الكيمياء غير العضوية

الجزء الثاني

تأليف

ج . أي . هيوهي

ترجمة

الدكتور حمدالله الهودلي و الدكتورة منار فياض

أشرف على الترجمة والاخراج

الدكتور عادل أحمد جرار

منشورات مجمع اللغة العربية الأردني

١٤٠٤هـ - ١٩٨٣م.

INORGANIC CHEMISTRY

principles of structure and reactivity

SECOND EDITION

James E. Huheey

UNIVERSITY OF MARYLAND

Harper & Row, Publishers
New York, Hagerstown, San Francisco, London

منشورات
مجمع اللغة العربية الأردني
(ضمن مشروع تعريب التعليم العلمي الجامعي)

الطبعة الأولى
عمان ـ الأردن
١٤٠٤ ـ ١٩٨٣م

حقوق الطبع والترجمة محفوظة لمجمع اللغة العربية الأردني
ويمنع تصوير الكتاب أو إعادة طبعه دون اذن من المجمع.

تقديـــم

هذا الجزء الثاني من كتاب الكيمياء غير العضوية استمرار للجزء الأول. وما كان ظهورهما منفصلين الا لأن ضمهما في مجلد واحد كان سيجعل حجمه من الضخامة بحيث يجعل استعماله صعبا.

واستخدام هذين الجزأين معاً أمر أساسي لكثرة ما يوجد في كل منهما من اشارات الى الآخر. وقد عززت وحدتهما بايراد الملاحق في نهاية الجزء الثاني فقط، كما أن المقدمات التي وردت في بداية الجزء الأول عرضت مادة الجزأين وما فيهما من مزايا.

محتويات الكتاب

تقديـــم

الفصل الثاني عشر : بعض الكيمياء الوصفية للفلزات الانتقالية ١

كيمياء حالات التأكسد المختلفة للفلزات الانتقالية ٥

كيمياء العناصر بوتاسيوم ـ خارصين: المقارنة حسب التوزيع الالكترونـــي ١٠

كيمياء الفلزات الانتقالية الأثقل ١٨

الفصل الثالث عشر : الكيمياء الفلزية العضوية ٢١

الكربونيلات الفلزية ٢٣

النيتروسيلات الفلزية ٣٧

معقدات النيتروجين ٤٥

الفلزوسينات ٤٨

البوليئينات الحلقية الأروماتية الأخرى ٦٦

معقدات الاوليفين والأسيتلين غير الأروماتية ٧٣

الحفز بالمركبات العضوية الفلزية ٨٧

الجزيئات المتذبذبة ٩٤

الفصل الرابع عشر : السلاسل ، الحلقات ، الاقفاص ، والعناقيد غير العضوية ١٠٧

السلاســـل ١٠٩

الحلقات ١٣٠

الأقفاص ١٥٤

مركبات البورون القفصية ١٥٨

العناقيد الفلزية ١٧٧

الفصل الخامس عشر : كيمياء الهالوجينات والغازات النبيلة ١٩٩

كيمياء الغازات النبيلة ٢٠٢

الهالوجينات في حالات التأكسد الموجبة ٢١٩

الهاليدات ٢٣٣

الأستاتين ٢٣٧

أشباه الهالوجينات ٢٣٩

الفصل السادس عشر : عناصر الانثانات والأكتينات وما بعد الأكتينات٢٤٣

الكيمياء التناسقية ٢٥٦

عناصر ما بعد الأكتينات ٢٦٧

الفصل السابع عشر : التشابه الدوري ٢٧٧

الشواذ في الدورتين الاولى والثانية ٢٨٠

استعمال افلاك d من قبل اللافلزات ٢٨٣

الفاعلية ومساهمة افلاك d ٢٩٨

استخدام افلاك d في ترابط باي ٢٩٩

شذوذ الدورية في اللافلزات وفي الفلزات بعد الانتقالية ٣٠٢

خاتمـــة ٣١٣

الفصل الثامن عشر : الكيمياء غير العضوية في الأنظمة البيولوجية ٣١٧

البورفيرينات الفلزية ٣٢٠

الإنزيمات ٣٤٧

تثبيت النيتروجين ٣٥٥

العناصر الأساسية والشحيحة في النظم البيولوجية ٣٦٠

الكيمياء الحيوية للافلزات ٣٨٣

الكيمياء غير العضوية في النظم البيولوجية ٣٨٨

مشاكل النظم البيولوجية ٣٩٢

الخلاصـــة ٤٠٥

ملحق أ أسئلة تجري محاولة حلها بعد انهاء دراسة الكتاب ٤١٣

ملحق ب التماثل والرموز الحدية ٤٢٣

ملحق جـ الوحدات ومعاملات التحويل ٤٤٣

ملحق د قواعد التسمية غير العضوية ٤٥٦

ملحق و طاقات الروابط وأطوال الروابط ٤٩٠

ملحق ز نماذج رباعي السطوح ، ثماني السطوح واثنا عشري السطوح ٥٠٨

ملحق ح المراجع في الكيمياء غير العضوية ٥١٤

ملحق ط الأسماء والرموز والاعداد الذرية والأوزان الذرية للعناصر ٥٣٦

الفصل الثاني عشر

بعض الكيمياء الوصفية للفلزات الانتقالية

Some Descriptive Chemistry of the Transition Metals

في الفصول السابقة بحثت المباديء المرشدة الى بناء المعقدات وتفاعلاتها. وسيكون التركيز في الفصل الحالي على خواص الفلزات المنفصلة في حالات التأكسد المختلفة. كما سيبحث ثبات حالات التأكسد المختلفة مع مقارنة أوجه التشابه والاختلاف. وقد توصف مادة هذا الفصل، وكثير من الفصل التالي، «ككيمياء وصفية» للفلزات الانتقالية. ولسوء الحظ، لم تكن الكيمياء الوصفية محبوبة بصورة خاصة لدى الطلاب والاساتذة، وخاصة في السنوات الاخيرة. فمن الصحيح ان الاستيعاب التام لجميع صفات وتفاعلات مركبات العنصر الواحد عمل مستحيل، فكيف لنا ذلك مع ١٠٦ عناصر. وعلاوة على ذلك، فان تفاعلات وخواصا جديدة تكتشف بصورة مستمرة، مما يدعو الى مراجعة مستمرة لمعرفتنا. ومع ذلك، يستحيل علينا ان نغفل الكيمياء الوصفية، وأن نحاول فقط استيعاب الجانب النظري من الكيمياء. فالنظرية يبني عليها فقط، وتدقق مقابل الحقائق. وفي الحقيقة، لقد واجه القاريء جانبا كبيرا من الكيمياء الوصفية، ربما دون ان يكون واعيا لها. وعند عرض أي نظرية أو نموذج، يتم اللجوء للعالم الحقيقي، لكي يدعم او يعدل ذلك المفهوم. ولا شك أن كثيرا من الكيمياء «الوصفية» هذه يمر دون ملاحظة، ولكن تأمل في ما نعرف من أن جميع كربونيلات الفلزات تقريبا ديامغناطيسية (ص ٥١٢ ج ١*) وأن للمغنيتايت (magnetite) تركيب سباينل معكوس (ص٥٦٣ ج ١) وأن:

$$[PtCl_4]^{-2} + 2NH_3 \rightarrow cis\text{-}PtCl_2(NH_3)_2 + 2Cl^- \qquad (١٢-١)$$

فجميع هذه الحقائق وصفية، كحقيقة أن برمنغنات البوتاسيوم أرجوانية، أو انها عامل مؤكسد قوي. وعندما يراد تعريف ما يقصد بتعبير «الكيمياء الوصفية» المهمة نجد أن لكل ذوقه واجتهاده![١]

وفي هذا الفصل، ستستخدم النظريات المطورة سابقا، للمساعدة على ربط الحقائق المهمة في كيمياء الفلزات الانتقالية. وقد بحث كثير من كيمياء هذه العناصر في

---

١) هذا هو السبب في وجوب اختيار اي «الحقائق» يجب أن تعرض في أي كتاب حتى تلك المسماة «وصفية». وعلى القاريء ان يلم بمجموعتين شاملتين من المؤلفات عن الكيمياء غير العضوية:

"Comprehensive Inorganic Chemistry," J. C. Bailar, Jr., H. J. Emeléus, R. Nyholm, and A. F. Trotman-Dickenson, Eds., Pergamon Press, Elmsford, N.Y., 1973, and "MTP International Review of Science: Inorganic Chemistry, Series One," H. J. Emeléus, Ed., Butterworths, London, 1972.

وعموما، يستطيع أي منها ان يعرفك بأكثر مما ترغب ان تعرفه عن عنصر معين. وبالاضافة الى ذلك، ارجع الى الملحق (ز) لمصادر المعلومات.

* الجزء الأول.

الفصول الخاصة بالكيمياء التناسقية (الفصلان التاسع والعاشر) وبعضها سيبحث تحت الكيمياء الفلزية العضوية (الفصل الثالث عشر). ولذا فان الفصل الحالي سيركز على الاتجاهات ضمن السلاسل (Sc الى Zn، Y الى Cd، La الى Hg)[٢]، والاختلافات بين السلاسل (Ti→Zr→Hf; Cu→Ag→Au)، وحالات التأكسد الثابتة للفلزات المختلفة.

الاتجاهات الدورية العامة

عندما يزداد العدد الذري الفعال خلال سلسلة من الفلزات الانتقالية، ينقص الحجم بسبب الحجب الضعيف من قبل الكترونات d. وبالنسبة لايونات الفلزات الانتقالية، تتغلب نتائج تأثيرات مجال المتصلة على هذا التناقص التدريجي، ولذا فان حدودا دنيا لأنصاف الاقطار الأيونية تظهر لأيونات d^8 منخفضة الغزل.... الخ (الاشكال ٩-٢١ و ٩-٢٢). والتناقص في أنصاف الاقطار الايونية يساند تكون معقدات ثابتة، والى جانب طاقات تثبيت مجال المتصلة الناتجة عن أفلاك d غير المملؤه بالكامل، فان هذا مسؤول عن الترتيب العام لثبات المعقدات. وأما توافر الكترونات d المتزايدة لحدوث الربط الارجاعي عن طريق أفلاك باي (خاصة في حالات التأكسد المنخفضة) فانه يزيد «لين» (softness) الايونات الفلزية في اتجاه أطراف السلسلة.

وفي جزء تال من هذا الفصل، سيرد الحديث عن الاختلافات بين سلسلة وأخرى، الا أننا سنورد هنا بعض التناقضات الواضحة. تميل الفلزات الاثقل الى أن تكون أقل تفاعلا كعناصر ومع ذلك فانها تؤكسد بسهولة أكبر الى حالات تأكسد أعلى. وتبدو السلسلتان الاولى والثانية ذاتي صلة أوثق مع بعضهما (أكثر من صلتهما بالثالثة) على أساس طاقات التأين (ionization energies)، ومع ذلك نرى أن من الشائع تجميع السلسلتين الثانية والثالثة معا على أساس الخواص الكيميائية، وتمييزهما عن السلسلة الاولى.

وطاقات التأين الاولى للفلزات الانتقالية مدرجة في الجدول (١٢-١). ولا تختلف السلسلتان الاولى والثانية عن بعضهما بعضاً بصورة بارزة - مرة يكون عنصر من احدهما أعلى، وأحيانا عنصر من الاخرى. وابتداءا من السيزيوم cesium) يبدو واضحاً أن للسلسلة الثالثة طاقة تأين اكثر انخفاضا مما نتوقع على أساس

٢) لم تضمن عناصر اللانثانات والاكتينات في هذا الفصل، لكنها سترد في الفصل السادس عشر.

حجمها الاكبر (Cs>Rb, Ba>Sr, La>Y). فاضافة اربعة عشر الكترونا من نوع *4f* ذات الحجب الضعيف تؤدي الى زيادة طاقات التأين وانقاص الحجم « تقلص اللانثانيد » (lanthanide contraction). وهذه الظاهرة الطبيعية المحددة، والظواهر الاخرى ذات الصلة بها، ستبحث ببعض التفصيل في الفصل الخاص بالدورية (الفصل السابع عشر)، ولكننا سنبين هنا أن ذرات الفلزات ما بعد اللانثانيد (postlanthanides): (١) أصغر مما كان يتوقع ـ لدرجة انها كثيرا ما تكون بنفس حجم مقابلاتها الأخف، (٢) أكثر صعوبة للأكسدة. وتستمر الظاهرة الاخيرة مع زيادة مستمرة في طاقات التأين حتى يتم الوصول الى الفلزات النبيلة: الاريديوم، البلاتين والذهب. ونتيجة للصغر النسبي للحجم وثقل النواه والالكترونات المشدودة الى الذرات بقوة، فان العناصر في هذه السلسلة هي أيضا أعلى العناصر كثافة (كثافة الاوزميوم = ٢٢,٥غم/ سم^{٣}، وكثافة الاريديوم = ٢٢,٤غم/سم^{٣}).ومع أن تأثيرات تقلص اللانثانيد تؤدي من جوانب كثيرة الى جعل هذه العناصر أقل تفاعلا مما لو كان الامر خلاف ذلك، الا أنها تزيد من قدرتها على الربط. ويبدو أن الشحنة الفعالة العالية على النواه قد زادت من قدرة هذه الفلزات على استخدام أفلاك *d* في رابطة باي[٣]. وأوضح التأثيرات المنسوبة الى رابطة باي موجودة في هذه العناصر، مثل البلاتين الثنائي المسطح المربع، والتنغستن الصفري ثماني السطوح، والتي يبدو أنها ناتجة عن تقلص اللانثانيد[٤].

كيمياء حالات التأكسد المختلفة للفلزات الانتقالية

(Chemistry of the Various Oxidation states of Transition Metals)

حالات التأكسد المنخفضة والسالبة

ان مسألة حالة التأكسد[٥] بكاملها مسألة اعتبارية، كما أنه كثيرا ما يكون تحديد حالات التأكسد المناسبة مجرد امر ملائم (أو غير ملائم).ومفهوم حالة التأكسد اوضح ما يكون في المركبات بين عناصر مختلفة جدا في السالبية حيث تكون الافلاك الجزيئية الناتجة ذات صلة وثيقة وواضحة بالافلاك الذرية لذرة واحدة دون أخرى. أما في

٣) انظر ص ٢٩٣-٢٩٤ لمناقشة عن خواص أفلاك *d* وتأثير الشحنة المتغيرة.

٤) R. B. King, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 5, 905 (1969).

٥) لكتاب مكرس بالكامل للمشاكل المرتبطة بالصعوبات الخاصة بتعريف حالات التأكسد، انظر:

C. K. Jørgensen, "Oxidation Numbers and Oxidation States," Springer, New York, 1969.

الحالات التي تكون فيها الاختلافات في السالبية صغيرة وخاصة الحالات التي تكون فيها الأفلاك الجزيئية منتشرة لدرجة كبيرة والتي تكون فيها غير رابطة أو رابطة ضعيفة أو لا رابطة، فان الموقف يصبح صعبا. والحالة الاولى موجودة اذا كانت المتصلات تحتوي على هالوجين، اوكسجين ونيتروجين وتكون روابط سيجما. وكثيرا ما نواجه هذا النوع الأخير من المعقدات بين الفصائل الفلزية العضوية التي لم تجر أي محاولة لتحديد حالات التأكسد لها. والمتصلات الاخرى التي تثبت حالات تأكسد منخفضة (وان كان ذلك غير دقيق) هي السيانيد وثلاثي فلوريد الفسفور وكلاهما متصلتا باي ممتازتان، ولذا فان من الممكن تحضير معقدات نيكل صفرية التكافؤ مع هذه المتصلات:

$$Ni(CO)_4 + 4PF_3 \longrightarrow Ni(PF_3)_4 + 4CO \qquad (٢-١٢)$$

$$Ni^{+2} \xrightarrow{KCN} 2K^+[Ni(CN)_4]^{-2} \xrightarrow{K} 4K^+[Ni(CN)_4]^{-4} \qquad (٣-١٢)$$

اما المتصلات ذات الافلاك الجزيئية العالية الانتشار والتي هي أفلاك غير رابطة أساسا، فهي تجعل تحديد حالات التأكسد بصورة دقيقة صعبا أو مستحيلا.

وقد رأينا مثالا لمتصلات ثيولين - ثيولات[٦] (thiolene-thiolate) وهناك متصلة اخرى مشابهة، هي ثنائي بيريدين (dipyridine)، التي تكوّن معقدات، قد تصنف شكليا كأن بها حالات تأكسد للفلز + ١، وصفر، أو حتى - ١. وفي حالات التأكسد المنخفضة، يمكن انشتار الكثافة الالكترونية عن الفلز على نظام باي. وكثيرا ما نواجه أمثلة أخرى للانظمة ذات الانشتار الواسع تحتوي على فلزات في حالات تأكسد منخفضة في الانظمة الحيوية (البيولوجية)[٧].

مدى حالات التأكسد

مع أن تعريف حالات التأكسد المنخفضة غير موضوعي نوعا ما، الا أن من الممكن مناقشة مدى حالات التأكسد التي تبديها الفلزات المختلفة. فعند اختبار حالات التأكسد لفلزات السلسلة الانتقالية الاولى وجدت النتائج الواردة في الجدول (١٢-٢). وهناك اتجاه عام بين عدد أدنى من حالات التأكسد (واحدة أو اثنان) عند كل طرف من أطراف السلسلة (Sc^{+3}وZn^{+2}) وعدد أقصى في الوسط (منغنيز III

٦) انظر ص ٦٧٤ - ٦٧٧ (الجزء الأول)

٧) انظر ص ٣٢٥ - ٣٤٢

الجدول (١٢-١): طاقات التأين للفلزات الانتقالية في الحالة الارضية بالكيلو جول/ مول (الكترون فولت / مول

رقم المجموعة	الدورة الرابعة (K - Zn)	الدورة الخامسة (Rb-Cd)	الدورة السادسة (Cs-Hg)
IA	٤١٩ (٤,٣٤)	٤٠٤ (٤,١٨)	٣٧٦ (٣,٨٩)
IIA	٥٩٠ (٦,١١)	٥٥١ (٥,٧٠)	٥٠٣ (٥,٢١)
IIIB	٦٣١ (٦,٥٤)	٦١٦ (٦,٣٨)	٥٣٩ (٥,٥٨)
لانثانات			
IVB	٦٥٨ (٦,٨٢)	٦٦١ (٦,٨٤)	٦٨٠ (٧,٠)
B	٦٥١ (٦,٧٤)	٦٦٥ (٦,٨٨)	٧٦٢ (٧,٨٩)
VIB	٦٥٤ (٦,٧٧)	٦٨٦ (٧,١٠)	٧٧١ (٧,٨٩)
VIIB	٧١٠ (٧,٤٤)	٧٠٣ (٧,٢٨)	٧٦١ (٧,٩٨)
	٧٦٠ (٧,٨٧)	٧١٢ (٧,٣٧)	٨٤٠ (٨,٧)
VIIIB	٧٥٩ (٧,٨٦)	٧٢١ (٧,٤٦)	٨٨٠ (٩,١)
	٧٣٨ (٧,٦٤)	٨٠٦ (٨,٣٤)	٨٧٠ (٩,٠)
IB	٧٤٧ (٧,٧٣)	٧٣٢ (٧,٥٨)	٨٩١ (٩,٢٢)
IIB	٩٠٧ (٩,٣٩)	٨٦٩ (٨,٩٩)	١٠٩٩ (١٠,٤٤)

الى منغنيز VII) وقلة حالات التأكسد عند الاطراف نابعة أما عن وجود الكترونات قليلة جدا لتفقد أو تشارك (Sc و Ti) أو عن وجود الكترونات *d* كثيرة (وبالتالي عدد أقل من الافلاك المفتوحة لمشاركة الالكترونات فيها مع المتصلات) بحيث لا يتاح الحصول على تكافؤ عال (Zn و Cu)، وهناك عامل آخر يميل الى

خفض ثبات حالات التأكسد العالية قريبا من نهاية السلسلة الانتقالية، وهو الزيادة الثابتة في العدد الذري الفعال. وهذا يقوم بتخفيض طاقة أفلاك d وسحبها نحو الكترونات القلب التي لا تتوافر للربط[٨]. ولذا فانه يصعب في بداية السلسلة تكون فصائل لا تستغل الكترونات d. فالسكانديوم الثنائي يكاد يكون غير معروف كما أن Ti (IV) أكثر ثباتا من Ti(III) الذي هو بدوره اكثر ثباتاً بكثير من Ti (II). وفي الطرف الاخر فان حالة التأكسد الوحيدة للخارصين هي + ٢ (لم يستعمل اي من الكترونات d) وبالنسبة للنيكل فان Ni(II) اكثر ثباتا بكثير من Ni(III). ونتيجة لذلك فان حالات التأكسد القصوى ذات الثبات المعقول تكون مساوية في القيمة لمقدار الكترونات s و d الى أن نصل الى المنغنيز $Mn^{VII}O_4^-$ و $Cr^{VI}O_4^{-2}$ و $V^{V}O_2^+$ و $Ti^{IV}O_2$)، ويلي ذلك تناقص مفاجيء في الثبات لحالات التأكسد الاعلى، بحيث تكون الفصائل المميزة التي تلي ذلك هي Zn(II) و Cu(I),(II) و Ni(II) و Co(II),(III) و Fe(II),(III).

مقارنة الخواص بواسطة حالات التأكسد

هناك تشابهات معينة بين الايونات الفلزية يمكن أن تناقش على أساس حالات التأكسد كما أنها مستقلة نسبيا عن التوزيع الالكتروني. وهذه التشابهات ذات علاقة مبدئية بالحجم والشحنة. فمثلا الشب (العادي alum) $KAl(SO_4)_2.12H_2O$ متشاكل بلوريا (isomorphous) مع شب الكروم $KCr(SO_4)_2.12H_2O$. وبالامكان تحضير بلورات ممزوجة من أي تكوين من هذين المركبين بابدال Cr^{+3} مكان Al^{+3}. وفي هذه الحالة تكون للايونين الموجبين نفس الشحنة، كما أن لهما نصفا قطر متشابهين (نصف قطر Al^{+3}=٥٣ بيكمترا، ونصف قطر Cr^{+3}=٦٢ بيكمترا). وهناك أمثلة للشبه بين Mg^{+2} (نصف القطر = ٧٢ بيكمترا) و Mn^{+2} (نصف القطر = ٨٢ بيكمترا)، Zn^{+2} (نصف القطر = ٧٥ بيكمترا)[٩]، رغم ان لاحدها التوزيع الالكتروني للغازات الخاملة s^2p^6 بينما التوزيع في الاخرى d^5 و d^{10}[١٠]. ان الشبه الواضح فيما بين اللانثانات

٨) انظر: C. S. G. Phillips and R. J. P. Williams, "Inorganic Chemistry," Oxford University Press, London, 1966, Vol. II, pp. 157–166, and G. E. Coates *et al.*, "Principles of Organometallic Chemistry," Methuen, London, 1968, pp. 153–157.

٩) ان تشابه اسمي مغنيسيوم ومنغنيز ناتج عن الخلط بين هذين العنصرين من قبل كيميائيين قدماء، وهو خطأ استمر لدى الكيميائيين المبتدئين حتى اليوم. وكل من الاسمين مشتق من مغنيسيا وهي مدينة قديمة في آسيا الصغرى.

١٠) لاحظ ان Mg^{+2} يشبه كثيرا Zn^{+2} و Mn^{+2} عالي الغزل اما تشابه Mg^{+2} مع الايونات الموجبة + ٢ للفلزات الانتقالية الاخرى فهو اقل بسبب طاقات تثبيت مجال المتصلة في معقدات الاخيرة.

الجدول (١٢-٢): بعض حالات التأكسد لفلزات السلسة الانتقالية الاولى

عدد التأكسد	المجموعات IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
VII					$[MnO_4]^-$
VI				$[CrO_4]^{-2}$	$[MnO_4]^{-2}$
V			$[VO_4]^{-3}$	$[CrO_4]^{-3}$	$[MnO_4]^{-3}$
IV		TiO_2	$[VOF_4]^{-2}$	$[CrO_4]^{-4}$	MnO_2
III	$[Sc(H_2O)_6]^{+3}$	$[Ti(H_2O)_6]^{+3}$	$[V(H_2O)_6]^{+3}$	$[Cr(H_2O)_6]^{+3}$	$[Mn(CN)_6]^{-3}$
II		$TiCl_2$	$[V(H_2O)_6]^{+2}$	$[Cr(H_2O)_6]^{+2}$	$[Mn(H_2O)_6]^{+2}$
I				$[Cr(dipy)_3]^+$	$[Mn(CN)_6]^{-5}$
0		$[Ti(dipy)_3]$	$[V(dipy)_3]$	$[Cr(dipy)_3]$	$[Mn(dipy)_3]$
−I			$[V(dipy)_3]^-$	$[Cr(dipy)_3]^-$	$[Mn(dipy)_3]^-$
−II				$[Cr(dipy)_3]^{-2}$	
−III				$[Cr(dipy)_3]^{-3}$	$[Mn(CO)_4]^{-3}$

عدد التأكسد	المجموعات VIIIB			IB	IIB
VII					
VI	$[FeO_4]^{-2}$				
V	$[FeO_4]^{-3}$				
IV	$[FeO_4]^{-4}$	$[CoF_6]^{-2}$	$[NiF_6]^{-2}$		
III	$[Fe(H_2O)_6]^{+3}$	$[Co(CN)_6]^{-3}$	$[NiF_6]^{-3}$	$[CuF_6]^{-3}$	
II	$[Fe(H_2O)_6]^{+2}$	$[Co(H_2O)_6]^{+2}$	$[Ni(H_2O)_6]^{+2}$	$[Cu(H_2O)_6]^{+2}$	$[Zn(H_2O)_6]^{+2}$
I		$[Co(dipy)_3]^+$	$[Ni\{N(SiMe_3)_3\}(P\phi_3)_2]^+$	$[Cu(CN)_2]^-$	
0	$[Fe(dipy)_3]$	$[Co(dipy)_3]$	$[Ni(dipy)_2]$		$[Zn(dipy)_3]$
−I	$[Fe(dipy)_3]^-$	$[Co(CO)_4]^-$			
−II	$[Fe(CO)_4]^{-2}$				
−III					

(انظر الفصل السادس عشر) شاهد على الاثر الكبير للشحنة المتماثلة والحجم المتشابه في هذه الفصائل. والشبه الذي يعتمد على الشحنة أكثر من اعتماده على توزيع الالكترونات قد يسمى شبها «فيزيائيا». وهو ذو صلة بالتركيب البلوري وبالتالي قابلية الذوبان والميل للترسب. وكثيرا ما يكون الترسب المصاحب (Coprecipitation) ذا علاقة أوثق مع حالة التأكسد، اكثر مما هو مع العلاقات بين اعضاء المجموعة الواحدة. ولذا فليس من الضروري أن تكون حاملات عناصر الاستشفاف المشعة (radioactive tracers) من نفس العائلة الكيميائية كالنظائر المشعة. فالتكنيتيوم (technetium) السباعي قد يحمل ليس فقط من قبل البيرينات (Perrhenate) بل أيضا من قبل البيركلورات والبيريودات والتترافلوروبورات. وللرصاص الثنائي نفس خصائص القابلية للذوبان التي للفلزات الترابية القلوية الاثقل. فالثاليوم الاحادي Tl^{+1} (نصف القطر = ١٥٠

بيكمترا كثيراً ما يشبه البوتاسيوم (نصف القطر = ١٣٨ بيكمترا) خاصة بالنسبة للأوكسجين والعناصر ذات السالبية العالية الاخرى. ولذا فهو يكون نيترات وكربونات وفوسفات وكبريتات وفلوريد قابلة للذوبان. كما أنه يدخل في انزيمات كثيرة تحتوي عادة على البوتاسيوم، ولذلك فهو سام جدا. وكذلك يؤثر البناء الالكتروني للايونات الموجبة على صفاتها خاصة بالنسبة لاستقطاب الايونات السالبة[١١]. وعليه فليس من المفاجيء ان نجد أنه بالنسبة للهالوجينات الاثقل يكون Ti^{+} اكثر شبها بـ Ag^{+} منه بـ K^{+}.

وأخيرا، هناك خاصة كيميائية تعتمد على الشحنة الايونية الموجبة وهي العدد التناسقي. ومع أن هذا متأثر جدا بالحجم[١٢] الا أن هناك ميلا لأن تكون للايونات الموجبة ذات الشحنة الاكبر اعداد تناسقية اكبر، مثل Co^{+2} (العدد التناسقي = ٤ و ٦) مقابل Co^{+3} (العدد التناسقي = ٦ فقط) Mn^{+2} (العدد التناسقي = ٤ في $MnCl_4^{-2}$) مقابل Mn^{+4} (العدد التناسقي = ٦ في MnF_6^{-2}). وهذا ناتج عن مبدأ التعادل الكهربائي لبولنغ (Pauling)(انظر ص٥٤٣-٥٤٩ ج١). ومن جهة أخرى، هناك ميل في حالات التأكسد العالية جدا(Cr^{VI}، Mn^{VII}، Os^{VIII}) الى تكون روابط فلزات اوكسجين مزدوجة (رابطة باي واضحة من الاوكسجين الى الفلز حيث تتكون فصائل رباعية السطوح مثل (OsO_4, MnO_4^{-}, CrO_4^{-2}).

كيمياء العناصر بوتاسيوم - خارصين: المقارنة حسب التوزيع الالكتروني

THE CHEMISTRY OF ELEMENTS POTASSIUM–ZINC: COMPARISON BY ELECTRON CONFIGURATION

مع أن هناك تشابهات تعتمد على الشحنة أو حالة التأكسد، الا أن كيمياء الفلزات الانتقالية محكومة اكثر بتوزيع الالكترونات في الايونات الفلزية. فمع ان هناك ميلا طبيعيا لان تكون حالات التأكسد المنخفضة مختزلة وحالات التأكسد العليا مؤكسدة، الا أن توزيع الالكترونات قد يجعل حالة التأكسد ثنائية التكافؤ او ثلاثية التكافؤ أو حتى حالة اعلى اكثر ثباتا لفلز معين. وستبحث في هذا البند باختصار خواص الفلزات

---

١١) انظر ص ١٣٥ - ١٤٥ الجزء الأول

١٢) انظر ص ١١٨ الجزء الأول

من السلسلة الانتقالية الاولى بالنسبة للتوزيع الالكتروني[١٣].

وهناك القليل من خواص السلسلة الانتقالية الاولى تمتاز بثبات كاف لان تذكر قبل دراسة الحالات المنفردة. فالعزوم المغناطيسية لمعظم الاصناف تعطى بقيمة «الغزل ـ فقط» (Spin - only» value) أي أن المساهمة الفلكية في العزم المغناطيسي قد كبتت بصورة فعالة. وعليه يمكن تقريب العزم المغناطيسي[١٤] بالمعادلة:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \qquad (١٢-٤)$$

حيث n عدد الالكترونات المفردة ويقاس العزم المغناطيسي بمغنيتونات بور (Bohr magnetons).

واكثر الاعداد التناسقية شيوعا في السلسلة الانتقالية الاولى هي ٤ ، ٦ ، بينما الاعداد الاخرى نادرة نسبيا (انظر الفصل العاشر ، الجزء الاول). وقد عرفت كل من المعقدات منخفضة ومرتفعة الغزل، وان كان ذلك يعتمد على خواص الفلز والمتصلات (انظر ص ٥٤٤ ـ ٩ الجزء الأول).

توزيع d^0

هذا التوزيع موجود في الأيونات البسيطة مثل K^+ و Ca^{+2} و Sc^{+3} ولحالات التأكسد الشكلية المساوية لارقام المجموعات لفلزات انتقالية كثيرة. وهذا صحيح بالنسبة لـ Mn^{VII} ، لكن Fe^{VIII} غير معروف. وجميع الايونات الفلزية بتوزيع d^0 احماض قاسية، وباستثناء حالات التأكسد الاعلى، لديها ميل قليل لانشاء المعقدات. كما أنه ليس لديها ميل للتصرف كعوامل اختزال (ليست هناك الكترونات لتفقد) وميلها قليل للتصرف كعوامل مؤكسدة حتى نصل الى فضائل مثل MnO_4^-, CrO_4^{-2}. ولذلك

---

١٣) مما يساعد كثيرا أن ننظر الى الكيمياء الوصفية للفلزات الانتقالية من وجهتي نظر مختلفتين في دراسة مقارنة.

لاستعراض واف لكيمياء الفلزات الانتقالية بأسلوب يتناولها عنصر بعد اخر، انظر:

F.A.Cotton and G.Wilkinson, «Advanced Inorganic Chemistry,»

3rd ed., Wiley (Interscience), New York, 1972, Chap.25

لكيمياء العناصر المنفردة انظر الملحق ح

١٤) انظر ص ٤٣ الجزء الأول ليس للايونات في الحالة الارضية S مثل(Fe^{+2} و Mn^{+2}) عزم زاوي فلكي، ويتوقع ان نحصل على العزم المغناطيسي الملاحظ بدقة من المعادلة (١٢ـ٤). وبالنسبة للايونات الاخرى في السلسلة الانتقالية الاولى تختلف القيم التجريبية عادة اختلافا طفيفا فقط عن قيم «الغزل ـ فقط». ولمناقشة وافية عن الكيمياء المغناطيسية لمعقدات الفلزات الانتقالية انظر:

B.N. Figgis and J. Lewis, *Progr. Inorg. Chem.*, 6,37 (1964),

F.A.Cotton, Ed., Wiley Wiley (Interscience), New York.

يمكن وصف الكيمياء المائية بصورة عامه ببساطة: تتصرف الفصائل منخفضة الشحنة (K^{+} و Ca^{-2} و Sc^{+3}) كأيونات حرة بسيطة، غير معقدة (الاّ مع الماء)في المحلول المائي). وقد سبق الحديث عن المعقدات « التاجية » غير العادية في الفلزات القلوية (انظر ص ٧٣٢ جـ ١). ويمكن تكون معقدات Ca^{+2} بواسطة متصلات متعددة الاسنان مثل EDTA. وتميل حالات التأكسد الاعلى (Cr^{VI}، Mn^{VII}) الى أن تكون أيونات اوكسجينية سالبة (oxyanions) وهي عوامل مؤكسدة جيدة خاصة في المحلول الحامضي، وتميل اكاسيد الفصائل الوسطية الى عدم القابلية للذوبان (TiO_2) و/ أو أن تكون أمفويتيرية (amphoteric) (VO_4^{-3}, VO_2^{+}). واذا اجرينا مسحا سريعا للفلزات التي لها هذا التوزيع فانه يعطينا المعلومات الوصفية التالية: فيما يخص البوتاسيوم والكالسيوم والسكانديوم، فهذا هو التوزيع الثابت الوحيد. وهو الأكثر ثباتا للتيتانيوم الموجود في الهاليدات TiX_4 والاوكسيد TiO_2 والفلوريد TiF_6^{-2}. كما يوجد الفناديوم الخماسي في أيون الڤنادات (VO_4^{-3} vanadte ion)وفي فصائل البولي ڤنادات (انظر ص ١٢١). والڤناديوم الخماسي عامل مؤكسد ضعيف، ولذلك هناك توزيعات عديدة أخرى مهمة بالنسبة للڤناديوم. فعند PH منخفضة جدا، يكون أيون VO_2^{+} الفصيلة الرئيسية الموجودة. والفصائل المؤكسدة القوية CrO_4^{-2}(ε° للتحول الى Cr^{+3} هي + ١,٣٣ فولت) و MnO_4^{-} (ε° للتحول الى Mn^{+2} هي ١,٥٥ فولت) غير ثابته بالنسبة لحالات التأكسد المنخفضة.

التوزيع d^1

هذا التوزيع لا يميل الى الثبات. وهو غير معروف اطلاقا للسكانديوم، كما أنه مختزل قوي في Ti (II). أما أعضاء آخر السلسلة فتميل الى التأكسد والاختزال لتكون توزيعات اكثر ثباتا.

$$3[CrO_4]^{-3} + 8H^{+} \longrightarrow 2[CrO_4]^{-2} + Cr^{+3} + 4H_2O \qquad (٥-١٢)$$

$$3[MnO_4]^{-2} + 4H^{+} \longrightarrow 2[MnO_4]^{-} + MnO_2 + 2H_2O \qquad (٦-١٢)$$

والفصيلة الوحيدة المهمة التي لها التوزيع d^1 هي أيون الڤناديل (Vanadyl) VO^{+2} الذي هو الصيغة الاكثر ثباتا للڤناديوم في محلول مائي.

التوزيع d^2

يتراوح هذا التوزيع بين Ti^{II} المختزل القوي جدا و Fe^{VI} المؤكسد القوي جدا. وهو ليس توزيعا ثابتا بصورة خاصة. فكلا Ti^{II} و V^{III} عاملان مختزلان و Cr^{V} و

Mn^{V} غير مهمين نسبيا. أما ايون الحديدات الرباعي (ferrate (IV) ion FeO_4^{-2})، فله بعض الاهمية. فهو يتكون بالتأكسد الشديد للحديد أو مركبات الحديد. وهو ثابت بصورة معقولة في المحاليل القاعدية ولكنه يصبح عاملا مؤكسداً قويا عند تخفيض PH

التوزيع d^3

هذا التوزيع ليس ثابتا على وجه العموم وهو مختزل قوي في V^{+2} ومؤكسد قوي في Mn^{IV}[١٥]. الاّ أن Cr^{+3} هو الشكل الاكثر ثباتا للكروم في المحلول المائي. ففي التناسق ثماني السطوح يستفيد من طاقة تثبيت مجال المتصلة للمستوى الفرعي نصف المملؤ t_2g^3.

التوزيع d^4

مع أنه لا توجد فصائل ثابتة حقا لهذا التوزيع، الا ان هناك جوانب كيميائية تلفت الانتباه. فأيون الكروم الثنائي Cr^{+2} مختزل قوي ومع هذا يمكن تحضيره بسهولة:

$$Cr^{+3} \xrightarrow{Zn(Hg)} Cr^{+2} \qquad (٧-١٢)$$

$$Cr + 2H^+ \longrightarrow Cr^{+2} + H_2 \qquad (٨-١٢)$$

وللتفاعل الاخير نحتاج الى كروم نقي جدا لمنع تكوّن Cr^{+3}، لكن التفاعل مع ملغم الخارصين «نظيف»، وهو مصدر جيد لفصيلة مختزلة قوية. وتؤدي اضافة هذه المحاليل الى محلول مشبع من اسيتات الصوديوم الى ترسيب اسيتات الكروم الثنائي:

$$2Cr^{+2} + 4CH_3COO^- + 2H_2O \longrightarrow Cr_2(OOCCH_3)_4(H_2O)_2 \qquad (٩-١٢)$$

والاخير راسب بلوري أحمر قليل القابلية للذوبان، ثابت بالنسبة للتأكسد اذا كان جافا تماما. وهو يحتوي على رابطة فلز ـ فلز (انظر ص ١٨٥ ـ ١٨٧).

والمنغنيز الثلاثي عامل مؤكسد قوي ولكنه قابل للتأكسد والاختزال كذلك. ومعقدات Mn^{III} غير ثابتة نسبيا باستثناء $Mn(CN)_6^{-3}$ الذي يتكون بسهولة عند تعريض محلول المنغنيز الثنائي والسيانيد للهواء. وقد عرف عدد قليل من مركبات الحديد الرباعي.

والتوزيع d^4 هو الاول الذي نتوقع له فصائل ثمانية السطوح منخفضة وعالية

١٥) الثبات النسبي لـ MnO_2 ناتج عن عدم قابليته للذوبان. وفصائل Mn^{IV} الاخرى عوامل مؤكسدة قوية.

الغزل. ويبدو أن معظمها عالي الغزل[١٦] مع أن معقدات السيانيد مع Cr^{+3} و Mn^{+3} منخفضة الغزل.

التوزيع d^5

هناك فصيلتان لها هذا التوزيع هما Mn^{+2} و Fe^{+3} وكلتاهما ثابتتان جدا مع أن الاخيرة قد تختزل الى Fe^{+2} مع عوامل مختزلة مناسبة. وطاقة التبادل تساند التوزيع عالي الغزل، فجميع المعقدات المعروفة تقريبا عالية الغزل. ومن الاستثناءات القليلة:

$[Fe(dipy)_3]^{+3}$, $[Fe(VN)_6]^{-3}$, $[Mn\ (CN)_6]^{-4}$

وهناك معقد غير متوقع نوعا ما، ومثير للانتباه القوى، وهو معقد $[CoF_6]^{-2}$ ذو التوزيع d^5 منخفض الغزل. ففي هذا المعقد تستطيع الشحنة الايونية الموجبة + ٤ أن تتغلب على طاقة الزدواج في توزيع d^5.[١٧]

التوزيع d^6

ان المعقدات ثمانية السطوح مع متصلات قوية المجال توفر اكبر ما يمكن من طاقة تثبيت مجال المتصلة في التوزيع d^6. فالحديد الثنائي ثابت نسبيا الا انه عامل مختزل ضعيف. والكوبالت الثلاثي ثابت جدا بوجود متصلات قوية المجال ولكنه عامل مؤكسد قوي بغيابها. والنيكل الرباعي عام مؤكسد قوي.

وأثر الشحنة على الميل الى ازدواج الغزل واضح في هذه السلسلة. فمعظم معقدات Fe^{II} عالية الغزل باستثناء فرّوسيانيد (ferrocyanide) $[Fe\ (CN)_6]^{-4}$ ونايتروبروسيد (nitroprusside) $[Fe\ (CN)_5(NO)]^{-2}$ ومعقد orthophenanthroline، $[Fe\ (Phen)_3]^{+2}$. وبالمقارنة تميل معقدات الكوبالت الثلاثي الى ان تكون منخفضة الغزل الا في حالة وجود متصلات ضعيفة، $[CoF_6]^{-3}$ و $[Co(H_2O)_3F_3]$. واخيرا، فانه حتى أضعف المتصلات مجالا تكون معقدات منخفضة الغزل مع Ni^{IV} (مثل $[NiF_6]^{-2}$ ديا مغناطيسي).

---

١٦) ان معقدات Fe^{IV} المعروفة $[Fe\ (diars)_2X]^{+2}$ منخفضة الغزل وهذا يشير الى ميل قوي لازدواج الغزل بسبب الشحنة الايونية الموجبة (+٤) حيث عليها ان تتغلب على الميل المعاكس للمتصلات المتباينة (diars = قوي، هاليد = ضعيف) لأن تكون مجالاً رباعي الاضلاع مشوها بدرجة كبيرة. وقد يساند الاخير توزيع d^4 عالي الغزل (ارجع الى الشكل ٩ - ٢أ).

١٧) G. C. Allen and K. D. Warren, *Inorg. Chem.*, **8**, 1902 (1969).

التوزيع d^7

ان الفصيلة الوحيدة ذات الاهمية التي لها هذا التوزيع هي Co^{+2}، مع ان فصائل Ni^{III} معروفة. ويوجد الكوبالت الثنائي في معقدات $[CoCl_4]^{-2}$ رباعي السطوح و $[Co(DNG)_2]$ المسطح المربع $([Co(ClO_4)(OAsMe\phi_2)_4]^{+})$ الهرمي المربع و $([CoBr(Me_6tren)]^{+})$ الهرمي الثنائي المثلثي و $[Co(NH_3)_6]^{+2}$ ثماني السطوح. ومع أن هناك بعض الميل الغالب لتكون معقدات رباعية السطوح خاصة مع المتصلات الكبيرة، الا أن الافتقار الى تثبيت كبير لمجال المتصلة لأي شكل هندسي منفرد يؤدي الى تكاثر أنواع المعقدات. والكوبالت الثنائي ثابت في المحلول المائي الا أنه في حالة وجود متصلات قوية المجال يتأكسد بسهولة ليكوّن معقدات Co (III). وفصائل Ni(III) التي لها نفس عدد الالكترونات (isoelectronic) عوامل مؤكسدة قوية.

التوزيع d^8

هذا التوزيع مثالي في المعقدات المسطحة المربعة منخفضة الغزل مع متصلات قوية المجال. وهي في العادة حراء أو صفراء مع أن الوانا أخرى توجد أحيانا. والمعقدات رباعية السطوح عالية الغزل تكوّن عادة مع متصلات كبيرة الحجم مثل triphenylphosphine oxide أو الهاليدات. والاستثناء المهم لهذه القاعدة هو $[Ni(SPMe_2NPMe_2S)_2]$ الذي تكون فيه ذرة النيكل محافظة بنظام رباعي السطوح من ذرات الكبريت، مع أنه لا توجد أية أسباب مجسامية تمنع من الترتيب المسطح المربع الموجود في معقدات مقاربة مثل $[Ni(NHP\phi_2NP\phi_2NH)]$[١٨]. ومعقدات النيكل الثنائي رباعية السطوح تكون عادة زرقاء داكنة أو زرقاء مخضرة نتيجة للامتصاص القوي الناتج من انتقال $Ti\ (F) \rightarrow Ti\ (P)$. وقد تكون معقدات NpII خماسية التناسق عالية أو منخفضة الغزل اعتمادا على طبيعة المتصلات. وتميل المعقدات مع الذرات الرابطة اللينة مثل الكبريت والفسفور والزرنيخ الى أن تكون منخفضة الغزل، وتكون عالية الغزل في معقدات مشابهة مع متصلات محتوية على النيتروجين[١٩]. وكلا المعقدات الهرمية الثنائية المثلثية والهرمية المربعة معروفة (انظر ص ٦٥٥ ـ ٦٦٠ ج ١). وقد توجد في معقدات Ni^{II} سداسية التناسق أما ست

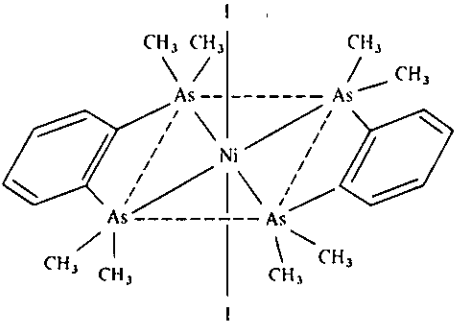
١٨) M. R. Churchill *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 1718 (1969).

١٩) انظر C. Furlani, *Coordin. Chem. Rev.*, 3, 141 (1968).

متصلات متشابهة كما في $[Ni\ (H_2O)_6]^{+2}$ و $[Ni\ (NH_3)_6]^{+2}$ و $[Ni\ (en)_3]^{+2}$ أو قد تكون المتصلات المحورية مختلفة عن الاربعة الاخرى، $[NiL_4L_2]^{+2}$. والاولى تكون بارا-مغناطيسية فيها الكترونان مفردان كما هو متوقع على أساس الانفصال البسيط في مجال المتصلات. أما الاخير فيتكون من تفاعل معقدات مسطحة مربعة مع متصلتين اضافيتين (قد تكون جزيئات مذيب). والمجال الرباعي الناتج يكون عادة قريبا من المجال ثماني السطوح غير المشوه حتى أن المعقد الناتج يكون بارامغناطيسيا مثل المعقدات ثمانية السطوح. واذا كان هناك تباين كاف بين وضعي المتصلتين في السلسلة الكيميائية المطيافية (مثل (diiodobis(*o*-phenylenebisdimethylarsine)nickel(II)

(الشكل ١٢-١) فان ناتج الاضافة يكون ديامغناطيسيا. وقد ينظر الى المعقد على انه مسطح مربع ديامغناطيسي لم يتاثر بالمجال رباعي الاضلاع لمتصلات اليوديد الضعيفة بما يكفي ليسبب عدم ازدواج الالكترونات[٢٠].

وقد عرفت بعض معقدات النحاس الثلاثي مثل $KCuO_2$. وهي تتصرف كما هو متوقع من شبيهاتها Ni^{II} ولكنها عوامل مؤكسدة قوية. ومعقدات Co^{+} المعروفة قليلة، ومع انه يجب اعتبارها استثنائية الا أنها مهمة في الانظمة الحيوية (انظر ص٣٣٧-٣٤٠).



الشكل (١٢-١) : البناء الجزيئي لـ diiodobis(*o*-phenylenebisdimethylarsine)-nickel(II).

التوزيع d^9

يظهر هذا التوزيع في مركبات النحاس الثنائي وفيما عدا ذلك فهو غير مهم. اذ ليس له ثبات المستوى الفرعي المغلق المميز لـ d^{10} ولا طاقة تثبيت مجال المتصلة الممكن لـ d^8. ويمكن اختزال النحاس الثنائي بسهولة الى مركبات النحاس الأحادي (انظر المعادلة ١٢-١٠).

---

٢٠) انظر ص٥٦٧ - ٥٧٠ ج١ لمرجع شامل عن البناء الالكتروني والربط في معقدات Ni(II) انظر:
L. Sacconi, *Transition Metal Chem.*, 4, 199 (1968), R. L. Carlin, Ed., Dekker, New York.

ويتوقع للمعقدات سداسية التناسق أن تتشوه عن التماثل ثماني السطوح المنتظم بسبب تأثيرات جان ـ تيللر، وهذا التشوه ملاحظ بصورة عامة (انظر ص٥٧٢ـ٤جـ١)وهناك عدد من المعقدات خماسية التناسق معروفة، هرمية مربعة وهرمية ثنائية مثلثية. والمعقدات رباعية التناسق تكون مسطحة مربعة ورباعية السطوح بالاضافة الى توزيعات وسطية.

التوزيع d^{10}

بالنسبة للسلسلة الانتقالية الاولى فان هذا التوزيع محصور في Cu^{+} و Zn^{+2} ولكنه يظهر في الفلزات بعد الانتقالية (posttransition) في حالات تأكسدها العليا (Ga^{III} ، Ge^{IV}) ومعقدات النحاس الاحادي عوامل مختزلة قوية حيث تؤكسد الى Cu^{II}. ولكن يمكن تثبيتها بواسطة الترسيب مع ايونات مضادة مناسبة الى الحد الذي يتكون فيه Cu^{I} مع استبعاد Cu^{II}:

$$Cu^{+2} + 2I^{-} \longrightarrow CuI\downarrow + \tfrac{1}{2}I_2 \qquad (١٠\text{-}١٢)$$

$$Cu^{+2} + 2CN^{-} \longrightarrow CuCN\downarrow + \tfrac{1}{2}(CN)_2 \qquad (١١\text{-}١٢)$$

والخارصين الثنائي، والجاليوم الثلاثي، والجرمانيوم الرباعي، هي حالات التأكسد الاكثر ثباتا لهذه العناصر، ولكن اللافلزات التالية لها (الزرنيخ والسيلنيوم والبروم) تبدي مناعه تجاه الوصول الى حالات التأكسد العليا. والتوزيع d^{10} الكروي المتماثل لا يملك شيئا من طاقة تثبيت مجال المتصلة، ولذا فان التناسق المفضل يحدد بعوامل أخرى. فبالنسبة لـ Cu^{I} يبدو أن التناسق المفضل هو خطي *(sp)* ثنائي، مع أنه عرف عدد قليل من المعقدات ثلاثية التناسق بالاضافة الى عدة معقدات رباعية السطوح. والخارصين الثنائي يكون عادة رباعي السطوح مثل $[ZnCl_4]^{-2}$ أو ثماني السطوح $[Zn(H_2O)_6]^{+2}$، ولكن هناك معقدات خماسية التناسق هرمية مربعة معروفة (انظر ص ٦٦٦ جـ١). وتكوّن الفلزات ما بعد الانتقالية معقدات رباعية السطوح (مثل $[GaCl_4]^{-}$ وثمانية السطوح مثل $[Ge(acac)_3]^{+}$ و $[GeCl_6]^{-2}$ و $[AsF_6]^{-}$

كيمياء الفلزات الانتقالية الأثقل

THE CHEMISTRY OF THE HEAVIER TRANSITION METALS

ان وصفا مفصلاً للكيمياء الوصفية للفلزات الانتقالية الاثقل خارج نطاق هذا الكتاب[٢١]. وقد بحثت جوانب كثيرة من كيمياء هذه العناصر مثل روابط الفلز ـ فلز المتعددة، والعناقيد الفلزية (metal clusters)، والكيمياء الفلزية العضوية ـ والكيمياء التناسقية ضمن الموضوعات المذكورة هذه. وستحصر المناقشة الحالية في مقارنة اوجه الشبه والاختلاف بين الفلزات الاثقل ومجانساتها الأخف.

تميل الاعداد التناسقية لعناصر السلسلتين الانتقاليتين الثانية والثالثة عموما الى أن تكون اكبر من اعداد السلسلة الاولى، لأن انصاف الاقطار الايونية أكبر بحوالي ١٥ـ٢٠ بيكمترا (٠,١٥ ـ ٠,٢٠ انجستروم) مقارنة بالفصائل المناظرة[٢٢]. ولذا فان التناسق رباعي السطوح أقل حدوثا بصورة ملموسة مع أنه موجود في فصائل مثل $[ReO_4]^-$. والتناسق المسطح المربع موجود في فصائل d^8 مثل Pd^{II} و Pt^{II} و Au^{III} التي تثبت بصورة خاصة بواسطة طاقة تثبيت مجال المتصلات.

والفصائل ثمانية السطوح شائعة كثيرا. وليس من غير الشائع أن توجد الاعداد التناسقية ٧ و ٨ و ٩ و ١٠. وتبدي العناصر المقابلة الاثقل ميلا واضحا نحو حالة التأكسد الاعلى. فبينما حالة + ٢ معروفة لجميع عناصر السلسلة الانتقالية الاولي باستثناء سكانديوم، نراها غير مهمة نسبيا للفلزات الاثقل. والكادميوم هو الوحيد المحدد بحالة التأكسد + ٣. ومن الامثلة الاخرى على الفصائل الثنائية الموجبة ذات الاهمية Hg^{II} و Pt^{II} Pd^{II}. ومع أن الكوبالت معروف في كل من Co^{II} Co^{III}، الا أن مقابلاته الروديوم والاريديوم تقتصر على حالة التأكسد + ٣ أو أعلى. والكروم الثلاثي هو حالة التأكسد الاكثر ثباتا للكروم، ولكن كلا من الموليبدينوم والتنغستن مختزلان قويان في حالة التأكسد تلك، وحالة التأكسد +٦ أكثر أهمية. وثبات حالة

٢١) لمناقشة مطوّلة لكل عنصر منها بمفرده انظر:

F.A.Cotton and G. Wilkinson, «Adanced Inorganic Chemistry», 3rd ed., Wiley (Interscience), New York, 1972, Chap. 26.

والمراجع المذكورة في الملحق (ز)

٢٢) ان الاختلافات في العدد التناسقي وحالة الغزل تعقّد المقارنة المباشرة. وقد اخذ المدى المذكور اعلاه من مقارنة التناسق السداسي لـ Sc^{+3} و Y^{+3} Δr = ١٥ بيكمتر (٠,١٥ انجستروم)، و Zn^{+2} و Cd^{+2}، Δr = ٢٠ بيكمتر (٠,٢٠ انجستروم). وبسبب التقلص اللانثاني فان انصاف اقطار السلسلة الثالثة مشابهة جدا لما في السلسلة الثانية انظر ص٢٤٩).

التأكسد العليا على العموم (أي حالة التأكسد المساوية لرقم المجموعة) اكبر بصورة ملموسة في الفلزات الاثقل. ولذا فان $[ReO_4]^-$ ليس عاملا مؤكسدا قويا مثل $[MnO_4]^-$. ويستمر هذا الاتجاه على طول السلسلة حيث يبلغ الذروة في رباعي اوكسيد الروثنيوم، ورباعي اكسيد الأوسميوم وهما حالتان من الامثلة القليلة لحالة تأكسد + ٨[٢٣]. والامثلة الاخرى هي ثبات Pd^{IV} و Pt^{IV} و Au^{III} بالنسبة لمجانساتها الأخف.

وكما ذكر في الفصل التاسع، فان هناك ميلا اكبر نحو ازدواج الغزل في الفلزات الانتقالية الاثقل، ووجود معقدات عالية الغزل أقل شيوعا. ولذا، بالمقارنة مع Ni^{II} المعروف في المعقدات رباعية السطوح والمسطحة المربعة والهرمية المربعة والهرمية الثنائية المثلثية وثمانية السطوح، فان جميع معقدات Pd^{II} و Pt^{II} بصورة شاملة تقريبا مسطحة مربعة منخفضة الغزل. كما عرف عدد قليل من نواتج الاضافة، خاصية التناسق ضعيفة الارتباط (انظر ص٦٦٤جـ ١). وهناك معقد Pd^{II} واحد عالي الغزل قد يكون رباعي السطوح[٢٤]، الا أن من المؤكد ان هذه حالات استثنائية. وقد سبق الحديث عن تأثير شدة مجال المتصلة على عدم ثبات توزيع d^9 في الفضة الثنائية والذهب الثنائي (انظر ص٥٨٦جـ ١). وهناك أيضا اختلاف مهم بين الفلزات الانتقالية الاثقل في الخواص المغناطيسية. فالتقريب الخاص (الغزل ـ فقط spin-only) في المعادلة (١٢ـ٣) لم يعد صحيحا بسبب اقتران غزل ـ فلك (spin-orbit) الكبير. والبارا مغناطيسية تعتمد الى درجة كبيرة على درجة الحرارة. ولذا فان التفسير البسيط للعزم المغناطيسي على أساس عدد الكترونات المفردة لا يمكن استخدامه في هذه العناصر الاثقل كما جرى في السلسلة الانتقالية الاولى[٢٥].

واخيرا، فان للفلزات ما بعد الانتقالية حالات تأكسد مساوية لرقم المجموعة مناظرة لتوزيعات d^{10}: الانديوم الثلاثي، الثاليوم الثلاثي، الرباعي، الرصاص الرباعي، الانتموني الخماسي، البزموث الخماسي الخ. الا أن هناك ميلا متزايدا، يدعى «تأثير الزوج الخامل» (inert pair effect) يجعل الفلزات تستخدم الكترونات p فقط وبالتالي فهي تبدي حالات تأكسد أقل من تلك المدرجة في الجداول بوحدتين (انظر ص ٣٠٤ ـ ٣٠٨).

٢٣) لقد ثبت بطلان الادعاءات السابقة عن تحضير OsF_8، لكن كتب عن تحضير OsF_7.
[O. Glemser *et al.*, *Chem. Ber.*, **99**, 2652 (1966)].

٢٤) A. L. Lott and P. G. Rasmussen, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6502 (1969).

٢٥) انظر: N. Figgis and J. Lewis, *Progr. Inorg. Chem.*, 6, 37 (1964). F. A. Cotton, Ed., Wiley (Interscience), New York.

اسئلة PROBLEMS

(١٢-١) أعد قائمة بأوجه الشبه والاختلاف بين (أ) المنغنيز والرينيوم (ب) السكانديوم والخارصين (جـ) النحاس والفضة والذهب (د) الحديد الثنائي والقصدير الثنائي.

(١٢-٢) اختر عائلة فلز انتقالي (مثل VIB) وابحث عن جميع القوى الدافعة الكهربائية (*emf*) للتأكسد ابتداء من $M \rightarrow M^{+2}$ الى $M^{+n-1} \rightarrow M^{+2}$ (حيث n = رقم المجموعة). ناقش هذه القيم وتأثيراتها على كيمياء هذه العناصر.

(١٢-٣) من بين فصائل d^4 المبحوثه وجد ان الكروم الثنائي مختزل قوي ولكن المنغنيز الثلاثي مؤكسد قوي. وضح الاختلافات في خواص هاتين الفصيلتين.

(١٢-٤) ارجع الى الملحق (ح) «مراجع في الكيمياء غير العضوية» واختر فلزا انتقاليا كتبت عنه حديثا مراجعة تامة. اقرأها بعناية.

ملاحظة: قد يستغرق هذا العمل بعض الوقت، الا أنه يعطي «فكرة» عن مباديء كيمياء الفلزات الانتقالية التي لا يمكن الحصول عليها من قراءة فصل قصير في كتاب مقرر.

(١٢-٥) هناك متصلات سداسية الاسنان من النوع العام $\hat{N}\hat{N}\hat{N}\hat{N}\hat{N}\hat{N}$ حيث N تمثل مجموعات أمين أو ايمين أو هيدروكسيل أمين متصلة بجسور (⌒) مكونه من ذرتي كربون. وهذه تكون بسهولة معقدات مثل $(NO_3)_2^-$ $[NiN_6]^{+2}$ مع Ni^{+2}. تذوب هذه المركبات في حامض النيتريك المركز: «تنطلق ابخرة من اكاسيد النيتروجين (nitrous) وينتج محلول أحمر داكن». وفي بعض الحالات قد نحصل على بلورات ديا-مغناطيسية، وهذه البلورات تؤكسد كميا مولين من Fe^{+2} الى Fe^{+3}. صف الحالة الالكترونية للنيكل فيها.

(١٢-٦) للعناصر التي تكون حالات التأكسد القصوى لها منخفضة نوعا ما مثل Cu و Ag و Au، توجد حالة التأكسد القصوى في الفلوريدات.

واما للعناصر التي تكون حالة التأكسد القصوى لها عالية (Fe و Mn و Ru و Os) فان حالة التأكسد القصوى توجد في الاكاسيد أو الايونات السالبة الاوكسجينية. وضح.

الفصل الثالث عشر

الكيمياء الفلزية العضوية

Organometallic Chemistry

كان الحديث السابق عن المركبات الفلزية العضوية في دراسة قاعدة العدد الذري الفعال. وستدرس هذه المركبات في هذا الفصل بتفصيل اكبر نوعا ما.

الكربونيلات الفلزية Metal Carbonyls

نظرية الفلك الجزيئي وقاعدة العدد الذري الفعّال

لقد نوقشت أهمية رابطة باي في ثبات المعقدات في الفصل التاسع، ففي معقد ثماني السطوح يؤدي وجود رابطة باي الى زيادة في *10Dq* وبالتالي زيادة في طاقة الربط الاجمالية (الشكل ٩-٥٣). وان اكثر ترتيبات الربط ثباتا هو الترتيب الذي تكون فيه جميع أفلاك الربط مشغولة، بينما تكون جميع الافلاك اللارابطة غير مشغولة. وهذا يتطلب ثمانية عشر الكتروناً (كثيرا ما تسمى قاعدة العدد الذري الفعال (EAN) قاعدة الثمانية عشر الكتروناً)، التي عندما تضاف الى توزيع الغاز الخامل في الجوف الداخلي، توفر عددا ذريا فعالا مساويا للغاز الخامل الذي يليه. ومن وجهة نظر أخرى، فان هذا يعني أن «جميع افلاك التكافؤ التي نصور امتلاءها في العناصر الثمانية عشر عبر الجدول الدوري (Ca, 4s=K, 3d= Zc–Zn, 4p=Ca–Kr للسلسة الانتقالية الاولى) هذه الافلاك جميعا مستخدمة في الربط وان الافلاك الجزيئية الرابطة الناتجة مملؤه».

وتكون الصورة اكثر تعقيدا في الاشكال الهندسية الاخرى الممكنة، ولكن في كل حالة يؤدي استعمال جميع أفلاك غلاف التكافؤ التسعة الى الحاجة الى ثمانية عشر الكترونا في الافلاك الرابطة أو غير الرابطة تقريبا. ففي كربونيل النيكل رباعي السطوح تُنتج روابط سيجما الاربع مع مجموعات الكربونيل اربعة أفلاك رابطة جزيئية قوية (a_1 و t_2) تتسع لثمانية الكترونات، أما الالكترونات العشرة المتبقية فيجب ان تحتل افلاك e و t_2. والاخيرة لا رابطة في نظام مقصور على روابط سيجما (الشكل ٩-٥٨). وقد يبدو هذا متناقضا مع ما ذكر أعلاه، ولكن يجب الانتباه، الى أن رابطة باي ستخفض طاقة هاتين المجموعتين من الافلاك باسلوب مشابه للاسلوب في المعقدات ثمانية السطوح.

ولا شك أن جهلنا بالطاقات النسبية للافلاك المختلفة يعرقل المعالجة الكمية للافلاك الجزيئية في الكربونيلات. ومع ذلك، نستطيع أن نرى أنه في جميع معقدات

الكربونيل والى حد أقل في المركبات الفلزية العضوية الاخرى، تؤدي رابطة سيجما القوية جداً والمعززة بالتأثير التساندي لارتباط باي الى فصل واسع بين الافلاك الرابطة واللارابطة. وتحت هذه الظروف لا يكون هناك سوى توزيع واحد بثبات أقصى، وهو عادة لما مجموعه ثمانية عشر الكترونا. وهذا مغاير للحالات الموصوفة في الفصل الثاني عشر والتي كانت فيها الاختلافات بين مستويات الطاقة صغيرة بحيث تسمح بعدة حالات تأكسد ثابتة وبعدة توزيعات للالكترونات[1].

تحضير الكربونيلات الفلزية وخواصها[2]

يمكن تحضير بعض الكربونيلات الفلزية بتفاعل مباشر بين الفلز المطحون جيدا وأول اوكسيد الكربون:

$$Ni + 4CO \longrightarrow Ni(CO)_4 \qquad (١-١٣)$$

$$Fe + 5CO \xrightarrow[\text{ضغط عال}]{200^\circ} Fe(CO)_5 \qquad (٢-١٣)$$

الا انه في معظم الحالات يجب اختزال الفلز بوجود اول اكسيد الكربون:

$$CrCl_3 + RMgX + CO \longrightarrow Cr(CO)_6 \qquad (٣-١٣)$$

$$VCl_3 + Na + CO \longrightarrow V(CO)_6 \qquad (٤-١٣)$$

$$Re_2O_7 + CO \longrightarrow Re_2(CO)_{10} \qquad (٥-١٣)$$

وفي التفاعل الاخير، عمل أو اوكسيد الكربون نفسه كعامل مختزل. وقد سبق وان عرضت بناءات الكربونيلات البسيطة (الشكل ٨ ـ ١)، ولكن يمكن تلخيصها هنا. فقد تم التعرف على الفصائل ثمانية السطوح لكربونيلات المجموعة VIB و $V(CO)_6$ والهرمية الثنائية المثلثية (خماسي كربونيلات Ru.Fe و Os) ورباعية السطوح $Ni(CO)_4$. وتفاعلات مركبات الكربونيل كثيرة ومتنوعة، وستبحث بصورة مستقلة كطرق لتحضير مركبات فلزية عضوية أخرى. أما الآن فيمكن ان نلاحظ انها نوعان:

١ـ تفاعلات احلال بسيطة حيث يحل مانح الكترونين محل جزيء أول اكسيد الكربون:

$$[Ni(CO)_4] + PX_3 \longrightarrow [Ni(CO)_3PX_3] + CO \qquad (٦-١٣)$$

(١) P. R. Mitchell and R. V. Parish, *J. Chem. Educ.*, 46, 811 (1969)

(٢) J. C. Hileman, *Prep. Inorg. Reactions*, 1, 77 (1964), W. L. Jolly, Ed., Wiley (Interscience), New York.

أو مانح عدة الكترونات الذي قد يحل محل متصلات أول اكسيد كربون عديدة:

$$[Cr(CO)_6] + C_6H_6 \longrightarrow [Cr(C_6H_6)(CO)_3] + 3CO \qquad (٧-١٣)$$

٢ ـ تفاعلات تأكسد واختزال (بما في ذلك انشاء روابط فلز ـ فلز أو كسرها):

$$[Co_2(CO)_8] + 2Na \longrightarrow 2Na^+[Co(CO)_4]^- \qquad (٨-١٣)$$

$$[Mn(CO)_5Br] + [Mn(CO)_5]^- \longrightarrow [Mn_2(CO)_{10}] + Br^- \qquad (٩-١٣)$$

والكربونيلات الفلزية مفيدة كمواد يبدأ منها اصطناع كثير من المركبات الفلزية العضوية الاخرى بسبب تحضيرها السهل وفاعليتها العالية.

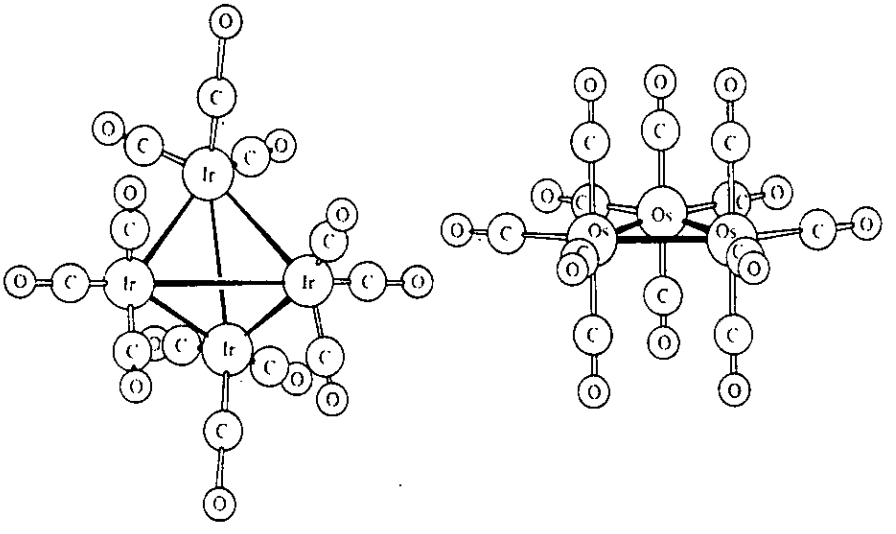
الكربونيلات متعددة النوى بدون مجموعات جسرية

Polynuclear carbonyls without bridgnig group

لوحظ في الفصل التاسع ان كربونيلات الفلزات ذات الاعداد الذرية الفردية يجب ان تكون ثنائية الصيغة الجزيئية (ديمريه) حتى تتفق مع قاعدة العدد الذري الفعال (EAN). وبالاضافة الى ذلك هناك كربونيلات متعددة النوى يمكن اعتبارها «ناقصة أول اوكسيد الكربون»، بمعنى أنها ذات صلة بالكربونيلات الفلزية البسيطة، ولكن لديها روابط فلز ـ فلز، بدل واحدة او اكثر من مجموعات الكربونيل. والكربونيلات متعددة النوى، بدون مجموعات جسرية، هي صنف محدود، يتكون من فصائل ثنائية النواة مثل $Mn_2(CO)_{10}$، واخرى ثلاثية النوى $Rn_3(CO)_{12}$ و $Os_3(CO)_{12}$ ورباعية النوى $Ir_4(CO)_{12}$ وسداسية النوى $Os_6(CO)_{18}$. وتكون مركبات ثلاثي الروثينيوم والاوسميوم متشابهة في البناء حيث تحتوي على صف مثلثي من ذرات الفلز، بينما يوجد في مركب الاريديوم عنقود (cluster) رباعي السطوح من ذرات الفلز. وعند تسخين (dodeacarbonyltriosmium) الى درجات حرارة عالية تتكون مركبات جديدة متعددة النوى بناءاتها هي $Os_4(CO)_{13}$ و $Os_5(CO)_{16}$ و $OS_6(CO)_{18}$ و $OS_7(CO)_{21}$ و $OS_8(CO)_{23}$ و $OS_5(CO)_{15}$. ولا يظهر اي منها امتصاصات مميزة لمجموعات الكربونيل الجسرية في أطياف الاشعة تحت الحمراء[٢]. والتخمين المعقول عن بناء $Os_6(CO)_{18}$ (وهو مرتكز على أساس بناء مركب ثلاثي الاوسميوم وقاعدة الغاز الخامل) قد يكون ثماني السطوح من ذرات الاوسميوم كل منها متصلة بثلاث مجموعات

(٢) C. R. Eady, B. F. G. Johnson, and J. Lewis, *J. Organometal. Chem.*, 37, C39 (1972).

كربونيل طرفية. ولكن الغريب أن هذا البناء (الشكل ١٣-٢) عبارة عن رباعي السطوح ثنائي التغليف (bicapped octahedron) تتصل فيه ذرات الاوسميوم مع ثلاث أو اربع أو خمس ذرات اوسميوم أخرى، بالاضافة الى ثلاثة مجموعات كربونيل طرفية[٤]. أما الانيون الثنائي $Os_6(CO)_{18}$ والذي يختلف فقط بأن له الكترونـان اضافيان، فبناؤه مبني على أساس ثماني السطوح مكون من ذرات الاوسميوم[٥]. ويلاحظ أن هاتين النتيجتين منسجمتان مع نظرية الزوج الالكتروني للهيكل متعدد السطوح (PSEPT)، والتي تعالج العناقيد الفلزية بطريقة مماثلة لمعالجتها للبورانات (Boranes) متعددة السطوح[٦].



(ب) (أ)

الشكل (١٣-١): كربونيلات متعددة النوى بدون مجموعات جسرية: (أ) $Os_3(CO)_{12}$ (ب) $Ir_4(CO)_{12}$.

البناء أ من: E. R. Corey and L. F. Dahl, *Inorg. Chem.*, **1**, 521 (1962);

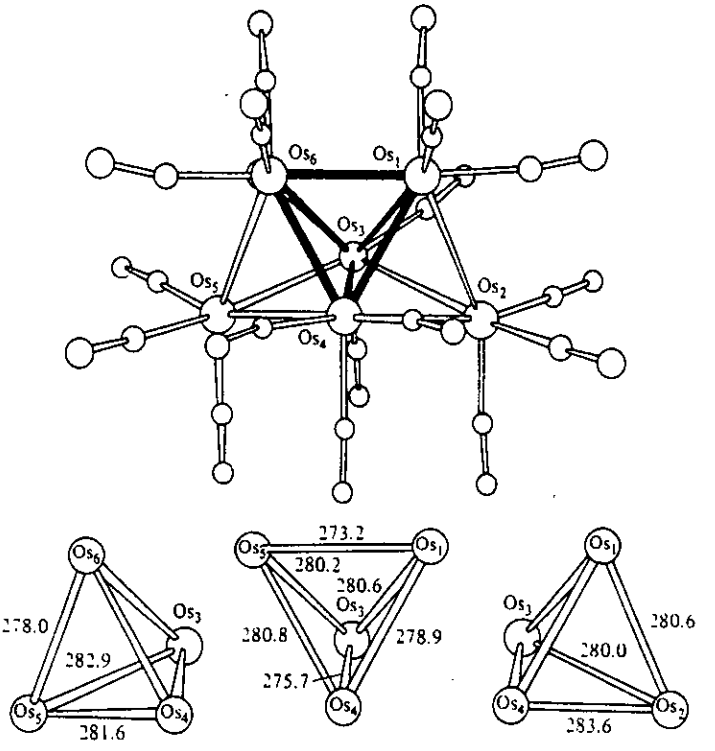
البناء ب من: G. R. Wilkes and L. F. Dahl, in B. R. Penfold, *Perspectives in Structural Chemistry*, **2**, 71 (1968).

(٤) R. Mason, K. M. Thomas, and D. M. P. Mingos, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3802 (1973).

(٥) M. McPartlin, C. R. Eady, B. F. G. Johnson, and J. Lewis, *Chem. Commun.*, 883 (1976).

(٦) انظر الفصل ١٤ ص ١٦٧ - ١٧٤ لمناقشة هذه النظرية مطبقة على الربط في الاشكال الهيكلية للبوران. للتطبيقات على العناقيد الفلزية انظر:

792 (1971); *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **18**, 1 (1976), H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Eds., Academic, New York.



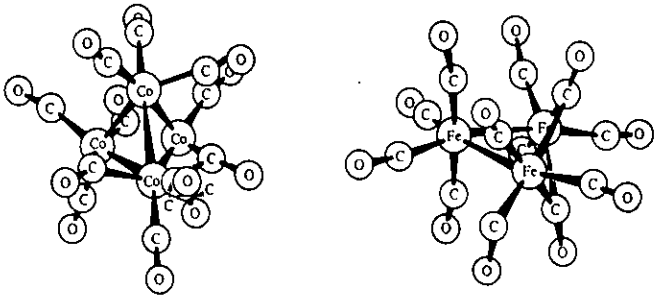
الشكل (١٣-٢): البناء الجزيئي لـ $Os_6(CO)_{18}$ والمسمى برباعي السطوح ثنائي التغليف. وقد رسم الشكل رباعي السطوح المركزي بالخط الاسود للوضوح. المسافات بالبيكمترات. من:

R. Plason, K.M, K.M. Thomas ,and D.M .Mingos ,*J.Am Chem. Soc.*, 95, 2802 (1973).

الكربونيلات متعددة النوى مع مجموعات كربونيل جسرية

لقد كان توضيح بناءات بعض هذه الكربونيلات ذات الانوية المتعددة (الشكل ١٣-٣) موضوع أبحاث كثيرة مؤخرا. فوجود مجموعات الكربونيل الجسرية يؤدي الى امتصاصات مميزة في أطياف الاشعة تحت الحمراء. الا أنه اذا كان البناء معقدا، فان وجود امتصاصات في منطقة الكربونيلات، لا يمكن أن يؤخذ كدليل قاطع على وجود كربونيلات جسرية حيث أنها قد تظهر كامتصاصات توافقية أو متحدة. ولذا يجب ان تؤخذ تفسيرات الاطياف تحت الحمراء بحذر، مع انها تمتاز عن الاساليب الاخرى (مثل دراسة البلورات بالاشعة السينية) بمقدرتها على دراسة البناءات في المحلول والتي

قد تكون مختلفة عما هي في الاجسام الصلبة[٧]. ودراسة البلورات بالاشعة السينية تعطي معلومات واضحة عن البناءات الا ان الطريقة عرضه لكثير من المشاكل الصعبة. والمثال الكلاسيكي هو triiron dodecacarbonyl حيث ان عدم وجود انتظام في المركب الصلب منع الوصول الى تحليل كامل لعدة سنين[٨]. فبيانات الاشعة السينية المتوافرة تنسجم مع صف مثلثي من ذرات الحديد، واقتراح بناء مشابه لبناء المركب $Os_3(CO)_{12}$ الذي يعادله الكترونيا (الشكل ١٣-١ أ). وباستعمال ادلة الاشعة السينية وامتصاصات الاشعة تحت الحمراء الضعيفة خصصت الامتصاصات عند ١٨٠٠ cm^{-1} للامتصاصات التوافقية و/ أو المتحدة وليس لامتصاصات الامتطاط الاساسية ل CO.



(ب) (أ)

الشكل (١٣ - ٣) كربونيلات متعددة النوى مع مجموعات حسدية:
(أ) $Fe_3(CO)_{12}$ (ب) $CO_4(CO)_{12}$

من: H. Wei and L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1351 (1969).

وقد نقض هذا النموذج المبسط بأدلة من طيف موسبور Mossbauer [٩]، الذي برهن على أن ذرات الحديد الثلاث ليست في بيئات متشابهة(انظرص٢٦٦،٣٢٧جـ١). ويظهر الحل النهائي للبناء بالاشعة السينية (الشكل ١٣ -٣أ) أن ذرات

(٧) انظر: F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **5**, 1083 (1966); B. Haas and R. K. Sheline, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 693 (1967); E. A. C. Lucken, K. Noack, and D. F. Williams, *J. Chem. Soc.*, *A*, 148 (1967).

(٨) انظر مناقشة تاريخ هذه المشكلة والتركيب السيني النهائي في
C. H. Wei and L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1351 (1969)
لتحديدات أدق ومناقشة الكيمياء البنائية لهذا وللكربونيلات متعددة النوي ذات الصلة. أنظر أيضاً:
F. A. Cotton, *Progr. Inorg. Chem.*, **21**, 1 (1975),

(٩) M. Kalvius, U. Zahn, P. Kienle, and H. Eicher, *Z. Naturforsch*, *A*, **17**, 494 (1962); E. Fluck, W. Kerler, and W. Neuwirth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2**, 277 (1963); R. H. Herber, W. R. Kingston, and G. K. Wertheim, *Inorg. Chem.*, **2**, 153 (1963).

الحديد تكّون فعلا مثلثا متساوي الاضلاع تقريباً ولكن إحدى ذرات الحديد متصلة فقط بروابط Fe-Fe دون جسور كربونيلية. ويؤدي اختزال رباعي كربونيل النيكل (Nickel tetarbonyl) بواسطة فلزات قلوية في رباعي هيدرو فيوران (THF) الى مزيج من الكربونيلات (Carbonylate) الأنيونية (انظر الجزء التالي)، التي يمكن أن تفصل منها أملاح $[Ni_5(CO)_{12}]^{-2}$. وقد اعطي انعراج الاشعة السينية (x-ray diffraction) البناء المبين في الشكل (١٣-٤ أ)، والمكون من عنقود هرمي ثنائي مثلثي من ذرات النيكل يحتوي على مجموعات كربونيل طرفية وجسرية[١٠]. وبناء hexarhodium hexadecacarbonyl (الشكل ١٣-٤ أ) ذو أهمية، لأنه بالاضافة الى الاثنتي عشر مجموعة من الكربونيلات الطرفية، يحتوي على مجموعات كربونيل جسرية، تربط بين ثلاث ذرات فلزية، وتقع على الوجوه المثلثية المتبادلة لعنقود Rh_6 الثماني السطوح[١١]. ويعتقد ان لمركب الكوبالت المناظر بناءا مشابها[١٢]. واكثر الفصائل متعددة النوى غرابة هو $[Rh_{13}(CO)_{24}H_3]^{-2}$، انظر (الشكل ١٣-٥)[١٣]. ويلاحظ هنا ان ذرة الفلز المركزية غير متناسقة الا مع ذرات الفلز الاثنتي عشره الاخرى. وكذلك، قارن ترتيب ذرات الروديوم الثلاث عشرة بترتيب مجموعة من طبقات ب أ ب في الشكل (٣-١١ أ). والذرات الفلزية في هذاالعنقود مرصوصة رصا سداسيا متقاربا. ويمكن القول بأن العنقود «كتلة» مجهرية من ذرات الروديوم يتناسق على سطحها أول اوكسيد الكربون[١٤].

وأخيراً، هناك نوع غير عادي من الكربونيلات ممثلا في كربيدات الكربونيل (Carbonyl Carbides)[١٦]، $[Fe(CO)_5C]$، الشكل (١-٦) و $[Ru_6(CO)_{17}C]$ و $[Rh_6(CO)_{15}C]$ والتي تحتوي على ذرات كربون خماسية وسداسية التناسق. والعناقيد

(١٠) G. Longoni, P. Chini, L. D. Lower, and L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5034 (1975).

(١١) E. R. Corey, L. F. Dahl, and W. Beck, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1202 (1963).

(١٢) P. Chini, *Inorg. Chem.*, **8**, 1206 (1969).

(١٣) V. G. Albano, *Chem. Commun.*, 859 (1975).

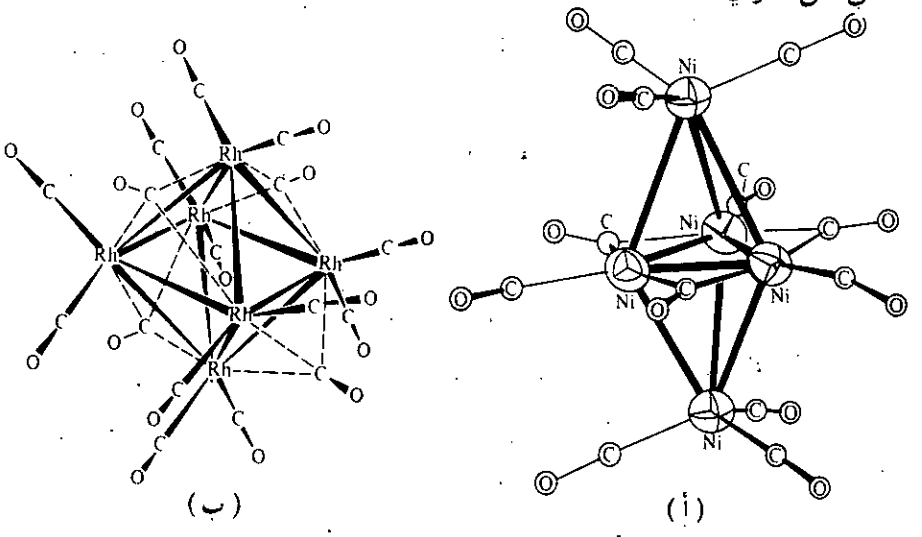
(١٤) هناك اهتمام بمركبات من هذا النوع بالنسبة للحفز. وقد وصفت هذه العناقيد «كقطع صغيرة من الفلز مع فصائل متميزة كيميائيا chemisorbed على الحواف[١٥]» كتلميح لمشابهة العنقود للفلز ومشابهة متصلة أول أوكسيد الكربون لأول أوكسيد الكربون الممتز، ولاستخدام هذه المركبات كنماذج في عمليات الحفز.

(١٥) E. L. Muetterties, *Science*, **196**, 839 (1977).

هذا مرجع ممتاز ليس لكيمياء العناقيد الفلزية فحسب بل لبعض الاعتبارات المهمة للحفز بصورة عامة أيضا.

(١٦) (جميع المراجع الحديثة في الحاشيتين ١٣،١٥).

متعددة السطوح في هذه المركبات لها اشكال الهرم المربع والثماني السطوح والمنشور المثلثي على التوالي.

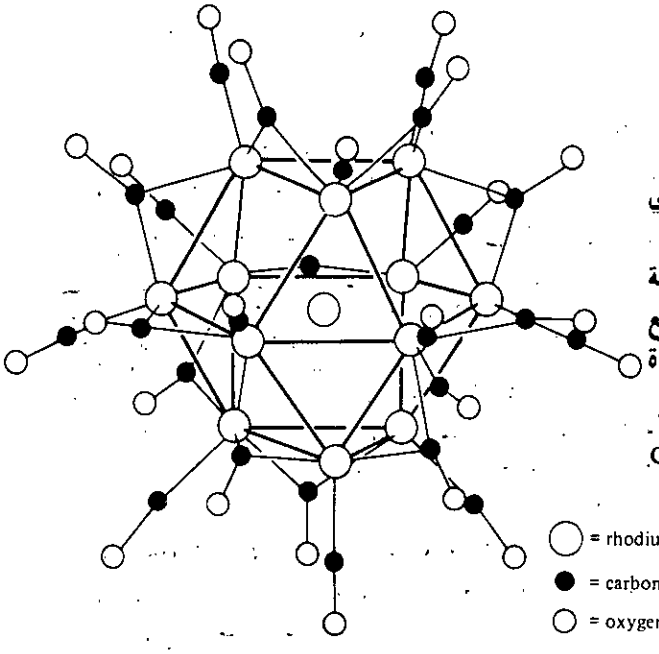


(ب) (أ)

الشكل (١٣-٤): كربونيلتان فلزيتان تحتويان على مجموعات كربونيل جسرية:
(أ) الانيون $[Ni_5(CO)_{12}]^{-2}$ (ب) جزيء $Rh_6(CO)_{16}$

لاحظ وجود مجموعات الكربونيل على وجوه ثماني السطوح كجسر بين ثلاث ذرات

روديوم من: L.F.Dahl,etal,*J. Am. Chem. Soc.* ,97 ,5034(1975) ;and E. R. Corey, L.D. Dahl ,and W.Beck *ibid*,85 ,1202(1963)



الشكل (١٣-٥): البناء الجزيئي لأنيون $Rh_{13}(CO)_{24}H_3^{-2}$.
لاحظ ذرة الروديوم المركزية المرصوصة رصا متقاربا مع ذرات الروديوم الاثنى عشرة الأخرى.
من: V. Aibano, Chem. Commun, 860 (1975)

انيونات الكربونيلات Carbonyl anions

تستطيع العناصر ذات الأعداد الذرية الفردية أن تحقق قاعدة العدد الذري الفعال (EAN) بتقبلها للالكترونات: -

$$[V(CO)_6] + Na \longrightarrow Na^+[V(CO)_6]^- \quad (١٠-١٣)$$

$$[Mn_2(CO)_{10}] + 2Na \longrightarrow 2Na^+[Mn(CO)_5]^- \quad (١١-١٣)$$

والعناصر ذات الاعداد الذرية الزوجية تستطيع أيضا أن تكون أنيونات كربونيلات بتقبلها لالكترونين: -

$$[Fe_3(CO)_{12}] + 6Na \longrightarrow 6Na^+ + 3[Fe(CO)_4]^{-2} \quad (١٢-١٣)$$

وتحت ظروف استثنائية يمكن ايضا فرض ثلاثة الكترونات على المنغنيز والرينيوم[١٧]:

$$Re_2(CO)_{10} + 6Na \xrightarrow[\text{hexamethylphosphoramide}]{} 2Na_3[Re(CO)_4] \quad (١٣-١٣)$$

وهناك تحضيرات أخرى تشتمل على اختزال الفلز بواسطة أول اوكسيد الكربون الموجود في الكربونيل الفلزي، أو اختزال وتأكسد الفلز. وأول تحضير لانيون كربونيلات فلزي تم بالطريقة الاولى: -

$$Fe(CO)_5 + 4OH^- \longrightarrow Fe(CO)_4^{-2} + CO_3^{-2} + 2H_2O \quad (١٤-١٣)$$

وكثيراً ما تستخدم قواعد لويس لاختزال وتأكسد الفلز، فمثلا: -

$$3Mn_2(CO)_{10} + 12py \longrightarrow 2[Mn(py)_6]^{+2} + 4[Mn(CO)_5]^- + 10CO \quad (١٥ - ١٣)$$
(py = pyridine)

ومع ان طرق التحضير هذه مناسبة الا أنها تعاني من جانب سيء - وهي انها تبدد مركبا صعب التحضير هو dimanganesedodecacarbonyl. فثلث المنغنيز الموجود أصلا في الكربونيل الفلزي يفقد كمعقد منغنيز كاتيوني ثنائي. وفي حالة بعض الفلزات تسمح ظروف اختزالية لطيفة باجراء الاختزال على خطوات: -

$$2Cr(CO)_6 + 2NaBH_4 \xrightarrow[\text{سائل}]{NH_3} Na_2[Cr_2(CO)_{10}] + 2CO + H_2 + \text{boron hyrides} \quad (١٦-١٣)$$

$$Na_2[Cr_2(CO)_{10}] + 2Na \xrightarrow[\text{سائل}]{NH_3} 2Na_2[Cr(CO)_5] \quad (١٧-١٣)$$

وما هذه سوى أمثلة قليلة من مجموعة كبيرة من الانيونات المحضرة من

(١٧) J. E. Ellis and R. A. Faltynek, *Chem. Commun.*, 966 (1975).

الكربونيلات الفلزية. وهذه المركبات بدون استثناء تتمشى مع قاعدة العدد الذري الفعال وهي تجلب للاهتمام بسبب المعلومات التي توفرها حول الربط والبناء، بالاضافة الى فائدتها في تحضير مشتقات الكربونيل الأخرى. وكثيراً ما تكون البناءات ذات علاقة بالكربونيلات الفلزية المتعادلة، ولكن ليس بالضرورة بالكربونيل الفلزي المتعادل للعنصر نفسه. فمثلا يحتوي كل من $[Fe(CO)_4]^{-2}$ و $[Co(CO)_4]^-$ على نفس عدد الالكترونات الموجود في $[Ni(CO)_4]$ كما أن لها نفس بناء $[Ni(CO)_4]$ الشكل (١٩-١ ج) . وكذلك $[Fe_2(CO)_8]^{-2}$ فيه نفس عدد الالكترونات وبناءه مماثل لبناء $[Co_2(CO)_8]$ الذي يحوي رابطة Co-Co (الشكل ٩-٣ ب) ولكنه يختلف تماما عن ironenneacarbonyl «الأم» (الشكل ٩-٤ أ) حيث أنه لا توجد في الاول مجموعة الكربونيل الجسرية الموجودة في الاخير. وايونات الكربونيلات مفيدة في تحضير مشتقات الكربونيل الأخرى. ومن التفاعلات المميزة لها ما يتضمن الهجوم النيوكليوفيلي للانيون على مركز موجب: -

$$RX + Mn(CO)_5^- \longrightarrow RMn(CO)_5 + X^- \qquad (١٨-١٣)$$

$$RCOX + Co(CO)_4^- \longrightarrow RCOCo(CO)_4 + X^- \qquad (١٩-١٣)$$

$$Mn(CO)_5Br + Mn(CO)_5^- \longrightarrow Mn_2(CO)_{10} + Br^- \qquad (٢٠-١٣)$$

ومع أن المعادلة (١٣-٢٠) ذات أهمية قليلة في تحضير $Mn_2(CO)_{10}$ (تحضير المتفاعلات يتم عن طريق الكربونيل الفلزي نفسه) الا أنها توضح اسلوبا عاما ومفيدا لتحضير مركبات تحوي روابط فلز - فلز بين فلزات مختلفة:

$$Mn(CO)_5Br + Re(CO)_5^- \longrightarrow (CO)_5MnRe(CO)_5 + Br^- \qquad (٢١-١٣)$$

$$HgSO_4 + 2Mn(CO)_5^- \longrightarrow (CO)_5Mn-Hg-Mn(CO)_5 + SO_4^{-2} \qquad (٢٢-١٣)$$

$$\phi SnCl_3 + 3Co(CO)_4^- \longrightarrow \phi Sn(Co(CO)_4)_3 + 3Cl^- \qquad (٢٣-١٣)$$

$$(\phi_3P)_2NiCl_2 + 2Co(CO)_4^- \longrightarrow (OC)_4CoNi(\phi_3P)_2Co(CO)_4 + 2Cl^- \qquad (٢٤-١٣)$$

وتختلف النيوكليوفيلية في أنيونات الكربونيلات بحسب طبيعة الفلز، والمجموعات المتصلة به. فعندما تكون بعض المجموعات الموجودة مستقبلات باي أضعف من أول أوكسيد الكربون (وهي الحالة في جميع المتصلات تقريباً)، يحدث تراكم أكبر للكثافة الالكترونية على ذرة الفلز، فتزداد تبعا لذلك النيوكليوفيلية. وبالاضافة الى ذلك فان النيوكليوفيلية تعتمد على الثبات النسبي للانيون مقابل ناتج الاضافة الجديد الذي يكون

عدد التناسق فيه اكبر. ويبدو ان اكثر اعداد التناسق ثباتا للكربونيلات وأنيونات الكربونيلات هي ٤ (رباعي السطوح) و ٦ (ثماني السطوح). أما عدد التناسق ٥ فالميل له أقل. فأنيون $[Mn(CO)_5]^-$ ذو نيوكليوفيلية عالية (يتغير عدد التناسق من ٥ الى ٦ عند التفاعل) ولكن $[Co(CO)_4]^-$ ليس عالي النيوكليوفيلية (يتغير عدد التناسق من ٤ الى ٥ عند التفاعل). والاختلاف في النيوكليوفيلية وتنوع التفاعلات الممكنة يجعل انيونات الكربونيلات مواد مفيدة للاصطناع[١٨]. ومن الامثلة على انيون كربونيلات يستخدم في تحضير المركبات العضوية tetracarbonylferrate (-II) والذي يمكن فصله كمعقد ديوكسان (dioxane) لملح الصوديوم $Na_2Fe(CO)_4 1 1/2(CH_2)_4O_2$ وينتج التفاعل مع هاليدات الكيل كربونيلات الكيل الحديد (alkylironcarbonylate):

$$RX + Na_2Fe(CO)_4 \xrightarrow[THF]{} Na[RFe(CO)_4]^- \qquad (١٣-٢٥)$$

وتعطي المعالجة بأول اوكسيد الكربون تحت ضغط منخفض مركب اسيل المناظر:

$$Na[RFe(CO)_4] + CO \longrightarrow Na[R\overset{O}{\overset{\|}{C}}Fe(CO)_4] \qquad (١٣-٢٦)$$

ومع ان هذه الكيانات الوسيطة فصلت وميزت[١٩]، إلا ان هذا غير ضروري حيث يمكن استعمال مركب اسيل مباشرة للحصول على النواتج المرغوبة:

$$Na[R\overset{O}{\overset{\|}{C}}Fe(CO)_4] \xrightarrow{H^+} RC(=O)H \qquad [٢٠](١٣-٢٧)$$

$$Na[R\overset{O}{\overset{\|}{C}}Fe(CO)_4] \xrightarrow{R'X} R\overset{O}{\overset{\|}{C}}R \qquad [٢١](١٣-٢٨)$$

ويمكن تحضير الأحماض الكربوكسيلية، واستراتها، وأميداتها، بتأكسد مركب الكيل الحديد أو أسيل الحديد (ليتكون الاسيل على ما يبدو)، ومن ثم مفاعلتها مع المواد المناسبة:

$$Na[RFe(CO)_4] \xrightarrow{Cl_2} \xrightarrow{R'OH} R\overset{O}{\overset{\|}{C}}OR' \qquad [٢٢](١٣-٢٩)$$

(١٨) انظر: R. B. King, *Acc. Chem. Res.*, 3, 417 (1970).

(١٩) W. D. Siegl and J. P. Collman, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2516 (1972).

(٢٠) M. P. Cooke, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6080 (1970).

(٢١) J. P. Collman, S. R. Winter, and D. R. Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1788 (1972).

(٢٢) J. P. Collman, S. R. Winter, and R. G. Komoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 249 (1973); J. P. Collman and N. W. Hoffman, *ibid.*, **95**, 2689 (1973).

وقد يستخدم نفس هذا النوع من التفاعل لانتاج معقدات كربونيل الحديد المحتوية على متصلات فوسفين أو أرسين غير متماثلة: ـ

$$Na_2Fe(CO)_4 \xrightarrow{\phi_2PCl} Na[\phi_2PFe(CO)_4] \xrightarrow{RX} R\phi_2PFe(CO)_4 \quad (٣٠-١٣)$$ [٢٣]

هيدريدات الكربونيلات Carbonyl hydrides

تؤدي إضافة الحوامض الى أنيون الكربونيلات الى تكون الهيدريدات الفلزية التي يمكن اعتبارها الحوامض القرينة للانيونات (conjugate acids):

$$Co(CO)_4^- + H_3O^+ \longrightarrow HCo(CO)_4 + H_2O \quad (٣١-١٣)$$

$$Re(CO)_5^- + H_2O \longrightarrow HRe(CO)_5 + OH^- \quad (٣٢-١٣)$$

$$Fe(CO)_4^{-2} + H_3O^+ \longrightarrow HFe(CO)_4^- + H_2O \quad (٣٣-١٣)$$

$$HFe(CO)_4^- + H_3O^+ \longrightarrow H_2Fe(CO)_4 + H_2O \quad (٣٤-١٣)$$

كما يمكن تحضير الهيدريدات من الكربونيل الفلزي، أو من العناصر الفلزية مباشرة بالتفاعل مع الهيدروجين وأول اوكسيد الكربون:

$$Mn_2(CO)_{10} + H_2 \longrightarrow HMn(CO)_5 \quad (٣٥-١٣)$$

$$Co + 4CO + \tfrac{1}{2}H_2 \longrightarrow HCo(CO)_4 \quad (٣٦-١٣)$$

وتتصرف هذه المركبات كأحماض تختلف قوتها من حوامض قوية جدا مثل هيدريد رباعي كربونيل الكوبالت، الى حوامض ضعيفة جداً مثل هيدريد خماسي كربونيل الرينيوم، الذي يكون ضعيفاً لدرجة أن أنيون الكربونيلات يتميأ بسرعة في الماء كما هو مبين في المعادلة (١٣-٣٢). أما ثنائي هيدريد رباعي كربونيل الحديد فهو غاز غير ثابت على درجة حرارة الغرفة ويتصرف كحامض ثنائي القاعدية ($PK_1 \sim 4.04$ $PK_2 \sim 14$) ويعطي الاختلاف الكبير في ثوابت التأين للبروتونين الدليل الاول على ان ذرتي الهيدروجين في $H_2Fe(CO)_4$ متصلتان مع نفس الذرة (أي مع ذرة الحديد). وقد تأكد ذلك فيما بعد فترسخ الاعتقاد ان رابطة فلز ـ هيدروجين موجودة في جميع هذه المركبات. وتبدي جميعها انزياحا كيميائيا في الطنين المغناطيسي النووي NMR نحو المجال العالي جداً، مما يفيد في التعرف على معقدات الهيدريد.

---

(٢٣) J. P. Collman, R. G. Komoto, and W. D. Siegl, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 2389 (1973).

إن قيم τ العالية جداً (قد تصل قيمة τ الى ٦٠ وهي مختلفة تماما عن القيم المألوفة لذرات الهيدروجين في المركبات العضوية والتي تتراوح قيمة τ فيها بين −٥ الى ١٠)[٢٤] تتفق مع بيئة ذات كثافة الكترونية عالية. ولهذا السبب يجري الحديث عن البروتون وكأنه «مدفون» في سحب الفلز الالكترونية. الا ان من غير الصحيح ان ننظر الى البروتون وكأنه يحتل وضعاميهماً غير محدد في المعقد. ومع ان تحديد مكان ذرات الهيدروجين بواسطة دراسة البلورات بالاشعة السينية امر صعب لدرجة كبيرة بسبب انخفاض تشتت الاشعة السينية، فإن هذا القصور لا ينطبق على دراسات الحيود النيوتروني (neutron diffraction studies) فبواسطة هذه الدراسات وجد أن ذرة الهيدروجين تحتل وضعاً كيميائيا فراغياً محدداً في غلاف التناسق[٢٥]. وتنسجم أطوال الروابط مع الاطوال الناتجة من اضافة انصاف الاقطار التساهمية البسيطة. ومع ان دراسات الاشعة السينية لا تحدد مكان ذرة الهيدروجين، الا أنها تقدم دليلا قويا على النشاط الكيميائي الفراغي، فيمكن فقط اعتبار باقي المتصلات مرتبة في وضع تماثل اذا افترض ان ذرة الهيدروجين تحتل وضعا متكافئاً معها في مجال التناسق[٢٦].

وتعطي أطوال الروابط في معقدات الهيدريد سواء كانت كربونيلية أو غير كربونيلية معلومات مهمة عن عملية الاثر المضاد من قبل أيون الهيدريد - (انظر ص٧٤٦-٩ج ١). ففي ض - $[PtHBr(PEt_3)_2]$ تكون المسافة Pt-Brt ٢٥٦ بيكمترا (٢,٥٦ انجستروم) مقارنة بـ ٢٥٠ بيكمترا (٢,٥٠ انجستروم) عندما تكون ذرة البروم مضادة لذرة بروم اخرى. وتكون الاطالة أكبر في $[OsHBr(CO)(\phi_3P)_3]$ حيث تكون المسافة Os-P ٢٥٦ بيكمترا (٢,٥٦ انجستروم) عندما تكون مجموعة الفوسفين مضادة لذرة هيدروجين مقارنة بـ ٢٣٦ بيكمترا (٢,٣٤ انجستروم) عندما تكون مجموعتا الفوسفين مضادتين لبعضهما بعضاً. وبالمقارنة، فإن لذرة الهيدروجين أثراً مضاداً أضعف من الاثر المضاد لمجموعة الكربونيل: ففي $[HMn(CO)_5]$ تكون المسافة Mn-C أقصر للمجموعة المضادة لذرة الهيدروجين مما هي عليه عندما تكون مجموعتا الكربونيل مضادتين لبعضهما بعضاً.

وفي بعض المعقدات يعمل أيون الهيدريد كمتصلة جسرية. وجسر الهيدروجين هذا يشبه الرابطة الهيدروجينية من بعض الجوانب، ولكن في هذه الحالة، تكون بين فلزين

---

(٢٤) توجد ذرات الهيدروجين بالقيمة ٦٠τ في معقدات من نوع $[Ir(PR_3)_2Cl_2H]$ [C. Masters, B. L. Shaw, and R. E. Stainbank, *Chem. Commun.*, 209 (1971)].
انظر أيضا الحاشية (٢٦). وتوجد قيم نموذجية للمركبات العضوية في R. T. Morrison and R. N. Boyd, "Organic Chemistry," 3rd ed., Allyn & Bacon, Boston, 1973, p. 421. ويمكن الرجوع الى هذا الكتاب أيضا لمناقشة عامه عن معنى وأهمية قيمة τ.

(٢٥) S. J. La Placa, W. C. Hamilton, J. A. Ibers, and A. Davison, *Inorg. Chem.* 8, 1928 (1969).
انظر أيضا الحاشية (٢٦) والشكل (١٠ - ٥٦).

(٢٦) M. L. H. Green and D. J. Jones, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 7, 115 (1965); H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Eds., Academic, New York; P. W. Atkins, J. C. Green, and M. L. H. Green, *J. Chem. Soc.*, *A*, 2275 (1968).

غنيين بالالكترونات، وليس بين ايونين او قطبين لا فلزيين. وقد يكون جسر الهيدروجين خطيا كما في $[HCr_2(CO)_{10}]^-$ أو غير خطي كما في $[HW(CO)_9NO]$[٢٧]. والاختلافات في الربط غير واضحة، ولكن يظهر أن في معقد التنغستن رابطة تنغستن - تنغستن مهمة يتداخل فيها الهيدروجين بشكل عارض[٢٨].

ومع أن بالامكان اعتبار هيدريدات الكربونيل أحماضاً من جوانب متعددة إلا أنها تتصرف في بعض الجوانب بصورة مشابهة للهيدريدات القاعدية لفلزات المجموعات الرئيسية (مثل NaH ,LiA1H4). فمثلا تقوم بدور عوامل مختزلة تجاه مركبات عضوية كثيرة، وهي قادرة على هدرجة الالكاينات والالكينات. ولذا فهيدروجينها وسط بين «الهيدريدي» كما في الهيدريدات الملحية (Saline hydrides) و«البروتوني» كما في المركبات مع اللافلزات (مثل HCl و NH_3).

هناك حالات أخرى يظهر فيها شذوذ هيدريدات الكربونيل وأنيونات الكربونيلات. فمع أننا رأينا ان لذرة الفلز قاعدية عالية (انظر أيضاً ص٢٢ - ٢٣)وانها تتقبل البروتونات بسهولة، الا أن كيمياء انيونات الكربونيلات لا تتبع كلها هذا النمط. فمثلا، عندما تكوّن انيونات الكربونيلات ازواجا من الايونات مع كاتيونات الفلزات القلوية، فان ذرة الاوكسجين الطرفية تتصرف كمركز قاعدي $(OC)_3CoCO^-Na^+$ في كل الحالات التي درست باستثناء واحدة[٢٩]. كذلك مع أن التفاعل (١٣-٢٨) مفيد، الا أن من الممكن ان يعدل مساره ببساطة بتغيير المذيب[٢٩]:

$$(cp)Fe(CO)_2^- + RCl \xrightarrow[\text{hexane}]{} (cp)Fe(CO)_2R + Cl^- \qquad (١٣-٣٧)$$

$$(cp)Fe(CO)_2^- + RCl \xrightarrow[\text{THF}]{} (cp)Fe(CO)_2Cl + RH \qquad (١٣-٣٨)$$

التشابه مع كيمياء اللافلزات

هناك تفاعلات كثيرة للكربونيلات الفلزية توازي الى حد كبير تفاعلات لافلزات معينه. فمثلا تحتوي القطعة $Mn(CO)_5$. على سبعة عشر الكترون تكافؤ أي بنقص الكترون واحد عن الثمانية عشر الكترونا اللازمة للانسجام مع قاعدة العدد الذري الفعال (EAN) وهي تشبه بهذا ذرة الكلور التي تحوي سبعة الكترونات تكافؤ أي

(٢٧) L. B. Handy, J. K. Ruff, and L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7312 (1970).

(٢٨) R. A. Love, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4491 (1976).

(٢٩) K. H. Pannell and D. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4443 (1976).

بنقص الكترون واحد عن الترتيب الالكتروني للغاز الخامل. ولذا فان مركبات وتفاعلات هذه القطعة ذات صلة بمركبات وتفاعلات الكلور المشابهة (مبينة بين أقواس): اذ توجد كدايمر $(Cl_2)MN_2(CO)_{10}$، ويمكن ان تختزل الى ايون سالب $(Cl^-)Mn(CO)_5^-$ الذي هو القاعدة القرين لحامض $(HCl)HMn(CO)_5$، كما انها تتحد مع فصائل اخرى تحتوي على الكترون واحد غير مزدوج، .R, .I، لتكوّن جزيئات متعادلة $(RCl)RMn(CO)_5$, $(ICl)Mn(CO)_5I$. ولكن لا يجوز لنا أن نندفع في هذه التشابهات الى حد بعيد، فمثلا، بخلاف حامض الهيدروكلوريك فان هيدريد كربونيل المنغنيز حامض ضعيف. ومع ذلك، فانه فيما يتعلق بحفظ القيود وقاعدة العدد الذري الفعال، يعتبر التشابه اعلاه مفيدا في بيان علاقات معينة. ويمكن اعتبار القطعة $Mn(CO)_5$ مجموعة متكافئة الكترونيا مع ذرة الكلور.

وقد وسع هذا المفهوم مؤخراً ليشمل أشباه الشالكوجينات (Pseudochalcogens) مثل $Fe(CO)_4$ والتي تكوّن $H_2Fe(CO)_4$ و $Fe(CO)_4^{-2}$ (قارن مع H_2S و S^{-2})، وأشباه البنيكوجينات (Pseudopnicogens), $Ir(CO)_3$ (قارن مع P). وللقارىء أن يرجع الى النشرة الاصلية[٣٠] للاطلاع على المناقشة الكاملة التي تحتوي على أمثلة كثيرة، ومع ذلك فإن التشابهات التالية الموجزة تستحق الذكر: ٢٣٩ - ٢٤٠)

(١) اختزال وتأكسد أشباه الهالوجينات بواسطة القواعد (ص ٣١ - ٣٢)

(٢) الاضافة الى الروابط المزدوجة:

$$Co_2(CO)_8 + F_2C{=}CF_2 \longrightarrow (OC)_4CoCF_2CF_2Co(CO)_4 \quad (١٣-٣٩)$$

(٣) التشابه في البناء بين رباعي السطوح لذرات الاريديوم في $Ir_4(CO)_{12}$ (الشكل ١٣-١ ب) وذلك الخاص ب P_4 (انظر ص١٥٣ - ١٥٥)

النيتروسيلات الفلزية Metal Nitrosyls

لم تصل كيمياء النيتروسيلات الفلزية الى مرحلة تطور كيمياء الكربونيلات الفلزية. وتتكون مركبات النيتروسيل عادة بادخال اوكسيد النيتريك في معقد مما يشبع حاجته الى عدد فردي من الالكترونات ويحقق الوصول الى الترتيب الكتروني للغاز الخامل[٣١]:

(٣٠) J. E. Ellis, *J. Chem. Educ.*, 53, 2 (1976).

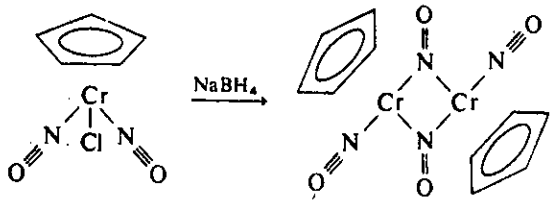
(٣١) انظر ص ٥١٧ الجزء الأول لتحضير النيتروسيل من كربونيل الفلز.

$$Ni(C_5H_5)_2 \xrightarrow{NO} (C_5H_5)NiNO \qquad (١٣-٤٠)$$

$$CrCl_3 + Na^+C_5H_5^- \xrightarrow{NO} (C_5H_5)Cr(NO)_2Cl \qquad (١٣-٤١)$$

$$(C_5H_5)Mo(CO)_3H \xrightarrow{NO} (C_5H_5)Mo(CO)_2NO \qquad (١٣-٤٢)$$

ومع أن مجموعة النيتروسيل تكون عادة طرفية، إلا أنها توجد احيانا كمجموعات جسرية أيضاً:



(١٣-٤٣)

وكما في حالة الكربونيلات المناظرة، تكون ترددات امتطاط[٣٢] الاشعة تحت الحمراء في هذا المركب مميزة: NO الطرفية = ١٦٧٢ cm^{-1} و NO الجسرية = ١٥٠٥ cm^{-1}.

ولما كان كاتيون النيتروسيل متعادلا الكترونيا مع مجموعة الكربونيل، فليس غريبا ان يكون هناك تشابه كبير في سلوك المتصلتين. ومع ذلك فهناك تصرف لمجموعة النيتروسيل لا يلاحظ في أول اوكسيد الكربون. فمع ان معظم مجموعات النيتروسيل تبدو خطية (كما هو متوقع لرابطة N=O– ذات تهجين sp)، إلا أن هناك حالات قليلة معروفة تكون فيها هذه الفصائل منحنية. وأول مثال على ذلك هو ناتج الاضافة التأكسدية لرباعي فلوروبورات نيتروسيل nitosyl tetrafluorborate الى معقد فاسكا (Vaska):

$$(\phi_3P)_2Ir(CO)Cl + NO^+BF_4^- \longrightarrow [(\phi_3P)_2Ir(CO)Cl(NO)]^+BF_4^- \qquad (١٣-٤٤)$$

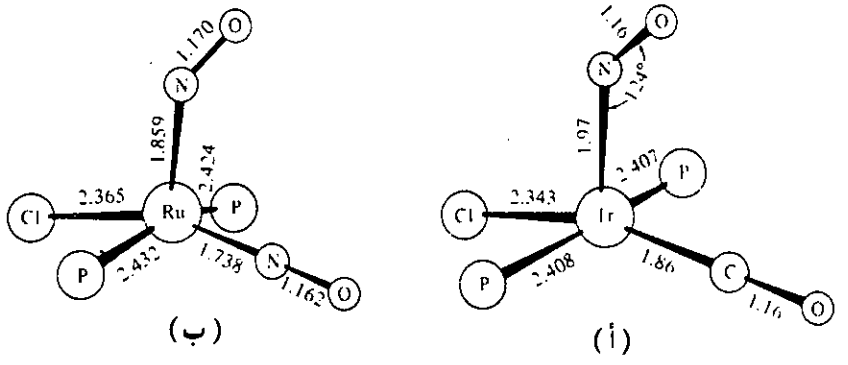
وبناء الناتج (الشكل ١٣-٦ أ) هرمي مربع تكون فيه مجموعة النيتروسيل في قمة الهرم[٣٤]. (Ir–N–O> =١٢٤°). ومنذ ذلك الحين عرفت عدة معقدات تكون فيها مجموعة النيتروسيل منحنية بما في ذلك المعقد المشهور

(٣٢) ترددات الامتطاط لمجموعة نيتروسيل حساسة لعوامل الربط الأخرى الموجودة في الجزيء وتتراوح بين ١٥٥٠ - ١٩٥٠ cm^{-1} (وأبعد من ذلك؟) في المجموعات الجسرية[٣٣].

(٣٣) W. P. Griffith, *Adv. Organometal. Chem.*, 7, 211 (1968), F. G. A. Stone and R. West, Eds., Academic, New York.

(٣٤) D. J. Hodgson, N. C. Payne, J. A. McGinnerty, R. G. Pearson, and J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4486 (1968).

$[(\phi_3P)_2Ru(NO)_2Cl]^+[PF_6]^-$ الذي يحتوي على مجموعة نيتروسيل خطية واخرى منحنية[٣٥] (الشكل ١٣-٦ ب). وتستمد من المركب الاخير معلومات مهمة لاختبار الافكار المتعلقة بطبيعة الربط في كلا المجموعتين.



الشكل (١٣-٦): معقدات تحتوي على مجموعات نيتروسيل منحنية: (أ) $[(\phi_3P)_2Ir(CO)(NO)Cl]^+$ (ب) $[(\phi_3P)_2Ru(NO)_2Cl]^+$. وقد حذفت مجموعات فينيل للوضوح. المسافات بالانجستروم.

البناء (أ) من: D. J. Hodgsen *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 4486 (1968)
البناء (ب): C. G. Pierpont *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 4760 (1970).

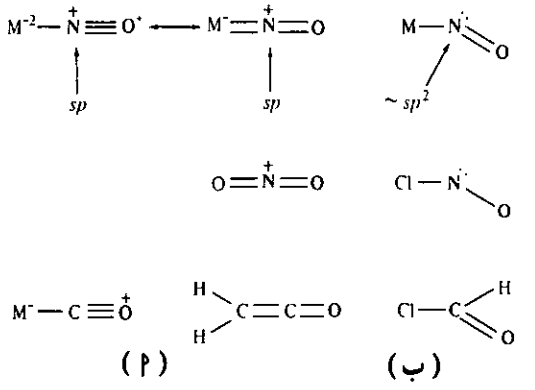
ومع أن السبب في هذا التأثير واضح بدرجة معقولة، إلا أن هناك امكانية وجود بعض الخلط في المصطلحات، وبناء على ذلك، فإن المناقشة الحالية ستصاغ بعبارات مستمدة من وجهات نظر مختلفة، لكن اختلافها يكمن في التعبير وليس في طبيعة الربط نفسها.

تأمل أيون النيتروسيل NO^+ المتعادل الكترونيا مع أول اوكسيد الكربون وجزيء النيتروجين، وله ثلاثة أزواج رابطة بين الذرات وزوج غير رابط على كل من ذرتي النيتروجين والاوكسجين. وكل من الذرتين ذات تهجين sp، كما أن كلاهما مانحتان جيدتان، ولكن للنيتروجين افضلية في التناسق (قارن اول اوكسيد الكربون) متجنبا بذلك شحنة موجبة تقديرية عالية على ذرة الاوكسجين الاكثر سالبية. وبهذا يمكن تمييز ايون النتيروسيل كمانح سيجما، فيمنح الزوج غير الرابط في التهجين sp الموجود على ذرة النيتروجين. ويكون النظام الناتج (وهو فلز $-O{=}N-$) خطياً.

C. G. Pierpont, D. G. Van Derveer, W. Durland, and R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, (٣٥) 4760 (1970).

وعند الربط بهذه الطريقة يكون اوكسيد النيتريك دائماً مانحاً لثلاثة الكترونات، وهناك امثلة كثيرة على انه يأخذ مكان اول اوكسيد الكربون عندما تكون هناك حاجة لالكترون اضافي للتمشي مع قاعدة العدد الذري الفعال (EAN)، كما في السلسلة الواردة في الفصل التاسع: $Ni(CO)_4$, $Co(CO)_3NO$, $Fe(CO)_2(NO)_2$, $MnCO(NO)_3$, $Cr(NO)_4$.

ومتصلة نيتروسيل المنحنية تشبه مجموعة نيتروزو (nitroso) العضوية أو مجموعة NO في ClNO، حيث تتكون من مجموعة NO برابطة مزدوجة ورابطة سيجما ـ واحدة بين النيتروجين والمجموعة المتصلة بها (R، Cl، Ru... الخ)، وزوج غير مشترك على ذرة النيتروجين. وهذا الزوج غير المتشرك هو السبب في انحناء مجموعة نيتروسيل (الشكل ١٣ ب). وفي هذه الحالة تكون مجموعة نيتروسيل مانحة لالكترون واحد (لكن انظر ادناه).



الشكل (١٣ـ٧): الاشكال الهندسية النسبية: خطي مقابل منحني لمتصلات نيتروسيل وعلاقتها مع التهجين على ذرة النيتروجين والاشكال الهندسية للمركبات غير التناسقية المشابهة والمحتوية على مجموعات NO و CO.

وهكذا فإن مسألة كون متصلة نيتروسيل خطية أو منحنية يجاب بمعرفة ما اذا كان زوج الالكترونات موضوع البحث سيرغم على البقاء في فلك ذري على ذرة النيتروجين (المجموعة المنحنية) أو ان هناك فلكاً جزيئياً منخفض الطاقة متاحاً له.

فاذا توافرت افلاك جزيئية غير رابطة على الفلز (نظام فقير بالالكترونات)[٣٦] يستطيع زوج الالكترونات أن يشغلها مما يسمح للنيتروجين بأن يكون هجين sp، وهذا مقترن بوجود ربط باي ارجاعي (الشكل ١٣ـ٧ أ). ومن ناحية أخرى اذا كانت كل أفلاك الفلز ذات الطاقة المنخفضة مملوءة (نظام غني بالالكترونات) يتحتم

(٣٦) هذه عبارة نسبية. فجميع أنظمة كربونيل ـ نيتروسيل غنية بالالكترونات نسبيا بالمقارنة مع معقد الفلوريد مثلا.

ان يكون زوج الالكترونات في فلك غير رابط[٣٧] على النيتروجين، وهذا يتطلب التهجين المثلثي والنظام المنحني (الشكل ١٣-٧ ب). ونجد أن اطوال الروابط في معقد الروثنيوم(الشكل ١٣-٦ ب) الذي يحتوي على كل من نوعي الربط متفقة مع وجهة النظر هذه. ففي النظام الخطي «العادي» توجد رابطة فلز - نيتروجين قصيرة مما يشير الى رابطة باي جيدة (كما في الكربونيلات مثلا) ورابطة نيتروجين - اوكسجين قصيرة.[٣٨] والاخيرة هي رابطة ثلاثية أضعفت بسبب رابطة باي الارجاعية القوية (فلز - نيتروجين)، التي ينتج عنها زيادة الكثافة الالكترونية في الافلاك اللارابطة في نظام نيتروجين - اوكسجين. والنظام المنحني، في المقابل، شبيه جداً بمجموعة نيتروزو N=O- في الكيمياء العضوية مع رابطة مزدوجة بين النيتروجين والاوكسجين، ورابطة سيجما فقط بين النيتروجين والفلز والتي تكون طويلة نسبيا. وستضعف رابطة باي في السطح الذي يقع فيه الانحناء، ولذا فإن طول رابطة فلز - نيتروجين يزداد بمقدار ١٢ بيكمترا (٠,١٢ انجستروم) في اتجاه مجموعة نيتروسيل القممية مقارنة مع الروابط المتجهة نحو مجموعة NO في قاعدة الهرم (انظر الشكل ١٣-٦ ب).

ونستطيع فعلاً أن نرى عملية إزاحة زوج الالكترونات مع التغيير الناتج في البناء في أيون المعقد $Co(diars)_2NO^{+2}$، (حيث *diars* متصلة ثنائية الاسنان). فإذا كانت NO مانحة لثلاثة الكترونات، فإن قاعدة العدد الذري الفعال (EAN) تكون محققة وبنـاءاً عليه، علينا أن نتوقع ان تكون مجموعة نيتروسيل خطية، وهي كذلك في الواقع (الشكل ١٣-٨). ويؤدي تفاعل هذا المعقد مع أيون ثيوسيانات thiocyanate الى خرق قاعدة الثمانية عشر الكترونا (حيث أن ايون الثيوسيانات يساهم بدوره بزوج من الالكترونات)، إلا اذا أزيح زوج من الالكترونات من فلك جزيئي له صفات فلزية عالية الى فلك ذري على النيتروجين. وهذا ما يحدث فعلا وهو حالة من «التحكم المجسامي» في التكافؤ[٣٩].

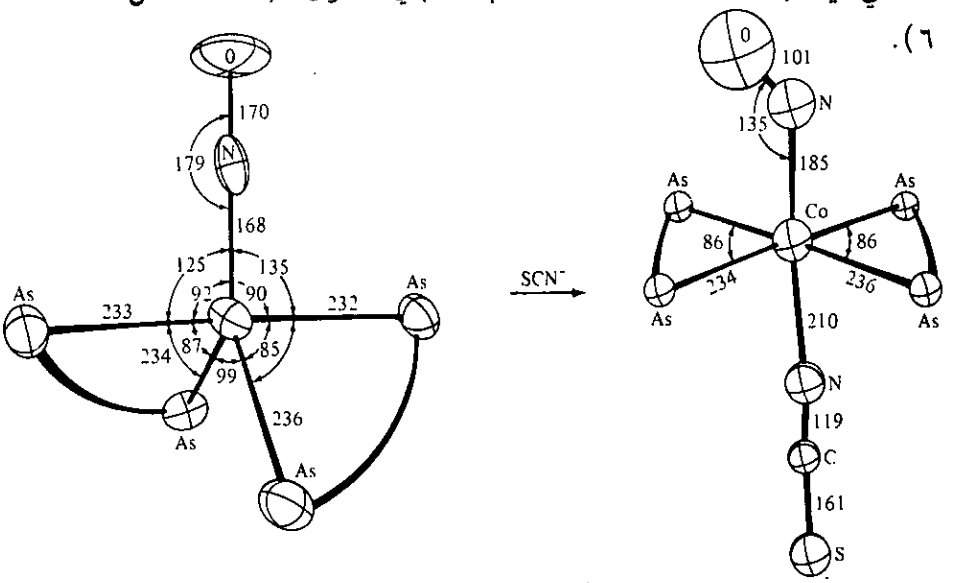
---

(٣٧) من الشائع أن نشير الى الازواج الوحيدة كالكترونات غير رابطه، ولكن لهذه الالكترونات في المثال الحالي خواص لا رابطه حيث أن رتبه الربط في N-O قد نقصت من ثلاثة الى اثنين (لأول تقريب) وذلك بسبب تحولها من نظام خطي الى منحن.

(٣٨) لاحظ ان هذا غير عادي نوعا ما. فكثيرا ما نجد انه عندما تقوى رابطة ما وتقصر فانها تفعل ذلك على حساب الرابطة المجاورة التي ستضعف وتطول.

(٣٩) J. H. Enemark and R. D. Feltham, *Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.*, 69, 3534 (1972). انظر أيضا J. H. Enemark and R. D. Feltham, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 5002, 5004 (1974); *Coordin. Chem. Rev.*, 13, 339 (1974).

وقد قدم هوفمان (Hoffmann) وزملاؤه[٤٠] مؤخرا معالجة منطقية لهذه المشكلة حسب نظرية الأفلاك الجزيئية. ومن بعض الاستنتاجات التي تم التوصل اليها أنه عندما تنحني مجموعة نيتروسيل (وهذا ما تشجعه مانحات سيجما وباي على الفلز)، فانها ستنحني في اتجاه المانحات الأضعف ومستقبلات باي الأقوى. (لاحظ الشكل ١٣ ـ ٦).



الشكل (١٣ ـ ٨): تحكم مجسامي في التكافؤ. لاحظ موقع زوج الالكترونات غير المشترك على ذرة النيتروجين وانحناء مجموعة نيتروسيل عند اضافة أيون ثيوسيانات الى محيط التناسق لأيون الكوبالت.

من: J.H.Enemark and R.D.Feltham,Proc.Nat.Acad. ,*Sci,U.S.*,69,(1972).

هناك اعتراضان ممكنان على التفسير الذي يفترض ثلاثة الكترونات ـ الكترون واحد. وأولهما أنه اذا كانت مجموعة نيتروسيل مانحه الكترون واحد، فان قاعدة العدد الذري الفعال ستخرق في المعقدات الهرمية المربعة. ولا نصل الى توزيعات الغاز الخامل إلا باعتبار مجموعة نيتروسيل دائما مانحة لثلاثة الكترونات. الا أن قاعدة العدد الذري الفعال تخرق باستمرار في معقدات d^8 المسطحه المربعه، حتى مع متصلات باي القوية. فهناك مثلا المسطح المربع $[Ni(CN)_4]^{-2}$ NiII d^8 (EAN=٣٤) بالاضافة الى رباعي السطوح $Ni(CO)_4$ و $[Ni(CN)_4]^{-4}$ (EAN=٣٦).

ومع أن نموذج ثلاثة الكترونات مقابل الكترون واحد يبدو أبسط تفسير لنظام نيتروسيل، الا أن هناك أسلوبا مختلفا يتضمن اعتبار أن نوعي المعقدات يحتويان اما على متصلات NO^+ أو NO^-. وسيجد القارىء هذه المصطلحات كوجهة نظر بديلة في جميع المصادر المنشورة قديما تقريبا. وفي بعض المصادر المنشورة حديثا. وحسب هذا النموذج ينسب السلوك «الشاذ»[٢٤] لـ NO في معقدات مثل $[(\phi_3P)_2Ir(CO)Cl(NO)]^+$ و $[(\phi_3P)_2Ru(NO)_2Cl]^+$ الى أيون نيتروسونيوم الذي يتصرف كمستقبل سيجما. والمعقدات المحتوية على متصلات نيتروسيل

(٤٠) R. Hoffmann *et al.*, *Inorg. Chem.*, **13**, 2666 (1974).

منحنية تتميز بربط مسطح مربع قوي وحالات تأكسد منخفضة Ir(I) و Ru(0) وأزواج الكترونات غير مشتركة في الأفلاك (مثل d_{z^2} الموجهة فراغيا لتكون روابط تعاونية قوية مع مستقبلات للالكترونات. واذا كان المستقبل NO^+، فان الأخير يضع نفسه على الزوج الطويل (وبالتالي محور z). وكذلك فانه باستقبال زوج آخر من الالكترونات فان على النيتروجين أن يعيد التهجين ($sp^2 \sim$) حيث تقترب زاوية الربط فلز ـ نيتروجين ـ اوكسجين من ١٢٠°.

ومع أن نموذج كاتيون نيتروسيل صحيح تماما، الا انه مصطنع نوعا ما اذ يتطلب تأين NO الى NO^+ ليتبع ذلك تقبل الكترونات من الفلز. وبنفس القدر من الصحة نعتبر نوع الربط الثاني مثالا على الاتصال بانيون NO، حيث يتكون الأخير باستقبال الكترون من الفلز كخطوة أولى ومن ثم يمنح الزوج غير المشترك الى الفلز. وفي كلا النموذجين فان «حفظ القيود» سوف يؤدي الى قليل من الخلط. وحسب وجهة النظر هذه، فان الفرق بين معقدات NO^+ الخطية و NO^- المنحنية يكمن في الشحنة الموجودة على المتصلة. وهذا يؤدي الى بعض الصعوبات في تحديد حالات تأكسد لها معنى، ولكننا رأينا أن حالات التأكسد في المركبات الفلزية العضوية معرّفه في أحيان كثيرة بصورة ضعيفة. ومع أن المؤلف قد عرض المناقشة أعلاه عن رابطة الالكترون الواحد في المعقدات المنحنية في الطبعة الأولى من هذا الكتاب[٤١] كما أكد كوتون وويلكنسون[٤٢] (Cotton and Wilkinson) على فائدة معالجة النيتروسيل المنحني كازدواج الكترون مفرد مع الكترون فلزي، الا أن مناقشات كثيرة عن ثنائية NO^+-NO^- قد كررت من قبل مؤلفين يتبارزون مع طواحين الهواء حول ما هو أساسا صنوف مختلفة من التعبير عن حالات التأكسد.

وهناك ميزة مفيدة في نموذج NO^+ المتقبل للالكترون. فهي تعكس كيمياء التفاعل المبين في المعادلة (١٣ ـ ٤٤)، حيث بدا وكان كاتيون نيتروسيل يهاجم زوجا من الالكترونات على ذرة الاريديوم. ويبدو أن مثل هذا النوع من التفاعل غير عادي. فكاتيون نيتروسيل دون شك حامض لويس، لكننا لم نتعود على التفكير في الفلزات كقواعد، حيث انها فعلا حوامض. ولكن في حالات التأكسد المنخفضة فان الفلزات تكون عوامل مختزلة جيدة وهكذا فهي مصادر للكثافة الالكترونية. ومع أن مفهوم قاعدية الفلزات الانتقالية حديث نسبيا[٤٣]، الا أن بعض الأمثلة قد عرفت منذ عدة سنوات. فمثلا هناك هيدريدات كربونيل كثيره حامضيه حيث يتفكك فيها الهيدروجين بسهولة:

$$HCo(CO)_4 \longrightarrow H^+ + [Co(CO)_4]^- \qquad (١٣ - ٤٥)$$

$$HMn(CO)_5 \longrightarrow H^+ + [Mn(CO)_5]^- \qquad (١٣ - ٤٦)$$

وبما أن الهيدروجين متصل مباشرة مع الفلز، فان الفلز هو الموقع القاعدي في أنيون القاعدة القرين. وللأخيرة صفات نيكليوفيلية عاليه حيث تحل محل فصائل أقل قاعدية في عدة تفاعلات

(٤١) J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity," Harper & Row, New York, 1972, p. 461.

(٤٢) F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry," Wiley (Interscience), New York, 1972, pp. 716–718.

(٤٣) D. F. Shriver, *Acc. Chem. Res.*, 3, 231 (1970).

. مفيده في الاصطناع (انظر ايضا ص٣٢ - ٣٣).

$$HgCl_2 + 2[Co(CO)_4]^- \longrightarrow Hg(Co(CO)_4)_2 + 2Cl^- \quad (٤٧ - ١٣)$$

$$Cr(CO)_6 + [Mn(CO)_5]^- \longrightarrow [(OC)_5CrMn(CO)_5]^- + CO \quad (٤٨ - ١٣)$$

$$B_5H_8Br + [Re(CO)_5]^- \longrightarrow B_5H_8Re(CO)_5 + Br^- \quad (٤٩ - ١٣)$$

وقد ذكر مؤخراً أن ثلاثي نيتروسيل الكوبالت $Co(NO)_3$ قاعدة لويس قوية جدا، حيث تكون نواتج اضافة مع الاحماض مثل trimethyl borane اكثر ثباتا من نواتج اضافة الأمونيا أو ثلاثي ميثيل أمين[٤٤]. كما وجد أن الفة (affinity) البروتون لخماسي كربونيل الحديد في الطور الغازي تساوي ٨٥٥ كيلو جول/ مول (٢٠٤ كيلو كالوري/ مول)، أي أقل بقليل من القيمة الخاصة للأمونيا[٤٥]. ومن المعروف أن البروتون يكون متصلا مباشرة مع الفلز[٤٦] في المحلول. ولذا فان قاعدية الفلزات الانتقالية في حالات التأكسد المنخفضة ظاهرة طبيعية منتشره مع أن ما تناله من الاهتمام قليل. وقد قدرت مؤخرا الفة البروتون لذرة اليورانيوم بـ ٩٥٥ كيلو جول/ مول (٢٣٨ كيلو كالوري/ مول)، ولذلك أطلق عليها وصف « القاعدة الفائقة »[٤٦أ] (superbase).

ولما كان أيون نيتروسيل قادرا على التصرف كمتصلة امفوتيريه (amphotoric)، فان سؤالا يبرز حول امكانية تصرف المتصلات الأخرى كأحماض لويس. واحدى المتصلات التي يمكن ترشيحها لذلك أول أوكسيد الكربون لأنه متعادل الالكترونيا مع NO^+. ولذلك جرت دراسة على ناتج اضافة أول أوكسيد الكربون الى معقد فاسكا لبحث امكانية وجود نظام كربونيل منحن. وقد وجد أن كلتا مجموعتي أول أوكسيد الكربون[٤٧] خطيتان مما يدل على أن أول أوكسيد الكربون يتصرف كرابطة مانحة وليس مستقبله[٤٨].

وكذلك فان بناء المحيط التناسقي لم يبق كمسطح مربع تقريبا مضافاً اليه متصله مستقبله[٤٨]. فبدلا من ذلك أرغم أول أوكسيد الكربون الاريديوم أن يستقبل زوجا من الالكترونات وعلى أن يتهجن ثانية الى جزيء هرمي مثلثي ثنائي (الشكل ١٣ - ٩)[٤٩]. وهكذا يمكن تمييز هذا المعقد باحتوائه على اريديوم تهجينه dsp^3. وينسب السلوك الحامضي العالي لـ NO^+ مقابل CO الى أن سالبية النيتروجين أعلى من سالبية الكربون والى الشحنة الموجبة على أيون النيتروسيل.

(٤٤) I. H. Sabherwal and A. B. Burg, *Chem. Commun.*, 1001 (1970).

(٤٥) M. S. Foster and J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4808 (1975).

(٤٦) A. Davison *et al.*, *J. Chem. Soc.*, 3653 (1962).

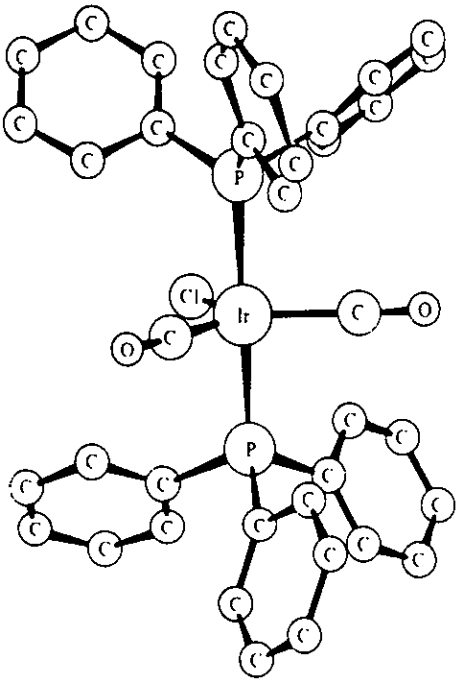
(٤٦أ) P. Armentrout, R. Hodges, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3162 (1977).

(٤٧) كانت هناك مجموعة كربونيل في معقد فاسكا قبل اضافة الجزيء الثاني.

(٤٨) N. C. Payne and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **8**, 2714 (1969).

(٤٩) من المتفق عليه أن الاختلافات بين الترتيبات الهرمية المربعة والهرمية الثنائية المثلثية أقل مما يبدو ولأول وهله (انظر ص٢٨٩ - ٢٩٣ الجزء الاول) الا أنها في الأمثلة الحالية واضحة جدا. ففي ناتج اضافة NO^+ انحنت المتصلات الاصلية قليلا الى الخلف <P-Ir-P= ١٧٦°، <CO-Ir-CO= ١٦١°.

أما في ناتج اضافة CO، فقد انحنت متصلات Cl و CO الى الخلف لتتخذ أوضاعا مثلثية. (جميع الزوايا بين Cl و CO ١٢٠°). بالمقابل بقيت زاوية P-Ir-P قريبه من الخطيه (١٧٧°) وتكون محور الترتيب الهرمي الثنائي المثلثي (ارجع الى الشكلين (١٣ - ٦ب) و (١٣ - ٨).



الشكل (١٣ ـ ٩) : بناء هرمي مثلثي ثنائي لـ $[(\phi_3P)_2Ir(CO)_2Cl]$ لاحظ مجموعات الكربونيل الخطية .
من : N.C.Payne and J.A.Ibers, *Inorg.Chem.*,8,2714 (1969)

معقدات النيتروجين Dinitrogen Complexes

لقد أشير سابقا إلى أن جزيء النيتروجين N_2 متعادل الالكترونيا مع كل من أول اوكسيد الكربون وكاتيون نيتروسيل. وبالرغم من المعقدات الكثيرة للمتصلات الأخيرة، إلا أنه لسنين طويلة ثبتت استحالة تكون معقدات للنيتروجين الجزيئي. وقد جرت العادة على أن يعزى هذا الفرق في السلوك الى افتقار N_2 الى القطبية، وعدم مقدرته على السلوك كمستقبل باي[٥٠].

وقد عرف أول معقد للنيتروجين الجزيئي عام ١٩٦٥ عندما اختزل ثالث كلوريد الروثينوم التجاري (المحتوي على Ru^{IV}) بواسطة ماءات الهيدرازين (hydrazine- hydrate) . وقد تكوّن كاتيون Pentaammine(dinitrogen) ruthenium(II) . وأمكن فصله في عدة أنواع من الأملاح[٥١]. وقد وجدت بعد مدة قصيرة طرق أخرى لتحضير المعقد تبدأ بتحضير Pentrammineazide complex $[Ru(N_3)(N_3)]^{+2}$ الذي يتحلل ببطء ليكوّن معقد النيتروجين الجزيئي. وقد يتكون الاخير مباشرة من غاز النيتروجين.

الاخير مباشرة من غاز النيتروجين.

(٥٠) لاحظ أن عزم القطب لاول اوكسيد الكربون منخفض جدا: ٠,٣٧٥ × ١٠-٣٠ كولوم متر (٠,١١٢ D).

