22	6	5	5
Os <sub>5</sub> C(CO) <sub>15</sub>		74		B <sub>5</sub> H <sub>9</sub>		24		7	6	
[Ni <sub>5</sub> (CO) <sub>12</sub> ] <sup>2-</sup>	76			B <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	26			8	7	
Co <sub>6</sub> (CO) <sub>16</sub>			86	B <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>2-</sup>			26	7	6	6
Os <sub>6</sub> (CO) <sub>17</sub> [P(OMe) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>		88		B <sub>6</sub> H <sub>10</sub>		28		8	7	
	90			B <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	30			9	8	

أمثلة على بورينات مغلقة، وعشى، وعنكبوتي، وعناقيد الفلزات الانتقالية المذكورة في الجدول 12-15. ومن ضمن الفلزات الأكثر شيوعاً عناقيد الفلزات الانتقالية التي تحتوي أساساً سبعة أزواج فلز - فلز هيكلية رابطة، يوضح الجدول 13-15، والشكل 15-20 أمثلة على التنوع التركيبي لهذه العناقيد.

إن توقع تركيب معقدات كربونيلات الفلزات الانتقالية باستخدام قواعد واد (Wade) هو بالعادة صحيح، ولكن ليس بشكل دائم. على سبيل المثال، العناقيد M<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub> (M= Co, Rh, Ir) لديها 60 إلكترون تكافؤ، ويتوقع أن تكون معقدات عشى (إلكترونات التكافؤ 4 + 14n). يمكن أن يكون تركيب عشى ثنائي الهرم مثل (التركيب

## الجدول 13-15

العناقيد المحتوية أساساً سبعة أزواج فلز - فلز هيكلية رابطة

الأمثلة	الشكل	نوع العنقود	عدد الذرات الهيكلية
[Rh <sub>7</sub> (CO) <sub>16</sub> ] <sup>3-</sup>	ثمانية الأوجه ذو الرأس.	أغلق ذو الرأس	7
Os <sub>7</sub> (CO) <sub>21</sub>	ثمانية الأوجه	مغلق	6
Ru <sub>6</sub> C(CO) <sub>17</sub>	هرم رباعي ذو رأس.	أعشى ذو الرأس	6
H <sub>2</sub> Os <sub>6</sub> (CO) <sub>18</sub>	هرم رباعي	عشى	5
Ru <sub>5</sub> C(CO) <sub>15</sub>	فراشة	عنكبوتي	4
[Fe <sub>4</sub> (CO) <sub>13</sub> H] <sup>-</sup>			

المصدر: K. Wade, "Some Bonding Considerations," in B.F.G. Johnson, ed, Transition Metal Clusters, John Wiley & Sons, 1980, p. 232.

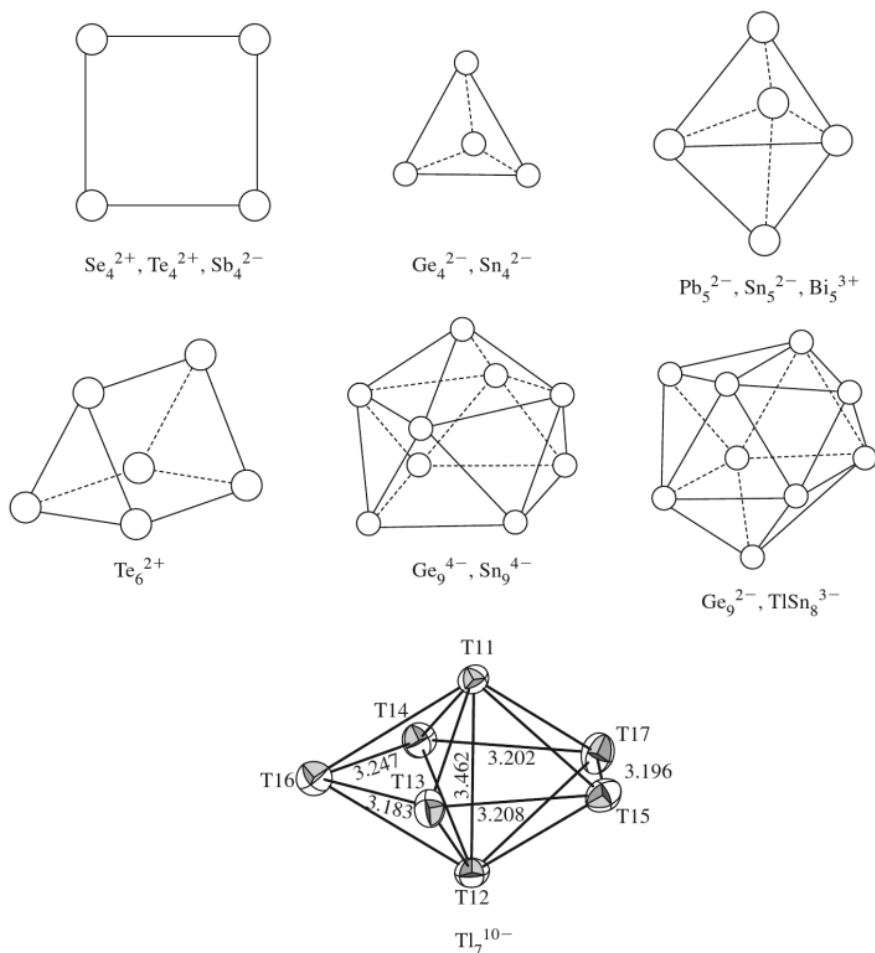
ملاحظة: أ لدى عنقود مغلق ذي الرأس عدد إلكترونات تكافؤ يساوي B<sub>n</sub>H<sub>n</sub> المتعادل.

عنقود عشى ذو الرأس لديه عدد الإلكترونات نفسها التي لعنقود مغلق.

هذا المعقد له عدد إلكتروني يطابق تركيب عشى، ولكنه يأخذ شكل الفراشة المتوقع لعنكبوتي. هذا من العديد من الأمثلة التي فيها بناء عنقود الفلز غير متنبأ به بدقة بواسطة واد (Wade).

تم مناقشة حدود قواعد واد في:

R.N. Grims. "Metallacarboranes and Metallaboranes," in G.Wilkinson, F.G.A. Stone, and W.Abel, eds., Comprehensive Organometallic Chemistry, vol.1, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1982, P. 473.



**الشكل 15-21** عناقيد أيونية لعناصر المجموعة الرئيسية (أيونات زينتل). (نموذج  $Tl_7^{10-}$  تم إعادة الطباعة بإذن من: S. Kaskel and J.D. Corbett, Inorg. Chem. 2000, 39, 778. © American Chemical society.)

مؤخراً تم وصف امتداد لقواعد واد لعدد الإلكترونات في البورينات، والبورينات غير المتجانسة، والبورينات الفلزية، والعناقيد الأخرى، وحتى الميتالوسينات<sup>32</sup>. هذا النموذج يدعى قاعدة *mno*، وتتص على أنه حتى يكون التركيب العنقودي المغلق مستقراً، يجب أن يكون  $m + n + o$  زوج إلكترونات هيكلياً، وفيه:

$$m = \text{عدد متعدد الأوجه (مرتبط) المكثف}$$

$$n = \text{العدد الكلي للرؤوس}$$

$$o = \text{عدد جسور الذرة المنفردة بين متعددي أوجه اثنين}$$

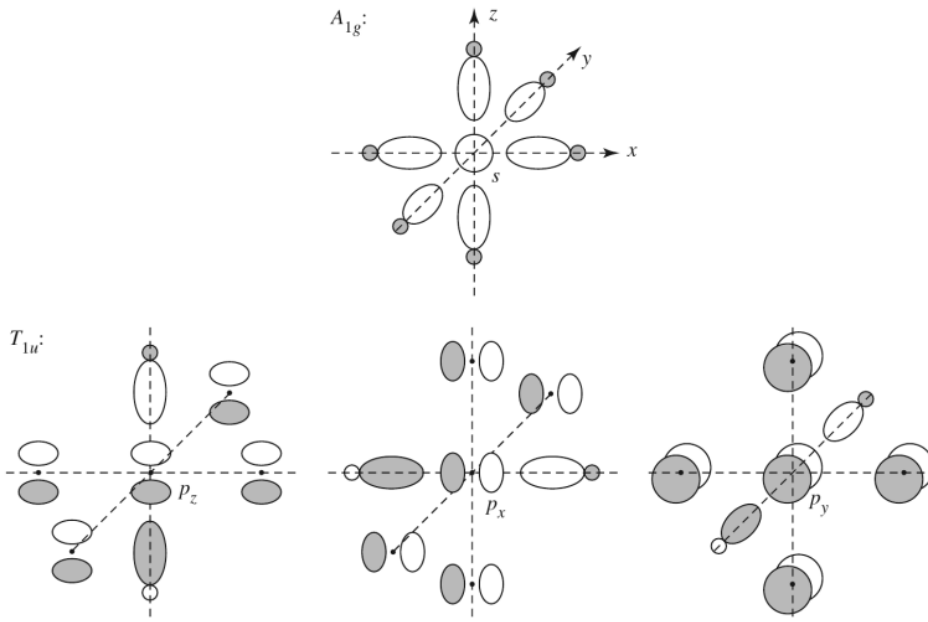
يجب أن يضاف الرمز الرابع،  $p$  للتراكيب ذات الرؤوس المفقودة:

$$p = \text{عدد الرؤوس المفقودة (مثال: } p=1 \text{ للعشى، } p=2 \text{ لـ عنكبوتي)}$$

تم تطوير هذا النموذج على الخصوص للتطبيق على بناءات ثماني الأوجه الكبيرة، عناقيد تتضمن متعدد أوجه ليجاند، والعديد من الأمثلة التي تم وصفها بالتفصيل<sup>33</sup>.

<sup>32</sup>E. D. Jemmis, M. M. Balakrishnarajan, and P. D. Pancharatna, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 4313.

<sup>33</sup>E. D. Jemmis, M. M. Balakrishnarajan, and P. D. Pancharatna, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 93



الشكل 15-23 التأثيرات الترابطية بين الكربون المركزي وثمانية الأوجه  $\text{Ru}_6$ .

تساهم الذرات المغلفة في إلكترونات التكافؤ التي لديها في العدد الكلي للإلكترونات. على سبيل المثال، يساهم الكربون بإلكتروناته التكافؤية الأربعة في  $\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}$  ليعطي 86 إلكترونًا كليًا، منسجمًا مع العدد الإلكتروني للكلوزو (الجدول 15-12).

كيف يمكن للكربون تكوين روابط مع أكثر من أربع ذرات فلز انتقالي محيطة بوجود أربعة مدارات تكافؤ فقط؟ لدى مدار  $2s$  في الكربون تماثل  $A_{1g}$ ، أما مدارات  $2p$  فلها تماثل  $T_{1u}$  في المجموعة  $O_h$ . ولدى مركز ثماني الأوجه  $\text{Ru}_6$  مدارات ترابط هيكلية من التماثل نفسه في  $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$  الذي تم وصفه سابقًا في هذا الفصل (انظر الشكل 15-12): مجموعة مدارات  $A_{1g}$  موجهة مركزيًا، ومجموعتان من المدارات موجهة تماسيًا لمركز تماثل  $T_{1u}$  و  $T_{2g}$ . لذلك هناك طريقتان يكون فيهما تطابق التماثل صحيحًا للتأثيرات بين الكربون ومركز  $\text{Ru}_6$ ، تأثر  $A_{1g}$ ، وتأثر  $T_{1u}$  يظهر في الشكل 15-23 (تساهم مدارات  $T_{2g}$  في ترابط تكوين أربعة مدارات  $\text{C-Ru}$  ترابطية، مشغولة بأزواج الإلكترونات في العنقود، وأربعة مدارات نابذ للارتباط غير ممتلئة<sup>34</sup>).

### تمرين 15-9

صنف العناقيد التالية تبعًا لنوع البناء:



### 15-4-6 تعقيبات إضافية على العناقيد

كما رأينا، يمكن أن تتضمن عناقيد الفلزات الانتقالية متشكلات متعددة كثيرة، و يمكن أن تتضمن كذلك روابط فلز - فلز من رتب تصل إلى 4. قد تتضمن العناقيد أيضًا متعددات أوجه أكبر كثيرًا، مما ظهر في هذا

<sup>34</sup>G.A. Olah, G. K. S. Prakash, R. E. Williams, L. D. Field, and K. Wade, *Hypercarbon Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1987, pp. 123-133.

20-15 صنف ما يلي إلى: مغلق، أو عشى، أو عنكبوتي:

- (أ)  $SB_{10}H_{10}^{2-}$   
 (ب)  $NCB_{10}H_{11}$   
 (ج)  $SiC_2B_4H_{10}$   
 (د)  $As_2C_2B_7H_9$   
 (هـ)  $PCB_9H_{11}^-$

21-15 صنف ما يلي إلى: مغلق، أو عشى:

- (أ)  $B_3H_8Mn(CO)_3$   
 (ب)  $B_4H_6(CoCp)_2$   
 (ج)  $C_2B_7H_{11}CoCp$   
 (د)  $B_5H_{10}FeCp$   
 (هـ)  $C_2B_9H_{11}Ru(CO)_3$

22-15 صنف ما يلي إلى: مغلق، أو عشى، أو عنكبوتي:

- (أ)  $Ge_9^{4-}$   
 (ب)  $InBi_3^{2-}$   
 (ج)  $Bi_8^{2+}$

23-15 حدّد عدد أزواج الإلكترونات الهيكلية المتوقعة تبعاً لقاعدة منو (mno) ما يلي:

- (أ)  $arachno-B_5H_{11}$   
 (ب)  $1-(\eta^5-C_5H_5)CoB_4H_{10}$  (انظر الشكل 15-16)  
 (ج)  $(\eta^5-C_5H_5)Fe(\eta^5-C_2B_9H_{11})$  (انظر الشكل 15-19)

24-15 تم نشر تقرير بأن الليجاند  $P_5^-$  تتصرف كمستقبل أقوى من  $\eta^5-C_5H_5^-$

(أ) باستخدام نموذج مدارات المجموعة كما في الفروسين (انظر الشكل 13-27)، ارسم مدارات المجموعة الناجمة عن حلقات  $P_5$ . ثم بين كيف يمكن لمدارات المجموعة أن تتأثر مع المدارات المناسبة على الفلز الانتقالي المركزي.

(ب) بالاعتماد على نموذجك، اقترح سبب تصرف الليجاند  $P_5^-$  كمستقبل أقوى من  $\eta^5-C_5H_5^-$ .

(ج) باستخدام برنامج حاسوب للتصميم الجزيئي، احسب واعرض المدارات الجزيئية لـ  $[(\eta^5-P_5)_2Ti]^{2-}$ .  
 قارن نتائجك مع النتائج المذكورة في الأدبيات العلمية لهذا المعقد. (مرجع: E. Urnezius, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, J. E. Ellis, and P. von Ragué Schleyer, Science, 2002, (295, 832).)

التمارين التالية تحتاج إلى استخدام برنامج حاسوب للتصميم الجزيئي:

25-15 استخدم برنامج حاسوب للتصميم الجزيئي لرسم  $Os_2Cl_8^{2-}$  و  $Re_2Cl_8^{2-}$  (انظر الشكل 15-8) واحسب المدارات الجزيئية المشتركة في ترابط فلز - فلز ومن ثم اعرضها. كيف يمكن مقارنة نتائجك مع الروابط الثلاثية والرابعة المشورة سابقاً - على التوالي - لهذه الأيونات.

26-15 باستخدام برنامج حاسوب للتصميم الجزيئي، ارسم مغلق-  $B_6H_6^{2-}$  (انظر الشكل 15-11)، واحسب مداراته الجزيئية. عرّف واعرض ما يلي:

(أ) المدارات التي لديها تماثل  $A_{1g}$  الناتجة من ائتلاف مدارات p المهجنة الموجهة نحو مركز ثماني الأوجه (انظر الشكل 15-12).

(ب) ثلاثة مدارات لديها تماثل  $T_{1u}$  تتضمن تأثيرات  $\pi$  بين مجموعات من أربعة مدارات p للبورون.

(ج) ثلاثة مدارات لديها تماثل  $T_{2g}$  تتضمن ائتلاف مجموعات أربعة مدارات p للبورون ضمن المسطح نفسه.  
 27-15 باستخدام برنامج حاسوب للتصميم الجزيئي، ارسم نواة عنقود الكربون المركزي لـ  $Ru_6C(CO)_{17}$  (انظر الشكل 15-22) واحسب مداراته الجزيئية. عرّف واعرض ما يلي:

(أ) المدار الذي لديه تماثل  $A_{1g}$  الناتج من ائتلاف مدارات p المهجنة الموجهة نحو مركز ثماني الأوجه مع مدارات 2s للكربون. (انظر الشكل 15-23).

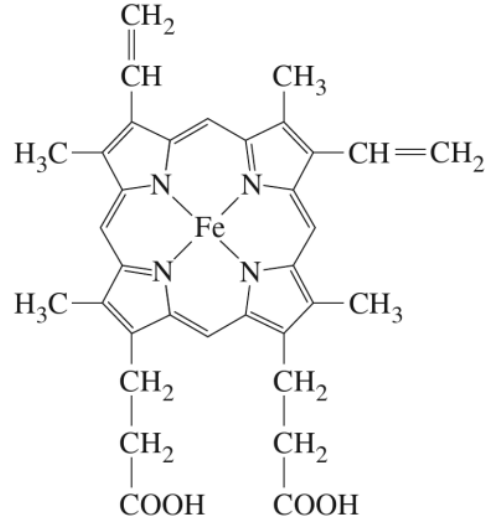
(ب) ثلاثة مدارات لديها تماثل  $T_{1u}$  المتضمنة تأثيرات  $\pi$  بين مجموعات أربعة مدارات p، أو d للريثينيوم مع مدارات 2p على الكربون.

(ج) ثلاثة مدارات لديها تماثل  $T_{2g}$  متضمنة ائتلاف مجموعات أربعة مدارات p، أو d للريثينيوم ضمن المسطح نفسه.

## الفصل

# 16

## الكيمياء الحيوية غير العضوية وكيمياء البيئة



إن العديد من المركبات غير العضوية تتسم بنشاط حيوي - فعلى سبيل المثال، يعدّ التوكسين وابتلاع الأدوية جزءاً من نشاط الجسم الطبيعي، وكذلك ما تقوم به النباتات من عمليات ضرورية. والأمثلة على ذلك كثيرة جداً، ولا يمكن احتواؤها في فصل دراسي قصير. والهدف هنا هو إيراد أمثلة معبرة عن هذه المركبات الحيوية غير العضوية ونشاطها، إضافة إلى إيراد بعض الأمثلة على التأثيرات البيئية لكل من الفلزات واللافلزات.

يعتمد العديد من التفاعلات الكيميائية الحيوية على وجود أيونات فلزات. فقد توجد هذه الأيونات في معقدات تناسقية خاصة، أو ربما تسهل التفاعلات في المحلول أو تثبطها. في الجزء الأول من هذا الفصل، سنصف بعضاً من هذه المركبات والتفاعلات، إضافة إلى الكيمياء الحيوية لـ NO، التي لديها العديد من الوظائف التي طوّرت حديثاً.

هناك العديد من الفلزات الضرورية في حياة كل من النبات والحيوان، ومع ذلك فإن دورها في العديد من الحالات غير مؤكد. تتضمن القائمة فلزات الصف الأول من العناصر الانتقالية جميعها ما عدا الصوديوم، والتيتانيوم، والموليبدنيوم، وربما التنجستون الذي هو من الفلزات الانتقالية الثقيلة<sup>1</sup>. يتضمن الجدول 1-16 العديد مما يعدّ مهماً في الكيمياء الحيوية للتدييات. وتعد أهمية الحديد واضحة من خلال ما يقوم به باعتباره حاملاً للأوكسجين في الهيموجلوبين (hemoglobin) و الميوجلوبين (myoglobin) إضافة إلى أنه حامل إلكتروني في السيتوكروومات (cytochromes) إلى عامل مزيل للسمية في الكتالاز والبيروكسيداز. كيف تساعد المركبات غير العضوية والأيونات على حدوث التفاعلات الكيميائية الحيوية؟ ستعطي هنا قائمة موازية لنشاطها، أغلبها متعلقة بمعقدات أيونات الفلزات.

1. توضيح التفاعلات بتزويد الأشكال المناسبة لكسر الروابط وتكوينها. ومع ذلك فإن العديد من الجوانب التناسقية في الجزيئات الحيوية غير العضوية هي تقريباً رباعية الأوجه، وثمانية الأوجه، أو مستوية مربعة، ولديها متغيرات ذكية متوافرة للتفاعلات غير العادية. يمكن أن توفر الليجاند العضوية جيلاً كبيراً أو صغيراً تقريباً لتفاعل بحد

<sup>1</sup>E. Frieden, *J. Chem. Educ.*, 1985,65,917.

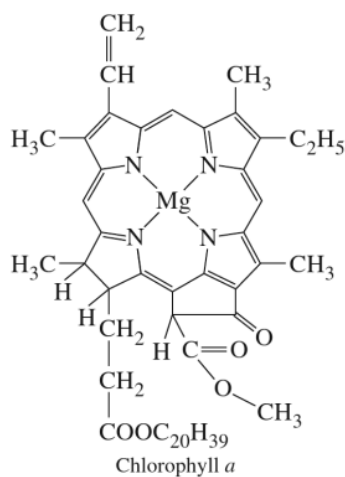
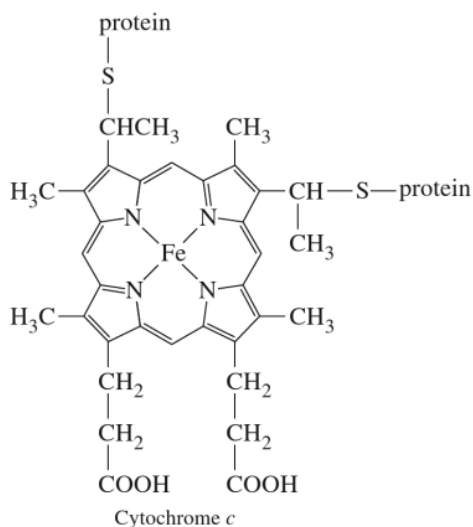
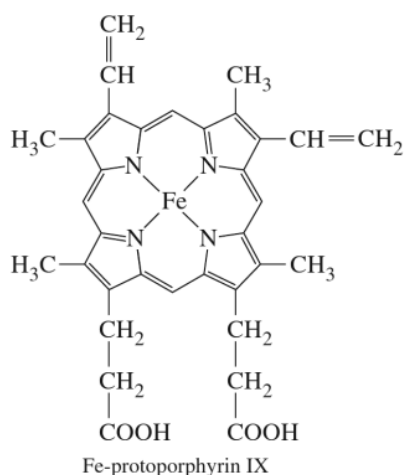
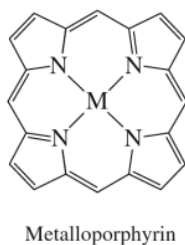
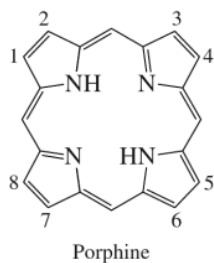
ذاته، أو ربما لديها زوايا تعمل جوانب أخرى أكثر نشاطاً على الفلز. ويمكن أن يؤدي ارتباط جزيئات صغيرة أيضاً إلى خلق أصناف فاعلة مجبرة على امتلاك زوايا أو أطوال روابط غير عادية.

الفلز	المركبات والنشاط
Fe (heme)	هيموجلوبين، بيروكسيداز، سايتوكروم P-450، تريبتوفان ديوكسيجيناز، سايتوكروم C، نيتريت ريدكتيز
Fe (ليس هيم، Non-heme)	بيروكسيدات، فيروديكسين هيميبيثرين، ترانسفيرين، أكوتاز، نيتروجينيز، تيروسينيز،
Cu	أمين أوكسيديز، لأكيز، أسكوريات أوكسيداز، سيرلوبلازمين، ديسميوتاز فوق الأوكسيد، بلاستوسيانين، نيتريت ريدكتيز،
Co (كوانزيم B <sub>12</sub> )	ميوتيز جلوتامات، ديول ديهيدراز، ميثيونين سينثتيز
Co(II) (غير كورين)	دايبيتيز
Zn(II)	كربونيك الهيدريز، كربوكي بيتيداز، كحول هيدروجينيز DNA بوليميريز
Mg(II)	ينشط فوسفوترانسفيرازو فوسفوهيدراز، DNA بوليمراز
K(I)	ينشط بيروفات فوسفوكينازو K-الخاص ATPase
Na(I)	ينشط Na-الخاص ATPase
Mo	نيتروجينيز، نيتريت دبركتيز، أكسانثين أوكسيديز، فورمات ديهيدروجينيز، كبريتيت أوكسيديز، DMSO ريدكتيز
W	ألدهايد فيرودوكس أوكسيدو ريدكتيز

- التغيرات في فاعلية الحمض-القاعدة. إن ارتباط الماء بأيون الفلز كثيراً ما يكون أكثر حمضية من الماء الحر، والتناسق مع البروتينات يزيد من هذا التأثير. كما أنه ينتج الأصناف M—OH التي يمكنها أن تتفاعل مع مواد أخرى مثل  $Mg^{2+}$ ، و  $Zn^{2+}$  وهي أيونات فلزية تخدم هذه الوظيفة.
- التغيرات في جهود التأكسد. يغير التناسق مع ليجندات مختلفة جهود التأكسد، ويجعل بعض التفاعلات سهلة، وبعضها الآخر أكثر صعوبة، ويزود مسارات لانتقال الإلكترون كذلك.
- تتصرف بعض الأيونات ( $Cl^-$ ،  $Ca^{2+}$ ،  $K^+$ ،  $Na^+$ ) كحاملات شحنة متخصصة، مع المحافظة على تراكيز التدرجات وتعديلها بواسطة مضخات أيونية غشائية وميكانيكيات التحريك. وتعدّ التغيرات الفجائية في منحنيات التركيز إشارات على نشاط عصبي أو عضلي.
- تخلق التفاعلات العضو معدنية أصنافاً لا يمكن الحصول عليها، ومن أمثلة ذلك أنزيمات الكوبال أمين بشكل خاص التي تعدّ أمثلة على هذه الحفازات.
- الأيونات غير العضوية: تستخدم كل من الأيونات الموجبة السالبة كوحدة بنائية لتكوين العظام والبناءات الصلبة الأخرى. كما أن صيانة أغشية الخلية، وبناء DNA تعتمد أيضاً على وجود أيونات موجبة لمعادلة الشحنات في الأجزاء العضوية.
- تمتلك بعض الجزيئات الصغيرة تأثيرات لا تتطابق بسهولة مع أي من الأصناف السابقة. وربما NO هو الأكثر تمثيلاً، حيث إن لديه العديد من الوظائف المرتبطة بشكل أساسي بتنظيم تدفق الدم، والإشارات العصبية، والتعلم، والتذكر. وعند تراكيز أعلى، فإنه يكون سيتوتوكسيناً دفاعياً ضد الخلايا السرطانية والجراثيم.
- إن استخدام حسابات المدارات الجزيئية هي ميزة جديدة نسبياً لدراسة الجزيئات غير العضوية لتوجيه البحث نحو ميكانيكيات نشاطها. وهذا يشبه حسابات الطاقة الأقل، والحالات الانتقالية للتفاعلات الأخرى، ولكن يحتاج هذا إلى التصميم الدقيق للنماذج كي تتضمن المزايا الضرورية للبروتينات الكبيرة وجزيئات الأحماض النووية أو شمولها في الحسابات، على الرغم من تعقيد ذلك، وحاجته إلى فترة زمنية طويلة. ومع ذلك فإن مثل تلك الحسابات يمكن أن تكشف عن احتمالات جديدة، وتظهر أخرى غير ممكنة، وهي لم تصل إلى المرحلة التي يمكن عندها أن تثبت ميكانيكية ما بأنها الوصف الحقيقي. تعتمد النتائج أحياناً على تصميم النموذج، وصعوبة مجموعة البيانات المستخدمة، وطرق الحساب باستخدام الحاسوب؛ ويمكن أيضاً أن تكون البيئة المحيطة بالجانب النشط مؤثرة ومهمة جداً للنتائج.

واحدة من أهم المجموعات المهمة للمركبات هي البورفيرينات التي يكون فيها أيون الفلز محاطاً بذرات النيتروجين الأربعة لحلقة البورفيرين في شكل مستوٍ رباعي والجوانب المحورية متوافرة لليجندات أخرى. تنتج السلاسل الجانبية المختلفة وأيونات الفلز، والأصناف المحيطة تفاعلات وأدوار مختلفة جداً لهذه المركبات. يظهر الشكل 1-16 حلقة البورفيرين الأصلية وبعض مركبات البورفيرين الخاصة.

### 1-16 البورفيرينات والمعقدات المتعلقة بها



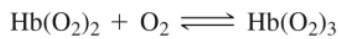
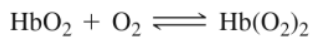
الشكل 1-16 بورفيرين، بورفيرين والمركبات المتعلقة بها.



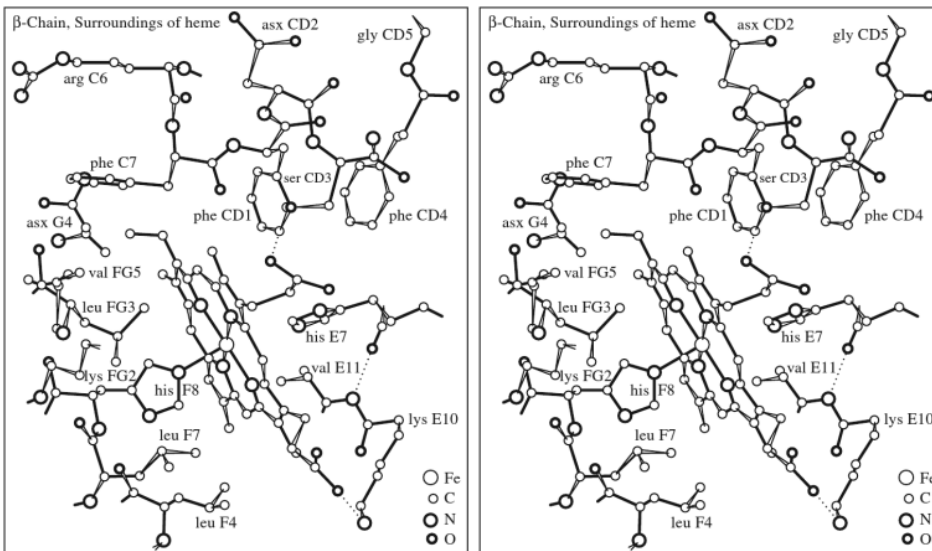
## 1-1-16 بورفيرينات الحديد

## الهيموجلوبين والميوجلوبين

أفضل المركبات المعروفة لبورفيرين الحديد (Iron Porphyrin) هي الهيموجلوبين والميوجلوبين، ناقل الأكسجين والعوامل المخزنة في الدم وأنسجة العضلات على التوالي. كل منا لديه 1 Kg هيموجلوبين في جسمه تقريباً، يحمل الأكسجين الجزيئي في الرئتين، وينقله إلى بقية الجسم. كل جزيء هيموجلوبين مكون من أربع مقياس بروتين جلوبين؛  $\alpha 2$  و  $\beta 2$ . في كل منها، يطوق جزيء البروتين جزئياً مجموعة هيم مرتبطة بواحد من المواقع المحورية من خلال نيتروجين الإيميدازول (imidazole)، كما يظهر في الشكل 16-2. أما الموقع المحوري الآخر فيبقى فارغاً، أو أن يكون لديه ماء مرتبط به (حلقة الإيميدازول من هيسثيدين E7 بعيدة جداً عن ذرة الحديد كي ترتبط بها). عند وجود الأكسجين المذاب، يمكن أن يشغل هذا الموقع، وينتج تغيرات بالغة الدقة في هيئات البروتين. حيث إن حديداً واحداً يربط جزيء الأكسجين، ويتغير الشكل ليجعل ربط جزيئات الأكسجين الأخرى أكثر سهولة. ويمكن أن تحمل كل من أيونات الحديد الأربعة  $O_2$  واحداً، وبشكل عام زيادة ثوابت الاتزان.



تزداد ثوابت الاتزان، ويكون الثابت أكبر عدة مرات (بالاعتماد على الأصناف البيولوجية التي يأتي منها الهيموجلوبين) من الأول. وفي غياب التغيرات البنائية، سوف يكون  $K_4$  أقل بكثير من  $K_1$ . ونتيجة لذلك، كلما ارتبط بعض الأكسجين مع الجزيء، فإن جزيئات الحديد الأربعة جميعها ستصبح مؤكسدة بسرعة. وبصورة مماثلة، تنشط الإزالة الأولية للأكسجين بدء تحرير البقية وحمولة الأكسجين جميعها، وتوصيلها إلى الجانب المناسب.



**الشكل 16-2** ارتباط مجموعة الهيم في الهيموجلوبين يظهر هنا رسم فراغي لمحيط الهيم في سلسلة  $\beta$  للهيموجلوبين، تدل الخطوط المتقطعة على الروابط الهيدروجينية. (طُبعت بإذن من J.F. Perutz and H.Lehmann, *Nature*, 1968, 219, 902, ©1968, Mocomillan Magazines Limited

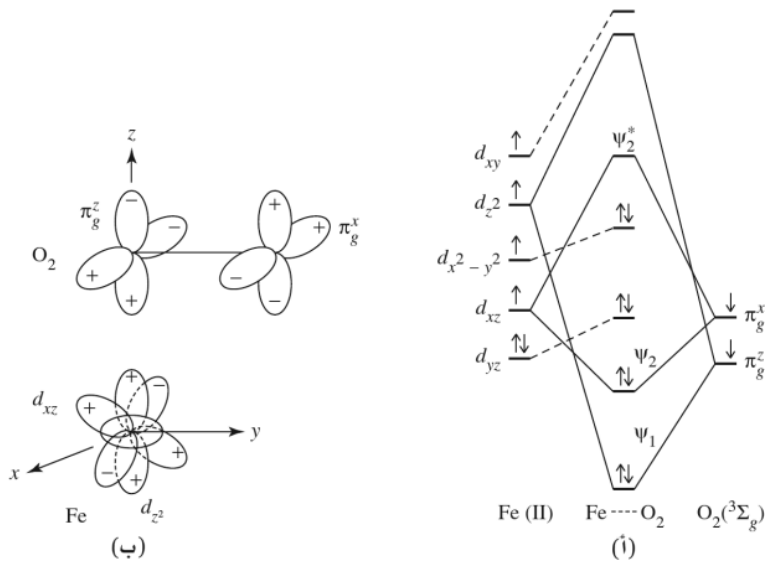
إحدى الطرق لدراسة الهيموجلوبين (والعديد من الأنظمة البيولوجية المعقدة) هو من خلال مركبات نموذجية مثل المركبات المستخدمة من قبل وانغ. تم تخليق العديد من مشتقات الهيم وفحصها من حيث ارتباطها بالأكسجين لفهم العملية بصورة وافية<sup>5</sup>.

تم تصميم هذه المركبات لحماية الهيم من اقتراب هيم آخر لحماية الحديد (II) من الأكسدة بواسطة التفاعل التناسقي بين مجموعتي حديد هيم مجسرة بواسطة  $O_2$ .

بالإضافة إلى ذلك، تتصل بعض المركبات النموذجية التي فيها إيميدازول أو بيريدين نيتروجين بالهيم للإبقاء عليه في موقع مناسب كي يرتبط بالحديد. ولقد تم فحص بعض المركبات كهيموجلوبين مخلق كبدائل في دم الإنسان. تتضمن المرشحات الحديثة<sup>6</sup> بوفن (Bovine) معدّل أو هيموجلوبين بشري (مبلمر لتقليل الفقدان بواسطة التحلل في الكلى وتقليل تأثيره الأسموزي في الدم) و بيرفلوروكربون (Perfluorocarbon).

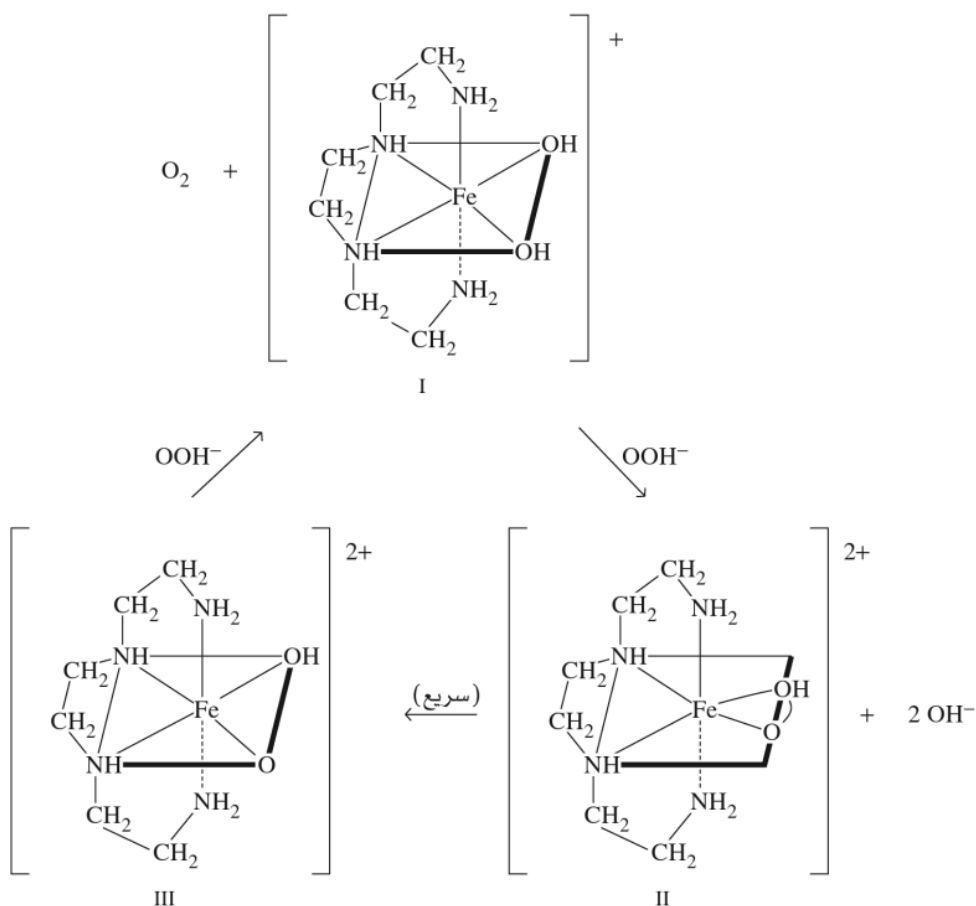
ما زالت النواتج الهيموجلوبينية تتضمن مشاكل بالنسبة لانقباض الأوعية (vasoconstriction)، ربما بسبب سحب الهيموجلوبين لـ NO من خط الأوعية الدموية، مانعاً بذلك تأثيره الاسترخائي. كما أن لديها منحنيات امتصاص الأكسجين نفسها كالهيموجلوبين الطبيعي في الخلايا الدموية الحمراء، فلدى البيرفلوروكربون منحنيات امتصاص خطية تقريباً، ولكنها كانت مفيدة في معالجة المشاكل التنفسية الحادة لدى الأطفال في المراحل المبكرة.

في الهيموجلوبين يوجد Fe(II) بعيداً عن مسطح نيتروجين البورفيرين بحوالي 70 pm تقريباً في اتجاه نيتروجين الإيميدازول الرابطة في الموقع المحوري (الشكل 16-2) وهو أيون  $d^6$  عالي المغزل مثالي. عندما يرتبط الأكسجين أو أول أكسيد الكربون بالموقع السادس، يصبح الحديد في المستوى (Coplanar) نفسه مع البورفيرين، ويكون المركب الناتج ديامغناطيسياً. يعدّ أول أكسيد الكربون ليجاند قوية بشكل كافٍ لتزواج المغزل والترابط  $\pi$  الخلفي الناتج الذي يمنح المعقد الاستقرار. يرتبط الأكسجين عند زاوية  $130^\circ$  تقريباً، مع انتقال إلكتروني من الفلز إلى الليجاند بشكل كافٍ لإنتاج رابطة ثنائية بسيطة بين ذرات الأكسجين. ولقد تم اقتراح الصورة الظاهرة في الشكل 16-4، والذي تخلط فيه  $O_2$  الثلاثية و Fe(II) عالي المغزل لتكوين مركب تزواج المغزل (spin-paired). التأثير الأقوى هو بين مدارات  $d_{z^2}$  و  $\pi_g^*$  (مضاد للربط  $\pi^*$ ). في حين أن التأثير  $\pi$  الأضعف هو الذي بين  $d_{xz}$  و  $\pi_g^*$  (مضاد للربط  $\pi^*$ ).



<sup>5</sup>K.S. Slick and T. J. Keinert, *J. Chem. Educ.*, 1985, 62, 974-983.

<sup>6</sup>J. E. Squires, *Science*, 2002, 295, 1004.



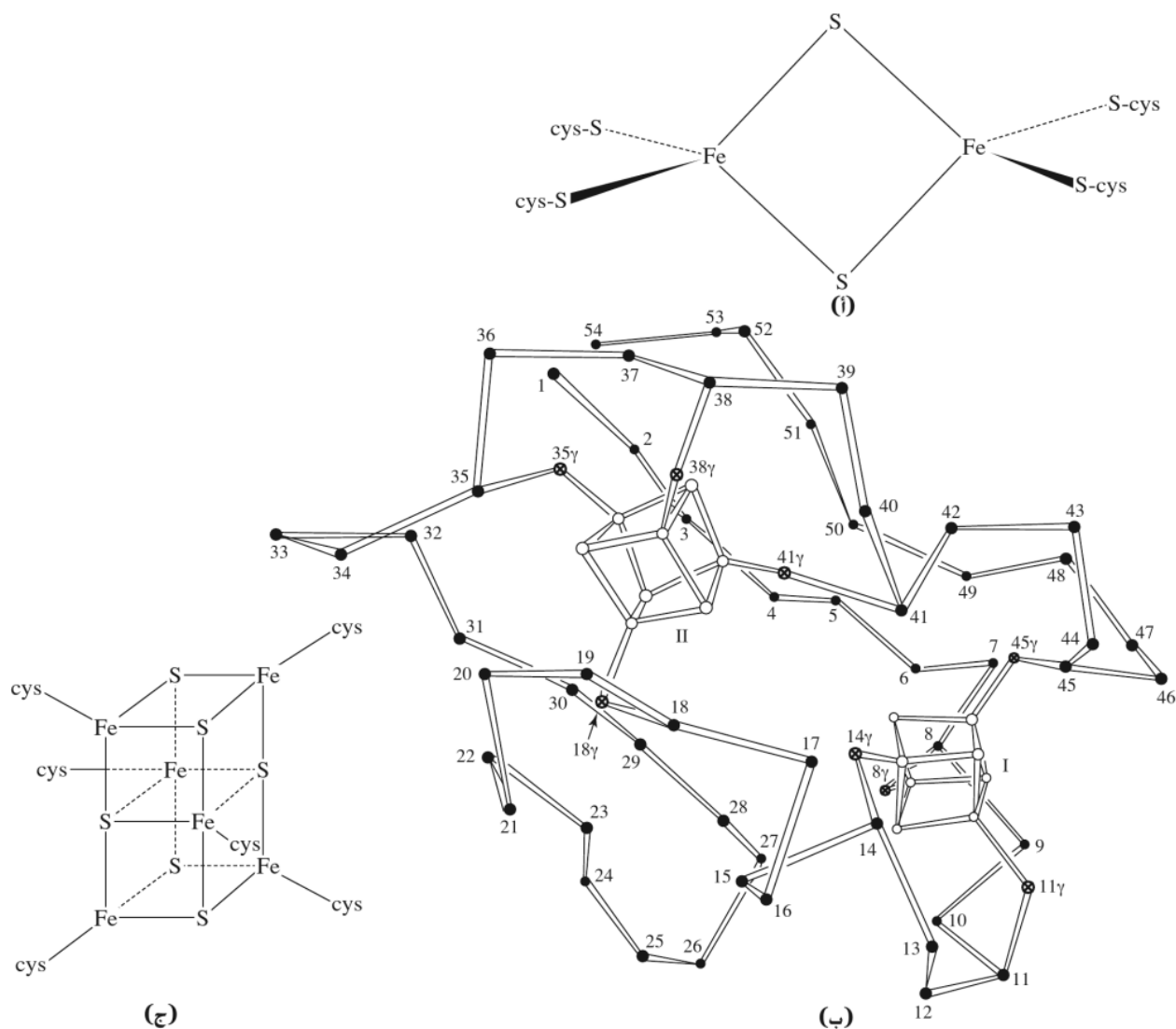
**الشكل 5-16** ميكانيكية تفاعل  $[\text{Fe}(\text{trine})]^{3+} - \text{H}_2\text{O}_2$ . (تم نشره بإذن من J.H.Wang, J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 4715. © 1955 American Chemical Society)

في الواقع، يمكن لهذه العملية عكس عملية الأكسدة التي تنتج الطاقة اللازمة لحياة الحيوان، وفيها مركبات  $[\text{CH}_2\text{O}]$  التي تعود لتتحول إلى الماء وثنائي أكسيد الكربون. إن العملية الكاملة معقدة جداً وبعيدة عن الفهم كلياً، ولكنها تتضمن دوراً أساسياً للمغنيز في التفاعل الأول.