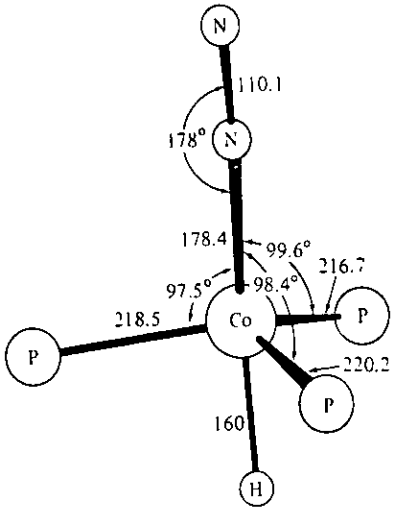
(٥١) A. D. Allen and C. V. Senoff, *Chem. Commun.* 621 (1965).

$$[Ru(NH_3)_5Cl]^{+2} \xrightarrow[H_2O]{Zn(Hg)} [Ru(NH_3)_5H_2O]^{+2} \qquad (٥٠ - ١٣)$$

$$[Ru(NH_3)_5H_2O]^{+2} + N_2 \longrightarrow [Ru(NH_3)_5N_2]^{+2} + H_2O \qquad (٥١ - ١٣)$$

والخواص النيكلوفيليه القوية غير المتوقعة للنيتروجين الجزيئي والتي ظهرت في ازاحة الماء في المعادلة (١٣ ـ ٥١) تظهر أيضا في تكون المعقد الجسري[٥٢].

$$[Ru(NH_3)_5N_2]^{+2} + [Ru(NH_3)_5H_2O]^{+2} \longrightarrow [Ru(NH_3)_5N_2Ru(NH_3)_5]^{+4} + H_2O \qquad (٥٢ - ١٣)$$



الشكل (١٣ ـ ١٠): البناء الجزيئي لـ $[(\phi_3P)_3Co(N_2)H]$. المسافات بالبيكمترات.
من: B.R.Davis *et al.*, *Inorg.Chem.*, 8, 2719 (1969)

وقد استخدمت أساليب تجريبية مختلفة لتوضيح طبيعة متصلة النيتروجين الجزيئي. وقد أظهرت دراسة معقد الروثنيوم الأصلي[٥٣] بالأشعة السينية أن الرابطة Ru-N-N خطيه، ولكن عدم الانتظام في البلورة منع من تحديد دقيق لأطوال الروابط. ولكن هذا تم في المعقد القريب منه وهو $[Co(\phi_3P)_3N_2H]$ (انظر الشكل ١٣ ـ ١٠)[٥٤]. وقد دلت النتائج على أن N_2 يشبه CO كثيرا في طريقة اتصاله بالفلزات. والرابطة الارجاعية التي تزاح فيها الكثافة من الفلز الى أفلاك باي اللارابطة واضحة من رابطة Co-N القصيرة (١٨٠,٧ بيكمترا) التي هي أقرب الى رابطة Co-CO (١٧٥,٣ بيكمترا) منها الى رابطة $Co-NH_3$ (١٩٥ بيكمترا) في معقدات الامونيا.

(٥٢) .للمخصات عن كيمياء معقدات ثنائي النيتروجين من هذا النوع انظر:

A. D. Allen and F. Bottomley, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 360 (1968); R. Murray and D. C. Smith, *Coordin. Chem. Rev.*, **3**, 429 (1968).

(٥٣) F. Bottomley and S. C. Nyburg, *Chem. Commun.*, 897 (1966): *Acta Crystallogr.*, **B24**, 1289 (1968).

(٥٤) B. R. Davis, N. C. Payne, and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **8**, 2719 (1969).

والرابطة N-N (١١١,٢ بيكمترا) أطول من تلك الموجودة في النيتروجين الجزيئي (١٠٩,٨ بيكمترا) مما يدل على اضعاف رابطة نيتروجين - نيتروجين الثلاثية بسبب الكثافة الالكترونية في الأفلاك اللارابطة للنيتروجين (لاحظ أن ١١١,٦ بيكمترا هي طول الرابطة في N_2^+ الذي تكون رتبة الربط فيه $2\frac{1}{2}$)[٥٥]. وقد جاء دعم آخر لهذا التفسير من الأطياف تحت الحمراء لمعقدات النيتروجين الجزيئي ومعقدات الكربونيل للاريديوم (I)[٥٦] ومن دراسة أطياف موسباور[٥٧]. وقد ظهر أن الارتباط في معقدات الكربونيل والنيتروجين الجزيئي متشابه ولكنه أضعف نوعا ما في معقدات النيتروجين الجزيئي. فأول أوكسيد الكربون مانح سيجما و/ أو مستقبل باي أفضل، وهذا متوقع على أساس وجود قطبية، ولو كانت قليلة، في جزيء CO (انظر الشكلين ٤-١٧ و ٤-١٨)، وعلى حقيقة أن فلك باي اللارابط مركّز على ذرة الكربون (انظر الشكل ٤-١٩)، مما يحبذ تداخله مع الفلك الفلزي.

ومع أن معظم معقدات النيتروجين الجزيئي من نوع طرفي (end-on) والذي انتهينا من مناقشته، فقد اكتشف صنف من مركبات جانبيه[٥٨] (side-on) وهذه المعقدات لسوء الحظ، بالغة التعقيد حيث تحتوي على مجموعات diphenylnickel وفلزات قلوية «حره» ومجموعات ايثر وايثوكسيد. والجزء الذي يدعو للاهتمام مبين في الشكل (١٣-١١). فهو يتكون من جزيء tetraphenyldinickel يحتوي على رابطة نيكل - نيكل مفرده طولها ٢٧٥ بيكمترا (٢,٧٥ انجستروم) (ارجع الى الجدول ٦-١). ويتناسق جزيء النيتروجين مع كلتا ذرتي النيكل بشكل جانبي (side-on). كما يظهر ان كل ذرة نيتروجين قد تناسقت مع مركز رابطة ليثيوم - ليثيوم «عاديه»[٥٩]. واكثر جوانب البناء جلبا للانتباه هو مسافة الرابطة نيتروجين - نيتروجين والبالغة ١٣٦ بيكمترا (١,٣٦ انجستروم)[٦٠] وهي قيمة متوسطة بين طول الرابطة المفردة والرابطة

---

(٥٥) هناك نشرتان حديثتان تدعمان هذا التفسير:

B. R. Davis and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **9**, 2768 (1970), **10**, 578 (1971).

(٥٦) K. Jonas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **12**, 997 (1973); C. Krüger and Y.-H. Tsay, *ibid.*, **12**, 998 (1973).

(٥٧) G. M. Bancroft, M. J. Mays, and B. E. Prater, *Chem. Commun.*, 585 (1969).

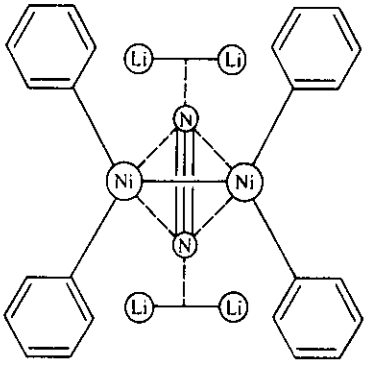
(٥٨) D. J. Darensbourg and C. L. Hyde, *Inorg. Chem.*, **10**, 431 (1971); D. J. Darensbourg, *ibid.*, **10**, 2399 (1971).

(٥٩) مسافة الرابطة بين ذرات الليثيوم ٢٥٨ بيكمترا (٢,٥٨ انجستروم) مقارنة بـ ٢٦٧ بيكمترا (٢,٦٧ انجستروم) في جزيء ثنائي الليثيوم الغازي.

(٦٠) K. Jonas, D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, and Y.-H. Tsay, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 74 (1976).

المزدوجة (ارجع الى مناقشة الربط الارجاعي واطالة الرابطة في الالكينات في ص ٧٣ - ٧٥).

والمقدره على تحضير معقدات تحتوي على مجموعة جزيء النيتروجين خاصة تلك التي بها تحول ملموس في حالة النيتروجين الالكترونية، تفسح المجال لامكانيات التثبيت المباشر للنيتروجين من الجو، وهو أمر فيه تحد للكيميائيين. كما أنها تساعد في فهم عملية تثبيت النيتروجين البيولوجي وأنظمة الانزيمات التي لها علاقة بهذه العملية (انظر ص٣٥٥ - ٣٦٠).



الشكل (١٣ - ١١): تناسق جانبي للنيتروجين الجزيئي مع جزيء tetraphenyl dinickel
من: K.Jonas *et al*,*J.Am.Chem.Soc.*,98,74 (1976)

الفلزوسينات Metallocenes

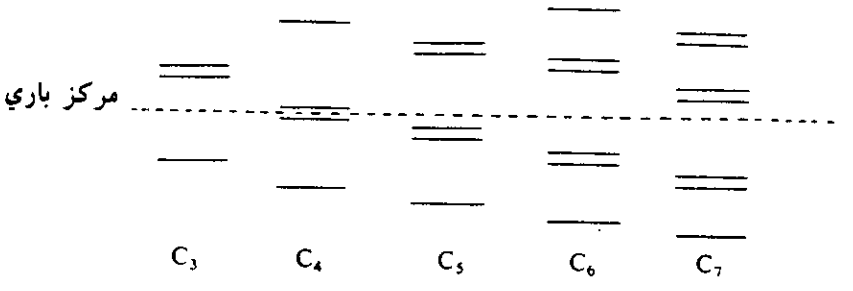
الأفلاك الجزيئية في الفلزوسينات:

تتمشى الجزيئات من نوع حديدوسين مع القواعد التي سبق أن وضعت للكربونيلات، الا أن من المفيد دراسة الأفلاك الجزيئية ببعض التفصيل. ويمكن تلخيص خواص الأفلاك الجزيئية لنظام باي في البولئينات (Polyene) الحلقية على النحو التالي[٦١]: هناك فلك واحد بأقل طاقة يتكون من «كعكه» غير متقطعه، أي بدون عقد[٦٢]، من الكثافة الالكترونية أعلى وأسفل سطح الحلقة. وعند طاقة أعلى قليلا ستكون هناك مجموعه مزدوجه متساوية الطاقة من الأفلاك لكل منها سطح عقدي يحتوي على المحور الرئيسي. وتلي هذه مجموعة أخرى مزدوجه متساوية الطاقة بطاقة أعلى وعدد متزايد من السطوح العقدية حتى يصبح عدد الأفلاك الجزيئية مساويا لعدد

(٦١) ليس هذا مكان الخوض في طبيعة الانظمة الحلقية العضوية. لمناقشتها انظر:
D. J. Royer, "Bonding Theory," McGraw-Hill, New York, 1968, pp. 153-163, and L. E. Orgel, An Introduction to Transition Metal Chemistry," 2nd ed., Wiley, New York, 1966, Chap. 10.

(٦٢) يشير هذا الى السطوح العقدية العمودية على سطح الحلقة. اما سطح الحلقة نفسه فيجب أن يكون عقديا لأن نظام باي يبنى من أفلاك ٢p الذرية.

أفلاك p الذرية، أي مساويا لعدد ذرات الكربون في الحلقة. واذا كان هذا العدد فرديا يكون في المستوى الأعلى طاقة فلكان متساويا الطاقة، أما إذا كان العدد زوجيا فيكون في المستوى الأعلى طاقة فلك لا رابط واحد غير متساوي الطاقة:



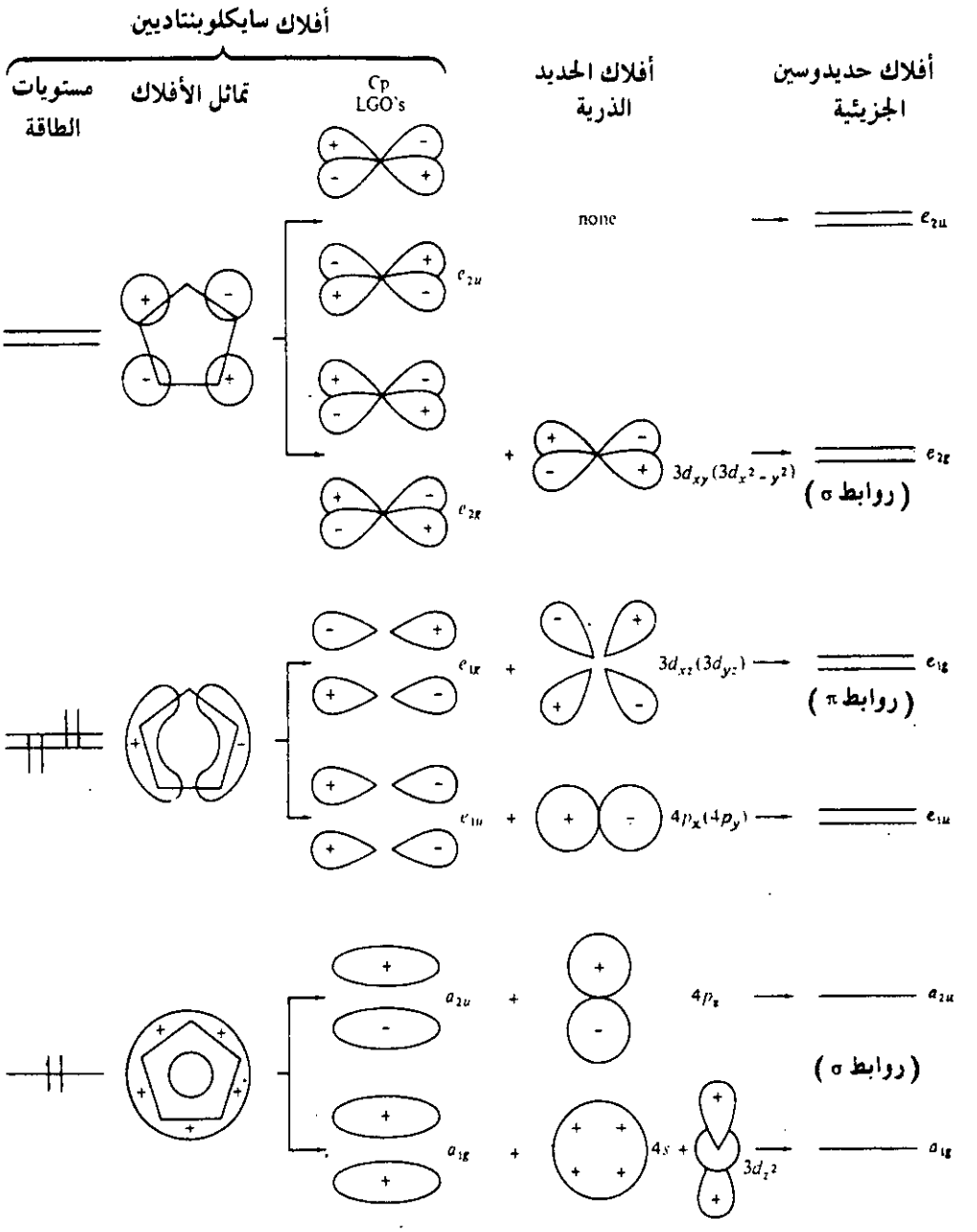
وينتج العدد المتزايد من العقد أفلاكاً جزيئية لها تماثل (عندما ينظر اليها باتجاه المحور المار في الحلقة والفلز ـ والحلقة الأخرى في الفلزوسين) على النحو التالي:

تماثل σ (تماثل اسطواني كامل)، وتماثل باي (سطح عقدي واحد)، تماثل دلتا (سطحان عقديان) الخ. ويمكن أن تتحد هذه مع الأفلاك الذرية ذات التماثل المشابه على الفلز. فمثلا، تأمل الفلك الأقل طاقة، وهذا الفلك ليس به أي عقد. فاذا كتبت دالة الموجه لهذا الفلك على الحلقة رقم ١ والحلقة رقم ٢ بنفس الاشارة ينتج فلك مجموعة متصلة جيرادي (gerade) له نفس تماثل فلك s الذري (a_1).

ومن جهة ثانية، اذا كُتبت دالتا الموجة باشارات متعاكسة يُحصل على فلك مجموعة متصلة غير جيرادي (ungeacde) بنفس فلك تماثل p الذري (a_{zu}). وبنفس الاسلوب يتم بناء أفلاك مجموعات باضافة أو طرح الافلاك الجزيئية الاعلى للحلقتين. والاتحادات الناتجة مبينة في الشكل (١٣ـ١٢).

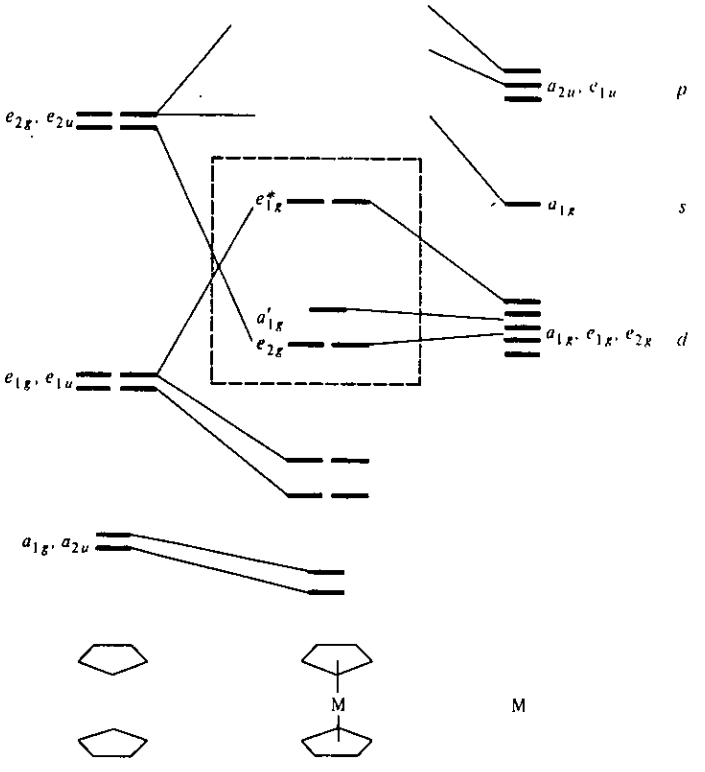
ومع أن اعتبارات التماثل تسمح لنا بأن نقرر ما هي الأفلاك الممكنة، الا أن معرفة الطاقات النسبية وتكاملات التداخل ضرورية لكي نقدّر طبيعة مستويات الطاقة الناتجة. ولا يزال هناك تشكك حول العديد من هذه القيم[٦٣]، الا أن مخطط مستويات الطاقة المبين في الشكل (١٣ـ١٣) مميز للفيروسين. فالافلاك a_1 (σ) لسايكلوبنتاديين (Cyclopentadiene) ثابتة كثيرا بالنسبة للافلاك الفلزية الى درجة أن تفاعلها مع بعضها ضئيل.

(٦٣) انظر: J. W. Lauher and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 1729 (1976) والمراجع فيها.



الشكل (١٣-١٢): أفلاك مجموعات المتصلات وافلاك الحديد الذرية المناظرة في الحديدوسين.

ومن جهة اخرى، تكون افلاك e_2 (π) عالية الطاقة لدرجة ان تفاعلها قليل جدا. ولذا فان افلاك «الربط» a_1 وافلاك «اللاربط» a_2 متمركزة على حلقات



الشكل (١٣-١٣): مخطط وصفي للافلاك الجزيئية في الحديدوسين. الافلاك الممتلئة في الفلزوسينات محصورة في المربع، مثال: الحديدوسين $e_2g^4a_1g'^2$

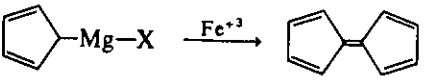
من: J.W. Lauher and R. Hoffmann, J. AM. Chem. Soc. 98, 1729 (1976)

سايكلوبنتاديين مع ان التثبيت الناتج عن المزج قليل. أما افلاك $4p$ على الحديد فان طاقتها عالية ولذا فان أفلاك a_{2u} و e_{1u} لا تساهم كثيرا في في الربط. والافلاك الوحيدة المتطابقة هي أفلاك e_1g على الحلقات وأفلاك $3d$ المناظرة على الفلز والتي تكوّن رابطتي باي قويتين. ويعتقد ان هاتين الرابطتين تعطيان معظم التثبيت الذي يُبقى جزيء الحيدوسين متماسكا. ومخطط الافلاك الجزيئية في الشكل (١٣-١٣) يسمح لنا بتفسير الخواص المغناطيسية للفلزوسين. فمع أن من المحتمل ان يكون هناك بعض التغيير في الطاقات النسبية للافلاك الجزيئية عند الانتقال من التيتانيوم الى الكوبالت، الا انه يمكن الحصول على نتائج متوافقة مع هذا الترتيب الوصفي. ويظن ان مستويات

الطاقة في a'_{1g} و e_{2g} تلتقي وقد تتقاطع عند الانتقال من الحديد نحو التيتانيوم. ولذا فان لِـ cp_2V^+ و cp_2V الكترونان وثلاثة الكترونات غير مزدوجة على التوالي، مع احتمال التوزيعات الالكترونية e_{2g}^2 و $e_{2g}^2a'^1_{1g}$ [٦٤].

تحضير مركبات سايكابنتادينيل (Synthesis of cyclopentadienyl compounds)

لقد تم اكتشاف أول فلزوسين من قبل مجموعتين كل على حدة. فقد جربّت المجموعة الأولى[٦٥] تحضير الفولفالين (Fulvalene) بأكسدة متفاعل جرينيار المشتق من سايكابنتاديينيل.



(٥٣-١٣)

الاّ أن تحضير فولڤالين بهذه الطريقة لم يكن ناجحا[٦٦]، وبدلاً منه تم الحصول على مركب برتقالي ثابت تم التعرف عليه فيما بعد وسمي حديدوسين. فقد اختزل ايون حديديك أولا بمتفاعل جرينيار الى أيون حديدوز يستمر في التفاعل ليكوّن حديدوسين:

$$Fe^{+3} \xrightarrow{cpMgX} Fe^{+2} \xrightarrow{2cpMgX} cp_2Fe \qquad (٥٤-١٣)$$

ويمكن استخدام متفاعل جرينيار لسايكلوبنتادينيل الحلقي وأملاح سايكلوبنتادينايد الفلزية القاعدية لتحضير فلزوسينات اخرى. وبالاضافة الى متفاعل جرينيار يمكن تحضير بنتاديينايد المغنيسيوم Magnesium Cyclopentadienide مباشرة:

$$2C_5H_6 + Mg \xrightarrow{500\text{-}600^\circ C} Mg^{+2} + 2C_5H_5^- + H_2 \qquad (٥٥-١٣)$$

والاخير مركب صلب أبيض اللون ثابت بلا حدود تحت النيتروجين الجاف ويمكن استخدامه كمصدر لايونات سايكلوبنتادينايد.

ويمكن تحضير حديدوسين، اكثر الفلزوسينات ثباتا، بطرق لا تطبق لمعظم الفلزوسينات الاخرى. فيتفاعل الحديد مباشرة مع سايكلوبنتاديين على درجات حرارة

---

(٦٤) لاحظ أنه ليس من الضروري ان يكون لمستويات e_{2g} و a'_{1g} طاقات متشابهة في cp_2V، ما دام الفرق في الطاقة أقل من طاقة ازدواج الغزل.

(٦٥) T. J. Kealy and P. L. Pauson, *Nature*, **168**, 1039 (1951).

(٦٦) لم يتم حتى الان اصطناع الفولڤالين وفصله مع أنه عرفت له محاليل مخففة انظر:
M. R. Churchill and J. Wormald, *Inorg. Chem.*, **8**, 1970 (1969) وما فيها من مراجع.

عالية (وقد اكتشف بصورة مستقلة بواسطة هذه الطريقة[٦٧] بالاضافة الى طريقة جـرينـار). ويسهـل استخـدام الامينـات ازالة الهيـدروجين الحامضي مـن حلقـة سايكلوبنتاديين ولذا يمكن تكون حديدوسين من الحديد في درجات حرارة اكثر انخفاضا: ـ

$$Fe + 2R_3NH^+Cl^- \longrightarrow FeCl_2 + 2R_3N + H_2 \qquad (١٣-٥٦)$$

$$FeCl_2 + 2C_5H_6 + 2R_3N \longrightarrow Fe(C_5H_5)_2 + 2R_3NH^+Cl^- \qquad (١٣-٥٧)$$

حصيلة التفاعل: $$Fe + 2C_5H_6 \longrightarrow Fe(C_5H_5)_2 + H_2 \qquad (١٣-٥٨)$$

تفاعلات الجزيئات الشبيهة بالحديدوسين

ان حلقات سايكلوبنتادينيل أروماتية وتخضع لكثير من التفاعلات المميزة للبنزين. وجميع الفلزوسينات عموما اكثر من البنزين فاعلية مع الالكتروفيلات، مما يدل على ان الالكترونات أسهـل تـوافـرا. وكمثـال على سهـولـة التفـاعـل أسيلـة حـديـدوسين بأنهيدريداستيك واستخدام حامض الفوسفوريك حفازا.

$$Fe(C_5H_5)_2 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{H_3PO_4} (CH_3COC_5H_4)Fe(C_5H_5) + CH_3COOH \qquad (١٣-٥٩)$$

وكمثال ثان لفاعلية حلقات حديدوسين تكاثفها مـع فـورمـالـدهيـد والامينـات (تكاثف مانيخ):

$$Fe(C_5H_5)_2 + CH_2O + HNMe_2 \xrightarrow[H_3PO_4]{CH_3COOH} (C_5H_5)Fe(C_5H_4CH_2NMe_2) + H_2O \qquad (١٣-٦٠)$$

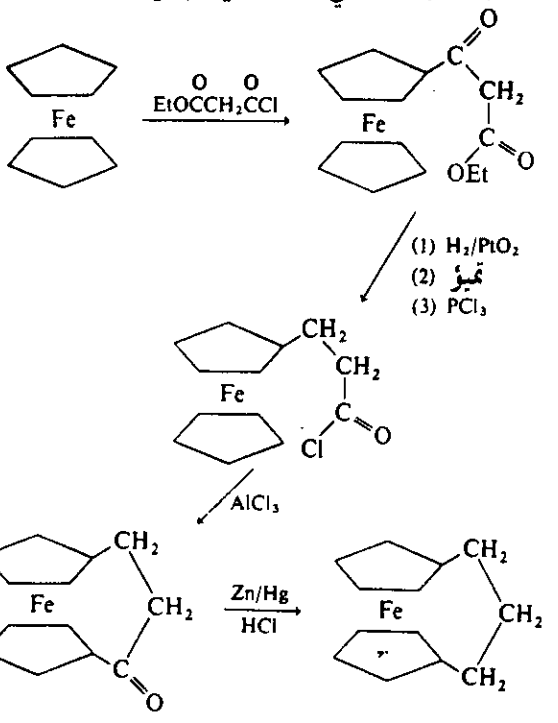
ولذا فان حديدوسين يشبه المواد الاكثر فاعلية مثل ثيوفين وفينول اكثر مما يشبه البنزين الذي لا يدخل في تفاعل مانيخ. وأسلة (acetylation) حديدوسين تقلل من فاعلية الجزيء فلكي نحصل على ثنائي استيل، لا بد من استخدام الظروف المعتادة لأسلة الحلقات الأروماتية.

$$(C_5H_5)Fe(C_5H_4COCH_3) + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{AlCl_3} Fe(C_5H_4COCH_3)_2 \qquad (١٣-٦١)$$

وجميع الناتج تقريبا هـو متشكـل ١، (مجموعـات استيـل على حلقـات مختلفـة)، أما المتشكل ١،٢ ـ فناتج فرعي. وتقليل الفاعلية بواسطة مجموعة أسيل متوقع بالقياس على انظمة حلقات عضوية أخرى، ولذا لم يكن عدم تكون المتشكل ١،٢ ـ غير متوقع. والنقطة التي تثير الانتباه، هي أنه حيث تدعو الضرورة الى شروط أشد لتحقيق

(٦٧) S. A. Miller, J. A. Tebboth, and J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.*, 632 (1952).

الاحلال على الحلقة الثانية، لابد من مرور بعض التأثيرات الالكترونية من حلقة الى اخرى، من خلال ذرة الحديد. والنقطة الثانية المهمة بالنسبة لـ $Fe\ (C_5H_4COCH_3)_2$ هي وجود متشكل واحد فقط، مما يدل على دوران حر للحلقات بالنسبة لبعضها البعض[٦٨]. وتقدم تفاعلات الأسيلة طريقة لربط حلقتي حديدوسين بجسر:



(١٣-٦٢)

وليس لمركبات من هذا النوع اهمية بنائية في حد ذاتها فحسب، بل انها ايضا اثبتت فائدتها في توضيح المعلومات عن الربط والبناء في انظمة الفلزوسينات، مثل انتقال التأثيرات الالكترونية من حلقة الى اخرى[٦٩].

والتفاعلات الاخرى المميزة للانظمة الاروماتية مثل النترته والبرومة ليست ممكنة مع الفلزوسينات بسبب حساسيتها للتأكسد (المبحوث أدناه). ويمكن تحضير كثير من هذه المشتقات بطرق غير مباشرة بواسطة نوع آخر من التفاعل المميز للانظمة الاروماتية، وهو التفاعل مع الفلز[٧٠]. فكما أن بالامكان الحصول على فينيل ليثيوم من البنزين،

(٦٨) انظر ص ٥٧ لمناقشة اضافية حول دوران هذه الحلقات.

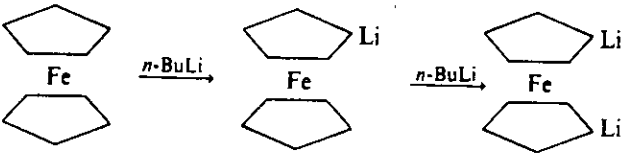
(٦٩) H. L. Lentzner and W. E. Watts, *Chem. Commun.*, 906 (1970).

(٧٠) لمقالة جامعة عن تفاعل الفلزوسينات مع الفلزات انظر:

D. W. Slocum, T. R. Engelmann, C. Ernst, C. A. Jennings, W. Jones, B. Koonsvitsky, J. Lewis, and P. Shenkin, *J. Chem. Educ.*, **46**, 144 (1969).

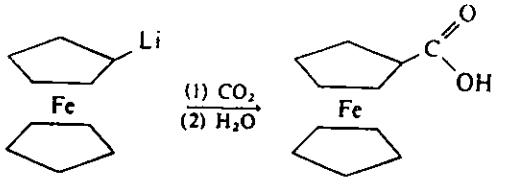
يمكن أيضا تحضير مركبات حديدوسين مشابهة: -

$$C_6H_6 + LiC_4H_9 \longrightarrow LiC_6H_5 + C_4H_{10} \qquad (١٣-٦٣)$$

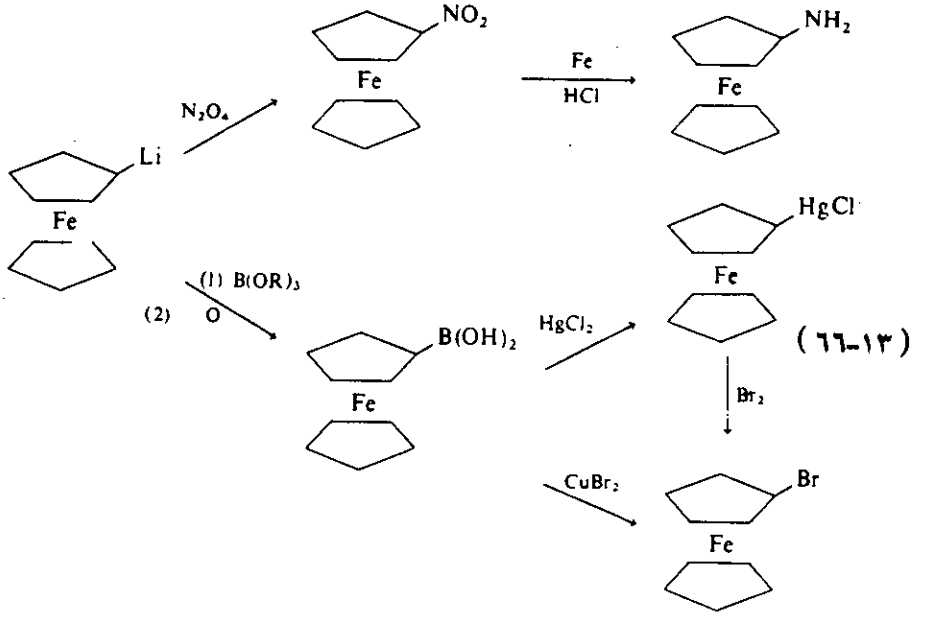


(١٣-٦٤)

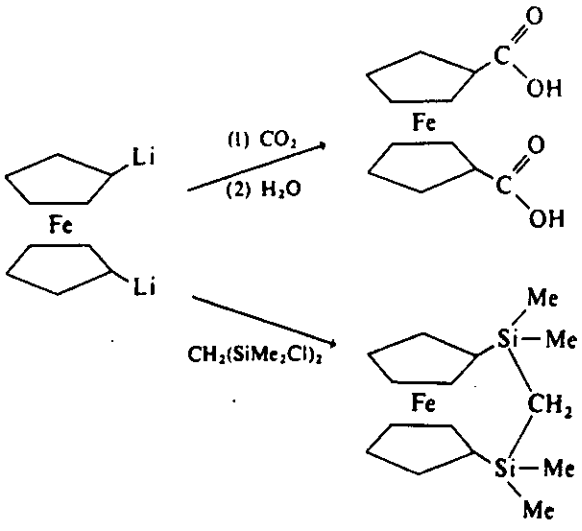
ومشتقات أحادي الليثيوم وثنائي الليثيوم مفيدة للانتقال منها لاصطناع مشتقات حديدوسين متنوعة. ومن التفاعلات النموذجية ما يلي: -



(١٣-٦٥)

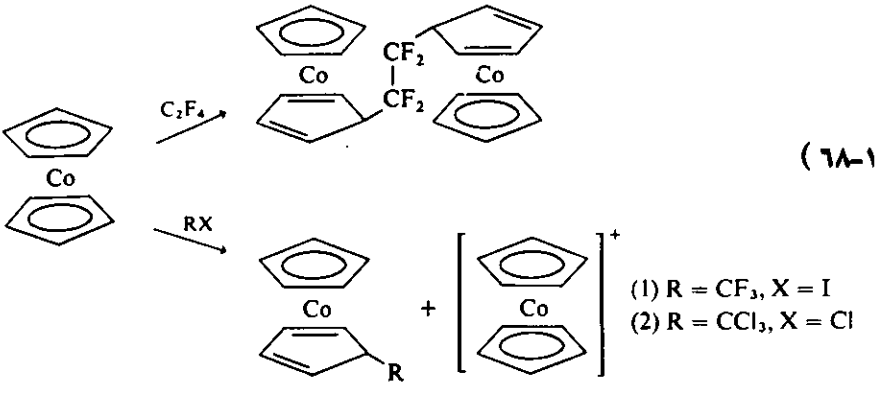


(١٣-٦٦)



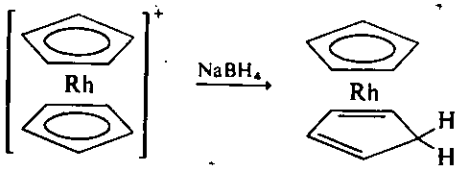
(١٣-٦٧)

ومن الممكن كذلك أكسدة عدد من الفلزوسينات. فالحديدوسين يفقد الكترونا بصعوبة، لأن ذلك يؤدي الى الاخلال بالتوزيع الالكتروني للغازات الخاملة. ومن جهة اخرى فـان كوبالتسين يتأكسد بسهولة الى أيون كوبالتوسينيوم (cobaltocinium)، اذ يفقد الالكترون السابع والثلاثين اللارابط. كما يمكن أكسدة نيكلوسين الذي لديه الكترونان لا رابطان، ومع أن بالامكان ازالة الكترون واحد، الا أن أيون نيكلوسينيوم Nickelocinium ليس ثابتا جدا. وقد يتفاعل كوبالتوسين بطريقة اخرى للوصول الى توزيع الغاز الخامل. فحيث ان الكوبالت بحاجة الى ٣٦ الكترونا للوصول الى توزيع الكربتون، فان الالكترون الاخير الفائض يتصرف كجذر حر تقريبا. ويتفاعل كوبالتوسين مع الهيدروكربونات المهلجنة halogenated باستخدام هذا الالكترون في انشاء رابطة سيجما على حلقـة سـايكلـوبنتـاديين (مـانـح لاربعـة الكترونـات وليس سايكابنتاديئيل ومانح خمسة الكترونات): ـ



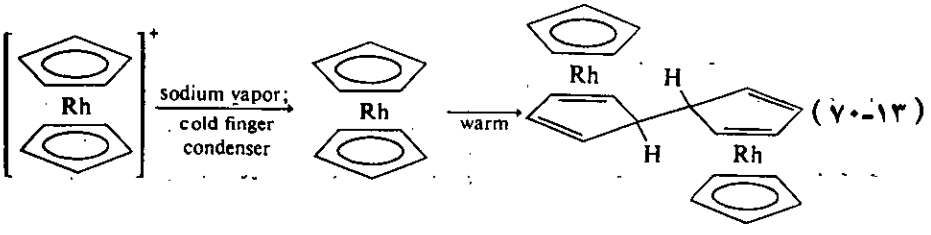
(١٣-٦٨)

والرودوسين (Rhodocene) اكثر فاعلية من الكوبالتوسين لدرجة ان تكـــونه وفصله يتمان فقط بالاختزال دون وجود مذيبات. وفيما عدا ذلك يتكون معقد سايكلوبنتاديين.



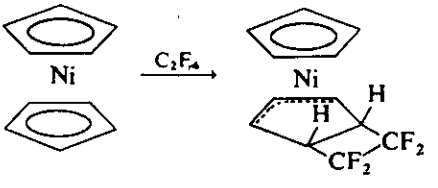
(١٣-٦٩)

وحتى عندما يفصل باستعمال أساليب خاصة، فان رودوسين غير ثابت حيث يسلك كجذر حر ويكوّن الدايمر تلقائيا عند تسخينه الى درجة حرارة الغرفة: -



(١٣-٧٠)

ويحتوي نيكلوسين على الكترونين فائضين ويتفاعل بطريقة مشابهة ليغير احدى حلقات سيكوبنتا دينييل الى مانحة ثلاث الكترونات: -



(١٣-٧١)

ويكون نظام باي ذو الثلاثة الكترونات شبيها بالنظام الموجود في معقدات الليل (allyl) (انظر ٧٧ - ٧٨).

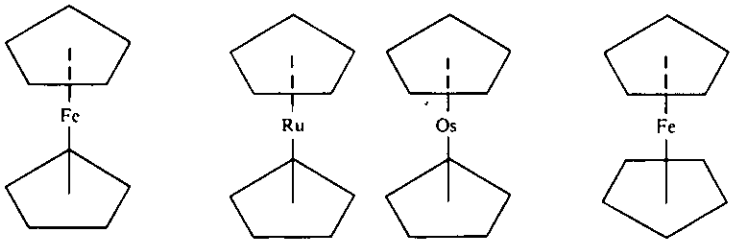
بناءات مركبات سايكلوبنتاديينيل

ان مركبات bis-π-Cyclopentadienyl لعناصر السلسلة الانتقالية الاولى متشابهة بلوريا (isomorphous)، كما أن درجات انصهارها تمتاز بثباتها عند أو قرب ١٧٣° (الجدول ١٣-١). وقد وجد أن بناء حديدوسين في حالة الصلابة هو في ترتيب متبادل (staggered)، ولكن المركبات المقابلة الاثقل مثل روثينوسين Ruthenocene وأسموسين (osmocene) توجد في الهيئة المنكسفة (eclipsed) في الحالة الصلبة (الشكل ١٣-١٤). وفي السابق كان هذا يفسر على أنه نتيجة تنافر « كربون -

كربون» و/أو «هيدروجين ـ هيدروجين» بين الحلقتين مما يدفع جزيء حديدوسين الاصغر الى اتخاذ الهيئة المتبادلة. ولكن وجد ايضا ان حديدوسين يتخذ الترتيب المنكسف في الحالة الغازية وان حاجز الدوران يبلغ ١±٤ كيلو جول/ مول فقط. ولذا فان للحلقات حرية الدوران كما ان الترتيب الموجود في البلورات حساس لقوى الرص[٧١]. وتوجد بعض مشتقات حديدوسين فعلا في الترتيب المنكسف في حالة الصلابة. ويساند الترتيب المنكسف لدى بعضها مثل (Ferrocenecarboxylic acid) $Fe\ (C_5H_4COOH)_2$ ما يوجد بين الجزيئات من قوى (في هذه الحالة، الروابط الهيدروجينية[٧٢] ولكن لا بد ان قوى أضعف من ذلك مهمة في مشتقات اخرى.

الجدول (١٣-١): خواص معقدات bis-π-cyclopentadienyl لعناصر السلسلة الانتقالية الاولى.

Vcp_2	$Crcp_2$	$Mncp_2$	$Fecp_2$	$Cocp_2$	$Nicp_2$
أرجواني	قرمزي	اصفر ضارب للحمرة	برتقالي	ارجواني	اخضر
درجة الانصهار= ١٦٧ °-°١٦٨	درجة الانصهار= °١٧٢-°١٧٣	درجة الانصهار= °١٧٢-°١٧٣	درجة الانصهار = °١٧٣	درجة الانصهار= °١٧٣-°١٧٤	درجة الانصهار= °١٧٣-°١٧٤



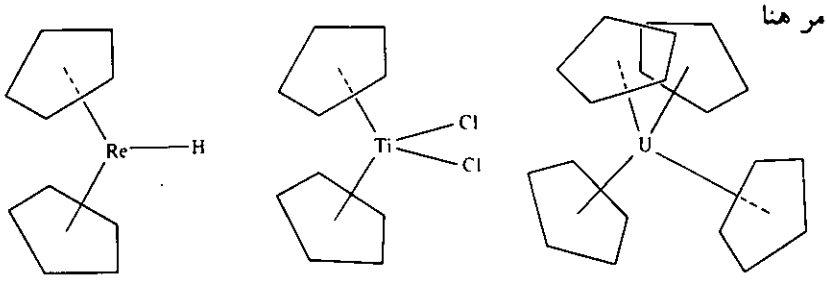
(أ) (ب) (جـ)

الشكل (١٣-١٤): بناء بعض الفلزوسينات: (أ) الترتيب المتبادل للحلقات في بلورة حديدوسين، (ب) الترتيبات المنكسفة لروثنوسين واسموسين في البلورات، (جـ) الترتيب المنكسف لحديدوسين في الحالة الغازية.

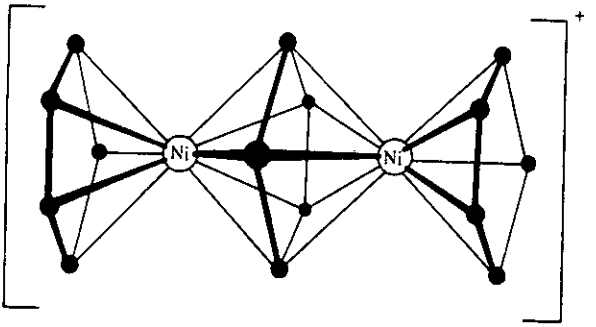
(٧١) لمناقشة هذه المسألة بالاضافة الى مراجع عن البناءات المختلفة انظر:
M. R. Churchill and J. Wormald, *Inorg. Chem.*, 8, 716 (1969).

(٧٢) G. J. Palenik, *Inorg. Chem.*, 8, 2744 (1969).

وفي مركبات الفلزوسين النموذجية Mcp_2 تكون جميع روابط C-C بنفس الطول[٧٣] وتكون الحلقات متوازية. وهناك عدة مركبات سايكلوبنتاديينيل تكون فيها الحلقات مائلة بالنسبة لبعضها بعضاً. ومن الأمثلة على ذلك cp_2ReH ، cp_2TiCl_2 (الشكل ١٣-١٥) وفيها يمنع توازي الحلقات بسبب المتطلبات الفراغية للمتصلات الاضافية. وبالاضافة الى ذلك تؤدي متطلبات الازواج غير المشتركة في Sn(II) و Pb(II) الى مثل هذا الميل للحلقات في cp_2Sn و cp_2Pb. واخيرا، هناك مركبات بأكثر من حلقتي سايكلوبنتاديينيل. ومن أمثلتها تلك التي تحتوي على عدة حلقات متصلة الى ذرة فلز واحدة ثلاثي سايكلوبنتاديينيل تيتانيوم ورباعي سايكلوبنتاديينيل يورانيوم (الشكل ١٣-١٥). وهناك نوع آخر مختلف من البناء وهو الترتيب الطبقي لذرات النيكل وحلقات البنتاديينيل في $Ni_2cp_3^+$، كما هو مبين في الشكل (١٣-١٦)[٧٤]. وقد أجريت دراسة الافلاك الجزيئية للنوع الاخير من المركبات[٧٥]، ولكننا سوف لا نتابع الامر هنا



الشكل (١٣-١٥): بعض معقدات سايكلوبنتاديينيل التي تحتوي على حلقات مائلة.



الشكل (١٣-١٦): البناء الجزيئي للكاتيون $Ni_2(cp)_3^+$

(٧٣) أنظر المناقشات ادناه عن بناء ϕ_3Cucp لتجد تحليلا اكثر تفصيلا عن حلقات سايكلوبنتاديينيل.

(٧٤) H. Werner and A. Salzer, *Syn. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 2, 239 (1972); E. Dubler, M. Textor, H.-R. Oswald, and A. Salzer, *Angew. Chem., Int. Eng. Ed.*, 13, 135 (1974).

(٧٥) J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 3219 (1976).

وهناك مركبات قليلة معروفة تحتوي على حلقة بنتاديينيل واحدة لكل ذرة فلز. فسايكلوبنتاديينيد الصوديوم وسايكلوبنتاديينيل ثاليوم (I) (بخار) وسايكلوبنتاديينيل انديوم (I) (بخار) يمكن أن توصف بأنها شطائر «مفتوحة الوجة». وفي الحالة الصلبة يتبلمر سايكلوبنتاديينيل انديوم (I) ليكّون بناءا شطيريا لا متناهياً تتعاقب فيح حلقات سايكلوبنتاديينيل وذرات الانديوم.

وبالاضافة الى مركبات سايكلوبنتاديينيل التي تحوي حلقة واحدة، هناك ما يفوق ذلك بكثير من المركبات التي تحتوي على حلقة واحدة ومتصلات اضافية مثل أول اوكيسد الكربون لاكمال مجال التناسق. وتكون هذه مونومرات أو دايمرات حسب ما يتطلبه الأمر للتوافق مع قاعدة العدد الذري الفعال (انظر ص٥١٨ جـ ١). وبعض هذه الأمثلة مبين في الشكل (١٤-١٧).

وهناك مركب من النوع الاخير يستحق الاهتمام وهو سايكلوبنتاديينيل ثلاثي فينيل فوسفين نحاس (I) حيث أن بناءه حدد بصورة أدق من أي مركب سايكلوبنتاديينيل آخر[٧٦]. فهو يوفر لنا معلومات بنائية مهمة عن طبيعة حلقة C_5H_5. فالروابط C-C ثابتة تقريباً عند ١٣٩,٩ بيكمترا مع انحراف معياري مقداره ٠,٦ بيكمتر. وقد حددت أماكن ذرات الهيدروجين التي يصعب جدا الحصول عليها في الجزيئات التي بها ذرات ثقيلة، ويبدو أنها تخرج قليلا عن السطح الذي تقع ذرات الكربون على جانب الحلقة الاقرب للفلز[٧٧]. وقد تم الحصول على نتائج مشابهة في ثنائي بنزين كروم[٧٨] وثنائي سايكلوبنتاديينيل كروم[٧٩].

تنال مشتقات حديدوسين ذات الحلقات العديدة اهتماما كبيراً، ونورد هنا مثالين. فمع ان الفولفالين، الذي كان موضوع البحث الذي أدى الى تحضير حديدوسين، لم يفضل مطلقاً[٨٠]، إلا أن معقد ثنائي فولفالين ثنائي حديد، $(C_{10}H_8)_2Fe_2$ معروف. وقد حدد بناؤه بواسطة حيود الاشعة السينية[٨١] حيث وجد انه يتكون من مجموعتي حديدوسينيل (Ferrocenyl) تصل بينهما

(٧٦) F. A. Cotton and J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2353 (1970).

(٧٧) ان عدم التأكد من أوضاع ذرات الهيدروجين هو اكبر بدرجة مقدار (أي × ١٠) من عدم التأكد في أوضاع ذرات الكربون والذي هو بدوره اكبر من عدم التأكد في أوضاع ذرات الفسفور والنحاس. ولذلك فان ذرات الهيدروجين الظاهرة في C_5H_5 تقع عند الحد الفاصل للمعنى الاحصائي.

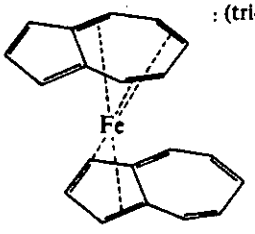
(٧٨) E. Keulen and F. Jellinek, *J. Organometal. Chem.*, 5, 490 (1966).

(٧٩) A. Haaland, J. Lusztyk, D. P. Novak, J. Brunvoll, and K. B. Starowieyski, *Chem. Commun.*, 54 (1974).

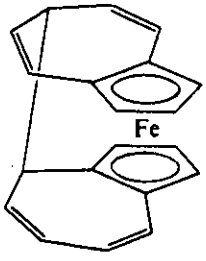
(٨٠) انظر ص ٥٢ لقد حضرت فولفالين مستبدله بفينيل وهالوجين.

(٨١) M. R. Churchill and J. Wormald, *Inorg. Chem.*, 8, 1970 (1969).

رابطة مفردة (الشكل ١٣-١٨). ومثل هذا الضرب من التثبيت ليس غريبا في الجزيئات العضوية. ويسلك الفولفالين كجذر حر ثنائي لسايكلوبنتاديينيل، ويتوصل الى التثبيت في المعقد بتكون نظامي باي اورماتيين في كل من المتصلتين. والمثال الثاني قريب الصلة وهو ثنائي أزولين حديد bis(azulene)Iron. فالازولين متشكل للنفثالين فيه حلقة سايكلوبنتاديين مندغمة مع حلقة سايكلوهبتاترين (Cycloheptatriene). والمعقد الذي يكونه مع الحديد هو $(C_{10}H_8)_2Fe$ وقد صيغ في الماضي كمعقد فلز - دين (diene)، فلز - ترين (triene):



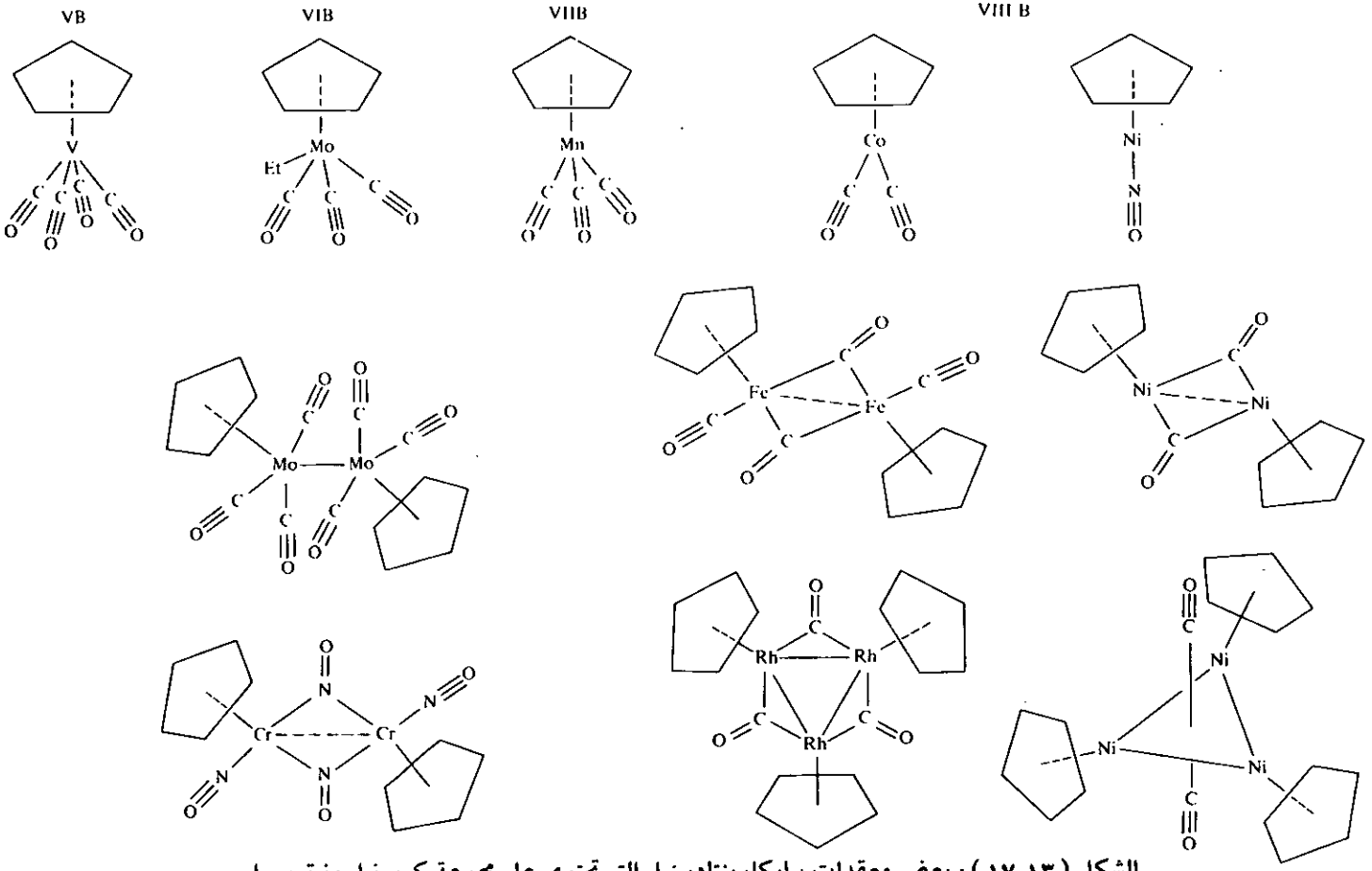
وقد ارتكز هذا على أساس حاجة الحديد الى عشرة الكترونات (٢٦+١٠= العدد الذري الفعال = ٣٦) وعلى أساس الهدرجة اذ وجد أنها تحتاج خمسة مولات من الهيدروجين. وعندما حدد البناء بواسطة حيود الاشعة السينية[٨٢] وجد أن المعقد عبارة عن حديدوسين مستبدل استخدم فيه الحديد الحلقتين الخماسيتين في جزيئات الأزولين، وأن هناك اتصالاً بين الحلقتين السباعيتين:



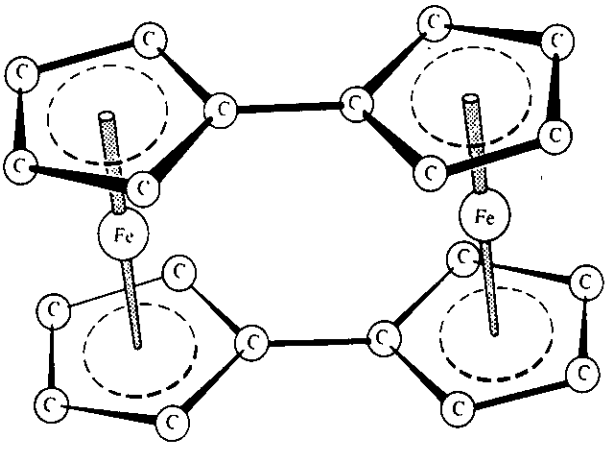
وكما هو الحال في معقد فولفالين، فإن ثبات شطر الحديدوسين هو القوة الدافعة التي تؤدي في هذه الحالة الى تكون رابطة كربون - كربون. وهذا البناء منسجم مع قاعدة العدد الذري الفعال، وكذلك البناء الذي اقترح سابقا. واما معلومات الهدرجة التي أدت الى الخطأ في افتراض البناء السابق فتفسر بأن ٤ مولات من الهيدروجين تستغل لاشباع الروابط المزدوجة الاربع المتبقية بينما يستغل الخامس في التفكك بالهدرجة لرابطة C-C بين الحلقتين[٨٢]:

(٨٢) M. R. Churchill and J. Wormald, *Inorg. Chem.*, **8**, 716 (1969).

(٨٣) لمناقشة اكثر عن المعقدات من هذا النوع، انظر: M. R. Churchill, *Progr. Inorg. Chem.*, **11**, 53 (1970), S. J. Lippard, Ed., Wiley (Interscience), New York.



الشكل (١٣-١٧) : بعض معقدات سايكلوبنتاديينيل التي تحتوي على مجموعة كربونيل ونيتروسيل .



الشكل (١٣-١٨) : البناء الجزيئي لثنائي فولڤالين ثنائي حديد .
(=1,1– biferrocenyl) bis (fulvalene) diiron
من: M.R. Churchill and J .Wormald, *Inorg. Chem* ,8 , 1970 (1969)

الربط التساهمي مقابل الايوني:

من المتفق عليه أن الفلزوسينات مثل $Crcp_2$ و $Fec p_2$ و $CoCp_2$ تحتوي على روابط تساهمية قوية بين الفلز والحلقات. ومع أن الفلزاوسينات ليست جميعها ثابتة بالنسبة للتأكسد... الخ، الا أن الروابط فيها جميعاً قوية فيما يتعلق بتفكك الحلقات على ذرة الفلز (الجدول ١٣-٢). وهناك بعض القطبية في الروابط بين الفلز والحلقات، ولكن هذه المركبات لا تتفاعل مثل المركبات الفلزية العضوية القطبية (كما يمثلها متفاعل جرينيار المشهور).

$$RMgX + H_2O \longrightarrow RH + MgXOH \qquad (١٣-٧٣)$$

$$cp_2Fe + H_2O \longrightarrow \text{لا تفاعل} \qquad (١٣-٧٢)$$

الجدول (١٣-٢) : طاقات التفكك لكاتيونات فلزوسين(أ)

Reaction			ΔH (kJ mol^{-1})	ΔH (kcal mol^{-1})
cp_2Mg^+	⟶	$cpMg^+ + cp$	310	74
cp_2V^+	⟶	$cpV^+ + cp$	515	123
cp_2Cr^+	⟶	$cpCr^+ + cp$	633	151
cp_2Mn^+	⟶	$cpMn^+ + cp$	364	87
cp_2Fe^+	⟶	$cpFe^+ + cp$	641	153
cp_2Co^+	⟶	$cpCo^+ + cp$	754	180
cp_2Ni^+	⟶	$cpNi^+ + cp$	524	125

(أ) طاقات التفكك للكاتيونات وليس للجزيئات المتعادلة حيث تم الحصول =

= على البيانات من جهود الظهور في اطياف الكتلة لهذه المركبات.

المصدر: M. Cais and M. S. Lupin, in *Adv. Organo-metal. Chem.*, 8, 211 (1970), F. G. A. Stone and R. West, Eds., Academic, New York.

وبالمقابل، هناك عدة مركبات معروفة تحتوي على مجموعة C_5H_5 ذات فاعلية عالية:

$$Na^+cp^- + H_2O \longrightarrow C_5H_6 + Na^+OH^- \qquad (٧٤-١٣)$$

$$Mg^{+2}, 2cp^- + 2H_2O \longrightarrow 2C_5H_6 + Mg(OH)_2 \qquad (٧٥-١٣)$$

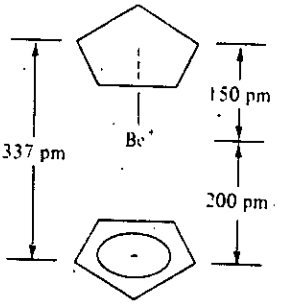
$$Ln^{+3}, 3cp^- + 3H_2O \longrightarrow 3C_5H_6 + Ln(OH)_3 \qquad (٧٦-١٣)$$

ويعتبر أن لدى هذه المركبات طبيعة شبيهة بالاملاح ويشار اليها عادة كسايكلوبنتاديينيدات فلزية Cyclopentadienides وليس كمعقدات سايكلوبنتاديينيل مع أن التمييز عشوائي احيانا[٨٤]. وكما هو الحال مع جميع الروابط القطبية فلا يوجد حد فاصل للتمييز بين الربط التساهمي والايوني. ولذا فمع أنه يقال أن مركبات اللانثانات أيونية الا ان فيها قدراً كبيراً من الخواص التساهمية[٨٥].

ومركبات البريليوم والمغنيسيوم مهمة بالنسبة لمسألة الربط التساهمي مقابل الايوني. فمع أن سايكلوبنتاديينيد للمغنيسيوم يشبه حديدوسين تقريباً من الناحية البنائية، إلا أنه يعتقد بأنه أساساً ايوني. والبناء الشطيري يجب أن يكون الاكثر ثباتا ليس بالنسبة للمعقدات التساهمية التي تستخدم أفلاك *d* فحسب، بل ومن وجهة نظر الكتروستاتيكية للكاتيون والحلقتين المشحونتين بشحنة سالبة ايضا. ومركب البريليوم غير عادي اذ ان ذرة البريليوم أقرب الى احدى الحلقتين منها للاخرى (الشكل ١٣-١٩). ويعتقد ان المسافة بين الحلقتين (٣٣٧ بيكمترا، ٣,٣٧ انجستروم) تحددها تنافرات الحلقتين التي لا ربط فيها، وهو ما يتوقع من أنصاف أقطار فان دير ڤال VanderWaal للكربون (نصف القطر (ڤان ديرڤال) = ١٦٥-١٧٠ بيكمترا، ١,٦٥-١,٧٠ انجستروم). ومن المفروض ان يستطيع أيون Be^{+2} الصغير استقطاب سحابة pi في واحدة من الحلقتين فيتم التوصل الى وضع مفضل من حيث الطاقة بتكون رابطة تساهمية قوية قصيرة واخرى أضعف وأطول وليس من رابطتين متساويتي الطول.

(٨٤) في المناقشة الحالية استخدم تعبير سايكلوبنتاديينيد في مركبات M^+cp^- وسايكلوبنتاديينيل في المعقدات مثل cp_2M. الا ان بعض الكيميائيين يستخدم سايكلوبنتاديينيل لجميع المركبات مثل سايكلوبنتاديينيل الصوديوم قياسا على الاستخدام الشائع للمركبات ذات العلاقة مثل ميثل صوديوم (من الافضل أن يسمى ميثانيد الصوديوم).

(٨٥) انظر: G. E. Coates, M. L. H. Green, and K. Wade, "Organometallic Compounds," Vol. II (*The Transition Elements*), Methuen, London, 1968, pp. 111-112.

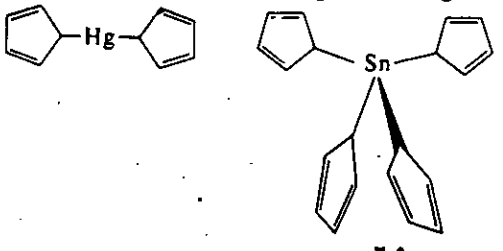


الشكل (١٣-١٩): بناء $Be(C_5H_5)_2$.

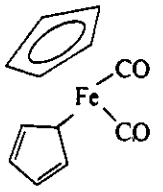
ويعتقد ايضاً أن منغانوسين $Mncp_2$ أيوني الى حد كبير. وهناك ثلاثة انواع من الادلة على ذلك: (١) يتفاعل منغانوسين فوراً مع كلوريد الحديدوز في رباعي هيدروفيوران ليكوّن حديدوسين، كما أنه يتميأ بسرعة في الماء، (٢) طاقة التفكك (الجدول ١٣-٢) أقرب الى طاقة سايكلوبنتاديينيد المغنيسيوم منها الى طاقات فلزوسينات العناصر الإنتقالية الاخرى، (٣) العزم المغناطيسي للمنغانوسين ٥,٨٦ بورماغنيتون (Bohr magnetons) وهو يتفق مع وجود خمسة الكترونات غير مزدوجة. وكل هذه المعلومات تنسجم مع وجود أيون d^5Mn^{+2}. ومع هذا فان هذه الادلة ليست مطلقة. فهناك بعض الفلزوسينات الاخرى مثل كروموسين تتفاعل مع كلوريد الحديدوز لتعطي حديدوسين ايضاً، وان كان التفاعل لا يحدث بسرعة. وتقرير وجود الربط الايوني لمنغانوسين على أساس وجود Mn(II) عالي الغزل يذكرنا بنتيجة مشابهة لمعقدات أخرى عالية الغزل مع متصلات اخرى (مثل $[Fe(H_2O]^{+2}$. فوجود منغنيز عالي الغزل وطاقة تفكك منخفضة لمنغانوسين دليل على عدم وجود ربط تساهمي قوي (طاقة ثبات مجال متصلة عالية بلغة مجال المتصلات) لكن هذا لا يمنع امكانية بعض الربط التساهمي. وعلى كل حال، فإن ثبات الافلاك نصف المملؤة اي ترتيب d^5 مسؤول عن « شذوذ » منغانوسين.

مركبات سايكلوبنتاديينيل ذات روابط سيجما

تتصرف متصلة سايكلوبنتاديينيل، في حالات قليلة كمجموعة عضوية فتوصل برابطة سيجما بمنح الكترون واحد. ومن الأمثلة على ذلك $Hgcp_2$ الخطي و $Sncp_2$ رباعي السطوح:



وهناك امثلة اخرى معروفة ترتبط فيها مجموعة سايكلوبنتاديينيل برابطة سيجما للانسجام مع قاعدة العدد الذري الفعال. فمثلا يستطيع المركب $Fe(C_5H_5)_2(CO)_2$ أن يتمشى مع قاعدة العدد الذري الفعال فقط اذا كانت احدى حلقات سايكلوبنتاديينيل متصلة برابطة سيجما والأخرى برابطة باي. وقد حددت قاعدة العدد الذري الفعال بناءاً لهذا المركب يحتوي على نوعين من حلقات سايكلوبنتاديينيل، وقد تأكد هذا بالتجربة:



البوليئينات الحلقية الأروماتية الأخرى Other Aromatic Cyclopoylenes

مع أن مجموعة سايكلوبنتاديينيل أشهر متصلة أروماتية، إلا أن هناك عدة متصلات أخرى ذات أهمية كبيرة. ولكن لا نجد هنا أن أيا من المركبات يصل الى مستوى ثبات الفلزوسينات الثابتة، كما أن كيمياءها محدودة جداً.

تسمية سيجما ـ باي وهابتو Sigma-pi and hapto nomenclature

لقد نوقش نوعان من الربط التساهمي لمتصلة C_5H_5 يمثلها حديدوسين وثنائي سايكلوبنتاديينيل زئبق. وقد ذكرت بايجاز انواع اخرى من المركبات الفلزية العضوية التي تتصل بروابط سيجما وباي في الفصل التاسع وستناقش أدناه. ومن الممكن تمييز المعقدات $Hgcp_2$ كسيجما و $Fecp_2$ كباي، لكن هذه المصطلحات غير مرضية تماما. فقد يبرز غموض يتعلق بهذه التعبيرات، كما يحدث عندما نتساءل ان كان منغانوسين معقد باي أم لا؟ كما توجد مشاكل اخرى. فسايكلواوكتاترين (cyclooctatetraene) يحتوي على أربع روابط باي يمكن أن تكون جميعها مانحة للفلزات الانتقالية. ولذا فهناك امكانية أن تقوم رابطة او اثنتان او ثلاث أو اربع بالدور كمانحات الى ذرة فلز منفردة. وستكوّن جميعها «معقدات باي» ومع ذلك هناك ضرورة للتمييز بينها.

وقد اقترح كوتون[٨٦] (Cotton) نظام هابتو *(hapto)* (أصلها يوناني بمعنى

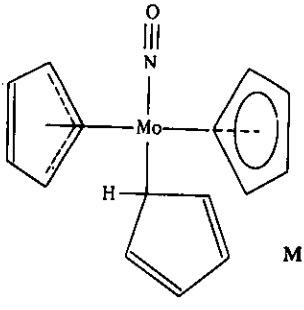
(٨٦) F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 6230 (1968).

يتصل) مبنياً على ذرات المتصلة المرتبطة[٨٧] بذرة الفلز. فيكون ثنائي سايكلوبنتاديينيل زئبق من فصيلة هابتو الاحادية[٨٨] *(Monohapto)* وحديدوسين معقد هابتو خماسي *(Pentahapto)* حيث ان جميع ذرات الكربون الخمس متصلة بذرة الحديد. وقد اقترح نوع ثالث من رابطة سايكلوبنتاديينيل - فلز، وهو رابطة تمنح فيها ثلاثة الكترونات[٨٩]. وكمثال على مركب توجد فيه الانواع الثلاثة من الربط ما في الشكل (١٣-٢٠). وقد يسمى هذا الجزيء: (*monohapto*cyclopentadienyl)

(*trihapto*cyclopentadienyl)(*pentahapto*cyclopentadienyl)nitrosylmolybdenum

أو يصاغ $(h^1-C_5H_5)(h^3-C_5H_5)(h^5-C_5H_5)MoNO$.

ونظام التسمة هذا عام، وستعطى أمثلة أخرى في المناقشة التالية عن أنواع أخرى من المعقدات (انظر أيضا الملحق هـ - ٦).



الشكل (١٣ - ٢٠): بناء مقترح لـ $Mo(C_5H_5)_2NO$

المعقدات الأرينية Arene Complexes

في استطاعة البنزين ومشتقاته أن تقوم بدور مانحات لستة الكترونات. وأحسن مثال معروف هو ثنائي بنزين الكروم الذي حضر في أوائل هذا القرن ولكنه لم يميز حتى عام ١٩٥٤. وقد حضر أولا بطريقة جرينيار: -

$$\phi MgBr + CrCl_3 \xrightarrow[Et_2O]{} \xrightarrow[H_2O]{} Cr(\phi H)_2^+ + \text{نواتج ذات علاقة} \quad (١٣ - ٧٧)$$

$$Cr(\phi H)_2^+ \xrightarrow{Na_2S_2O_4} Cr(\phi H)_2 \quad (١٣ - ٧٨)$$

(٨٧) كلمة «متصل» مستخدمه بمفهومها الاوسع فلا يتضمن المعنى روابط تساهمية. وبهذا المفهوم تكون ذات صلة وثيقة بفكرة العدد التناسقي الذي قد يدل على عدد الروابط التساهمية أو عدد أقرب الجيران. وحتى اذا اعتبر سايكلوبنتاديينيد الصوديوم ايونيا بالكامل الا انه يمكن ان تسمى كفصيلة هابتو خماسية. وهذه ميزه بارزه للنظام الحالي.

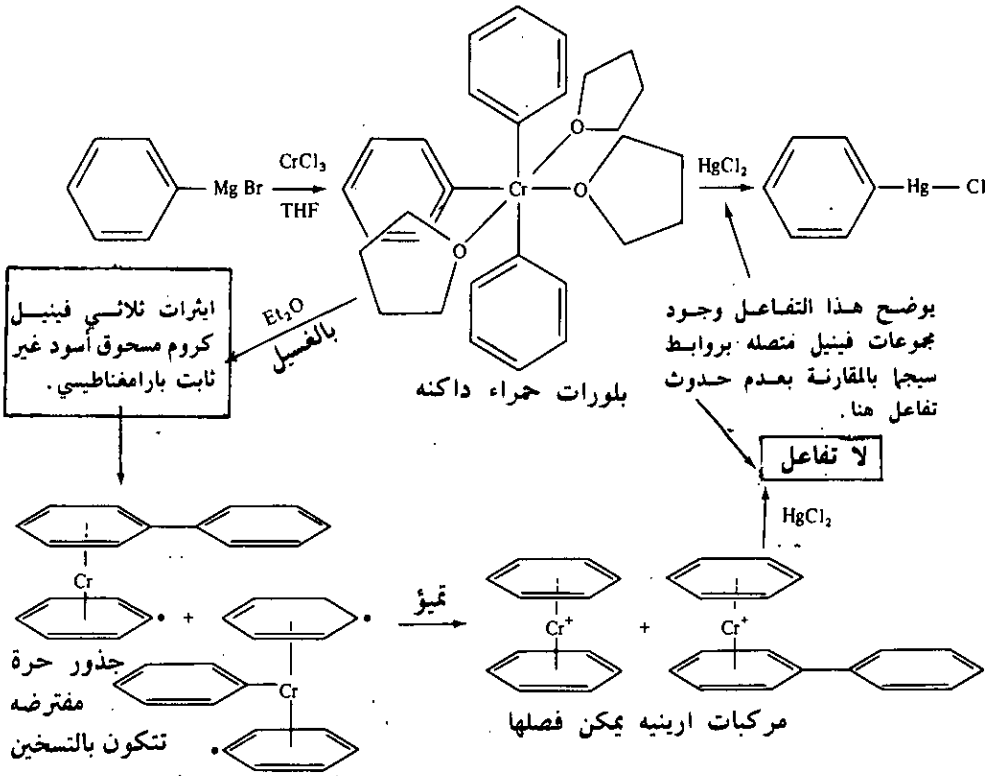
(٨٨) صحيح أن الرابطة بين الفلز والحلقة تنتقل بسرعة حول الحلقة. وقد بحث هذا في ص ٩٤) تحت عنوان «الجزيئات المتذبذبة». ففي أية لحظة، يكون الفلز متصلا بذرة كربون واحده وليس مع الخمسة كلها.

(٨٩) R. B. King, *Inorg. Chem.*, 7, 90 (1968); F. A. Cotton and P. Legzdins, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6232 (1968).

وقدأظهر التحري الدقيق أن التفاعل يجري بواسطة فصيلة هابتو أحادية تعيد ترتيب نفسها لتكوّن معقد هكساهابتو أو معقد باي. وهنا لا تكون المتصلتان متشكلتين كما هو الحال في سايكالوبنتاديينيل بل تختلفان بذرة هيدروجين (فينيل مقابل بنزين).

وباجراء التفاعل عند ـ ٢٠°م يكون بالامكان فصل ثلاثي فينيل كروم (متحد مع جزيئات من المذيب THF) الذي يحول من ثم بافتراض ميكيانيكية جذور حره الى معقد اريني (الشكل ١٣ ـ ٢١). ويمكن تحضير معقدات ارينيه أيضا بطريقة فيشر ـ هافنر Fischer-Hafner المعدلة عن طريقة فريدل ـ كرافت (Friedel-Crafts). ويستخدم الالمنيوم في هذا التفاعل ليختزل الملح الفلزي الى حالة تأكسد أدنى تضاف بعد ذلك الى النظام الاروماتي بحفز من كلوريد الالمنيوم: ـ

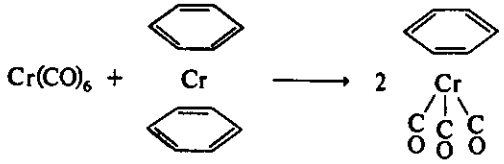
$$3CrCl_3 + 2Al + AlCl_3 + 6C_6H_6 \longrightarrow 3[(C_6H_6)_2Cr]^+[AlCl_4]^- \quad (١٣ - ٧٩)$$



الشكل (١٣ ـ ٢١): بعض الفصائل المعروفة والمفترضة في تكون مركبات الكروم الارينية من ثلاثي كلوريد الكروم ومتفاعل فينيل جرينيار.

معدل عن: G.E.Goates, *et al*, Principles of Organometallic Chemistry, Methuen, London, 1968

أما بناء ثنائي بنزين الكروم فهو عبارة عن حلقتي بنزين مسطحتين ومتوازيتين. ومن الممكن تحضير مركبات تحتوي على حلقة واحدة فقط:

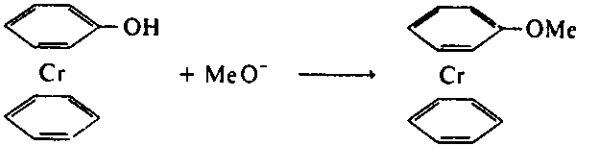


(١٣ - ٨٠)

وبالامكان ازالة حلقات البنزين كلية من المعقد بفعل متصلة نشطة أخرى: -

$$Cr(C_6H_6)_2 + 6PF_3 \longrightarrow Cr(PF_3)_6 + 2C_6H_6 \qquad (١٣ - ٨١)$$

وتبدي المعقدات الأرينية صفات أروماتية، كما تخضع لتفاعلات متوقعة لهذه الأنظمة، ولكن بعكس حديدوسين فانها أقل فاعلية من البنزين. وقد فسر هذا على أساس الكثافة الالكترونية المخفضة على الحلقات. وتأيد هذا من التعرض لهجوم نيكليوفيلي: -



(١٣ - ٨٢)

وقد تكون المعقدات الأرينية اكثر عرضة للتأكسد نتيجة لانتقال الكثافة الالكترونية من الحلقات الى الفلز. فحتى $(C_6H_6)_2$ (العدد الذري الفعال = ٣٦) يتأكسد الى الكاتيون عند تعرضه للهواء.

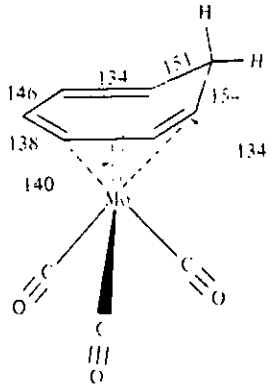
معقدات سايكلوهبتاتريين ومعقدات تروبيليوم
Cycloheptatriene and tropylium Complexes

يستطيع سايكلوهبتاتريين أن يمنح ستة الكترونات مكوّنا معقدات مشابهة لمعقدات البنزين ولكن تختلف في تمركز الكترونات باي في C_7H_8. وفي المعقدات تظل أطوال الروابط كما هي في سايكلوهبتاتريين الحر (الشكل ١٣-٢٢). كما تتمركز الروابط المزدوجة في $C_7H_8Mo(CO)_3$ في وضع مضاد لمجموعات الكربونيل موفرة بذلك محيطا ثماني السطوح حول ذرة الفلز.

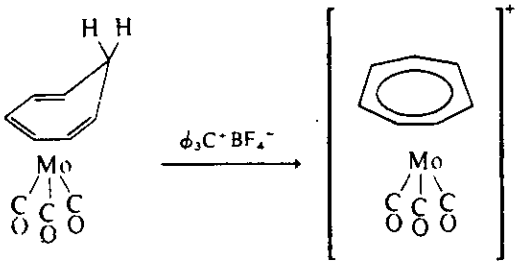
وحلقة تروبيليوم مسطحة تكون فيها جميع المسافات C-C متساوية. وكالبنزين وأنيون سايكلوبنتاديينيد، يكوّن كاتيون التروبيليوم نظام باي اروماتيا بستة الكترونات. وحيث أن الكترونا واحداً قد فقد ليتكون الكاتيون، فان مجموعة C_7H_7 التي تمنح سبعة الكترونات قد تعتبر

الشكل (١٣ ـ ٢٢) : البناء الجزيئى لـ

Cycloheptatriene molybdenum tricarbonyl



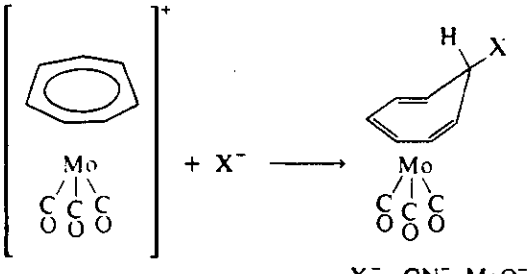
ويتضح منه التبادل في أطوال الروابط وموقع الروابط المزدوجة المضاد لمجموعات الكربونيل. ويمكن أكسدة معقدات سايكلوهبتاترين (استخلاص أيون الهيدريد فتنتج معقدات تروبيليوم:



(٨٣ ـ ١٣)

إما أيون تروبيليوم مانح لستة الكترونات أو جذر تروبيل Cycloheptatrienyl (tropyl) مانح لسبعة الكترونات[٩٠].

وحيث ان سايلكوهبتاترينيل يحمل شحنة تقديرية موجبة فانه عرضة لهجوم نيوكليوفيلي من قبل أنيونات، وهذا يعكس العملية الممثله في المعادلة (١٣ ـ ٨٣): ـ



(٨٤ ـ ١٣)

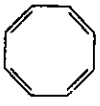
$X^- = CN^-, MeO^-$

(٩٠) تبرز نفس المشكلة مع سايكلوبنتاديينيل الذي قد يعتبر ($C_5H_5^+$) اما $C_5H_5^-$ (مانح خمسة الكترونات) أو $C_5H_5^-$ (مانح ستة الكترونات). وبالنسبة للتطبيق الشكلي لقاعدة العدد الذري الفعال، فان كلا من التمثيلين مقبول لأن عدد الالكترونات على الفلز (أي حالة التأكسد) يختلف في الحالتين.

سايكلوبوتاديين وسايكلواوكتاتترين والانظمة ذاتة الصلة:

(Cyclobutadiene ,cyclooctatetraene and related systems)

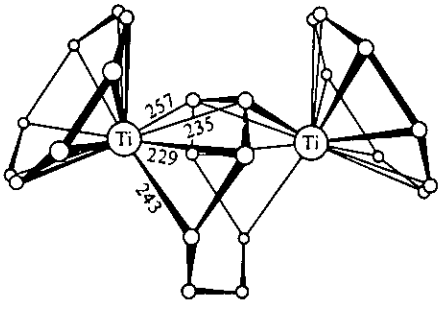
انسجاما مع قاعدة هوكل Huckel أي قاعدة ٤ن+٢ الكترون، يكون كل من سايكلوبوتاديين وسايكلواوكتاتترين غير اروماتي. فبالنسبة لسايكلواوكتاتترين، نستطيع أن ندرس الجزيء الحر لنجد انه يحتوي على أطوال روابط متبادلة انسجاما مع البناء:



ويصبح الجزيء غير المسطح (انظر ص١٣٩-١٤٠)مسطحا عند التفاعل مع فلز نشط لينتج انيون سايكلواوكتاتتريبنايد: -

$$2K + C_8H_8 \longrightarrow 2K^+ + C_8H_8^{-2} \qquad (١٣ - ٨٥)$$

ويحتوي الانيون على عشرة الكترونات باي مما ينسجم وقاعدة هوكل. وسايكلواوكتاتترين غير مهم نسبيا كمتصلة باي منتشرة مع أنه عرفت له معقدات قليلة. وكثيرا ما يتصرف كبولي أوليفين (Polyolefine) بروابط متمركزة، وسيناقش على هذا الاساس فيما يأتي. وينتج تفاعل الكوكسيد التيتانيوم $Ti(OC_9H_9)_4$ مع سايكلواوكتاتترين وثلاثي ايثيل الومنيوم مركبا له الصيغة الاولية $Ti_2(C_8H_8)_3$ والتي وجد أنها تحتوي على حلقتي سايكلواوكتاتترين مسطحتين وحلقة جسرية ثالثة تكون مانحة لستة الكترونات (الشكل ١٣-٢٣)[٩١]. ويكون سايكلواوكتاتترين ايضا مركبات شطيرية مع الاكتينات واللانثانات (انظر ص٢٦١ - ٢٦٧).



الشكل (١٣ - ٢٣): البناء الجزيئي لـ $Ti(C_8H_8)_3$ من: H. Dietrich and H. Dierhs, *Angew. Chem. Inter. Enl. Ed.*, 5, 899 (1966).

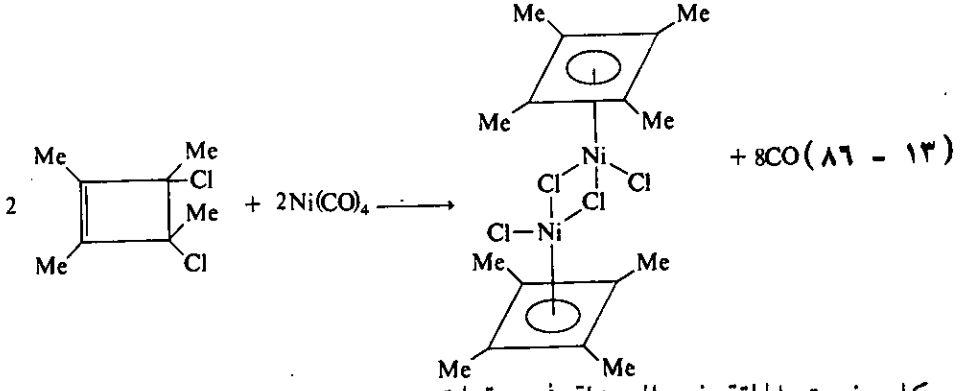
اما بالنسبة لسايكلوبوتاديين فاننا اقل حظا - اذ أن الجزيء الحر غير متوافر للدراسة. وهو واحد من الجزيئات العضوية العديدة التي لا وجود لها او انها غير ثابتة عندما تكون حرة، ولكنها معروفة في المعقدات. وقد اقترحت الدراسات النظرية[٩٢]

(٩١) H. Dietrich and H. Dierks, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5, 899 (1966).
(٩٢) M. J. S. Dewar and G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 3255 (1965).

انه اذا كان سايكلوبوتادينٌ مربعا فانه سيوجد في الحالة الثالثية (triplet).

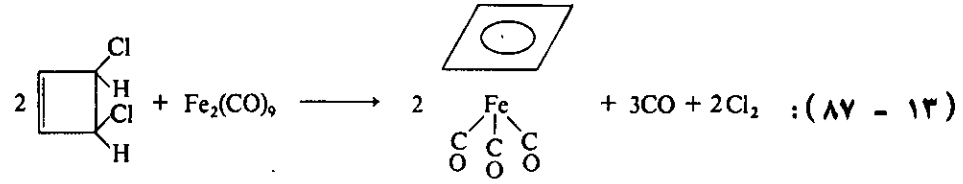
ولكن يجب أن يكون في حالة واحدية singlet (من الناحية الديناميكية الحرارية أيضاً). وحديثا دلت الحسابات النظرية التي تشمل تنافرات الكترون ـ الكترون والادلة التجريبية المتوافرة (طيف الأشعة تحت الحمراء في مصفوفة أرغون (Argon matrix) على درجة حرارة 8K على أن الحالة الارضية لسايكلوبوتادين هي مربع في الحالة الواحديه)[٩٣].

وتستبق هذه المناقشة الى حدّ ما الحقائق التجريبية لأنه لم يقم أحد بفصل سايكلوبيوتادين، كما بدا وجوده غير محتمل قبل عام ١٩٥٦. وفي ذلك الوقت كان التنبؤ بانه يمكن تثبيت الجزيء غير الثابت بربطه الى انتقالي، وبعد ثلاث سنوات عرف أول معقد يحتوي على حلقة رباعي ميثيل سايكلوبوتادين.



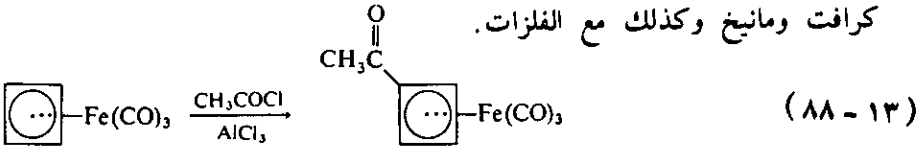
(١٣ - ٨٦)

كما حضرت الحلقة غير المستبدلة في معقدات: ـ



(١٣ - ٨٧):

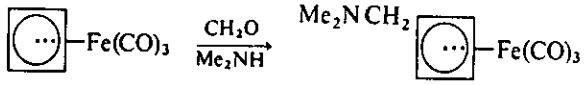
وقد بحثت عدة طرق لتحضير هذا المركب وما يتوقع له من تفاعلات[٩٤]. فقد وجد أن حلقة سايلكوبوتادين تتصرف كنظام اروماتي نشيط تخضع لتفاعلات فريدل ـ كرافت ومانيخ وكذلك مع الفلزات.



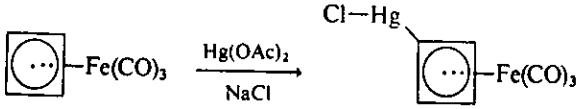
(١٣ - ٨٨)

(٩٣) E. A. Halevi, والمراجع فيها انظر أيضا W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5968 (1975), F. A. Matsen, and T. Welsher, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7088 (1976); G. Maier, H-G. Hartran, and T. Sayrac, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15**, 226 (1976).

(٩٤) لمرجع جامع عن معقدات بوتادين انظر: ـ P. M. Maitlis, *Adv. Organometal. Chem.*, **4**, 95 (1966), F. G. A. Stone and R. West, Eds., Academic, New York.

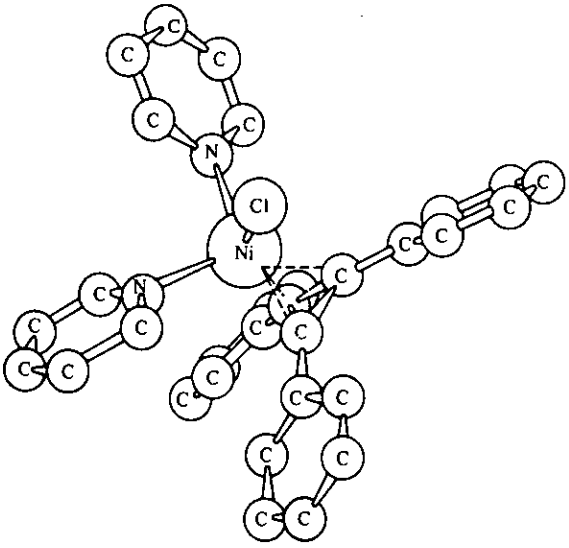


(٨٩ - ١٣)



(٩٠ - ١٣)

وأخيراً، فان حلقة سايكلوبروبنيل الاروماتيه (Cyclopropenyl) تكوّن معقدات مانحة لثلاثة الكترونات (كاتيون سايكلوبروبنيل هو نظام فيه ن = صفر). وتتصرف مجموعة ثلاثي فينيل سايكلوبروبنيل كمتصلة هابتو ثلاثية ولكنها من ناحية فراغية تمثل مانحة سيجما معاقة مجساميا لدرجة كبيرة (الشكل ١٣ - ٢٤)، حيث تحتل موقعا تناسقيا واحدا في الشكل الرباعي السطوح المحيط بالنيكل.



الشكل (١٣ - ٢٤): البناء الجزيئي لـ[$(\pi\text{-}\phi_3C_3)NiCl(py)_2$]

من: D.L.Weaver ,and R.M.Tuggle,*J.Am.Chem.Soc.*,91,6506 (1969).

معقدات الاوليفين والاسيتلين غير الأروماتية

Nonaromatic Olefin and Acetylene Complexes

معقدات الايثلين

Ethylene Complexes

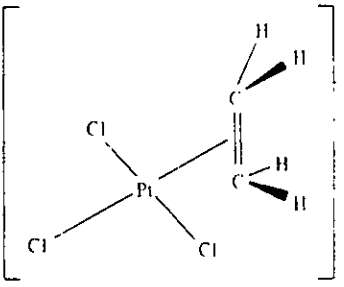
ان تكون معقدات من الأملاح الفلزية والاوليفينات معروف منذ عام ١٨٢٧ ولكنها لم تفهم الا مؤخرا. فمثلا فصل زايس (Zeise) بلورات ثابته صفراء اللون

عندما مرر الايثلين خلال محلول مائي لـ Potassium tetrachloroplatinate : ـ

$$[PtCl_4]^{-2} + C_2H_4 \longrightarrow [Pt(C_2H_4)Cl_3)]^- + Cl^- \qquad (٩١ - ١٣)$$

وتكوّن أيونات الفضة معقدات أوليفينية مشابهة قابلة للذوبان في المحلول المائي، ولذلك يمكن أن تستخدم لفصل الهيدروكربونات غير المشبعة عن الالكانات. والحفازات المستخدمة في بلمرة الاوليفينات قادرة على أن تكون معقدات فلز ـ أوليفين تؤدي الى الناتج المبلمر.

وبناء الانيون في ملح زايس معروف (الشكل ١٣ ـ ٢٥) حيث يحتل الايثلين موقع التناسق الرابع في المعقد المسطح المربع بحيث يكون محور C-C متعامدا مع سطح المتصلة ـ بلاتين.

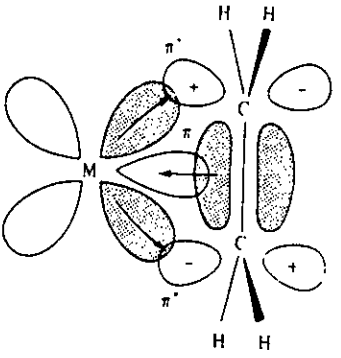


الشكل (١٣ ـ ٢٥): بناء الانيون في ملح زايس، أيون trichloro (ethylene) Platinate(II).

ويمكن اعتبار الرابطة بين جزيء الايثلين والايون الفلزي رابطة سيجما تعاونية (dative sigma bond) الى فلك مهجن مناسب على الفلز (dsp^2 على Pt^{+2} او sp على Ag^+) ولذلك فالربط هنا شبيه للربط في حالة أول اوكسيد الكربون حيث توجد رابطة سيجما تعاونية[٩٥] بين الكربون والفلز ورابطة باي معاكسة بين الفلز والكربون (فلك لا رابط) (الشكل ١٣-٢٦). أما مدى الربط الارجاعي فغير محدد، ويختلف باختلاف المجموعات الاخرى على الايثلين والمتصلات الاخرى على الفلز. فمثلا في المعقدات من نوع [LRh (C_2H_4) (C_2F_4)] (حيث L =acac أو cp) يتصل جزيء رباعي فلوروايثلين بقوة اكثر على مسافة أقصر (Rh-C= ٢٠١-٢٠٢ بيكمتر) من الايثلين غير المستبدل (Rh-C= ٢١٧-٢١٩ بيكمترا)[٩٦]. وهذا يدل على ان المقدرة على استقبال باي ($C_2F_4 > C_2H_4$) هي العامل الاهم في تحديد اطوال الروابط في هذا المركب.

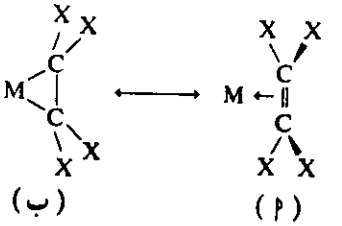
(٩٥) ان تعريف رابطة سيجما يتطلب تماثلا اسطوانيا حول محور الرابطة. ومن الواضح ان هذا مستحيل اذا جاء الزوج الممنوح من سحابة باي الممتدة طولياً في الايثلين. ولذلك تدعى رابطة «سيجما» المعدله هذه احيانا رابطة ميو μ.

(٩٦) J. A. Evans and D. R. Russell, *Chem. Commun.*, 197 (1971). L. J. Guggenberger and R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3779 (1972).



الشكل (١٣-٢٦):
صورة للفلك الجزيئي الرابط بين
الايثلين والايون الفلزي.

وفي الحالة القصوى التي يكون فيها لكل من رابطة سيجما التعاونية ($C_2X_4 \longrightarrow M$) والرابطة الارجاعية ($C_2X_4 \longrightarrow M$) مرتبة ربط مقدارها واحد، يمكن تمثيل الربط ببناء بسيط على أساس روابط التكافؤ (المعادلة ١٣-٩٢ ب) ويتضمن روابط سيجما فقط. ولذلك يمكننا ان نعتبر البناء الصحيح لهذه المركبات كهجين طنيني لـ: -

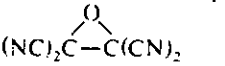


(١٣ - ٩٢)

حيث (١٣-٩٢ أ) يمثل رابطة ايثلين - فلز تعاونية فقط و (١٣-٩٢ ب) رابطة ارجاعية قصوى «كاملة» ومزج لافلاك «سيجما» و «باي» لتنشأ رابطتا سيجما بين الفلز والايثلين. ووجهة النظر هذه مفيدة لانها تؤكد متغيرين بنائيين في هذه المعقدات: (١) الزيادة في طول الرابطة C-C و (٢) انحناء المجموعات X بعيدا عن الفلز حيث يصبح الربط الارجاعي اكثر اهمية. ويعمل التأثيران في نفس الاتجاه عندما تزداد سالبية المجموعة X وعندما يكون لانحناء المجموعات بعيدا ($\Delta\beta$) علاقة مباشرة باطالة الرابطة C-C (Δl، بيكمتر)[٩٧]:

$$\Delta\beta = 2.09\ \Delta l \qquad (١٣-٩٣)$$

وأخيرا، هناك مركب ملفت للانتباه: -



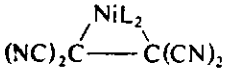
(١)[٩٨]

(٩٧) J. K. Stalick and J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 5333 (1970)

انظر الشكل (٢) في هذه الورقة للتعريف الصحيح لـ $\Delta\beta$.

(٩٨) D. A. Matthews, J. Swanson, M. H. Mueller, and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 5945 (1971).

وهو من الناحية البنائية يشبه معقد النيكل:

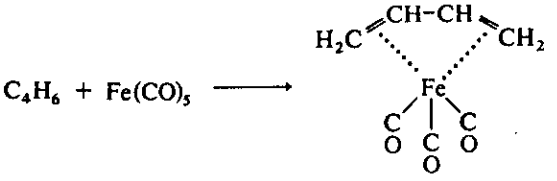


(٢)

فاطوال الروابط C-C في (١) = ١٤٩,٧ بيكمترا، وفي (٢) = ١٤٧,٦ بيكمترا وانحناء المجموعات في (١) = $\Delta\beta$ = ٣٢,٢°، وفي (٢) $\Delta\beta$ = ٣٨,٤° أي أنها متساوية في كليهما تقريبا. ومع ذلك فبعكس معقد النيكل فان نموذج سيجما هو الوحيد الذي ينطبق على أوكسيد رباعي سيانوايثلين ونظرا لهذه التشابهات نستطيع أن نبرر لانفسنا استخدامه (أي نموذج سيجما) كتقريب في المعقدات ايضا[٩٩].

الديينات (Dienes)

الاوليفينات التي بها اكثر من رابطة مزدوجة واحدة تكون معقدات مهمة كثيرة سيذكر قليل منها هنا. وأبسط هذه المعقدات هي للبوتاديين (butadiene): ـ

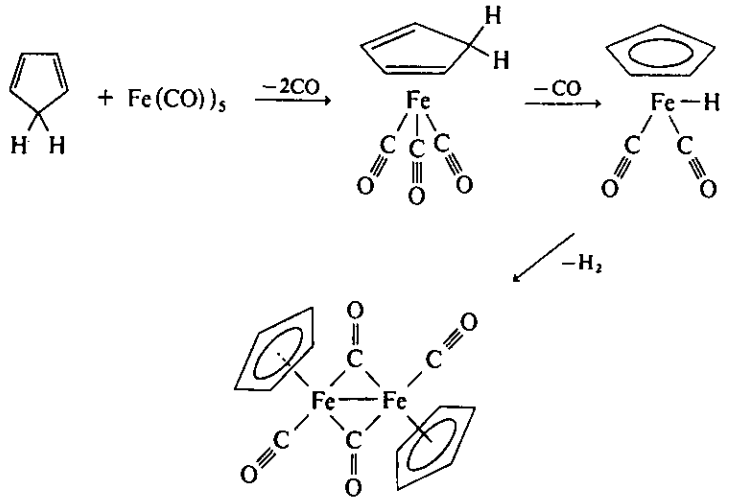


(٩٤-١٣)

وتقع ذرة الحديد على أبعاد متساوية من ذرات الكربون الاربع والسطح الذي تقع فيه ليس موازيا تماما للسطح المحدد بمجموعات الكربونيل الثلاثة.

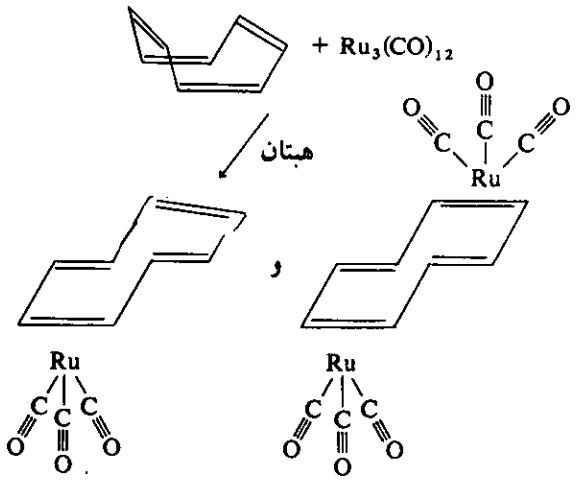
وقد سبق لنا وناقشنا ان الكيان سايكلوبنتاديينل كوبالت (العدد الذري الفعال =٣٢) يفضل متصلة ديين (مانحة اربعة الكترونات) على متصلة سايكلوبنتاديينيل (مانحة خمسة الكترونات) (انظر ص ٥٦ـ٥٧). وبالنسبة للحديد تكون القوة الدافعة في الاتجاه المعاكس ولذلك نجد: ـ

(٩٩) لتفسير مختلف للربط في هذه المعقدات انظر: J. H. Nelson, K. S. Wheelock, L. S. Cusachs, and H. B. Jonassen, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7005 (1969); K. S. Wheelock, J. H. Nelson, L. C. Cusachs, and H. B. Jonassen, *ibid.*, **92**, 5110 (1970).



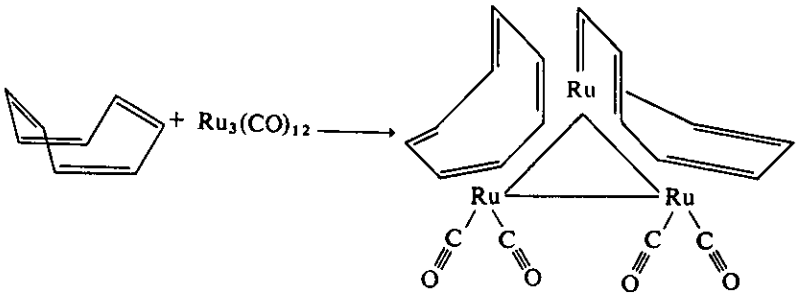
(١٣-٩٥)

وهناك بولي أوليفينات كثيرة تستخدم فقط جزءا من احتمالات اتصالها. ومنها سايكلواوكتاتترين الذي يتصرف كدين أو حتى كجزيئي دين يتصلان بفلزين مختلفين: -

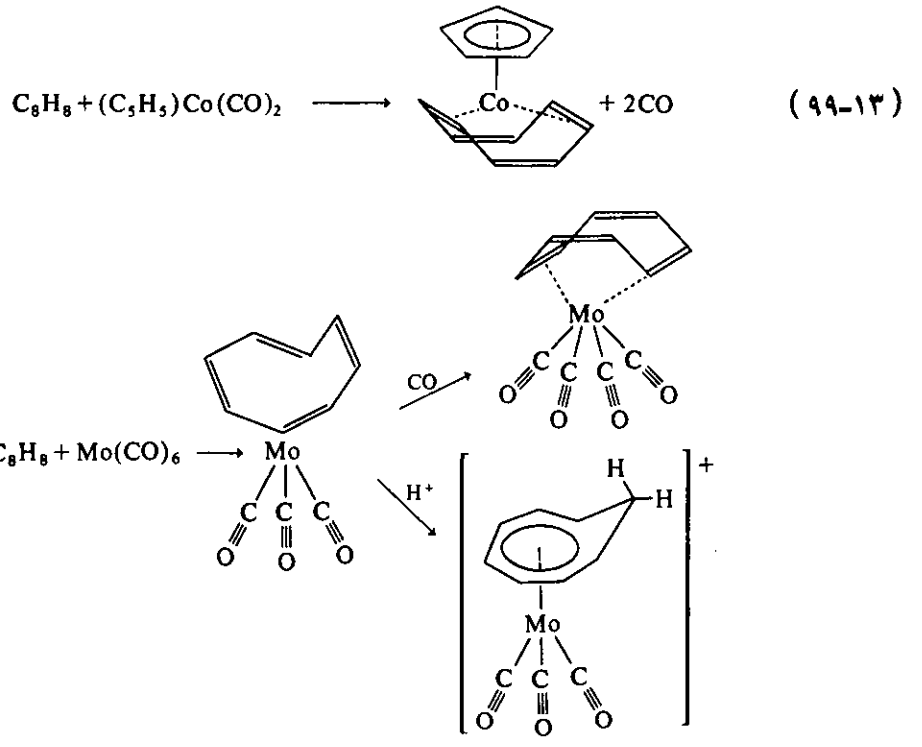


(١٣-٩٦)

(١٣-٩٧)



(١٣-٩٨)



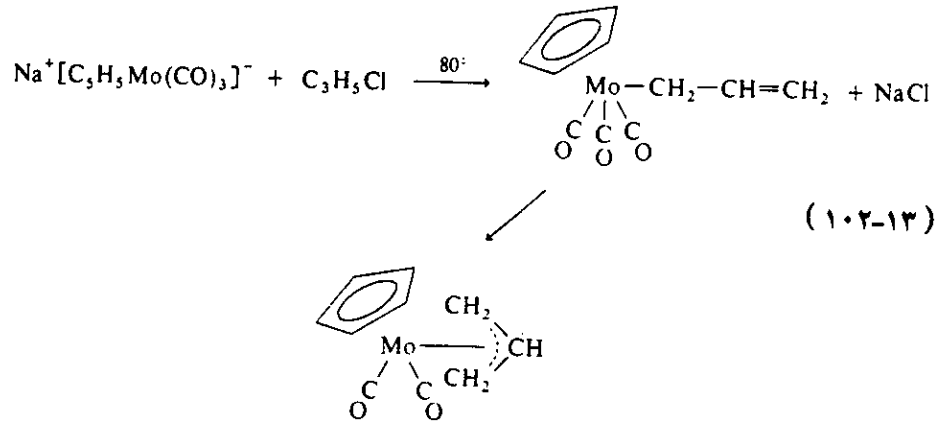
والتفاعل الاخير ذو أهمية خاصة نتيجة لتكون حلقة شبيهة بالتروبيليوم.

مانحات ثلاثة الكترونات

تتصرف مجموعة أليل (allyl) $CH_2=CH-CH_2-$ كمتصلة سيجما (متصلة هابتو أحادية) أو كمتصلة سيجما زائد باي (متصلة هابتو ثلاثية). ومن الأمثلة على هذا السلوك ما يلي: -

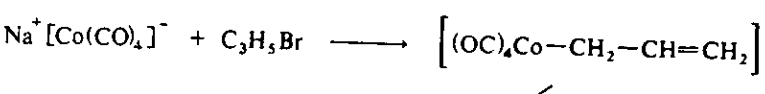
$$Na[Mn(CO)_5] + CH_2=CHCH_2Br \longrightarrow (OC)_5Mn-CH_2CH=CH_2 + NaBr \quad (١٠٠-١٣)$$

$$(OC)_5Mn-CH_2CH=CH_2 \longrightarrow (OC)_4Mn \begin{matrix} CH_2 \\ \diagup\!\!\diagdown \\ CH_2 \end{matrix} CH + CO \quad (١٠١-١٣)$$

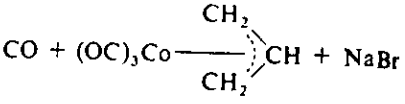


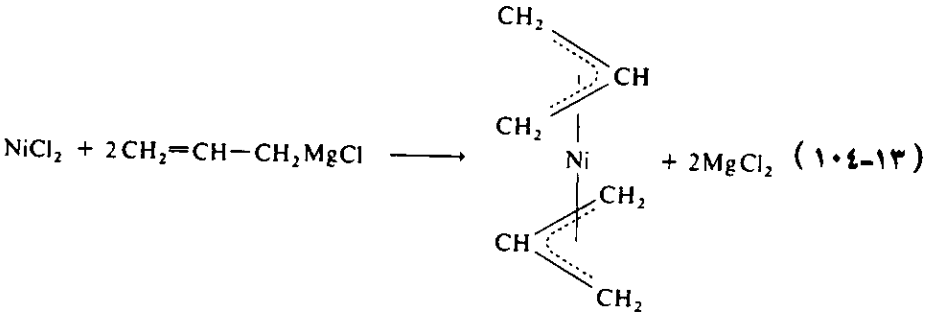
(١٠٢-١٣)

وفي بعض الحالات يكون معقد هابتو الثلاثي فقط معروفا مع أنه يعتقد أنه يتكون مرورا بالوسيط هابتو الاحادي: -



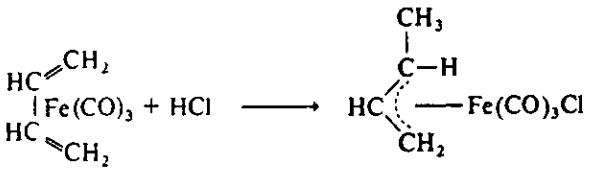
(١٠٣-١٣)





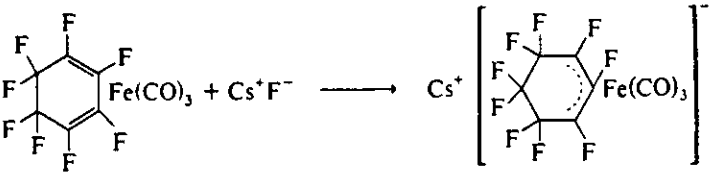
(١٠٤-١٣)

وتستطيع أنظمة اخرى ان تقوم بدور مانحة ثلاثة الكترونات حتى لو كانت لديها الكترونات باي اكثر. وقد واجهتنا سابقا امكانية استخدام مجموعة سايكلوبنتاديينيل لثلاثة الكترونات فقط في بعض المعقدات، كما ذكر ان سايكلوهبتاترين الذي يستطيع منح سبعة الكترونات يستخدم ثلاثة الكترونات فقط في $(C_7H_8)(CO)_3$. كما أن برتنة (protonation) معقدات بوتاديين قد تحول الدين الى مانح ثلاثة الكترونات: -



(١٠٥-١٣)

وهذا النوع من التحول معروف ايضا باضافة ايون فلوريد الى الدين: ـ

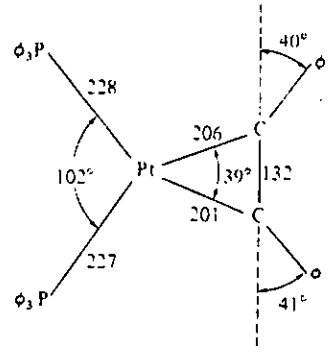


(١٠٦-١٣)

معقدات الاستيلين والالكاينات الاخرى (Acetylene and other alkyne complexes)

ان كيمياء المعقدات بين الاستيلينات والفلزات اكثر تعقيداً نوعاً ما من كيمياء معقدات الايثلين، بسبب الامكانيات الاكبر للربط مع الاسيتلينات، وميل بعض المعقدات الى ان تقوم بدور الوسيط أثناء تكون المركبات الفلزية العضوية الاخرى.

وتشبه معقدات الاستيلين البسيطة معقدات الايثلين. وهكذا نجد ما يقابل ملح زايس وتحتوي على البلاتين الثنائي(d^8) وجزيء استيلين في وضع مشابه لوضع الايثلين في ملح زايس[١٠٠]. والمعقدات الأهم هي من نوع L_2Pt (RC≡CR) التي تعتبر شكليا معقدات بلاتين صفري ثلاثية التناسق. وقد عينت بناءات معقدين من هذا النوع[١٠١] حيث وجد لكليهما بناء يقع فيه الاستيلين في سطح PtL_2 تقريباً، مكوناً معقداً مسطحاً مربعاً تقريباً اذا افترض ان كل ذرة كربون في جزيء الاستيلين قد احتلت وضعا تناسقيا (الشكل ١٣-٢٧)



الشكل (١٣-٢٧): البناء الجزيئي لـ

bis(triphenyl phosphine)diphenylacetyleneplatinum.

من:

J. O. Glanville *et al.*, *J. Organometal. Chem.*, 7, P9 (1967).

---

(١٠٠) G. R. Davies, W. Hewertson, R. H. B. Mais, P. G. Owston, and G. Patel, *J. Chem. Soc.*, *A*, 1873 (1970).

(١٠١) J. O. Glanville, J. M. Stewart, and S. O. Grim, *J. Organometal. Chem.*, 7, P9, (1967); C. Panattoni, G. Bombieri, U. Belluco, and W. H. Baddley, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 798 (1968).

نستطيع اقتراح طرق ربط بديلة لمعقدات الاستيلين مشابهة لتلك المبحوثة سابقاً للايثلين. وكما في الحالة السابقة، يمكن تفسير الربط باستخدام اما نموذج ربط ميو mu مع شيء من الربط الارجاعي الى افلاك باي' اللاربطة أو نموذج ربط سيجما (رابطة سيجما واحده مع كل ذرة كربون). وبالاضافة الى ذلك فان للاستيلينات رابطة باي اضافية وفلك باي لا رابط فارغا).

ومع أن الوصف الدقيق للربط في هذه المعقدات قد يصبح معقدا، الا ان النموذج البسيط التالي يتوقع بناءات المركبات المعروفة حتى الآن. فاذا افترضنا ان الربط الارجاعي كبير جدا، فان نموذج ربط سيجما المزدوج هو تقريب معقول. وقد يؤدي التحدث عن توزيعات d^n في هذه المعقدات الى بلبلة بسبب غموض حالة التأكسد، الا أن العدد الكلي للالكترونات واضح. فلمعقدات من نوع $PtL_2(RC{\equiv}CR)$ يكون العدد الكلي للالكترونات في الأفلاك الجزيئية لغلاف التكافؤ: -

$$8(d_{Pt}) + 2(s_{Pt}) + 2(RC{\equiv}CR) + 4(2L) = 16 \qquad (١٠٧\text{-}١٣)$$

وينقص هذه المعقدات الكترونان عما يلزم لقاعدة الثمانية عشر الكترونا (العدد الذري الفعال = ٨٤؛ Ru = ٨٦) وهي متعادلة الكترونيا مع معقدات من نوع $[Pt^{II}X^-_4]^{-2}$ كما أنها كالاخيرة مسطحة مربعة وديا مغناطيسية.

والمعقدات من نوع $[Pt(X_2C{=}CX_2)X_3]$ أو $[Pt(RC{\equiv}CR)X_3]$ قد توصف ببساطة كأيون بلاتين(II) يستقبل زوجا من الالكترونات في فلك dsp^2 المهجن، الا ان هناك بعض الميزات في معاملة جميع هذه المعقدات بنفس المصطلحات. وبالاضافة الى ذلك، فان نموذج سيجما المزدوج يفسر حقيقة أن محور C-C عمودي على سطح PtX_3. ويعتبر هذا النموذج البلاتين خماسي التناسق $(3X + 2\sigma_{RC\equiv CR})$، ويقع الاختيار بين مسطح خماسي الاضلاع (محور C-C في نفس المستوى) وهرم ثنائي مثلثي (محور C-C عمودي).

ومن الواضح أن نموذج ربط سيجما المزدوج تفسير شكلي للربط باستخدام الطنين من النوع المبين في المعادلة (١٣-٩٢ ب) فقط وليس باعتباره وضعا متوسطا لمزيج من ارتباطي سيجما وباي. الا أنه، ما دام لا يؤخذ حرفيا، مفيد اذ يفسر بنجاح: (١) ترتيب محور C-C، (٢) انحناء المجموعات البديلة R, X بعيدا عن الفلز، (٣) اطالة رابطة C-C (لاحظ ان طول الرابطة C-C في الشكل (١٣-٢٧) هو ١٣٢ بيكمتر (١,٣٢ أنجستروم) وهو مشابه تقريبا للطول الموجود في الايثلين، ١٣٤ بيكمترا (١,٣٤ انجستروم)، مما يؤيد الرأي بان البلاتين قد اضيف عبر واحده من روابط

باي في الاستيلين منخفضا بذلك درجة الربط الى اثنين .

وللاستيلين مقدرة على منح زوجين من الالكترونات باي. ولكن، حيث ان سحابتي باي تقعان في سطحين متعامدين فان من المستحيل الحصول على تداخل كليهما مع افلاك الفلز في نفس الوقت في معقد يحوي ذرة فلز واحـده. (Monuclear complex). أمـا اذا سمح للاستيلين بأن يتفاعل مع ثنائي كوبالت ثماني كربونيـل dicobalt octacarbonyl، فـان مولين من أول اوكسيد الكربون سيطردان: ـ

$$Co_2(CO)_8 + HC{\equiv}CH \longrightarrow H_2C_2Co_2(CO)_6 + 2CO \qquad (١٠٨-١٣)$$

ويقودنا طرد مولين من أول اوكسيد الكربون بالاضافة الى قاعدة العدد الذري الفعال الى التفكير بأن جزيء الاستيلين يقوم بمنح أربعة الكترونات. وتفسير طبيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد[١٠٢] يدل على ان الامر كذلك، كما ان تحديد البناء البلوري لمعقد[١٠٣] diphenylacetylene يؤكد ذلك (الشكل ١٣-٢٨). فذرتا الكوبالت في وضع يسمح بالتداخل مع كلا فلكي باي في رابطة الكربون ـ الكربون الثلاثية أو، بصورة اقرب للحقيقة، تهجين[١٠٤] sp^3 تقريبا للكربون وروابط سيجما مع مجموعة الفينيل، وذرة الكربون الاستيلينه الاخرى وذرتي الكوبالت. وأطوال روابط الكربون ـ الكوبالت تتفق مع أنصاف اقطار روابط منفرده لهذه العناصر، ومسافة الكربون ـ الكربون تدل على رتبة ربط مقدارها حوالي ١,٣[١٠٥]. ومعقدات الاستيلين المشابهة مع ذرتي روديوم معروفة ايضا (الشكل ١٣-٢٩)[١٠٦].

---

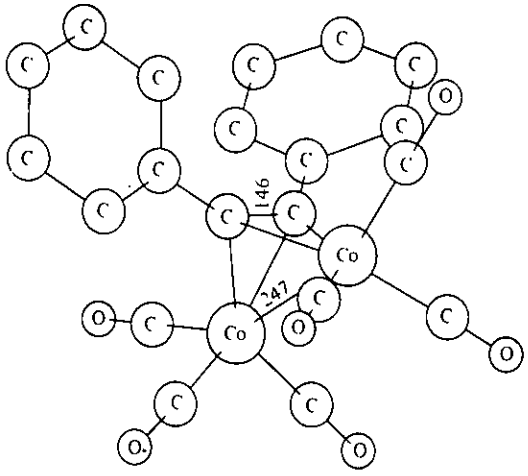
(١٠٢) Y. Iwashita, F. Tamura, and A. Nakamura, *Inorg. Chem.*, **8**, 1179 (1969).

(١٠٣) W. G. Sly, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 18 (1959).

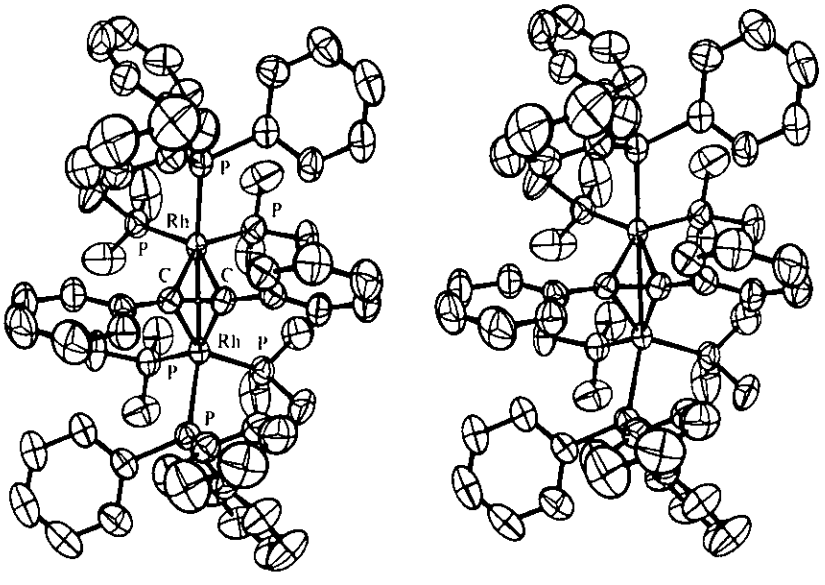
(١٠٤) لا يعني هذا ان يفهم ضمنا ان هناك ٢٥٪ خاصية s في جميع الروابط الأربع اذ أن زوايا الربط تكون بشكل يمنع ذلك ـ لكنه يعني ببساطه تكون أربع روابط سيجما (أفلاك رابطة تهجين كل منها يشتمل على s-p).

(١٠٥) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960, p. 239.

(١٠٦) M. A. Bennett, R. N. Johnson, G. R. Robertson, T. W. Turney, and P. O. Whimp, *Inorg. Chem.*, **15**, 97 (1976).



الشكل (١٣-٢٨): البناء الجزيئي
diphen ylacetylene hexacorbonyldicobalt
متوسط مسافة الرابطة كوبالت - كربون (استيلين) = ١٩٦ بيكمترا (١,٩٦ أنجستروم) من:
W.G. Sly, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 18 (1959)



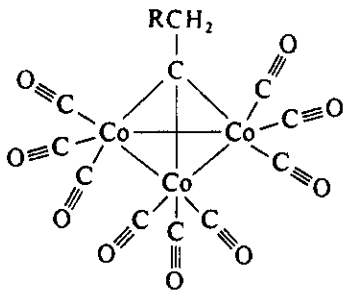
الشكل (١٣-٢٩): منظر مجسم لـ $Rh_2(\phi C \equiv C\phi)(PF_3)_4(P\phi_3)_2$.
من: M.A. Benett, *Inorg. Chem.*, **15**, 97(1976)

وتستطيع معقدات acetylene cobalt carbonyl التي تكون فيها واحدة من ذرات كربون الاستيلين متصلة بذرة هيدروجين أن تتفاعل مع حامض الهيدروكلوريك لتعطي نوعا ثالثا من المعقدات: -

$$3(RC\equiv C-H)Co_2(CO)_6 \xrightarrow[MeOH]{HCl} 2(RC_2H_2)Co_3(CO)_9 + \text{نواتج اخرى} \quad (١٣-١٠٩)$$

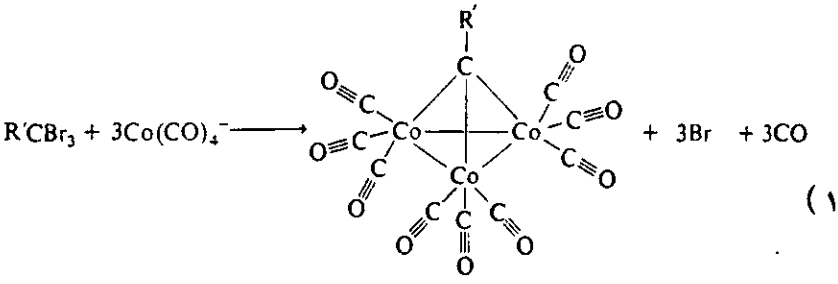
وتدل برومة هذا الناتج على ان اعادة ترتيب قد حدثت اذ أن ذرة كربون واحده

متصلة الآن مع الكوبالت : ـ



نواتج اخرى (١٣-١١٠)

وقد دعم هذا البناء أيضا بحقيقة ان نفس المركب يمكن تحضيره من ثلاثي هاليد الكيل :



(١٣-١١١)

وقد أكدت دراسة حيود الاشعة السينية لمركب الميثيل هذا البناء[١٠٧] .

وبالاضافة الى هذه الكربونيلات ثنائية وثلاثية النوى، فهناك معقدات استيلين تحتوي على ثلاث واربع ذرات فلـز (مثـل $Fe_3(RCCR)(CO)_9$ ، و $Co_4(RCCR)(CO)_{10}$) ، وفيها ينهار مفهوم الروابط المتمركزة، وتغدو شبيهة بالعناقيد (cluster) الفلزية.

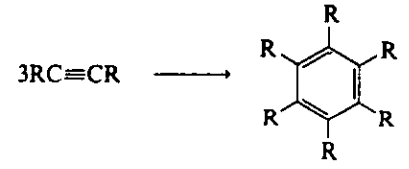
ولذرات الكربون فيها اكثر من أربع ذرات تجاورها عن قرب، لذلك لا يلائمها اي نموذج ربط تقليدي مبني فقط على روابط سيجما و/ أو باي[١٠٨] . وقد تم فصل كربيد الكربونيل غير العادي (carbonyl-carbide) الذي سبق ذكره (ص١١ ج١ ، ٣٠ج٢) . بكميات قليلة جدا من تفاعل استيلينات معينة مع triiron dodeacarbonyl . وبعض النواتج غير المتوقعة من تفاعلات الاستيلين مع كربونيلات الفلزات مبينة في الشكل (١٣-٣٠) . فقد تتفاعل مجموعة الكربونيل لتكوّن كيتونات وكينونات حلقية. وحتى الحديد ، يدخل في بناءات حلقية ، ليكوّن حلقات Ferracyclo pentadiene (FeC_4R_4) ، وهو غير الكيان (FeC_5H_5) . ويعتقد أن هذه التفاعلات، تحدث بأن يتكون اولا ناتج

(١٠٧) P. W. Sutton and L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 261 (1967).

(١٠٨) لمناقشة بعض معقدات الاسيتلين غير العادية انظر: G. E. Coates, M. L. H. Green, P. Powell, and K. Wade, "Principles of Organometallic Chemistry," Methuen, London, 1968, pp. 224–232.

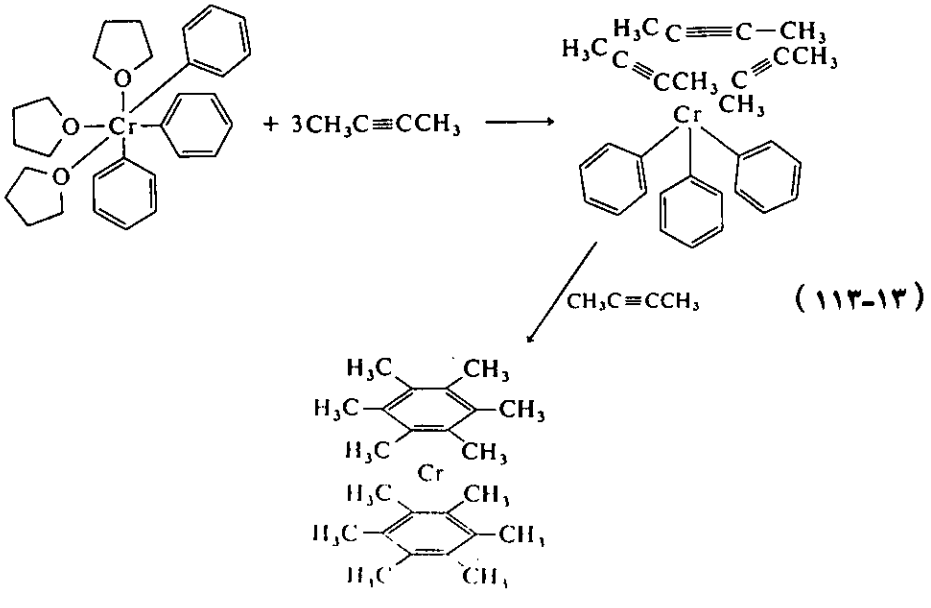
اضافة استيلين، ولكن فصل ناتج الاضافة هذا، لم يكن ممكنا، الا في حالة واحدة فقط: $Me_3SiC{\equiv}CSiMe_3Fe(CO)_4$ ، وربما كان ذلك بسبب ضخامة حجم مجموعات[١٠٩] (trimethylsilyl).

والتفاعل مع $Co_2(CO)_8$ يؤدي الى اتحاد ثلاثة جزيئات اسيتلين (trimerization) لتتكون السلسلة الجسرية غير العادية C_6 التي تتصرف كمجموعة أليل تجاه كلا ذرتي الكوبالت. وقد يتم ازدواج ذرات الكربون المتقاربة والمتصلة بذرات الكوبالت بروابط سيجما ليتم الاتحاد النهائي بتكون بنزين مستبدل. وهذا مثال للحفز في التفاعل:



(١١٢-١٣)

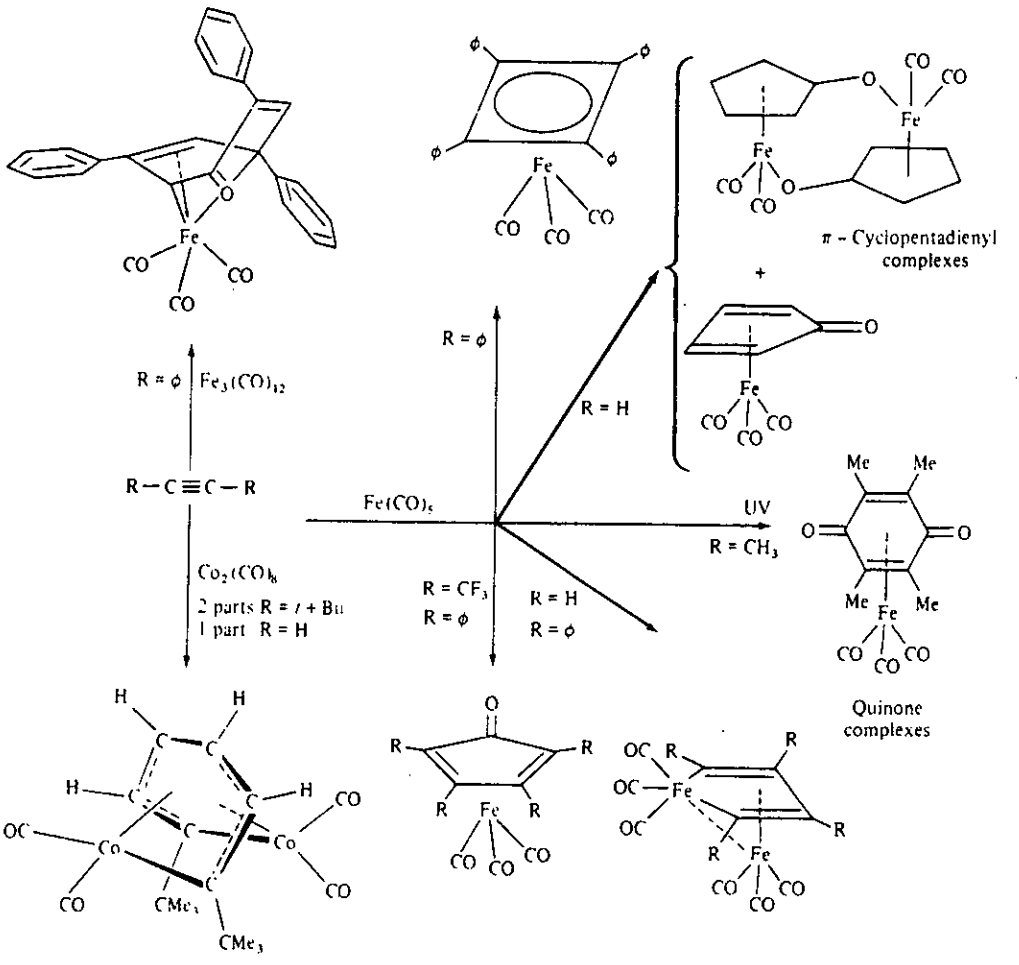
ويتم تحويل الاستيلين الى بنزين في غياب الحفازات تحت درجات حرارة عالية جدا فقط وعندها لا تتكون الا كميات ضئيلة. ويسمح تكوين معقدات فلز ـ استيلين باستمرار التفاعل بسرعة اكبر. والمثال الاخر هو معقد ثلاثي فينيل كروم الذي سبق بحثه (ص ٦٨) والذي يتفاعل كالتالي: ـ



(١١٣-١٣)

---

(١٠٩) K. H. Pannell and G. M. Crawford, *J. Coord. Chem.*, 2, 251 (1973).



الشكل (١٣-٣٠) : نواتج تفاعل الاستيلين مع كربونيلات فلزية

من : G.E. Coates *et al*, «*Principles of Organometallic Chemistry*, Methuen, london, 1968

وبما ان معقدات أرين الكروم ثابتة نسبيا فقد يمكن فصلها من التفاعل (١٣-١١٣). واذا استخدم فلز يكوّن معقدات أرين أقل ثباتا، تتكون الحلقة السداسية، ويؤدي الفلز دوره كحفاز. ومن الامثلة على ذلك الكيلات التيتانيوم (titaniumalkyls) (حفازات زيجلر Ziegler) ومعقدات النيكل (حفازات ريب Reppe). وقد كان الاهتمام بالحفازات الفلزية من القوى الدافعة لدراسة المركبات الفلزية العضوية، وهي ذات أهمية كافية لتبرر تخصيص مناقشة مستقلة لها.

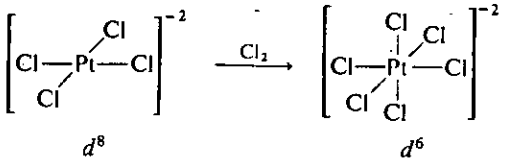
الحفز بالمركبات الفلزية العضوية[١١٠]

Catalysis By Organometallic Compounds

عدم الاشباع التناسقي

Coordinative unsaturation

لقد اقترح[١١١] أن وجود موقع تناسق خال هو الخاصة الوحيدة الأهم لحفاز متجانس. ويجب كذلك أن تكون للحفاز خواص ربط متوازنة بدقة بحيث يكون قادرا على استقبال المتصلة المرغوبة وأن لا يستقبل متصلة بديلة غير فاعلة مكانها. وينسب عمل أول أوكسيد الكربون والفوسفينات ومركبات الكبريت « كسموم »[١١٢] في الأنظمة الحفزية المختلفة الى شدة ارتباط هذه المتصلات مع الفلزات الثقيلة الموجودة في الحفازات. واحدى الطرق التي يحتفظ بها المعقد بثباته، مع أنه غير مشبع تناسقيا، تكمن في القدرة على الوجود في معقدات تناسقية مختلفة. فيبقى المعقد ثابتا، وحراً نسبيا من التفاعلات غير المرغوبة، حتى تظهر الفصيلة المناسبة، فيوسع غلافه التناسقي ليستقبلها. واذا صاحب هذا التغير في التناسق فقد شكلي للالكترونات سمي التفاعل « اضافة تأكسدية » (Oxidative addition):



(١١٤ - ١٣)

أما التفاعل المعاكس الذي ينقص فيه العدد التناسقي بينما يحصل كسب شكلي للالكترونات فيسمى « حذفا اختزاليا » (reductive elimination).

وباستخدام قاعدة العدد الذري الفعال كدليل، نستطيع أن نحدد أن الأعداد التناسقية القصوى المتوقعة (لجزيء مشبع تناسقيا) لتوزيعات الالكترونات المختلفة هي ٤ (d^{10}) و ٥ (d^8) و ٦ (d^6). ولذا فان فصيلة d^6 ثمانية السطوح هي المرشحة

---

(١١٠) لمناقشة اوفى لهذا الموضوع انظر: G. E. Coates, M. L. H. Green, P. Powell, and K. Wade, "Principles of Organometallic Chemistry," Methuen, London, 1968, Chap. X, والحاشية (١١١).

(١١١) J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 136 (1968).

(١١٢) لاحظ أن هذه المواد الكيميائية سموم في الأنظمة البيولوجية كذلك، وللأسباب نفسها تقريبا. انظر ص ٣٣٣

للحذف الاختزالي لتكوّن كيانات باعداد تناسقية أدنى وحالات تأكسد أدنى أيضا[١١٣]. وفي المقابل تكون أفضل الاختيارات للاضافة التأكسدية هي الفصائل رباعية وخماسية التناسق d^{10} و d^8.

تفاعلات الاضافة التأكسدية[١١١، ١١٤]

تكمن أوسع الامكانيات للاضافة التأكسدية في فصيلة d^8 المسطحة المربعة[١١٥]. فمع أنها ثابته جداً، الا أنها غير مشبعة تناسقيا، اذ بامكان فصائل d^8 أن تصبح خماسية التناسق باضافة بسيطة، وسداسية التناسق باضافة وتأكسد شكلي. وربما كان أشهر مثال لذلك معقد فاسكا[١١٦] (Vaska) $[Ir(CO)(P\phi_3)_2Cl]$ الذي جلب انتباها كبيرا لأنه يضيف جزيء أوكسجين في عملية قابلة للانعكاس كما أنه يخضع لتفاعلات اضافة تأكسدية عديده أخرى (الشكل ١٣-٣١).

وازدواج تفاعلات الاضافة التأكسدية مع الحذف الاختزالي يسمح للحفاز بأن يجمع معا فصيلتين وأن يساند تفاعلهما، ومن ثم يعاد توليد الحفاز الأصلي. فمثلا يعتقد أن حفاز ويلكنسون[١١٧] (Wilkinson) $[ClRh(P\phi_3)_3]$ يسلك كحفاز هدرجة على النحو التالي: ففي المحلول تتفكك احدى متصلات الفوسفين مع اضافة جزيء هيدروجين لتكوّن فصيله خماسية التناسق، $RhClL_2H_2.S$. ويستدل على تفكك احدى متصلات الفوسفين بأمرين: ـ

(١) في معقدات الفوسفين التي تعاني من اعاقة مجسامية أقل يختفي التأثير الحفزي ـ مما يدل على ان التنافر المجسامي ضروري لغرض التفكك.

(٢) في معقد اريديوم المشابه حيث رابطة الفلز ـ فوسفور أقوى (لاحظ أن طاقة تثبيت مجال المتصلة للسلسلة الانتقالية الثالثة أعلى مما للسلسلة الانتقالية الثانية) لا

---

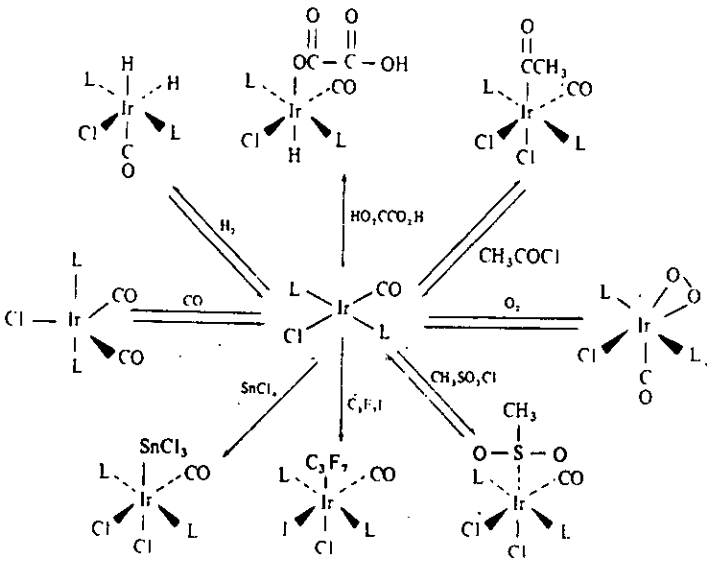
(١١٣) لا تنطبق هذه العبارة على معقدات d^6 الثابتة جدا مثل $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ حيث يكون الفرق في طاقة تثبيت مجال المتصلة بين العدد التناسقي ٦ والاعداد التناسقية الاقل كبيرا لدرجة منع حدوث الحذف الاختزالي.

(١١٤) J. Halpern, *Acc. Chem. Res.*, 3, 386 (1970).

(١١٥) لمرجع موسع عن تفاعلات الاضافة التأكسدية لنظام d^8 انظر: J. P. Collman and W. R. Roper, *Adv. Organometal. Chem.*, 7, 54 (1968), F. G. A. Stone and R. West, Eds., Academic, New York.

(١١٦) L. Vaska and J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 679 (1962); L. Vaska, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 335 (1968).

(١١٧) F. H. Jardine, J. A. Osborn, and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, *A*, 1711 (1966); 1574 (1967); S. Montelatici, A. van der Ent, J. A. Osborn, and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, *A*, 1054 (1968).

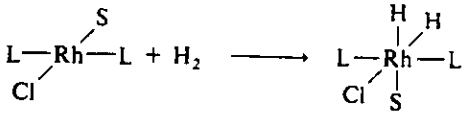


الشكل (١٣ - ٣١) : بعض تفاعلات الاضافة لمعقد

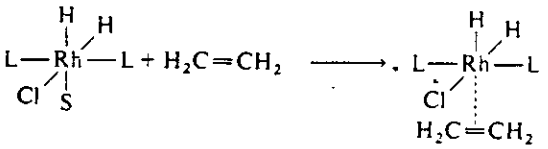
Chloro bis (triphenyl phosphine) carbonyl iridium (I) L=ϕ_3P

يحدث أي تفكك ولا يلاحظ أي حفز. ولذا يظهر أن تفاعلات الهدرجه باستخدام حفاز ويلكنسون تحدث على النحو التالي: (L = ϕ_3P) :

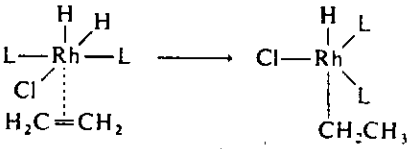
(١١٥ - ١٣)



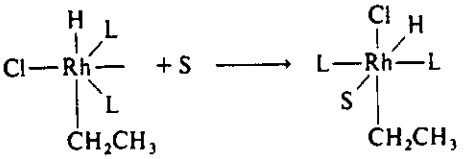
(١١٦ - ١٣)



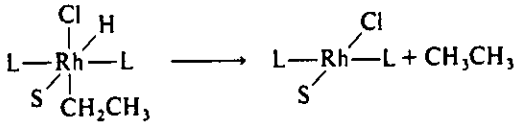
(١١٧ - ١٣)



(١١٨ - ١٣)



(١١٩ - ١٣)

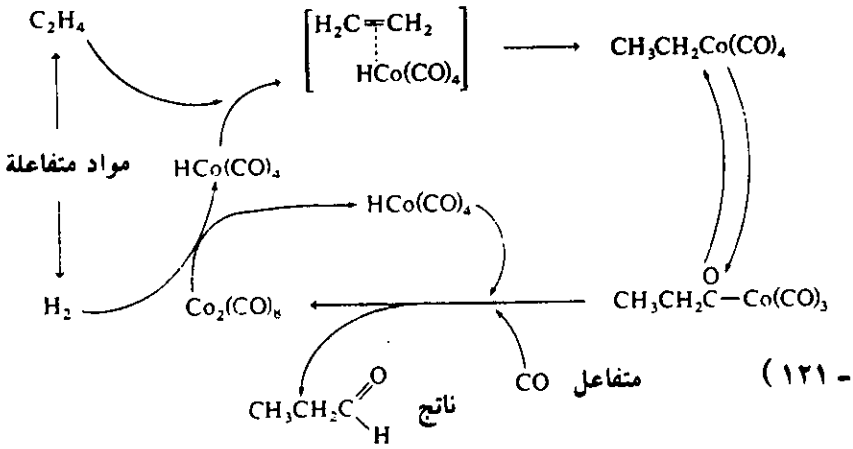


(١٢٠ - ١٣)

وهذه السلسلة من التفاعلات في الواقع أسهل نوعا ما مما قد يبدو. وقد افترض وجود المذيب والتمذيب (solvation)، وقد بني هذا الى حد كبير على ما يتوقع للتناسق الأكثر ثباتا. وقد يعتبر التفاعل أساسا اضافة تأكسدية للمواد التي تدخل في عملية الهدرجة، H_2 والاوليفين، ثم يتبع ذلك حذف اختزالي لهذه المواد لتظهر متحده في الناتج المهدرج.

وبلمرة الاوليفينات باستخدام حفازات من هذا النوع تتبع نفس الطريق باستثناء أن فصيلة الالكيل المكونة في التفاعل (١٣-١١٨) تهاجم من قبل جزيء اوليفين آخر لتستمر في بناء السلسلة.

وهناك تفاعلات مهمة ذات علاقة منها اضافة هيدروفورميل hydroformylation أو طريقة اوكسو (Oxo process). وهذه تؤدي الى اضافة الهيدروجين وأول أوكسيد الكربون عبر الرابطة الاوليفينة المزدوجة: ـ



(١٢١ - ١٣)

ويحول التفاعل الكلي الالكينات الى الالدهيدات مع اعادة توليد حفاز كربونيل الكوبالت. ويمكن اختزال الالدهيدات الناتجة الى كحول، ولذا فان هذه العملية

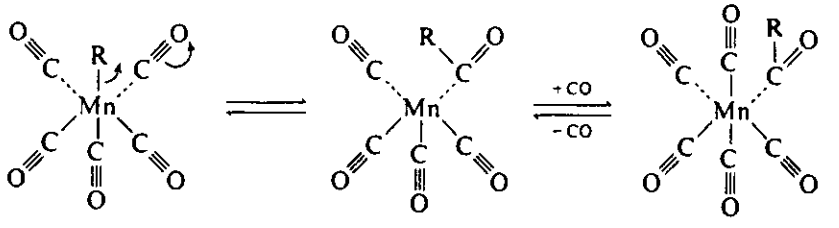
مصدر صناعي مهم لهذه المواد ذات الاستخدام الواسع.

تفاعلات الادخال (الايلاج) Insertion reactions

من أهم انواع التفاعلات المحفزة بمركبات فلزية انتقالية ذلك النوع الذي « تدخل » فيه مجموعة Y في رابطة X-Z :

$$Y + X{-}Z \longrightarrow X{-}Y{-}Z \qquad (١٢٢ - ١٣)$$

ففي المعادلة (١٣ ـ ١٢١) أدخلت مجموعة أول اوكسيد الكربون متصلة بالكوبالت بين ذرة الكوبالت ومجموعة الالكيل ـ وهذه هي الخطوة الحرجة في تكون الالدهيدات. وقد درس هذا النوع من التفاعلات. ونحن نعرف أنه مع أن أول أوكسيد الكربون الداخل يشجع التفاعل، الاّ أن الادخال كان من قبل أول أوكسيد الكربون المتصل أصلا مع الفلز. تأمل الاتزان: ـ



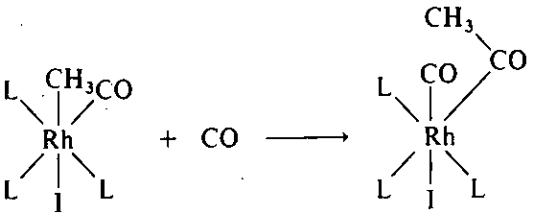
يتفاعل أول أوكسيد الكربون الداخل مع الفصيلة ذات التناسق الخماسي ويدفع الاتزان نحو الجانب الأيمن. وتستطيع متصلات أخرى مثل ثلاثي فينيل فوسفين ملء موقع التناسق الخالي وعمل الشيء نفسه.

وقد قامت شركة مونسانتو (Monsanto) مؤخرا ببناء مصنع قادر على انتاج ٣٠٠ مليون باوند (رطل انجليزي) من حامض استيك سنويا باستعمال حفاز روديوم لادخال أول أوكسيد الكربون في ميثانول. ويعتقد أن الميكانيكية كما يلي[١١٨]:

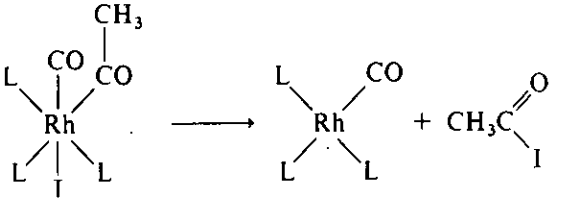
$$CH_3OH + HI \longrightarrow CH_3I + H_2O \qquad (١٢٣ - ١٣)$$

$$CH_3I + \begin{matrix} L & & CO \\ & Rh & \\ L & & L \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} L & & CH_3CO \\ & Rh & \\ L & I & L \end{matrix} \qquad (١٢٤ - ١٣)$$

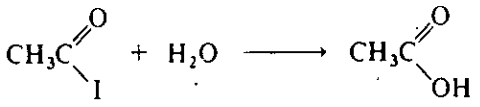
(١١٨) F. E. Paulik and J. F. Roth, *Chem. Commun.*, 1578 (1968); J. F. Roth, *Plat. Metals Rev.*, **19**, 12 (1975); D. Forster, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 846 (1976).



(١٢٥ - ١٣)



(١٢٦ - ١٣)



(١٢٧ - ١٣)

ومجموعات L هي متصلات أول أوكسيد الكربون وهالوجينات. لاحظ أن العملية عبارة عن دورة تفاعلها الصافي هو:

(١٢٨ - ١٣)

وتتضمن دورة التفاعلات اضافة تأكسدية (١٣-١٢٤) وايلاجا (١٣-١٢٥) وحذفا اختزاليا (١٣-١٢٦). أما الروديوم فيتأرجح بين حالات التأكسد +١ و +٣.

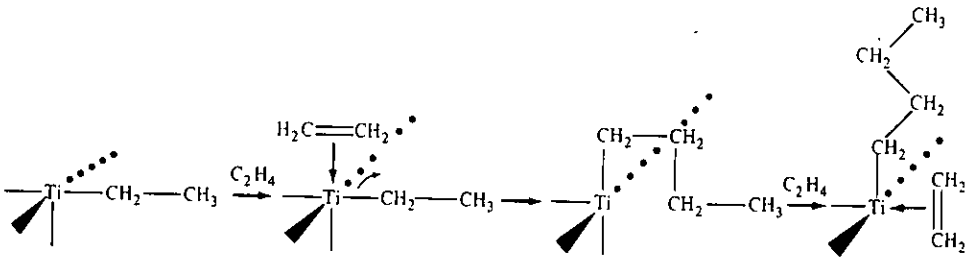
الحفز غير المتجانس Heterogeneous catalysis

جميع التفاعلات التي رأيناها حتى الآن أمثله على الحفز المتجانس. فالمتفاعلات والحفاز قابلة للذوبان في المذيب المستخدم. وهذا يعطي ميزات معينه، ومعظم الحفز بواسطة المركبات الفلزية العضوية من هذا النوع.

وكبديل، فقد يجري الحفز على سطح كما في الهدرجة المشهورة للالكينات (alkenes) على البلاتين. وعلى العموم، فهذا ليس ذا صلة وثيقة بالكيمياء الفلزية العضوية، الا أننا سنضمن المناقشة موضوعين مهمين.

يحضر حفاز زيجلر ـ ناتا (Ziegler-Natta) بمفاعلة رباعي كلوريد تيتانيوم $TiCl_4$ مع ثلاثي ايثيل الومنيوم Et_3Al لتتكون مادة ليفية مؤلكلة alkylated جزئياً. وحيث ان مجال تناسق التيتانيوم غير مملوء، فانه يتصرف كحامض لويس، متقبلا الايثلين

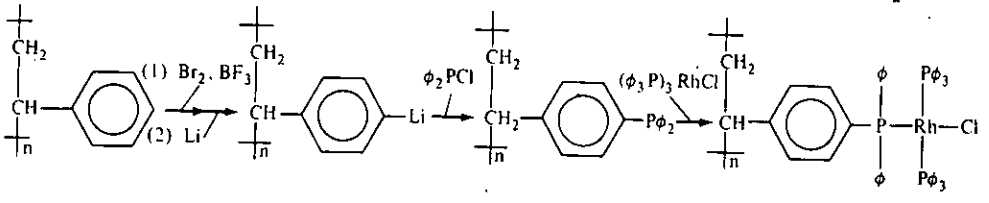
كمتصلة أخرى. ويستمر التفاعل نوعا ما حسب اسلوب حفاز ويلكنسون المبحوث اعلاه باستثناء أن مجموعة الايثيل (بدل ذرة الهيدروجين) تنتقل الى الايثلين: -



(١٢٩ - ١٣)

وقد حاول عدد من الباحثين مؤخرا الجمع بين الفوائد الحفزية للحفز المتجانس والفوائد الميكانيكية للحفازات غير المتجانسه، وهي القدرة الأكبر على استرجاعها واعادة استغلالها. فعندما نتعامل مع فلزات ثمينة مثل الروديوم فان هذا العامل مهم جدا في عملية الانتاج.

ومن الطرق لتحقيق هذا الجمع بين الفوائد أن توصل حفازات «متجانسه» الى سطح ماده مبلمره مثل بولي ستايرين. فمثلا يعالج حفاز ويلكنسون على النحو التالي[١١٩]: -



(١٣٠ - ١٣)

وقد جرى تحضير شبيه غير متجانس لحفاز الروديوم المستخدم في تحضير حامض استيك[١٢٠]، ويظهر، من حيث المبدأ، أن أي حفاز متجانس سيعمل في نظام غير متجانس اذا عومل بالطريقة المناسبة[١٢١].

(١١٩) R. H. Grubbs, L. C. Kroll, and E. M. Sweet, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A7, 1047 (1973); K. Kochloefl, W. Liebelt, and H. Knözinger, *Chem. Commun.*, 510 (1977).

(١٢٠) كمراجع انظر: K. K. Robinson *et al.*, *J. Catalysis*, **27**, 389 (1972).

(١٢١) انظر: J. C. Bailar, Jr., *Cat. Rev. Sci. Eng.*, **10**, 17 (1974); Z. M. Michalska and D. E. Webster, *Plat. Metals Rev.*, **18**, 65 (1974).

الجزيئات المتذبذبة[١٢٢] Fluxional Molecules

يميل الكيميائيون الى التفكير بلغة البناءات الجزيئية الثابتة. وقد انطلقت وجهة النظر هذه من استخدام نماذج الكرات والقضبان، ودعمت بالفحص المستمر للبناءات الجزيئية بأساليب تعطي صورة لحظية للجزيء، ومنها حيود الأشعة السينية[١٢٣]. ومع أن أهمية الاهتزازات الجزيئية قد اتضحت منذ زمن بعيد الآ أن أهمية الجزيئات المتذبذبة[١٢٤] لم تقدر الا مؤخرا. وتختلف الجزيئات المتذبذبة عن غيرها بأن لها اكثر من ترتيب يتفق مع الحد الأدنى من الطاقة. فقد توجد عدة حدود دنيا كهذه، كما يمكن الوصول اليها بطاقات حراريه عاديه. وكمثال بسيط جدا، تأمل روابط الهيدروجين المتماثلة وغيرالمتماثلة (ص ٣٦٣-٦ ج ١). فاذا اعتبرت أيونات الفلوريد في أيون HF_2^- ساكنه نسبيا مقارنه بالهيدروجين الأخف كثيرا، فان حركة الأخير تعتبر كتقريب أول، اهتزازاً في منخفض طاقة (الشكل ١٣-٣٢) وان متوسط موقعه في منتصف المسافة بين أيوني الفلوريد. وفي المقابل، يكون لروابط الهيدروجين غير المتماثلة منخفضان للطاقة يستطيع الهيدروجين أن يهتز فيهما (الشكل ١٣ - ٣٢) كما أن الاثارة الحرارية تمكنه أحيانا من القفز من منخفض الى آخر[١٢٥]. وفي مثل هذا النظام قد نجد الهيدروجين في احدى المنخفضات أو الآخر بأساليب قياس «لحظية». واذا كان حاجز الطاقة بين التوزيعين صغير، فان النظام يعتبر متذبذبا.

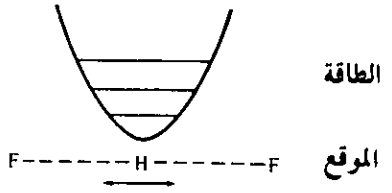
---

(١٢٢) F. A. Cotton, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 257 (1968); K. Vrieze and P. W. N. M. van Leeuwen, *Progr. Inorg. Chem.*, **14**, 1 (1971), S. J. Lippard, Ed., Wiley (Interscience), New York.

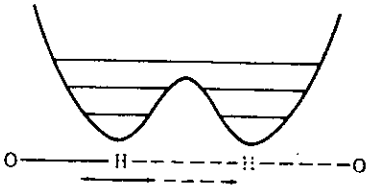
(١٢٣) من الواضح ان البناء لا يحدد «لحظيا» بتقنيات حيود الاشعة السينية. لذا فان «لحظية» تشير الى حقيقة أن الفترة الزمنية التي تتفاعل فيها الموجه التي تتعرض للحيود مع الكترونات الجزيء متناهية القصر بالنسبة لتردد الحركات الذرية. انظر المناقشة ص ٩٥ لتوضيح اكثر عن أهمية السلم الزمني.

(١٢٤) يشمل هذا التعريف جميع الجزيئات-غير الجامدة (من الناحية الكيميائية المجسمة) التي لها حدود دنيا متشابهة وترتيبات عند تلك الحدود الدنيا بما في ذلك جزيئات مثل PF_5 المبحوثة في الفصل الخامس. وبعض الكيميائيين لا يوسع العبارة لتشمل مثل هذه الجزيئات ويحصر مفهومها في الجزيئات المبحوثة هنا حيث تنكسر الروابط ويعاد تكونها، ولا يقتصر الامر على احداث اضطراب فيها.

(١٢٥) بقصد التبسيط أظهر منخفضا الجهد بعمق متساو. لكن هذا غير صحيح بشكل عام بالنسبة لرابطة هيدروجينية (مثل O–H..N–). الا ان جميع الترتيبات لنظام متذبذب تكون فعلا متساوية الطاقة ولها منخفضات جهد متعادلة.



الشكل (١٣-٣٢): طاقة ذرة الهيدروجين وموقعها في نظام HF_2^- المتماثل. ومتوسط موقع ذرة هيدروجين بين أيونات الفلوريد.



الشكل (١٣ - ٣٣): طاقة ذرة الهيدروجين وموقعها في نظام رابطة هيدروجينيه غير متماثل. ويظهر الهيدروجين في مخطط الموقع في منخفض الجهد الأيسر، ويمثل الخط المتقطع معدل موقع ذرة الهيدروجين في نصف الزمن الثاني. ارتفاع حاجز الطاقة نوعي ولا يقصد به تمثيل نظام معين.

وقد درس موترتيز[١٢٦] (Muetterties) العلاقة بين فترة حياة بناء جزيئي معين والطرق الفيزيائية المختلفة لدراسة بناءات الجزيئات (الجدول ١٣-٣). فأساليب الحيود «لحظيه» ($١٠^{-١٨}$ الى $١٠^{-٢٠}$ ثانيه) بمعنى أن التفاعل بين الجزيء والموجه المتعرضة للحيود يجري في فترة زمنية قصيره جدا بالنسبة للحركة الجزيئية. ومن الواضح أن هذه الفترة الزمنية تتعلق بتفاعل واحد، وأن التجربة الفعلية يجب أن تستغرق فترة زمنية أطول لجمع البيانات.

والبناء الذي يشير اليه المثال هو معدل موزون لجميع الترتيبات الجزيئية الموجودة، وهو ما يظهر عادة كقطع ناقص حراري (thermal ellipsoid) للحركة. ففي جزيء كالموصوف في الشكل (١٣-٣٣) اذا كانت المستويات الأعلى محتلة، فان ذرة الهيدروجين ستكون منتشرة على كامل السعة الاهتزازية. واذا كان المستوى الاهتزازي الأدنى محتلا، فان ذرة الهيدروجين ستبدو «كنصف ذرة» في أحد المنخفضين و «نصف ذرة» في الآخر.

(١٢٦) E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, 4, 769 (1965); *Acc. Chem. Res.*, 3, 266 (1970).

الجدول (١٣-٣)- السلم الزمني للتقنيات المستخدمة في تحديد البناء

التقنيات		السلم الزمني التقريبي (ثانية)
الحيود الالكتروني	Electron diffraction	$١٠^{-٢٠}$
الحيود النيوتروني	Neutron diffraction	$١٠^{-١٨}$
حيود الاشعة السينية	x-ray diffraction	$١٠^{-١٨}$
الاشعة فوق البنفسجية	Uitraviolet	$١٠^{-١٥}$
الطيف المرئي	Visible	$١٠^{-١٤}$
الاشعة تحت الحمراء - رامان	Infrared-raman	$١٠^{-١٣}$
طنين الغزل الالكتروني (أ)	Electron spin resonance	$١٠^{-٤}$ - $١٠^{-٨}$
الطنين النووي المغناطيسي (أ)	Nuclear magnetic resonauce	$١٠^{-١}$ - $١٠^{-٩}$
طنين القطب الرباعي (أ)	Quadrupole resonance	$١٠^{-١}$ - $١٠^{-٨}$
موسبور (الحديد)	Mossbauer	$١٠^{-٧}$
الشعاع الجزيئي	Molecular beam	$١٠^{-٦}$
الفصل التجريبي للمتشكلات	Experimental separation of isomers	$١٠^{-٢}$

(أ): تحدد حساسية السلم الزمني بالانظمة الكيميائية التي تخضع للدراسة

المصدر: E.L. Muetteties, *Inorg. Chem.*, **4**, 769 (1965)

وبنفس الطريقة، فان الاساليب المطيافية التي تستخدم الاشعة فوق البنفسجية او المرئية او تحت الحمراء تكون عادة اسرع بكثير من الاهتزازات او التحولات بين الجزيئات، ويُظهر الطيف متوسطا موزونا للفصائل الموجودة (لاحظ أشرطة الامتصاص العريضة في الطيف المرئي لمعقدات الفلزات الانتقالية) (انظر ص ٥٤٥ جـ ١).

أما بقية الاساليب المطيافية فانها أبطأ وقد تكون الفترة الزمنية للتفاعل مشابهة لفترة حياة الجزيئات الموجودة. وبالامكان الآن دراسة طبيعة التغيرات التي تحدث بواسطة هذه التقنيات. وقد استخدم الطنين النووي المغناطيسي اكثر من غيره من الاساليب، لكنها جميعا ذات فائدة كبيرة في دراسة الجزيئات المتذبذبة.

ولقد أثبتت تقنيات الطنين النووي المغناطيسي بانها ذات قيمة كبيرة في دراسة الجزيئات المتذبذبة. وهناك حالتان محددتان اعتمادا على سرعة التحول[١٢٧]. تأمل جزيئا فيه بيئتان للبروتونات ولا يحدث فيه تحول اطلاقا. فسيكون هناك خطا طنين[١٢٨] يفصلهما فرق Δ يعكس الفرق في البيئة بين الموقعين. ومن الناحية الاخرى، اذا حدث التحول بتردد كبير بالنسبة للفاصل Δ، فان غزل البروتون لا يكاد يغير طوره في الفترة الفاصلة بين وجوده في موقع معين الى أن يعود الى ذلك الموقع ثانية. وبالنسبة لاستجابة البروتون، فانه يسلك وكأنه في بيئة متوسطة ويظهر خط واحد عند متوسط التردد.

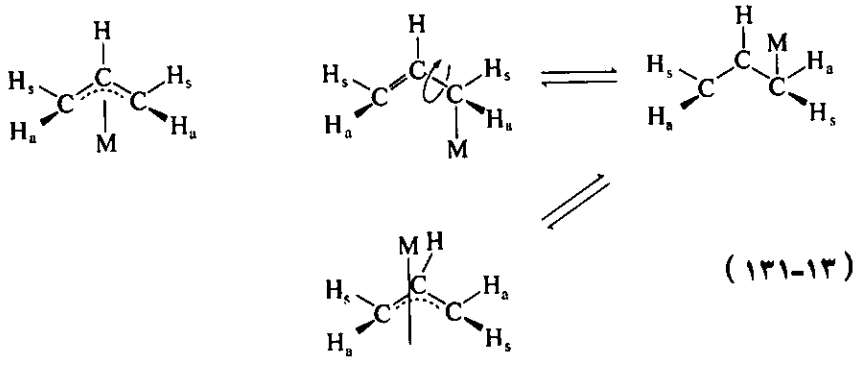
ولنعد الى الحالة المحددة، ذات المواقع الثابتة، فاذا أمكننا أن نجمد جزيئاً بترتيب معين لمدة قصيرة، فاننا نستطيع أن نقيس الطيف المتميز بخطوط خاصة لكل موقع. واذا سمحنا للجزيء بعد ذلك أن يتذبذب، نلاحظ أن الخطوط المنفصلة سابقا ستندمج في خط واحد متوسط. وهذا النوع من التفكير، لا يتحقق في المختبر، ولكن نستطيع أن نعالجه بتغيير درجات الحرارة، وبالتالـــي تغيير سرعة حركة الجزيء الذي يخضع للدراسة. وكمثال لتطبيق هذه التقنية تأمل معقد البّل ثلاثي الهابتو. فعند درجـات حـرارة منخفضـة ينتـج طيـف طنين مغنـاطيسي للبروتـون كما في الشكـل (١٣-٣٤). ويمثل الخطان الثنائيان (doublets) الكبيران ذرتي هيدروجين (Hs) في مواضع مجاورة(*Cis, syn*) بالنسبة لذرة الهيدروجين الخامسة، وذرتي الهيدروجين (Ha) في أوضاع مضادة *(trans, antl)* لذرة الهيدروجين الخامسة. وبما أن المركب جامد، فان كلا من انواع الهيدروجين الثلاثة سيعطي انزياحا كيميائيا (Chemical shift) متميزا اعتمادا على بيئته. فذرات الهيدروجين الطرفية ستنشطر بتأثير ذرة الهيدروجين الخامسة الطرفية الى خطين مزدوجين. اما الاشارات المضاعفة (Multiplets) فتمثل ذرة الهيدروجين الخامسة المنشطرة بذرات الهيدروجين الاربعة الاخرى.

الشكل (١٣-٣٤): طيف مميز لنظام البّل ثلاثي الهابتو.
من: G.E. Coates, *etal, Principles of Organometallic*

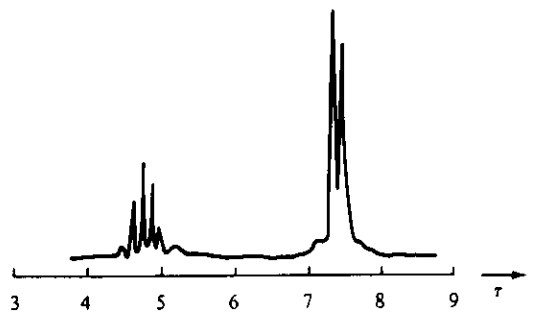
(١٢٧) لمناقشة أوفى انظر: A. Carrington and A. D. McLachlan, "Introduction to Magnetic Resonance," Harper & Row, New York, 1967, Chap. XII.

(١٢٨) هذه الخطوط قد تنشطر بافعال غزل - غزل متبادل.

وعند التسخين، يتغير الطيف المبين في الشكل (١٣-٣٤) باندماج الاشارتين الثنائيتين الى اشارة ثنائية واحدة (الشكل ١٣-٣٥). ويدل هذا الطيف على ان هناك نوعان فقط من الهيدروجين في الزمن المعدل: اربع ذرات هيدروجين طرفية متكافئة وذرة هيدروجين واحدة غير طرفية. وهذا قد ينتج عن سرعة التحول في الجزيء.



(١٣١-١٣)



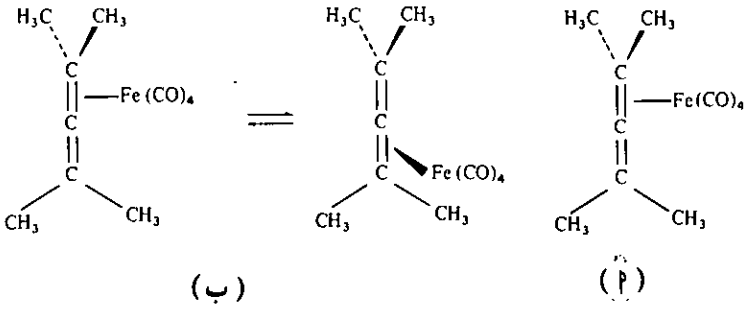
الشكل (١٣-٣٥): طيف لنظام البّل متذبذب يبين أثر معدل الزمن على ذرات الهيدروجين الطرفية الاربع.

من: G.E. Coates *etal, Principles of Organometallic Chemistry»*, Methuen, london, 1968.

وفي مثل هذا النظام الذي يتحول بسرعة يفقد التمييز بين Hs و *Ha*

وقد وجد نظام مشابه نوعا، وهو معقد بين رباعي ميثيل اللين tetramethylallene وكربونيل الحديد (الشكل ١٣-٣٦ أ). فتحت ٦٠°م يبدي طيف الطنين البروتوني المغناطيسي ثلاث قمم بنسب ١ :١: ٢ تمثل ذرات الهيدروجين المجاورة الثلاث وذرات الهيدروجين المضادة الثلاث، وست ذرات هيدروجين في السطح المتعامد مع رابطة كربون - حديد. وعند رفع درجة الحرارة، تندمج الخطوط الى طنين واحد، يمثل البيئة المتوسطة لذرات الهيدروجين الاثنتي عشرة حيث

تنتقل ذرة الحديد حول نظام باي في الاللين (الشكل ١٣-٣٦ ب)



الشكل (١٣-٣٦): Tetramethylalleneiron tetracarbonyl

وكذلك فقد يخضع نظام باي الحلقي للسلوك المتذبذب. فمثلا قد يكون لسايكلو بنتاديينيل زئبق بناءان، كما في الشكل (١٣-٣٧)، حيث يمثل الأول زئبقا ثنائي التكافؤ برابطة سيجما مع مجموعتي C_5H_5 (معقدات هابتو أحادي). ويمثل الثاني بناءا أيونيا[١٢٩] مشابها لمركب المغنيسيوم (معقد هابتو الخماسي). ويتوقع للبناء (١٣-٣٧ أ) ثلاثة انواع من الطنين الهيدروجيني بنسب ١ : ٢ : ٢ بينما تتكافأ ذرات الهيدروجين في (١٣-٣٧ ب). ويتكون طيف الطنين المغناطيسي النووي للمعقد عند درجة -٧٠م° من خط واحد مما يدل على تكافؤ البروتونات. ومن جهة ثانية، فان طيف الاشعة تحت الحمراء اكثر تعقيدا ولا يتفق مع البناء ذي التماثل العالي (١٣-٣٧ ب). ولذا أرتؤي[١٣٠] ان روابط الحلقة - الزئبق تخضع لتحول مستمر وقد ايدت هذه النقطة اعمال حديثة اخرى[١٣١]: ويعتقد ان عملية مشابهة تحدث في

(١٣٢)
Monohapto clopentadienyl pentahaptocyclo pentadienyldicarbonyl iron

ويعتقد ان انتقال ذرات الحديد يحدث عن طريق سلسلة من ازاحات ١-٢،١[١٣٢]

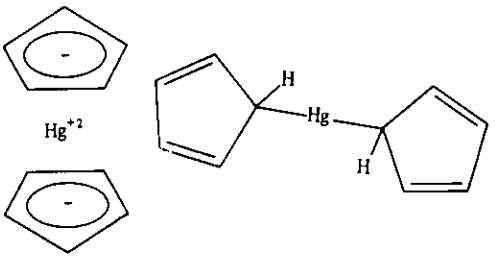
---

(١٢٩) لا يستطيع الزئبق ان يكون مركب فلزوسين تساهمي دون استخدام أفلاك عالية الطاقة (وسيكون العدد الذري الفعال = ٩٠ اكثر من ٨٦ لـ Rn).

(١٣٠) G. Wilkinson and T. S. Piper, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 32 (1956); T. S. Piper and G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 104 (1956).

(١٣١) E. Maslowsky, Jr., and K. Nakamoto, *Inorg. Chem.*, **8**, 1108 (1969); F. A. Cotton and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7281 (1969).

(١٣٢) G. Wilkinson and T. S. Piper, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 32 (1956); T. S. Piper and G. Wilkinson, *ibid.*, **3**, 104 (1956).



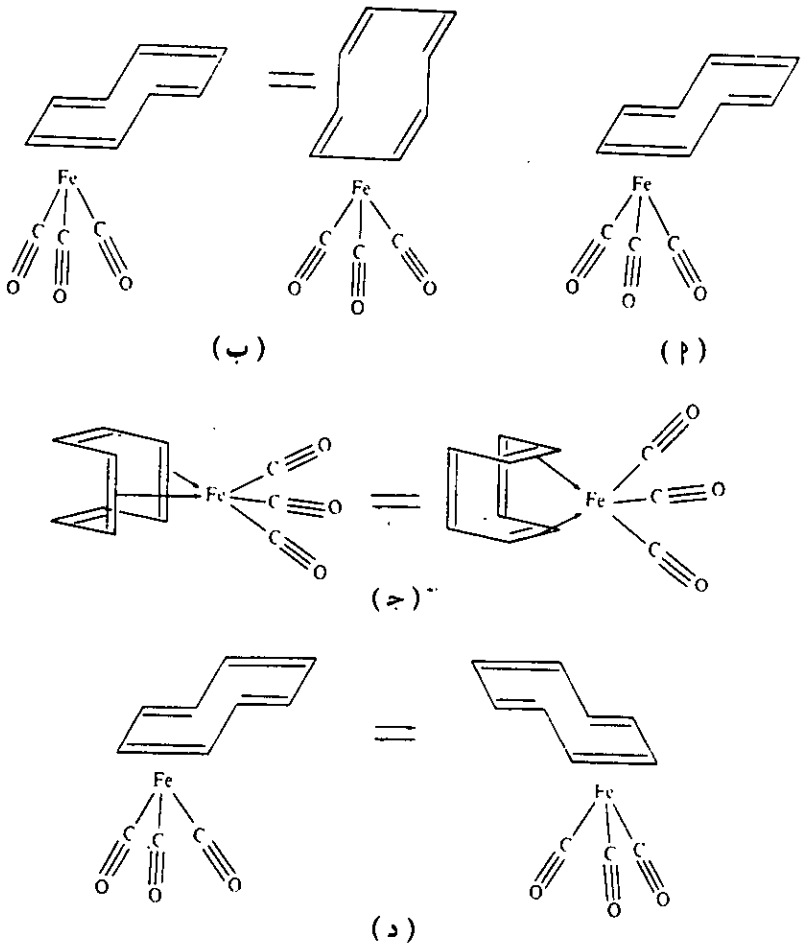
(ب) (أ)

الشكل (١٣-٣٧): البناءات الممكنة لـ: bis (cyclopentodienyl) mercury

(أ) معقد الهابتو الاحادي
(ب) معقد الهابتو الخماسي.

ومن الأنظمة التي درست بتوسع معقد ثلاثي كربونيل فلز مع سايلكـــواوكتاتترين (Cyclooctatetraene metal tricarbonyl) مثـــل المعقـــد المحضر في المعـــادلـــة (١٣-٩٦). وكان اول معقد يحضر من هذا النوع هو معقد الحديد. وأول تفسيرات للبناء كانت مبنيه على أساس تكافؤ البروتونات، واقترحت حلقات سايكلواوكتاتترين مسطحه. الا أن تعيين البناء بالاشعة السينية قد اظهر انه (ناتج اضافة) ١،٣ - ديين (الشكل ١٣-٣٨ أ). وقد تلت ذلك سلسلة من الآراء حول ميكانيكيات التذبذب الممكنـة لايجاد معـدل البيئـات البروتـونيـة في الجزيء. وللسهـولـة تسمـى البنـاءات والميكانيكيات المختلفة (الشكل ١٣-٣٨) على النحو التالي: (١) ازاحة - ١،٢، الانتقال الحلقي الدائري، مبني على بناء مشابه لذلك في حالة الصلابة، (٢) بناء متصل خلال روابط مـزدوجـة عبر حلقيـة (transannular) (١،٥) يتحـول بمكيـانيكيـة تأرجحية (flipping mechanism)، (٣) قفـزة عبر حلقية (ازاحة ١،٥) لذرة الحديد في بناء يشبه ما في حالة الصلابة. وقد كانت دراسات الطنين النووي المغناطيسي لمركب الحديد غير حاسمة اذ لم يكن ممكنا ان ينفصل الطيف حتى عند درجة حرارة - ١٤٥°. وقد حضر كـوتـون وزملاؤه(١٣٣،١٣٢) مـركـب الروثنيـوم المشـابـه الذي يعيد ترتيب بنائه (rearranges) بمعدل أبطأ من مركب الحديد. وعند التبريد انفصل طيف الطنين المغناطيسي النووي، مؤكدا ميكانيكية الازاحة - ١،٢ لمعقد الروثنيوم. ومن المفروض ان الميكانيكية نفسها تعمل كذلك في معقد الحديد.

(١٣٣) F. A. Cotton, A. Davison, T. J. Marks, and A. Musco, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6598 (1969). والمراجع فيها



الشكل (١٣-٣٨): البناءات والميكانيكيات المقترحة لـ [(COT) Fe $(CO)_3$]
(أ) البناء الجزيئي في حالة الصلابة (ب) ازاحة - ١،٢، (جـ) الميكانيكية التأرجحية (د) قفزة عبر حلقية.

أسئلة PROBLEMS

(١٣-١) اقترح صيغاً معقولة لجزيئات تحتوي واحداً او أكثر مما يلي:

(أ) ذرة (ذرات) كروم، (ب) مجموعة (مجموعات) سايكلوبنتاديينيل، (ج) مجموعة (مجموعات) كربونيل، (د) مجموعة (مجموعات) نيتروسيل.

(١٣-٢) اقترح اكثر الصيغ قبولا لجزيء يحتوي على واحد أو أكثر من:

(أ) ذرة (ذرات) حديد، (ب) مجموعة (مجموعات) سايكلو بنتاديينيل، (ج) مجموعة (مجموعات) كربونيل.

(١٣-٣) اقترح طرق تحضير معقولة لـ: (أ) $Mo(C_6H_6)_2(CO)_3$

(ب) $Mo(C_6H_6)_2$، (ج) مركب يحتوي على $[Co(C_5H_5)_2]$

(د) $SiH_3Co\ (CO)_4$

(١٣-٤) زن المعادلات (١٣-٣) - (١٣-٥) الموجودة في ص ٢٤).

(١٣-٥) احسب العدد الذري الفعال ل $HRu\ (P\phi_3)_2$ مفترضا ان المتصلات الاربع ترتبط بروابط سيجما. على أساس قاعدة العدد الذري الفعال اقترح بناءا بديلا

J.C. McConway *et al. Chem., Commun.*, .327 (1974)

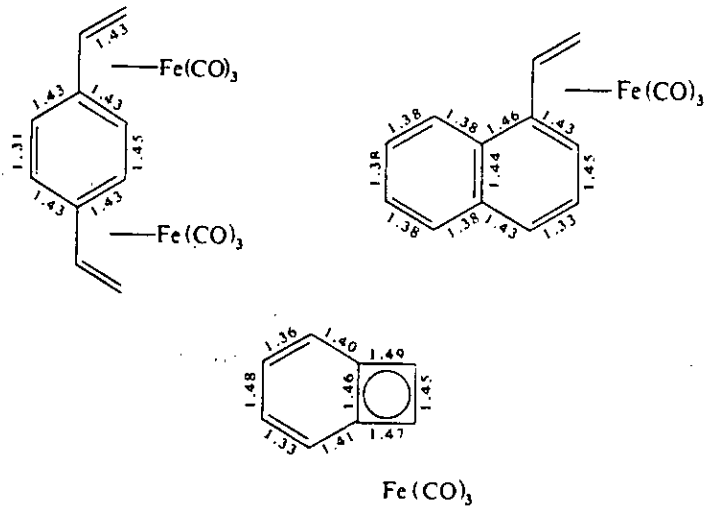
(١٣-٦) اقترح بناءاً معقولا ل $[Co(C_6H_6)\ (CO)_2]^+$.

(١٣-٧) باستخدام الشكل (١٣-١٣)، ما هو عدد الالكترونات غير المزدوجة الذي تتوقعه في: -

(أ) cp_2Ti^+، (ب) cp_2Cr^+، (ج) cp_2Cr

(١٣-٨) اقرأ الجزء الاول من هذا الفصل ومرة اخرى (أ) حدد أي جزء من مركبات سايكلوبنتاديينيل المذكورة تتمشى مع قاعدة العدد الذري الفعّال، (ب) سمّ جميع مركبات سايكلوبنتاديينيل مستعملا طريقة هابتو في التسمية.

(١٣-٩) لقد بين ديفيد وبتيت (R.E. David&R. Pettit) أن في عدد من معقدات هيدروكربون اروماتي - كربونيل الحديد روابط C-C ذات اطوال مختلفة (قصيرة وطويلة). والامثلة هي: -



اقترح تفسيراً لهذه الظاهرة [*J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 716 (1970).]

(١٣-١٠) عند مفاعلة cp_2Mn مع أوكسيد النيتريك ينتج $cp_3Mn_2(NO)_3$. ويظهر الاخير امتصاصات في الاشعة تحت الحمراء عند ١٤٩٧ cm^{-1} و ١٧٢٠ cm^{-1} وشريطين عريضين في طيف الطنين المغناطيسي البروتوني شدتها النسبية ٢ : ١ . اقترح بناءا له. [T. S. Piper and G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 38. 136 (1956); R. B. King and M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, **3**, 791 (1964).]

(١٣-١١) هنالك ميل في الكيمياء الفلزية العضوية لاستخدام اوصاف وتعبيرات وصفية قصيرة. ومع أن كثيراً من ذلك يعتبر لغة اصطلاحية (لجماعة الكيميائيين) ولا يسمح له بدخول المراجع الرسمية، الا أنها شائعة الاستعمال في التخاطب. تحقق اذا كنت تستطيع ان تتعرف على المصطلحات التالية والتي ينطبق كل منها على مادة مبحوثة في هذا الفصل:

(أ) شطيرة مفتوحة الوجه Open - faced sandwich

(ب) شطيرة ضخمة Super Sandwich

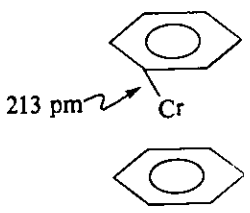
(ج) شطيرة طويلة Club Sandwich

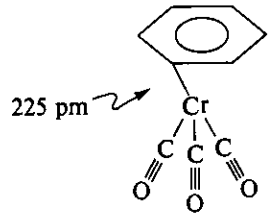
(د) أزّازة حلقية (أي تحدث أزيزاً) ringwhizzer

(هـ) جسر فوقي fly - over bridge

(و) شطيرة بثلاث طبقات triple decker sandwich .

(١٣-١٢) لبعض مركبات الكروم الأرينية البناءات التالية:

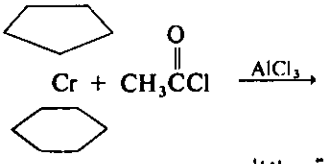




ناقش اطوال الروابط على اساس نموذج ربط باي.

G.E. Coates, M.L.H. Green, and K. Wade; "Organometallic Compounds," Methuen, London, 1968, Vol. II, pp.171-173

(١٣-١٣) ما هي النواتج التي تتوقعها للتفاعل التالي: -



للتعرف على الجواب غير المتوقع انظر:

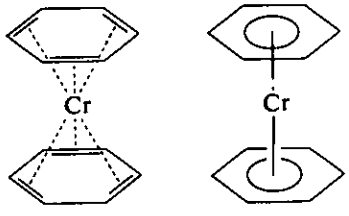
P.L. Pauson, «Organometallic Chemistry»

St. Matrins Press, New york, 1967, P.140

(١٣-١٤) عندما تنظر الى الشكل (١٣-١٧) قد تشك ان هناك خطأ مطبعيا في حالة $Ni_3cp_3(CO)_2$. لماذا كان هذا البناء «شاذا» بصورة كافية لتحملك على البحث عن خطأ محتمل؟

(١٣-١٥) ناقش الفرق بين صياغتين للمركب $Cr(C_6H_6)_2$ هما

dibenzene chromium (A) bis(hexahaptocyclohexatriene) chromium (B)



(B) (A)

هل تمثل هذه فصائل كيميائية مختلفة او أنها مسألة لفظية فقط؟ اقترح طرقا تجريبية للتمييز بين (A) و(B).

(١٣-١٦) عند مفاعلة $Co_2(CO)_8$ مع الليثيوم في ثنائي ايثيل ايثر تنتج بلورات

حمراء صيغتها الاولية هي $LiCo_3(CO)_{10}$، وينطلق اول اوكسيد الكربون. ويظهر مركب الليثيوم ثلاثة أنواع متميزة من عصابات امتصاص الكربونيل في المناطق ٢٠٨٠-٢٠٠٠، ١٨٥٠، ١٦٠٠ cm^{-1}. اقترح بناءا ممكنا.

S.A. Fieldhouse, *et al.*, Chem. *Commun.*, 181(1970)

(١٣-١٧) المركبات التالية معروفة:

$(C_4H_4)(C_5H_5);(C_5H_5)_2Fe.(C_6H_6)Mn(C_5H_5);(C_7H_7)Cr(C_5H_5)$;

افترض اننا نرغب في تحضير مركب يحتوي على سايكلوبنتاديينيل وحلقة ثلاثية. اقترح محاولة لتحضير مثل هذا المركب.

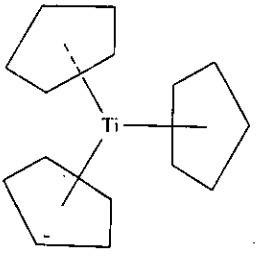
[M. D. Rausch, R. M. Tuggle, and D. L. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4981 (1970); R. M. Tuggle and D. L. Weaver, *Inorg. Chem.*, **10**, 1504 (1971).]

(١٣-١٨) هل تتمشى المركبات $Rh_6(CO)_{16}$، $Co_6(CO)_{16}$ مع قاعدة العدد الذري الفعال أم لا؟ اقترح التعديلات اللازمة.

(F.R. Cerey and L.F *Duhl, J.Am. Chem. Soc.*, **85**, 1202(1963).

(١٣-١٩) ظهر في الطبعة الاولى من هذا الكتاب رسم للمركب

tris (cyclopentadienyl) titanium:



اذا اخذت هذه الصورة للمركب بحرفيتها، فلماذا تبدو صورة ساذجة لهذه الجزيء؟ اقترح تعديلا مناسبا.

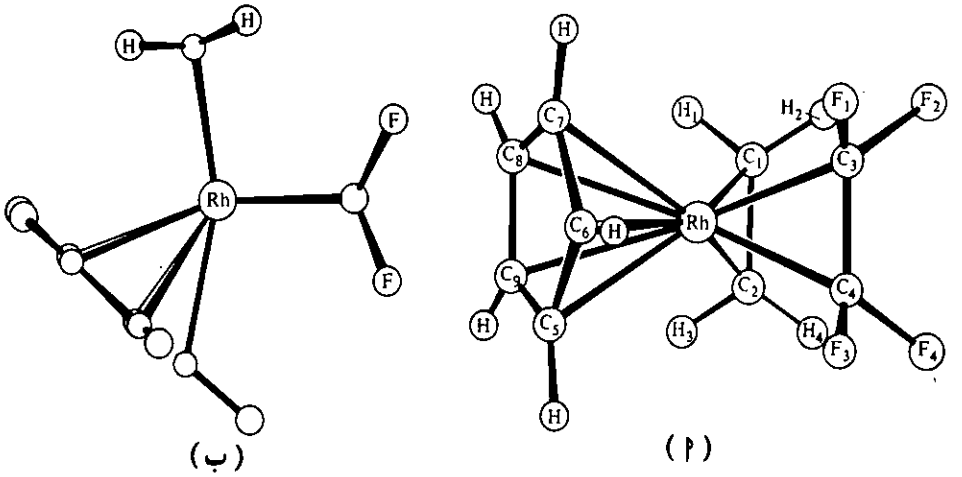
C.R. Lucas, *Chem. Commun.*, 97(1973)

(١٣ - ٢٠) أعط مثالا لـ (أ) تفاعل اضافة تأكسدية، (ب) حذف اختزالي، (جـ) تفاعل ايلاج، (د) جزيء متذبذب (هـ) حفز متجانس.

(١٣ - ٢١) يوضح الشكل (١٣ - ٣٩) البناء الجزيئي لـ $(C_5H_5)Rh(C_2H_4)(C_2F_4)$ وضح نسب الكميات (Stoichiometry) المكونة لهذا

المركب وهندسة بنائه. L.J.Guggenberger and R.Cramer,

J.Am.Chem.Soc.,**94**, 3[illegible] (1972)



الشكل (١٣ - ٣٩): البناء الجزيئي لـ (C_2H_4) (C_2F_4) Rh (C_5H_5)

(أ) رسم منظوري يبين متصلة سايكلوبنتاديينيل ومتصلتي اوليفين،

(ب) منظر على طول محور مواز لروابط C=C. ولذلك تكون ذرات النصف السفلي منكسفة (eclipsed) بالذرات العليا. لاحظ أن ذرات الفلور في C_2F_4 منحنية بعيدا عن الفلز اكثر من ذرات الهيدروجين في C_2H_4.

من: L.J.Guggenberger and R.Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** ,3779(1972)

(١٣ - ٢٢) إذا تفاعل مول واحد من $(\phi_3P)_2$ Pt (C_2H_4) مع مولين من BF_3، ينطلق الايثلين بكمية مطابقة للحساب ويجري امتصاص BF_3 كليا. والناتج مركب واحد، احادي الجزيء (مونومر) في المذيب ثنائي كلوروميثان. ضع صيغة للناتج وعلل الربط فيه.

M.Fishwick, H.Nöth, W.Petz, and M.G.H. Wallbridge, Inorg *Chem.*,15,490 (1976).

الفصل الرابع عشر

السلاسل، الحلقات الأقفاص والعناقيد غير العضوية

Inorganic Chains, Rings, Cages, and Clusters

يجب أن يكون من الواضح من الموضوعات المبحوثة سابقا في الفصول ٤-١٣ (في الجزء الاول والثاني) أنه لا يوجد تمييز قاطع بين الكيمياء العضوية وغير العضوية. ولا تكون الحدود الفاصلة في أي حال أقل تميزاً مما هي عليه في مركبات اللافلزات. فالبعض مثل الهاليدات والاكاسيد مركبات غير عضوية نموذجية ولكن البعض الآخر مثل مركبات اللافلزات مع مجموعات عضوية يدعى عادة «مركبات عضوية»[١].

وتصبح المسألة أكثر تعقيداً لميل بعض اللافلزات الى مشابهة الكربون في خواص معينة. وفي هذا الفصل ستناقش كيمياء اللافلزات المتعلقة بخاصية واحدة وهي ميلها إلى انشاء سلاسل وحلقات وأقفاص. وتبدي معظم الفلزات ميلا أقل لانشاء مركبات من هذا النوع ولذا فان أطوال السلاسل وأحجام الحلقات المكونة محدودة جداً.

السلاسل Chains

اذا كانت هناك خاصية واحدة للكربون تمكن من تخصيص فرع فريد من الكيمياء مكرّس لعنصر واحد[٢]، فهي ميله الى انشاء سلاسل كبيرة. وهذه الظاهرة نادرة في بقية الجدول الدوري، مع أن مجانسات الكربون واللافلزات ذات الصلة تبدي هذا الميل بدرجة أقل. وبالرغم من حقيقة عدم وجود أي حاجز ديناميكي حراري لتكون سلسلة طويلة من السيلانات (Silanes) Si_nH_{2n+2} ، إلا أن تحضيرها وتمييزها مسألة صعبة. فهي صعبة الاستخدام لانها تختلف عن البرافينات في فاعليتها، فالتفاعلان (١٤-١) و (١٤-٢) يبدو أن متشابهين.

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2} O_2 \longrightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O \qquad (١٤-١)$$

$$Si_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2} O_2 \longrightarrow nSiO_2 + (n+1)H_2O \qquad (١٤-٢)$$

وكل منهما مساند ديناميكيا حرارياً للسير الى اليمين. والاختلاف المهم الذي لا

---

(١) أقل ما يقال في هذا المجال أن التسميات غير دقيقة. ولذا فان من الشائع التمييز بين «المركبات الفوسفوريه العضويه» مثل ϕ_3P, $Me_2P(S)P(S)Me_2$ و «المركبات الفوسفورية غير العضوية»، مثل PCl_3, $Na_5P_3O_{10}$ فمع أن الاخيره تنتمي الى ميدان الكيمياء غير العضوية، الا أن الكيميائي المهتم بالأولى جدير بأن يعتبر نفسه كيميائيا غير عضويا كجدارته بأن يكون كيميائيا عضويا.

(٢) هذا طبعا تعريف ضعيف للكيمياء العضوية. فحتى أبسط المركبات العضوية تحتوي على كربون وهيدروجين ولا يستطيع الكميائيون غير العضويين أن يقاوموا الاشارة الى أن معظم الأجزاء المهمة في الكيمياء العضوية تتضمن عادة مجموعات وظيفية «غير عضوية» تحتوي على الاوكسجين والنيتروجين والكبريت ـ الخ.

يظهر في معادلة اتحاد العناصر هو طاقة التنشيط التي تجعل البرافينات خاملة من الناحية الحركية بالمقارنة مع السيلانات ذات الفاعلية العالية[٣]. وتبرز تعقيدات أخرى في السيلانات من حيث ايجاد طرق مناسبة للتحضير وصعوبات في الفصل[٤]؛ ومع ذلك فقد أمكن تمييز مركبات من n=١ الى n=٨ بما في ذلك السلاسل المتصلة والمتفرعة.

والمركبات ذات السلاسل الطويلة المفلورة والمكلورة معروفة الى حد $Si_{10}Cl_{22}$ (الذي يمكن أن يقطر تحت ضغط منخفض ودرجة حرارة ٢١٥-٢٢٠م دون أن يتحلل). وهناك مثال آخر يوضح أن هناك عوامل أخرى متعددة غدا عن قوة رابطة Si-Si معينة، وهي الثبات الأكبر لمشتقات السيلان المستبدل بمجموعات كبيرة. فمثلا، يمكن تقطير Si_2Br_6 دون تحلل على درجة حرارة ٢٦٥م°، ولكن C_2Br_6 يتحلل الى C_2Br_4 و Br_2 على درجة ٢٠٠م°[٥].

وكيمياء الجرمانات (Germanes)، مشابهة لكيمياء السيلانات التي بها أطوال سلاسل معتدلة. إلا أن لمجانسات الكربون الأثقل قوة محدودة جداً على انشاء السلاسل (Catenation)، فثنائي ستانان (distannane) معروف، ولكنه غير ثابت. واما بلمبان (Plumbane) PbH_4 فهو ذو ثبات لا يكاد يذكر، وبالتالي لا نتوقع مشابهات أثقل، مع أنه أمكن تحضير مركب $Pb(Pb\phi_3)_4$ المهم.

وتكّون بعض اللافلزات الأخرى مثل النيتروجين والفوسفور والكبريت سلاسل بذرات قليلة، الا أن كيمياءها غير مهمة بصورة عامة. أما سلسلة السلفانات HS_nH (Sulfanes) فهي اكثر طولا، ولكن السلاسل التي تحتوي على اكثر من حوالي نصف دزينة من الذرات لم تتميز جيداً بعد[٦]. وأما ثنائي فوسفين P_2H_4 فهو مشهور، ولكن

(٣) الاختلاف في طاقة التنشيط قد يوصف نوعيا باضافة لهب ثقاب الى المعادلة (١٤ - ١) مقارنة مع مجرد السماح للاوكسجين بملامسة السيلانات في المعادلة (١٤ - ٢). وقد بين أحد المؤلفين[١] أن أحد المتطلبات الرئيسية لتحضير سيلانات أعلى هو قدر كبير من الشجاعة والجرأة.

(٤) B. J. Aylett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 2, 249 (1968), H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Eds., Academic, New York. This article may be consulted for further information on current work in silicon hydride chemistry. ويمكن الرجوع الى هذه المقالة أيضا لمعلومات اضافية عن أبحاث جديدة في كيمياء هيدريد السيليكون

(٥) لمناقشة اضافية عن ثبات مركبات السيليكون السلسلية، انظر: A. G. MacDiarmid, in "New Pathways in Inorganic Chemistry," E. A. V. Ebsworth, A. G. Maddock, and A. G. Sharpe, Eds., University of Cambridge Press, London, 1968, Chap. 8.

(٦) O. Foss, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 2, 237 (1960), H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Eds., Academic, New York.

لم يتم سوى مؤخراً الحصول على دليل قاطع عن وجود ثلاثي الفوسفين PH_2PHPH_2 ورباعي الفوسفين $(PH_2PHPHPH_2)$[٧]. وهذه الفوسفينات العديدة (Oligphasphines) تتبلمر بسهولة الى مواد صلبة صفراء، يفترض أن تحتوي على سلاسل فوسفين، وأن كانت لم تميز بصورة جيدة بعد[٨].

$$P_2H_4 \longrightarrow \frac{1}{x}(PH)_x + PH_3 \qquad (١٤-٣)$$

أما الاوكسجين، فلا يكوّن سلاسل بها أكثر من ثلاث ذرات، وعدد هذا النوع من المركبات المعروف قليل، وجميعها من صنف ثلاثي اوكسيد ثنائي (الكيل كلي الفلورة) bis(perfluoroalkyl) trioxides CF_3OOOCF_3[٩].

والصور التآصلية (allotropes) في الكبريت والسيلينوم التي تحتوي على سلاسل حلزونية معروفة. ويعتقد أن الفوسفور الاحمر يكون سلاسل طويلة ولكن بناءها الدقيق غير معروف. والمعروف عن الهالوجينات أنها تكوّن سلاسل ثابتة بصورة معتدلة في أنيونات بولي هاليد، وأشهر مثال لها، هو أنيون يوديد الثلاثي I_3^-. وستبحث الهالوجينات بصورة مستقلة في الفصل الخامس عشر. وهناك عدداً كبيراً من اللافلزات يكون جزيئات تحتوي على رابطة X–X بسيطة:
As_2R_4, $HOOH$, $ClSSCl$, B_2Cl_4, N_2H_4, P_2I_4, هالوجينات X_2 الخ. وهذه عموما ثابتة نسبيا الا أنها عرضة للهجوم من متفاعلات أو حتى حفازات تستطيع أن تكسر رابطة X–X:

$$R_2AsAsR_2 + X_2 \longrightarrow 2R_2AsX \qquad (١٤-٤)$$

$$Cl_2BBCl_2 + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow Cl_2BCH_2CH_2BCl_2 \qquad (١٤-٥)$$

$$Cl_2 + OH^- \longrightarrow ClOH + Cl^- \qquad (١٤-٦)$$

$$HOOH + [H]\,(\text{عوامل مختزلة}) \longrightarrow 2H_2O \qquad (١٤-٧)$$

$$H_2PPH_2 \xrightarrow[NH_3]{\text{سائل}} PH_3 + (PH)_x \quad (\text{تقريبي}) \qquad (١٤-٨)$$

$$H_2NNH_2 + O_2 \xrightarrow{[Cu^{+2}]} N_2 + 2H_2O \qquad (١٤-٩)^{(١٠)}$$

(٧) M. Baudler, H. Ständeke, and M. Kemper, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **388**, 125 (1972).

(٨) انظر: R. B. Callen and T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4122 (1969) والمراجع فيها.

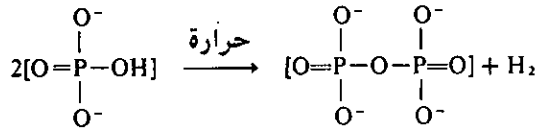
(٩) F. A. Hohorst *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3866 (1973).

(١٠) يمكن ان يسند تكون N_2 (وليس كسر الرابطة كما في الأمثلة الأخرى) الى الرابطة الثلاثية القوية جدا في جزيء النيتروجين.

وأخيراً، هناك كيمياء موسعة عن روابط فلز ـ فلز تطورت مؤخراً، وهي مهمة الى درجة أهلتها للمعالجة بصورة مستقلة (ص ١٧٧).

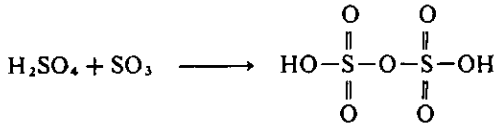
السلاسل غير المتجانسة Heterocatenation

مع أن هناك ندرة في المركبات غير العضوية التي تبدي قدرة حقيقية، على انشاء السلاسل، الا أن ظاهرة السلاسل غير المتجانسة أو السلاسل المبنية من ذرات متبادلة من عناصر مختلفة منتشرة. وابسطها تلك التي تتكون بازالة الماء من الحوامض أو أملاح للحوامض: ـ

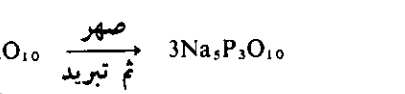


(١٠-١٤)

ومثل ازالة الماء هذه، كانت تتحقق في السابق بتسخين أملاح حوامض الفوسفات البسيطة وبالتالي كان الناتج يدعي بايرو وفوسفات، (Pyrophosphate) (Pyro من اليونانية وتعني النار). ومع ازدياد عدد البولي فوسفات $(P_nO_{3n+1}^{-n-2})$ المعروفة، أصبحت التسمية المفضلة ثنائي الفوسفات (n=٢)، ثلاثي الفوسفات (n=٣) – الخ. وبالنسبة لمركبات كثيرة سلاسلها غير متجانسة هناك طرق تحضير أبسط من إزالة الماء بالحرارة: ـ



(١١-١٤)



(١٢-١٤)

والبولي فوسفات المتكاثفة مثل ثلاثي فوسفات الصوديوم ذات أهمية صناعية كبيرة حيث أنها الآن تستخدم بأطنان كثيرة في صناعة المنظفات. وهي في هذا تقوم بوظيفة تعديل درجة الحموضة PH وتكون معقدات مع الأيونات المسببة لعسر الماء مثل Ca^{+2} و Mg^{+2}[١١].

---

(١١) ثلاثي فوسفات الصوديوم هو الان المادة الكيميائية المستخدمة بكميات كبيرة جدا في صناعة المنظفات. ويستخدم فوسفات ذو وزن جزيئي عالي يعرف باسم ملح جراهام (كثيرا ما يسمى خطأ «هكساميتا فوسفات») كمزيل لعسر الماء ويدعى كالغون (Calgon). لمناقشة اضافية عن الانيونات المتعددة من هذا النوع انظر: ـ

E. Thilo, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 4, 1 (1962), H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Eds., Academic, New York; and J. R. Van Wazer, "Phosphorus and Its Compounds," Wiley (Interscience), New York, 1958, Vols. I, II.

والجزء الثاني من المرجع الاخير مكرس لكيمياء الفوسفور الصناعية.

ويكوّن السيليكون عدداً من المركبات المحتوية على أنيونات غير متجانسة السلاسل. وهذه ذات أهمية كبيرة في بنية معادن مختلفة، حيث أن حوالي ثلاثة أرباع القشرة الارضية مكون من سيليكون واوكسجين. وأنيونات السيليكات البسيطة SiO_4^{-4} (أورثوسيليكات) (orthosilicates) (الشكل ١٤-١ أ) ليست شائعة في المعادن، مع أنها موجودة في الاوليڤين (Olivine) $(Mg, Fe)_2SiO_4$، وهو أحد مكونات البازلت (basalt) المهمة، وهو أوفر مكونات الصخور المكونة من تدفق الصهارة البركانية. ومن المعادن الاخرى المحتوية على أيونات أورثوسيليكات منفصلة[١٢] الفناسيت (Phenacite) $(BeSiO_4)$، والويليميت (Willemite) (Zn_2SiO_4)، والزركون (Zircon) $(ZrSiO_4)$. ومجموعة العقيق الأحمر، جارنت (garnets) الكبيرة، مكونة من معادن لها الصيغة العامة: $M_3^{II}M_2^{III}(SiO_4)_3$ حيث M^{II} قد يكون Ca^{+2} أو Mg^{+2} أو Fe^{+2} و M^{III} هو Al^{+3} أو Cr^{+3} أو Fe^{+3}.

والمعادن المحتوية على أنيون بايروسيليكات أو ثنائي سيليكات $Si_2O_7^{-6}$ (الشكل ١٤-١ب) غير شائعة مع أن بعضها معروف: الثورتفيتيت (thortveitite) $Sc_2Si_2O_7$ والهيمورفيت (hemimorphite) $Zn_2(OH)_2Si_2O_7$ بالاضافة الى فزيوفياتيت (vesuvianite) والابيدوت (epidote) اللذين يحتويان على أيونات SiO_4^{-4} و $Si_2O_7^{-6}$. وتظهر الدرجة التالية في التعقيد في أنيونات ما يسمى بالميتاسيليكات (metaslicates) الذي له بناء حلقي[١٣] وله الصيغة العامة $(SiO_3)_n^{-2n}$ وهو موجوده في بنيوتيت (benitoite) $BaTiSi_3O_9$، وكتابليت (Catapleite) $Na_2ZrSi_3O_9$ وديوبتيس (dioptase) $6H_2O$. $Cu_6Si_6O_{18}$ والبيريل (beryl) $Be_3Al_2Si_6O_{18}$.

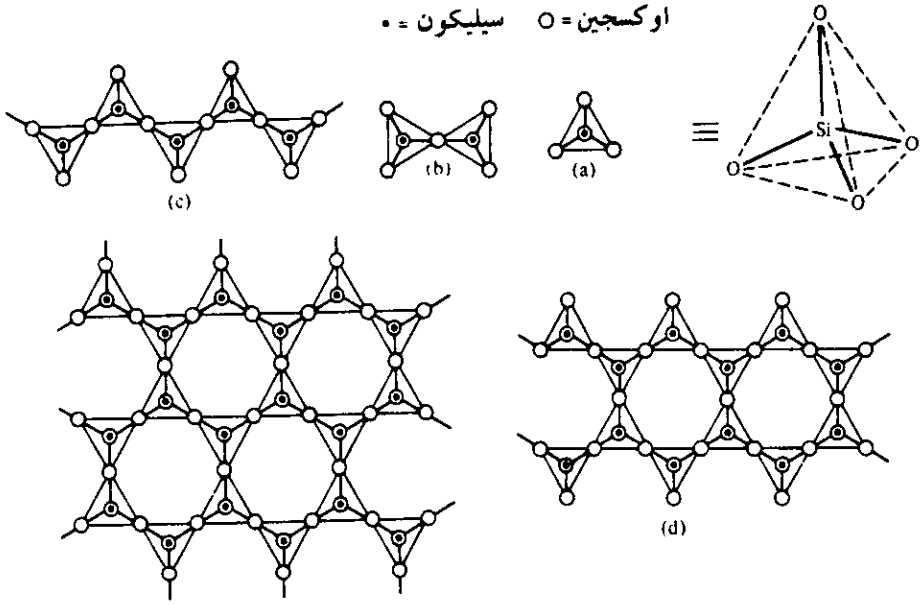
أما السلاسل اللامتناهية، التي لها الصيغة $(SiO_3)_n^{-2n}$، فموجوده في معادن تسمى بايروكسينات (Pyroxenes). وفي هذه السلاسل تتشارك ذارت السليكون مع ذرات سيليكون مجاورة في ذرتين من ذرات الاكسجين الاربع المكونة للتناسق رباعي السطوح (الشكل ١٤-١ حـ). واذا حدثت مشاركة أخرى بذرات الاوكسجين مع

---

(١٢) هذه المعادن تحتوي أنيونات سيليكات (منفصله) بمعنى أنه لا توجد هناك سلاسل -Si-O-Si-O-Si-O وهناك خاصية تساهمية كبيرة في رابطة فلز ـ سيليكات، ولذا لا تعتبر هذه المركبات $2M^{+2}[SiO_4]^{-4}$ مشابهة لـ $M^{+}[ClO_4]^{-}$ مثلاً. ومن بعض الجوانب تشبه السيليكات السلسليه (أو البناءات الاعلى) التي حلت فيها ذرات فلز آخر محل بعض ذرات السيليكون.

(١٣) ستبحث السيليكات الحلقية فيما بعد في الجزء الخاص بأنظمة الحلقات غير العضوية.

نصف ذرات السيليكون، يتكون بناء سلسلي مزدوج أو شريطي (double chain or band structure): وهذا البناء موجود في الامفيبولات (amphiboles) (الشكل ١٤-١ د). وتتضمن الامثلة على الاول انستاتيت (enstatite) $MgSiO_3$، وديوبسيد (diopsud) $CaMg(SiO_3)_2$، وخام الليثيوم سبودومين (spodumene). وبناء الامفيبولات اكثر تعقيداً، اذ يحتوي على الوحدة الاساسية $Si_4O_{11}^{-6}$ مكررة بالاضافة الى الفلز وأيونات الهيدروكسيد، فمثلا، تريمولیت (tremolite) $Ca_2Mg_5(OH)_2(Si_4O_{11})_2$.



الشكل (١٤-١): بناءات سيليكون متنوعة: (أ) رباعي السطوح SiO_4. وعندما يحمل شحنة -٤، فهو أيون الاورثوسيليكات (ب) انيون ثنائي السيليكات(١) جزء من سلسلة واحدة لا متناهية $(SiO_3)_n^{-2n}$ (د) جزء من سلسلة مزدوجة أو شريط لا متناهي $(Si_4O_{11})_n^{-6n}$. (هـ) جزء من صفيحة أو البناء الطبقي $(Si_2O_5)_n^{-2n}$.

والوصل الاضافي بالمشاركة التامة لثلاث ذرات اوكسجين لكل ذرة سيليكون (المشابه للارتباط عبر الحافة بين أشرطة أمفيبول كثيرة) يؤدي الى بناءات صفائحية (الشكل ١٤-١ هـ) وهذا يعطي الصيغة الاولية $(Si_2O_5)_n^{-2n}$. وللكثير من المعادن الهامة بناء السيليكات الصفائحي، ومنها الكاولين (Kaolin) $Al_2(OH)_4Si_2O_5$،

والتلك (talc $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$، وأصناف الميكا (micas): بيوتيت (bio tite) $K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})$، وموسكوفيت (mucovite) $KAl_2(OH)_2(AlSi_3O_{10})$. ويمثل الاخير ظاهرة عامة في معادن **السيليكات**، الا وهي احلال الالومنيوم مكان ذرة أو أكثر من ذرات **السيليكون**. وما دام التعادل الكهربائي محافظاً عليه بتعديل عدد و/أو شحنات الانيونات فان البناءات تبقى ثابتة تماماً. والحد النهائي في الوصل العرضي (Cross-linking) ومشاركة ذرات الاوكسجين بين ذرات **السيليكون** هو المشاركة التامة لذرات الاوكسجين الاربع في كل SiO_4 رباعية السطوح ليتكون بناء هيكلي. ويؤدي هذا الى الصيغة $(SiO_2)_n$ أو ثاني أوكسيد **السيليكون** ويوجد ثاني اوكسيد **السيليكون** في عدة أشكال مثل الكوارتز (quartz) الثابت من الناحية الديناميكية الحرارية على درجة حرارة **الغرفة**، والترايديميت (tridymite)، والكريستوباليت (cristoblite) بالاضافة الى أنواع كثيفة تتكون تحت ضغط عال. وتحتوي هذه جميعا على **سيليكات** رباعية السطوح مع مشاركة كاملة لكن مع ترتيبات وصل مختلفة للاشكال رباعية السطوح. واخيراً، يوجد ثاني اوكسيد **السيليكون** يضاً كزجاج مع عدم ترتيب في الاشكال رباعية السطوح، ولذا لا يوجد ترتيب ممتد.

وإذا استبدلت بعض ذرات **السيليكون** بذرات المينوم فلا يبقى الهيكل متعادلا كهربائيا بل يصبح أيونيا ويجب أن يعوض عن توزيع الشحنة بأيونات موجبة مناظرة. وهناك ثلاثة اصناف مهمة من معادن هيكل **سليكيات** الالمنيوم: الفيلدسبار (feldspar) والزيوليت (zeelite) والالترامارين (ultramarines) (اللازورد). والفيلدسبار ذو الصيغة العامة $M(Al,Si)_4O_8$، أهم المعادن المكونة للصخور حيث تشكل حوالي ثلثي الصخور النارية مثل الجرانيت (granite) الذي هو مزيج من الكوارتز والفيلدسبار والميكا. وفي الحالة التي تكون منها M أيونا أكبر مثل K^+ أو Ba^{+2} يكون فيها نظام التبلور أحادي الميل (monoclinic system):

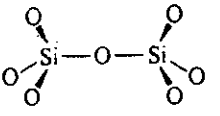
اورثوركلاز (orthoclase) $K(AlSi_3O_8)$ وسيلزيان (Celsian) $Ba(Al_2Si_2O_8)$. ويحتوي الفيلدسبار ثلاثي الميل (trickinic) أو البلاجيوكلاز (plagioclase) على أيونات أصغر مثل Na^+ و/أو Ca^{+2}. ومن الامثلة الالبيت (albite) $Na(AlSi_3O_8)$ والانورثيت (anorthite) $Ca(Al_2Si_2O_8)$، وهي من الناحية العملية ذات تشابه بلوري. وهناك تكوينات وسطية معروفة حيث تحل Ca^{+2} و Al^{III} محل Na^+ و Si^{IV}. وانواع الزيوليت (Zeolites) معادن من هياكل سيليكات الالمنيوم ذات الصيغة العامة

$M_{x/n}{}^{+n}[Al_xSi_yO_{2x+2y}]^{-x}\cdot zH_2O$ وهـذه تتميـز ببنـاءاتهـا المفتوحة والتي تسمح بتبادل الكاتيونات وجزيئات الماء. ولكل من انواع الزيوليت الطبيعية والمصنعة تطبيقات واسعة كمبادلات للكاتيونات (cationexchangers)، حيث تستطيع الايونات الانتقال بحرية خلال البناء المفتوح. وبعض الكاتيونات تلائم الفجوات أكثر من البعض الآخر. وبالاضافة، فان بعض انواعها تسلك كمصفاة جزيئية (molecular sieves)، اذا أزيح جميع الماء الممتز في الفجوات. واعتماداً على حجمها يمكن أن تمتز انتقائيا في هذه الفجوات جزيئات مختلفة غير مشحونة، ومنها CO_2 و NH_3، والمركبات العضوية. ولذا فان الهيكل الزيوليتي يسلك من بعض النواحي بصورة مشابهة للقفص الاحتوائي (Clathrate cage)، باستثناء أنه يجب أن تكون الجزئيات الممتزة قادرة على الدخول خلال الفتحة المعدة، لا أن يتكون القفص حولها. وكذلك تمتز انتقائيا تلك الجزيئات التي تكون صغيرة لدرجة تسمح بدخولها، مع أنها كبيرة لدرجة كافية، تمكنها من أن تتلاءم مع القوى القطبية وقوى فان ديرڤال الكبيرة.

والصنف الاخير من هياكل سيليكات الالمنيوم يتكون من الالترامارين (اللازورد). وهذه تتميز بالهيكل المفتوح والالوان العميقة. وتختلف عن النوعين السابقين بأن لها أنيونات «حرة» مثل Cl^- و SO_4^{-2} و S^{-2} موجودة في الفجوات. ويبدو أن هذه الانيونات هي المسؤولة عن الالوان حيث أنها تتغير اذا جرى استبدال (للانيونات)، ولكن ليس هناك تفسير بسيط لمصدر اللون.

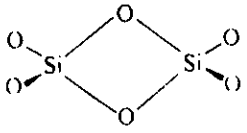
وليست دراسة المعادن السيليكية مهمة جداً من أجل فهم أفضل لشروط تكونها وجيوكيميائها فحسب، بل من حيث المبادىء البنائية، ومن اجل تحضير بناءات جديدة غير موجودة في الطبيعة (أنواع الزيوليت واللازورد المصنعة) ايضاً[١٤].

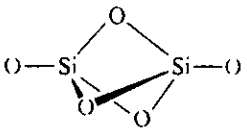
وفي جميع السيليكات المبحوثة أعلاه، كانت مشاركة ذرات الاوكسجين بين الاشكال رباعية السطوح في الوضع القمي فقط:



(١٤) لمناقشة أوفى عن معادن السيليكات انظر: A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry," 4th ed., Oxford University Press, London, 1975, Chap. XXIII.
وقد ضمن ويلز أيضا صورا مجهريه مجسمه لنماذج تبين رص الأشكال رباعية السطوح للسيليكات.

ولا تعرف أية حالات تمت فيها مشاركة الحواف أو الوجوه:





وقد وصف باولنج[١٥] (Pauling) مجموعة قواعد مبنية على نموذج أيوني. ومع أن نموذجا الكتروستاتيكيا صرفا للسيليكات والمركبات المشابهة غير مقبول حالياً، الا أن قواعد باولنج لا تزال دقيقة بصورة معقولة ما دامت الشحنات الجزئية على الذرات كبيرة لدرجة تجعل التنافرات الالكتروستاتيكية ذات شأن. ومثل هذه التنافرات تعمل ضد المشاركة بين الاشكال رباعية السطوح في الحواف أو الاوجه حيث أن هذا يضع المراكز الموجبة قريبة من بعضها البعض.

وهناك سلسلة غير متجانسة غير عادية، $(SN)_x$، اكتشفت عام ١٩١٠ ولكنها لم تعط الاهتمام المفصل الا مؤخراً. ويتركز الاهتمام فيها على حقيقة أنه مع أنها مكونة من ذرتين لافلزيتين، الا أن لنيتريد الكبريت المبلمر (ويدعى أيضاً بولي ثيازيل) (Pelythiaziyl) بعض الخواص الفيزيائية للفلزات. ويحضر هذا المركب من رباعي نيتريد الكبريت الرباعي (tetrasulfur tetranitride) (انظر ص ١٤٦):

$$S_4N_4 \xrightarrow{Ag} S_2N_2 \longrightarrow (SN)_x \qquad (١٣-١٤)$$

فيضغ S_4N_4 في خط تفريغ فوق صوف من الفضة على درجة حرارة ٢٢٠م° ويجمع S_2N_2 على أصبع بارد على درجة حرارة – ١٩٥م°. ثم يتسامي الى مصيدة على درجة حرارة الصفر المئوي، حيث يتبلمر ببطء كمادة ذهبية لامعة[١٦]. والناتج نقي من الناحية التحليلية، وهذا النقاء ضروري لتظهر له خواص فلزية بدرجة عالية: التوصيل ٢,٥×١٠^{٣} (اوم سم$^{-١}$) على درجة حرارة الغرفة (لاحظ أن توصيل الزئبق ١٠,٤×١٠^{٣} (أوم سم$^{-١}$) ويصبح فائق التوصيل على درجات حرارة منخفضة[١٧].

وقد بينت دراسة حيود الاشعة السينية أن لسلاسل SN البناء المبين في (الشكل

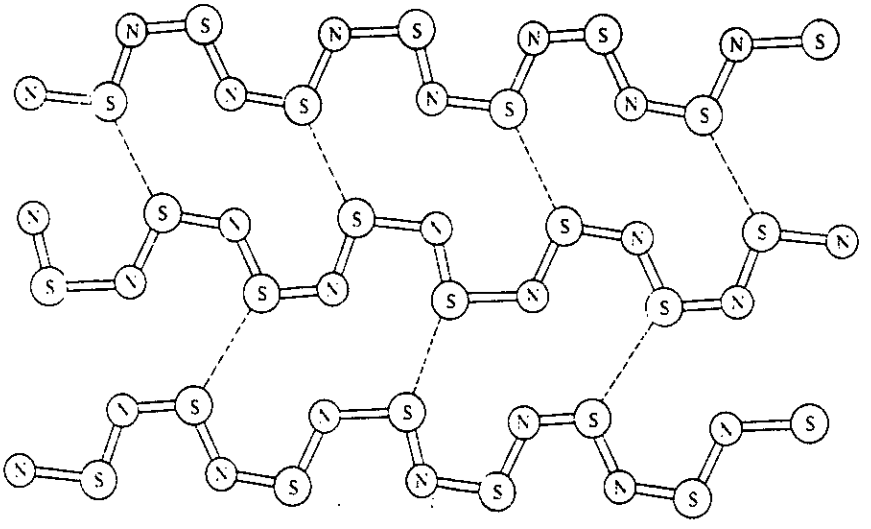
---

(١٥) لمناقشة كاملة انظر: L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960, pp. 544–562.

(١٦) C. M. Mikulski, P. J. Russo, M. S. Saran, A. G. MacDiarmid, A. F. Garito, and A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 6358 (1975).

(١٧) R. L. Greene, G. B. Street, and L. J. Suter, *Phys. Rev. Lett.*, 34, 577 (1975).

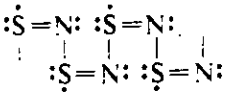
(١٤-٢). ويمكن أن تكون هذه السلسلة من جزيئات S_2N_2 المسطحة المربعة المتجاورة. ودرجة الربط بين N-S في الاخير هـي $1\frac{1}{2}$ وطول الرابطة ١٦٥,٤ بيكمترا أي بطول متوسط بين روابط الكبريت ـ النيتروجين المنفردة (١٧٤ بيكمترا) والمزدوجة) (١٥٤ بيكمترا). وقد اقترحت ميكانيكية الجذر الحر التي تؤدي الى سلاسل خطية للمبلمر (الشكل ١٤-٣). وحيث أن البلمرة تجري دون حركة الذرات تقريباً، فإن المادة المبدئية والناتج متشابهتان بلوريا (Pseudomorphous) ويبقى تبلور الاولى دون تغير[١٨].



الشكل (١٤-٢): سلاسل $(SN)_x$ في طبقة واحدة من نيتريد الكبريت المبلر. من:

A.G. Macdiarmid, *et al.*, in"Inoorganic Compeunds with Unusual Properties, "R.B. King, Ed., Advances in Chemistry Series No. 150 (1976).

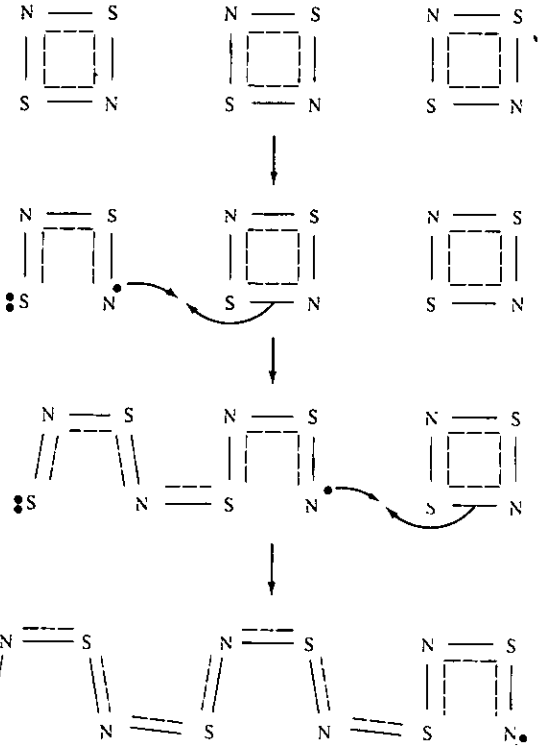
ولو حاولنا رسم بناء لويس فريد لسلسلة $(SN)_x$، فاننا نجابه فورا بالعدد الفردي للالكترونات الموجودة. وبالامكان رسم بناءات طنينية كثيرة تساهم في البناء المهجن، ولكن البناء المنفرد:



يوضح معالم كثيرة: نظام طنين فيه رابطة مفردة ورابطة مزدوجة مقترنتان، وفيه

(١٨) وهذا مناقض لما يلاحظ عادة في تفاعلات الحالة الصلبة: بلورات جميله تتحول الى مسحوق غير متبلور.

تسع الكترونات على كل ذرة كبريت، وليس ثماني الكترونات حسب قانون الثماني للويس، ولذا فان كل وحدة S-N ستحتوي على الكترون «لا رابط» π^* وستتحد أفلاك المتداخلة نصف المملؤة لتكون شريط توصيل نصف ممتلىء بالطريقة نفسها التي رأينا فيها أفلاك *2s* نصف الممتلئة على مول من ذرات الليثيوم تكون شريط توصيل (انظر بعد شكل ٣١-٣ الى ٣٧-٣ الجزء الأول). لاحظ أن شريط التوصيل هذا سوف يقع فقط باتجاه الياف $(SN)_x$، فالبلمر «فلز ذو اتجاه واحد»[١٩].

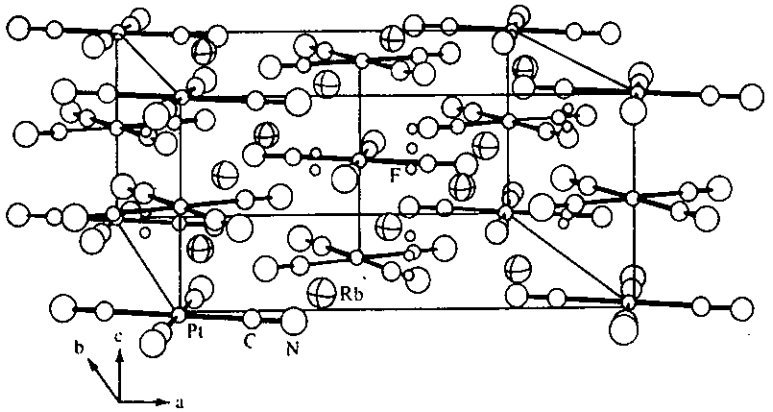


الشكل (١٤-٣): بلمرة S_2N_2 الى سلاسل $(SN)_x$ بأدنى حركة للذرات.

والمعقدات «المكدسة» عموديا، ويمثلها $[Pt(CN)_4]^{-2}$، شبيهة من جوانب كثيرة بخواص التوصيل في اتجاه واحد. ففي مثل هذا الترتيب للايونات المسطحة المربعة المكدسة باحكام، يجري تفاعل ملموس بين أفلاك dz^2 على ذرات البلاتين. وهذه الافلاك تكون عادة ممتلئة بالالكترونات، ولذا فان الحصول على شريط موصل يتطلب

(١٩) A. G. MacDiarmid, C. M. Mikulski, M. S. Saran, P. J. Russo, M. J. Cohen, A. A. Bright, A. F. Garito, and A. J. Heeger, in "Inorganic Compounds with Unusual Properties," R. B. King, Ed., Advances in Chemistry Series, No. 150, American Chemical Society, Washington, D.C., 1976, pp. 63–72.

أن يحصل بعض التأكسد (ازاحة الالكترونات). ويتم هذا بسهولة باضافة قليل من عنصر الكلور أو عنصر البروم الى ملح رباعي كلوروبلاتينات النقي للحصول على نسب مثل $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3}$ يكون للبلاتين فيها حالة تأكسد متوسطة مقدارها +٢,٣. وقد ينجز التأكسد أيضا بالتحليل الكهربائي، كما في تحضير $Rb_2Pt(CN)_4(FHF)_{0.4}$. وللمركب الاخير (الشكل ١٤-٤) أقصر مسافة Pt-Pt معروفة لمركبات من هذا النوع. فالمسافة Pt-Pt هي ٢٨٠ بيكمتر فقط، وهي تقريبا المسافة نفسها الموجودة في عنصر البلاتين نفسه (٢٧٧ بيكمترا)[٢٠]. وقد اكتشفت مواد ذهبية ـ برونزية من هذا النوع عام ١٨٤٢ مع أنها لم تفهم الا مؤخرا. ولا تسلك المعقدات كموصلات في اتجاه واحد فحسب، بل أن لها خواص كهربائية أكثر تعقيدا أيضا. واي مناقشة مفصلة للجوانب المهمة الكثيرة لهذه المواد خارجة عن مجال هذاالكتاب، ولكن لحسن الحظ هناك مراجعة وافية حديثة عن هذا الموضوع[٢١].



الشكل (١٤-٤): رسم منظوري لوحدة خلية في $Rb_2[Pt(CN)_4]_{0.40}$. السلاسل ذات الاتجاه الواحد لايونات $Pt(CN)_4^{-2}$ ذات الوضع التبادلي تحتل زوايا وحدة الخلية ومركزها. أما ثلاثي الدوائر الصغيرة فيمثل الاوضاع المحتلة جزئيا لايونات FHF لاحظ مسافة Pt-Pt القصيرة جدا (٢٧٩,٨ بيكمترا).

من: A.J. Schultz *et al.*, *Inorg. Chem.*, 16, 2129(1977).

---

(٢٠) A. J. Schultz, C. C. Coffey, G. C. Lee, and J. M. Williams, *Inorg. Chem.*, 16, 2129 (1977).

(٢١) J. S. Miller and A. J. Epstein, *Progr. Inorg. Chem.*, 20, 1 (1976). S. J. Lippard, Ed., Wiley (Interscience), New York.

انظر أيضا: L. V. Interrante in "Inorganic Compounds with Unusual Properties," R. B. King, Ed., Advances in Chemistry Series, No. 150, American Chemical Society, Washington, D.C., 1976, pp. 1-17, and J. S. Miller, *ibid.*, pp. 18-30.

الايونات المتعددة المتجانسة Isopoly anions

للفلزات الإنتقالية في حالات التأكسد الأعلى تشابه شكلي مع اللافلزات التي تقع في مجموعات ذات أرقام مناظرة:

V^{V} و P^{V} في VO_4^{-3} ، PO_4^{-3} ، Cr^{VI} و S^{VI} في CrO_4^{-2} ، SO_4^{-2} ، Mn^{VII} و Cl^{VIII} في MnO_4^- و ClO_4^{-3}.

وقد يوسع هذا التشبيه ليشمل الانيونات المتعددة مثل دايكرومات (dichromate) $Cr_2O_7^{-2}$. الا أن الاختلافات في السلوك بين انيونات الفلزات وانيونات اللافلزات كثيرا ما تكون أكثر أهمية من التشابهات. فبينما تتكون أحماض البولي فوسفوريك (polyphosphoric acids)، وأحماض البولي كبريتيك (polysulfuric acid) بازالة الماء تحت ظروف قاسية، نرى ان بلمرة بعض أنيونات الفلزات تحدث تلقائيا باضافة حامض. فمثلا يكون أيون الكرومات ثابتا عند pH عالية، وعندما تنخفض pH، تحدث البرتنة والديمرة:

$$CrO_4^{-2} + H^+ \longrightarrow (HO)CrO_3^- \qquad (١٤\text{-}١٤)$$

$$(HO)CrO_3^- + H^+ \longrightarrow (HO)_2CrO_2 \qquad (١٤\text{-}١٥)$$

$$2(HO)_2CrO_2 \longrightarrow Cr_2O_7^{-2} + H_2O + 2H^+ \qquad (١٤\text{-}١٦)$$

وعند المعالجة بحامض الكبريتيك المركز تكمل عملية ازالة الماء ويترسب اوكسيد الكروم الرباعي (حامض الكروميك).

$$\frac{n}{2} Cr_2O_7^{-2} + nH^+ \longrightarrow (CrO_3)_n + \frac{n}{2} H_2O \qquad (١٤\text{-}١٧)$$

ويتكون بناء CrO_3 من سلاسل خطية لا متناهية من الاشكال رباعية السطوح.

وللفلزات الاخرى مثل الفناديوم كيمياء أكثر تعقيدا. فأيون ڤانادات (Vanadate) VO_4^{-3} يوجد في محلول قاعدي جدا. وعند انخفاض pH تحدث البرتنة وازالة الماء تلقائيا وتتكون أيونات ثنائي ڤانادات وثلاثي ڤانادات[٢٢]. ويحدث مزيد من البلمرة حتى يترسب V_2O_5 المميه عندما تجتاز pH نقطة التعادل. وترسب اوكسيد الفناديوم الخماسي من المحلول المائي بالاضافة الى السلوك المشابه لاكاسيد الفلزات

(٢٢) لا تزال طبيعة هذه الفصائل موضع تساؤل. فكثيرا ما تصاغ وكأن شكل VO_4 رباعي السطوح لا يزال قائما: $[V_2O_7]^{-4}$، أو $[V_3O_9]^{-3}$ و $[V_4O_{12}]^{-4}$ ومن المحتمل أن يكون العدد التناسقي أعلى:

$[V_2O_4(OH)_2]^{-2}$ و $[V(OH)_2O_2]_n$ مثلا.

الاخرى مثل MoO_3 و WO_3، كل ذلك يتناقض تماما مع السلوك المميز بالميل الشديد للماء (hygrosopic) في المركبات اللافلزية المشابهة P_2O_5 و SO_3.

ولقد لقيت بلمرة أيونات ڤانادات وموليبدات وتنغستات الى أنيونات متعددة متجانسة اهتماما كبيرا. ومن بداية عملية التكثيف يتغير العدد التناسقي للفلز من ٤ الى ٦، وتكون وحدة البناء الأساسية في عملية البلمرة عبارة عن شكل ثماني السطوح مكون من ست ذرات اوكسجين محيطة بكل ذرة فلز[٢٢]. وبخلاف حالة الاشكال رباعية السطوح المتصلة، تستطيع الاشكال ثمانية السطوح الناتجة الاتصال بمشاركة اما قمة أو حافة (ونادرا وجه) نتيجة لانخفاض التنافرات الالكتروستاتيكية في الاشكال ثمانية السطوح بسبب حجمها الاكبر. ونتيجة لذلك، تميل البناءات لان تكون عناقيد صغيرة من الاشكال ثمانية السطوح في الانيونات المتعددة المنفصلة، تنتهي الى بناءات لا متناهية في الاكاسيد. وعند مشاركة الحواف فان البناء قد يثبت (فيما يخص التنافرات الالكتروستاتيكية) اذا حدث بعض التشويه بحيث تتحرك ذرات الفلز بعيدا عن بعضها بعضاً. وعندما تزداد البلمرة، تزداد صعوبة ان تكون لجميع ذرات الفلز قدرة على الحركة لتنجز هذا الانخفاض في التنافر الالكتروستاتيكي. وفي النهاية تتوقف مشاركة الحواف حيث أن التشويه المطلوب مستحيل في الايونات الاكبر. وكلما كانت ذرة الفلز أصغر قل التنافر وزاد عدد الاشكال ثمانية السطوح في كل وحدة. فمثلا أنصاف أقطار الفلزات هي:

Ta^{+5} (٦٤ بيكمترا) = Nb^{+5} (٦٤ بيكمترا) < Mo^{+6} (٦٠ بيكمترا) < W^{+6} (٥٨ بيكمترا) < V^{+5} (٥٤ بيكمترا).

والانيونات المتعددة المتشاركة في الحواف المناظرة هي:

$V_{10}O_{28}^{-6}$، $Mo_8O_{26}^{-4}$، $Mo_7O_{24}^{-6}$، $HW_6O_{21}^{-5}$، $Nb_6O_{19}^{-8}$، $Ta_6O_{19}^{-8}$

ومع الاستثناء الممكن ل Mo^{VI} و W^{VI} (الاحجام النسبية لها أمر مشكوك فيه) فان هذه السلسلة توازي تلك الخاصة بأنصاف أقطار الفلزات كما أن هذا الترتيب يوازي أيضا درجة التشويه في الاكاسيد البوليمريه. ولكي نكون أنيونات متعددة اكبر مثل $W_{12}O_{42}^{-12}$ أو $H_2W_{12}O_{40}^{-6}$ فلا بد للمشاركة الحافية من الانحسار لصالح المشاركة القممية[٢٣].

(٢٣) هناك دليل[٢٤] على أن البلمره تسير عن طريق البرتنه الثنائية والتميه الثنائي ليتكون حامض المولبديك الأحادي $Mo(OH)_6$ الذي يتفاعل مع أنيونات $HMoO_4^-$ وتتكون مبلمرات. ومن الممكن أن لا توسع ذرات المولبدينوم المحيطيه نطاق تناسقها الا بعد أن يتكون سباعي الوحدات.

(٢٤) J. J. Cruywagen and E. F. C. H. Rohwer, *Inorg. Chem.*, **14**, 3136 (1975).

وقد تعتبر الانيونات المتعددة المتجانسة أجزاء من صف أيونات الاوكسيد المرصوص باحكام والذي يحوي أيونات الفلز في الفجوات ثمانية السطوح. وأكبر صف مشاركة حافية موجود في $V_{10}O_{28}^{-6}$ الذي يتكون من عشرة أشكال ثمانية السطوح مكدسة كما هو مبين في الشكل (١٤-٥ أ). ويبدو أن هذا هو أكبر عنقود ينسجم مع تنافرات فلز ـ فلز، اما باقي البناءات المتشاركة حافيا فهي أجزاء من هذه الوحدة[٢٥]. ويكون النيوبيوم (niobium) والتنتالوم (tantalum) أيضا انيونات متعددة متجانسة ولكن هذه تحتوي على عدد أقل من الاشكال ثمانية السطوح: $Ta_6O_{19}^{-8}$ (الشكل ١٤-٥ب)[٢٦]. ومع أن الكشف عن فصائل الموليبدات المختلفة مستمر، الا أن هناك ثلاثة منها هي الاكثر أهمية: (١) الموليبدات البسيط MoO_4^{-2} الثابت عند pH عالية، (٢) الموليبدات السباعي (يعرف أيضا بالبارامولبيدات) $Mo_7O_{24}^{-6}$ (الشكل ١٤-٥ جـ) وهو في حالة اتزان مع الموليبدات حتى تصل pH الى ٤-٥، (٣) الموليبدات الثماني $Mo_8O_{26}^{-4}$ (الشكل ١٤-٥ ب) الذي يتكون في المحاليل الاكثر حامضية.

وهناك امكانية لتكون مبلمرات أعلى (لكن لا تصل الى MoO_3) الا أن دراستها تصطدم بصعوبة الحصول على الاتزانات بسبب سرعات التفاعل المنخفضة. ويظهر السلوك الامفوتيري ل Mo^{VI} باعادة اذابة MoO_3 في محلول حامضي قوي جدا لتتكون فصائل اوكسيد موليبدنوم السداسي (VI) Oxymolybdenum.

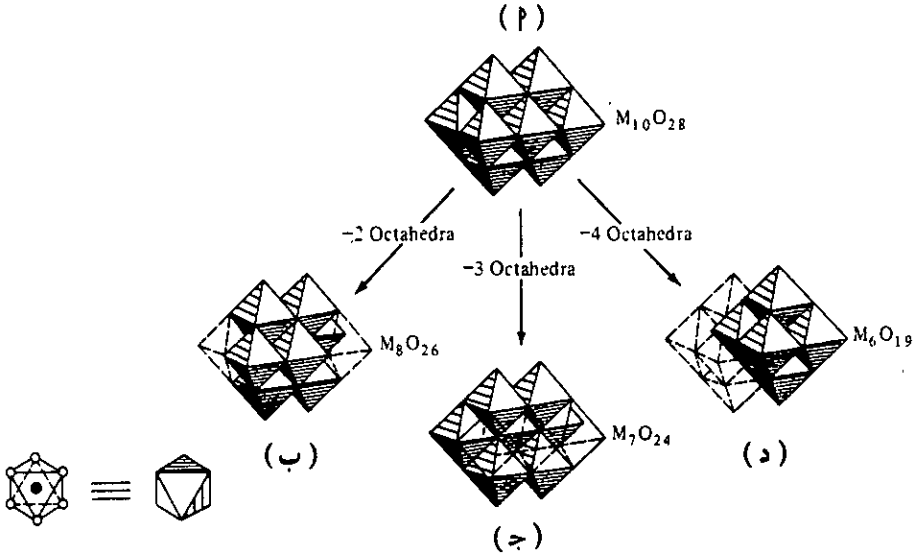
وتكوّن انيونات تنغستات المتعددة المتجانسة يجري على نحو مشابه، الا أن كيمياءها أكثر صعوبة. وتوجد تنغستات البسيطة WO_4^{-2} في المحاليل القاعدية القوية. وتؤدي اضافة الحامض الى تكون مبلمرات مبنية من وحدات WO_6 ثمانية السطوح. ولا تعتمد طبيعة الفصيلة الموجودة على الاوضاع القائمة (مثل pH) فحسب، بل على تاريخ العينة أيضا، حيث أن بعض التحولات بطيئة. ويبدو أن أهم فصيلة هي أيون دوديكا تنغستات (dodecatungstate) (بارا تنغستات)[٢٧] $W_{12}O_{42}^{-12}$ (الشكل ١٤-٦

(٢٥) D. L. Kepert, *Inorg. Chem.*, 8, 1556 (1969).

(٢٦) لمراجعة عن الانيونات المتعددة المتجانسة لفلزات المجموعة VB انظر
M. T. Pope and B. W. Dale, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 22, 527 (1968).

(٢٧) قبل أي معرفة محددة للبناء أو حتى للصيغة الاولية لكل من «أيونات البارانتغستات» المختلفة كانت تخصص لها عشوائيا رموز حرفية مثل A و B و Z. وقد حدث كثير من البلبلة السابقة في هذا الحقل بسبب اشارة الباحثين الى «بارانتغستات» دون تحديد أي فصيلة من الفصائل الكثيرة يقصد بذلك.

أ)[٢٨]. ويمكن بلورة أيون دوديكا تنغستات آخر (ميتاتنغستات) $[H_2(W_{12}O_4)]^{-6}$ من محاليل اكثر حامضية[٢٩]. وبناء هذا الايون اكثر تماثلا، مع أنه مبني من نفس أشكال WO_6 ثمانية السطوح، وهذا يؤدي الى فجوة في مركز الايون (الشكل ١٤-٦ ب)[٣٠].



الشكل (١٤-٥): بناءات الانيونات المتعددة المتجانسة المشاركة حافيا تبين علاقتها مع بناء $M_{10}O_{28}$: (أ) M=V (ب) M=Mo (جـ) M=Mo (د) M=Nb,Ta

من: D.L. Kepert, *Inorg. Chem.* 8, 1556 (1969)

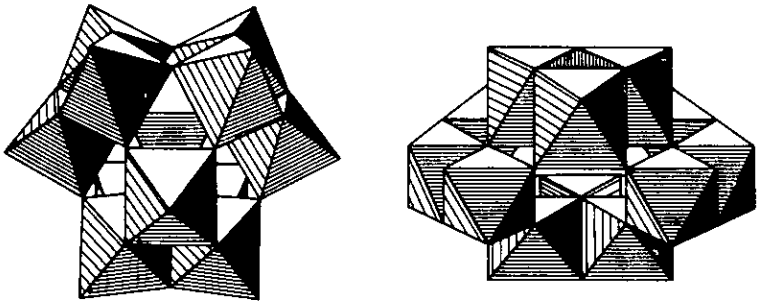
وهناك أيونات بارا تنغستات أخرى مثل $HW_6O_{21}^{-5}$ (بارا تنغستات A، بناؤها غير مؤكد، مشابه (؟) للشكل ١٤-٥ د) ولها أهمية في المحاليل ولكن لا يعرف الا القليل عن طبيعتها الصحيحة[٣١].

(٢٨) يشار كثيراً الى هذه الفصيلة بـ $W_{12}O_{41}^{-10}$ أو $W_{12}O_{36}(OH_{10})^{-10}$. وقد أعطى جيود الأشعة السينية صيغة بلورية لـ $W_{12}O_{42}$. [W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, 4, 132 (1965); G. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 368, 279 (1969).]

(٢٩) مع أن صيغا أخرى قد طبقت في الماضي مثل $W_{12}O_{40}^{-8}$ و $H_{40}(W_{12}O_{40})^{-6}$ الا أنه قد تبين أن هناك ذرتي هيدروجين فريدتين لكل أيون لا تتبادل مواضعها ضمن السلم الزمني للطنين النووي المغناطيسي، وهذا منسجم مع احتلالها لمواقع في الفجوة.
(M. T. Pope and G. M. Varga, Jr., *Chem. Commun.*, 653 (1966))

(٣٠) مع أنه يبدو أن هناك فجوة مشابهة، ولو أنها أصغر، في ايون باراتنغستيات z، الا أن أنصاف أقطار فان دير ڤال لذرات الاوكسجين على القمم الداخليه للأشكال ثمانية السطوح المكونة للبناء تملأ الفجوة بفعاليه.

(٣١) لمرجع عن كيمياء الانيونات المتعددة المتجانسة انظر: - D. L. Kepert, *Progr. Inorg. Chem.*, 4, 199 (1962), F. A. Cotton, Ed., Wiley (Interscience), New York.



الشكل (١٤-٦): بناءات لاثنين من الانيونات المتعددة المتجانسة لدوديكا تنغستات مشاركة القمة: (أ) أيون «باراتنغستات Z» $W_{12}O_{42}^{-12}$

(ب) أيون «ميتاتنغستات» $H_2W_{12}O_{40}^{-6}$.

من: W.N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **14**, 132(1965).

الانيونات المتعددة غير المتجانسة

لقد ذكر أن هناك فجوة في مركز أيون ميتا تنغستات. وهذه الفجوة محاطة بأربع ذرات اوكسجين على شكل رباعي السطوح (الشكل ١٤-٧ أ) وهي كبيرة بصورة كافية لاستيعاب ذرة صغيرة نسبيا مثل P^{V} و As^{V} و Si^{IV} و Ge^{IV} و Ti^{IV} و Zr^{IV} والانيونات الناتجة ١٢ ـ تنغستو هيترو بولي[٣٢] (12-tungstoheterpoly) لها الصيغة العامة

$$[X^{+n}W_{12}O_{40}]^{-(8-n)}$$ [٣٣]

وهناك انيونات (12-moloybdoheteropoly) متجانسة معروفة ولها بعض الاهمية في الكيمياء التحليلية الوصفية والكمية للفوسفور والزرنيخ. وهناك ما بين ٣٥-٤٠ ذرة غير متجانسة معروف عنها أنها تكون أحاضاً متعددة غير متجانسة. فبالاضافة الى الفصيلة «A» التي بحثت أعلاه هناك السلسلة «B» من أحاض متعددة غير متجانسة (١٢:١) فيها ذرة غير متجانسة أكبر مثل Ce^{IV} و Th^{IV}.

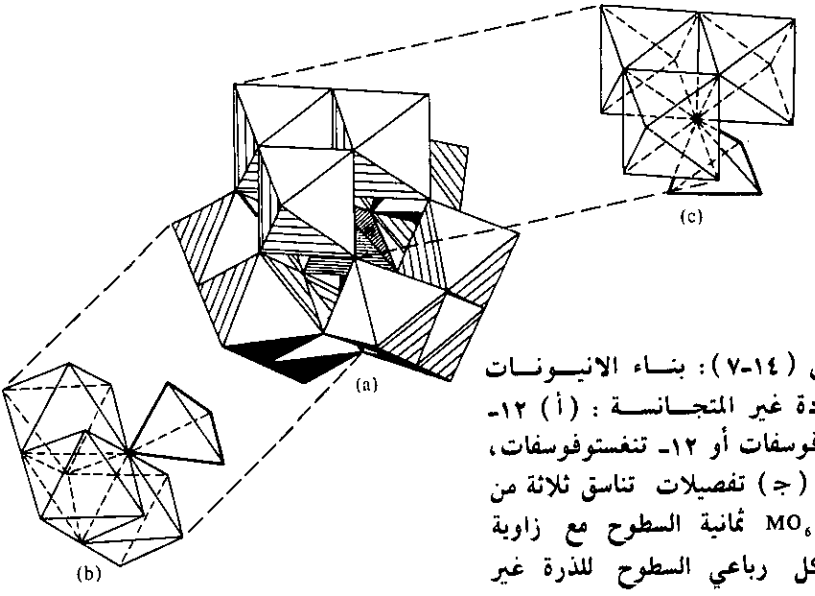
وبناء $(NH_4)_2H_6CeMo_{12}O_{42}$ مبين في الشكل (١٤-٨) ويكاد هذا أن يكون فريدا من حيث أن أزواجا من أشكال MoO_6 ثمانية السطوح تتشارك في الوجوه لتكون مجموعة Mo_6O_{19} التي تتناسق مع ذرة السيريوم[٣٤].

(٣٢) قد تستعمل البادئة ١٢ ـ بدلا من دوديكا المزعجة للدلالة على عدد الأشكال ثمانية السطوح المكونة من ذرات الفلز المتناسقة مع الذرة غير المتجانسة.

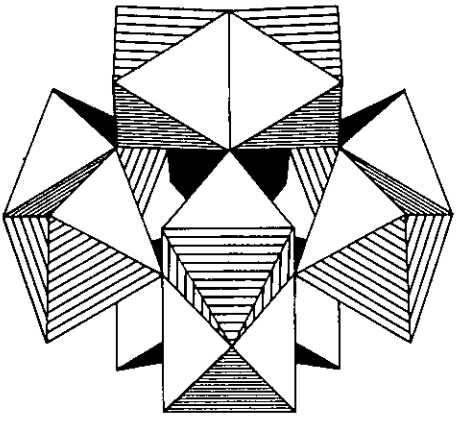
(٣٣) قد يلحق بروتون واحد أو أكثر الى الانيون مع انخفاض مناظر في الشحنة الانيونية.

(٣٤) D. D. Dexter and J. V. Silverton, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3589 (1968).

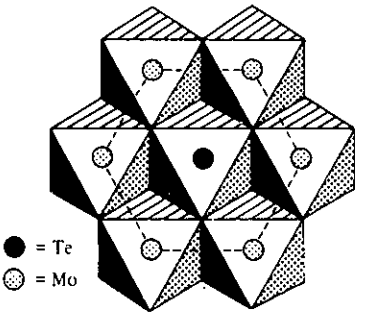
ومن بين الاحماض المتعددة المتجانسة الكثيرة، نجد أن لفصيلة ٦ـ موليبدو بعض الأهمية. وهذه تتكون مع الذرات غير المتجانسة Te^{IV} ، I^{II} والكاتيونات الفلزية الثلاثية مثل Rh^{III}. وتفضل جميع هذه الذرات غير المتجانسة نطاق التناسق ثماني السطوح الذي يمكن أن ينتج من حلقة مكونة من ستة اشكال MoO_6 ثمانية (الشكل ١٤ـ٩). لاحظ أن بالامكان تطبيق صياغة ٦ـ متعدد غير متجانس (6-heteropoly) شكليا على فصيلة المموليبدات السباعية المبحوثة سابقا اذا اعتبرت ذرة المموليبدينوم السابعة شبه ذرة غير متجانسة (pseudo-heteroatom). وقد كان يعتقد في وقت من الاوقات أن الاحماض المتعددة غير المتجانسة السداسية (6- heteropoly) يجب أن تكون متشابهة بلوريا مع المموليبدات السباعي. ولكن الامر ليس كذلك كما يشاهد من مقارنة الشكلين (١٤ـ٥ جـ) و (١٤ـ٩). والبناءات لا تختلف بالصورة التي نتوقع، وانما تختلف بصورة رئيسية في ماإذا كانت الذرة غير المتجانسة محاطة بحلقة مسطحة من ذرات المموليبدينوم (فصيلة ٦ـ هيتروبولي) أو حلقة متثنية (puckered) (هبتامموليبدات) (الشكل ١٤ـ١٠). وهناك أحماض متعددة غير متجانسة أكثر تعقيدا بما في ذلك أحماض متعددة غير متجانسة ثنائية مثل $[P_2W_{18}O_{62}]^{-6}$ التي وجد أن لها بناءاً ذا علاقة باحماض ١٢ـ هيتروبولي (الشكل ١٤ـ١١).



الشكل (١٤ـ٧): بناء الانيونات المتعددة غير المتجانسة: (أ) ١٢ـ موليبدوفوسفات أو ١٢ـ تنغستوفوسفات، (ب) و (جـ) تفصيلات تناسق ثلاثة من أشكال MO_6 ثمانية السطوح مع زاوية من الشكل رباعي السطوح للذرة غير المتجانسة.

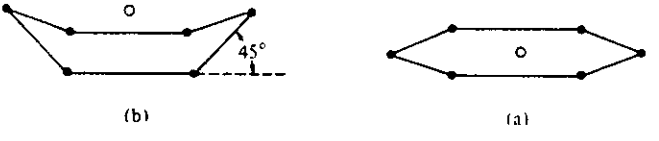


الشكل (١٤-٨): مخطط مثالي لايون $[CeMo_{12}O_{42}]^{8-}$ يبين الارتباط بين وحدات MoO_6 ثمانية السطوح.



الشكل (١٤-٩): بناء انيون ٦-موليبدو-تلورات $TeMo_6O_{24}^{-6}$ معدل جزئيا من:

D.L. Kepert, *Progr. Inorg. Chem* .,4, 199 (1965), Wiley (Interscience), New York



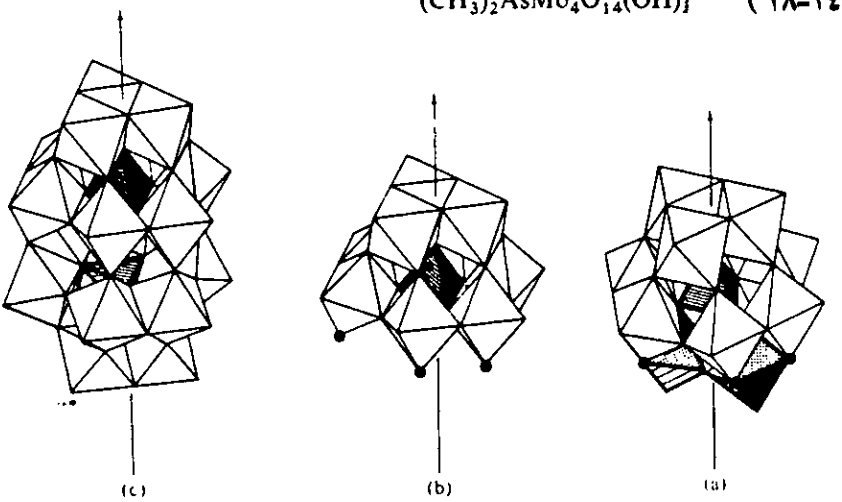
الشكل (١٤-١٠): (أ) حلقه مسطحه من ذرات Mo محيطة بذرة غير متجانسة في احماض ٦-هيتروبولي. (ب) حلقة متثنية من ذرات Mo محيطة بذرة Mo السابعة في $Mo_7O_{24}^{-6}$.

وفي بعض الانيونات المتعددة غير المتجانسة لا تكون الذرة غير المتجانسة محاطة بالكامل باشكال MoO_6 أو WO_6 ثمانية السطوح. فمثلا يوضح الشكل (١٤-١٢ أ،ب) مثل هذا الانيون $P_2Mo_5O_{23}^{-6}$، فذرة الاوكسجين الرابعة في PO_4^{-3} رباعي السطوح غير متناسقة. واذا استخدم حامض الكيل فوسفونيك $RP(O)(OH)_2$ (alkylphosphonic acid) في تحضير معقد غير متجانس بدلا من حامض الفوسفوريك يتم الحصول على معقد مشابه (الشكل ١٤-١٢ جـ) فيه مجموعة

ألكيل في الموقع الرابع لذرات الفوسفور[٣٥].

ويبدو أن هذه طريقة عامة لوضع «مقبض» عضوي على أنيون اوكسجيني (Oxyanion) كبير. فمثلا:

$$(CH_3)_2As(O)OH + 4MoO_4^{-2} + 6H^+ \xrightarrow[pH = 4-5]{} (CH_3)_2AsMo_4O_{14}(OH)]^{-2} \quad (١٤-١٨)$$



الشكل (١٤-١١): العلاقة بين بناءات أحماض ١٢- هيتروبولي وأحماض ٩- هيتروبولي الديمرية: (أ) انيون $PW_{12}O_{40}^{-3}$ (ارجع الى الشكل (١٢-٤ أ)؛ (ب) نصف وحدة $PW_9O_{31}^{-3}$ المكونة بازاحة الاشكال ثمانية السطوح المظللة من (ا)؛ (جـ) أيون $P_2W_{18}O_{62}^{-6}$ الديمري مكوّن من اثنتين من أنصاف الوحدات (ب).

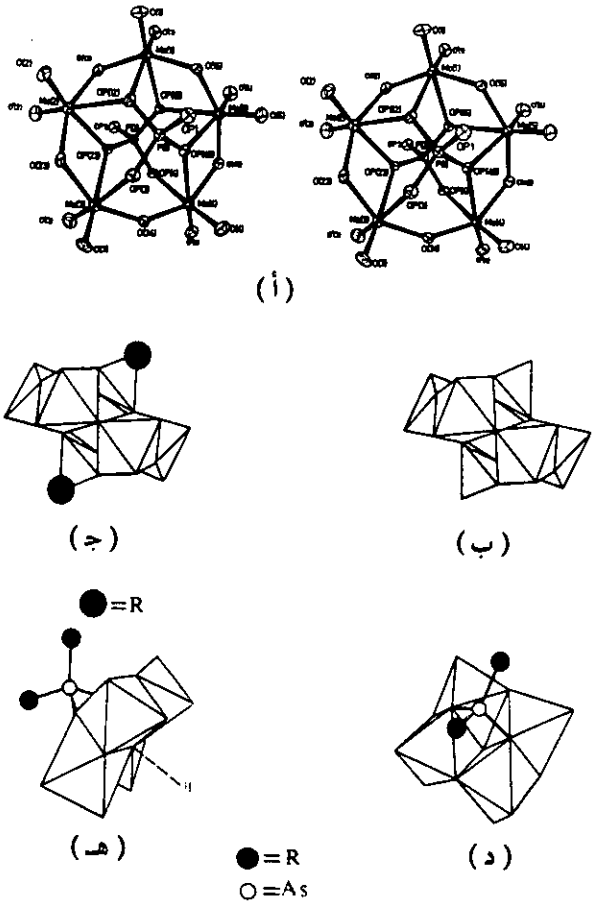
من: A.F. Wells, «Structural Inorganic Chemistry,» 3rd ed., Oxford University Press, London, 1962.

وهذا الانيون السالب[٣٦] (الشكل ١٤-١٢ د، هـ) هو المثال المعروف الثاني للانيون المتعدده غير المتجانس المحتوي على أشكال ثمانية السطوح بوجوه مشتركه.

وتبدي الانيونات المتعددة المتجانسة وغير المتجانسة، كصنف، عدة أوجه مهمة للدراسة. فقد تعتبر «كتلا» صغيرة من شبكات أوكسيد فلزي. وكأنيونات فانها تبدي كثافة الكترونية منخفضة جدا على السطوح وقاعدية منخفضة. فمثلا، نعتبر بصورة عامة أن لأيون بيركلورات ClO_4^- قاعدية متدنية جدا. ولكن اظهرت احدى

(٣٥) W. Kwak, M. T. Pope, and T. F. Scully, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 5735 (1975).

(٣٦) K. M. Barkigia, L. M. Rajković, M. T. Pope, and C. O. Quicksall, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 4146 (1975).



الشكل (١٤ - ١٢): فوسفاتات متعددة غير متجانسة مع مجموعات عضوية. (أ) منظر مجسم لايون $P_2Mo_5O_{23}^{-6}$ الام. (ب) منظر تقليدي لايون $P_2Mo_5O_{23}^{-6}$ الام.
(جـ) بناء أنيون $(RP)_2Mo_5O_{21}^{-4}$. (د) بناء أنيون $R_2AsMoO_{14}OH^{-2}$
(هـ) منظر بديل لانيون $R_2AsMoO_{14}OH$ يبين الوضع المحتمل لذرة الهيدروجين.

من:

R.Strandberg and M.T.pope *et al.,J.Am.Chem .Soc.*,97,4146,5735 (1975)

الدراسات[٣٧] بأن أيون سداسي موليبدات (-٢) وأيون ١٢ - تنغستوفوسفات (-٣) قاعديه أدنى من قاعدية البيركلورات وأن أيون ١٢ - مولبدوفوسفات (-٣) اكثر قاعدية بقليل. كما أن من هذه الانظمة فصائل ملونة جدا بحالات تأكسد مختلطة

(٣٧) L. Barcza and M. T. Pope, *J. Phys. Chem.*, 79, 92 (1975).

(ستذكر هنا باختصار فقط): برونزات التنغستن[٣٨] والمتعددات غير المتجانسة الزرقاء[٣٩] (heteropoly blues).

الحلقات

البورازينات Borazines

ان أهم نظام حلقي في الكيمياء العضوية هو حلقة البنزين، سواء كوحدة مستقلة أو في الهيدروكربونات متعددة النوي مثل النفثالين والانثراسين والفينانثرين. وفي الكيمياء غير العضوية هناك شبيهان (على الأقل) للبنزين وهما البورازين $B_3N_3H_6$ ومركبات الفسفونيتريليك التريميريه (trimeric phosphonitrilic) $P_3N_3X_6$.

والبورازين معروف منذ العمل الرائد لالفريد ستوك (Alfred Stock) في بداية هذا القرن. فقد كان عمل ستوك مهما من ناحيتين: فقد كان أول من درس مركبات مثل البورانات والسيلانات والمركبات اللافلزية المشابهة الاخرى. وكان هو الذي حسن تقنيات خطوط التفريغ التي تصلح لتداول المركبات الحساسه للهواء والرطوبه، وهي تقنيه قيمه للكيميائي غير العضوي الحديث[٤٠]. وقد حضر ستوك البورازين بتسخين[٤١] ناتج اضافة[٤٢] ثنائي بوران والامونيا:

$$3B_2H_6 + 6NH_3 \longrightarrow 3(B_2H_6)(NH_3)_2 \xrightarrow[\text{تسخين}]{} 2B_3N_3H_6 + 12H_2 \quad (١٤ - ١٩)$$

ومن طرق التحضير الاكثر فعالية ما يلي[٤٣]:

$$3NH_4Cl + 3BCl_3 \longrightarrow 9HCl + Cl_3B_3N_3H_3 \xrightarrow{NaBH_4}$$

$$B_3N_3H_6 + \tfrac{3}{2}B_2H_6 + 3NaCl \quad (١٤ - ٢٠)$$

$$3NH_4Cl + 3LiBH_4 \longrightarrow B_3N_3H_6 + 3LiCl + 9H_2 \quad (١٤ - ٢١)$$

ويمكن تحضير بورازين مستبدل على N– او على B- بالاستبدال المناسب في المادة

---

(٣٨) انظر: P. Hagenmüller, in "Comprehensive Inorganic Chemistry," Vol. 4, pp. 541–567, A. F. Trotman-Dickenson, Ed., Pergamon, Oxford, 1973.

(٣٩) J. J. Altenau, M. T. Pope, R. A. Prados, and H. So, *Inorg. Chem.*, **14**, 417 (1975), والمراجع فيها.

(٤٠) انظر: D. F. Shriver, "The Manipulation of Air-Sensitive Compounds," McGraw-Hill, New York, 1969.

(٤١) A. Stock and E. Pohland, *Chem. Ber.*, **59**, 2215 (1926).

(٤٢) لبناء ناتج الاضافة انظر ص ١٦٣

(٤٣) R. A. Geanangel and S. G. Shore, *Prep. Inorg. React.*, 3, 123 (1966), W. L. Jolly, Ed., Wiley (Interscience), New York.

البدئيه .قبل تحضير الحلقه : -

$$3RNH_3Cl + 3BCl_3 \longrightarrow 9HCl + Cl_3B_3N_3R_3 \xrightarrow{NaBH_4}$$
$$H_3B_3N_3R_3 + \tfrac{3}{2}B_2H_6 + 3NaCl \quad (١٤ - ٢٢)$$

أو بالاستبدال بعد تكـون الحلقة : -

$$Cl_3B_3N_3R_3 + 3LiR' \longrightarrow R_3'B_3N_3R_3 + 3LiCl \quad (١٤ - ٢٣)$$

والبورازين[٤٤] متعادل الكترونيا مع البنزين (الشكل ١٤-١٣) وخواصه الفيزيائية قريبة جدا من خواص البنزين .والتشابه في الخواص الفيزيائية للمشتقات الحاوية على مجموعات الكيل اكثر الفاتا للنظر . فنسبة درجات الغليان المطلقة لمشتقات البورازين الى درجات الغليان المطلقة لمشتقات البنزين المقابلة هي ٠,٩٣ ≠ ٠,٠١[٤٥] . ولسوء الحظ فقد بولغ في تأكيد هذا التشابه في الخواص الفيزيائية وأدى ذلك الى وصف البورازين « كبنزين غير عضوي » . أما الخواص الكيميائية للبورازين والبنزين فهي مختلفة . فلكل من المركبين سحب من الكثافة الالكترونية من نوع باي الأروماتية وهي موزعة على جميع ذرات الحلقة . وبسبب اختلاف السالبية بين البورون والنيتروجين لا تكون سحابة باي في البورازين موزعة بانتظام ، بل تكون الكثافة الالكترونية على النيتروجين اعلى[٤٦] . وهذا التمركز الجزئي يضعف ربط باي في الحلقة . وبالاضافة الى ذلك ، يحتفظ النيتروجين ببعض قاعدتيه ويحتفظ البورون ببعض حامضيته . ولذلك تستطيع الفصائل القطبية مثل HCl مهاجمة « الرابطة المزدوجة » بين النيتروجين والبورون . وتميل السالبيات المختلفة للبورون والنيتروجين الى أن يكون ربط البورون مع مجموعات سالبيه ثابتا وكذلك ربط النيتروجين مع مجموعات موجبة . ولذا فان البورازين على عكس البنزين

---

(٤٤) تطلق المراجع القديمة أحيانا اسم بورازول (Borazol أو Borazole) على $B_3N_3H_6$ قياسا على اسم قديم هو بنزول (Benzol) للصيغة C_6H_6 . وهذه الأسماء غير مناسبة لأن اللاحقة (ول) تعني ضمنا وجود مجموعات OH- . ونظرا للتشابه مع البنزين وبسبب الروابط المزدوجة المقترنة فان لاسم بورازين (borazine) بعض المزايا ولكنه لم يستخدم على نطاق واسع . وقد اقترح اسم نظامي «S-triazatriborine» ولكن استعماله لم ينتشر .

(٤٥) انظر : F. Moeller, "Inorganic Chemistry," Wiley, New York, 1952, Table 17.16, p. 802.

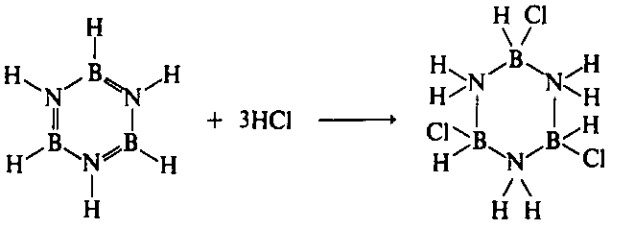
(٤٦) لقد تأكد هذا من كل من طبيعة تفاعلات الاضافة التي سنوصف ومن حسابات الافلاك الجزيئية .

R. J. Boyd, D. H. Lo, and M. A. Whitehead, *Chem. Phys. Letters*, 2, 227 (1968).

ومن الملفت للانتباه أن نلاحظ أن الفرضية القائمة بأن بورازين مسطح كانت صعبة الاثبات بالتجربة لمناقشة كاملة عن المصاعب التي تواجه تحديد البناء بالاضافة الى مناقشة المراجع السابقة ، انظر :

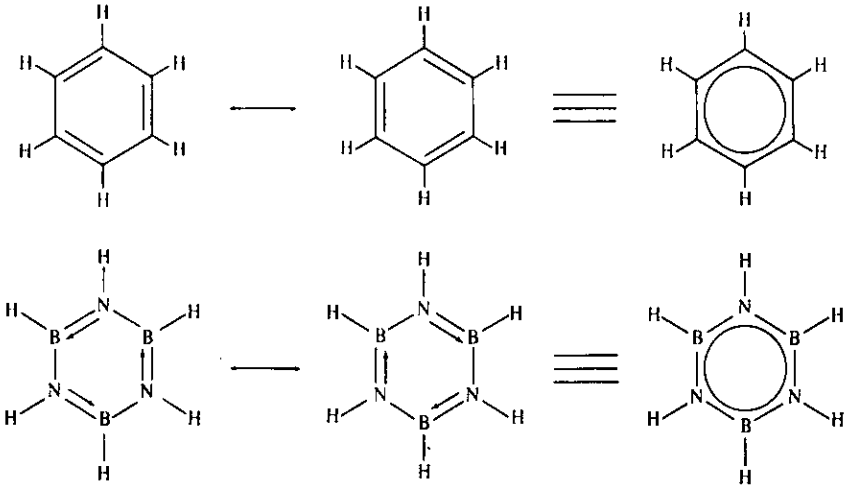
W. Harshbarger, G. Lee, R. F. Porter, and S. H. Bauer, *Inorg. Chem.*, 8, 1683 (1969).

يدخل في تفاعلات اضافه : -



(١٤ - ٢٤)

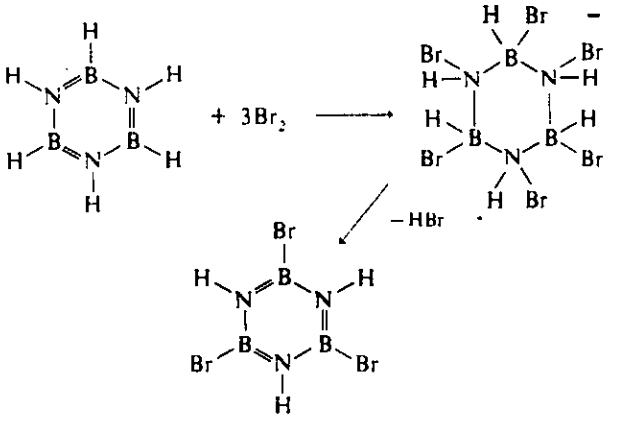
(١٤ - ٢٥) لا يحدث تفاعل



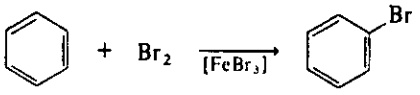
(b)

الشكل (١٤ - ١٣): التركيب الالكتروني ل: (أ) البنزين، (ب) البورازين.

والميل لتفاعلات الأضافة بدلا من تفاعلات الاستبدال الاروماتي واضح في تفاعل هذه المركبات مع البروم: -

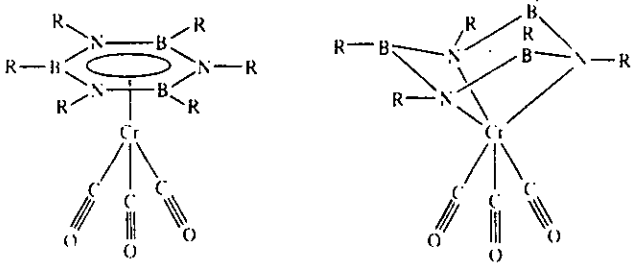


(١٤ - ٢٦)

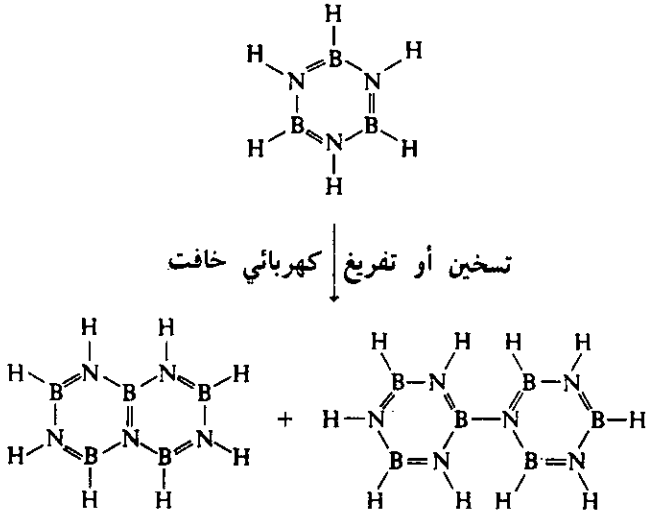


(١٤ - ٢٧)

وهذا الاختلاف الالكتروني بين البنزين والبورازين مدعم أيضا بخواص المركبات من نوع $Cr(CO)_3$ $(R_6B_3N_3)$. فمع أن هذه المركبات مشابهة شكليا لـ $(C_6H_6)Cr(CO)_3$ الا ان هناك دليلا مهما بان جزيء البورازين في هذه المعقدات متثن[٤٧]. ويبدو أن البناء الفعلي متوسط بين معقد باي صحيح ونموذج ربط سيجما - فقط:



وقد حضرت مشابهات البورازين المقابلة للنفثالين والهيدروكربونات القريبة منه بالتفكك الحراري للبورازين[٤٨] أو بتمرير البورازين خلال تفريغ كهربائي خافت[٤٩].



(١٤ - ٢٨)

(٤٧) J. L. Adcock and J. J. Lagowski, *Inorg. Chem.*, **12**, 2533 (1973) والمراجع فيها.

(٤٨) A W. Laubengayer, P. C. Moews, Jr., and R. F. Porter, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1337 (1961).

(٤٩) A. W. Laubengayer and O. T. Beachley, Jr., in "Boron-Nitrogen Chemistry." R. F. Gould, Ed., Advances in Chemistry Series, No. 42, American Chemical Society, Washington, D.C., 1964, p. 281.

والحلقات الرباعية $R_2B_2N_2R_2'$ والحلقات الثمانية $R_4B_4N_4R_4'$ معروفة أيضا، ولكن الابحاث التي أجريت عليها أقل بكثير من الابحاث على البورازين.

ويمكن هدرجة البنزين لينتج المركب المشبع سايكلوهكسان. أما هدرجة البورازين فتؤدي الى مواد بوليمرية ذات بناءات غير محددة. وتتكون المشتقات المستبدله لسايكلوبورازان المشبع $B_3N_3H_{12}$ بسهولة بالاضافة الى بورازين (المعادلات ١٤-٢٤ و ١٤-٢٦) ولكن لتحضير المركب الام يجب استخدام تقنيات خاصة. وقد حضر لاول مرة باختزال مشتق كلورو: -

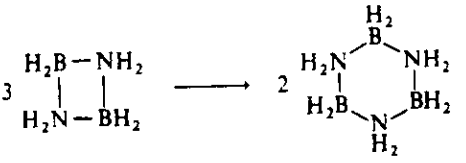
$$2B_3N_3H_6 + 6HCl \longrightarrow 2H_3Cl_3B_3N_3H_6 \xrightarrow{6NaBH_4} 2H_6B_3N_3H_6 + 3B_2H_6 + 6NaCl \quad (١٤ - ٢٩)$$

ويمكن تحضير سلسلة كاملة من سايكلوبورازانات بمفاعلة ناتج اضافة الامونيا وثنائي بوران مع قاعدة قويه جدا: -

$$2NH_3 + B_2H_6 + NaNH_2 \longrightarrow \frac{1}{n}(BH_2NH_2)_n + 2NH_3 + NaBH_4 \quad (١٤ - ٣٠)$$

والناتج الاساسي من التفاعل هو سايكلوبنتابورازان ($n = ٥$) وهو ماده صلبه ثابته بصورة غير متوقعة بيضاء اللون ذات بلورات دقيقة جدا. ويتميؤ هذا المركب ببطء فقط بماء غال بينما يحصل التميؤ الكامل فقط في محاليل حامضية على درجة حرارة ٦٠°م وبعد مضي فترة زمنية طويلة.

ويمكن فصل سايكلوداي بورازان $H_4B_2N_2H_4$ بكميات قليلة من هذا التفاعل (١٤-٣٠) أو بتحلل سايكلو بنتابورازان على درجات حرارة عالية، ويتحول سايكلوداي بورازان تلقائيا الى سايكلوتراي بورازان (بورازان Borazane) عند تركه على درجة حرارة الغرفة: -



(١٤ - ٣١)

وهناك دليل على وجود رباعي الوحدات المناظر $(H_2BNH_2)_n$ ولكن فصله لم يكن ممكنا. ولم تلاحظ أي مبلمرات أعلى[٥٠].

(٥٠) K. W. Böddeker, S. G. Shore, and R. K. Bunting, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4396 (1966).
لمراجع عن انظمة حلقات البورون ـ النيتروجين انظر: R. A. Geanangel and S. G. Shore, الحاشية (٤٢) ـ وكذلك K. Niedenzu and J. W. Dawson, "Boron-Nitrogen Compounds," Academic, New York, 1965, and E. K. Mellon, Jr., and J. J. Lagowski, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, 5, 259 (1963), H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Eds., Academic, New York.

والمركب المتعادل الكترونيا مع البورازين هو البـوروكسين $H_3B_3O_3$ (boroxine) الذي ينتج بالتأكسد المتفجر لِ B_2H_6 أو B_5H_9. وقد حدد بناؤه ووجد أنه مسطح تام[٥١]. والبوروكسين اقل ثباتا (ويفترض ان انتشار الكترونات باي فيه أقل) من البورازين. ويتحلل على درجة حرارة الغرفة الـى ثنـائي بوران واوكسيد البورون.

مركبات الفورسفونيتريليك Phosphonitrilic compounds

لاحظ الباحثون القدماء ان فاعلية خماسي كلوريد الفوسفور عالية جدا نحو المتفاعلات القاعديه مثل الماء والامونيا. ومن المعقول ان التفاعل مع الماء مباشر على الاقل بالنسبة لنسب معينه: -

$$PCl_5 + 2H_2O \longrightarrow OPCl_3 + 2HCl \qquad (٣٢ - ١٤)$$

$$PCl_5 + 4H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + 5HCl \qquad (٣٣ - ١٤)$$

أما بالنسبة للامونيا فقد اقترح الباحثون القدماء مركبات موازية مثل $HN=P(NH_2)_3$، ولكن هذه الدراسة كانت عرضة للاهمال بسبب الصعوبات الناتجة عن عدم وصول التفاعل الى التمام، وصعوبة الفصل، والحساسية للرطوبة ومشاكل مشابهة. كما أن البلمرة التدريجية تحدث مع فقدان الامونيا لينتج في النهاية فوسفام (phospham) وهو مادة صلبة لم تميز بدقة، وصيغتها التقريبية هي $(PN_2H)_x$.

ولو استخدم بدل الامونيا الحرة الحامض القرين الأقل فاعلية، فان التفاعل يسير بسرعة معتدلة وتكون النتائج ذات معنى أفضل:

$$NH_4Cl + PCl_5 \xrightarrow[\text{refluxing } HCl_2CCHCl_2]{\text{م°١٤٦}} \text{“}PNCl_2\text{”} \qquad (٣٤ - ١٤)$$

(٥١) لتحديد بناء البوروكسين بالاضافة الى مراجع عن ابحاث التحضير القديمة، انظر:
C. H. Chang, R. F. Porter, and S. H. Bauer, *Inorg. Chem.*, 8, 1689 (1969).

وقد سمي الناتج الاخير كلوريد الفورسفونيتريليك[٥٢] أو الفسفونيتريل بسبب ما يبدو من شبه بين البناء المتخيل $Cl_2P{\equiv}N$ له وبناء النيتريلات العضوية $R\text{-}C{\equiv}N$. وفي الحقيقة فان النواتج بوليمريه ذات صيغه عامه $(NPCl_2)_n$. والناتج الرئيسي[٥٣] والاسهل فصلا[٥٤] هو ثلاثي الوحدات، $n=3$. وقد تم تمييز كميات أقل من رباعي الوحدات وأوليغوميرات Oligomers أخرى حتى $n=8$ كما وجدت أيضا مبلمره أعلى (انظر أدناه).

ويتم تحضير مركبات البروميد المشابهة بنفس الطريقة باستثناء انه يجب أن يضاف البروم ليوقف تحلل خماسي بروميد الفسفور: -

$$PBr_5 \longrightarrow PBr_3 + Br_2 \qquad (٣٥ - ١٤)$$

$$PBr_5 + NH_4Br \xrightarrow{\text{فائض من } Br_2} [NPBr_2]_n \qquad (٣٦ - ١٤)$$

اما الفلوريد فيجب تحضيره بصورة غير مباشرة بفلورة الكلوريد[٥٥]:

$$[NPCl_2]_n + 2n\,NaF \xrightarrow{\text{nitrobenzene}} [NPF_2]_n + 2n\,NaCl \qquad (٣٧ - ١٤)$$

اما اليوديدات فهي غير معروفة.