تشارك مركبات أخرى تحتوي أيونات فلزات مثل فيري ديكسين (Ferredoxin)<sup>11</sup>، في تفاعلات انتقال الإلكترون، وكجزء من مسار البناء الضوئي في النباتات، وسلاسل الانتقال الإلكتروني المرتبطة بتفاعلات إضافة الهيدروكسيل والتفاعلات الأخرى في الثدييات والبكتيريا. الفيري ديكسينات هي مركبات حديد - كبريت. والعديد منها لديه جانب نشط في بعض الأحيان حيث يتم اختصارها بـ  $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{cys})_4$  (cys = cysteine  $\text{HSCH}_2\text{NH}_2\text{CHCOOH}$ ).

تتنوع البناءات، ولكن على ما يبدو أن فيها  $\text{Fe}(\text{II})$  و  $\text{Fe}(\text{III})$  في الجوانب رباعية الأوجه مجسرة بواسطة أيون الكبريتيد، ومرتبطة بالبروتين بواسطة روابط  $\text{Fe-S}$  مع السيستين (Cysteine). وهناك أيضاً جسور أكثر تعقيداً تحتوي على وحدات  $\text{Fe}_4\text{S}_4$  أو  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ، مرة أخرى بجسور مع حديد رباعي الأوجه وكبريتيد. تم اقتراح بناء مشابه لمركب  $\text{Fe}_6\text{S}_6$  غير مؤكد بشكل كبير. وتظهر في الشكل 6-16 بناءات مقترحة للجوانب الفاعلة لـ  $\text{Fe-S}$  لبعض هذه المركبات.

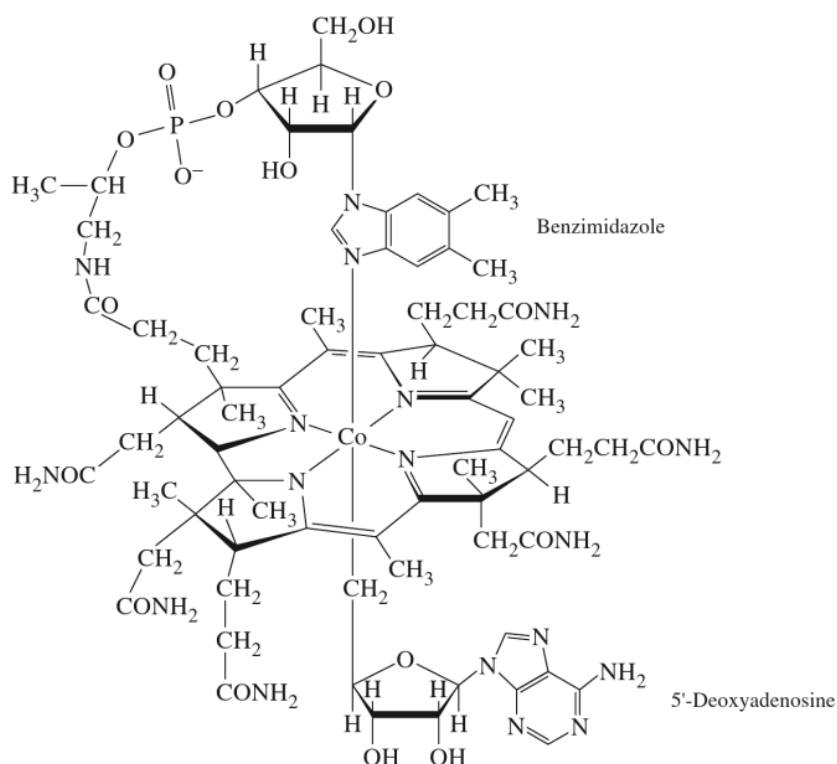
<sup>11</sup>C. R. Crossnoe, J. P. Germanas, P. LeMagueres, B. Mustata, and K. L. Krause, *J. Mol. Biol.*, **2002**, 318,503; R. Morales, M. Frey, and J.-M. Mouesca, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124,6714.



الشكل 6-16 بناءات بروتين Fe-S، المواقع الفاعلة، (i) Ferredoxin. (From E.-I. Ochiai, *Bioinorganic Chemistry*, Allyn and Bacon, Boston, 1977, p. 184.) (ii) Clostridial ferredoxin. (Reproduced with permission from E. T. Adman, L. C. Sieker, and L. H. Jensen, *J. Biol. Chem.*, 1973, 248, 3987.) (iii) A model for the structure of the Fe<sub>6</sub>S<sub>6</sub> active unit. (Reproduced with permission from E.-I. Ochiai, *Bioinorganic Chemistry*, Allyn and Bacon, Boston, 1977, p. 192.)

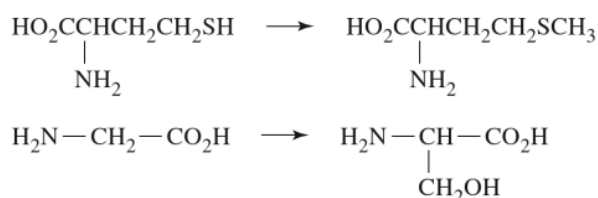
### كوانزيم B<sub>12</sub>

الفيتامين المعروف بكوانزيم B<sub>12</sub> هو المركب العضوي الفلزي الحر المعروف في الطبيعة. يدمج هذا المركب الكوبالت ضمن بناء حلقي كوريني، كما أن لديه جسراً واحداً = CH- أقل بين حلقات البيروول بالمقارنة مع البورفيرينات (الشكل 7-16). إضافة إلى أن هذا المركب يمنع الأنيميا، كما وُجدت خواص حفزية متعددة لديه. وعند فصل هذا المركب من المصادر الطبيعية، فإن السيانيد يحل مكان الأدينوسين (adenosine) في شكل السيانوكوبال أمين (Vitamin B<sub>12</sub>) الذي يستخدم طبيياً. يمكن اعتبار الكوبالت بأنه Co(III) في هذه المركبات، حيث تساهم نيتروجين الكورين الأربعة بالإلكترونات وشحنة ب-2. كما تساهم نيتروجين البينزيميديزول بالإلكترونين، في حين يساهم السيانيد أو الأدينوسين في الموقع السادس بالإلكترونين وشحنة ب-1 دون الليجاندا السادسة. ويدعى الجزيء كوبال أمين.

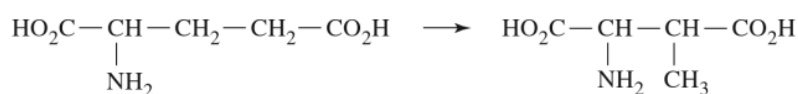
الشكل 7-16 كوانزيم B<sub>12</sub>.

يمكن أن يمنح ميثل كوبال أمين مجموعة الميثل إلى العديد من المركبات، كذلك الفلزات. تعتمد تفاعلات ألكيل كوبال أمين على انفكاك الرابطة ألكيل - كوبالت، والذي قد يُنتج Co(I)، وأيون ألكيل موجباً، Co(II)، والجذر الحر للألكيل، Co(III)، وأيون ألكيل سالباً، مع كون ميكانيكية الجذر الحر هي الأكثر شيوعاً. ويمكن أن تتفاعل نواتج الألكيل بعدة طرق. إن بعض هذه التفاعلات تتضمن التالي<sup>12</sup>:

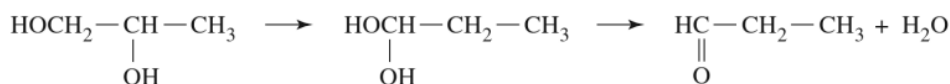
إضافة مجموعة المثل أو مجموعه هيدوكسيل المثل



التشكل



التشكل وانتزاع الماء



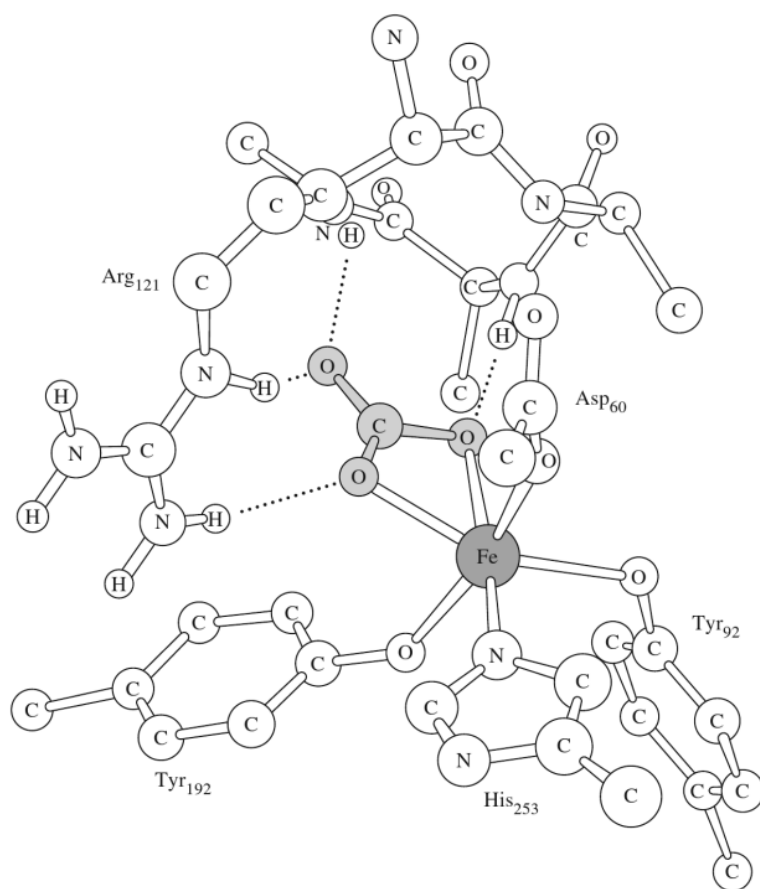
<sup>12</sup>R. H. . Abeles, "Current Status of the Mechanism of Action of B<sub>12</sub>-Coenzyme" in A. W. Addison, W. R. Cullen, D. Dolphin, and B. R. James, eds., *Biological Aspects of Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1977, pp. 245-260.

## 2-16

## فيريتين وترانس فيرين

## مركبات حديد أخرى

يخزن الحديد في كل من أعضاء النبات والحيوان ممتزجاً مع بروتين يدعى أبوفيريتين (apoferritin). ويحتوي الفيريتين الناتج على مُذبذبة هيدروكسيد الحديدك - أكسيد - فوسفات محاطة بالبروتين وتوجد بشكل رئيس في الطحال، والكبد، ونخاع العظم في الثدييات. إن الوزن الجزيئي للوحدات الفرعية المنفردة من الأبوفيريتين حوالي 18,500، وأن وحدة من هذه الوحدات الفرعية تمتزج لتكوّن المعقد بوزن جزيئي للبروتين يقدر بحوالي 44,500 ويحد أعلى 4,300 ذرة من الحديد في نواة الحديد، مخزنة على شكل فيري هيدرايت الفوسفات.  $[(Fe(O)(OH)_8(FeOPO_3H_2) \cdot xH_2PO_4]$ . ولكن ميكانيكية اندماج الحديد في هذا المعقد وإزالته للاستخدام في الجسم غير مؤكدة، ولكن يبدو أن الاختزال إلى  $Fe(II)$ ، والاتصال متعدد الأسنان لـ  $Fe(II)$  ضروري لإزالة الحديد من لب المركب، والعملية العكسية تحركه إلى لب التخزين في المعقد. يعرف من تجارب الاقتفاء أن ذرات الأكسجين في الفيري هيدرايت (Ferrihydrite) جميعها تأتي من الماء، وليس من  $O_2$ . وهناك بروتينات حديد أخرى تدعى ترانس فيرين تعمل على نقل الحديد على شكل  $Fe(III)$  في الدم والسوائل الأخرى. وأحد هذه البروتينات لديه حديد مرتبط على شكل  $Fe(III)$  بواسطة مجموعتي تيروسين فينوكسي، ومجموعة الكربوكسيل لحمض أسبارتك وهستيدين ايميدازول، وأو  $HCO_3^-$  أو  $CO_3^{2-}$ . كما يظهر في الشكل 8-16.<sup>13</sup>

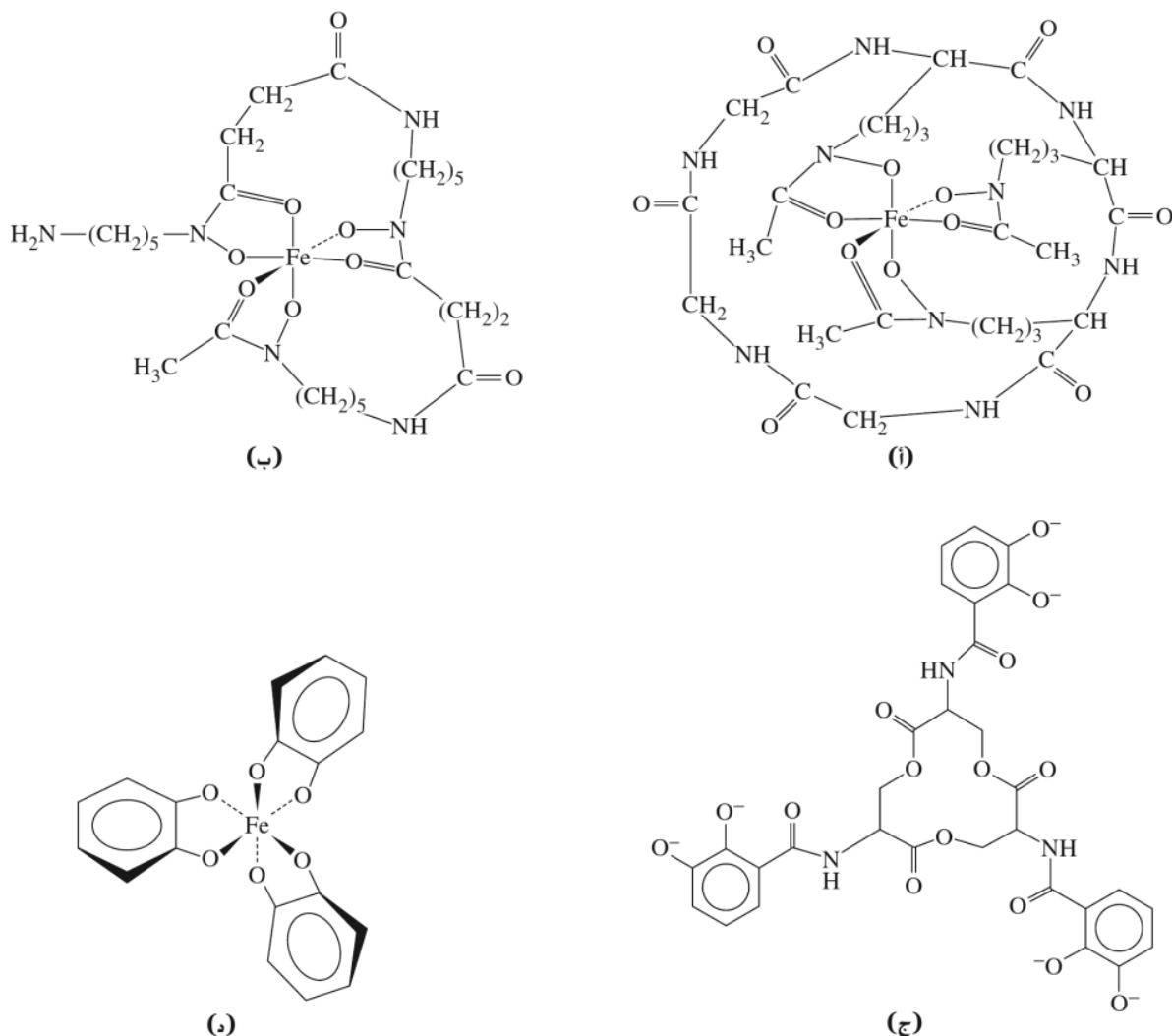


**الشكل 8-16** لاکتوترانس فيرين (Lactotransferrin) تم إعادة نشره بإذن من S.J.Lippard and J.M. Berg, principles of Bioinorganic Chemistry, University Science Books, Mill Valle, CA, 1994, p. 144)

<sup>13</sup>R. E. Feeney and S. K. Komatsu, *Struct. Bonding*, 1966, 1, 149-206; E. E. Hazen, cited in B. L. Vallee and W. E. C. Wacker, *Metalloproteins*, Academic Press, New York, 1969, p. 89.

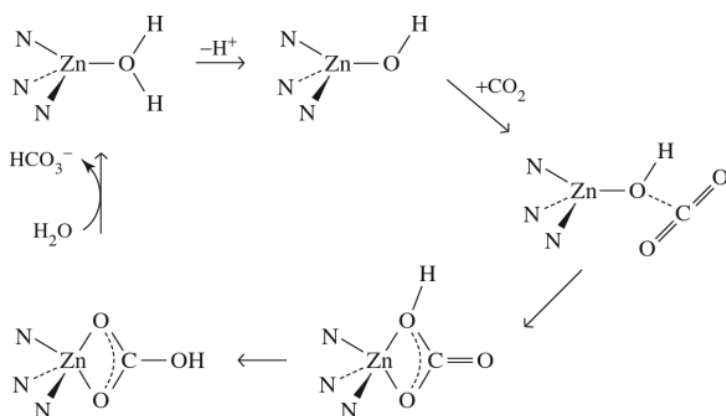
## سيدر وكروم

تكون البكتيريا والفطريات أيضًا مركبات لنقل الحديد، تسمى سيدر وكروم<sup>14</sup>. والبناء الشائع هو معقد هيدروكساميت (يدعى أيضًا فيري كروفر أو فيري أوكسامين) أو معقد كاتيول (أنتروباكتين). وتظهر جميعها في الشكل 9-16. كما أن لديها خلفيات ببتيدية، وتعد عوامل كلابية قوية ( $10^{50}$  إلى  $10^{30} \approx K_f$ )، سامحة للأعضاء باستخلاص الحديد من المحيط الذي يحتوي على كميات قليلة منه، أو أنها قاعدية بشكل أن الحديد يوجد كهيدروكسيد غير ذائب أو أكسيد. تتصرف بعض هذه المركبات كعوامل نمو للبكتيريا، في حين يتصرف بعضها الآخر كمضادات حيوية. وهناك أيضًا بعض الأمثلة التي يكون فيها الحديد مرتبطًا مع خليط من المجموعات الفينول، والهيدروكسيل، والهيدروكساميت، والأمين، والهيدروكسيل الكحولي.



**الشكل 9-16** فيري كروم، فيري أوكسامين، وسيدر وكروفر (أ). فيري كروم (ب). أ. فيراوكسامين (ج). B. أنتروباكتين، كاتيول سيدر وكروم (د). معقد الكاتيول لـ أنتروباكتين مع Fe(III) تملك حلقة اللاكتون الثلاثي (محذوف من الرسم) هيئات 5 جميعها في الذرات الكيرالية، والذي يؤدي بدوره إلى هيئات  $\Delta$  عندما ترتبط ذرات أكسجين الكاتيول مع Fe(III).

<sup>14</sup>K.N. . Raymond, G. Müller, and B. F. Matzkanke, *Top. Curr Chem.*, 1984, 123,49.



الشكل 11-16 ميكانيكية مقترحة  
لكربونيك أنهيدريز.

إن النتيجة في كلتا الحالتين المذكورتين أعلاه، هي على الأغلب أيون هيدروجين كربونات مرتبط له مجموعة OH بعيدة بمسافة كبيرة قدر الإمكان عن Zn. وبغض النظر فإن وجود Zn خماسي التناسق بالإضافة إلى جزيء ماء في تفاعل (5) غير أكيد، وقد يكون جزءاً من الحالة الانتقالية فقط. هناك العديد من المحاولات لتحديد الميكانيكية والحالات الانتقالية بواسطة الحسابات النظرية<sup>21</sup>، ولكن التفاصيل ما زالت غير مؤكدة.

تظهر بعض الاحتمالات في الشكل 11-16. ويمكن أن تؤدي حسابات مستقبلية تتضمن بناء بروتين أكثر يحيط بالموقع النشط إلى الميكانيكية الصحيحة.

أظهرت دراسة على كربونيك أنهيدريز للسبانخ سلوكاً حركياً مشابهاً جداً، كما أظهرت أيضاً أن الزنك مرتبط مع ذرة كبريت<sup>22</sup>. لذا فقد تم الاستنتاج بأن كلاً من الإنزيمين ينطلق بشكل متقارب، وبيناءات مختلفة، كما أن وظائفها متكافئة.

### سيريلوبلازمين وسوبرأوكسيد ديسميوتيز

يوجد النحاس في الثدييات في السيريلوبلازمينو السوبرأوكسيد ديسميوتيز (Superoxide dismutase) وهو جزء من عدد من الأنزيمات في النباتات وكائنات حية أخرى، وتشمل كلاً من: لأكيز (Laccase) وأسكورات أوكسيديز (Ascorbate oxidase)، ووبلاستوسيانين (Plastocyanin) وفي هذه المركبات، فإن النحاس يوجد على أربع هيئات مختلفة، مذكورة في الجدول 3-16.

الجدول 3-16  
هيئات النحاس في البروتين

ملحوظات	معامل الانطفاء ( $L mol^{-1} cm^{-1}$ )	الحد الأقصى للامتصاص (nm)	النوع
مسؤول عن اللون الأزرق في الأوكسيديز الأزرق وبروتينات نقل الإلكترونات $L \leftarrow M$ طيف انتقال الشحنة لرابطة Cu-S	1000-4000	600 nm	النوع 1
مشابه لمعددة Cu(II) رباعية الوجه العادية، ولكنه ذو ألوان أكثر كثافة.	300	Near 600 nm	النوع 2
أيونات Cu(II) متزاوجة، دايا مغناطيسي، مرافق لتفاعلات اختزال $O_2$ حيث يخضع لتغير إلكترونين، متجاوزاً المرور بالسوبرأوكسيد.	3000-5000	330 nm	النوع 3
غير ملون، دايا مغناطيسي، ليس له طيف epr (عدم وجود إلكترونات منفردة).			Cu(I)

<sup>21</sup>J. -Y. Liang and W. N. Lipscomb, *Biochemistry*, 1987, 26, 5293; K. M. Merz, Jr., R. Hoffmann, and M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 5636; Y.-J. Zheung and K. M. Merz, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10498; M. Solà, A. Lledós, M. Duran, and J. Bertrán, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 869.

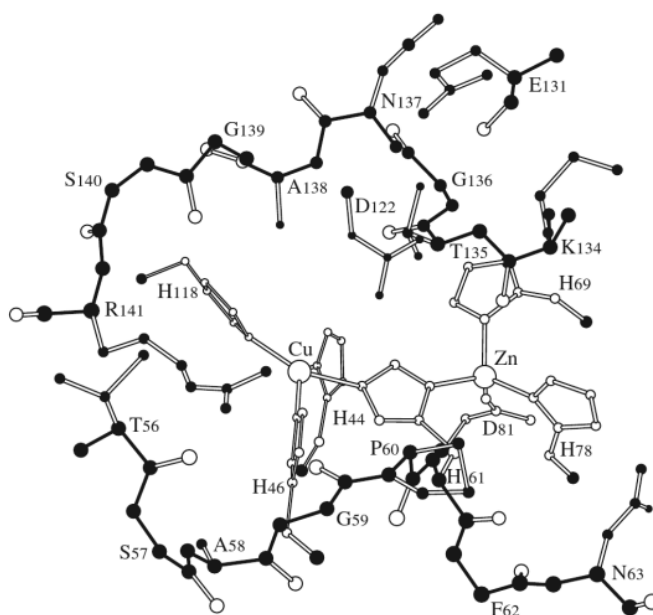
<sup>22</sup>R. S. Rowlett, M. R. Chance, M. D. Wirt, D. E. Sidelinger, J. R. Royal, M. Woodroffe, Y.-F. A. Wang, R. P. Saha, and M. G. Lam, *Biochemistry*, 1994, 33, 13967.



السيريلوبلازمين<sup>23</sup> هو جلايكوبروتين أزرق، عالي الكثافة للجزء  $\alpha_2$ -جلوبين من دم الثدييات، ويعمل كبروتين ناقل للنحاس. وعلى الأغلب، فإن له دوراً في تخزين الحديد. البناء له معروف<sup>24</sup>، فهو يحتوي على ثلاثة مواقع من النوع 1 (T1) (أحدها على ما يبدو غير نشط، والثاني عنقود ثلاثي النواة من النوع 2، أما النوع 3 فهو (T2/T3)). ويعتقد أنه جزء من عملية أكسدة Fe(II) إلى Fe(III) في حال انتقال الحديد من فيرتين إلى ترانسفيرين. ويعدّ اختزال الموقعين T1 و T3 سريعاً، ولكن اختزال الموقع Cu T2 بطيء. وقد تم التحقق من مسارات انتقال الإلكترون بين المواقع، ولكن الميكانيكية الكاملة لذلك ما زالت غير معروفة<sup>25</sup>.

يحتوي بوفين سوبرأوكسيد ديسميوتيز (Bovine superoxide dismutase)<sup>26</sup> على ذرة Cu(II) واحدة، وعلى ذرة Zn(II) واحدة كذلك في كل من الوجدتين الفرعيتين، والتي لها وزن جزيئي يقدر بحوالي 16,000. والنحاس ذو موقع ثنائي الهرم-رباعي مشوه، مرتبط مع أربعة نيتروجينات هستيدين (متضمناً حلقة أيماذول مجسرة مرتبطة مع كل من أيونات الفلز) وأكسجين الكربوكسيل للاسبارتيت في بناء رباعي الأوجه مشوه، كما يظهر في الشكل 12-16.

والنحاس فلز ذو أهمية كبيرة، حيث لا يمكن استبداله في أثناء فاعلية التثبيت. ومن ناحية أخرى، يمكن استبدال الزنك بواسطة فلزات أخرى ثنائية التساهم مع الاحتفاظ بمعظم الفاعلية الحفزية. ويمكن أن يكون الدور الرئيس للزنك هو تزويد الثبات البنائي، كما هو مثبت من خلال ثبات الأنزيم عند درجات حرارة عالية، ولكن الإنزيم بوجود Cu على الموقعين يبقى فاعلاً بوجود SCN<sup>-</sup>، الذي يكسر جسر الهستيدين بين ذرات Cu<sup>2+</sup>. إن أيون السوبرأوكسيد، O<sub>2</sub><sup>-</sup> الذي يمكن تكوينه بواسطة تفكك الأكسجين من بروتينات الهيم (تاركاً خلفه Fe(III))، غير نشط نسبياً، ولكن أحد نواتجه، HO<sub>2</sub>، فعّال جداً. وبالتالي فإن السوبرأوكسيد يجب إزالته بسرعة. يوجد O<sub>2</sub><sup>-</sup> في العديد من عمليات الأيض، ويبدو أنه ضروري للبعض (على سبيل المثال عامل النخر السرطاني، التأثير المضاد للبكتيريا لـ ميلوييروكسيديز)، ولكن هناك كميات كبيرة تتكون في بعض الظروف المرضية، مما يؤدي إلى أضرار جسيمة. أحد مسارات التفاعل هو تكون جذور OH حرة وأكسجين أحادي كلاهما سام.



**الشكل 12-16 الموقع الفاعل لـ بوفين سوبرأوكسيد ديسميوتيز.** يظهر رسم لقنوات الموقع الفاعل كما هو مشاهد من المذيب. تظهر السلسلة الرئيسية باللون الأسود، أما السلاسل الفرعية لليجاندا فتظهر كدوائر مفتوحة وروابط. في حين تظهر السلاسل الفرعية الأخرى كذرات داكنة. (تم إعادة نشره بإذن من: J. A. Tainter, E. D. Getzoff, J. S. Richardson, and D. C. Richardson, Nature, 1983, 306, 284. © 1983 Macmillan Magazines Limited.)

<sup>23</sup>S. H. Lawrie and E. S. Mohammed, *Coord. Chem. Rev.*, **1980**, 33, 279.

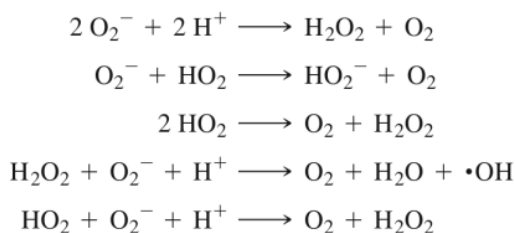
<sup>24</sup>I. Zaitseva, V. Zaitsev, G. Card, K. Moshov, B. Bax, A. Ralph, and P. Lindley, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **1996**, 1, 15; P. F. Lindley, G. Card, I. Zaitseva, V. Zaitsev, B. Reinhammar, E. Selin-Lindgren, and K. Yoshida, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **1997**, 2, 454; V. N. Zaitsev, I. Zaitseva, M. Papiz, and P. F. Lindley, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **1999**, 4, 579.

<sup>25</sup>T. E. Machonkin and E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 12547.

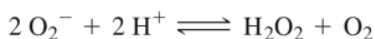
<sup>26</sup>I. Fridovich, *Adv. Inorg. Biochem.* 1979, 1, 67; J. S. Valentine and D. M. de Freitas, *J. Chem. Educ.*, **1985**, 62, 728.

<sup>27</sup>K. G. Strothcamp and S. J. Lippard, *Biochemistry*, **1981**, 20, 7488.

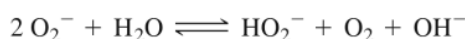
بعض تفاعلات السوبرأوكسيد كما يلي :



والتفاعلات المحفزة بواسطة سوبر أكسيد ديسميوتيز



و



لديها ثوابت اتزان كبيرة ، ويمكن أن تسير بحسب التفاعلات الآتية:



و

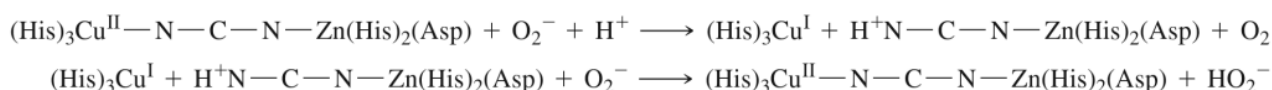


أو



وعلى ما يبدو، فإن التفاعلات تتضمن حلقة Cu(II)-Cu(I) بإحلال  $H^+$  على الهستيدين المجسر في مرحلة واحدة. الخطوط المحددة للتفاعل هي اقتراب و/أو ارتباط  $O_2^-$  مع Cu. في الظروف المشبعة، يمكن أن يكون انتقال  $H^+$  هو الخطوة المحددة.

إن تفاعل  $O_2^-$  و  $H^+$  لتكوين Cu(I) -H<sup>+</sup> هستيدين-Zn<sup>2+</sup> و  $O_2^-$ ، وبعد ذلك يتفاعل  $O_2^-$  مع الأنزيم لإعادة تكوين Cu(II) - هستيدين-Zn<sup>2+</sup>. ويعد نموذجاً مبسطاً للتفاعل كما يلي:



وفي نموذج أكثر تفصيلاً<sup>28</sup>: يحل  $O_2^-$  مكان  $H_2O$  كليجاند خامسة على Cu، مع وجود روابط هيدروجينية مع مجموعة أرجنين جوانيديميوم. إن انتقال  $H^+$  من الماء إلى الهستيدين، وتحرير  $O_2$ ، سيؤدي لتكوين Cu(I) و  $H^+$  - هستيدين-Zn<sup>2+</sup>. ومن ثم سيتفاعلان مع  $O_2^-$  و  $H^+$ ، لتكوين أصناف أرجنين-  $H^+$  Cu-  $O_2^-$  مرتبطة بروابط هيدروجينية مع  $H^+$  هستيدين والماء. إن تحرير  $H_2O_2$  سيعيد تكوين الإنزيم الأصل. تم أيضاً اقتراح<sup>29</sup> بأن دور Zn<sup>2+</sup> هستيدين هو لتسهيل تحرير  $HO_2^-$  من النحاس في هذه الخطوة الأخيرة وذلك بواسطة إجبار  $HO_2^-$  للتوجه

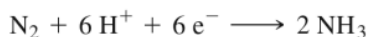
<sup>28</sup>R.Osman and H. Basch, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106,5710.

<sup>29</sup>L. S. Ellerby, D. E. Cabelli, J. A. Graden, and J. S. Valentine, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118,6556.

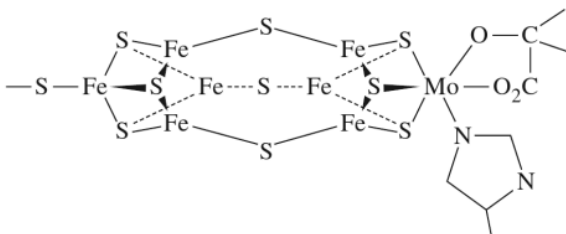
إلى الموقع الطرقي، والذي يكون مرتبطاً بشكل أكثر ضعفاً. إن أدوار إنزيمات النحاس هي في نقل الإلكترونات، ونقل الأكسجين. كما أن تفاعلات الأكسدة ضمنت اهتماماً مستمراً لدراساتها.

بالإضافة إلى الدراسات المتعلقة بالمركبات الطبيعية، هناك محاولات عديدة لتصميم بناءات نموذجية لهذه الإنزيمات، وعلى وجه الخصوص، للأصناف ثنائية النواة. يتضمن العديد منها كلاً من مانحات النيتروجين والأكسجين المبنية في الليجنات ضخمة الحلقة، على الرغم من استخدام الكبريت أيضاً<sup>30</sup>.

هناك تسلسل تفاعلات مهم جداً يحول النيتروجين في الغلاف الجوي إلى أمونيا:



يمكن أن تتحول الأمونيا بعد ذلك إلى نترات أو نيتريت، أو أنها تستخدم مباشرة في تكوين الأحماض الأمينية ومركبات ضرورية أخرى. يحدث هذا التفاعل عند ضغط  $0.8 \text{ atm N}_2$  ودرجات حرارة المحيط في بكتيريا ريهزوبيوم (*Rhizobium*) في العقد (nodules) على جذور البقوليات مثل البازلاء والفاصوليا، وكذلك في البكتيريا المستقلة الأخرى. وعلى عكس هذه الظروف المعتدلة، يحتاج التحضير الصناعي للأمونيا إلى درجات حرارة وضغط عاليين بوجود حفازات أكسيد الحديد. وحتى عند هذه الظروف، ينتج تحويل للنيتروجين إلى الأمونيا بنسبة 15% إلى 20%. وقد حققت الجهود المكثفة لتقدير ميكانيكية البكتيريا تطور فاعلية العملية الصناعية إلى حد ما نجاحاً معتدلاً، والرغبة في الوصول إلى الفاعلية الأنزيمية بكميات صناعية ما زال هدفاً فقط.

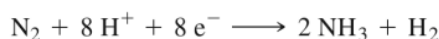


الشكل 13-16 موقع العامل المساعد FeMo للنيتروجينيز.

تحتوي إنزيمات النيتروجينيز المسؤولة عن تثبيت النيتروجين على بروتينين. ويحتوي بروتين الحديد-موليبدينوم على مركزين معدنيين؛ الأول يدعى العامل المساعد - FeMo، ويحتوي على الموليبدنوم، والحديد، والكبريت (الشكل 13-16). وقد يكون هذا هو موقع اختزال النيتروجين، وهناك مواقع رابطة مفتوحة على بعض ذرات الحديد في الوسط وجيب كبير لربط الركيزة. في حين يدعى الموقع الآخر عنقود-P (P-cluster) الذي يحتوي على ثماني ذرات حديد، وثمانية ذرات كبريت في وحدتين فرعيتين مكعبتين تقريباً<sup>31</sup>.

يعتقد بأن عنقود-P يساعد التفاعل من خلال نقل الإلكترونات، ولكن ميكانيكية التفاعل غير معروفة بشكل كامل. يحتوي البروتين الثاني على وحدتين فرعيتين متشابهتين لكل منهما عنقود  $4\text{Fe}:4\text{S}$  أحادي وجزئي أدينوسين فوسفات (ADP) مرتبط بين الوحدتين الفرعيتين. وفي بعض الصور، يختزل هذا البروتين وينقل إلكترونات منفرداً إلى بروتين العامل المساعد - FeMo، حيث يتم التفاعل مع النيتروجين.

يلزم ثمانية إلكترونات لتحويل النيتروجين إلى  $2 \text{NH}_3$  بواسطة الأنزيمات؛ لأن التفاعل ينتج أيضاً  $\text{H}_2$ <sup>32</sup>. بالإضافة إلى ذلك، فإن 16 جزيئاً من MgATP تتحول إلى MgADP و فوسفات غير عضوية.



<sup>30</sup>K.D.Karlin and Y. Gultneh, *J. Chem. Educ.*, 1985, 62, 983. K. G. Strothcamp and S. J. Lippard, *Acc. Chem. Res.*, 1982, 15, 318.

<sup>31</sup>M.M. Georgiadis, H. Komiya, P. Chakrabarti, D. Woo, J. J. Kornuc, and D. C. Rees, *Science*, 1992, 257, pp.1653, 1677.

<sup>32</sup>F.B. . Simpson and R. H. Burris, *Science*, 1984, 224, 1095.

وعلى ما يبدو، فإن تفاعل النيتروجين يبدأ بسلسلة من انتقال أربعة إلكترونات، مما يؤدي إلى هيئة مختزلة من الأنزيم ترتبط بأربعة أيونات  $H^+$ . وبعد هذه التغيرات، يمكن أن يربط  $N_2$  عند تحريره إلى  $NH_3$  ويتحرر من المعقد<sup>33</sup>.

تم اقتراح موقعين بديلين لارتباط البروتون الأول؛ أحدهما في وسط عنقود  $Fe_6S_3$  في موقع MoFe، والنشط، والآخر على أكسجين الألكوسي للهموستيرات مرتبط مع Mo عند نهاية واحدة من العنقود<sup>34</sup>. ولقد أظهرت الحسابات إمكانية ارتباط  $N_2$  لاتناظرياً مع واحدة من ذرات N بالقرب من مركز ذرات الحديد الأربع، وبالتحديد عند زوايا مربع في الوجه الأمامي الظاهر في الشكل 16-13 والآخر ممتد خارجياً نحو أعلى الوجه<sup>35</sup>. تتمركز N الأبعد لقبول ذرات H من ذرات S القريبة، مما يؤدي إلى تحرير  $NH_3$ . ويمكن بعد ذلك أن تقبل N المتبقية ذرات H بالطريقة نفسها من ذرات S لتكوين  $NH_3$  الثانية.

بالإضافة إلى النيتروجين الذي يحتوي عامله المساعد على البناء  $MoFe_7S_9$ ، فإن بعضها الآخر يحتوي على معقدات دون Mo. ولقد أظهرت الحسابات النظرية<sup>36</sup> المعتمدة على عنقود  $Fe_6S_5$  (جزء من عامل مساعد أكبر)، مع واحدة S تجسر ما بين ذرتي Fe(II)، أن إضافة ذرة H إلى S المجسرة ضروري للسماح بتكوين جسر  $N_2$  بين ذرات الحديد. وعند حدوث ذلك، يمكن أن تضاف H إلى  $N_2$  من خلال التكوين الطارد للحرارة لـ  $N_2H_4$  و  $N_2H_3$  و  $N_2H_2$  و  $N_2H$ .

تعد الخطوات التالية أقل سهولة، حيث إن ذرة H التالية تمتزج مع H من الكبريت المجسر لتكوين  $H_2$  المعروف بكونه واحداً من نواتج التفاعل. ويمكن أن تضاف ذرة H التالية إلى  $N_2H_4$  لتكوين  $NH_3$ ، و  $NH_2$  حيث يرتبط كل منهما بذرة حديد، و H النهائية تكون  $NH_2$  الثانية بقيمة طاردة للحرارة كبيرة.

تعطي الحسابات الأولية المعتمدة على عنقود  $Fe_8S_9^{2-}$ ، ذي البناء الذي يشبه بناء العامل المساعد، ولكن بتماثل أكثر بسبب أن الحديد يستبدل Mo في العامل المساعد للنيتروجين النتائج نفسها، وفيها يتطلب إضافة ذرات H إلى ذرات الكبريت المجسرة لفتح البناء بفاعلية لإضافة  $N_2$ . وهناك محاولات عديدة غير ناجحة لعمل مركبات نموذجية لإنتاج الأمونيا. إن كيفية إدارة الإنزيم لإجراء التفاعل عند درجة حرارة المحيط وضغط  $N_2$  أقل من 1 atm ما زالت غير معروفة.

#### النترتة ونزع النترات

تدعى أكسدة الأمونيا إلى نيتريت  $NO_2^-$ ، ونترات  $NO_3^-$  بالنترتة. أما التفاعل العكسي فيدعى أمننة (ammonification). في حين يدعى اختزال النيتريت إلى نيتروجين نزع النترات. تحدث هذه التفاعلات جميعها وأكثر بأنظمة الأنزيمات. ويتضمن العديد منها فلزات انتقالية. يختزل أنزيم الموليبدينوم، والنترات ريدكتيز، والنترات إلى النيتريت.

يبدو أن الاختزال التالي إلى الأمونيا يحدث بواسطة خطوات 2- إلكترون، وكذلك من خلال وسيط غير مؤكد ذي حالة تأكسد +1 (يعتقد أنه هايبونيتريت،  $N_2O_2^{2-}$ ) وهيدروكسيل الأمين أيضاً:



تحتوي بعض نيتريت ريدكتيز على حديد ونحاس، وهناك أنزيمات أخرى فاعلة في هذه التفاعلات تحتوي على منغنيز. لقد تم نشر تفاعلات تحفز بواسطة أنزيمات النحاس والحديد تعطي NO، و  $N_2O$ ، و  $N_2$  كنواتج. تصنع نترات ريدكتيز من الكاليجينيز أكسايوسوكسيدان من ثلاث مقياس فرعية متطابقة، كل منها مطعم بنحاس من (النوع I)، ونحاس من (النوع II) مرتبط بواسطة بقايا وحدتين من الوحدات الفرعية.

ويبدو أن عملية الحفز تسير بارتباط  $NO_2^-$  إلى النوع II من النحاس<sup>37</sup>، وترتبط كربوكسيلات من بقايا

<sup>33</sup>R.N. F. Thornley and D. Lowe, in T. G. Spiro, ed., *Molybdenum Enzymes*, Wiley-Interscience, NewYork, 1985.

<sup>34</sup>T.Lovell, J. Li, D. A. Case, and L. Noodleman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,124,4546.

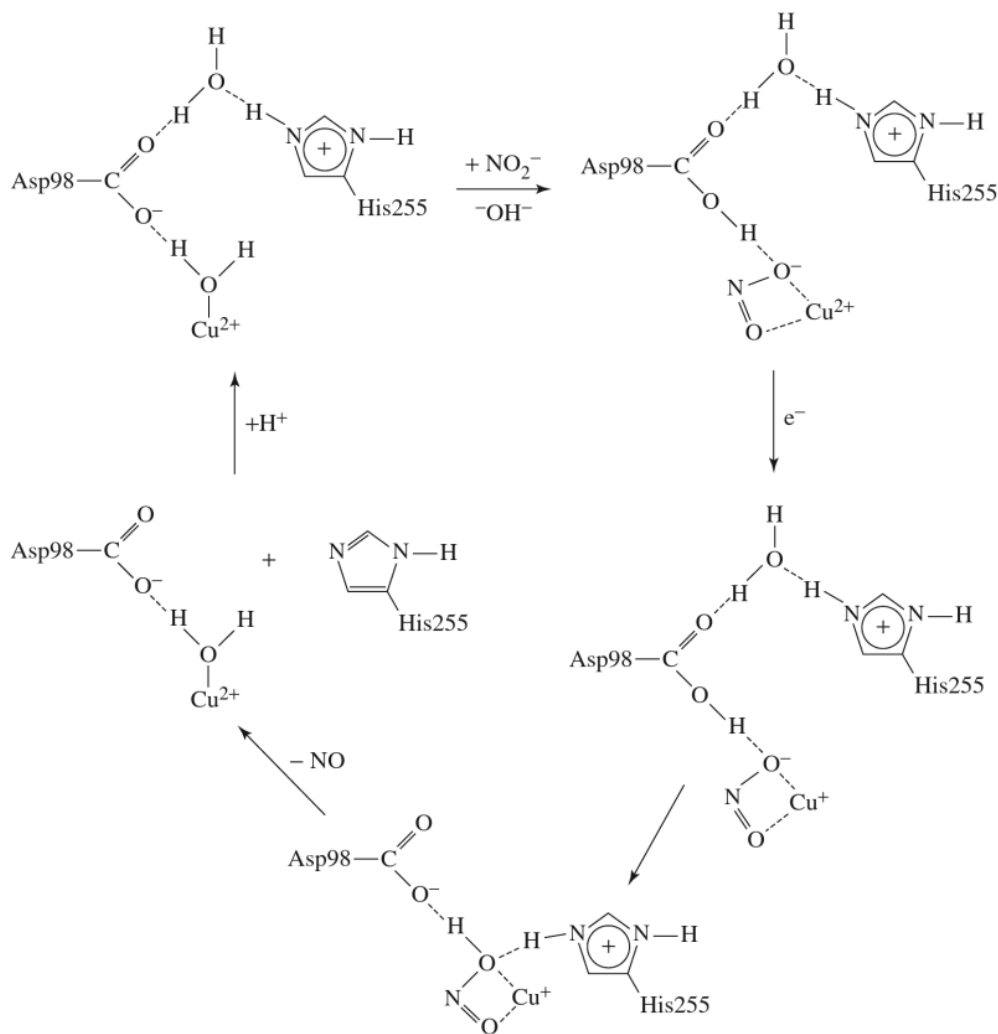
<sup>35</sup>I. Dance, *Chem. Commun. (Cambridge)*, **1997**, 165.

<sup>36</sup>P. E. M. Siegbahn, J. Westerberg, M. Svensson, and R. H. Crabtree, *J. Phys. Chem.*, **1998**, 102, 1615.

<sup>37</sup>S. Suznki, K. Kataoka, and K.Yamaguchi, *Acc. Chem. Res.*, **2000**,33,728.

الأسبارتين هيدروجينياً مع واحدة من أكسجينات  $\text{NO}_2^-$ ، ويتبع ذلك انتقال إلكترون من النوع Cu I، وانتقال  $\text{H}^+$  إلى الأكسجين نفسه من بقايا الهستيدين، وتحرير NO لإعادة إنتاج الموقع الفاعل المرتبط هيدروجينياً بالأسبارتين من خلال جزيء الماء، كما يظهر في الشكل 14-16. تم إثبات هذه الميكانيكية بواسطة دراسة الطفرات mutants التي تم فيها تعديل الأسبارتين والهستيدين، مما أدى إلى تقليل فاعلية الأنزيم<sup>38</sup>. وأما ميكانيكية سيتوكروم  $\text{cd}_1$  نيتريت ريدكتيز من باراكوكس بانتوتروفوس (paracoccus pantotrophus) فهي مختلفة<sup>39</sup>، بوجود وحدتين فرعيتين متطابقتين، كل منهما لها مجال يحتوي على هيم سيتوكروم نوع-c، وهيم سيتوكروم نوع-d<sub>1</sub>. تدخل الإلكترونات من المانح الخارجي خلال هيم c؛ وأما هيم d<sub>1</sub> فهو موقع اختزال النيتريت إلى NO، واختزال الأكسجين إلى الماء.

تعد كيفية تسرب NO من الهيم الذي لديه قابلية عالية أحد الغاز هذه الميكانيكية. وكما في حالة ريدكتيز نيتريت النحاس، تقوم ذرات النيتروجين ذات البروتون على بقايا الهستيدين بدور مهم. كما يظهر في الشكل 15-16. وتشير أدلة العلم البلوري إلى أنزيم مؤكسد، مع الهيم المرتبط برابطة هيسستيدين-Fe في أسفل حلقة الهيم، وأكسجين النيتروسين في الأعلى.



**الشكل 14-16** ميكانيكية مقترحة لنيترايت ريدكتيز أخذ من (M. J. Boulanger, M. Kukimoto, M. Nishiyama, S. Horinouchi, and M. E. P. Murphy, *J. Biol. Chem.*, 2000,275,23957.)

<sup>38</sup>M. J. Boulanger, M. Kukimoto, M. Nishiyama, S. Horinouchi, and M. E. P. Murphy, *J. Biol. Chem.*, **2000**, 275, 23957.

<sup>39</sup>G.Ranghino, E. Scorza, T. Sjögren, P. A. Williams, M. Ricci, and J. Hajdu, *Biochemistry*, **2000**, 39, 10958.

في لعاب الحشرة، فإن pH تساوي 5 تقريباً، ويكون المعقد ثابتاً. وعند حقن المعقد مع اللعاب في دم المصاب، ترتفع pH إلى حوالي 7، ويتحرر NO. ويجعل كل من التوسع الوعائي ومضاد التخثر ل NO عملية امتصاص الدم من المصاب أسهل.

لقد تم استعراض كيمياء الفلزات الانتقالية المحتوية على نيتروزيل<sup>47</sup>، باستخدام أطيفاء متعددة الأنواع لدراسة البناء الإلكتروني. يمكن النظر إلى الترابط، كما تم وصفه في الفصل 13، في معقد خطي ل NO<sup>+</sup>، المتكافئ إلكترونياً مع CO، وله تردد شد ل NO عند 1700 cm<sup>-1</sup> حتى 2000 cm<sup>-1</sup>، أو أنه معقد مثني ل NO<sup>-</sup>، متكافئ إلكترونياً مع O<sub>2</sub>، وله تردد شد ل NO عند 1500 cm<sup>-1</sup> حتى 1700 cm<sup>-1</sup>. يوفر عدد الإلكترونات على أيون الفلز والتأثير لليجنات الأخرى على الفلز التغيرات من واحد إلى آخر من خلال التفاعلات.

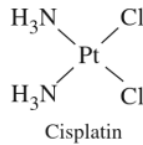
لدى NO فترة نصف عمر تقدر بثوانٍ، يتحول بعدها إلى نواتج أخرى متعددة، ويتضمن ذلك NO<sup>+</sup>، و NO<sup>-</sup> و ONOO<sup>-</sup> الذي يتفكك إلى OH + NO<sub>2</sub>، أو يتشكل إلى NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sup>+</sup> بعد البرتة (Protonation). وهذا كله يخضع إلى تفاعلات إضافية يتسبب فيها كل من OH•، و ONOO<sup>-</sup> على وجه الخصوص بحدوث تفاعلات متعددة ذات تأثيرات سلبية.

تاريخياً، تم استخدام عدد من المركبات الفلزية في الطب، ويتضمن ذلك مركبات الزرنيخ (arsenic) لمعالجة الزهري (syphilis) ومركبات الزئبق كمطهرات ومدرات للبول. إلا أن هذه المركبات قد تم استبدالها بسبب سميتها العالية.

ولكن تم تطوير مركبات أخرى لأمراض أخرى. فالليثيوم يؤثر بصورة نشطة في الدماغ، ويستخدم لمعالجة النشاط المفرط. في حين تستخدم مركبات الذهب لمعالجة التهاب المفاصل، أما مركبات الأنتيمون فلمعالجة البهارسيا (schistosomiasis). إلى جانب كبريتات الباريوم التي تستعمل في تصوير الجهاز الهضمي بالأشعة السينية. وعلى الرغم من سمية الباريوم، فإن ذائبية الكبريتات المنخفضة للغاية تمنع هذه التأثيرات السلبية. وهناك أمثلة أخرى ذات استعمال عادي، مثل مضادات الحموضة، والفلوريد الذي يحمي الأسنان من التسوس، وهناك أدوية أخرى تحتوي على النحاس، والزنك والقصدير. وستقوم بوصف ثلاث المجموعات من هذه المركبات فقط هي: معقدات البلاطين المضادة للسرطان، ومركبات الذهب المستخدمة في معالجة التهاب المفاصل، ومركبات الفاناديوم المستخدمة في معالجة مرضى السكري والسرطان.

### 16-6-1 سيس بلاتين والمركبات المثيلة

يستخدم حالياً مركب واحد لمعالجة سرطانات محددة، وهو سيس-داي أمين داي كلورو بلاتين (II) { cis-diamminedichloroplatinum(II) }، أو سيس بلاتين. حيث إنه يصنف ضمن فئات العلاج الكيماوي، وذلك من خلال منع نمو الخلايا والحد من انتشارها. ويشارك أيضاً في السمة العامة بالتأثير في الخلايا العادية، وكذلك الخلايا السرطانية، ولكن أثره أكبر في الخلايا السرطانية؛ بسبب سرعة نموها.



تم اكتشاف تأثيره في نمو الخلايا بواسطة B. Rosenberg<sup>48</sup>، عند وضع البكتيريا E. Coli في حقل إلكتروني، توقف الانقسام والنمو إلى شعيرات طويلة، بشكل مشابه لدورها عند معالجتها بمعاملات مضادة للسرطان. كما وجد أن المنظم كلوريد الأمونيوم، وقطب البلاطين الكهربائي تكون مركبات، من ضمنها سيس بلاتين.

يقوم سيس بلاتين في تقطيت هيكله حمض ديوكسي ريبونوكليك (DNA) للخلية، مشوهاً البناء الحلزوني لها

<sup>47</sup>B.L. Westcott and J. H. Enemark, "Transition Metal Nitrosyls," in E. I. Solomon and A. B. P. Lever, eds., *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 1999, pp. 403-450.

<sup>48</sup>Chem. Eng. News, June 21, 1999, p. 9.

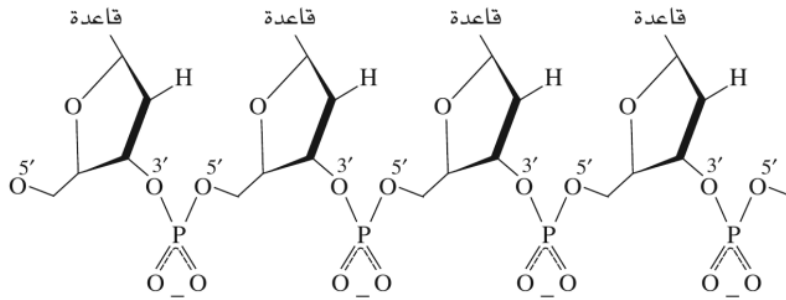
### 6-16

#### المركبات الطبية غير العضوية

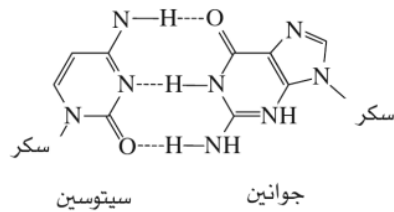
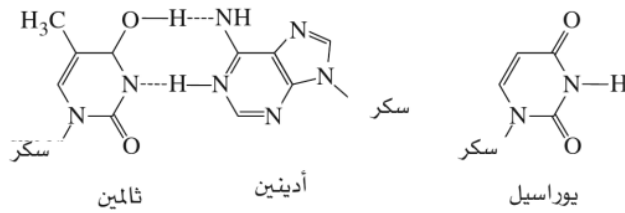
ومنع نموها. إن أحماض ميوكسي ريبونوكليك عبارة عن سلاسل من حلقات سكر ديوكسي ريبوز خماسية الحلقة ليجاند بواسطة ترابطات فوسفات بين ذرات الأوكسجين 3' و 5' ، مع كل سكر مرتبط مع واحدة من القواعد الأربعة وهي: سيتوسين، وجوانين، وثيامين، وأدينين، وتختصر إلى: A, T, G, C تظهر في الشكلين 16-16 و 17-16. يأخذ DNA عادة بناء سلم ملفوف ثنائي السلسلة (حلزوني مزدوج) يظهر في الشكل 18-16 بترتيب للقواعد المكتملة يسمح بوجود للروابط الهيدروجينية بين سلسلتين، كالتالي:



مع النهاية 3' لسلسلة تعاكس النهاية 5' للأخرى وفي هذا البناء، تتكدس الحلقات المستوية للقواعد بمستويات متوازية في داخل الحلزون، في حين تتكدس المجموعات الفوسفات السالبة على الجهة الخارجية. وتمتلك أحماض ريبونوكليك (RNAs) هيكلية مشابهة، ولكن السكريات لها OH بدلاً من H في المواقع 2' ويحل اليوراسيل مكان الثيامين. لدى RNAs بناءات أكثر تنوعاً، وعادة لا يشكل حلزون مزدوج والذي هو شائع في DNAs. يحمل DNA الرمز الجيني الذي يملئ الترتيب للحمض الأميني خلال تكوين البروتين، وبالتالي فهو يملئ شكل الحياة ومواصفات البناء والحركة. كان يعتقد لوقت قريب أن RNA هو رسول في الأصل، يحمل المعلومات من DNA إلى الموقع المصنع. إلا أنه وفي الآونة الأخيرة وجد أن لـ RNA فاعلية أنزيمية خاصة به. خلال النمو، فإن جزيء DNA يفتح "unzips" وتتكون جزيئات مجاورة جديدة على كل من السلاسل، منتجة جزيئين أحدهما كان موجوداً من قبل.



**الشكل 16-16** بناء العمود الفقري لـ DNA . القواعد هي: سيتوسين، جوانين، ثيامين، أو أدينين (GGTA)



**الشكل 17-16** قواعد بيورين وبيريميدين لـ DNA و RNA الأدينين والجوانين هما بيورينات. أما السيتوسين، ثيامين، و اليوراسيل فهي بيريميدينات.

## 16-6-2 أورانوفين (Auranofin) ومعالجة التهاب المفاصل

تم استخدام الذهب بأشكال متعددة طبيًا منذ مئات السنين، وذلك بفوائد مثبتة قليلة نسبيًا مع وجود العديد من الأمثلة على سميته. وفي الأونة الأخيرة، تم استخدام معقدات الذهب المحتوية على الثيول-الشكل 21-16 (أ) و(ب)-معالجة التهاب المفاصل، ولكن تمثلت المساوئ الرئيسية في أن هذه المعقدات يتم تعاطيها بواسطة الحقن في موقع الالتهاب. حديثًا، تم تطوير المركب أورانوفين، (2, 3, 4, 6- رباعي -0- أسيتيل -1- thio -β- جلوكوبيرانوساتو -S-) (ثلاثي الفوسفين) ذهب (I)

(2,3,4,6-tetra-0-acetyl- 1-thio- β-glucopyranosato- S-)(triethylphosphine)gold (I)

الشكل 21-16(ج) الذي يمكن تعاطيه عن طريق الفم، ومع ذلك يبقى نشطًا.

ما زالت ميكانيكية عمل هذه المركبات غير معروفة. وأحد الاحتمالات هو العمل من خلال تكوين معقدات ذهب - كبريت التي يمكنها تثبيط تكون روابط ثنائية الكبريتيد (disulfide). ولكون الكثير من الكيمياء الحيوية لالتهاب المفاصل غير مؤكدة، فإن تصميم أدوية ذات أدوار محددة يعدّ صعب المنال.

## 16-6-3 معقدات الفاناديوم في الطب

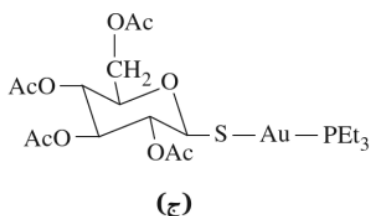
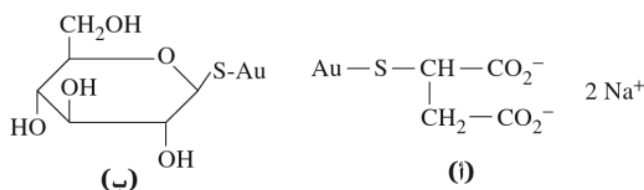
تم العثور على العديد من مركبات الفاناديوم (IV) ذات الفاعلية المشابهة للإنسولين (insulin-like). ومع ذلك فإن سميتها حالت دون استخدامها في المجال الطبي. في حين أن (داي بيكيلونيناتو)-أو كسوفانادات (V) (Dipicolinato) oxovanadate(V)، [VO<sub>2</sub>dipic]<sup>-</sup>، فعال كعامل يُتناول عن طريق الفم في الحيوانات<sup>52</sup>، ولديه سمية أقل. خواص هذا المركب، حمض - قاعدة تجعل من المرجح أنه يمتص في البيئة الحمضية للمعدة، أو الجزء الأول من الأمعاء الصغيرة، فهو يبرتن عند (pH~1). يظهر الشكل 22-16 العديد من مركبات (IV)، التي لها فاعلية ضد السرطان أيضًا.<sup>53</sup>

## 7-16

## دراسة DNA باستخدام العوامل غير العضوية

يعمل DNA بوليمرازيز (Polymerases) بواسطة ربط نيوكليوتيدان مع بعضهما؛ الأول: على النهاية 3' لسلسلة DNA، والآخر: على حمض ديوكسي نيوكليك ثلاثي الفوسفات. ويبقى الاثنان في موقع قريب من بعضهما عن طريق الترابط الهيدروجيني مع هيكل سلسلة DNA، كما ويشتركان بواسطة تفاعل الفوسفات الأول من ثلاثي الفوسفات مع OH من حلقة السكرين (Saccharide) في القاعدة الأخرى، وتحرير ثنائي الفوسفات. ترتبط أيونات Mg<sup>2+</sup> المتباعدة حوالي 390 pm على كل جانب للفسفور في الحالة الانتقالية، كما في الشكل 23-16.

يمكن الحصول عن معلومات على البناء الثلاثي الأبعاد ل RNA بواسطة عوامل الربط الانقسامى لمواقع معروفة، وبعد ذلك دراسة الشظايا الناتجة بواسطة تفاعلات الانقسام، وتم استخدام ذلك لدراسة RNA



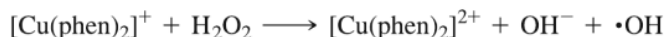
الشكل 21-16 أدوية الذهب المضادة لالتهابات المفاصل (أ) صوديوم أوروثيومانلايت (ب) أوروثيوجلوكوز (ج) أورانوفين.

<sup>52</sup>D. C. Crans, L. Yang, T. Jakusch, and T. Kiss, *Inorg. Chem.*, **2000**,39,4409, and references therein. !

<sup>53</sup>F.M. Uckun, Y. Dong, and P. Gosh, U.S. Patent 6,245,808,2002.



يمكن لهذه الجذور الحرة أن تنتشر في المواقع القريبة، وتتفاعل مع حلقة السكرين بواسطة نزع H من الموقع 1'. يتبع ذلك العديد من التفاعلات التي تؤدي أخيرًا إلى انشقاق سلسلة الـ RNA، وتكوين جزيء عضوي صغير كنتيجة تدمير حلقة السكرين (Saccharide ring). إن بعض نقاط الانشقاق قريبة من نقطة الربط في السلسلة نفسها، أما بعضها الآخر فهو بعيد من حيث موقع السلسلة، ولكنه قريب من حيث الطي الثلاثي الأبعاد. ونتيجة لهذه التجارب، تم التعرف إلى أن أجزاء متعددة من السلسلة قريبة من بعضها بعضًا في البناء المطوي. وهناك دراسات مشابهة واعدة تقدم المزيد من التوضيحات للبناء الكامل. يعدّ الميثيديوم - Fe(II)-EDTA عامل ربط انقسامي، فهو يُولد سوبراوكسيد من O<sub>2</sub>، وجذور الهيدروكسيل الحرة من البيروكسيد، ويختزل إلى Fe(II) بواسطة داي ثيوثريتول (dithiothreitol)<sup>55</sup>. ويمكن أن تتولد جذور الهيدروكسيل الحرة بواسطة التفاعل.



بعد ذلك يمكن أن تختزل الثيولات أو حمض الأسكوربيك أيون Cu(II) إلى Cu(I). يربط [Cu(Phen)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (الذي يدخل بين الحلقات المتوازية للقواعد) في الأخدود الثانوي لـ DNA ثنائي الحلزون الأيمن<sup>56</sup>. ترتخي سلسلة الـ DNA بحوالي 11°، وذلك بالارتباط مع زوجين من القاعدة. ويظهر التفاعل تفضيلاً بسيطاً فقط لـ GC. إن معقدات Cu-phen المربوطة أيضاً محتملة، ولقد تم استعراض هذه المعقدات وتفاعلات انشقاقها<sup>57</sup>.

يتداخل [Ru(en)<sub>2</sub>phi]<sup>3+</sup> (= phi = فينانثرين كوينون ثنائي أمين) مع B-DNA. يفضل المتشكل Δ مواقع 5'-GC في الأخدود الرئيس، والمتشكل Λ هو موقع متعادل<sup>58</sup>. في التنشيط الضوئي، ينزع المعقد H3' من حلقة ديوكسي رايبوز، وتنقسم السلسلة، تاركة خلفها 3' و 5' فوسفات، حمض بروبيونيكو 3'-فوسفوجلايكالديهديد، متناسقاً مع التفاعل ما بين O<sub>2</sub> وكربون 3'، كما يظهر في الشكل 16-24.

## 8-16 الفلزات 1-8-16

### الكيمياء البيئية

الزئبق والقصدير من أكثر ملوثات البيئة شهرة هذه الأيام. وعلى الرغم من وجود جهود متواصلة لمنع انتشار هذين المعدنين، وتنظيف مصادر التلوث، إلا أنهما ما زالا مصدرًا لمشاكل خطيرة. وهناك فلزات أخرى وأشباه فلزات مثل الزرنيخ تؤدي إلى تأثيرات صحية مهمة سيتم وصف بعضها هنا.

#### الزئبق Mercury

الزئبق لديه ضغط بخاري متميز، ولهذا يمكن أن يكون الفلز النقي منه مشكلة خطيرة كمركبته. وعلى الرغم من أن المشكلة أقل حدة في المختبرات هذه الأيام عادة، إلا أن التلوث والتسمم بالزئبق مازال مشكلة في مختبرات الكيمياء والفيزياء منذ سنوات عديدة؛ فانسكاب الزئبق أمر لا مفر منه عند استخدام كميات كبيرة من السائل في المانوميترات (manometers)، ومضخات تويبلر، ومضخات انتشار الزئبق في الخطوط المفرغة (vacuum lines). وبما أن الزئبق يتكسر إلى قطرات صغيرة، فإن تنظيفه صعب للغاية. ويبقى التلوث موجوداً حتى بعد بذل جهود حثيثة لإزالته. ونتيجة لذلك يوجد سطح قليل من بخار الزئبق في العديد من المختبرات. كما أنه يمكن أن يؤدي إلى تفاعلات سامة.

يتداخل الزئبق مع عمل الأعصاب، مؤدياً إلى أعراض بدنية ونفسية معاً. حيث ظهر ذلك في تعبير (المجنون صانع القبعات) الذي ورد ذكره في قصة (مغامرات أليس في بلاد العجائب)، ولكن وبسبب استخدام مركبات الزئبق في صناعة اللباد (felt making)، فإن بعض صانعي القبعات كانوا ضحايا للتسمم بالزئبق.

<sup>55</sup>R.P. Hertzberg and P. R. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**,104, 313.

<sup>56</sup>L.E. Marshall, D. R. Graham, K. A. Reich, and D. S. Sigman, *Biochemistry*, **1981**,20,244;C.Yoon, M. D. Kubawara, A. Spassky, and D. S. Sigman, *Biochemistry*, **1990**,29,2116.

<sup>57</sup>D. S. Sigman, T. C. Bruice, A. Mazunder, C. L. Sutton, *Acc. Chem. Res.*, **1993**,26,98.

<sup>58</sup>T. P. Schields and J. K. Barton, *Biochemistry*, **1995**, 34, 15037.

والنيكل، من أكثر المواد المحفزة الفاعلة (مستخدمة على نطاق واسع)، ويتم استخدامها في العديد من المركبات المعنية المختلفة وعلى أشكال مختلفة لتفاعلات ذات تخصصية مدهشة في الصناعات البترولية والكيميائية. وفي العديد من التأثيرات الأخرى بين المشاكل وحلولها، فإن المحفزات في المحولات الحفزية تتسم بالرصاصة. لهذا السبب تحتاج السيارات ذات المحولات الحفزية إلى استخدام بنزين خال من الرصاص. إن أحد الآثار الجانبية السلبية للمحولات الحفزية هو زيادة انبعاث  $\text{NO}_2$ . تقلل المحولات  $\text{NO}$ ، و  $\text{NO}_2$  إلى  $\text{N}_2\text{O}$ ، والذي له تأثير مباشر أقل ولكن له آثاراً ظاهرة في الاحتباس الحراري أو تأثير البيت الزجاجي (green house) (سيتم وصفها لاحقاً في هذا الفصل).

ما زال هناك التأثير الجانبي الذي تم اكتشافه في الآونة الأخيرة وهو ترسيب البلاتين، والبالاديوم، والروديوم على جنبات الطرق نتيجة تكسر المحفز<sup>65</sup>. الكميات قليلة (الحد الأقصى كان 70 ng/g Pt)، ولكنها ذات جدوى اقتصادية بسبب سهولة الحصول عليها مقارنة مع عمليات التعدين المعروفة.

### الزرنيخ Arsenic

كشفت الجهود المبذولة لازالة المواد السامة من المواقع الصناعية، والمنازل، والمزارع عن مشاكل أخرى. فعلى سبيل المثال، وفي ثلاثينيات القرن الماضي، حارب المزارعون جنبد الجراد بالنخالة المسمومة بمركبات الزرنيخ. وفي وقت لاحق، وبعد خمسين عاماً أو أكثر، تم وجود أكياس من الخيش من النخالة المسمومة بالزرنيخ في النخالة وحطائر التخزين، حيث يحتمل أن تكون خطيرة جداً. لقد بدأت عدة دول برامج لتحديد هذه السموم وإزالتها والتخلص الآمن منها، ولكن بسبب عدم وجود طريقة للتخلص من الفلزات الثقيلة، فإن هذه المواد السامة ستبقى إلى الأبد. لذا فإن الطريقة الحرة الممكنة للتخفيف من حدة المشكلة هي ختم هذه المادة في حاويات للنفايات السامة، واتخاذ الوسائل الممكنة لمنع الرش، أو أي طرق لانتشار هذه المواد، أو العثور على بعض الاستخدامات الأخرى لمركبات الفلزات الثقيلة التي تكون مربحة بما يكفي لجعل إعادة المعالجة ممكناً. حتى الآن، مثل هذه الاستخدامات ما زالت نادرة. يوجد الزرنيخ في المياه الجوفية كلما حدث تسرب للمواد الخام المحتوية على مركبات الزرنيخ. ومثال ذلك ما هو موجود في إحدى مناطق بنجلاديش. وفي محاولة للحد من الأمراض التي تنتقل عن طريق المياه، ساعدت الوكالات الدولية على حفر الآبار لتوفير المياه غير الملوثة بالبكتيريا والملوثات السطحية الأخرى. إلا أن هذا الإجراء رافقه حدوث عيوب خلقية ومشاكل صحية أخرى. وكان السبب في ذلك هو ما اكتشف بعد ذلك من وجود مستويات عالية من الزرنيخ في الماء، 50 ppm، أو أكثر. وتتطلب معايير مياه الشرب في الولايات المتحدة مستويات أقل من 50 ppb؛ وهناك معيار جديد سوف يتطلب الخفض في تركيزه في إمدادات المياه إلى 10 ppb حتى العام 2005<sup>66</sup>.

ليس هناك أي دليل على أن As(III) يعطل وظيفة الغدد الصماء حتى ولو كان ذا تركيز منخفض للغاية، ويتعارض هذا مع قدرة إصلاح الحمض النووي DNA<sup>67</sup>. ولقد كشفت بحوث إضافية الميكانيكيات المفضلة لهذه التأثيرات، حتى إذا وصلت هذه التأثيرات إلى حدود أكثر صرامة، وعلى الرغم من ارتفاع تكاليفها. بعض الفلزات الثقيلة هي أيضاً سامة، ولكن لحسن الحظ فإنها أقل انتشاراً، كما أنها توجد بكميات قليلة. وأما المصادر الرئيسية لمثل هذه الفلزات فهي النفايات الصادرة من محطات المعالجة (النفايات الصخرية المتبقية بعد إزالة الخامة القيمة) ولقد تم الاعتراف بوجود مشكلة رئيسية في العديد من الأنهار والبحيرات، حيث وجد فيها مصادر للتلوث بالفلزات من الصناعات التي طورت عملياتها ومرافقها، والتي تم بناؤها قبل السيطرة على المخلفات.

### النفايات المشعة Radioactive Waste

بعد التخلص من النفايات المشعة موضوعاً خاضعاً للجدل المستمر، ففي حين يرى بعضهم أن المشاكل التقنية قد تم حلها، ولم يتبق سوى الاهتمام بعملية التخزين الدائم الفعال لمثل هذه الفضلات. ومن أجل ذلك يشيد الآن

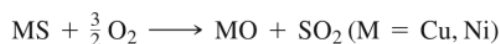
<sup>65</sup>J. C. Ely, C. R. Neal, C. F. Kulpa, M. A. Schneegurt, J. A. Seidler, and J. C. Jain, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 35, 3816.

<sup>66</sup>Details can be found at [www.epa.gov/safewater/ars/arsenic.html](http://www.epa.gov/safewater/ars/arsenic.html).

<sup>67</sup>A.S. Andrew, M. R. Karagas, and J. W. Hamilton, *Int. J. Cancer*, 2003, 104, 263; R. C. Kaltreider, A. M. Davis, J. P. Lariviere, and J. W. Hamilton, *Env. Health Persp.*, 2001, 109, 225.

قطرات الماء في الغلاف الجوي، وتعود إلى الأرض كمطر حمضي. وعلى الرغم من أن الأدلة لا تزال قيد النقاش، إلا أنه يبدو أن هناك شكاً قليلاً بأن مثل هذا المطر الحمضي قد ألحق الضرر بالغابات والبحيرات في العالم، فضلاً عن مهاجمته لمواد البناء والأعمال الفنية. أظهرت دراسات على الأضرار التي لحقت بتماثيل الحجر الجيري وتيرة متسارعة من الدمار، مع وجود العديد من المنحوتات والتماثيل التي أصبح من الصعب التعرف إليها خلال فترة زمنية قصيرة نسبياً.

وعلى الرغم من أن كميات الكبريت الناتجة عن الانصهار هي 10% تقريباً من المجلد المطلق في الجو، فإنه يمكن ملاحظة التأثيرات المخزنة لأكاسيد الكبريت محلياً حول صناعات الصهر، حيث يتم استخراج النيكل والنحاس وتقيتهما. إن الخامات الرئيسية لهذه الفلزات هي الكبريتيدات، والطريقة لاستخراج الفلز تبدأ بتحميص الخام في الهواء ليتم تحويله إلى أكسيد:



وبالمقارنة مع الولايات المتحدة، فإن الجزء الأكبر من ثاني أكسيد الكبريت في كندا هو ناتج عن عمليات الصهر؛ لأن الكثير من مولدات الطاقة في كندا كهرومائية، وإجمالي الطاقة المولدة هو أصغر. والموقعان اللذان درسنا بصورة دقيقة هما: تريل في كولومبيا البريطانية، وسودبيري في أونتاريو. وعند دراسة المنطقة المحيطة لتريل من عام 1929 وحتى عام 1936، بعد 30 إلى 40 عاماً من عملية الصهر، لم يتم العثور على الصنوبريات ضمن 12 ميلاً، وأن الأضرار على الحياة النباتية يمكن أن تلاحظ على بعد 39 ميلاً من المصدر<sup>68</sup>. كما يمكن أيضاً رؤية تأثيرات مماثلة حول سودبيري، مع الأدلة على أثر البحيرات الحمضية الذي يصل إلى 40 ميلاً. إن الجهود المبذولة للتحكم في انبعاث كل من SO<sub>2</sub> و SO<sub>3</sub> قد حدثت من أثر التلوث، ولكن انتعاش البيئة عملية بطيئة جداً.

هناك ميزة واحدة لاستعادة أكاسيد الكبريت من الصهر وهي أن الكميات كبيرة بما يكفي لتكون مفيدة اقتصادياً. في معظم الأحيان، فإن تركيز كل من ثاني أكسيد الكبريت وثالث أكسيد الكبريت الموجود في غازات المداخل لمحطات توليد الكهرباء هو من الضالة بحيث إنهما يشكلان عبئاً إضافياً على إزالتها. ومن أجل ذلك يُستخدم نوعان من التقنيات هما: أ- إزالة مركبات الكبريت من الفحم قبل الحرق ب- تنقية غازات المداخل لإزالة الأكاسيد؛ لأن FeS<sub>2</sub> هو أكثر كثافة من الفحم، وكثير منه يمكن إزالته عن طريق تحويل الفحم الحجري إلى مسحوق، وفصل الاثنين بواسطة تقنيات الجاذبية. تزيل المعالجة مع هيدروكسيد الصوديوم أيضاً الكثير من ملوثات الكبريتيد، ولكن تنقية غازات المداخل بمادة مثل الطين المائي من CaCO<sub>3</sub> مازالت مطلوبة للإزالة الكاملة. ويجب أيضاً التخلص من النواتج CaSO<sub>3</sub> و CaSO<sub>4</sub> واستخدامهما بطريقة أو بأخرى. وهناك تقنيات أخرى تتطلب تغويز الفحم (عملية احتراق جزئي بخاري تعطي H<sub>2</sub> و CO) ومن ثم تنقية الغاز لإزالة S<sub>2</sub>H الناتج وعملية الاحتراق لذات القيعان المميعة لمسحوق الفحم والحجر الجيري، أو التحويل الكامل لـ SO<sub>2</sub> إلى SO<sub>3</sub> على محفز V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>، وإزالة SO<sub>3</sub> على شكل H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### أكاسيد النيتروجين الضباب الدخاني الفوتوكيميائي Nitrogen oxides and photochemical smog

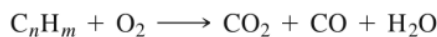
تعد أكاسيد النيتروجين هي أيضاً ملوثات رئيسية. وهي ناتجة أساساً عن السيارات. تتم عملية الاحتراق في محركات السيارات عند درجات حرارة مرتفعة بما يكفي لتكون كل من NO و NO<sub>2</sub>. وفي الجو يتحول NO بسرعة إلى NO<sub>2</sub>، وكلاهما يمكنه أن يتفاعل مع الهيدروكربونات التي تنطلق أيضاً من السيارات. والمركبات الناتجة هي من بين الأسباب الرئيسية التي يعزى إليها الضبخن الملاحظ في المناطق الحضرية، وبخاصة تلك التي تمنع فيها الجغرافيا المزج السهل للغلاف الجوي وإزالة الملوثات. وعلى الرغم من أنه تم عمل بعض التحسينات، إلا أن المشاكل

<sup>68</sup>C.G. . Down and J. Stocks, *Environmental Impact of Mining*, Wiley, New York, 1977, p. 63.

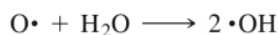
الخطيرة ما زالت قائمة. ويمكن أن تكون أكاسيد النيتروجين حمض النيتريك أيضاً، والذي يمكن أن يساهم في المطر الحمضي:



يمكن أن يتكون الضباب الدخاني الفوتوكيميائي كلما حوَصر الهواء المثلث بالغازات العادية بواسطة الظروف الجوية والطبوغرافية، والتعرض لأشعة الشمس. يتكون الأوزون والפורمالديهد في الغلاف الجوي من أكاسيد النيتروجينو الهيدروكربونات وهما أيضاً من المساهمين الرئيسيين لتكوين الضباب الدخاني. فيما يلي بعض التفاعلات الرئيسية في هذا المجال<sup>69</sup>: يتضمن التفاعل خلال احتراق البنزين مايلي:



يمكن أن يتحلل الأوزون ضوئياً، وينتج جذور الهيدروكسيل الحرة كنواتج رئيسية؛ لأنه يؤدي إلى مركبات أخرى كثيرة:



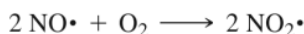
أصناف أخرى مهمة، جذور الهيدروبيروكسي الحرة حيث تتكون بواسطة التحلل الضوئي للفورمالديهد:



(M هو جزيء غير نشط، أو جسيم أكبر يزيل طاقة الحركة من النواتج بعد التفاعل الطارد للحرارة التالي:



تنتج أكسدة NO عند التراكيز العالية NO<sub>2</sub>·



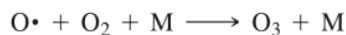
وأكسدة NO<sub>2</sub> بواسطة HO<sub>2</sub> عند تراكيز NO منخفضة، والتي هي أكثر شيوعاً، وينتج أيضاً NO<sub>2</sub>:



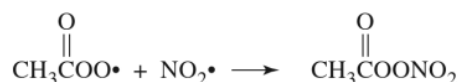
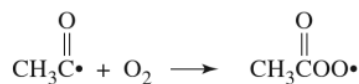
يكون التحلل الضوئي لـ NO<sub>2</sub> ذرات أكسجين:



(يحتاج ذلك إلى ضوء ذي  $\lambda < 395\text{nm}$ ، عند حافة المنطقة فوق البنفسجية للمنطقة المرئية). في النهاية، يحدث إنتاج الأوزون:



تتفاعل ذرات الأكسجين والأوزون مع NO، و NO<sub>2</sub> لتكوين NO<sub>2</sub>، و NO<sub>3</sub>، و N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. عندها، تتفاعل هذه النواتج بعد ذلك مع الماء لتكوين HNO<sub>2</sub> و HNO<sub>3</sub>. ثم تتفاعل هذه أيضاً مع الهيدروكربونات لتكوين الفورمالديهد، وأصناف لجذور حرة تحتوي أكسجيناً وفي النهاية الكيل نيتريت و نترات، وجميعها ذات فاعلية عالية تساهم في تهيج العين والرئة، كما أن لها آثاراً ضارة في النباتات، والمطاط، والبلاستيك. يعد بيروكسي أستيل نترات أكثرها فاعلية، وهو يتكون من تفاعل للالدهيدات مع جذور الهيدروكسيلو NO<sub>2</sub>:

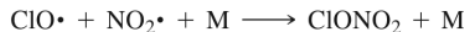


<sup>69</sup>B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts, Jr., *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimented Techniques*, Wiley, New York, 1986, pp. 29-37.

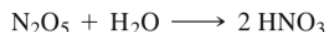
يتم إنهاء السلاسل بواسطة تفاعلات مثل:



والتي تتبع بخلط الجذور الحرة الجديدة لتكوين جزيئات مستقرة مثل  $\text{CH}_4$ ، و  $\text{H}_2$ ، و  $\text{C}_2\text{H}_6$  وبواسطة تفاعل يعمل على معادلة الكلور:



لقد تنبأ رولاند وموليننا بنضوب تركيزات الأوزون من هذه التفاعلات. ومع ذلك فقد كان هناك العديد من الذين يشككون في استنتاجاتهما. ولكن الظاهرة التي جلبت أخيراً أنظار العالم هي في اكتشاف «ثقب الأوزون فوق القطب الجنوبي في عام 1985<sup>71</sup>. ففي فصل الشتاء، تم مزج نمط تدفق الهواء ومع درجة الحرارة المنخفضة، مما أدى إلى إنشاء السحب الستراتوسفيرية من ذرات من الثلج. إن سطح هذه الجزيئات هو المكان المثالي لتفاعل  $\text{NO}_2$ ، و  $\text{O}_3$ ، و  $\text{OCl}$ ، وتحتوي هذه الغيوم على حمض النيتريك المائي الذي يتشكل بواسطة:



و



تزيل هذه التفاعلات، بالإضافة إلى:



الكلور من الهواء، وتكون  $\text{Cl}_2$  على سطح بلورات الثلج في الربيع. وتعمل الزيادة في أشعة الشمس على انشقاق هذه الجزيئات إلى ذرات الكلور. ولكن تحلل الأوزون يتم بمعدل أعلى من ذلك بكثير.

إن التفاعل مع  $\text{NO}_2$  الذي من شأنه إزالة  $\text{ClO}$  من الجو أمر غير مرغوب فيه؛ لأن معظم  $\text{NO}_2$  مرتبط على شكل  $\text{HNO}_3$  في الجليد. تمنع الدوامة القطبية الاختلاط مع الجو الذي يحتوي على تراكيز أعلى من الأوزون، والنتيجة هي خفض تركيز الأوزون فوق القطب المتجمد الجنوبي. عندما يدفأ الهواء في الصيف، تتغير الدوائر، وتتبدد الغيوم، ويعود سطح الأوزون إلى المستوى الطبيعي تقريباً. وفي غضون عامين من اكتشاف ثقب الأوزون، تقبل المجتمع الدولي ذلك كدليل على وجود مشكلة عالمية، عقد على إثرها بروتوكول مونتريال المتعلق بالمواد المستنفذة لطبقة الأوزون. ولقد وضع جدول زمني لخفض استخدام وإنتاج مركبات CFC. وفي نهاية المطاف فرض حظرها بشكل تام. وللأسف فإن القيود التي وضعت للحد من إنتاج CFC واستخدامه قد أدى إلى رواج السوق السوداء، والتجارة الدولية غير المشروعة.