---

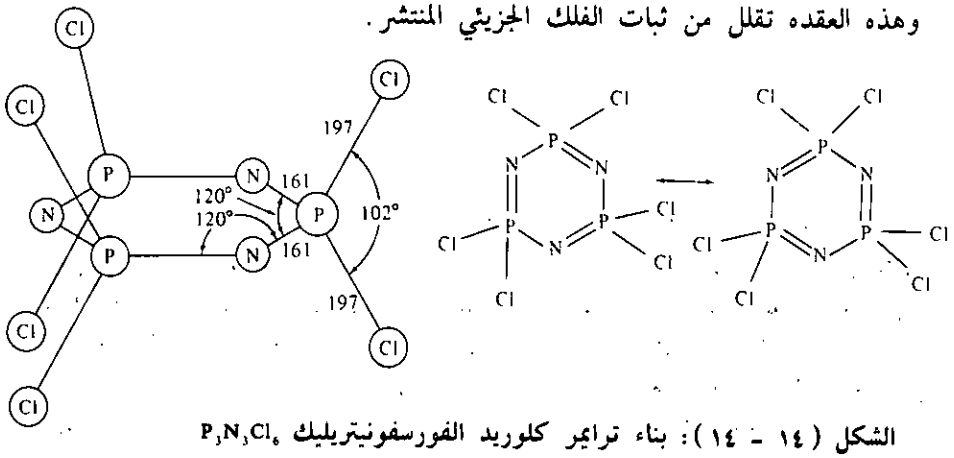
(٥٢) [S. K. Ray and R. A. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 872 (1961); R. A. Shaw, B. W. Fitzsimmons, and B. C. Smith, *Chem. Rev.*, **62**, 247 (1962)]
اقترح شو وزملاؤه في المراجع أعلاه اسم «فوسفازين» على أساس الاسماء فوسفازاتريين وفوسفازاتيتريين للحلقات الثلاثة والرباعية على التوالي. ومع أن للنظام محاسنه الا أن تبنيه لم يتم على نطاق واسع، خاصة بالنسبة للكيميائيين الأمريكيين الذين يفضلون استخدام تراي فوسفونيتريل وتيترا فوسفونيتريل. انظر:
C. D. Schmulbach, *Progr. Inorg. Chem.*, **4**, 275 (1962), F. A. Cotton, Ed., Wiley (Interscience), New York].

(٥٣) يمكن تغيير الكميات النسبية للنواتج المختلفة بتغيير نسب المولات للمتفاعلات ودرجة الحرارة (بتغيير المذيب) انظر: R. A. Shaw, R. Kent, and C. Hewlitt, *Prep. Inorg. React.*, **2**, 1 (1965), W. L. Jolly, Ed., Wiley (Interscience), New York.

(٥٤) لاجراءات مخبرية محددة، انظر: W. L. Jolly, "Synthetic Inorganic Chemistry," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1960, p. 171, أو شو وآخرون حاشية (٥٣) ص ٢٤.

(٥٥) T. Moeller, K. John, and F. Tsang, *Chem. Ind.* (*London*), 347 (1961).

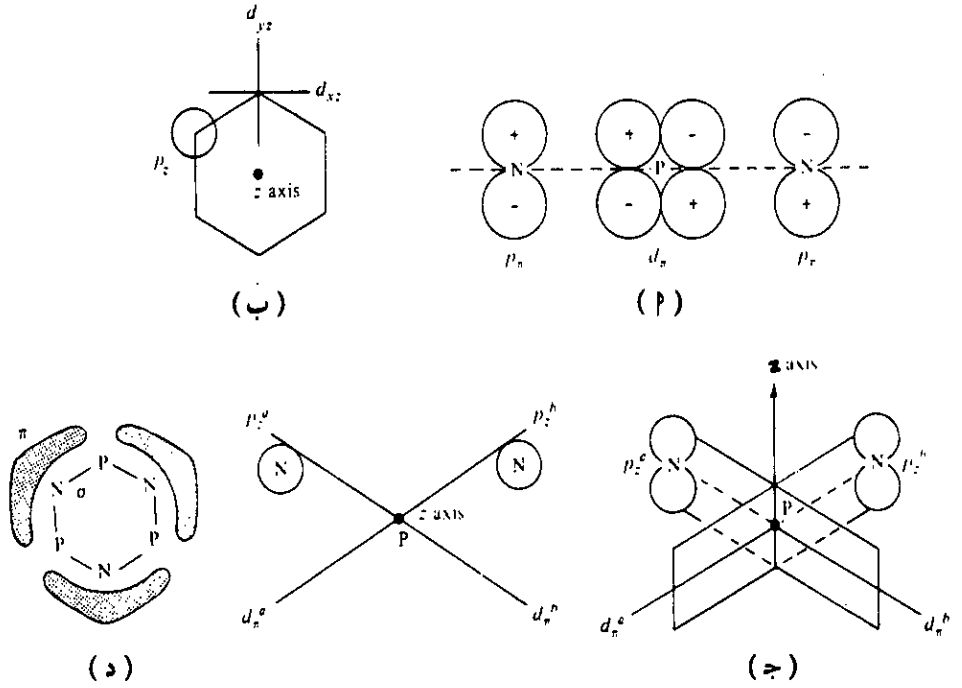
ويتكون الترايمر من حلقة مسطحة[٥٦] سداسية (الشكل ١٤ - ١٤). وزوايا الروابط تتفق مع تهجين sp^2 على النيتروجين، sp^3 تقريبا على الفورسفور. وكما هو مبين في الشكل (١٤-٤) يمكن رسم عدة بناءات طنينية قياسا على بناءات البنزين مما يدل على أروماتية الحلقه. والمسألة اكثر تعقيدا مما تشير اليه البناءات الطنينية. فخلافا للبنزين، فان ربط باي في الفورسفونيتريلات يتضمن روابط باي *d-p*. وهناك وجهتا نظر في ربط *d-p* في انظمة الفورسفونيتريليك. فقد اقترح كريغ وبادوك[٥٧] (Craig and Paddock) النموذج التالي: يتداخل فلك d_{xz} على كل ذرة فسفور مع أفلاك p_z على ذرات النيتروجين المجاوره له (الشكل ١٤-١٥ أ، ب). ونتيجة للتماثل الجيرادي في فلك *d* فلا مفر من وجود عدم توافق في اشارة دالة الموجه في الترايمر (انظر الشكل ٤-٧). وهذه العقده تقلل من ثبات الفلك الجزيئي المنتشر.



الشكل (١٤ - ١٤): بناء ترايمر كلوريد الفورسفونيتريليك $P_3N_3Cl_6$
(أ) البناءات الطنينية المساهمة، (ب) البناء الجزيئي كما حدده حيود الاشعة السينية.
من C.D.Schmulbach,*Progr .Inorg.Chem.*,4,275 (1962), F.A.Cotton,Ed.,Wiley (Interscience),New York.

(٥٦) الانحرافات البسيطة عن المسطحية الموجودة في
البروميد [H. Zoer, D. A. Koster, and A. J. Wagner, *Acta Crystallogr.*, *A*, **25**, S107 (1969)]
والكلوريد [A. Wilson and D. F. Carroll, *J. Chem. Soc.*, 2548 (1960)]
والفلوريد [M. W. Dougill, *J. Chem. Soc.*, 3211 (1963)]
ربما تكون ناتجة عن تأثيرات الرص وليست ميلا متأصلا نحو اللاسطحية من جانب حلقة الفوسفونيتريل.
ويبدو أن الاستبدال غير المتماثل قادر على اخراج الحلقة من الترتيب المسطح.
[N. V. Mani, F. R. Ahmed, and W. H. Barnes, *Acta Crystallogr.*, **15**, 539 (1965); C. W. Allen, I. C. Paul, and T. Moeller, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6361 (1967)]
ولذا فان مقاومة الحلقة للتشوه (خاصة عندما تستبدل بصورة مناسبة) تعتبر أقل عما هي في البنزين.

(٥٧) D. P. Craig and N. L. Paddock, *Nature*, **181**, 1052 (1958); D. P. Craig, *Chem. Ind.* (*London*), 3 (1958), *J. Chem. Soc.*, 997 (1959); D. P. Craig, M. L. Heffernan, R. Mason, and N. L. Paddock, *J. Chem. Soc.*, 1376 (1961); D. P. Craig and K. A. R. Mitchell, *J. Chem. Soc.*, 4682 (1965).



الشكل (١٤ - ١٥): ربط باي في نظام الفورسفونيتريليك. نظرية كريغ وبادول:
(أ) تماثل أفلاك p(N) و d(P) التي تكون روابط باي، (ب) الاصطلاح المستعمل لاتجاه أفلاك d على الفوسفور. تقع أفلاك d في السطوح المبينه بالخطوط المستقيمة. نظرية ديوار (Dewar): تكون رابطة منتشره ذات ثلاث مراكز فوق قطعة P-N-P من حلقة الفورسفونيتريليك (جـ) علاقة الافلاك d^a و d^b المتعامده مع أفلاك p_z على النيتروجين كما ترى متعامده مع محور z وموازية لمحور z على التوالي، (د) نموذج رابطة باي ذات المراكز الثلاثة في $P_3N_3Cl_3$.

من: C.D.Schmulbach, *Prog. Inorg .Chem.*4, 75(1975), F.A. Cotton, Ed.,Wiley (Interscience), New York.

أما ديوار[٥٨] (Dewar) وزملاؤه فقد كان لهم رأي بديل. فقد اعتقدوا أن كلا من فلكي d_{xz} و d_{yz} يساهمان في رابطة باي. وهجنوا هذين الفلكين ليكونا الهجينين d^a و d^b الموجهين نحو ذرات النيتروجين المجاورة (الشكل ١٤-١٥ حـ). وهذا يسمح للروابط ذات المراكز الثلاثة المنتشرة[٥٩] أن تتكون حول كل ذرة نيتروجين (الشكل ١٤-١٥ د) وتؤدي هذه الطريقة الى الانتشار فوق قطع مختارة من الحلقة، كل منها

(٥٨) M. J. S. Dewar, E. A. C. Lucken, and M. A. W. Whitehead, *J. Chem. Soc.*, 2423 (1960).

(٥٩) انظر ص ١٦٢ في الأصل لمناقشة عن الربط ذي المراكز الثلاثة.

مكونة من ثلاث ذرات أما العقد تكون موجودة على كل ذرة فوسفور حيث أن فلكي d^a و d^b لذرة الفورسفور متعامدان. وقد قامت كل مجموعة من الباحثين بتقديم الادلة التجريبية التي تدعم نموذجها، ولكن لم تتأكد أي نظرية منها لتستثنى الأخرى. وتتفق كلا المجموعتين على ان حلقة الفوسفونيتريليك تثبت بالانتشار (= الاروماتية «أو الطنين») وأن هذا الانتشار غير كامل.

أما بناءات الفوسفورنيتريلات رباعية الوحدات فهي أكثر مرونة من بناءات ثلاثية الوحدات، والبناء الوحيد الذي درس حتى الآن كان مسطحا $(NPF_2)_4$[٦٠]. وبدلا من ذلك هناك هيئتان مفضلتان كما يبدو: (١) البناء الحوضي الذي وجد في كلوريد الفوسفونيتريليك رباعي الوحدات (الشكل ١٤-١٦أ)، (٢) الصورة التاجية التي وجدت في Octamethyltetraphosphonitrile وفي Octakis(dimethyl-mino)tetraphosphonitrile (الشكل ١٤-١٦ ب). والظاهرة الملفتة للانتباه في هذه المركبات هي أن البناءات غير المسطحة لا تعمل ضد الانتشار الواسع في الحلقات. والمركب العضوي المناظر سايكلو أوكتاتترين C_8H_8 غير أروماتي لسببين: (١) أن بناءه «الحوضي» غير المسطح[٦١] يمنع تداخل p_π-p_π بكفاءة، (٢) أنه لا يتمشى مع قاعدة هوكل (Hüchel): الكترونات باي = (٤ ن+٢).

وقاعدة هوكل وضعت على أساس ربط p_π-p_π ، وتنطبق على جميع المركبات العضوية من ن=١ الى ن=٤ (انولين -١٨) ([18]-annulene)[٦٢].

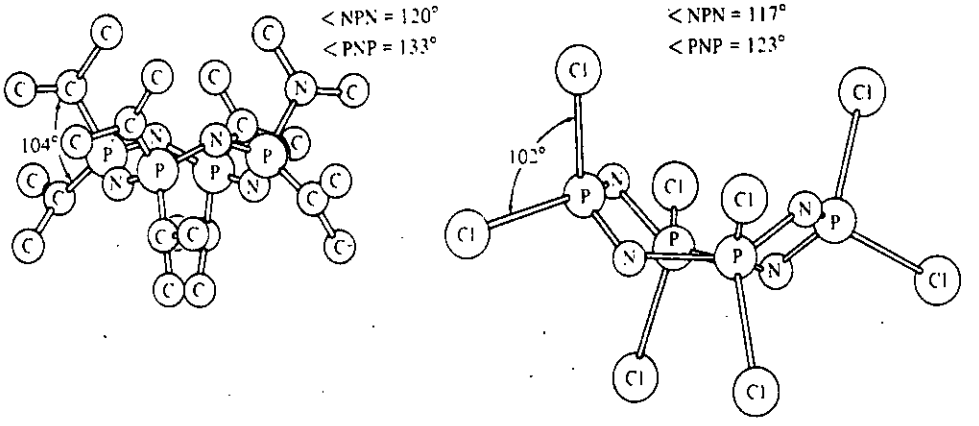
واستعمال أفلاك d يزيل تقييدات قاعدة هوكل كما يسمح بمرونة أكبر للحلقة حيث أن أفلاك d المنتشرة اكثر استجابة للربط في الأنظمة غير المسطحة. وكل من نموذجي كريغ وديوار يتوقعان ان رباعي الوحدات يثبت بالانتشار (على عكس سايكلو أوكتاتترين)، إما بنفس تثبيت ثلاثي الوحدات (ديوار) أو اكثر منه (كريغ).

---

(٦٠) H. McD. McGeachin and F. R. Tromans, *J. Chem. Soc.*, 4777 (1961).

(٦١) O. Bastiansen, L. Hedberg, and K. Hedberg, *J. Chem. Phys.*, 27, 1311 (1957).

(٦٢) G. M. Badger, "Aromatic Character and Aromaticity," Cambridge University Press, London, 1969, and M. J. S. Dewar and G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 685 (1965).



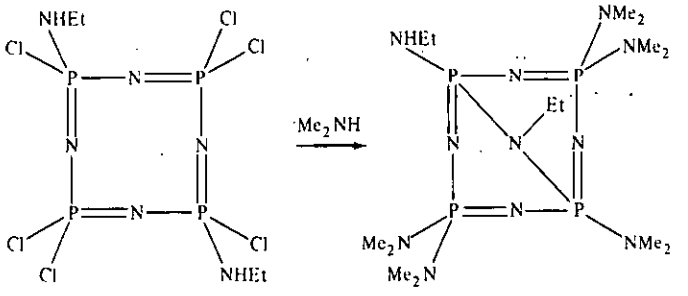
ب أ

الشكل (١٤-١٦): فوسفونيتريلات رباعية الوحدات: (أ) البناء الجزيئي لـ octachlorotetraphosphonitrile (الشكل «الحوضي»)، (ب) البناء الجزيئي لـ Octakis (dimethylamino) tetraphosphonitrile (الشكل «التاجي»).

البناء (أ) من: R.Hazekanap *et el.*, *Acta Crystallogr.*, 15 ,539(1962)

البناء (ب) من: G. J. Bullen, *J. Chem. Soc.*, 3193(1962)

وعند مفاعله (hexachlorobis(ethylamino)cyclotetraph osphazatetraene) ومع كمية فائضة من ثنائي ميثيل أمين نحصل، بالاضافة الى الناتج الذي تحل فيه مجموعات ثنائي ميثيل أميد محل ذرات الكلور، على ناتج ينشأ من هجوم داخلي ضمن حلقي من قبل احدى مجموعات ايثيل أمينو[٦٣]:

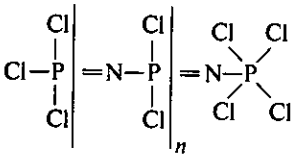


(١٤-٣٨)

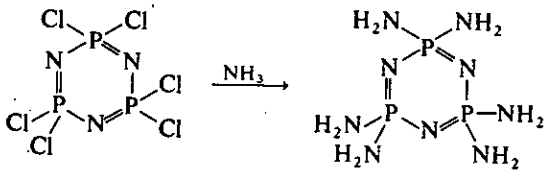
وهذا هو مركب الفوسفازين ثنائي الحلقات المعروف لغاية آلان. وقد جرى تمييز مبلمرات حلقية أعلى ولكن لم يدرس أي منها بتوسع مثل ثلاثي ورباعي الوحدات. كما أن هناك مبلمرات خطية معروفة. فاذا استخدم فائض من خماسي أوكسيد

(٦٣) T. S. Cameron, Kh. Mannan, S. S. Krishnamurthy, A. C. Sau, A. R. Vasudera Murthy, R. A. Shaw, and M. Woods, *Chem. Commun.*, 975 (1975).

الفوسفور في التحضير، فان بالامكان فصل مبلمرات خطية من النوع التالي:



وقد اعطي لهذه المبلمرات المطاطية قدر كبير من الاهتمام، شمل كذلك المشتقات ذات الربط العرضي في الحلقات على أمل الحصول على لدائن (elastomers) ثابتة حرارياً لاستخدامها على درجات حرارة عالية. ومع أن الثبات الحراري مشجع، الا أن جميع هذه الأنظمة قابلة للتحطم بالماء وبالتالي فهي محدودة الفائدة (انظر أدناه). «والفوسفام» (Phaspham) الذي درسه باحثون قدماء مثال لهذه المبلمرات العالية. فقد بين أودريت وسوربي[٦٤] (Andrieth and Sowerby) ان أمْيَنَةَ كلوريد الفورسفونيتريليك بحرص تنتج أميد فوسفونيتريليك يمكن فصله: -



(١٤-٣٩)

وهذا المركب يفقد الامونيا برفع درجة الحرارة وينشأ اتصال عرضي بين الحلقات (أو قد تنشطر الى حلقات وتتكون مبلمرات خطية) مقترباً أخيراً من النسب في $(NPHN)_n$. الا أن ما يعرف عن بناء هذه المبلمرات قليل مع أن الباحثين القدماء فصلوا مبلمرا بوزن جزيئي منخفض نسبياً ويعتقد أنه يحتوي على ثلاث حلقات (الشكل ١٤-١٧).

وهناك اهتمام ملموس في تطوير المبلمرات غير العضوية التي تفوق في فوائدها مبلمرات بولي أوليفين وبولي استر العادية. وأحد الانظمة الذي جرى تطويره بتوسع هو نظام سايكلوكسانات (Siloxanes) التي لها علاقة ببناءات السيليكات المذكورة في الجزء الاول من هذا الفصل، ولكن مع سلاسل جانبية عضوية. وهناك آمال كبيرة معقودة على البولي فوسفازينات في هذا الميدان. وقد تعرقلت الدراسات الاولى بحساسية رابطة فوسفور - كلور للرطوبة، الا أنه وجد ان بالامكان بلمرة كلوريد

(٦٤) L. F. Audrieth and D. B. Sowerby, *Chem. Ind.* (*London*), 748 (1959).

للبحث المناظر عن التيترامر أنظر أيضا: M. C. Miller and R. A. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 3233 (1963)

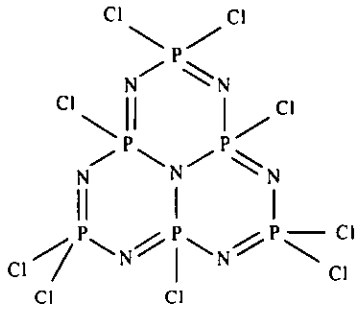
فوسفونيتريليك بالحرارة:

$$[PNCl_2]_3 \xrightarrow[\text{تسخين}]{} [PNCl_2]_x \qquad (١٤-٤٠)$$

واذا انجز هذا بانتباه فلا يحصل وصل عرضي بدرجة كبيرة ويبقى المبلمر ($x \cong$ ١٥٠٠٠) قابلا للذوبان في مذيبات عضوية. أما ذرات الكلور ذات التفاعلية العالية فلا تزال عرضه لهجوم نيكليوفيلي وازاحة:

$$[PNCl_2]_x + 2x\text{NaOR} \longrightarrow [PN(OR)_2]_x + 2x\text{NaCl} \qquad (١٤-٤١)$$

وبتغيير طبيعة السلسلة الجانبية R يتم الحصول على لدائن مختلفة ومبلمرات مفيدة أخرى[٦٥]. وبعض المبلمرات المستبدلة بمجموعات فلورو الكوكسي (Fluoroalkoxy) ($R=CH_2CF_3$) مقاومة للماء لدرجة انها لا تتفاعل مع الانسجة الحية ويؤمل أن تكون مفيدة في صناعة أوعية الدم الصناعية وأجهزة الجراحة الترقيعية. وتشبه هذه المبلمرات من بعض الجوانب الاجزاء النافرة من الماء (hrdrophobic) في البروتينات، وقد تثبت فائدتها كأشباه بروتينات في الطب البيولوجي. وقد جرت محاولة تبشر بالنجاح لتقليد البيئة النافرة من الماء في الهيموغلوبين (انظر الفصل الثامن عشر).



الشكل (١٤-١٧):

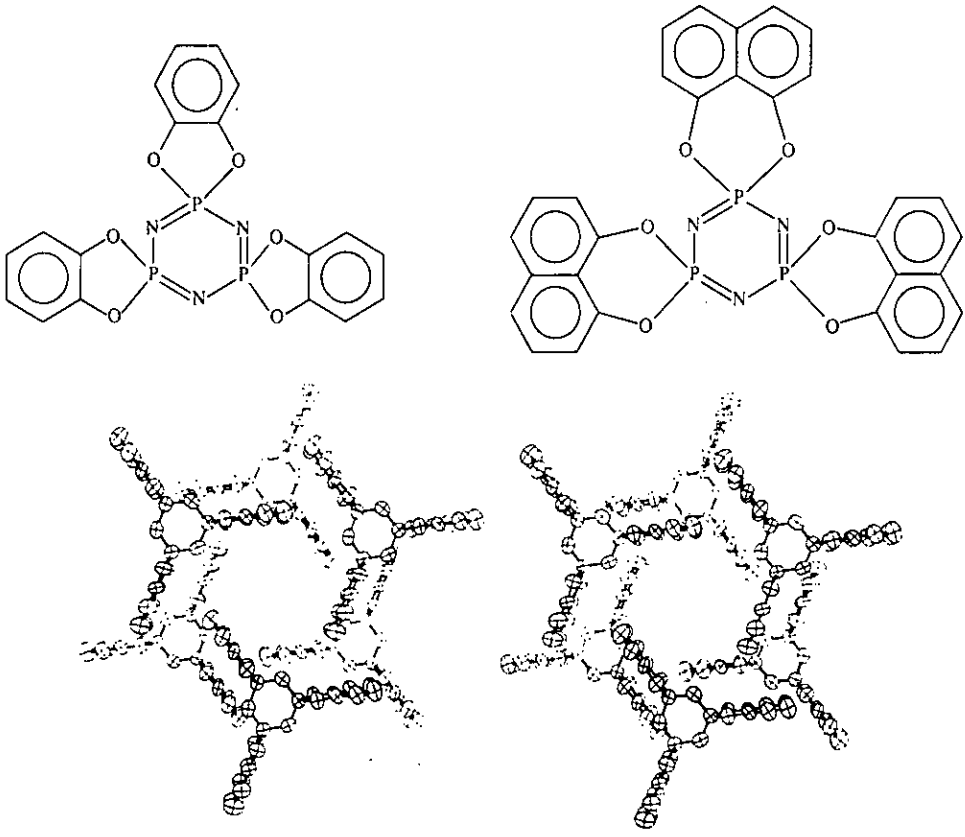
بناء مفترض لـ $Cl_6P_6N_7$.

والصفة الأخرى الملفتة للانتباه في الفوسفونيتريليك المستبدل رباعي الوحدات تتعلق مباشرة ببنائه الجزيئي. ففي هذه المركبات جزيئات كبيرة متعددة الحلقات تميل الى ان تكون في بناءات شبيهة بدولاب الساقية (paddle-like). وتتكدس هذه لتكون انفاقا في المادة الصلبة تعمل كقنوات احتوائية تصطاد جزيئات صغيرة معينة دون الجزيئات الاكبر[٦٦].

---

(٦٥) H. R. Allcock, *Science*, 193, 1214 (1976).

(٦٦) H. R. Allcock, R. W. Allen, E. C. Bissell, L. A. Smeltz, and M. Teeter, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 5120 (1976).

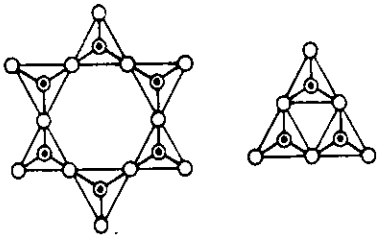


الشكل (١٤-١٨): منظر مجسم للانفاق الموجودة في البناءات الاحتوائية المكونة من tris(o-phenylenedioxy)cyclotriphosphazene مع البنزين أو اورثو زايلين (o-Xylene) (الجزئيات المستضافة غير ظاهرة).

من: H.R. Allcock *et al., J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5120 (1976)

أنظمة حلقات غير عضوية غير متجانسة أخرى

لقد سبق الحديث عن بناءات السيليكات البوليمرية السلسلية والشريطية والصفائحية ولذا ليس من المفاجيء أن نعلم أن هناك أنيونات سيليكات حلقية معروفة مثل $[Si_3O_9]^{-6}$ و $[Si_6O_{18}]^{-12}$ الشكل ١٤-١٩) ويشار الى هذه الانيونات أحيانا « مكيتاسيليكات (metasilicates) على نمط نظام المصطلحات القديم الذي خصص كلمة « أورثو » للفصائل ذات التميه الكامل (كما في حامض اورثوسيليسيك « $Si(OH)_4$ » وميتا » للحامض (والانيون) الذي ازيح منه مول واحد من الماء سواء كان ذلك حقيقة أو شكلياً مثل حامض ميتاسيليسيك $(OSi(OH)_2)$.



(ب) (أ)

الشكل (١٤-٩): بناءات تخطيطية لانيونات «الميتاسيليكات»:
(أ) سيليكات ثلاثي $[Si_3O_9]^{-6}$، (ب) سيليكات سداسي $[Si_6O_{18}]^{-12}$.

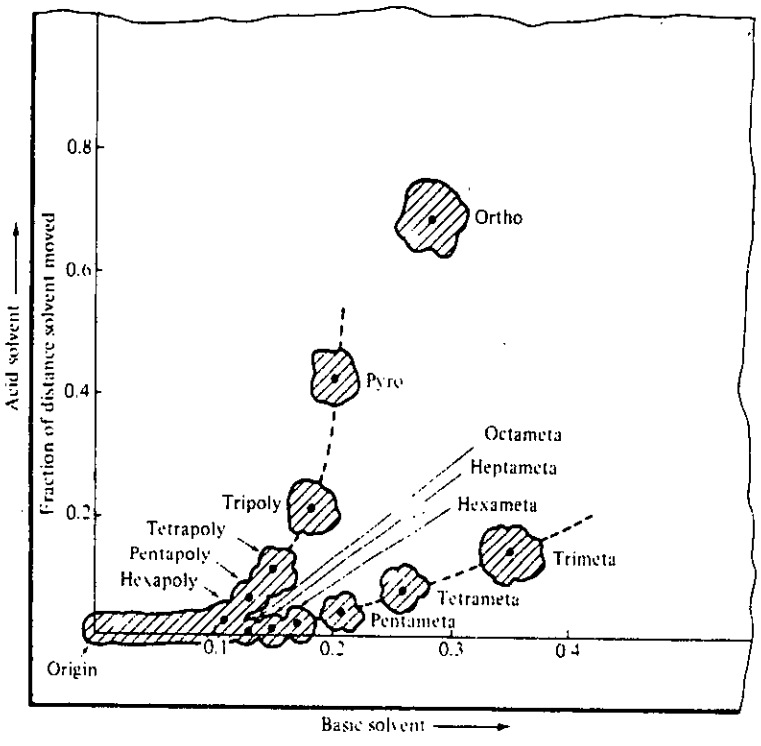
والميتافوسفات الحلقي متعادل الكترونيا مع السيليكات الحلقية. وأبسط عضو في السلسلة هو أنيون تراي ميتافوسفات $[P_3O_9]^{-3}$. كما أن أنيون ترااميتافوسفات $[P_4O_{12}]^{-4}$ معروف ايضاً. وبالفصل الكروماتوغرافي الدقيق للمزيج الزجاجي المكون من الفوسفات البوليمري والميتافوسفات المعروف بملح غراهام (Graham) يمكن أن نبين أنه لا يوجد فقط تراي وترا ميتافوسفات، بل بنتا - وهكسا[٦٧] وهبتا - واوكتا - ميتافوسفات أيضاً، وقد تحقق الفصل وامكن الحصول على معرفة نوعية عن البناء من حقيقية ان هناك عاملين يلعبان دورا في حركية انيونات الفوسفات: (١) تتحرك الانيونات ذات الوزن الجزيئي الاعلى ببطء أكثر مما تتحرك الاعضاء الأدنى في السلسلة، (٢) تتحرك الحلقة أو أنيونات الميتافوسفات في المحلول القاعدي بسرعة اكبر من سرعة أنيونات السلاسل التي لها درجة تعقيد مشابهة (الشكل ١٤-٢٠).

وعند الانتقال من السيليكون الى الفوسفور تؤدي زيادة واحد في العدد الذري الى نقصان مماثل مقداره واحد (لكل ذرة مركزية) في الشحنة الايونية على الحلقات والاستمرار في الانتقال من تراي ميتافوسفات الى ثالث أوكسيد الكبريت يؤدي الى جزيء متعادل، ثالث اكسيد الكبريت ثلاثي الوحدات. ويعرف هذا الشكل ب γ-SO_3 وهو متعادل الكترونيا وفي البناء مع أنيونات التراي ميتاسيليكات والتراي ميتافوسفات المقابلة. وهو غير ثابت ديناميكيا حرارياً بالنسبة للشكلين الآخرين β-SO_3 الذي يتكون من سلسلة لا متناهية و α-SO_3 الذي قد يحتوي على صفائح لا متناهية (لاحظ بناءات السيليكات)[٦٨].

---

(٦٧) هناك خلط في المراجع حول الاسم «هكساميتافوسفات». وعلى أساس تحليل منطقي لطبيعة «الاملاح المزدوجة» خصصت عبارة «هكساميتافوسفات» لملح غراهام ذي التكوين الاولي $NaPO_3$. كما طبقت أيضا على الناتج التجاري كالغون حيث نسبة Na/P هي ١:١. والهكساميتافوسفات الحقيقي يحتوي على حلقة فوسفور-اكسجين اثني عشريه ولا يشكل سوى مكون ثانوي جدا للمزيج المعروف بملح غراهام.

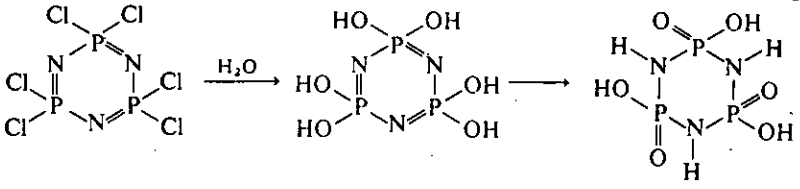
(٦٨) انظر: F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry," 3rd ed., Wiley (Interscience), New York, 1972, p. 445.



الشكل (١٤-٢٠): فصل انيونات البولي فوسفات بالكروماتوغرافيا الورقية. سمح للايونات أولا ان تتحرك في مذيب قاعدي ومن ثم في مذيب حامضي. تقع البولي فوسفانات ذات السلاسل المستقيمة على الفرع الصاعد من «Y» والميتافوسفاتات على الفرع الاسفل.

من: J.R. Van Wazer, "Phosphonus and Its Compounds," Wiley, New York, 1958, Vol., I, P. 702.

ومن الممكن في كثير من الحالات أن نحضر مشابهات أمونو (ammono) يتم فيها احلال مجموعات NH_2 و NH= محل OH و O= (انظر ص ٤٤٩ جـ ١). فمثلا يمكن تحضير اميدوفوسفات بتميؤ كلوريد فوسفونيتريليك مصحوبا بنزوح (tautomeric shift) ذرات الهيدروجين لتتكون حلقة بناؤها معادل لتلك المبحوثة أعلاه:



(١٤-٤٢)

وتحضر حلقات كبريت ـ نيتروجين بأمينة كلوريد كبريتيك (سلفوريك) (Sulfurylchloride):

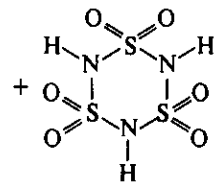
$$SO_2Cl_2 + 4NH_3 \longrightarrow SO_2(NH_2)_2 + 2NH_4Cl \qquad (١٤-٤٣)$$

تليها ازالة الامونيا من السلفاميد (Sulfamide) المتكون

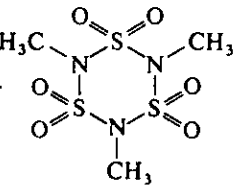
$$3SO_2(NH_2)_2 \xrightarrow[\text{تسخين}]{} 3NH_4^+ + [(SO_2N)_3]^{-3} \qquad (١٤-٤٤)$$

وقد حضرت أملاح لفلزات ثقيلة عديدة منها ملح الفضة الذي يفيد في تحضير الحامض الحر (المعروف في المحلول فقط) والمشتقات العضوية: ـ

$$3Ag^+ + [(SO_2N)_3]^{-3} \xrightarrow{HCl} 3AgCl\downarrow + \text{(structure)} \qquad (١٤-٤٥)$$



$$3Ag^+ + [(SO_2N)_3]^{-3} \xrightarrow{CH_3I} 3AgI\downarrow + \text{(structure)} \qquad (١٤-٤٦)$$



كما يمكن تحضير رباعي الوحدات المناظر:

$$2SO_2(NH_2)_2 + 2SO_2Cl_2 \xrightarrow[CH_3CN]{} \xrightarrow[H_2O]{NH_3} 4NH_4^+ + [(SO_2N)_4]^{-4} \qquad (١٤-٤٧)$$

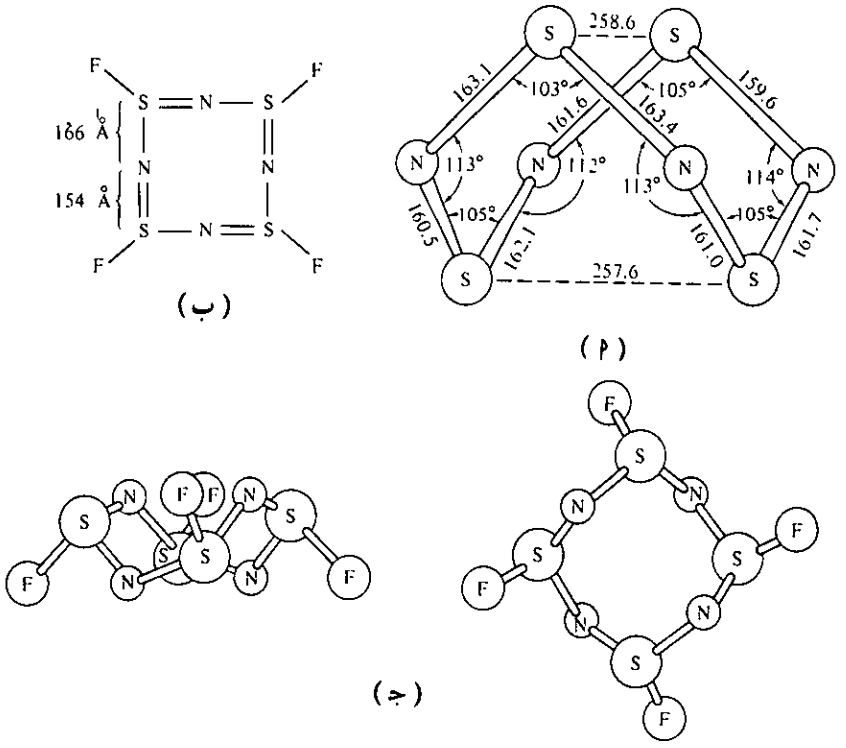
أما امينة أحادي كلوريد الكبريت S_2Cl_2 على هيئة محلول في مذيب خامل او بالتسخين فوق كلوريد الامونيوم الصلب فانها تنتج رباعي نيتريد رباعي الكبريت: ـ

$$6S_2Cl_2 \xrightarrow[CCl_4]{NH_3} S_4N_4 + S_8 + 12NH_4Cl \qquad (١٤-٤٨)$$

وهذا الناتج عبارة عن مادة صلبة لونها برتقالي ناصع، وهو غير قابل للذوبان في الماء ولكنه قابل للذوبان في بعض المذيبات العضوية. ومع أن البلورات ثابتة لدرجة معقولة بالنسبة للهواء إلا أنها حساسة لدرجة الانفجار في حالة الصدم أو الاحتكاك.

والتروي للحظات قليلة سيظهر أن من المستحيل كتابة بناء لويس بسيط لِ S_4N_4، كما وجد أن في البناء (الشكل ١٤-٢١أ) ذرتي كبريت «غير رابطة» على بعد ٢٥٨ بيكمتر فقط. وهذه المسافة أقصر بكثير من مجموع أنصاف أقطار فان ديرڤال (٣٦٠

بيكمتر). ومع أن هذه المسافة أطول من طول الرابطة S-S العادية (~٢٠٦ بيكمترا) الا أن بعض التفاعل قد حدث بين ذرات الكبريت الواقعة عبر الحلقة. وجميع مسافات روابط S-N ضمن الحلقة متساوية (١٦٣ بيكمترا) مما يدل على حصول انتشار كبير، بدلا من وجود روابط منفرده ومزدوجه منفصله بالتبادل (انظر أدناه). وهذه الحالة تشبه حالة نظام فوسفونيتريليك ولكنها اكثر تعقيدا، وقد اقترحت تفسيرات باستخدام الأفلاك الجزيئيه[٦٩].



الشكل (١٤ - ٢١): حلقات كبريت - نيتروجين ثمانية: (أ) البناء الجزيئي ل S_4N_4 (ب) بناء تخطيطي ل $N_4S_4F_4$ يوضح أطوال الروابط المتبادلة، (ح) رسم منظوري لجزيء $N_4S_4F_4$.

من B.D.Sharma and J.Donohue, *Acta Crystallogr*, **16**, 891 (1965)

G.A.Wiegers and A. Avos, ibid.,**14**, 562(1961), **16**,152 (1963).

(٦٩) انظر أيضا الحاشية (٥٧) P. S. Braterman, *J. Chem. Soc.*, 2297 (1965).

وتنتج فلورة S_4N_4 رباعي فلوريد تيتر اثيازيل (tetrathiazyl tetra fluoride)

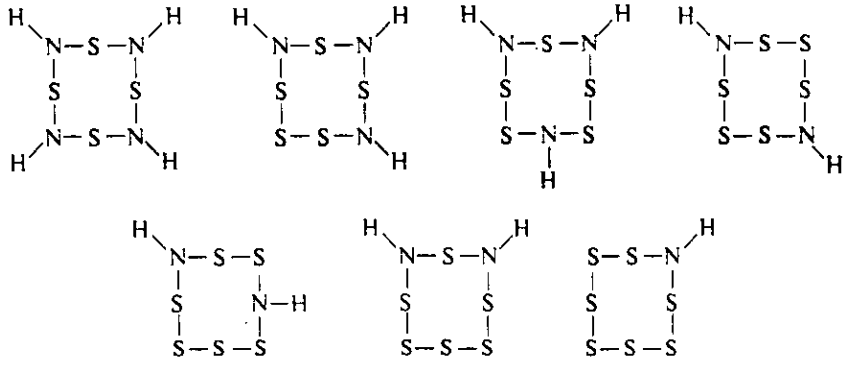
$$S_4N_4 + 4AgF_2 \longrightarrow N_4S_4F_4 + 4AgF \qquad (١٤ - ٤٩)$$

ويبدو أن وجود مجموعات الفلور يقضي على انتشار الالكترونات في الحلقة (جزيئاً على الاقل) حيث أن أطوال الروابط تتبادل على محيط الحلقة (الشكل(١٤-٢١ب).

واختزال نيتريد رباعي الكبريت بكلوريد القصدير (II) يؤدي الى رباعي ايميد رباعي الكبريت tetrasulfurtetraimide $S_4(NH)_4$ المتعادل الكترونيا مع الكبريت المعيني (rhombic) (انظر ص ١١١):

$$S_4N_4 \xrightarrow{SnCl_2} S_4N_4H_4 \qquad (١٤ - ٥٠)$$

وهو كالأخير ذو بناء تاجي. وقد درست الحلقات S-NH المشابهة والمتعادلة الكترونيا بصوره موسعه خلال السنوات الخمس عشرة الماضية، بما في ذلك متشكلات ثلاثي ايميد خماسي الكبريت، وثنائي ايميد سداسي الكبريت وأيميد سباعي الكبريت[٧٠]:-



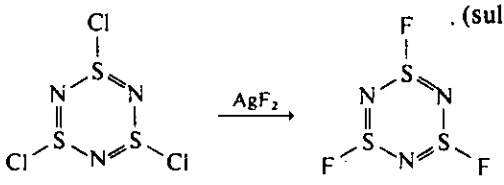
لاحظ أن جميع متشكلات $S_x(NH)_{8-x}$ معروفة باستثناء البناءات الحاوية على رابطة N-N. وهذه الأخيرة قد تكون غير ثابتة نتيجة لرابطة N-N الضعيفة (انظر الملحق و).

وحلقات S-N السداسية معروفة أيضا. وينتج تأكسد S_4N_4 بالكلور ثلاثي كلوريد تراي ثيازيل:-

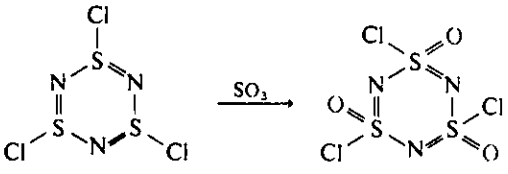
$$3S_4N_4 + 6Cl_2 \longrightarrow 4N_3S_3Cl_3 \qquad (١٤ - ٥١)$$

(٧٠) انظر: B. A. Olsen and F. P. Olsen, *Inorg. Chem.*, 8, 1736 (1969) والمراجع فيها

وبالامكان تحويل هذا المركب الى الفلوريد المناظر أو أن يؤكسد الى كلوريد سلفانوريل (sulfanuryl chloride).



(١٤ - ٥٢)



(١٤ - ٥٣)

والمركب الاخير يحضر بسهولة اكثر من حامض السلفاميك[٧١] (Sulfamic acid):

$$H_2NSO_2OH + 2PCl_5 \xrightarrow{\Delta} Cl_3N{=}PSO_2Cl + OPCl_3 + 3HCl \qquad (١٤ - ٥٤)$$

$$3Cl_3N{=}PSO_2Cl \xrightarrow{\Delta} (NSOCl)_3 + 3OPCl_3 \qquad (١٤ - ٥٥)$$

والثبات النسبي للحلقات السداسية والثمانية محكوم بعوامل لم تفهم بالكامل بعد. فعندما يتبلمر فلوريد الثيازيل NSF، غير الثابت نسبيا، يتكون ثلاثي الوحدات $N_3S_3F_3$ فقط. وكذلك يدل تكون الكلوريد ثلاثي الوحدات في التفاعل (١٤-٥١) (من متفاعل رباعي الوحدات) على ثبات تفضيلي للحلقة السداسية. ومن جهة أخرى ينتج عن اختزال الكلوريد ثلاثي الوحدات بواسطة رباعي أيميد رباعي الكبريت نواتج أخرى تحتوي على حلقات ثمانية فقط[٧٢،٧٣]:

$$4N_3S_3Cl_3 + 3S_4N_4H_4 \longrightarrow 6S_4N_4 + 12HCl \qquad (١٤ - ٥٦)$$

وعند تسامي S_4N_4 فوق صوف من فضة، تتكون الحلقة المسطحة الرباعية، S_2N_2. والذي منه يتكون المبلمر $(SN)_x$ (انظر ص ١٠٠).

---

(٧١) T. Moeller and R. L. Dieck, *Prep. Inorg. Reactions*, 6, 63 (1971), W. L. Jolly, Ed., Wiley (Interscience), New York.

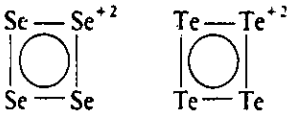
(٧٢) لاحظ أن مجرد انفصال HCl البسيط قد ينتج $4S_3N_3+3S_4N_4$ والظاهران ثلاثي الوحدة، اذا تكون أصلا، غير ثابت ويعيد ترتيبه الى S_4N_4

(٧٣) لقراءات اضافية عن مركبات حلقات S-N انظر: O. Glemser and M. Fild in *Halogen Chem.*, **2**, 1 (1967), V. Gutmann. Ed., Academic, New York, and M. Becke-Goehring, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **2**, 159 (1960), H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Eds., Academic, New York.

الانظمة غير العضوية متجانسة الحلقة Homocyclic inorganic systems

هناك عدة عناصر تكون حلقات متجانسة. فالكبريت المعيني، الثابت ديناميكيا حراريا يكوّن على درجة حرارة الغرفة حلقات S_8 ذات الشكل التاجي. وقد تم التعرف على اشكال أخرى غير ثابتة تحتوي على ٦ قات كبريت سداسية وسباعية وثمانية وتساعية وعشارية واثني عشرية[٧٤]. كما ان السلينيوم يكون حلقات ثمانية ولكنها غير ثابتة بالنسبة للشكل السلسلي.

وينتج تأكسد لا فلزات متعددة في أنظمة حامضية قوية فصائل كاتيونيه متعددة الذرات من النوع العام Y_n^{+m}. وأحسنها تمييزا أيونات S^{+4} ، Se^{+4} ، Te^{+4}[٧٥].



وقد تبين أن بناءات Se_4^{+2} و Te_4^{+2} مسطحة مربعة[٧٦]، ومن المحتمل أن الفصائل الثلاث لها نفس البناء، ومثبتة الى حد ما بسداسي هوكـل من الكترونات باي. كما وُجد ان الكاتيون متجانس الذرات Se_8^{+2} ثنائي الحلقية[٧٧] (الشكل ١٤-٢٢). والرابطة ضمن الحلقية أطول (٢٨٤ بيكمتر) من الروابط حول الحلقة (٢٣٢+٢ بيكمترا) ولكنها أقصر بكثير من مجموع أنصاف أقطار فان ديرڤال (٣٨٠ بيكمتر). وقد اقترحت أيونات أخرى من هذا النوع، يفترض أنها حلقية مع أن دراستها ليست وافية Sb_n^{+n}، Sb_8^{+2}، Sb_4^{+2}، S_{16}^{+2}، S_8^{+2}، S_4^+ و Te_6^{+2} وتنتج هذه بالتأكسد الخفيف لبعض اللافلزات[٧٨]. وبناء هذا النوع من الحلقات وتمييزها وتفسيرها سيؤدي دون شك الى أبحاث مخبرية ونظرية كثيرة في المستقبل.

---

(٧٤) انظر: M. Schmidt and E. Eilhelm, *Chem. Commun.*, 1111 (1970) والمراجع فيها

(٧٥) J. Barr *et al.*, *Can. J. Chem.*, 46, 3607 (1968) [Se_4^{+2}]; D. J. Prince, J. D. Corbett, and B. Garbisch, *Inorg. Chem.*, 9, 2731 (1970) [Se_4^{+2}, Se_8^{+2}, Te_4^{+2}]; N. J. Bjerrum, *Inorg. Chem.*, 9, 1965 (1970) [Te_4^{+2}]; J. Barr *et al.*, *Inorg. Chem.*, 10, 362 (1971) [Te_4^{+2}, Te_6^{+2}]; والمراجع فيها.

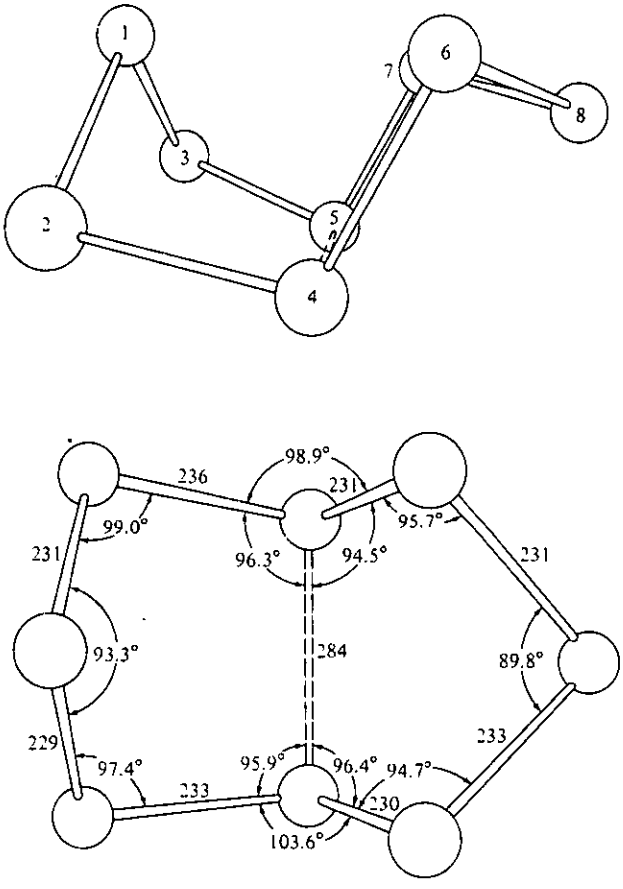
(٧٦) I. D. Brown, D. B. Crump, and R. J. Gillespie, *Inorg. Chem.*, 10, 2319 (1971); T. W. Couch, D. A. Lokken, and J. D. Corbett, *ibid.*, 11, 357 (1972).

(٧٧) R. K. McMullan, D. J. Prince, and J. D. Corbett, *Inorg. Chem.*, 10, 1749 (1971).

(٧٨) W. F. Giggenbach, *Chem. Commun.*, 852 (1970) [S_4^+, S_8^{+2}]; P. A. W. Dean and R. J. Gillespie, *Chem. Commun.*, 853 (1970) [Sb_n^{+n}]; K. C. Malhotra and J. K. Puri, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 7, 209 (1971) [Sb_4^{+2}, Sb_8^{+2}]; R. J. Gillespie *et al.*, *Inorg. Chem.*, 10, 1327 (1971) [S_4^{+2}, S_8^{+2}, S_{16}^{+2}].

وهناك مرجعان حديثان يغطيان بعض هذه الفصائل: R. J. Gillespie and J. Passmore, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 17, 49 (1975), H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Eds., Academic, New York; J. D. Corbett, *Progr. Inorg. Chem.*, 21, 129 (1976), S. J. Lippard, Ed., Wiley (Interscience), New York.

انظر أيضا الحاشية ٧٥.



الشكل (١٤-٢٢) : البناء الجزيئي لكاتيون Se_8^{+2} ثنائي الحلقية .

من R.K. Mcmullan, D.J. Prince, and J.D. Corbett *Inorg. Chem.*, **10**, 1749 (1971).

وكذلك عرف عدد من سايكلوبولي فوسفينات[٧٩] . فاختزال هاليدات ثلاثي فلوروميثيل الفوسفور ($X = Br, I$) ينتج كميات متساوية تقريبا من مركبات ذات حلقات رباعية وخماسية :

$$CF_3PX_2 + Hg \longrightarrow HgX_2 + \frac{1}{n}(CF_3P)_n \qquad n = 4, 5 \qquad (١٤ - ٥٧)$$

والحصول على مركبات مشابهة ممكن بازالة كلوريد الهيدروجين:

$$\frac{n}{2}\phi PH_2 + \frac{n}{2}\phi PCl_2 \longrightarrow (\phi P)_n + n HCl \qquad (١٤ - ٥٨)$$

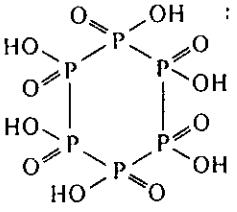
(٧٩) لمختارات من النشرات عن هذا الموضوع مع تعليقات عليها انظر :
A. H. Cowley, Ed., "Compounds Containing Phosphorus-Phosphorus Bonds," Dowden, Hutchinson & Ross, Inc., Stroudsburg, Pa., 1972.

ومع أن بنتافينيل سايكلوبنتافوسفين وهكسافينيل سايكلوهكسافوسفين قد فصلا من هذا التفاعل، الا ان هناك دليلاً على أن كلا من الشكلين موجود كرباعي الوحدات في المحلول. وقد أعان هذا التحول السهل تفسير طبيعة هذه المركبات. وقد استنتج الباحثون الاسبقون[٨٠] من الانخفاض في درجة تجمد المحلول بناء رباعيا، ولكن دراسات الاشعة السينية أكدت وجود حلقات خماسية[٨١] وسداسية[٨٢] في حالة الصلابة. وهناك الكيل سايكلوبولي فوسفينات أخرى $(RP)_n$ معروفه حيث $R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$. ويعرف عن الزرنيخ أيضا أنه يكون حلقات متجانسه عديده مثل $(CF_3As)_4$، $(CH_3As)_5$، $(\phi As)_5$، ولكن الابحاث التي أعدت عن هذه الانظمة[٨٣] قليلة نسبيا.

وينتج من تأكسد الفوسفور الاحمر بواسطة هيبوهاليت في محلول قلوي انيون لحامض فوسفور يسترعي للاهتمام:

$$\frac{6}{x}P_x + 9XO^- + 6OH^- \longrightarrow (PO_2)_6^{-6} + 9X^- + 3H_2O \quad (٥٩-١٤)$$

وقد تبين ان هذا الحامض حلقي وان له البناء[٨٤]:



وهناك سلسلة تلفت الانتباه من أنيونات اوكسوكربون (Oxocarbon) ذات الصيغة العامة $I(CO)_n I^{-2\,\text{و}\,-4}$ (الشكل ١٤-٢٣). وكان أيون الكروكونات (Croconate) $C_5O_5^{-2}$ أول ما حضر في هذه السلسلة. وهو مهم بصورة خاصة من وجهة النظر التاريخية لأنه:

(١) فصل عام ١٨٢٥ بواسطة غميلين (Gmelin) وبهذا يشارك البنزين (الذي فصله فارادي (Faraday) من قطران الفحم في نفس السنه) شرف كونه أول مركب

(٨٠) W. Kuchen and H. Buchwald, *Chem. Ber.*, **91**, 2296 (1958).

انظر أيضا بخصوص التحول الى رباعي الوحدات في المحلول:

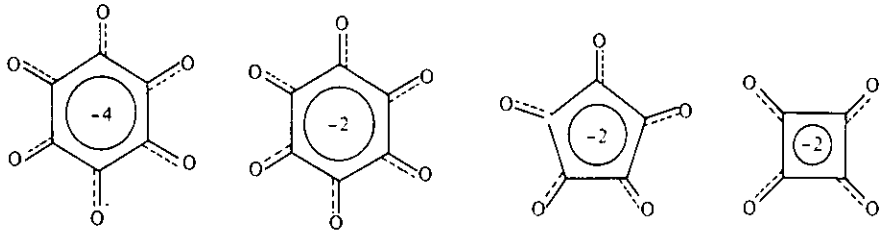
(٨١) W. A. Henderson, M. Epstein, and F. S. Seichter, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2462 (1963), J. J. Daly and L. Maier, *Nature*, **203**, 1167 (1964); J. J. Daly, *J. Chem. Soc.*, 6147 (1964).

(٨٢) J. J. Daly and L. Maier, *Nature*, **208**, 383 (1965); J. J. Daly, *J. Chem. Soc.*, 4789 (1965).

(٨٣) انظر: A. H. Cowley, A. B. Burg, and W. R. Cullen, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3178 (1966) والمراجع فيها.

(٨٤) B. Blaser and K.-H. Worms, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **300**, 237 (1959).

أروماتي يكتشف. (٢) كان أول مادة «غير عضويه» يكتشف انها أروماتيه، مع أن أهميته لم تتبين الا مؤخرا. (٣) هو ناتج أيض بكتيري (bacterial metabolic)، وقد يكون أول مركب «عضوي» يحضر قبل تحضير فوهلر (Wohler) لليوريا بثلاث سنوات، مع أن أهميته في هذا المضمار لم تقدر في ذلك الحين.



(د) (جـ) (ب) (أ)

الشكل (١٤ - ٢٣): أيونات اوكسو كربون الحلقيه: (أ) سكوارات (squarate) (ب) كروكونات، (Croconate)، (جـ) روديزونات (rhodizonate)، (د) انيون رباعي لتيترا هيدروكينون.

وجميع أنيونات اوكسو كربون أروماتيه طبقا لحسابات الافلاك الجزيئية البسيطة. والثبات الاروماتي للانيونات مسؤول عن حقيقة أن حامض سكواريك (Squaric acid) ($H_2C_4O_4$) له قوة حامض الكبريتيك[٨٥] تقريبا. وهناك مقدار ضخم ونام من المعلومات عن كيمياء هذه الأنظمة، ولكن ربما يكون من الأنسب مناقشتها في الكيمياء العضوية[٨٦].

وقد يتوقع للسيليكون بالمعنى الشكلي ان يوازي الكيمياء الحلقية والاروماتيه الواسعه للكربون ولكننا لاحظنا ميل السيليكون المنخفض لانشاء سلاسل متجانسة الذرات. وهناك أبحاث قليله نسبيا عن حلقات بولي سيلان (Polysilane). وقد يزدوج السيليكون بمفاعلة الكلوروسيلانات مع فلز نشيط: -

$$Me_2SiCl_2 + Na/K \xrightarrow[C_{10}H_8]{THF} (Me_2Si)_x + (Me_2Si)_n \qquad (١٤ - ٦٠)$$

ويتكون $(Me_2Si)_x$ من عدة مبلمرات عاليه مختلفه، ولكن يمكن فصل بيرميثيل سايكلوبولي سيلان (permethylcyclopolysilane) حيث n=5-8. ومع أن هذه

---

(٨٥) لاحظ أن حامض أوكساليك الذي يحتوي على كربون في حالة تأكسد مشابه وأن كان غير اروماتي، له K_1 مساوية تقريبا لقيمة K_2 في حامضي سكواريك وكبريتيك بينما K_2 لحامض أوكساليك أصغر بثلاث درجات مقدار (درجة المقدار × ١٠)

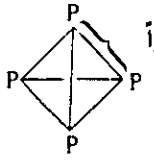
(٨٦) R. West and J. Niu, in "The Chemistry of the Carbonyl Group," J. Zabicky, Ed., Wiley (Interscience), New York, 1970, Vol. II.

المركبات مشبعة من ناحية «شكلية»، الا انها تسلك في بعض الجوانب كهيدرو كربونات أروماتيه. ويمكن اختزالها الى جذور انيونيه، كما تبين أطياف ESR أن الالكترون المنفرد منتشر فوق الحلقه بأكملها[٨٧].

الاقفاص

يترواح البناء القفصي بين مركبات احتوائيه (Clathrates) من جهة وعناقيد الفلز ـ فلز (metal-metal clusters) والبورانات (boranes) من جهة أخرى. وقد بحثت هذه الاصناف في مكان آخر[٨٨]، ولذا سيقتصر هذا الجزء على المركبات اللافلزية التي لها بناءات قفصيه.

وأبسط جزيء قفصي موجود في الفوسفور الابيض P_4. ومع ان جزيئات P_2 المتعادلة الكترونيا مع N_2 موجودة في بخار الفوسفور على درجات حرارة عالية، الا أن P_4 اكثر ثباتا على درجة حرارة الغرفة[٨٩]. وهذا الجزيء عبارة عن شكل رباعي السطوح مكون من ذرات الفوسفور.



٢٢١ بيكمتراً

ومثل هذا البناء يتطلب زوايا بمقدار ٦٠° ولما كانت أدنى زاوية فلكية داخلية متوافرة باستخدام أفلاك s و p هي ٩٠° فقط (أفلاك p صرفه) فان الحصول على زاوية الرابطة الأصغر في P_4 يتطلب اما ادخال خاصية *d* لدرجة كبيرة أو استعمال «الروباط المنحنية». والطريقة الاولى تتطلب طاقة اثارة كبيرة ولذا فهي غير محتملة. أما الثانية فتؤدي الى خسارة في طاقة الربط مقدارها ٩٦ كيلو جول/ مول نتيجة للاجهاد (strain) لكن يعتقد انها لا تزال مواتيه من ناحية الطاقة. وعلى كل حال فان جزيء P_4 غير ثابت وذو فاعلية عالية جداً. فهو يتفاعل بسرعة مع الاوكسجين ليكون مزيجاً من الاكاسيد، ويمكن ان يتحول بسهولة الى اشكال متآصلة (allotropes) اكثر ثباتاً:

$$P_4 + O_2 \longrightarrow P_4O_6, P_4O_{10} \qquad (١٤ - ٦١)$$

(٨٧) R. West and E. Carberry, *Science*, **189**, 179 (1975); R. West and A. Indrikson, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6110 (1972).

(٨٨) المركبات الاحتوائية مبحوثة في الفصل السادس والعناقيد الفلزية والبورانات مبحوثة فيما بعد في هذا الفصل.

(٨٩) انظر الفصل السابع عشر لمناقشة عن الفرق بين كيمياء النيتروجين والفوسفور.

$$\frac{x}{4}P_4 \xrightarrow[\text{أو بالتسخين}]{h\nu} P_x \qquad (\text{فوسفور أحمر}) \qquad (١٤ - ٦٢)$$

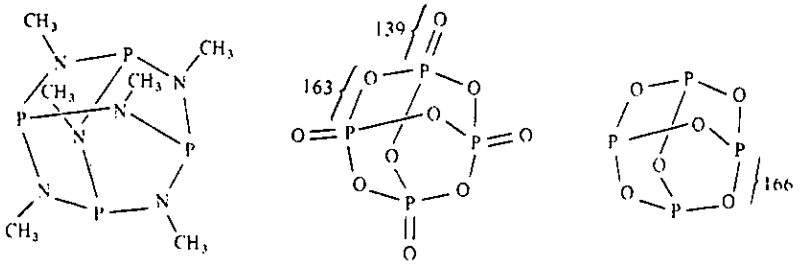
$$\frac{x}{4}P_4 \xrightarrow[\text{حفاز } Hg]{\text{ضغط أو}} P_x \qquad (\text{فوسفور أسود}) \qquad (١٤ - ٦٣)$$

وللفوسفور الاسود المتبلور بناء طبقي متعرج. أما «الفوسفور الأحمر» فلا يبدو أنه ماده مُعرَّفه جيدا لكنه يختلف طبقا لطريقة التحضير، ومن المحتمل انه يتكون من سلاسل عشوائيه. وتزداد سرعة التكون بتأثير مواد معينه مثل اليود الذي يبدو انه يندمج في الناتج.

ولكل من اوكسيدي الفوسفور بناءات قفصيه بتماثل رباعي السطوح (الشكل ١٤ - ٢٤ أ، ب). والصيغ الجزيئية لها هي P_4O_6 و P_4O_{10} مع انه يشار اليهما «كثلاثي اوكسيد» «وخماسي اوكسيد» على أساس الصيغ الاولية P_2O_3 و P_2O_5. وكلاهما انهيدريـــد (unhydride) فيتفاعلان بسهولة مع الماء وتتكون الاحماض المناظرة:-

$$P_4O_6 \xrightarrow[\text{تحريك شديد}]{\text{ماء بارد}} 4HPO(OH)_2 \qquad (١٤ - ٦٤)$$

$$P_4O_{10} + 6H_2O \longrightarrow 4OP(OH)_3 \qquad (١٤ - ٦٥)$$



(جـ) (ب) (أ)

الشكل (١٤ - ٢٤): جزيئات الفوسفور القفصية: (أ) P_4O_6، (ب) P_4O_{10}، (جـ) $P_4(NCH_3)_6$، المسافات بالبيكمترات.

وبالاضافة الى الجزيء القفصي المنفصل المصور أعلاه، فان خماسي اوكسيد الفوسفور يوجد أيضاً في أشكال بوليمريه متعددة.

وبتفاعل ثلاثي كلوريد الفوسفور مع ميثيل أمين[٩٠] ينتج أميد الفوسفور القفصي (الشكل ١٤-٢٤ حـ)، وهو متعادل الكترونيا وفي البناء مع P_4O_6:

(٩٠) R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1334 (1961).

$$4PCl_3 + 18CH_3NH_2 \longrightarrow P_4(NCH_3)_6 + 12CH_3NH_3Cl \quad (١٤-٦٦)$$

أما كيمياء فوسفور ـ كبريت فهي تعقيدا من كيمياء فوسفور ـ اوكسجين. وهناك كبريتيد فوسفور واحد فقط P_4S_{10} متعادل الكترونيا وفي البناء مع اوكسيد الفوسفور. ويمكن تحضيره بالسماح بتفاعل كميات من الكبريت والفوسفور بالنسب المتفقة مع الصيغة:

$$4P_4 + 5S_8 \longrightarrow 4P_4S_{10} \quad (١٤-٦٧)$$

وبمزج الفوسفور والكبريت بكميات مناسبة، يمكن الحصول على كبريتيدين آخرين: ـ

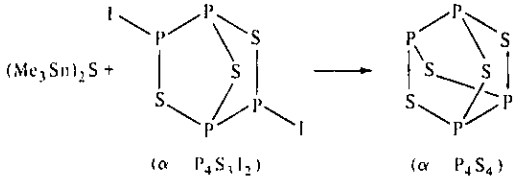
$$8P_4 + 3S_8 \longrightarrow 8P_4S_3 \quad (١٤-٦٨)$$

$$8P_4 + 7S_8 \longrightarrow 8P_4S_7 \quad (١٤-٦٩)$$

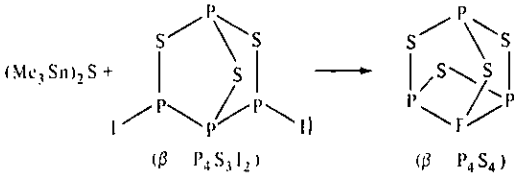
وهناك كبريتيد فوسفور رابع ـ يمكن تحضيره بسهولة كبيرة بالتأكسد البطيء لـ P_4S_3 مع الكبريت: ـ

$$4P_4S_3 + S_8 \xrightarrow[CS_2\text{، غير المباشر}]{\text{ضوء الشمس}} 4P_4S_5 \quad (١٤-٧٠)$$

ويمكن تحضير كبريتيدي فوسفور قفصيين بتكـون جسور كبريتيد بفعل ثنائي (ثلاثي ميثيل قصدير)[٩١] bis (trimethyltin):



(١٤-٧١)

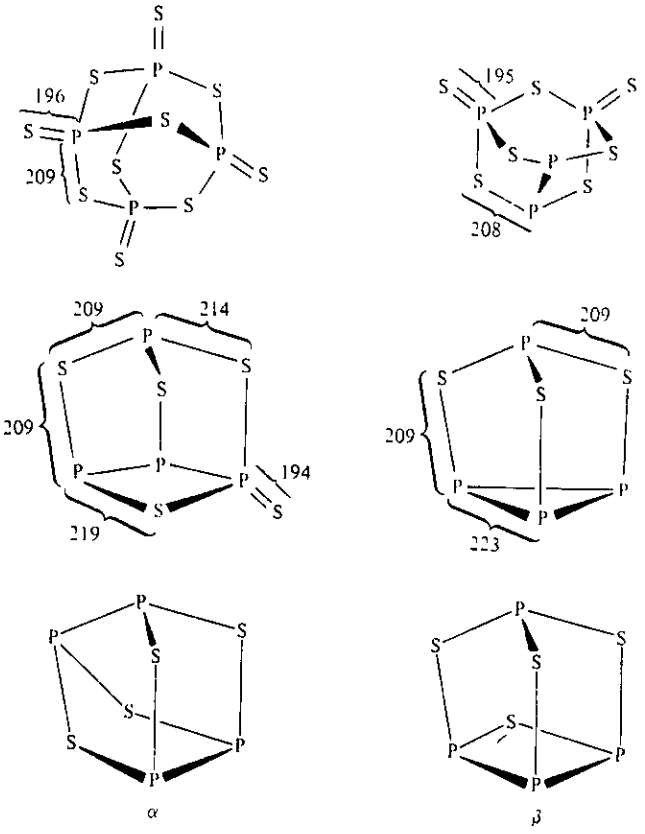


(١٤-٧٢)

وبناءات جميع هذه الكبريتيدات معروفة (الشكل ١٤ـ٢٥). وجميعها مشتقة من شكل رباعي مكون من ذرات الفوسفور مع ذرات كبريت جسرية عبر الحواف

(٩١) A. M. Griffin, P. C. Minshall, and G. M. Sheldrick, *Chem. Commun.*, 809 (1976).

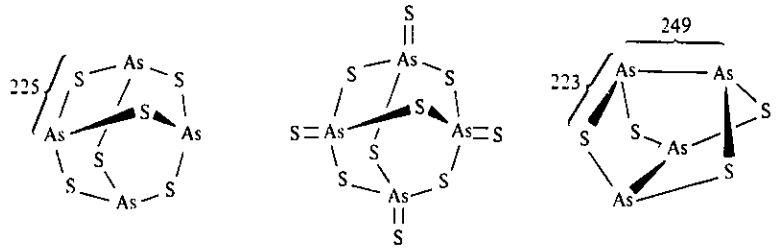
المختلفة. وجميعها باستثناء P_4S_{10} تحتفظ برابطة P-P واحدة أو اكثر[٩٢].



الشكل (١٤-٢٥) : البناءات الجزيئية لبعض كبريتيدات الفوسفور. المسافات بالبيكمترات.

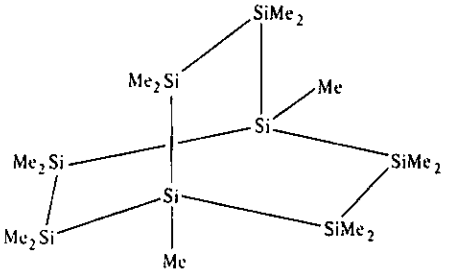
وكذلك فإن مجانسات الفوسفور الاثقل تشبهه في ميلها الى انشاء أقفاص. فكل من الارسين (Arsenic) والانتموني (Antimony) يكونان جزيئات رباعية غير ثابتة تتحول بسرعة الى بناءات بوليمرية. وهناك جزيئات قفصية مثل As_4O_6 و Sb_4O_6 معروفة ايضاً بالاضافة الى الاشكال البوليمرية. وبالاضافة الى ذلك فهناك عدة كبريتيدات معروفة، ولبعضها بناء قفصي (الشكل ١٤-٢٦).

(٩٢) لمناقشات اضافية موسعة عن سلفيدات (كبريتيدات) الفوسفور بالاضافة الى مراجع عن الابحاث البنائية انظر:
J. R. Van Wazer, "Phosphorus and Its Compounds," Wiley (Interscience), New York, 1958, Vol. I, pp. 289-305.



الشكل (١٤-٢٦): البناءات الجزيئية لبعض كبريتيدات الارسين. المسافات بالبيكمترات.

وبتوسيع التفاعلات الخاصة بتكون سايكلوبولي سيلانات استطاع ويست[٨٦] (West) أن يحضر ستة مركبات جديدة من نوع بيرميثيل بولي سيلانات (permethylpolysilanes) ثنائية الحلقات وقفصية.



ولكي يضمن تحول التفرع الى الاقفاص (ذات سيليكون كرؤوس جسور) أضيف بعض من ميثيل ثلاثي كلوروسيلان (methyltrichlorosilane) الى ثنائي ميثيل ثنائي كلوروسيلان (dimethyldichlorosilane) في التفاعل.

مركبات البورون القفصية

Boranes البورانات

من المتوقع أن ينتج البوران BH_3 من اختزال هاليدات البورون. إلا أنه وجد ان من المستحيل فصل المونومر حيث أدت جميع طرق التحضير الى ثنائي بوران[٩٣]

$$8BF_3 + 6NaH \xrightarrow[\text{ابولي إيثر}]{} 6NaBF_4 + B_2H_6 \qquad (١٤-٧٣)$$

$$4BCl_3 + 3LiAlH_4 \xrightarrow[(C_2H_5)_2O]{} 3LiCl + 3AlCl_3 + 2B_2H_6 \qquad (١٤-٧٤)$$

$$4BF_3 + 3NaBH_4 \xrightarrow[(C_2H_5)_2O]{} 3NaBF_4 + 2B_2H_6 \qquad (١٤-٧٥)$$

(٩٣) لمناقشة عن اصطناع مركبات B-H انظر: R. W. Parry and M. K. Walter, *Prep. Inorg. React.*, 5, 45 (1968), W. L. Jolly, Ed., Wiley (Interscience), New York.

$$2NaBH_4+H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4+2H_2+B_2H_6 \qquad (٧٦-١٤)$$

ومع أن BH_3 موجود فقط على شكل نواتج اضافة حامض لويس ـ قاعدة لويس وكوسيط مفترض في تفاعل ثنائي بوران، إلا أنه موجود بكميات قليلة جداً كجزيء حر. وثابت اتزان الديمرة هو حوالي $10^{٥}$، والانثالبي لتفكك الدايمر هي حوالي ١٥٠ كيلو جول / مول، أو أقل قليلا. وثنائي بوران هو أبسط المركبات التي أصبحت توصف بالفقيرة بالالكترونات (electron defficient). وهي ناقصة الالكترونات بالمعنى الشكلي فقط حيث أن BH_3 يلبي جميع متطلبات نظرية التكافؤ البسيطة[٩٤]، كما أن تكون بورون رباعي التناسق يتطلب الكترونات اضافية. ولما كانت هذه المركبات لا تبدي أي ميل لتقبل الالكترونات المقدمة من العوامل المختزلة، فإن من الواضح ان النقص ليس في الالكترونات بل في النظرية. ولذا جرت عدة محاولات لتفسير الربط في هذه المركبات، وكان أنجح واوسع بحث في هذا المجال، كما سنرى، ذلك الذي قام به ولِيم ب. لبسكومب (William N. Lipscomb). وقد كان عمله قيما لدرجة أنه منح بسببه جائزة نوبل في الكيمياء لعام ١٩٧٦. وقد قيل عن حق أن «هيدريدات البورون هي أطفال هذا القرن، ومع ذلك فان اكتشاف البورانات متعددة السطوح والكربورانات الفلزية وماتلا ذلك من توسع في الكيمياء والبناء والنظرية، وهو توسع كان سريعا بصورة لا تصدق اذا اخذنا بعين الاعتبار عدد الباحثين الصغير، هذه جميعها تعتبر ضمن التطورات الرئيسية في الكيمياء غير العضوية»[٩٥].

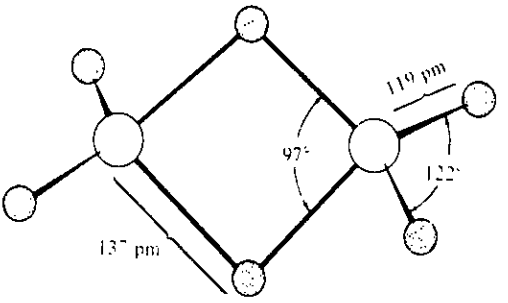
وقبل أن ننتقل الى دراسة الربط في ثنائي بوران من المفيد أن ندرس بناءه (الشكل ١٤-٢٧). فكل ذرة بورون محاطة بشكل رباعي السطوح تقريباً من ذرات الهيدروجين. وذرات الهيدروجين الجسرية أبعد نوعا ما عن ذرة البورون وتكون زاوية رابطة أصغر من الزوايا التي تكونها ذرات الهيدروجين الاربعة غير الجسرية (أو الطرفية) الأخرى.

وأول محاولة لتفسير ديمرة البوران استخدمت الطنين في سياق رابطة التكافؤ:

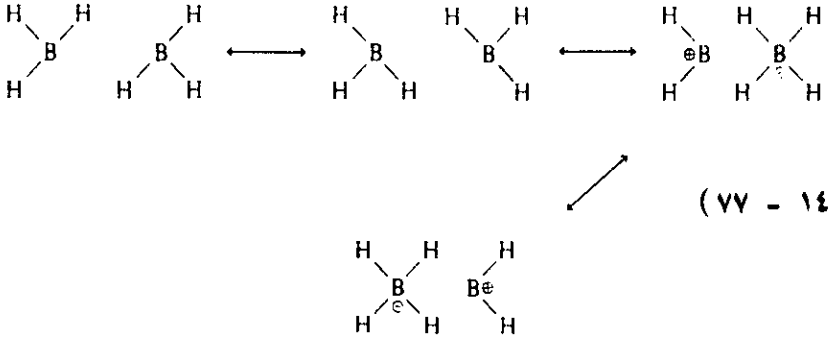
---

(٩٤) في الحقيقة لا يوجد في BH_3 ثماني لويس من الالكترونات وهو في ذلك لا يختلف عن $B(CH_3)_3$ الذي لا يبدي أي ميل للديمره.

(٩٥) E. L. Muetterties, Ed., "Boron Hydride Chemistry," Academic, New York, 1975.



الشكل (١٤-٢٧): البناء الجزيئي لثنائي بوران، B_2H_6.



(١٤ - ٧٧)

ومع أنها محاولة مناسبة من ناحية شكلية الا أنها تعاني من الصعوبة المعتادة في المصطلحات والتعبيرات عندما يوجد انتشار كبير. وهناك محاولة ثانية اعتبرت أنيون $B_2H_4^{-2}$ متعادلا الكترونيا وفي البناء مع الايثلين C_2H_4، ولمثل هذا الايون سحابة من الكثافة الالكترونية أعلى وأسفل سطح B-H[٩٦]. ومن ثم يمكن شكلياً الحصول على جزيء B_2H_6 المتعادل بدفن بروتون في السحابة الالكترونية التي تقع أعلى وأسفل سطح الأيون $B_2H_4^{-2}$. ومع أن هذا قد يبدو مغرقا في الخيال..، الا أنها طريقة مبسطة لوصف حالة الربط الافضل التي تنال الان قبولا، وهي رابطة الكترونين بثلاثة مراكز.

وقد اعتبر أن كل ذرة بورون مهجنة sp^3[٩٧]. فتكون الروابط الطرفية B-H على ذرات البورون روابط سيجما بسيطة تتضمن زوجاً من الالكترونات لكل منها. وهذا يحتاج الى ثمانية الكترونات من مجموع الاثني عشر الكترونا المتوافرة للربط. وكل من الوصلات الجسرية B-H-B عبارة عن رابطة منتشرة أو رابطة بثلاثة مراكز كما يلي.

---

(٩٦) لاحظ أن ذلك صحيح سواء استخدم لوصف الرابطة المزدوجة نموذج π - σ أو نموذج الرابطة المنحنية.

(٩٧) هذا صحيح بصورة تقريبية فقط (انظر المسألة ١٤ - ٢). والحديث هنا غير مبني على الطبيعة الدقيقة للتهجين.

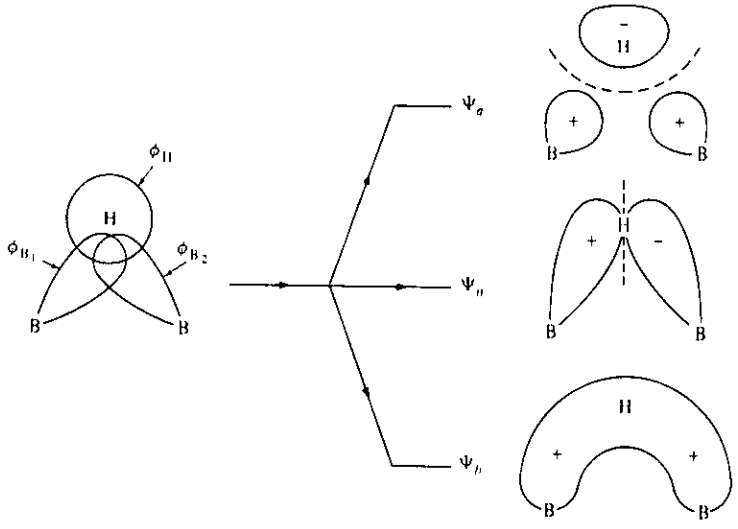
فالاتحادات المناسبة للدول الموجية للافلاك الثلاثة ϕ_{B1} ، ϕ_{B2} كل منها هجين Sp^3 تقريباً) و ϕ_H (فلك S) تنتج ثلاثة أفلاك جزيئية: -

$$\Psi_b = \tfrac{1}{2}\phi_{B_1} + \tfrac{1}{2}\phi_{B_2} + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_H \qquad (٧٨-١٣)$$

$$\Psi_n = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{B_1} - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{B_2} \qquad (٧٩-١٤)$$

$$\Psi_a = \tfrac{1}{2}\phi_{B_1} + \tfrac{1}{2}\phi_{B_2} - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_H \qquad (٨٠-١٤)$$

حيث ψ_b فلك جزيئي رابط، ψ_a فلك جزيئي لا رابط، ψ_n فلك غير رابط[٩٨]. (كتقريب اولي). وقد بينت مخططات لامكانيات التداخل وللافلاك الجزيئية الناتجة وطاقاتها النسبية في الشكل (١٤-٢٨).

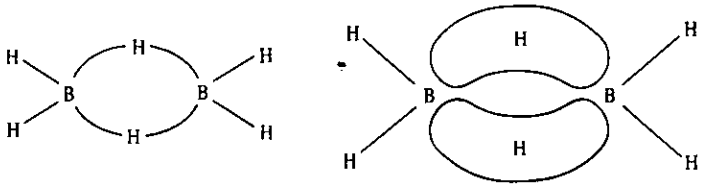


الشكل (١٤-٢٨): وصف نوعي للافلاك الذرية (اليسار)، تنتج منها افلاك جزيئية بثلاثة مراكز (اليمين). ومخطط تقريبي لمستوى الطاقة (الوسط) لجسر B-H-B واحد في ثنائي بوران.

ولذلك فان كل رابطة جسرية تتكون من فلك جزيئي رابط يحتوي على الكترونين. ومع ان الفلك غير الرابط يستطيع أن يتقبل زوجا اضافيا من الالكترونات الا ان هذا لا يعطي الجزيء ثباتا اكثر من الثبات الذي حصل عليه بالتوزيع ψ_b^2. والجسر

(٩٨) تختلف الطاقة الصحيحة لهذا الفلك اعتمادا على طبيعة خواص الربط للذرات المعنيه. لاغراضنا ليس هناك أي أذى (بل وفي ذلك تبسيط للنموذج) اذا افترضناه غير رابط.

H-B-H الثاني قد يعتبر كما ذكر أعلاه وبتوزيع ψ_b^2. وهذا يفسر ما مجموعه اثنا عشر الكترونا رابطا ويعطي أساسا منطقياً لوجود الدايمر (الشكل ١٤-٢٩).



(ب) (أ)

الشكل (١٤-٢٩): (أ) صورة نوعية للربط في ثنائي بوران. (ب) الطريقة المعتادة لوصف جسور B-H-B.

ويعطي ثنائي بوران أمثلة على نوعين من أنواع الروابط الموجودة في البورانات الاعلى وهي الرابطة الطرفية B-H بالكترونين ومركزين والرابطة الجسرية B-H-B بالكترونين وثلاثة مراكز. وهناك رابطتان أخريان مهمتان في المشابهات الاعلى: (١) رابطة B-B بالكترونين ومركزين ممثله في تحت هاليدات البورون (boron subhalides) $X_2B\text{-}BX_2$ (٢) رابطة B-B-B بالكترونين وثلاثة مراكز والتي قد تتكون من تداخل ثلاثة أفلاك من ثلاث زوايا لمثلث متساوي الاضلاع من ذرات البورن (الشكل ١٤-٣٠)[٩٩]. وكما هو الحال بالنسبة لرابطة B-H-B ذات المراكز الثلاثة، تنتج ثلاثة أفلاك جزيئية يكون فيها الفلك الاقل طاقة او الرابط محتلا من قبل زوج من الالكترونات.

ومع هذا العرض لامكانيات الربط التي بحوزتنا، نستطيع ان نقيم البناءات الجزيئية لمركبات بورون ـ هيدروجين المختلفة سواء كانت متعادلة او انيونات. وابسطها هو

(٩٩) N. Lipscomb [*Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1**, 117 (1959), H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Eds., Academic, New York, and "Boron Hydrides," Benjamin, New York, 1963]

قدم لبسكومب مناقشة موسعة عن الخواص البنائية لمركبات بورون ـ هيدروجين. وقد اقترح رابطة اضافية: رابطة B-B-B «المفتوحة» أو «الخطية» التي تشبه كثيرا رابطة B-H-B المفتوحة المبحوثة أعلاه. وقد اقترح مؤخرا صرف النظر عن روابط B-B-B المفتوحة دون نقص للفعالية ولكن مع كسب كبير في التبسيط: [I. R. Epstein and W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, **10**, 1921 (1971)]

لمناقشات احدث عن النظرية انظر:

E. L. Muetterties (Chapter 1) and W. N. Lipscomb (Chapter 2) in "Boron Hydride Chemistry," E. L. Muetterties, Ed., Academic, New York, 1975.

لخطاب الاستاذ لبسكومب بمناسبة حصوله على جائزة نوبل والذي يتضمن مناقشة عن البورانات انظر:

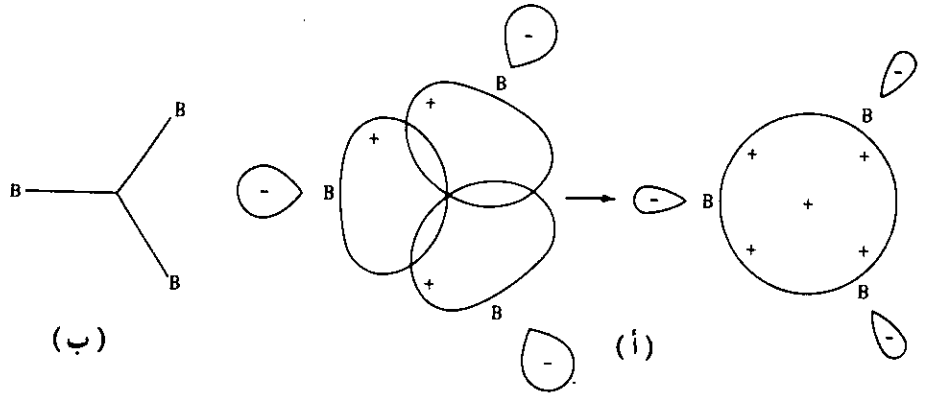
Science, **196**, 1047 (1977).

أيون تيترا هيدروبورات[١٠٠] (tetrahydborate) أو أيون بوروهيدريد ، BH_4^-. فمع أن بوران غير ثابت بالنسبة للديمرة، الا أن اضافة قاعدة لويس H^- تفي بمطلب التكافؤ الرابع للبورون وتعطي وحدة ثابتة. كما أن قواعد لويس أخرى غير H^- يمكن أن تتناسق:

$$B_2H_6 + 2NaH \xrightarrow[\text{diglyme}]{} 2NaBH_4 \qquad (١٤-٨١)$$

$$B_2H_6 + 2CO \longrightarrow 2H_3BCO \qquad (١٤-٨٢)$$

$$B_2H_6 + 2R_3N \longrightarrow 2H_3BNR_3 \qquad (١٤-٨٣)$$



الشكل (١٤-٣٠): رابطة B-B-B مغلقة بالكترونين وثلاثة مراكز:
(أ) تكونها من ثلاثة افلاك بورون ذرية، (ب) تمثيل مبسط.

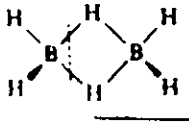
ومع أن ناتج اضافة الامونيا الى BH_3 ثابت، إلا أنه يجب أن يحضر بطريقة لا تتضمن B_2H_6 مثل: -

$$(CH_3)_2OBH_3 + NH_3 \longrightarrow H_3BNH_3 + (CH_3)_2O \qquad (١٤-٨٤)$$

وينتج من تفاعل الامونيا وثنائي بوران المباشر امونيات (ammoniate) ثنائي بوران الذي تبين أنه أيوني: -

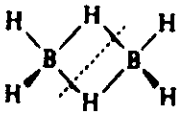
$$B_2H_6 + 2NH_3 \longrightarrow [BH_2(NH_3)_2]^+ + [BH_4]^- \qquad (١٤-٨٥)$$

وهذا الانقسام «غير المتماثل»:



(١٠٠) الاسم المفضل هوتيترا هيدروبورات.

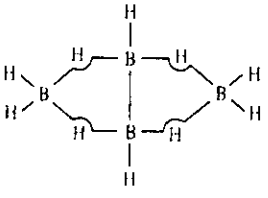
مميز لقواعد لويس الصغير القاسية، وهناك امثلة اضافية ستبحث ادناه. اما القواعد الاكبر مثل الفوسفينات فتساند انقساما متماثلا:

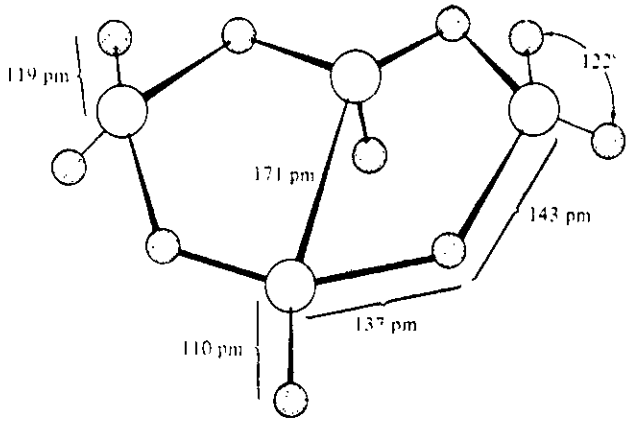


وجميع المركبات التي بحثت حتى الآن (باستثناء ثنائي بوران) تحتوي فقط على روابط بسيطة بالكترونين ومركزين. وهيدريد البورون البسيط الذي يحتوي على ثلاثة انواع من الروابط هو رباعي بوران B_4H_{10} (الشكل ١٤-٣١)، الذي يتكون بالتحلل البسيط لثنائي بوران:

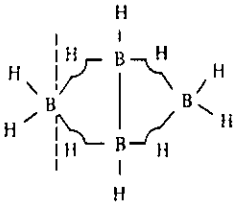
$$2B_2H_6 \longrightarrow B_4H_{10} + H_2 \qquad (١٤-٨٦)$$

ويحتوي هذا المركب، بالاضافة الى روابط B-H الطرفية والجسرية على رابطة B-B. ويخضع رباعي بوران لكلا الانقسامين المتماثل وغير المتماثل (الشكل ١٤-٣٢)

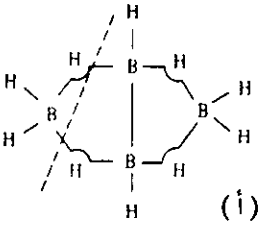




الشكل (١٤-٣١): ربط وبناء رباعي بوران B_4H_{10} وبناؤه.
من: E.L. Muetterties, «The Chemistry of Boron and Its Compounds», Wiley, New York, 1967.



(ب)



(أ)

الشكل (١٤-٣٢): الانقسام المتماثل (أ) وغير المتماثل (ب) لرباعي بوران.

وتميل قواعد لويس الاكبر الى ان تفصل وحدات BH_3 التي اما ان تكوّن جزءا من معقد او تتحول بالديمره الى ثنائي بوران: -

$$B_4H_{10} + 2(CH_3)_3N \longrightarrow (CH_3)_3NB_3H_7 + (CH_3)_3NBH_3 \quad (١٤-٨٧)$$

$$2B_4H_{10} + 2(C_2H_5)_2O \longrightarrow 2(C_2H_5)_2OB_3H_7 + B_2H_6 \quad (١٤-٨٨)$$

$$2B_4H_{10} + 2(CH_3)_2S \longrightarrow 2(CH_3)_2SB_3H_7 + B_2H_6 \quad (١٤-٨٩)$$

وتتسبب قواعد لويس القاسية مثل الامونيا وأيون الهيدروكسيد في انقسام غير متماثل، أي شطر فصيلة BH^+_2 :-

$$B_4H_{10} + 2NH_3 \longrightarrow [H_2B(NH_3)_2]^+ + [B_3H_8]^- \quad (١٤-٩٠)$$

$$2B_4H_{10} + 4OH^- \longrightarrow [B(OH)_4]^- + [BH_4]^- + 2[B_3H_8]^- \quad (١٤-٩١)$$

ويمكن اعتبار التفاعل الاخير انتزاعا ل BH_2^+ اذا افترض ان $[H_2B(OH)_2]^-$ غير ثابت ويتأكسد ويختزل ذاتيا.

$$2[H_2B(OH)_2]^- \longrightarrow [B(OH)_4]^- + [BH_4]^- \quad (١٤-٩٢)$$

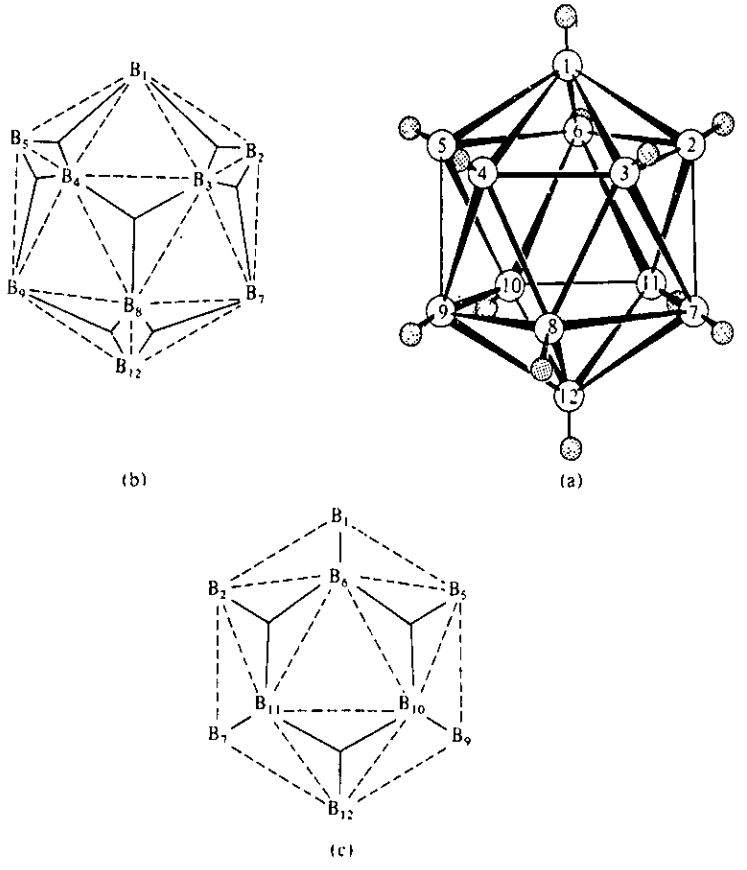
وبدل ان ننتقل في البحث من مركبات بورون - هيدروجين الاقل تعقيدا الى الاكثر تعقيدا فان من المناسب اكثر ان نقفز الى معقد (ولكنه عالي التماثل) وهو ايون بوروهيدريد صيغته $B_{12}H_{12}^{-2}$. ويمكن تحضيره من B_3H_8 بالتفكك على درجات حرارة عالية.

$$5B_3H_8^- \xrightarrow[\text{diglyme}]{\text{refluxing}} B_{12}H_{12}^{-2} + 3BH_4^- + 8H_2 \quad (١٤-٩٣)$$

وليس من الضروري ان نستخدم $B_3H_8^-$ مباشرة، فقد يتكون خلال التفاعل من ثنائي بوران وبوروهيدريد.

$$2BH_4^- + 5B_2H_6 \xrightarrow[100-108^\circ]{\text{بيريدين}} B_{12}H_{12}^{-2} + 13H_2 \quad (١٤-٩٤)$$

وبناء $B_{12}H_{12}^{-2}$ عبارة عن شكل ذي عشرين سطحا منتظما (regular icosahedron) وبه عشرون مثلثا متساوية الاضلاع تكوّن الوجوه (الشكل ١٤-٣٣ أ). وجميع ذرات الهيدروجين خارجية في عشريني السطوح المكوّن من ذرات البورون، ومتصلة بروابط B-H طرفية. وهذا الشكل هجين طنيني من عدة أشكال طنينية من النوع المبين في الشكل (١٤-٣٣ ب،جـ)، وتشتمل على روابط B-B وروابط B-B-B ذات المراكز الثلاثة.



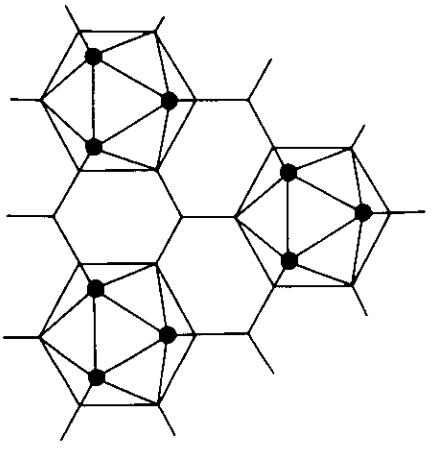
الشكل (١٤-٣٣): (أ) البناء الجزيئي لانيون $B_{12}H_{12}^{-2}$ (ب، جـ): الجانبان الامامي والخلفي لهيكل $B_{12}H_{12}^{-2}$ وتبين واحداً من عدة اشكال طنينية تساهم في الهجين الطنيني من:

(أ) E.L.Muetterties, «The Chemistry of Boron and Its Compounds,» Wiley, New York, 1967.

(ب) W.L. Jolly, «The Chemistry of the Non-Metals,» Prentice-Hall, Englewood Cliffs,N.y., 1966.

والهيكل ذو العشرين سطحا المكّون من ذرات البورون له أهمية كبيرة في كيمياء البورون. فثلاثة اشكال من البورون العنصري بالاضافة الى عدة بوريدات لا فلزية تحتوي على هياكل B_{12} ذات عشرين سطحا منفصلة. فالبورون α ـ المعيني يتكون من طبقات من الاشكال عشرينية السطوح متصلة ضمن الطبقة الواحدة بروابط B-B-B ثلاثية المراكز وبين الطبقات بروابط B-B (الشكل ١٤-٣٤). كما يتألف البورون β ـ المعيني من اثني عشر شكلا من اشكال B_{12} عشرينية السطوح مرتبة عشرينيا حول

وحدة B_{12} المركزية، أي $B_{12}(B_{12})_{12}$. ويتكون البورون رباعي الاضلاع من اشكال عشرينية السطوح متصلة ليس بروابط B-B بين الاشكال عشرينية السطوح نفسها فحسب، بل بتناسق رباعي السطوح مع ذرات البورون المنفردة أيضا[١٠١].



الشكل (١٤-٣٤): بناء البورون المعيني-α. الاشكال عشرونية السطوح متصلة ضمن الطبقة بواسطة روابط ثلاثية المراكز. وهذه الطبقة متصلة مع الطبقة التي فوقها بروابط B-B الناتجة عن ذرات البورون الموضحة بالعلامة •، ومع الطبقة الواقعة أسفلها بثلاث ذرات بورون اضافية (لا ترى في الشكل) على الوجه المقابل.

ويمكن اعتبار بورانات عديدة قطعاً من شكل B_{12} عشريني السطوح (أو من أيون $B_{12}H_{12}^{-2}$) الذي تستخدم فيه ذرات هيدروجين اضافية «لتخيط» التكافؤات غير المستعملة حول حافة القطعة. فمثلا ديكابوران (١٤) (الشكل ١٤-٣٥أ) يمكن اعتباره $B_{12}H_{12}$ أزيلت منه B_1 وB_7 (الشكل ١٤-٣٣)، وأكملت الروابط ثلاثية المراكز المعلقة بذرات هيدروجين لتكوّن جسور B-B-B.

ومن امثلة البورانات الاخرى التي هي قطع من الشكل العشريني السطوح، هكسابوران (١٠) الذي هو منشور خماسي (الشكل ١٤-٣٥ ب)، وبنتابوران (١١) المشابه للاول مع فقدان ذرة بورون من القاعدة واوكتابوران (١٢) (الشكل ١٤-٣٥ جـ)، وثونابوران (١٥).

ومع ان ربط بناءات البوران بالاشكال عشرينية السطوح كان اول وسيلة ناجحة لتنظيم الكيمياء البنائية لهذه الاقفاص، الا أن ابحاثا تجريبية اخرى بينت ان الشكل عشريني السطوح لـ $B_{12}H_{12}^{-2}$ كان مجرد النهاية العليا لسلسلة من اشكال مثلثية السطوح منتظمة[١٠٢] $B_nH_n^{-2}$ كاملة من $n=6$ إلى $n=12$ في B_4Cl_4 (الشكل ١٤-٣٦). فاذا

(١٠١) انظر: A. E. Newkirk, in "Boron, Metallo-Boron Compounds, and Boranes," R. M. Adams, Ed., Wiley (Interscience), New York, 1964, Chap. 4, and J. L. Hoard and R. E. Hughes, in "The Chemistry of Boron and Its Compounds," E. L. Muetterties, Ed., Wiley, New York, 1967, Chap. 2.

(١٠٢) الشكل مثلثي السطوح هو شكل متعدد السطوح جميع وجوهه مثلثات متساوية الاضلاع والاشكال مثلثية السطوح من $n=4$ الى $n=12$ هي: الشكل رباعي السطوح (٤)، الهرم الثنائي المثلثي (٥)، الشكل ثماني =

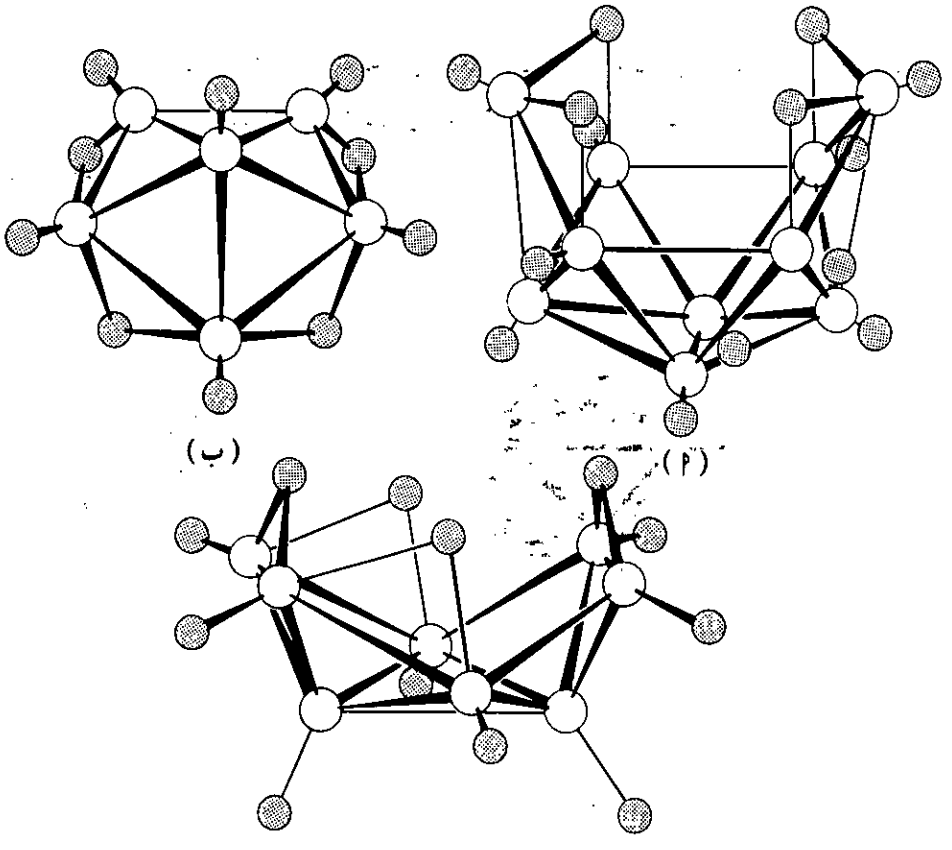
كانت جميع رؤوس الأشكال المثلثية السطوح محتلة كما في سلسلة $B_nH_n^{-2}$ فان البناء يدعى البناء المغلق(Closed).وفي السنين القليلة الماضية وجد أن بالامكان ربط بناء البورانات ومشتقاتها مع عدد الالكترونات المستخدمة في الربط في داخل الهيكل مثلثي السطوح[١٠٣]. ففي السلسلة المغلقة يكون عدد الالكترونات المستخدمة في داخل الهيكل =2n+2 .ولكي نعد الالكترونات في داخل الهيكل في $B_{12}H_{12}^{-2}$ مثلا ، نلاحظ ان لكل ذرة بورون الكترونا من الكترونات التكافؤ الثلاثة مستخدما في انشاء رابطة B-H الخارجية (رابطة B-H الخارجية هي رابطة ممتدة على امتداد نصف القطر من مركز العنقود الى الخارج، لاحظ الشكلين ١٤-٣٣ و ١٤-٣٦)؛ وبالتالي فان كل ذرة بورون تستطيع ان تساهم بالكترونين للربط في داخل الهيكل: 2n أو في هذه الحالة ٢٤. ولا نعرف فصائل B_nH_n متعادله ولكن ذكرنا سلسلة من الانيونات الثنائية تتفق مع 2n+2 ، وفي الحالة المذكورة اعلاه ٢٦.

واذا أزيحت ذرة بورون (في تجربة ذهنية) من رأس بناء مقفل، يبقى بناء يشبه الكوب أو العش (الشكل ١٤-٣٧). وتسمى مثل هذه البناءات عشية *(nido)*. وقد رأينا أن بناءات من هذا النوع تحتوي على ذرات هيدروجين زائدة «لتخيط» التكافؤات السائبة حول الفتحة. وتتمشى البناءات العشية مع الصيغة الالكترونية 2n+4 . تأمل B_5H_9 مثلا. ففيه تساهم اربع مجموعات B-H خارجية بالكترونين لكل منها كما تساهم ذرات الهيدروجين الاربع الزائدة باربعة الكترونات لينتج ما مجموعه ١٤ ($n=5, 2n+4$) ولذا فان البناء عبارة عن هرم مربع عشي الشكل مشتق من الشكل الثماني السطوح المقفل. وتكوّن ذرات الهيدروجين الاربع الزائدة جسورا عبر الحواف المفتوحة للعش (الشكل ١٤-٣٧).

واذا أزيحت ذرتا بورون رأسيتان، يكون البناء الناتج عنكبوتيا *(arachno)*. ويكون البناء الذي ينقصه رأسان أكثر انفتاحا من البناءات العشية ويغدو الشبه مع البناء «الام» المقفل أقل وضوحا.

= السطوح (٦)، الهرم الثنائي خماسي القاعدة (٧)، الشكل الاثنا عشري السطوح (٨)، المنشور المثلثي ثلاثي التغليف (٩)، المنشور المقلوب المربع ثنائي التغليف (١٠)، الشكل ذو ثماني عشر سطحا (١١) ، الشكل عشروني السطوح (١٢). ومعظم هذه موضحة في الفصلين الخامس والعاشر. انظر أيضا الشكل (١٤-٣٨).

(١٠٣) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **18**, 1 (1976), H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Eds. Academic, New York; R. E. Williams, *ibid.*, **18**, 67 (1976); R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 446 (1976).



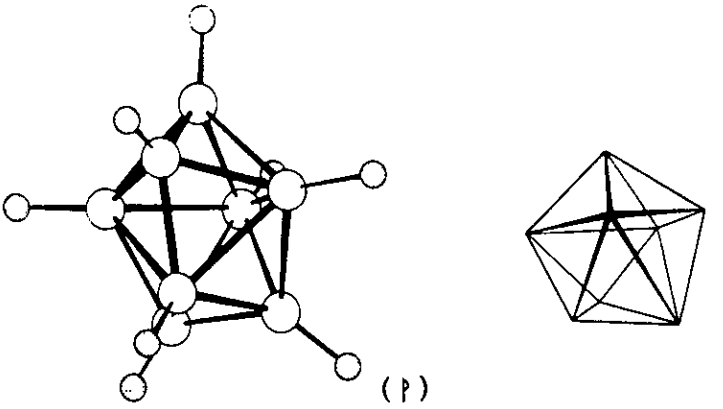
الشكل (١٤-٣٥): البناءات الجزيئية للبورانات الشبيهة ب $B_{12}H_{12}^{-2}$ (أ): ديكابوران (١٤) المكوّن بازاحة الذرات B_1 و B_6 (ب) هكسابوران (١٠)؛ لاحظ أن الهرم ذا القاعدة الخماسية عبارة عن قطعة قممية من الشكل عشريني السطوح. (جـ) اوكتابوران (١٢) الذي يستمد من $B_{12}H_{12}^{-2}$ بازاحة B_1 و B_2 و B_5 و B_6.

من: E.L. Mutterties, «The Chemistry of Boron and Its Compounds,» Wiley, New York, 1967.

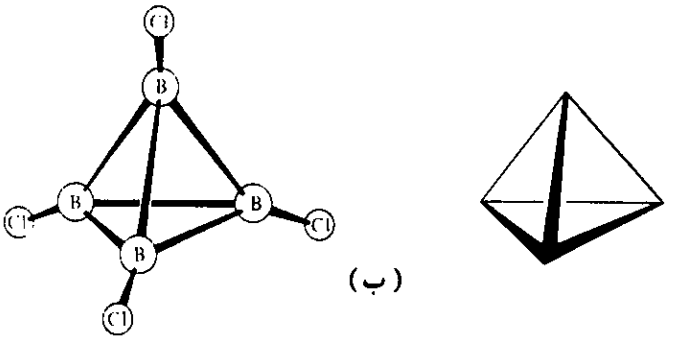
وتتفق البناءات العنكبوتية مع الصيغة الالكترونية 2n+6. ولذا يجب أن يكون للبنتابوران (١١) B_5H_{11} بناء عنكبوتي. وفي السلسلة العنكبوتية تكوّن ذرات الهيدروجين «الزائدة» روابط B-H طرفية (الروابط التي تقع قريبا من الهيكل) بالاضافة الى الجسور.

والعلاقات البنائية الكاملة بين الفصائل المقفلة والعشية والعنكبوتية مبينة في الشكل

(١٤-٣٨). وتمثل الخطوط المائلة التي تصل الفصائل المقفلة/ العشية / العنكبوتية التحولات الفرضية المبحوثة أعلاه، ازاحة رؤوس البورون بالتحرك من أسفل اليسار الى اعلى اليمين[١٠٤].



(أ)



(ب)

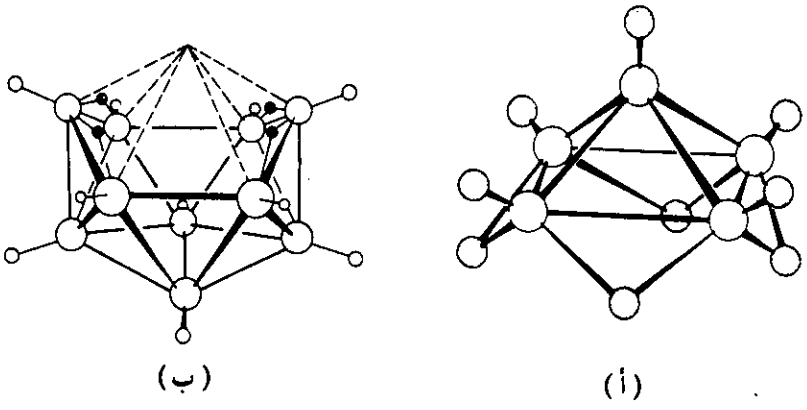
الشكل (١٤-٣٦): أ) بناء أنيون $B_4H_4^-$ مقارنا مع شكل اثني عشري السطوح مثالي. من:

J. Guggenberger, *Inorg. Chem.*, **8**, 2771 (1969)

ب) البناء الجزيئي لـ B_4CL_4 من:

E.L. Mutterties, "The Chemistry Of Boron and Its Compounds", Wiley, New York, 1967.

(١٠٤) ذرات الهيدروجين الخارجية فقط مبينه في الشكل (١٤ - ٣٨). سيختلف عدد ذرات الهيدروجين الجسرية والرأسية اعتمادا على كون الفصيلة متعادلة أو أنيونيه... الخ، أو أن فيها ذرات غير متجانسة (انظر أدناه)، أو أنها متناسقة مع قاعدة لويس...الخ.



الشكل (١٤-٣٧): (أ) بناء بنتابوران (٩) عشي! (ب) بناء ديكا كاربوران (١٤) عشي لاحظ البناءات المقفلة في الشكل (١٤-٣٨).

وتمثل السلسلة الافقية بناءات لها نفس عدد ذرات البورون ولكنها تختلف في العدد الاجمالي لالكترونات الهيكل لتتمشى مع المواصفات الالكترونية للبناء المقفل $2n+2$ او العشي $(2n+4)$ او العنكبوتي $(2n+6)$. وفي حالات قليلة يمكن تحقيق التغيير من بناء الى آخر على نفس الخط بتفاعل تأكسد واختزال بسيط، ولكن الامر ليس كذلك في معظم الحالات. الا أننا نستطيع الآن ان نتوقع امثلة اكثر على هذا النوع من التحول بعد أن اصبحت المباديء العامة لعدد الكترونات الهيكل وللبناء مفهومة بصورة افضل.

أما عن مصدر القواعد $2n+2$ و $2n+4$ و $2n+6$ وعلاقتها مع البناءات المقفلة والعشية والعنكبوتية فلا يسمح الحيز هنا باشتقاق الافلاك الجزيئية للاشكال مثلثية السطوح، ولكن بالامكان بيان النتائج ببساطة «يكون للشكل مثلثي السطوح المنتظم الذي له n رأسا، $n+1$ فلكا جزيئيا رابطا». ولذا فان سعة هذه الافلاك الجزيئية الرابطة هو $(2n+2)$. وهذا يعطي البناء عالي التماثل. واذا كان هناك الكترونان آخران $(2n+4)$ فيجب استخدام فلك جزيئي ربط واحد ورأس واحد للالكترونين الاضافيين وليس ذرة من ذرات الهيكل، وبالتالي ينتج البناء العشي الذي ينقصه رأس. ومع أن الالكترونات في البورانات منتشرة ولا توجد امكانية لتحديد منطقة معينة للتمركز، فان التوازي بين الالكترونات الزائدة في البناءات العشية والازواج المنفردة في جزيئات مثل NH_3 حقيقي. أما صيغة $(2n+6)$ للبناءات العنكبوتية فليست سوى توسيع لهذه الافكار بزوج الكترونات آخر ورأس آخر.

ان للكربون الكترونا واحدا اكثر من البورون، ولذا فان مجموعة C-H متعادلة الكترونيا مع مجموعة $^{-}$B-H. ولذا يجب أن يكون ممكنا بالمفهوم الشكلي احلال ذرة كربون محل ذرة بورون في البوران (بزيادة مقدارها واحد في الشحنة الموجبة) مع الاحتفاظ بنظام متعادل الكترونيا. وهذا هو ما يحصل بالفعل. ونظام $C_2B_{10}H_{12}$ هو أفضل نظام مدروس وهو متعادل الكترونيا مع $B_{12}H_{12}^{-2}$ ويمكن تحضيره بسهولة من ديكابوران باستخدام المذيب ثنائي ايثيل سلفايد.

$$B_{10}H_{14} + 2(C_2H_5)_2S \longrightarrow B_{10}H_{12}\cdot 2S(C_2H_5)_2 + H_2 \qquad (٩٥\text{-}١٤)$$

$$B_{10}H_{12}\cdot 2S(C_2H_5)_2 + RC{\equiv}CR \longrightarrow R_2C_2B_{10}H_{10} + 2(C_2H_5)_2S + H_2 \qquad (٩٦\text{-}١٤)$$

وقد يكون الاسيتلين غير مستبدل (R=H) أو مستبدلا حيث يسير التفاعل في هذه الحالة بسرعة اكبر. ويعرف المركب الناتج بـ 1,2-dicarbaclosododecacarborane أو أورثو كربوران. وهو متعادل الكترونيا وفي البناء مع $B_{12}H_{12}^{-2}$. ويتحول عند التسخين الى المتشكل ٧,١- (ميتا أو «فيو») والمتشكل ١٢،١ - (بارا)، الشكل (١٤-٣٩). والكربورانات الاخرى مشتقة من الأنيونات الثنائية لبنتابوران (٥) وهكسابوران (٦) وهبتابوران (٧) واوكتابوران (٨) ونونابوران (٩) وديكابوران (١٠) المناظره ($B_nH_n^{-2}$). كما ان الكربورانات الاحادية CB_5H_7 و CB_5H_9 معروفة ايضا[١٠٥].

وتتفق الكربورانات مع القواعد الالكترونية المذكورة اعلاه وهي توجد في بناءات مقفلة وعشية وعنكبوتية. وعند تطبيق هذه القواعد، تمنح مجموعة C-H ثلاثة الكترونات للهيكل. وتعطي بعض الكربورانات امثلة مهمة للتحولات الافقية الممكنة المبينة في الشكل (١٤-٣٨).

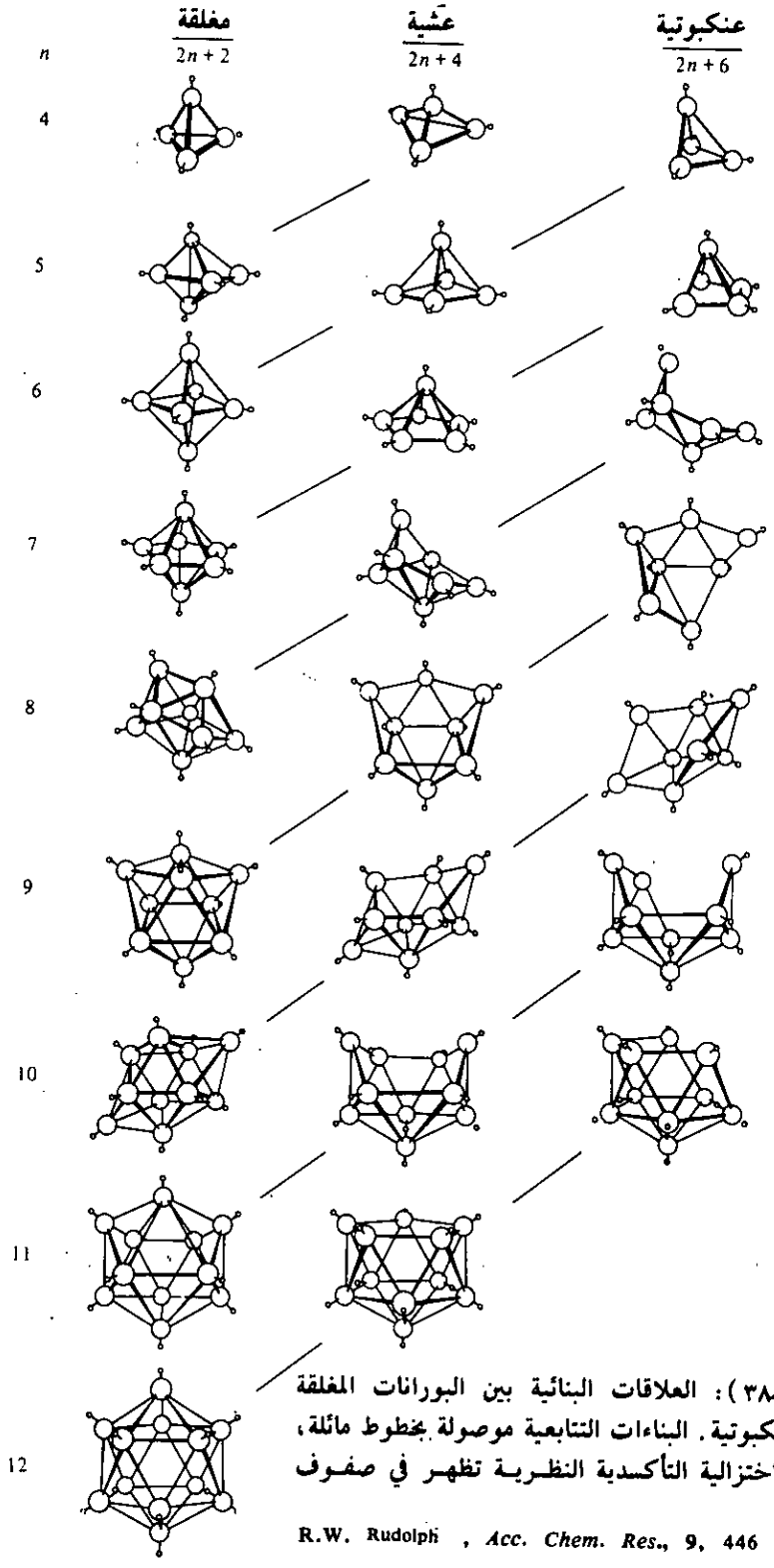
فمثلا[١٠٦]:

$$closo\text{-}C_2B_9H_{11} + 2e^- \longrightarrow [nido\text{-}C_2B_9H_{11})^{-2} \qquad (٩٧\text{-}١٤)$$

$$[nido\text{-}C_2B_9H_{11}]^{-2} \longrightarrow closo\text{-}C_2B_9H_{11} + 2e^- \qquad (٩٨\text{-}١٤)$$

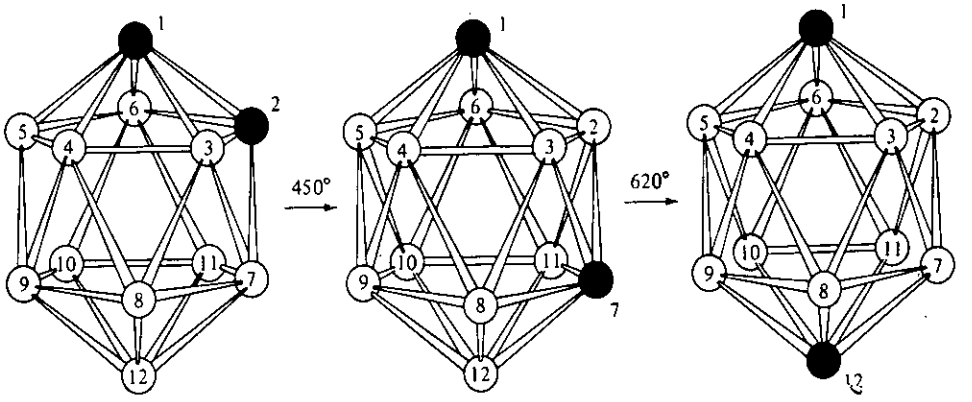
(١٠٥) لمناقشة أوفى عن تحضير وتفاعلات الكربورانات انظر: M. F. Hawthorne in "The Chemistry of Boron and Its Compounds," E. L. Muetterties, Ed., Wiley, New York, 1967, Chap. 5; G. B. Dunks and M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **8**, 2667 (1969); *Acc. Chem. Res.*, **6**, 124 (1973).

(١٠٦) V. Chowdry, W. R. Pretzer, D. N. Rai, and R. W. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4560 (1973).



الشكل (١٤-٣٨): العلاقات البنائية بين البورانات المغلقة والعشية والعنكبوتية. البناءات التتابعية موصولة بخطوط مائلة، التفاعلات الاختزالية التأكسدية النظرية تظهر في صفوف أفقية.

من: R.W. Rudolph , *Acc. Chem. Res.*, 9, 446 (1976).



الشكل (١٤-٣٩): بناء وتحولات المتشكلات الثلاثة لـ

O=B, ●= C. dicarbaclosododecacarborane

كربورانات الفلزوسين

تهاجم القواعد القوية 1,2-dicarbaclosododecacarborane (12) مسببة انشطار ذرة بورون:

$$B_{10}C_2H_{12} + CH_3O^- + 2CH_3OH \longrightarrow B_9C_2H_{12}^- + H_2 + B(OCH_3)_3 \quad (١٤-٩٩)$$

والانيون الناتج عبارة عن قاعدة قرينة لحامض قوي يمكن الحصول عليه بالتحميض: -

$$B_9C_2H_{12}^- + HCl \longrightarrow B_9C_2H_{13} + Cl^- \quad (١٤-١٠٠)$$

وبالعكس، فإن المفاعلة مع القاعدة القوية جدا هيدريد الصوديوم تؤدي الى استخلاص بروتون آخر: -

$$B_9C_2H_{12}^- + NaH \xrightarrow{\text{تيتر هيدروفيوران}} B_9C_2H_{11}^{-2} + H_2 + Na^+ \quad (١٤-١٠١)$$

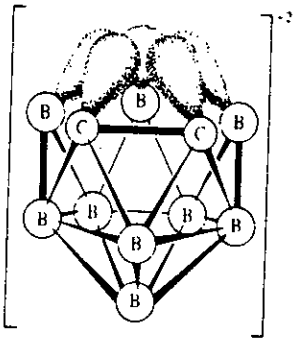
والبناء المحتمل لانيون $B_9C_2H_{11}^{-2}$ مبين في الشكل (١٤-٤٠). توجه كل من

ذرات البورون الثلاثة وذرتا الكربون الموجوده على الوجه المفتوح للقفص فلكـا (يعتبر sp^3 للسهولة) نحو الموقع القممي الذي كان محتلا سابقا من قبل ذرة البورون الثانية عشرة. وتحوي هذه الافلاك ما مجموعه ستة الكترونات. ولذا فهي تحمل شبها كبيراً لافلاك p في نظام باي لانيون سايكلوبنتاديينيد[١٠٧]. وبملاحظة هذا الشبه اقترح هوثورن (Hawthorne) ان بالامكان اعتبار ايون $B_9C_2H_{11}^{-2}$ متعادلاً الكترونيا مع انيون سايكلوبنتاديينيد،وعليه فهو قادر على القيام بدور متصلة باي في مركبات الفلزوسين. وبعد ذلك نجح في تحضير عدة كربورانات فلزوسين[١٠٨] : -

$$2B_9C_2H_{11}^{-2} + FeCl_2 \longrightarrow [(B_9C_2H_{11})_2Fe]^{-2} + 2Cl^- \quad (١٠٢-١٤)$$

$$B_9C_2H_{11}^{-2} + C_5H_5^- + FeCl_2 \longrightarrow [B_9C_2H_{11}FeC_5H_5]^- + 2Cl^- \quad (١٠٣-١٤)$$

$$B_9C_2H_{11}^{-2} + BrMn(CO)_5 \longrightarrow [B_9C_2H_{11}Mn(CO)_3]^- + Br^- + 2CO \quad (١٠٤-١٤)$$



الشكل (١٤-٤٠): البناء المحتمل لأنيون $B_9C_2H_{11}^{-2}$. وتظهر الأفلاك الخمسة الموجهة نحو ذرة البورون القممية الناقصة من:

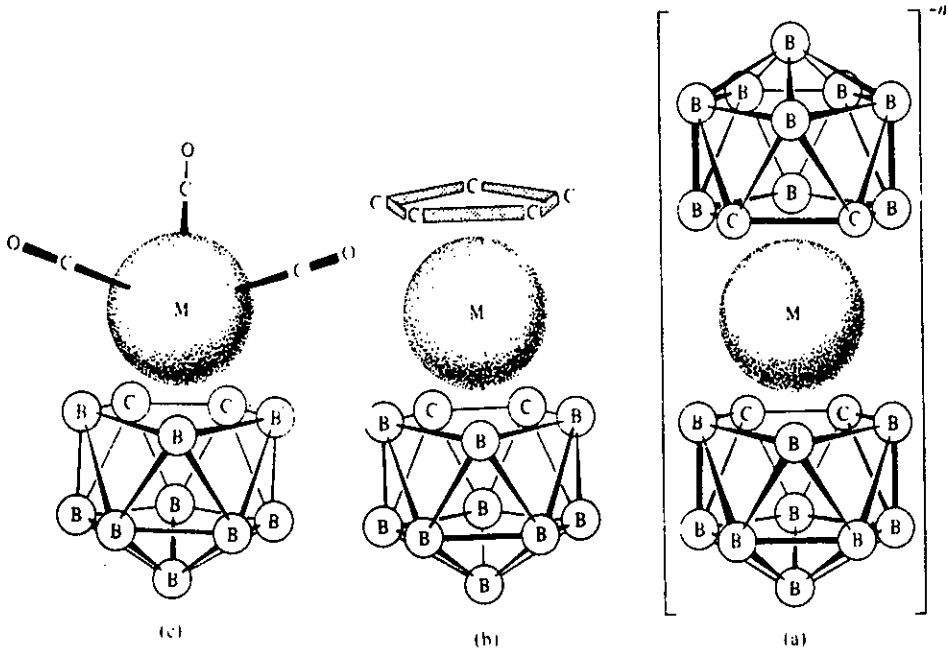
R.G. Adler and M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6174 (1970)

---

(١٠٧) لأفلاك p في أنيون سايكلوبنتادايينيد فصوص سالبة وموجبه، لكن ليس لهذا أي أثر على المقارنة الحالية حيث أن وجها واحدا من حلقة C_5H_5 مستخدم في الربط. والافلاك في أنيون الكربوران تتقارب ولكنها ليست متوازية تماما، وهذا يزيد في قوة الربط.

(١٠٨) انظر M. F. Hawthorne in "The Chemistry of Boron and Its Compounds," E. L. Muetterties, Ed., Wiley, New York, 1967, pp. 308-315, and E. L. Muetterties and W. L. Knoth, "Polyhedral Boranes," Dekker, New York, 1968, pp. 27-31.
لقائمة حديثة من المراجع انظر:
L. F. Warren, Jr., and M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1157 (1970).

ومشابهات الحديدويسين تشبهه في انها قابلة للتأكسد بفقد الكترون واحد. وفي الحالات التي حددت فيها البناءات وجد أنها مماثلة لتلك المتوقعة على أساس كيمياء الفلزوسينات (الشكل ١٤-٤١). واذا سخن انيون داي كربوليل كوبالت (dicarbollylcobalt)، $[CO(B_9C_2H_{11})_2]^-$ بوجود NaOH المائي وفائض من $CoCl_2$، ينتج معقد ثنائي النواه مهم جداً يحتوي على قطعة عشرينية السطوح بعشر ذرات جسرية ثنائية الاسنان[١٠٩]. ويفترض ان هجوم ايون الهيدوركسيد يزيح ذرة بورون اخرى من هيكل الكربوليل مما يسمح بتناسق أيون كوبالت ثان. وقد لقبت



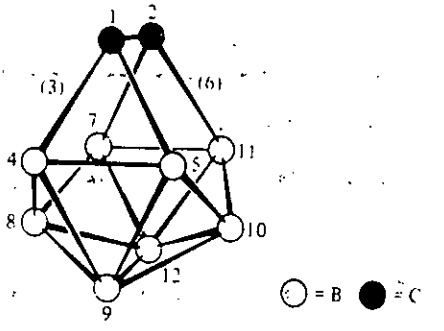
الشكل (١٤-٤١): بناءات بعض مركبات كربوليل فلزوسين: (أ) فصيلة داي كربوليل: M=Fe، $n=2$ و M=Co، $n=1$ متعادلة الكترونيا مع حديدوسين وأيون كوبالتيسنيوم؛ M=Fe، $n=1$ متعادل الكترونيا مع ايون حديدوسينيوم، (ب) كربوليل سايكلوبنتاديينيل مختلط مشابه لحديدوسين، (جـ) مركب كربونيل - كربوليل مختلط M=Mn.Re

من: (أ،ب) M.F. Hawthorne and T.D. Andrews *J. Am. Chem. Soc.*, 87 2496 (1965)

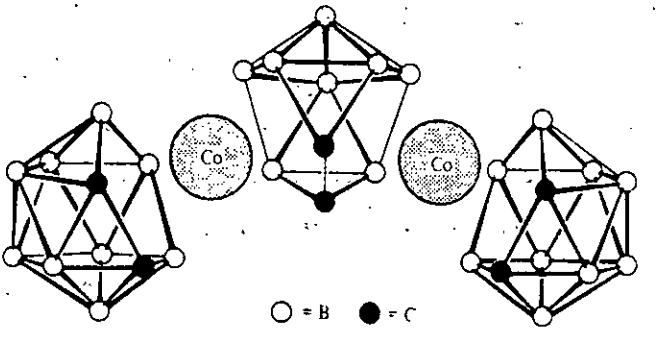
في: (جـ) R.G. Adler and M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 174 (1970).

(١٠٩) J. M. Francis and M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1663 (1968).

مجموعة $B_8C_2H_{10}^{-4}$ الجسرية (الشكل ١٤-٤٢ أ) بالايون الكرباكاناستيدي (Ccarbacanastide) (كلمة كاناستا Canasta بالاسبانية تعني سله). وقد أكد تحديد البناء بالاشعة السينية وجود ثلاثة اشكال عشرينية السطوح متصلة (الشكل ١٤-٤٢ ب)[١١٠]



(أ)



(ب)

الشكل (١٤-٤٢): بناء سلّي (كاناستيدي): (أ) البناء الهيكلي لأيون 1,2-dicarbacanastide (3,6). المواقع ٣، ٦ تمثل ذرات البورون الناقصة (ب) البناء الهيكلي لأيون bisdicarbollycobaltcanastide

من: J.M. Francis and M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1663 (1968).

العناقيد الفلزية Metal Clusters

روابط فلز ـ فلز

ان المركبات المحتوية على روابط فلز ـ فلز قديمة قدم الكيمياء، (فالكالوميل كان معروفاً لدى الكيميائيين الهنود منذ القرن الثاني عشر) ولكن لم تتأكد طبيعة ايون

(١١٠) D. St. Clair and D. H. Templeton, *Inorg. Chem.*, **8**, 2080 (1969).

زئبقوز الا في بداية هذا القرن، كما انقضى نصف القرن بعد ذلك في مناقشات حول امكانية وجود فصائل مماثلة للزنك (الخارصين) والكادميوم. ولم تبدأ دراسة روابط فلز ـ فلز الأخرى بجدية إلا قبل خمسة عشر أو عشرين عاماً، ومع ذلك فقد نما هذا الفرع من الكيمياء غير العضوية بسرعة غير عادية.

ويمكن تجميع مركبات العناقيد الفلزية في صنفين: (أ) مركبات الكربونيل والنيتروسيل والمركبات متعددة النوى القريبة منها، (٢) الهاليدات والاكاسيد الدنيا. وقد ضمنت المجموعة الاولى في الفصل الثالث عشر أما الثانية فستبحث بايجاز في هذا البند[١١١].

واحد المتطلبات الاساسية لنشوء روابط فلز ـ فلز هو حالة تأكسد شكلية منخفضة ويمكن اعتبار العناقيد الفلزية من هذه الناحية كقطع صغيرة من الفلزات العنصرية نفسها. وهذه يمكن ان تبحث بصورة مناسبة فقط بواسطة نظريات تفسر الانتشار الواسع في الشبكة الفلزية (نظرية الاشرطة). ومع أن باولنج قد طبق نظرية التكافؤ على الفلزات الا أن وفرة الافلاك بالنسبة لالكترونات التكافؤ تتطلب عددا كبيراً من الاشكال الطنينية. ولذلك قد نتوقع أن نجد صعوبة في معالجة العناقيد الفلزية بواسطة نظرية التكافؤ. وعليه سيكون من الافضل أن نجري المعالجة بواسطة نظرية الأفلاك الجزيئية التي يرافقها انتشار الالكترونات.

وسيتغلب الميل للاحتفاظ بعناقيد الذرات الفلزية في الفلزات ذات طاقات التذرية العالية جداً (وبالتالي درجات انصهار وغليان عالية جداً) ولذا يكون لدى معظم الفلزات القاسية (Refractory) (Zr، Nb، Mo، Tc، Ru، Rh، Hf، Ta، W) الميل الاكبر لانشاء عناقيد فلزية.

والعامل الثاني الذي يتطلب حالات تأكسد منخفضة هو طبيعة أفلاك *d*. فحجم افلاك *d* يتناسب عكسياً مع الشحنة النووية الفعلية. ولذا يبدو التداخل الفعال لافلاك *d* ضروريا لثبات العناقيد الفلزية، حيث ان تقليصها المفرط سيؤدي الى ازالة ثبات

(١١١) من بين المراجع الكثيرة عن الجوانب المختلفة لهذا الموضوع هناك اثنان من احسنها هما:

F. A. Cotton, *Acc. Chem. Res.*, 2, 240 (1969); *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 20, 389 (1966).

وقد عمل كوتون الكثير من البحث الأصلي كذلك. ولمناقشة شاملة أطول انظر:

M. C. Baird, *Prog. Inorg. Chem.*, 9, 1 (1968), F. A. Cotton, Ed., Wiley (Interscience), New York.

انظر أيضا الحاشية رقم (١٢٠).

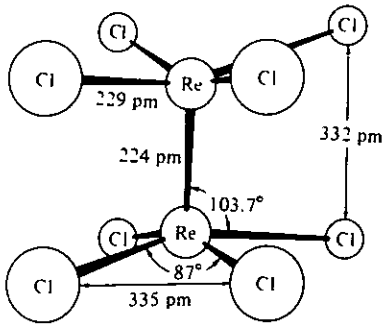
العنقود. ومن هنا كانت الشحنات الكبيرة الناتجة عن حالات التأكسد العالية غير محبذة. وبالنسبة للسلسلة الانتقالية الاولى تكون افلاك *d* صغيرة نسبياً لدرجة انها حتى في حالات التأكسد المخفضة المعتدلة (+٢ و +٣)، لا تستطيع ان تمتد بصورة كافية لتعطي تداخلا جيداً.

العناقيد ثنائية النوى

ان الفصيلة المدروسة بأحسن صورة هي ايونات $Re_2X_8^{-2}$، وتحضر باختزال البيرينات (Perrhenate) بوجود X^-:

$$2ReO_4^- \xrightarrow[HX]{H_3PO_2} Re_2X_8^{-2} \qquad X = Cl, Br \qquad (١٠٥-١٤)$$

والناحية الاكثر لفتا للاهتمام في هذه المركبات هي بناؤها (الشكل ١٤-٤٣) الذي نجد فيه أمرين غير عاديين، الأول مسافة Re-Re القصيرة جداً وطولها ٢٣٤ بيكمترا مقارنة مع متوسط مسافة Re-Re ومقدارها ٢٧٥ بيكمترا في فلز الرينيوم، ومسافة ٢٤٨ بيكمترا في Re_3Cl_9. والامر الثاني (وهو غير متوقع) هو الترتيب المنكسف (eclipsed) لذرات الكلور. وقد يفترض انه لما كانت رابطة Re-Re القصيرة تتطلب ان تقع ذرات الكلور على مسافات (~٣٣٠ بيكمترا) أي اقل من مجموع أنصاف اقطار فان ديرڤال (٣٤٠-٣٦٠ بيكمترا) فان الترتيب المتبادل سيكون المفضل (ستكوّن ذرات الكلور منشوراً مقلوباً مربع القاعدة وليس مكعباً). وقد فسر كوتون كلا الظاهرتين باحداث رابطة رباعية قصيرة وقوية بصورة غير متوقعة.



الشكل (١٤-٤٣): بناء أيون $Re_2Cl_8^{-2}$ octachlorodirhenate (III)
من: F.A. Cotton and C.B. Harris, *Inorg. Chem.*, **4**, 330 (1965)

وقد كان توضيح كوتون كما يلي[١١٢]. اعتبر أن المحور z هو الخط الواصل بين ذرات الرينيوم. وكل ذرة رينيوم متصلة مع ذرات كلور في صف مسطح مربع تقريباً (تقع ذرة Re خارج سطح $4Cl^-$ بمقدار ٥٠ بيكمترا). ويمكن اعتبار روابط Re-Cl مهجنات dsp^2 تقريباً تستعمل فلك $d_{x^2-y^2}$. وتقع أفلاك d_{z^2} و p_z على طول محور الرابطة ويمكن تهجينها لتعطي فلكاً موجها نحو ذرة الرينيوم الأخرى، وفلكاً موجها في الاتجاه المقابل. ويستطيع الأول ان يختلط مع الفلك المشابهة على ذرة الرينيوم الثانية ليكوّن رابطة سيجما بينما يكون الفلك الهجين الثاني غير رابط تقريباً[١١٣].

وتكون أفلاك d_{xz} و d_{yz} على كل ذرة رينيوم موجهة بميل نحو ذرة الرينيوم الأخرى لتختلط مكّونة روابط d-d باي (الشكل ١٤-٤٤ أ). وهذا ينتج رابطتي باي، واحدة في سطح xz والثانية في سطح yz. ويمكن ان تتكون الان رابطة رابعة باختلاط فلكي d المتبقيين على ذرتي الرينيوم، d_{xy} وينتج عن الاختلاط الجانبي لفلكي d رابطة دلتا. وهذا الاختلاط يحدث اذا كانت ذرات الكلور منكسفة فقط (الشكل ١٤-٤٤ ب). أما إذا كانت ذرات الكلور متبادلة، فان فلكي d_{xy} سيكونا كذلك في موقعين متبادلين، والنتيجة اختلاط صفري (الشكل ١٤-٤٤ جـ). و Re(III) ذو ترتيب d^4. وقد تعتبر روابط Re-Cl تعاونية تمنح فيها ايونات الكلوريد الالكترونات لايونات Re(III). ويؤدي تكّون رابطة سيجما واحدة ورابطتي باي ورابطة دلتا واحدة الى ازدواج اربع الكترونات في الرابطة الرباعية ولذلك يكون المعقد ديامغناطيسيا. وبذلك تفسر قوة الرابطة وقصر مسافة Re-Re وكذلك الترتيب المنكسف لذرات الكلور.

وقد تلى ذلك اكتشاف مركبات تبدو مشابهة لايونات $Re_2X_8^{-2}$ بامتلاكها روابط M-M قصيرة جداً وترتيبات منكسفة وروابط رباعية. ففصيلة الموليبدنوم الثنائي $Mo_2Cl_8^{-4}$ المتعادلة الكترونيا معروفة، ويكون كل من الرينيوم الثلاثي والموليبدنوم الثنائي سلسلة كبيرة من معقدات كربوكسيلات ذات صيغ $Re_2(RCO_2)_4X_2$ و $Re_2(RCO_2)_2X_4L_2$ و $Mo_2(RCO_2)_4$:

(١١٢) هذه المناقشة مختصرة نوعا ما وأقل تعميما من حديث كوتون والقصد من ذلك تبسيط المسألة الى حد ما. وتوجد مناقشات كوتون للروابط الرباعية في:

Inorg. Chem., **4**, 334 (1965) and *Rev. Pure Appl. Chem.*, **17**, 25 (1967).

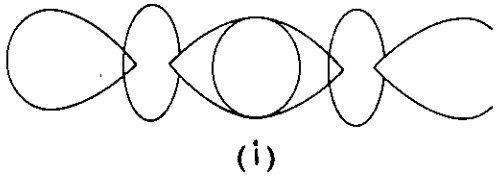
(١١٣) يمكن الحصول على نفس النتيجة بصورة أساسية بأن يكون مبدئيا هجين d^2sp^3 على كل ذرة رينيوم.

$$Re_2Cl_8^{-2} + 2CH_3COOH \xrightarrow[25^\circ]{} Re_2(CH_3CO_2)_2Cl_4 + 4Cl^- + 2H^+ \quad (١٠٦-١٤)$$

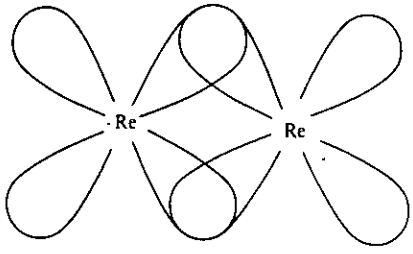
$$Re_2Cl_8^{-2} + 4CH_3COOH \xrightarrow[reflux]{} Re_2(CH_3CO_2)_4Cl_2 + 6Cl^- + 4H^+ \quad (١٠٧-١٤)$$

$$Re_2(CH_3CO_2)_4Cl_2 + 4\phi COOH \xrightarrow[250^\circ]{} Re_2(\phi CO_2)_4Cl_2 + 4CH_3COOH\uparrow \quad (١٠٨-١٤)$$

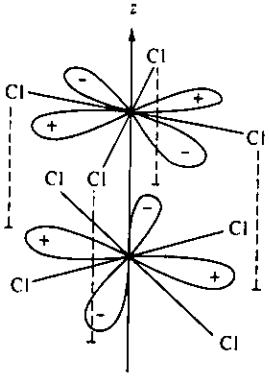
$$2Mo(CO)_6 + 4CH_3COOH \longrightarrow Mo_2(CH_3CO_2)_4 + 12CO + 2H_2 \quad (١٠٩-١٤)$$



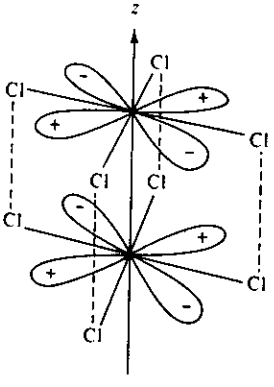
(أ)



(ب)



(د)



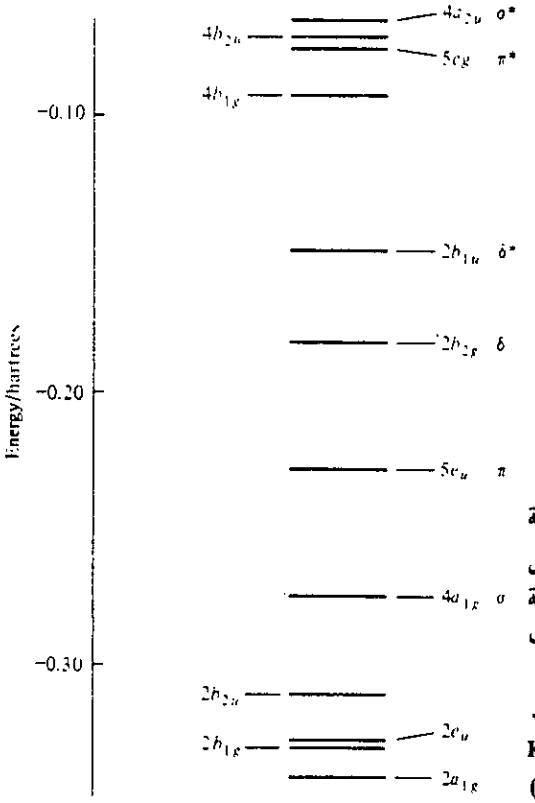
(جـ)

الشكل (١٤-٤٤): الربط المتعدد بين ذرات الرينيوم: (أ) تكّون رابطة سيجما من اختلاط افلاك d_z على ذرتي الرينيوم، (ب) تكّون رابطة باي من اختلاط أفلاك d_{xz} على ذرتي الرينيوم، تتكّون رابطة باي ثانية في سطح yz، (جـ) اختلاط موجب لافلاك d_{xy} لتتكون رابطة دلتا في الترتيب المنكسف، (د) الاختلاط الصفري الناتج عن الترتيب المتبادل. جزئيا من: F.A. Cotton, *Acc. Chem.*, 2,240(1969).

ولبناء هذه المعقدات (الشكل ١٤-٤٥) علاقة واضحة ببناء $Re_2Cl_8^{-2}$ ولكن الفرق الوحيد هو اضافة متصلة الى الفلك غير الرابط الموجود في $Re_2Cl_8^{-2}$. وغياب رابطة في هذا الموقع في octahlalodirhenate يعود الى الاعاقة المجسامية لايونات الهاليد الكبيرة الحجم مقارنة بذرات الاوكسجين الاصغر في مجموعات الكروبكسيلات.

ومع أن مخطط الافلاك الجزيئية الذي اقترحه كوتون نوعي الى حد كبير، ويرتكز الى اسلوب يتضمن اتحاد الافلاك الذرية، الا أن حسابات مجال منسجمة ذاتياً ومبنية على المبادىء الاولى[١١٤] تؤكد الصحة المبدئية لربط سيجما ـ باي ـ دلتا (الشكل ١٤-٤٦). كما أن حل معادلة شرودنجر (Schrödinger) للالكترون الواحد والذي يتم التوصل اليه بهذه الطريقة يعطي خرائط كونتورية للكثافة الالكترونية تشبه الى حد كبير ما نتوقعه بناءاً على اتحاد الافلاك الذرية على ذرتي الموليبدنوم المعنيتين (الشكل ١٤-٤٧).

ومما يلفت الانتباه وان كان لا يثير الدهشة ان باولنج[١١٥] قدم معالجة بديلة للرابطة الرباعية باستخدام نظرية رابطة التكافؤ مستخدما افلاك *spd* الهجينة واربع روابط منحنية متعادلة (ارجع الى ص ٢٢٢ - ٤ الجزء الأول) لمعالجات مشابهة للروابط



الشكل (١٤-٤٥): مستويات طاقة التكافؤ في $Mo_2Cl_8^{-2}$ التي لها خواص موليبدنوم بحالية. الأفلاك مختلفة لغاية مستوى $2b_{2g}$. لاحظ أن $5eu$ به فلكان متساويان في الطاقة.
من: J.G. Norman, Jr., and H. Kolari, *J.Am. Chem. Soc.*, 97, 88 (1975).

J. G. Norman, Jr., and H. J. Kolari, *Chem. Commun.*, 303 (1974); *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 33 (١١٤) (1975); J. G. Norman, H. J. Kolari, H. B. Gray, and W. C. Trogler, *Inorg. Chem.*, 16, 987 (1977).
L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.*, 72, 3799 (1975). (١١٥)

المزدوجة والثلاثية). وتفسر طريقته نفس الحقائق التجريبية المبحوثة اعلاه كما تعطي تقديراً جيداً لطول الرابطة.

وقوة الرابطة الرباعية في مركبات ثنائي الرينيوم وثنائي الموليبدنيوم موضع اختلافات كبيرة في الرأي. فقد تراوحت تقديرات طاقة الرابطة بين ٣٣٠ كيلو جول/ مول كحد ادنى (اقل من رابطة C-C منفردة) الى ١٥٠٠ كيلو جول/ مول كحد أعلى (أقوى من أية رابطة أخرى). ويبدو أن هناك اتفاقا[١١٥] الآن على ان طاقة رابطة رينيوم - رينيوم الرباعية تقدر بحوالي ٤٨٠-٥٤٠ كيلو جول / مول، وهي أقوى من أية رابطة متجانسة النوى باستثناء الروابط الثلاثية C≡C و N≡N (٨٣٥ و ٩٤٢ كيلو جول/ مول على التولي). وقد تكون رابطة موليبدنوم - موليبدنوم الرباعية اقوى قليلا.

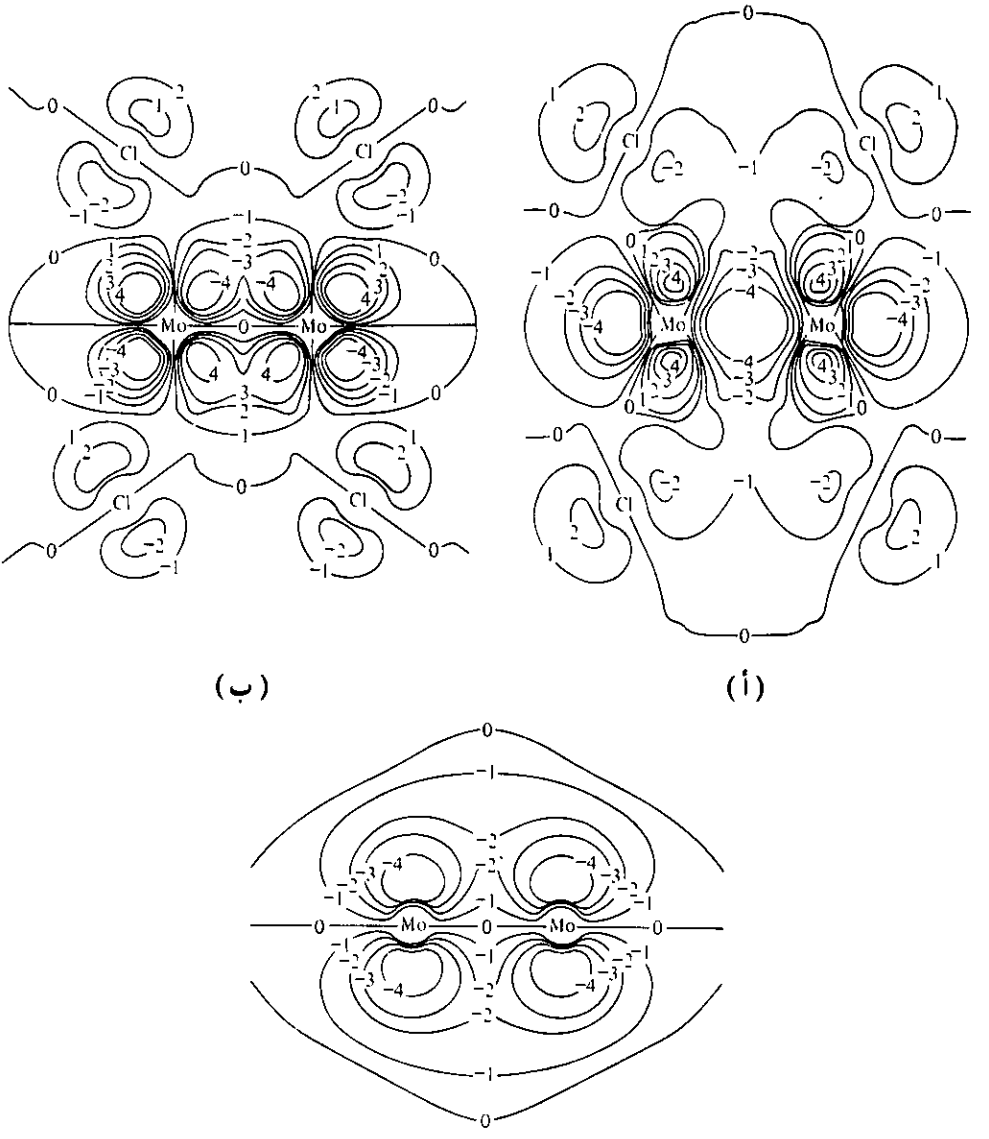
وهناك فلزان Cu^{II} و Cr^{II} في السلسلة الانتقالية الاولى يكوّنان معقدات مشابهة في البناء لمعقدات كربوكسيلات الرينيوم والموليبدنوم (الشكل ١٤-٤٧ د). وهي كالاخيرة دينامغناطيسية مما يدل على ازدواج الغزل. ولكنها تختلف عن معقدات الفلزات الانتقل. فالمسافة Cu-Cu في معقد Cu^{II}، (d^9) هي ٢٦٤ بيكمترا وهي حقا اطول من مسافة Cu-Cu (٢٥٦ بيكمترا) في النحاس الفلزي. ويبدو ان رابطة Cu-Cu في أسيتات النحاس هي رابطة منفردة ضعيفة ناتجة عن ازدواج الالكترون المنفرد على كل من ذرتي النحاس.

وكان يعتقد لمدة طويلة ان لجزيء اسيتات الكروم نفس طول الرابطة التي لمركب النحاس وبالتالي ان الرابطة فيه ضعيفه ايضاً. الا أنه عند اعادة تحديد البناء[١١٦] مؤخراً تبين ان مسافة Cr-Cr هي ٢٣٦,٢ بيكمترا وهي أقصر بكثير من المسافة في الكروم الفلزي (٢٤٩,٨ بيكمترا). إلا ان رابطة Cr-Cr اطول من الرابطة في مركب الموليبدنوم المشابه (Mo-Mo=٢١١ بيكمترا) حتى ولو ان ذرات الموليبدنوم اكبر. ولذلك يكون الربط في اسيتات الكروم ضعيفا نوعا ما، مع انها قد تكونُ رابطة رباعية حيث ان المعقد ديامغناطيسي (انظر ص ٢٧٤ - ٦ جـ ١).

---

(١١٥) W. C. Trogler, C. D. Cowman, H. B. Gray, and F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2993 (1977).

(١١٦) F. A. Cotton, B. G. DeBoer, M. D. LaPrade, J. R. Pipal, and D. A. Ucko, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2926 (1970).



(ب) (أ)

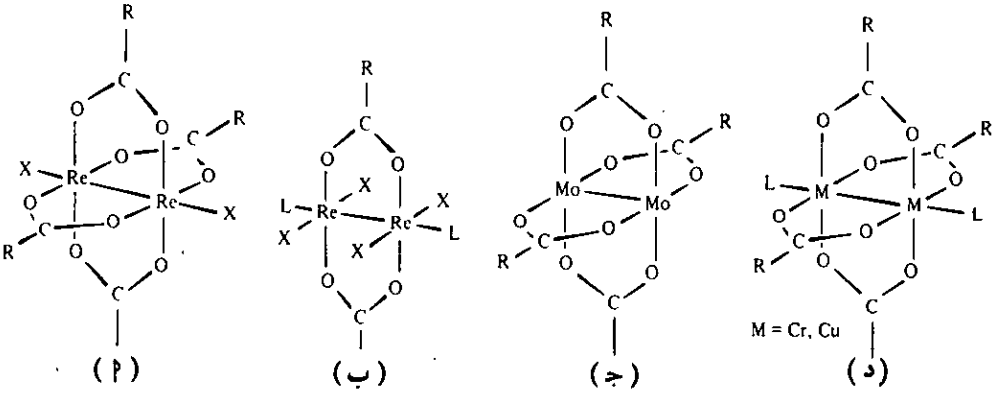
(جـ)

الشكل (١٤-٤٦): الخرائط الكونتورية الناتجة من حل SCF لمعادلة شرودنجر للالكترون الواحد لـ $Mo_2Cl_8^{-2}$. (أ) مستوى $4a_{1g}$ (رابطة سيجما) لاحظ الشكل (١٤-٤٤ أ). (ب) مستويات $5e_u$ (احد رابطتي باي). لاحظ الشكل (١٤-٤٤ ب). (جـ) مستوى $2b_{2g}$ (رابطة دلتا). لاحظ الشكل (١٤-٣٤ جـ) والسطح من النوع ثنائي السطوح متوسط بين xz و yz.

من: J.G. Norman, Jr. andH.J. Kolari, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 33 (1975).

ملاحظات جانبية عن أسيتات الكروم

اذا رغب القاريء في عينه من مركب يحتوي على رابطة رباعية ليراها ويلمسها، فانه يوصي بأسيتات الكروم. فهو سهل التحضير ولا يتطلب مواد كيميائية أو معدات غالية[١١٧]. ولكن، كما ذكر في الفصل الاول، يحتاج التحضير الناجح الى مهارة وصبر فهو يتأكسد بسرعة في الهواء اذا لم يكن جافا تماما[١١٨].



الشكل (١٤-٤٧): البناءات الجزيئية لبعض معقدات الكربوكسيلات التي تحتوي على رابطة فلز - فلز، (أ) Re-Re = ٢٢٠ بيكمترا، X=Cl,Br,I، (ب) Re-Re= ٢٢٠ بيكمترا، L=H_2O,X=Br,Cl (جـ) Mo–Mo= ٢١٠ بيكمترا، (د) Cr-Cr= ٢٣٦ بيكمترا، Cu-Cu= ٢٦٤ بيكمترا، L=H_2o. أطوال الروابط المعطاة هي معدلات، والقيم المنفردة معروفة بدقة اكبر.

وقد كان الادراك الكامل للرابطة الرباعية في مركبات ثنائي الكروم (II) بطيئا. ومن ذلك ما ذكر اعلاه عن طول الرابطة الخاطيء الذي كان مفترضا قبل عام ١٩٧٠. وفي ذلك الوقت كان شائعا أن تنسب الديامغناطيسية الى اقتران الغزل بدون ربط « حقيقي » وقاد طول الرابطة الاقصر في اسيتات الكروم الى قبول فكرة الربط المتعدد « الضعيف » في هذا المركب[١١٩]. ووجد فيما بعد ان للايونات مثل $[Cr_2(CH_3)_8]^{-4}$ و $[Cr_2(C_4H_8)_4]^{-4}$ (التي تحتوي على اربعة جسور تيترا ميثيلين بين ذرات الكروم)

(١١٧) W. L. Jolly, "The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds," Prentice-Hall, Englewood, N.J., 1970, p. 442.

(١١٨) حتى الكيميائيون المهره لم يتقنوا التقنيه اذ أن جميع اسيتات الكروم (II) تبدي بعض البارامغناطيسيه، ويعتقد أن ذلك راجع الى شوائب Cr^{+3}.

(١١٩) راجع الطبعة الاولى من هذا الكتاب (١٩٧٢).

مسافات Cr-Cr من ١٩٨,٠ بيكمترا (١,٩٨ انجستروم) و ١٩٧,٥ بيكمترا (١,٩٧٥ انجستروم) على التوالي. وهذه هي اقصر روابط فلز ـ فلز معروفة ولذلك سميت « الراوابط الفائقة »[١٢٠]. وكما بين كوتون تتنوع الروابط في القوة ولا توجد علاقات سليمة بين رتبة الربط وطول الرابطة.

ومعقدات $Cr_2Cl_9^{-3}$ و $W_2Cl_9^{-3}$ مثال آخر للاختلافات في الميل لانشاء روابط فلز ـ فلز. فهذان المركبان متعادلان الكترونيا، والايونات الفلزية فيها من ترتيب d^3 وتناسق ثماني السطوح وبناؤها ثلاثي الجسور. وبناء الايونين متشابه (الشكل ١٤ـ٤٨)، الا أن هناك اختلافات ملموسة. فكلا البنائين مشوهان نوعا ما. والتشوه في مركب التنغستن يكون بحيث ان ذرة التغستن قد حركت من مركز الشكل ثماني السطوح نحو ذرة التنغستن الاخرى، والمسافة W-W الناتجة هي ٢٤١ بيكمترا (٢,٤١ انجستروم). والعكس صحيح بالنسبة لمركب الكروم حيث ان التشوه حرك ذرات الكروم بعيدا عن بعضها البعض اكثر مما تكون في غياب التشوه، والمسافة Cr-Cr= ٣١٢ بيكمترا (٣,١٢ انجستروم). ويبدو انه لا توجد أية رابطة مطلقا في هذا المركب، حتى ولا رابطة ضعيفة، حيث ان كل أيون Cr(III) يحتفظ بالكتروناته الثلاثة غير المزدوجة على خلاف مركب التنغستن الديامغناطيسي. ويظهر هنا أيضا ان افلاك *3d* لا تمتد بصورة كافية (بسبب تأثير الشحنة في التقليص) للتغلب على قوى التنافر التي تميل الى دفع ذرتي الكروم بعيدا عن بعضها البعض. والموليبدنوم الثلاثي المشابه يقع وسطا بين الكروم الثلاثي والتنغستن الثلاثي، لكنه أقرب الى مركب التنغستن لان ايونات الموليبدنوم أزيحت في اتجاه بعضها البعض قليلا بحوالي بيكمترين (٠,٠٢ انجستروم) ولان المركب ديامغناطيسي[١٢١].

وهناك مركبات اخرى معروفة تحتوي على روابط ثلاثية وروابط مزدوجة بين ذرات العناصر مثل الثناديوم والحديد والروديوم (الشكل ١٤ـ٤٩)[١٢١أ] وقد ذكر عن رابطة رباعية غير متجانسة النوى في $CrMo(O_2CCH_3)_4$ ولكن لا يعرف عنها الا

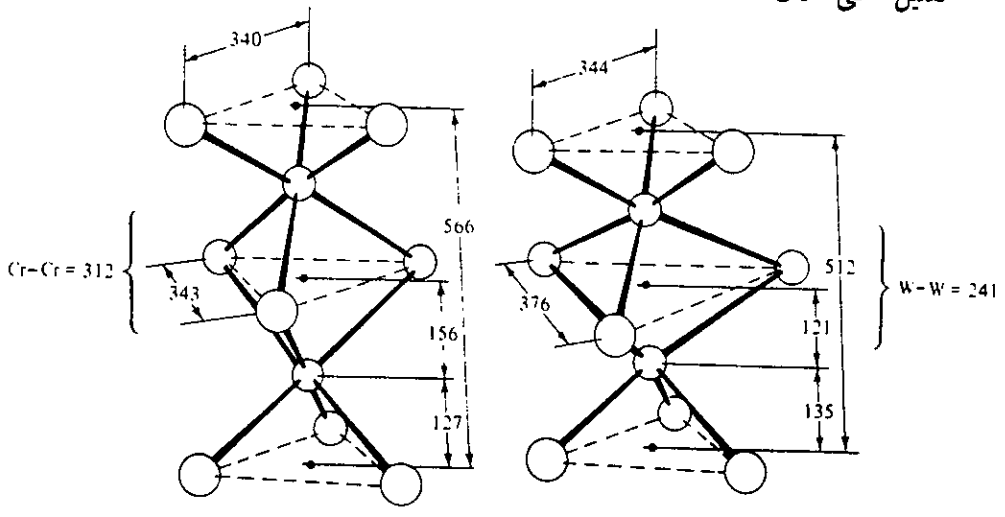
(١٢٠) F. A. Cotton, *Chem. Soc. Rev.*, **4**, 27 (1975).

ملاحظة مضافة الى مسودة المطبعة: لقد ورد مؤخراً تقرير عن رابطة Cr-Cr بطول ١٨٤,٧ بيكمترا فقط، انظر:

(١٢١) F. A. Cotton, S. Koch, and M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7372 (1977).
R. Saillant, R. B. Jackson, W. E. Streib, K. Folting, and R. A. D. Wentworth, *Inorg. Chem.*, **10**, 1453 (1971).

(١٢١أ) انظر الحاشية رقم (١٢٠) و:
F. A. Cotton and M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7886 (1977).

القليل حتى الآن[١٢٢].



الشكل (١٤-٤٨) : بناء أيونات $[Cr_2Cl_9]^{-3}$ و $[W_2Cl_9]^{-3}$. من :

F.A. Cotton, *Rev. Pure Appl. Chem.* 17, 25 (1967).

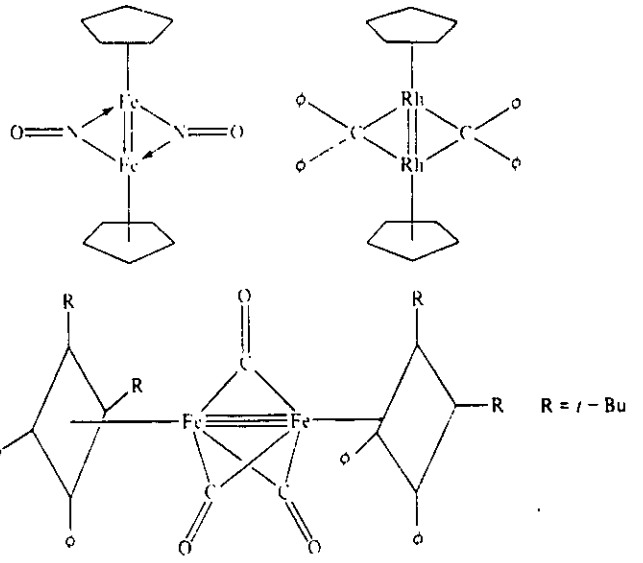
العناقيد ثلاثية النوى

إن أشهر الأمثلة على العناقيد المحتوية على ثلاث ذرات فلزية هي مشتقات ثلاثي هاليدات الرينيوم. والوحدة البنائية الاساسية مبينه في الشكل (١٤-٥٠ أ). فكل ذرة رينيوم متصلة مع ذرتي الرينيوم الاخريين بصورة مباشرة بروابط فلز - فلز وبصورة غير مباشرة بأيون هاليد جسري.

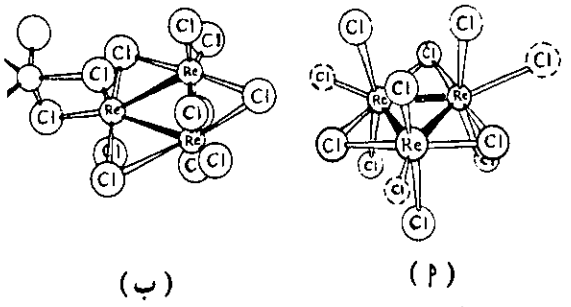
وبالاضافة الى ذلك تتناسق كل ذرة رينيوم في الصف المثلثي مع ايوني هاليد آخرين أعلى وأسفل السطح المحدد بذرات الرينيوم الثلاثة.

وتحتفظ الهاليدات في حالة الصلابة بهذه الوحدة الاساسية، الا ان حدوث مزيد من الجسور بين ذرات الرينيوم بواسطة أيونات الكلوريد يؤدي الى بناء بوليمري (الشكل ١٤-٥٠ ب). وكذلك تؤدي اذابة الهاليدات في محاليل أحماض الهيدروهاليك الى تكون أيونات dodecahalotrirhenate (III) $Re_3X_{12}^{-3}$ (الشكل ١٤-٥٠ جـ) حيث تناسقت أيونات الهاليد في المواضع الخالية الموجودة في وحدات Re_3X_9. كما أن

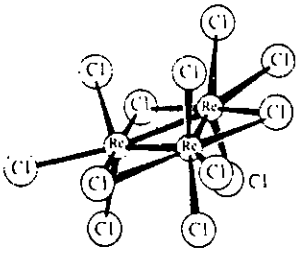
(١٢٢) لمناقشة اوسع عن جميع هذه المركبات بالاضافة الى وصف شخصي عن كيفية تطور ميدان هذا البحث في مختبر كوتون فان القارىء مدعو الى الرجوع الى النشرة المذكور في الحاشية رقم (١٢٠).



الشكل (١٤-٤٩): مركبات حديد وروديوم فلزية عضوية تحتوي على روابط مزدوجة وثلاثية



(ب) (أ)



(جـ)

الشكل (١٤-٥٠): عناقيد الرينيوم الثلاثية: - (أ) الوحدة البنائية الموجودة في عنقود Re(III) ثلاثي النوى. المواقع المشار اليها بالعلامة ◌ خالية في ثلاثي الهاليدات في الطور الغازي ولكن فيها مجموعات متناسقة في الحالات الاخرى من:

B.R. Penfold, *Perspectives in Structural Chemistry*, 2, (1968);J.D. Dunitz and J.A. Ibers, Eds ,Wiley ,New York

(ب) بناء $(ReCl_3)_x$ الصلب. من:

F.A. cotton and J.T.Mague, *Inorg.chem* 3, 1402 (1964).

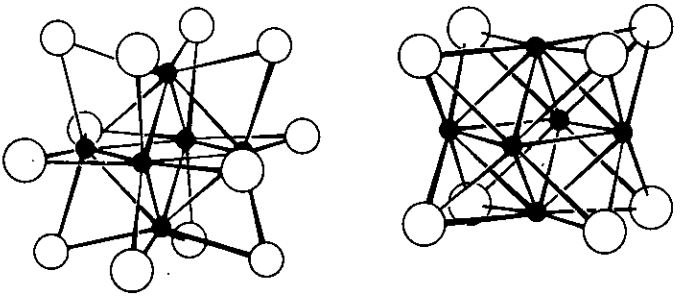
(جـ) انيون $[Re_3Cl_{12}]^{-3}$. من:

J.A. Betrand, F.A .Cotton, and W.A .Dollase *Inorg. Chem.* 2, 1166 (1963).

متصلات أخرى تستطيع التناسق في هذه المواضع. وعنقود Re_3 مقاوم وثابت في عدة تحولات كيميائية. وطول الرابطة هو ٢٤٠-٢٥٠ بيكمترا مما يدل على ربط قوي مع انه اقل مما في $Re_2X_8^{-2}$. ورتبة الربط بين كل ذرتي رينيوم تساوي ٢،وهذا يقابل ازدواج اربعة الكترونات على كل ذرة[١٢٣].

العناقيد ثمانية السطوح

ان العناقيد المكونة من ست ذرات موليبدنوم أو نيوبيوم أو تنتالوم معروفة منذ اكثر من خمسة وعشرين عاما، ولذا فهي أقدم مما جرى من شغل وبحث متأخر عن الرينيوم. وهناك نوعان: في الأول يتناسق شكل ثماني السطوح مكون من ست ذرات موليبدنوم، ثنائي مع ثمانية أيونات كلوريد، واحد على كل وجه من وجوه الشكل ثماني السطوح (الشكل ١٤-٥١ أ). ومثل هذا النوع موجود في ثنائي كلوريد الموليبدنوم Mo_6Cl_{12} الذي يفضل ان تكتب صيغته هكذا $[Mo_6Cl_8]Cl_4$. والمحيط الدقيق حول كل ذرة موليبدنوم منشور مربع مقلوب تقريبا به اربعة أيونات كلوريد أعلاه وأربع ذرات موليبدنوم أسفله. وتستطيع ذرة الموليبدنوم الثنائي استخدام الكتروناتها الاربعة لتكون أربع روابط مع ذرات الموليبدنوم المجاورة وان تستقبل روابط تعاونية من أيونات الكلوريد الاربعة[١٢٤].



الشكل (١٤-٥١): (أ) بناء ايون $Mo_6Cl_8^{+4}$
(ب) بناء ايونات $Mo_6Cl_{12}^{+2}$ ○ = Cl ● = Mo
من: F.A. Cotton, *Acc. Chem. Res.*, 2, 240 (1969).

(١٢٣) لدراسة أوسع عن الربط في هذه المركبات انظر:
F. A. Cotton and T. E. Haas, *Inorg. Chem.*, 3, 10 (1964), J. E. Fergusson, B. R. Penfold. M. Elder, and B. H. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 5500 (1965), and S. F. A. Kettle, *Theoret. Chim. Acta*, 3, 282 (1965).

(١٢٤) التناسق المنشوري المقلوب المربع موجود بكثره في الفلزات الانتقل (انظر ص ٧٠٣ - ٤ الجزء الاول).

والنوع الثاني يحتوي أيضا على شكل ثماني السطوح من الذرات الفلزية ولكنها متناسقة مع اثني عشر أيون هاليد على طول الحواف (الشكل ١٤-٥١ ب). ويكّون النيوبيوم والتنتالوم مثل هذه العناقيد. والربط في هذه الحالة أكثر تعقيدا، فالذرات الفلزية محاطة بمنشور مربع مشوه جدا من أربع ذرات فلزية وأربع ذرات هالوجين. كما أن هذه المعقدات فقيرة بالالكترونات بمفهوم البورانات - فهناك أزواج من الالكترونات أقل من الافلاك المستعده لاستقبال هذه الالكترونات وذلك يؤدي الى رتبة ربط كسرية مقدارها $\frac{٢}{٣}$.

الربط في العناقيد الفلزية

لقد تضمنت المناقشات السابقة عبارات مقتضبة حول الربط في كل من العناقيد التي بحثت. ولن نحاول أن نستقصي امكانية تطبيق نظرية الافلاك الجزيئية على هذه المركبات[١٢٥]، غير أن بعض الجوانب الملفتة للانتباه عن الربط في تلك المركبات تستحق الذكر. فاطوال الروابط تتناسب بصورة جيدة مع التعدد الذي حدد لها. $Ta_6Cl_{12}^{+2}$ (رتبة الربط $= \frac{٢}{٣}$) ٢٩٠ بيكمترا، Re_3X_9 (رتبة الربط = ٢)، ٢٥٠ بيكمترا، $Re_2Cl_5(DTH)_2$ (رتبة الربط = ٣)[١٢٦] ٢٣٠ بيكمترا، $Re_2X_8^{-2}$ (رتبة الربط = ٤)، ٢٢٠ بيكمترا.

وقد أشار كوتون إلى أن الفلز في حالة التأكسد المنخفضة يستطيع أن يتخذ احدى استراتيجيتين في انشاء العناقيد. فهو قادر على ان يكون روابط متعددة مع فلز آخر كما في $Re_2X_8^{-2}$، أو ان يكون عدة روابط منفردة مع عدة ذرات فلزية أخرى كما في العناقيد ثمانية السطوح. ومن الملفت للنظر ان نجد ان Mo(II) يتبع كلا الاسلوبين (الشكل ١٤-٥٢) وان ايونات الكلوريد في البناءين مرتبة ترتيبا مكعبا.

---

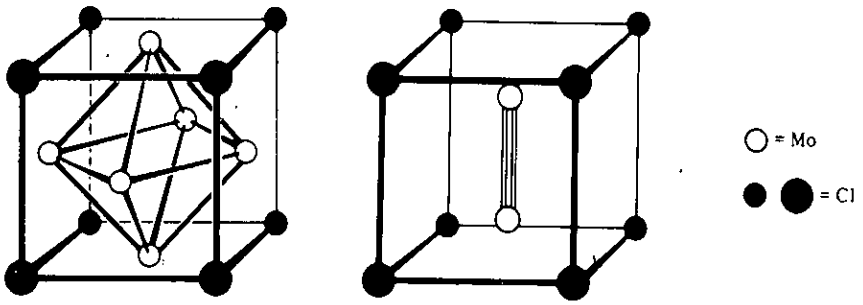
(١٢٥) انظر: L. D. Crossman, D. P. Olsen, and G. H. Duffey, *J. Chem. Phys.*, **38**, 73 (1963); F. A. Cotton and T. E. Haas, *Inorg. Chem.*, 3, 10 (1964).

تمشياً مع الاسلوب الدارج وهو استخدام الحروف التي تستهل بها الكلمات لصياغة وصف مختصر، فقد سمى كوتون (الحاشية ١١٢) اسلوب الأفلاك الجزيئية بالمختصر:

CHEAT (Cotton-Hass Easy Approximate Treatment) or CHARM (Cotton-Hass Anything-but Rigorous Method)

مشيرا بصورة طريفة الى التقريبات الكثيرة المعنية. ومع ذلك فان النتائج الوصفية توفر ادراكا لطبيعة الربط.

(١٢٦) D T H = داي ثياهكسين. وقد ذكر كوتون ان هذا المعقد يحتوي على رابطة Re-Re ثلاثية [M. J. Bennett, F. A. Cotton, and R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3886 (1966); F. A. Cotton, *Acc. Chem. Res.*, 2, 240 (1969)].



الشكل (١٤-٥٢): مقارنة بين معقدي كلوريد ل Mo(II)
(أ) $Mo_2Cl_8^{-4}$ رباعي الربط (ب) $Mo_6Cl_8^{+4}$ فردي الربط
من: F.A. Cotton, *Acc. Res.*, 2,240 (1969).

العناقيد الفلزية الصِّرفة Metal-only Clusters

هناك مجموعة صغيرة من الأيونات التي لا ينطبق عليها تماما أي تصنيف. وهذه ممثلة في Bi_9^{+5} و Ge_9^{-2} و Ge_9^{-4} و Sn_9^{-4} و Pb_5^{-2} و Pb_9^{-4} و Sb_7^{-3}. وتوجد كأشكال متعددة السطوح منتظمة (الشكل ١٤-٥٣)، ولكن لا توجد علاقة واضحة بين اشكالها الهندسية وتركيبها الالكتروني. فمثلا Bi_9^{+5} و Sn_9^{-4} متعادلان الكترونيا الا أن بناءيهما مختلفان جدا. ولاستراتيجية فصل مثل هذه الايونات بعض الاهمية، فهي معروفة في محاليل الامونيا السائلة لسبائك الفلزات القلوية. وتبين ان فصلها صعب بسبب انعكاس الاتزان سبيكة ⇄ ملح. وقد يمكن فصلها بتثبيت الايون الفلزي القلوي كمعقد كريبتات(١٢٧) $[Na(Crypt^+]_2Pb_5$ (Cryptate) و $[Na(Crypt)^+]_4Sn_9$ التي تقلل الميل نحو عكس التفاعل باتجاه السبيكة(١٢٨).

الصفائح الفلزية Metal Sheets

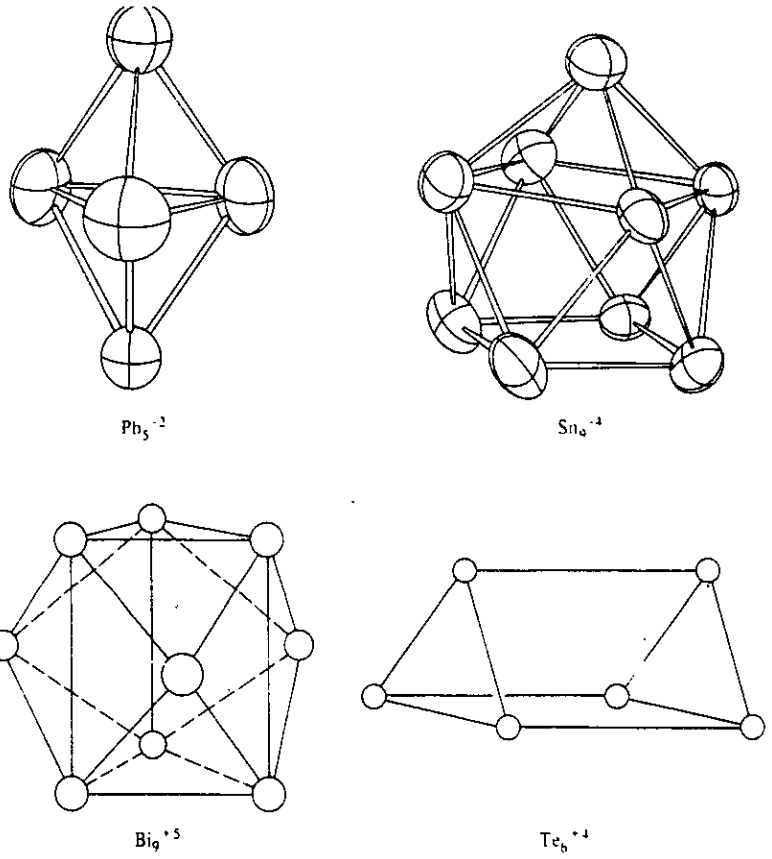
هناك فصيلة أخرى تحتوي على روابط فلز ـ فلز تجب مناقشتها، مع أنها ليست ملائمة هنا تماماً، كما أنها ليست ملائمة أي مكان آخر لانها تبدو فريدة. وهذا المركب هو أول كلوريد الزركونيوم، الذي يحضر باختزال رباعي كلوريد الزركونيوم

(١٢٧) «كريبت» هي المتصلة «كرة القدم» المبحوثة في (ص ٧٣٣ الجزء الاول).

(١٢٨) J. D. Corbett and P. A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 3313 (1977); D. G. Adolphson, J. D. Corbett, and D. J. Merryman, *ibid.*, 98, 7234 (1976); J. D. Corbett, pers. comm.

بكمية فائضة من الزركونيوم. ويتكون بناء هذا المركب من وحدات متكررة كل منها من اربع طبقات، تحتوي كل طبقة على ذرات كلور فقط أو زركونيوم فقط، حيث يكون التتابع كالتالي: Cl–Zr–Zr–Cl و Cl–Zr–Zr–Cl... الخ. وهناك ربط قوي ضمن طبقات الزركونيوم وبين طبقة زركونيوم وأخرى وكذلك بين طبقات الزركونيوم وطبقات الكلور.

وهناك تفاعل ضعيف من نوع فان دير ڤال بين طبقات الكلور المتجاورة في وحدات مختلفة. والبناء مرصوص باحكام تقريبا حتى ان كل ذرة زركونيوم محاطة بستة جيران أقربين في طبقتها، ثلاث ذرات زركونيوم مجاوره، وثلاث ذرات كلور مجاوره من الطبقات المتاخمه[١٢٩].



الشكل (١٤-٥٣): بعض ايونات العناقيد «الفلزية فقط» الممثلة.

(١٢٩) D. G. Adolphson and J. D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **15**, 1820 (1976).

اصطناع العناقيد الفلزية

لقد ذكرت بعض الاصطناعات عند وصف بعض العناقيد الفلزية السابقة. وتعكس ندرة التفاعلات حقيقة ان الكيمياء التحضيرية المعروفة قليلة. وهناك عدد كبير من التحولات، وتغيرات المتصلات.... الخ، ولكن هناك طرقا قليلة نسبيا لتحضير العناقيد نفسها. وقد وصف كوتون الحالة على النحو التالي:

> «لا يبدو ان هناك بعد أية حالة كان فيها الاصطناع مصمما عن قصد لتحضير مركب عنقودي معين من مواد بدئية احادية النواة. وعلى العكس من ذلك، فقد اكتشفت جميع العناقيد المعروفة عن طريق الصدفة او حضرت دون قصد. ولذا فان طالب كيمياء العناقيد في وضع جامع الحشرات قشرية الاجنحة او النيازك، يقفز في الريف ملاحظا ويصرخ فرحا عندما يحظى بمصادفة عينه جديدة»[١٣٠].

واذا سمح للمؤلف ان يغير شخصيته للحظة من كيميائي غير عضوي الى بيولوجي ميدان، فانه يرى أن اكتشاف فصيلة جديدة سواء من الحشرات قشرية الاجنحة أو العناقيد الفلزية، لابد أن يكون معززا قليلا بمعرفة الارض أو المنطقة، وهي الميزة التي لا يتمتع بها جامع النيازك! فمع ان منطقيه المركبات العنقودية والقدرة على التنبؤ بها لا تزال دون المستوى المرغوب فيه،الا أننا نستطيع ان نتجرأ على القول بانه اذا أجريت عليها خلال السنوات العشر القادمة ابحاث توازي ما اجري في العقد الاخير[١٣١] فانها ستكون احد ميادين الكيمياء غير العضوية الاحسن فهما.

---

(١٣٠) F. A. Cotton, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 20, 397-398 (1966).

(١٣١) قسم كبير من هذا البحث جاء من مختبرات كوتون نفسه في M.I.T. و Texas A&M.

PROBLEMS — اسئلة

(١٤-١) (أ) الاسبستوس اسم مستخدم لالياف غير عضوية مختلفة نافعة تجاريا: الكريسوتايل (crysotile) والامفيبلات (amphiboles). من خلال معرفتك ببناء الامفيبل اذكر توضيحا للطبيعة الليفية للاسبيتوس.

(ب) اقترح توضيحا لانشطار الميكا الى صفائح.

(١٣-٢) على فرض أن زاوية H-B-H الخارجية في B_2H_6 تعكس الزاوية بين الافلاك: (أ) احسب خاصية s و p في هذه الروابط، (ب) احسب خاصية $p_{\sigma s}$ المتبقية للافلاك الجسرية، (ج) قارن القيمة من (ب) مع الزوايا الداخلية التجريبية.

(١٤-٣) (أ) حدد عدد المتشكلات للمركب $N_3P_3Cl_4\phi_2$، (ب) حدد عدد المتشكلات في $N_3P_3\phi_3(NHR)_3$ (انظر:

T.Moeller and P. Nannell, *Inorg. Chem.* **1**,721 (1962).

(ج) حدد عدد المتشكلات في $N_4P_4Cl_6R_2$ (انظر:

. L.F.Audrieth, *Res.Chem.Progr.*, **20**, 57 (1959) .

(١٤-٤) اقترح النواتج الاكثر احتمالا من تفاعل ثلاثي كلوريد الفوسفور وفائض من ١،١- ثنائي ميثيل هيدرازين $N_2NN(CH_3)_2$.

بأي طرق ستحاول تمييز الناتج؟

D.B. Whigan, J.W.Gilje and A.E. Goya, *Inorg.Chem.* **9**. 129 (1970)

(١٤-٥) (أ) ابن نماذج ورقية للباراتنغستات Z والميتاتنغستات (الشكل ١٤-٦)، (ب) ابن نماذج ورقية لانيون ١٢- هيتروبولي (الشكل ١٤-٧ أ)وبين العلاقة مع انيونات الميتاتنغستات وانيونات ٩- هيتربولي الديمري (الشكل ١٤-١١)،
(ج) اقنع نفسك بأن للفجوة رباعية السطوح في ايون الميتاتنغستات حافة مشابهة في طولها لطول الاشكال ثمانية السطوح المكونة لهذا البناء.

(١٤-٦) يتوقع ان يسير التحلل الحراري لناتج اضافة الهيدرازين لـ ثا- بيوتيل بوران على النحو التالي: -

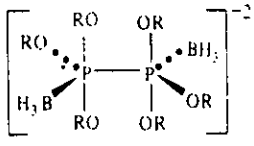
$$t\text{-}C_4H_9BH_2{\leftarrow}NH_2NH_2 \xrightarrow{-H_2} t\text{-}C_4H_9B\begin{matrix}HN-NH\\ \diagdown\quad\diagup\\ HN-NH\end{matrix}B-t\text{-}C_4H_9$$

والتكوين الاولي للناتج المفصول يتفق مع ما هو متوقع، لكن وزنه الجزيئي هو ضعف الوزن الجزيئي المتوقع. اقترح بناءا.

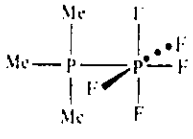
.J.J. Miller and F.A. Johnson, *Inorg.Chem.* **19**, 69(1970).

(١٤-٧) للداي فوسفينات المبحوثة في هذا الفصل البناء المبين في (أ) حيث قد تكون R مجموعة الكيل او هالوجين او مجموعة هيدروكسي.. الخ.

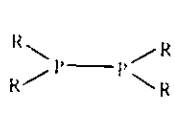
برر البناءات (ب) و (جـ) للداي فوسفينات رغم انها تبدو شاذه.



(جـ)



(ب)



(أ)

تلميح: فكر بلغة كيمياء الحامض ـ القاعدة.

(انظر: C.W. Schultz and R.W. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc*, **93**, 1898(9171)

L.A. Peacock anDR.A.Geanangel. *Inorg. Chem.* **15**, 244(1976).

(١٤-٨) من تفحص الاشكال (ولكن الافضل ان تستخدم نماذج جزيئية)، حدد هندسة نطاق التناسق (الفجوة) في كل من الانيونات المتعددة غير المتجانسة المبحوثة في النص.

(١٤-٩) كما ذكر في النص، تكون الفوسفونيتريلات الدايمرية عادة مسطحة، لكنها قد ترغم على الخروج عن الترتيب المسطح. وفي المقابل فجميع مشتقات البنزين مسطحة دون استثناء. ناقش اسباب المرونة الاكبر لدى الفوسفونيتريلات.

(١٤-١٠) تستند المناقشة التقليدية حول تكافؤ المواقع في حلقة البنزين على وجود ثلاثة متشكلات (أورثو، ميتا، بارا) لزايلين (Xylene) (ثنائي ميثيل بنزين). كم متشكلا يوجد لثنائي ميثيل بورازين؟

(١٤-١١) لقد اقترح J.D. *Corbett, Progr. Inorg. Chem.*,**21**, 129(1976) ان Se_8^{+2} موجود بترتيب داخلي *(endo)* (الشكل ١٤-٢٢) لا بترتيب خارجي (تاجي) وان (1) Se مقلوبة الى الاسفل (انظر الشكل ١٤-١٦) بسبب انخفاض التنافرات بين ازواج الالكترونات المفردة بين Se(2) و Se(3) وSe(6) وSe(7). ارسم مخططا ل

Se_8^{+2} كما هو مبين في الشكل (١٤-٢٢) ومخططا اخر لهيئة خارجية تكون فيها Se(I) مقلوبة بين الازواج المفردة وبين كيف يتم تثبيت الترتيب الداخلي.

(١٤-١٢) اكمل المعادلات التالية: -

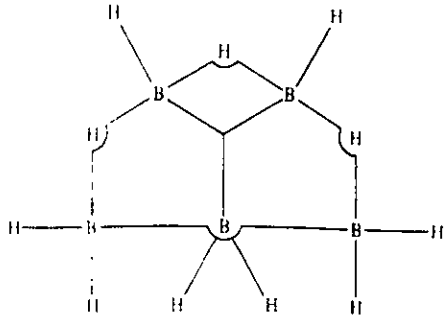
(a) $[PNCl_2]_3 +$ وفرة $(CH_3)_2NH \longrightarrow$
(b) $B_2H_6 + 2R_3P \longrightarrow$
(c) $B_2H_6 + 2NH_3 \longrightarrow$
(d) $P_2Cl_4 +$ excess $Cl_2 \longrightarrow$

(١٤-١٣) توقع البناءات الجزيئية لبعض فصائل X-X المذكورة في النص مثل P_2I_4 و HOOH، Cl_2BBCl_2 و $PH_2PHPHPH_2$.

(١٤-١٤) ارسم الكيانات الوسيطة في الهجوم النيكليوفيلي المبين في المعادلة (١٤-٣٨).

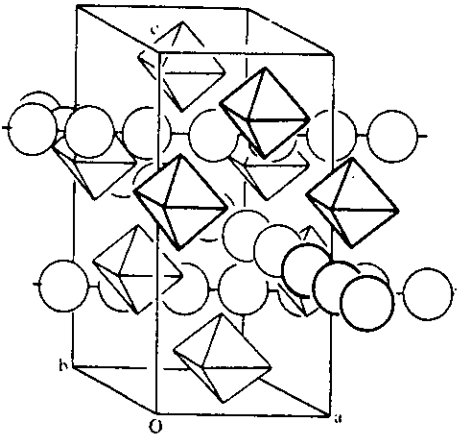
(١٤-١٥) توقع نواتج تفاعلات بنتابوران (١١) مع (أ) NH_3
(ب) $F_2PN(CH_3)_2$

G.Kodama, J.E. Dunning, and R.W. Parry, *J.Am. Chem. Soc* .,93, 3372 (1971)



(١٤-١٦) اذا برد محلول $Hg_4(AsF_6)_2$ في SO_2 الى درجة - ٣٠°م لعدة أيام ترسبت بلورات $HG_{2.86}(AsF_6)$ على جدران الوعاء. ويدل التحليل البلوري ان البناء يتكون من سلاسل من ذرات الزئبق في شبكة بلورية من ايونات AsF_6^- (الشكل ١٤-٥٤). أيٌّ المركبات المبحوثة في هذا الفصل تشبه $HG_{2.86}(AsF_6)$؟ ناقش الجوانب التي تكون فيها الخواص متشابهة والجوانب التي قد تكون فيها مختلفة.

B.D. Gutforth et al. In «Inorganic Compounds with Unusual Properties, »R. B. King, Ed., Advances in Chemistry Series No. 150, American Chemical Society, Washington, D.C. 1976, pp. 56-62.



الشكل (١٤-٥٤): البناء البلوري ل $Hg_{2.86}(AsF_6)$. تمثل الدوائر ذرات الزئبق (تحمل كل منها شحنة تقديرية +٠,٣٥) وتمثل الاشكال ثمانية السطوح انيونات AsF_6^- .

من: I.D. Brown *et al.*, *Can J. Chem.*, **52**, 791 (1974).

الفصل الخامس عشر

كيمياء الهالوجينات والغازات النبيلة

The Chemistry of the Halogens and the Noble Gases

يظهر للوهلة الاولى أن من غير المناسب مناقشة كيمياء الهالوجينات والغازات النبيلة معاً. فالمجموعة الاولى تحتوي الفلور شديد الفعّالية، الذي يستطيع اكسدة جميع العناصر، باستثناء ستة منها، ويتفاعل بشدة مع مركب ثابت كالماء، مؤديا الى انفجار، في حين تحتوي العائلة الثانية على غازات خاملة[1] مثل النيون الذي يختلف عن الفلور، بوجود بروتون والكترون اضافيين لكل ذرة)، والأرغون (الكلمة الالمانية argos تعني خامل، عديم الفائدة). ولكن المجموعتين متشابهتين جداً في جهد التـأين: F= ١٦٨١ ك ج/مول (١٧,٤٢ الكترون فولت) و Ne= ٢٠٨١ ك ج/مول (٢١,٥٦ الكترون فولت) و Ar= ١٥٢٠ ك ج/مول (١٥,٧٥ الكترون‌فولت)[2]. وتكمن الفروق بين هاتين العائلتين في التباين غير المنتظم في الالفات الالكترونية. وسبب الاتجاه الشائع في التركيز على الفروق بين العائلتين واغفال التشابه ناجم عن عدم اثبات هذين النوعين من التصرف (كسب الالكترونات وفقدها) وكذلك لما هو معروف من ان الغازات النبيلة فريدة فقط في عدم استمرارية دالة طاقة التأين ـ الألفة الالكترونية (او السالبية) ولذلك عادةً ما يقال أو يستنتج أن سالبية الغازات النبيلة منخفضة أو غير موجودة أي أن السالبية تساوي بالألفة الالكترونية. ومن المعروف أنه ليس للغازات النبيلة حالات تأكسد سالبة. ولكن بالمقابل فان السالبية تعني أيضاً عدم الاستعداد لاعطاء الالكترونات، وهكذا فان مجموعة الغازات النبيلة، من هذا المنطلق، غير شاذة. وفي الحقيقة، فان العامل الحرج فيما يخص مركبات الغازات النبيلة، التي تتكون وتلك التي لا تتكون، يعتمد كما يبدو على مدى رغبة الغاز النبيل لمشاركة الالكترونات مع ذرة عنصر ما ذات سالبية مختلفة.

وتمتلك الهالوجينات صفة استقبال الالكترونات وصفة منح الالكترونات[3]. وبما

---

(١) اطلقت عدة أسماء على عناصر المجموعة VIII A: غازات نبيلة، غازات خاملة، أزوجينات. ولا يمكن استخدام الاسم «الغازات الخاملة» للمجموعة ككل (استخدم في هذا الفصل كوصف خاص لعنصري النيون والارغون، وليس كأسم للمجموعة) لأن ثلاثة على الاقل من أعضاء هذه العائلة ليست خاملة. واما اسم أزوجين فله ميزة خاصة لأنه يشبه هالوجين كالكوجين، .... الخ، إلا أن استخدامه كان محدوداً. اما اسم «غاز نبيل» فهو الأفضل لأنه يعني تقصيره عن التفاعل بدل الامتناع الكامل، ومن ثم فان استعماله يوازي استعمال هذا الاسم لوصف كيمياء بعض الفلزات مثل الذهب والبلاتين.

(٢) من المقارنات التي لها نفس الأهمية، مقارنة الغازات النبيلة بالفلزات على أساس أن للطرفين الفات الكترونية منخفضة، ولكن بما انه ليس لأي منهما صفات كيميائية مبنية على استقبال الالكترونات فان مثل هذه المقارنة سوف تكون عديمة النفع.

(٣) باستثناء الفلور.

أنها تشبه عناصر الغازات النبيلة في مقدرتها على منح الالكترونات فقط، فاننا سنناقش أولاً هذا الجانب من كيمياء العائلتين. وسوف نناقش موضوع استقبال الالكترونات الأقل شيوعاً في نهاية الفصل.

كيمياء الغازات النبيلة NOBLE GAS CHEMISTRY

اكتشاف الغازات النبيلة

مع أن وجود خط في طيف الشمس قد لوحظ منذ زمن بعيد، عام ١٨٦٨، وأن ذلك أدى بالعاملين إلى افتراض وجود عنصر غير معروف في جو الشمس، فإن اكتشاف الهيليوم عام ١٨٨٩ من تسخين بعض المعادن الرسوبية لم يميز كظاهرة مرتبطة بذلك. وكان أول عمل محدد من قبل لورد رالي (Lord Rayleigh)، الذي لاحظ تبايناً بين كثافة النيتروجين الكيميائي وكثافة «نيتروجين الجو». وكانت طريقة الحصول على النيتروجين الكيميائي هي فصلة من اكاسيد النيتروجين او الأمونيا أو مركبات اخرى بالطرق الكيميائية. وأما الحصول على نيتروجين الجو فكان بازالة الاوكسجين وثاني اوكسيد الكربون وبخار الماء. ولم يكن الفرق في الكثافة كبيراً: كثافة «نيتروجين الجو» ١,٢٥٧٢×١٠$^{-٣}$ غم/سم^{٣} بالمقارنة مع النيتروجين الكيميائي ١,٢٥٠٦×١٠$^{-٣}$ غم/سم^{٣} تحت نفس الظروف. وعادةً ما يشار الى العمل الدقيق الضروري لبيان هذا الفرق كمثال على اهمية القياسات الدقيقة. ولسوء الحظ، غالباً ما كان التركيز على عدد الارقام المعنوية بدلاً عما بينه رالي ورامزي بأن لهذا الفرق معنى كيميائي. وقد بينت مناقشاتها عن اهمية نسبة الحرارات النوعية للغازات النبيلة[٤] ($\frac{Cp}{Cv}$ = ١,٦٦) ومناقشاتها في الرد على عدد من المنتقدين تبصراً كيميائياً يوازي ما في مناقشة الكثافة إن لم يكن أكبر[٥].

ولقد نجح رامزي ورالي في فصل جميع الغازات النبيلة، باستثناء الرادون وبينا أنها خاملة في المحاليل الشائعة وقد اكتشفا أيضاً أن جسيمات ألفا هي نفس أيونات الهيليوم.

---

(٤) ان هذا يشير الى أن الغاز يجب أن يكون مكوناً من ذرة واحدة لأن الطاقة تُمتص بالانتقال وليس بالتذبذب أو الدوران (لاحظ أن Cp/Cv = ١,٤٠ و ١,٣٦ و ١,٣٢ لجزيئات N_2 و Cl_2 و Br_2 على التوالي.

(٥) لمناقشة الدراسات الاولى التي أجريت على الغازات النبيلة، انظر: J. H. Wolfenden, *J. Chem. Educ.*, 43, 569 (1969) and E. N. Hiebert, in "Noble-Gas Compounds," H. H. Hyman, Ed., The University of Chicago Press, Chicago, 1963, p. 3.

الكيمياء المبكرة للغازات النبيلة

يفترض عادةً عدم وجود كيمياء للغازات النبيلة قبل عام ١٩٦٢. وهذا صحيح اذا اقتصر تعريف المركب الكيميائي على: (١) شيء يحتوي «عادةً» على روابط تساهمية أو أيونية و (٢) شيء يمكن فصله ووضعه في قارورة على رف المختبر. ولو أُغفل أي من هاتين القاعدتين، لأمكن التعرف على أشياء كثيرة مهمة حول كيمياء الغازات النبيلة قبل القرن السابق.

فإذا بُرِّد محلول هيدروكوينون مائي أثناء تعرضه لغاز نبيل [Xe, Kr,Ar=X] تحت عدة ضغوط، نحصل على مادة صلبة بلورية ذات تركيب تقريبي $[C_6H_4(OH)_2]_3X$. وهذه المواد الصلبة معقدات احتواء لبيتا ـ هيدروكوينون حيث تملأ ذرات غاز نبيل معظم الفراغات[٦]. هذا وهناك مركبات مائية مشابهة تحتوي على غاز نبيل (الشكل ١٥-١). ومعقدات الاحتواء هذه مهمة لأنها تزودنا بمصدر ثابت للغازات النبيلة على صورة صلب، وخصوصاً للغازات النبيلة المشعة. ولقد استخدمت هذه الطريقة أيضاً في عمليات فصل جيدة للغازات النبيلة بسبب الانتقائية المعينة لمعقدات الاحتواء هذه.

ومن الأمور ذات الاهمية الخاصة في الغازات النبيلة تأثيرها على الانظمة البيولوجية. فالزنون مثلاً، يستعمل كمخدر وهذا غريب نوعاً ما، لأن من المعروف ان ظروف الانظمة البيولوجية ليست قوية بما فيه الكفاية لتحقيق ترابط الغاز النبيل (كما يقدمه المعنى العادي لتلك الكلمة). وقد اقترح أن بناء الماء قد يغير عن طريق تأثيرات متبادلة من طراز ما هو موجود في معقدات الاحتواء.

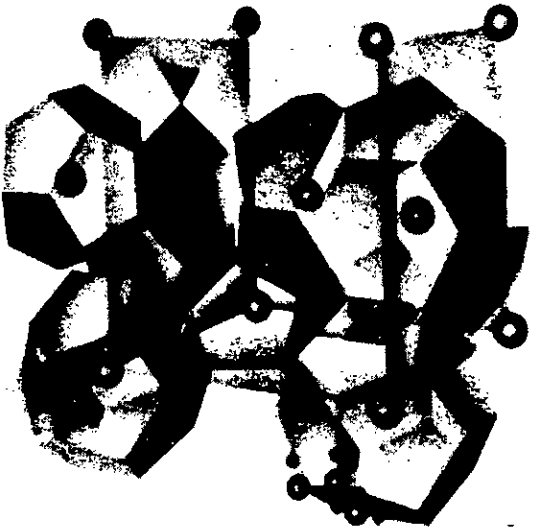
ومع أن تكون معقدات الاحتواء والتأثيرات القطبية المتبادلة موضوعات مقبولة تماماً في المناقشات الكيميائية، إلا أن الكيميائيين يشعرون براحة أكبر إذا تمكنوا من الحصول على مركبات ثابتة مكونة من فصائل يخضعونها للدراسة. وقد يكون من الطرق المنطقية أن تدرس الغازات النبيلة بحثاً عن احتمال وجود قاعدية لويس، فبما ان الغازات النبيلة متعادلة الكترونياً مع أيونات الهاليدات التي يمكن ان تكون قواعد لويس قوية، فقد يبدو ان من المعقول تتكون نواتج إضافة، بين الغازات النبيلة وحوامض لويس قوية:

(٦) النسب المئوية للفراغات المتوفرة والمعبأه بذرات الغاز النبيل هي: ٦٧٪ (Ar) و ٦٧ - ٧٤٪ (Kr) و ٨٨٪ (Xe).

$$F^- + BF_3 \longrightarrow BF_4^- \qquad (١-١٥)$$

$$Ne + BF_3 \longrightarrow NeBF_3\,(?) \qquad (٢-١٥)$$

$$Xe + BF_3 \longrightarrow XeBF_3\,(?) \qquad (٣-١٥)$$



الشكل (١٥-١) بناء معقد الاحتواء المائية للزنون. تحتل ذرات الزنون مراكز أشكال دوديكا هيدرون خماسية منتظمة من جزيئات الماء. (راجع الشكل ٦-٧) مأخوذ عن:

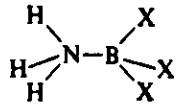
"General Chemistry," 3rd ed., by Linus Pauling, W. H. Freeman, San Francisco. Copyright © 1970. Reproduced with permission.]

وقد درست بتوسع محاليل الزنون في ثلاثي كلوريد البورون، وثلاثي بروميد البورون[٧]. ولكن دراسة التغير الطوري لدرجة الانصهار لهذه الانظمة، كدالة للتكوين، لم تبين اي دليل على تكون مركب[٨]. ويأتي دليل أقوى من أطياف رامان لهذه المخلوطات التي وجد انها تماثل طيف BX_3 النقي. وبما ان ذبذبات جزيء ثلاثي هاليد البورون تختلف اعتماداً على كونه مستوياً تماماً أم لا، فان اي انحراف عن الاستواء سوف يلاحظ، حتى اذا لم يصل الناتج الى تماثل رباعي السطوح:

تكون مركب قوي:

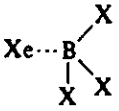
(٧) لا تذوب الغازات النبيلة في ثلاثي فلوريد البورون مما يشير الى عدم وجود تاثيرات متبادلة. وبما أن BCl_3 و BBr_3 حوامض أقوى من BF_3 فقد تقرر تناولها بالبحث.

(٨) N. N. Greenwood and A. J. Osborn, in "Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds," S. Kirschner, Ed., Macmillan, New York, 1961, p. 366.

$$H_3N + BX_3 \longrightarrow$$  (١٥-٤)

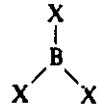
التماثل الدقيق لـ BX_3 ≃ T_d

تكون مركب ضعيف افتراضي:

$$Xe + BX_3 \longrightarrow$$  (١٥-٥)

التماثل الدقيق لـ BX_3 = C_{3v}

عدم تكون مركب:

$$Xe + BX_3 \longrightarrow Xe +$$  (١٥-٦)

التماثل الدقيق لـ BX_3 = D_{3h}

ونتيجة لذلك، إستُنتِجَ عدم حدوث أية تأثيرات متبادلة بين الزنون وثلاثي كلوريد البورون أو ثلاثي بروميد البورون[٨]. ومع أن النيون معادل الكترونياً لأيون الفلوريد الذي يكون نواتج إضافة، فان الزنون مرشح أقوى لانشاء مركب لأنه أكثر استقطاباً. وهناك عاملان يساندان تكون نواتج إضافة مع أيون الهاليد لا تستطيع الغازات النبيلة أن تقدمها: (١) شحنة سالبة تؤدي الى سالبية منخفضة جداً، ومن ثم مقدرات عالية لمنح الالكترونات[٩]. (٢) شحنة سالبة تؤدي الى نوع من تأثيرات مادلنج المتبادلة مع المركز الموجب لحامض لويس، تساعد في زيادة ثبات ناتج الاضافة[١٠].

والطريقة البديلة التي اقترحت لتكون مركبات كيميائية حقيقية للغازات النبيلة كانت نتيجة لفكرتين مختلفتين (١) من وجهة نظر الحامض والقاعدة حيث يعتبر البروتون العادي H^+، اقوى حامض لويس، وهكذا اذا كان باستطاعة الغازات النبيلة اظهار أية صفة قاعدية فانه من المتوقع أن تظهرها تجاه H^+ (ولبس H_3O^+)

(٩) انظر الصفحات ٢٤٧ - ٢٥٢ الجزء الاول.

(١٠) انظر الصفحات ٤٣٢ - ٤٣٤ الجزء الاول.

$$He + H^+ \longrightarrow HeH^+ \qquad (١٥-٧)$$

$$Ar + H^+ \longrightarrow ArH^+ \qquad (١٥-٨)$$

(٢) من المخطط البسيط للافلاك الجزيئية كذلك المبين في الشكل (٤-٤)، يمكن افتراض أن اربعة الكترونات تؤدي الى حالة لا ترابط، ولكن أي عدد من الالكترونات أقل من ذلك يؤدي الى بعض الترابط مع أنه ليس من الضروري أن يؤدي الى عدد صحيح لرتبة الربط[١١].

وقد أمكن الحصول على أدلة طيفية لكيانات مثل HeH^+ و ArH^+ من امرار خليط من الهيدروجين والغازات النبيلة خلال أنابيب تفريغ. ويمكن لتفاعلات مماثلة أن تحدث بين ذرتي غاز نبيل اذا زودتا بطاقة لازالة الالكترون المطلوب.

$$He + He - e^- \longrightarrow He_2^+ \qquad (١٥-٩)$$

$$Kr + Kr - e^- \longrightarrow Kr_2^+ \qquad (١٥-١٠)$$

$$Ne + Xe - e^- \longrightarrow NeXe^+ \qquad (١٥-١١)$$

ويجب ان يكون مقدار رتبة الربط في أيونات هيدريدات الغازات النبيلة واحد، ويجب أن يكون مقدارها نصفاً في أيونات الغازات النبيلة ثنائية الذرات. وليس بالامكان فصل أيٍ من النوعين كأملاح من النوع HeH^+X^- أو $He_2^+X^-$ لأن الالفة الالكترونية لـ HeH^+ أو He_2^+ أعلى منها لايٍ من أيونات X^- المعنية، وهكذا فان هذه الأملاح تتحلل ذاتياً:

$$2He_2^+F^- \longrightarrow 2He + F_2 \qquad (١٥-١٢)$$

$$ArH^+Cl^- \longrightarrow Ar + HCl \qquad (١٥-١٣)$$

ومع أن التفاعلات المبينة أعلاه قد تبدو قليلة الأهمية للكيميائي، فقد وجد[١٢] أنه في بعض تفاعلات الحالة الغازية المشابهة يتصرف الزنون كنيوكليوفيل مكوناً أيون ميثيل زنونيوم CH_3Xe^+. وقوة الرابطة C-Xe في هذا الأيون ١٨٠ ± ٣٠ ك حـ/مول.

---

(١١) لمناقشة ترابط الهيليوم في مثل هذه الكيانات انظر ص ١٨٦ الجزء الاول.

(١٢) D. Holtz and J. L. Beauchamp, *Science*, **173**, 1237 (1971).

اكتشاف مركبات للغازات النبيلة ثابتة وقابلة للفصل

The discovery of stable, isolable noble ges compounds

رغم توافر اقتراحات حول إمكانية تكون مركبات للغازات النبيلة، إلا أن المحاولات غير الناجحة لأكسدة الكربتون والزنون بالفلور في الثلاثينات وضعت حداً للتخمينات، وخصوصاً بعد نجاح نظرية رابطة التكافؤ التي قرنت الثبات بالثمانيات المملؤة. ولكن هذا الاهتمام الكبير بقاعدة الثماني والذي وصل الى حد التقديس كان في منتهى الغرابة، بالنظر الى حقيقة وجود مركبات ذات أغلفة تكافؤية تحتوي على أكثر من ثمانية الكترونات وتنتمي لاكثر من ثلثي اللافلزات الباقية[١٣]

وفي أوائل الستينات، كان نيل بارتليت يدرس خواص سداسي فلوريد البلاتين، وهو عامل مؤكسد قوي جداً. وفي الحقيقة لوحظ أنه بمجرد خلط الاوكسجين وسداسي فلوريد البلاتيـــن، كـــان من الممكن إزالة الكترون واحد من جزيء الاوكسجين وفصل الناتج:

$$O_2 + PtF_6 \longrightarrow O_2^+[PtF_6]^- \qquad (١٤-١٥)$$

وتحقق بارتليت أن طاقة التأين الاولى لجزيء الاوكسجين ١١٨٠ ك ج/مول (١٢,٢ الكترون فولت)، مماثلة تقريباً لطاقة تأيـــن الزنون، ١١٧٠ ك ج/ مول (١٢,١ الكترون ڤولت). وبالاضافة الى ذلك، فان حجم أيون ثنائي الاوكسجين الموجب يجب أن يكون مساوياً تقريباً لحجم أيون Xe^+، وعليه فان طاقات الشبكة البلـوريـة للمركبات المناظرة يجب ان تكون متشابهة. وهكذا فقد قام بارتليت بخلط الزنون وسداسي فلوريد البلاتين وكانت النتيجة حدوث تفاعل مباشر مع تكون مادة صلبة صفـراء[١٤]. وبنـاءاً على حجـوم الغـازات التي تفـاعلـت، اقترح بـارتليـت تكـــون $Xe^+[PtF_6^-]$. ولكن، التفاعل ليس بتلك السهولة كما كان يظن، ولذلك وضعت صيغ مختلفة للناتج مثل $Xe[PtF_6]_2 + Xe[PtF_6]$، او $Xe[PtF_6]x$ $(١<x<٢)$، او $FXe^+[Pt_2F_{11}]^- + FXe^+[PtF_6]^-$[١٥]. وبالرغم من الصعوبات العملية في التعرف

(١٣) سوف نناقش هذا الموضوع مرة أخرى في هذا الفصل وفي الفصل ١٧، ولكن من المهم ان نلاحظ أن لجميع اللافلزات التي تكون مركبات (باستثناء B و C و N و F) اغلفة تكافؤ تحتوي على عشر وحتى أربع عشر الكتروناً (في أزواج).

(١٤) N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc.* (*London*), 218 (1962). For a review of the early chemistry of xenon compounds, see N. Bartlett, *Endeavour*, **88**, 3 (1963).

(١٥) N. Bartlett, Abstracts, ACS-CIC Joint Conference, Toronto, May (1970).

على نواتج التفاعل وتمييزها لم يكن هناك شك حول حدوث تفاعل، وفي أن خرافة الخمول قد تمزقت الى الابد.

ومن الجدير بالملاحظة ايضاً، انه في نفس الوقت الذي قام فيه بارتليت باكتشافه، كان هناك عدد من المجموعات تراودها الافكار بامكانية تحضير مركبات للغازات النبيلة. فقد قامت مجموعة هوبي (Hoppe) للبحث في المانيا بتحليل طاقات الروابط لمركبات لافلزية مشابهة (انظر فيما بعد) واستنتج الباحثون من هذه البيانات امكانية وجود XeF_2 و XeF_4. ولكنهم لم يحاولوا تحضيرها قبل ظهور نتائج ابحاث بارتليت. وقام كليفورد (Clifford) وزيلينجا (Zeilenga) في الولايات المتحدة الاميركية باعادة البحث في المحاولات القديمة لتحضير فلوريدات الزنون. وادى استعمالهم لاجهزة مصنوعة من البيريكس الى صعوبات بسبب تدخل السيليكون كمادة شائبة، ولكنهم اخيراً فصلوا ناتجاً اعتقدوا انه Xe_2SiF_6. وخلال ذلك، كان العاملون في مختبرات اوك ريدج يبحثون في اختفاء الزنون الغريب من الغاز المتكون فوق الفلوريد المنصهر في وقود المفاعل الذري. فمن المعروف ان انشطار UF_4 في هذا الوقود ينتج كلاً من Kr (الذي كان يلاحظ) و Xe (الذي لم يلاحظ). وفي ضوء ما تعلمناه سابقاً[١٦] يصبح من السهل علينا الآن تفسير هذا التباين وذلك بسبب تكون فلوريدات الزنون[١٧]. ومنذ الاكتشاف الاول، اجريت مجموعة كبيرة من التجارب، وخلال سنة عُرِفَت ثمانية مركبات للغازات النبيلة واجريت عدة قياسات فيزيائية عليها[١٨].

فلوريدات الغازات النبيلة The fluorides of the noble gases

ان خلط الزنون والفلور وتنشيط المخلوط بالتسخين او بالضوء أو بطرق مشابهة يؤدي إلى انتاج الفلوريدات:

(١٦) المعروفة أيضا بـ «الحكمة المبنية على الخبرة السابقة».

(١٧) لمناقشة مطولة لهذا الموضوع، انظر: J. H. Holloway, "Noble-Gas Chemistry," Methuen, London, 1968, Chap. I, Part 3.

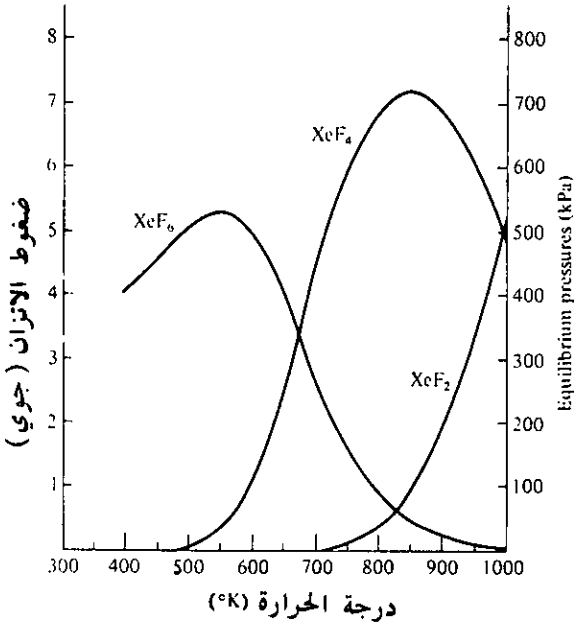
(١٨) كثير من هذه الأعمال مجمعه في جزء واحد:
H. H. Hyman, Ed., "Noble-Gas Compounds," The University of Chicago Press, Chicago, 1963.
ومع أن بعض المعلومات المذكورة في هذا الجزء مبنية على التوقعات وان بعضها قد نقض بعد اجراء أبحاث أخرى، فلا يزال هذا الكتاب ذا قيمة كبيرة للادراك المستنير للروح الدافعة لمن كانوا يعملون في خضم الثورة الكيميائية.

$$Xe + F_2 \longrightarrow XeF_2 \qquad (١٥-١٥)$$

$$Xe + 2F_2 \longrightarrow XeF_4 \qquad (١٦-١٥)$$

$$Xe + 3F_2 \longrightarrow XeF_6 \qquad (١٧-١٥)$$

والصعوبات الرئيسية لهذه التفاعلات (بعد بناء الاجهزة المناسبة للتعامل مع الفلور) ليست في التحضير، وانما في الفصل. وخلال عملية التحضير، تتكون المركبات الثلاثية (الشكل ١٥-٢). ويمكن الحصول على ثنائي فلوريد الزنون بفصله بسرعة قبل أن يتفاعل مرة اخرى (بتجميدة على أصبع تكثيف بارد، مثلاً)، او بالمحافظة على نسبة عالية من $\frac{Xe}{X_2}$. ويصبح تكون سداسي فلوريد الزنون مفضلاً بوجود فائض كبير من الفلور وعند درجات الحرارة المنخفضة، ولكن تتكون كميات صغيرة من XeF_4 الذي يجب أن يُفصل. وأكثر المركبات صعوبة في التحضير رباعي فلوريد الزنون النقي، لأن أفضل الظروف لتحضيره تؤدي الى تكون كميات مرافقة من XeF_2 و XeF_6[١٩].



الشكل (١٥-٢) ضغوط الاتزان لفلوريدات الزنون كدالة لدرجة الحرارة. الظروف الأولية: ١٢٥ ميللي مول/ لتر Xe و يتناقص تكون XeF_6 الى درجة كبيرة جداً وينحرف الخطان الباقيان الى اليسار. [مأخوذه عن:
[H. Selig, *Halogen Chem.*, 1, 403 (1967). V. Gutmann, Ed., Academic, New York. Reproduced with permission.]

وقد اوردت بعض التقارير ذكر ثماني فلوريد الزنون، إلا انه يجب أن ينظر الى

(١٩) لتفاصيل الكيمياء التحضيرية للزنون انظر: E. H. Appelman and J. G. Malm, *Prep. Inorg. Reactions*, 2, 341 (1965) and J. H. Holloway, "Noble-Gas Chemistry," Methuen, London, 1968, Chap. II, Part 3.

وجوده كأمر يحيطه الشك، لأن الابحاث التالية في مختبرات أخرى لم تؤكد وجوده.

وأما كيمياء الكربتون فهي محدودة بشكل أكبر بكثير من كيمياء الزنون. فمثلاً، ثنائي فلوريد الكربتون معروف، وهناك ادعاءات حول وجود رباعي الفلوريد إلا أن ذلك مشكوك فيه. أما الرادون فمن المتوقع أن يتفاعل بسهولة أكبر من الزنون، إلا أن كيمياء الرادون تتعقد بسبب صعوبة التعامل مع مركب له نشاط إشعاعي عال جداً. رغم ذلك، تم اثبات تكون مركبات الرادون مع الفلور بعد فترة قصيرة من اكتشاف مركبات الزنون، إلا أن خواصها لم تدرس كاملاً. وقد تم حديثاً دراسة فصائل من مركبات الرادون في المحلول (انظر تحت).

الترابط في فلوريدات الغازات النبيلة Bonding in noble gas fluorides

هناك حالياً وجهتا نظر لمشكلة الترابط في مركبات الغازات النبيلة. ولكن لا يمكن اعتبار أيٍ منهما مرضية تماماً، إلا أنَّ استخدامَهما مَعاً يعلل خواص هذه المركبات بشكل مناسب. ويمكن أن نعتبر وجهة النظر الاولى على أنها صورة من رابطة نظرية التكافؤ، وهي تعالج فلوريدات الزنون بافتراض انها تحتوي على اكثر من ثمانية الكترونات في أغلفة التكافؤ وذلك بترقية الالكترونات الى أفلاك 5d:

الحالة الارضية $Xe = [Kr]5s^2 4d^{10} 5p^6$

حالة التكافؤ $Xe = [Kr]5s^2 4d^{10} 5p^{6-n} 5d^n$

حيث $n=1$ في حالة XeF_2، وتتكون رابطتان، و $n=2$ في حالة XeF_4، وتتكون اربع روابط، و $n=3$ في حالة XeF_6، وتتكون ست روابط. وباستخدام مناقشات جيلسبي (الفصل ٤) تكون الترتيبات الالكترونية والبناءات الناتجة كالتالي:

---

(٢٠) البناء الأول هو للذرات، وأما البناء بين الاقواس فيشير الى الترتيب التقريبي لإلكترونات غلاف التكافؤ.

(٢١) R. J. Gillespie, in "Noble-Gas Compounds," H. H. Hyman, Ed., The University of Chicago Press, Chicago, 1963, pp. 333–339.

المركب	ازواج الالكترونات	التهجين	البناء المتوقع[٢٠]	البناء المعين عملياً
XeF_2	٥	sp^3d	خطي (TBP)	خطي
XeF_4	٦	sp^3d^2	مربع (ثماني السطوح)	مربع مستوي
XeF_6	٧	sp^3d^3	ليس ثماني السطوح (ثماني السطوح مقبع)	غير معروف ولكنه ليس ثماني سطوح

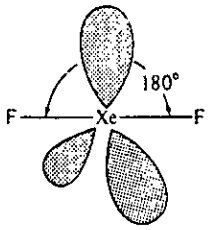
وباستخدام نظرية جيليسي لتنافر ازواج الكترونات الغلاف الخارجي (VSEPR) أمكن تعليل هذه البناءات، كما امكن أيضاً تعليل عدد من البناءات الاخرى لمركبات الغازات النبيلة (الشكل ١٥-٣). ومن مؤشرات النجاح لهذه النظرية، التنبؤ[٢١] المسبق والناجح بأن XeF_6 ليس ثماني السطوح[٢٢]. وأهم معارضة لوجهة النظر هذه ما تفترض من ضرورة ترقية الالكترونات.

وقد قدرت طاقة الترقية هذه بحوالي ١٠٠٠ ك جـ / مول (١٠ الكترون فولت) او أكثر في حالة الزنون، مما يجابهنا بمشكلة حقيقية. وبالاضافة الى ذلك، فان أفلاك d تميل لأن تكون منتشرة وهكذا، فان أهميتها في كيمياء اللافلزات موضوع خلاف[٢٣].

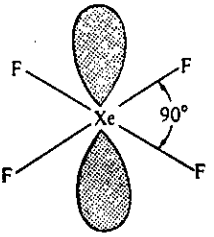
والطريقة البديلة لمناقشة الترابط في مركبات الغازات النبيلة هي نظرية الأفلاك الجزيئية التي تشمل روابط ذات ثلاثة مراكز تحتوي على أربعة الكترونات. لنأخذ مثلاً الجزيء الخطي F-Xe-F. باستطاعة فلك sp على الزنون التداخل مع فلك فلور رابط (اما فلك p نقي او مهجن) لتتكون ثلاثة افلاك ثلاثية المراكز: رابط وغير رابط ولا رابط (الشكل ١٥-٤). ولدى تعبئتها بالكترونات التكافؤ الاربعة ($F_{2p^1} + F_{2p^1} + Xe_{5p^2}$) نحصل على فلك رابط وفلك غير رابط مملوءين (كتقريب اولي). اي ان هناك رابطة واحدة (فلك جزيئي رابط) منتشره فوق النظام F-Xe-F. ويمكن لفلك p ثان متعامد مع الاول أن يكون رابطة F-Xe-F اخرى ثلاثية المراكز (في حالة XeF_4)، ويمكن لفلك p الثالث المتعامد من الاثنين السابقين ان يكون رابطة

(٢٢) انظر الصفحات ٣٠٦ - ٣٠٩ الجزء الاول، ٢١٣ - ٢١٥

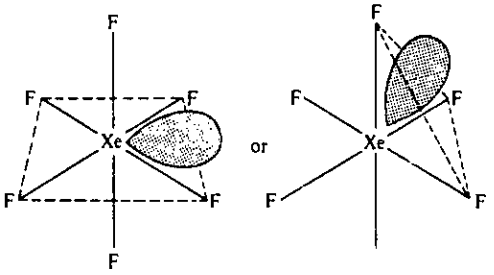
(٢٣) انظر الصفحات ٢٨٣ - ٢٩٩.



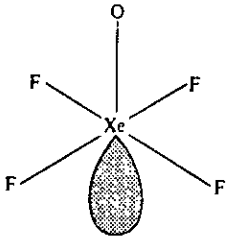
جزيء خطي ذو ثلاثة ازواج الكترونات غير رابطة متجهة نحو زوايا مثلث متساوي الاضلاع



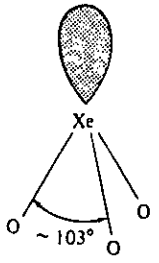
جزيء مربع مستوي ذو زوجين غير رابطين من الالكترونات احدهما فوق والآخر تحت مستوي الجزيء



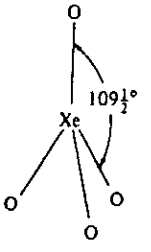
ثماني سطوح مشوه ذو زوج الكترونات غير رابطة متجه نحو مركز احد الوجوه او منتصف احد الاضلاع.



جزيء هرمي رباعي ذو زوج الكترونات غير رابطة يبرز من قاعدة الهرم.



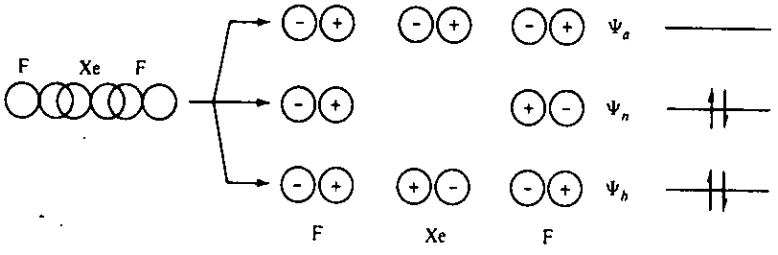
جزيء هرمي مثلثي مزدوج ذو زوج الكترونات غير رابطة يبرز من رأس الهرم.



رباعي السطوح منتظم

الشكل (١٥-٣): الاشكال الجزيئية التي تنبأت بها نظرية VSEPR البسيطة. قيم زوايا الروابط مستقاة من النتائج العملية المعروفة. [محورة عن: J. H. Holloway, *Progr. Inorg. Chem.*, 6, 241 (1964), F. A. Cotton, Ed., Wiley (Interscience), New York.

ثالثة ذات مراكز ثلاثة (في حالة XeF_6). ومن طبيعة أفلاك p المستخدمة في الترابط يمكن التنبؤ بان XeF_2 خطي، و XeF_4 مربع مستوي، وXeF_6 ثماني سطوح. والتنبؤ ببناء الاثنين الاولين صحيح، ولكن التنبؤ الخاص بالأخير ليس صحيحاً. ومن ناحية أخرى، فقد تم تجنب الصعوبات المتعلقة بطاقات الترقية.



الشكل (١٥-٤): مخطط للافلاك الجزيئية للروابط ثلاثية المراكز في F-Xe-F.

مقارنة لنموذج VSEPR ونموذج MO لدى تطبيقه على MX_6

A comparison of the VSEPR model and the MO Model as applied to MX_6 species.

قبل مناقشة المشاكل التي تكتنف هذين النموذجين والحلول الممكنة لها، يبدو من المناسب استعراض الحقائق العملية بالترتيب. إن عدد الكيانات المتعادلة الكترونياً XeF_6 محدود جداً، الأيونات السالبة $SbBr_6^{-3}$ و $TeCl_6^{-2}$ و $TeBr_6^{-2}$ وهي ثمانية السطوح[٢٤]. وأما IF_6 و XeF_6 فليسا ثماني السطوح مع أن بناءيها الجزيئين الدقيقين غير معروفين[٢٤]. ويمكن اعتبار خماسي فلوريد اليود متعادلاً الكترونياً مع هذه الفصائل، اذا اعتبرت كلها محتوية على أربعة عشر الكترون تكافؤ، ذات متطلبات فراغية متماثلة، وأن لها بناءاً هرمياً خماسياً مزدوجاً (انظر الشكل ٥-١٢).

وتتفق الكيانات ثمانية السطوح مع التوقعات المستمدة من نظرية الافلاك الجزيئية المذكورة سابقاً. أما الفلوريدات غير ثمانية السطوح فلا تنطبق عليها هذه التوقعات، وترجع هذه المشكلة الى المغالاة في التبسيط في هذه الطريقة، فلا توجد ضرورة ذاتية لأن تقتصر الأفلاك الجزيئية المنتشرة على التماثل ثماني السطوح. وقد واجه بارتيل ومساعدوه[٢٥]

(٢٤) للتفاصيل ارجع الى المناقشة المذكورة بخط صغير.

(٢٥) L. S. Bartell, *Inorg. Chem.*, 5, 1635 (1966); *J. Chem. Educ.*, 45, 754 (1968); H. B. Thompson and L. S. Bartell, *Inorg. Chem.*, 7, 488 (1968); R. M. Gavin, Jr., *J. Chem. Educ.*, 46, 413 (1969).

هذه المشكلة وبينوا أنه يمكن الحصول على نتائج موازية لتلك التي تم الحصول عليها من نموذج VSEPR. اضافة الى ذلك، من الممكن تحويل الأفلاك الجزيئية المنتشرة الى أفلاك جزيئية متمركزة[٢٦] أو التنبؤ بتماثل الأفلاك الجزيئية المنتشرة من الأفلاك الجزيئية المتمركزة البسيطة[٢٧]. واقترح جيلبسي أن أزواج الالكترونات في نموذج VSEPR قد تكون في أفلاك جزيئية متمركزة. ومع أنه عادة ما تقدم نظرية VSEPR بتعبيرات نظرية رابطة التكافؤ، فانها تعتمد بشكل رئيسي على تنافر الالكترونات المتشابهة في الغزل، فاذا كانت هذه في أفلاك متمركزة فإن النتائج يجب أن تكون موازية.

ما زال البناء الجزيئي ل XeF_6 مشكلة محيرة. ففي الحالة الصلبة، يوجد كل من أيونات XeF^+، و F^-. وفي الأول خمسة أزواج رابطة وزوج غير رابط، ولذلك يتوقع أن يكون هرماً رباعياً يحتل زوج الالكترونات المنفرد فيه المركز السادس في ثماني السطوح المثالي. وقد وُجد عملياً أن ذلك هو البناء الحقيقي، انسجاماً مع نظرية VSEPR[٢٨]. ولكن بناءه في الحالة الغازية أكثر تعقيداً من ذلك بكثير، سواء من الناحية النظرية أو من الناحية العملية. وبينت دراسات انعراج الالكترونات ان الجزيء ثماني السطوح مشوه قليلاً وان من المحتمل انه «لين» تجاه التشوه. ووجد ان العزوم القطبية غير قابلة للقياس[٢٩]. وهذا يستبعد وجود تشوهات كبيرة دائمة تتوقعها نظرية VSEPR، ولكنه لا يستبعد جزيئاً غير متماسك من الناحية المجسامية ينتقل بسرعة من بناء ثماني السطوح الى بناء آخر. واعتماداً على مطيافية IR، ورامان، والمرئية وفوق البنفسجية، افترض جودمان ومساعدوه[٣٠] وجود ثلاثة متشكلات الكترونية في حالة اتزان مع بعضها بعضاً، إلا أن ابحاثاً حديثة[٣١] عملية ونظرية[٣٢] لم تدعم افتراض وجود المتشكلات. ومهما كانت وجهة النظر المتبعة، فان الشكل (أو الاشكال) الذي ثبت أنه غير ثماني السطوح يعزى مباشرة الى زوج الالكترونات المنفرد.

وقد ناقش جيلسبي[٣٤] المشكلة التي واجهت نظرية VSEPR، والتي تتمثل في الكيانات ثمانية

(٢٦) S. F. A. Kettle, *Theoret. Chim. Acta*, 3, 282 (1965).

(٢٧) H. B. Thompson, *Inorg. Chem.*, 7, 604 (1968).

(٢٨) R. D. Burbank and G. R. Jones, *Science*, **168**, 248 (1970).

(٢٩) L. S. Bartell and R. M. Gavin, *J. Chem. Phys.*, **48**, 2460, 2466 (1968).

(٣٠) R. F. Code, W. E. Falconer, W. Klemperer, and I. Ozier, *J. Chem. Phys.*, **47**, 4955 (1971); W. E. Falconer, A. Büchler, J. L. Stauffer, and W. Klemperer, *ibid.*, **48**, 312 (1968).

(٣١) G. L. Goodman, *J. Chem. Phys.*, **56**, 5038 (1972); H. H. Claassen, G. L. Goodman, and H. Kim, *ibid.*, **56**, 5042 (1972).

(٣٢) U. Nielsen, R. Haensel, and W. H. E. Schwarz, *J. Chem. Phys.*, **61**, 3581 (1974).

(٣٣) S. Y. Wang and L. L. Lohr, Jr., *J. Chem. Phys.*, **62**, 2013 (1975).

لتفسير جميع الابحاث العمليه السابقة بدلالة جزيء غير ثماني السطوح يقوم بالدوران الكاذب ـ انظر:

L. S. Bernstein and K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **62**, 6230 (1975); K. S. Pitzer and L. S. Bernstein, *ibid.*, **63**, 3849 (1975).

(٣٤) R. J. Gillespie, *J. Chem. Educ.*, **47**, 18 (1970).

السطوح التامة مثل $SbBr_6^{-3}$ و $TeCl_6^{-2}$ و $TeBr_6^{-2}$. فقد بين أن التأثيرات المجسامية المتبادلة بين متصلات الهاليدات الكبيرة سوف تكون ذات اهمية كبيرة (المسافة Br-Br تساوي تقريباً مجموع انصاف اقطار فان ديرڤال وعليه فليس من المرغوب فيه ان يوجد في احد مراكز البناء «سباعي التناسق» زوج الكترونات منفرد كبير. ونتيجة لذلك اقترح جيلسبي أن زوج الالكترونات السابع يحتل فلك s غير مهجن في داخل غلاف التكافؤ. وفي هذه الحالة، يكون غير نشط من ناحية مجسامية، باستثناء أنه يحجب الكترونات التكافؤ، ويضعف ترابطها مع النواة. والزيادة القليلة نوعاً ما في طول الرابطة في $[TeBr_6^{-2}]$، ٢٧٥ بيكمتر (٢,٧٥ انجستروم)، بالمقارنة مع طول الرابطة المتوقع من مجموع أنصاف الاقطار التساهمية، ٢٥٠ بيكمتر (٢,٥ أنجستروم)، تنسجم مع هذا التفسير (كما تنسجم أيضاً مع رتبة الرابطة وهي أقل من واحد لرابطة ثلاثية المراكز). وأما في حالة الفلوريدات، فان انخفاض تأثير العوامل المجسامية يمكن زوج الالكترونات المنفرد من الظهور على سطح الجزيء، مع ان ذلك ربما يكون اقل مما يكـــون الحال عليه في جزيء رباعي او خماسي التناسق، وهكذا تكون النتيجة ان هذه الجزيئات تظهر تشوهاً اقل مما كان متوقعاً (انظر ايضاً ص ٣٠٩ - ٣١٠ ج ١).

قوة الروابط في مركبات الغازات النبيلة
Bond strengths in noble gas compounds

كما هو متوقع، لا يكون الزنون روابط قوية مع أيٍ من العناصر، ولكن خلافاً للاعتقاد السائد قبل عام ١٩٦٢، يكون الزنون مركبات طاردة للحرارة مع الفلور. ويبين الجدول (١٥-١) قوة بعض الروابط المثالية. وبين بارتليت[٣٥] أنه يمكن توقع الحصول على مثل هذه القيم من الامتداد الخطي لطاقة الروابط المعروفة في مركبات لا فلزية مماثلة، مما يشير مرة أخرى الى أنه يجب على الكيميائيين أن يكونوا أبعد نظراً فيما يتعلق بكيمياء هذه المركبات.

الجدول (١٥-١): قوة الروابط في مركبات الغازات النبيلة (ك ج/ مول)

المركبات	الرابطة	طاقة الرابطة
XeF_2, XeF_4, XeF_6	Xe-F	١٣٠ ± ٤
XeO_3	Xe-O	٨٤
KrF_2	Kr-F	٥٠

(٣٥) N. Bartlett, *Endeavour*, 88, 3 (1963).

من المهم أن نلاحظ أن بارتليت لم يستخدم الامتداد الخطي على سلسلة من المركبات المتعادلة الكترونياً. اضافة الى ذلك، ورغم أن الامتداد الخطي يعطي قيماً معقولـــة لكل من XeF_4 و XeO_3، فانها تعطي قيمة أعلى بكثير في حالة KrF_2.

لم تنجح محاولات فصل كلوريد زنون بحالة ثابتة تماماً. فقد تم التعرف على كلوريدين، ولكن يظهر أن كليهما كيانات غير ثابتة، وامكن ملاحظتهما نتيجة اصطيادهما في مصفوفة. واستعمل التحلل الاشعاعي ل ^{129}I في $KICl_4$:

$$^{129}ICl_4^- \longrightarrow {}^{129}XeCl_4 + \beta^- \qquad (١٨-١٥)$$

لتحضير رباعي كلوريد الزنون الذي تم التعرف عليه باستخدام تأثير موسباور[٣٦] لاشعاع جاما من الحالة المهيجة الناتجة. وعند تمرير مخاليط من الزنون والكلور خلال انبوب تفريغ ميكروويف، ومن ثم تجميده فوراً على سطح CsI عند درجة ٢٠° كيلفن فإنه يعطي طيف تحت الاحمر يدل على وجود $XeCl_2$.

ويُنتج التميؤ الحذر لسداسي فلوريد الزنون رباعي فلوريد اوكسيد الزنون:

$$XeF_6 + H_2O \longrightarrow XeOF_4 + 2HF \qquad (١٩-١٥)$$

اما التميؤ الكامل لسداسي فلوريد الزنون، أو التميؤ ثم التأكسد والاختزال الذاتي لرباعي فلوريد الزنون، فانه ينتج ثلاثي اوكسيد الزنون:

$$XeF_6 + 3H_2O \longrightarrow XeO_3 + 6HF \qquad (٢٠-١٥)$$

$$6XeF_4 + 12H_2O \longrightarrow 2XeO_3 + 4Xe + 3O_2 + 24HF \qquad (٢١-١٥)$$

وبالمقارنة، فإن تميؤ ثنائي فلوريد الزنون يؤدي الى الانحلال:

$$2XeF_2 + 2H_2O \longrightarrow 2Xe + O_2 + 4HF \qquad (٢٢-١٥)$$

ولكن لا يمكن فصل ثنائي اوكسيد ثنائي فلوريد الزنون، كمركب وسيط بين التميؤ الجزئي الى $XeOF_4$، والتميؤ الكامل الى XeO_3، ولكن يمكن تحضيره باتحادهما:

$$XeOF_4 + XeO_3 \longrightarrow 2XeO_2F_2 \qquad (٢٣-١٥)$$

أما ثلاثي اوكسيد الزنون فهو مركب ماص للحرارة وينفجر بشدة لدى أي استفزاز. أما محاليله المائية فهي ثابتة إلا أنها عوامل مؤكسدة قوية. وهذه المحاليل ضعيفة الحامضية (« حامض الزنيك ») وتحتوي على XeO_3 الجزيئي. وعند معايرة هذه المحاليل حتى تصبح قاعدية، تتكون أيونات $HXeO_4^-$، ويمكن فصل زينونات الفلزات القلوية $MHXeO_4$ منها[٣٧].

(٣٦) انظر ص ٢٦٤ الجزء الاول.

(٣٧) J. L. Peterson, H. H. Claassen, and E. H. Appelman, *Inorg. Chem.*, 9, 619 (1970). والمراجع الداخلية.

وتنفصل أيونات الزينونات في المحاليل القلوية لتعطي فوق الزينونات:

$$2HXeO_4^- + 2OH^- \longrightarrow XeO_6^{-4} + Xe + O_2 + 2H_2O \quad (١٥-٢٤)$$

ويمكن ايضاً باستخدام الاوزون لإكسدة محاليل الزينونات مباشرة الى فوق الزينونات. وفوق الزينونات الصلبة غير ذائبة نوعاً ما، ولكنها ثابتة خلافاً لما هو مألوف للمركبات المحتوية على رابطة زينون - اوكسجين - معظم فوق الزينونات لا تتحلل إلا بعد التسخين الى درجة اعلى من ٢٠٠م°. وقد حددت بناءات عدد من فوق الزينونات باستخدام أشعة اكس، ووجد أنها تحتوي على أيون XeO_6^{-4} ثماني السطوح والذي يستمر وجوده في المحلول المائي (من المحتمل بعد ان نضيف له بروتوناً ليصبح $HXeO_6^{-3}$)[٣٧].

وبمعالجة ملح فوق الزينونات بحامض الكبريتيك المركز يعطي رباعي اوكسيد الزنون، اقل اكاسيد الزنون شيوعاً:

$$Ba_2XeO_6 + 2H_2SO_4 \xrightarrow{-5^\circ} 2BaSO_4 + 2H_2O + XeO_4 \quad (١٥-٢٥)$$

ويعتبر رباعي اوكسيد الزنون اكثر مركبات الزنون المعروفة تطايراً إذ أن ضغطه البخاري يساوي تقريباً ٣٣٠٠ باسكال (٢٥ مم زئبق) عند درجة صفرم°. ولهذا الجزيء بناء رباعي السطوح مشابه لأيون IO_4^- المتعادل الكترونياً.

يميل الزنون الى انشاء روابط مع العناصر ذات السالبيات العالية جداً فقط: كالفلور (٤,٠) والاوكسجين (٣,٥) والكلور (٣,٠). والمركب الوحيد المعروف الذي يحتوي على عنصر (مرتبط مع الزنون) غير المذكورة سابقاً هو $F\text{-}Xe\text{-}BF_2$ الذي اقترح كناتج للتفاعل بين الزنون ورباعي فلوروبورات ثنائي الاوكسجين[٣٨]. ومع أن سالبية البورون المتعادل حوالي ٢,٠-١,٨ (الجدول ٤-٨)، إلا ان وجود ذرتي فلور عاليتي السالبية يرفع سالبيته الى حوالي ٣,٠[٣٩].

ويمكن لسداسي فلوريد الزنون القيام بدور حامض لويس. فهو يتفاعل مع فلوريدات الفلزات القلوية الاثقل معطياً أيونات سالبة سباعية التناسق تستطيع بدورها ان تعطي بالتأكسد والاختزال الذاتي كيانات ثمانية التناسق:

$$MF + XeF_6 \longrightarrow M^+[XeF_7]^- \quad (M = Na, K, Rb, Cs) \quad (١٥-٢٦)$$

$$M^+[XeF_7]^- \xrightarrow{\Delta} 2M^+[XeF_8]^{-2} + XeF_6 \quad (M = Rb, Cs) \quad (١٥-٢٧)$$

(٣٨) C. T. Goetschel and K. R. Loos, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3018 (1972).

(٣٩) J. E. Huheey, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3284 (1965).

وتعتبر مركبات ثماني فلوريد الزنـون اكثر مركبات الزنـون المعروفة ثباتاً حيث يمكن تسخينها الى درجة ٤٠٠°م دون ان تتحلل[٤٠]. ولهذه الأيونات السالبة بناء مكعب منكسف الوجوه[٤١]. وتعتبر هذه المركبات مشكلة لنظرية VSEPR مماثلة لمشكلة XeF_6، لأنها يجب ان تحتوي على زوج الكترونات نشط مجسامياً يقلل من تماثل الأيون السالب. ولكن لو كانت نظرية جيلسبي عن الازدحام المجسامي صحيحة، فان وجود ثمانية ذرات سوف يجبر زوج الالكترونات المنفرد على احتلال فلك s.

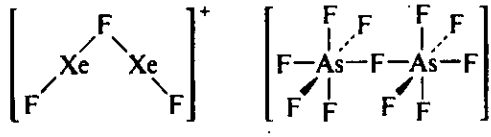
ويمكن لفلوريدات الزنون ايضاً ان تقوم بدور المانح لأيون الفلوريد. وتتفاعل حوامض لويس القوية مع فلوريدات الزنون لتعطي المركبات المتوقعة، ولكن بما ان كلا الكيانات الموجبة والسالبة تستطيع ان تكون جسور فلوريد، فان نسب الاتحاد في هذه المركبات تبدو غريبة احياناً:

$$XeF_6 + PtF_5 \longrightarrow XeF_5^+PtF_6^- \qquad (١٥-٢٨)$$

$$2XeF_2 + AsF_5 \longrightarrow Xe_2F_3^+AsF_6^- \qquad (١٥-٢٩)$$

$$XeF_4 + 2SbF_5 \longrightarrow XeF_3^+Sb_2F_{11}^- \qquad (١٥-٣٠)$$

وحتى المركبات ذات النسب التكوينية التي قد ننخدع ببساطتها قد تكون اكثر تعقيداً، كما هو الحال مثلاً في $XeF_2.AsF_5$، الذي يحتوي على أيونات جسرية موجبة وسالبة.



ويكون ثنائي فلوريد الكربتون مركبات مشابهة مثل $KrF^+Sb_2F_{11}^-$ $KrF^+SbF_6^-$ و $Kr_2F_3^+$[٤٢].

كيمياء الرادون:

بما ان الرادون اثقل اعضاء عائلة الغازات النبيلة، فهو اقلها طاقة تأين، ١٠٣٠ ك ج/ مول (١٠,٧ الكترون ڤولت)، وعليه نتوقع ان يكون اكثرها نشاطاً. ولكن النشاط الاشعاعي لهذا العنصر يخلق مشاكل ليس فقط للكيميائي (الذي يمكن حمايته من الاشعاع) وانما ايضاً بالنسبة للمركبات المتوقعة (التي لا تمكن حمايتها). ومن

(٤٠) R. D. Peacock, H. Selig, and I. Sheft, *Proc. Chem. Soc.*, 295 (1964); *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 2561 (1966).

(٤١) F. W. Peterson, J. H. Holloway, B. A. Coyle, and J. M. Williams, *Science*, 173, 1238 (1971).

(٤٢) R. J. Gillespie and G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, 15, 22 (1976).

الناحية الاخرى، يزودنا هذا النشاط الاشعاعي بكاشف داخلي، لأنه يمكننا من التأكد من مكان الرادون في خط التفريغ بسبب اشعاع γ الناتج عن ^{214}Bi، احد نواتج التحلل الاشعاعي[٤٣].

وقد وجد انه عند تسخين مخلوط من الرادون والفلور يتكون ناتج متطاير، يحتمل ان يكون فلوريد رادون أيوني. ولكن تجارب مشابهة على مخلوط الكلور والرادون يترك الرادون في حالة متطايرة، ومن المفترض انه لم يتفاعل. ولكن وُجد فيما بعد ان الرادون يتفاعل مع مذيبات مختلفة من فلوريدات الهالوجين (BrF_3 و BrF_5 و ClF_3) ليكون كيانات تبقى في المحلول بعد تطاير المذيب[٤٤]، ومن الممكن انها مركبات Rn^{+2}. ومع ان الشحنة غير معروفة بالتأكيد، إلا ان الرادون يوجد كأيون موجب في المحلول لأنه يهاجر الى القطب السالب[٤٥].

الهالوجينات في حالات التأكسد الموجبة HALOGENS IN POSITIVE OXIDATION STATES

مركبات الهاليدات المختلطة Interhalogen compounds

بالاضافة الى الفصائل ثنائية الذرات المعروفة X_2 لجميع الهالوجينات في الحالة العنصرية، فان جميع صور الاتحاد XY الممكنة معروفة أيضاً، حيث تحتوي على ذرتي هالوجين مختلفتين[٤٦]. وبالاضافة إلى ذلك، هناك مركبات عديدة تكون فيها ذرة الهالوجين الأقل سالبية مرتبطة مع ثلاث أو خمس او سبع ذرات هالوجين أعلى سالبية في جزيئات ثابتة. ويبين الجدول (١٥-٢) الهالوجينات المختلطة المعروفة.

ويمكن ملاحظة بعض الانماط من البيانات المتوافرة في الجدول (١٥-٢). فمثلاً هناك علاقة واضحة بين قوة الروابط في الهالوجينات المختلطة والفرق في السالبية بين ذرات الهالوجين المكونة لها، وذلك حسب ما هو متوقع على اساس آراء باولنج حول

(٤٣) لا تخترق خط التفريغ اشعاعات α و β لـ ^{222}Rn والذرتين الاولى والثانية الناتجتين منه.

(٤٤) L. Stein, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5396 (1969).

(٤٥) L. Stein, *Science*, **168**, 362 (1970).

لاحظ أن اليود يكون أيونات موجبة في المحلول أيضاً. (انظر ص ٢٣٢ - ٢٣٣).

(٤٦) بما أن نصف الحياه لأكثر نظائر الاستاتين ثباتاً هو ٨,٣ ساعه فقط، فإن كيمياء هذا الهالوجين لم تدرس بتوسع، وعليه فان ما يجري من تعميم حول الهالوجينات في المناقشة التالية قد لا يشمل الاستاتين. وقد امكن تحضير At Br و At Cl.

الصفة الأيونية (ص ٢٤٠ ـ ٢٤٢ جـ ١).

كذلك، فان الميل الى تكون فلوريدات وكلوريدات عالية يعتمد على السالبية الأولية للذرة المركزية[٤٧]. واليود هو الهالوجين الوحيد الذي يكون سباعي فلوريد وثلاثي فلوريد. والذي لا يبينه الجدول (١٥ـ٢) [اذا استثني امكان حسابه من القيم المبينه في الجدول] هو عدم ثبات بعض حالات التأكسد المنخفضة تجاه التأكسد والاختزال الذاتي.

الجدول (١٥ـ٢): مركبات الهالوجينات المختلطة: أ

	زيادة حالة التأكسد ←				
نقصان $\Delta\chi$ ↓	$\Delta\chi$ ب	XY	XY_3	XY_5	XY_7
	1.38	IF(66.4)	IF_3(~65)	IF_5(64.0)	IF_7(55.2)
	1.28	BrF(59.6)	BrF_3(48.1)	BrF_5(44.7)	
	0.95	ClF(59.5)	ClF_3(41.2)	ClF_5(~34)	
	0.43	ICl(49.7)	$(ICl_3)_2$		
	0.33	BrCl(51.6)			
	0.10	IBr(41.9)			
	0	F_2(37.0)			
	0	Cl_2(57.3)			
	0	Br_2(45.4)			
	0	I_2(35.6)			

(أ) القيم التي بين الاقواس هى طاقات الروابط من الملحق و (ك جـ/ مول)

(ب) هذه القيم مبنية على سالبيات فلك p، الجدول ٤ـ٨.

وهذا الميل شائع بين فلوريدات اليود والبروم المنخفضة. ويعطي تصرف فلوريدات اليود الاربعة صورة جيدة للعوامل المهمة فيما يخص الثبات النسبي لهذه المركبات. ويميل كل من المركبين IF و IF_3 للتأكسد والاختزال الذاتي (يبلغ هذا الميل حداً يجعل من المستحيل فصل المركب الاول)، وليس ذلك راجعاً الى ضعف في الترابط، وانما بسبب عدد الروابط الأكبر في خماسي الفلوريد الذي يكونانه. وفي الطرف الآخر، فان سباعي الفلوريد مركب ثابت ولكنه ايضاً نشط (فهو عامل فلوره اقوى من IF_5) بسبب طاقة الرابطة الأضعف (بسبب عوامل التنافر المجسامي ومقاومة اليود لحالة التأكسد العالية جداً). وبالمثل يتحول فلوريد البروم بالتأكسد والاختزال الذاتي، ولكن المركبين BrF_3

(٤٧) قد تكون العوامل المجسامية مهمة أيضاً لأن الثبات يقترن أيضاً مع حجم الذرة المركزية بالمقارنة مع الذرات المحيطة.

$$5IF \longrightarrow 2I_2 + IF_5 \qquad (١٥-٣١)$$

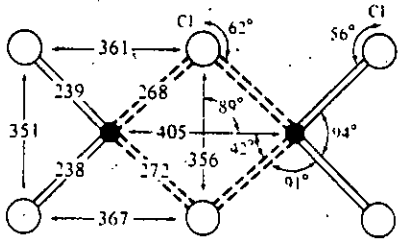
طاقات الروابط ١٣٤٠ ٣٠٠ ١٣٩٠

(١٥-٣٢) الكسب في طاقة الرابطة = ٢٥٠ ك ج/ مول

و BrF_3 ثابتان، وفي حالة الكلور، نجد ان اول فلوريد الكلور وثلاثي فلوريد الكلور ثابتين. ومع ان المعلومات المتوافرة حول ClF_3 قليلة، إلا انه يحتمل ان يكون اقل ثباتاً نوعاً ما واكثر نشاطاً في ضوء تأخر تحضيره حتى عام ١٩٦٣[٤٨].

وتتفق مركبات الهالوجينات المختلطة مع التوقعات المبنية على نظرية VSEPR، وقد أعطيت البناءات المثالية في الفصل ٥. ومن المركبات غير المشمولة هناك ثلاثي كلوريد اليود الديميري حيث أن ثلاثي كلوريد اليود الاحادي يعمل كحامض لويس ويستقبل زوج الكترونات اضافيا من ذرة كلور (الشكل ١٥-٥).

وتظهر جزيئات Br_2 و I_2 و ICl ميزة هامة في الحالة الصلبة. فمع ان الجزيئات ثنائية الذرات المنفصلة تبقى مميزة، الا انه يبدو ان هناك بعض الترابط بين الجزيئات. فمثلاً، تصطف الجزيئات في طبقات بحيث تكون المسافة بين الجزيئات في الطبقة اقرب بمقدار ٢٠-٨٠ بيكمتراً من المسافة بين الطبقات. وضمن الطبقات تقترب «الجزيئات» من بعضها البعض الى حد يجعلها اقرب بكثير مما يوحي به مجموع انصاف اقطار فان دير فال ولكن أقل من مجموع أنصاف الاقطار التساهمية العادية (الشكل ١٥-٦). وفي الوقت نفسه هناك زيادة قليلة في طول الرابطة بين الذرتين المكونتين للجزيء ثنائي الذارت (٥٠ بيكمتر في I_2 وICl). ويظهر ان هناك بعض الانتشار للالكترونات في الحالة الصلبة بحيث لا يعود البناء الجزيئي البسيط ذو الرابطة المنفردة ملائماً تماماً.

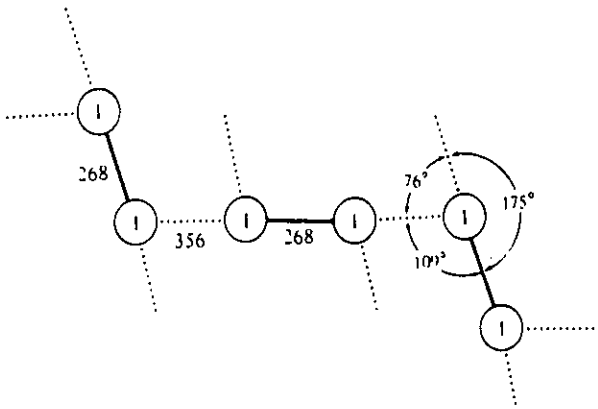


الشكل (١٥ - ٥)

البناء الجزيئي لـ I_2Cl_6. المسافات بالبكمتر

من: K. H. Boswijk and E. H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.*, 7, 417 (1956).

(٤٨) لمراجعة اكثر شمولاً حول تحضير وخواص فلوريدات الهالوجين انظر:
L. Stein, *Halogen Chem.*, 1, 133 (1967), V. Gutmann, Ed., Academic, New York.



الشكل (١٥-٦): البناء البلوري لليود. تقع الجزيئات في طبقات متوازية، ويبين الشكل صورة لاحدى هذه الطبقات. المسافات في هذه الشكل معطاة بالبيكمتر.

الأيونات متعدد الهاليد Polyhalide ions

لقد كان معروفاً منذ زمن بعيد أن ذائبية اليود منخفضة نوعاً ما في الماء(٠,٣غم كغم$^{-1}$ عند ٢٠°م) إلا أنه يذوب بسهولة في محاليل يوديد البوتاسيوم المائية. ويتصرف اليود الجزيئي كحامض لويس تجاه أيون اليوديد (كما يفعل تجاه قواعد لويس)[٤٩]:

$$I_2 + I^- \longrightarrow I_3^- \qquad (١٥-٣٣)$$

ومثل هذه التفاعلات تحدث مع الهالوجينات الاخرى. وتحدث جميع صور الاتحاد الممكنة بين البروم والكلور واليود عند الظروف المناسبة في المحلول المائي:

$$Br_2 + I^- \longrightarrow Br_2I^- \qquad (١٥-٣٤)$$

ولكن الدليل على مساهمة الفلور غير مؤكدة، ومع انه تم فصل جميع أيونات ثلاثي الهاليد فان أيون ثلاثي هاليد الوحيد الذي يحتوي على فلوريد يوجد على شكل ملح بلوري (الجدول ١٥-٣). ويجابه أيون ثلاثي اليوديد نظرية الترابط الكلاسيكية بمشكلة مشابهة تماماً للمشكلة التي يخلقها ثنائي فلوريد الزنون. ومع ان أيون ثلاثي اليوديد قد اكتشف في عام ١٨١٩، اي بعد اكتشاف اليود نفسه بحوالي ثماني سنوات فقط، فقد عاش الكيميائيون مع هذه المشكلة حوالي قرن ونصف دون الاقتراب من حل لها.وغالباً ما كان يعطى تفسير بأن التأثير المتبادل الكتروستاتي، من نوع ما بين أيون وجزيء مستقطب بالحث ولكن وجود أيونات ثلاثي يوديد متماثلة بالإضافة الى اخرى

(٤٩) انظر الصفحات ٤١٠ - ٤١٩ جـ ١)

غير متماثلة، يجعل هذا التفسير مشكوكاً فيه، كما أن وجود أيونات مثل BrF_4^- و IF_6^- جعل الدفاع عن هذا التفسير مستحيلاً. وتوجد حالياً وجهتا نظر لتفسير هذه الكيانات كما أنها أيضاً تنطبق على فلوريدات الغاز النبيل المعادلة لها الكترونياً: (١) طريقة نظرية رابطة التكافؤ مع ترقية الالكترونات إلى افلاك d، (٢) روابط ثلاثية المراكز ذات أربعة الكترونات. وكالسابق تستخدم المناقشات التي ورد ذكرها سابقاً سواء الداعمة أو المناقضة. وبشكل مستقل عن نظرية رابطة التكافؤ ونظرية الافلاك الجزيئية البديلة، يوافق الجميع على أن طاقة مادلنج («الصفة الأيونية») مهمة جداً في تثبيت كل من الأيونات متعددة الهاليد، ومركبات الهالوجينات[٥٠] المتعددة.

الجدول (١٥-٣): أيونات هاليد متعدد في الاملاح البلورية.

X_3^-	X_5^-	X_7^-	X_9^-	X_n^{-m}	X_n^+
I_3^-	I_5^-	I_7^-	I_9^-	I_8^{-2}	ICl_2^+
I_2Br^-	I_4Cl^-	I_6Br^-			BrF_2^+
I_2Cl^-	I_4Br^-	IF_6^-			IF_4^+
IBr_2^-	$I_2Br_3^-$	Br_6Cl^-			
ICl_2^-	$I_2Br_2Cl^-$				
$IBrCl^-$	$I_2BrCl_2^-$				
$IBrF^-$	$I_2Br_3^-$				
Br_3^-	$IBrCl_3^-$				
Br_2Cl^-	ICl_4^-				
$BrCl_2^-$	ICl_3F^-				
Cl_3^-	IF_4^-				
	BrF_4^-				
	ClF_4^-				

المصدر من: A. I. Popov, *Halogen Chem.*, 1, 225 (1967), V. Gutmann, Ed., Academic, New York.

ويمكن تقسيم أيونات متعدد الهاليد بسهولة الى مجموعتين (تنتمي أيونات X_3^- لكل من المجموعتين) (I) الأيونات المعادلة الكترونياً لمتعدد الهالوجين ولمركبات الغاز النبيل ذات الصيغ العامة XY_n حيث n = عدد زوجي؛ (II) أيونات متعدد اليوديد، I_x، حيث x ذات قيم مختلفة، وهي عادة فردية.

وعلى العموم تتكون أيونات متعدد الهاليد من المجموعة (I) من ذرة مركزية محاطة

(٥٠) للحسابات انظر: E. H. Wiebenga and D. Knacht, *Inorg. Chem.*, 8, 738 (1969).

بذرتين او اربع ذرات او ست ذرات اخرى أعلى سالبية، وبناؤها خطي او مربع مستو أو ثماني سطوح مشوه (؟)، على التوالي. وتطيع بناءاتها قواعد ال VSEPR، ولها علاقة وثيقة ببناءات متعدد الهالوجين وتختلف عنها بزوج الكترونات منفرد في مكان زوج الكترونات رابط.

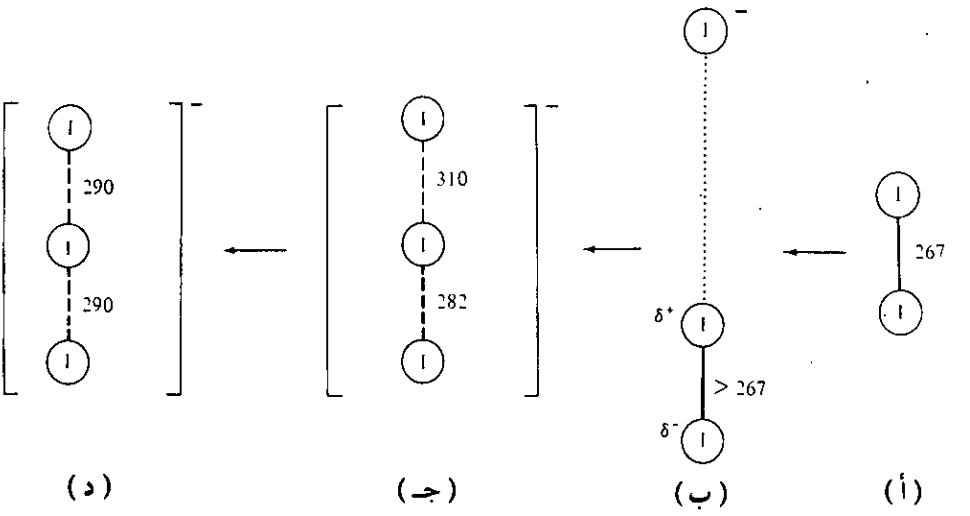
وتقدم أيونات متعدد اليوديد (المجموعة II) بعض الحالات البنائية غير العادية، ولذلك من الأسهل أن نبدأ ب I_2 والبناءين الحدوديين لأيون I_3^-. وطول الرابطة في جزيء اليود يساوي ٢,٦٧ انجستروم. ويمكن أن نتصور أنه عند اقتراب أيون I^- فان سحابة الشحنة في جزيء I_2 تتشوه وينشأ ثنائي قطب مستحث. وكلما ازداد تشوه سحابة شحنة اليود، ازداد ضعف رابطة I-I التساهمية الاصلية[٥١] وعليه نتوقع زيادة قليلة في طول الرابطة. وهذا ما يحدث فعلاً في حالة ثلاثي يوديد الأمونيوم ـ اطوال الروابط فيه ٢٨٢ بيكمتر و ٣١٠ بيكمتر. ونلاحظ زيادة في طول رابطة الجزيء قدرها ١٥ بيكمتر في حين أن الرابطة الطويلة بين «الجزيئات» يزيد طولها ب ٤٠ بيكمتر عن الرابطة التساهمية «العادية»، وهي أقصر بحوالي ٨٠ـ١٠٠ بيكمتر فقط من مسافة فان دير ڤال للتلامس البسيط. وأي اقتراب إضافي من قبل أيون اليوديد، سوف يؤدي في النهاية، الى نظام ثلاثي يوديد متماثل، ومثل هذا الوضع يتوافر في حالة ثلاثي يوديد رباعي فينيل أرسونيوم، $\phi_4AsI_3^-$، الذي يحتوي على رابطتين متساويتين في الطول كل منهما ٢٩٠ بيكمتر (انظر الشكل ١٥ـ٧)[٥٢].

أما لماذا يوجد كل من الأيونين، ثلاثي اليوديد المتماثل، وثلاثي اليوديد غير المتماثل، في البناءات البلورية فهو سؤال لم يلق حتى الآن إجابة وافية. وهذه المشكلة توازى من بعض الجوانب أنظمة الترابط الهيدروجيني المتماثلة وغير المتماثلة، [F–H–F] و [F--H--F] (الفصل ٦). وقد بين سليتر[٥٣] (بطريقة اكثر تعقيداً مما ذكر اعلاه) انه عندما تكون المسافات كبيرة يفضل النوع غير المتماثل، وأما النوع المتماثل فيكون ثابتاً فقط عند المسافات القصيرة. ويمكن ربط الترتيب المتماثل مع الترابط المثالي الشديد. ففي

(٥١) بما أن جزيء I-I غير المشوه يمثل الحد الأدنى في منحنى الطاقة، فان أي تشوه للجزيء يؤدي الى نقص في طاقة الرابطة. وبتعبير آخر، لو امكن للتشوه ان يقوي الرابطة، فان الجزيء قد يتشوه دون تأثير أيون اليوديد.

(٥٢) Consult A. I. Popov, *Halogen Chem.*, **1**, 225 (1967), V. Gutmann, Ed., Academic, New York, and E. H. Wiebenga, E. E. Havinga, and K. H. Boswijk, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **3**, 133 (1961), H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Eds., Academic, New York, for the original references and further discussion.

(٥٣) J. C. Slater, *Acta Crystallogr.*, **12**, 197 (1959).

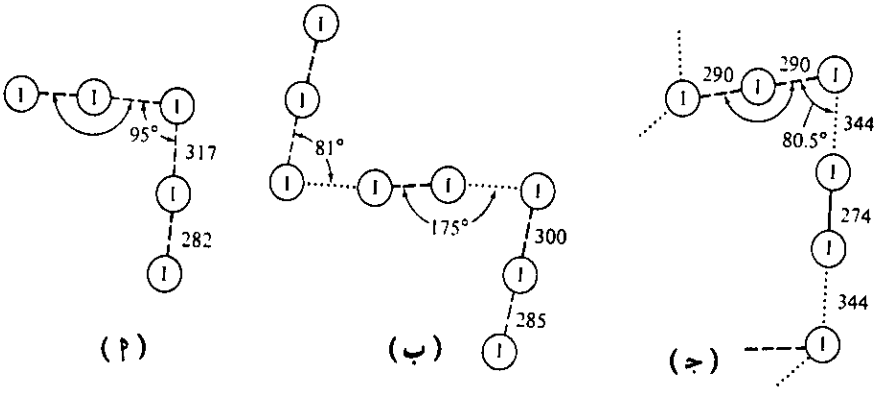


الشكل (١٥-٧): التغيرات البنائية لجزيء اليود (أ) عندما يقترب منه أيون يوديد (ب) مكوناً أيون ثلاثي يوديد غير متماثل (جـ) او أيون ثلاثي يوديد متماثل (د). المسافات معطاة بالبيكمتر.

نظام الترابط الهيدروجيني، نجد في الحقيقة أن أنظمة الترابط الشديد فقط F-H-F و O-H-O (وليس جميع الانظمة) تحتوي على بناءات متماثلة. وعلل سليتر[٥٣] البناء غير المتماثل بانعدام الضغط من بعض الأيونات، ولكن الاحتمال الاكبر هو ان تأثيرات الاستقطاب التي تسببها الأيونات الموجبة تستطيع ان تخل بنظام ثلاثي اليوديد وتجعل البناء غير المتماثل اكثر ثباتاً. وتقدم لنا متعددات اليوديدات الأعلى صورة اكثر تعقيداً من ثلاثي اليوديد. فأيون خماسي اليوديد، I_5^-، يتخذ شكل L - ويمكن اعتباره مكوناً من جزيئي يود متناسقين مع أيون يوديد واحد. وبالمثل، يمكن اعتباره ايضاً مكوناً من أيوني ثلاثي يوديد غير متماثلين مشتركين بذرة يود بينهما. ويحتوي هذا المركب على طولين مختلفين للروابط، الرابطة بين ١ و ٢ وبين ٥ و ٤ (٢٨٢ بيكمتر) والرابطة بين ٢ و ٣ وبين ٣ و ٤ (٤١٧ بيكمتر)، وهذا يناظر بصورة جيدة اطوال الروابط في ثلاثي اليوديد غير المتماثل (الشكل ١٥-٨أ).

أما «أيون رباعي اليوديد» كذلك، الموجود في CsI_4، فهو مزدوج أي، I_8^{-2}. ويتكون بأضافة فرع آخر لأيون I_3^- ليتكون ترتيب على شكل Z. ويمكن اعتباره مكوناً من جزيء I_2 مركزي، يرتبط معه ثلاثي يوديد غير متماثل من كل جهة. وطول الروابط «القصيرة» في مجموعات ثلاثي اليوديد (الروابط بين ١ و ٢ وبين ٧ و ٨)

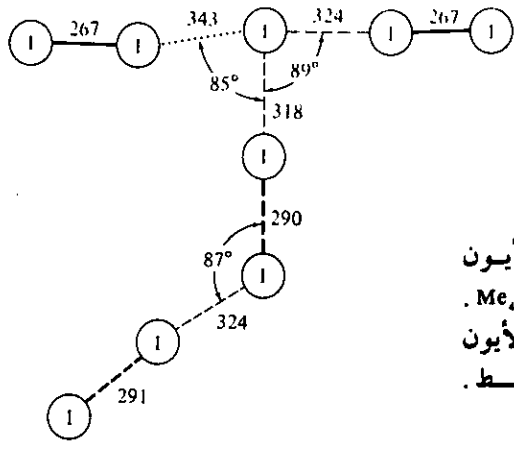
٢٨٥ بيكمتر، اما طول الروابط «الطويلة» (الروابط بين ٢ و ٣ وبين ٦ و ٧) فهو ٣٠٠ بيكمتر مما يتفق جيداً مع القيم السابقة. ولكن الروابط التي تربط مجموعات ثلاثي اليوديد هذه الى «جزيء» اليود المركزي (الرابطة بين ٣ و ٤ وبين ٥ و ٦) فهي اطول من اية روابط ذكرت حتى الآن، ٣٤٢ بيكمتر (الشكل ١٥ـ٨ ب).



الشكل (١٥ـ٨): بناءات أيونات متعدد اليوديد: (أ) أيون خماسي اليوديد، I_5^-، (ب) أيون ثماني اليوديد، I_8^{2-}؛ (جـ) جزء من البناء البوليمري لأيون «سباعي اليوديد» الموجود في Et_4NI_7. تمثل الخطوط المعتمة في هذا الشكل الروابط التساهمية الرئيسية «العادية»، وتمثل الخطوط المقطعة الروابط الجزئية او الضعيفة في حين تمثل الخطوط المنقطة التأثيرات المتبادلة الضعيفة والتي تحدث على ابعاد كبيرة جداً. المسافات معطاة بالبيكمتر.

ويوجد الأيون المدعو سباعي اليوديد في المركب $(NH_4)I_7$. إلا أن أيونات I_7^- لا توجد بشكل متميز. ويتكون البناء من إطار ذي اتجاهات ثلاثة لا نهائية من «جزيئات I_2» (٢٧٤ بيكمتر) و «أيونات ثلاثي يوديد» متماثلة (٢٩٠ بيكمتر) متناسقة عبر روابط «طويلة جداً» (٣٤٤ بيكمتر) (الشكل ١٥ـ٨ جـ).

وأخيراً، يأتي تساعي اليوديد I_9^-، ذو البناء الاكثر تعقيداً والذي تم تميزه على أنه $I_2+I_7^-$، أو $2I_2+I_5^-$، ولكن من الأفضل اعتباره كبناء في ثلاثة اتجاهات أي أنه يشبه سباعي اليوديد، ولكنه أقل انتظاماً وذو اطوال روابط ٢٦٧ و ٢٩٠ و ٣١٨ و ٣٢٤ و ٣٤٣ و ٣٤٩ بيكمتر. واذا لم نقرر ان الاخيرة اطول من ان تكون رابطة حقيقية، يتوجب ان نعتبر النظام مبلمراً لا نهائياً. ويبين الشكل (١٥ـ٩) جزءاً من هذا البناء.



الشكل (١٥-٩): جزء من بناء أيون «تساعي اليوديد» الموجود في Me_4NI_9. ان اقصر مسافة بين أيون I_3^- والأيون المجاور له هي ٣٤٩ بيكمتر فقط. المسافات معطاه بالبيكمتر.

كيمياء الفلور ـ الاوكسجين: (Fluorine - oxyqen chemistry)

لا يتوافر أي دليل على إمكان وجود الفلور في حالة تأكسد موجبة. وهذه الحقيقة معقولة في ضوء ما نعرف من أن الفلور هو أعلى العناصر سالبية[٥٤]. ومن المؤكد ان مركبات الاوكسجين المحتوية على الفلور هي اقرب المركبات للوصول الى شحنة موجبة على ذرة الفلور، وبما ان كيمياء هذه المركبات تشبه من بعض الجوانب كيمياء مركبات الهالوجين الاوكسجينية الاخرى فمن المناسب ان نشملها بالبحث هنا.

وهناك أربعة فلوريدات اوكسجينية معروفة. وأكثر هذه المركبات ثباتاً ثنائي فلوريد الاوكسجين. ويمكن تحضيره بالتحليل الكهربائي للمحلول المائي لحامض الهيدروفلوريك:

$$2HF + H_2O \xrightarrow[\text{electrolysis}]{} 2H_2 + OF_2 \qquad (١٥-٣٥)$$

ومع أن هذا الحامض من ناحية كيميائية حرارية عامل مؤكسد قوي، فهو نسبياً غير نشط، إلا إذا تم تنشيطه باستخدام التفريغ الكهربائي أو مصدر طاقة عال. وبعكس معظم الجزيئات المحتوية على الفلور، فإن العزم القطبي لهذا الجزيء صغير جداً[٥٥]،

(٥٤) وطبعاً بما أن السالبية هي دالة للتهجين والشحنة، فليس من المستحيل ان يجد الفلور نفسه في مركب مع عنصر آخر في حالة تكافؤ اكبر سالبية من الفلور.

(٥٥) ينتج هذا عن التقاء الاوكسجين المهجن والفلور غير المهجن وتأثير عزوم ازواج الالكترونات المنفردة. (انظر ص ٢٥٩-٢٦١ جـ ١). العزم القطبي لـ OF_2 ٠,٩٩١ × 10^{-30} كولوم متر (٠,٢٩٧ D). ومن الجزيئات المشابهة، NF_3 (μ = ٠,٧٨٤ × 10^{-30} كولوم متر (٠,٢٣٥ D)، درجة الغليان = ٥١٥٣ كيلفن). و م ـ F N=NF (μ = ٠,٥٣٤ × 10^{-30} كولوم متر (٠,١٦ D)، درجة الغليان = ٥١٦٧,٥ كيلفن). [اخذت قيم العزوم القطبية من: R. D. Nelson, Jr., D. R. Lide, Jr., and A. A. Maryott, NSRDS-NBS 10, Washington, D.C. (1967).]

ولذلك فدرجة غليانه، ١٢٨° كيلفن، أقل مما لجميع المركبات غير العضوية.