ولقد تم تقليص الحجم، وكذلك عمر ثقب الأوزون في القطب الجنوبي<sup>72</sup>، ولكن هذا على ما يبدو كان بسبب أنماط غير عادية لطقس الستراتوسفير، وليس بسبب الحد من إنتاج مركبات CFC واستخدامها. ومن غير المؤكد معرفة الوقت الذي سيستغرق لتعود مستويات الأوزون إلى كمياتها السابقة، وأكثر التوقعات تشير إلى فترة 50 سنة أو أكثر، اعتماداً على افتراضات حول مصادر الطاقة الجديدة. ومن خلال الحد من استخدام الكلوروفلوروكربون الذي سيكون كافياً لمنع نتائج خطيرة في أنحاء العالم جميعه بسبب تدمير طبقة الأوزون، ولكن لا يزال هذا في عالم الغيب.

تشير التوقعات-استناداً إلى المواد الموجودة بالفعل في الجو-إلى أن الأضرار ستكون كبيرة، حتى لو توقف الإنتاج فوراً. ولكن مثل هذه التوقعات مبنية على نماذج حاسوبية لم تختبر، لذا فتوقع الخطأ وارد بشكل كبير. لقد توقف الإنتاج بشكل كبير في معظم البلدان أو أنه تراجع، ولكن المركبات التي تم اقتراحها كبديل هي في المقام الأول تلك التي تحتوي على Cl، و H، و C و F ذات استقرار منخفض. فإذا كانت هذه البدائل حقاً تقلل الأثر، فإن هذا لا يزال غير مؤكد. كما أن الاستبدال الكامل لمركبات CFC يحتاج إلى سنوات<sup>73</sup>.

<sup>71</sup>J.C. Farman, B. G. Gardiner, and J. D. Shanklin, *Nature*, 1985,315,2 07.

<sup>72</sup>*Chern.Eng. News*, Oct. 7, 2002, p. 26.

<sup>73</sup>L.E. Manaer, *Science*, 1990,249, 31.

تم تطوير طرق لإعادة تدوير مركبات CFC من أجهزة تكييف الهواء والتبريد، ولكن لا تزال هناك كميات كبيرة من CFC يتم استخدامها، وسوف تنتقل أخيراً إلى الغلاف الجوي.

وهناك مزيد من الملاحظات في الآونة الأخيرة أدت إلى اكتشاف ثقب أوزون مماثل في القطب الشمالي، ولكنه أصغر حجماً، وأكثر تنوعاً. وعلى الأغلب فإن هذا يعود إلى اختلاف درجة الحرارة بين القطبين<sup>74</sup>. يعد النشاط البركاني الذي يضح ثاني أكسيد الكبريت في الجو ذا تأثير أيضاً، ويعتمد على درجة الحرارة، وعلى الارتفاع الذي يتم فيه حقن SO<sub>2</sub> كذلك. يتفاعل SO<sub>2</sub> مع الهواء لتشكيل SO<sub>3</sub> الذي يتفاعل مع الماء ليعطي إيروزولات حمض الكبريتيك. إن هذه البراكين الإيروزرولية، وخصوصاً في درجات الحرارة القطبية الباردة تحد من تركيز أكسيد النيتروجين في الهواء، ومكونة أصناف الكلور التي تدمر طبقة الأوزون. وكذلك الحال بالنسبة إلى السحب القطبية في الستراتوسفير التي تم وصفها سابقاً. ولأن هذه الإيروزرولات مستقرة عند درجات الحرارة الدافئة (~200K) بالمقارنة مع السحب الستراتوسفيرية الطبيعية، وأيضاً بسبب احتمالية وجودها على ارتفاعات منخفضة، يمكن أن تكون لها آثار كبيرة. وإلى انخفاض سطح الكلور إلى مستويات ما قبل وجود الصناعة، ومن المحتمل أن تؤدي درجات الحرارة المنخفضة، والنشاط البركاني إلى إحداث ثقب في طبقة الأوزون في القطب الشمالي في ربيع كل سنة نتيجة للتفاعلات خلال فصل الشتاء.

### ظاهرة الاحتباس الحراري (البيت الزجاجي)

ثمة مشكلة أخرى هي ظاهرة الاحتباس الحراري. ويعزى سبب المشكلة الرئيس إلى ثاني أكسيد الكربون الصادر عن احتراق المادة العضوية وتحللها. كما أن هناك غازات أخرى بما فيها غاز الميثان ومركبات CFC تساهم أيضاً في إيجاد هذه المشكلة. وفي هذا التأثير تصل الأشعة المرئية وفوق البنفسجية من الشمس التي لم يتم امتصاصها في طبقة الستراتوسفير في الغلاف الجوي العلوي إلى سطح الأرض، ويتم استيعابها وتحولها إلى حرارة. وتنتقل هذه الحرارة في شكل الأشعة تحت الحمراء من الأرض عبر الغلاف الجوي.

تمتص جزيئات مثل CO<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> التي لها مستويات طاقة منخفضة من مستويات طاقة التذبذب هذه الإشعاعات، وتعيد الكثير من إشعاع الطاقة نحو الأرض. ونتيجة لذلك، لا يمكن للطاقة الهروب من الأرض، ويصبح سطحها وغلافها الجوي دافئين.

وفي الآونة الأخيرة تم العثور على غاز جديد من الغازات الدفيئة وهو SF<sub>6</sub>CF<sub>3</sub><sup>75</sup>، وهو غير معروف المنشأ، وتركيزه في الغلاف الجوي نحو 0.1 جزء في التريليون فقط، ولكنه غاز ذو فترة حياة طويلة جداً (عدة مئات من السنين)، ويملك أكبر ظاهرة وجدت للاحتباس الحراري. فهو قد يأتي من انهيار عالي الفولتية SF<sub>6</sub> الذي يستخدم على نطاق واسع بمثابة عازل في المعدات العالية الفولتية.

وعلى الرغم من وجود اعتراضات، وعدم اتفاق على التفاصيل التي تعد مصدراً للجدل إلى حد كبير بسبب عدم كفاية النماذج الحاسوبية، وعدم وجود بيانات كافية من أجل عمل توقعات سليمة، إلا أن هناك اتفاقاً عاماً على وجود ظاهرة الاحتباس الحراري، ولكن توقيت الاحترار وكميته غير مؤكدين. تم التوصل إلى اتفاق مبدئي بشأن الحد من الاحتباس الحراري في مؤتمر دولي عقد في كيوتو، اليابان عام 1997، ولكن تنفيذ الاتفاقات سيكون صعباً وطويلاً مع اعتراض الولايات المتحدة رسمياً على تخفيضات في إنتاج CO<sub>2</sub> المقترحة.

يزداد الجدل الدائر حول ارتفاع درجة حرارة الأرض تعقيداً على ما يبدو بسبب الأدلة المتناقضة. فعلى سبيل المثال، تزايدت برودة القارة القطبية الجنوبية عمومًا في السنوات الأخيرة<sup>76</sup>، ولكن متوسط درجة الحرارة في شبه الجزيرة القطبية الجنوبية التي تمتد شمالاً نحو أمريكا الجنوبية، قد ارتفع .. (انكسر جرف رف عملاق من الثلج في بداية 2002)<sup>77</sup> أظهر تحليل حديث آخر<sup>78</sup> أن التقلبات هي نتيجة تبرير طبقة الغلاف الجوي العليا،

<sup>74</sup>A. Tabazadeh, K. Drdla, M. R. Schoeberl, P. Hajill, and O. B. Toon, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 2002, 99, 2609.

<sup>75</sup>W.T. Sturges, Science, 2000, 289, 611.

<sup>76</sup>P. T. Doran, J. C. Priscu, W. B. Lyons, J. E. Walsh, A. G. Fountain, D. M. McKnight, D. L. Moorhead, R. A. Virginia, D. H. Wall, G. D. Clow, C. H. Fritson, C. P. McKay, and A. N. Parsons, Nature, 2002, ; 415, 517.

<sup>77</sup>Chem Eng. News, March 25, 2002, p. 12.

<sup>78</sup>D.W.J. Thompson and S. Solomon, Science, 2002, 296, 895.

وفقدان الأوزون الذي يمتص الطاقة الشمسية. والنتيجة هي اندفاع أقوى للهواء حول القطب الجنوبي مؤدياً إلى هذين التأثيرين.

لو كان هناك دفاء كافٍ، حتى بزيادة 3° إلى 4° في معدل الحرارة على نطاق واسع على الأرض، فإن النتيجة ستكون مخيفة؛ سيتغير معدل سقوط الأمطار بشكل كبير، وسيترقع منسوب المحيطات بالتزامن مع انصهار القطع الجليدية والتمدد الحراري للماء (عانت قريتان في ألاسكا من حث الطبقات المتجمدة وذوبانها تحت سطح الأرض، لذا فإن سكان هاتين القريتين عازمون على مغادرتها)<sup>79</sup> وسيتأثر كل جزء من أجزاء سطح الأرض بذلك.

تم بذل جهد لتقليل إنتاج CO<sub>2</sub> وإطلاق الهيدروكربونات إلى الغلاف الجوي، ولكن المصادر المطلقة منتشرة للغاية، مما يجعل عملية السيطرة صعبة. المصادر الرئيسية للميثان في الغلاف الجوي هي سبخات الأرز، والمستنقعات، والحيوانات. وينتج الميثان نتيجة تحلل النبات الموجود تحت سطح الماء (السبخات والمستنقعات) وكنتيجة لعمليات الهضم عند الحيوانات المجتررة. إن زيادة أعداد السكان مصحوبة بزيادة الأراضي الزراعية، وزيادة الحيوانات العاشبة يؤدي كله إلى زيادة كمية الميثان المنطلق إلى الغلاف الجوي.

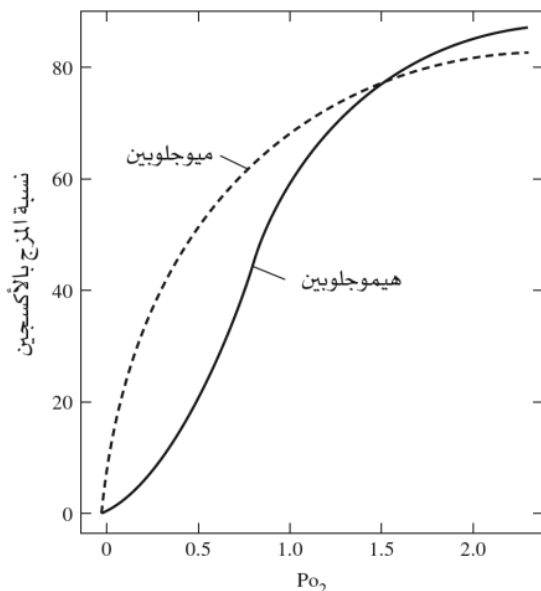
## مراجع عامة

يوجد عدد من كتب الكيمياء الحيوية غير العضوية، وتتضمن:

S.J. Lippard and J. M. Berg, Principles of Bioinorganic Chemistry, University Science Books, Mill Valley, CA, 1994, J.A. Cowan, Inorganic Biochemistry, VCH, New York , 1993, W. Kaim and B. Schwederski, Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life, John Wiley & Sons, Chichester, England, 1994 , and I. Bertini H.B. Gry, S. J. Lippard, and J.S. Valentine, eds., Bioinorganic Chemistry , University Science Books, Sausalito, CA, 1994 J.E. Fergusson, Inorganic Chemistry and the Earth, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1983, And J.O.M. Bockris Ed., Environmental Chemistry, Plenum Press, New York, 1977. يتعرض وجهات نظر العديد من المؤلفين .  
R.A. Bailey , H. M. Clarke, J.P. Farris, S. Krause, and R.L. Strong, Chemistry of the Environment, Academic Press, New York, 1978 يغطي مجالاً واسعاً من مواضيع البيئة في مستويات  
S.E. Manahan, Environmental Chemistry, 7th ed, CRC Press, boca Raton, FL, and P. Oneill Environmental Chemistry, 2nd ed, Chapman & Hall London مرجعان شاملان حول  
B.J. Finalyson-Pitts and J.N. Pitts, Jr. Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques , John Wiley & New York, 1986 يتعرض لتغطية كاملة للمختبر  
National academy Press وحالات دراسة أنواع الكيمياء و تفاعلاتها جميعها. تقرير الأكاديمية الوطنية للعلوم من قبل لجنة تقدير ثاني أكسيد الكربون وتغيرات المناخ يعد الأكثر دقة وتخصصاً حول البيت الزجاجي.  
D.N. Newton, The Ozone Dilemma, Washington , D.C. 1983 أخيراً يجب ذكر مرجعين  
F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, and M. Bochman, Advanced Inorganic Chemistry, 6th ed, Wiley-Interscience, New York, 1999.  
G. Wilkinson. R.D. Gillard, and J.A. McCleverty, Comprehensive Coordination Chemistry , Vol.6 Applications , Pergamon Press, Oxford, 1987.

<sup>79</sup>M. Mukerjee, *Sci. Am.*, 2003, 288, 14.

1-16 صف الآليات المحتملة التي يقوم من خلالها فيتامين B<sub>12</sub> بتسريع التفاعلات أو تنشيطها كما ورد في النص.  
 2-16 يظهر المنحنى في الرسم البياني درجة الإشباع للهيموجلوبين والميوجلوبين مقرونة بضغط الأكسجين. وضح كيف أن هذين المركبين متكيفان أو ملائمان لأدوارهما المحددة؛ الهيموجلوبين في نقل الأكسجين من الرئتين إلى الدم والميوجلوبين في نقل الأكسجين من الدم إلى الأنسجة الأخرى. الرسم البياني من: J. M. Rifkin "Hemoglobin and Myoglobin," in G. L. Eichhorn, ed., *Inorganic Biochemistry*, Vol. 2, Elsevier, New York, 1973, p. 853. © Elsevier Science Publishing Co., Inc. (تم النشر باذن من الناشر)



3-16 حمض أسيتوهيدروكساميك (AcHA) هو  $\text{CH}_3\text{CNHOH}$ . ارسم البناء المتوقع لمعقد  $\text{Fe}^{3+}$  و AcHA، متضمنًا البناءات الرئيسية المحتملة.

4-16 يمكن أن يرتبط الأكسجين بالفلزات بطرق مختلفة. تم وضع اقتراحات للارتباط الخطي، والمثني من عدة جوانب بالهيموجلوبين والمركبات المماثلة. لخص أدلة هذه الاقتراحات جميعها، وكذلك الدليل على البناء المستخدم في هذا الفصل لـ  $\text{HbO}_2$ . (المرجع: W. Kaim and B. Schwederski, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, John Wiley & Sons, Chichester, England, 1994, pp. 92-96, or a similar source)

5-16 تتطلب عملية فصل  $\text{NO}_2$  لإعطاء  $\text{NO}$  و  $\text{O}$  ضوءًا بطول موجة أقل من 395 nm. احسب الطاقة اللازمة لتفكيك  $\text{NO}_2$  مفترضًا أن الطاقة كلها متركزة في التفاعل. يتطلب تفكيك  $\text{O}_2$  طول موجة أقل من 242 nm. احسب الطاقة اللازمة لتفكيك  $\text{O}_2$  مع الافتراض السابق نفسه. هل تتفق نتائجك في كلتا الحالتين مع الترابط في هذه الجزيئات التي تم ذكرها في الفصلين 3 و 5؟

6-16 يوصف ميثيل كوبال أمين عادة بأنه مركب  $\text{CO(II)}$  الذي يتغير إلى  $\text{CO(III)}$  عند تفكك  $\text{CH}_3^-$ . صف بناءً إلكترونيًا مناسبًا (انقسام مستويات d وعدد من الإلكترونات غير المتزاوجة) للكوبالت في كلتا الحالتين.

7-16 يمكن أن يتراكم الرصاص في العظام وأنسجة الجسم الأخرى ما لم تتم إزالته بسرعة بعد ابتلاعه. وفي بعض الحالات، تستخدم المعالجة بالمواد أو المركبات الكلالية مثل EDTA لإزالة الرصاص، والزئبق، والفلزات الثقيلة الأخرى من الجسم. ناقش حسنات مثل هذه المعالجة وسيئاتها، متضمنًا الديناميكا الحرارية والأدلة الحركية في إجابتك.

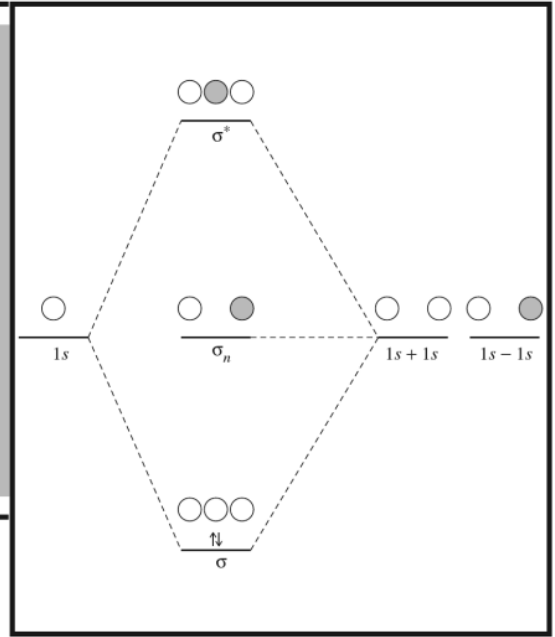
8-16 بعض تفاعلات  $\text{NO}$  في الدم لا تسبب المشاكل إذا كانت ذات تراكيز قليلة، ولكن إذا كانت بتراكيز عالية فإنها قد تؤثر في التفاعلات الطبيعية للهيموجلوبين. كما قد تؤدي التفاعلات ذاتها إلى مشكلة إذا كان الدم البديل المصنع يحتوي على جزيء شبيه بالهيموجلوبين، ولكنه لا يحتوي على الإنزيمات الطبيعية الأخرى جميعها التي يفترض أن تكون في خلايا الدم الحمراء. وضح هذه المشكلة وكيفية ظهورها.



# الملحق

# A

## إجابات التمارين



$$E = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = R_H \left( \frac{5}{36} \right) = 2.179 \times 10^{-18} \text{ J} \left( \frac{5}{36} \right) = 3.026 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$= 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \left( \frac{5}{36} \right) = 1.524 \times 10^6 \text{ m}^{-1} \times \frac{\text{m}}{100 \text{ cm}} = 1.524 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

### 1-2 الفصل الثاني

2-2 تتطلب السطوح العقدية أن يكون  $2z^2 - x^2 - y^2 = 0$ ، لذا يكون السطح العقدي الزاوي لمدار  $d_{z^2}$  هو السطح المخروطي بحيث إن  $2z^2 = x^2 + y^2$ .

3-2 تكون السطوح العقدية الزاوية لمدار  $d_{xz}$  هي المستويات بحيث يكون  $xz=0$ ، والذي يعني أن تكون إما  $x$  أو  $y$  صفرًا بشكل إجباري.

وتستوي مستويات  $xz$  و  $yz$  هذه المتطلبات.

4-2 إذا كان لإلكترونات  $3p$  كلها المغزل نفسه كما في  $\uparrow_1 \uparrow_2 \uparrow_3$ ، فيكون هناك ثلاثة احتمالات تبادلية (1 و 2، أو 1 و 3، أو 2 و 3) دون أزواج. وتكون الطاقة الكلية بالمجمل هي  $3\Pi_e$ .

وإذا كان هناك إلكترون واحد غير متزوج كما في  $\uparrow \downarrow \uparrow$ ، فإن هناك إلكترونًا واحدًا بمغزل  $\downarrow$  دون أي احتمالية تبادل، والإلكترونين اثنين بمغزل # باحتمال تبادل واحد وزوج واحد. وتكون الطاقة الكلية بالمجمل هي  $\Pi_e + \Pi_c$ .

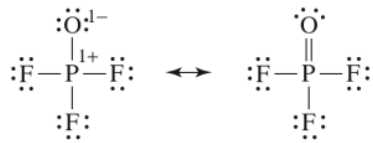
تكون طاقة التركيب ذي الثلاثة إلكترونات غير المتزاوجة هي الأقل؛ لأن  $\Pi_e$  هي سالبة و  $\Pi_c$  موجبة.

<i>Tin</i>	<i>Total</i>	<i>5p</i>	<i>5s</i>	<i>4d</i>
Z	50	50	50	50
(1s <sup>2</sup> )	2	2	2	2
(2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> )	8	8	8	8
(3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> )	8	8	8	8
(3d <sup>10</sup> )	10	10	10	10
(4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> )	8	8 × 0.85	8 × 0.85	8
(4d <sup>10</sup> )	10	10 × 0.85	10 × 0.85	9 × 0.35
(5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup> )	4	3 × 0.35	3 × 0.35	
Z*		5.65	5.65	10.85

### 5-2

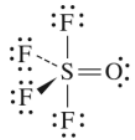
6-2

Uranium	Total	7s	5f	6d
Z	92	92	92	92
(1s <sup>2</sup> )	2	2	2	2
(2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> )	8	8	8	8
(3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> )	8	8	8	8
(3d <sup>10</sup> )	10	10	10	10
(4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> )	8	8	8	8
(4d <sup>10</sup> )	10	10	10	10
(4f <sup>14</sup> )	14	14	14	14
(5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> )	8	8	8	8
(5d <sup>10</sup> )	10	10	10	10
(5f <sup>3</sup> )	3	3	2 × 0.35	3
(6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> )	8	8 × 0.85		8
(6d <sup>1</sup> )	1	1 × 0.85		
(7s <sup>2</sup> )	2	1 × 0.35		
Z*		3.00	13.30	3.00



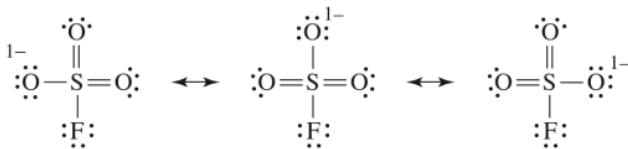
الفصل الثالث 1-3 POF<sub>3</sub>: تؤدي قاعدة الثمانية لتكوين الروابط الفردية. P-O و P-F، وتؤدي نقاشات الشحنة المتعارفة لتكوين رابطة مزدوجة P=O.

وتكون المسافة الفعلية هي 143 pm، وهي أقصر بشكل واضح من رابطة P-O الفردية (164 pm).

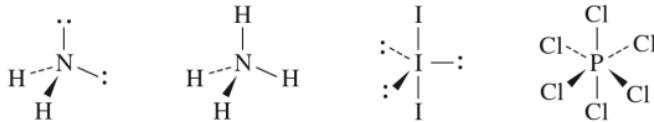


SOF<sub>4</sub>: لهذا المركب بناء ثنائي الهرم الثلاثي المشوه، بوجود رابطة S=O مزدوجة، وروابط S-F فردية وفق ما تتطلبه نقاشات الشحنة المتعارفة، حيث يتفق طول الرابطة S=O القصيرة والمساوي لـ 140 pm مع هذا الاستنتاج.

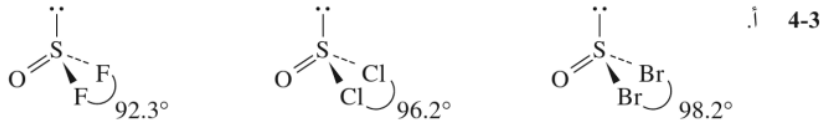
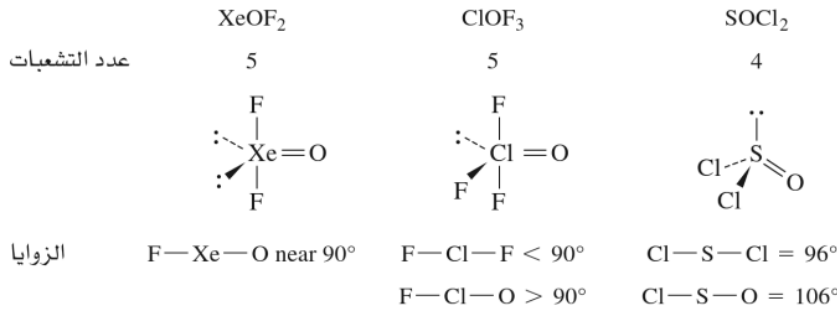
SO<sub>3</sub>F<sup>-</sup>: أساساً هو بناء رباعي الأوجه، برابطتين مزدوجتين مع ذرات الأكسجين وروابط فردية مع الفلور وذرة الأكسجين الثالثة. وتكون رتبة الرابطة S-O مساوية لـ 1.67 وطولها مساوٍ لـ 143 pm، والتي هي أقصر من الروابط في SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ذات طول 149 pm ورتبة رابطة 1.5.



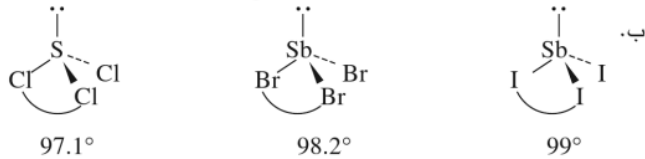
2-3 NH<sub>2</sub><sup>-</sup> رباعي الأوجه خطي ثماني الأوجه  
 H—N—H < 109.5° بسبب التنافر مع زوج الإلكترونات المفرد  
 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> رباعي الأوجه  
 I<sub>3</sub><sup>-</sup> خطي  
 PCl<sub>6</sub><sup>-</sup> ثماني الأوجه



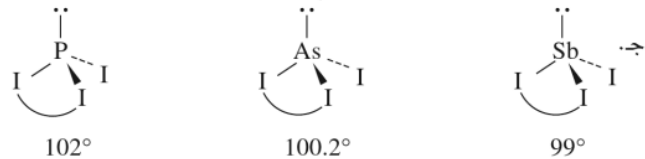
3-3



تظهر ذرات الفلور في  $\text{OSF}_2$  تجاذباً قوياً لإلكترونات روابط  $\text{S}-\text{F}$ . وهذا يقلل التناظر بين الإلكترونات القريبة من ذرة الكبريت؛ مما يعزز قدرة الزوج الحر والرابطة المزدوجة لضغط بقية المركب مع بعضه.



تسحب ذرة الكلور الأكثر كهروسالبية من بين هالوجينات هذه السلسلة، الإلكترونات المشتركة، بقوة هي الأكبر، بعيداً عن Sb، مما يقلل الكثافة الإلكترونية قريباً من Sb. ويترتب على ذلك أن يمارس الزوج الحر أقوى تأثير على الشكل في مركب  $\text{SbCl}_3$ .

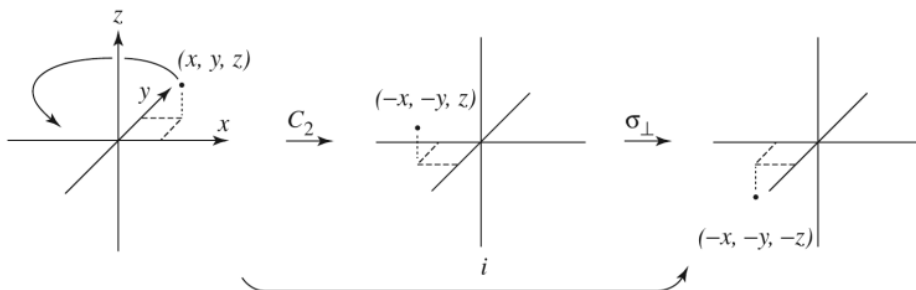


إن ذرة الفسفور هي الأكثر كهروسالبية من بين الذرات المركزية، وينجم عن ذلك أن تمارس السحب الأقوى على الإلكترونات المشتركة، مما يركز هذه الإلكترونات قريباً من P ويزيد تناظرات زوج رابط-زوج رابط، مؤدياً بالتالي للزاوية الأكبر في  $\text{PI}_3$ . ويكون تأثير ذرة Sb معاكساً؛ لأنها الذرة المركزية الأقل كهروسالبية. فتجذب الإلكترونات المشتركة بعيداً عن Sb، مما يقلل التناظرات بين روابط  $\text{Sb}-\text{I}$ . ويترتب على ذلك أن يكون تأثير الزوج الحر كبيراً في  $\text{SbI}_3$ ، والذي له الزاوية الأقل.

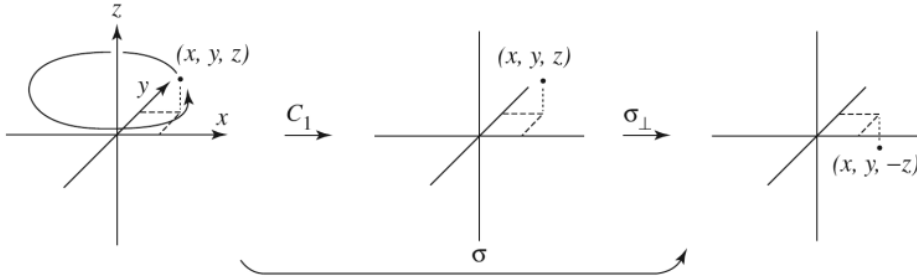
ومن الممكن استخدام نقاشات الحجم الذري لهذه المركبات؛ بحيث تنتج زوايا أكبر بوجود ذرات خارجية أكبر، وزوايا أصغر بوجود ذرات مركزية أكبر.

### الفصل الرابع

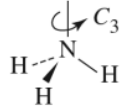
1-4 تتكون  $S_2$  من  $C_2$  متبوعة بـ  $\sigma_1$ ، وكما يتضح من الشكل أدناه فإنها مماثلة لـ  $i$ :



تتكون S1 من C1 متبوعة بـ  $\sigma_v$ ، وكما يتضح من الشكل أدناه فإنها مماثلة لـ  $\sigma_v$ :



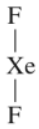
2-4 للأمونيا محور ثلاثي من خلال N، عمودي على مستوى ذرات الهيدروجين الثلاثة، وثلاثة من مستويات المرآة، كل منها محتوية على N وواحدة من H.  $3\sigma_v$  و  $2C_3$



لمركب الهكسان الحلقي ذي هيئة القارب محور  $C_2$  عمودي على مستوى ذرات الكربون الأربعة السفلى، ويكون مستويا المرآة المحتويين على هذا المحور عموديين على بعضهما.  $2\sigma_v$  و  $C_2$ .



لمركب الهكسان الحلقي ذي هيئة الكرسي محور  $C_3$  عمودي على متوسط مستوى الحلقة، وتمر ثلاثة محاور  $C_2$  عمودية بين ذرات الكربون، في حين تمر ثلاثة مستويات مرآة من خلال ذرات الكربون المعاكسة، وعمودية على متوسط مستوى الحلقة. ويحتوي أيضاً على مركز انقلاب ومحور  $S_6$  على خط واحد مع محور  $C_3$ . وسيكون وجود نموذج مفيداً جداً لتحليل هذا المركب.  $2C_3, 3C_2, 3\sigma_h, 3\sigma_v, i, 2S_6$ .  
مركب  $XeF_2$  خطي، بمحور  $C_\infty$  من خلال الأتوية الثلاثة وعدد لا نهائي من محاور  $C_2$  المتعامدة، ومستوى مرآة أفقي (وهو أيضاً مركز انقلاب)، وعدد لا نهائي من مستويات المرآة المحتوية على محور  $C_\infty$  و  $C_2$  و  $\sigma_v$ ،  $i = \sigma_h, \infty \sigma_v, C_2 \infty C_\infty$ .



3-4 للعديد من الجزيئات أدناه عناصر تماثل إضافية، إضافة إلى تلك المستخدمة لتحديد الزمرة النقطية. ارجع إلى جداول الرموز في الملحق C للقائمة الكاملة لكل زمرة.

يمر مستوى مرآة من خلال الذرات جميعها في  $N_2F_2$ ، وهو مستوى  $\sigma_h$ ، ويكون عمودياً على محور  $C_2$  من خلال رابطة N=N، ولا يوجد أي عناصر تماثل أخرى. لذا فهو  $C_{2h}$ .

ولمركب  $B(OH)_3$  أيضاً مستوى مرآة، وهو مستوى الجزيء، ويكون عمودياً على محور  $C_3$  المار من خلال ذرات B. ولا يوجد غيره أيضاً. لذا فهو  $C_{3h}$ .

لمركب  $H_2O$  محور  $C_2$  في مستوى الرسم من خلال ذرة O وبين ذرتي H. وله أيضاً مستويا مرآة، أحدهما في مستوى الرسم، والآخر عمودي عليه. وبالإجمال يكون  $C_{2v}$ .

لمركب  $PCl_3$  محور  $C_3$  من خلال ذرة P وعلى أبعاد متساوية من ذرات Cl الثلاثة. وكما في  $NH_3$ ، فله أيضاً ثلاثة مستويات  $\sigma_v$ ، يمر كل منها من خلال ذرة P وواحدة من ذرات Cl. وبالإجمال يكون  $C_{3v}$ .

لمركب  $BrF_5$  محور  $C_4$  واحد من خلال ذرة Br وذرة F في مستوى الرسم، وكذلك مستويا  $\sigma_v$  (يمر كل منهما من خلال ذرة Br وذرة F في مستوى الرسم، وذرتين من ذرات F الأخرى)، ومستويا  $\sigma_h$  بين ذرات F الاستوائية. وإجمالاً يكون  $C_{4v}$ .

إن مركبات HF و CO و HCN جميعها خطية، بمحور دوران لا نهائي من خلال مركز الذرات جميعها. وهناك أيضاً عدد لا نهائي من مستويات  $\sigma_v$ ، تحتوي جميعها على محور  $C_\infty$ . وإجمالاً يكون  $C_{\infty v}$ .

لمركب  $N_2H_4$  محور  $C_2$  عمودي على رابطة N-N، وهو يقسم الزاوية بين الزوجين الحرين. وبسبب عدم وجود أي عناصر تماثل أخرى، فهو  $C_2$ .

$$\Gamma_3 = A_2 + B_1 + B_2 + 2E \text{ جـ.}$$

$C_{4v}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\Gamma_3$	7	-1	-1	-1	-1
$A_1$	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	1	-1
$B_2$	1	-1	1	-1	1
$E$	2	0	-2	0	0

$$\text{For } A_1: \frac{1}{8} \times [(7 \times 1) + 2((-1) \times 1) + ((-1) \times 1) + 2((-1) \times 1) + 2((-1) \times 1)] = 0$$

$$\text{For } A_2: \frac{1}{8} \times [(7 \times 1) + 2((-1) \times 1) + ((-1) \times 1) + 2((-1) \times (-1)) + 2((-1) \times (-1))] = 1$$

$$\text{For } B_1: \frac{1}{8} \times [(7 \times 1) + 2((-1) \times (-1)) + ((-1) \times 1) + 2((-1) \times 1) + 2((-1) \times (-1))] = 1$$

$$\text{For } B_2: \frac{1}{8} \times [(7 \times 1) + 2((-1) \times (-1)) + ((-1) \times 1) + 2((-1) \times (-1)) + 2((-1) \times 1)] = 1$$

$$\text{For } E: \frac{1}{8} \times [(7 \times 2) + 2((-1) \times 0) + ((-1) \times (-2)) + 2((-1) \times 0) + 2((-1) \times 0)] = 2$$

#### 8-4 التحليل الاهتزازي لـ $\text{NH}_3$ :

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$	
$\Gamma$	12	0	2	
$A_1$	1	1	1	$z$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$
$E$	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$

$$A_1: \frac{1}{6}[(12 \times 1) + 2(0 \times 1) + 3(2 \times 1)] = 3 \quad \text{أ.}$$

$$A_2: \frac{1}{6}[(12 \times 1) + 2(0 \times 1) + 3(2 \times (-1))] = 1$$

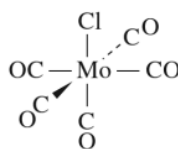
$$E: \frac{1}{6}[(12 \times 2) + 2(0 \times (-1)) + 3(2 \times 0)] = 4$$

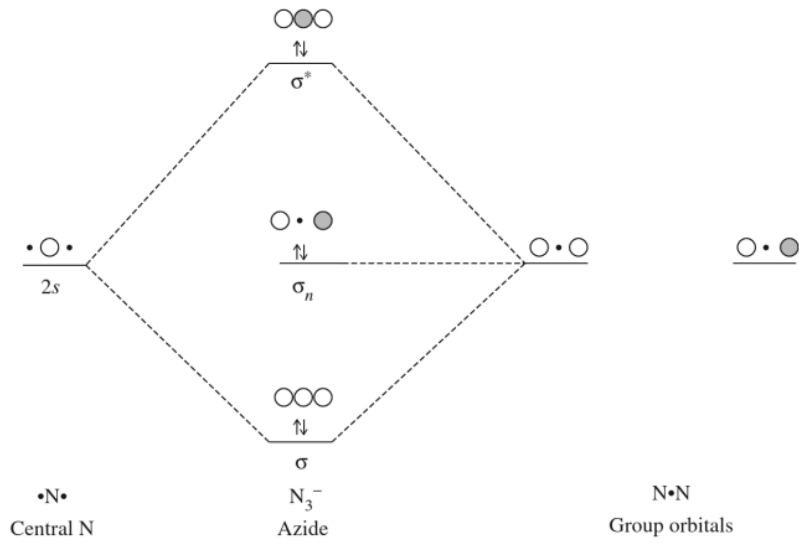
$$\Gamma = 3A_1 + A_2 + 4E$$

- ب. الانتقالية:  $A_1 + E$ ، بناءً على قيم  $z, y, x$  في الجدول.  
 الدورانية:  $A_2 + E$ ، بناءً على قيم  $R_z, R_y, R_x$  في الجدول.  
 الاهتزازية: يتبقى  $2A_1 + 2E$  من المجموع الكلي، بحيث إن اهتزازي  $A_1$  هما الشد المتماثل والثني المتماثل. وتكون اهتزازات  $E$  غير متماثلة.  
 ج. توجد ثلاثة أنماط انسحابية، وثلاثة أنماط دورانية، وستة أنماط اهتزازية، بمجموع يساوي 12 نمطاً. ويوجد 4 ذرات في الجزيء، فإن  $3N = 12$  فهناك 3N درجة حرية لجزيء الأمونيا.  
 د. الأنماط الاهتزازية جميعها نشطة بما يتعلق بطيف الأشعة تحت الحمراء (IR) (تحتوي جميعها على تماثل  $(x, y, z)$ ).

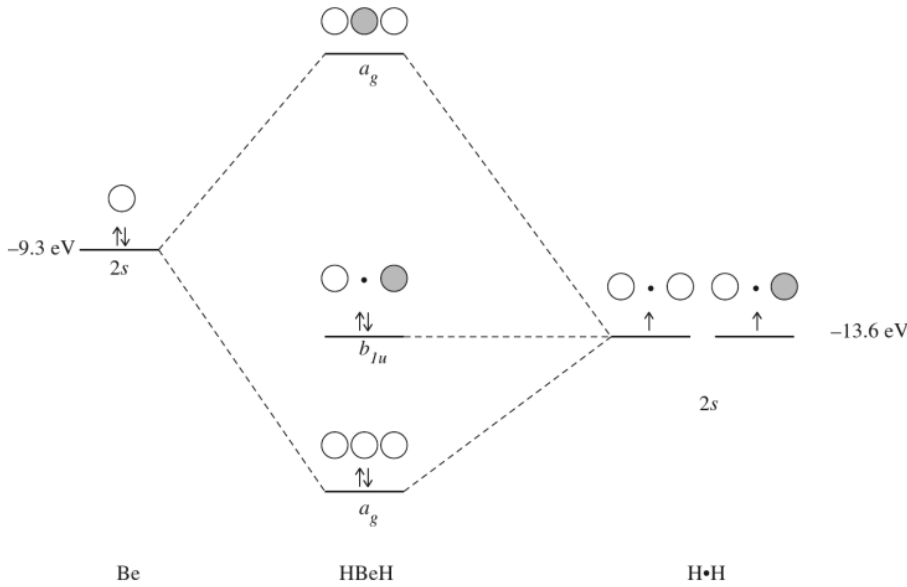
#### 9-4 بأخذ أنماط C-O الشَّدِّيَّة لـ $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ (بحيث تؤخذ المتجهات بين ذرات C وO فقط):

$C_{4v}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
$\Gamma$	5	1	1	3	1	
$A_1$	1	1	1	1	1	$z$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$
$B_1$	1	-1	1	1	-1	
$B_2$	1	-1	1	-1	1	
$E$	2	0	-2	0	0	$(x, y) (R_x, R_y)$





7-5 مدارات  $BeH_2$  الجزيئية:



8-5 أ. المركب  $PF_5$  شكل ثنائي الهرم الثلاثي بتمائل  $D_{3h}$ . ومن الممكن إيجاد مدارات المجموعة مدارات الفلور  $2s$  أو  $2p$  الخمسة من التمثيلات المختزلة (تتجه محاور  $y$  نحو  $p$ ).

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$		
$\Gamma$	5	2	1	3	0	3		
$A_1'$	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_2'$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$	
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y)$	$(x^2 - y^2, xy)$
$A_1''$	1	1	1	-1	-1	-1		
$A_2''$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$	
$E''$	2	-1	0	-2	1	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

ويمكن التحقق من الاختزال لـ  $\Gamma = 2A_1' + E' + A_2''$  بالخطوات المعتادة.

وحينها تكون مدارات p المطابقة هي: 3s، و  $3d_z^2$  و  $3p_x$  و  $3p_y$  و  $3p_z$  لمهجنات  $d_{sp^3}$ .

ب. لمركب  $[PtCl_4]^{2-}$  شكل المربع المستوي زمرة  $D_{4h}$ . ومن الممكن إيجاد مدارات المجموعة من التمثيلات المختزلة، حيث  $\Gamma = A_{1g} + B_{1g} + E_u$ .

$D_{4h}$	E	$2C_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
$\Gamma$	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)

وتكون حينها مدارات Pt المستخدمة في الربط هي: s و  $d_z^2$  (كلاهما  $A_{1g}$ )، و  $d_{x^2-y^2}$  و  $d_{xy}$  ( $B_{1g}$ ) و  $p_x$  و  $p_y$  و  $p_z$  ( $E_u$ ).  
ويسمح التماثل بمجموعتين من المهجنات  $d_{sp^2}$  أو  $d^2p^2$ .

9-5 لمركب  $SOCl_2$  مستوى مرآة واحد يعود إلى الزمرة  $C_s$ . وباستخدام مدارات s على ذرة O وذرتي Cl، فإننا نستطيع الحصول على التمثيل المختزل ومكوناته المختزلة، كما هو مبين في الجدول:

$C_s$	E	$\sigma_h$		
$\Gamma$	3	1		
$A'$	1	1	x, y, $R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
$A''$	1	-1	z, $R_x, R_y$	yz, xz

$$\Gamma = 2A' + A''$$

وتكون مدارات الكبريت المستخدمة في ترابط s هي مدارات  $3p_x$ ، و  $3p_y$ ، و  $3p_z$ .

ومن الممكن أن تشتمل على 3s، ولكن يتطلب الشكل غير القطبي للمركب أن يتم استخدام مدارات p الثلاثة جميعها.