اما بقية فلوريدات الاوكسجين O_2F_2 وO_3F_2 وO_4F_2 فإن ثباتها أقل بكثير من المركبات التي ذكرت سابقاً. فكل من O_2F_2 وO_3F_2 عوامل مؤكسدة اقوى من مخلوط O_2 وF_2. ولكن لا يعرف إلا القليل عن O_4F_2، الذي يتكون كمادة صلبه حمراء بنية عند -١٩٦°م ويتحلل بالتسخين[٥٦].

وقد قام عدد من الباحثين بتقصي احتمال تحضير حوامض فلور-اوكسجين مثل HOF او HOFO او $HOFO_2$ او$HOFO_3$. وبالرغم من الادعاءات المختلفة حول تكون فصائل كهذه، فإن الرأي الحالي يميل إلى أن HOF هو الوحيد الذي أمكن تحضيره. ويحضر HOF[٥٧] بتمرير الفلور فوق سطوح رطبة:

$$F_2 + H_2O \xrightarrow{0^\circ} HOF + HF \qquad (٣٦-١٥)$$

لكن تحضيره وفصله صعبان، بسبب فعاليته، حتى تجاه الماء:

$$HOF + H_2O \longrightarrow HF + H_2O_2 \qquad (٣٧-١٥)$$

وهناك مركبات أخرى معروفة تحتوي على المجموعة OF هي: CF_3OF و O_2NOF و F_5SOF و $ClOF_3$. وهذه المركبات غير ثابتة نوعاً ما، ولها صفات مؤكسدة قوية[٥٨].

الحوامض الاوكسجينية للهالوجينات الثقيلة
Oxyacids of the heavier halogens

ان مجموعة الحوامض HOCl و HOClO و $HOClO_2$ و $HOClO_3$ (او HClO, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$) معروفة جيداً، وتنتج من تأكسد واختزال الكلور ذاتياً ومن تفاعلات اخرى ذات صلة بها.

$$Cl_2 + H_2O \xrightarrow[\text{cold}]{} HOCl + H^+ + Cl^- \qquad (٣٨-١٥)$$

$$Cl_2 + HCO_3^- \xrightarrow[\text{cold}]{} HOCl + CO_2 + Cl^- \qquad (٣٩-١٥)$$

(٥٦) M. Schmeisser and K. Brändle, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 5, 41 (1963), H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Eds., Academic, New York.

(٥٧) M. H. Studier and E. A. Appelman, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 2349 (1971).

(٥٨) C. J. Hoffman, *Chem. Rev.*, 64, 91 (1964).

$$3Cl_2 + 6OH^- \xrightarrow[\text{hot}]{} ClO_3^- + 5Cl^- + 3H_2O \qquad (١٥\text{-}٤٠)$$

$$4KClO_3 \xrightarrow[\text{careful heating, } 400\text{-}500^\circ]{} 3KClO_4 + KCl \qquad (١٥\text{-}٤١)$$

ولا يمكن بهذه الطريقة تكون حامض الكلوروز واملاح الكلوريت ولكن يتوجب ان يحضرا بطريقة غير مباشرة من ثنائي اوكسيد الكلور الذي يتكون بدوره من الكلورات:

$$KClO_3 \xrightarrow[\text{oxalic acid}]{\text{moist}} K^+ + H_2O + ClO_2 \qquad (١٥\text{-}٤٢)$$

وبالتأكسد والاختزال الذاتي تتكون الكلوريت والكلورات التي يحضر منها الحامضان الطليقان.

$$2ClO_2 + 2OH^- \longrightarrow ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O \qquad (١٥\text{-}٤٣)$$

$$Ba(ClO_2)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HOClO + BaSO_4\downarrow \qquad (١٥\text{-}٤٤)$$

وتكون الهالوجينات الثقيلة مجموعة مماثلة من المركبات وان كانت اقل اكتمالاً. والاحتمال الاغلب أن HOBrO او HOIO غير موجودان. ولأيون فوق اليوديدات عدد تناسق اكبر (وهو ناتج عن ان نصف قطر اليود اكبر من نصف قطر الكلور) وهو ٦ في IO_6^{-5}[٥٩]، و٤ في IO_4^-. وعلى مدى سنوات عديدة، كانت هناك قناعة باستحالة تحضير أيون فوق البرومات او حامض فوق البروميك. وقد صادف عدم وجود فوق البرومات الظاهري انخفاض ثبات عناصر اخرى من الدوره الاولى الطويلة في حالات تأكسدها القصوى. ولذلك رُبط هذا الامتناع عن الوصول الى حالة تكافؤ قصوى مع طاقات الترقية ومع الثبات الناجم عن ترابط باي (انظر الفصل ١٧).

وقد حُضِّر فوق البرومات، لأول مرة، بانتاج البروم في محيط التفاعل بتأثير أشعة بيتا (قارن $XeCl_4$ ص ٢١٦). كما وجد حديثاً، أن بالامكان تحضيره بسهولة بالطرق الكيميائية:

$$NaBrO_3 + XeF_2 + H_2O \longrightarrow NaBrO_4 + 2HF + Xe\uparrow \qquad (١٥\text{-}٤٥)$$

وهذا التفاعل مثال جيد لاستعمال مركبات الغازات النبيلة كعوامل مؤكسدة. فهي

(٥٩) ان كيمياء أيون أورثو فوق اليوديدات اكثر تعقيداً مما توحي به الصيغة IO_6^{-5}. وغالباً ما يتصرف حامض فوق اليوديك كحامض ثنائي القاعدية مكوناً املاح $H_3O_6^{-2}$. اضافة الى ذلك، فقد عرفت املاح من نوع باير و حيث نجد ان ثمانيات السطوح (IO_3)، متشاركة في حواف ووجوه. انظر: A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry," 4th ed., Oxford University Press, London, 1975, pp. 343-345.

«نظيفة» فوق العادة وتزودنا بمصدر سهل للفلور مع انفصال الزنون «الخامل» في الحالة الغازية.

ومن الطرق العملية الافضل[٦٠] لتحضير فوق البرومات استعمال الفلور مباشرة كعامل مؤكسد:

$$NaBrO_3 + F_2 + 2NaOH \longrightarrow NaBrO_4 + 2NaF + H_2O \quad (٤٦-١٥)$$

ويكون فوق البرومات ثابتاً نوعاً ما بعد تكونه. وأمكن قياس إنثالبي تكون فوق البرومات وقيمة *emf* للقطب BrO_3^-/BrO_4^-. ومع أن فوق البرومات عامل مؤكسد أقوى من فوق الكلورات وفوق اليوديدات ($\mathscr{E}^0 = -١,١٨$ للتفاعل $H_2O + BrO_3^- \longrightarrow BrO_4^- + 2H^+ + 2e^-$ بينما $\mathscr{E}^0 = -١,٢٣$ للتفاعل المناظر للكلورات و $\mathscr{E}^0 = -١,٦٤$ للتفاعل المناظر لليوديدات) فان الفرق ليس كبيرا. ومن وجهة النظر الكيميائية الحرارية من الصعب تفسير عدم أكسدة BrO_3^- الى BrO_4^-، باستخدام عوامل مؤكسدة مثل بيروكسي ثنائي كبريتات ($\varepsilon^\circ = -٢,٠١$) أو الأوزون ($\varepsilon^\circ = -٢,٠٧$). ويحدث اختزال فوق البرومات ببطء، وقد يكون سبب «امتناع» فوق البرومات من التكون أو التحطم حاجز طاقة التنشيط العالي.

وقد تم تعيين البناء البلوري لفوق برومات البوتاسيوم[٦٢] ووجد أن أيون فوق البرومات رباعي السطوح كما هو متوقع من الكيانات المعادلة الكترونياً ClO_4^- و IO_4^- و XeO_4.

أكاسيد الهالوجين والفلوريدات الاوكسجينية
Haloyen oxides and oxyfluorides

تكون الهالوجينات الثقيلة عدداً كبيراً من الأكاسيد والفلوريدات الاوكسجينية، ومعظمها عوامل مؤكسدة قوية نوعاً ما، وثبات بعضها قليل جداً. ولن نناقش هذه المركبات هنا باستثناء توجيه الانتباه الى استخدامات ثنائي أوكسيد الكلور المذكور سابقاً (المعادلات ١٥-٤٣ و ١٥-٤٤)، واستخدامه تجارياً كعامل تبييض[٦٣]. ومن

(٦٠) E. H. Appelman, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1900 (1968); *Inorg. Chem.*, **8**, 223 (1969).

(٦١) J. R. Brand and S. A. Bunck, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6500 (1969); G. K. Johnson *et al.*, *Inorg. Chem.*, **9**, 119 (1970).

(٦٢) S. Siegel, B. Tani, and E. Appelman, *Inorg. Chem.*, **8**, 1190 (1969).

(٦٣) لمراجعة كيمياء هذه المركبات انظر: M. Schmeisser and K. Brändle, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **5**, 41 (1963), H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Eds., Academic, New York.

الاستثناءات للفاعلية العامة لهذه المجموعة من المركبات فلوريد فوق الكلوريل، ClO_3F. ومع ان هذا الفلوريد عامل مؤكسد قوي بطبيعته، إلا انه يتصرف كذلك عند درجات الحرارة العالية فقط. ولهذا المركب عزم قطبي مقداره ١٠×٠,٠٧٧$^{-٣٠}$ كولوم متر (D ٠,٠٢٣)، وهو اقل مما لأي مادة قطبية اخرى. وكل من فلوريد فوق البروميل وفلوريد فوق اليوديل معروفان ايضاً ويشبهان فلوريد فوق الكلوريل في انخفاض الفاعلية وانخفاض العزم القطبي، إلا انهما اقل ثباتاً منه نوعاً ما.

الجدول (١٥-٤): اكاسيد الهالوجين وفلوريدات الاوكسجين.

Cl_2O	Br_2O	
ClO_2	BrO_2	I_2O_4?
		I_4O_9?
		I_2O_5
ClO_2F	BrO_2F	IO_2F
Cl_2O_6		
Cl_2O_7		
ClO_3F	BrO_3F	IO_3F

أيونات الهالوجينات الموجبة: (Halogen cations)

بالاضافة الى أيونات متعدد الهاليد، التي نوقشت سابقاً، والتي كانت جميعاً أيونات سالبة، هناك كيانات أيونية موجبة مقابلة[٦٤]، إلا انها لم تدرس بالتفصيل الذي نالته الأيونات السالبة. ويعتقد بأن عدداً من مركبات الهالوجينات المختلطة النقية تستطيع ان تتأين ذاتياً (انظر الفصل ٨) لتكون أيونات موجبة.

$$2ICl_3 \rightleftharpoons ICl_2^+ + ICl_4^- \quad (١٥-٤٧)$$

$$2IF_5 \rightleftharpoons IF_4^+ + IF_6^- \quad (١٥-٤٨)$$

وفي حالات متعددة، اقترحت الكيانات الأيونية الموجبة بالحدس المقترن مع ما يعرف من أن لمركبات الهالوجينات المختلطة النقية توصيل كهربائي ضعيف. وفي إحدى الحالات دل استخدام أشعة اكس على وجود أيون موجب لهالوجين مختلط وهو ICl_2^+ الذي سبق ان اقترح أنه موجود في $[ICl_2^+][SbCl_6^-]$ و$[ICl_2^+][AlCl_4^-]$.

(٦٤) انظر R. J. Gillespie and J. Passmore, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **17**, 49 (1975), H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Eds., Academic Press, New York.

وتبين أيضاً أن فلوريد الكلور يتفاعل مع حوامض لويس مع تكون أيون موجب لهالوجين مختلط:[٦٥]

$$2ClF + AsF_5 \longrightarrow [Cl_2F^+][AsF_6^-] \qquad (١٥ - ٤٩)$$

وعندما يعامل الأخير بكمية زائدة من الكلور تتكون مادة صلبة صفراء:

$$Cl_2 + [Cl_2F^+] \longrightarrow [Cl_3^+] + ClF \qquad (١٥ - ٥٠)$$

وهذا يوحي بتكون أيون Cl_3^+ الذي يشبه أيونات Br_3^+ و I_3^+ المعروفة سابقاً[٦٦]. ومن المحتمل أن يكون نظام اليود أفضل الأنظمة في أنه مفهوم. ويتكون I_3^+ بسهولة في حامض كبريتيك ١٠٠٪:

$$HIO_3 + 7I_2 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 5I_3^+ + 3H_2O + 8HSO_4^- \qquad (١٥ - ٥١)$$

وتذيب هذه المحاليل مولاً اضافياً من اليود، وتصاحب ذلك تغيرات مميزة في طيف الامتصاص، ولكن دون حدوث تغيرات في درجة الانصهار، أو التوصيل الكهربائي. وتتفق هذه البيانات مع:

$$I_3^+ + I_2 \longrightarrow I_5^+ \qquad (١٥ - ٥٢)$$

وانطلاقاً من أيونات X_3^+ التي يمكن اعتبارها $X_2.X^+$، فقد برز التساؤل حول إمكانية وجود أيونات X^+ الطليقة.

ومع أن للهالوجينات ميلاً لاستقبال الالكترونات أعلى من الميل لفقدها، فإن وجود كيانات مثل Sb^{+3} و Te_4^{+2} للعناصر المجاورة في الجدول الدوري، يزيد من الاحتمال بأن اليود قد يكون كيانات مشابهة. فعندما يذاب اليود في حامض الكبريتيك المدخن ٦٠٪ (SO_3/H_2SO_4) يتأكسد (من قبل SO_3 الموجود) لانتاج كيانات زرقاء غامقة أعتقد انها I^+ أو I_2^+. الا أن قياسات التوصيل الكهربائي والمطيافية ونقطة التجمد والقابلية المغناطيسية[٦٨] تتفق مع الصيغة I_2^+.

ومع أنه لم يثبت وجود أيون موجب احادي الذره، I^+، في الأنظمة التي نوقشت سابقاً، فإن هناك ظروفاً تؤدي الى تثبيت هذا الأيون بالتناسق، ومن ثم يمكن تميزه

(٦٥) K. O. Christe and W. Sawodny, *Inorg. Chem.*, **8**, 212 (1969).
(٦٦) R. J. Gillespie and M. J. Morton, *Inorg. Chem.*, **9**, 811 (1970),
(٦٧) R. A. Garrett, R. J. Gillespie, and J. B. Senior, *Inorg. Chem.*, **4**, 563 (1965).
(٦٨) R. J. Gillespie and J. B. Milne, *Inorg. Chem.*, **5**, 1577 (1966); R. J. Gillespie and K. C. Malhotra, *Inorg. Chem.*, **8**, 1751 (1969).

بشكل جيد. ومن الأمثلة البسيطة على ذلك، الأيون السالب ثنائي كلورو يودات (I)، ICl_2^-، الذي ذكر سابقاً. ويمكن تحضير معقدات أخرى لـ I^+. بتأكسد اليود واختزاله الذاتي في وجود البيريدين:

$$Ag^+ + I_2 + 2py \longrightarrow [I(py)_2]^+ + AgI\downarrow \quad (٥٣ - ١٥)$$

وعندما يتفاعل فلوريد ثنائي أوكسيد الكلور مع حوامض لويس يتكون كاتيون كلوريل:

$$ClO_2F + AsF_5 \longrightarrow [ClO_2]^+ + [AsF_6]^- \quad (٥٤ - ١٥)$$

وكما هو متوقع، فان كاتيون ClO_2^+ منحن لأنه متعادل الكترونياً مع SO_2 و NO_2^-.[٦٩]

وفي محاولة لتحضير أملاح كاتيون OF^+، يعالج OF_2 بمستقبل لأيون الفلوريد، والتفاعل المرغوب فيه:

$$OF_2 + AsF_5 \longrightarrow [OF]^+[AsF_6]^- \quad (٥٥ - ١٥)$$

ولكن لا يحدث التفاعل المتوقع، إذ بـــدلاً من ذلك فُصلت املاح ثنائي الاوكسجينيل:

$$4OF_2 + 2AsF_5 \longrightarrow 2[O_2]^+ + 2[AsF_6]^- + 3F_2 \quad (٥٦ - ١٥)$$

الهاليدات Halides

مع أن عدداً من مركبات الهالوجينات التي نوقشت حتى الآن يحتوي على هالوجين في حالة تأكسد موجبة، إلا أن معظم كيمياء هذه المجموعة تشمل أيون هاليد أو جزيئات تساهمية يكون فيها الهالوجين هو الذرة الأعلى سالبية.

الكيمياء غير العضوية الفيزيائية للهالوجينات: Physical inorganic Chemistry of the halogens[٧١]

من الأنماط المهمة في المجموعة VIIA تغير الحجم (الجدول ١٥ ـ ٥) والميل لجذب الالكترونات (الجدول ١٥ ـ ٦). وتعليل كيمياء هذه العناصر ممكن فقط إذا حاولنا ذلك اعتماداً على هذين العاملين معاً.

(٦٩) K. O. Christe, C. J. Shack, D. Pilipovich, and W. Sawodny, *Inorg. Chem.*, 8, 2489 (1969).
(٧٠) J. B. Beal, Jr., C. Pupp, and W. E. White, *Inorg. Chem.*, 8, 828 (1969).
(٧١) لمراجعة جيدة لهذا الموضوع انظر: A. G. Sharpe, *Halogen Chem.*, 1, 1 (1967), V. Gutmann, Ed., Academic, New York.

الجدول (١٥ - ٥): أنصاف أقطار ذرات الهالوجين وأيونات الهاليدات (بالبيكمتر).

العنصر	r_{cov}	r_{X^-}	r_{VDW}
F	71	136	150
Cl	99	181	190
Br	114	195	200
I	133	216	210

الجدول (١٥ - ٦): طاقة التأين والالفة الالكترونية والسالبية للهالوجينات.

العنصر	IE[a]	EA[a]	ب السالبية[b]
F	17.4	3.4	3.90
Cl	13.0	3.6	2.95
Br	11.8	3.4	2.62
I	10.4	3.1	2.52

a . الكترون فولت

b . قيم ميلكان جافي بوحدات باولنج.

وأكثر الأنماط وضوحاً في هذه المجموعة جذب الالكترونات. وكما هو متوقع تقل طاقة التأين من الفلور إلى اليود(٧٢). وهناك شذوذ ظاهر في الألفة الالكترونية للفلور فهي أقل مما للكلور. ويفترض أن الحجم الصغير لذرة الفلور يجعلها تتشبع سريعاً بالكثافة الالكترونية، لذلك فإن إضافة وحدة شحنة تؤدي إلى شيء من عدم الثبات(٧٣).

وتتغير سالبية الأعضاء الثلاثة الأثقل ببطء إذا قورنت مع الفرق الكبير في السالبية بين Cl و F. وهذا الفرق الكبير في السالبية ناتج عن مساهمة طاقة التأين (التي يختلف فيها الفلور بشكل كبير) بنصيب اكبر من نصيب الألفة الالكترونية (التي تتغير قليلاً خلال الهالوجينات)(٧٤). وسالبية الفلور العالية، وحجمه الصغير (الذي يشجع طاقة

(٧٢) انظر ص ٦١ الجزء الاول

(٧٣) انظر الصفحات ٦٩ - ٧١ (الجزء الاول)، ٢٥٣ (الجزء الاول).

(٧٤) لاحظ أن ذلك صحيح فقط للشحنات الجزئية الصغيرة. ولدى الوصول الى الأيونية الكاملة، فان الفلور يكون اقل سالبية من الكلور. ومثل هذه الحالة غير هامة في الترابط التساهمي أو في معظم المركبات الأيونية.

مادلنج الناتجة عن انفصال الشحنة)[٧٥]، يؤديان الى فاعلية أعلى للفلور بالمقارنة مع الهالوجينات الأخرى. وفي الجزئيات التساهمية، يبرز هذا في وجود مركبات فلور لا تشارك فيها الهالوجينات الاخرى، ومن ذلك AsF_5 و XeF_2 و IF_5. اما في المحلول المائي فهي تبرز في القوة الدافعة الكهربائية العالية لقطب الفلور، والتي ترجع بدورها الى طاقة التميه العاليه لأيون الفلوريد الصغير[٧٦]. وهذه الفاعلية العالية جداً للفلور أدت الى تسميته «بالهالوجين الفائق».

شذوذ الفلور The anomaly of Fluorine

يلاحظ، في أحيان كثيرة، أن العضو الأول في مجموعة دورية يختلف عن الأعضاء الأخرى في المجموعة (انظر الفصل ١٧). والشذوذ في حالة الفلور واضح تماماً. وقد وضح بولتزر (Politzer)[٧٧] هذا التصرف الغريب للفلور بأن جمع أدلة على ضعف الترابط بين الفلور والعناصر الأخرى مقارنة مع ما هو متوقع من القياس على تصرف الهالوجينات الأثقل. فقد رأينا مثلاً أن الألفة الالكترونية للفلور أقل مما هو متوقع من النمط المبني على الهالوجينات الأخرى. والقيمة التي نحصل عليها امتداداً لهذا النمط ٤٤٠ ك ج/ مول أعلى من القيم المقاسة عملياً بمقدار ١١٠ ك ج/ مول. وبسبب الألفة الالكترونية المنخفضة، فان طاقات الروابط للمركبات الأيونية للفلور اقل بحوالي ١٠٨ ك ج/ مول من القيم المحسوبة من الامتداد الخطي للهاليدات الأخرى: LiF (أقل بـ ١٠٤ ك ج/ مول) و NaF (أقل بـ ١٠٨ ك ج/ مول) و KF (أقل بـ ١١٧ ك ج/ مول) و RbF (أقل بـ ١٠٤ ك ج/ مول) و CsF (أقل بـ ١٣٠ ك ج/ مول). ويمكن تعليل انخفاض الثبات هذا باجبار ذرة الفلور الصغيرة على حمل شحنة الكترونية كاملة (أو كاملة تقريباً). والحقيقة الغريبة التي أشار اليها بولتزر، هي أن نفس انخفاض الثبات هذا، يميز كما يبدو مركبات الفلور التساهمية أيضاً. ويبين الشكل (١٥ ـ ١٠) رسماً بيانياً لطاقات تفكك هاليدات الهيدورجين وروابط C-X في هاليدات الميثيل مقابل معكوس أطوال هذه الروابط[٧٨]. ونلاحظ في هذا الرسم أن

(٧٥) انظر ص ٤٣١ ـ ٤٣٢ الجزء الاول.

(٧٦) وبالمقابل يمكن ربط قيمة جهد القطب مع سهولة كسر الرابطه F-F، وكما هو مبين في المناقشة التالية فان العلاقات بين طاقة الرابطة والحجم وطاقة السالبية... الخ معقدة، وليس من الحكمة ارجاع كل شيء الى عامل واحد.

(٧٧) P. Politzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6235 (1969); *Inorg. Chem.*, **16**, 3350 (1977).

(٧٨) لاحظ أن هذا الرقم الذي أخذ مباشرة من أعمال بوليتزر يعطينا بطريقة أخرى علاقات لها صلة وثيقة بالشكل ٧ ـ ٦.

مركبات الهالوجينات الثلاثة الثقيلة تقع على خط مستقيم يمكن امتداده من التنبؤ بقيم أعلى لمركب الفلور = حوالي ١١٣ ك ج/مول (HF) و ٩٦ ك ج/ مول (CH_3F). وهذا يشير أيضا الى انه عند مشاركة الفلور باستقبال الكترون من ذرة أخرى فان ثبات الفلور يقل بسبب حجمه الصغير. وأخيراً فان رابطة جزيء الفلور نفسه معروفة بضعفها (١٥٥ ك ج/ مول) بالمقارنة مع الكلور (٢٤٣ ك ج/ مول) وهي أضعف من القيمة الناتجة عن الامتداد الخطي بحوالي ٢٢٦ ك ج/ مول (٢×١١٣). وقد جرت العادة بتفسير ضعف رابطة الفلور اعتماداً على تنافر ازواج الالكترونات[٧٩] بين ذرتي الفلور المتجاورتين. وبالتدقيق في طاقات الروابط المذكورة وفي بعض الحسابات الميكانيكية الكميه نلاحظ أن ضعف رابطة F-F هو بصورة عامة امتداد للميل نحو ضعف روابط X-F فقط، سواء أكانت X=F,H,C، أم فلزاً.

كيف نستطيع تعليل هذا التناقض الظاهري: فهل الفلور «هالوجين فائق» أو «هالوجين ضعيف»؟ وهل يرتبط الفلور بشكل أفضل من الهالوجينات الأخرى أو أسوأ مما هو متوقع؟ وفي الحقيقة لا وجود للتناقض هنا ـ فالأمر يتوقف على طبيعة ما نستعمله كمعيار. فبالمقارنة مع الهالوجينات الأثقل، فان الفلور أنشط منها بكثير، وأعلى سالبية، ويقوم بالتفاعلات الأكثر طرداً للحرارة. ومن هذا المنطلق، فان الضعف في أي من روابط X-F يغطي تماماً برابطة F-F الضعيفة، وهكذا لا تتأثر الانثالبي الكلية للتفاعل،ويسيطر تأثير السالبية العالية على كل من قيمة طاقة مادلنج وقيمة طاقة السالبية. وللفلور ثلاث ميزات، جميعها ناتجة عن حجمه الصغير، يتفوق فيها على الهالوجينات الأثقل: (١) سالبيته الكبيرة، على الأقل في حالة الشحنات الجزئية الصغيرة، (٢) طاقات مادلنج الكبيرة في الجزيئات القطبية، (٣) الترابط التساهمي الجيد الناتج عن مقدرته «على الاقتراب» من الذرة المجاورة[٨١]. وباستثناء حالة F_2، حيث لا يبرز أثر للميزتين ١ و ٢، فان الفلور عادة يكون روابط أقوى من الكلور.

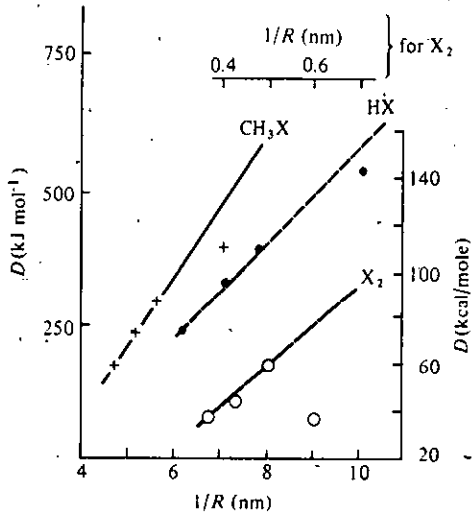
HF = ٥٦٤ و HCl = ٤٣٠، و LiF = ٥٧٣ و LiCl = ٥٠٦ و

(٧٩) انظر ص ٤٣٣ ـ ٤٣٤ الجزء الاول.

(٨٠) G. L. Caldow and C. A. Coulson, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 633 (1962).

(٨١) لاحظ أنه باستثناء الهيدورجين فان الفلور هو أصغر ذرة معروفة تكون روابط، وهكذا فان جميع روابطها تقريباً تكون مع ذرة اكبر.

C-F = ٤٤٣، و C-Cl = ٣٢٦ (في CX_4)،... الخ. وهكذا فان الفلور يمتلك جميع الخواص المتوقعة من الهالوجين الأصغر. وقيمة الخسارة ١٠٩ ك ج/ مول، هي ببساطة، مثال على قانون الدخل المتناقص ـ فعند نقطة معينة يتوقف تناقص الحجم عن أن يؤدي الى كسب في قوة الترابط يتناسب مع نقص آخر في الحجم. ولولا الدور الذي يلعبه عامل الاشباع، لكان من الممكن للفلور أن يصل الى مرحلة «هالوجين فائق ـ فائق»!



الشكل (١٥ ـ ١٠): طاقات تفكك وأطوال الروابط في هاليدات الهيدروجين وهاليدات الميثيل وجزيئات الهالوجين. مأخوذة عن:
P. Politzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6235 (1969). Reproduced with permission.]

الأستاتين ASTATINE

لقد ذكرنا سابقاً أن من غير الملائم أن يناقش الاستاتين جنباً الى جنب مع الهالوجينات الأخرى. ومع أنه، كما هو متوقع، أكثر الهالوجينات قرباً من الفلزات، فهناك القليل من البيانات العملية التي يمكن ذكرها لدعم ذلك (لاحظ مثلاً أن القيم الرئيسية مثل طاقات التأين غير متوفرة). ويُنتَج الاستاتين بكميات ضئيلة جداً فقط، وجميع المعلومات الكيميائية حوله هي وصفيه نحصل عليها بالطرق التي تعالج الكميات الصغيرة، ولا تتوفر كميات كبيرة منه لدارسته بالطرق الأخرى.

ان أفضل حالة تأكسد معروفة للأستاتين هي −١. ويتصرف أيون الاستاتين كما هو متوقع لأيون هاليد ثقيل «والتشابه بينه وبين أيون اليوديد مدهش»[٨٢]. ويمكن اختزال الاستاتين بسهولة الى أيون الاستاتيد:

(٨٢) A. H. W. Aten, Jr., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 6, 207 (1964), H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Eds., Academic, New York. يجب العودة الى هذا المرجع لتفاصيل اضافية تتعلق بكيمياء الاستاتين.

$$2At + SO_2 + 2H_2O \longrightarrow 2At^- + 3H^+ + HSO_4^- \quad (٥٧ - ١٥)$$

وهو يكون استاتيد فضة غير ذائب يترسب كمياً باستخدام يوديد الفضة كحامل.

وتتعقد دراسة الاستاتين العنصري بسبب اختلاط ما يتوافر منه بسهولة بالشوائب التي تهمل في العادة. فمعظم الدراسات حول At(0) تشمل وجود فائض من اليود يقوم بربط الاستاتين في جزيئات AtI[٨٣]. ويتصرف الاستاتين كما هو متوقع من التصرف المعروف لـ I_2: فهو يستخلص بسهولة في CCl_4 أو $CHCl_3$. ويمكن اكسدته الى حالات تأكسد موجبة باستخدام عوامل مؤكسدة معتدلة.

وأهم حالة تأكسد موجبة معروفة هي At(V). ويمكن أن تتكون أيونات الاستاتين بأكسدة At(0) باستخدام فوق الكبريتات، أو أيون سيريك أو فوق اليودات.

$$At^- + 6Ce^{+4} + 3H_2O \longrightarrow AtO_3^- + 6Ce^{+3} + 6H^+ \quad (٥٨ - ١٥)$$

وفي هذه الحالة يمكن ترسيبه كمياً باستخدام اليودات غير الذائبة مثل $Pb(IO_3)_2$ و $Ba(IO_3)_2$.

هذا ويبدو أن فوق الأستاتات لم يحضر. فلدى معاملة الاستاتات بعوامل مؤكسدة قوية جداً، تترسب كميات صغيرة عند إضافة KIO_4، في حين أن معظمها يترسب بـ $Ba(IO_3)_2$. وما يبدو من غياب At(VII) غريب في ضوء سالبية الاستاتين المنخفضة وحجمه الكبير مقارنة مع الهالوجينات الأخرى. فلو وجد حامض الاستاتيك، فمن المحتمل أن يكون له عدد تناسق ٦: H_5AtO_6.

وهناك حالة تأكسد أخرى، على الاقل، يحتمل أن تكون At(I) أو At(III)، وهي معروفة في المحلول المائي، ولكن هذه الحالة لم تميز. ويمكن الحصول على حالة التأكسد هذه باختزال الأستاتات بأيون الكلوريد أو بأكسدة At(0). بـ Fe^{+3}. ولا يعرف إلا القليل عن هذه الحالة باستثناء أنها مختلفة عن حالات التأكسد الأخرى. فهي لا تترسب بالفضه (At^-) أو الباريوم (AtO_3^-) ولا تستخلص في $(AtI)CCl_4$.

(٨٣) نستطيع ان نعتبر الاستاتين في AtI كأنه At(I) بدلاً من At(0) لأن At يجب ان يكون اقل سالبية من اليود. ولكن من المؤكد ان الفرق في السالبية صغير جداً، ومن المحتمل أن من الأفضل أن نعتبر At(I) جزيئاً غير قطبي تقريباً دون وجود شحنات على أي من الذرتين.

هناك بعض المجموعات الذرية غير العضوية التي قد توجد كأيونات سالبة في وحدة بسيطة أو قد تكون كياناً متعادلاً ثنائي الوحدة. وتتصف هذه المجموعات من جوانب متعددة بصفات مشابهة لذرات الهالوجين المفردة، ولذلك وصفت بأنها شبه هالوجين أو هالوجينويد (Halogenoid). وفي ما يلي قائمة ببعض صفات الهالوجينات التي تقلدها فيها شبه الهالوجينات[٨٤].

١. تكون جزيئات مزدوجة X-X وهي عادة متطايرة بسهولة.

٢. التفاعل مع عدد من الفلزات وتكون الاملاح، ومنها املاح Ag(I) و Hg(I) و Pb(II) التي لا تذوب في الماء.

٣. تكون حوامض HX مع الهيدروجين وتتفكك هذه الحوامض بدرجة عالية في المحلول المائي.

٤. تكون مركبات هالوجينات مختلفة وأيونات متعدد الهاليد، XY، XY_n، XY_m^-، ... الخ.

٥. تكون مركبات معقدة مع أيونات فلزية عديدة MX_4^-.

٦. إمكان أكسدة أيون الهاليد، X^-، إلى الهالوجين الحر، X_2. ويمكننا إضافة صفة أخرى الى ما سبق:

٧. تقسيمها الى نوعين: قواعد قاسية (F^-) وقواعد لينة (Cl^-) و (Be^-) و (I^-).

وتتمشى مختلف أشباه الهالوجينات مع القواعد السابقة عادةً الى درجة كبيرة جداً مع أن هناك عدداً من الاستثناءات. فنجد مثلاً أن ثيوسيانوجين $(SCN)_2$، ثابت فقط عند درجات الحرارة المنخفضة ولكن عند درجة حرارة الغرفة يتبملر الى $(SCN)_x$، وهذا مخالف للقاعدة ١. وكذلك فان حامض هيدروسيانك (HCN) ضعيف جداً (pK> ٩) وأن الحوامض الأخرى مثل حامض هيدرازويك وحامض سيانيك أضعف بكثير من حوامض هيدوروهاليك. ومن ناحية تقسيمها الى قاسية ولينة، فان معظم أشباه الهالوجينات مكونة من عدد من الذرات اللافلزية، وكثيراً ما تحتوي على روابط

(٨٤) P. Walden and L. F. Audrieth, *Chem. Rev.*, 5, 339 (1928); T. Moeller, "Inorganic Chemistry," Wiley, New York,.1952, p. 464.

مضاعفة، ولذلك فهي سهلة الاستقطاب. ومن هذا المنطلق، فهي تميل لأن تكون أكثر شبهاً باليود منها بالفلور. ولكن بعض أشباه الهالوجينات من ذات السنين (ambidentate) لذا فإن بامكانها ان تتصرف كقواعد قاسية بالتناسق عبر ذرة نيتروجين أو اوكسجين قاسية[٨٥].

وفيما يلي بعض التفاعلات المثالية لأشباه الهالوجينات التي توضح تشابهها مع الهالوجينات:

١. المكونات الناتجة عن اكسدة أيونات X^-:

$$2SCN^- + 4H^+ + MnO_2 \longrightarrow (SCN)_2 + 2H_2O + Mn^{+2} \quad (١٥-٥٩)$$

$$2SCSN_3^- + I_2 \longrightarrow (SCSN_3)_2 + 2I^- \quad (١٥-٦٠)$$

٢. تأكسد واختزال ذاتي عند تفاعل أشباه الهالوجينات الحرة مع القواعد:

$$(CN)_2 + 2OH^- \longrightarrow CN^- + OCN^- + H_2O \quad (١٥-٦١)$$

$$(SCSN_3)_2 + 2OH^- \longrightarrow SCSN_3^- + OSCSN_3^- + H_2O \quad (١٥-٦٢)$$

٣. الترسيب ببعض أيونات الفلزات:

$$Ag^+ + N_3^- \longrightarrow AgN_3\downarrow \quad (١٥-٦٣)$$

$$Pb^{+2} + 2CN^- \longrightarrow Pb(CN)_2\downarrow \quad (١٥-٦٤)$$

٤. تكون أيونات معقدة:

$$Zn^{+2} + 4SCN^- \longrightarrow [Zn(NCS)_4]^{-2} \quad (١٥-٦٥)$$

$$Hg^{+2} + 4SCN^- \longrightarrow [Hg(SCN)_4]^{-2} \quad (١٥-٦٦)$$

٥. وأخيراً، يمكن مقارنة أشباه الهالوجينات بالهالوجينات بناءً على القيم النسبية لقوتها المؤكسده[٨٦]:

$$SCSN_3^- \longrightarrow \tfrac{1}{2}(SCSN_3)_2 + e^- \quad \mathscr{E}^0 = -0.275\ V \quad (١٥-٦٧)$$

$$I^- \longrightarrow \tfrac{1}{2}I_2 + e^2 \quad \mathscr{E}^0 = -0.535\ V \quad (١٥-٦٨)$$

$$SCN^- \longrightarrow \tfrac{1}{2}(SCN)_2 + e^- \quad \mathscr{E}^0 = -0.77\ V \quad (١٥-٦٩)$$

$$Br^- \longrightarrow \tfrac{1}{2}Br_2 + e^- \quad \mathscr{E}^0 = -1.07\ V \quad (١٥-٧٠)$$

(٨٥) انظر الصفحات ٧١٦ - ٧٢٣ الجزء الأول.

(٨٦) لمناقشة اضافية لأشباه الهالوجينات انظر: T. Moeller, "Inorganic Chemistry," Wiley, New York, 1952.

(١٥ ـ ١) لنناقش تكوّن $O_2^+PtF_6^-$. ما سبب أن جهد تأين O_2 أقل من جهد تأين O ؟ هل تعتقد أن من المحتمل ان يتكون المركب $N_2^+PtF_6^-$ ؟ [انظر الصفحات ١٨٨ ـ ١٩٠ ج ١]

(١٥ ـ ٢) بين كيف يمكن معاملة الأيون FHF^- باستخدام نموذج الرابطة ذات المراكز الثلاثة والالكترونات الأربعة.

(١٥ ـ ٣) اقترح احتمالات التأين الذاتي لـ BrF_3 و ICl و BrF_5 واقترح بناءات محتملة للأيونات المتكونة.

(١٥ ـ ٤) اقترح كرستي (Christe) وسودني (Sawodny) بناءً متماثلاً، $Cl-F-Cl^+$، للأيون Cl_2F^+، على افتراض أنه يتكون من Cl^+ مرتبطة مع الطرف السالب (القاعدي) لقطب $Cl^{\delta+}-F^{\delta-}$. وقد قيل في معرض الجدل أنه رغم أن F في ClF سالبة، إلا أن هذا لا يعني أن تكون مانحة أفضل للالكترونات، وعليه اقترح البناء غير المتماثل، $F-Cl-Cl^+$.

ما المناقشات المثارة في هذه الحالة ؟

R.J.Gillespie and M.J. Morton, *Inorg. Chem.*Q,811(1970)

(١٥ ـ ٥) لليود النقي لون ارجواني يشبه لون محاليل اليود في CCl_4 أو $CHCl_3$ أو البنزين. أما محاليل $K^+I_3^-$ المائية فهي بنيه. وكذلك فإن محاليل اليود في الاسيتون وثنائي ميثيل سلفوكسيد وثنائي ايثيل إيثر بنيه. اقترح تفسيراً لذلك.

(١٥ ـ ٦) اقترح طرقاً لتحضير (أ) XeO_4 و (ب) $HClO_3$ و (جـ) $KBrO_4$.

(١٥ ـ ٧) اقترح بناءات محتملة لـ I_4Cl^- و ICl_4^- واعط ما يبرر إحتمال اختلاف الاثنين في البناء.

(١٥ ـ ٨) يتطلب انتاج أشباه الهالوجينات ظروف اكسدة معتدلة (المعادلات ١٥ ـ ٥٩ ، ١٥ ـ ٦٠). تذكر أيوناً فلزياً نوقش حديثاً، ولا ينوه به عادة لمقدرته على الاكسدة، وان كان يؤكسد I^- الى I_2. هل هذا الأيون مناسب ؟

(١٥ ـ ٩) لماذا يكون فصل أيونات الهالوجين الموجبة Cl_3^+ و Br_3^+ و I_3^+ أفضل ما يمكن كأملاح لـ AsF_6^- و SbF_6^- أو أيونات سالبه مشابهة ؟

(١٥ ـ ١٠) اقترح البناء الجزيئي للفصائل التالية التي نوقشت في هذا الفصل: ICl_2^+ و IF_4^+ و IF_6^- و NCSSCN و I_3^+ و I_3^-.

(١٥ ـ ١١) درجات انصهار الفلوريدات، MF و MF_2 و MF_3 عموماً أدنى نوعا ما من درجات انصهار الاكاسيد المناظره، M_2O و MO و M_2O_3، وذلك عائد الى طاقة الشبكة البلورية الأكبر الناتجة عن أيون الاوكسيد ذي الشحنة السالبة الثنائية، O^{-2}. وبالرغم من ذلك فان جميع التفاعلات التالية طاردة للحرارة. فسر ذلك.

$$Li_2O + F_2 \longrightarrow 2LiF + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad \Delta G^0_{500} = -602 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$MgO + F_2 \longrightarrow MgF_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad \Delta G^0_{500} = -740 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$Fe_2O_3 + 3F_2 \longrightarrow 2FeF_3 + \tfrac{3}{2}O_2 \qquad \Delta G^0_{500} = -1162 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$ZrO_2 + 2F_2 \longrightarrow ZrF_4 + O_2 \qquad \Delta G^0_{500} = -740 \text{ kJ mol}^{-1}$$

[J. Portier. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15**, 475 (1976).]

(١٥ ـ ١٢) لو سألت احد الكيميائيين العضويين عن العنصر الذي يكون اكبر عدد من المركبات (ليس من الضروري ان يكون تم تحضيرها)، فانك سوف تحصل في العاده على أحد جوابين: فالبعض يذكر الكربون والآخر يذكر الهيدروجين. ولو سألت احد الكيميائيين غير العضويين فقد تحصل على جواب ثالث. ما هو هذا الجواب؟ أي من الاجابات الثلاثة صحيح؟ ناقش ذلك.

(الفصل ١٦)

عناصر اللانثانات والاكتينات وما بعد الاكتينات

The Lanthanide, Actinide, and Thransactinide Elements

يتضمن هذا الفصل عناصر[1]: Sc، Y، La حتى Lu وعناصر: Ac حتى Lr. وبالاضافة إلى ذلك، هناك بعض التوقعات حول العناصر الاثقل التي يمكن تحضيرها في المستقبل.

تتميز اللانثانات بالملء التدريجي لأفلاك *4f*، والأكتينات بالملء التدريجي لأفلاك *5f*. والطاقات النسبية لأفلاك *nd* و *f* (*n*−1) متشابهة جدا، وحساسة بالنسبة للتعبئة (الشكل ١٦-١)[2]. ولذلك نجد بعض الشذوذ في التوزيعات الالكترونية للذرات المتعادلة[3]. ويلاحظ بصورة خاصة توزيع f^n الموجود في Eu، Gd، Am، Cm. وفيما يتعلق بالكاتيونات الثلاثية +٣ في اللانثانات والأكتينات نرى أنها منتظمة جدا حيث ان لها جميعا التوزيع الالكتروني $4f^n5d^06s^0$ أو $5f^n6d^07s^0$.

وفي حالات كثيرة، تكون الخواص الكيميائية للانثانات مكررة في الاكتينات. وقد استخدم هذا التشابه كثيرا في الاعمال الاولى في كيمياء الأكتينات المصنعة، التي غالبا ما حضرت منها كميات صغيرة جدا، وكانت مشعة أيضا. وهذا التوقع للخواص باستعمال التشابه مع سلسلة اللانثانات اثبت انه مفيد جدا. ومن ناحية أخرى، يجب أن لا يظن أن سلسلة الأكتينات لا تعدو ان تكون تكرارا للانثانات. فهناك بعض الاختلافات المهمة بين السلسلتين وهي ناتجة عن الاختلافات بين أفلاك *4f* و*5f*

حالات التأكسد الثابتة

ان حالة التأكسد المميزة لعناصر اللانثانات هي +٣. والتفضيل المطلق لحالة التأكسد هذه بالاضافة الى التشابه في الحجم أدى الى صعوبات[4] كبيرة في فصل هذه العناصر (قبل تطوير الطرق الكروماتوغرافية). وبالرغم من ميلها الكبير لان تكون

(١) من الانسب أن تعد عناصر Sc، Y، La، Ac أعضاء في المجموعة IIIB وليس في اللانثانات أو الاكتينات. وهي قد أدرجت هنا للسهولة حيث انها تشبه اللانثانات والاكتينات.

(٢) قارن المناقشة حول المشكلة المشابهه (افلاك *d* مقابل افلاك *s*) في العناصر الانتقالية ص (٦٢ - ٦٩ الجزء الاول

(٣) انظر الجدول (٢ - ٢ الجزء الاول).

(٤) لمناقشة حول الصعوبات والالتباس المحيط بالكيمياء الاولى لهذه العناصر انظر: - T. Moeller, "The Chemistry of the Lanthanides," Van Nostrand-Reinhold, New York, 1963.

ويقدم هذا المرجع أيضا دراسة قصيرة وسهلة القراءة عن الجوانب الاخرى من كيمياء اللانثانات والاكتينات.

كاتيونات ثلاثية ثابتة، الا أنه لا يوجد شبه كبير بين اللانثانات والعناصر الانتقالية مثل الكروم والكوبالت. ففلزات اللانثانات الحرة أكثر فعالية، وهي في هذا المضمار اكثر شبها بالعناصر القلوية والقلوية الارضية، اكثر من شبهها بالعناصر الانتقالية، فجميعها تتفاعل مع الماء لتطلق الهيدروجين. ويكمن أحد الفروق في طاقات التأين الثلاثة الاولى حيث تتراوح بين ٣٥٠٠ - ٤٢٠٠ كيلو جول/ مول (٣٦-٤٤ الكترون فولت) في اللانثانات[٥]، مقارنة مع ٥٢٣٠ كيلو جول/ مول (٥٤,٢ الكترون فولت) ل Cr^{+3} و٥٦٤٠ كيلو جول/ مول (٥٨,٤ الكترون فولت) ل Co^{+3}. والعامل الآخر هو حرارة التذرية (heat of atomization) اللازمة لتحطيم البلورات. فالعناصر الانتقالية التي تحتوي على الكترونات في أفلاك *d* أقسى ولها حرارة تذرية أعلى من العناصر القلوية والقلوية الارضية وعناصر اللانثانات. وهناك عنصران في سلسلة اللانثانات: اليوروبيوم (Europium) والتربيبيوم (Yetterbium) شبيهه عمليا بالعناصر القلوية الارضية. فلهذين العنصرين أقل حرارة تبخير وأكبر أنصاف أقطار ذرية بين جميع اللانثانات (الشكل ١٦-٢). وبذلك يكون شبهها بالباريوم أكبر من شبهها باللانثانات النموذجية. ويفترض أن هذه العناصر بعكس مجانساتها تمنح الكترونين فقط الى الافلاك الرابطة (الاشرطة bands) على الفلز ويمكن القول أنها توجد في الحالة الثنائية. ونفس هذين العنصرين يشبهان العناصر القلوية الارضية من ناحية أخرى - حيث يذوبان في الامونيا السائلة ليعطيا محاليل زرقاء موصلة (انظر الفصل الثامن).

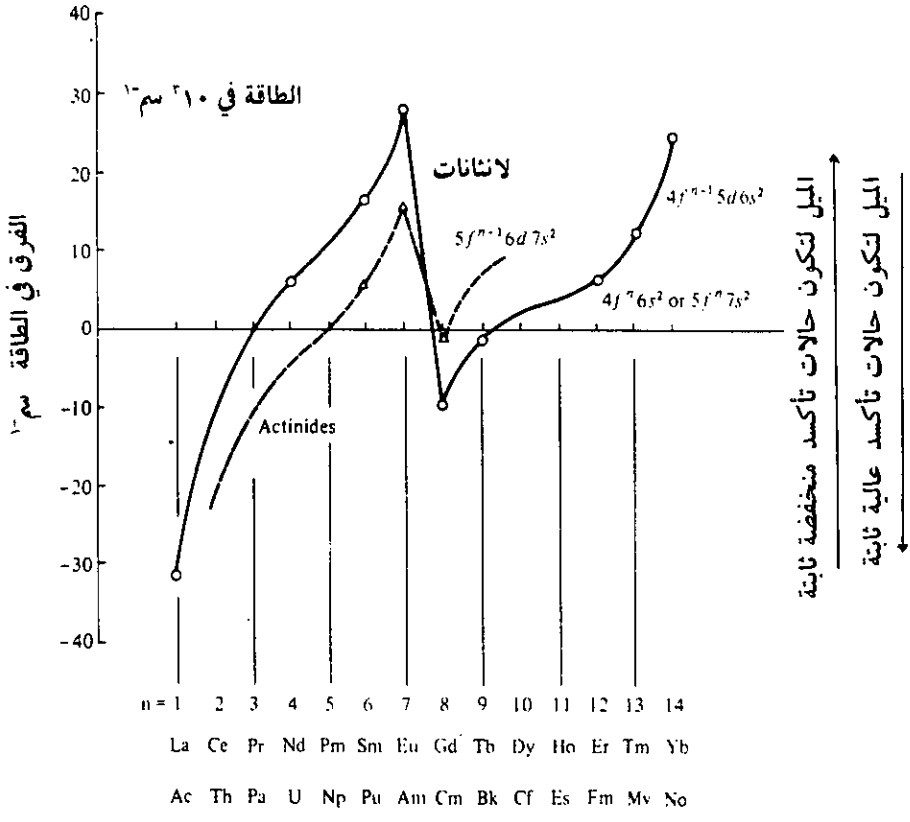
وبالرغم من أن +٣ هي حالة التأكسد المميزة للانثانات، الا أن حالة التأكسد +٢ مهمة ايضا. وكما يفهم من المناقشة أعلاه فان Eu^{+2} و Yb^{+2} يكونان أثبت فصائل في حالة التأكسد +٢. وتثبت هذه الايونات بالتوزيعات الالكترونية $4f^7$ و $4f^{14}$ مستفيدة بذلك من الثبات الخاص (من طاقة التبادل)[٦] للافلاك نصف الممتلئة والممتلئة. وتكون لانثانات اخرى مركبات Ln(II) تكون ثابتة في حالة الصلابة، وهناك دليل على أن جميع اللانثانات يمكن ان تكون كاتيونات ثنائية ثابتة في بلورة مضيفه[٧].

---

(٥) M. M. Faktor and R. Hanks, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 1649 (1969).

(٦) انظر ص ٥٤١ - ٥٤٢ الجزء الاول.

(٧) P. N. Yocom, in "Lanthanide/Actinide Chemistry," R. F. Gould, Ed., Advances in Chemistry Series, No. 71, American Chemical Society, Washington, D.C., 1967, p. 51.

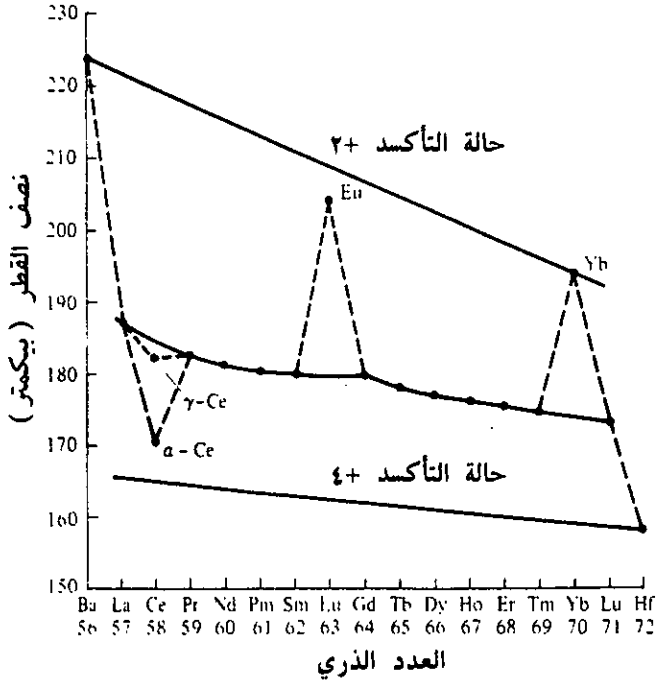


الشكل (١٦-١): الطاقات النسبية التقريبية للتوزيعات الالكترونية $f^n s^2$ و $f^{n-1}ds^2$
من: M.Fred, «Lanthanide/ Actinide Chemistry», Advances ni Chemistry Series, No.71, American Chemical Society, Washingiton, D.C., (1967).

وحالات التأكسد الاعلى غير عادية في اللانثانات. فالسيريوم (Cerium) يكون فصيلة +٤ ثابتة وهي عامل مؤكسد قوي في المحاليل المائية (ε° للاختزل =١,٧٤ فولت) مع أن تفاعلها مع الماء بطيء لدرجة أن لها وجودا ملحوظا[iv].

ومع أن جميع الاكتيـــنات باستثناء بروتاكتنيوم (protactinium) وربما أيضا ثوريوم (Thorium) توجد في حالة التأكسد +٣ فهذه ليست أثبت حالة تأكسد لكثير منها. وبعكس اللانثانات، فان الاكتينات تستخدم الكترونات *f* بسهولة اكبر، وبذلك

(iv) ملاحظة مضافة أثناء المراجعة. لمرجع عن حالات التأكسد الاقل شيوعا في اللانثانات انظر:
D. A. Johnson, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **20**, 1 (1977).



الشكل (١٦-٢): أنصاف الاقطار الذرية للباريوم، اللانثانيوم، واللانثانات والهافنيوم.

من: F.H. Spedding and A.H. Daane, «The Rare Earths,» Wiley, New York, 1963.

فانها توجد في حالة تأكسد موجبة مساوية لمجموع الكترونات *7s*، *6d*، *5f* Ac^{III}، Th^{IV}، Pa^{V}، U^{VI}، Np^{VII}. وكما في حالة السلاسل الانتقالية فان هذا الميل يصل الى حده الاقصى عند +٧، وبعد ذلك يظهر ميل الى انخفاض حالة التأكسد القصوى (انظر الجدول ١٦-١). والميل الأقل لاستخدام الكترونات *5f* عند الانتقال عبر سلسلة الاكتينات واضح: حيث يمكن أكسدة U(III) بواسطة الماء، أما Np(III) فتتطلب اكسدته وجود الهواء أما Pa(III) فيتطلب وجود عامل مؤكسد قوي مثل الكلور. وحالة التأكسد +٤ هي القصوى المعروفة بالنسبة لعنصري كيوريوم (Curium) وبيركليوم (Berkelium). وبعد هذه العناصر لا تعرف الا حالات التأكسد +٢، +٣ فقط، وفي الحقيقة فان نوبيليوم، (Nobelium) في المحاليل اثبت كأيون No^{+2} مما هو كأيون No^{+3} (انظر Yb^{+2}).

التقلص اللانثاني والتقلص الاكتيني (Lanthanide and Actinide contractions)

نتيجة للحجب الضعيف لالكترونات *4f*، *5f* فان هناك زيادة مستمرة في الشحنة النووية الفعالة يرافقها نقصان في الحجم. وعلى الرغم من أن هذه الظاهرة واضحة من أنصاف الاقطار الذرية (الشكل ١٦-٢)، الا أنها اكثر وضوحا في أنصاف أقطار الكاتيونات الثلاثية (M^{+3}) (الشكل ١٦-٣). وهناك فروق واضحة بين أيونات السلسلتين: (١) على الرغم من ان التقلص الاكتيني يوازي التقلص اللانثاني في البداية، الا أن كيوريوم والعناصر التي تليه أصغر مما هو متوقع، وربما كان ذلك بسبب الحجب الاضعف لالكترونات *5f* في هذه العناصر.، (٢) يتكون منحنى اللانثانات من قوسين ضحلين مع انقطاع عند Gd^{+3} ($4f^7$) المتماثل كرويا. ولا يرى مثل هذا الانقطاع بوضوح في حالة Cm^{+3}.

الجدول (١٦-١): حالات التأكسد في اللانثانات والاكتينات

اللانثانات				الأكتينات						
الرمز	+2	+3	+4	الرمز	+2	+3	+4	+5	+6	+7
La		+		Ac		+				
Ce	(+)	+	+	Th	(?)	(?)	+			
Pr		+	(+)	Pa			+	+		
Nd	(+)	+	(+)	U		+	+	+	+	
Pm		+		Np		+	+	+	+	(+)
Sm	(+)	+		Pu		+	+	+	+	(+)
Eu	+	+		Am	(+)	+	+	+	+	
Gd		+		Cm		+	+			
Tb		+	(+)	Bk		+	+			
Dy		+	(+)	Cf	(?)	+				
Ho		+		Es	(?)	+				
Er		+		Fm	(?)	+				
Tm	(+)	+		Md	+	+				
Yb	+	+		No	+	+				
Lu		+		Lr		+				

الاختصارات: + في المحلول، (+) في الحالة الصلبة فقط، (؟) مشكوك فيها

من: T.Moeller, *J. Chem. Educ.*, 47, 417 (1970).

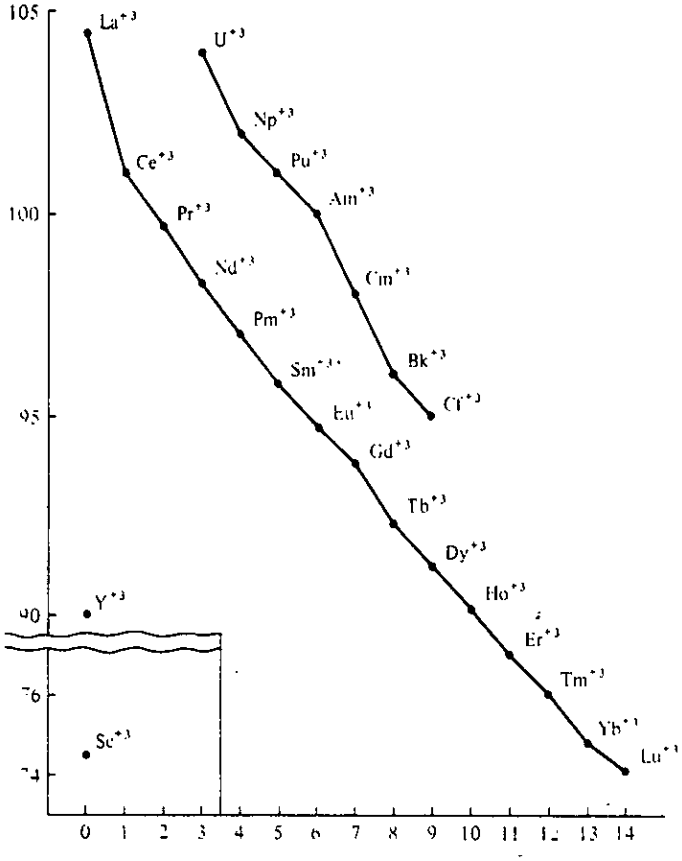
ونتيجة لهذا التقلص[٨] فانه عند الوصول الى هوليوم (Holmium) لا تلاحظ أية زيادة في الحجم عند الانتقال من $n=5$ الى $n=6$ ويكون حجم Ho^{+3} مساويا لحجم Y^{+3}

(٨) لمعرفة النتائج الاخرى راجع فصلي ١٢ و ١٧.

رغم أنه اخف منه (٩٠ بيكمترا، M^{+3}) وتكون لها خواصا متشابهة (انظر الشكل ١٦-٤). ولا يستمر هذا التقلص الى درجة كافية بحيث يشمل سكانديوم (Scandium) (Sc^{+3} = ٧٣ بيكمترا)، ولكن من الممكن استخلاص صفات الاخير من سلسلة اللانثانات، فهذا العنصر من وجوه معينة يمثل جسرا بين عناصر اللانثانات والعناصر الانتقالية.

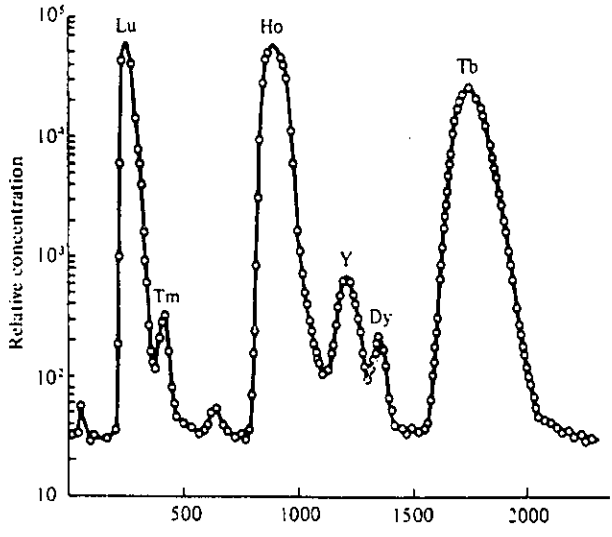
أفلاك f

لم تناقش أفلاك f في السابق سوى ما ورد من ملاحظة عن تماثلها غير الجيرادي (ص ٣٨ جـ ١)، وأنها تنقسم في المجال ثماني السطوح الى ثلاث مستويات t_1، t_2، a_2 (ص٦٢٤ - ٥ جـ ١). ويبين الشكل (١٦-٥) مجموعة أفلاك 4f السبعة.



الشكل (١٦-٣): أنصاف الاقطار الايونية (العدد التناسقي =٦) لايونات Sc^{+3} و Y^{+3} و La^{+3} و Ln^{+3} وأيونات An^{+3}.

وكما في حالة أفلاك *d*، فليست هناك طريقة وحيدة لتمثيل هذه الأفلاك، كما لا توجد أيضا طريقة مثالية لجميع المشاكل[٩]. ولذا فان الشكل (١٦-٥) يمثل مجموعتين «مجموعة عامة ومجموعة مكعبة». وللأخيرة ميزات عند اعتبار خواص الافلاك في المجالات المكعبة (ثماني السطوح ورباعي السطوح).



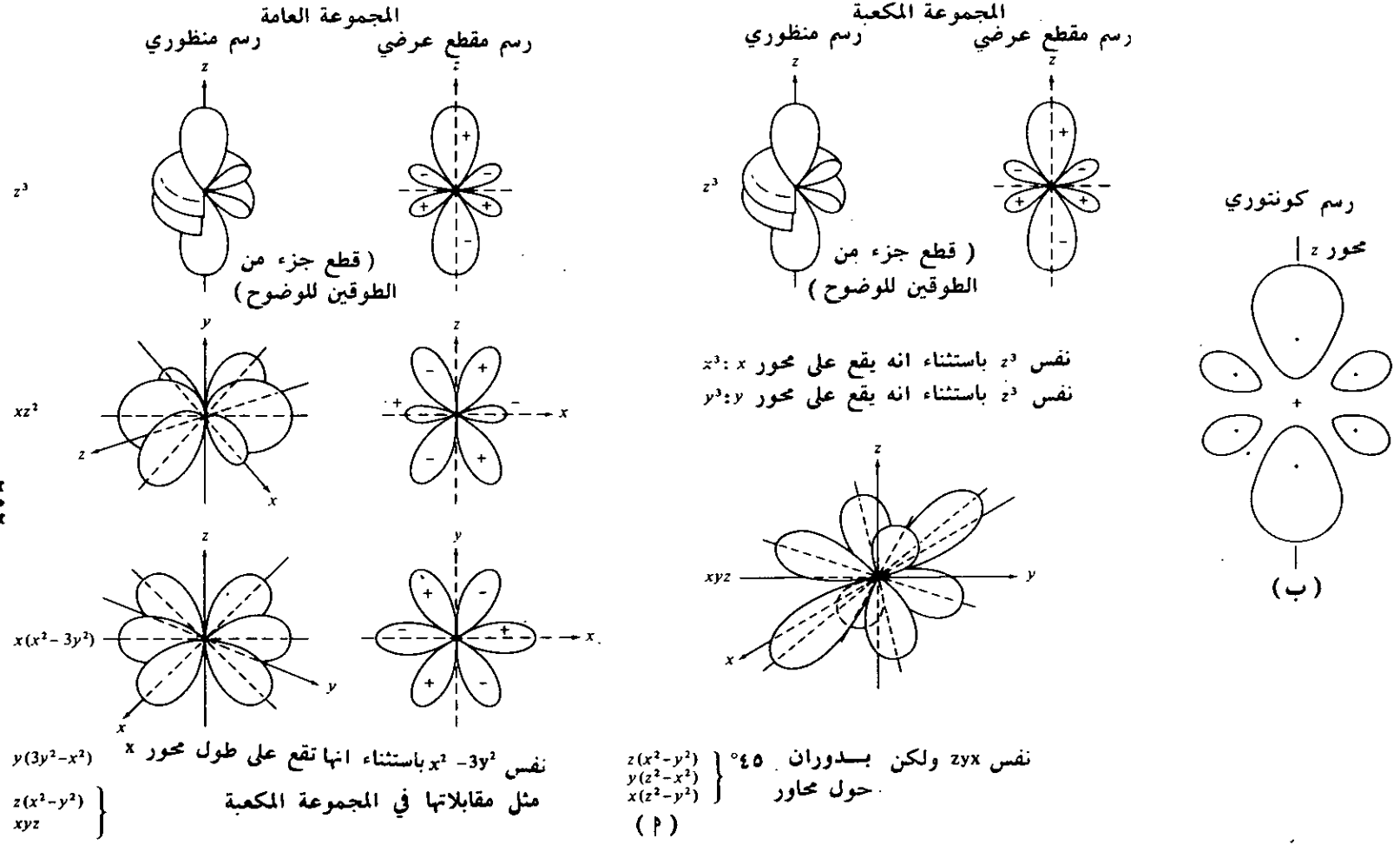
الشكل (١٦-٤): الفصل الكروماتوغرافي للانثانات من محلول سيترات ٥٪ على pH= ٣,٢٠، وتظهر في الرسم السرعات النسبية للتمليص (elution).

معدل عن: B.H.Ketolle and G.E. BOYDoyd, J. Amer. Chem. Soc.,69, 2800

الفروق بين أفلاك *4f* و*5f*

كما هو الحال في أنواع الافلاك الاخرى، فان افلاك *4f* و *5f* لا تختلف في الجزء الزاوي من دالة الموجة ولكن في الجزء المتعلق بأنصاف الاقطار. فلافلاك *5f* عقدة نصف قطرية غير موجودة في أفلاك *4f* ولكن ليس لهذا أية أهمية كيميائية. ويبدو أن الفرق الرئيسي بين أفلاك *4f* و *5f* يعتمد على الطاقات النسبية والترتيب الفراغي للافلاك. فأفلاك *4f* الممتلئة في حالة اللانثانات تمتلك طاقة منخفضة لدرجة أن من

(٩) H. G. Friedman, Jr., G. R. Choppin, and D. G. Feuerbacker, *J. Chem. Educ.*, **41**, 354 (1964); C. Becker, *J. Chem. Educ.*, **41**, 358 (1964); E. A. Ogryzlo, *J. Chem. Educ.*, **42**, 150 (1965); H. G. Friedman *et al.*, *J. Chem. Educ.*, **42**, 151 (1965).



الشكل (١٦-٥): أفلاك f (أ) رسوم مستقطبة للجزء الزاوي لدالات الموجة لافلاك f (ب) رسوم كونتورية لافلاك $4f$. حيث تمثل النقط الحدود القصوى للكثافة الالكترونية، بينما تمثل الخطوط كثافة الكترونية مقدارها ١٠٪ من الكثافة القصوى.

من: (أ) H.G.Friedman, *et al.*, *J.Chem. Educ* ,41 (ب) من: E.A. Ogryzlo, *ibid.*, 42 150 (1965)

النادر تأيين هذه الالكترونات أو مشاركتها (ولذا تكون فصيلة Ln^{IV} نادره). وكذلك يبدو ان الكترونات *4f* مدفونة بعمق في الذرة لدرجة أنها لا تتأثر بالبيئة لدرجة كبيرة[١٠]. وستناقش هذه النقطة مرة أخرى بعد قليل. وبالمقابل، فان الكترونات *5f*، على الأقل في بداية السلسلة، Th الى Bk متوافرة للربط مما يسمح بحالات تأكسد تصل الى +٧. وتشبه هذه الالكترونات في هذا المجال الكترونات *d* في العناصر الانتقالية. وبسبب وجود حالات تأكسد عالية في بداية سلسلة الاكتينات فقد كان شائعا أن تصنف هذه العناصر في مجموعات العناصر الانتقالية: الثوريوم في IVB، البروتاكتنيوم في VB واليورانيوم في VIB. وفي عام ١٩٤٤ اقترح سيبورغ (Seaborg) أن هذا الترتيب خاطيء وأن العناصر التي تلي الاكتنيوم تكون سلسلة جديدة «العناصر الانتقالية الداخلية (Inner transition Elements) شبيهة باللانثانات[١١]. وهذا الاقتراح المعروف بفرضية الأكتينات (actinide hypothesis) مفيد في تفسير خواص الأكتينات الثقيلة،وأيده ما عرف بعد ذلك من سلوك هذه العناصر وخصوصا (حالات التأكسد المنخفضة) وتوزيعاتها الكترونية. وعلى الرغم من ذلك، يجب ان لا نغفل الانتباه الى حقيقة أنه في بداية سلسلة الأكتينات تكون الكترونات *5f* متوافره للاستعمال وان هذه العناصر تبدي تشابها معينا مع العناصر الانتقالية.

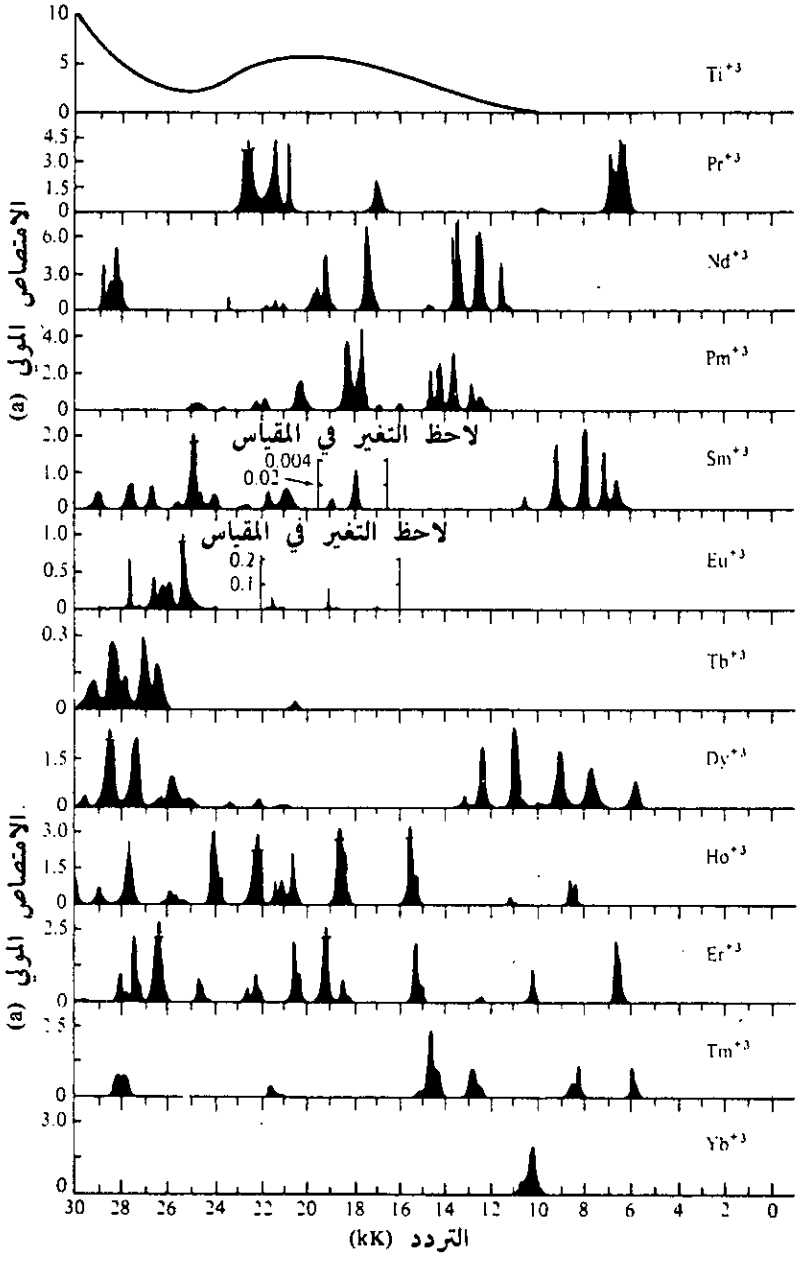
أطياف الامتصاص في اللانثانات والأكتينات

يبين الشكل (١٦-٦) أطياف الامتصاص لبعض كاتيونات اللانثانات في حالة التأكسد +٣. وتنتج هذه الاطياف عن انتقالات *f-f* المشابهة لانتقالات *d-d* في حالة العناصر الانتقالية الا انه بعكس الاخيرة، فان افلاك *f* مدفونه بعمق في الذرة لذا فان تأثير اهتزازات المتصلة في زيادة عرض شريط الامتصاص يكون في حده الادنى. ولذا فان أطياف امتصاص اللانثانات تتميز بأنها حاده وخطية على عكس الامتصاصات العريضة في العناصر الانتقالية.

ويبين الشكل (١٦-٧) أطياف الامتصاص لبعض عناصر الاكتينات النموذجية، ويمكن تقسيمها بسهولة الى مجموعتين: (١) Am^{+3} والاكتينات الاثقل التي لها أطياف

(١٠) لمناقشات حول امكانيات وجود ربط تساهمي ضعيف في معقدات اللانثانات انظر:
C. K. Jørgensen, R. Pappalardo, and H. H. Schmidtke, *J. Chem. Phys.*, 39, 1422 (1963) and D. E. Henrie and G. R. Choppin, *J. Chem. Phys.*, 49, 477 (1968).

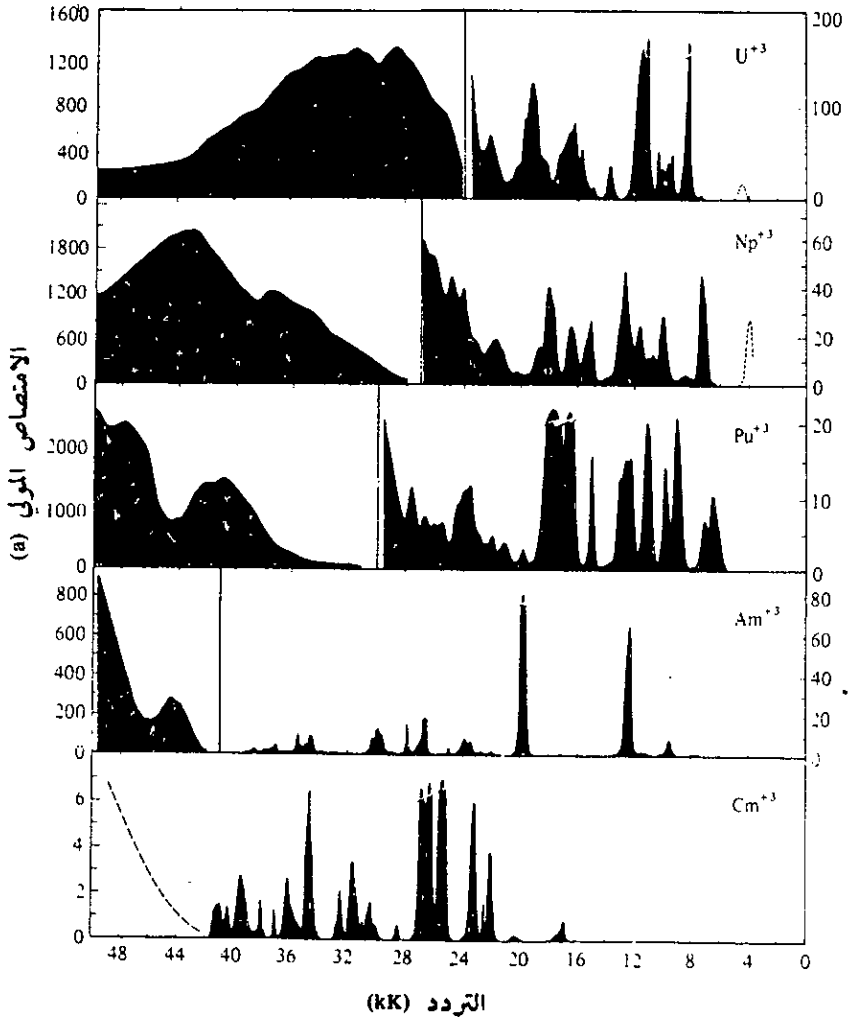
(١١) لمناقشة حول هذا الموضوع انظر: G. T. Seaborg, "Man-Made Transuranium Elements," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1963, Chapter 3, or *Actinides Rev.*, 1, 3 (1967).



الشكل (١٦-٧): أطياف الامتصاص لكل من Eu^{+3}، Tb^{+3}، Dy^{+3}، Ho^{+3}، Er^{+3}، Tm^{+3}، Yb^{+3}، Sm^{+3}، Pm^{+3}، Nd^{+3}، Pr^{+3} في محاليل حامضية منخفضة مقارنة مع طيف Ti^{+3} (انظر الشكل ٨-١٠)*

معدل: W.T. Carnall and R.P.Fields, «Lanthanide/Actinide Chemistry», Advances in nChemistry Series, No. 71, American Chemical Socicety, Washington, D.C. (1967).

* الجزء الاول.



الشكل (١٦-٧): أطياف الامتصاص لكل من U^{+3} ، Np^{+3} ، Pa^{+3} ، Am^{+3} ، Cm^{+3} في محاليل حامضية مخففة.

معدل عن: W.T.Carnall and P.R. Fields, «Lanthnide/Actinide chemistry Advances in chemistry Series, No. 71, American Chemical Society Washington, D.C. 1967.

مشابهة لتلك الخاصة باللانثانات، (٢) Pa^{+3} والاكتينات الاخف التي تكون أطيافها مشابهة في بعض الامور ولكنها تميل الى الزيادة في عرض شريط الامتصاص بطريقة مشابهة نوعا ما للعناصر الانتقالية. ويظهر أن التعرض الاكبر لافلاك $5f$ في الاكتينات الأخف يؤدي الى تداخل أفلاك الفلز والمتصلة بدرجة أكبر، مما يؤدي الى زيادة

العرض بسبب تأثيرات الاهتزاز. وبزيادة الشحنة النووية، فان افلاك *5f* تسلك سلوكا مشابها لسلوك افلاك *4f* في اللانثانات وتصبح أطياف الأكتينات الاثقل مشابهة لاطياف اللانثانات[١٢].

الكيمياء التناسقية[١٣]

مقارنة الفلزات الانتقالية مع الفلزات الانتقالية الداخلية

تسلك اللانثانات كحوامض قاسية نموذجية، حيث تفضل الاتصال مع الفلوريد ومتصلات الاوكسجين. ففي وجود الماء، تكون معقداتها مع مانحات النيتروجين والكبريت والهالوجينات (باستثناء F) غير ثابتة. وبسبب عدم وجود تفاعل كبير مع أفلاك *4f*، يكون أثر تثبيت مجال المتصلة في حده الادنى، ويؤدي انخفاض طاقة تثبيت مجال المتصلة الى انخفاض في الثبات الكلي. ولكن من الناحية الاخرى فهذا يوفر مرونة أكبر في الشكل الهندسي، وعدد التناسق، لان التحول من معقد ثماني السطوح الى منشور مثلثي أو مربع منشوري مقلوب لن يؤدي الى خسارة في طاقة تثبيت المجال المتصلة. وبالأضافة الى ذلك، فان المعقدات تميل لأن تكون نشطة في المحاليل. وقد لخص كاراكير[١٤] (Karraker) هذه الفروق في الخواص بين معقدات اللانثانات والاكتينات ومعقدات العناصر الانتقالية النموذجية في الجدول (١٦-٢).

وأحد الفروق التي تلاحظ، هو الميل لانشاء معقدات باعداد تناسقية أعلى في اللانثانات والاكتينات. ويظهر هذا بوضوح اكثر في العناصر التي تقع في بداية السلسلة (الاعضاء الاكبر حجما) المرتبطة مع متصلات صغيرة. وتظهر بناءات هاليدات اللانثانات البلورية LnX_3 مثل هذا التأثير. فبالنسبة للنثانوم نجد ان عدده التناسقي هو ٩ في جميع الهاليدات ما عدا LaI_3. أما اللوتيتيوم (Lutetium) فان للفلوريد فقط عددا تناسقيا اكبر من ٦[١٥] ويظهر أن درجة التميه في المحاليل تنقص عند

---

(١٢) لمناقشة وافية عن أطياف الامتصاص لأيونات اللانثانات والاكتينات انظر: W. T. Carnall and P. R. Fields, in "Lanthanide/Actinide Chemistry," R. F. Gould, Ed., Advances in Chemistry Series, No. 71, American Chemical Society, Washington, D.C., 1967, pp. 86-101.

(١٣) لا تكاد المناقشة التالية تتجاوز السطح مقارنة بالعمل الموسع على معقدات اللانثانات والاكتينات. لمراجع مكتملة عن اللانثانات أنظر: T. Moeller *et al.*, *Chem. Rev.*, 65, 1 (1965)
وعن الاكتينات انظر: A. D. Jones and G. R. Choppin, *Actinides Rev.*, 1, 311 (1969)

(١٤) D. G. Karraker, *J. Chem. Educ.*, 47, 424 (1970).

(١٥) لمناقشة الاعداد التناسقية لهاليدات اللانثانات بالاضافة الى بعض الجوانب الاخرى عن كيميائها التناسقية، انظر الحاشية ١٤.

التقدم عبر السلسلة. ويأتي الدليل من عدة بيانات مثل الحجوم المولالية الجزئية (Partial molal Volumes) لايونات Ln^{+3} المماهة[١٦]. فعندما يقل حجم الايون المركزي يقل الحجم المولالي الجزئي كما هو متوقع حتى يصبح اكتظاظ المتصلات كثيفا جدا. وعند هذه النقطة (Sm) يطرد أحد جزيئات الماء من محيط التناسق ويزيد الحجم المولالي بصورة مؤقتة قبل ان يبدأ (Tb) بالتناقص تدريجيا (الشكل ١٦-٨).

فصل اللانثانات والاكتينات:

واجهت المحاولات المبكرة لفصل اللانثانات صعوبات ناجمة عن تشابه أيوناتها في الحجم.

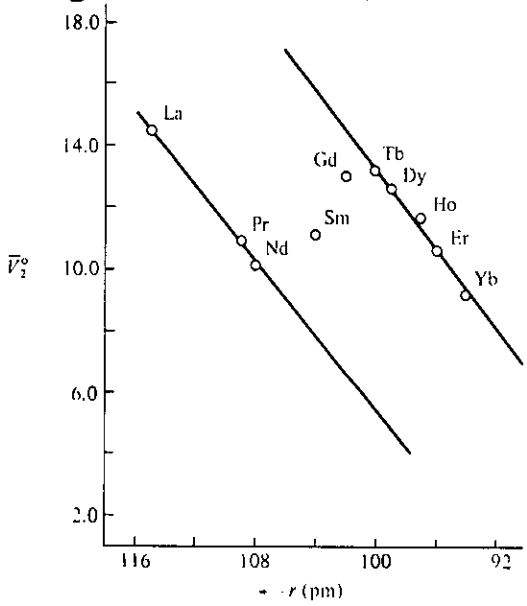
الجدول (١٦-٢): مقارنة بين أيونات العناصر الانتقالية وايونات اللانثانات

	أيونات اللانثانات	أيونات عناصر السلسلة الانتقالية الأولى
أفلاك الفلز	4f	3d
أنصاف الاقطار الايونية	١٠٦-٨٥ بيكمترا	٧٥,٠٦ - ٦٠ بيكمترا
الاعداد التناسقية الشائعة	٦، ٧، ٨، ٩	٤، ٦
الشكل التناسقي متعدد السطوح المميز	منشور ثلاثي مثلثي، منشور مربع مقلوب، اثني عشري السطوح	ثماني السطوح
الربط	تفاعل بسيط بين افلاك الفلز والمتصلة	تفاعل قوي بين افلاك الفلز والمتصلة
اتجاه الربط	تفضيل صغير فيما يتعلق باتجاه الرابطة	تفضيل قوي فيما يتعلق باتجاه الرابطة.
قوة الربط	ترتبط المتصلات حسب تتابع سالبيتها $F^-, OH^-, H_2O, NO_3^-, Cl^-$	تعتمد قوة الرابطة على تفاعل الافلاك عادة حسب الترتيب: $F, CN^-, NH_3, H_2O, OH,$
محاليل المعقدات	أيونية، تبادل متصلات سريع	غالبا تساهمية، قد يحصل التبادل في المعقدات التساهمية ببطء

(١٦) F. H. Spedding, M. J. Pikal, and B. O. Ayers, *J. Phys. Chem.*, 70, 2440 (1966).

والشحنة. وقد اعتمد الفصل بشكل عام على استغلال فروق الذائبية البسيطة في عملية الفصل بالتبلور التجزيئي. وفي العادة يشار الى الفروق في السلوك الناتجة عن نقصان نصف القطر الايوني بنقصان في القاعدية على طول السلسلة، ويظهر كنقصان في ذائبية الهيدروكسيدات والاوكسيدات والكربونات والاكسالات. وطرق الفصل بالتبلور التجزيئي او الترسيب التجزيئي طويلة ومملة وقد استبدلت بها طرق أحدث.

والنقص في القاعدية (أو بواقعية أكثر، الزيادة في الحامضية) في اللانثانات يعطي فرصة لاستخدام بعض المتصلات لفصلها. فاذا تساوت جميع الاشياء الاخرى[١٧] فانه كلما زادت حامضية الفصيلة الكاتيونية زادت سهولة انشائها للمعقدات. وفي التطبيق العملي توضع اللانثانات على صمغ تبادل ايوني، وتملص بعامل يكوّن معها معقدات مثل أيون السترات. ومن ناحية مثالية، تخرج الأيونات من العمود بحد أدنى من التداخل بين المجموعات المختلفة (انظر الشكل ١٦-٤). ومثل هذه الطرق زادت كميات اللانثانات المتوافرة وفتحت امكانيات استخدام تجارية أخرى (مثل صنع مواد فسفورية للتلفزيون).



الشكل (١٦-٨): الحجم المولالي الجزئي لايونات Ln^{+3} المماهة. تمثل الخطوط التناسق ٨ و ٩. Sm^{+3} و Gd^{+3} توجد في حالة اتزان بين الفصيلتين.

من: *F.H. Spedding et al., J. Phys., Chem.* 70, 2440 (1966).

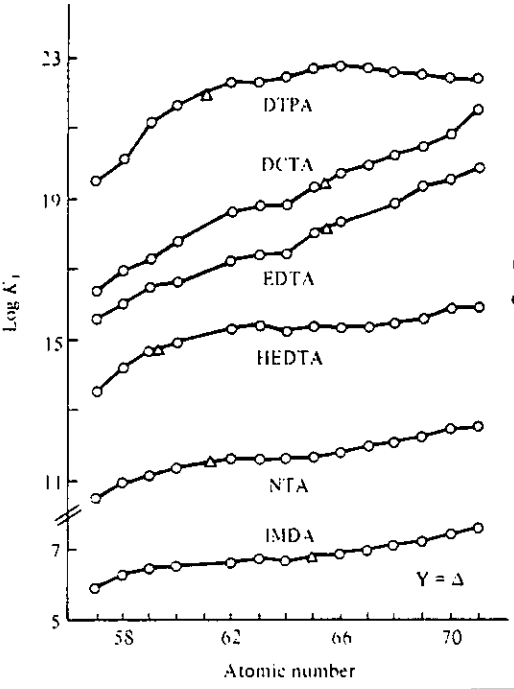
كلابيات اللانثانات (Lanthanide Chelates)

من الممكن زيادة ثبات معقدات اللانثانات باستخدام التأثير الكلابي، وقد وجهت بحوث كثيرة لتفسير ثبات كلابيات اللانثانات[١٨]. ويمكن تفسير النتائج بالنماذج المبسطة

(١٧) كما سنرى أدناه فان «جميع الأشياء الأخرى» قد تكون معقده جدا.

(١٨) انظر: T. Moeller *et al.*, *Chem. Rev.*, 65, 1 (1965).

بشكل جزئي فقط. ويوضح الشكل (١٦-٩) الثبات النسبي لكلابيات اللانثانات المختلفة حيث يلاحظ نوعان من السلوك[١٩]: (١) سلوك مثالي [٢٠] ممثل بكلابيات (ايثلين ثنائي أمين رباعي حامض الاستيك (EDTA) (ethylenediaminetetraacetic acid والمركب القريب منه .trans-1,2-diaminocyclohexanetetraaceticacid (DCTA) (٢) سلوك «غير مثالي» كما يظهر في diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA). ويتبع الأول توقعاتنا المبنية على مبادىء الكتروستاتيكية بسيطة أو مبادىء حامض - قاعدة من حيث الحجم والشحنة (حيث هناك زيادة منتظمة تقريبا في الثبات تصاحب نقصان أنصاف الاقطار الايونية). ويمكن أن يعزى الانقطاع عند الجادولنيوم (Gadolinium) (كسر الجادولنيوم) الى انقطاع في استمرارية تغير نصف القطر البلوري عند هذا الايون، او بشكل اصح، الى أن الاثنين يعكسان طاقة تثبيت مجال متصلة صغيرة مصاحبة لانقسام افلاك f المتلئة جزئيا. وموقع اليوتريوم (Ytrium) على منحنيات الثبات هذه هو ما يتوقع على أساس حجمه - فهو قريب جدا من الديسبروسيوم (dysprosium).



الشكل (١٦-٩) : ثوابت التكون على درجة حرارة ٢٥م° لكلابيات ايونات Ln^{+3} من نوع ١:١ مع ايونات

aminepolycarboxylate ions (IMDA, iminodiacetate; NTA, nitrilotriacetate; HEDTA, *N*-hydroxyethylethylenediaminetriacetate; EDTA, ethylenediaminetetraacetate; DCTA, *trans*-1,2-diaminocyclohexanetetraacetate; DTPA, diethylenetriaminepentaacetate).

من: T. Moeller, *J. Chem. Educ.*, **47**, 418 (1970)

(١٩) هذا التصنيف ملائم للمناقشة الحالية ولكن بعض المؤلفين يفضلون تقسيم المجموعة الثانية الى صنفين، انظر الحاشية ١٨.

(٢٠) هذا السلوك «مثالي» من حيث انه يتبع الفكره المسبقه عن ماذا يجب أن يحدث.

ولسوء الحظ، فان حوالي نصف المتصلات التي درست في معقدات مع جميع اللانثانات أظهرت تناقضا مع الصورة البسيطة المبينة أعلاه، ويجب اعتبارها لذلك متصلات من النوع الثاني. وبصورة عامة، فان هذه يمكن تمييزها بأنها تعطي منحنيات ثبات/أعداد ذرية مشابهة للنوع الاول في اللانثانات الخفيفة مع وجود انقطاع عند الجادولنيوم. أما سلوك اللانثانات الاثقل فمتغير، إلا أنه لا يظهر غالبا أي تغير في الثبات. حتى أنه يظهر في بعض الحالات نقصان في الثبات بزيادة العدد الذري. وبالاضافة إلى ذلك، فان وضع اليوتريوم على هذه المنحنيات متغير، إذ يقع في معظم الحالات مع عناصر ما قبل الجادولنيوم أكثر من أن يقع بعد الجادولنيوم كما هو متوقع على أساس الحجم والشحنة فقط.

وقد قدمت عدة عوامل لتفسير السلوك غير العادي للمعقدات من النوع الثاني. أولا، يتوقع أن تؤثر تأثيرات مجال المتصلة على وضع اليوتريوم حيث أن له توزيع الغازات الخاملة ولا يحتوي على الكترونات *d* أو *f* ليعطي طاقة تثبيت مجال المتصلة على عكس جميع أيونات اللانثانات باستثناء Gd^{+3}، Lu^{+3}، الا ان من الواضح ان هذا غير كاف لتفسير النتائج المتغيره لمعقدات Tb^{+3}-Lu^{+3}. والعامل الثاني، هو امكانية وجود اعداد تناسقية اكبر من ٦ والتي يمكن ان تختلف أيضا عبر السلسلة. ولذا فان من الممكن جدا ان يكون هناك أثر مشابه لذلك الذي شوهد سابقا في درجة التميه. فعند نقطة معينة في السلسلة يؤدي نقصان حجم الايون الفلزي الى طرد واحده من المجموعات المانحة في المتصلة المتعددة الاسنان مما يؤدي الى نقصان في الثبات. ويمكن الوصول الى هذه النقطة عند مواقع متعددة على طول السلسلة اعتمادا على الشكل الهندسي والمتطلبات المجسامية للمتصلة المتعددة الاسنان. ويجب أن نتذكر أن الثبات الديناميكي الحراري للمعقدات في المحاليل المائية يعكس قدرة المتصلة على التنافس مع الماء كمتصلة وأن الاتجاهات الملاحظة تكون مجموعة تأثيرات (يسببها تقلص اللانثانات... الخ) على ثبات كل من المعقد قيد الدراسة والمعقد المائي. ولهذا السبب ليس من الغريب أن تكون الحالة معقدة نوعا ما[٢١].

أما كلابيات β ـ ثنائي كيتون المعاقة مجساميا مثل 6,6,2,2- رباعي ميثيل هبتان ـ 5,3- ديون (thd) و 3,3,2,2,1,1,1,1- سباعي فلورو ـ 7,7 ـ ثنائي ميثيل اوكتان

(٢١) T. Moeller *et al.*, in "Progress in the Science and Technology of the Rare Earths," L. Eyring Ed., Pergamon, Elmsford, N.Y., 1968, Vol. 3, pp. 61-128.

ـ 6,4- ديون (fod)،[٢٢] فلها أهمية خاصة بسبب كونها متطايرة. وقد اصطنعت معقدات من نوع $Ln(thd)_3$[٢٣] $Ln(fod)_3$[٢٣]، $An(thd)_4$[٢٤]، $An(fod)_4$[٢٤]. وعلى الرغم من أوزانها الجزيئية العالية ٩٥٠ـ١٠٥٠ في LnY_3 أو ١٢٠٠ ـ ١٤٠٠ في AnY_4 يمكن قياس ضغط البخار في هذه المعقدات على درجة حرارة أقل من درجة الغليان الماء. وقد استخدم تطاير كلابيات اللانثانات في فصلها بالكروماتوغرافيا الغازية. وتستعمل كمضادات للضربات (antiknock) وكحفازات متجانسة[٢٥] ولكن استعمالاتها الكبرى تكمن في استخدام معقدات يوربيوم وبراسيوديوم وتيربيوم كعوامل انزياح في الطنين النووي المغناطيسي[٢٥،٢٦] (NMR shift reagents)

الكيمياء الفلزية العضوية

تعتبر مركبات اللانثانات والاكتينات الفلزية العضوية نادرة بالمقارنة مع المركبات الفلزية العضوية للعناصر الانتقالية. ولم تنجح المحاولات الاولى لتحضير مشتقات الكيل في مشروع مانهاتان (Manhattan) على أمل أن تكون مواد متطايرة ومفيدة في فصل النظائر. وبعكس السلوك المميز للعناصر الانتقالية، فقد أعطت اللانثانات والأكتينات معقدات سايكلوبنتاد ينييـــد أيونية $Lncp_3$ و $Ancp_3$ بدلا من معقدات باي[٢٧] فمعقدات اللانثانات حوامض لويس قوية ولينة تكون نواتج اضافة مع الفوسفينات والسلفيدات[٢٨] وكذلك مع مجموعات الكربونيل والنيتروسيل في المركبات الفلزية العضوية[٢٩].

وعلى الرغم من أن اللانثانات والأكتينات لا تكوّن النوع العادي من مركبات الفلزوسين إلا أن نوعاً فريداً من المعقدات قد حضر. فالسايكلواوكتاتيترين (COT)

---

(٢٢) مع أن بناء هذه المتصلات معقد بقصد زيادة التأثيرات المجسامية «للشجيره» العضويه، الا أنها تسلك نفس سلوك استيل استيون الأبسط، ٦٣٣ ـ ٦٣٤ الجزء الاول).

(٢٣) K. J. Eisentraut and R. E. Sievers, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5254 (1965); C. S. Springer, Jr., D. W. Meek, and R. E. Sievers, *Inorg. Chem.*, **6**, 1105 (1967).

(٢٤) H. A. Swain, Jr., and D. G. Karraker, *Inorg. Chem.*, **9**, 1766 (1970).

(٢٥) R. E. Sievers, J. J. Brooks, J. A. Cunningham, and W. E. Rhine, in "Inorganic Compounds with Unusual Properties," R. B. King, Ed., Advances in Chemistry Series, No. 150, American Chemical Society, Washington, D.C., 1976, pp. 222-231.

(٢٦) C. C. Hinkley, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5160 (1969).

(٢٧) P. G. Laubereau and J. H. Burns, *Inorg. Chem.*, **9**, 1091 (1970)

(٢٨) T. J. Marks, R. Porter, J. S. Kristoff, and D. F. Shriver, in "Nuclear Magnetic Shift Reagents," R. E. Sievers, Ed., Academic, New York, 1973, p. 247.

(٢٩) A. E. Crease and P. Legzdins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1501 (1973).

يستقبل الكترونين مكوّنا بدلك نظام باي $C_8H_8^{-2}$ الاروماتي الذي يحوي عشرة الكترونات:

$$C_8H_8(=COT) \xrightarrow[THF]{K} 2K^+ + [C_8H_8]^{-2}(=COT^{-2}) \quad (١٦-١)$$

وأنيون السايكلواوكتاتيترين شبيه بأنيون سايكلوبنتاديينيد باستثناء أنه يستطيع أن يمنح عشرة الكترونات وعندما يسمح له بالتفاعل مع بعض أيونات اكتينيد الرباعية مثل U^{+4} Np^{+4} وPu^{+4} ينتج المعقد المتعادل:

$$U^{+4} + 2COT^{-2} \longrightarrow U(COT)_2 \quad (١٦-٢)$$

وكان أول مركب اصطنع هو مركب اليورانيوم الذي اقترح أن يكون له بناء شطيري[٣٠] تم اثباته فيما بعد[٣١] (الشكل ١٦-١٠ أ). وبالمشابهة مع الحديدوسين سمي هذا المركب يورانوسين (Uaranocene). ومركبا نبتونيوم (neptunium) وبلوتونيوم (plutonium) الرباعيان معروفان أيضا[٣٢]. وقد اقترح أن أفلاك $5f$ تشترك في الربط في هذه المركبات. ويبين الشكل (١٦-١١) مخطط الفلك الجزيئي البسيط المشابه لذلك المعطى سابقا (انظر ص ٤٨ - ٥١) للحديدوسين. فأفلاك $1g$ و a_{2u} و e_{1u} و e_{2g} مشابهة من ناحية نوعية لأفلاك الحديدوسين. وبالاضافة إلى ذلك هناك أفلاك e_{2u} و e_{3u} التي تتكون بالاتحاد المناسب مع أفلاك $5f$. وأول ستة من هذه تمثل ما مجموعه عشرة أفلاك COT^{-2} تمنح (شكليا) عشرين الكترونا للفلز. ولذا، فان أي الكترونات $5f$ يملكها الفلز ستشغل أفلاك e_{3u} التي تتساوى فيها الطاقة ازواجا.

والتوزيع الالكتروني للفصائل الثلاث المعروفة هو: $Pu^{IV}=5f^4, Np^{IV}=5f^3 U^{IV}=5f^2$ ولذا نتوقع أن يكون ليورانوسين ونبتونوسين ولبلوتونوسين الكترونان مفردان او الكترون واحد مفرد، او لا شيء منها على التوالي. وقد تحققت هذه التوقعات تجريبيا.

ويتوقع أن تكوّن اللانثانات معقدات مشابهة باستخدام أفلاك $4f$، بدلا من أفلاك $5f$، في حالة الأكتينات. فهناك بعض معقدات $[Ln(COT)_2]^-$ معروفة[٣٣] ولكن

(٣٠) A. Streitwieser, Jr., and U. Müller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 7364 (1968).

(٣١) A. Streitwieser, Jr., U. Müller-Westhoff, G. Sonichsen, F. Mares, D. G. Morrell, K. O. Hodgson, and C. A. Harmon, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 8644 (1973); A. Streitwieser, Jr., and C. A. Harmon, *Inorg. Chem.*, **12**, 458 (1973).

(٣٢) A. Zalkin and K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5667 (1969).
D. G. Karraker *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4841 (1970).

(٣٣) F. Mares, K. O. Hodgson, and A. Streitwieser, Jr., *J. Organometal. Chem.*, **24**, C68 (1970);
K. O. Hodgson, F. Mares, D. F. Stocks, and A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 8650 (1973).

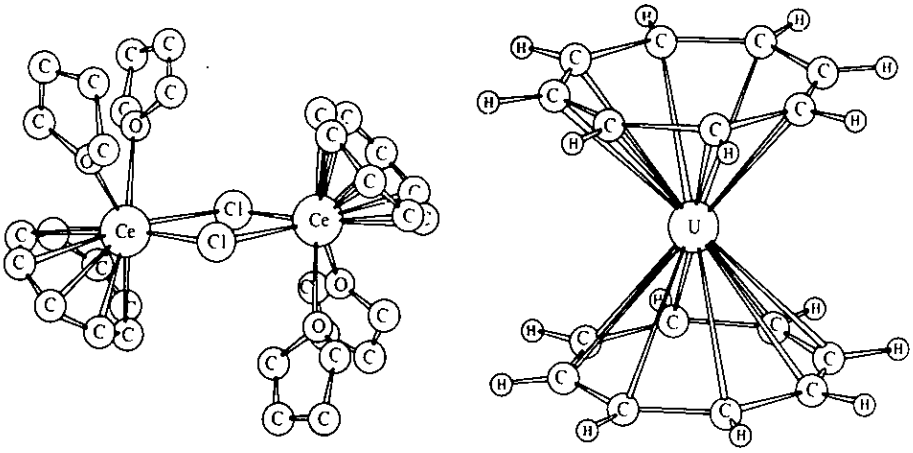
المعقدات التي تحوي حلقة سايكلواوكتاتيرينيد واحدة معروفة أيضا[٣٤،٣٥]. وقد أظهر[٣٦] بناء أحد هذه المعقدات وجود جسر كلور (الشكل ١٦-١٠ ب) مع حلقة COT^{-2} واحدة وجزيئين من رباعي هيدروفيوران متصلة مع كل ذرة سيريوم.

وقد اصطنعت حديثا الكيلات أكتينيد ثابتة لدرجة غير متوقعة، بالتفاعل:

$$cp_3UCl \xrightarrow[\text{or } RMgX]{RLi} cp_3UR \qquad (٣-١٦)$$

وبالاضافة الى R= ميثيل، ايثيل، بروبيل، بيوتيل... الخ فان المجموعة المضافة يمكن أن تكون فينيل، بنزيل أو فينيل ايثاينيل[٣٧] (phenylethynyl).

وقد عزي ثبات هذه المركبات[٣٨] الى الازدحام التناسقي في المعقدات (الشكل ١٦-١٢). وبالفعل فان تجمع ثلاث مجموعات سايكلوبنتادينيل يتم بحيث أنه في مركب ايسوبروبيل ينشأ امتناع للدوران حول رابطة سيجما U-C (الشكل ١٦-١٣).



(b) (a)

الشكل (١٦-١٠): (أ) بناء bis(cyclooctetraenyl)uranium(«uranocene») بناء (ب) μ-dichloro-bis (cyclooctateraenylbis (tetrahydrofuran) cerium).

من: (أ) Azalkin and K.N. Raymond *J.Amer Cher Chem..Soc.*,91,5667 (1969).

(ب) K.O. Hodgson and KN. Raymond., *Inorg. Chem* .11,171(1972).

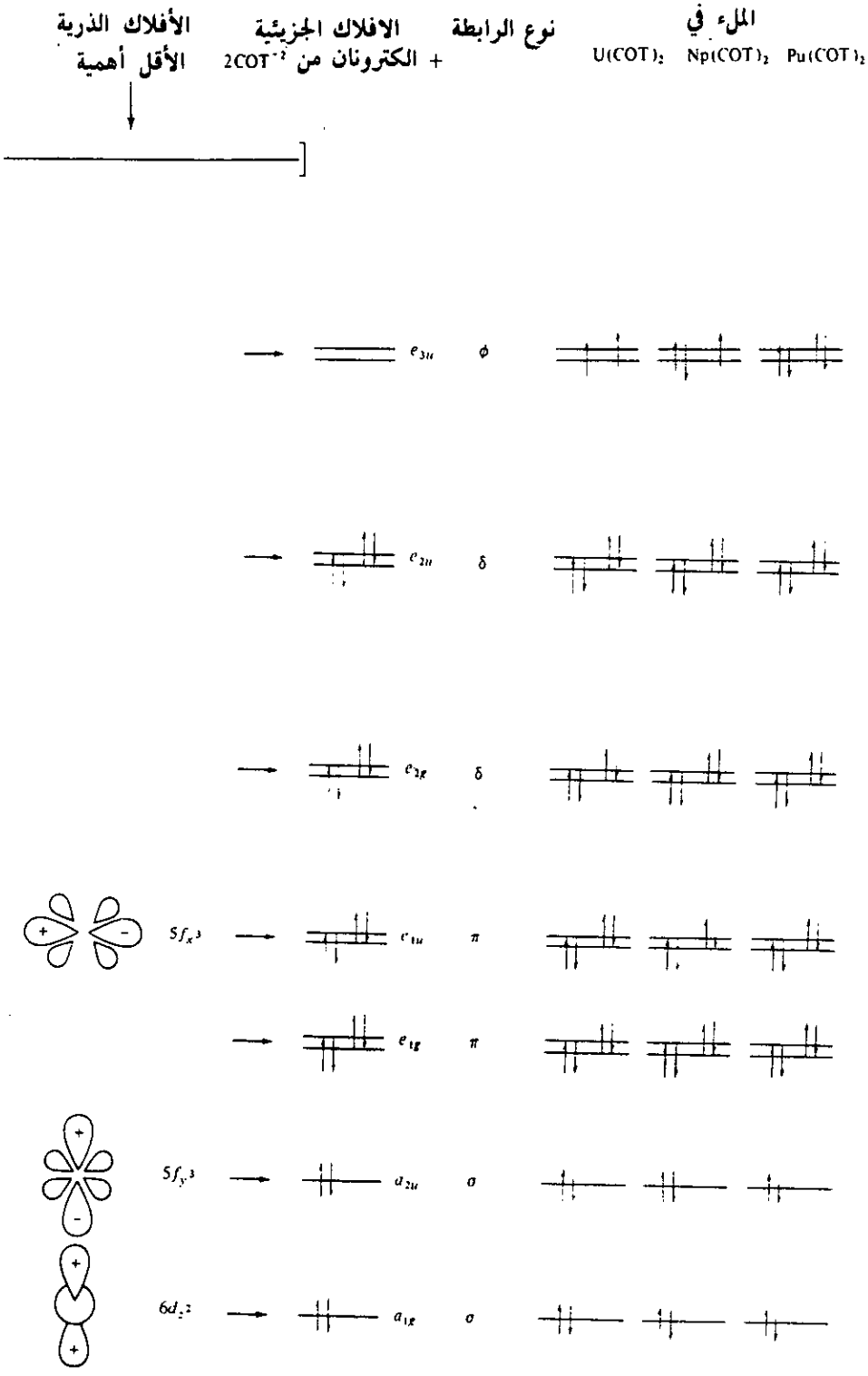
(٣٤) R. G. Haynes and J. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6876 (1969).

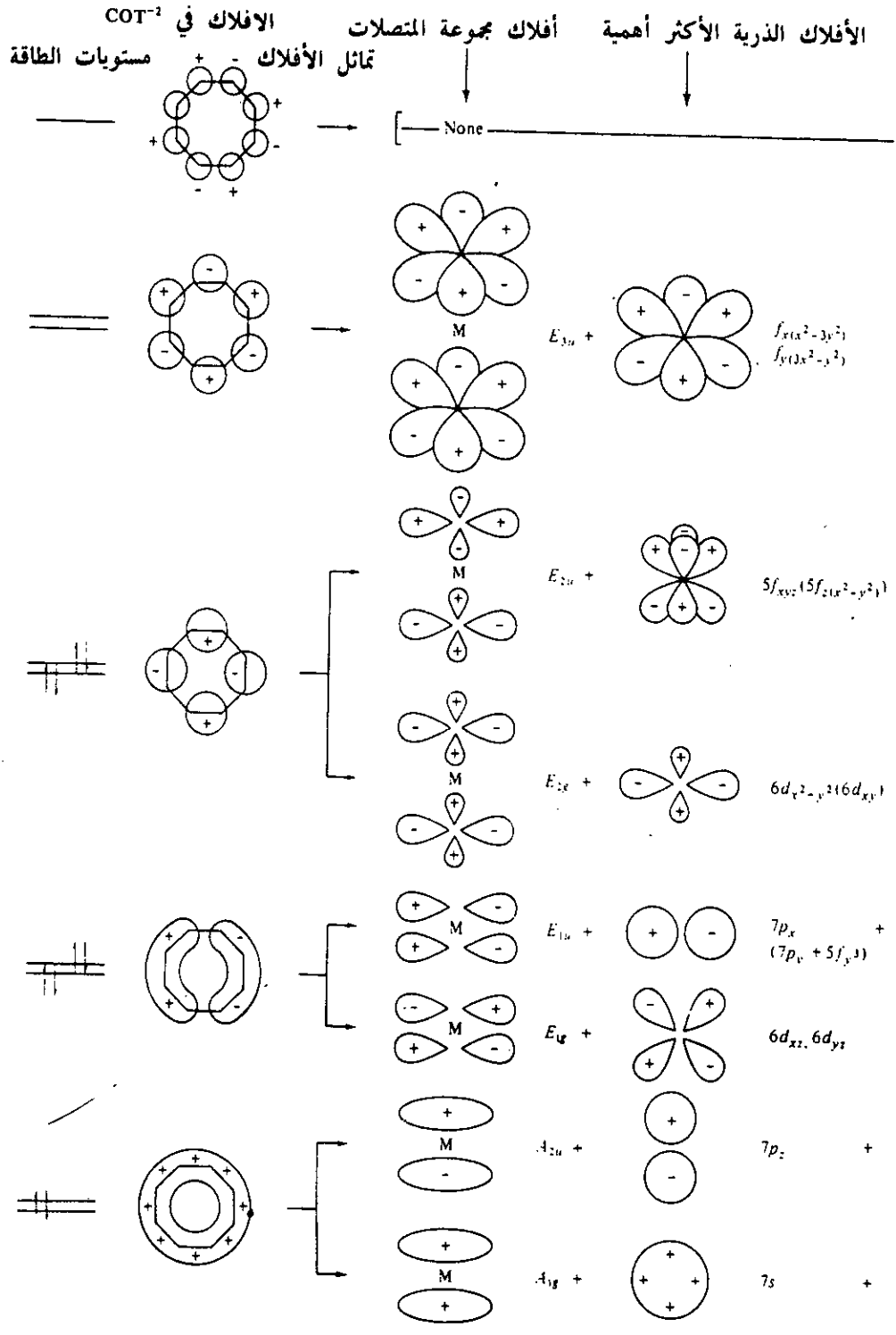
(٣٥) F. Mares, K. O. Hodgson, and A. Streitwieser, Jr., *J. Organometal. Chem.*, **25**, C24 (1971);
K. O. Hodgson, F. Mares, D. F. Stocks, and A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 8650 (1973).

(٣٦) K. O. Hodgson and K. N. Raymond, *Inorg. Chem.*, **11**, 171 (1972).

(٣٧) A. E. Gebala and M. Tsutsui, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 91 (1973); T. J. Marks, A. M. Seyam, and J. R. Kolb, *ibid.*, 5529 (1973); G. Brandi, M. Brunelli, G. Lugli, and A. Mazzei, *Inorg. Chim. Acta*, **7**, 319 (1973).

(٣٨) T. J. Marks, in "Inorganic Compounds with Unusual Properties," R. B. King, Ed., Advances in Chemistry Series, No. 150, American Chemical Society, Washington, D.C., 1976, pp. 232–255.


الأفلاك الذرية
الأقل أهمية
الافلاك الجزيئية
+ الكترونان من $2COT^{-2}$
نوع الرابطة
الملء في
$U(COT)_2$ $Np(COT)_2$ $Pu(COT)_2$
e_{3u} ϕ
e_{2u} δ
e_{2g} δ
$5f_{x^3}$
e_{1u} π
e_{1g} π
$5f_{y^3}$
a_{2u} σ
$6d_{z^2}$
a_{1g} σ

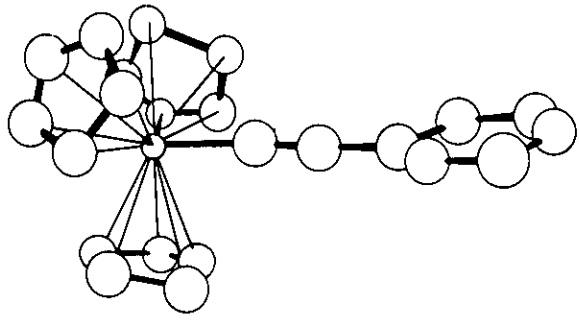


الشكل (١٦ - ١١): تكوين الافلاك الجزيئية في اليورانوسين.

وبالاضافة إلى ذلك فان بناء جزيء (tetrakis(cyclopentadienyl)uranium معروف[٣٩] ويظهر أن ارغام مجموعة سايكلوبنتادينييل رابعة على الدخول يتسبب في أن تبتعد الثلاثة الأصلية بمقدار ١٠ بيكمتر عن ذرة اليورانيوم.

وقد حضرت[٤٠] أيضا مركبات الثوريوم المماثلة التي وجد أن ثباتها الحراري اكبر من ثبات مركبات اليورانيوم. فاذا سخنت بعناية على درجة ١٧٠° ينتج مركب عديم اللون مع اخراج RH. وقد تبين أن البناء الجزيئي يحوي على حلقتي سايكلوبنتاديينيل: أحادية هابتو متصلة مع واحدة من ذرات الثوريوم وخماسية هابتو (باي) متصلة مع الذرة الأخرى (الشكل ١٦ - ١٤)[٤١].

وقد رأينا أن العناصر الانتقالية تستطيع أن تكون معقدات فلزو - كربوران شبيهة بالفلزوسينات من جوانب كثيرة (ص١٧٢ - ١٧٧). وعلى الرغم من أن اللانثانات والاكتينات لا تكون بشكل عام معقدات سايكلوبنتاد ينيل ثابتة فاننا نتوقع أن تتكون معقدات أكتينوكربوران اكثر ثباتا. فأينون كربولايد



الشكل (١٦ - ١٢): البناء الجزيئي لـ:
phenylethynyltris (cyclopentdienyl) uranium
من: J.L.Atwood *et al.*,*Chem .Commun.*, 542 (1973).

---

(٣٩) J. H. Burns, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 3815 (1973).
(٤٠) T. J. Marks and W. A. Wachter, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 703 (1976).
(٤١) E. C. Baker, K. N. Raymond, T. J. Marks, W. A. Wachter, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 7586 (1974).

$(C_2B_9H_{11})^{-2}$(Carbollide) له وجه مفتوح اكبر من أنيون سايكلوبنتاديئيد ويحمل شحنة سالبة شكلية أعلى. وبالفعل فان تفاعل رباعي كلورو يورانيوم مع أنيون كربولايد يعطي المعقد المتوقع[٤٢]:

$$UCl_4 + 2C_2B_9H_{11}^{-2} \longrightarrow [U(C_2B_9H_{11})_2Cl_2]^{-2} + 2Cl^- \quad (١٦ - ٤)$$

ويذكرنا البناء (الشكل ١٦ ـ ١٥) بالفلزوسينات «المائلة» أو «المنحنية» المعروفة للعناصر الانتقالية في بداية السلسلة. (انظر الشكل ١٣ ـ ١٥ $Ticp_2Cl_2$).

عناصر ما بعد الأكتينات: The Transactinide Elements

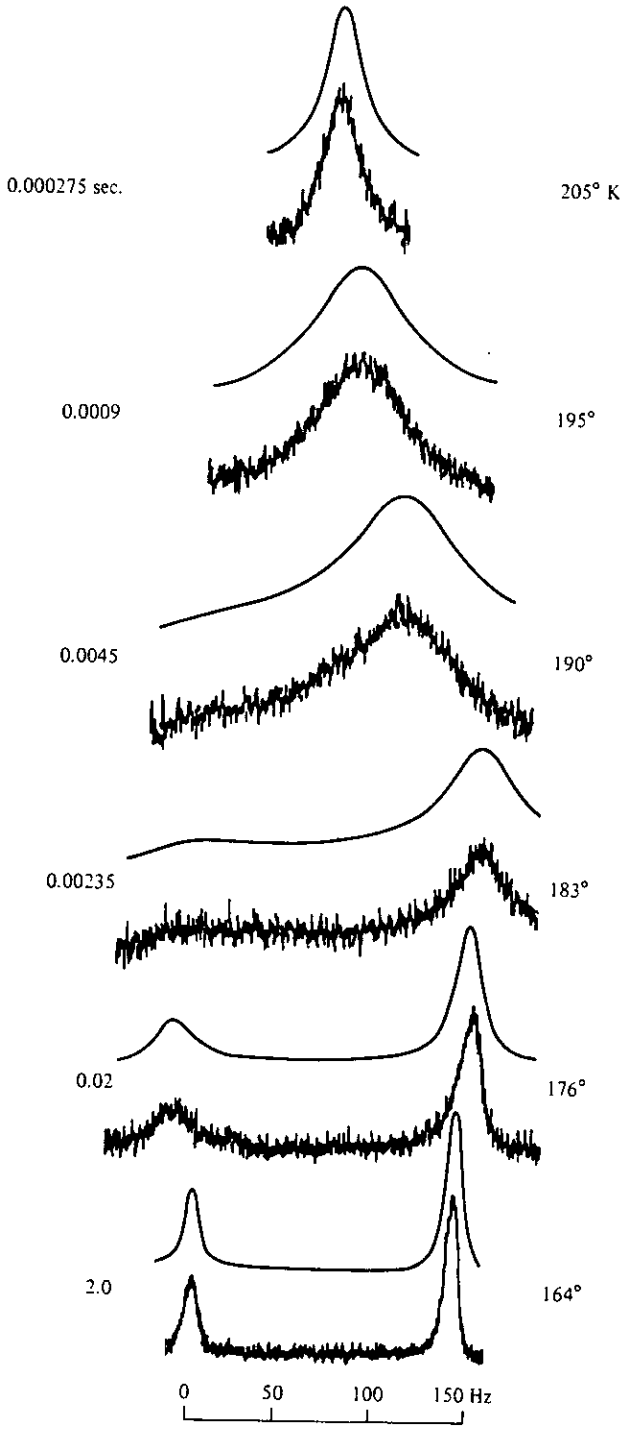
في وقت ما، كان وجود كيمياء مهمة لعناصر أعدادها الذرية أكبر من ١٠٠ يعتبر أمرا غير محتمل الى حد بعيد. فالثبات النووي لعناصر ما بعد اليورانيوم يقل بسرعة بزيادة العدد الذري حتى أن فترات نصف الحياة لهذه العناصر تصبح أقصر من أن تناسب عمل دراسات كيميائية مثمرة (أي ان $t_{\frac{1}{2}}$ تعد بالثواني). الا أن ظهور تقنيات كيميائية متطورة ساعد في توضيح معلومات عن هذه الأنظمة الصعبة. وهناك أمل كبير في اصطناع عناصر ما بعد الاكتينات. فباصطناع العناصر: ١٠١ Md و ١٠٢ No و ١٠٣ Lr اكتملت سلسلة الاكتينات وقد اصطنعت ثلاث عناصر من ما بعدها ١٠٤ Rf، ١٠٥ Ha وعنصر[٤٣] ١٠٦ الموجودة في مجموعات هافنيوم (Hafnium) وتنتالوم (Tantalum) وتنجستن[٤٤] (Tungsten). وقد كانت هناك توقعات كبيرة تتعلق باحتمال وجود فصائل ثابته بأعداد ذرية عالية نسبيا. وتتوقع الحسابات النظرية[٤٥] لثبات النوى أن هناك ثباتا غير عادي للأعداد الذرية ٥٠، ٨٢،

(٤٢) F. R. Fronczek, G. W. Halstead, and K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 1769 (1977).
لمراجع عن كيمياء الأكتينات العضوية انظر: E. C. Baker, G. W. Halstead, and K. N. Raymond, *Struct. Bond.*, 25, 23 (1976); T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.*, 9, 223 (1976).

(٤٣) هناك منافسه قوميه شديده بالاضافة الى النعرات القومية في هذا المجال. فالأسماء المذكورة أعلاه هي التي اقترحها الباحثون الاميريكيون في بيركلي حيث أدعوا أنهم اكتشفوها وقد أدعى الباحثون الروس أيضا أنهم أيضا اصطنعوا هذه العناصر واقترحوا الأسماء التالية:
joliotium (= nobelium), kurchatovium (= rutherfordium), and nielsborium (= hahnium).
وقد مالوا أيضا لاستعمال «العنصر ١٠٣» بدلا من الاسم الامريكي Lawrencium. وقد ينتج التباس اكثر عند استخدام أسماء ايكا (eka) مثل «ekahafnium» = ١٠٤

(٤٤) A. Ghiorso, J. M. Nitsche, J. R. Alonso, C. T. Alonso, M. Nurmia, G. T. Seaborg, E. K. Hulet, and R. W. Lougheed, *Phys. Rev. Lett.*, 33, 1490 (1974).

(٤٥) مثل هذه النظرية يخرج بالطبع عن نطاق هذا الكتاب. لمقدمة سهلة القراءة عن دراسة ثبات النوى انظر:
G. T. Seaborg, *J. Chem. Educ.*, 46, 626 (1969).
أنظر أيضا: C. E. Bemis and J. R. Nix, *Comm. Nucl. Part. Phys.*, 7A, 65 (1977).



الشكـــــل (١٦ - ١٣): أطيـاف الطنين المغنـاطيسي للبروتونات PMR (على ٩٠ ميجـا هيرز) في منطقـة C_5H_5 في ($cp_3U(i\text{-}Pr)$) كمتغيرات مـع درجـة الحرارة (المذيب: ثنـائـى ميثيـل ايثر/تـولـويـن). الأطيـاف المعطـاه مـن الحاسبات الالكترونية تمثـل معدل فترات الحياه السابقـه على التبادل.

من: T.J.marks,A.M .Seyam, and J.R. Kolb,*J.Am.Chem.Soc.*, **95**, 5529 (1973).

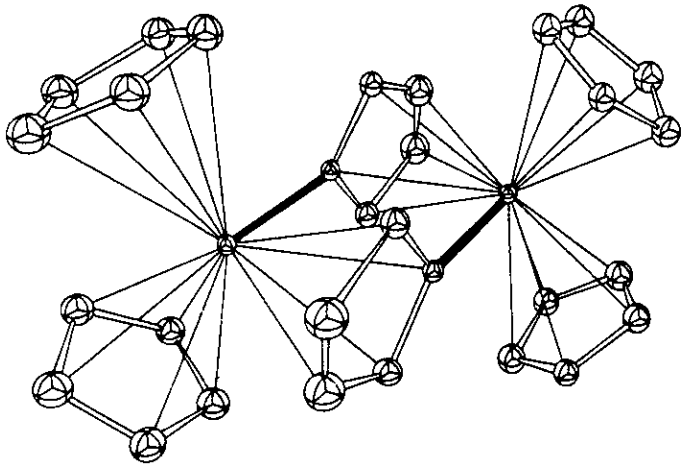
١١٤، ١٦٤. وقد وجد مثل هذا الثبات لـ ٥٠ (Sn) الذي يفوق في ثبات نظائره أي عنصر آخر، وللرصاص ٨٢ (Pb) والبزموت ٨٣ (Bi) التي هي أثقل عناصر لا توجد لها نظائر مشعة. وقد وصف سيبورغ مجازيا ثبات النوى في مناطق الارقام السحرية (magicnumbers) كجبال في بحر من اللاثبات كما في الشكل (١٦ - ١٦): والثبات المتوقع يتناسب مع ارتفاع الجزر عن «سطح البحر». وشبه الجزيرة المتجهة من الرصاص نحو الشمال الشرقي» تمثل نقصانا في ثبات عناصر الأكتينات. اما الجزيرة التي يتوقع لها ثبات عند العدد الذري ١١٤ والتي فيها ١٨٤ نيوترونا، فقد يمكن الوصول اليها بطرق جديدة مباشرة «بالقفز» عن المنطقة غير الثابتة. ولذا قد نتوقع أن نجد مجموعة من النوى الثابتة نسبيا في منطقة العناصر ١٠٥ - ١١٥. وامكانية القفز للجزيرة التالية (كما هو مبين) عند العدد الذري ١٦٤ تعطي امكانيات أكثر اثاره (وأقل احتمالا) لتوسيع معلوماتنا عن كيمياء العناصر الثقيلة.

دورية عناصر ما بعد لورانسيوم Periodicity of the translawrencium elemerts

يكمل لورانسيوم سلسلة الاكتينات ويملأ مجموعة افلاك *5f*. ويتوقع أن يكون رذرفوريوم (rutherfordium) وهاهنيوم (hahnium) مشابهين لهافنيوم (hafnum) وتنتالوم (tantalum) وان يستقبلا الكترونات في أفلاك *6d*. ويجب ان تكتمل هذه العملية عند عنصر ١١٢ (ما بعد الزئبق (eka-mercury) ثم تملأ أفلاك *7p* من عنصر ١١٣ الى ١١٨ الذي يجب أن يكون عنصراً خاملاً آخر. والعناصر ١١٩، ١٢٠، ١٢١ يجب أن تنتمي الى مجموعات IA، IIA، IIIB. وأول اثنان منهما سيكون لهما بدون شك التوزيع الالكتروني 8_s^1، 8_s^2. واذا كانت العناصر التالية موازية لمشابهاتها الأخف، فيجب أن نتوقع أن يستقبل العنصر ١٢١، ما بعد الاكتينيوم، الكترونا واحد في فلك *7d* وأن تستمر العناصر التالية (ما بعد الاكتينات (eka-actinides في تعبئة أفلاك *6f*. ولسوء الحظ، فاننا نعرف فقط القليل جدا عن مستويات الطاقة النسبية لهذه الذرات الفرضية، باستثناء معرفتنا بأنها ستكون متقاربة جدا. ولذا فمع أن الشكل (٢ - ١٣)* يتوقع نظام ملء الأفلاك: (الخ...*8s,5g,6f,7d,8p*) الا أن من غير المعروف ان هذا النظام سيتبع أم لا. وتبين الحسابات[٤٦] أن المستويات متقاربة جداً لدرجة يمكن معها أن تحصل توزيعات الكترونية «مختلطه» (مشابهة للتوزيع

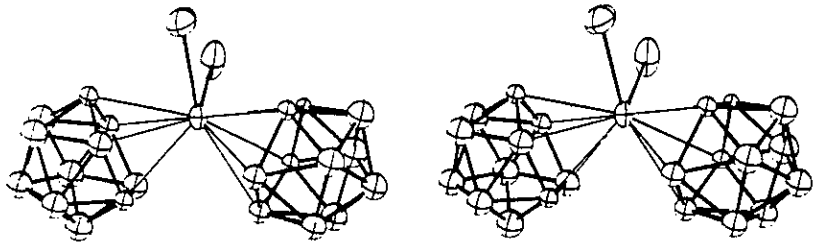
(٤٦) J. T. Waber, D. T. Cromer, and D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, **51**, 664 (1969); W. Greiner and B. Fricke, *Phys. Letters*, **30B**, 317 (1969); J. B. Mann and J. T. Waber, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2397 (1970); B. Fricke, W. Greiner, and J. T. Waber, *Theoret. Chim. Acta* (Berl.), **21**, 235 (1971); B. Fricke and J. T. Waber, *J. Chem. Phys.*, **57**, 371 (1972).

* الجزء الاول.



الشكل (١٦ - ١٤): البناء الجزيئى لمعقد أحادي هابتو / خماسي هابتو سايكلوبنتا دينيل ثوريوم. روابط سيجما مرسومة بخط غامق للتأكيد.

من: *E.C.Baker et al.,J.Am.Chem.Soc.*,96,7586 (1974)

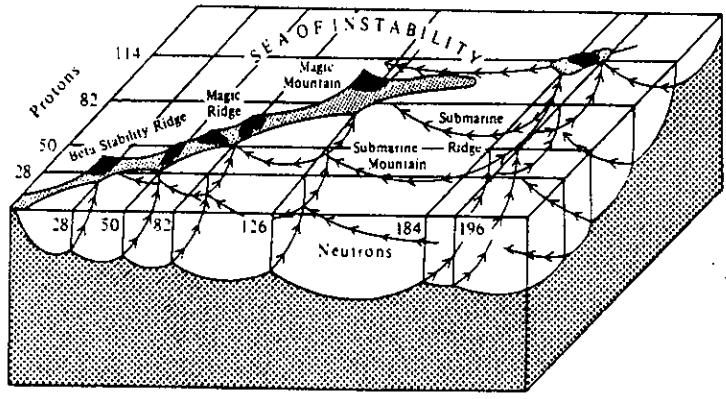


الشكل (١٦ - ١٥): منظر مجسم لمعقد dicarbillyluranium(IV) dichloride

من: F.R.Fronczek, G.W. Halsteaf,and K.R. Raymond, *J.Am. Chem. Soc.*, 991760 (1977)

$5d^1 4f^n$ في اللانثانـــات) مثـــل $8_5^2 6f^1 Sg^n$ أو $8_5^2 7d^1 6f^3 Sg^n$.

ولهذا السبب فان من غير المجدي ان نتوقع وجودا منفصلا لسلسلتين $6f^{14}$ و $5_g{}^{18}$. وقد اقترح سيبورغ[٤٥] أن السلسلتين تتحدان لتكونا سلسلة اكبر فيها ٣٢ عنصرا وتسمى سلسلة الاكتينات العظمى (superactinides)، ويبين الشكل (١٦ - ١٧) صيغة سيبورغ المعدلة للجدول الدوري حيث تكون عناصر *6f* و 5_g سلسلة طويلة جدا من العناصر الانتقالية الداخلية متبوعه (فرضيا) بسلسله من عشرة عناصر انتقالية



الشكل (١٦ ـ ١٦): مناطق ثبات النوى المعروفة والمتوقعة محاطة ببحر من اللاثبات.
من: G.Seaborg, *J.Chem. Educ.*46,626 (1969).

(١٥٤ ـ ١٦٢) تمتلىء فيها أفلاك *7d*.. الخ. وبذلك تكون النواه ذات الرقم السحري ١٦٤ مشابهة للرصاص[٤٧]. (رصاص مضاعف) (dvi-lead).

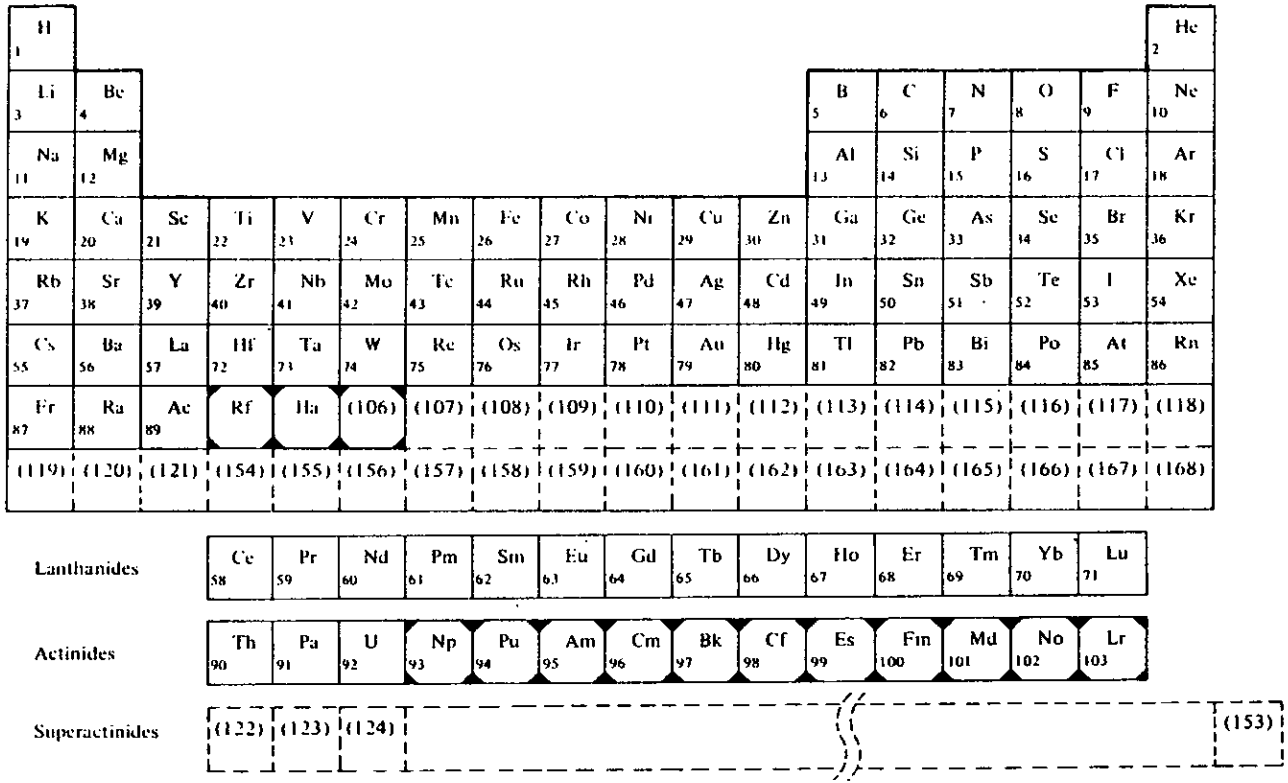
ومع أن الكثير مما تقدم لا يعدوان يكون تخيلات، الا أنه من ناحية كيميائية لا يختلف عما قام به مندليف بخصوص عنصر جاليوم (Gallium) (ما بعد الالمنيوم eka-aluminium) وعنصر جرمانيوم (germanim) (ما بعد السليكون eka-silican). وتنحصر التخيلات في امكانية أو احتمال ثبات النوى التي تحتوي بروتونات الى حد يصل الى ضعف العدد الموجود في أثقل النوى الثابته. وتقع الأخيرة خارج نطاق الكيمياء غير العضوية، الا أن اصطناع وتمييز بعض هذه العناصر سيكون موضع ترحيب.

وقد توقع كيللر[٤٨] (Keller) وزملاؤه وجروسيه[٤٩] (Grosse) خصائص بعض عناصر ما بعد لورانسيوم. فمثلا يجب أن يشدد على «تأثير الزوج الخامل» (inert pair effect) بحيث تكون حالات التأكسد الاكثر ثباتا لعنصر ما بعد

(٤٧) بما أن العدد الذري للعنصر ١٦٤ سيكون تماما ضعف العدد الذري الرصاص (٨٢) فقد اقترح أن يسمى مضاعف الرصاص (zwei blei)!

(٤٨) O. L. Keller, Jr., J. L. Burnett, T. A. Carlson, and C. W. Nestor, Jr., *J. Phys. Chem.*, 74, 1127 (1970); O. L. Keller, Jr., C. W. Nestor, Jr., T. A. Carlson, and B. Fricke, *ibid.*, 77, 1806 (1973); O. L. Keller, Jr., C. W. Nestor, Jr., and B. Fricke, *ibid.*, 78, 1945 (1974); O. L. Keller, Jr., and G. T. Seaborg, *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, 27, 139 (1977).

(٤٩) A. V. Grosse, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 509 (1965).



الشكل (١٦ ـ ١٧): الصورة المطولة للجدول الدوري وسعت لتتضمن عناصر ما بعد اليورانيوم الفرضيه. المربعات ذات الزوايا المظلله تمثل العناصر المصطنعه والمربعات التي لا تحتوي إلا الأرقام تمثل العناصر غير المكتشفة.

معدل عن: G.Seaborg, *J.Chem. Educ.* 46, 626 (1969).

الثاليوم (eka-thalium) وما بعد الرصاص (eka-lead) وما بعد البزموت (eka-bismuth) + ١، +٢، + ٣ على التوالي. ولامكانية اصطناع عناصر بأعداد ذرية في منطقة ١٦٤ أهمية كبيرة. وكما نوقش في الفصل السابع عشر فان العناصر التي تلي التعبئة الكليه لكل نوع من الافلاك (مثلا $3d^{10}4f^{14}2p^{6}$) تظهر خواص «شاذة» ولذا فان الخواص الكيميائية لعنصر ما بعد الرصاص (dvi-lead) ستكون موضعا للاهتمام بنفس المستوى.

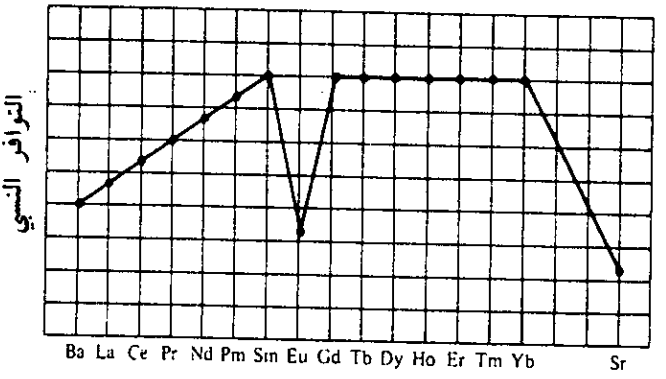
PROBLEMS — اسئلة

(١٦ - ١) (أ) ناقش الوجوه التي تتشابه فيها عناصر الاكتينات مع مجانساتها من اللانثانات.

(ب) ناقش الوجوه التي تشبه فيها الاكتينات بدرجة اكبر العناصر الانتقالية العادية.

(١٦ - ٢) يبين الشكل (١٦ - ١٨) نسبة وجود اللانثانات والباريوم والسترونتيوم (strontium) في بعض العينات القمرية. بدون الدخول في تعقيدات الجيوكيمياء، اقترح أسبابا قد تقنعنا بأن سلوك اليوربيوم قد لا يكون شاذا كما يظهر للوهلة الاولى.

K.Rankama and T.G. Shama, «Geochemistry», The Univeristy of Chicago Press, Chicago, 1450, P.529.



الشكل (١٦ - ١٨): منحنى نموذجي للوجود النسبي لبعض عينات القمر.

معدل عن: *H. Watika and R.A. Science*, **170**, 969 (1970)

(١٦ ـ ٣) اقترح سببا ممكنا للانحراف السالب لـ الفا ـ سيريوم (α-Cerium) في الشكل (١٦ ـ ٢).

(١٦ ـ ٤) تفضل نظارات دايديميوم (Didymium) (خليط من Pr و Nd) عند العمل بالزجاج لامتصاص اللمعان المتسبب عن الصوديوم. فسر لماذا تكون مثل هذه النظارات مناسبة اكثر من نظارات مصنوعة من Tl^{+3} مثلا.

(١٦ ـ ٥) (أ) اقترح سيبورغ أن العنصر ١٦٨ يجب أن يوصف كسائل خامل وليس كغاز كخامل. فسر.

(ب) من تفحص العلاقة القطرية كيف يمكن أن يعد العنصر ١٦٨ كأنه «فلز خامل» تقريبا.

(١٦ ـ ٦) يعتقد الكيميائيون الجيولوجيون أحيانا أن أيونات Ln^{+3} مشابهة لايونات Ca^{+2}، ناقش الاسباب وراء مثل هذا التشابه بين Ln^{+3} و Ca^{+2}. هل هناك اختلافات جديرة بالملاحظة؟ في أي الوجوه يستطيع الكيميائيون الجيولوجيون استغلال هذا التشابه؟

(١٦ ـ ٧) منذ عهد طويل ولغاية الآن والنقاش متصل حول ما اذا كانت أفلاك *4f* ذات علاقة أو مسؤولية عن ظاهرة ملاحظة معينه. ناقش كيف يمكن أن يوفر استخدام Y^{+3} الدليل لاجابات على أسئلة من هذا القبيل.

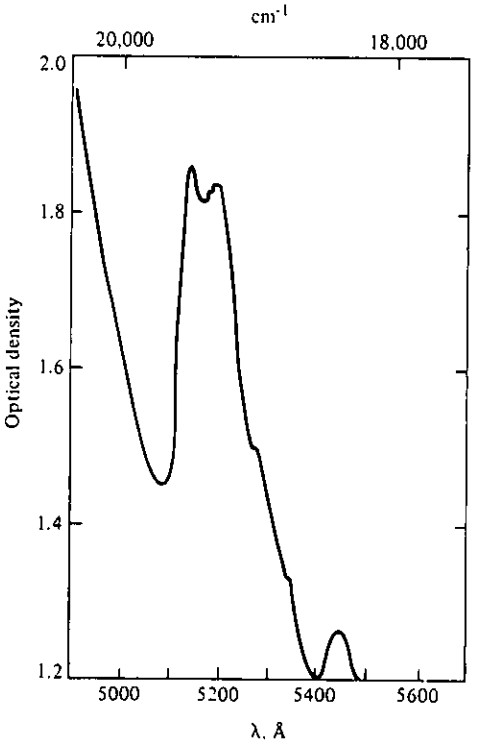
(١٦ ـ ٨) استنتج من دراسة أطياف الكتلة لمركبات $Lncp_3$

G.G.Devatykh *et al.,Dokl. Akad. Nauk.S.S.S.R.*, 1094 (1973).

ان قوة رابطة فلز ـ متصلة تتناقص بزيادة العدد الذري للانثانات. هل كنت تتوقع ذلك؟ ناقش ذلك وأعط تفسيرات ممكنة.

(١٦ ـ ٩) يبين الشكل (١٦ ـ ١٩) جزءا من طيف $K[Am(COT)_2]$ في رباعي هيدرو فيوران. قارن هذا الطيف مع ذلك المبين في الشكل (١٦ ـ ٧) لأيونات $Am(H_2O)_n^{+3}$ أهمل الكتف الظاهر الى اليسار، ومرجعه امتصاصات انتقال الشحنة. قارن بعناية التردد وشكل شريط الامتصاص الرئيسي. ما دلالة ذلك بالنسبة للربط؟

D.G.Karraker,*J.Inorg.Nucl.Chem.* 39,87 (1977).



الشكل (١٦ ـ ١٩): طيف الامتصاص لمعقد $K[Am(COT)_2]$ بين ٥٠٠ ـ ٦٠٠ نانومتر (٥٠٠٠ ـ ٦٠٠٠ أنجستروم). الكتف الايسر عباره عن امتصاص لانتقال الشحنة.

من: D.G. Karraker, *J.Inorg. Nucl.Chem.* **39**, 87 (1977)

الفصل ١٧

التشابه الدوري

Periodicity

من اكثر الجوانب اثارة وأكثر المشاكل صعوبة في الكيمياء غير العضوية تنوع التفاعلات والبناءات التي نواجهها خلال دراستنا لما يزيد عن مئة عنصر. والتحدي الذي نواجهه يكمن في مقدرتنا على التعامل مع كيمياء البورون، وفلوريدات الغازات النبيلة، والحديدوسين، ومركبات اللنثانوم، دون ايجاد مجموعة منفصلة من القواعد والنظريات لكل عنصر. وقد كان لجدول الترتيب الدوري، الذي مضى على وضعه أكثر من مئة عام[1]، الفضل في أن الكيميائي غير العضوي لم يدفعه اليأس الى الاستسلام. وبالنظر لأهميته الكبيرة في مقارنة خواص العناصر فقد وضعت كتب كامله حول هذا الموضوع[2]. ويعتبر جدول الترتيب الدوري ضرورياً جداً، بحيث لا يعتبر أي كتابٍ في الكيمياء العامة مكتملاً دون مناقشة للانماط الملخصة في الفصل ٢* (ص ٤٧ - ٦٣ ج ١) ولكن لسوء الحظ فانه غالباً ما يعطى الانطباع بأن جميع الصفات الدورية تتغير تدريجياً وبشكل منتظم.

الأنماط الرئيسية (Fundamental Trends)

لقد نُوقشت هذه الأنماط في الفصل ٢*، ويمكن تلخيصها كما يأتي: خلال عائلة معينة، هناك تزايد في الحجم وتناقص في طاقة التأين والألفة الالكترونية والسالبية .... الخ، وأما زيادة العدد الذري خلال دورة معينة فتؤدي الى زيادة موازية في طاقة التأين والألفة الالكترونية والسالبية، ولكنها تؤدي الى تناقص في الحجم. كما أن التغير في العدد الذري المؤثر خلال دورة ما، يكون منتظماً بصورة تدريجية، إلا أن الدورات المختلفة تختلف في أطوالها (٨ و ١٨ و ٣٢ عنصراً). وتعتمد صفات العنصر على الدورة التي يتبع لها ٨ أو ١٨ أو ٣٢. ومن الأمثلة الجيدة على ذلك، التشابه في الخواص بين هافنيوم وتنتالوم وتنجستون ورينيوم وبين زركونيوم ونيوبيوم وموليبدنـوم وتكنيشيوم، على التوالي، وهذا التشابه ناتج عن التقلص اللنثاني (Lanthanide contraction) (انظر الفصل ١٢). وهناك تأثيرات مشابهة

---

(١) وضع ديمتري مندليف (Dimitri Mendeleev) ولوثر ماير (Lother Meyer) عام ١٨٦٩ أول تصنيفات دورية للعناصر. يحتوي المرجع J. W. van Spronsen, "The Periodic System of Chemical Elements," Elsevier, Amsterdam, 1969. على مناقشة لجدول الترتيب الدوري في الاحتفال المئوي لظهوره.

(٢) R. Rich, "Periodic Correlations," Benjamin, New York, 1965. R. T. Sanderson, "Chemical Periodicity," Van Nostrand-Reinhold, New York, 1960. The latter book was rewritten but kept the periodicity theme and appeared under the title "Inorganic Chemistry" in 1967.

* الجزء الأول

نتيجة لتعبئة أفلاك *d* يشار اليها نادراً بالتقلص السكانداني «Scandide» نسبة الى سكانديوم). ويؤثر غياب أفلاك *d* على انتظام الخواص في الفلزات الأخف من الصوديوم. ويؤدي ذلك الى انقطاع استمرارية الخواص ما بين عناصر الدورة الثانية F-Li، والعناصر التي تقع تحتها.

الشواذ في الدورتين الاولى والثانية
FIRST AND SECOND ROW ANOMALIES

تختلف العناصر العشرة الأولى كثيراً، ومن جوانب متعددة، عن باقي العناصر. ويعتبر الهيدورجين مثالاً تقليدياً ـ فهو لا ينتمي للعناصر القلوية ولا للهالوجينات مع أن له بعض الخواط المشتركة مع الفلزات القلوية. فهو مثلها يوجد في حالة التأكسد +١، مع أن أيون H^+ المعزول ليس له وجود كيميائي[٣]، وهكذا يميل الهيدروجين لانشاء روابط تساهمية ذات خواص أكثر شبهاً بروابط الكربون منها بروابط الفلزات القلوية. ويشترك الهيدروجين مع الهالوجينات في حالة تأكسد −١، الى حد أنه يكون أيضاً أيون الهيدريد، H^-، الذي لا شك في أنه فصيله كيميائية تثير العجب. فخلافاً للبروتون الشاذ بسبب حجمه المتناهي في الصغر، فإن لأيون الهيدريد حجماً كبيراً غير عادي، فهو أكبر من أي أيونات هاليد باستثناء اليوديد![٤]. ومصدر هذا التناقض، هو قصور البروتون الوحيد عن السيطرة على الالكترونين المتنافرين. وبما أن أيون الهيدريد كبير، وعالي الاستقطاب، فانه ليس امتداداً للنمط الملاحظ في صغر الحجم وزيادة القاعدية والقساوة ما بين I^- و F^-.

وتختلف عناصر الدورة الثانية أيضاً عن العناصر التي تقع تحتها. فمثلاً يعتبر الليثيوم شاذاً عن العناصر القلوية، ويشبه الماغنسيوم اكثر من شبهه لعناصر مجموعته. وبالمقابل، نلاحظ في المجموعة IIA أن البيريليوم يشبه الألمنيوم اكثر مما يشبه باقي عناصر الاتربه القلويه. وسوف نناقش سبب هذا التأثير فيما بعد. وفي السابق وصف الفلور بأنه

---

(٣) غالباً ما يشير الذين لا يوافقون على كتابة الصيغة H_3O^+ الى أن عدد التميه لأيون H^+ غير مؤكد، والى أن «جميع الأيونات تتميه في المحلول». وفي اعتبار H^+ (بدلاً من H_3O^+) كأيون موجب على غرار Na^+ مثلاً، فاننا نساوي بين الجسيمات النووية والذرات، بينما عامل الاختلاف بينهما يساوي حوالي ١٠^٥.

(٤) راجع الجدول (٣ـ٥). وللتأكد يُذكر أن وجود أيون هيدريد غير مستقطب أقل احتمالاً حتى من وجود أيون سالب غير مستقطب من نوع آخر، ولكن في حدود معنى أنصاف الاقطار الأيونية فان ذلك قد يكون افضل تقدير لحجم أيون الهيدريد الحر.

«هالوجين فائق» بسبب الاختلافات بينه وبين باقي عناصر مجموعة VII A.

وأحد الاختلافات الواضحة بين العناصر من Li وحتى F وبين العناصر التي تقع تحتها هو القوة على جذب الالكترون. فالفلور مثلاً أنشط بكثير من الكلور أو البروم أو اليود، والليثيوم أقل نشاطاً من العناصر التي تقع تحته[٥]. وهكذا، فان اكثر عنصر سالبية وأصغر عنصر في كل عائلة هو عنصر الدورة الثانية.

وقد نُوقشت قدرة أيون Li^+ العالية على احداث الاستقطاب في الفصل ٣* فبسبب حجمه الصغير، وسالبيته العالية، يؤدي هذا الأيون الى عدم ثبات الأملاح، التي تكون ثابته لغيره من العناصر القلويه.

$$2LiOH \xrightarrow[\text{red heat}]{} Li_2O + H_2O \qquad (١ - ١٧)$$

$$2NaOH \xrightarrow[\text{red heat}]{} \text{No reaction} \qquad (٢ - ١٧)$$

$$2LiSH \longrightarrow Li_2S + H_2S \qquad (٣ - ١٧)$$

$$Li_2CO_3 \longrightarrow Li_2O + CO_2 \qquad (٤ - ١٧)$$

وبالعكس، فان أيون الهيدريد ذا القابلية العالية للاستقطاب، يكون رابطة تساهمية قوية، ويكون مركبه مع الليثيوم اكثر مركباته ثباتاً.

$$LiH \xrightarrow{\text{حراره}} \text{لا تفاعل} \qquad (٥ - ١٧)$$

$$2NaH \xrightarrow{\text{حراره}} Na_2 + H_2 \qquad (٦ - ١٧)$$

العلاقة القطرية (The diagonal relationship)

لقد ذكر سابقاً أن هناك تشابهاً كبيراً بين عناصر Li و Mg، Be و Al، C و P، وبين «عناصر قطريه» أخرى، وذكر أن هذا التشابه قد يعود الى العلاقة بين الحجم والشحنه[٦]. ومن الأمثلة على هذا التشابه ما يلي:

ليثيوم ـ مغنيسيوم: هناك مجموعة كبيرة من الكيلات واريلات الليثيوم اهميتها للكيمياء العضوية كأهمية محاليل جرينيار (Grignard Reagents) تماماً. وخلافاً

(٥) يتم التغلب على خمول الليثيوم الذاتي في المحاليل المائية بتميه طارد للحرارة لأيون Li^+ الصغير جدا. ولكن رغم ذلك، فان الليثيوم عموماً فلز اقل نشاطاً من Na او K او Rb او Cs.

(٦) انظر ص ١٣٦ الجزء الأول.

* الجزء الأول

لعناصر Na و K و Rb و Cs، ولكن في تشابه مع Mg، فان الليثيوم يتفاعل مباشرة مع النيتروجين ليكون النيتريد:

$$3Li_2 + N_2 \longrightarrow 2Li_3N \qquad (٧ - ١٧)$$

$$6Mg + 2N_2 \longrightarrow 2Mg_3N_2 \qquad (٨ - ١٧)$$

وأخيراً، فان ذائبية عدد من مركبات الليثيوم تشبه ذائبية أملاح المغنيسيوم المماثلة اكثر مما تشبه ذائبية املاح الفلزات القلوية الأخرى.

بيريليوم - المنيوم: يشبه هذان العنصران بعضهما بعضاً من جوانب عدة. فهما متشابهان في القوة الدافعة الكهربائية للتأكسد ($\mathscr{E}^0_{Be}$ = ١,٨٥، $\mathscr{E}^0_{Al}$ = ١,٦٦)، ومع أن تفاعلاتهما مع الحوامض مفضلة من ناحية ديناميكية حرارية، إلا أنها بطيئة، خصوصا اذا كان السطح مغطى بطبقة أوكسيد. والتشابه في الجهد الأيوني[٧] لأيونيهما مدهش (Be^{+2} = ٦,٤٥، Al^{+3} = ٦,٠٠) مما يترتب عليه تشابه الأيونين في القدرة على احداث الاستقطاب وفي خواصهما الحامضية. فمثلاً، نجد أن كربوناتهما غير ثابتة، وان هيدروكسيداتهما تذوب بسهولة في فائض من القاعدة، وأن الحامضية اللويسيه للهاليدات متشابهة.

بورون - سيليكون: يختلف البورون عن الالمنيوم في انه لا يظهر أية خواص فلزية، وهو يشبه السيليكون الى حد اكبر. فكل من البورون والسيليكون مثلاً يكون هيدريدات متطايره ونشطه جداً، في حين أن هيدريد الالمنيوم ماده مبلمره. وتتميأ هاليدات البورون (ما عدا BF_3) والسيليكون لتكون حامضي بوريك وسيليسيك على التوالي. وهناك بعض الشبه بين كيمياء البورات والسيليكات فيما يخص الاوكسجين.

كربون - فوسفور، نيتروجين - كبريت، اوكسجين - كلور: لا تظهر جميع هذه العناصر أية خواص فلزية، وليس لنسب الشحنه الى الحجم دلالة تذكر. ولكن، نلاحظ أن سالبيات هذه العناصر تظهر تشابهاً قطرياً كبيراً[٨]:

C = 2.55 — N = 3.04 — O = 3.44 — F = 3.98

Si = 1.90 — P = 2.19 — S = 2.58 — Cl = 3.16

ومن الجدير بالملاحظة، أن التشابه في السالبيات ليس قريباً كالتشابه الكبير في

(٧) انظر ص ١٣٦ الجزء الاول

(٨) هذه هي قيم سالبيات باولنج الكيميائية الحرارية بدلاً من تلك المبنية على طاقة التأين والالفة الالكترونية. وقد وقع الاختيار على القيم التجريبية حتى نتجنب اختيار التهجين المناسب.

الجهود الأيونية للأيونين Be^{+2} و Al^{3+}. ونلاحظ دائماً أن سالبية العنصر الأثقل في الزوج القطري أقل، مع أن التأثير القطري يبقى واضحاً. فمثلاً، عندما نفكر ببعض العناصر التي تشبه الكربون، نجد أن الفوسفور اختيار موفق، بمثل درجة السيليكون، وأن هذا التشابه يبلغ حداً يسمح لنا بالانطلاق منه لمناقشة أبرز الفروق.

استعمال أفلاك *d* من قبل اللافلزات

(THE USE OF *d* ORBITALS BY NONMETALS)

من الواضح أن العناصر من Li وحتى F تقتصر على استخدام أفلاك *s* و *p*، في حين أن عناصر الدورات التاليه، كدورة Na وحتى Cl يمكنها استعمال أفلاك *3s* و *3p* و 3d. وهذا يتيح للعناصر الأثقل فرص ترابط لا تتمتع بها العناصر الأخف من نفس المجموعة. وهناك بعض الخلاف حول مدى استخدام افلاك *d* من قبل هذه العناصر، وسنورد بعض الأدلة التجريبية أولاً ثم نورد بعض التفسيرات النظرية.

الادلة التجريبية على روابط سيجما تدخل فيها أفلاك *d*

(Experimental evidence for Sigma bonds involving d orbitals)

لقد ثبت ان عناصر الدورة الثانية Li الى F تبدي تكافؤاً أقصى مقداره ٤[٩]. وهو يقابل تهجيناً أقصى هو sp^3. وبالعكس، نلاحظ أن لعناصر الدوره الثالثة وما بعدها اعداد تناسق ٥ و ٦ و ٧ (الجدول ١٧ - ١) مما يتفق واستخدام افلاك *d*.

وأما العامل الثاني الذي يؤثر على عدد التناسق والذي لا يتطلب افتراض مساهمة أفلاك *d* فهو عامل الحجم. فمثلاً، نتوقع زيادة في عدد التناسق كلما انتقلنا من أعلى الى أسفل خلال جدول الترتيب الدوري، وهذا ما نلاحظه بالفعل. وهكذا، فان عدد روابط سيجما التي يستطيع عنصر لافلزي انشاءها يتحدد بعدد المجموعات التي يمكن ترتيبها حول الذرة المركزية تماماً كما تحدده الأفلاك المتوفره.

---

(٩) يمتلك كل من الليثيوم والبيريليوم في الحالة الغازية اعداد تناسق اعلى من ٤ كما هو الحال لغاز البورون في الهيدريدات المعقدة. وفي كل مثال من هذه الامثلة يحدث ترابط متعدد المراكز ولا يمكن استخدام مفهوم الروابط ذات الاتجاه المحدد.

الادلة التجريبية على ترابط باي: Experimental Evidence for Pi Bonding, The Phosphorus - Oxygen bond in phosphoryl conpounds الرابطة بين الفوسفور والاوكسجين في مركبات الفوسفوريل

تواجهنا في حالة ترابط باي المشكلة القديمة في التأكد من وجود الرابطة. فمثلاً، نستطيع استنتاج وجود رابطة سيجما عندما نجد عنصرين على مسافة اقل بكثير من المجموع الحسابي لنصفي قطر فان ديرڤال لهما. لكن الكشف عن رابطة بـــاي يعتمـــد على معايير اكثر دقة مثل: قصر الرابطة أو قوتها غير العادية أو ثبات ملحوظ لتوزيع الكتروني معين.... الخ، وهي بيانات عمليه قد لا تكون حاسمه.

ومن الأمثلة التي تظهر ترابط باي بوضوح اكاسيد الفوسفور. فمثلاً، نلاحظ أن جميع الفوسفينات الثالثية غير ثابته حيث تتأكسد الى اكاسيد الفوسفور:

$$2R_3P + O_2 \longrightarrow 2R_3PO \qquad (٩ - ١٧)$$

ويحدث تفاعل التأكسد بسهولة كبيرة بحيث أنه يجب حماية الفوسفينات الأولية من اوكسجين الجو. ومع أن مركبات ثلاثي اريل فوسفين أكثر ثباتاً فيما يتعلق بالتأكسد، الا أنها قابلة للتأكسد بسهولة أيضاً:

$$\phi_3P \xrightarrow[KMnO_4]{HNO_3 \text{ or}} \phi_3PO \qquad (١٠ - ١٧)$$

وبالعكس لا تتطلب الأمينات الأولية حماية من الجو، وإن كان من الممكن اكسدتها:

$$R_3N + HOOH \longrightarrow [R_3NOH]^+OH^- \xrightarrow{-H_2O} R_3NO \qquad (١١ - ١٧)$$

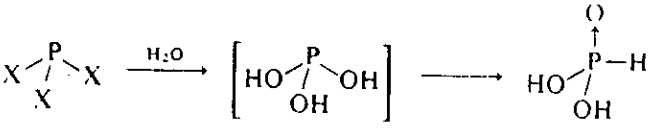
ولكن، اكاسيد الامينات تتفكك بالتسخين:

$$Et_3NO \xrightarrow[\text{حرارة}]{} Et_3NOH + CH_2{=}CH_2 \qquad (١٢ - ١٧)$$

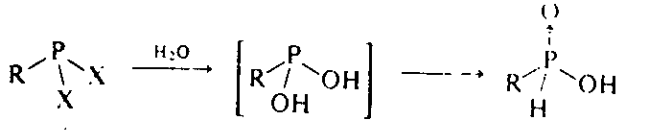
وتفاعل التفكك هذا لا يحدث في حالة أكاسيد الفوسفينات الثابته حرارياً. وفي الحقيقة فقد ذكر أن «لأكاسيد الفوسفينات الثالثية سمعة عالية في أنها أعلى البناءات الكيميائية ثباتاً بين مركبات الفوسفور العضوية»[١٠]، فلا تختزل هذه المركبات حتى عند تسخينها مع فلز الصوديوم. ويعد ميل الفوسفور لانشاء رابطة P→O أو P=O من أهم

(١٠) J. R. Van Wazer, "Phosphorus and Its Compounds," Wiley (Interscience), New York, 1958, Vol. I, p. 287.

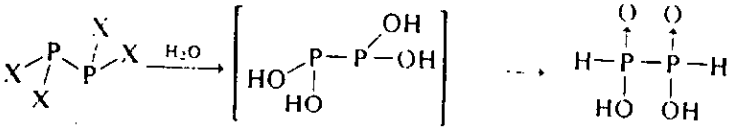
القوى المحركة في كيمياء الفوسفور، ويمكن استخدامه في تعليل بناءات مركبات الفوسفور، والتنبؤ بتفاعلاتها. فمثلا، توجد حوامض الفوسفور الدنيا في بناءات رباعية التناسق، مع أنها تحضر بتميؤ هاليدات ثلاثية التناسق:



(١٣ - ١٧)

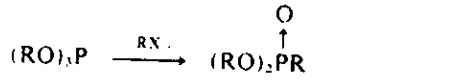


(١٤ - ١٧)



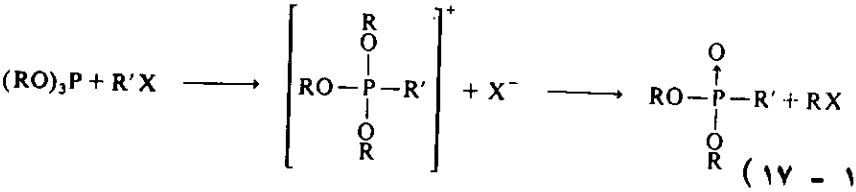
(١٥ - ١٧)

وميل الفوسفور هذا لانشاء روابط P=O يعد أيضاً أساساً لتفاعل اربوسوف (Arbusov) الذي يوصف كواحد من أهم التفاعلات المفيدة في كيمياء الفوسفور العضوية[١١]. والتفاعل النموذجي يشمل إعادة ترتيب بناء ثلاثي الكيل فوسفين الى فوسفونات.



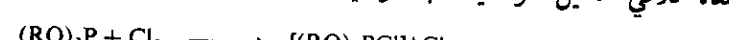
(١٦ - ١٧)

واذا استبدلت الكميات الحفّازة من RX في المعادلة (١٧ - ١٦) بكميات مكافئة من R′X، يتضح دور هاليد الكيل في أنه يكون ما يشبه ملح الفوسفونيوم.



(١٧ - ١٧)

وتحدث اكسدة ثلاثي الكيل فوسفيت بالهالوجينات بنفس الطريقة:



(١٨ - ١٧)

(١١) R. F. Hudson, "Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry," Academic, New York, 1965, pp. 135–141, 216. See also R. G. Harvey and E. R. De Sombre, *Topics in Phosphorus Chemistry*, **1**, 57 (1964), M. Grayson and E. J. Griffith, Eds., Wiley (Interscience), New York.

والفرق الأخير بين أكاسيد الأمينات وأكاسيد الفوسفينات هو الاختلاف في قطبية الجزئيات. فالعزم القطبي لاوكسيد ثلاثي ميثيل أمين ١٦,٧ × ١٠$^{-٣٠}$ كولوم. متر (٥,٠٢ D) مقابل ١٤,٦ × ١٠$^{-٣٠}$ كولوم. متر (٤,٣٧ D) لأوكسيد ثلاثي ايثيل فوسفين. ويترتب على هذا الفرق في القطبية ميل اكاسيد الامينات لأن تكون الماءات $R_3NO.H_2O$ وكذلك قاعديتها العالية بالمقارنة مع اكاسيد الفوسفين. ويمكن تحليل الفرق بين تصرفات أكاسيد الأمين وأكاسيد الفوسفين باحتمال حدوث ترابط ارجاعي في اكاسيد الفوسفين. ومع أن أكاسيد الأمين مقتصرة على بناء واحد يحتوي على رابطة N-O التعاونية (dative) ، $R_3N\rightarrow O$ ، فانه يمكن لأكاسيد الفوسفين ان تحصل على مساهمات من ترابط d_π-p_π بين الفوسفور وذرات الاوكسجين:

$$\underset{\text{(I)}}{R_3P^+\rightarrow O^-} \longleftrightarrow \underset{\text{(II)}}{R_3P=O} \qquad (١٧ - ١٩)$$

وتقوي الرابطة المزدوجة في الشكل الطنيني الثاني من الرابطة، وهذا يعلل الثبات غير العادي للرابطة بين الفوسفور والاوكسجين. ويلاحظ أن هذا الثبات الاضافي لا يمكن أن يعود الى طاقة الطنين الأيوني (اقتراح معقول لأن الفرق في السالبية في حالة P-O اكبر منه في حالة N-O) لأن العزم القطبي لمركب النيتروجين اكبر منه لمركب الفوسفور، وهذه نتيجة غير متوقعة تماماً في ضوء اعتبارات السالبية إلا اذا أخذنا بالاعتبار الشكل الطنيني II في المعادلة (١٧ ـ ١٩) والذي من المتوقع أن يؤدي الى عزم قطبي أقل.

وتدعم مقارنة طاقات الروابط أيضاً التفسير السابق. فطاقة تفكك روابط P=O في مركبات متعددة تحتوي على هذه الرابطة تقع في المدى ٥٠٠ ـ ٦٠٠ ك ج/ مول بالمقارنة مع قيم $N\rightarrow O$ الواقعة في المدى ٢٠٠ ـ ٣٠٠ ك ج/ مول[١٢]. وتمثل قيمة طاقة الرابطة $N\rightarrow O$ قيمة مثالية لما نتوقعه من رابطة مفردة، ولكن ٦٠٠ ك ج/ مول أقوى من أية رابطة مفردة معروفة[١٣]. ويبين الفحص الدقيق لقوى روابط P=O المختلفة باستخدام ذبذبات تحت الاحمر الامتطاطية بعض الأنماط المهمة. فمثلاً، في حالة سلسلة من المركبات المتشابهة، مثل أكاسيد الفوسفور فان الذبذبة الامتطاطية

(١٢) R. F. Hudson, "Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry," Academic, New York, 1965, pp. 67–70.

(١٣) انظر الفصل ١٠ ـ ١١ و ص ٥١١ ـ ٥١٢ الجزء الأول.

تزودنا بفكرة عن قوة الرابطة (الجدول ١٧ - ٢)[١٤]. ففي حالة مركبات الفوسفوريل، نلاحظ أن أعلى ذبذبة امتطاطية هي للمركب F_3PO وأقلها بين الهاليدات هي لمركب Br_3PO (مركب اليود غير معروف).

الجدول (١٧ - ٢): الذبذبات الامتطاطية للأشعة تحت الحمراء لبعض مركبات الفوسفوريل.

المركب	$\bar{\nu}_{PO}$ (cm^{-1})	$\Sigma_{z_{MJ}}$
F_3PO	1404	11.70
F_2ClPO	1358	10.75
Cl_3PO	1295	8.85
Cl_2BrPO	1285	8.52
$ClBr_2PO$	1275	8.19
Br_3PO	1261	7.86
ϕ_3PO	1190	(7.2)
Me_3PO	1176	(6.0)

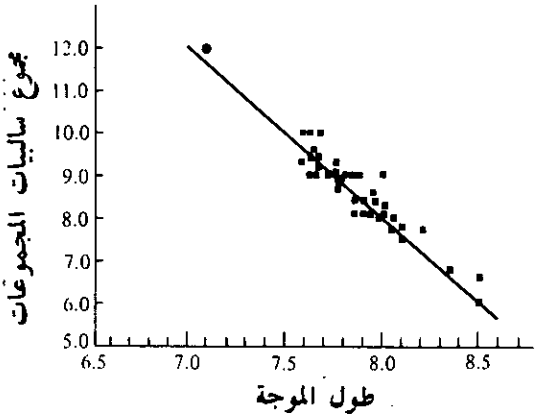
وعند رسم الذبذبات الامتطاطية (على شكل طول الموجه، $\lambda = 1/\bar{\nu}$) بيانياً كدالة لمجموع سالبيات المجموعات البديلة، نحصل على خط مستقيم (الشكل ١٧ - ١). وقد استخدمت هذه العلاقة للحصول على سالبيات المجموعات بأن تستخدم على سبيل المثال، الذبذبات الامتطاطية لأكاسيد الفوسفور، المنسجمة ذاتياً فيما بينها، والمتفقة مع القيم المقاسة بطرق أخرى[١٥] ما عدا في حالة مجموعات مثل $-NH_2$ التي تدخل في مجال المنافسة من أجل ترابط باي[١٦].

وتزودنا المقارنة بين سالبيات المجموعات البديلة وقوة رابطة P=O بدعم لنموذج رابطة باي، ولكنها لا تدعم نموذج وجود رابطة سيجما التعاونية (dative) فقط. ونتوقع أن يقل ثبات الشكل الطنيني II نتيجة لازالة كثافة الكترونية من ذرة الفوسفور.

(١٤) لاحظ أن طاقة التفكك، $O+R_3P-R_3PO$ ليست مقياساً حساساً لطاقة الرابطة P=O، لأن الروابط الثلاثة الباقية قد تقوى أو تضعف خلال عملية التفكك. وبما أن ذبذبة امتطاط IR دالة لثابت القوة k، والكتلة المتوسطة (reduced mass) μ، للجزيء فانه اذا افترض ان الجزيء مكون من ذرة اوكسجين خفيفة تتذبذب مع مجموعة R_3P ذات الكتلة الكبيرة «الثابتة»، تكون الكتلة المتوسطة ثابتة، وبذلك فان التغيرات في الذبذبات سوف تعكس التغيرات المناظرة في ثابت القوة. وفي حالة الجزيئات المشابهة فان ثابت القوة. سيكون متعلقاً بطاقة الرابطة الكلية.

(١٥) انظر الجدول (٤-٦) الجزء الأول.

(١٦) J. V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum, and J. Goldenson, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 5185 (1954). See also M. A. Davis, *J. Org. Chem.*, 32, 1161 (1967) and papers cited therein.



الشكل (١٧ - ١): يبين الشكل العلاقة بين الذبذبة الامتطاطية (ممثلة بطول الموجة) وسالبيات المجموعات البديلة. وتمثل الدوائر الهاليدات في حين تمثل المربعات مركبات P=O الأخرى.
J. V. Bell *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 5185 (1954).

ولكن اذا كان الاوكسجين يدخل في ربط ارجاعي بانشاء رابطة باي من نوع *d-p*، فسوف تقل الشحنة على ذرة الفوسفور، مما يؤدي الى تقوية الرابطة P-O.

وتتفق أطوال الروابط في مركبات الفوسفوريل مع مفهوم صفة الرابطة المزدوجة[١٧]. وفي حالة المركب P_4O_{10}، الذي يمثل أبسط حالة، نلاحظ وجود نوعين من روابط P-O بطولين مختلفين، فهناك اثنا عشر رابطة طويلة نسبياً (١٦٣ بيكمتر) خلال القفص الهيكلي وأربع روابط قصيرة (١٣٩ بيكمتر) تقع بين ذرات الفوسفور وذرات الاوكسجين خارج القفص. ومن المهم ملاحظة أن نسبة أطوال هذين النوعين من الروابط (حوالي ٠,٨٥) تساوي تقريباً نسبة أطوال C=C الى C-C أو C=O الى C-O.

وايليدات الفوسفونيوم[١٨]، $R_3P\ CH_2$، من المركبات المتعادلة الكترونياً مع أكاسيد الفوسفور. وكما هو الحال للأكاسيد، هناك شكلان طنينان:

$$R_3\dot{P}-\bar{C}H_2 \longleftrightarrow R_3P=CH_2 \qquad (١٧ - ٢٠)$$
(I) (II)

وهما يساهمان في ثبات ايليدات الفوسفونيوم، ولكن ذلك لا يحدث في حالة ايليدات الأمونيوم، $R_3N^+-CH_2^-$ المشابهة. وهذا الفرق يظهر في نشاطها. فمثلاً،

(١٧) إن المناقشة الكاملة، بما في ذلك الصفة الأيونية الجزئية، أطول من أن تقدم هنا، انظر
R. F. Hudson, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 5, 347 (1963), and K. A. R. Mitchell, *Chem. Rev.*, 69, 157 (1969).

(١٨) طريقة التسمية هذه غير موفقة لأن الاسم اونيوم (onium) الذي استعمل للايليدات يركز الاهتمام على الطبيعة القطبية (البناء الطنيني I)، في حين يبدو أن اسماً مثل اوكسيد فوسفين (-ine oxide) يركز بشكل اكبر على الطبيعة التساهمية (البناء الطنيني II). ومن ناحية الالكترونات، فان كلا النوعين من الجزيئات هجينات طنينية للبناءات I و II.

نلاحظ أن إيليدات الامونيوم ذات قاعدية ونشاط واضحين على وجه العموم، في حين أن ايليدات الفوسفونيوم أقل بكثير في قاعديتها ونشاطها، حتى أن عدداً منها ضعيفة القاعدية إلى درجة أنها لا تستطيع أخذ بروتون من الماء، فهي في الحقيقة لا تذوب في الماء إلا بوجود حوامض قوية[١٩].

الدليل من زوايا الروابط: (Evidance from bond angle)

يتخذ جزيء ثلاثي ميثيل أمين بناءً هرمياً يشبه الى حد بعيد بناء الامونيا حيث أن الزاوية $CH_3\text{-}N\text{-}CH_3$ ١٠٧,٨°+١°. وبالعكس نجد أن بناء ثلاثي سيليل أمين مستو. ومع أن من المتوقع أن يؤدي التأثير المجسامي لمجموعات سيليل الكبيرة الى انفتاح الزوايا، إلا أنه يبدو أن من الصعب أن تجبر هذه التنافرات زوج الالكترونات المنفرد على ترك فلك sp^3 الرابع لتجعل الجزيء مستوياً تماماً (لاحظ أنه حتى في ϕ_3N تكون زوايا الروابط ١١٦°). ويبدو من المحتمل أن زوج الالكترونات المنفرد هنا يحتل فلك p النقي على ذرة النيتروجين، لأن باستطاعة الأفلاك على ذرات السيليكون الثلاثة أن تتداخل معه ومن ثم تعمل على انتشار زوج الالكترونات المنفرد على النظام بأكمله (الشكل ١٧ - ٢).

ويمكن الحصول عله نتائج مشابهة تقريباً بمقارنة زوايا الروابط في ايثرات وايسوثيوسيانات سيليل وميثيل (الشكلين ١٧ - ٣ و ١٧ - ٤ على التوالي). فمثلاً، نلاحظ في حالة ميثيل ايثر أن تهجين ذرة الاوكسجين هو sp^3 مع وجود زوجين من الالكترونات على الاوكسجين بينما نجد أن التهجين في ثنائي سيلوكسان هو sp^2 تقريباً مع وجود ترابط باي. وبنفس الطريقة، نجد أن جزيء ايسوثيوسيانات ميثيل $CH_3\text{–}NC\text{=}S$، يحتوي على زوج الكترونات منفرد ومتمركز على ذرة النيتروجين، وهكذا يكون الجزيء منحنياً (تهجين sp^2N تقريباً)، ولكن انتشار زوج الالكترونات المنفرد هذا نتيجة لترابط باي الارجاعي مع ذرة السيليكون في $H_3sI\ N\text{=}C\text{=}S$، يؤدي الى بناء خطي لهذا الجزيء.

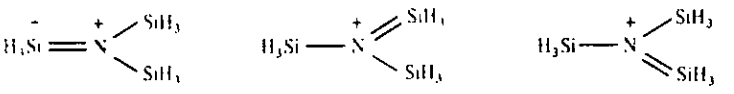
ويدعم افتراض انتشار زوج الالكترونات المنفرد في مركبات السيليكون السابقة الذكر، ضعفَ قاعدية هذه المركبات بالمقارنة مع مركبات الكربون المناظرة. وضعف القاعدية هذا معاكس لما هو متوقع من تأثيرات السالبية التي تعمل عبر نظام ترابط سيجما، لأن ذرة السليكون أقل سالبية من ذرة الكربون. وينسجم هذا مع

(١٩) A. W. Johnson, "Ylid Chemistry," Academic, New York, 1966.

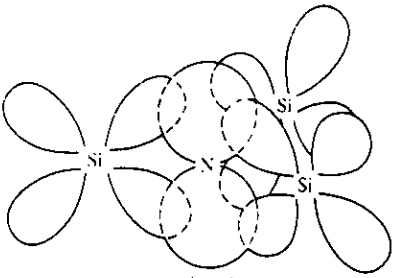
تفاعل حامض ـ قاعدة لويسيه داخلي بين ازواج الالكترونات المنفردة، لذرتي النيتروجين والاوكسجين وأفلاك *d* الفارغة المستقبله للالكترونات على ذرة السيليكون. ومن الناحية العملية يتضح ضعف القاعديه من عدم وجود نواتج اضافة بين ثنائي سيلوكسان و BF_3 و BCl_3:

$$(CH_3)_2O + BF_3 \longrightarrow (CH_3)_2O \rightarrow BF_3 \qquad (١٧ - ٢١)$$

$$(SiH_3)_2O + BF_3 \longrightarrow \text{No adduct} \qquad (١٧ - ٢٢)$$

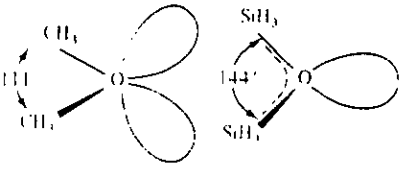


(أ)

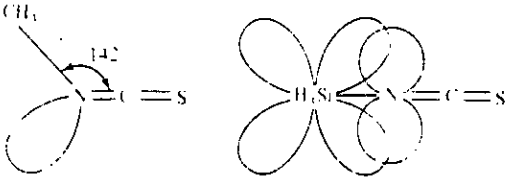


(ب)

الشكل (١٧ ـ ٢): انتشار زوج الالكترونات المنفرد في جزيء ثلاثي سيليل أمين (أ) بناءات الطنين (ب) التداخل بين الفلكين d_{Si} و p_N.



الشكل (١٧ ـ ٣): مقارنة بين البناء الجزيئي لثنائي ميثيل ايثر ولثنائي سيلوكسان.



الشكل (١٧ ـ ٤): مقارنة بين البناء الجزيئي لايسوثيوسيانات ميثيل وسيليل.

ويتجلى ضعف القاعدية كذلك في عدم وجود أملاح ثلاثي سيليل أمونيوم. وبدلاً من تكون أملاح الامونيوم، فان ثلاثي سيليل أمين ينشطر بتأثير كلوريد الهيدروجين:

$$(SiH_3)_3N + 4HCl \longrightarrow NH_4Cl + 3SiH_3Cl \qquad (١٧ - ٢٣)$$

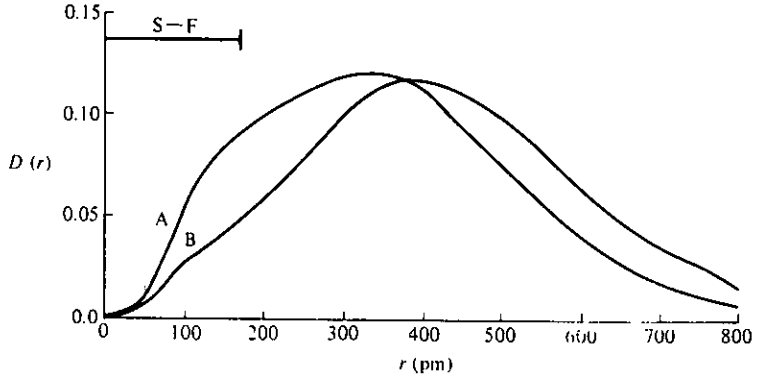
الحجج النظرية المناقضة لمساهمة أفلاك *d* في اللافلزات

(Theoretical Arguments against d orbital Participation in Nonmetals)

اعترض عدد من الباحثين على شمول افلاك *d* في ترابط اللافلزات. ويبدو أن الاعتراض الرئيسي ينصب على طاقة الترقية العالية اللازمة للخطوة التالية:

$$s^2p^nd^0 \longrightarrow s^1p^{n-m}d^{m+1} \qquad (١٧ - ٢٤)$$

حيث m = صفر (P) أو ١ (S) أو ٢ (Cl) وذلك للتوصل الى اكبر عدد من فرص تكون الروابط ولتوفير الكترونات اللازمه لذلك. وهناك عامل آخر لا يشجع استخدام أفلاك *d* في الترابط، وهو التداخل الضعيف الذي تعمله مع أفلاك الذرات المجاورة. فمثلاً[٢٠]، نجد أن أفلاك *3d* على ذرات الكبريت الحرة محجوبة تماماً[٢١] من قبل الالكترونات التي تقع تحتها، ولذلك فإنها لا تشعر بالشحنة النووية كما تشعر بها



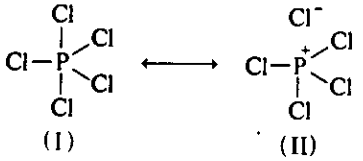
الشكل (١٧ - ٥): يبين الشكل دالات التوزيع لأفلاك *3d* ذات الترتيب الالكتروني d^1:
(A) في حالة ^5D لـ $P\ (sp^3d)$
(B) في حالة ^5D لـ $S(s^2p^3d)$. ويمثل الخط طولاً مثالياً لرابطة S — F.
من: K. A. R. Mitchell, *Chem. Rev.*, 69, 157 (1969).

(٢٠) تنطبق هذه المناقشات العامة نفسها على اللافلزات الأخرى أيضاً.

(٢١) افترض في حالة نموذج سليتر المبسط (ص ٥٥ - ٥٦ الجزء الاول) أن أفلاك *d* محجوبة بمقدار وحدة الكترونية لكل الكترون يقع قبلها.

لكترونات 3s و 3p. وكنتيجة لذلك فان هذه الأفلاك ذات انتشار عال، وتكون لنهاية العظمى للتوزيع نصف القطري عند مسافة تساوي تقريباً ضعف طول الرابطه المثالية! (الشكل ١٧ ـ ٥). وهذا بالطبع يؤدي الى تداخل ضعيف جداً، وترابط ضعيف[٢٢].

وهناك تفسيران بديلان لتعليل حالات التأكسد العالية للافلزات دون اللجوء لاستخدام أفلاك d ذات الطاقة العالية. فقد اقترح باولنج أن طنيناً من النوع التالي يمكن أن يحدث:[٢٣]



(I) (II) (١٧ ـ ٢٥)

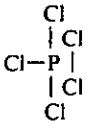
وهنا نلاحظ أن البناء (I) فقط يستخدم أفلاك d، وهكذا فان صفة d في الهجين الكلي سوف تكون صغيرة. وتحتوي كل رابطة P-Clعلى ٢٠٪ صفه أيونيه و ٨٠٪ صفة تساهمية بسبب البناءات الطنينية التي تشبه (II). وقد وصف باولنج الروابط «الاضافية» المتكونة بروابط «ما بعد الأرغون» (وهي اضافة الى الأربعة روابط اللازمة للوصول الى ثماني الغاز النبيل أو البناء «الارغوني»)وبين انها تكون عادة أضعف من الروابط «العاديه» أو «الارغونيه» وتتكون فقط مع المتصلات ذات السالبية العالية.

وهكذا فان متوسط طاقة الرابطة في PCl_3 هو ٣١٧ ك ج/ مول،ولكن في حالة PCl_5 نجد أن طاقة الرابطة ١٦٥ ك ج/ مول[٢٤]. ونلاحظ التأثير نفسه في BF_3 و

---

(٢٢) مما قد يُغفل بسهولة في هذا المجال أن التداخل الضعيف ليس ناتجاً عن الترتيب الفضائي الضعيف لفلك منتشر،ولكنه أيضاً ناتج عما يصاحب ذلك من قيمة منخفضة للدالة الموجبة، ψ_g ، عند أية نقطة معينة في الفضاء، وهذا يؤدي الى تجمع منخفض للكثافة الالكترونية من $\psi x \psi$

(٢٣) وضع باولنج نوعاً ثالثاً من الأشكال الطنينية.



ولكنه بين أن التداخل مع Cl-Cl هو «رابطة طويلة» جداً، وأن هذا النوع يسهم قليلاً في تثبيت الجزيء. [L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960, pp. 177–179.]

(٢٤) لمناقشة اكثر اكتمالاً لهذه النقطة، انظر:
L. Pauling, "General Chemistry," 3rd ed., Freeman, San Francisco, 1970, pp. 244–247.

PF_5، ولكن في هذه الحالة يكون الفرق في طاقة الرابطة ٦١,١ ك ج/ مول فقط، ولهذا علاقة بثبات البناء الناتج عن زيادة أهمية البناءات الأيونية في الفلوريدات. ومن الأمثلة على الثبات الناتج عن فروق السالبية في هذه البناءات الميل لتكون فلوريدات هالوجينات عالية الدرجة[٢٥]. وتكون انثالبي الفلوره لأول فلوريد الهالوجينات هي:

$$ClF_{(g)} + 2F_{2(g)} \longrightarrow ClF_{5(g)} \qquad \Delta H = -152.7 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad (٢٦ - ١٧)$$

$$BrF_{(g)} + 2F_{2(g)} \longrightarrow BrF_{5(g)} \qquad \Delta H = -376.1 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad (٢٧ - ١٧)$$

$$IF_{(g)} + 2F_{2(g)} \longrightarrow IF_{5(g)} \qquad \Delta H = -751.4 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad (٢٨ - ١٧)$$

واما التفسير البديل الثاني فهو الرابطة ثلاثية المراكز رباعية الالكترونات التي طورتها نظرية الأفلاك الجزيئية البسيطة لفلوريدات الغازات النبيلة[٢٦]. وبما أن هذا التفسير يتنبأ بأن كل زوج الكترونات رابط (كل «رابطه») منتشر على ثلاثة أنوية، فان الرابطة بين نواتين سوف تكون أقل من الرابطة العادية ثنائية المراكز ثنائية الالكترونات. وبالاضافة الى ذلك وبما أن زوج الالكترونات غير الرابط متمركز على ذرات الفلور، فسيكون هناك انفصال للشحنات («صفه أيونية»). وهكذا، وفي كلا الحالتين يتفق هذا التفسير مع طريقة باولنج ومع الحقائق العمليه.

الحجج النظرية المؤيدة لمساهمة أفلاك *d*

(Theoretical anguments in favor of d orbital participation)

خلافاً للحجج التي قُدمت ضد مساهمة أفلاك *d* في ترابط اللافلزات، بين عدد من العاملين أن طاقة الترقية الكبيرة وصفة الانتشار التي وصفت أعلاه انما هي خواص لذرة الكبريت المعزولة. وما نحتاج لمعرفته هو خواص ذرة الكبريت في جزيء مثل SF_6. وهذه مشكلة صعبة جداً وليست معالجتها بتوسع ممكنة هنا[٢٧]. ولكن سبق أن رأينا كيف يمكن حساب خواص كسالبية الذرات المعزولة عند اضافة أو سحب شحنة وكيف يمكن تقريب هذه الخواص لتمثل المحيط الجزيئي.

ويبدو واضحاً من المناقشات السابقة أن مساهمة أفلاك *d* اذا ما حدثت مثل هذه

(٢٥) انظر الجدول (١٥-٢) والمناقشة الحاضرة. تختلف القيم في المعادلات من (١٧-٢٦) الى (١٧-٢٨) قليلاً عما قدمه باولنج (حاشية ٢٤) بدرجة تكون فيها منسجمة ذاتيا مع القيم في الجدول (١٥-٢).

(٢٦) انظر الصفحات ٢١٠ - ٢١٥

(٢٧) لمناقشة مفصلة لهذه المشكلة المعقدة، انظر: K. A. R. Mitchell, *Chem. Rev.*, 69, 157 (1969),

المساهمة أصلاً، توجد في اللافلزات عندما تكون في حالات تأكسد عالية ومرتبطة مع مجموعات بديلة ذات سالبية عالية فقط. وبذلك تكون الشحنة الجزيئية المستحثة على ذرة P أو S المركزية كبيرة، نتيجة لسالبية الفلور (كما هو في OPX_3 و O_2SX_2)، بغض النظر عن نموذج الترابط الذي نستخدمه (مثل نموذج باولنج أو الرابطة ثلاثية المراكز).

قد رأينا في الفصل (٢) أن فلك *3d* يقع في مستوى طاقة أعلى من *4s* عند العدد الذري ٢٠، ولكن يقل مستوى طاقته عن فلك *4s* مع زيادة العدد الذري، اضافة الى ذلك، وفي حالة أيونات M^{+2} فان فلك *3d* يقع تحت فلك *4s* حتى نصل الى العدد الذري ٢٢ على الأقل (التركيب الالكتروني لـ Ti^{+2} هو d^2 وليس s^2). وهذه ظاهرة عامة، حيث أن زيادة الشحنة النووية المؤثرة تجعل مستويات الطاقة لذرة ما تقترب كثيراً من مستويات ذرة الهيدروجين التي تتساوى في الطاقة. وهكذا، نتوقع عموماً أن زيادة الشحنة النووية المؤثرة للذرة المركزية الناتجة عن تأثيرات التحريض قد تؤدي الى خفض طاقة أفلاك *d* اكثر مما تخفض طاقة أفلاك s و *p*، لأن أفلاك *d* محجوبة مبدئياً بصورة اكبر، وبالتالي فانها اكثر حساسية للتغيرات في الكثافة الالكترونية. وهكذا قد يؤدي ذلك الى خفض طاقة الترقية. ومن التأثيرات الأخرى للشحنات الجزئية الكبيرة على الذرة المركزية تقلص أفلاك *d* الكبيرة المنتشرة إلى أفلاك أصغر واكثر تراصاً وبالتالي تصبح أكبر تأثيراً في تداخلها مع أفلاك الذرات المجاورة. فمثلاً، تشير بعض الحسابات الى ان افلاك *d* في SF_6 منحسرة الى درجة أصبح فيها نصف قطر الاحتمالية العظمى ١٣٠ بيكمتر فقط، بالمقارنة مع القيم الكبيرة في حالة ذرة الكبريت الحرة.

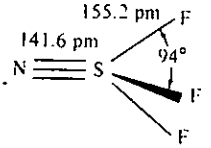
الدليلُ العملي لتقلص فلك *d* ومساهمته

(Experimental evidence for d- ornital contraction and participation.)

يعتبر المركب ثلاثي فلوريد تيازيل، NSF_3 (الشكل ١٧-.)، أحد المركبات الجديرة بالملاحظة. فهو مركب ثابت ج ، ولا يتفاعل مع الأمونيا على درجة حرارة الغرفة، ولا يتفاعل مع كلوريد الهيدروجين حتى مع التسخين، ولا يتفاعل مع فلز الصوديوم على درجات الحرارة الأقل من ٤٠٠°م. ورابطة S–N، فيه، ١٤١,٦ بيكمتر،

(٢٨) انظر الصفحات ٢٤٦ - ٢٥٤ الجزء الأول.

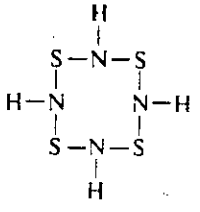
أقصر رابطة معروفة بين هذين العنصرين. أما زوايا الروابط FSF والتي تبلغ ٩٤° فإنها تنسجم مع ترابط sp^3[٢٩] ومع وجود رابطة سيجما يشترك فيها فلك sp^3 ورابطتي باي p-d بين الكبريت والنيتروجين. ويفترض أن يؤدي تقلص أفلاك d نتيجة لتأثير سحب ذرات الفلور الى تداخل مؤثر والى تكون رابطة باي. واما التفسير البديل فقد يتطلب رابطة تعاونية مزدوجة من ذرة الكبريت، وهذا التفسير غير محتمل اطلاقاً نظراً للصفة الموجبة لذرة الكبريت.



الشكل (١٧-٦): البناء الجزيئي لثلاثي فلوريد ثيازيل، NSF_3.

ويتفق طول الرابطة مع وجود رابطة ثلاثية،وتنسجم رتبة الربط في المركب وهي ٢,٧ مع طول ١٧٤ بيكمتر لروابط S-N المفردة (في NH_2SO_3H) و ١٥٤ بيكمتر لروابط S=N المزدوجة (في $N_4S_4F_4$).وتتفق هذه القيمة أيضاً مع التقديرات المبنية على ثابت القوة (force constant)[٣٠]. وهكذا تكون نسبة أطوال الروابط S–N و S=N و S≡N كالتالي ١,٠٠ : ٠,٨٨ :٠,٨١ وهي توازي انخفاضاً مشابهاً ومساوياً (١,٠٠ : ٠,٨٧ : ٠,٧٨) لروابط C–N و C=N و C≡N المناظرة.

وهناك جزيئان آخران يبينان تأثير الاستبدال بالفلور على مساهمة أفلاك d وهما $S_4N_4H_4$ و $N_4S_4F_4$[٣١]. فرباعي أميد رباعي كبريت معادل الكترونياً لجزيء S_8 وهو أيضاً مشابه له في البناء.



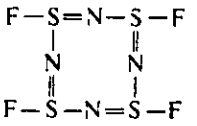
ويبدو ان الهيئة التاجية بناء معقول لهذا المركب. وأما الفلوريد، $N_4S_4F_4$، فله بناء مشابه، ولكن توجد مجموعات بديلة على ذرة الكبريت.

(٢٩) قد يدخل جزء من تهجين افلاك d في نظام سيجما، وبذلك يقلل من زوايا الروابط.

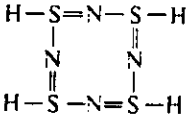
(٣٠) ان هذا يتضمن بالطبع بعض الافتراضات حول العلاقة بين ثابت القوة ورتبة الرابطة. ولمناقشة أتم لطول الرابطة ورتبتها في هذه المركبات انظر:

O. Glemser and M. Fild, *Halogen Chem.*, 2, 1 (1967), V. Gutmann, Ed., Academic, New York. See also O. Glemser and R. Mews, *Adv. Inorg. Radiochem.*, 14, 33 (1970), H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Eds., Academic, New York.

(٣١) انظر ص ١٤٧ - ١٥٠

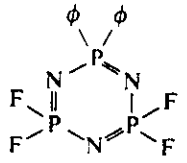


ويظهر الترابط المزدوج بوضوح في هذا الجزيء من أطوال روابط S-N المختلفة والتي تتعاقب في الحلقة[٣٢]. ومع أن روابط البناءين الالكترونيين المذكورين أعلاه للمركبين $S_4N_4F_4$ و$S_4N_4H_4$ معقولان، إلا انهما يثيران السؤال: لماذا لا يتحول رباعي اميد رباعي الكبريت من البناء الذي تكون فيه المجموعات على ذرة N الى البناء الذي تكون فيه مرتبطة مع ذرة S وهو متعادل الكترونياً مع الفلوريد:



وبالتالي فان فيه العدد نفسه من روابط سيجما ويكسب بالتحول اربع روابط باي؟ من الواضح ان عدم حدوث هذا التحول التشكلي يعود الى انه في حالة ذرات الفلور ذات السالبية العالية يكون تأثير ترابط باي ملحوظاً، ولكنه ضعيف جداً في حالة ذرات الهيدروجين الموجبة فلا يعوض عن الضعف الحادث في ترابط سيجما لدى انتقال ذرة الهيدروجين من ذرة النيتروجين الاعلى سالبية الى ذرة الكبريت الاقل سالبية[٣٣].

ويفترض ان الاستبدال بالهالوجينات في مجموعة فوسفونيتريليك يؤدي الى افلاك *d* المتقلصة والى ترابط باي أعلى كفاءة في الحلقة. وقد لوحظ سابقاً[٣٤] أن الاستبدال غير المتماثل قد يسمح بانحناء الحلقة، بينما هي مستوية للحلقة العادية ثلاثية الوحدات. ومن الأمثلة على ذلك المركب التالي[٣٥].



وفي هذا البناء تكون ذرات النيتروجين الثلاثة وذرات الفوسفور المرتبطة مع الفلور في المستوى نفسه (في حدود ٢,٥ بيكمتر) ولكن مجموعات فينيل المرتبطة مع ذرة الفوسفور تقع على مسافة ٢٠,٥ بيكمتر فوق ذلك المستوى.

---

(٣٢) انظر الشكل (١٤ - ٢١ ب).

(٣٣) هذه المناقشة مبنية على تثبيت روابط سيجما H–X بطاقة الطنين الأيوني وتدعم ذلك طاقات الروابط في NH_3 (٣٩١ ك ج/مول) و H_2S (٣٤٧ ك ج/ مول).

(٣٤) انظر ص ١٣٦ - ١٣٧

(٣٥) C. W. Allen, I. C. Paul, T. Moeller, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 6361 (1967).

ويفسر ذلك بأن مجموعات فينيل الأعلى موجبية تسبب تمدد أفلاك *d* لذرة الفسفور، مما يؤدي الى تداخل أقل كفاءة مع أفلاك *p* لذرة النيتروجين، وضعف لنظام باي عند تلك النقطة. وهذا يسمح[٣٦] للحلقة بالتشوه، ويؤدي الى انحناء المجموعة ϕ_2P عن مستوى الحلقة.

وأخيراً، يجب أن نتذكر أن وجود روابط P=O القوية في OPF_3[٣٧] ينسجم مع ازدياد في المنح الارجاعي للكثافة الالكترونية من ذرة الاوكسجين الى ذرةالفوسفور التي تحمل شحنة موجبة جزئية نتيجة لروابط سيجما الاربعة مع ذرات سالبية. وفي ضوء المناقشة السابقة لتقلص أفلاك *d* في ذرتي الفوسفور والكبريت عندما تحملان شحنات موجبة، فان حدوث تداخـــل أفضل قد يضاف الى المناقشة السابقة كعامل ثانٍ لثبات هذا الجزيء. ولا يزال موضوع مساهمة أفلاك *d* في اللافلزات مجالاً مفتوحاً للجدل. ففي حالة الجزيئات المترابطة بروابط سيجما مثل SF_6 لا أهمية لهذا، لأن جميع النماذج تتنبأ بجزيء ثماني السطوح ذي روابط عالية القطبية. ولكن مساهمة أفلاك *d* في ترابط باي ذو أهمية عالية. ويميل الكيميائيون غير العضويين ذوي النزعات النظرية إلى أن يقفوا موقف الانتقاد، لشعورهم بأن المناقشات الخاصة بطاقة الترقية والتداخل الضعيف لم تُحل بشكل مرض. وفي الجانب الآخر، يميل الكيميائيون المهتمون بطرق التحضير وبالتعرف على المركبات الى استخدام أفلاك *d* في وصف هذه المركبات، مشيرين الى القيمة الاستكشافية التي زودتنا بها مثل هذه الأوصاف في الماضي. وهم أيضاً يشعرون أنه اذا لم تنفي الحسابات التي تنطلق من البداية[٣٨] على هذه المركبات اي مساهمة ذات قيمة لفلك *d*، فان من السابق لأوانه ترك مثل هذا النموذج المفيد.

ترابط باي في العناصر الاثقل لعائلتي الفوسفور والكبريت

(Pi bonding in the heavier congeners)

وفي ضوء الشك الذي يحيط ترابط باي في مركبات الفوسفور والكبريت التي دُرست جيداً، فليس من الغريب أن لا يعرف الا القليل حول احتمال وجود تأثيرات مشابهة

(٣٦) لاحظ ان هذا التفسير يزودنا بتعليل يسمح بالانحناء ولكنه لا يقدم قوة دافعة تجعل الحلقة تنحني. ولكن اذا ضعفت الحلقة بما فيه الكفاية، فقد تكون اية قوى تشويش صغيرة، مثل قوى التعبئة البلورية، كافية لتشويه الحلقة، مع انه قد يكون لهذه القوة الصغيرة تأثير صغير على الانظمة الحلقية غير الضعيفة.

(٣٧) انظر ص ٢٨٦.

(٣٨) ليس محتملاً في المستقبل القريب.

في الأرسين (الزرنيخ) والانتيموني والسيلينيوم والتيليريوم.. الخ. وعموماً، هناك اعتقاد بان المشاكل التي ظهرت في كيمياء الفوسفور والكبريت حول طاقة الترقية وصفة الانتشار قد تكون أكبر في حالة عناصر المجموعة الاثقل. وفي ضوء ما سبق تجدر ملاحظة التأثير الواضح لترابط باي في معقدات الفلزات. وبالمقدار الذي يمكننا فيه أن نعادل ليونة المتصلة بمقدرتها على استقبال الكترونات من أيونات الفلزات من خلال «روابط إرجاعية»، d_π–d_π ، يمكننا الحصول على معلومات من خلال ميل المتصلة للارتباط مع أيون فلز من نوع «b»[٣٩]: P>As>Sb، ونستنتج من هذا التتابع ان ذرةالفوسفور الصغيرة تستطيع أن تقوم بترابط π بشكل أفضل مع ذرة الفلز. وينعكس هذا التتابع في حالة أيونات الهاليدات $I^- < Br^- < Cl^-$. وليس معروفاً ان كان ذلك نتيجة لاهمية الاستقطاب في هذه السلسلة ام انه نتيجة لأن ذرة اليود تستخدم أفلاك d بشكل فعّال.

الفاعلية ومساهمة أفلاك d:

(REACTIVITY AND d ORBITAL PARTICIPATION)

ذكر سابقاً أنه بالاضافة الى أن عناصر الدورة الثانية (من Li وحتى F) تشبه أفراد مجموعتها الاثقل الى حد معين (على الاقل في حالات التأكسد) نلاحظ ايضاً تشابهاً بين كل عنصر من هذه الدورة والعنصر الذي يقع اسفله الى اليمين (في حدود الشحنة والحجم والسالبية). فمثلاً، يكون كل من السيليكون والفوسفور هيدريدات تشترك مع الألكانات في بعض خواصها مع انها اقل منها بكثير في ثباتها. ونتيجة لإعتبارات السالبية نجد ان قطبية رابطة P-N اقرب لرابطة C-H منها لرابطة S-H. وقد حل الشبه بين الفوسفور والكربون البعض الى الاقتراح بأن نفرد دراسةً مستقلة للفوسفور اسوة بالكيمياء العضوية للكربون[٤٠].

إلا ان هناك جانباً مهماً لكيمياء كلٍ من السليكون والفوسفور يختلف بشكل ملحوظ عن كيمياء الكربون. ولنأخذ التفاعلات التالية:

$$CCl_4 + H_2O \longrightarrow \text{لا يحدث تفاعل} \qquad (١٧-٢٩)$$

$$SiCl_4 + 4H_2O \longrightarrow Si(OH)_4 + 4HCl \quad \text{سريع} \qquad (١٧-٣٠)$$

---

(٣٩) انظر ص ٢٧٧.

(٤٠) J. R. Van Wazer, "Phosphorus and Its Compounds," Wiley (Interscience), New York, 1958, Vol. I, pp. vii–ix.

$$PCl_5 \xrightarrow[\text{سريع}]{H_2O} 2HCl + OPCl_3 \xrightarrow[\text{أبطأ}]{3H_2O} OP(OH)_3 \qquad (٣١-١٧)$$

فبعكس خول هاليدات الكربون، فان هاليدات السيليكون والفوسفور نشطة جداً في تفاعلها مع الماء، الى درجة أنه لا يجب تعريضها لرطوبة الجو. ومن الأدلة على فاعلية هذه الهاليدات ما تزودنا به فاعلية هاليدات الاحماض الكربوكسيليه مع الماء حيث يتم بسهولة كسر الرابطة بين الكربون والهالوجين:

$$RCCl + H_2O \longrightarrow R-\overset{O^-}{\underset{O^+}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-Cl \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + HCl \qquad (٣٢-١٧)$$

فمجموعة الكربونيل غير المشبعة تزود ذرة الكربون بفرصة لتوسيع غلاف تناسقها من ٣ الى ٤، وهذا يقلل من طاقة التنشيط. ولا يستطيع رباعي كلوريد الكربون القيام بالتفاعل نفسه ولكن هاليدات السيليكون والفوسفور تستطيع استخدام أفلاك *3d* لتوسيع قاعدة الثماني:

$$Cl-P(Cl)_3 + H_2O \longrightarrow Cl_3P(OH_2) \longrightarrow OPCl_3 + 2HCl, \text{etc.} \qquad (٣٣-١٧)$$

وتعتبر هذه الزيادة في فاعلية مركبات السيليكون والفوسفور صفة نموذجية لجميع اللافلزات الاثقل منها، وذلك على عكس عناصر الدورة الثانية.

استخدام افلاك *p* في ترابط باي
(THE USE OF *P* ORBITALS IN PI BONDING)

أوجه الشبه والخلاف بين الكربون والسيليكون
(carbon silicon silicon similarities and contrasts)

في ضوء كيمياء الالكينات الواسعة، قد يكون من الطبيعي ان يبحث الكيميائيون العضويون وغير العضويون عن بناءات مشابهة للسيليكون تحتوي على روابط Si=Si مزدوجة ولكن جميع مثل هذه المحاولات لم تثمر بعد ولا يعرف عن وجود مركب سيليكون يحتوي على روابط p_π-p_π. وقد وجد ان لمركبات السيليكون التي تماثل مركبات الكربون شكلياً بناءات مختلفة تماماً. فمثلاً، نجد ان ثاني اوكسيد الكربون غاز ذو صفة جزيئية مفرده، ولكن ثاني اوكسيد السيليكون مبلمر لا نهائي، ويحتوي

على روابط مفرده فقط. وبالمثل نجد ان الديولات التوأمية (*gem*-diols) غير ثابتة بالمقارنة مع الكيتون:

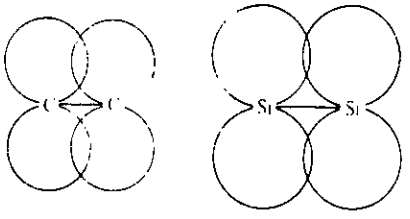
$$(CH_3)_2C(OH)_2 \longrightarrow CH_3C(O)CH_3 + H_2O \qquad (٣٤-١٧)$$

ونلاحظ ايضاً ان مركبات السيليكون المقابلة غير ثابتة ايضا، ولكن ثنائي ميثيل سليكون (بمد الواو) يوجد على شكل مبلمر خطي[٤١]:

$$(CH_3)_2SiCl_2 \xrightarrow{2H_2O} [(CH_3)_2Si(OH)_2] \xrightarrow{-H_2O} -O-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-O-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-O-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-$$

$$(٣٥-١٧)$$

هناك مصدران محتملان لعدم ثبات بناءات السليكون المحتوية على روابط مزدوجة من النوع p_π-p_π. فمثلاً قد تقلل رابطة سيجما الطويلة في مركبات السيليكون من التداخل الجانبي لافلاك p (الشكل ١٧-٧). ولكن ميليكان اعترض على افتراض انخفاض التداخل واشار الى ان مساهمة فلك d تفضل رابطتين «مفردتين» على رابطة مزدوجة واحدة وتوضح وجهة نظر هذه ان جميع روابط Si-X (حيث X=O,N، هالوجين) تحتوي على بعض صفة الرابطة المزدوجة (مع أنها أقل كثيراً من الرابطة المزدوجة التامة) نتيجة للترابط الارجاعي باستخدام افلاك d. ولذلك، فان «الروابط المفردة» الشكلية في الحقيقة اقوى من رابطة مفردة عادية وتزيد عن نصف قوة الروابط المزدوجة المفترضة[٤٢].



الشكل (١٧-٧): تمثيل تخطيطي للتداخل الضعيف المحتمل بين افلاك p في C-C و Si-Si لانشاء روابط باي

(٤١) لقد أدخل المصطلح سليكون (بمد الواو) (Silcone) على غرار كيتون. وذلك استناداً للاعتقاد الخاطيء بامكان فصل المركبات R_2SiO.

(٤٢) لمناقشة اضافية انظر: W. E. Dasent, "Nonexistent Compounds," Dekker, New York, 1965, Chap. 4; B. J. Aylett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 11, 249 (1968); H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Eds., Academic, New York.

أوجه الشبه والخلاف بين النيتروجين والفوسفور
(Nitrogen - phosphorus analogies and contrasts)

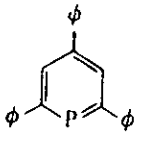
ان الحالة الثابتة للنيتروجين على درجة حرارة الغرفة هي N_2، وهذا الجزيء يحتوي على رابطة ثلاثية فائقة القوة (٩٤٦ ك ج/ مول). وبالمقابل، يتكون الفوسفور الابيض من جزيئات[٤٣] P_4، في حين أن الفوسفور الاسود، الثابت من ناحية ديناميكية حرارية، مبلمر. ويتفكك الفوسفور عند درجات الحرارة الاعلى من ٨٠٠°م الى جزيئات P_2، إلا ان هذه الجزيئات اقل ثباتاً بكثير من N_2 فطاقة الرابطة فيها ٤٨٨ ك ج/ مول. وفي هذه الحالة ايضاً نجد ان عدداً من الروابط المفردة في العنصر الاثقل اكبر تأثيراً من رابطة متعددة واحده.

وفي عام ١٩٦١ حُضِرَ مركب الفسفور المماثل لسيانيد الهيدروجين[٤٤]!

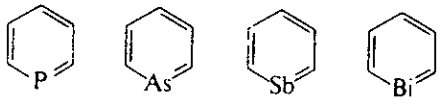
$$CH_4 + PH_3 \xrightarrow[\text{arc}]{\text{electric}} HC{\equiv}P + 3H_2 \qquad (٣٦\text{-}١٧)$$

وبعكس ثبات سيانيد الهيدروجين، فان HCP غاز يشتعل ذاتياً بقوة ويتبلمر فوق درجة حرارة ١٣٠°م.

ولفترة طويلة من الزمن، كان يعتقد باستحالة تحضير مركبات فوسفور ذات رابطة مزدوجة مماثلة لمركبات النيتروجين. ولكن أخيراً تم تحضير مركب فوسفور مماثل للبريدين من النوع،[٤٥].



وتم الآن تحضير مركبات مماثلة للبريدين لجميع عناصر مجموعة VA للبريدين:[٤٦]



ولكن يجب النظر الى هذه المركبات كشواذ بدلاً من اعتبارها القاعدة، خصوصاً

---

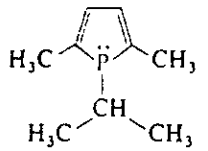
(٤٣) انظر ص ١٥٤

(٤٤) T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1769 (1961).

(٤٥) G. Markl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **5**, 846 (1966); A. J. Ashe, III, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3293 (1971).

(٤٦) A. J. Ashe, III, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6690 (1971); A. J. Ashe, III, and M. D. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7596 (1972); A. J. Ashe, III, R. R. Sharp, and J. W. Tolan, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** 5451 (1976).

عند مناقشة العناصر الثقيلة. وفي الحقيقة، عندما وجد أن حاجز الانقلاب للفوسفور الهرمي:



يساوي فقط حوالي نصف القيمة العادية للفوسفينات الهرمية، R_3P، فقد بودر باتخاذ الحقيقة كدليل على أن الأروماتية (كما في البيرول) هي المسؤولة عن انخفاض طاقة التنشيط[٤٧]. ولكن، من الجدير بالملاحظة، أن الثبات الناتج عن الاروماتية غير كافٍ للاحتفاظ بجزيء الفوسفور في وضع مستوٍ، فالحالة الارضية هرمية، ويتمركز زوج الالكترونات على ذرة الفوسفور بدلاً من انتشاره في نظام π_p [٤٨].

شذوذ الدورية في اللافلزات وفي الفلزات ما بعد الانتقالية

(PERIODIC ANOMALIES OF NONMETALS AND POSTTRANSITION METALS)

يفترض عادة ان صفات العائلات المختلفة في جدول الترتيب تتغير بانتظام من الأقل فلزية (او الاكثر سالبية) على راس العائلة الى الأكثر فلزية (أو الاقل سالبية) في اسفلها. وهذا يحدث بالتأكيد في طرفي جدول الترتيب، الفلزات القلوية في الطرف الايسر، والهالوجينات، والغازات النبيلة في الطرف الايمن، فهو صحيح مثلاً في حالة جهود التأين التي تتغير بطريقة منتظمة. ولكن هذا ليس صحيحاً لبعض الاجزاء المركزية من جدول التريب.

امتناع لافلزات الدورة الرابعة من الوصول الى حالة تكافؤ عظمى

(reluctance of fourth - row nonmetals to exhibit maximium valence)

هناك اتجاه ثابت للافلزات الدورة الرابعة، As و Se و Br لأن تكون غير ثابتة في حالة تأكسدها العظمى. فمثلاً، خماسي كلوريد الارسين (وايضاً $AsBr_5$ و AsI_5) غير معروف مع ان كلاً من PCl_5 و $SbCl_5$ ثابتان. وخماسي هاليد الارسين الوحيد المعروف هو AsF_5.

(٤٧) W. Egan *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1442 (1970).

(٤٨) ان الدليل المستمد من حاجز الانقلاب غامض نوعاً ما وقد تكون بعض العوامل الاخرى مهمة ايضاً: R. D. Baechler and K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 773 (1971)].

وتبرز نفس الظاهرة في المجموعة VIA. فمثلاً، ثلاثي اوكسيد السيلينيوم غير ثابت من ناحية ديناميكية حرارية بالمقارنة مع ثلاثي اوكسيد الكبريت وثلاثي اوكسيد التيليريوم. وقيم انثالبيات التكون ل SF_6 و SeF_6 و TeF_6 هي -١٢١٠ و -١٠٣٠ و -٣١٥ ك ج/ مول، على التوالي. وهذا يشير الى طاقات متقاربة لروابط S–F و Te–F (٣٢٦ ك ج/ مول) وهي اكثر ثباتاً بحوالي ٤٢ ك ج/ مول من روابط Se–F.

وقد عرف بشكل جيد شذوذ على الاتجاه العام لامتناع البروم عن الوصول الى حالة تأكسد +٧ وهو حامض فوق البروميك وأيون فوق البرومات اللذان لم يكونا معروفين قبل ١٩٦٨ (انظر ص ٢٢٨ - ٢٢٩). وقد أدى تحضيرهما فيما بعد لأن يجعل من موضوع «عدم وجودهما» اقل اثارة لاهتمام الكيميائيين غير العضويين المباشر، ولكن من المؤكد أن البروم يكمل الاتجاه الذي بدأ بالارسين والسيلينوم. ولذلك فأن ايون فوق البرومات عامل مؤكسد اقوى من فوق الكلورات أو فوق اليودان.

شذوذ مجموعتي IIIA و IVA: (Anomalies of Groups IIIA and IVA)

قبل البحث عن تفسير امتناع As و Se و Br عن الوصول الى حالات تأكسد عظمى، سوف نبحث في ظاهرة مشابهة، وهي تتعلق بميل جيرمانيوم لأن يشابه الكربون اكثر مما يشابه السيليكون. ومن الامثلة على ذلك[٤٩]:

١. **اختزال الهاليدات (X) بالخارصين (الزنك) وحامض الهيدروكلوريك.** ويشبه الجيرمانيوم الكربون في حين ان القصدير يشبه السيليكون

$$\text{C}-\text{X} \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{Zn}} \text{C}-\text{H} \qquad (١٧-٣٧)$$

$$\text{Si}-\text{X} \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{Zn}} \text{No} \quad \text{Si}-\text{H} \qquad (١٧-٣٨)$$

$$\text{Ge}-\text{X} \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{Zn}} \text{Ge}-\text{H} \qquad (١٧-٣٩)$$

$$\text{Sn}-\text{X} \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{Zn}} \text{No} \quad \text{Sn}-\text{H} \qquad (١٧-٤٠)$$

٢. **تميؤ الهيدريدات الرباعية** تتميأ السيلينات في وجود كميات حفّازه من الهيدروكسيد. وبالعكس، فأن الميثان والجيرمان ورباعي هيدريد القصدير (stannane) لا تتميأ حتى بوجود كميات كبيرة من أيون الهيدروكسيد.

(٤٩) A. L. Allred and E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5, 269 (1958).

٣ . تفاعل مركبات الليثيوم العضوية مع $(C_6H_5)_3MH$: يختلف كل من ثلاثي ميثيل ميثان وثلاثي فينيل جيرمان في تفاعلاتهما مع مركبات الليثيوم العضوية عن ثلاثي فينيل سيلان وثلاثي فينيل ستانّان.

$$\phi_3CH + LiR \longrightarrow LiC\phi_3 + RH \qquad (٤١\text{-}١٧)$$

$$\phi_3SiH + LiR \longrightarrow \phi_3SiR + LiH \qquad (٤٢\text{-}١٧)$$

$$\phi_3GeH + LiR \longrightarrow LiGe\phi_3 + RH \xrightarrow{\phi_3GeH} \phi_3GeGe\phi_3 + LiH \qquad (٤٣\text{-}١٧)$$

$$\phi_3SnH + LiR \longrightarrow \phi_3SnR + LiH \qquad (٤٤\text{-}١٧)$$

٤ . اتجاهات التغير في انثالبيات التكون: هناك اتجاه لانثالبيات التكون لمركبات عناصر مجموعة IVA للتغير حسب الترتيب التالي: Pb-Sn-Ge-Si-C . ومع أن لهذا علاقة بالظاهرة السابقة، فان هذا التغير له علاقة «بتأثير زوج الالكترونات الخامل» ولذلك فاننا سنناقشه فيما بعد.

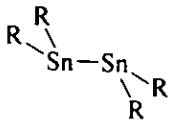
ومع أن عناصر مجموعة IIIA تظهر عموماً خواص مشابهة، فان الفروق بينها ليست واضحة كما هي في مجموعة IVA[٥٠] ويمكن أن نلاحظ أن نصف القطر التساهمي للجاليوم يظهر وكأنه أصغر بقليل من الألمنيوم على عكس ما هو متوقع. ومن الغريب أن تكون طاقتا التأين الاولى للعنصرين متقاربة (٥٧٨ و ٥٧٩ ك ج/ مول) ولكن إذا أخذنا مجموع طاقات التأين الثلاثة الأولى فاننا نلاحظ بعض التذبذب عبر السلسلة B= ٦٨٨٧ ، Al= ٥٠٤٤ ، Ga= ٥٥٢١ ، In= ٥٠٨٤ Tl= ٥٤٣٩ ك ج/ مول.

تأثير زوج الكترونات *s*- الخامل: (The "inert s-pair effect")

في الفلزات بعد الانتقالية الثقيلة، نجد امتناعاً واضحاً عن الوصول إلى أعلى حالة تأكسد محتملة او الى التكافؤ الأعظم. وهكذا، ومع أن الكربون دائماً رباعي التكافؤ ما عدا في حالة كربين وميثيلين الوسيطة التي يميزها وجود انتقالي، فان من الممكن تحضير مركبات الجيرمانيوم والقصدير والرصاص ذات التكافؤ الثنائي. فمثلاً، اذا توافرت مجموعات بديلة ضخمة $(CH(SiMe_2)_2 = R)$، أمكن للمركبات R_2Ge و R_2Sn و R_2Pb ان توجد في المحلول كمركبات أحادية دايامغناطيسية مع أنها تميل

(٥٠) R. T. Sanderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4792 (1952).
كانت هذه اول نشرة علمية توجه الانتباه الى الشذوذ الذي نوقش في هذا الفصل ويمكن الرجوع اليها لتفصيلات اخرى حول بعض الموضوعات.

لأن تكون مركبات ثنائية الصيغة في الحالة الصلبة[٥١]. وقد حدد[٥١] البناء الجزيئي لمركب القصدير ثنائي الصيغة ووجد ان له هيئة مضاده (*trans* conformation).



ومن الامثلة الأخرى على ثبات مركبات التكافؤ الثنائي لافراد العائلة الاثقل ما نجد في حالة التأكسد خصوصاً للمركبات الأيونية. فنجد في مجموعة IVA أن القصدير يمتلك حالة تأكسد +٢ ثابتة بالأضافة الى حالة التأكسد +٤، ولكن حالة التأكسد +٢ للرصاص أهم بكثير. ومن الأمثلة الأخرى الايونات الثابتة Tl^{+} (المجموعة IIIA) و Bi^{+3} (المجموعة VA). وحالات التأكسد هذه، وهي تقل باثنين عن رقم المجموعة، أدت الى الاقتراح بأن زوج الكترونات *s* «خامل» وأن الكترونات *p* وحدها فقط استخدمت في الترابط. وحتى، لقد اقترح بأن عدم فعالية فلز الزئبق تعود الى ان الالكترونات المتوافرة للترابط هي «الكترونات *6s* الخاملة». ومع أن المصطلح «زوج الالكترونات الخامل» يزودنا بوصف مناسب لهذه الظاهرة، إلا أنه لا يضيف الا القليل الى فهمنا لها. وفي الحقيقة، لقد تبين أن زوج الكترونات *s* غير خامل مجسامياً في هاليدات القصدير (II) فهي منحنية كما هو متوقع تماماً من جزيء ثنائي التكافؤ به زوج الكترونات منفرد. وفي الطرف الآخر، يبدو أن زوج الكترونات *s* خامل بالفعل من ناحية مجسامية في $SbBr_6^{-3}$ و $TeCl_6^{-2}$ و $TeBr_6^{-2}$[٥٢].

ويمكن بسهولة بيان عدم وجود ثبات استثنائي لالكترونات *s* في العناصر الاثقل. ويبين الجدول (١٧-٣) طاقات التأين لالكترونات *s* في غلاف تكافؤ عناصر مجموعتي IIIA وIVA. ومع أن الكترونات *6s* «اكثر ثباتاً» من الكترونات *5s* بحوالي ٣٠٠ ك جـ/ مول (٣ الكترون فولت)، فلا يمكن أن يكون مصدر ذلك «تأثير زوج الالكترونات الخامل» لأن لالكترونات *4s* في Ga و Ge طاقات تأين أكبر، لكن هذه العناصر لا تظهر هذا التأثير. ويمكن الحصول على مركبات Ga^{I} و Ge^{II} ذات التكافؤ الاقل ولكن بصعوبة.

(٥١) M. F. Lappert, in "Inorganic Compounds with Unusual Properties," R. B. King, Ed., Advances in Chemistry Series, No. 150, American Chemical Society, Washington, D.C., 1976, pp. 256-265. Also see P. J. Davidson, D. H. Harris, and M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton*, 2268 (1976).

(٥٢) انظر ص ٣١١ الجزء الاول.

الجدول (١٧-٣): طاقات التأين لالكترونات s بالكيلو جول لكل مول (الكترون فولت).

العنصر	$IE_2 - IE_3$	العنصر	$IE_3 - IE_4$
B	6,090 (*63.1*)	C	10,820 (*112.1*)
Al	4,550 (*47.2*)	Si	7,580 (*78.6*)
Ga	4,940 (*51.2*)	Ge	7,710 (*79.9*)
In	4,520 (*46.9*)	Sn	6,870 (*71.2*)
Tl	4,840 (*50.2*)	Pb	7,160 (*74.2*)

إن فكرة وجود «تأثير زوج الكترونات خامل» أو عدم وجوده أمر يمكن استنتاجه من ميل (او الميل المعاكس) التفاعل التالي للاتجاه نحو اليمين[٥٣]:

$$MX_{n(solid)} \longrightarrow MX_{n-2(solid)} + X_2 \qquad (١٧-٤٥)$$

وهكذا قد نتساءل عن احتمال وجود تغير منتظم في طاقات الشبكة البلورية للهاليدات السفلى أو العليا. ومع أن تأثير هذه الطاقات قد يكون مسؤولاً عن الاختلافات في ثبات المواد الصلبة، فاننا نلاحظ الأنماط نفسها في الحالات الغازية التي تتوافر لها بيانات دقيقة. ويبين الجدول (١٧-٤) بعض الانثالبيات للتفاعل التالي:

$$MX_{n(gas)} \longrightarrow MX_{n-2(gas)} + X_2 \qquad (١٧-٤٦)$$

الجدول (١٧-٤): انثالبيات التفكك للتفاعل: $MX_n \rightarrow MX_{n-2} + X_2$
القيم معطاه بالكيلو جول لكل مول (ك س / مول).

العنصر	الفلوريدات	الكلوريدات	البروميدات	البوديدات
B		+301 (*−72*)		
Al		+335 (*−80*)		
Ga		+343 (*−82*)		
In		+305 (*−73*)		
Tl		+209 (*−50*)		
Ge	+694 (*+166*)	+381 (*+91*)	+259 (*−62*)	+167 (*+40*)
Sn	+544 (*+130*)	+276 (*+66*)	+243 (*+58*)	+142 (*−34*)
Pb	+385 (*+92*)	+121 (*−29*)	+88 (*−21*)	+17 (*−4*)

(٥٣) مع ان الاتجاه لأن تكون حالات التأكسد المنخفضة ثابتة يوجد في عدة مجموعات من المركبات اضافة الى وجوده في مجموعة الهاليدات، نستخدم المجموعة الاخيرة في المناقشة الآتية نظراً لوجود بيانات ديناميكية حرارية لها.

وهناك اتجاه لهذا التفاعل للسير بسهولة أكبر (مع أنه ماص للحرارة لجميع المركبات المدونة) للعناصر الاثقل، خصوصاً الثاليوم والرصاص.

وأما عدم الثبات النسبي لحالة التأكسد الاعلى للعناصر الاثقل فانه يعود الى الضعف العام للروابط (١) في حالة التأكسد الاعلى، (٢) ولاعداد ذرية اعلى (الجدول ١٧ـ٥). ونتيجة لهذين النمطين فان الفرق بين روابط ضعيفة (n) وروابـــط اقوى منها بقليل (n−2) يصبح اقل واقل.

الجدول (١٧ـ٥): طاقات الروابط لبعض هاليدات مجموعة *IVA* بالكيلو جول لكل مول (ك س/ مول).

العنصر	MF_2	MF_4	MCl_2	MCl_4	MBr_2	MBr_4	MI_2	MI_4
Si	—	**565** (*135*)	—	**380** (*91*)	—	**310** (*74*)	—	**230** (*56*)
Ge	**481** (*115*)	**452** (*108*)	**385** (*92*)	**354** (*84.5*)	**326** (*77.8*)	**275** (*65.8*)	**264** (*63.1*)	**218** (*50.6*)
Sn	**481** (*115*)	**414** (*99*)	**386** (*92.2*)	**323** (*77.2*)	**329** (*78.7*)	**273** (*65.2*)	**262** (*62.5*)	**205** (*49*)
Pb	**394** (*94.2*)	**330** (*79*)	**304** (*72.6*)	**240** (*58*)	**260** (*62.2*)	**200** (*48*)	**205** (*49.0*)	**140** (*34*)

وقـــد زودنا دراجو بتحليل للعوامل المهمة للترابط والتي عدها مسؤولة عن الملاحظتين (١) و (٢) السابقتين[٥٤]. واستخدم دراجو قيم باولنج لسالبيات العناصر الثقيلة: Ga =١,٦ ، In =١,٧ ، Tl =١,٨ ؛ Ge =١,٨ ، Sn =١,٨ Pb =١,٨. فاذا كانت سالبيات هذه العناصر ثابتة بشكل رئيسي، فان الصفة الأيونية للروابط يجب ان تكون ثابتة تقريباً، وهكذا فان اي تغيرات في طاقة الرابطة تكون نتيجة للتغيرات في الجزء التساهمي من الترابط.

والانخفاض النسبي الصغير في متوسط طاقة الرابطة لدى انتقالنا من حالة التأكسد الصغرى إلى حالة التأكسد الأعلى يمكن أن يعزى إلى طاقة الترقية ($s^2p^n \rightarrow s^1p^{n+1}$) والتي تعوض تماماً تقريباً بالتحسن الذي يحدثه استخدام أفلاك التهجين في الترابط. ومع أن البيانات حول طاقات الترقية للعناصر الأثقل غير أكيدة نوعاً ما، لكنها لا تبدو كعامل مهم في المشكلة الحالية باستثناء أنها تؤدي الى وجود روابط أضعف في جميع مركبات العناصر في حالة تأكسدها العالية. ولكن يبدو أن الأهم من ذلك ضعف الترابط الذاتي للعناصر الثقيلة. وقد أرجع دراجو ذلك الى عاملين: (١) التداخل الأضعف لأفلاك الذرات الكبيرة؛ (٢) تنافر الالكترونات الداخلية الذي يظهر اكثر

(٥٤) R. S. Drago, *J. Phys. Chem.*, 62, 353 (1958).

ما يظهر في Ga و Ge (اول فلزين بعد الفلزات الانتقالية) و Tl و Pb (اول فلزين بعد اللنثانات وبعد الفلزات الانتقالية).

سالبيات عناصر مجموعة IVA

(The Electronegativities of the Elements of Group IVA)

قبل الاستمرار في مناقشة الترابط في مجموعتي IIIA و IVA نجد من الضروري التوقف قليلاً لفحص ما كتب عن سالبية عناصر مجموعة IVA والذي تبين أن له علاقة وثيقة «بتأثر زوج الالكترونات الخامل». فبناءاً على القياسات الفيزيائية المختلفة،[٥٥] بدأ اولرد وركو[٥٦] الشك في صحة ترتيب السالبيات «التقليدي» لعناصر مجموعة IVA. وقد أقترحا بأن القيمة الثابتة[٥٧] ١,٨ للعناصر Si و Ge و Sn و Pb لا تعطي تعليلاً كافياً لخواص هذه العناصر. لنأخذ «شذوذ» تفاعلات عناصر مجموعتي IIIA و IVA التي نوقشت سابقاً. فيشير ميل الجيرمانيوم العام لمشابهة الكربون الى ان سالبية الجيرمانيوم أعلى مما للسيليكون، وهذا يقربه من الكربون. لنأخذ مثلاً تميؤ السيلان. بما ان هذا التفاعل يحتاج الى كميات حفّارة من أيون الهيدروكسيد، فقد اقترح انه يكون أيوناً معقداً يبدأ التفاعل ويتجدد فيما بعد:

$$SiH_4 + 2OH^- \longrightarrow [SiH_4(OH)_2]^{-2} \qquad (١٧-٤٧)$$

وبما ان الهيدروجين اكثر سالبية من السيليكون، فان الهيدروجين في مركب السيلان سيحمل شحنة سالبة (وهي ستكبر في أنيون ثنائي هيدروكسو) وهكذا يتصرف هذا المركب كهيدريد ويتفاعل مع هيدروجين الماء الموجب:

$$\begin{array}{l} \overset{\delta^-}{H}\cdots\overset{\delta^+}{H}-\overset{\delta^-}{OH} \\ | \\ H_3Si(OH)_2^{-2} \end{array} \longrightarrow H_2 + H_3Si(OH)_3^{-2} \longrightarrow \text{مزيد من التميؤ} \qquad (١٧-٤٨)$$

اما عدم فاعلية جيرمان وستانّان فقد يكون ناتجاً عن عدم وجود ثنائي القطب $M^{\delta+}-H^{\delta-}$

---

(٥٥) احد المصادر الهامة للبيانات قياس الانزياح الكيميائي في الطنين النووي المغناطيسي الذي يعطي دليلاً على حجب الالكترونات لنواة الذرة. ومن الواضح إن تأثيرات السالبية مهمة في تحديد الكثافة الالكترونية حول النواة. ولكن لسوء الحظ هناك عوامل أخرى تكمن خلف الانزياحات الكيميائية ومن المستحيل تخصيص دور السالبية بوضوح.

(٥٦) A. L. Allred and E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5, 269 (1958).

(٥٧) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960.

بقيمة كافية لبدء التفاعل، او لأن سالبيتي Ge و Sn اقرب لسالبية الهيدروجين منها لسالبية Si. وتدعم تفاعلات مشتقات ثلاثي الفينيل مع الكيلات الليثيوم تفسيراً مشابهاً. فعندما ترتبط ذرة الهيدروجين بذرة الكربون أو الجيرمانيوم الأعلى سالبية[٥٨]، فانها تكون أعلى حامضية عما تكون عليه بارتباطها مع ذرة السيليكون او القصدير الاقل سالبية[٥٨].

واخيراً، قام اولرد وركو بفحص طاقات الروابط لهاليدات مجموعة IVA (انظر الجدول ١٧ـ٥). فذكرا انه مع أن طاقات الروابط Si-Si و Ge-Ge متشابهة الى حد كبير (١٨٨ و ١٨٦ ك ج/ مول)، فان روابط Ge-X اضعف من روابط Si-X بمقدار ٢١ الى ١١٣ ك ج/ مول. ويمكن تعليل هذا الفرق في الطاقة بالفروق في السالبية على اساس واحد فقط وهو ان يكون الجيرومانيوم اعلى سالبية من السيليكون، وانه عندما يكون مرتبطاً مع هالوجينات سالبية يعطي طاقات طنين أيونية أصغر. وباجراء سلسلة من حسابات من نوع حسابات باولنج[٥٩] حصل اولرد وركو على السالبيات التالية لعناصر مجموعة IVA (جميعها تهجن بطريقة sp^3): C=٢,٦٠ (مفترضة)، Si=١,٩١؛ Ge=٢,٠٠؛ Sn=١,٩٤؛ Pb=٢,٢٣.

ومن الجدير أن نلاحظ قيمتين من هذه القيم[٦٠] (Ge و pb) فمن الملاحظ أن سالبية الجيرمانيوم أعلى من سالبية السليكون او القصدير، وهذه الحقيقة مدعومة بثلاثة مقاييس مختلفة: مقياس اولرد وركو الالكتروستاتيكي، ومقياس ساندرسون للتعبئة النسبية، ومقياس طاقة التأين لمليكان وجافي[٦١]. ويعتمد المقياسان الاول والثاني على الحجم، ويظهران نتائج التقلص على طول دورة الفلزات الانتقالية الاولى. وأما الاخير فيعتمد على طاقات التأين، والألفة الالكترونية، ويعكس زيادة طاقة التأين الناتجة عن حجب الكترونات d الضعيف. وهكذا فانها جميعاً تتفق بشكل رئيسي حول طبيعة

---

(٥٨) تتغير السالبيات النسبية لكل من Ge و Sn نوعاً ما ولكنها قريبة بوضوح من سالبية الهيدروجين، وهي أعلى من سالبية السيليكون. ويمكن أن تكون تأثيرات المجموعات البديلة مسؤولة عن هذه التغيرات الصغيرة.

(٥٩) يشار على القارىء المهتم بالرجوع الى النشرات العلمية الأصلية لتفاصيل الحسابات.

(٦٠) هذه هي القيم التي تم الحصول عليها من طاقات الروابط والحسابات العملية الأخرى التي وصعت أعلاه. ويجب عدم الخلط بينها وبين القيم الالكتروستاتيكية لاولرد وركو. انظر ص ٢٤١ الجزء الأول.

(٦١) مع أنه يبدو أن لهذا المقياس اساس نظري، إلا انه في هذه الحالة ذو فائدة محدودة لأن جميع هذه العناصر باستثناء الكربون تستخدم قيمة ما (غير معروفة) من صفة d، كما ان لأفلاك d سالبيات منخفضة (غير معروفة). لذلك فان القيم الخاصة بأفلاك SP^3 الهجينة كلها عالية نوعاً ما.

الزيادة في سالبية الجيرمانيوم. فإذا اضفنا هذا الى الحقائق العملية التي ذكرت سابقاً فإن معظم الكيميائيين غير العضوين يقبلون قيمة أعلى للجيرمانيوم.

اما سالبية الرصاص فلا زالت مشكلةً يدور حولها خلاف كبير. وعلى أية حال، فان البيانات المتوافرة لحسابات الرصاص ضئيلة. فالحصول على قيم دقيقة لنصف قطر ذرة الرصاص او عددها الذري المؤثر او طاقة تأينها او الفتها الالكترونية او طاقات روابطها اصعب كثيراً مما للعناصر الاخف. وبناءاً على ابحاث اخرى، اقترح اولرد وركو قيمة اكبر حتى من تلك المشتقة من طاقات الروابط، ٢,٤٥! ولم يقبل عدد من الباحثين، بمن فيهم دراجو[٦٢] هذه القيمة العالية (ولكن لاحظ انه حتى مقياس باولنج «المحافظ» اعطى Au قيمة ٢,٤ وهي تزيد بمقدار ٠,٥ وحدة عن Ag، واعطى كلاً من Hg و Tl قيماً اعلى من عناصر المجموعة الاخف). ومما يدعم قيمةً عالية للرصاص (ليس بالضرورة قيمةً تصل الى ٢,٤٥) ان كلاً من طاقة التأين والألفة الالكترونية[٦٣] للرصاص أكبر من قيم القصدير، كما هو متوقع من إضافة أربعة عشر بروتوناً حجبها قليل على طول سلسلة اللنثانات[٦٤].

ولم يتم بعد الوصول الى حل تام للخلاف حول هذه النقطة. فمن المهم ان نلاحظ (ولكي نتوصل الى بعض الزيادة في التنشيط) ان دراجو افترض ثبات السالبية (Si-Pb) وانه يصحب ذلك ثبات للترابط الأيوني، وبذلك اضطر للاستنتاج ان هناك شيئاً غير طبيعي حول التداخل و/ او التنافرات في روابـــط Ge و Pb. ومن ناحية اخرى، افترض اولرد وركو ان جميع الروابط طبيعية تقريباً في تصرفاتها اعتماداً على نسبة الترابط التساهمي، وهكذا فان الفروق في الترابط هي انعكاس للفروق في الصفة الأيونية والسالبية العالية ل Ge و pb[٦٥]. وامتداداً لذلك، قد يعزى ضعف الروابط في الفلزات الثقيلة الى «تأثير زوج الالكترونات الخامل» لأن الروابط لا تحصل على

(٦٢) R. S. Drago, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **15**, 237 (1960).
لقد عارض ذلك اولرد وركو واستمرت المناظرة. وينصح القارىء المهتم بدراسة هذه الآراء المتناقضة كمثال ممتاز على حالة يأخذ فيها الباحثون من اصحاب العلم والمعرفة نفس البيانات ويفسرونها بطرق متعاكسة ومتباعدة، انظر A. L. Allred and E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 20, 167 (1961); R. S. Drago and N. A. Matwiyoff, *J. Organometal. Chem.*, 3, 62 (1965).

(٦٣) انظر الجدول (٢-٥) الجزء الاول.

(٦٤) لسوء الحظ فان البيانات الطيفية الضرورية لحساب طاقة الترقية وطاقات تأين حالة التكافؤ والالفات الالكترونية ليست متوافرة، وهكذا، فانه من المستحيل ان نحصل على سالبية مليكان وجافي.

(٦٥) كلا المجموعتين من الكتاب قامت بجهد كبير في الدفاع عن وجهة نظرها، وهي جهود تفوق كثيراً مـا يمكن تقديمه هنا.

ثبات اضافي من الصفة الأيونية. ومن المهم ملاحظة ان وجهتي النظر كلتيهما تتفقان حول نقطة واحدة، وهي ملاحظة تجريبية مفادها أن تلك العناصر مثل Ga و Ge و As التي تلي سلسلة الفلزات الانتقالية الاولى والعناصر مثل Tl و Pb و Bi التي تلي سلسلة اللنثانات الاولى او سلسلة الفلزات الانتقالية الداخلية، تتأثر بزيادة الشحنة النووية المؤثرة وعليه فان لها صفات غير طبيعية. وهي عندما تُناقش مع عناصر الدورة الرابعة يشار اليها بـ « العناصر الممتنعة عن الوصول الى حالة تأكسد عظمى (لكلٍ من As و Se و Br)، وعندما تُقارن مع فلزات الدورة السادسة يعلل الاختلافات على اساس « تأثير زوج الالكترونات الخامل ». وفي كلتا الحالتين فان السبب قد يعود كلياً الى تأثيرات الشحنة النووية المحجوبة[٦٦].

ويمكن تعميم هذا التصرف كالتالي: تظهر تلك العناصر التي تلي تعبئة أول مستوى فرعي (*f,d,p*)، ... الخ) ميلاً أقل لانشاء مركبات ثابتة في حالات تأكسدها العالية[٦٧]. وهذا يربط تصرفات العناصر التي تلي اللنثانات (اول تعبئة لمستويات *f*، من Hf الى Rn)، والعناصر التي تلي السكاندانات (اول تعبئة لمستويات *d*، من Ga الى Kr). وبالاضافة الى ذلك، فانه يمكن ملاحظة تأثيرات اكثر دقة: فالصوديوم والمغنيسيوم مثلاً يكونان مركبات أقل ثباتاً مما هو متوقع بناءاً على تصرفات عناصر مجموعتيهما الاخف (Li و Be). او الاثقل (K و Ca)[٦٨]. وهذان العنصران هما اللذان يقعان مباشرة بعد أول تعبئة لمجموعة أفلاك *p* (Ne)، ويفترض أن نفس تأثيرات الحجب غير الكامل (مع أنه اقل ان توخينا الانصاف) تعمل هنا كما في حالة العناصر التي تلي اللنثانات والسكاندانات. وقد استخدم هذا المبدأ للتنبؤ ببعض الخواص الكيميائية للعناصر ذات الثقل الفائق التي تلي الاكتينات.

« شذوذ » طاقات التأين والألفات الالكترونية

«Anomalous» Ionization Energies and Electron Affinities)

يشتمل عدد من كتب الكيمياء الاولية على قواعد بسيطة لِتَذَكُّرِ التغيرات الدورية في طاقات التأين والالفات الالكترونية. وهذه القواعد هي صورة ما معدلة لما يأتي:

---

(٦٦) لمناقشة هذه المشاكل، انظر: W. E. Dasent, "Nonexistent Compounds," Dekker, New York, 1965, Chaps. 5 and 6. For a discussion of the use of *d* orbitals in these elements, see D. S. Urch, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 771 (1963).

(٦٧) J. E. Huheey and C. L. Huheey, *J. Chem. Educ.*, 49, 227 (1972).

(٦٨) R. S. Evans and J. E. Huheey, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 777 (1970).

تزداد طاقات التأين والالفات الالكترونية في جدول الترتيب من اليسار الى اليمين، وتتناقص من الأعلى الى الأسفل. «وقد نوقشت هذه التعميمات وكذلك قواعد الحجب، التي تعلل تصرف الذرات، وبعض الاستثناءات في الفصل ٢ (الجزء الاول). ولكن من سوء التبسيط ان الاستثناءات اكثر كثيراً من المعتاد. كما أن عدداً من المشاكل التي نوقشت في البنود السابقة ناتجة عن هذه الاستثناءات».

والصفات الافقية للذرات تتبع القاعدة بانتظام جيد كما هو متوقع من اضافة بروتون واحد في كل مرة وما ينتج عنه من تغير مطرد متوقع في الصفات. وقد لاحظنا سابقاً الشذوذ المتمثل في انعكاس جهدي التأين في مجموعتي VA و VIA، والذي يتصل بثبات الأغلفة الفرعية نصف المملؤة. وللسبب نفسه يحدث انعكاس مشابه للألفات الالكترونية بين مجموعتي IVA و VA.

أما الاستثناءات العمودية للتعميمات فهي اكثر شيوعاً: فلو قمنا بتعداد عدد المرات التي يكون فيها للعنصر الاثقل جهد تأين او الفة الكترونية اعلى من عنصر مجموعته الاخف، نجد ان حوالي ثلث العناصر تظهر «شذوذاً» في الالفات الالكترونية[٦٩] وان عدداً من العناصر أعلى قليلاً يظهر «شذوذاً» في طاقة التأين. وبوجود مثل هذه النسبة العالية من الشذوذ، قد نتساءل: لماذا وضعت مثل هذه القواعد اصلاً؟ ويبدو ان الجواب يقع في نقص البيانات المتوفرة لدينا حتى الآن: فمعظم البيانات الجيدة هي للعناصر الشائعة كالفلزات القلوية، والهالوجينات،... الخ. فباستثناء الالفة الالكترونية الاقل للفلور والتي تعزى للتنافر بين الالكترونات (وتكرر في حالة الاوكسجين والنيتروجين)[٦٩أ] فان هذه القواعد تعمل بشكل جيد تقريباً لعناصر المجموعات الرئيسية. ولكن انخفاض مقدرة الكترونات *d* و *f* على الحجب يعكر صفو هذه الصورة البسيطة. ففي حالة الفلزات الانتقالية، نلاحظ ان القاعدة (وليس الاستثناء) هي زيادة طاقات التأين مع زيادة العدد الذري في المجموعة. وكما رأينا في المناقشة السابقة، فان هذا الأمر يمتد، نوعاً ما، الى العناصر التي تلي الفلزات الانتقالية، مسبباً بعض المشاكل في عائلتي IIIA و IVA.

---

(٦٩) E. C. M. Chen and W. E. Wentworth [*J. Chem. Educ.*, **52**, 486 (1975)]
لقد ناقش هذا المرجع القيم العملية للألفات الالكترونية الذرية وقام برسمها دورياً.

(٦٩ أ) ملاحظة أضيفت عند مراجعة اصول النشرة. قام بولتزير حديثاً [*Politzer Inorg. Chem.*, **16**, 3350 (1970)] بعد تحليله الخاص بشذوذ الفلور (انظر ص ٢٣٥) ليشمل الاوكسجين حيث حصل على نتائج مشابهة.

أما زيادة طاقات التأين للفلزات الانتقالية الثقيلة فهي امر يجب ان لا يكون مستغرباً لدى اي شخص له خبرة عملية بسيطة بهذه العناصر. فمع انه لا يوجد بين فلزات العملة اي عنصر ذي نشاط مرتفع، إلا أن الذهب يمتاز بأنه أقل نشاطاً من النحاس والفضة[٧٠]؛ والحديد والكوبالت والنيكل تصدأ، ولكن الاوزميوم والايريديوم والبلاتين عناصر خاملة وغير نشطة، ولذلك فانها تستعمل في المجوهرات. وتعتبر أسلاك البلاتين المادة المفضلة للاختبارات اللهبية المبرأة من الشوائب. كما يمكننا توليد الهيدروجين من الخارصين (الزنك) باستخدام الحوامض البسيطة، ولكن لا يمكن توليد الهيدروجين من الزئبق.

خاتمة: (CONCLUSION)

يعتبر جدول الترتيب الدوري سلاح الكيميائي غير العضوي، وهو السلاح القوي والوحيد عندما يجابه مشكلة تعليل الخواص الفيزيائية والكيميائية لاكثر من مئة عنصر. وبالاضافة الى معرفته بالانماط العامة التي تظهر على صورة قواعد بسيطة، يجب على الكيميائي البارع ان يعرف شيئاً عن «التركيب الدقيق» الاساسي الذي جعل الكيمياء غير العضوية متنوعة ومدهشة.

اسئلة (PROBLEMS)

(١٧-١) قارن الشكلين (١٤-٢٤) و (١٤-٢٥) ولاحظ ان الفرق في اطوال الروابط P-O في P_4O_{10} هو ١٦٢-١٣٩ = ٢٣ بيكمتر (١,٦٢ - ١,٣٩ - ٠,٢٣٠ انجستروم) ولكنه ١٣ بيكمتر فقط في حالة P_4S_{10}. فسر ذلك.

(١٧-٢) لقد كان فصل الزكونيوم والهافنيوم ذا أهمية كبيرة بسبب المقطع العرضي النيوتروني (neutron cross section) الصغير للزركونيوم والمقطع العرضي العالي للهافنيوم. ولسوء الحظ، فإن فصل هذين العنصرين ربما يكون اصعب عملية فصل لزوج من العناصر عن بعضهما البعض. لماذا؟

(٧٠) يبدو ان اسطورة ماء الذهب *(aqua rela)* ما زالت باقية حتى في غياب التجارب العملية التي يستخدم فيها هذا الاكسير القوي.

(١٧-٣) يتصف رباعي كلوريد الكربون بخموله تجاه الماء ولكن ثلاثي فلوريد البورون يتميأ في الهواء الرطب. اقترح سبباً.

(١٧-٤) ناقش احتمال وجود تعاقبات(alternations) في سالبيات مجموعة VA.

[A.L.Allerd and A.L.Hensley., *J.Nucl. Inorg. Chem.*, 1743 (1961).]

(١٧-٥) «ثنائي كلوريد الجاليوم»، $GaCl_2$، مركب دايامغناطيسي يوصل مصهوره الكهرباء. اقترح بناءً لهذا المركب.

(١٧-٦) اذا حدث تطور هائل في طرق الاصطناع النووي، فمن المؤمل الحصول على العنصرين ذوي العددين الذريين ١١٤ و ١٦٤، وكلاهما من مجموعة الرصاص. انظر الى جدول الترتيب الدوري (ص ٢٧٢) واقترح خواص (مثل حالات التأكسد الثابتة) لهذين العنصرين. كيف تتوقع سالبيتهما بالمقارنة مع سالبيات عناصر مجموعة IVA الاخرى؟

[G.T.Seaborg *J. Chem. Educ.* 46.626 (1969); Footnote 67.]

(١٧-٧) يمكن تعليل زوايا الروابط F-S-F الصغيرة في المركب $F_3S{\equiv}N$ بـ (أ) قاعدة بنت؛ (ب) قواعد من نوع قواعد جيلسبي؛ (ج) روابط منحنية. ناقش كلاً على حده وفسر فائدتها (او عدمها) في هذه الحالة.

(١٧-٨) من التحديات التي تواجه عملية التعليم (أو تأليف كتاب) مشكل تقديم المادة (خصوصاً لشخص ليس له علم بالموضوع) بطريقة مبسطة وغير محيرة ودون مغالاة في تبسيط (او حتى تزييف) المادة من اجل «مساعدة الطالب». اقرأ الفصل او البند حول الصفات الدورية في كتاب السنة الاولى وانتقده في ضوء ما تعلمته هنا. هل تستطيع كتابته مرة اخرى بصورة افضل؟

(١٧-٩) يقال احياناً ان النيتروجين لا يستطيع ان يكون خماسي الفلوريد لأنه لا يمتلك افلاك *d* في غلاف التكافؤ. إلا أن الكيميائيين في المرجع:

[G.T. Goetschel *et al.*, *Inorg. Chem.*, 11. 1696 (1972)

يعتقدون انهم حضروا NF_5. ناقش احتمالات الترابط والبناء.

(١٧-١٠) ارجع الى النشرة التي كتبها شن وونتوارث (Chen and Wentworth)[٦٩] او ارسم الالفات الالكترونية في الجدول (٢-٥ الجزء الاول) على جدول دوري وبعدها ناقش اسباب الاستثناءات التي تلاحظها.

(٧-١١) ارسم طاقات التأين الاولى من الجدول (٢-٤أ الجزء الاول) على جدول ترتيب دوري وناقش اسباب الاستثناءات التي تلاحظها.

(١٧-١٢) ذكرت في الصفحة ٣٠٤ عبارة عرضية تنص على ان «R_2Ge و R_2Sn و R_2Pb مركبات احادية الصيغة دايامغناطيسية في المحلول». ما هي التجارب العملية التي يجب على الكيميائي غير العضوي اجراء لدعم ما قيل فيها (انظر حاشية ٥١).

(١٧-١٣) المركب R_4Sn_2 المبين على الصفحة ٣٠٤ دايامغناطيسي. ارسم البناء الالكتروني الاكثر احتمالاً لهذا المركب وقارنه بشكله الهندسي. ناقش ذلك.

الفصل ١٨

الكيمياء غير العضوية في الأنظمة البيولوجية

Inorganic Chemistry in Biological Systems

من الممكن أن نرجع جميع مظاهر كيمياء الحياة الى عمليتين رئيسيتين:

(١) استخدام طاقة الشمس لدفع تفاعلات نتيجتها تكون الاوكسجين واختزال ثاني أوكسيد الكربون والماء الى مركبات عضوية، (٢) تأكسد نواتج (١) وتكون ثاني أوكسيد الكربون والماء[١]، بالاضافة الى الطاقة. وقد وصفت الكائنات الحية بانها أنظمة في مقدورها أن تخفض ما تمتلك من انتروبيا على حساب المحيط الذي تزداد الانتروبيا فيه بالضرورة[٢]. ومن المظاهر المهمة للنظم الحية، ما تنفرد به، من اعتماد وجودها على الثبات الحركي، فهي كلها غير ثابتة من الناحية الديناميكية الحرارية ـ فهي تحترق فوراً متحولة الى ثاني اوكسيد الكربون، اذا وصل النظام الى الاتزان الديناميكي الحراري. فالحياة فيها تعتمد على مقدرتها على الحد من هذا الميل الديناميكي الحراري بعمليات حركية مضبوطة تنتج الطاقة عندما تدعو اليها الحاجة[٣]. وهناك جانبان من الحياة مثيران للاهتمام: (١) القدرة على التقاط الطاقة الشمسية، (٢) القدرة على استخدام الحفازات لاطلاق تلك الطاقة. ومن هذه الحفازات الانزيمات التي تتحكم في اصطناع الجزيئات الحيوية المهمة وخسفها. ويعتمد كثير من الانزيمات في نشاطه على أيونات الفلزات. كما أن المركبات المحتوية على فلزات مهمة في العمليات التي تنتقل خلالها المواد والطاقة، ومن ذلك التفاعلات التي تشتمل على نقل الاوكسجين الى موقع التأكسد، وتفاعلات التأكسد والاختزال التي تنجم عن استخدامه.

---

١ ـ هناك عائلتان من البكتيريا تستخدم التمثيل الضوئي لتحول كبريتيد الهيدروجين وثاني اوكسيد الكربون الى مركبات عضوية وكبريت. وفيما عدا ذلك تعتمد كل الحياة على الأرض على تفاعل (١). وهذا القول واضح فيما يخص افراد المملكة الحيوانية، ولكنه أقل وضوحاً في بعض أصناف البكتيريا التي تحصل على الطاقة بأكسدة المواد غير العضوية مثل الهيدروجين وحديد (II) وكبريتيد الهيدروجين والكبريت أو مركبات النيتروجين. وحتى هذه تعتمد على تفاعل (١) لأنه يُعتقد أن جميع الاوكسجين الحر على الأرض تكون خلال التمثيل الضوئي.

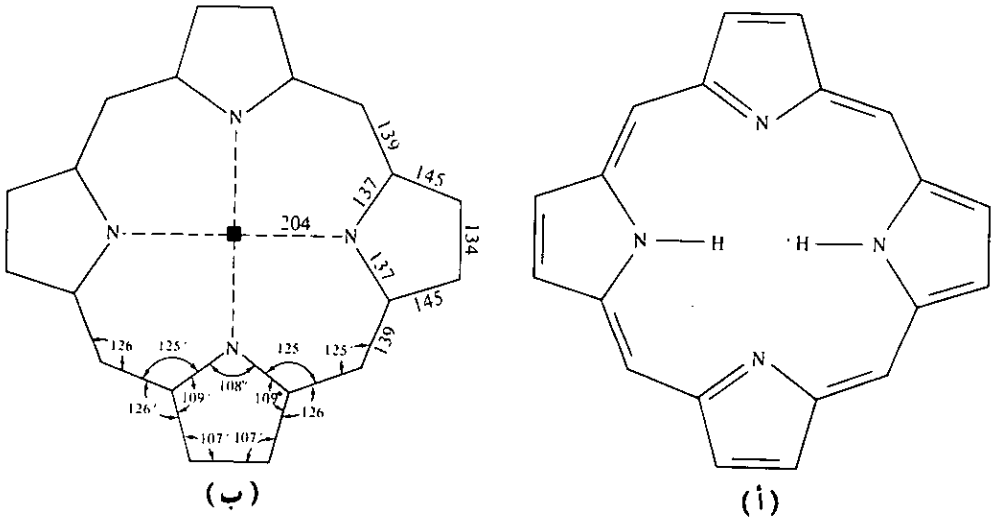
٢ ـ التعريفات التي صبغتها الاختزال والتي تصف الحياة لا يقصد بها أن عمليات الحياة بسيطة أو ذات أهمية قليلة. فقد تعرف الفيزياء أو الكيمياء بنفس الأسلوب بالقول «دراسة الافعال المتبادلة بين المادة والطاقة» فلا يُلمحُ أي من هذه التعريفات الى روعة بعض ما تقدمه هذه العلوم من مشكلات.

٣ ـ للاطلاع على الديناميكا الحرارية وحركيات التفاعل في النظم البيولوجية، ومدلولات الطاقة في تفاعلات تأكسد ـ اختزال ارجع الى: C. S. G. Phillips and R. J. P. Williams, "Inorganic Chemistry," Oxford University Press, London, 1965, Vol. I, pp. 639-646.

البورفيرينات الفلزية Metalloporphyrins

نظام بورفيرين الحلقي:

ربما كان أهم أصناف المركبات المحتوية على فلزات في النظم البيولوجية ذلك المكون من معقدات بين أيونات الفلزات ومتصلات بورفيرين. وهذه الأخيرة عبارة عن حلقة كبيرة تشتمل على أربع حلقات بيرول وتمتد عبرها الروابط المزدوجة المقترنة (الشكل ١٨ ـ ١) كما تتصل بمحيطها الخارجي عدة مجموعات. ولن نُعنى بهوية مثل هذه المجموعات، لكننا نشير الى أن خواص سحب الالكترونات أو اطلاقها المميزة لها تعدل من صفات الأفلاك الجزيئية الاقترانية الخاصة بالمعقد، وبذلك تؤثر على خواصه. وفي استطاعة البورفيرينات كتساب بروتونين والتحول الى حامض + ٢، أو منح بروتونين، والتحول الى أنيون شحنته − ٢. وهذه الصورة الأخيرة هي المستخدمة في انشاء المعقد مع أيون الفلز الذي يحمل في العادة شحنة موجبة ثنائية.

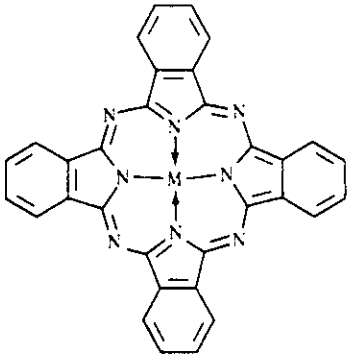


الشكل (١٨ ـ ١): (أ) جزيء بورفين. للبورفيرينات مجموعات بديلة في المواقع الثمانية على حلقات البيرول. (ب) الأبعاد النموذجية في هيكل بورفيرين. المسافات بالبكمتر.
من: E. B. Fleischer, *Acc. Chem. Res.*, 3, 105 (1970).

واذا استعنا بأنصاف الأقطار التساهمية (جدول ٦ـ١ الجزء الاول)، نستطيع أن نقدر أن رابطة بين ذرة نيتروجين وذرة فلز من السلسلة الانتقالية الاولى يجب ان تبلغ حوالي

٢٠٠ بيكمتر. ولذلك فان حجم «الفجوة» المركزية في نظام بورفيرين الحلقي مثالي لايواء فلزات السلسلة الانتقالية الاولى (الشكل ١٨-١ب). ونظام بورفيرين متماسك نسبياً، ولا يتغير فيه طول رابطة فلز - نيتروجين كثيراً وانما ينحصر بين ١٩٣ - ١٩٦ بيكمتر في بورفيرين نيكل و ٢١٠ بيكمتر في بورفيرين حديد (II) ذي الغزل العالي[٤،٥]. ويرجع تماسك الحلقة الى انتشار الالكترونات في حلقات البيرول. ومع ذلك فانه اذا كانت ذرة الفلز صغيرة فان الحلقة تتغير بما يجعل ذرات النيتروجين أقرب الى ذرة الفلز[٦]. ومن الناحية الأخرى، اذا كانت ذرة الفلز كبيرة جدا فانها لاتستطيع الولوج الى «الفجوة»، وانما تبقى فوق الحلقة (انظر ص ٣٨٨).

وهناك مجموعة من المركبات وهي فثالوسيانينات (Phthalocyanines) (الشكل ١٨-٢)، متعادلة الكترونيا مع البورفيرينات. ولا تقتصر أهميتها على أنها نماذج مناسبة للبورفيرينات المهمة بيولوجيا، وانما ترجع ايضا الى أن المعقدات الفلزية لها ذات الوان غامقة تصلح كأصباغ[٧]. و «النجوة» في فثالوسيانين أصغر من مقابلتها في بورفيرين بحوالي ١٠ بيكمتر، وذلك ناجم عن أن ذرة النيتروجين أصغر حجما من ذرة الكربون.



الشكل (١٨ - ٢): البناء الجزيئي لمعقد فثالوسيانين - فلز.

ونجد أن ثبات معقدات بورفيرين مع أيونات الفلزات (+٢) يتبع ما نتوقعه على أساس سلسلة ارفنج - وليامز (ص ٤١٩ الجزء الاول)، باستثناء أن المتصلة المربعة

٤ - ذرات الفلزات وأيوناتها ذات الغزل العالي اكبر حجماً من تلك التي تمتلك غزلاً منخفضاً (ارجع لجدول ٣-٦) وذلك راجع الى تنافر المتصلات مع الالكترونات التي تحتل الأفلاك اللارابطة المتجهة نحوها

٥ - E. B. Fleischer, *Acc. Chem. Res.*, 3, 105 (1970).

٦ - J. L. Hoard, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 206, 18 (1973).

٧ - A. B. P. Lever, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 7, 27 (1965), H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Eds., Academic, New York.

المسطحة تحابي ترتيب d^8 في Ni^{+2}. فالتتابع هو $Zn^{+2}<Fe^{+2}<Co^{+2}<Cu^{+2}<Ni^{+2}$. وقد وجد أن حركيات تكون هذه البورفيرينات تقع في التتابع $Ni^{+2}<Fe^{+2}<Co^{+2}<Cu^{+2}$[٨]، فاذا كان هذا هو عين التتابع فانه يجابهنا بمشكلة مثيرة تتعلق بوفرة بورفيرينات الحديد (انظر تحت) مقارنة ببورفيرينات الكوبالت. فما الذي كان سيكون عليه نشوء النظم الحيوية وتطورها لو لم يكن الحديد يفوق الكوبالت في الطبيعة بما يزيد عن الف ضعف.

وسنقوم الآن بمناقشة معقدي بورفيرين فلزي، ومعقد كورنين فلزي (Metallocornin) لنوضح بناءات ووظائف هذه الجزيئات. فمن أوسع المعقدات انتشارا في الكائنات الحية، وأوسعها تنوعا في الوظائف، بروفيرين حديد (II) المعروف باسم هيم heme. وأما كلوروفيل الذي يوجد، بصورة أو بأخرى، في النباتات الخضراء، فهو معقد مغنيسيوم به نظام حلقي به بعض التغيير. وأخيرا هناك ڤيتامين B_{12}، وهو معقد ذو صلة بهذه، وان كان به نظام حلقي مختلف بعض الشيء. وربما كانت أهمية معقدات بورفيرين في النظم الحيوية راجعة الى أمرين:

(١) البورفيرينات الفلزية مركبات يسهل الحصول عليها ويسهل تغير وظائفها بتغيير الفلز، أو حالة تأكسده، أو تغيير المجموعات العضوية البديلة على النظام الحلقي،

(٢) من المبادىء العامة أن التطور يميل الى تعديل البناءات والوظائف الموجودة أصلاً بدل أن يعتمد على انتاج نظم جديدة كليا.

كلوروفيل Chlorophyl

الاصطناع الضوئي أو التمثيل الضوئي في النباتات الخضراء عبارة عن فصل عناصر الماء ثم اختزال ثاني أوكسيد الكربون.

$$2H_2O \longrightarrow [2H_2] + O_2 \qquad (١ - ١٨)$$

$$CO_2 + [2H_2] \longrightarrow \frac{1}{x}(CH_2O)_x + H_2O \qquad (٢ - ١٨)$$

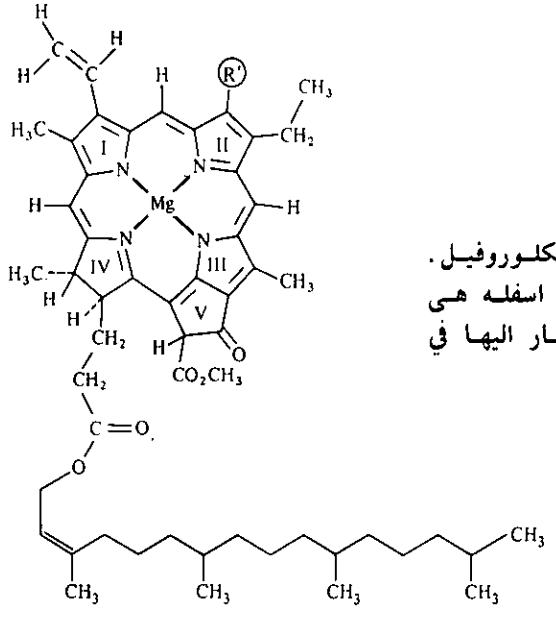
حيث $[2H_2]$ لا تعني هيدروجينا حراً، وانما تمثل المقدرة على الاختزال عن طريق الماء. وتفاصيل المتفاعلات التي تشملها العملية غير معروفة، وأن كانت خطوطها العريضة واضحة نوعا ما[٩]. والنظام الحلقي في كلوروفيل هو بورفين اختزلت احدى

٨ - D. J. Kingham and D. A. Brisbin, *Inorg. Chem.*, 9, 2034 (1970).

٩ - H. R. Mahler and E. H. Cordes, "Biological Chemistry," 2nd ed., Harper & Row, New York, 1971, Chap. 12. D. G. Bishop and M. L. Reed, *Photochem. Photobiol. Rev.*, 1, 1 (1976), K. C. Smith, Ed., Plenum, New York.

الروابط المزدوجة في حلقة من حلقات البيرول فيه، بالاضافة الى وجود حلقة سايكلوبنتانون مندغمة (الشكل ١٨ ـ ٣).

ويمتص الكلورفيل ضوءاً منخفض الطاقة في منطقة الاحمر (~ 7000 nm). ويعتمد التردد الفعلي على طبيعة المجموعات على الكلوروفيل. وتقوم الكاروتينات الموجودة أيضا بامتصاص ضوء أعلى طاقة. وهذا الامتصاص يخدم غرضين (١) توصيل الطاقة الى الكلوروفيل ليستفيد منها في التمثيل الضوئي (٢) حماية النظام الحيوي من الآثار المخربة للضوء[١٠].



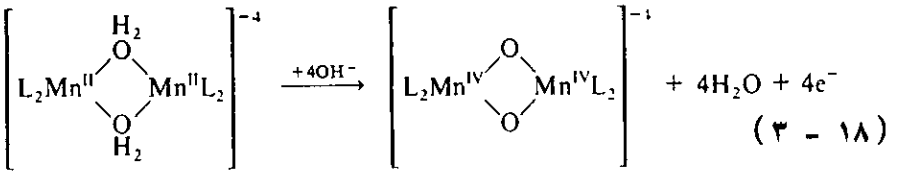
الشكل (١٨ ـ ٣): بناء الكلوروفيل. سلسلة الكيل الطويلة عند اسفله هي مجموعة فايتيل Phytyl المشار اليها في النص.

وأي فوتون ضوء يصل الى جزيء كلوروفيل بأحد الطريقين المذكورين اعلاه يوفر طاقة لسلسلة من تفاعلات تأكسد ـ اختزال. فأحد الطريقين (I) يؤدي الى كيان مختزل (REDI) وكيان مؤكسد (OX_I) معتدلي القوة[١١]. اما الطريق الثاني (II) فيؤدي الي كيان مؤكسد أقوى (OX_{II}) لكن الى كيان مختزل أضعف (RED_{II}).

١٠ ـ C. S. Foote, Y. C. Chang, and R. W. Denny, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 5216, 5218 (1970),

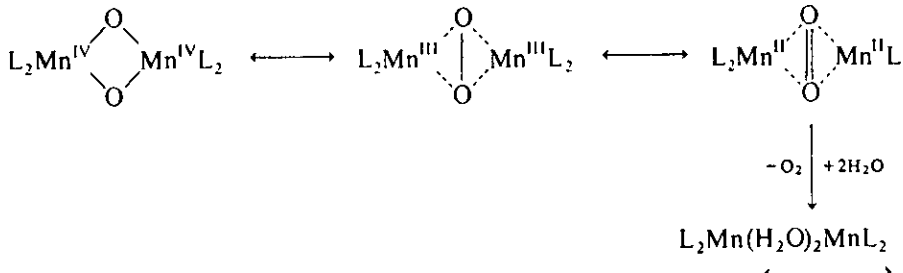
١١ ـ الأوصاف «قوي»، «أقوى»، «أضعف» كلها نسبية. ففي نظام I تكون قيمة *emf* المطلقة في الحالتين حوالي $\frac{1}{2}$ فولت

والكيان OX_{II} مسؤول عن انتاج الاوكسجين الجزيئي، حيث يشترك معقد للمنغنيز في العملية. ويعتقد أن المنغنيز يرتفع الى حالة تأكسد أعلى (يختزل OX_{II} ويعاد الى موقع التفاعل ليستغله الكلوروفيل المثار) ويؤكسد الماء الملازم له بالاماهه.[١٢-١٤]



(٣ - ١٨)

$$OX_{II} + 4e^- \longrightarrow OX_{II(red)} \qquad (٤ - ١٨)$$



(٥ - ١٨)

اما RED_I فانه ينقل عبر سلسلة من الحاملات مثل السايتوكرومات Cytochromes (Fe^{+2}/Fe^{+3}) وفيريدوكسين Ferridoxin (Fe^{+2}/Fe^{+3}) وبلاستوسيانين Plastocyanin (Cu^{+}/Cu^{+2}) ليصل في النهاية الى تكون NADPH[١٥]. ويقوم الأخير بدوره كمصدر ثابت للمقدرة الاختزالية يحول ثاني اوكسيد الكربون الى كربوهيدرات. ثم يتفاعل OX_I و RED_{II} ليعود وتتكون منهما الكيانات الاصلية قبل استقبال الاشعاع. وهنا أيضا يتدخل عدد من حاملات الطاقة، ويصطنع ATP[١٦] الغني بالطاقة وذلك باستغلال الطاقة المنطلقة من العملية.

وقد ذكر[١٢] ان جزيئا مثارا (مثل كلوروفيل) افضل كعامل مختزل من الجزيء نفسه في الحالة الارضية (وذلك لأن الالكترون المثار ينفصل بسهولة اكبر) كما أنه افضل كعامل مؤكسد ايضا (وذلك بسبب الفجوة الموجبة الناجمة عن اثارة

١٢ - J. H. Wang, *Acc. Chem. Res.*, 3, 90 (1970); L. S. Levitt, *Science*, **118**, 696 (1953); **120**, 33 (1954).

١٣ - لا يقصد بهذه المعادلات أي اعتبار للكميات (مثلاً نسبة $M:OX_{II}$) أو ميكانيكية معينة.

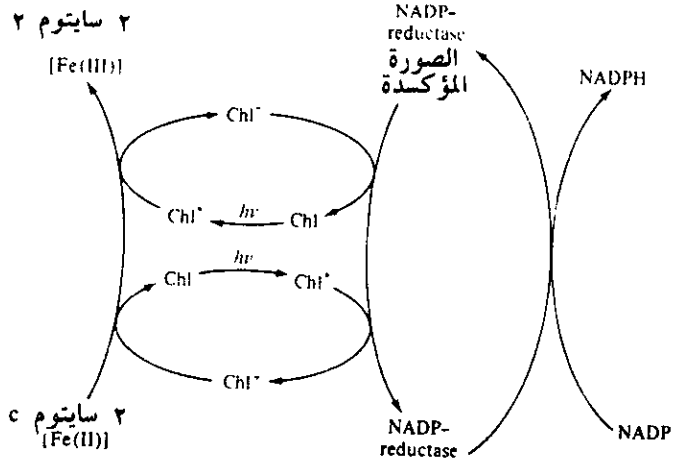
١٤ - D. T. Sawyer and M. E. Bodini, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6588 (1975).

١٥ - فوسفات ثنائي نيوكليوتيد أدينين نيكوتيناميد المختزل، وهو عامل مختزل مهم في كثير من التفاعلات الحيوية.

١٦ - ثلاثي فوسفات أدينوسين. وهو كيان غني بالطاقة وله أهمية في الأيض. انظر ص (٣٨٣).

الالكترون). ولذلك فان الكلوروفيل المثار قادر على البدء بسلسلة من تفاعلات تأكسد ـ اختزال. ففي المختبر يمكن استخدام الضوء الاحمر وكلوروفيل أ لطرد الالكترونات من سايتوكروم c المختزل الى NADPH[١٧] (الشكل ١٨ـ٤) وهذا التفاعل خارج الخلية يقابل الطريق I الذي يؤدي الى NADPH.

واعتمادا على معرفتنا ببناء الكلوروفيل، وعلى نتائج الدراسات عن سلوكه الضوئي خارج الخلية، يمكننا أن نلخص ملامح نظام الكلوروفيل التي تجعله مفيدا كصبغة في التمثيل الضوئي[١٨]. فأولها هو وجود الاقتران الواسع في نظام بورفيرين. فهذا الاقتران يخفض من طاقة الانتقالات الالكترونية، ويزيح ذروة الامتصاص الى منطقة الضوء المرئي. ويفيد الاقتران أيضا في جعل الحلقة متماسكة، وبذا لا يضيع الا قدر ضئيل من الطاقة في التغيرات الحرارية الداخلية (بسبب الاهتزازات الجزيئية).



الشكل (١٨ـ٤): تأكسد سايتوكروم c المتزامن مع اختزال NADP بتأثير الضوء الاحمر على كلوروفيل أ. واختزال NADP عملية تشتمل على الكترونين.

واعلى شدة للضوء الواصل الى الارض تقع في المنطقة المرئية. فالضوء فوق البنفسجي يمتص في الاجواء العليا بكيانات مثل الاوكسجين والاوزون. كما ان الضوء تحت الاحمر يمتص من قبل ثاني اوكسيد الكربون والماء وغيرها، وتقع اطياف الامتصاص للنظم المشاركة في عملية التمثيل بشكل

١٧ ـ S. I. Tu and J. H. Wang, *Biochemistry*, 8, 2970 (1969); K. K. Eisenstein and J. H. Wang, *J. Biol. Chem.*, **244**, 1720 (1969).

١٨ ـ G. M. Maggiora and L. L. Ingraham, *Struct. Bonding*, 2, 126 (1967).

مناسب ضمن طيف الشمس المرئي الذي يصل الارض. وبعض الضوء الذي لا يمتصه الكلوروفيل نفسه متاح لاصباغ اخرى ثانوية. وهناك نظام آخر بعيد الصلة متكيف تماما لهذه النافذة في جو الارض، وقد دل عليه التعبير «المنطقة المرئية» اي المدى المحصور بين ٣٨٠ و٧٦٠ nmV من الطيف الكهرومغناطيسي. فخارج هاتين النهايتين تنخفض شدة الضوء الى اقل من نصفها داخله. والجزء الذي يتميز بشدة ضوء عالية (٧٥٪ من الشدة القصوى) يقع بين ٤٢٠ و ٧٥٠ nm، ويتفق مع حساسية عين الانسان.

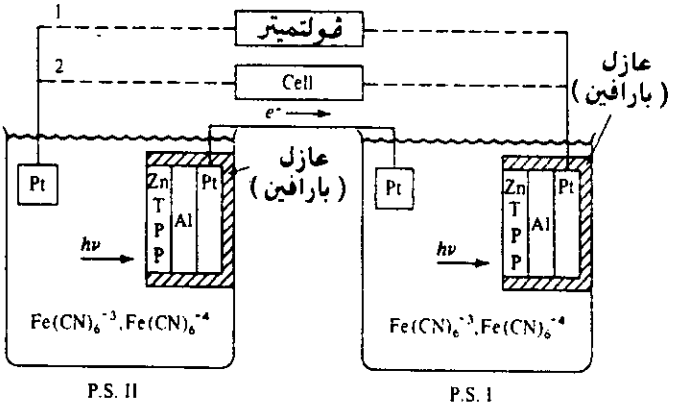
وهناك عامل آخر مهم وهو السلوك الفسفوري للكلوروفيل فلكي تحدث الفسفوريسيه (phosphorescence)، يجب ان توجد حالة مثارة ذات فترة حياة طويلة نسبيا. فاذا وجدت مثل هذه الحالة يتاح بعض الوقت لكي يحدث تفاعل كيميائي مستغلا الطاقة التي تحملها، وذلك قبل حدوث الفسفوريسية، اما اذا سادت الفلوريسية (Fluorescence)، فان الطاقة تنفذ بانتقال فوري، ولا تكون متاحة لاحداث التفاعل. ووجود ذرة فلز ضروري لكي تحدث الفسفوريسية، فلا يبدي بورفيرين نفسه الا ظاهرة الفلوريسية. اما وجود ايون الفلز فانه يؤدي الى ازدواج فلكي ـ مغزلي يسمح باختلاط الحالتين الواحدية والثالثية ويساعد في تكون حالة ثالثية نسبيا هي مصدر الفسفوريسية (وبالتالي الطاقة اللازمة للتمثيل الضوئي)[١٩]. ومن المهم أن نلاحظ أنه قد صمم نموذج اصطناعي كليا يقلد عملية التمثيل الضوئي للكلوروفيل[٢٠]. والصبغة التي تلتقط الالكترونات فيه هي رباعي فينيل بورفيرين الخارصين الذي رسب على سطح الومنيوم نظيف (الشكل ١٨ـ٥). اما ناقلات الالكترونات في المحلول فهي حديدي سيانيد البوتاسيوم وحديدو سيانيد البوتاسيوم. وقد اثير معقد الخارصين بضوء برتقالي واستخدمت الطاقة الملتقطة لاختزال NADP وأكسدة الماء الى غاز الاوكسجين.

فاذا استخدمت «ورقة اصطناعية» مثل النظام المبين في الشكل ١٨ـ٥، ولكنها تستخدم الكلوروفيل الطبيعي فان الدراسة تلقي مزيداً من الضوء على عملية التمثيل الكلوروفيلي. وفي هذه الحالة ينتشر معقد كلوروفيل ـ ماء بين ثنايا غشاء من احد المبلمرات، او يرسب على وجه صفيحة رقيقة من الفلز. ثم يوضع الغشاء او الصفيحة في الخلية في جانب يحتوي على محلول يستقبل الالكترونات بينما يوضع محلول يمنح الالكترونات في جانبها الآخر، فيؤدي تسليط الاشعاع عليها الى جهد[٢١]. ويفترض انه

١٩ - J. C. Hindman, R. Kugel, A. Svirmickas, and J. J. Katz, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.*, 74, 5 (1977).