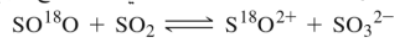
$$\Gamma = 2A' + A''$$

## 1-6 الفصل السادس

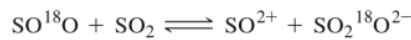
يزيد  $IF_5 + SbF_5 \rightleftharpoons IF_4^+ + SbF_6^-$  من تركيز  $IF_4^+$ ، وهو الحمض في هذا المذيب،

وينجم عن  $IF_5 + F^- \rightleftharpoons IF_6^-$  زيادة تركيز  $IF_6^-$ ، وهي القاعدة في هذا المذيب.

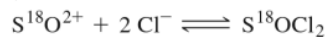
2-6 إذا تم وسم  $SO_2$  بـ  $^{18}O$  فسيكون  $SO^{18}O$ . وعندها سيعطي تفاعله مع جزيء  $SO_2$  آخر النتائج التالية:



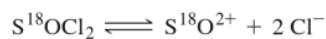
أو



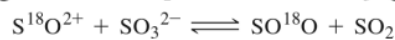
وإذا تفاعل الناتج  $S^{18}O^{2+}$  مع  $Cl^-$ ، فستكون النتيجة هي  $SOCl_2$  الموسوم:

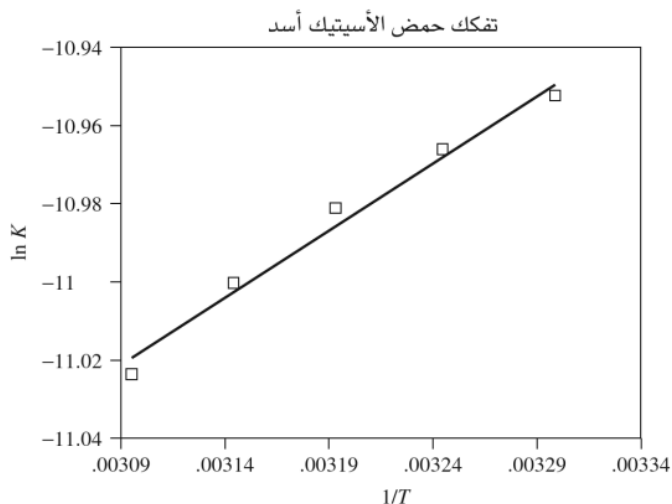


وإذا كان  $SOCl_2$  موسومًا، فإنه سيكون  $S^{18}O^{2+}$  مرة أخرى عندما يتفكك:



ولكن إذا تفاعل هذا الناتج مع  $SO_3^{2-}$ ، المتكون من تفكك  $SO_2$ ، فسيكون الناتج  $SO_2$  الموسوم:



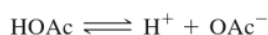


	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	أ. 8-6
$pK_a (9 - 7n)$	2	7	
$pK_a (8 - 5n)$	3	8	
$pK_a (exptl)$	1.9	7.2	
	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ب. 8-6
$pK_a (9 - 7n)$	2	7	
$pK_a (8 - 5n)$	3	8	
$pK_a (exptl)$	1.8	6.2	

9-6 يحتوي ثلاثي فلوريد البورون على ذرات فلور ساحبة لإلكترونات، في حين يحتوي ثلاثي ميثيل البورون على مجموعات ميثيل مانحة إلكترونات. ونتيجة لذلك يجب أن يكون ثلاثي فلوريد البورون الحمض الأقوى نحو الأمونيا بوجود ذرة بورون أكثر إيجابية. ولا يوجد هناك أي تأثيرات حجمية تذكر مع الأمونيا.

يجب التوصل إلى النتيجة نفسها بوجود قواعد أكبر حجماً؛ لأن BF<sub>3</sub> أقل حجماً، وله تأثير حجمي أقل بفض النظر عن بناء القاعدة. وفي هذه الحالة فإن BF<sub>3</sub> هو الحمض الأقوى نحو كل من القواعد المعاقة حجمياً وغير المعاقة حجمياً.

10-6 أ. يتفكك حمض الخل في الماء بشكل قليل فقط حسب المعادلة:

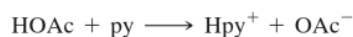


ويتفكك هيدروكسيد الصوديوم بشكل كامل إلى Na<sup>+</sup> و OH<sup>-</sup>. ويكون التفاعل الرئيس خلال المعايرة هو:



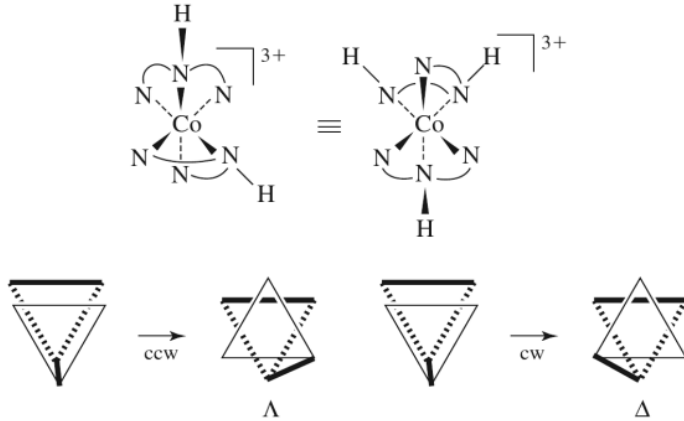
وتكون نصف كمية حمض الخل الأصلية موجودة عند نقطة الوسط كـ HOAc ونصفها كـ OAc<sup>-</sup>. وفي نقطة النهاية، يكون قد تم تحول كمية HOAc كلها إلى OAc<sup>-</sup> ويتكون المحلول بشكل أساسي من Na<sup>+</sup> و OAc<sup>-</sup>. ولا تتفاعل الزيادة التالية من OH<sup>-</sup>، بل تبقى كـ OH<sup>-</sup>.

ب. يتصرف حمض الخل كحمض قوي مع البيريدين مكوناً أيون البيريدينونيوم والخلات:

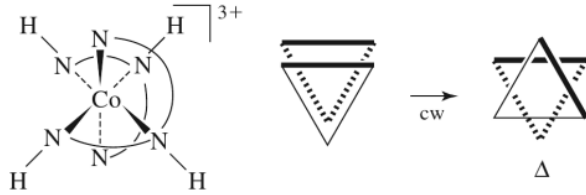




6-9 قد يكون التحليل أكثر سهولة إذا تم قلبه، بتدويره حول محور أفقي على مستوى الورقة. ويمكن فحص النتيجة على اليمين للحلقتين على المقدمة السفلى عند دورانهما على الحلقة الخلفية. ويكون أحدهما  $\Lambda$  والآخر  $\Delta$ :

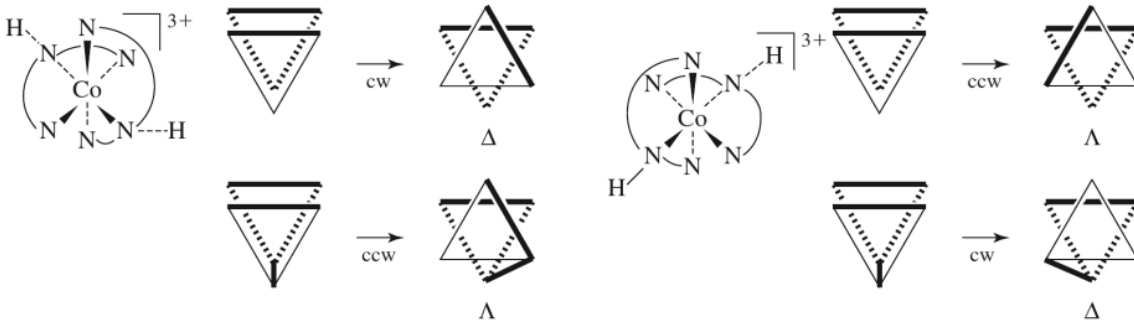


وعند تدوير المعقد لإحضار الحلقة العليا الأخرى (من الأعلى لليمين الخلفي) للموقع الأفقي، نجد أن إحدى الحلقات الأمامية هي بالمستوى نفسه، أما الأخرى فهي  $\Delta$ :



وبالإجمال  $\Lambda \Delta \Delta$ .

ويكون المتشكل الآخر بالصورة المحيطة، وله تركيبان من  $\Lambda$  وتركيبان من  $\Delta$ . وتكون المجموعة الأولى بالحلقات كما هو مبين بالأصل، على حين ترى المجموعة الثانية بعد عمل تدوير  $C_4$  في اتجاه عقارب الساعة حول المحور المار في المقدمة العليا والمؤخرة الخلفية قريباً من ذرات النيتروجين لثنائي إيثيلين أمين الأفقي.



الفصل العاشر

1-10 للنتروجين ثلاثة إلكترونات بمستوى  $2p$  ب  $m_l = -1, 0, 1$  وجميعها ب  $m_s = +\frac{1}{2}$ .

$$M_S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}, \quad M_L = -1 + 0 + 1 = 0, \quad \text{so } S = \frac{3}{2} \text{ and } L = 0.$$

2-10 حيث  $n$  عدد الإلكترونات غير المتزاوجة،  $S = n/2$

$$4S(S + 1) = 4(n/2)(n/2 + 1) = n^2 + 2n = n(n + 2), \quad \text{so } \sqrt{4S(S + 1)} = \sqrt{n(n + 2)}$$

3-10 التوزيع الإلكتروني لـ Fe هو  $4s^2 3d^6$ ، بوجود أربعة إلكترونات غير متزاوجة، ونجد من المعادلة الموجودة في التمرين 2-10:

$$\mu = \sqrt{4(4+2)} = 4.9 \mu_B \text{ (مغنون بور)}$$

التوزيع الإلكتروني لـ  $Fe^{2+}$  هو  $3d^6$  (يتم فقدان إلكترونات  $4s$  أولاً)، بوجود أربعة إلكترونات غير متزاوجة:

$$\mu = \sqrt{4(4+2)} = 4.9 \mu_B$$

التوزيع الإلكتروني لـ Cr هو  $4s^2 3d^5$  بوجود ستة إلكترونات غير متزاوجة:

$$\mu = \sqrt{6(6+2)} = 6.9 \mu_B$$

التوزيع الإلكتروني لـ  $Cr^{3+}$  هو  $3d^3$  بوجود ثلاثة إلكترونات غير متزاوجة:

$$\mu = \sqrt{3(3+2)} = 3.9 \mu_B$$

التوزيع الإلكتروني لـ Cu هو  $4s^1 3d^{10}$  بوجود إلكترون غير متزاوج واحد:

$$\mu = \sqrt{1(1+2)} = 1.7 \mu_B$$

التوزيع الإلكتروني لـ  $Cu^{2+}$  هو  $3d^9$  بوجود إلكترون غير متزاوج واحد:

$$\mu = \sqrt{1(1+2)} = 1.7 \mu_B$$

4-10 يكون تبادل الإلكترونات بين المستويات ممكناً إذا كان المستويان متقاربين في الطاقة. وفي هذه الحالة يكون أيون d5 عالي المغزل محتوياً على خمسة إلكترونات غير متزاوجة وعشرة احتمالات تبادل (1-1، 2-1، 3-1، 4-1، 5-1 و 3-2، 4-2، 5-2، 4-3، 5-3، 5-4)، لذا تكون طاقة التبادل  $10P_e$ . وإذا كانت المستويات مفصولة بطاقة كافية لمنع التبادل (ولكنها غير كافية لإجبارها على التزاوج)، فيكون لأيون  $d^5$  عالي المغزل ثلاثة احتمالات تبادل في مستوى  $t_{2g}$  (1-1، 2-1، 3-2)، واحتمال تبادل واحد في مستوى  $e_g$  (5-4) حتى تكون طاقة التبادل الكلية مساوية لـ  $4P_e$ .

إن لإلكترون d5 منخفض المغزل إلكترونات غير متزاوج واحد. ويكون لمجموعة مكونة من ثلاثة بالمغزل نفسه ثلاثة احتمالات تبادل هي: (1-1، 2-1، 3-2)، أما لمجموعة من احتمالين فلها تبادل واحد (5-4)، ليكون المجموع أربعة، وطاقة التبادل الكلية  $4P_e$ .

5-10 إن الإلكترونات الستة لأيون  $d^6$  منخفض المغزل جميعها في مستويات  $t_{2g}$  المنخفضة، وكل منها عند  $-2/5\Delta_o$ ، لذا فإن LFSE الكلية =  $6(-2/5\Delta_o) = -12/5\Delta_o$ .

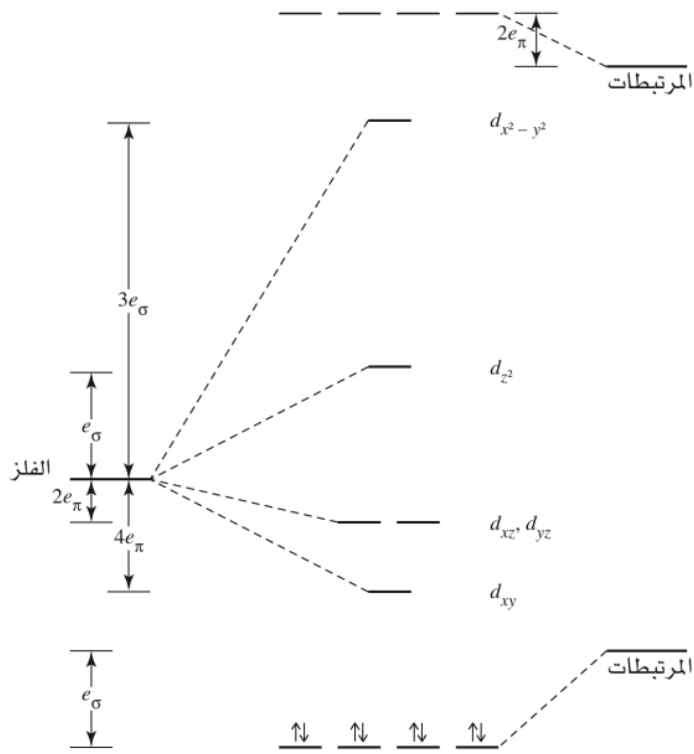
لأيون  $d^6$  عالي المغزل أربعة إلكترونات في مستويات  $t_{2g}$  عند  $-2/5\Delta_o$  وإلكترونان في مستويات  $e_g$  عند  $3/5\Delta_o$ ، فيكون  $-2/5\Delta_o = 4(-2/5\Delta_o) + 2(3/5\Delta_o)$ .

6-10 يمكن إيجاد تمثيل مدارات  $\pi$  الخاصة بثمانية الأوجه عن طريق استخدام إحداثيات x و z لليجنندات الموجودة في الشكل 8-10. وتكون رموز عمليات التماثل في الصف المعلم بـ  $\Gamma_\pi$  في الجدول 8-10. إن بعض المتجهات في عمليات  $C_2$ ،  $C_4$ ، و s لا تتحرك، ولكنها توازن بمتجهات معكوسة الاتجاه. فقط عمليات E و  $C_2=C_4^2$  لها مجاميع لا تساوي صفراً، لذا فهي الحرة المستخدمة لإيجاد التمثيلات غير المختزلة.

$O_h$	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
$\Gamma_\pi$	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0	
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	$(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ $(p_x, p_y, p_z)$
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

$$T_{1g}, T_{2g}, T_{1u}, \text{ and } T_{2u} \text{ each total} = \frac{1}{48} [(12 \times 3) + 3(-4)(-1)] = 1.$$

مجموع كل من  $T_{1g}$  و  $T_{2g}$  و  $T_{1u}$  و  $T_{2u}$  على حدة =  $\frac{1}{48} [(12 \times 3) + 3(-4)(-1)] = 1$  ومجموع التمثيلات الأخرى جميعها صفراً.



11-10 انظر الجدول 5-10 لتوزيعات المغزلين العالي والمنخفض.

عدد الإلكترونات	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
الدوران المرتفع										
$e_g$	0	0	0	1	2	2	2	2	3	4
Jahn-Teller		w	w	s		w	w		s	
$t_{2g}$		1	2	3	3	3	4	5	6	6
الدوران المنخفض										
$e_g$	0	0	0	0	0	0	1	2	3	4
Jahn-Teller		w	w		w	w	s		s	
$t_{2g}$		1	2	3	4	5	6	6	6	6

ويكون لحالات J-T الضعيفة إحلال غير متساوٍ لمدارات  $t_{2g}$ ، في حين يكون لحالات J-T القوية إحلال غير متساوٍ لمدارات  $e_g$ .

الفصل الحادي عشر 1-11 جدول الحالات المصغرة لـ  $d^2$ :

		$M_S$		
		-1	0	+1
$M_L$	+4		$2^+ 2^-$	
	+3	$2^- 1^-$	$2^+ 1^-$ $2^- 1^+$	$2^+ 1^+$
	+2	$2^- 0^-$	$2^+ 0^-$ $2^- 0^+$ $1^+ 1^-$	$2^+ 0^+$
	+1	$2^- -1^-$ $1^- 0^-$	$2^+ -1^-$ $2^- -1^+$ $1^+ 0^-$ $1^- 0^+$	$2^+ -1^+$ $1^+ 0^+$
	0	$-2^- 2^-$ $-1^- 1^-$	$-2^+ 2^-$ $-1^+ 1^-$ $0^+ 0^-$ $-1^- 1^+$ $-2^- 2^+$	$-2^+ 2^+$ $-1^+ 1^+$
	-1	$-1^- 0^-$ $-2^- 1^-$	$-1^+ 0^-$ $-1^- 0^+$ $-2^- 1^+$ $-2^+ 1^-$	$-1^+ 0^+$ $-2^+ 1^+$
	-2	$-2^- 0^-$	$-1^+ -1^-$ $-2^+ 0^-$ $-2^- 0^+$	$-2^+ 0^+$
	-3	$-2^- -1^-$	$-2^+ -1^-$ $-2^- -1^+$	$-2^+ -1^+$
	-4		$-2^+ -2^-$	

${}^2D \quad L = 2, S = \frac{1}{2}$

$M_L = -2, -1, 0, 1, 2$

$M_S = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

		$M_S$	
		$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$
$M_L$	+2	x	x
	+1	x	x
	0	x	x
	-1	x	x
	-2	x	x

$L = 4, S = 0, J = 4$

$L = 3, S = 1, J = 4, 3, 2$

$L = 2, S = 0, J = 2$

$L = 1, S = 1, J = 2, 1, 0$

$L = 0, S = 0, J = 0$

${}^1P \quad L = 1, S = 0$

$M_L = -1, 0, 1$

$M_S = 0$

		$M_S$
		0
$M_L$	+1	x
	0	x
	-1	x

${}^1G$

${}^3F$

${}^1D$

${}^3P$

${}^1S$

${}^2S \quad L = 0, S = \frac{1}{2}$

$M_L = 0$

$M_S = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

		$M_S$	
		$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$
$M_L$	0	x	x

2-11

3-11

	A الطريقة		B الطريقة		3-13
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	Ni(II)	8	Ni	10	
	4 $\text{CN}^-$	8	4 CN	4	
			2-	2	
		<hr/>	<hr/>	<hr/>	
		16		16	
PtCl <sub>2</sub> en	Pt(II)	8	Pt	10	
	2 $\text{Cl}^-$	4	2 Cl	2	
	en	4	en	4	
		<hr/>		<hr/>	
		16		16	
RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Rh(I)	8	Rh	9	
	$\text{Cl}^-$	2	Cl	1	
	3 PPh <sub>3</sub>	6	3 PPh <sub>3</sub>	6	
		<hr/>		<hr/>	
		16		16	
IrCl(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ir(I)	8	Ir	9	
	$\text{Cl}^-$	2	Cl	1	
	CO	2	CO	2	
	2 PPh <sub>3</sub>	4	2 PPh <sub>3</sub>	4	
		<hr/>		<hr/>	
		16		16	

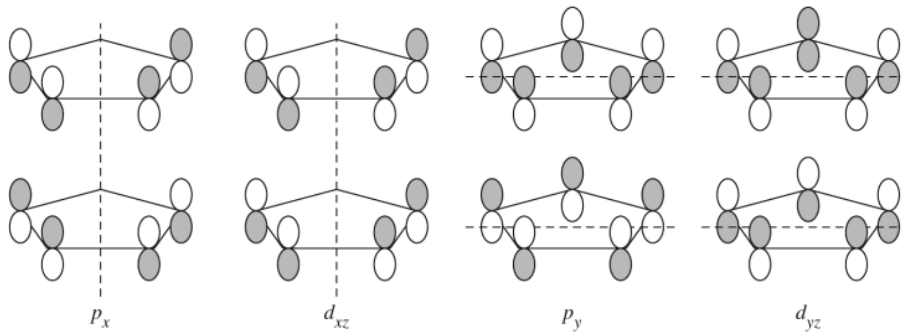
4-13 يتقارب مستويي  $\sigma$  و  $\pi$  لـ  $\text{N}_2$  في الطاقة ( انظر الفصل الخامس ) وهما متماثلان أو متشابهان. وتبتعد مستويات CO بعيداً في الطاقة وهي منحرفة في اتجاه C. لذا يكون التداخل الهندسي لـ CO أفضل، ويكون لـ CO صفات مانح  $\sigma$  ومستقبل  $\pi$  أفضل من  $\text{N}_2$ .

5-13 كلما ازدادت شحنة المعقد سالبية، تزداد درجة استقبال  $\pi$  من قبل ليجندات CO. وهذا يزيد امتلاء مدارات  $\pi^*$  لـ CO، مما يضعف رابطة الكربون - الأوكسجين. ومن ثم، فإن للمعقد  $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$  أطول رابطة C-O وللمعقد  $[\text{Mn}(\text{CO})_6]$  أقصرها.

6-13 تتكافأ طريقتا عدّ الإلكترونات لهذه المعقدات.

M(CO) <sub>4</sub>	(M = Ni, Pd)	M	10
		4 CO	$\frac{8}{18}$
M(CO) <sub>5</sub>	(M = Fe, Ru, Os)	M	8
		5 CO	$\frac{10}{18}$
M(CO) <sub>6</sub>	(M = Cr, Mo, W)	M	6
		6 CO	$\frac{12}{18}$
Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> (محلول) لكل Co		Co	9
		4 CO	8
		Co—Co	$\frac{1}{18}$
Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> صلب لكل Co		Co	9
		3 CO	6
		2 $\mu_2$ -CO	2
		Co—Co	$\frac{1}{18}$
Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub> لكل Fe		Fe	8
		3 CO	6
		3 $\mu_2$ -CO	3
		Fe—Fe	$\frac{1}{18}$
M <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> لكل M	(M = Mn, Tc, Re)	M	7
		5 CO	10
		M—M	$\frac{1}{18}$

مدارات المجموعة ذات العقدتين.



الطريقة A

الطريقة B

10-13

a.  $[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}][(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2](\text{CCH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4(\text{P}(\text{CH}_3)_2)_2)\text{W}$ 

	W <sup>+</sup>	5	W	6
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH	2		(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH	2
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2		(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub>	1
CCH <sub>3</sub>	3		CCH <sub>3</sub>	3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	4		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	4
	<u>16</u>		<u>16</u>	

b. Ta(Cp)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)

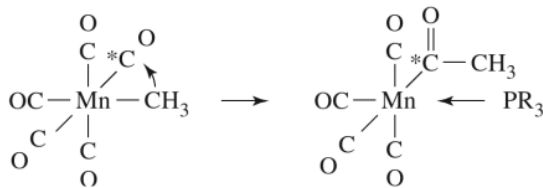
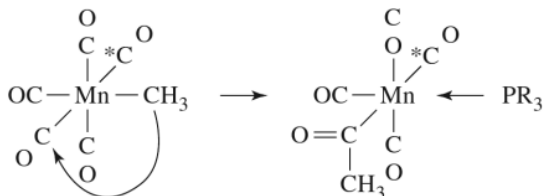
	Ta <sup>3+</sup>	2	Ta	5
2 Cp <sup>-</sup>	12		2 Cp	10
CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2		CH <sub>3</sub>	1
CH <sub>2</sub>	2		CH <sub>2</sub>	2
	<u>18</u>		<u>18</u>	

11-13 هناك احتمال كبير أن يكون هذا هو المتشكل fac (فاك)؛ بسبب وجود حزمتين فقط. يظهر متشكل mer

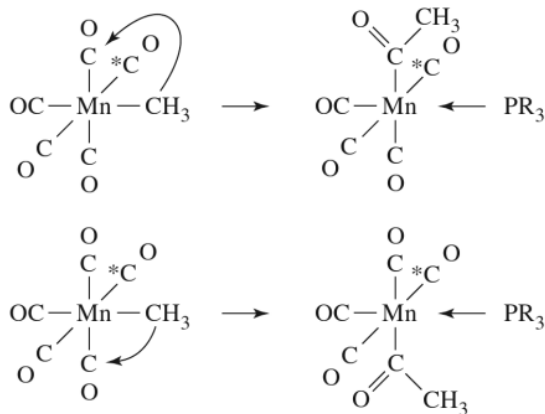
(مير) ثلاث حزم، وقد يظهر حزمتين اثنتين فقط إن تطابقت حزمتان منها بالطاقة.

12-13 يوجد ثلاث حزم طنين ل II في مدى CO (عند 194.98، و 189.92، و 188.98)، ومن المرجح أن يكون

المتشكل (فاك). ومن المتوقع أن يكون للمتشكل (مير) حزمتا كربونيل ذات بيئة مغناطيسية متكافئة وواحدة مختلفة.

1-14 الفصل الرابع عشر يكون ناتج سيس المحتوي على CO الموسوم بحالة سيس مع CH<sub>3</sub>. ويحرك عكس الميكانيكية <sup>13</sup>CO الخاصةبالأسيتيل من الجزيء بشكل كامل. أي أن المركب الناتج يجب ألا يحتوي على <sup>13</sup>C الموسوم أبداً.2-14 توزيع الناتج لتفاعل cis-CH<sub>3</sub>Mn(CO)<sub>4</sub>(<sup>13</sup>CO) مع PR<sub>3</sub>(R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, \*C=<sup>13</sup>C)25% يحتوي على <sup>13</sup>C في مركب CH<sub>3</sub>CO

25% يحتوي على  $^{13}\text{C}$  بحالة ترانس مع  $\text{CH}_3\text{CO}$



50% يحتوي على  $^{13}\text{C}$  بحالة سيس مع  $\text{CH}_3\text{CO}$

تحتوي النواتج جميعها على  $\text{PEt}_3$  بحالة سيس مع  $\text{CH}_3\text{CO}$ .

3-14 يكون لعكس هذا التفاعل إيثيلين مرتبطة عن طريق  $\pi$  ، وهيدريد مرتبطة مع Rh خلفية النطاق بوجود Rh متجهة نحو الكربون 1 من الإيثيلين، وذرة الهيدروجين متجهة نحو الكربون 2 من الإيثيلين. كما يحدث إدخال 1.2 من Rh و H على الرابطة المزدوجة.

4-14 تكون عملية الهيدروفورميريل لتحضير  $(\text{CH}_3)_3\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHO}$  من  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  هي نفسها الموجودة في الشكل 14-14 بوجود  $\text{R}=\text{CH}_3$

5-14 تفكك الليجاندا.

1. تناسق الأوليفين.

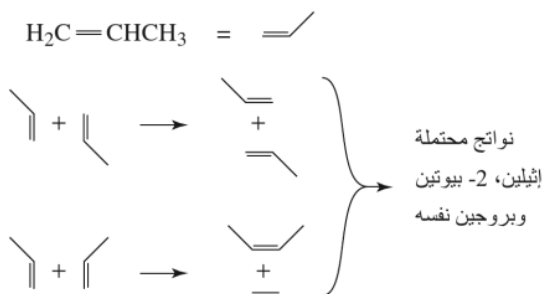
2. إدخال 1.2.

3. تناسق الليجاندا.

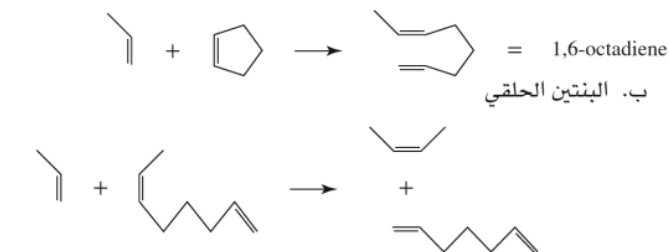
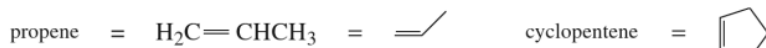
4. هجرة الألكيل (إدخال الكربونيل).

5. إضافة مؤكسدة.

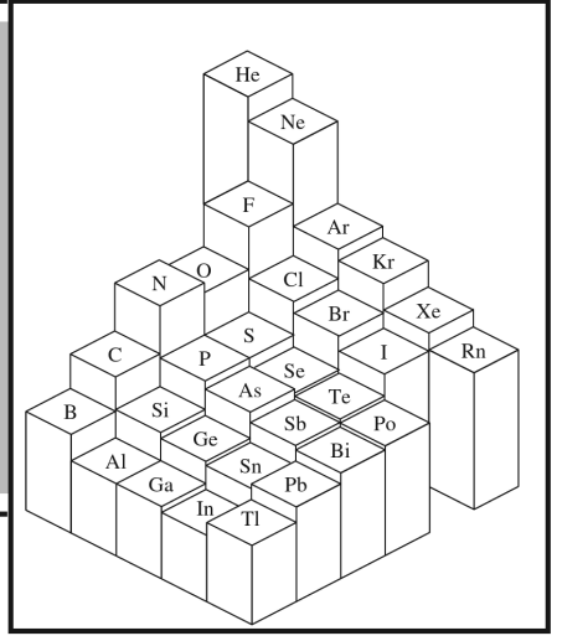
6. حذف اختزالي.



6-14 أ. تبادل مزدوج بين جزيئي بروبين  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3$ :



# الملحق B



إن القيم المعطاة هي أنصاف الأقطار البلورية لشانون التي تم حسابها باستخدام خرائط الكثافة الإلكترونية والمسافات البين - نووية من قيم الأشعة السينية. ويمكن رؤية بعض التوجهات في أنصاف الأقطار هذه كما يلي:

## الملحق 1 - B أنصاف الأقطار الأيونية

1. يزداد الحجم بازدياد الرقم التناسقي.
  2. يزداد الحجم لرقم تناسقي ما بزيادة  $Z$  خلال مجموعة دورية.
  3. يقل الحجم بازدياد الشحنة النووية للأيونات متساوية الإلكترونات.
  4. يقل الحجم بازدياد الشحنة الأيونية لقيمة  $Z$  نفسها.
  5. يقل الحجم بصورة غير منتظمة وبطيئة بازدياد  $Z$  لأيونات الفلزات الانتقالية، أو اللانثيدات، أو الأكتينيدات ذات الشحنة نفسها.
  6. تكون الأحجام الأكبر لأيونات عالية المغزل مقارنة بأيونات منخفضة المغزل للمركب نفسه والشحنة نفسها. وهناك عامل آخر ظاهري، ولكنه لم يوضح في الجدول، وهو النقصان في الحجم الأيوني بازدياد قوة مجال الأيون الموجب الذي يتم تحديده باستخدام شحنة الأيون الموجب وحجمه في البلورة.
- انظر O. Jonson.Inorg.Chem.. 1973, 12, 780 لمزيد من التفاصيل.



Z	الرقم التناسقي						
	2	4	6	8	10	12	14
1 H	-4						
2 He							
3 Li <sup>+</sup>		73	90	106			
4 Be <sup>2+</sup>		41	59				
5 B <sup>3+</sup>		25					
6 C <sup>4+</sup>		29					
7 N <sup>3-</sup>		132					
8 O <sup>2-</sup>	121	124	126	128			
OH <sup>-</sup>	118	121	123				
9 F <sup>-</sup>	115	117	119				
10 Ne							
11 Na <sup>+</sup>		113	116	132		153	
12 Mg <sup>2+</sup>		71	86	103			
13 Al <sup>3+</sup>		53	68				
14 Si <sup>4+</sup>		40	54				
15 P <sup>3+</sup>			58				
16 S <sup>2-</sup>			170				
17 Cl <sup>-</sup>			167				
18 Ar							
19 K <sup>+</sup>		151	152	165	173	178	
20 Ca <sup>2+</sup>			114	126	137	148	
21 Sc <sup>3+</sup>			89	101			
22 Ti <sup>2+</sup>			100				
Ti <sup>3+</sup>			81				
Ti <sup>4+</sup>		56	75	88			
23 V <sup>2+</sup>			93				
V <sup>3+</sup>			78				
24 Cr <sup>2+</sup>			hs 94				
Cr <sup>2+</sup>			ls 87				
Cr <sup>3+</sup>			76				
25 Mn <sup>2+</sup>		hs 80	hs 97				
Mn <sup>2+</sup>			ls 81				
Mn <sup>3+</sup>			hs 79				
Mn <sup>3+</sup>			ls 72				
26 Fe <sup>2+</sup>		hs 77	hs 92				
Fe <sup>2+</sup>			ls 75				
Fe <sup>3+</sup>		hs 63	hs 79				
Fe <sup>3+</sup>			ls 69				
27 Co <sup>2+</sup>		hs 72	hs 89				
Co <sup>2+</sup>			ls 79				
Co <sup>3+</sup>			hs 75				
Co <sup>3+</sup>			ls 69				
28 Ni <sup>2+</sup>		69	83				
Ni <sup>2+</sup>		sq 63					
Ni <sup>3+</sup>			hs 74				
Ni <sup>3+</sup>			ls 70				
29 Cu <sup>+</sup>	60	74	91				
Cu <sup>2+</sup>		71	87				
30 Zn <sup>2+</sup>		74	88	104			
31 Ga <sup>3+</sup>		61	76				

يتبع

Z	الرقم التناسقي						
	2	4	6	8	10	12	14
32 Ge <sup>4+</sup>		53	67				
33 As <sup>3+</sup>			72				
As <sup>5+</sup>		48	60				
34 Se <sup>2-</sup>			184				
35 Br <sup>-</sup>			182				
36 Kr							
37 Rb <sup>+</sup>			166	175	180	186	197
38 Sr <sup>2+</sup>			132	140	150	158	
39 Y <sup>3+</sup>			104				
40 Zr <sup>4+</sup>		73	86	98			
41 Nb <sup>3+</sup>			86				
Nb <sup>4+</sup>			82	93			
42 Mo <sup>3+</sup>			83				
Mo <sup>4+</sup>			79				
43 Tc <sup>4+</sup>			79				
44 Ru <sup>3+</sup>			82				
Ru <sup>4+</sup>			76				
45 Rh <sup>3+</sup>			81				
Rh <sup>4+</sup>			74				
46 Pd <sup>2+</sup>		sq 78	100				
47 Ag <sup>+</sup>	81	114	129	142			
Ag <sup>+</sup>		sq 116					
48 Cd <sup>2+</sup>		92	109	124		145	
49 In <sup>3+</sup>		76	94	106			
50 Sn <sup>4+</sup>		69	83	95			
51 Sb <sup>3+</sup>			90				
52 Te <sup>2-</sup>			207				
53 I <sup>-</sup>			206				
54 Xe							
55 Cs <sup>+</sup>			181	188	195	202	
56 Ba <sup>2+</sup>			149	156	166	175	
57 La <sup>3+</sup>			117	130	141	150	
58 Ce <sup>3+</sup>			115	128	139	148	
59 Pr <sup>3+</sup>			113	127			
60 Nd <sup>3+</sup>			112	125		141	
61 Pm <sup>3+</sup>			111	123			
62 Sm <sup>3+</sup>			110	122		138	
63 Eu <sup>3+</sup>			109	121			
64 Gd <sup>3+</sup>			108	119			
65 Tb <sup>3+</sup>			106	118			
66 Dy <sup>3+</sup>			105	117			
67 Ho <sup>3+</sup>			104	116	126		
68 Er <sup>3+</sup>			103	114			
69 Tm <sup>3+</sup>			102	113			
70 Yb <sup>3+</sup>			101	113			
71 Lu <sup>3+</sup>			100	112			
72 Hf <sup>4+</sup>		72	85	97			
73 Ta <sup>3+</sup>			86				
Ta <sup>4+</sup>			82				
74 W <sup>4+</sup>			80				
75 Re <sup>4+</sup>			77				
76 Os <sup>4+</sup>			77				

يتبع

Z	الرقم التناسقي						
	2	4	6	8	10	12	14
77 Ir <sup>3+</sup>			82				
Ir <sup>4+</sup>			77				
78 Pt <sup>2+</sup>		sq 74	94				
Pt <sup>4+</sup>			77				
79 Au <sup>+</sup>			151				
Au <sup>3+</sup>		sq 82	99				
80 Hg <sup>2+</sup>	83	110	116	128			
81 Tl <sup>3+</sup>		89	103	112			
82 Pb <sup>2+</sup>		112	133	143	154	163	
Pb <sup>4+</sup>		79	92	108			
83 Bi <sup>3+</sup>			117	131			
84 Po <sup>4+</sup>			108	122			
85 At <sup>7+</sup>			76				
86 Rn							
87 Fr <sup>+</sup>			194				
88 Ra <sup>2+</sup>				162		184	
89 Ac <sup>3+</sup>			126				
90 Th <sup>4+</sup>			108	119	127	135	

SOURCE: R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **1976**, A32, 751.

ملحوظة: hs: عالي المغزل، ls: منخفض المغزل، sq: مربع مستوي.

قيم CN = 4 هي لشكل رباعي الأوجه، إلا إذا تم تحديده كـ مربع مستوي. القيم جميعها بوحدة بيكومتر (pm).

### الملحق 2 - B

#### طاقة التأين

العدد الذري	العنصر	eV	kJ mol <sup>-1</sup>	العدد الذري	العنصر	eV	kJ mol <sup>-1</sup>
1	H	13.598	1,312.0	30	Zn	9.394	906.4
2	He	24.587	2,372.8	31	Ga	5.999	578.8
3	Li	5.392	520.2	32	Ge	7.899	762.1
4	Be	9.322	899.4	33	As	9.81	947
5	B	8.298	800.6	34	Se	9.752	940.9
6	C	11.260	1,086.5	35	Br	11.814	1,139.9
7	N	14.534	1,402.3	36	Kr	13.999	1,350.7
8	O	13.618	1,314.0	37	Rb	4.177	403.0
9	F	17.422	1,681.0	38	Sr	5.695	549.5
10	Ne	21.564	2,080.6	39	Y	6.38	616
11	Na	5.139	495.8	40	Zr	6.84	660
12	Mg	7.646	737.8	41	Nb	6.88	664
13	Al	5.986	577.6	42	Mo	7.099	684.9
14	Si	8.151	786.5	43	Tc	7.28	702
15	P	10.486	1,011.7	44	Ru	7.37	711
16	S	10.360	999.6	45	Rh	7.46	720
17	Cl	12.967	1,251.1	46	Pd	8.34	805
18	Ar	15.759	1,520.5	47	Ag	7.576	731.0
19	K	4.341	418.8	48	Cd	8.993	867.7
20	Ca	6.113	589.8	49	In	5.786	558.3
21	Sc	6.54	631	50	Sn	7.344	708.6
22	Ti	6.82	658	51	Sb	8.641	833.7
23	V	6.74	650	52	Te	9.009	869.2
24	Cr	6.766	652.8	53	I	10.451	1,008.4
25	Mn	7.435	717.4	54	Xe	12.130	1,170.4
26	Fe	7.870	759.3	55	Cs	3.894	375.7
27	Co	7.86	758	56	Ba	5.212	502.9
28	Ni	7.635	736.7	57	La	5.577	538.1
29	Cu	7.726	745.5	58	Ce	5.47	528

يتبع

معاملات القسوة للذرات والجذور (جميعها بـ eV)<sup>a</sup>

الذرة أو الذرة الحرة	$I$	$A$	$\chi$	$\eta$
F	17.42	3.40	10.41	7.01
H	13.60	0.75	7.18	6.43
OH	13.17	1.83	7.50	5.67
NH <sub>2</sub>	11.40	0.74	6.07	5.33
CN	14.02	3.82	8.92	5.10
CH <sub>3</sub>	9.82	0.08	4.96	4.87
Cl	13.01	3.62	8.31	4.70
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	8.38	-0.39	4.00	4.39
Br	11.84	3.36	7.60	4.24
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	9.20	1.1	5.2	4.1
NO <sub>2</sub>	>10.1	2.30	>6.2	>3.9
I	10.45	3.06	6.76	3.70
SiH <sub>3</sub>	8.14	1.41	4.78	3.37
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	8.85	2.35	5.60	3.25
Mn(CO) <sub>5</sub>	8.44	2.0	5.2	3.2
CH <sub>3</sub> S	8.06	1.9	5.0	3.1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S	8.63	2.47	5.50	3.08

SOURCE: R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 734.

a- تقارب قيم القسوة تلك لما يقابلها من أيونات

الحمض	$C_A$	$E_A$
Trimethylboron, B(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.70	6.14
Boron trifluoride (gas), BF <sub>3</sub>	1.62	9.88
Trimethylaluminum, Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.43	16.9
Iodine (standard), I <sub>2</sub>	1.00 <sup>a</sup>	1.00 <sup>a</sup>
Trimethylgallium, Ga(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.881	13.3
Iodine monochloride, ICl	0.830	5.10
Sulfur dioxide, SO <sub>2</sub>	0.808	0.920
Phenol, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	0.442	4.33
<i>tert</i> -Butyl alcohol, C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	0.300	2.04
Pyrrole, C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NH	0.295	2.54
Chloroform, CHCl <sub>3</sub>	0.159	3.02
القاعدة	$C_B$	$E_B$
1-Azabicyclo[2.2.2] octane, HC(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> N (quinuclidine)	13.2	0.704
Trimethylamine, (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	11.54	0.808
Triethylamine, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	11.09	0.991
Dimethylamine, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	8.73	1.09
Diethyl sulfide, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> S	7.40 <sup>a</sup>	0.339
Pyridine, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	6.40	1.17
Methylamine, CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	5.88	1.30
Pyridine-N-oxide, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NO	4.52	1.34
Tetrahydrofuran, C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	4.27	0.978
7-Oxabicyclo[2.2.1] heptane, C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	3.76	1.08
Ammonia, NH <sub>3</sub>	3.46	1.36
Diethyl ether, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	3.25	0.963
Dimethyl sulfoxide, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	2.85	1.34
N,N-dimethylacetamide, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCOCH <sub>3</sub>	2.58	1.32 <sup>a</sup>
<i>p</i> -Dioxane, O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	2.38	1.09
Acetone, CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	2.33	0.987
Acetonitrile, CH <sub>3</sub> CN	1.34	0.886
Benzene, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.681	0.525

SOURCE: R. S. Drago, *J. Chem. Educ.*, **1974**, 51, 300.

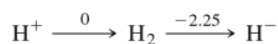
<sup>a</sup>: قيم مرجعية

### الملحق 6 - B

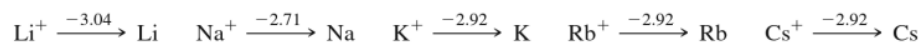
قيم  $E_B$  و  $C_B$  و  $E_A$  و  $C_A$ :

المحاليل الحمضية الملحق B - 7

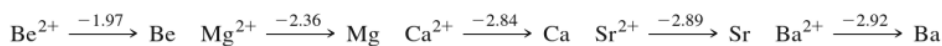
مخططات لاتييمر لعناصر مختارة



المجموعة 1



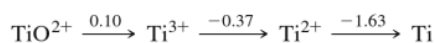
المجموعة 2



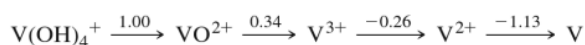
المجموعة 3



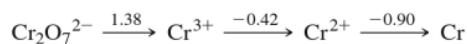
المجموعة 4



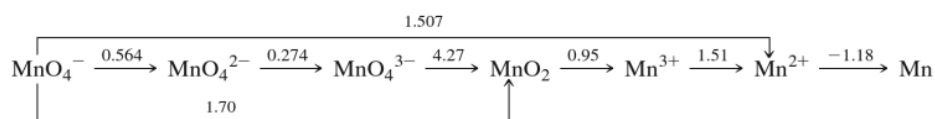
المجموعة 5



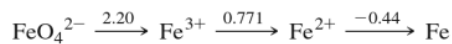
المجموعة 6



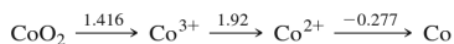
المجموعة 7



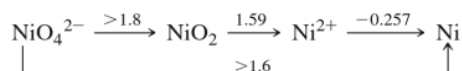
المجموعة 8



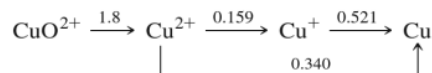
المجموعة 9



المجموعة 10

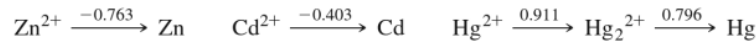


المجموعة 11

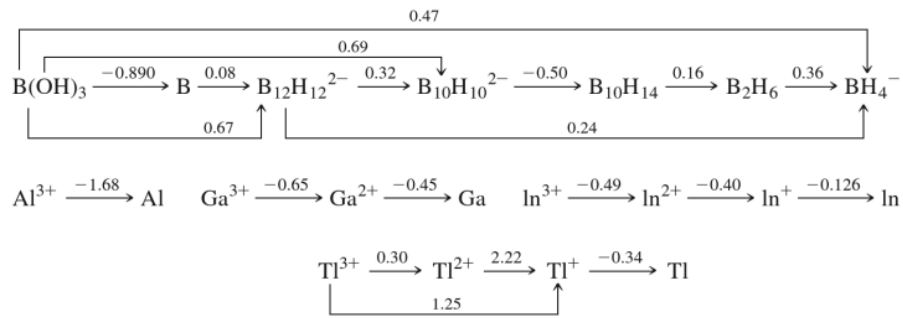


1- أخذت القيم من: A. J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan, eds., *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Marcel Dekker, New York, 1985; A. Kaczmarczyk, W. C. Nichols, W. H. Stockmayer, and T. B. Ames, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 1057; M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, 2d ed., translat-

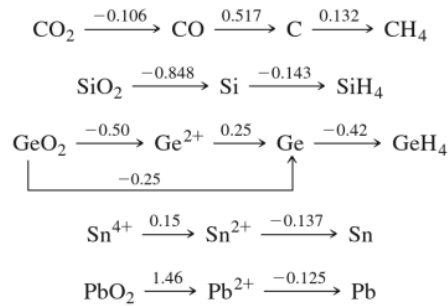
## المجموعة 12



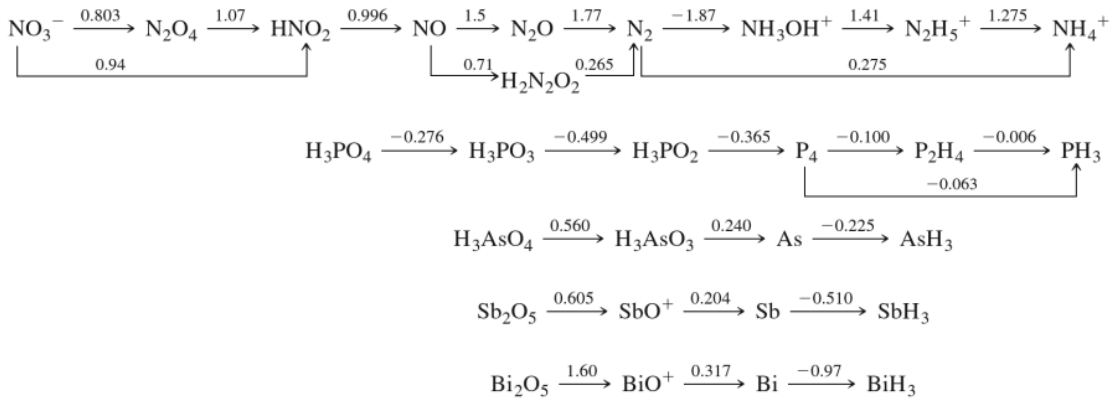
## المجموعة 13



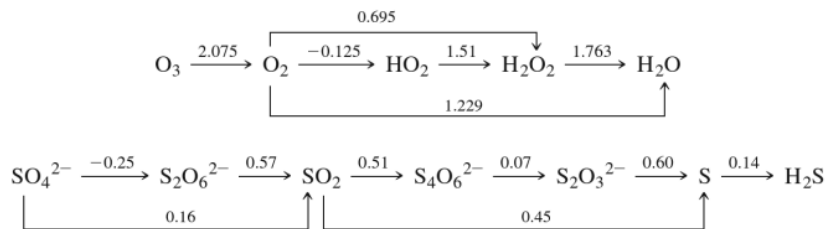
## المجموعة 14

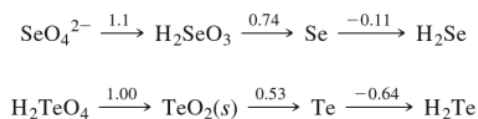


## المجموعة 15

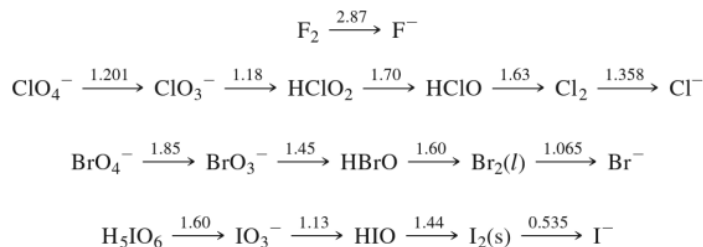


## المجموعة 16



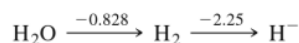


المجموعة 17

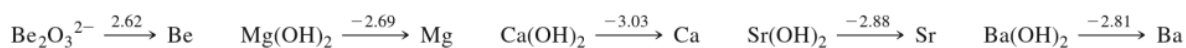


### المحاليل القاعدية

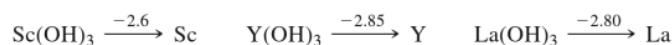
المجموعة 1



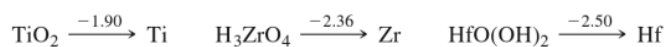
المجموعة 2



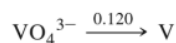
المجموعة 3



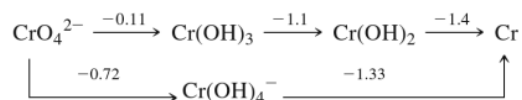
المجموعة 4



المجموعة 5



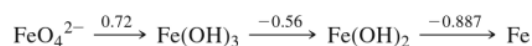
المجموعة 6



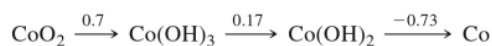
المجموعة 7



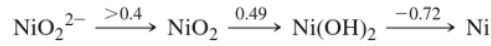
المجموعة 8



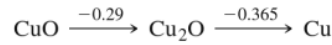
المجموعة 9



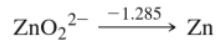
المجموعة 10



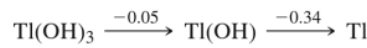
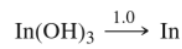
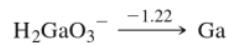
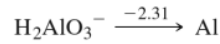
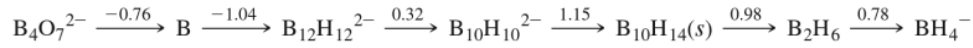
المجموعة 11



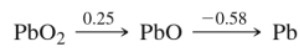
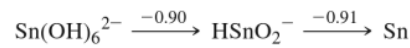
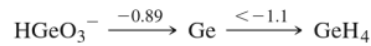
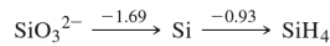
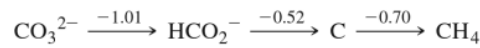
المجموعة 12



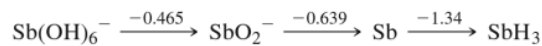
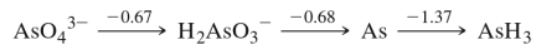
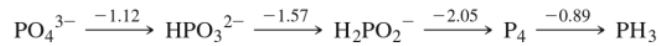
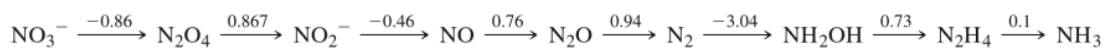
المجموعة 13



المجموعة 14



المجموعة 15

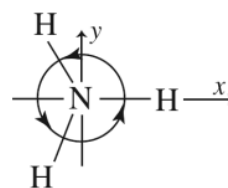




# الملحق

# C

# جداول الصفة



$$i = \sqrt{-1}; \varepsilon^* = \varepsilon \text{ with } -i \text{ substituted for } i.$$

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$	
$A_1$	1	1	1	$z$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$
$E$	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$

## 1. مجموعات التماثل المنخفض

$C_1$	$E$
$A$	1

$C_s$	$E$	$\sigma_h$		
$A'$	1	1	$x, y, R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
$A''$	1	-1	$z, R_x, R_y$	$yz, xz$

$C_i$	$E$	$i$		
$A_g$	1	1	$R_x, R_y, R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$
$A_u$	1	-1	$x, y, z$	

## 2. مجموعات $C_n$ , $C_{nv}$ و $C_{nh}$ :

### مجموعات $C_n$

$C_2$	$E$	$C_2$		
$A$	1	1	$z, R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
$B$	1	-1	$x, y, R_x, R_y$	$yz, xz$

$C_3$	$E$	$C_3$	$C_3^2$		
$A$	1	1	1	$z, R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$E$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\varepsilon$	$\varepsilon^*$	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (yz, xz)$

$\varepsilon = e^{(2\pi i)/3}$

$C_4$	$E$	$C_4$	$C_2$	$C_4^3$		
$A$	1	1	1	1	$z, R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$B$	1	-1	1	-1		$(x^2 - y^2, xy)$
$E$	$\left\{ \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix} \right\}$	$\begin{matrix} i \\ -i \end{matrix}$	$\begin{matrix} -1 \\ -1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} -i \\ i \end{matrix}$	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(yz, xz)$

$C_5$	$E$	$C_5$	$C_5^2$	$C_5^3$	$C_5^4$		
$A$	1	1	1	1	1	$z, R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$E_1$	$\left\{ \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix} \right\}$	$\begin{matrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon^{2*} \\ \varepsilon^2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{matrix}$	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(yz, xz)$
$E_2$	$\left\{ \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix} \right\}$	$\begin{matrix} \varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon^{2*} \\ \varepsilon^2 \end{matrix}$		$(x^2 - y^2, xy)$

$$\varepsilon = e^{(2\pi i)/5}$$

$C_6$	$E$	$C_6$	$C_3$	$C_2$	$C_3^2$	$C_6^5$		
$A$	1	1	1	1	1	1	$z, R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$B$	1	-1	1	-1	1	-1		
$E_1$	$\left\{ \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix} \right\}$	$\begin{matrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{matrix}$	$\begin{matrix} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{matrix}$	$\begin{matrix} -1 \\ -1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{matrix}$	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(yz, xz)$
$E_2$	$\left\{ \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix} \right\}$	$\begin{matrix} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{matrix}$	$\begin{matrix} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{matrix}$	$\begin{matrix} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{matrix}$		$(x^2 - y^2, xy)$

$$\varepsilon = e^{(\pi i)/3}$$

$C_7$	$E$	$C_7$	$C_7^2$	$C_7^3$	$C_7^4$	$C_7^5$	$C_7^6$		
$A$	1	1	1	1	1	1	1	$z, R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$E_1$	$\left\{ \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix} \right\}$	$\begin{matrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon^3 \\ \varepsilon^{3*} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon^{3*} \\ \varepsilon^3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon^{2*} \\ \varepsilon^2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{matrix}$	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(yz, xz)$
$E_2$	$\left\{ \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix} \right\}$	$\begin{matrix} \varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon^{3*} \\ \varepsilon^3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon^3 \\ \varepsilon^{3*} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon^{2*} \\ \varepsilon^2 \end{matrix}$		$(x^2 - y^2, xy)$
$E_3$	$\left\{ \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix} \right\}$	$\begin{matrix} \varepsilon^3 \\ \varepsilon^{3*} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon^2 \\ \varepsilon^2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon^{3*} \\ \varepsilon^3 \end{matrix}$		

$$\varepsilon = e^{(2\pi i)/7}$$

$C_8$	$E$	$C_8$	$C_4$	$C_2$	$C_4^3$	$C_8^3$	$C_8^5$	$C_8^7$		
$A$	1	1	1	1	1	1	1	1	$z, R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$B$	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1		
$E_1$	$\left\{ \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix} \right\}$	$\begin{matrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{matrix}$	$\begin{matrix} i \\ -i \end{matrix}$	$\begin{matrix} -1 \\ -1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} -i \\ i \end{matrix}$	$\begin{matrix} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{matrix}$	$\begin{matrix} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{matrix}$	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(yz, xz)$
$E_2$	$\left\{ \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix} \right\}$	$\begin{matrix} i \\ -i \end{matrix}$	$\begin{matrix} -1 \\ -1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} -1 \\ -1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} -i \\ i \end{matrix}$	$\begin{matrix} i \\ -i \end{matrix}$	$\begin{matrix} -i \\ i \end{matrix}$		$(x^2 - y^2, xy)$
$E_3$	$\left\{ \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix} \right\}$	$\begin{matrix} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{matrix}$	$\begin{matrix} i \\ -i \end{matrix}$	$\begin{matrix} -1 \\ -1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} -i \\ i \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{matrix}$	$\begin{matrix} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon^* \end{matrix}$		

$$\varepsilon = e^{(\pi i)/4}$$

مجموعات  $C_{nv}$

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$					
$A_1$	1	1	1	$z$				$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$				
$E$	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$				$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

$C_{4v}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$			
$A_1$	1	1	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$	
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$		
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$	
$B_2$	1	-1	1	-1	1		$xy$	
$E$	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(xz, yz)$	

$C_{5v}$	$E$	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$			
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$	
$A_2$	1	1	1	-1	$R_z$		
$E_1$	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(xz, yz)$	
$E_2$	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0		$(x^2 - y^2, xy)$	

$C_{6v}$	$E$	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	1	-1	1	-1	1	-1		
$B_2$	1	-1	1	-1	-1	1		
$E_1$	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_2$	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

مجموعات  $C_{nh}$ 

$C_{2h}$	$E$	$C_2$	$i$	$\sigma_h$			
$A_g$	1	1	1	1	$R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$	
$B_g$	1	-1	1	-1	$R_x, R_y$	$xz, yz$	
$A_u$	1	1	-1	-1	$z$		
$B_u$	1	-1	-1	1	$x, y$		

$C_{3h}$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_h$	$S_3$	$S_3^5$		
$A'$	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$E'$	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\varepsilon$	$\varepsilon^*$	1	$\varepsilon$	$\varepsilon^*$	$(x, y)$	$(x^2 - y^2, xy)$
$A''$	1	1	1	-1	-1	-1	$z$	
$E''$	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\varepsilon$	$\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

$\varepsilon = e^{(2\pi i)/3}$

$C_{4h}$	$E$	$C_4$	$C_2$	$C_4^3$	$i$	$S_4^3$	$\sigma_h$	$S_4$		
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$B_g$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		$x^2 - y^2, xy$
$E_g$	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$	$i$	-1	$-i$	1	$i$	-1	$-i$	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	$z$	
$B_u$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		
$E_u$	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$	$i$	-1	$-i$	-1	$-i$	1	$i$	$(x, y)$	

$C_{5h}$	$E$	$C_5$	$C_5^2$	$C_5^3$	$C_5^4$	$\sigma_h$	$S_5$	$S_5^7$	$S_5^3$	$S_5^9$		
$A'$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$E_1'$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^{2*} \\ \varepsilon^2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	1	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^{2*} \\ \varepsilon^2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	$(x, y)$	
$E_2'$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^{2*} \\ \varepsilon^2 \end{array} \right.$	1	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^{2*} \\ \varepsilon^2 \end{array} \right.$		$(x^2 - y^2, xy)$
$A''$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	$z$	
$E_1''$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^{2*} \\ \varepsilon^2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	-1	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^2 \\ -\varepsilon^{2*} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^{2*} \\ -\varepsilon^2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_2''$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^{2*} \\ \varepsilon^2 \end{array} \right.$	-1	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^2 \\ -\varepsilon^{2*} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^{2*} \\ -\varepsilon^2 \end{array} \right.$		

$\varepsilon = e^{(2\pi i)/5}$

$C_{6h}$	$E$	$C_6$	$C_3$	$C_2$	$C_3^2$	$C_6^5$	$i$	$S_3^5$	$S_6^5$	$\sigma_h$	$S_6$	$S_3$		
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$B_g$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
$E_{1g}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -1 \\ -1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	1	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	-1	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_{2g}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	1	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	1	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$		$(x^2 - y^2, xy)$
$A_u$	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	$z$	
$B_u$	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
$E_{1u}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -1 \\ -1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	-1	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	1	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$(x, y)$	
$E_{2u}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	-1	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	-1	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$		

$\varepsilon = e^{(\pi i)/3}$

3. مجموعات  $D_{nh}$  و  $D_{nv}$  و  $D_n$

مجموعات  $D_n$

$D_2$	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
$A$	1	1	1	1		$x^2, y^2, z^2$
$B_1$	1	1	-1	-1	$z, R_z$	$xy$
$B_2$	1	-1	1	-1	$y, R_y$	$xz$
$B_3$	1	-1	-1	1	$x, R_x$	$yz$

$D_3$	$E$	$2C_3$	$3C_2$		
$A_1$	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$z, R_z$	
$E$	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

$D_4$	$E$	$2C_4$	$C_2(=C_4^2)$	$2C_2'$	$2C_2''$		
$A_1$	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$z, R_z$	
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1		$xy$
$E$	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

$D_{6lt}$	$E$	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	$3C_2'$	$3C_2''$	$i$	$2S_3$	$2S_6$	$\sigma_h$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	$R_z$
$B_{1g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$(R_x, R_y)$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$(xz, yz)$
$E_{1g}$	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	$(x^2 - y^2, xy)$
$E_{2g}$	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0	
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	$z$
$A_{2u}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	
$B_{1u}$	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	
$E_{1u}$	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	$(x, y)$
$E_{2u}$	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	-1	-2	0	0	

$D_{8lt}$	$E$	$2C_8$	$2C_8^3$	$2C_4$	$C_2$	$4C_2'$	$4C_2''$	$i$	$2S_8$	$2S_8^3$	$2S_4$	$\sigma_h$	$4\sigma_d$	$4\sigma_v$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	$R_z$
$B_{1g}$	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	$(R_x, R_y)$
$B_{2g}$	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	$(xz, yz)$
$E_{1g}$	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	0	0	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	0	0	$(x^2 - y^2, xy)$
$E_{2g}$	2	0	0	-2	2	0	0	2	0	0	-2	2	0	0	
$E_{3g}$	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-2	0	0	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-2	0	0	
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	$z$
$A_{2u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	
$B_{1u}$	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	
$B_{2u}$	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	
$E_{1u}$	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	0	0	-2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	2	0	0	$(x, y)$
$E_{2u}$	2	0	0	-2	2	0	0	-2	0	0	2	-2	0	0	
$E_{3u}$	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-2	0	0	-2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	2	0	0	

4. المجموعات الخطية

$C_{\infty v}$	$E$	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\dots$	$\infty\sigma_v$		
$A_1 \equiv \Sigma^+$	1	1	$\dots$	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2 \equiv \Sigma^-$	1	1	$\dots$	-1	$R_z$	
$E_1 \equiv \Pi$	2	$2 \cos \phi$	$\dots$	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_2 \equiv \Delta$	2	$2 \cos 2\phi$	$\dots$	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$E_3 \equiv \Phi$	2	$2 \cos 3\phi$	$\dots$	0		
$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$		

$D_{\infty h}$	$E$	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\dots$	$\infty\sigma_v$	$i$	$2S_{\infty}^{\phi}$	$\dots$	$\infty C_2$		
$\Sigma_g^+$	1	1	$\dots$	1	1	1	$\dots$	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$\Sigma_g^-$	1	1	$\dots$	-1	1	1	$\dots$	-1	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$\Pi_g$	2	$2 \cos \phi$	$\dots$	0	2	$-2 \cos \phi$	$\dots$	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$\Delta_g$	2	$2 \cos 2\phi$	$\dots$	0	2	$2 \cos 2\phi$	$\dots$	0		
$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$		
$\Sigma_u^+$	1	1	$\dots$	1	-1	-1	$\dots$	-1	$z$	
$\Sigma_u^-$	1	1	$\dots$	-1	-1	-1	$\dots$	1		
$\Pi_u$	2	$2 \cos \phi$	$\dots$	0	-2	$2 \cos \phi$	$\dots$	0	$(x, y)$	
$\Delta_u$	2	$2 \cos 2\phi$	$\dots$	0	-2	$-2 \cos 2\phi$	$\dots$	0		
$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$		

5. مجموعات  $S_{2n}$

$S_4$	$E$	$S_4$	$C_2$	$S_4^3$		
$A$	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$B$	1	-1	1	-1	$z$	$x^2 - y^2, xy$
$E$	$\left\{ \begin{matrix} 1 & i \\ 1 & -i \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} i \\ -i \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -1 \\ -1 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -i \\ i \end{matrix} \right\}$	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

$S_6$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$i$	$S_6^5$	$S_6$		
$A_g$	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$E_g$	$\left\{ \begin{matrix} 1 & \varepsilon \\ 1 & \varepsilon^* \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{matrix} \right\}$	$(R_x, R_y)$	$x^2 - y^2, xy,$ $(xz, yz)$
$A_u$	1	1	1	-1	-1	-1	$z$	
$E_u$	$\left\{ \begin{matrix} 1 & \varepsilon \\ 1 & \varepsilon^* \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -1 \\ -1 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{matrix} \right\}$	$(x, y)$	

$\varepsilon = e^{(2\pi i)/3}$

$S_8$	$E$	$S_8$	$C_4$	$S_8^3$	$C_2$	$S_8^5$	$C_4^3$	$S_8^7$		
$A$	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$B$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$z$	
$E_1$	$\left\{ \begin{matrix} 1 & \varepsilon \\ 1 & \varepsilon^* \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} i \\ -i \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -1 \\ -1 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -i \\ i \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{matrix} \right\}$	$(x, y),$ $(R_x, R_y)$	
$E_2$	$\left\{ \begin{matrix} 1 & i \\ 1 & -i \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} i \\ -i \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -1 \\ 1 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -i \\ i \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} i \\ -i \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -1 \\ -1 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -i \\ i \end{matrix} \right\}$		$(x^2 - y^2, xy)$
$E_3$	$\left\{ \begin{matrix} 1 & -\varepsilon^* \\ 1 & -\varepsilon \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -i \\ i \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -1 \\ -1 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} i \\ -i \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{matrix} \right\}$		$(xz, yz)$

$\varepsilon = e^{(\pi i)/4}$

## 6. مجموعات رباعي الأوجه، وثمانني الأوجه، وعشرياني الأوجه:

$T$	$E$	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$		
$A$	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
$E$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T$	3	0	0	-1	$(R_x, R_y, R_z), (x, y, z)$	$(xy, xz, yz)$

$\varepsilon = e^{(2\pi i)/3}$

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$E$	2	-1	2	0	0	$(R_x, R_y, R_z)$	
$T_1$	3	0	-1	1	-1	$(x, y, z)$	
$T_2$	3	0	-1	-1	1		$(xy, xz, yz)$

$T_h$	$E$	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	$i$	$4S_6$	$4S_6^5$	$3\sigma_h$		
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
$E_g$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$E_u$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 \\ -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 \\ -1 \end{Bmatrix}$		
$T_g$	3	0	0	-1	3	0	0	-1	$(R_x, R_y, R_z)$	$(xy, xz, yz)$
$T_u$	3	0	0	-1	-3	0	0	1	$(x, y, z)$	

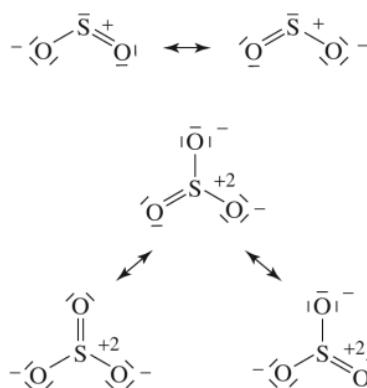
$\varepsilon = e^{(2\pi i)/3}$

$O$	$E$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$8C_3$	$6C_2$		
$A_1$	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2$	1	-1	1	1	-1		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$E$	2	0	2	-1	0	$(R_x, R_y, R_z), (x, y, z)$	
$T_1$	3	1	-1	0	-1		
$T_2$	3	-1	-1	0	1		$(xy, xz, yz)$

# الملحق

## D

### المخططات الإلكترونية النقطية والشحنة المتعارفة



#### رسم المخططات الإلكترونية النقطية

تبين مخططات لويس الإلكترونية النقطية عدد الروابط بين ذرات معينة واحتمالات الطنين. تختلف الطريقة المشروحة هنا، والمطورة من ميلر<sup>(1)</sup> التي تم تلخيصها من قبل ماليريتش<sup>(2)</sup>، بشكل بسيط عن الطرائق المعروضة في العديد من كتب الكيمياء العامة. ويكون النهج العام هو حساب عدد الروابط في الجزيء، ورسمها، ومن ثم إضافة إلكترونات الأزواج الحرة. وتكون الخطوات كما يلي:

1. حساب عدد الإلكترونات المطلوبة لتحقيق بناء التكافؤ الطبيعي للذرات كما لو كانت مستقلة بشكل كامل عن الذرات الأخرى. ويحتاج الهيدروجين إلى إلكترونين؛ في حين تحتاج الذرات الأخرى جميعها إلى 8 إلكترونات. ونستخدم الآن  $\text{NH}_3$  و  $\text{NO}_3^-$  كأمثلة:

3 ذرات هيدروجين، يحتاج كل منها إلى إلكترونين.	$3 \times 2 = 6$	$\text{NH}_3$
ذرة نيتروجين واحدة، تحتاج إلى 8 إلكترونات.	$1 \times 8 = 8$	
عدد الإلكترونات المطلوبة.	14	
3 ذرات أكسجين، تحتاج كل منها إلى 8 إلكترونات.	$3 \times 8 = 24$	$\text{NO}_3^-$
ذرة نيتروجين واحدة، تحتاج إلى 8 إلكترونات.	$1 \times 8 = 8$	
عدد الإلكترونات المطلوبة.	32	

1G.T. Miller, Jr., Chemistry: Principles and Applications, Wadsworth, Belmont, CA, 1976, Chapter 4, Supplement 1.

2C.J. Malerich, J. Chem. Educ., 1987, 64, 403



2. حساب عدد إلكترونات التكافؤ المتاحة في الذرات عن طريق عدّ الإلكترونات خارج نطاق أي غاز نبيل. وإذا كان للجزيء شحنة، فأضف إلكترونًا لكل شحنة سالبة، واطرح إلكترونًا لكل شحنة موجبة:

3 ذرات هيدروجين، لكل منها إلكترون واحد.	$3 \times 1 = 3$	$\text{NH}_3$
ذرة نيتروجين لها 5 إلكترونات.	$1 \times 5 = 5$	
<b>No charge</b>	<hr style="width: 50px; margin: 0 auto;"/>	
مجموع الإلكترونات المتاحة.	8	
3 ذرات أكسجين، كل منها لها 6 إلكترونات.	$3 \times 6 = 18$	$\text{NO}_3^-$
ذرة نيتروجين واحدة لها 5 إلكترونات.	$1 \times 5 = 5$	
شحنة -1.	<hr style="width: 50px; margin: 0 auto;"/>	
مجموع الإلكترونات المتاحة.	24	

3. إيجاد الفرق بين عدد الإلكترونات المطلوبة والعدد المتوافر. ويكون هذا هو عدد الإلكترونات الرابطة، والتي يجب أن يتم مشاركتها من قبل الذرات، وتعد مرتين؛ مرة لكل ذرة. ولأن كل رابطة تستخدم إلكترونين، فإن عدد الروابط هو نصف عدد الإلكترونات الرابطة.

$\text{NO}_3^-$	$\text{NH}_3$
الإلكترونات المطلوبة. 32	الإلكترونات المطلوبة. 14
الإلكترونات المتاحة. -24	الإلكترونات المتاحة. -8
8 إلكترونات مشتركة، لـ 4 روابط.	6 إلكترونات مشتركة، لـ 3 روابط.

4. رسم الجزيء بحسب عدد الروابط المحسوبة. سيتم لاحقًا إعطاء العديد من القواعد الإضافية المفيدة لتحديد كيفية رسم الجزيء. وفي هذه الحالة، يكون للأمونيا ثلاث روابط كافية بالضبط لوصول كل ذرة هيدروجين مع النيتروجين. وإذا زاد عدد الأزواج الرابطة عن الحد الأدنى المطلوب لتكوين روابط فردية بين الذرات، فسيتم استخدام روابط مزدوجة أو ثلاثية. فعلى سبيل المثال، يحتاج أيون النترات إلى رابطة مزدوجة.

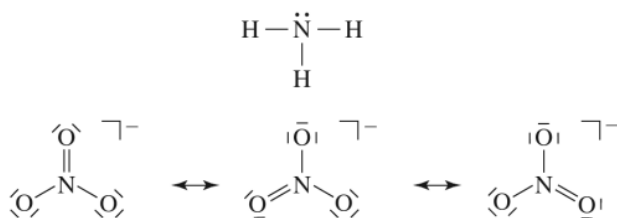
5. وضع أزواج الإلكترونات حول الذرات حتى يصبح مجموع عدد الإلكترونات المتوافر بحده الأقصى 8 حول كل ذرة (اثنان للهيدروجين) لإكمال البناء، كما هو في الشكل 1-D. وفي مثال الأمونيا، يضاف زوج حر واحد للنيتروجين. وفي مثال النترات، تحتاج كل من ذرات الأوكسجين المرتبطة فرديًا إلى 3 أزواج حرة أخرى، في حين تحتاج ذرات الأوكسجين المرتبطة برابطة زوجية إلى زوجين حرين.

$\text{NH}_3$	N	3H	$\text{NO}_3^-$	N	3O	-
الإلكترونات المطلوبة	$8 + 3 \times 2 = 14$		الإلكترونات المطلوبة	$8 + 3 \times 8 = 32$		
الإلكترونات المتوفرة	$-(5 + 3 \times 1) = -8$		الإلكترونات المتوفرة	$-(5 + 3 \times 7 + 1) = -24$		
الإلكترونات المشتركة	$6 = 3 \text{ روابط}$		الإلكترونات المشتركة	$8 = 4 \text{ روابط}$		

تكون النتيجة 3 أزواج روابط المجموع 8 إلكترونات

تكون النتيجة 4 أزواج رابطة بمجموع 24 إلكترونات

ولتسهيل الرسم؛ يتم تمثيل زوج الإلكترونات بخط، ولكن يجب توخي الحذر بالتفريق بينه وبين إشارة السالب. لذا يشار إلى شحنة الأيون بـ  $\ominus$ .



الشكل 1-D مخططات لويس لـ  $\text{NH}_3$  و  $\text{NO}_3^-$

6. إذا وجدت أكثر من طريقة لرسم البناء، تُرسمُ البناءات الممكنة جميعها. ويكون البناء الفعلي خليطاً من البناءات الممكنة كلها (الطنين) على الرغم من أن الشحنة المتعارفة (والمشروحة لاحقاً) قد تساعد في تحديد أي منها أكثر أهمية أو أقل.

7. إذا أعطت الخطوة 3 أزواج إلكترونات أقل من عدد الذرات المحيطة بالذرة المركزية، فيجب مدّ الغلاف على الذرة المركزية لإعطاء روابط كافية لربط الذرات جميعها ببعضها البعض. تم إعطاء بعض الأمثلة في القسم 1-1-3.

### رسم الجزيء

قد يكون العديد من المبادئ العامة مفيداً عند رسم الجزيء، ولكن هناك استثناءات لها جميعها، لذا يجب استخدامها للإرشاد فقط.

1. إذا اختلفت ذرة واحدة عن الذرات الأخرى، فتوضع في مركز الجزيء، وترتب الذرات الأخرى حولها. أمثلة  $\text{NH}_3$  و  $\text{SO}_3$  و  $\text{CH}_4$  و  $\text{SO}_4^{2-}$ . عادة ما توجد ذرات الهيدروجين والأكسجين في الجزء الخارجي من الجزيء.

2. إذا كانت هناك ذرة فردية لعنصرين، فتكون الذرة ذات الرقم الذري الأكبر في وسط الجزيء وترتب الذرات الأخرى حولها. أمثلة  $\text{POCl}_3$  و  $\text{SOCl}_2$ .

3. عادة ما تكون لعائلة الكربون أربع روابط، ولعائلة النيتروجين ثلاث روابط، وعائلة الأكسجين رابطتان. في حين تكون للهالوجينات رابطة واحدة في جزيئاتها المتعادلة على الأغلب.

4. عندما يكون الأكسجين والهيدروجين في الجزيء نفسه، فعادة ما يكون التركيب  $\text{H}-\text{O}-\ddot{\text{X}}$ ، حيث X هي أي ذرة أخرى في الجزيء.

5. من غير المحتمل تكون حلقات ثلاثية لمعظم الجزيئات، أما تكون الحلقات الأكبر فممكن، ولكنها ليست شائعة كالبناءات الأخرى.

### الشحنة المتعارفة

تكون الشحنات المتعارفة في  $\text{CH}_4$  و  $\text{NH}_3$  و  $\text{H}_2\text{O}$  للذرات جميعها صفراً. فيكون للكربون ابتداءً 4 إلكترونات تكافؤ في  $\text{CH}_4$ ، وتشارك في المركب بـ 8 إلكترونات مع الهيدروجين. ويخصص نصف الإلكترونات المتشاركة للكربون، لذا يكون لها 4 إلكترونات في الجزيء والشحنة المتعارفة الصافية تكون صفراً.

ويكون لكل ذرة هيدروجين ابتداءً إلكترون واحد، وتشارك كل ذرة بإلكترونين مع الكربون في الميثان. ويخصص أحد الإلكترونات المشاركة لكل ذرة هيدروجين. لذا تكون الشحنة المتعارفة الصافية لكل ذرة هيدروجين صفراً. وستترك حالتها الأمونيا والماء كتمارين.

### أمثلة على الشحنة المتعارفة

الجزيء	الذرة	في الذرة الحرة		في الجزيء		الشحنة المتعارفة	
		الإلكترونات التكافؤ	الإلكترونات المشاركة	الإلكترونات الزوج الحر	الإلكترونات المشاركة		
$\text{CH}_4$	C	4	- (8/2)	+	0	=	0
	H	1	- (2/2)	+	0	=	0
$\text{NH}_3$	N	5	- (6/2)	+	2	=	0
	H	1	- (2/2)	+	0	=	0
$\text{H}_2\text{O}$	O	6	- (4/2)	+	4	=	0
	H	1	- (2/2)	+	0	=	0
$\text{SO}_3$	S	6	- (8/2)	+	0	=	+2
	-O	6	- (2/2)	+	6	=	-1
	=O	6	- (4/2)	+	4	=	0
$\text{SO}_2$	S	6	- (6/2)	+	2	=	+1
	-O	6	- (2/2)	+	6	=	-1
	=O	6	- (4/2)	+	4	=	0

يكون لذرة الأوكسجين المرتبطة بشكل مزدوج شحنة متعارفة تساوي صفرًا في كل بناء طنين  $SO_3$ ، على حين يكون لذرات الأوكسجين المرتبطة بشكل فردي شحنة متعارفة تساوي -1، أما ذرة الكبريت فلها شحنة متعارفة تساوي +2. ولأن كل بناء طنين يساهم بشكل متساوٍ لوصف لويس لـ  $SO_3$ ، فإن معدل الشحنة المتعارفة في البناءات الثلاثة يكون +2 للكبريت، و-2/3 لكل ذرة أكسجين.

وتساوي الشحنة المتعارفة لذرة الأوكسجين المرتبطة بشكل مزدوج صفرًا في  $SO_2$ ، في حين تساوي الشحنة المتعارفة لذرة الأوكسجين المرتبطة فرديًا -1، أما الشحنة المتعارفة للكبريت فتساوي +1. وبأخذ المعدل فيسكون للكبريت شحنة متعارفة تساوي +1 أيضًا، على حين تساوي الشحنة المتعارفة لكل ذرة أكسجين -1/2.

وقد يفيد المزيد من القواعد الخاصة بالشحنة المتعارفة بالاختيار بين بناءات محتملة مختلفة:

1. تكون البناءات ذات الشحنات المتعارفة الصغيرة مثل (+2، أو -2، أو أقل). أكثر احتمالاً من تلك التي لها شحنات متعارفة أكبر.

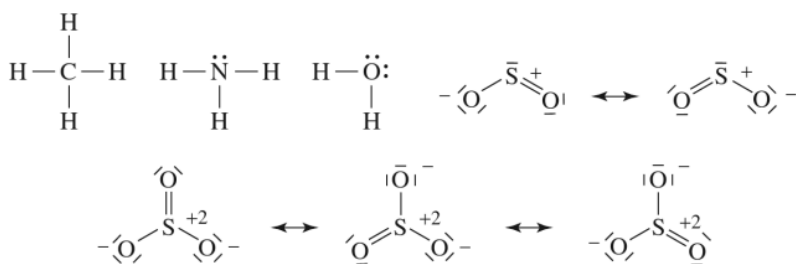
2. تكون الشحنات المتعارفة غير الصفيرية على ذرات متجاورة متعكسة في الإشارة.

3. يجب أن يكون للذرات ذات الكهروسالبية الأعلى (الذرات الموجودة في الزاوية اليمنى العليا من الجدول الدوري) شحنات متعارفة سالبة وليست موجبة.

4. من غير المحتمل وجود شحنات متعارفة متعكسة الإشارة ومفصولة بمسافة كبيرة.

5. أكثر البناءات استقراراً هي التي يكون لها أعلى مجموع لفروق الكهروسالبية للذرات المتجاورة. فمثلاً يكون HOCl أكثر استقراراً من HClO.

	H	O	Cl	H	Cl	O
الكهروسالبية	2.30	3.61	2.87	2.30	2.87	3.61
الفروقات		1.31	0.74	0.57		0.74
مجموع الفروقات		2.05		1.31		



الشكل D-2 مخططات الشحنات المتعارفة لـ  $SO_2$  و  $H_2O$  و  $NH_3$  و  $CH_4$  و  $SO_3$ .

وبعبارة أخرى تكون الرابطة ذات القطبية العالية أكثر استقراراً من رابطة ذات قطبية أقل، ويكون ترابط الذرات ذات الكهروسالبية العالية مع بعضها أكثر احتمالاً.

أمثلة



	C	O	-2	
الإلكترونات المطلوبة	8	$3 \times 8$	=	32
الإلكترونات المتوفرة	$-(4 + 3 \times 6$	$+2)$	=	$-24$
	إلكترونات مشتركة			8

تكون النتيجة 4 أزواج رابطة، و8 أزواج حرة، و3 بناءات بوجود طنين



	الطبيعي		الغلاف الممتد	
	Cl	3F	Cl	3F
الإلكترونات المطلوبة	8	$(3 \times 8)$	10	$(3 \times 8)$
الإلكترونات المتوفرة	$-(7 + [3 \times 7])$	= -28	$-(7 + [3 \times 7])$	= -28
	إلكترونات مشتركة 4		إلكترونات مشتركة 6	
لا تكفي لعمل الروابط الثلاثة المطلوبة			يمكن تكون 3 روابط	

# Index

# الفهرس

- A**  
Abel, E. W., 551  
Absolute electronegativity ( ), 187—189  
Absolute hardness ( ), 187—189, 674, 675  
Absorbance, 381  
Absorption of light, 380  
Absorption spectra  
Bohr atom, 18  
coordination compounds, 388  
[Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, 401  
[Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, 402  
[Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, 398—401  
[Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, 401  
[M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, 397, 398  
[Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, 397, 405  
[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, 402  
Tetrahedral complexes, 390, 406  
[Ti(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, 398, 401  
[V(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, 394, 404  
Abstraction reactions, 534  
Abundances of the elements, cosmic, 8  
Acetaldehyde, synthesis from ethylene, 541  
Acetic acid dissociation, thermodynamics, 398  
Acetic acid process, Monsanto, 538, 539  
Acetylene (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), symmetry, 91  
Acetyl chloride, structure, 268  
Acid and base strength, 203  
Acid-base activity, changed by coordination, 595  
Acid-base concepts  
Arrhenius, 166—168  
as organizing concepts, 165  
Bronsted-Lowry, 166—168  
Greek characters have been alphabetized according to their English phonetic spelling, isotopes are alphabetized according to the element symbol, and compounds are alphabetized disregarding numbers and symbols.  
تم تهجئة الرموز اللاتينية بناءً على كتابتها الصوتية الإنجليزية. وتم تهجئة المشتكلات بناءً على رمز العنصر وتهجئة المركبات دون اعتبار للأرقام والرموز.  
frontier orbitals, 171—174  
Ingold-Robinson, 166  
Lavoisier, 165, 166  
Lewis, 166, 170, 171  
Liebig, 165, 166  
Lux-Flood, 166  
solvent system, 166, 168—170  
Usanovich, 166  
summary, 166  
Acid-base definitions, 166  
Acid-base parameters, quantitative, 187—194  
Acid-base properties, binary hydrogen compounds, 194 and frontier orbitals, 171—174  
quantitative measures of, 187—194  
Acid-base strength, 192—202  
binary hydrogen compounds, 194, 195  
of cations, 197—199  
inductive effects, 196  
inherent, 184, 186, 188, 191, 199  
and nonaqueous solvents, 201, 202  
oxyacids, 196, 197  
proton affinity, 194  
quantitative measures, 187—194  
and solvation, 200, 201  
and solvents, 200  
steric effects, 199, 200  
thermodynamic measurement, 193, 194  
Acidity and electronegativity, trends, 195  
الاتجاهات الحمضية والكهروسالبية (الكهروسلبية) المعطر الحمضي  
Acid rain, 630  
Acids and bases with parallel changes in *E* and *C*, 191  
C and E في متوازية في C و E  
Aconitase, 595  
Actinides, 17  
Activation energies and reaction enthalpies, 421  
Addition reactions, 521, 524, 525  
Addition to unsaturated species, halogens and carbonyl compounds, 557  
الإضافة للوحدات غير المشبعة مركبات الهالوجينات والكربونيل  
Adduct formation, 192  
acid-base, 170—176, 178, 179, 181, 182, 186  
Adenosine triphosphate (ATP), 600 (ATP) ثلاثي فوسفات الأدينوسين  
Ahrland, S., 182  
أهرلاند  
Al<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> structure, 296  
Al<sub>4</sub>(OH)<sub>8</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (kaolinite), 234  
Al<sub>2</sub>N<sub>3</sub> ring, 261  
Alchemy, 11  
Alcohol dehydrogenase, 595  
Alizarin red dye, 299  
Alkali metals (Group 1), 17, 249—253  
anions, 240, 251  
crytands, 252  
chemical properties, 249, 250  
combustion products, 250  
isolation, 249  
properties, 249  
solutions in liquid ammonia, 250  
Alkalides, 251  
Alkaline earth metals (Group 2), 17, 253  
chemical properties, 254  
uses, 254  
Alkenyl (vinyl) ligands, 498  
Alkyl complexes, 497  
bonding, 496  
synthesis, 496, 497  
Alkyl groups  
bridging, 1, 3  
effect on base strength, 196  
terminal, 1, 3  
Alkyl ligands, 496, 497  
Alkyl migration mechanism, 528—532  
Alkyne metathesis, 547  
Alkynyl ligands, 498  
Allen, L. C., electronegativity, 64  
Allene (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>), symmetry, 90  
Allred, A. L., electronegativity, 64  
Allyl complexes, 483, 484  
Aluminosilicates, 10  
kaolinite, 234  
montmorillonite, 236  
pyrophyllite, 234  
structure, 234, 236, 237  
zeolites, 236  
Aluminum, properties, 260  
Aluminum compounds, bridged, 259  
Ambidentate isomerism, 309  
Amethyst, color, 379  
Amide ion (NH<sub>2</sub><sup>-</sup>) structure and shape, 62  
Amine oxides, 595  
Amines, basicity of, 196  
Ammonia  
basicity and frontier orbitals, 172  
boiling point, 69  
bond angle, 59, 60  
dimer, 70  
electron repulsion in, 60  
group orbitals, 151  
Haber-Bosch process, 13  
hybrid orbitals, 158  
hydrogen bonding, 70  
molecular orbitals, 152—54  
symmetry operations, 92  
synthesis, 13, 274  
synthesis by nitrogenase, 611  
uses, 274  
Ammonium ion (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) structure and shape, 62  
Ammonium nitrate, uses, 276  
Amphibole asbestos, 236  
Amphibole, 201  
Anation, 422  
Anesthesia, theory of, 71  
Angels, 32  
Angular functions  
θ, 26, 29  
φ, 26, 29  
Y, 33  
Angular momentum quantum numbers  
l, 26, 27, 29  
J, 384—387  
Angular nodal surfaces, 30, 32, 33  
Angular overlap model, 342  
4- and 6-coordinate references, 373, 374  
ligand field theory, 362—368, 371  
magnitudes of e<sub>0</sub>, e<sub>π</sub>, and A, 368—371  
other shapes, 375  
parameters, 371  
π acceptor interactions, 364, π donor interactions, 366, 367  
σ donor interactions, 362—365  
special cases, 369  
trigonal bipyramidal complexes, بناءً (CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> Al<sub>2</sub> (الكافوليت) Al<sub>4</sub>(OH)<sub>8</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub> حقل الكيمياء القديمة كبريتاند كبريتاند الخصائص الكيميائية نواتج الاحتراق المعزل الخصائص محاليل الأمونيا السائلة الألكيدات العناصر القلوية الترابية (المجموعة 2) الخصائص الكيميائية المصادر الاستعمالات ليجنيدات الألكينيل (فينيل) معقدات الألكيل الترابط التحضير مجموعات الألكيل المتجمدة التأثير في قوة القاعدة طرفي ليجنيدات الألكيل ميكانيكا هجرت الألكيل تبادل الألكين ليجنيدات الألكينيل الين، ل. س.، الكهروسالبية التمثال، (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) اللين الرد، أ. ل.، الكهروسالبية معقدات الأليل سليكات الألومنيوم كاربونات مونتموريلونيت بيروفيليت البناء الزيولايت الألومنيوم، الخصائص مركبات الألومنيوم، المسورة الشكل في التوصيل الجشت، اللون بناء أيون الأمد وشكله 62 (NH<sub>2</sub><sup>-</sup>) التزامات أكسدة الأامين الأميدات، قاعدتها القاعدة والمدارات الأمامية درجة الفيلان زاوية الرابطة ثنائي الكافوليت تناظر الألكترونات زمرة المدارات عملية هابر - بوش المدارات المعجزة الترابط الهيدروجيني المدارات الجزيئية عمليات التمثال التحضير باستخدام الزيم النيتروجين(النيتروجيناز) الاستعمالات بناء أيون الأمونيوم وشكله (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) نترات الأمونيوم، الاستعمالات أسيتوس أمفوتريبي أمفوتريبي الأينية نظرية التخدير الزوايا الدالات الزاوية أعداد كم الزخم الزاوي I, 26, 27, 29 J, 384—387 سطوح العقد الزاوية نموذج الانتلاف الزاوي تفصيلات التناسق 4 و 6 نظرية مجال الليجاند قيم e<sub>0</sub>, e<sub>π</sub>, و A, Δ, e, π, e<sub>0</sub> أشكال أخرى معاملات تكررات مستقل 367, 365, 366 تكررات منح π تكررات منح σ تفرات خاصة معقدات ثنائي الهرم الثلاثي



CO (carbonyl) complexes, 467—474  
 binary, 471, 472  
 bonding, 467—474  
 bridging, 470—472  
 clusters, 582, 583  
 C—O distance, 469  
 hydride complexes, 477  
 IR spectra, 468—471, 504, 506  
 main group parallels, 556  
 synthesis of binary, 473  
 CO dissociation, 474, 521  
 CO<sub>2</sub> (carbon dioxide), 267  
 electron-dot diagram, 52  
 geometry, 52  
 and greenhouse effect, 634  
 molecular orbitals, 143—147  
 symmetry, 85, 86  
 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (carbonate ion)  
 electron-dot diagram, 52  
 molecular orbitals, 156  
 structure and dipole moment, 68  
 Cobalamin, 602  
 catalysis, 603  
 Cobaltocene, 489, 490  
 [Co(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, 527  
 [CoCo(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>, totally  
 inorganic optically active  
 compound, 301  
 [Co(en)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)X]<sup>3+</sup>, rates of substitution reactions, 432  
 [Co(en)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>  
 chirality of ring conformation, 318  
 symmetry, 87, 88  
 Coenzyme B12, 13  
 vitamin, 602—604  
 [Co(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl]<sup>2+</sup>  
 cis and trans isomers, 301  
 Coinage metals, 17  
 Collman, J. P., 527, 551  
 Collman's reagent (Na<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>4</sub>),  
 527  
 Colors  
 complementary, 380  
 coordination compounds, 379  
 gemstones, 379  
 Complex ions, 299, 302  
 Conditions for high and low  
 oxidation numbers, 445  
 Conduction band in solids, 223  
 Conductivity  
 diamond, 213  
 insulators, 223, 224  
 and metallic character, 241  
 metals, 213, 223, 224  
 semiconductors, 223, 224  
 temperature dependence,  
 224, 228  
 Conductor, band structure, 223, 224  
 Cone angle, ligand, 523  
 Configurational isomers, 310  
 Conformations, ligand ring,  
 318, 319  
 [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl]<sup>2+</sup>, cis and trans  
 isomers, 301  
 [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>3+</sup>, rates of  
 substitution, 424  
 Conjugate acids and bases, 167  
 Conjugate base mechanism, 426, 427  
 Constant electron density  
 surfaces, 33  
 Constitutional isomers, 310  
 Cooke, M. P., 527  
 Cooper pairs in superconductors, 229  
 Coordinate covalent bond, 299  
 Coordinate system  
 for octahedral orbitals, 353  
 spherical, 28  
 for square planar orbitals, 356  
 for tetrahedral orbitals, 361  
 Coordination compounds, 299  
 acid-base definition, 171  
 crystal field theory, 304  
 defined, 299  
 history, 299—302, 304  
 isomerism, 309—313, 315, 316,  
 318—320, 322, 323  
 ligand field theory, 304  
 nomenclature, 299—302, 304,  
 305, 307, 308  
 valence bond theory, 304  
 Coordination geometry, 2  
 Coordination isomers, 309, 310, 320  
 Coordination number (CN), 2,  
 323—333  
 CN 1, 2, and 3, 323, 326, 327  
 CN 4, 327  
 CN 5, 328  
 CN 6, 329—331  
 CN 7, 331  
 CN 8, 332  
 and electronic structure, 342  
 CN larger than 8, 333

معقدات (الكربونيل) CO  
 الثنائية  
 الترابط  
 التجميع  
 العنقدية  
 مسافة C—O  
 معقدات الهيدريد  
 أطيف تحت الحمراء  
 تشابهات المجموعة الرئيسية  
 تحضير المركبات الثنائية  
 تفكك CO  
 CO<sub>2</sub> (ثاني أكسيد الكربون)  
 المخطط الإلكتروني النقطي  
 الشكل الهندسي  
 تأثير البيت الأخضر  
 المدارات الجزيئية  
 التمثال  
 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (أيون الكربونات)  
 المخطط الإلكتروني النقطي  
 المدارات الجزيئية  
 البناء والعزم ثنائي القطب  
 الكوبالامين  
 التحفيز  
 كوبالتوسين  
 [Co(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>  
 [CoCo(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> بشكل كامل  
 المركبات غير العضوية النشطة  
 ضوئياً  
 [Co(en)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)X]<sup>3+</sup>, سرعة تفاعلات الإحلال  
 [Co(en)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>  
 كائير البنية هيئة الحلقة  
 التمثال  
 B12 كو الزيم  
 معقدات سيس وترانس لـ [Co(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl]<sup>2+</sup>  
 cis و trans isomers, 301  
 طراز المعادن  
 كولمان، ج. ب.  
 مادة كولمان (Na<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>4</sub>)  
 الألوان  
 معك  
 المركبات التناسقية  
 الأحجار الكريمة  
 الأيونات المعقدة  
 شروط إعادة التأكسد العالي والمنخفض  
 حمزة التوصيل في المواد الصلبة  
 التوصيل  
 المساس  
 العوازل  
 الخصائص الفيزيائية  
 الطرازات  
 أشباه الموصلات  
 تبعية درجة الحرارة  
 الموصلات، البناء الهلزمي  
 الزاوية المخروطية، الليجاند  
 معقدات البنية الهيئات، حلقة الليجاند  
 معقدات سيس وترانس لـ [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl]<sup>2+</sup>  
 [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>3+</sup>, سرعة الإحلال  
 [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>3+</sup>  
 الأحماض والقواعد المرافقة  
 ميكانيكية التفاعلية المرافقة  
 مسطح الكثافة الإلكترونية الثنائية  
 المعقدات التكوينية  
 معقدات البنية  
 كوك، م. ب.  
 أزواج كوبر في الموصلات الفائقة  
 الرابطة التساهمية التناسقية  
 نظام التناسق  
 لمدارات ثنائي الأوجه  
 الكروية  
 لمدارات المربع المستوي  
 لمدارات رباعي الأوجه  
 المركبات التناسقية  
 تعريف الأحماض والقواعد  
 نظرية المجال البلوري  
 التاريخ  
 التشكل  
 نظرية مجال الليجاند  
 التسمية  
 نظرية رابطة التكافؤ  
 الشكل التناسقي  
 المعقدات التناسقية  
 الرقم التناسقي (CN)  
 1 و 2 و 3 و 4 و 5 و 6 و 7 و 8 و 9 و 10 و 11 و 12 و 13 و 14 و 15 و 16 و 17 و 18 و 19 و 20 و 21 و 22 و 23 و 24 و 25 و 26 و 27 و 28 و 29 و 30 و 31 و 32 و 33 و 34 و 35 و 36 و 37 و 38 و 39 و 40 و 41 و 42 و 43 و 44 و 45 و 46 و 47 و 48 و 49 و 50 و 51 و 52 و 53 و 54 و 55 و 56 و 57 و 58 و 59 و 60 و 61 و 62 و 63 و 64 و 65 و 66 و 67 و 68 و 69 و 70 و 71 و 72 و 73 و 74 و 75 و 76 و 77 و 78 و 79 و 80 و 81 و 82 و 83 و 84 و 85 و 86 و 87 و 88 و 89 و 90 و 91 و 92 و 93 و 94 و 95 و 96 و 97 و 98 و 99 و 100 و 101 و 102 و 103 و 104 و 105 و 106 و 107 و 108 و 109 و 110 و 111 و 112 و 113 و 114 و 115 و 116 و 117 و 118 و 119 و 120 و 121 و 122 و 123 و 124 و 125 و 126 و 127 و 128 و 129 و 130 و 131 و 132 و 133 و 134 و 135 و 136 و 137 و 138 و 139 و 140 و 141 و 142 و 143 و 144 و 145 و 146 و 147 و 148 و 149 و 150 و 151 و 152 و 153 و 154 و 155 و 156 و 157 و 158 و 159 و 160 و 161 و 162 و 163 و 164 و 165 و 166 و 167 و 168 و 169 و 170 و 171 و 172 و 173 و 174 و 175 و 176 و 177 و 178 و 179 و 180 و 181 و 182 و 183 و 184 و 185 و 186 و 187 و 188 و 189 و 190 و 191 و 192 و 193 و 194 و 195 و 196 و 197 و 198 و 199 و 200 و 201 و 202 و 203 و 204 و 205 و 206 و 207 و 208 و 209 و 210 و 211 و 212 و 213 و 214 و 215 و 216 و 217 و 218 و 219 و 220 و 221 و 222 و 223 و 224 و 225 و 226 و 227 و 228 و 229 و 230 و 231 و 232 و 233 و 234 و 235 و 236 و 237 و 238 و 239 و 240 و 241 و 242 و 243 و 244 و 245 و 246 و 247 و 248 و 249 و 250 و 251 و 252 و 253 و 254 و 255 و 256 و 257 و 258 و 259 و 260 و 261 و 262 و 263 و 264 و 265 و 266 و 267 و 268 و 269 و 270 و 271 و 272 و 273 و 274 و 275 و 276 و 277 و 278 و 279 و 280 و 281 و 282 و 283 و 284 و 285 و 286 و 287 و 288 و 289 و 290 و 291 و 292 و 293 و 294 و 295 و 296 و 297 و 298 و 299 و 300 و 301 و 302 و 303 و 304 و 305 و 306 و 307 و 308 و 309 و 310 و 311 و 312 و 313 و 314 و 315 و 316 و 317 و 318 و 319 و 320 و 321 و 322 و 323 و 324 و 325 و 326 و 327 و 328 و 329 و 330 و 331 و 332 و 333 و 334 و 335 و 336 و 337 و 338 و 339 و 340 و 341 و 342 و 343 و 344 و 345 و 346 و 347 و 348 و 349 و 350 و 351 و 352 و 353 و 354 و 355 و 356 و 357 و 358 و 359 و 360 و 361 و 362 و 363 و 364 و 365 و 366 و 367 و 368 و 369 و 370 و 371 و 372 و 373 و 374 و 375 و 376 و 377 و 378 و 379 و 380 و 381 و 382 و 383 و 384 و 385 و 386 و 387 و 388 و 389 و 390 و 391 و 392 و 393 و 394 و 395 و 396 و 397 و 398 و 399 و 400 و 401 و 402 و 403 و 404 و 405 و 406 و 407 و 408 و 409 و 410 و 411 و 412 و 413 و 414 و 415 و 416 و 417 و 418 و 419 و 420 و 421 و 422 و 423 و 424 و 425 و 426 و 427 و 428 و 429 و 430 و 431 و 432 و 433 و 434 و 435 و 436 و 437 و 438 و 439 و 440 و 441 و 442 و 443 و 444 و 445 و 446 و 447 و 448 و 449 و 450 و 451 و 452 و 453 و 454 و 455 و 456 و 457 و 458 و 459 و 460 و 461 و 462 و 463 و 464 و 465 و 466 و 467 و 468 و 469 و 470 و 471 و 472 و 473 و 474 و 475 و 476 و 477 و 478 و 479 و 480 و 481 و 482 و 483 و 484 و 485 و 486 و 487 و 488 و 489 و 490 و 491 و 492 و 493 و 494 و 495 و 496 و 497 و 498 و 499 و 500 و 501 و 502 و 503 و 504 و 505 و 506 و 507 و 508 و 509 و 510 و 511 و 512 و 513 و 514 و 515 و 516 و 517 و 518 و 519 و 520 و 521 و 522 و 523 و 524 و 525 و 526 و 527 و 528 و 529 و 530 و 531 و 532 و 533 و 534 و 535 و 536 و 537 و 538 و 539 و 540 و 541 و 542 و 543 و 544 و 545 و 546 و 547 و 548 و 549 و 550 و 551 و 552 و 553 و 554 و 555 و 556 و 557 و 558 و 559 و 560 و 561 و 562 و 563 و 564 و 565 و 566 و 567 و 568 و 569 و 570 و 571 و 572 و 573 و 574 و 575 و 576 و 577 و 578 و 579 و 580 و 581 و 582 و 583 و 584 و 585 و 586 و 587 و 588 و 589 و 590 و 591 و 592 و 593 و 594 و 595 و 596 و 597 و 598 و 599 و 600 و 601 و 602 و 603 و 604 و 605 و 606 و 607 و 608 و 609 و 610 و 611 و 612 و 613 و 614 و 615 و 616 و 617 و 618 و 619 و 620 و 621 و 622 و 623 و 624 و 625 و 626 و 627 و 628 و 629 و 630 و 631 و 632 و 633 و 634 و 635 و 636 و 637 و 638 و 639 و 640 و 641 و 642 و 643 و 644 و 645 و 646 و 647 و 648 و 649 و 650 و 651 و 652 و 653 و 654 و 655 و 656 و 657 و 658 و 659 و 660 و 661 و 662 و 663 و 664 و 665 و 666 و 667 و 668 و 669 و 670 و 671 و 672 و 673 و 674 و 675 و 676 و 677 و 678 و 679 و 680 و 681 و 682 و 683 و 684 و 685 و 686 و 687 و 688 و 689 و 690 و 691 و 692 و 693 و 694 و 695 و 696 و 697 و 698 و 699 و 700 و 701 و 702 و 703 و 704 و 705 و 706 و 707 و 708 و 709 و 710 و 711 و 712 و 713 و 714 و 715 و 716 و 717 و 718 و 719 و 720 و 721 و 722 و 723 و 724 و 725 و 726 و 727 و 728 و 729 و 730 و 731 و 732 و 733 و 734 و 735 و 736 و 737 و 738 و 739 و 740 و 741 و 742 و 743 و 744 و 745 و 746 و 747 و 748 و 749 و 750 و 751 و 752 و 753 و 754 و 755 و 756 و 757 و 758 و 759 و 760 و 761 و 762 و 763 و 764 و 765 و 766 و 767 و 768 و 769 و 770 و 771 و 772 و 773 و 774 و 775 و 776 و 777 و 778 و 779 و 780 و 781 و 782 و 783 و 784 و 785 و 786 و 787 و 788 و 789 و 790 و 791 و 792 و 793 و 794 و 795 و 796 و 797 و 798 و 799 و 800 و 801 و 802 و 803 و 804 و 805 و 806 و 807 و 808 و 809 و 810 و 811 و 812 و 813 و 814 و 815 و 816 و 817 و 818 و 819 و 820 و 821 و 822 و 823 و 824 و 825 و 826 و 827 و 828 و 829 و 830 و 831 و 832 و 833 و 834 و 835 و 836 و 837 و 838 و 839 و 840 و 841 و 842 و 843 و 844 و 845 و 846 و 847 و 848 و 849 و 850 و 851 و 852 و 853 و 854 و 855 و 856 و 857 و 858 و 859 و 860 و 861 و 862 و 863 و 864 و 865 و 866 و 867 و 868 و 869 و 870 و 871 و 872 و 873 و 874 و 875 و 876 و 877 و 878 و 879 و 880 و 881 و 882 و 883 و 884 و 885 و 886 و 887 و 888 و 889 و 890 و 891 و 892 و 893 و 894 و 895 و 896 و 897 و 898 و 899 و 900 و 901 و 902 و 903 و 904 و 905 و 906 و 907 و 908 و 909 و 910 و 911 و 912 و 913 و 914 و 915 و 916 و 917 و 918 و 919 و 920 و 921 و 922 و 923 و 924 و 925 و 926 و 927 و 928 و 929 و 930 و 931 و 932 و 933 و 934 و 935 و 936 و 937 و 938 و 939 و 940 و 941 و 942 و 943 و 944 و 945 و 946 و 947 و 948 و 949 و 950 و 951 و 952 و 953 و 954 و 955 و 956 و 957 و 958 و 959 و 960 و 961 و 962 و 963 و 964 و 965 و 966 و 967 و 968 و 969 و 970 و 971 و 972 و 973 و 974 و 975 و 976 و 977 و 978 و 979 و 980 و 981 و 982 و 983 و 984 و 985 و 986 و 987 و 988 و 989 و 990 و 991 و 992 و 993 و 994 و 995 و 996 و 997 و 998 و 999 و 1000

في المواد الصلبة  
 مجال التناسق  
 أنزيمات النحاس  
 مخطط العنقدة  
 للجزئيات الثنائية الذرة المتجانسة  
 معقدات الطرازات الانتقالية الثنائية  
 الإشعاعات الكونية  
 ميكانيكا كوسم—أرمان  
 معقدات [Co(tren)(sal)]<sup>+</sup>  
 ظاهرة كوتون، في CD و ORD  
 كوتون، ف. أ.  
 الطاقة الكولومبية  
 التناظر الإلكتروني  
 معقدات الطرازات الانتقالية  
 عد الإلكترونات، قاعدة الـ 18 إلكترونًا  
 طريقة الزوج المتاح  
 طريقة الليجاند المتعددة  
 الخاصية لتساهمية وتفاعلات الأحماض والقواعد  
 أنصاف الأقطار التساهمية  
 كوان، ج. أ.  
 كوكس، ب. أ.  
 أشكال  $\alpha$  و  $\beta$  في [CoX<sub>2</sub>(trien)]<sup>+</sup>  
 Cr(II), Jahn-Teller effect, 372  
 Cr(CO)<sub>5</sub>[C(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 499, 500  
<sup>1</sup>H NMR, 499  
 cis and trans isomers, 499, 500  
 synthesis, 499  
 Cr(CO)<sub>6</sub>  
 18-electron rule, 463—465  
 molecular orbitals, 464  
 Creation of the universe, 5  
 Creswick, R. J., 237  
 Critical temperature (*T*<sub>c</sub>) for  
 superconductivity, 228  
 Crown ether, alkali metal  
 complexes, 251  
 Cryptand, alkali metal  
 complexes, 251  
 Crystal field splitting, 344  
 Crystal field stabilization energy  
 (CFSE), 345  
 Crystal field theory, 12, 304,  
 342, 344  
 Crystal radii, 46, 47  
 Crystal structures  
 binary compounds, 214—217  
 body centered cubic, 210  
 close-packed, 210—213  
 CsCl, 215  
 cubic close packed, 210, 212  
 diamond, 213  
 face centered cubic, 209, 210,  
 212, 213  
 fluorite (CaF<sub>2</sub>), 216  
 hexagonal close packed,  
 210, 212  
 NaCl, 215  
 NiAs, 217  
 primitive cubic, 209  
 rutile (TiO<sub>2</sub>), 217  
 zinc blende, 215, 216  
 zinc nitride, 215  
 Crystallization, fractional,  
 for separation of  
 isomers, 322  
 CS (thiocarbonyl), 475  
 CsCl structure, 215  
 CSe (selene carbonyl), 475  
 Cu(II), Jahn-Teller effect, 372  
 Cubic close packing (ccp), 210—213  
 Cubic geometry and VSEPR, 59  
 [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> absorption  
 spectrum, 399  
 color, 380  
 بناء السياتات  
 OCN<sup>-</sup> (CN<sup>-</sup>)  
 الميكانيكا  
 المدارات الجزيئية  
 سيات نوجين NCCN شبيه هالوجين  
 أنظمة بـ الحلقية  
 بيوتادين الحلقى  
 الحلقى، كليكيد C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>  
 تفاعلات نقل الحلقة  
 معقدات الأوكتاندين الحلقى  
 معقدات بنتاديينيل الحلقى (Cp)  
 كليكيد  
 سياتوكرومات  
 C—O, stretching modes, 108—110,  
 468—471, 504, 506  
 D  
 D Orbitals in octahedral complexes,  
 تنزلات مدار

طاقة مدارات *d* في معقدات ثنائي الأوجه  
 دالتون، جون  
 دافيس، ن. ر.  
 معادلة دي برولي، ل.  
 Degenerate orbitals, 36, 127, 133  
 Degrees of freedom, molecular  
 motion, 103, 104  
 Delta (δ) bond, 1  
 Delta (δ) orbitals, from *d*  
 orbitals, 120  
 Δ*H*<sup>o</sup> from temperature dependence  
 of equilibrium constant,  
 192, 193  
 Δ*H*<sup>o</sup> in octahedral complexes, 346  
 determining from spectra,  
 393—395, 401, 402  
 Δ*S*<sup>o</sup> from temperature dependence  
 of equilibrium constant, 193  
 Democritus, 15  
 Denitrification, 612  
 Density of states, N(E), in solids,  
 223, 224  
 Deuterium (<sup>2</sup>H), 6, 247  
 Dextrorotatory, 102  
 Diamagnetic compounds,  
 magnetic susceptibility,  
 125, 339  
 Diamminedichloroplatinum(II),  
 [PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], cis and  
 trans isomers, 308  
 Diamond, 214, 263, 364  
 Diastereomers, 310  
 Diatomaceous earth, 269  
 Diazene (N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 274, 275  
 Diborane (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), bonding,  
 256—258  
 1,5-Dibromonaphthalene,  
 symmetry, 87  
 Dicarbide ion, structure, 268  
 Dickerson, R. E., 598  
 Difluorodiazene, symmetry, 89  
 Dihydrogen (H<sub>2</sub>)  
 complexes, bonding,  
 477, 478  
 as ligand, 456  
 Dimension of a representation, 98  
 Dimers (NH<sub>3</sub>), 70  
 Diodes (صمام ثنائي)  
 داويد (صمم ثنائي)  
 behavior, 226  
 light-emitting, 226, 227  
 photovoltaic cells, 226  
 structure, 226  
 Dioldehydrase, 595  
 Dioxovanadium (VO<sup>2+</sup>),  
 acidity, 198  
 Dioxygen (O<sub>2</sub>), 128, 281  
 Dioxygenyl ion (O<sub>2</sub><sup>+</sup>), 128, 281  
 Dipeptidase, 595  
 (Dipicolinato)oxovanadate(V),  
 insulin-like activity, 622  
 Dipole moment, 67, 68  
 Dislocations in crystals, 213, 232  
 Dispersion forces, 69  
 Displacement, nucleophilic, 526, 527  
 Dissociation energy, Born-Haber  
 cycle, 138  
 Dissociative mechanism (D), 417,  
 418, 420—422  
 evidence for, 422  
 phosphine, mechanism, 521—523  
 rate equation, 417—419  
 Ru(II) compounds, 425  
 stereochemical changes for  
 cis-[M(LL)<sub>2</sub>BX], 433  
 Dissociative interchange, *I*<sub>d</sub>, 415  
 Dissymmetric, 102  
 Distorted T geometry, VSEPR, 61  
 DMSO reductase, 595  
 DNA  
 cleavage studies, 622, 624, 625  
 double helix, 620  
 structure, 619  
 DNA polymerase, 595  
 mechanism, 623  
 Dodecahedral geometry, 332, 333  
 Donor-acceptor bonding in  
 BF<sub>3</sub>·NH<sub>3</sub>, 170  
 Donor-acceptor transition, 178  
 Doped semiconductors, 224  
 Drago, R. S., 189—191  
 E  
 E, C parameters, 189—191, 675  
 Earnshaw, A., 14, 237  
 Earth  
 formation, 5, 8  
 structure, 9  
 EDTA complex, handedness of  
 rings, 316  
 Effective nuclear charge (*Z*<sup>\*</sup>), 38,  
 40, 41  
 Effects of entering group and  
 cis-ligands on rates, 425  
 كليجاند  
 أبعاد التمثيل  
 ثنائيات (NH<sub>3</sub>)  
 التصرف  
 الانبعاث الضوئي  
 الخلايا الفولتية الضوئية  
 البناء  
 داي أولدهيدراز  
 حمضيتية ثنائي أوكسو الفالديوم (VO<sup>2+</sup>)  
 ثنائي الأوكسجين  
 أيون ثنائي الأوكسجينيل (O<sub>2</sub><sup>+</sup>)  
 دايبيبتيداز (الزيم ثنائي الببتيد)  
 (ثنائي بيكر لينتو) أوكسو فنادات (V)  
 النشاط المشابه لانسولين  
 العزم القطبي  
 تشوه البلورات  
 قوى التشتت  
 استبدال، نيوكليو فيلي  
 طاقة التفكك، حلقة بورن-هابر  
 (D) ميكانيكية التفكك  
 دليل  
 ميكانيكية الفوسفين  
 معادلة السرعة  
 مركبات (II) Ru  
 التغييرات الفراغية لـ cis-[M(LL)<sub>2</sub>BX]  
 التبادل التفاضلي  
 غير متمثل  
 شكل T المشوه VSEPR  
 ريدكتاز DMSO  
 DNA  
 دراسات الانقسام  
 لولبي ثنائي  
 بناء  
 بوليمراز DNA  
 ميكانيكية  
 الشكل ذو الالتي عشر وجهها  
 ترابط المتاح والمستقبل في  
 BF<sub>3</sub>·NH<sub>3</sub>  
 انتقال المتاح والمستقبل  
 إنشاء الموصلات المعقدة  
 ج. ر. س.  
 معاملات E و C  
 إيرنشيو، أ.  
 الأرض  
 التكون  
 البناء  
 معقدات EDTA لتطبيق الحلقات  
 الشحنة النووية الفاعلة (*Z*<sup>\*</sup>)  
 تأثير المجموعة الداخلة ويوجدات سيس  
 في السرعة

- Eighteen-electron rule, 304, 460, 462, 463, 465  
 exceptions, 465  
 Electrical resistivity and metallic character, 241  
 Electrides, 252  
 Electrode potentials, 245, 246, 278, 288  
 Electron, 5, 6  
 Electron affinity, 44, 139, 672, 673  
 Born-Haber cycle, 220  
 Electron configurations of the elements, 39  
 transition elements, 40—42  
 Electron counting in cluster compounds, 583  
 common ligands, 462  
 in organometallic compounds, 459, 460, 462, 463, 465  
 in square planar complexes, 465, 466  
 Electron density, 21  
 Electron-dot diagrams and formal charge, 691—695  
 Electron-electron interactions in transition metal atoms, 38, 41  
 Electron spin, 340  
 Electron-pair acceptor, 170  
 Electron-pair donor, 170  
 Electronegativity, 63, 65, 66, 243, 673  
 absolute (X), 187, 189  
 and acidity or basicity, 195  
 Allen, L. C., 64  
 Alfred, A. L., 64  
 and bond energies, 64, 65  
 and bond polarity, 65, 66, 68  
 Jaffé, H. H., 64  
 Mulliken, R. S., 64, 187  
 noble gases, 243  
 orbital, 65  
 Pauling, L., 64  
 Pearson, R. G., 64  
 Rochow, E. G., 64  
 Sanderson, R. T., 64  
 and VSEPR, 65, 66  
 Electronic absorption spectra, 76, 379  
 and acid-base behavior, 178  
 and electronic structure, 341  
 coordination compounds, 388, 390, 392, 394, 398—402, 406—408  
 free-ion terms, 391  
 Laporte selection rule, 390, 406  
 vibronic coupling, 390  
 Electronic structure of coordination complexes  
 angular overlap method, 342, 346, 361—368, 371  
 crystal field theory, 342, 343, 345, 346  
 ligand field theory, 342, 345—347, 349, 351—357, 360, 361  
 valence bond theory, 342, 343, 346  
 Electronic transitions in I<sub>2</sub> adducts, 179  
 Electronically equivalent species, 556—558  
 Electrophile-nucleophile acid-base definition, 166  
 Electrophilic substitution, acetylacetone complexes, 449  
 Elements, geochemical classification, 10  
 Ellis, A. B., 237  
 Emerald, color, 379  
 Emission spectra and the Bohr atom, 17  
 Enantiomers, 310  
 Encapsulated metals in fullerenes, 492, 495  
 Energy bands in solids, 138, 223—227  
 Energy level splitting and overlap, 40  
 Energy levels and spectra, 19  
 homonuclear diatomic molecules, 126  
 transition elements, 42  
 Energy match and molecular orbital formation, 122, 138, 145  
 Entering groups  
 effect on rate, 435—437  
 rate constants and LFER parameters, 436  
 Enterobactin, 605, 606  
 Enthalpy change  
 by Hess's Law, 193  
 from temperature dependence of equilibrium constant, 193  
 Enthalpy of acid-base reaction, 192  
 Enthalpy of adduct formation, 192  
 Enthalpy of formation, ionic compounds, 220  
 Enthalpy of hydration of bivalent ions, 351, 352  
 LFSE, 351, 352  
 simulated, 375  
 Enthalpy of reaction, complex formation, 338  
 Entropy change  
 by temperature dependence of equilibrium constant, 193  
 from Hess's Law, 193  
 Entropy of acid-base reaction, 192  
 Environmental chemistry, 624—635  
 Enzymes, metal-containing, 595  
 Epicurus, 15  
 Equilibrium constant, temperature dependence, 193  
 Ethane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), symmetry, 79, 82, 86—88  
 Ethylene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), as ligand, 479  
 Eu<sup>2+</sup> (aq) reactions, 443  
 Exchange energy (I<sub>e</sub>), 35—37, 347, 349, 351  
 Expanded shells, 53  
 molecular orbitals, 161  
 Expanding universe, 6  
**F**  
 F (front) strain, 199  
 F<sub>2</sub>  
 molecular orbitals, 127, 128  
 symmetry, 90  
 fac-Mo(CO)<sub>3</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CO stretching modes, 110  
 Face centered cubic (fcc), 209, 210, 212  
 Fajans, K., rules of covalency, 181  
 Farach, H. A., 237  
 Fast kinetics, 415  
 Fast reactions (labile complexes) electronic structures, 415  
 measurement, 422  
 Fe<sup>3+</sup>  
 as acid, 178, 197, 198  
 halide charge-transfer complexes, 179  
 Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(η<sup>5</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 495  
 Fe(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (staggered), symmetry, 90  
 [Fe(CN)<sub>5</sub>(NO)]<sup>2-</sup>, vasodilator, 477  
 [Fe(CO)<sub>5</sub>(CN)]<sup>2-</sup>, 475  
 [Fe(CO)<sub>5</sub>(CN)]<sup>-</sup>, 475  
 [Fe(CO)<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>, in synthesis, 527  
 Fe-protoporphyrin IX, 597  
 Fergusson, J. E., 11, 14, 635  
 Fermi level (E<sub>f</sub>) in semiconductors, 225—227  
 Ferredoxin, 595, 601, 602  
 Ferrichromes, 605  
 Ferrioxamines, 605  
 Ferritin, 604  
 Ferrocene, (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe bonding, 486, 489  
 conformation, 457, 458  
 molecular orbitals, 487, 489  
 reactions, 497  
 synthesis, 457  
 [Fe(trien)]<sup>3+</sup>, peroxide decomposition catalyst, 600  
 FHF - FHF - molecular orbitals, 140—143  
 hydrogen bonding, 174  
 Figgis, B. N., 343  
 Finke, R. G., 527, 551  
 Finlayson-Pitts, B. J., 636  
 First row anomaly, 245  
 Fischer, E. O., 498  
 Fischer-Tropsch process, 550  
 Fischer-type carbene complexes, 498  
 Fission bomb, 12  
 Five-coordinate molecules, 58  
 Fluorine fluorine bonding, 287  
 isolation, 285  
 Fluorite (CaF<sub>2</sub>) structure, 216  
 Fluoroantimonic acid, 203  
 Fluorosulfonic acid, 203  
 Fluxional behavior of complexes, 328  
 Formal charge, 53—55, 691—695  
 and expanded shells, 55  
 Formaldehyde, photochemical smog, 631  
 Formate dehydrogenase, 595  
 Formation constants of complexes, 337, 338  
 Four-coordinate and six-coordinate preferences, 373  
 Four-coordinate compounds, 3  
 Framework molecular orbitals, 572  
 Free ion terms, 384—387, 391—394  
 d<sup>n</sup> configurations, 389, 391  
 Friedel-Crafts alkylation, BF<sub>3</sub>  
 إثنائي تكون ناتج الإضافة  
 إثنائي التكوين، المركبات الأيونية  
 إثنائي التسمية للأيونات ثنائية التكافؤ  
 LFSE  
 محاكاة  
 إثنائي التفاعل، تكون المعدن  
 تغير الأنتروبي  
 من تبعية درجة الحرارة وثابت الاتزان  
 من قانون هنر  
 أنتروبي تفاعل المحض والقاعدة  
 الكيمياء البنائية  
 الإنزيمات المحتوية على الفلزات  
 أبقراط  
 ثابت الاتزان، تبعية درجة الحرارة  
 ثابت الاتزان (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)  
 الإثيلين (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)  
 كليكند (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)  
 Eu<sup>2+</sup> (aq)  
 طاقة التبادل (I<sub>e</sub>)  
 التلغف الممتدة  
 المدارات الجزيئية  
 الكون الممتد  
 التلغف الأممي  
 F<sub>2</sub>  
 المدارات الجزيئية  
 التفاعل  
 fac-Mo(CO)<sub>3</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CO  
 أنماط المط (الشد)  
 مكعب، ممتركز الوجه (fac)  
 فاجانز، لك، قوانين التساهمية  
 فرآك، هـ  
 الحركيات السريعة  
 قياس التفاعلات السريعة (المركبات  
 السريعة) والبناءات الإلكترونية  
 Fe<sup>3+</sup>  
 كحمض  
 معقدات انتقال الشحنة في الهاليدات  
 Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(η<sup>5</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),  
 Fe(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 [Fe(CN)<sub>5</sub>(NO)]<sup>2-</sup>  
 [Fe(CO)<sub>5</sub>(CN)]<sup>2-</sup>  
 [Fe(CO)<sub>5</sub>(CN)]<sup>-</sup>  
 [Fe(CO)<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>  
 IX  
 فيرجسون، ج، إي  
 مستوى فيرمي في أشباه الموصلات  
 فيروكوسمين  
 فيريكرومات  
 فيري أوكساميدات  
 فيرينين  
 فيروسين (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe  
 الترابط  
 الهيئة  
 المدارات الجزيئية  
 التفاعلات  
 التحضير  
 حفاز تحلل البيروكسيد [Fe(trien)]<sup>3+</sup>  
 المدارات الجزيئية  
 الترابط الهيدروجيني  
 فيجمنس، ب، ن  
 فينك، ر، ج  
 فينالايسون، بيتس، ب، ج  
 شذوذ الصف الأول  
 فيشر، أ، و  
 عملية فيشر ترويش  
 معقدات الكاربين من نوع فيشر  
 قنبلة انشطارية  
 الجزيئات الحامضية للتناقص  
 الترابط  
 العزل  
 بناء الفلوريت (CaF<sub>2</sub>)  
 حمض فلورو أنتيمونيك  
 حمض فلوروو سلفونيك  
 السلوك المتردد الشكل للمعقدات  
 الشحنة المتعارفة والتلغف الممتدة  
 (فلورماتيد، الضباب النخاعي الضبابان)  
 الكيمياء الضوئية  
 إنزيم فورمات نزع الهيدروجين (دهيدروجيناز)  
 ثوابت التكوين للمعقدات  
 الأفضليات الرباعية للتناقص والسادسية للتناقص  
 المركبات الرباعية للتناقص  
 المدارات الجزيئية الهيكلية  
 الأيون الحر أشكال  
 d<sup>n</sup> حدود  
 لكلة فريدل - كرافت، حفاز BF<sub>3</sub>  
 catalyst, 260  
 Friedel-Crafts catalysts, 204  
 Frontier orbitals, 137, 558  
 and acid-base reactions, 171—174  
 and Lewis acid-base definition, 174  
 Frost diagrams  
 chlorine, 288  
 hydrogen, 246  
 nitrogen, 278  
 oxygen, 246  
 Fullerene-ferrocene hybrids, 495  
 Fullerenes, 4  
 complexes, 492—494  
 with encapsulated metals, 492, 493, 495  
 intercalation compounds, 492  
 as ligands, 492, 493  
 structures, 264, 265  
 synthesis, 265  
 Fulminate (CN<sub>3</sub>), 55  
 Fuming sulfuric acid (oleum), 203  
 Fusion bomb, 12  
**G**  
 GaAs, as LED, 227  
 Gallium, 260  
 Gamma rays, 5, 7  
 Gay-Lussac, J. L., 16  
 Geis, J., 598  
 Genesis of the elements, 5  
 Geometric isomers, 310  
 Geometries of inorganic compounds, 3  
 Gerade, orbital symmetry, 124  
 Gerloch, M., 47  
 Germanes, structure 271  
 Germanium, 262  
 Gillard, R. D., 450, 636  
 Gillespie, R. J.  
 and ligand close packing, 66, 67  
 and VSEPR, 57  
 Gimarc, B. M., 162  
 Glutamate mutase, 595  
 Gold complexes, in arthritis treatment, 622  
 Gouy method for magnetic susceptibility, 339  
 Grain boundaries, 231  
 Graphite, 263, 264  
 Gray, H. B., 635  
 Greenhouse effect, 634  
 CO<sub>2</sub>, 268, 635  
 methane, 635  
 SF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, 634  
 Greenwood, N. N., 14, 237  
 Griffith, J. S., 304, 343  
 ligand field theory, 12  
 Grignard reagent, 255, 457  
 Grignard, V., 457  
 Group 1 (IA) elements (alkalimetals),  
 (القلبية)  
 249—252  
 Group 2 (IIA) elements (alkaline earths), 253—255  
 Group 13 (IIIA) elements, 256—261  
 Group 14 (IVA) elements, 261—271  
 Group 15 (VA) elements, 272—279  
 Group 16 (VIA) elements, 279—285  
 Group 17 (VIIA) elements (halogens), 285—290  
 Group 18 (VIIIA) elements (noble gases), 291—295  
 Group, mathematical, 82—92  
 characters, 96—102  
 matrices, 92—97  
 properties, 93  
 Group orbitals, 140  
 BF<sub>3</sub>, 154—156  
 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 485, 486  
 CO<sub>2</sub>, 143—147  
 definition, 140  
 FHF - , 141—143  
 NH<sub>3</sub>, 152, 153  
 use of, 140, 141, 143, 144, 146, 148—151, 153, 155, 157  
 Group theory, 82—102  
 approach to bonding, 139, 140  
 molecular orbitals, 140—157  
 Groups, low and high symmetry, 84  
 Gyromagnetic ratio, 341  
 محفزات فريدل - كرافت  
 المدارات الأمامية  
 تفاعلات - المحض - القاعدة  
 تعريف لويس للمحض والقاعدة  
 مخططات فروست  
 الكلور  
 الهيدروجين  
 النيتروجين  
 الأكسجين  
 مهجئات الفوليرين، الفروسين  
 الفوليرينات  
 المعقدات  
 مع الفلزات المعلقة  
 المركبات المتداخلة طبعياً  
 كليجندات  
 البنائات  
 التحضير  
 الفولمينات (CNO)  
 (حمض الكبريتيك المدخن (أولوم)  
 القنبلة الاندماجية  
 GaAs  
 المصنوع  
 أشعة جاما  
 جاي-لوساك، ج، ل  
 جيس، ج، ي  
 نشأة العناصر  
 المتشكلات الهندسية  
 أشكال المركبات غير المتعضوية  
 جيرادا، تماثل المدار  
 جيرلوك، م.  
 بناء الجيرماتات الجرمانيوم  
 جيرمان، 262  
 جيرمان، ب، م  
 أيزيم جلوتامات ميوناز  
 معقدات الذهب، علاج ألم المفاصل  
 طريقة جوي للطواعية المغناطيسية  
 حدود نقطة التبلور  
 الجرافيت  
 جري، هـ، ب  
 تأثير البيت الأخضر  
 CO<sub>2</sub>  
 الميثان  
 SF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>  
 جرينوود، ن، ن  
 جريفيت، ج، س  
 نظرية مجال البللند  
 مركب جرينارد  
 جرينارد، ف  
 Group 1 (IA) elements (alkalimetals),  
 (العناصر)  
 (العناصر القلبية للترابية)  
 عناصر المجموعة 2  
 (IIIA) عناصر المجموعة 13  
 (IVA) عناصر المجموعة 14  
 (VA) عناصر المجموعة 15  
 (VIA) عناصر المجموعة 16  
 (VIIA) عناصر المجموعة 17  
 (halogens) (الهالوجينات)  
 (VIIIA) عناصر المجموعة 18  
 (noble gases) (الغازات النبيلة)  
 الزمرة، الرياضيات  
 الرموز  
 المصفوفات  
 الخصائص  
 مدارات الزمرة  
 BF<sub>3</sub>  
 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
 CO<sub>2</sub>  
 التعريف  
 FHF -  
 NH<sub>3</sub>  
 الاستخدامات  
 نظرية الزمرة  
 مدخل إلى الترابط  
 المدارات الجزيئية  
 الزمر، التماثل المنخفض والعالي  
 نسبة جيرو المغناطيسية  
 H<sup>1</sup> NMR للمعقدات  
 H<sub>2</sub>  
 الترابط  
 المعقدات  
 المدارات الجزيئية  
 المصدر  
 تماثل H<sub>2</sub>C = CClBr  
 زاوية الرابطة

- [Mo<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>4+</sup>, spectrum and bonding, 570  
Molar absorptivity, 381  
Molecular dipoles, 67, 68  
Molecular motions, character of, 104  
Molecular orbital theory, 116  
Molecular orbitals, 76, 117, 122, 160 and acid-base adducts, 170—174  
azide ion, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, 147 and band structure in solids, 223—228  
BF<sub>3</sub>, 156 calculations for mechanistic studies, 595  
CO, 135—137, 468  
CO<sub>2</sub>, 143, 145—147  
CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 156  
Cr(CO)<sub>6</sub>, 464  
cyanide ion, 353  
energy match for formation, 122, 145  
FHF<sup>-</sup>, 139, 143  
framework, boranes, 572  
from *d* orbitals, 120, 121  
from *p* orbitals, 119  
H<sub>2</sub>O, 148, 151  
homonuclear diatomic molecules, 127—130  
hydrogen bonding in FHF<sup>-</sup>, 175  
isolobal fragments, 559, 563  
Li<sub>2</sub>, 127  
LiF, 139  
linear triatomic species, 146  
NH<sub>3</sub>, 153, 154  
Ni(CO)<sub>4</sub>, 360, 361  
NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 156  
octahedral complexes, 345—347  
and photoelectron spectrum of CO, 136, 138  
and photoelectron spectrum of O<sub>2</sub>, 131  
and photoelectron spectrum of N<sub>2</sub>, 131  
skeletal, boranes, 572  
SO<sub>3</sub>, 156  
solid state, 207  
square planar complex, 356, 357, 466  
tetrahedral complexes, 360, 361  
Molecular rearrangement processes, 509  
Molecular shapes and electronic structure, 342  
Molecular sieves, 236  
Molecular vibration, infrared active and inactive, 104, 106, 108, 109  
Molecular wave function, 116  
Molina, M. J., 633  
Mond process, 473  
Mond, L., 457  
Monsanto Acetic Acid Process, 538, 539  
Montmorillonite, 236  
Moore, E., 237  
Moore, J. W., 450  
Moseley, H. G. J., 000  
*m<sub>s</sub>*, spin quantum number, 26, 27  
Müller, K. A., 230  
Mulliken, R. S., electronegativity, 64, 187  
and acid-base theory, 187  
Multiple bonds in Be and B compounds, 56, 57 and VSEPR, 62, 63  
Multiple reflections, 100  
Multiplicity, 35  
Mutagenic agents, requirements for, 620  
Myoglobin, 597—599  
oxygen binding curve, 598
- N**  
*n*, principal quantum number, 18, 26, 27, 29  
*n*-type semiconductor, 225  
N<sub>2</sub> complexes, 475  
N<sub>2</sub>, molecular orbitals, 128  
photoelectron spectrum and molecular orbitals, 131  
symmetry, 90  
N<sub>2</sub><sup>2-</sup> structure, 273  
N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, symmetry, 89  
N<sub>2</sub>O, product of catalytic converters, 628  
N<sub>3</sub><sup>-</sup>, molecular orbital diagram, 147  
N<sub>5</sub><sup>+</sup>, synthesis and structure, 272  
Na<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>4</sub> (Collman's reagent), 527  
NaCl  
radius ratio, 219  
structure, 215  
Nano "ions", fullerene, 266
- طيف وترابط [Mo<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>4+</sup>  
الامتصاصية المولارية  
ثنائية القطب الجزيئية  
خصائص الحركات الجزيئية  
نظرية المدارات الجزيئية  
المدارات الجزيئية  
نتج إضافة الحمض للقاعدة  
أيون الأزيد N<sub>3</sub><sup>-</sup>  
البناء الحزمي في المواد الصلبة  
BF<sub>3</sub>  
الحسابات في الدراسات الميكانيكية  
الحركية  
CO  
CO<sub>2</sub>  
CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>  
Cr(CO)<sub>6</sub>  
أيون السيانيد  
تطابق طاقة التكوين  
FHF<sup>-</sup>  
هيكل، البورينات  
من مدارات *d*  
من مدارات *p*  
H<sub>2</sub>O  
الجزيئات الثنائية الذرة متجانسة الذرة  
الترابط الهيدروجيني في FHF<sup>-</sup>  
شظايا أيزوبالية  
Li<sub>2</sub>  
LiF  
أصناف ثلاثية الذرة الجزيئية  
NH<sub>3</sub>  
Ni(CO)<sub>4</sub>  
NO<sub>2</sub><sup>-</sup>  
المعدن الثمانية الأوجه  
طيف الإلكترون الضوئي لـ CO  
طيف الإلكترون الضوئي لـ O<sub>2</sub>  
طيف الإلكترون الضوئي لـ N<sub>2</sub>  
هيكل، البورينات  
SO<sub>3</sub>  
الحالة الصلبة  
معدن المسطح المربع  
معدن رباعي الأوجه  
عملية إعادة الترتيب الجزيئي  
الأشكال الجزيئية والبناء الإلكتروني  
المصافي الجزيئية  
الاهتزاز الجزيئي، تحت الحمراء الفعالة وغير الفعالة  
دالة الموجة الجزيئية  
مولينا، م. ج.  
عملية موند  
موند، ل.  
عملية تحضير حمض فخل  
مونتور يوليونيت  
مور، إي.  
مور، ج. و.  
موسلي، ه. ج. ج.  
*m<sub>s</sub>* عدد الكم المغزلي (الغزلي)  
ميولر، ك. أ.  
ميلكان، ر. س.  
نظرية الحمض - القاعدة  
الترابط المتعددة  
في مركبات Be و B  
VSEPR  
انعكاسات متعددة  
التضاعف  
متطلبات عوامل التحول الجيني  
ميوغلوبين، منحنى الربط الأكسجيني  
N  
عدد الكم الرئيس  
*n* أشباه الموصلات من نوع N<sub>2</sub>  
معدنات N<sub>2</sub>  
المدارات الجزيئية  
طيف الإلكترون الضوئي والمدارات الجزيئية  
التماثل  
بناء N<sub>2</sub><sup>2-</sup>  
تماثل N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>  
N<sub>2</sub>O  
نتج من المحولات المحفزة  
N<sub>3</sub><sup>-</sup> مخطط المدارات الجزيئية  
تحضير وبناء N<sub>5</sub><sup>+</sup>  
Na<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>4</sub> (عامل كولمان)  
NaCl  
نسبة نصف القطر  
البناء  
البيصليات النانوية، الفوليرين
- Nanotubes, structure, 266  
Natta, G., polymerization catalyst, 12  
Natural bond orbital method, 161  
Natural resonance theory, 161  
NCl<sub>3</sub>, bond angle, 66  
Ne<sub>2</sub>, molecular orbitals, 127, 129  
Neutrino, 6  
Neutron, 6  
Newton, D. E., 636  
NF<sub>3</sub>, bond angle, 66  
NH<sub>3</sub>, 87, 88  
character table, 99  
molecular orbitals, 151—153  
symmetry, 87, 88, 99  
synthesis, 274  
VSEPR and structure, 60, 61, 66, 68  
NH<sub>4</sub><sup>+</sup> molecular energy levels, 172  
Ni(II) complexes, 327  
NiAs crystal structure, 217  
Nickelocene, 489, 490  
Ni(CO)<sub>4</sub>, 457  
molecular orbitals, 360, 361  
synthesis, 473  
Ni(cyclobutadiene)<sub>2</sub>, symmetry, 90  
Nido borane definition, 574  
[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, rates of substitution, 424  
Nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) structure and dipole moment, 68  
Nitrate reductase, 595, 612  
Nitric acid, properties, 276  
Nitric oxide, NO, 276  
biosynthesis, 616  
in biochemistry, 616, 618  
vasodilator, 616  
Nitric oxide synthase oxygenase, 616, 617  
Nitride clusters, 584  
Nitrification, 612  
Nitrite reductase, 595, 612  
mechanism, 613—615  
structure, 615  
Nitrogen fixation, 611  
Nitrogen hydrides, 274, 275  
Nitrogen isotopes, 7  
Nitrogen oxides, 276  
and acid rain, 630  
and photochemical smog, 630  
and ozone depletion, 281  
reactions, 276  
Nitrogen, 272—274  
Nitrogen-oxygen compounds, 277  
Nitrogenase enzymes, 144, 274, 595, 611  
reactions, 612  
structure, 611  
Nitroglycerine, source of NO, 617  
Nitrous oxide, N<sub>2</sub>O, 276  
NMR Spectra, of complexes, 507, 508  
NO (nitrosyl), as ligand, 476  
complexes, 476  
linear and bent bonding modes, 476  
NO<sub>2</sub>, nitrogen dioxide, 276  
NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (nitrate ion), molecular orbitals, 156  
NO<sub>x</sub> and acid rain, 276  
Noble gases (Group 18), 17  
chemistry, 240, 292  
compounds and ions, 293  
electronegativity, 65  
properties, 292  
Nodes, 29, 30, 32—34  
angular, 32—34  
particle in a box, 32  
in  $\pi$  systems, 480  
planes, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, 486  
spherical (radial), 32, 33  
Nomenclature  
coordination compounds, 304, 305, 307, 308  
organometallic, 458, 459  
Nonaqueous solvents and acid-base strength, 201, 202  
Nonbonding orbitals, 118, 120  
FHF<sup>-</sup>, 143  
octahedral complexes, 346  
square planar complexes, 356  
Nonbonding pairs, 51  
Noncrossing rule, 133  
Nonhydrogenated oxygen atoms and acid strength, 196, 197  
Nonsuperimposability, 102  
Normalization, wave function, 22, 23  
Normalizing factor, N, 117  
Norton, J. R., 551  
Nova, 7  
NS (thionitrosyl), 477  
complexes, 476  
Nuclear charge and atomic
- بناء الأنيابب النانوية  
ناتج حفاز البلمرة  
طريقة المدار الربط الطبيعي  
نظرية الرنين الطبيعي  
زاوية الرابطة في NCl<sub>3</sub>  
Ne<sub>2</sub> المدارات الجزيئية  
نوترون  
نيوتن، د. إي.  
زاوية الرابطة في NF<sub>3</sub>  
NH<sub>3</sub>  
جدول الرموز  
المدارات الجزيئية  
التماثل  
التحضير  
VSEPR والبناء  
مستويات الطاقة الجزيئية في NH<sub>4</sub><sup>+</sup>  
معدنات Ni(II)  
بناء NiAs البلوري  
نيكلوسين  
Ni(CO)<sub>4</sub>  
المدارات الجزيئية  
التحضير  
تماثل ثنائي بيوتا داين الحلقي النيكل  
تعريف  
عشى بوران سرعة الاستبدال  
[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>  
البناء والعزم القطبي للترات (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)  
رينكيز النترات  
خصائص حمض النيتريك  
أكسيد النيتريك NO  
التحضير الحيوي  
في الكيمياء الحيوية  
موسع الأوعية الدموية  
أكسجيناز سينثتاز أكسيد النيتريك  
عائقد النيتريد  
النترية  
رينكيز النترات  
الميكانيكية  
البناء  
تثبيت النيتروجين  
هيدريدات النيتروجين  
نظائر النيتروجين  
أكاسيد النيتروجين  
المطر الحمضي  
الدخان الكيميائي الضوئي  
نقص الأوزون  
التفاعلات  
مركبات النيتروجين والأكسجين  
أيزومات النيتروجين  
التفاعلات  
البناء  
مصدر النيتروجين  
أكسيد النيتريد  
للمعدنات  
NMR أطيف  
NO (نيتروسيل) كليبات  
معدنات  
الترابط الخطي والزاوي  
أنماط  
NO<sub>2</sub>, nitrogen dioxide, 276  
NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (nitrate ion), molecular orbitals, 156  
NO<sub>x</sub> and acid rain, 276  
Noble gases (Group 18), 17  
chemistry, 240, 292  
compounds and ions, 293  
electronegativity, 65  
properties, 292  
Nodes, 29, 30, 32—34  
angular, 32—34  
particle in a box, 32  
in  $\pi$  systems, 480  
planes, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, 486  
spherical (radial), 32, 33  
Nomenclature  
coordination compounds, 304, 305, 307, 308  
organometallic, 458, 459  
Nonaqueous solvents and acid-base strength, 201, 202  
Nonbonding orbitals, 118, 120  
FHF<sup>-</sup>, 143  
octahedral complexes, 346  
square planar complexes, 356  
Nonbonding pairs, 51  
Noncrossing rule, 133  
Nonhydrogenated oxygen atoms and acid strength, 196, 197  
Nonsuperimposability, 102  
Normalization, wave function, 22, 23  
Normalizing factor, N, 117  
Norton, J. R., 551  
Nova, 7  
NS (thionitrosyl), 477  
complexes, 476  
Nuclear charge and atomic
- number, 17  
Nuclear magnetic resonance, and acid-base reactions, 192  
Nuclear reactions, 6—8  
Nuclear stability, 7, 8  
Nuclear waste disposal, 629  
Nucleophilic discrimination factor, 437  
Nucleophilic displacement, 526, 527  
Nucleophile reactivity constant, 437  
Nyholm, R. S., 343  
and VSEPR, 57
- O**  
O<sub>2</sub> (dioxygen), 128  
molecular orbitals, 127, 128  
paramagnetic, 128, 280  
photoelectron spectrum and molecular orbitals, 131  
O<sub>2</sub><sup>+</sup> (dioxygenyl ion), 128  
O<sub>2</sub><sup>2-</sup> (peroxide ion), 128  
O<sub>2</sub><sup>-</sup> (superoxide ion), 128  
OA (oxidative addition), 521, 524, 525, 534, 537, 539  
square planar  $d^8$  complexes, 524, 525  
Ochiai, E. I., 600  
OCl<sub>2</sub>, bond angle, 66  
OCN<sup>-</sup> (cyanate ion), VSEPR and structure, 54  
Octahedral complexes, 329  
molecular orbitals, 345—347  
octahedral geometry, 2  
VSEPR, 58, 61—63  
Octahedral holes in crystal lattice, 210  
Octahedron, tetragonal distortion, 330  
Octet rule, 52, 53, 55, 56  
Be and B compounds, 56  
OF<sub>2</sub>, bond angle, 66  
Oil absorbent, 236  
ONOO<sup>-</sup> (peroxynitrite), structure, 278  
Operator, Hamiltonian, 21  
Optical activity, 76, 102  
Optical isomers, 302, 310  
Optical rotatory dispersion (ORD) and chiral molecules, 319, 322, 323  
Orbital angular momentum, total, 382  
Orbital angular momentum quantum number (L), 384—387  
Orbital interactions in octahedral complexes, 345  
Orbital mixing, 124, 125  
Orbital potential energies, 134, 135  
Orbital splitting ( $\Delta_o$ ) for aqueous ions, 349 and electron spin, 346  
Orbitals, 21, 22, 24—30, 32, 33  
representations, 101  
shapes, 26—30, 32—34  
used in bonding, 76  
Orbits, electron, 21  
Order, of a group, 98, 100  
Ore deposits, 10  
Organometallic nomenclature, 458, 459  
Organometallic catalysts, 534  
Organometallic chemistry, 1, 454  
Organometallic compounds, 3, 454  
<sup>13</sup>C NMR, 506, 508  
catalysts, 5, 12  
characterization, 509, 511  
defined, 299  
<sup>13</sup>C NMR  
<sup>1</sup>H NMR, 508, 509  
IR spectra, 503, 504, 506  
main group parallels, 556  
reactions, 520  
Orgel, L. E., ligand field theory, 12, 304, 343  
Origin of the universe, 5  
Orthogonality of representations, 98, 100  
[Os<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, bonding, 570  
Os(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (eclipsed), symmetry, 89  
Osmium tetroxide adducts, 492  
Ostwald, W., ions in aqueous solution, 166  
Outer orbital complexes, 343  
Overlap of atomic orbitals, 117  
Oxidation states  
conditions for high and low, 445  
in organometallic compounds, 521, 524  
and reaction rates, 422  
Oxidation-reduction reactions, 245  
of coordination compounds, 440—442, 444, 445  
Frost diagram, 246
- الطين النووي المغناطيسي وتفاعلات الحمض - القاعدة  
التفاعلات النووية  
الاستقرار النووي  
التخلص من الفضلات النووية  
معامل التمييز النيوكليوي  
الإحلال النيوكليوي  
ثابت التفاعلية النيوكليوي  
نايولم، ر. س.  
VSEPR و  
O<sub>2</sub> (ثنائي الأكسجين)  
المدارات الجزيئية  
بارامغناطيسية  
طيف الإلكترون الضوئي والمدارات الجزيئية  
O<sub>2</sub><sup>+</sup> (أيون ثنائي الأكسجينيل)  
O<sub>2</sub><sup>2-</sup> (أيون البيروكسيد)  
O<sub>2</sub><sup>-</sup> (أيون سوبراوكسيد)  
OA (الإضافة الأكسدة)  
معدنات المربع المستوي لـ  $d^8$   
أوتشاي، إي. إي.  
زاوية الرابطة في OCl<sub>2</sub>  
OCN<sup>-</sup> (أيون السيانات)  
المعدنات الثمانية الأوجه  
المدارات الجزيئية  
الشكل التماثلي الأوجه  
VSEPR  
الفجوات الثمانية الأوجه في الشبكة البلورية  
Octahedron، tetragonal distortion  
قاعدة الثمانية  
مركبات Be و B  
زاوية الرابطة في OF<sub>2</sub>  
ماص للزيت  
بناء ONOO<sup>-</sup> (بيروكسي نيتريت)  
عامل هاميلتوني  
النشاط الضوئي  
التشكل الضوئي  
التشتيت الدوراني الضوئي  
والجزيئات الكيرالية (ORD)  
الزخم الزاوي المداري  
التكلي  
عدد كم الزخم الزاوي المداري (L)  
التأثر المداري في المعدنات الثمانية الأوجه  
خلط المدارات  
طاقات الوضع في المدار  
انقسام المدار ( $\Delta_o$ )  
للايونات المائية  
ومغزل الإلكترونات  
المدارات  
تمثيل  
أشكال  
استخدامها في الترابط  
مدارات (مدارات) الإلكترون  
رتبة الزمرة  
مكن الحام  
التسمية للمركبات العضو معدنية  
الفحازات العضو معدنية  
الكيمياء العضو معدنية  
المركبات العضو معدنية  
<sup>13</sup>C  
المعدنات  
التشخيص  
تعريف  
<sup>13</sup>C NMR  
<sup>1</sup>H NMR  
IR أطيف  
تشابهات المجموعة الرئيسية  
التفاعلات  
أورجيل، ل. إي.  
نشأة الكون  
تعامد التمثيلات
- التماثل في [Os<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>  
تماثل Os(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (الكسفي)  
نواتج إضافة رباعي أكسيد الأوزوموم  
استوالة، و. الأيونات في المحاليل المائية  
معدنات المدارات الخارجية  
التلاصق المدارات الذرية  
حالات التأكسد  
الشروط للعالي والمنخفض  
في المركبات العضو معدنية  
سرعات التفاعل  
تفاعلات الأكسدة والاختزال  
للمركبات التناسقية  
مخطط فروست
- Copyrighted material



- high spin and low spin, 395  
strong field and weak field, 395  
Tellurium, 279, 280  
Temperature, critical, magnetic, 228  
Temperature dependence of equilibrium constants, 192  
Temperature dependence of resistivity in semiconductors, metals, 228  
Tempering of metals, 214  
Template reactions, 448  
Schiff base, 449  
Term, defined, 385  
Tetraethyllead (Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), 262, 627  
antiknock compound, 627  
1,3,5,7-Tetrafluorocyclooctatetraene, symmetry, 87, 88  
Tetragonal distortions of the octahedron, 330  
Tetraedral complexes, 3, 327  
absorption spectra, 390  
and electronic structure, 342  
molecular orbitals, 360, 361  
 $\pi$  bonding, 360, 361  
 $\sigma$  bonding, 360  
Tetraedral geometry, VSEPR, 60, 62-65  
Tetraedral holes in crystal lattice, 210, 213  
Tetramminecopper(II), 299  
Thallium, 260  
Thermodynamic measurements of acid-base interaction, 193  
Thermodynamics of complex formation, 337, 338  
of crystal formation, 220  
 $\theta$ , angular function, 28  
Thiocarbonyl (CS), 475  
Thiocyanate, SCN<sup>-</sup>, structure, 54  
Thionitrosyl (NS), 477  
Thixotropic clays, 236  
Thomson, J. J., *e/m* ratio of electron, 17  
Three-center two-electron bond in B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 256—258  
in FHF<sup>-</sup>, 143  
[Ti(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, absorption spectrum, 400  
Tin allotropes, 266  
Titration, 202  
Tobacco mosaic virus, symmetry, 77, 78  
Tolman, C. A., 523  
Total pairing energy B, 349  
Totally symmetric representation, 100  
*trans* effect, 437—440  
 $\sigma$  bonding effects, 439  
 $\pi$  bonding effects, 440  
*trans* influence, 439  
*trans*-[CoX<sub>2</sub>(trien)]<sup>+</sup>, chiral structures, 318  
Transferrin, 595, 604  
Transformation matrix, 95, 96, 99  
Transition metals, 17  
Transitions, electronic, H-atom, 19, 21  
Translational representations, 107  
Translational symmetry, 101  
Tricapped trigonal prismatic geometry, 333  
Tricarbide ion, structure, 268  
Trifluoromethanesulfonic acid (triflic acid), 203  
Trigonal antiprismatic geometry, 330  
Trigonal bipyramidal complexes, 328  
Trigonal bipyramidal geometry, VSEPR, 58, 60—63  
Trigonal prismatic geometry, 330, 331  
Triiodide ion, I<sub>3</sub><sup>-</sup>, structure and shape, 62  
Tritium production, 247  
uses, 247  
Tryptophan dioxygenase, 595  
Twist mechanisms for isomerization, 434  
Tyrosinase, 595
- U**  
Ultraviolet spectra and acid-base reactions, 192  
Ungerade, orbital symmetry, 124  
Unimolecular mechanism, 522  
Unit cell, 207, 209, 210, 212—214  
Uranyl (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>), acidity, 198  
Usanovich, acid-base definition, 166
- V**  
V(CO)<sub>6</sub>, 17-electron, 472  
V(IV) compounds, anticancer agents, 623  
Valence band in solids, 223  
Valence bond theory, 342, 344  
coordination compounds, 304
- المغزلان؛ العالي والمنخفض المجالان؛ القوي والضعيف التيلوريوم درجة الحرارة، الحرجة، المغناطيسية تبعية درجة الحرارة للثوابت الاتزان تبعية درجة الحرارة في المقاومة في أشباه الموصلات والغازات تطويع الغازات تفاعلات القلب قاعدة شيف الحد، تعريف رباعي إيثيل الرصاص مركب مضاد الفوقية البناء الإلكتروني المدارات الجزيئية تشوه رباعي الزوايا لثلاثي الأوجه مقعدات رباعي الأوجه أطراف الامتصاص البناء الإلكتروني المدارات الجزيئية تشوه رباعي الزوايا لثلاثي الأوجه مقعدات رباعي الأوجه أطراف الامتصاص البناء الإلكتروني المدارات الجزيئية تشوه رباعي الزوايا لثلاثي الأوجه الفجوات رباعية الأوجه في الشبكة البلورية رباعي أمين النحاس (II) الثليوم أقيسة الديناميكا الحرارية لتأثر القاعدة الديناميكا الحرارية لتكوين المعقد لتكوين البويرة  $\theta$ ، الدالة الزاوية ثيوكاربوني (CS)، 475 بناء الثيوسينات SCN<sup>-</sup> ثيونيتروسيل (NS) الأطيان المتغيرة الانسحابية ثومسون، ج. ح. نسبة *e/m* للإلكترون الرابطة الثنائية الإلكترون الثلاثة المركز في B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> في FHF<sup>-</sup> طيف الامتصاص لـ [Ti(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> متآصلات القصدير المعاييرة تمثال فيروس التبغ السيسمائي تولمان، س. أ. طاقة التزاوج الكلية تمثيل التمثال الكلي تأثير ترانس (التقابل) تأثيرات ترابط  $\sigma$  تأثيرات ترابط  $\pi$  أنثر ترانس *trans*-[CoX<sub>2</sub>(trien)]<sup>+</sup> البناء الكايرالي لـ *trans*-[CoX<sub>2</sub>(trien)]<sup>+</sup> ترانسفيرين مصفوفة تحويلية الفلزات الانتقالية الانتقالات، الإلكتروني، ذرة H التمثيلات الانسحابية التمثال الانسحابي شكل المنشور الثلاثي لثلاثي المعادن بناء أيون ثلاثي الكربيد حمض ثلاثي فلوروميثان سلفونيك (حمض التريفليك) شكل منشوري مثلثي معكوس معقدات ثلاثي الهرم الثلاثي شكل ثلاثي الهرم الثلاثي شكل المنشور الثلاثي بناء أيون ثلاثي اليوديد<sup>-</sup> وشكله التريتيوم الإنتاج الاستخدامات دايوكسيجيناز تريبتوفان ميكانيكيات اللي للتشكل تريوسيناز
- الأطراف فوق البنفسجية وتفاعلات الحمض - القاعدة لا غير اءاء، تماثل المدار ميكانيكية أحادية الجزيء وحدة الخلية حمضية اليورانيل (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) أوزونوفيك، تعريف، الحمض - القاعدة عوامل مضادة للسرطان V(IV) مركبات طان نظرية رابطة التكافؤ المركبات التناسقية
- Valence electrons, 52  
Valence orbital potential energies, 134, 135  
Valence shell electron pair repulsion theory (VSEPR), see also VSEPR, 57, 58, 60—63  
Valentine, J. S., 635  
Van Vleck, J. H., 304, 344  
Vanadyl ion (VO<sub>2</sub><sup>+</sup>), acidity, 198  
Vaska's complex, 466  
Verkade, J. G., 161  
[V(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, absorption spectrum, 394  
Vibrational modes, 108  
IR-active, 107, 109  
of water, 105, 106  
representations, 107, 109  
Vibrational spectra, 76, 103, 104, 106, 108—110  
Vibronic coupling, 390  
Visible spectra and acid-base reactions, 192  
Vitamin B12 coenzyme, 13, 458, 459, 602—604  
Volatron, F., 162  
VS and band structure, 231  
VSEPR, 159  
5-coordinate molecules, 58  
7-coordinate molecules, 58  
and multiple bonds, 62, 63  
distorted T geometry, 61  
square antiprism, 59
- W**  
Wacker (Smid) process, 541  
Wade, K., 575  
Wade's rules boranes, 575  
metallaboranes, 579—582  
metallacarboranes, 579—582  
Wang, J. H., 598  
Water الماء boiling point, 69  
bond angle, 66  
dipole moment, 68  
electron repulsion in, 60  
electron-dot structure, 52  
hybrid orbitals, 158  
hydrogen bonding, 69, 71  
symmetry, 103, 104, 106, 148  
symmetry of molecular motions, 103, 104, 106  
symmetry operations, 96, 97  
vibrational modes, 105, 106  
vibrational motions, 103, 104, 106  
VSEPR and bond angle, 60  
Water exchange rate and ion radius, 422  
and LFSF, 421  
and oxidation state, 421  
Water gas reaction, 549  
Water gas shift reaction, homogeneous catalysis, 551  
Wave equation H-atom, 21—23  
particle in a box, 23, 24  
Wave function 116, 22, 21,  $\psi$ , properties, 22, 23  
real and complex, 27  
Wayland, B. B., 189  
Weak ligand field, 347  
Weak-field ligands, 346  
Wells, A. F., 14, 237  
Werner, A., 12, 300, 301, 567  
theory of coordination compounds, 300—302  
Wilkinson, F., 450  
Wilkinson, G., 14, 450, 551, 636  
Wilkinson's catalyst (RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 466, 542  
Work-hardening of metals, 213  
Wulfsberg, G., 14  
Wurtzite, ZnS, structure, 216
- X**  
X-ray crystallography, for isomer identification, 322  
Xanthine oxidase, 595  
Xe as ligand, 294  
oxygen compounds, 295  
Xe-F compounds, 292  
XeF<sup>+</sup>, structure, 294  
XeF<sub>2</sub> structure, 293  
synthesis, 293  
VSEPR and structure, 61  
XeF<sub>4</sub> structure, 293  
synthesis, 293  
symmetry, 90  
XeF<sub>6</sub>, structure, 294  
[XeF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, VSEPR and structure, 53  
structure, 294
- الالكترونات التكافؤ طاقات الوضع لمدار التكافؤ نظرية التناظر بين أزواج إلكترونات مدار التكافؤ (VSEPR) فالنتين، ج. س. فان فليك، ج. ه. حمضية أيون الفاناديل (VO<sub>2</sub><sup>+</sup>) معقد فاسكاز فيركادا، ج. ح. طيف الامتصاص لـ [V(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> أنماط الاهتزاز الفاعلة في IR للماء التمثيلات الأطياف الاهتزازية التفارن الهزي الأطياف المرئية وتفاعلات الحمض-القاعدة كورائزيم فيتامين B12 فولاترون، ف VS وبناء الخزمة VSEPR الجزيئات الخماسية التناسيق الجزيئات السباعية التناسيق الروابط المتعددة المشوه T شكل عكس المنشور عمليية واكر (شميدت) عمليية واكر، د. ف. قواعد واك فواعيد واك البورينات البورينات المعدنية البورينات المعدنية والنج، ج. ه. درجة الغليان زاوية الرابطة عزم ثنائي القطب تناظر الإلكترونات بناء إلكترونات النقطي المدارات المعقدة الترابط الهيدروجيني التماثل عمليات التمثال أنماط الاهتزاز الحركات الاهتزازية VSEPR وزاوية الرابطة سرعة تبادل الماء نصف القطر الأيوني و LFSF و حالة التأكسد تفاعل الغاز والماء تفاعل أزاحة الماء والغاز التحفيز المتجانس المعادلة الموجية ذرة الهيدروجين جسيمية في صندوق الدالة الموجية  $\psi$  الخصائص الحقيقي والمعقد ويلاند، ب. ب. مجال الليجاند الضعيف الليجندات ذات المجال الضعيف ويلز، أ. ف. ويترن، أ. نظرية التناسيق ويلكنسون، ف ويلكنسون، ج حفاز ويلكنسون (RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) نفسية الفلزات وولفسبيرغ، ج بناء الورتزائت العلم البلوري بأشعة اكس لتلخيص المشكالات أوكسيداز الكسانثين كالجند مركبات الأكسجين مركبات Xe-F بناء XeF<sup>+</sup> XeF<sub>2</sub> البناء التحضير VSEPR والبناء XeF<sub>4</sub> البناء التحضير XeF<sub>6</sub> بناء XeF<sub>6</sub>، VSEPR، [XeF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> البناء
- Xenon, 291—195  
compounds, 292—294  
reactions, 295  
Xenon fluorides as fluorinating agents, 295  
structures, 293, 294  
Xenon hexafluoride, structure, 294  
XeO<sub>3</sub> reactions, 295  
XeO<sub>4</sub> reactions, 295  
XeOF<sub>2</sub>, structure, 62
- Y**  
YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> structure, 230  
superconductor, 230
- Z**  
Z\*, effective nuclear charge, 38, 40, 41  
and electronegativity, 64  
Zeise, W. C., 457  
Zeise's salt, K[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>] H<sub>2</sub>O, 457, 482, 483  
Zeolites, 236  
cat litter, 237  
oil absorbent, 237  
Ziegler, K., 548  
polymerization catalyst, 12  
Ziegler-Natta polymerization, 549  
Cossee-Arlman Mechanism, 549  
metallacyclobutane intermediate, 548  
Zinc blende structure, 214, 216  
Zinc enzymes, 606—608  
Zintl ions, 585  
ZnS, radius ratio, 219
- الزينون المركبات التفاعلات فلوريدات الزينون كموامل فلورية البنايات بناء سداسي فلوريد الزينون تفاعلات XeO<sub>3</sub> تفاعلات XeO<sub>4</sub> بناء XeOF<sub>2</sub> البناء YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> البناء الموصل الفائق Z\*، شحنة النواة الفعالة والكهروسلبية زينس، و. س. ملح زينس، K[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>] H<sub>2</sub>O زيوليتات كات ليتر (فروشة للقطعة) ممتصة للزيوت زيوليت، ك حفاز البلمرة بلمرة زيولت - ناتا ميكانيكية كوسم - أرلمان وسيط البيوتان الحلقي الغازي بناء زنك بلند إنزيمات الزنك أيونات الزنل ZnS نصف القطر في

التركيب الالكتروني للعناصر					
العدد الذري	التركيب الالكتروني	العدد الذري	التركيب الالكتروني	العدد الذري	التركيب الالكتروني
H	1	1s <sup>1</sup>	La	57	*[Xe]6s <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup>
He	2	1s <sup>2</sup>	Ce	58	*[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup>
Li	3	[He]2s <sup>1</sup>	Pr	59	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>3</sup>
Be	4	[He]2s <sup>2</sup>	Nd	60	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>4</sup>
B	5	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	Pm	61	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>5</sup>
C	6	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	Sm	62	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>6</sup>
N	7	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	Eu	63	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup>
O	8	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	Gd	64	*[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup>
F	9	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	Tb	65	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>9</sup>
Ne	10	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	Dy	66	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>10</sup>
Na	11	[Ne]3s <sup>1</sup>	Ho	67	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>11</sup>
Mg	12	[Ne]3s <sup>2</sup>	Er	68	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>12</sup>
Al	13	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	Tm	69	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>13</sup>
Si	14	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	Yb	70	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup>
P	15	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	Lu	71	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup>
S	16	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	Hf	72	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup>
Cl	17	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	Ta	73	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup>
Ar	18	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	W	74	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup>
K	19	[Ar]4s <sup>1</sup>	Re	75	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup>
Ca	20	[Ar]4s <sup>2</sup>	Os	76	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup>
Sc	21	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>1</sup>	Ir	77	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup>
Ti	22	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>	Pt	78	*[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup>
V	23	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>3</sup>	Au	79	*[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>
Cr	24	*[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>5</sup>	Hg	80	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>
Mn	25	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>	Tl	81	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>1</sup>
Fe	26	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	Pb	82	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>2</sup>
Co	27	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	Bi	83	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>3</sup>
Ni	28	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	Po	84	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>4</sup>
Cu	29	*[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>	At	85	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>5</sup>
Zn	30	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>	Rn	86	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>6</sup>
Ga	31	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>1</sup>	Fr	87	[Rn]7s <sup>1</sup>
Ge	32	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>2</sup>	Ra	88	[Rn]7s <sup>2</sup>
As	33	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>3</sup>	Ac	89	*[Rn]7s <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup>
Se	34	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>4</sup>	Th	90	*[Rn]7s <sup>2</sup> 6d <sup>2</sup>
Br	35	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>5</sup>	Pa	91	*[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup>
Kr	36	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>6</sup>	U	92	*[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup>
Rb	37	[Kr]5s <sup>1</sup>	Np	93	*[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup>
Sr	38	[Kr]5s <sup>2</sup>	Pu	94	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>6</sup>
Y	39	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>1</sup>	Am	95	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>7</sup>
Zr	40	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>2</sup>	Cm	96	*[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup>
Nb	41	*[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>4</sup>	Bk	97	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>9</sup>
Mo	42	*[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>5</sup>	Cf	98	*[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>9</sup> 6d <sup>1</sup>
Tc	43	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>5</sup>	Es	99	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>11</sup>
Ru	44	*[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>7</sup>	Fm	100	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>12</sup>
Rh	45	*[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>8</sup>	Md	101	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>13</sup>
Pd	46	*[Kr] 4d <sup>10</sup>	No	102	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup>
Ag	47	*[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>10</sup>	Lr	103	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup>
Cd	48	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup>	Rf	104	or [Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 7p <sup>1</sup>
In	49	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>1</sup>	Db	105	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>2</sup>
Sn	50	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>2</sup>	Sg	106	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>3</sup>
Sb	51	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>3</sup>	Bh	107	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>4</sup>
Te	52	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>4</sup>	Hs	108	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>5</sup>
I	53	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>5</sup>	Mt	109	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>6</sup>
Xe	54	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>6</sup>	Uun	110	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>7</sup>
Cs	55	[Xe]6s <sup>1</sup>	Uuu	111	[Rn]7s <sup>1</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>9</sup>
Ba	56	[Xe]6s <sup>2</sup>	Uuu	111	[Rn]7s <sup>1</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup>
			Uub	112	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup>
			Uuq	114	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup> 7p <sup>2</sup>
			Uuh	116	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup> 7p <sup>4</sup>

ملاحظة: العناصر التي لا تتبع التركيب الالكتروني الذي يعتمد على سعة المدارات البسيطة التركيب الالكتروني للعناصر 100 فما فوق كما تم توقعه

## ثوابت فيزيائية

سرعة الضوء في الفراغ	$c_0$	$2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
نفاذية الفراغ	$\epsilon_0$	$8.854187816 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
	$4\pi\epsilon_0$	$1.11264 \times 10^{-10} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$
	$e^2/4\pi\epsilon_0$	$2.3071 \times 10^{-28} \text{ J m}$
ثابت بلانك	$h$	$6.6260755(40) \times 10^{-34} \text{ J s}$
الشحنة الابتدائية	$e$	$1.60217733(49) \times 10^{-19} \text{ C}$
ثابت أفوجادرو	$N_A$	$6.0221367(36) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
ثابت بولتزمان	$k$	$1.380658(12) \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
ثابت الغاز	$R$	$8.314510(70) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
نصف قطر بور	$a_0$	$5.29177249(24) \times 10^{-11} \text{ m}$
ثابت رايدبيرغ (الكتلة الذرية المتناهية)	$R_\infty$	$1.0973731534(13) \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ $2.1799 \times 10^{-18} \text{ J}$
ثابت رايدبيرغ (كتلة البروتون الذرية)	$R_H$	$1.09677759(50) \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ $2.1787 \times 10^{-18} \text{ J}$
ماغنتون بور	$\mu_B$	$9.2740154(31) \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$
	$\pi$	3.14159265359
ثابت فرادي	$F$	$9.6485309(29) \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
وحدة الكتلة الذرية	$m_u$	$1.6605402(10) \times 10^{-27} \text{ kg}$
كتلة الالكترن	$m_e$	$9.1093897(54) \times 10^{-31} \text{ kg}$
		or $5.48579903(13) \times 10^{-4} m_u$
كتلة البروتون	$m_p$	$1.007276470(12) m_u$
كتلة النيوترون	$m_n$	$1.008664904(14) m_u$
كتلة الديتورون	$m_d$	$2.013553214(24) m_u$
كتلة دقيقة ألفا	$m_\alpha$	$4.001506170(50) m_u$

## معادلات التحويل

للتحويل من وحدات العمود الأول إلى وحدات العمود 2 وحتى 4

أضرب بالمعامل المعطى. مثال  $1 \text{ eV} = 96.4853 \text{ kJ/mol}$

	$\text{cm}^{-1}$	$\text{eV}$	$\text{kJ/mol}$	$\text{kcal/mol}$
$\text{cm}^{-1}$	1	$1.239842 \times 10^{-4}$	$11.96266 \times 10^{-3}$	$2.85914 \times 10^{-3}$
$\text{eV}$	8065.54	1	96.4853	23.0605
$\text{kJ/mol}$	83.5935	$1.036427 \times 10^{-2}$	1	0.239006
$\text{kcal/mol}$	349.755	$4.336411 \times 10^{-2}$	4.184	1

المصدر: منقول بترخيص من الاتحاد العالمي للكيمياء البحتة والتطبيقية.

I. Mills. ed., *Quantities, Units, and Symbols in Physical Chemistry*, Blackwell Scientific Publications, Boston, 1988, pp.81–2,85, inside back cover.

تولي وزارة التعليم العالي في المملكة العربية السعودية اهتماماً بالغاً بتثمية المجتمع؛ حيث تسعى جاهدة إلى توفير بيئة محفزة على الابتكار، قادرة على الإسهام في التحول إلى مجتمع المعرفة، وتعزيز التنمية المستدامة.

ويأتي مشروع وزارة التعليم العالي لترجمة الكتب المتخصصة في مرحلته الثانية ضمن سلسلة من مختلف التخصصات العلمية، يتم فيها ترجمة نخبة من المقررات الجامعية العالمية، من قبل فرق أكاديمية متخصصة؛ إسهاماً في تلبية احتياجات الطلاب والباحثين في جميع فروع المعرفة، والعلوم الحديثة على وجه الخصوص، وفق قائمة أولويات واضحة للاحتياجات الراهنة والمستقبلية. وتعد المرحلة الثانية استكمالاً للمرحلة الأولى التي ركزت على (ترجمة كتب التطوير الأكاديمي)، فتناولت تطوير العملية التعليمية، وتطوير النظام الإداري، وصدر منها أكثر من (٦٢) كتاباً.

وتعتمد الوزارة كثيراً من المعايير المحكّمة في اختيار الكتب للترجمة؛ من بينها أن تكون الكتب قد حازت قبولاً وانتشاراً في المؤسسات الجامعية ذات الشهرة العالمية، إضافة إلى إثرائها المحتوى العربي؛ كونها مراجع أساسية تخدم مختلف التخصصات، ويُراعى فيها أن تتلاءم مع ما يُدرّس في جامعاتنا؛ لتكون متاحة للطلبة والباحثين في جامعات المملكة العربية السعودية خاصة، وفي العالم العربي عامة، وترفد الطلاب بمراجع لا غنى عنها في المعرفة، وتسهم في تعزيز التواصل الحضاري والثقافي ونقل المعرفة.

**وزير التعليم العالي**

**د. خالد بن محمد العنقري**



موضوع الكتاب:  
الكيمياء غير العضوية