٢٠ - J. H. Wang, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.*, 62, 653 (1969).

٢١ - *Chem. Eng. News.*, Feb. 16, 1976, pp. 32–34.

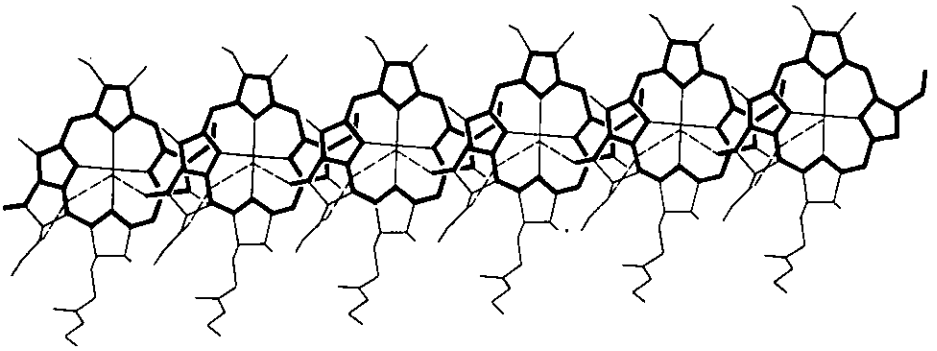


الشكل (١٨-٥): نموذج تمثيل اصطناعي يعمل خارج الخلية ويستخدم رباعي فينيل بورفيرين الخارصين (ZNTPP) كصبغة التمثيل الضوئي. (١) اذا اغلقت الدائرة المحتوية على الفولتميتر يقرأ ٢,٢-٢,٦ فولت. (٢) اذا اغلقت الدائرة المحتوية على خلية التحليل والتي تحتوي على NADP وانزيم لاختزاله، فانه يختزل ويتصاعد الاوكسجين. وفي التطبيق الفعلي تستخدم خلية مصغرة (ملاحظة حاشيه ١٦)

في التمثيل الضوئي داخل الخلية تقوم فئات من الجزئيات « اللاقطة » بالتقاط الفوتونات، وتنقل الطاقة الى « مركز التفاعل ». ولا يوجد اتفاق على طبيعة هذه الجزيئات اللاقطة او مركز التفاعل. فقد افترض بعض الباحثين[٢٢] ان الكلوروفيل نافر من الماء (Hydrophobic) ولذلك درسوه في مذيبات هيدروكربونية. كذلك افترضوا ارتباطا تناسقيا بين مجموعة الكربونيل في حلقة V وذرة مغنيسيوم من جزيء مجاور. وهناك بناء آخر يعتمد على كلوروفيليد ايثيل ثنائي الاماهة، وهو جزيء كلوروفيل يحتوي على مجموعة ايثيل بدلا من مجموعة فايتيل، وبه جزيء ماء متناسق مع ذرة المغنيسيوم وينشيء رابطة هيدروجينية مع مجموعة كربونيل في حلقة V من جزيء مجاور يحتوي بدوره على ماء متناسق مع المغنيسيوم ومرتبط بالهيدروجين مع جزيء ثالث، وهلم جرا. وهذا يعني وجود صف من جزيئات كلوروفيل متداخلة جزئيا لا يختلف كثيرا عن صف من احجار الدومينو التي انقلبت بالتسلسل (الشكل ١٨-٦). وهذا الصف الخطي هو ما اقترح كنموذج للنظام اللاقط.[٢٣]

٢٢ - K. Ballschmiter and J. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2661 (1969); J. J. Katz and J. R. Norris, *Curr. Topics BioEnerg.*, 5, 41 (1973), R. Sanadi and L. Pacher, Eds.. Academic, New York; M. R. Wasielewski, M. H. Studier, and J. J. Katz, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, 74, 4282 (1976); J. J. Katz, J. R. Norris, and L. L. Shipman, *Proc. Brookhaven Symp. No. 28*, in press.

٢٣ - H-C. Chow, R. Serlin, and C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 7230 (1975).



الشكل (١٨-٦): سلسلة خطية توجد في بلورات كلوروفيليد أ ايثيل.$2H_2O$ والخطوط الغامقة تمثل الجزء المقترن من كل جزيء. اما الخطوط المتقطعة فهي تمثل الروابط الهيدروجينية. والجزيئات منحرفة باتجاه مضاد لعقارب الساعة بحوالي ٩٠° بالنسبة للشكل ١٨-٣. مـن: H-C. Chow, R. Serlin, and C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 9230 باذن خاص للطبعة الانجليزية.

وفي كلوروفيليد ايثيل البلوري يرتبط جزيء الماء الثاني بروابط هيدروجينية مع جزيئات الماء المتناسقة مع المغنيسيوم ومع مجموعة استر ميثيل في نفس الجزيء ومع مجموعة استر ايثيل في حبل آخر، مع ان الارتباط الأخير قد لا يحدث في النظام اللاقط. وكذلك فان طبيعة «مركز التفاعل» موضع خلاف مع ان من المتفق عليه بشكل عام ان هناك جزيئان من الكلوروفيل وجزيئان من الماء. ومن البناءات المقترحة ما يظهر في الشكل ١٨-٧[٢٤،٢٥].

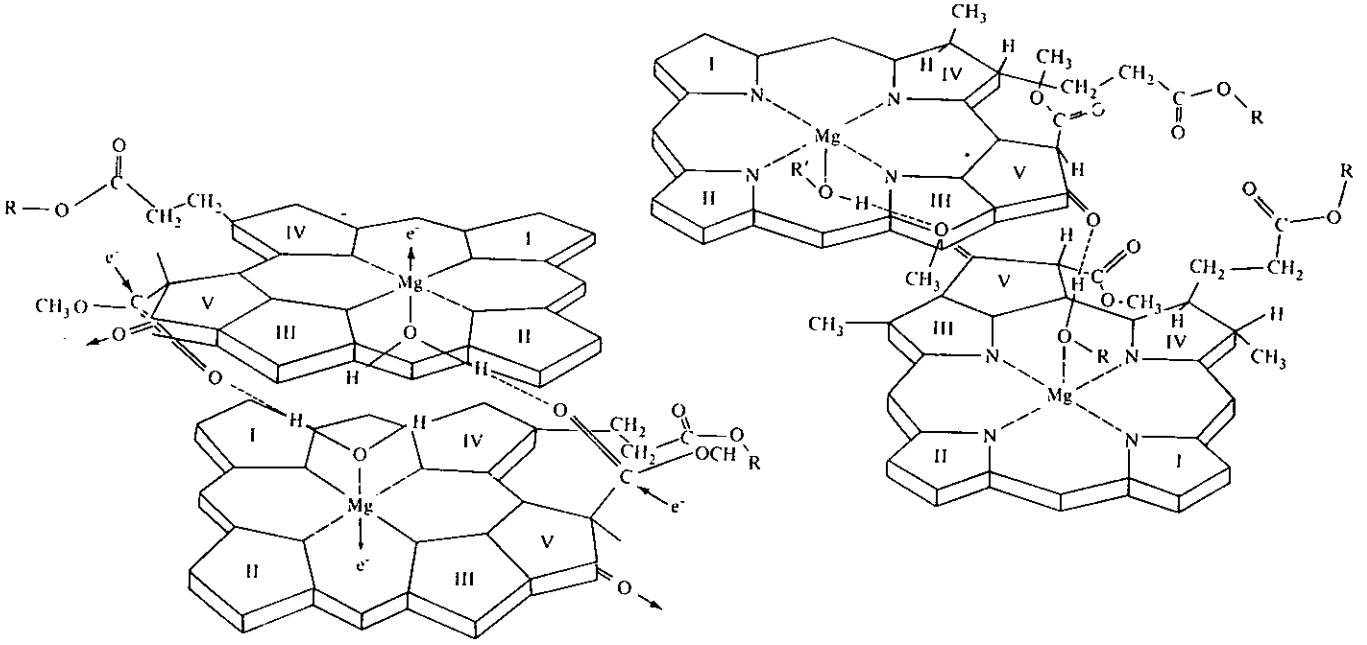
وقد نالت طبيعة مستقبلات الالكترونات في عملية التمثيل الضوئي اهتماما كبيرا. فاقترحت نظم اختزال - تأكسد عضوية، لكن احدث الابحاث تشير الى أن نوعا من فيريدوكسين المرتبط يعمل كمستقبل رئيسي للإلكترونات[٢٦]. ومما يؤيد هذا وجود نسبة ١:١ بين مركز التفاعل وبيريدوكسين المرتبط معه، لكن تفاصيل عملية نقل الالكترونات نفسها لا تزال غامضة[٢٧].

٢٤- F. K. Fong, V. J. Koester, and J. S. Polles, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 6406 (1976); F. K. Fong, *Coordin. Chem. Rev.*, in press.

٢٥- S. G. Boxer and G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5406 (1976); L. L. Shipman, T. M. Cotton, J. R. Norris, and J. J. Katz, *Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.*, 73, 1791 (1976); M. R. Wasielewski, U. H. Smith, B. T. Cope, and J. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4172 (1977).

٢٦- R. Malkin and A. J. Bearden, *Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.*, 68, 16 (1971); A. J. Bearden and R. Malkin, *Biochim. Biophys. Acta*, **283**, 456 (1972).

٢٧- For a recent review of chlorophyll and photosynthesis, see C. E. Strouse, *Progr. Inorg. Chem.*, **21**, 159 (1976), S. J. Lippard, Ed., Wiley, New York.



الشكل (١٨-٧): بناءات مقترحة للموقع النشط في الكلوروفيل. الى اليسار البناء الذي اقترحه فونج ومعاونوه [عدل من F. K. Fong *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6406 (1976).] الى اليمين البناء الذي اقترحه كاتز ومعاونوه من L. L. Shipman *et al.*, *Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.*, 73, 1791 (1976).

باذن خاص للطبعة الانجليزية

وهناك اكتشاف حديث، وهو وان لم يكن مرتبطا بالتمثيل الضوئي مباشرة، الا أنه يتعلق بتحولات الطاقة الضوئية الكهروكيميائية، ويتصل مثل غيره من مواضيع هذا الفصل اتصالا قويا بموضوع الكيمياء والحياة، ولذلك فهو ذو صلة بالبيئة. فقد عرف منذ عهد بعيد ان اشباه الموصلات مثل CdS و CdSe يمكنها ان تحول الضوء ذا الطاقة المنخفضة الى كهرباء، لكنها مدمرة لنفسها لما يعترى الانود من تأكسد ذاتي.

$$CdS \xrightarrow{h\nu} Cd^{+2} + S\downarrow + 2e^{-} \qquad (١٨-٦)$$

لكن وجد[٢٨] ان اضافة ايونات كبريتيد او بولي كبريتيد للالكتروليت يحمي CdS من مثل هذا التأكسد. ولذلك فان التحويل المباشر للطاقة الشمسية بقصد فصل الماء الى الهيدروجين والاوكسجين قد يصبح عمليا.

السايتوكرومات Cytochromes

من أهم الاصناف الناقلة للالكترونات في عملية التمثيل الضوئي مختلف السايتوكرومات. ومركز النشاط في هذه المواد مجموعة هيم (الشكل ١٨-٨)، وهي عبارة عن حلقة بورفيرين متصلة كلابيا بذرة حديد. وتكون حالة التأكسد للحديد +٢ أو و+٣[٢٩]، ومن هنا تنبع اهمية السايتوكروم اذ انه يمكن ان يكون وسيطا في تفاعلات اختزال ـ تأكسد بنقله للالكترونات.

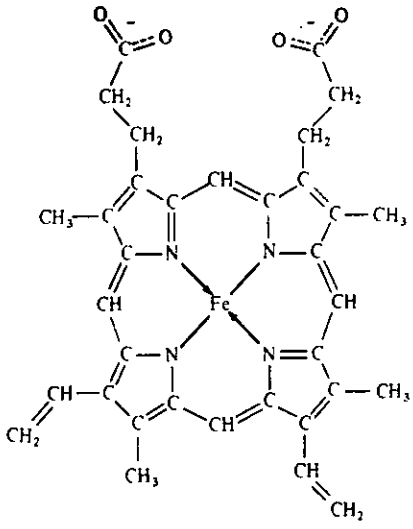
ولا يقتصر وجود السايتوكرومات على البلاستيدات الخضراء المختصة بالتمثيل الضوئي، ولكنها توجد ايضا في المايتوكوندريا Mitochondria لتشارك في العملية المعاكسة وهي التنفس.

وفي سايتوكروم c سلسلة بولي ببتيد مؤلفة من ١٠٤ احماض امينية، متصلة بها وتلتف حولها (الشكل ١٨-٩). وتقوم ذرة نيتروجين من هستيدين وذرة كبريت من

---

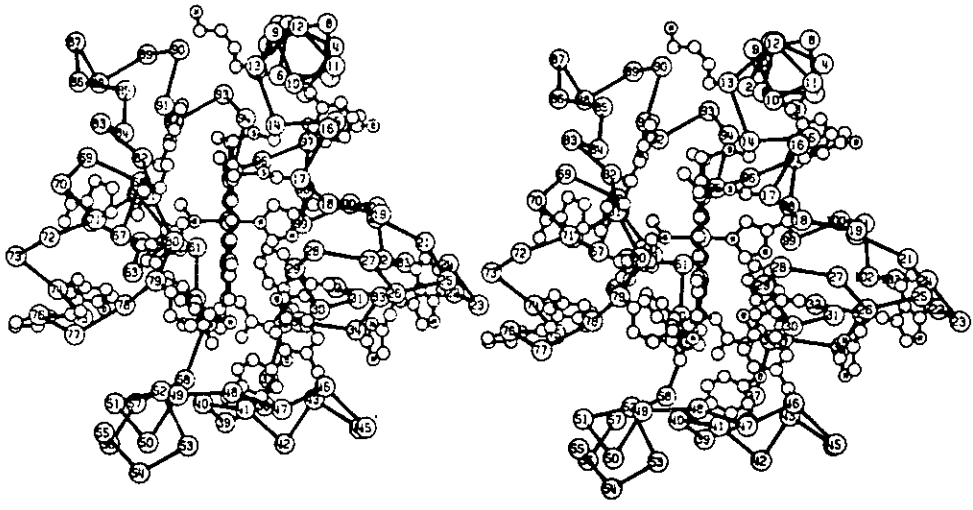
٢٨ - A. B. Ellis, S. W. Kaiser, and M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 6855 (1976); A. B. Ellis, S. W. Kaiser, J. M. Bolts, and M. S. Wrighton, *ibid.*, 99, 2839 (1977); A. B. Ellis, J. M. Bolts, S. W. Kaiser, and M. S. Wrighton, *ibid.*, 99, 2848 (1977).

٢٩ - لفظ هيم يشير لمادة الى المجموعة المتعادلة المحتوية على حديد (II). وحين تتأكسد الى Fe(II) تكون النتيجة شحنة موجبة صافية +١ ويصحبها أنيون غالباً ما يكون أيون كلوريد. وتستخدم التعبير هيمين hemin للصورة المؤكسدة فيقال كلوريد هيمين. وأحيانا يوصف هيدروكسيد هيمين بالاسم هياتين hematin.



الشكل (١٨-٨): بناء مجموعة هيم

ميثيونين بالتناسق مع الموقعين الخامس والسادس لذرة الحديد (الشكل ١٨-١٠)[٣٠]. وهذا يختلف عن وضع ذرة الحديد في هيموجلوبين (تحت)، اذ لا يوجد مجال لمزيد



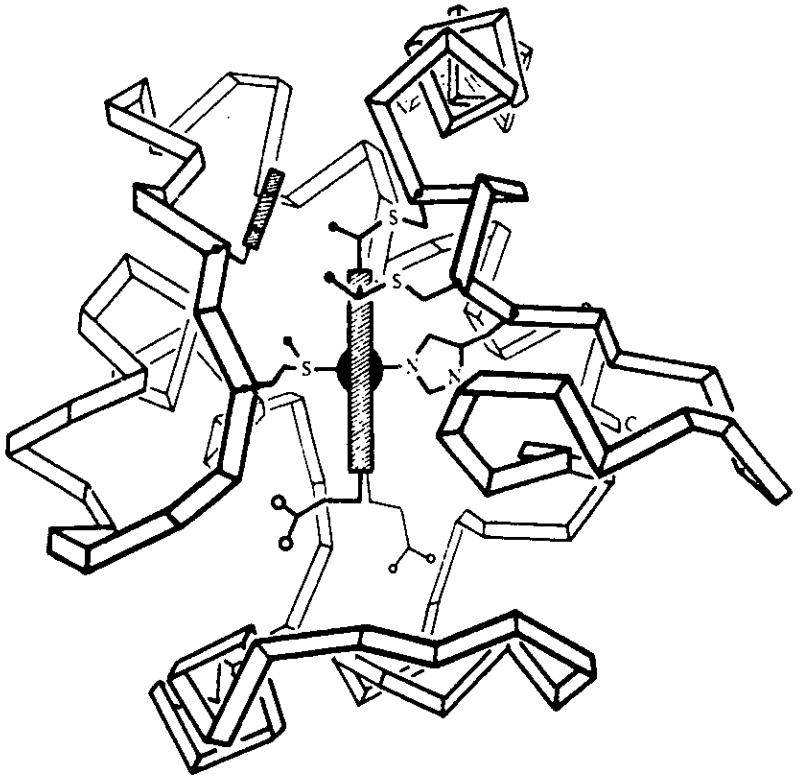
الشكل (١٨-٩): جزيء سايتوكروم c: كل رقم يدل على وحدة حامض اميني في سلسلة البروتين. وترى مجموعة هيم من حافتها، وقد اتخذت موقعا بين ذرة الكبريت فوق الوحدة (61) وذرة النيتروجين الى يسار الوحدة (٩٩). تنبه لاكتمال محيط التناسق في الحديد (قارن مع شكل ١٨-١٠) وكذلك ما توفره سلسلة البروتين المحيطة بالهيم من حماية.

[من: T.Takano *et al.J. Biol. Chem.*, **252**, 776(1977) بالاذن]

٣٠ - للاطلاع على البناءات الكاملة لفيروسايتوكروم c (Fe^{+2}) وفيريسايتوكروم c(Fe^{+3}) ارجع الى:

T. Takano, B. L. Trus, N. Mandel, G. Mandel, O. B. Kallai, R. Swanson, and R. E. Dickerson, *J. Biol. Chem.*, **252**, 776 (1977).

من التناسق. لذلك لا يمكن ان يتفاعل سايتوكروم بالتناسق المجرد، وانما يجب ان يدخل التفاعل بطريقة غير مباشرة بميكانيكية تشتمل على انتقال الالكترونات. فهو يستطيع اختزال الاوكسجين وبذلك ينقل مقدرته على الاكسدة ليستفاد منها في حرق الغذاء واطلاق الطاقة خلال التنفس (العملية المضادة للتمثيل الضوئي).



الشكل (١٨-١٠): مخطط لسايتوكروم c، وتظهر فيه مجموعة هيم من حافتها وفيها ذرة الحديد (الدائرة الكبيرة السوداء) وقد تناسقت مع ذرة الكبريت من ميثيونين ومع ذرة النيتروجين من وحدة هستيدين [باذن R.E. Dickerson]

وتدل أهمية سايتوكروم c في التمثيل الضوئي والتنفس على أنه ربما كان اقدم (من وجهة نظر التطور) المواد الكيميائية ذات الارتباط بالعمليات الحيوية. ويمكن ان نتوصل الى «شجرة عائلة تطورية» للكائنات الحية وذلك بان نأخذ في الاعتبار ما يوجد من اختلافات في تعاقب الاحماض الامينية في سلاسل ببتيد الخاصة بالانواع المختلفة من سايتوكروم c التي نجدها في كائنات مثل الخميرة، والنباتات العليا، والحشرات والانسان. ورغم وجود هذه الاختلافات، فان من الواجب النظر الى سايتوكروم c على

انه لم يتغير كثيرا خلال التطور، اذ ان اضافه المستمدة من النبات تعمل في اجسام الحيوانات، وعكس ذلك صحيح ايضا[٣١].

وهناك تنوع في السايتوكرومات، ومعظمها لم يوصف بالدقة نفسها التي وصلنا اليها في سايتوكروم c. واختلاف المتصلات يجعل جهد التأكسد ـ اختزال لأي سايتوكروم يتغير ليناسب حاجة نقل الالكترونات على النحو التالي $b \rightarrow c \rightarrow a \rightarrow O_2$. ويعتقد ان بعض سايتوكرومات نوع a قادرة على الارتباط بالاوكسجين (واختزاله)، فهي ذات تناسق خماسي بخلاف سايتوكروم c. وهذا يفسر السميه غير العادية لايون سيانيد CN^-، فهذا الايون يرتبط بقوة مع الموقع السادس ويثبت Fe(III) الى حد لا يمكن بعدها اختزاله فيتوقف عن المشاركة في نقل الالكترونات. ومن المهم ان نذكر هنا ان السيانيد، مثله مثل اول اوكسيد الكربون الذي يعادله الكترونيا، يرتبط مع الهيموجلوبين، لكن الاعاقة التي يسببها لسايتوكروم a اخطر من مجرد التدخل في عملية نقل الاوكسجين. وفي الحقيقة فان المعالجة المألوفة للتسمم بالسيانيد هي استنشاق نيتريت أميل Amyl nitrite او حقن نيتريت الصوديوم ليتأكسد قسم من هيموجلوبين الى ميتهيموجلوبين Methemoglobin (ص ٣٣٥). فهذا الأخير، وان كان مفيدا لنقل الاوكسجين، يربط السيانيد بقوة اكبر مما يفعل هيموجلوبين او سايتوكروم a، ويبعده عن النظام[٣٢].

هيموجلوبين وميوجلوبين[٣٣]. Hemoglobin and Myoglobin

تناط مهمة نقل الاوكسجين وخزنة في الحيوانات العليا[٣٤] بالهيموجلوبين والميوجلوبين. فالاول ينقل الاوكسجين من مصدره (الرئة او الخيشوم او الجلد) الى موقع استخدامه داخل خلايا العضلات. وهناك ينتقل الاوكسجين الى ميوجلوبين ليستخدم في التنفس.

---

٣١ See R. E. Dickerson and I. Geis, "The Structure and Action of Proteins," Harper & Row, New York, 1969, pp. 62–66; R. E. Dickerson, *Sci. Amer.*, April, 1972, pp. 58–72.

٣٢ See R. P. Hanzlik, "Inorganic Aspects of Biological and Organic Chemistry," Academic, New York, 1976, p. 152; E. Ochiai, "Bioinorganic Chemistry," Allyn & Bacon, Boston, 1977, p. 483.

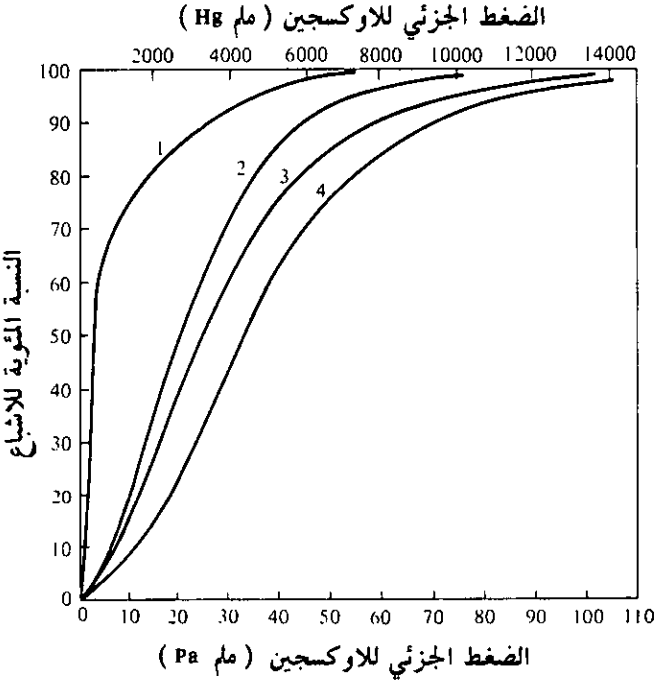
٣٣ See R. E. Dickerson and I. Geis, "The Structure and Action of Proteins," Harper & Row, New York, 1969, Chap. III.

٣٤ ـ لا تحتاج الكائنات الحية الصغيرة الى نظام نقل الاوكسجين اكثر من مجرد الانتشار البسيط. وفي بعض الديدان والرخويات توجد بروتينات هيمية تشبه هيموجلوبين. وهناك حيوانات أخرى تستخدم بروتينات دون هم (انظر هيمريثرين)، والسرطان، (السلطعون) وبعض القواقع وغيرها تستخدم لنقل الاوكسجين بروتيناً يحتوي على نحاس (قارن هيموسيانين)

وقبل الخوض في بناءات هذه الجزيئات، نقدم وصفا مختصرا لفسيولوجيا الدم. (١) من الضروري ان يكون لميوجلوبين ميل للاوكسجين اكبر مما لهيموجلوبين لكي يتم نقل الاوكسجين في الخلية من الثاني الى الاول. (٢) يعبر عن ثابت الاتزان لعملية تكون معقد ميوجلوبين ـ اوكسجين بالمعادلة البسيطة التالية.

$$K_M = \frac{[MbO_2]}{[Mb][O_2]} \qquad (١٨-٧)$$

فلو كان مجموع كميتي Mb و MbO_2 ثابتا في حين يتغير تركيز الاوكسجين (معبرا عنه بالضغوط الجزئية) نحصل على الرسم البياني الذي يظهر في الشكل ١٨-١١. فالميوجلوبين يتحول الى اوكسي ميوجلوبين الى حد كبير حتى عند ضغط جزئي منخفض للاوكسجين مثل ذلك السائد داخل الخلايا.



الشكل (١٨-١١): الخطوط البيانية لارتباط الاوكسجين وميـــوجلوبين (١) وهيموجلـوبين عنـد عـدة ضغوط جزئية لثاني اوكسيد الكربون (٢) ٢٠ ملم زئبق (٣) ٤٠ مم زئبق. لاحظ ان لميوجلوبين مقـدرة اكبر مما لهيموجلوبين على الاتحاد بـالاوكسجين، وان هـذا يظهر بوضـوح اكبر عنـد تراكيـز عـاليـة مـن ثـاني اوكسيد الكربون.

[من A.V. Bock *et al. J. Biol. Clfn* 6(- 464)2(351 باذن]

(٣) ثابت الاتزان لتكون اوكسي هيموجلوبين اكثر تعقيدا من ذلك، ويعبر عنه كما يلي:

$$K_H = \frac{[HbO_2]}{[Hb][O_2]^{2.8}} \qquad (١٨-٨)$$

والسبب في وجود الاس ٢,٨ هو ان جزيئا واحدا من الهيموجلوبين يتقبل اربعة جزيئات من الاوكسجين، وان هذه الجزيئات غير مستقلة عن بعضها البعض في

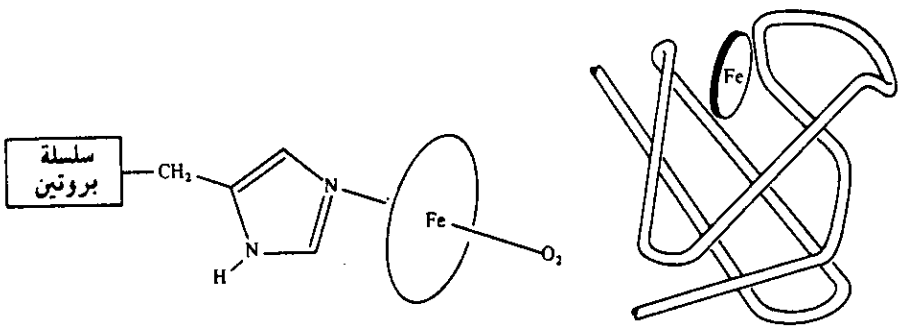
ترابطها. فوجود اربع مجموعات هيم ترتبط باربعة جزيئات اوكسجين ليس في حد ذاته مهما. فلو كانت مستقلة في هذه العملية فان الخط البياني الناتج سيكون مشابها للخط البياني لميوجلوبين. فهذه المجموعات الاربع تتعاون في ذلك وتكون النتيجة الخط البياني المبين في شكل ١٨-١١. فوجود اكثر من جزيء اوكسجين مرتبط يساند اضافة جزيئات اوكسجين اخرى، وعكس ذلك، فلو كان المرتبط جزيئا واحدا من الاوكسجين، فانه ينفك بسهولة اكبر مما لو كانت هناك عدة جزيئات. ونتيجة ذلك انه في ظروف يكون فيها تركيز الاوكسجين منخفضا، يتأكسد الهيموجلوبين الى حد قليل، بينما يتأكسد عند تراكيز عالية الى حد اكبر مما لو كان الاس في المعادلة ١، ومن هنا كان الشكل الخاص للخط البياني في شكل ١٨-١١. وهذا التأثير يساند نقل الاوكسجين لانه يساعد على ان يتشبع الهيموجلوبين بالاوكسجين في الرئة، بينما يفقده في الشعيرات الدموية. (٤) هناك اعتماد على قيمة pH يظهره الهيموجلوبين وسمي بتأثير بوهر، ونتجته زيادة تحرر الاوكسجين عند قيم pH منخفضة (تراكيز ثاني اوكسيد الكربون العالية في الانسجة).

والحديد في ميوجلوبين وهيموجلوبين في حالة التأكسد +٢. واما الصور المؤكسدة (التي تحتوي على حديد III) وتدعى ميتميوجلوبين (Metmyoglobin) ومتهيموجلوبين (Methemoglobin)، فانها لا تستطيع ربط الاوكسجين. ومن الاهمية بمكان ان نلاحظ ان هيم الحر يعاني تأكسدا فوريا في وسط مائي وفي وجود الاوكسجين، ويغدو غير صالح لنقل الاوكسجين.

ولو حدث مثل هذا في نظام بيولوجي لكان قاتلا، ولكن هيم (Fe^{II}) في ميوجلوبين وهيموجلوبين يكتسب ثباته من وجود جلوبين في الجزء البروتيني من الجزيء. والوزن الجزيئي لميوجلوبين هو ١٧٠٠٠ معظمه ناجم عن سلسلة البروتين التي تلتف حول الهيم، وتحد من فرص الوصول الى الحديد، وتوفر في نفسها وسطا نافرا من الماء (الشكل ١٨-١٢)[٣٥]. وهذا التحكم المجسامي والكيميائي يسمح فقط بمرور جزيء اوكسجين وتناسقه لكنه لا يسمح بأن يوجد الاوكسجين في نفس الوقت مع جزيء او اكثر من الماء، وهو الامر الذي يبدو انه ضروري لانتقال الالكترونات.

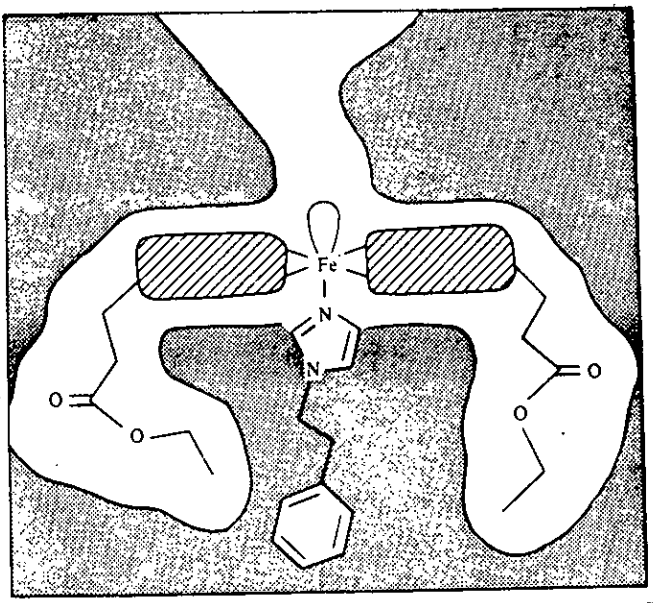
---

٣٥ - للاطلاع على بحث عن استخدام الاحماض الأمينية المحتوية على مجموعات نافرة من الماء لإعداد بيئة «لا مائية» في البولي ببتيدات التي ينبغي ان تعمل في وسط مائي. ارجع الى R. E. Dickerson and I. Geis, "The Structure and Action of Proteins," Harper & Row, New York, 1969, pp. 17-23,



الشكل (١٨-١٢): جزيء ميوجلوبين (أ) التفاف سلسلة البولي ببتيد حول مجموعة هيم (التي مثلت بقرص) (ب) منظر عن قرب للوسط حول مجموعة الهيم
[من J.C Kendrew *et al.*, *Nature*, **185**, 422(1960) بالاذن].

وقد وضحت تجربة جيدة ذلك التثبيت الذي يقدمه لمجموعة هيم الوسط النافر من الماء حولها، وذلك بوضع مجموعة هيم في داخل بولي ستايرين اضيف اليه1-(2- فينيل ايثيل) - إميدازول (الشكل ١٨-١٣). فالاميدازول هنا يقوم بمهمة تقارب ما تقوم به مجموعة هستيدين في ميوجلوبين وهيموجلوبين (انظر تحت). ووجد ان هذا «الهيموجلوبين الاصطناعي» يتحد مع الاوكسجين في عملية قابلة للانعكاس وحتى في وجود الماء[٣٦].



الشكل (١٨-١٣): نموذج اصطناعي لهيموجلوبين وميوجلوبين
[من J.H Wang *Acc. Chem. Res* 390 (1970) بالاذن]

٣٦ J. H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3168 (1958); *Intern. Union Biochem. Symp. - Series*, **19**, 98 (1961).

وقد دلت الابحاث الحديثة على ان الامر ليس مقتصرا على توفير وسط نافر من الماء، وانما هو المحافظة على الانفصال بين مجموعات الهيم، كيلا ترتبط أزواجا عبر الاوكسجين وهي الازواج التي تتحول الى $Fe^{III}-O-Fe^{III}$[٣٧]. وقد تم التوصل الى فهم أعمق لأهمية الاعاقة المجسامية حول مجموعة الهيم من دراسة مركبات تحتوي على حلقات ضخمة[٣٨]، أو مجموعات ثا ـ بيوتيل[٣٩]، تحمي موقع الارتباط، ولكنها تسمح بارتباط الاوكسجين القابل للانعكاس، ولكن في غياب سلسلة البولي ببتيد (جلوبين). (الشكل ١٨- ١٤ ب).

والوسط المحدود حول ذرة الحديد في ميوجلوبين وهيموجلوبين يشبه ذلك الموجود في سايتوكروم c، فالهيم متناسق مع ذرة النيتروجين في مجموعة هستيدين من سلسلة البروتين. وخلافاً لسايتوكروم c لا توجد ارتباطات بين الأجزاء العضوية الخارجية من مجموعة هيم وبين سلسلة البروتين، وكذلك لا توجد متصلة سادسة تكمل محيط التناسق لذرة الحديد. وهذا يوفر موقعا لتناسق جزيء الاوكسجين.

وقد أوضحت أهمية إميدازول بعدد من التجارب على ميوجلوبين اصطناعي (انظر شكل ١٨-١٤). فوجود مجموعة اميدازول القادر على ارتباط باي يثبت الى حد ما مجموعة الهيم حتى في غياب الاعاقة المجسامية[٤٠] ولكن من المحتمل أن كل هذه العوامل مجتمعة تساهم في ثبات هيم ذي الأهمية البالغة للنظم البيولوجية.

ولكن كيف تحدّد الاختلافات في البناء بين ناقلات الاوكسجين وناقلات الالكترونات وظائفها المذكورة. في سايتوكروم c يتعذر التناسق مع الاوكسجين، ولذلك يحبذ تفاعل تأكسد ـ اختزال. والمتصلات مربوطة بمواقعها بقوة تمنع تفككها او استبدال غيرها بها.

أما في ميوجلوبين وهيموجلوبين فان تفاعل تأكسد ـ اختزال معاق[٤١]، وبالاضافة

---

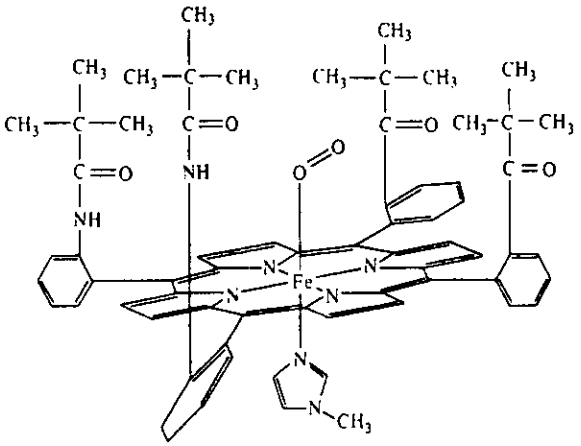
٣٧ ـ O. Leal, D. L. Anderson, R. G. Bowman, F. Basolo, and R. L. Burwell, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 5125 (1975); J. P. Collman, R. R. Gagne, C. A. Reed, W. T. Robinson, and G. A. Rodley, *Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.*, 71, 1326 (1974).

٣٨ ـ R. G. Little, J. A. Ibers, and J. E. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 7049 (1975); J. E. Baldwin, *Fed. Proc. Am. Soc. Exp. Biol.*, 34, 1441 (1975).

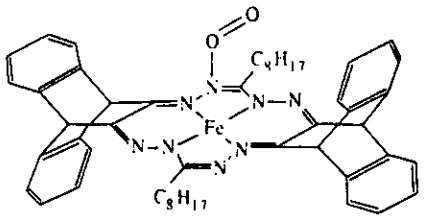
٣٩ ـ J. P. Collman, R. R. Gagne, T. R. Halbert, J.-C. Marchon, and C. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 5595 (1974); J. P. Collman, R. R. Gagne, and C. A. Reed, *ibid.*, 96, 2629 (1974).

٤٠ ـ C. K. Chang and T. G. Traylor, *Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.*, 70, 2647 (1973); *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 8475, 8477 (1973); J. Geibel, C. K. Chang, and T. G. Traylor, *ibid.*, 97, 5924 (1975).

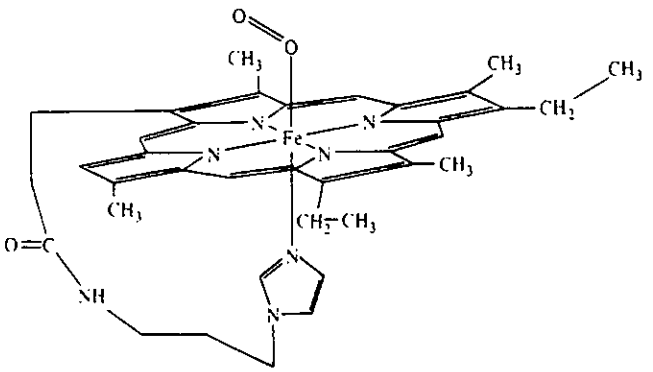
٤١ ـ لاحظ أن جزيء الاوكسجين مستقبل ضعيف لالكترون واحد (سؤال ١٨-١٨) انظر أيضاً:
W. J. Wallace and W. S. Caughey, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 62, 561 (1975).



(ب)



(أ)



(جـ)

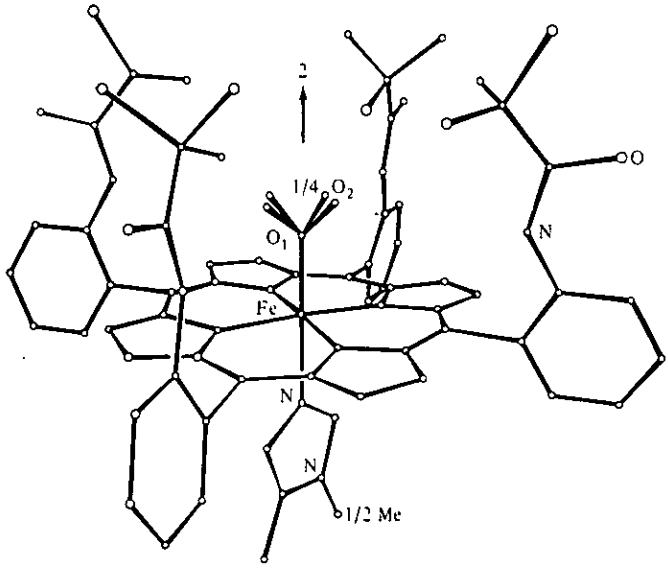
الشكل (١٨-١٤): بعض النظم الاصطناعية المشابهة لنظام هيم (أ) موقع Fe محمي في الفجوة[٣٨]. (ب) موقع Fe محمي بسور يشبه الاشخاص الذين يحيطون بالمنافذ المؤدية للمصنع ليمنعوا عودة العمال عن الاضراب[٣٩] Picket fence (جـ) موقع Fe محمي الكترونيا بالارتباط باميدازول وليس مجساميا[٤٠].

لذلك هناك متسع لتناسق جزيء اوكسجين دون أن يحصل أي انتقال للإلكترونـات.

وفي وسع موقع التناسق السادس أن يرتبط مع متصلات اخرى عدا الاوكسجين. وتفضل المتصلات القادرة على ارتباط قوي، لذلك فان أول اوكسيد الكربون، والمتصلات التي تحتوي على كبريت وفسفور، ومتصلات أخرى لينة ترتبط بقوة اكثر مما يفعل الاوكسجين. لذلك فانه في وجود كميات كبيرة من هذه المتصلات يحجز الهيموجلوبين ولا يعود متاحا لنقل الاوكسجين.

وفي غياب المتصلة السادسة يكون الحديد في هيموجلوبين وميوجلوبين ذا غزل عال، فاذا تم الارتباط مع الاوكسجين نتج أوكسي هيموجلوبين وأوكسي ميوجلوبين وكلاهما ديامغناطيسي. وهذا التغير في حالة الغزل محير نوعا ما لانه لا يتوقع من الاوكسجين أن يسلك كمتصلة ذات مجال قوي. وربما كان الأمر راجعا الى المجموعات البديلة في جزيء هيم التي تهيؤه ليجعل هذا التغير اكثر احتمالا. فقد اقترح أن تكوّن معقد منخفض الغزل يجعل تفاعل تأكسد ـ اختزال أقل احتمالا[٤٢]. وكذلك فان ازدواج الغزل في جزيء الاوكسجين، وهو عادة بارامغناطيسي، مشكلة أخرى تستحق الاهتمام، وان كانت كثيرا ما تهمل فلا تذكر (انظر سؤال ١٨ـ٩).

ولسوء الحظ فان الترتيب الفعلي للاوكسجين في أوكسي هيموجلوبين واوكسي ميوجلوبين غير معروف[٤٣] لكن من المحتمل (تحت) أن الاوكسجين متناسق عبر



الشكل (١٨ـ١٥): منظر مجسم لناتج اضافة ثنائيّ الاوكسجين من النوع المسوَّر. ويبدو ان هناك اربع ذرات اوكسجين مختلفة من صنف O2، الا ان ذلك ناجم عن اضطراب احصائي رباعي يخص ذرات الاوكسجين على جزيئات مختلفة واستجاباتها لانعراج اشعة X من: J. P. Collman *et al.*, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.*, 71, 1326 (1974). Reproduced with permission.]

٤٢ H. R. Mahler and E. H. Cordes, "Biological Chemistry," 2nd ed., Harper & Row, New York, 1971, p. 669.

٤٣ See J. L. Hoard, in "Structural Chemistry and Molecular Biology," A. Rich and N. Davidson, Eds., Freeman, San Francisco, 1968, pp. 573–594.

الكتروني فلك زاوي يقارب في ضعفه فلك sp^2. ولنلاحظ أن الاوكسجين الجزيئي متعادل الكترونيا، مع أيون NO، ولذلك فان ترتيب Fe-O=O المنحني يقابل مجموعة نيتروزيل المنحنية التي ورد ذكرها سابقا (ص ٣٩)، والتي يعتقد بوجودها في نيتروزيل ميوجلوبين ونيتروزيل هيموجلوبين[٤٤]. ولكن يحتمل أيضا ان جزيء الاوكسجين يتناسق عبر رابطة mu مثلما هو الحال مع ايثلين[٤٥]. ومما يجدر ذكره أنه كان بالامكان بلورة مركب من النوع المبين في الشكل (١٨-١٤ ب)، واتضح أن الاوكسجين يتناسق فعلا بالترتيب المنحني (الشكل ١٨-١٥).

ناقلات الاوكسجين الاصطناعية Synthetic Oxygen Carriers

لقد ظهر الكثير من الاهتمام بمشابهات الهيموجلوبين والميوجلوبين الاصطناعية[٤٦]. فقد ذكر أعلاه التشابه بين أوكسي هيموجلوبين ومشتقات النيتروزيل في معقد فاسكا. ولكن المشتق الاوكسجيني لهذا المعقد مختلف لأن محيط التناسق للايريديوم يمتد الى ٦[٤٧]، وليس الى ٥، كما في مشتق NO. ورغم هذا الاختلاف في البناء، فان ما جرى من بحث على مشتق النيتروزيل القى الكثير من الضوء على كيفية الارتباط في ميوجلوبين. وقد درست قابلية الاتحاد مع الاوكسجين وبناءات المشتقات الناتجة من معقدين من صنف فاسكا وهما $[(\phi_3P)_2Ir(CO)Cl]$ و $[(\phi_3P)_2Ir(CO)I]$. وقد وجد ان معقد الكلور يأخذ الاوكسجين من المحلول في عملية قابلة للانعكاس، لكن اتحاد معقد اليود مع الاوكسجين غير قابل للانعكاس. وقد دلت الدراسة البلورية على ان رابطة $Ir-O_2$ في معقد اليود اقوى، كما ان رابطة O-O في هذا المعقد تبلغ ١٥١ بيكمتر اي ما يقابل رابطة احادية، بينما هي في معقد الكلور تقابل رتبة ربط $1\frac{1}{2}$ (=ر ١٣٠ بيكمتر)[٤٨]. وهكذا يظهر ان التركيب الالكتروني للايريديوم

٤٤ - L. C. Dickinson and J. C. W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 5036 (1971).

٤٥ - للاطلاع على ما يؤيد وما يعارض فرص الارتباط ارجع الى W.S. Caughey (Chap. 12) H. B. Gray (Chap. 17), "Bioinorganic Chemistry," R. F. Gould, Ed., Advances in Chemistry Series, No. 100, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971; J. C. Maxwell *et al.*, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 58, 166 (1974).

٤٦ - J. A. Ibers, in "Structural Chemistry and Molecular Biology," A. Rich and N. Davidson, Eds., Freeman, San Francisco, 1968, pp. 633–639; F. Basolo, B. M. Hoffman, and J. A. Ibers, *Acc. Chem. Res.*, 8, 384 (1975); L. Vaska, *Acc. Chem. Res.*, 9, 175 (1976).

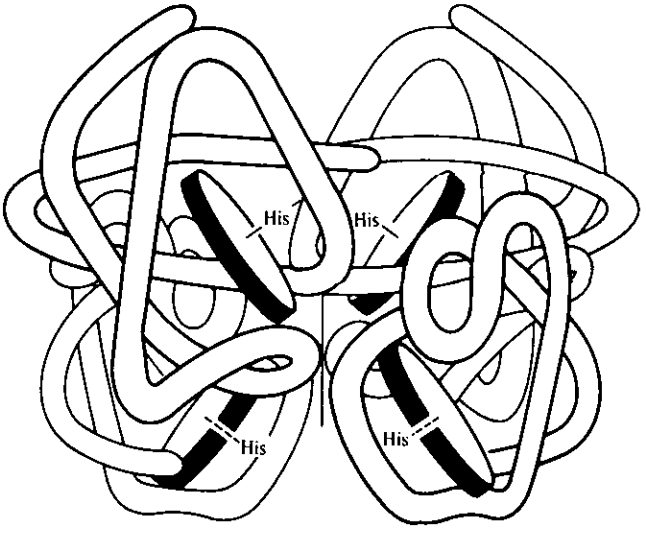
٤٧ - من الممكن أن نظام IrN=O المنحني كنموذج لأوكسي هيموجلوبين أفضل من النظام $Ir\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix}$ المثلث (ارجع الى شكل ١٣-٦ أ وشكل ١٣-٣١)

٤٨ - تدل رتبة الربط في O-O على المدى الذي يحدث فيه الربط الأرجاعي من إريديوم الى افلاك باي اللارابطة. ارجع لصفحات ٦١٨ الجزء الاول، ٧٤ و ٨٠ الجزء الثاني).

يمكن ان يتغير بفعل طبيعة المتصلات الأخرى ليصير بوسعه تعديل قوة الارتباط بالاوكسجين. ومما يدل على ذلك انه في معقدات روديوم المقابلة، وهي متعادلة الكترونيا وان كانت تختلف في سالبية الفلز، لا يلاحظ اي ارتباط للاوكسجين. وكختام لهذه المناقشة نؤكد ان تطور حاملات الاوكسجين الطبيعية قد حدث بحيث ادى الى رفع القدرة على التقاط الاوكسجين في بيئة غنية به والسماح باطلاقه بسهولة في موقع استخدامه.

بناء الهيموجلوبين وميكانيكية عمله

يمكن اعتبار الهيموجلوبين وكأنه مضاعف رباعي للميوجلوبين. فوزنه الجزيئي هو ٦٤٥٠٠ ويحتوي على اربع مجموعات هيم متصلة مع أربع سلاسل بروتين (الشكل ١٨-١٦) وتعود الاختلافات بين هيموجلوبين وميوجلوبين (وخصوصاً ما يتعلق بالنقطتين ٣ و٤ السابق ذكرهما) الى بناء السلاسل البروتينية وما تقوم به من حركة. فلو هدم هذا البناء الرباعي إلى آخر ثنائي او احادي فان هذه التاثيرات تختفي. وعند تأكسد هيموجلوبين تتحرك مجموعتان من مجموعات هيم احداهما نحو الاخرى بمقدار ١٠٠ بيكمتر، بينما تبتعد المجموعتان الأخريان بحوالي ٧٠٠ بيكمتر[٤٩].



الشكل (١٨-١٦): جزيء هيموجلوبين، وقد مثلت مجموعات هيم باقراص. من: [Modified from M. F. Perutz *et al.*, *Nature*, **185**, 416 (1960). Reproduced with permission.]

٤٩ R. E. Dickerson and I. Geis, "The Structure and Action of Proteins," Harper & Row, New York, 1969, p. 59.

ويظهر ان هذه التحركات ضرورية للمظاهر التعاونية الملاحظة (انظر تحت). وبالاضافة لذلك توجد في الهيموجلوبين قناة عرضها ٢٠٠٠ بيكمتر تبطنها المجموعات القطبية. ويمكن لبرتنة هذه المجموعات او نزع البروتون منها وما يؤدي اليه ذلك من تغيرات في PH ان تسهم في تأثير بوهر.

وقد اقترح بيروتز[٥٠] Perutz ميكانيكية للتعاون بين مجموعات هيم الاربعة، وهي مرتكزة في الاساس على ان التفاعل بين جزيء الاوكسجين ومجموعة هيم يمكن ان يؤثر على موقع سلسلة البروتين المتصلة بها، وان هذه بدورها تؤثر على مواقع السلاسل الاخرى من خلال الروابط الهيدروجينية وهكذا. وقد سمي هذا تأثير روب جولدبرج[٥١] نسبة الى الميكانيكيات المدهشة التي تشتمل على الحبال والروافع والبكرات التي تظهر في كاريكاتير جولدبرج.

ومفتاح البدء او الزناد في ميكانيكية بيروتز هو ذرة الحديد (II) ذات الغزل العالي في هيم غير المرتبط (اللاوكسجيني). وبما ان نصف قطر Fe^{+2} هو ٨٧ بيكمتر، فان بيروتز قدر ان المسافة في رابطة Fe-N يجب ان تكون ٢١٨ بيكمتر[٥٢]. وحيث انه لا يتوافر متسع الا لرابطة طولها ٢٠٠-٢٠٥ بيكمتر فان ذرة الحديد يجب ان تقع فوق مستوى مجموعة هيم بحوالي ٨٠ بيكمترا (الشكل ١٨-١٧).

وقد رأينا من قبل ان تناسق الحديد مع الاوكسجين يؤدي الى ازدواج غزل الالكترونات. وحيث ان Fe(II) ذا الغزل المنخفض اصغر بـ ١٧ بيكمترا من Fe(II) ذا الغزل العالي (جدول ٣-٦)، فان طول الرابطة Fe-N يجب ان يقارب ٢٠٠ بيكمتر، ولذلك فان ذرة الحديد ذات الغزل المنخفض يجب ان تكون مناسبة تماما للفجوة في بورفيرين.

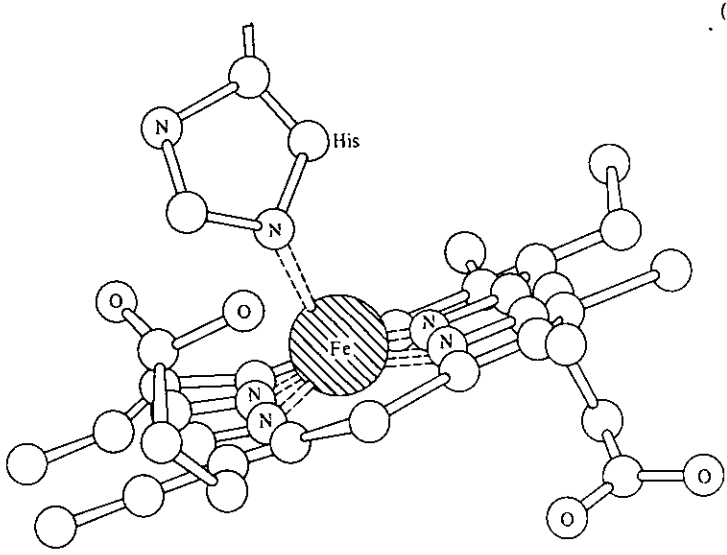
ولذلك فان التناسق مع الاوكسجين يسبب «هبوط» ذرة الحديد بما يقارب ٨٠ بيكمترا الى داخل مستوى مجموعة هيم (الشكل ١٨-١٨). وهذا يعني ان على مجموعة إميدازول في هستيدين وهي المرتبطة مع الحديد ان تتبعها، وهذا يؤدي الى تغير كبير

٥٠ - M. F. Perutz, *Nature*, **228**, 726 (1970); *Brit. Med. Bull.*, **32**, 195 (1976).

٥١ - J. E. Huheey, in "REACTS 1973, Proceedings of the Regional Annual Chemistry Teaching Symposium," K. Egolf, M. A. Rodez, A. J. K. Won, and C. Zidick, Eds., University of Maryland, College Park, 1973, pp. 52-78.

٥٢ - لم تعين مسافة (طول) الرابطة في بورفيرينات Fe(II)، لكن بيروتز تمكن من تقديرها من أنصاف الاقطار المعروفة لأيونات Fe^{+2} وFe^{+3} ذات الغزل العالي والمنخفض، وقياسات خاصة ببورفيرينات Fe(II) انظر الملاحظة الهامشية ٥٠

جدا في البناء الثالثي لسلسلة البروتين التي تشتمل على وحدة الهستيدين تلك. وما ذكر يدخل في اختصاص الكيمياء الحيوية اكثر مما هو جزء من الكيمياء العضوية، ولكن لكي نختصر هذا الوصف الطويل نقول بان حركة سلسلة البروتين تهيء مجموعات هيم اخرى لأن تدخل في التفاعل، وعندما يصل هيموجلوبين المؤكسد تماما (اربعة جزيئات) الى الانسجة تحدث العمليات المعاكسة. وكلما خرج جزيء اوكسجين يعيد الجزيء ترتيب نفسه وبذلك تزداد القابلية لاخراج جزيئات الاوكسجين المختلفة. وهذه هي العملية الحيوية التي بدونها يختنق الانسان ولو كان في محيط من الاوكسجين النقي[٥٠].

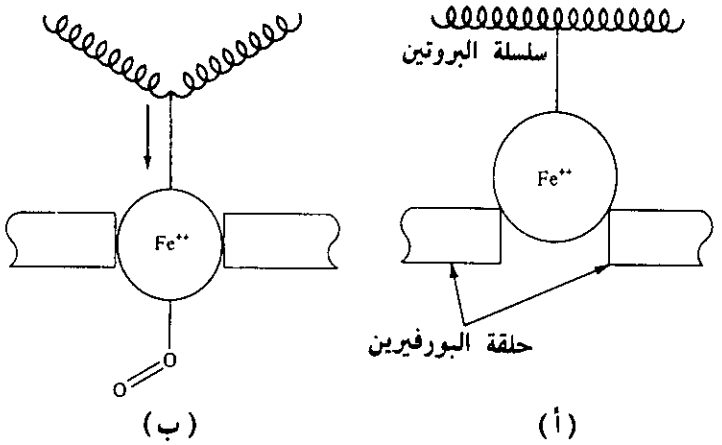


الشكل (١٨-١٧): منظر مقرب لمجموعة هيم في ميوجلوبين وهيموجلوبين. لاحظ ان ذرة الحديد لا تقع في مستوى مجموعة هيم.

وقد اقترح «زناد» تغير الغزل هذا اولا من قبل هورد[٥٣] Hoard، وهو مثال مهم يبين كيف ان تغيرا كيميائيا بسيطا، أي تحولا من حالة غزل عال الى حالة غزل منخفض، يمكن ان يكون وراء وظيفة بيولوجية ذات أهمية كبيرة. ومن المهم أيضاً ان نلاحظ كيف ان مجموعة هيم تؤدي وظيفة «مقوم». فالتغير في حالة الغزل يؤدي الى تغير متواضع في نصف قطر ذرة الحديد وهو ١٧ بيكمتر. ولكن بما ان هذا هو الفرق الحرج بين ان تدخل ذرة الحديد الى الفجوة او لا تدخل، فان المسافة التي تتحركها

٥٣ J. L. Hoard, in "Hemes and Hemoproteins," B. Chance, R. W. Estabrook, and T. Yonetani, Eds., Academic, New York, 1966; J. L. Hoard and W. R. Scheidt, *Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.*, 70, 3919 (1973).

ذرة الحديد يقارب ٨٠ بيكمترا. وهذه الحركة لذرة الحديد ووحدة الهستيدين المرافقة لها كافية للاخلال بترتيب سلاسل جلوبين، وتسبب تحرك سلاسل البروتين بمقدار ١٠٠ بيكمتر و ٧٠٠ بيكمتر. والاهم من ذلك انها تؤدي الى تغيرات في قابلية الارتباط التي تبديها مجموعات هيم الاخرى.



الشكل (١٨-١٨): تصور ميكانيكية تقلص Fe^{+2}، وتحركها داخل مجموعة بورفيرين، وما يتبع ذلك من الضغوط على نظام البروتين.

ولا يعد اي وصف لميكانيكية بيروتز مكتملا دون ذكر مختصر لجانبين آخرين. واحدهما، هو ان التغيرات في البناء الثالثي لهيموجلوبين، عند فقد الاوكسجين، مسؤولة عن تبلمر هيموجلوبين، وعن المرض الخطير المعروف بانيميا الخلايا المنجلية[٥٤،٥١]. كما يجب ان يذكر ان ميكانيكية بيروتز ليست خالية من العيوب، وقد انتقدت بقوة[٥٥]. ومع ذلك فان المظاهر التعاونية لمجوعات هيم حقيقة مؤكدة، كما ان ميكانيكية بيروتز هي الوحيدة التي اقترحت حتى الآن، والتي بمقدورها ان تعللها بطريقة واقعية.

---

٥٤ - عد الى الشكل ١-٧ ولاحظ أن كرة الدم الحمراء في الزاوية اليمنى من الرسم منجلية الى حد كبير. ومثل هذه الخلايا المصابة لا تقدر على المرور في الشعيرات بنفس السهولة التي تندفع فيها خلايا الدم الحمراء العادية، ولذلك فهي أكثر عرضة للتلف. وهذه العوامل وراء أعراض أنيميا الخلايا المنجلية.

٥٥ - F. Basolo, B. M. Hoffman, and J. A. Ibers, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 384 (1975); D. M. Scholler, B. M. Hoffman, and D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7866, 7868 (1976). For papers in support وفيما يخص ميكانيكية بيروتز (وربما بعض التعديلات) K. Imai, T. Yonetani, and J. Ikeda-Saito, *J. Mol. Biol.*, **109**, 83 (1977); J. M. Baldwin, *Brit. Med. Bull.*, **32**, 213 (1976).
وللاطلاع على بحث واف لكثير من جوانب مسألة الهيموجلوبين
J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 265 (1977).

ڤيتامين B_{12} ومعاونات الانزيم B_{12}:

في عام ١٩٤٨ عزل بشكل بلوري عامل مقاوم للانيميا الخبيثة، وسمي ڤيتامين B_{12} وسيانـو-كوبالاميـن Cyanocobalamin. والجزيء مبني حول حلقة كورين Corrin (حلقة بورفيرين معدلة تحتوي على ايون كوبالت(III). وفي موقعي التناسق الخامس والسادس للكوبالت ذرتا نيتروجين من وحدة هيستيدين وايون سيانيد. وهذا الأخير يدخل اثناء عملية الفصل، اي انه ليس جزءاً من النظام الحيوي الطبيعي حيث يبدو ان التناسق السادس يتم بارتباط ضعيف مع جزيء من الماء.

ويمكن أن يختزل ڤيتامين B_{12} بالكترون واحد (ڤيتامين B_{12r}) او الكترونين (ڤيتامين B_{12s}) ليتحول الى معقدي Co^{II} و Co^{I} على التولي. ويمكن ان يتحقق اختزال الكترونين بـ NADH وثنائي نيوكليوتيد ادينين فلافين (FAD). واما معقد كوبالت (I) فهو نيوكليوفيل قوي وربما كان ذا اهمية في اداء الوظيفة البيولوجية لـ B_{12} فهو يتعرض بسهولة للألكلة عبر الاضافة التأكسدية (صفحات ٨٨ - ٩٢).

$$[B_{12}(Co^{I})] + CH_3I \longrightarrow [B_{12}(Co^{III})-CH_3]^+ + I^- \quad (١٠-١٨)$$

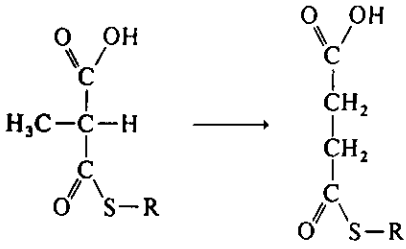
وهناك وظيفتان مهمتان لڤيتامين B_{12} وكلاهما تشتملان على صورة Co^{I} المختزلة، واولهما هي اختزال المواد العضوية. اما المهمة الثانية فهي تقبل مجموعة ميثيل، يفترض ان ذلك يتم بتكون رابطة $Co\text{-}CH_3$ كما في معادلة (١٨-١٠) ثم نقلها باصطناع ميثيونين $CH_3S\text{-}CH_2CH_2CH(NH_2COOH$ الذي يشترك بدورة في معظم تفاعلات الميثلة (methylation) التبادلية في الاصطناع الحيوي[٥٦].

ويعد ڤيتامين B_{12} مادة غير عادية من عدة وجوه. فهو الڤيتامين الوحيد الذي يحتوي على فلز. وهو كذلك اساسي للحيوانات العليا، ولكن لا يوجد في النباتات العليا، ولا تستطيع الحيوانات اصطناعه. ويبدو انه يصطنع فقط في البكتيريا، وله علاقة بانتاج الميثان في بعضها، ولكن اثره الآخر الذي ربما كان اكثر اهمية انه مسؤول عن ميثلة الزئبق المؤدية الى ثنائي ميثيل زئبق وهو سم بيئي خطير (ص ٤٠١).

ويتفاعل ڤيتامين B_{12} مع ثلاثي فوسفات أدينوسين (ATP) وتحدث الكلة على غرار

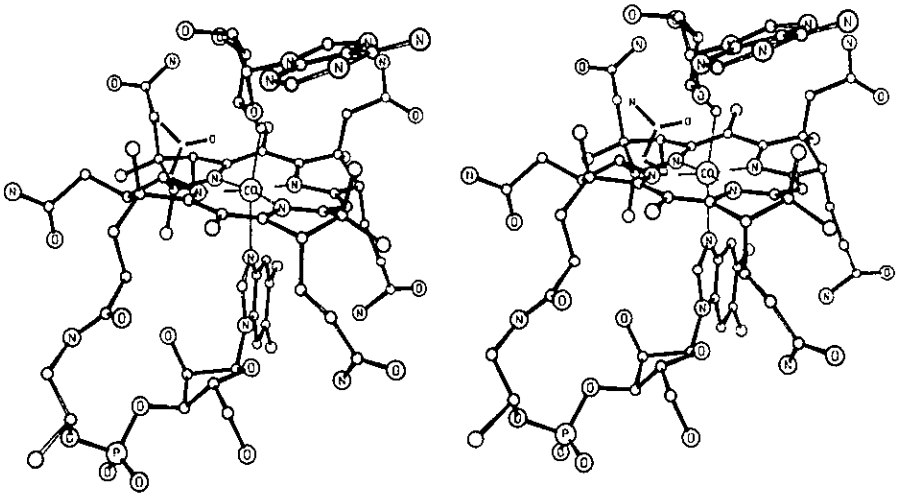
٥٦ H. A. O. Hill, J. M. Pratt, and R. J. P. Williams, *Chem. Brit.*, 4, 397 (1968). See also H. R. Mahler and E. H. Cordes, "Biological Chemistry," 2nd ed., Harper & Row, New York, 1971, pp. 806–817.

ما في معادلة (١٨-١٠)، مع تكـون رابطة كربون - كوبالت بين أدينوسين والكوبالت (الشكل ١٨-١٩). ويدعي هذا الكيان معاون انزيم B_{12}[٥٧] وهو ذو علاقة ببعض تفاعلات اعادة الترتيب الغريبة.



(١٨-١١)

وميكانيكية فعل معاون انزيم B_{12} في تفاعلات مثل ١٨-١١ أصبحت الآن معروفة الى حد ما[٥٨]. فيعتقد ان التفاعل يبدأ بانشطار متعادل لرابطة كوبالت - كربون مما يؤدي الى ذرة Co(II) وجذر 5` - لا أوكسي ادينوسيل. ويقوم هذا الجذر عندئذ بانتزاع ذرة هيدروجين (من مجموعة ميثيل في ١٨-١١)، ثم تهاجر مجموعة C(O)SR - وتتبعها استعادة ذرة الهيدروجين من 5 - لا اوكسي ادينوسين. وهذا يعيد الجذر الحر الذي يتحد مع ذرة Co(II) لينتج معاون الانزيم.



الشكل (١٨-١٩): منظر مجسم للبناء الجزيئي لڤيتامين B_{12}. من: P .G .Lenhert [Repeoduced with pwemission .PROC. Roy. Soc., A303 ,45 (1968)

٥٧ - ارجع الى ص ٣٤٧) للتعريـــف بالانزيمات وفعلها والعمليات الإنزيمية.

٥٨ - B. M. Babior, *Acc. Chem. Res.*, 8, 376 (1975); A. Eschenmoser and C. E. Wintner, *Science*, **196**, 1410 (1977).

وقد عزيت[٥٦] ملاءمة ڤيتامين B_{12} للقيام بالواجبات المشار اليها الى (١) الوضع الهندسي لـ Co(III) يفرض ان تكون احدى المتصلات الستة ذات ارتباط ضعيف او غائبة كليا. (٢) الوضع الالكتروني للكوبالت مهيأ لأن تحدث تفاعلات الاضافة التأكسدية، والحذف الاختزالي دون الحاجة الى طاقات تنشيط عالية. (٣) حلقة كورين مرنة تستطيع اتخاذ هيئات متعددة لتلائم الوسط. ومن المهم ان نلاحظ ان مشابهات B_{12} الاصطناعية المحتوية على حلقة بورفيرين لا تختزل الى كوبالت (I) في وسط مائي (وبالتالي لا تختزل في الوسط البيولوجي)، لذلك فانه خلال نشوء معقدات الكوبالت من نوع B_{12} اختيرت حلقة كورين بدلا من حلقة بورفرين[٥٩].

الانزيمات Enzymes

الانزيمات[٦٠] هي حفازات بيولوجية. ولا يقتصر عملها على ضبط معدلات التفاعلات بل انها تفضل ترتيبات هندسية معينة في الحالة الانتقالية، ولذلك تخفض طاقة التنشيط لتكون احد النواتج دون آخر. والبناء الاساسي في الانزيمات بروتيني. ومن الانزيمات ما له علاقة بالكيمياء غير العضوية، وهي تلك التي تتألف من بناء بروتيني (يطلق عليه اسم الانزيم الرئيسي Apoenzyme) ومجموعة ضميمة Prosthetic group صغيرة قد تكون ايونا فلزيا بسيطا او ايونا معقدا. ويطلق اسم معاون انزيم Coenzyme على مجموعة تتحد مع الانزيم وتنفصل عنه في تفاعل قابل للانعكاس خلال تفاعل معين، ثم تنتقل الى آخر. وأحيانا يطلق وصف العوامل المعاونة Cofactors على كل من المجموعة الضميمة ومعاون الانزيم[٦١].

بناؤها ووظائفها

لكي نوضح بناء الانزيم وعلاقته بالوظيفة التي يقوم بها نأخذ مثالا هو Carboxypeptidase A. وهو يقوم بشطر الحامض الاميني من الطرف الكربوكسيلي لسلسلة ببتيد بتميؤ ارتباط الأميد.

$$\ldots\text{Pro-Leu-Glu-Phe} \xrightarrow[\text{carboxypeptidase A}]{H_2O} \ldots\text{Pro-Leu-Glu} + \text{phenylalanine} \quad (١٢\text{-}١٨)$$

٥٩ - See G. N. Schrauzer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15**, 417 (1976) and references therein.

٦٠ - See M. Dixon and E. C. Webb, "Enzymes," 2nd ed., Academic, New York, 1964; J. Westley, "Enzymic Catalysis," Harper & Row, New York, 1969; R. E. Dickerson and I. Geis, "The Structure and Action of Proteins," Harper & Row, New York, 1969.

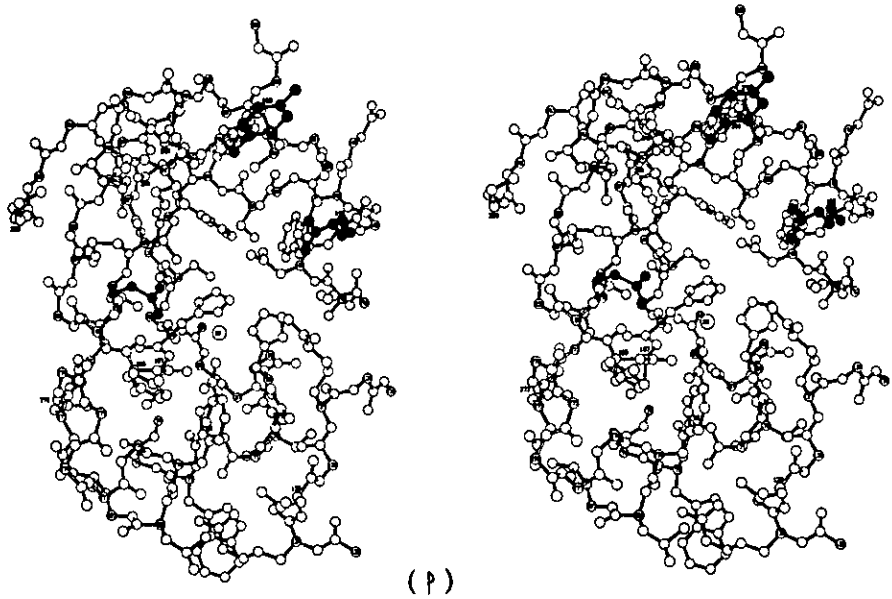
٦١ - لا تُستخدم هذه الأوصاف دائماً بنفس الطريقة. ارجع للملاحظة ٦٠ للاطلاع على هذا الأمر

وهذا الانزيم يتألف من سلسلة بروتين بها ٣٠٧ احماض امينية وايون Z_n^{+2} ووزنه الجزيئي ٣٤٦٠٠. والجزيء بيضوي الشكل تقريباً يبلغ اقصى طول له ٥٠٠٠ بيكمتر تقريبا وادنى عرض حوالي ٣٨٠٠ بيكمتر (الشكل ١٨-٢٠). وفي احد جوانبه شرخ يقبع فيه ايون الخارصين، وهو الموقع الفاعل (النشط). والفلز متناسق رباعيا لذرتي نيتروجين وذرة اوكسجين من ثلاثة أحماض أمينية في سلسلة البروتين (الشكل ١٨-٢١). أما موقع التناسق الرابع فهو حر[٦٢]، ليستقبل زوج الكترونات من ذرة مانحة في الهدف الذي يقع عليه الانشطار. ويعتقد ان الانزيم يعمل بتناسق ايون الخارصين مع اوكسجين الكربونيل في ارتباط الاميد. وفي نفس الوقت يقوم جيب نافر من الماء بالاحاطة بالمجموعة العضوية للحامض الاميني الذي سيتم شطره (الشكل ١٨-٢٢)، وبالاخص تلك الاحماض الامينية التي تكون مجموعتها الجانبية اروماتية، فهي اسهل تفاعلا. ويصاحب هذه التغيرات تغير في هيئة الانزيم (الشكل ١٨-٢٠ ب)، فتتحرك المجموعة الجانبية في وحدة ارجينين حوالي ٢٠٠ بيكمتر نحو مجموعة الكربوكسيل في الهدف بينما تتحرك المجموعة الفينولية لوحدة تيروسين الى ان تصبح على مسافة الربط الهيدروجيني من مجموعة أميدو للحامض الاميني عند طرف - C، وهي نقلة تعادل ١٢٠٠ بيكمتر[٦٣]. والروابط الهيدوجينية لمجموعة الكربوكسيل الحرة (مع أرجينين) ولارتباط الاميد (مع تيروسين) لا يتوقف دورها عند التصاق الهدف بالانزيم، ولكنها تساعد في شطر رابطة C-N. وهنا يحدث احلال نيوكليوفيلي على مجموعة الاميد يقوم به ايون كربوكسيلات من وحدة حامض جلوتاميك ويؤدي الى ارتباط انهيدريد يصل بقية سلسلة الببتيد. فاذا اجرى تميؤ هذا الانهيدريد تكتمل دائرة التفاعلات ويعود الانزيم الاصلي. والامر الاكثر احتمالا ان الجلوتامات تؤدي فعلها بصورة غير مباشرة بان تحدث استقطابا لجزيء ماء (الشكل ١٨-٢٢ ب) وهذا بدوره يهاجم ارتباط الأميد.

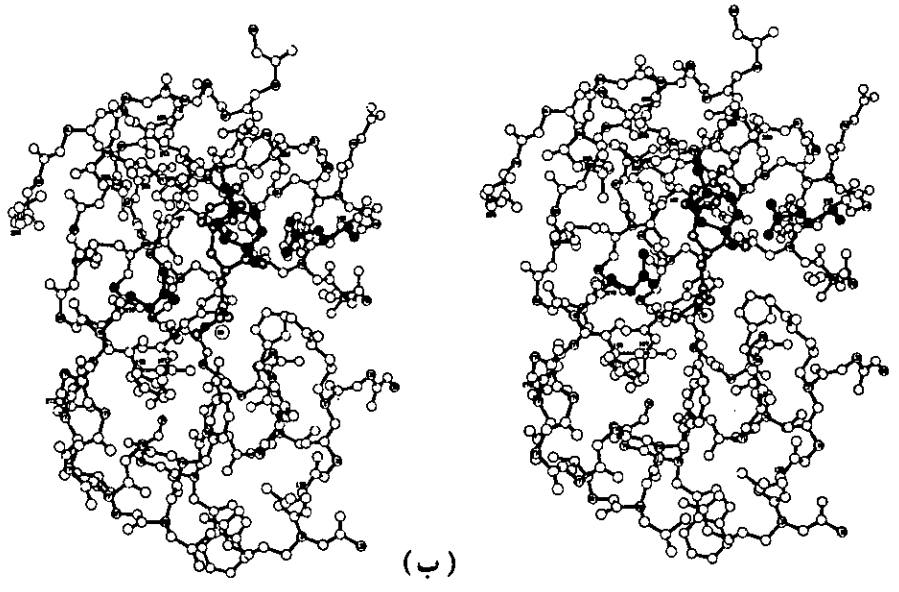
وهذا المثال يوضح نظرية القفل والمفتاح التي اقترحها اصلا اميل فيشر، واللذان تمثل بها الملائمة المجسامية بين الانزيم والهدف. ولكن في الحفز الانزيمي ما هو اكثر من مجرد الجمع بين الهدف والانزيم. فهناك دلائل قوية على ان الانزيم يشجع التفاعل بان يحدث اجهادا ما على الرابطة المراد شطرها. وتأتي الأدلة من دراسات طيفية

٦٢ - من المحتمل أن يوجد جزيء ماء بارتباط ضعيف في هذا الموقع عندما لا يكون الإنزيم منشغلاً بالحفز بنشاط.

٦٣ - W. N. Lipscomb, *Chem. Soc. Rev.*, 1, 319 (1972); *Tetrahedron*, 30, 1725 (1974).



(أ)

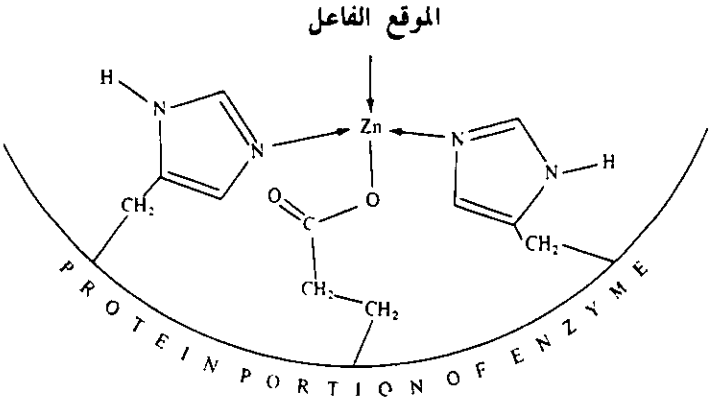


(ب)

الشكل (١٨-٢٠): (أ) منظر مجسم لحوالي ربع جزيء Carboxypeeptidase A وتظهر فيه الفجوة، وذرة الخارصين والمجموعات الوظيفية (التي رسمت بذرات سوداء) وهي ١٤٥ - Arg (يمين)، ٢٤٨ -Tyr (فوق) و٢٧٠ -Glu (يسار). (ب) منظر مجسم لنفس القطاع بعد اضافة جلايسيل -L- تيروسين (الدوائر المفتوحة الغامقة) وتظهر فيه المواقع الجديدة لـ ١٤٥ - Arg و٢٤٨ - Tyr و٢٧٠ - Glu . وقد تحركت مجموعة جوانيدينيوم في الاول ٢٠٠ بيكمتر، ومجموعة هيدروكسيل في الثاني بمقدار ١٢٠٠ بيكمتر، بينما تحركت مجموعة كربوكسيلات في الأخير بمقدار ٢٠٠ بيكمتر عندما ارتبط Gly-Tyr بالانزيم. من:

W.N. Lipscomb, *chem. Soc. Rev.*, 1, 319 (1972). Reproduced with permission.

لانزيمات بها ايونات فلزية تختلف عن ايون Z_n^{+2} في ان بالامكان ان تحدث فيها انتقالات *d-d*. فطيف انزيم يحتوي مثل هذا الايون يعطي معلومات عن اوضاع التماثل الدقيقة عند موقع الفلز. فمثلا يمكن ان يستبدل ايون Co^{+2} بايون Zn^{+2} ويبقى للانزيم Carboxypeptidase A(CoII) نشاطه. فاذا عين طيفه وجد انه «غير عادي» وان له امتصاصية عالية (معامل اطفاء جزيئي عال) مما يشير الى عدم وجود هرم رباعي منتظم[٦٤]، وهذا التشويه ربما كان مساعدا للفلز لاحداث التفاعل. وقد اقترح ان الفلز في الانزيم معد للتفاعل بصورة غير عادية مما يخفض من قيمة طاقة تنشيط الحالة الانتقالية. وقد وصف هذا التغير باستخدام التعبير ***entatic***[٦٥] ويقصد به الاجهاد الذي ينجم عنه شد او انحناء. واستبدال فلز بآخر في انزيم يوفر طريقة ملائمة لدراسة البيئة المباشرة لموقع الفلز. فالى جانب استخدام Co^{+2} للدراسات الطيفية، هناك من الحالات ما يمكن من استخدام طرق فيزيائية اخرى مثل الطنين الغزلي المغناطيسي (Co^{+2} و Cu^{+2}) وتأثير موسباور (Fr^{+2})، الطنين النووي المغناطيسي، والوسائل المعتمدة على الاسترخاء Relaxation (Mn^{+2}) او دراسات اشعة - X البلورية (مع وجود فلز ثقيل للمساعدة في التوصل الى البناء)[٦٦].



الشكل (١٨-٢١): الموقع النشط في Carboxypeptidase A

٦٤ - B. L. Vallee and R. J. P. Williams, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.*, **59**, 498 (1968); *Chem. Brit.*, **4**, 397 (1968); D. D. Ulmer and B. L. Vallee, "Bioinorganic Chemistry," R. F. Gould, Ed., Advances in Chemistry Series, No. 100, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, Chap. 10.

٦٥ - Gr. *εντεινω*, to stretch, strain, or bend.

٦٦ - R. J. P. Williams, *Endeavour*, **26**, 96 (1967).

نموذج اصطناعي لفعل الانزيمات

صمم وانج Wang[٦٧] نظاما اصطناعيا يوضح اهمية الاجهاد في الحفز. فتفكك بيروكسيد الهيدروجين يحفز بايونات فلزات انتقالية مثل Fe^{+3} تستطيع ان تدخل في تأكسد واختزال. ولكن الحفز يتقوى كثيراً اذا كان الحديد جزءاً من معقد مثل $[Fe(trien)(OH)_2^+]$ (الشكل ١٨-٢٣أ). فيقوم ايون هيدروبيروكسيد بأخذ مكان ايوني الهيدروكسيد (الشكل ١٨-٢٣ ج) ولكن بامتداده على موقعي التناسق لذرة الحديد تقع رابطة O-O تحت اجهاد. فمسافة الرابطة في بيروكسيد الهيدروجين الحر (١٤٩ بيكمتر) تبلغ حوالي نصف المسافة المتوقعة(٢٩٠بيكمتر)[٦٨]للمعقد غير المجهد. وهذا الاجهاد يضعف ويشطر رابطة O-O، ثم ينتزع الاوكسجين الموجب (الشكل ١٨-٢٣ د) ايون هيدريد من ايون هيدروبيروكسيد ثان ويعيد تكون المعقد $[Fe\ (trien)(OH)_2^+]$ مطلقا الاوكسجين. وهذا المعقد حفاز اعلى فعالية في هذا التفاعل من ذرة الحديد المسطحة المربعة في هماتين (Hematin)[٦٩].

الاعاقة والتسمم Inhibition and Poisoning

إن دراسة العوامل التي تمكن الانزيم الرئيسي من اختيار ايونات فلزية وضمها هي ذات أهمية لفهم عمل الانزيمات[٧٠]. وقد تكون العوامل التي تساند تكون معقدات في المختبر مهمة أيضاً في النظم البيولوجية. فمثلاً، قد يكون من المفيد الاسترشاد بسلسلة ارفنج - وليامز، ومبدأ HSAB، فنتوقع مثلا ان نرى الايونات الفلزية القاسية جدا (مجموعة IA و IIA) تفضل متصلات ذرتها المانحة اوكسجين. اما ذرات الفلزات الألين في السلسلة الانتقالية الاولى (Co الى Zn) فقد تفضل التناسق مع ذرات النيتروجين (راجع شكل ٧-٥ الجزء الاول). ومن المؤكد ان تكون لمجموعة ثيول SH - قابلية عالية لأيونات الفلزات اللينة.

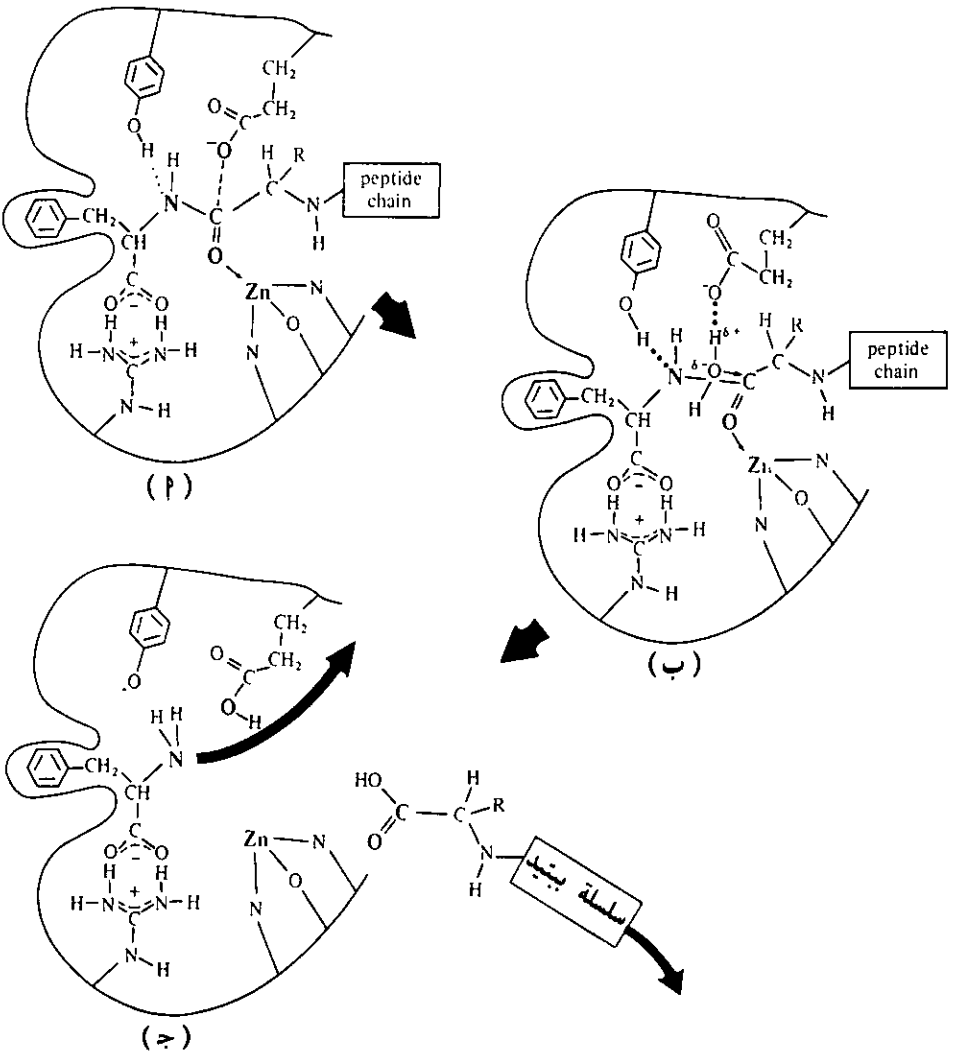
والمبادىء البنائية العادية للكيمياء مثل الأثر الكلابي، وتفضيل الحلقات الخماسية

٦٧ - J. H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 822, 4715 (1955); *Acc. Chem. Res.*, 3, 90 (1970).

٦٨ - قدرت من المسافة FeO في المعقدات المائية.

٦٩ - هماتين هو هيم تأكسد حديده الى Fe^{+3}، ولكن يجدر بنا أن نلاحظ أن أنشط انزيم في النظم البيولوجية، وهو كاتالاز Catalase، يحتوي على هماتين. ويفترض أن في هذا الإنزيم نوعاً مختلفاً من التناسق.

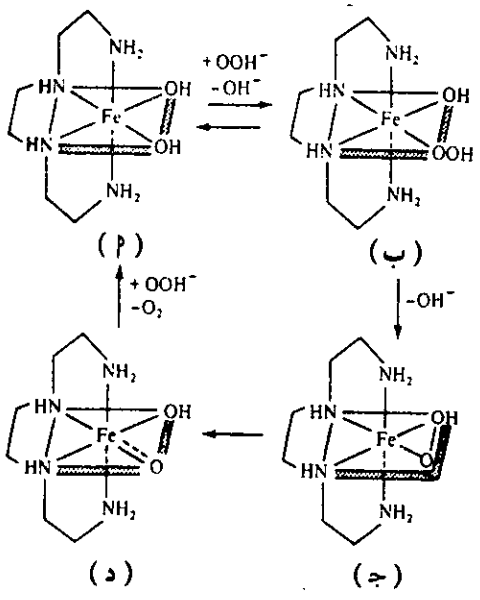
٧٠ - H. Sigel and D. B. McCormick, *Acc. Chem. Res.*, 3, 201 (1970).



الشكل (١٨-٢٢): طريقة عمل مقترحة لانزيم Carboxypeptidase A (أ) اتخاذ الهدف لموقعه على الانزيم وذلك من خلال (١) رابطة تساهمية تناسقية من الكربونيل للخارصين. (٢) روابط هيدروجينية من أرجنين للكربوكسيلات ومن تيروسين للأميد. (٣) قوى فان دير فال من الجيب النافر من الماء للحلقة الاروماتية. (٤) قوى تجاذب قطبية وبدء نشوء الروابط بين ذرة اوكسجين الكربوكسيلات (من جلوتامات) ومجموعة كربونيل (ارتباط الأميد). وهذا الرسم تمثيل في بعدين لبناء ذي ثلاثة ابعاد. (ب) تمثيل للتدخل المحتمل لجزيء ماء مستقطب لشطر الرابطة مبدئياً (C-N في ارتباط الأميد) (جـ) التفاعل المكتمل، وازاحة نواتجه (حامض اميني وسلسلة الببتيد الأقصر). ينتج الترتيب الأصلي للانزيم بانتقال بروتون من حامض جلوتاميك لتيروسين. لمزيد من التفاصيل حول ميكانيكية الحفز بهذا الانزيم انظر...

[ارجع الى R. Breslow and D.L. Wernick, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.*, 74, 1303 (1977).]

والسداسية وبعض الهيئات يجب ايضاً ان تنطبق على النظم البيولوجية. لكن وبالاضافة لذلك فان في الانزيمات تأثيرات بنائية لا تظهر في المعقدات الأخرى.



الشكل (١٨-٢٣): تفكك بيروكسيد الهيدروجين المحفز بـ $[Fe(trien)(OH)_2]^+$. من: [J. H. Wang, *Acc. Chem. Res.*, 3, 90 (1970). Reproduced with permission.]

ومن الأمثلة المثيرة للاهتمام الانزيم Carbonic anhydrase الذي يحفز التحول بين ثاني اوكسيد الكربون والكربونات وبالعكس. وكما في انزيم (Carboxypeptidase A) فهو ايضاً يحتوي على الخارصين. وقوة ارتباط ايونات الهاليد بالخارصين في الانزيم $I^->Br^->Cl^->F^-$ عكس قابليتها للارتباط مع ايون Zn^{+2} الحر $F^->Cl^->I^-$. وهذا الانعكاس قد يفسر على انه ناجم عن ليونة في الخارصين يسببها الانزيم لولا ان الأيون اللين CN^- يتحد بنفس القوة مع الانزيم والايون الحر[٧١]. وكذلك فان كلا من NO_3^- و CNO^- و N_3^-، التي لا يوصف اي منها بالليونة الزائدة، ترتبط بقوة كبيرة جداً، ولكنها مع ذلك متعادلة الكترونيا مع نواتج التفاعل (HCO_3^-، CO_3^{-2}، CO_2) وتقابلها ايضا من ناحية البناء. ويبدو ان التفسير[٧٢] يكمن في ان البناء الانزيمي معد ليكون فجوة او جيبا طوله ٤٥٠ بيكمتر الى جوار ايون الخارصين، وربما كان يحتوي على

٧١ ـ من الواجب أن نلاحظ أن هذا الشرح مرتكز على المقارنة بين ثوابت التوازن بين خارصين الإنزيم والسيانيد من ناحية والخارصين في المحلول المائي مع السيانيد من ناحية أخرى. فللسيانيد ميل شديد للخارصين في كلتا الحالتين (ثابت الثبات لـ $Zn(CN)_4^{-2}$ = $1,3\times10^{-17}$ لذا لا يصح ان نستنتج أنه ينقص الانزيم ميل للسيانيد.

٧٢ ـ B. L. Vallee and R. J. P. Williams, *Chem. Brit.*, 4, 397 (1968), and references therein.

مركب موجب آخر، وان هذا الجيب صالح لتثبيت ايونات من حجم مناسب.

والمتصلات التي بمقدورها التناسق مع موقع النشاط في انزيم، وتمنع بذلك تناسق الهدف نفسه تؤدي الى اعاقة على الانزيم[٧٣]. فأيون ازايد يعيق عمل Carbonic anhydrase الى حد متوسط، ولكن تركيزا ضئيلا لا يزيد عن ٤×١٠^{-٦} جـ من ايون السيانيد او من كبريتيد الهيدوجين يعيق عمل الانزيم الى حد يبلغ ٨٥٪ [٧٤].

ويمكن ان تتم الاعاقة بايونات فلزية. فكثير من المجموعات الضميمة تحتوي على ايونات فلزات من السلسلة الانتقالية الاولى (يبدو ان الاستثناء الوحيد هو مولبدينوم). وقد يؤدي تناسق الانزيم الرئيسي مع ايون فلزي اثقل الى القضاء على النشاط الانزيمي.

ومن السموم البارزة في هذا المجال ايونات فلزية مثل Hg^{+2}، فلهذا الايون انجذاب خاص نحو الكبريت (انظر القساوة والليونة، فصل ٧، الجزء الاول) ولذا يميل لإنشاء معقدات ثابتة جداً مع الاحماض الامينية المحتوية على الكبريت مثل سستيين وسستين وميثيونين. وقد اتُّخذ اتحاد انزيم بايون Hg^{+2} دليلا على وجود مجموعة ثيول[٧٥]، الا انه دليل لا يصدق دائما (فمثلا يلغى Hg^{+2} بصورة تامة نشاط Carboxypeptidase A الخاص بتميؤ ارتباطات الببتيد)، ومع ذلك فان قابلية الزئبق الشديدة للاتحاد بالكبريت مسؤولة عن عديد من آثار التسمم بالزئبق في النظم البيولوجية. وفي بعض الأحيان يمكن ان نقاوم هذه الآثار باضافة مركبات تحتوي على الكبريت مثل سستيين وجلوتاثيون. وهناك مانح كبريتي له قابلية شديدة للاتحاد مع ايونات الفلزات اللينة وهو 3,2- ثنائي مركبتوبروبانول. وقد طور هذا المركب خلال الحرب العالمية الثانية كمضاد للغاز السام وهو مركب الزرنيخ العضوي ليفيزايت Lewisite، وقد اطلق على المضاد اسم ينسبه للبريطانيين ورمز له بالحروف (BAL). وقد برهن على انه مضاد جيد للتسمم بالزرنيخ والكادميوم والزئبق.

وليست اعاقة عمل الانزيمات دائما ذات آثار غير مرغوبة. ولنأخذ الانزيم المؤكسد

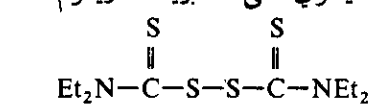
---

٧٣ - قارن تأثير ثاني أوكسيد الكربون على الانزيم ص ٧٤٦ (الأصل)

٧٤ - لاطلاع على معالجة عامة لتأثيرات الاعاقة ارجع الى E. J. Hewitt and D. J. D. Nicholas, in "Metabolic Inhibitors," R. M. Hochster and J. H. Quastel, Eds., Academic, New York, 1963, Vol. II, Chap. 29.

٧٥ - للاطلاع على شرح للموضوع عد الى N. B. Madsen, in "Metabolic Inhibitors," R. M. Hochster and J. H. Quastel, Eds., Academic, New York, 1963, Vol. II, Chap. 21.

للالدهيدات Aldehyde Oxidase، وهو يحتوي على ذرتي مولبدينوم وثمان ذرات حديد في كل جزيء. وهو يحول اسيتالدهيد الى حامض استيك بطريق انتقال الالكترونات: اسيتالدهيد ⟵ Mo(VI) في الانزيم FADH ⟵ حديد غير هيمي ⟵ اوكسجين. وعندما يستغل ايثانول في الجسم فان الناتج المباشر هو اسيتالدهيد العالي السمية، والذي يبقى في حدود تركيز منخفض بان يحول بالتأكسد المحفز بالانزيم الى حامض استيك العديم الضرر. ويستخدم لعلاج الادمان عقار هو أنتابيوز Antabuse، وهو كُلاَّب يحتوي على الكبريت. ويقوم هذا العقار في الجسم باعاقة



عمل الانزيم أنتابيوز المؤكسد لاسيتالدهيد، وربما كان ذلك بتفاعل مولبدينوم - كبريت وكلاهما لين. ولذلك فان اي كحول يتناوله المدمن يتحول الى اسيتالدهيد يتراكم في غياب المسار الذي يزيله، وهذا يؤدي الى آثار كريهة تحجب المدمن عن الاستمرار في تناول المسكرات.

تثبيت النيتروجين Nitrogen Fixation

هناك نظام إنزيمي له أهمية خاصة، وهو الذي يساعد في تثبيت النيتروجين الجوي. وتعود أهمية هذه العملية الى عدد من الأسباب. فهي من ناحية، خطوة مهمة في دورة النيتروجين، اذ تهيء النيتروجين في صورة صالحة لتغذية النباتات. وهي عملية ذات جاذبية، اذ أنها تحدث بسهولة، وفي ظروف ملطفة، في عدة أنواع من البكتريا، والطحالب الزرقاء المخضرة، والخميرة، وفي البكتريا التي تعيش على جذور البقوليات في تكافل معها، وهذا يحدث في الوقت الذي نجد فيه أن النيتروجين يقاوم الفعل الكيميائي العادي مهما كانت الظروف قاسية.

وتبلغ مقاومة النيتروجين الجزيئي للتفاعلات الكيميائية العادية حدا اهله لأن يوصف بأنه «خامل مثل الغازات النبيلة»[٧٦]. فطاقة تفكك الرابطة الثلاثية (٩٤٥ كيلو جول/ مول) تجعل طاقة التنشيط كبيرة الى درجة استحالة الانشطار. فرغم أن انثالبي تكون الامونيا طاردة للحرارة بمقدار ٥٠ كيلو جول/ مول، فان طريقة هابر العادية تحتاج لضغط يبلغ ٢٠ ميغا باسكال ودرجة حرارة ٥٠٠م، وذلك حتى في وجود أفضل الحفازات. والى جانب الناحية العملية المتمثلة في توفير الكميات الهائلة من مركبات

٧٦ - W. L. Jolly, "The Chemistry of the Non-Metals," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1966, p. 72.

النيتروجين الضرورية للاستخدامات الصناعية والزراعية، فان الكيميائي تجتذبه امكانية اكتشاف طرق يمكن تطبيقها في ظروف اقل شدة. ونحن نعرف واقع وجود هذه الطرق فنحن نرى نباتا كالبرسيم ينمو عند ضغط ١٠ كيلو باسكال و ٢٥°م!

تثبيت النيتروجين في وسط غير حي In vitro nitrogen fixation

أدى الاكتشاف بان النيتروجين الجزيئي يكون معقدات ثابتة مع الفلزات الانتقالية (ص ٤٥) الى أبحاث مستفيضة حول امكانات تثبيت النيتروجين عبر هذه المعقدات. ومن النظم التي درست ما يستخدم تيتانيوم (II)، والذي كان أول نظام يلاقي نجاحا. فألكوكسيدات تيتانيوم (II) تكون معقدات بها نيتروجين ثنائي يمكن ان تختزل لتطلق بعد ذلك الامونيا أو الهيدرازين.

$$Ti(OR)_4 + 2e^- \longrightarrow Ti(OR)_2 + 2RO^- \qquad (١٢ - ١٨)$$

$$Ti(OR)_2 + N_2 \longrightarrow [Ti(OR)_2N_2] \qquad (١٣ - ١٨)$$

$$[Ti(OR)_2N_2] + 4e^- \longrightarrow [Ti(OR)_2N_2]^{-4} \qquad (١٤ - ١٨)$$

$$[Ti(OR)_2N_2]^{-4} \begin{array}{l} \xrightarrow{4H^+} N_2H_4 + Ti(OR)_2 \\ \xrightarrow{2e^-} [Ti(OR)_2N_2]^{-6} \end{array} \qquad (١٥ - ١٨)$$

$$[Ti(OR)_2N_2]^{-6} + 6H^+ \longrightarrow 2NH_3 + Ti(OR)_2 \qquad (١٦ - ١٨)$$

ولا تعرف طبيعة معقدات النيتروجين الثنائي هذه بدقة. وفي ظروف معينة يمكن ان تستعاد المواد الابتدائية (جزئيا) مما يجعل التفاعل نوعا من الحفز، رغم أنه حتى الآن لم يكن بالامكان تكراره الا لعدد قليل من المرات قبل أن تستنفذ «المواد المحفزة». ولا يتوقع لطريقة مثل هذه ان تكون ذات قدرة على المنافسة في الصناعة مع طريقة هابر لانتاج الامونيا، لكنها تعد بفوائد في اصطناع مركبات نيتروجين أخرى كالهيدرازين (معادلة ١٨ - ١٥) ومركبات النيتروجين العضوية[٧٧].

وحتى وقت قريب كانت جميع طرق تحويل معقدات النيتروجين الثنائي الى امونيا تتطلب عوامل مختزلة قوية جدا، فقد كان النيتروجين داخل المعقد يقارب النيتروجين الجوي N_2 في عدم فاعليته. ومن الاكتشافات المهمة انه تبين أن بعض معقدات الفوسفين

٧٧ - E. E. Van Tamelen, *Acc. Chem. Res.*, 3, 361 (1970); E. E. van Tamelen and H. Rudler, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 5253 (1970).

للمولبدينوم والتنجستن والتي بها نيتروجين ثنائي تعطي الامونيا بسهولة في الأوساط الحامضية.

$$[MoCl_3(thf)_3] + 3e^- + 2N_2 + \text{excess dpe} \rightarrow [Mo(N_2)_2(dpe)_2 + 3Cl^-] \quad (١٧ - ١٨)$$

$$[Mo(N_2)_2(dpe)_2] + 6H^+ \rightarrow 2NH_3 + N_2 + Mo^{VI} \text{ products} \quad (١٨ - ١٨)$$

حيث thf = رباعي هيدروفيوران، و dpe = 1، 2 - ثنائي (ثنائي فينيل فوسفينو) ايثان $\phi_2PCH_2CH_2P\phi_2$. ويحدث كلا التفاعلين في درجة حرارة الغرفة وتحت الضغط الجوي العادي، والعامل المختزل هو متفاعل جرينيار. وهذه السلسلة من التفاعلات مهمة لسببين (١) يبدو أنها نموذج لنظم إنزيمية داخل الخلية (نيتروجيناز nitrogenase) يظهر انها تستخدم المولبدينوم (انظر تحت). (٢) ربما القت ضوءا على امكان تطوير حفازات مفيدة لتثبيت النيتروجين صناعيا.

وفيما يتعلق بهذه العملية (أي تثبيت النيتروجين صناعيا) فمن المؤكد ان الكيميائيين عاجزون عن مجاراة الخيال الجامح للصحفيين. وكمثل على عجز العلماء عن تحقيق التوقعات المتزايدة التي يبديها غيرهم نلفت النظر الى العناوين الرئيسية التالية سواء منها العلمية أو الصحفية. فالأول هو عنوان التقرير الاولي عن أبحاث فريق Chatt في انجلترا، والعناوين التالية هي من الصحف اليومية الدارجة[٧٨].

اختزال النيتروجين الجزيئي المتصل تناسقيا الى أمونيا في وسط حامضي. (*Nature* ٣ يناير ١٩٧٥)

طريقة لانتاج الامونيا توفر الوقود (*The Times* ٣ يناير ١٩٧٥)

فتح في عالم الوقود (*Gruardian* ٣٠ يناير ١٩٧٥)

تقدم آخر في مجال تثبيت النيتروجين (*New Scientist* ٩ يناير ١٩٧٥)

نيتروجين أرخص بحلول عام ١٩٩٠ (*Farmers' Weekly* ١٠ يناير ١٩٧٥)

عملية حيوية أساسية تجري في مختبر في المملكة المتحدة. (*The Province* كولومبيا البريطانية يناير ١٥ ١٩٧٥)

٧٨ J. Chatt, A. J. Pearman, and R. L. Richards, *Nature*, **253**, 39 (1975); J. Chatt, *J. Organometal. Chem.*, **100**, 17 (1975). For a very readable account of "The Nitrogen Problem," including the headlines given above, see J. Chatt, *Proc. Roy. Instn. Gt. Br.*, **49**, 281 (1976).

وكلما تكررت رواية الخبر كان ينمو ويتضخم الى ان وصل الى كولومبيا البريطانية، وبدا كأن الصحافة قادرة على أن تكرر في اثني عشر يوما فصلا من فصول الخلق استغرق ستة أيام كما تروي الكتب السماوية! ولا شك أن خيبة الامل التي سيلاقيها الجميع، عندما يتبين عجز العالِم عن الوفاء بهذه التوقعات، لن تكون مفيدة له ولا للمجتمع.

تثبيت النيتروجين في وسط حي In vivo nitrogen fixation

هناك عدة أنواع من البكتيريا والطحالب الزرقاء المخضرة تستطيع تثبيت النيتروجين في الوسط الحي. وبعضها أنواع تعيش مستقلة، وأخرى تعيش تكافليا. ومنها ما يعيش دون تنفس الهواء، وأنواع أخرى تتنفس الهواء[٧٩]. ولكن حتى في الانواع التي تتنفس الهواء، فان عملية تثبيت النيتروجين نفسها تتم تحت ظروف لا هوائية بشكل اساسي (انظر تحت). واشهر الانواع المثبتة للنيتروجين البكتيريا العقدية *Azotobacter vinelandii* التي تعيش في عقد على جذور أنواع مختلفة من البقوليات (البرسيم، ألفالفا (الفصّة)، الفاصوليا والبازلاء وغيرها).

ومن غير المحتمل ان يكون نظام الانزيم nitrogenase متماثلا في كل هذه الانواع، لكن المعلومات التالية من *Azotobacter vinelandii* قد تكون نموذجية. فيوجد فيه بروتين يحتوي على Mo-Fe، ووزنه الجزيئي ٢٢٦٠٠٠ وذرتا مولبدينوم و ٢٤ ذرة حديد، و ٢٢ ايون كبريتيد نشط لكل جزيء[٨٠]. وكلا المكونين يحتوي على تجمعات حديد - كبريت دون وجود هيم، وربما كانت هذه التجمعات مراكز للاختزال والتأكسد. ولا يستطيع أي مكون بمفرده ان يقوم بتثبيت النيتروجين، ولكن اعادة جمعها تعيد لها تلك القدرة فوراً، مما يدل على ان التفافها البطيء بطبعه ليس شرطا لاستعادة النشاط. ومن الأمور المثيرة ان البكتيريا التي تنمو في وجود WO_4^{-2} بدلا من MoO_4^{-2} تدخل التنجستن في الانزيم، لكنه لا يبدي نشاطا[٨١]

---

٧٩ - بالاضافة الى *C. pasteurianum*, التي تثبت النيتروجين تنتمي الى جنس كلوستريديوم انواع لا هوائية خطرة: *C.tetani* (وتسبب مرض تيتانوس) *C.Botulium* (وتسبب مرض *botulism* وهو تسمم بلحم او سمك فاسد) و *C.Welchi* (وتسبب الغرغرينا الغازية)

٨٠ - E. I. Stiefel, W. E. Newton, G. D. Watt, K. L. Hadfield, and W. A. Bulen, "Bioinorganic Chemistry—II" Advances in Chemistry Series No. 162, K. N. Raymond, Ed., American Chemical Society, Washington, D.C., 1977, pp. 353–388.

٨١ - W. J. Brill, A. L. Steinber, and V. K. Shah, *J. Bact.*, **118**, 986 (1974); H. H. Nagatani, V. K. Shah, and W. J. Brill, *ibid.*, **120**, 697 (1974).

ويبدو أن من المحتمل ان موقع النشاط يحتوي على ذرة مولبدينوم أو ذرتين. وقد تم التوصل[٨٢] الى أن محيط التناسق للمولبدينوم مكون من عدد من ذرات الكبريت تبعد حوالي ٢٣٥ بيكمتر. ولكن لا توجد هنا رابطة Mo=O المزدوجة المألوفة في معقدات Mo (IV) و Mo (VI). وهناك ذرات فلزات ثقيلة اخرى عن قرب (~ ٢٧٠ بيكمتر) وربما كان احدها الحديد. والمصدر النهائي للمقدرة الاختزالية هو ايون البايروفات. وتنقل الالكترونات بواسطة فيريدوكسين (انظر ص ٣٦٨ الى إنزيم نيتروجيناز nitrogenase[٨٣]. ورغم أنه افترض ان ثنائي إيمين HN=NH وهيدرازين H_2NNH_2 وسيطان، الا ان الامونيا هي الناتج الوحيد الذي يُحصل عليه. وفي الحقيقة ان هناك تساؤلا حول تكون كل من هذين الوسيطين المفترضين في اختزال النيتروجين. فيؤخذ الفشل في اختزال هيدرازين بواسطة الانزيم دليلا على عدم توسطه. ولكن في درجة حموضة التعادل يوجد هيدرازين بصورة غالبة على صورة ايون هيدرازينيوم، وهذا قد يفشل في الارتباط بالانزيم. فاذا رفعت قيمة PH بحرص بحيث تزداد كمية هيدرازين الحر، يزداد الاختزال وتتكون الامونيا[٨٤].

ويظهر في شكل ١٨ ـ ٢٤ مخطط لانتاج مركبات النيتروجين (أي النيتروجين المثبت) وكذلك مصادر المواد والطاقة، ومجمل التفاعل. ويلاحظ وجود ليجهيموجلوبين leghemoglobin وهو جزيء بسيط يرتبط بالاوكسجين، كما انه شبيه بالميوجلبين. ويعتقد أن ليجهيموجلوبين يرتبط بالاوكسجين المتوافر بقوة كبيرة وبذا يحمي الانزيم نيتروجيناز nitrogenase الذي لا يؤدي وظيفته في وجود الاوكسجين. ومن ناحية أخرى فهو يوفر مخزونا من الاوكسجين للتنفس لتنتج طاقة تساعده في ابقاء عملية التثبيت مستمرة[٨٥] وقد تقدم البحث في نظام نيتروجيناز الى مرحلة بدأنا عندها نفهم العمليات التي يشتمل عليها تثبيت النيتروجين.

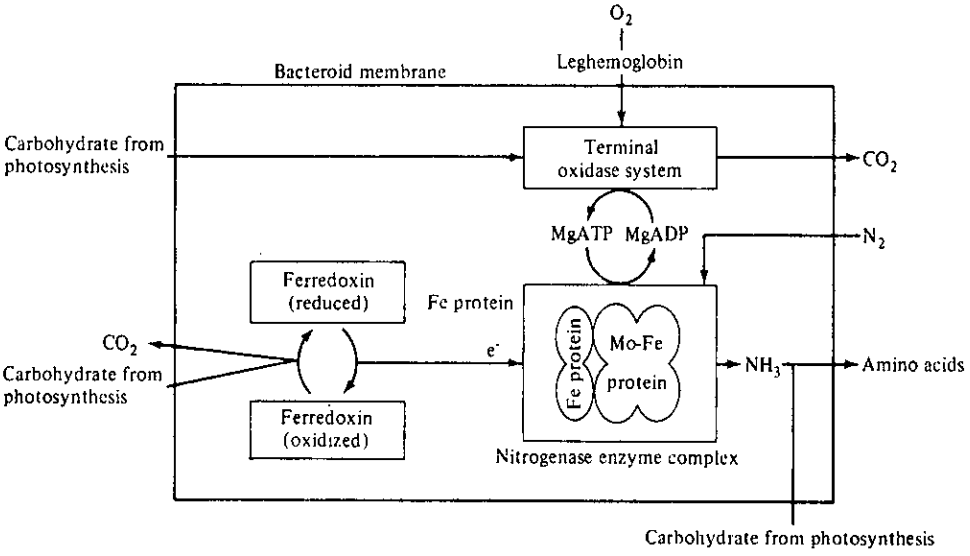
---

٨٢ ـ S. P. Cramer, W. O. Gillum, K. O. Hodgson, and L. E. Mortenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978), in press.

٨٣ ـ H. R. Mahler and E. H. Cordes, "Biological Chemistry," 2nd ed., Harper & Row, New York, 1971, pp. 757–758.

٨٤ ـ J. B. Wittenberg, C. A. Appleby, F. J. Bergerson, and G. L. Turner, *J. Biol. Chem.*, **249**, 4056 (1974); *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **244**, 28 (1975); C. A. Appleby, in "Biological Nitrogen Fixation," A. Quispel, Ed., North-Holland, Amsterdam, 1974.

٨٥ ـ See R. Murray and D. C. Smith, *Coordin. Chem. Rev.*, **3**, 429 (1968); J. T. Spence, *Coordin. Chem. Rev.*, **4**, 475 (1969); W. E. Newton *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 268 (1971); R. H. Burris, *Proc. Roy. Soc.*, **B172**, 339 (1969); S. L. Streicher and R. C. Valentine, *Ann. Rev. Biochem.*, **42**, 279 (1973); R. A. D. Wentworth, *Coordin. Chem. Rev.*, **18**, 1 (1976); E. I. Stiefel, *Progr. Inorg. Chem.*, **22**, 1 (1977).



الشكل (١٨ - ٢٤): مخطط لنشاط انزيم نيتروجيناز في خلية بكتيريا. وتقدم الكربوهيدرات القدرة الاختزالية (فيريدوكسين) والطاقة (M_gATP) ومواد عضوية تصنع منها الاحماض الامينية من: K. J. Skinner, *Chem. Eng. News*, Oct. 4, 1976, p. 23. **بإذن خاص بالطبعة الانجليزية.**

العناصر الاساسية والعناصر الشحيحة في النظم البيولوجية

ESSENTIAL AND TRACE ELEMENTS IN BIOLOGICAL SYSTEMS

ما سبق ان ذكر عن البورفيرينات الفلزية ونظم الانزيمات الفلزية يوضح اهمية فلزات معينة في التفاعلات الحيوية. وبعض العناصر تعد اساسية بمعنى انها ضرورية لا يستغنى عن وجودها في الكائن الحي بكميات قد تكون كبيرة أو صغيرة. ولكن بعض العناصر غير اساسية بمعنى أن عناصر أخرى قد تؤدي نفس وظيفتها ان لم تكن موجودة. ومن الواضح ان من الصعب تقرير ما اذا كان العنصر اساسيا أم لا. فبالرغم من ان عبارة «عنصر شحيح» (trace element) تستخدم على نطاق واسع، الا ان هذا وصف غير محدد. فالمولبدينوم مثلا يوجد منه في المتوسط ١ - ٢ ج م م (ppm) في الصخور والتربة والنباتات والحيوانات البحرية، ويوجد بكميات اقل من الحيوانات البرية، أي انه عنصر شحيح لكنه أيضاً عنصر اساسي. وفي المقابل نجد الحديد الذي يبلغ ٥٪ من الصخور والاتربة، ٠,٠٢ - ٠,٠٤٪ في النباتات والحيوانات، ويمكن لذلك ان تختلف الآراء فيه فيعد شحيحا أو لا يعد كذلك.

ورغم وضوح دور الحديد في مشتقات هيم ودور الخارصين في انزيمي

Carboxypeptidase A و Carbonic anhydrase، فهناك حالات كثيرة أخرى لا تعرف فيها وظيفة الفلز بالتحديد. فمثلا عرف أن حيوانات البحر المعروفة باسم الزقيات (Ascidians) تركز الڤاناديوم من ماء البحر الى مليون ضعف في اجسامها، وكان ذلك سابقا بأمد طويل لما أُدرك بعد ذلك من انه يدخل في تكوين صبغة تختص بالتنفس. وهناك الآن عدد كبير من العناصر ندرك انها ذات فائدة رغم عدم البرهان على وظيفة تقوم بها، لكن مثل هذه المعرفة تزداد بسرعة هذه الايام.

ومن الصعب وصف موضوع السمية بدقة. فهناك الكثير من الآثار التساندية (Synergistic) بين المكونات العديدة في النظم البيولوجية، مما يجعل من المستحيل تقريبا أن نقرر حدوداً للتراكيز المفيدة والخطرة. كما أن هناك اختلافات لا حدود لها بين مختلف الكائنات. فمن الصدق القول بأن «مايفيد شخصا ويغذيه قد يكون سما لآخر». وليس من النادر ان نجد عنصرا أساسيا يتحول الى سام عند تراكيز أعلى من المألوف. فالسيليينيوم عنصر اساسي للثدييات، لكن من اكثر المعضلات ازعاجا في بعض المناطق تلك المتعلقة بتناول الأبقار والأغنام نباتات أصبحت غنية بالسيليينيوم المستمد من التربة.

الكيمياء الحيوية للحديد The biochemistry of iron

من المستحيل الاحاطة بكيمياء جميع العناصر في النظم الحيوية في هذا الفصل. وعوضا عن وضع قائمة بالتفاعلات المتنوعة للعديد من العناصر، سندرس الكيمياء الحيوية للحديد باختصار كمثل على الامكانات المتاحة لامتصاص عنصر اساسي وخزنه ومن ثم استخدامه. والحديد عنصر أساسي نال دراسة واسعة، ويتوقع الحصول على نتائج مشابهة عندما تدرس الكيمياء الحيوية للعناصر الشحيحة في النظم البيولوجية.

والحديد هو رابع العناصر من حيث توافره في القشرة الارضية، وهو في هذا أول العناصر الانتقالية، لكنه لا يكون دائما في صورة صالحة للاستخدام. فكل من $Fe(OH)_2$ و $Fe(OH)_3$ له ذائبية منخفضة جدا، وبالاخص الثاني منهما ($K^{II}_{sp} = ١٨ \times ١٠^{-١٥}$ و $K^{III}_{sp} = ٦ \times ١٠^{-٣٨}$). وما يلاحظ من تفوق في امتصاص الحديد (II) على الحديد (III)، والذي عزى سابقا الى ميكانيكيات امتصاص خاصة، ما هو الا انعكاس لهذا الاختلاف في الذائبية[٨٦]. ومن الامثلة الصارخة لذلك نقص الحديد في

٨٦ - T. G. Spiro and P. Saltman, *Struct. Bonding*, 6, 116 (1969).

ثمار الأناناس المزروع في تربة جزيرة اوهو (Oahu) ذات اللون الأحمر الصديء والتي تحتوي على ما يفوق ٢٠٪Fe، ولكنه جميعه غير متاح للنباتات لوجوده دوما في حالة التأكسد + ٣ بسبب ما يختلط به من MnO_2 وغياب العوامل العضوية المختزلة[٨٧]. وفي ظروف تربة قلوية (في مناطق جغرافية صخورها الرئيسية من الحجر الجيري والدولوميت مثلا) فانه حتى Fe(II) غير متاح للنباتات. وفي مثل هذه الحالة يلجأ المزارعون وأصحاب الحدائق لاستخدام مركب حديد كُلاَّبي مثل معقد EDTA. فهذا المعقد ذائب تمتصه جذور النباتات ويمكن استخدامه فيها لصنع السايتوكروم وفيريدوكسين وغيرها. وهذا استخدام ذكي للكيمياء التناسقية يقوم به المزارع العارف بالكيمياء، وكان قد استُغل من قبل بعض النباتات العليا منذ مئات الملايين من السنين. فقد تطورت في بعضها القدرة على افراز احماض عضوية كُلاَّبية خلال اطراف الجذور تساعد في اذابة الحديد وامتصاصه. ويعزى وجود مركبات حديد كلاَّبية في المياه السطحية الى نوع من الطحالب يؤدي نموه السريع الى موت الاسماك بأعداد كبيرة. فقد ربط ذلك بحجم الماء المتدفق في الينبوع وكذلك بتراكيز الحديد وحامض هيوميك (Humic acid)[٨٨].

وفي داخل الكائن الحي عديد من المركبات تكون المعقدات ولذا تستخدم في نقل الحديد. ففي الحيوانات العليا ينتقل الحديد في مجرى الدم بمركبات تدعى ترانسفيرين (Transferrin). وهذه البروتينات التي تربط الحديد مسؤولة عن نقل الحديد الى المواقع التي تصنع فيها مركبات الحديد (مثل هيموجلوبين وسايتوكروم) وكذلك أدخاله بواسطة الانزيمات الى نظام بورفيرين[٨٩]. والحديد فيها في حالة التأكسد +٣ (Fe^{+2} غير قادر على الارتباط) ويتناسق مع ثلاث وحدات تيروسيل، ووحدتي هستيديل وربما وحدة تربتوفانيل في سلسلة البروتين التي يبلغ وزنها الجزيئي حوالي ٨٠٠٠٠[٩٠]. وفي كل جزيء موقعان لارتباط الحديد.

وفي معظم الكائنات ذات التنفس الهوائي مركبات ناقلة مشابهة تساعد في اذابة

٨٧ - R. C. Brasted, *J. Chem. Educ.*, **25**, 495 (1947); **47**, 634 (1970).

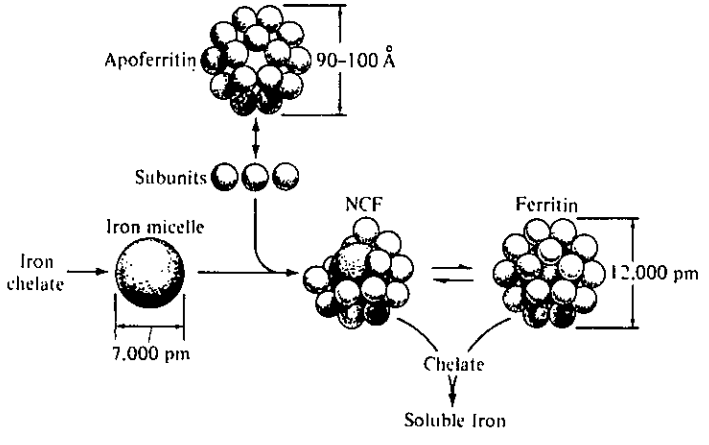
٨٨ - R. M. Ingle and D. F. Martin, *Environ. Letters*, **1**, 69 (1971); D. F. Martin, M. T. Doig, III, and R. H. Pierce, Jr., *Univ. South Florida Prof. Pap. No.* **12**, 1 (1971); M. T. Doig, III, and D. F. Martin, *Water Res.*, **8**, 601 (1974); Y. S. Kim and D. F. Martin, *ibid.*, **8**, 607 (1974); D. F. Martin and B. B. Martin, *J. Chem. Educ.*, **53**, 614 (1976).

٨٩ - P. E. Feeney and St. K. Komatsu, *Struct. Bond.*, **1**, 149 (1966).

٩٠ - M. Llinás, *Struct. Bond.*, **17**, 135 (1973).

حديد (III) وتنقله. ولكن لأغلبها أوزانا جزيئية مخفضة (٥٠٠ ـ ١٠٠٠)، وتصنف حسب بنائها الجزيئي وكيفية ارتباطها بالحديد الى اصناف فيرِّيكروم وفيروكسامين وغيرها (Ferrioxamine,Ferrichrome).[٩٠] وسندرس هنا الصنف الأول فقط، وهي جزيئات بولي ببتيد محدودة بناؤها حلقي مكون من ست وحدات من الاحماض الامينية، يرتبط فيها الحديد مع مجموعات بديلة بها حامض هيدروكساميك. وكل من ترانسفيرين و فيرِّيكروم يكون معقد حديد ثابت، الا أن ثبات المعقد المكون من الأول أعلى. وهذا يقود الى الوضع المثير التالي. ففي بياض البيض كمية كبيرة من بروتين ناقل هو Ovatransferrin الا انه لم يكن بالامكان ان تحدد له هناك وظيفة نقل للحديد، فمن المحتمل انه يقوم بعمل مضاد للبكتيريا. والسبب في ذلك ان وجوده الوافر يجعل البكتيريا تعاني من نقص الحديد لأن فيرِّيكروم لا يستطيع منافسته بنجاح[٨٩-٩٢].

ويمكن ان نتصور ان الحديد يخزن على شكل معقد مثل ترانسفيرين أو حتى



الشكل (١٨ ـ ٢٥): نموذج يوضح اصطناع فيريتين من وحدات بروتينية أصغر. ويوضح كذلك دور ميسيل الحديد في البناء النهائي. ويظهر أيضا كيف تأخذ الكلابيات الحديد من الميسيل. من:
T. G. Spiro and P. Saltman, *Struct. Bonding*, 6, 116 (1969).

٩١ See D. van der Helm and M. Poling, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 82 (1976); W. T. Oosterhuis, *Struct. Bond.*, **20**, 59 (1974); J. B. Neilands, in "Bioinorganic Chemistry—II," K. N. Raymond, Ed., Advances in Chemistry Series, No. 162, American Chemical Society, Washington, D.C., 1977, pp. 3–32; K. N. Raymond, *ibid.*, pp. 33–54.

٩٢ R. J. P. Williams, *Endeavour*, **26**, 96 (1967); E. D. Weinberg, *Science*, **184**, 952 (1974); I. Kochan, in "Bioinorganic Chemistry—II," K. N. Raymond, Ed., Advances in Chemistry Series No. 162, American Chemical Society, Washington, D.C., 1977, pp. 55–77.

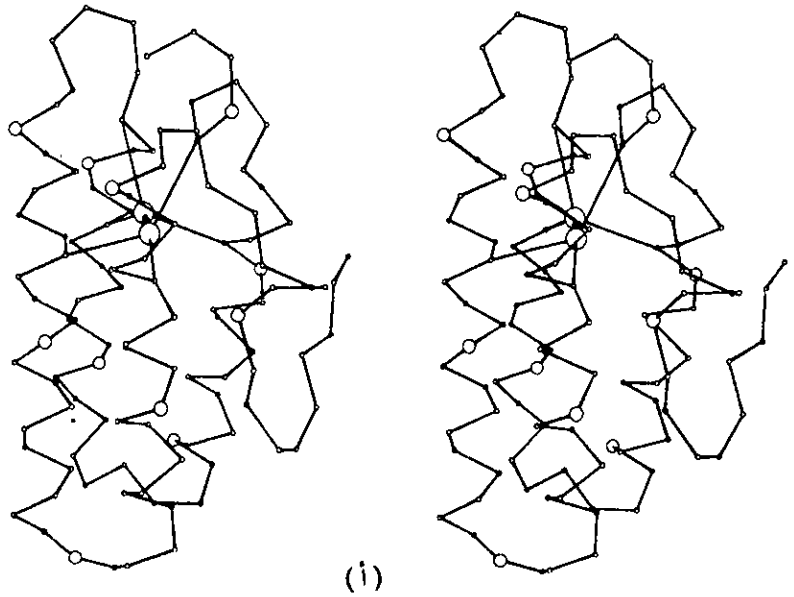
هيموجلوبين، وفي الكائنات الدنيا يبدو أن هذا الدور منوط بفيرِّيكروم. لكن مثل هذه الطريقة في الخزن مصحوبة بالتبديد، لذلك طَورت الحيوانات العليا طريقة أبسط لخزن الحديد. فيخزن الحديد على شكل فيريتين (Ferritin)، ونتصوره على أنه جسيم من هيدروكسيد حديد (III) قطره حوالي ٧٠٠٠ بيكمتر. وبناء القلب المبلمر فيه يشتمل على مجموعات فوسفات وهيدروكسيد، وهو كما يبدو يربط بين غلاف ذي بناء بروتيني يدعى فيريتين الرئيسي (Apoferritin) والجزء الداخلي المكون من الحديد. وهذا البناء مصدر تستمد منه المركبات الكلاَّبية الحديد وتنقله في النظام البيولوجي الى حيث يتم استخدامه (الشكل ١٨ ـ ٢٥)، فهو اذا مخزن للحديد غير العضوي يكون تحت الطلب[٩٣].

وقد تكرر ذكر أهمية البروتينات المحتوية على حديد في التنفس، ومنها هيموجلوبين، والسايتوكرومات، وهيمي إريثرين وفيريدوكسين. وقد سبق وصف بناء المركبات المحتوية على هيم ووظائفها (ص٣٣٠ ـ ٣٤٤). والآن نورد وصفا مختصرا لتلك التي لا تحتوي على هيم.

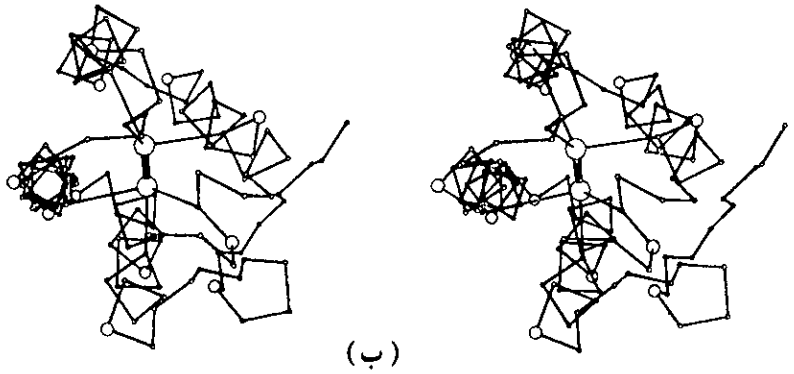
وأولها هيم. اريثرين (Hemerythrin)، وهو صبغة تربط الاوكسجين تستخدمها عدة قبائل من اللافقاريات البحرية. وتكمن أهميته الكيميائية في ما بينه وبين هيموجلوبين وميوجلوبين من تشابه واختلاف. فهو مثلها يحتوي على حديد (II) يرتبط بالاوكسجين في تفاعل قابل للانعكاس، واذا تأكسد الى صورة بها حديد (III) يفقد قدرته على الارتباط بالاوكسجين[٩٤]. وفي الانسجة منه صورة ذات وحدة واحدة مثل ميوجلوبين (الشكل ١٨ ـ ٢٦) لكن هناك أيضا نوعا مكونا من ثمان وحدات وزنه الجزيئي حوالي ١٠٠٠٠ وينقل الاوكسجين. لكن لا يجب ان نبالغ في أهمية هذه التشابهات. فموقع الارتباط بالاوكسجين مثلا (في كلتا الصورتين) يحتوي على ذرتي حديد (II)، ويحدث التفاعل بطريق اختزال ـ تأكسد ليكون حديد (III) وأيون بيروكسيد (O_2^{-2}) واوكسي هيمي اريثرين ديا مغناطيسي، مما يدل على ازدواج غزل الالكترونات في كلتا ذرتي حديد (III). وتدل نتائج موسبارو على أن ذرتي الحديد

٩٣ ـ T. G. Spiro and P. Saltman, *Struct. Bond.*, 6, 116 (1969); R. R. Crichton, *ibid.*, 17, 67 (1973).

٩٤ ـ I. M. Klotz, G. L. Klippenstein, and W. A. Hendrickson, *Science*, **192**, 335 (1976); W. A. Hendrickson, G. L. Klippenstein, and K. B. Ward, *Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.*, 72, 2160 (1975); K. B. Ward, W. A. Hendrickson, and G. L. Klippenstein, *Nature*, **257**, 818 (1975); W. A. Hendrickson and K. B. Ward, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 66, 1349 (1975); *J. Biol. Chem.*, **252**, 3012 (1977).



(أ)

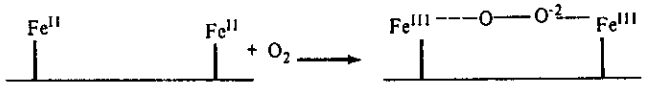


(ب)

الشكل (١٨ ـ ٢٦): مناظر مجسمة لجزيء ميوهيم إريثرين (أ) منظر أمامي (ب) منظر من أعلى. الدائرتان الكبيرتان تمثلان ذرتي حديد، اما الدوائر الصغري فهي تمثل ذرات كربون ـ α في سلسلة البروتين. وقد كبرت واحدة بعد كل تسع منها وهكذا. من: W. A. Hendrickson and K. B. Ward, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 66, 1349 (1975). Reproduced with permission.]

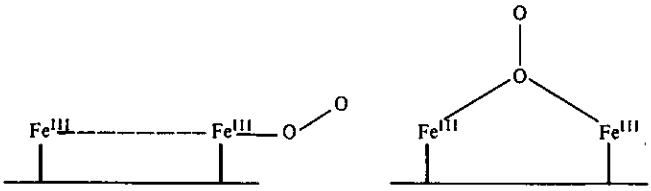
(III) فيه في بيئتين مختلفتين، وربما كان هذا راجعا الى تناسق أيون بيروكسيد مع احداهما دون الاخرى، أو الى وجود متصلات مختلفة على الذرتين. وقد دلت دراسات أشعة X بالفعل على انه في الصورة المؤكسدة أي حديد (III) توجد ذرتا الحديد بتناسق ثماني السطوح تقريبا، وأن ثماني السطوح يشتركان في وجه متصلاته الثلاثة هي

ماء وحامض أسبارتيك وحامض جلوتاميك (أو جلوتامين؟)[٩٤ أ]. اما المتصلات الباقية فهي ثلاثة متشابهة على احدى ذرتي الحديد، ووحدتي هستيدين ووحدة تيروسين على الأخرى. وهذا في الواقع فرق صغير، لكن يتفق مع البيانات الأخرى. لذلك، وحتى وقت قريب، كان الاجماع[٩٤ ب] يميل الى تفضيل وجود جسر بيروكسيدي بسيط بين الذرتين.



حيث الخط المتصل بين ذرتي الحديد عبارة عن تبسيط لمحيطي التناسق وسلسلة البروتين التي تحفظ ذرتي الحديد في موقعيها.

غير أن مما يقف ضد البناء السابق ان طيف موسباور لا يقدر على تمييز ذرات الحديد في لا أوكسي هيم إريثرين. فلو كان بمقدور متصلات أخرى غير O_2 في اوكسي هيموجلوبين ان تميز بين ذرات الحديد في اوكسي هيم إريثرين، فلماذا لا تفعل نفس الشيء في لا أوكسي هيم إريثرين؟ وتأتي أقوى البيانات في الوقت الحاضر من طيف رامان لأوكسي (O^{16}، O^{18}) هيم إريثرين الذي يبين أن ذرتي الحديد في بيئتين غير متكافئتين[٩٤ ج]. ومن بين عدد من البناءات المقترحة تتفق بيانات رامان مع اثنين فقط.



والبناء الاول يذكرنا بتناسق الاوكسجين «المنحني» مع هيموجلوبين (كما ظهر ضمنا في المركبات المسوَّرة). ولا يعني الخط المتقطع بين ذرتي الحديد وجود رابطة فلز ـ فلز، بل ان هناك ازدواج غزل بين الالكترونات المفردة، وربما كان ذلك عبر متصلة أخرى. وتتفق بيانات موسباور وأشعة X وطيف رامان مع هذا البناء، لكن المسألة لا تزال بحاجة الى مزيد من التجارب. ويجب أن لا ننسى أيضا أن ما يدعوه الكيميائي ببساطة باسم «هيم إريثرين» ربما لا يكون هو نفسه في كل الانواع،

٩٤ أ ـ R. E. Stenkamp, L. C. Sieker, and L. H. Jensen, *Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.*, 73, 349 (1976).

٩٤ ب ـ M. N. Hughes, "The Inorganic Chemistry of Biological Processes," Wiley (Interscience), New York, 1972, pp. 249–250; R. P. Hanzlik, "Inorganic Aspects of Biological and Organic Chemistry," Academic, New York, 1976, pp. 270–271; E. Ochiai, "Bioinorganic Chemistry," Allyn & Bacon, Boston, 1977, pp. 194–202.

٩٤ جـ ـ D. M. Kurtz, Jr., D. F. Shriver, and I. M. Klotz, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 5033 (1976).

فالقبائل التي يوجد فيها تحتوي على آلاف الانواع.

وهذا الاتفاق والاختلاف بين هيموجلوبين وهيم اريثرين[٩٤] يوضح كيف أن التطور قدم احيانا حلولا مختلفة في ظروف مختلفة، وان كانت المشاكل التي حلها متماثلة من حيث الجوهر. وكمثل على وظائف متوازية لجزيئات مختلفة المركب هيموسيانين (Hemocyanin)، واسمه مثير للارتباك، اذ هو يعني ببساطة «الدم الازرق» وهو لا يحتوي على هيم ولا على أيون سيانيد. وهو بروتين يحتوي على نحاس ووزنه الجزيئي بين ٥٠٠٠ و ٧٥٠٠٠، ومثله مثل هيم إريثرين يحتاج لذرتي نحاس ليرتبط مع جزيء اوكسجين واحد. وهو يوجد في أنواع كثيرة من قبيلة الرخويات (Mollusca) وقبيلة المفصليات (Arthropoda)[٩٥].

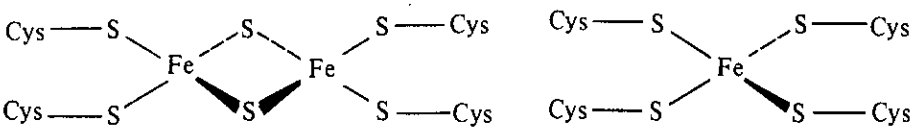
ويطلق اسم فيريدوكسين على عدد من بروتينات حديد ـ كبريت لا تحتوي على هيم، وتشترك في نقل الالكترونات. وقد رأينا مركبا من هذا الصنف كأول مستقبل للالكترونات في التمثيل الضوئي. وقد نالت بروتينات حديد ـ كبريت اهتماما كبيرا في السنوات القليلة الأخيرة.[٩٦] وهي تحتوي على عناقيد حديد ـ كبريت واضحة مؤلفة من ذرات حديد ومجموعات SH- من وحدات سستيين وذرات كبريت «غير عضوية» أو «نشطة». وهذا الأخير يزال بسهولة بالغسيل في حامض. اما وحدات سستين فهي جزء من سلسلة بروتينية. والعناقيد هذه من عدة أنواع أبسطها ما يوجد في روبريدوكسين (Rubredoxin) وهو بروتين بكتيري وزنه الجزيئي حوالي ٦٠٠٠. وتوجد ذرة الحديد الوحيدة فيه في مركز هرم رباعي الاوجه تحتل زواياه وحدات سستيين (الشكل ١٨ ـ ٢٧أ). اما العنقود في جزيء فيريدوكسين الخاص بالتمثيل الضوئي في النباتات العليا فيعتقد أن به البناء الجسري المبين في الشكل ١٨ ـ ٢٧ب، مع ان البناء لم يعين حتى الآن بواسطة أشعة X. واكثر العناقيد اثارة للاهتمام توجد في بعض أصناف فيريدوكسين البكتيرية والتي تختص بالايض اللاهوائي. ويوجد في هذه بناء مكعب من اربع ذرات حديد واربع ذرات كبريت نشط وأربع وحدات سستيين.

وبسبب اهتمام الكيميائيين بعناقيد من هذا النوع لذاتها وكذلك بسبب أهميتها في

٩٥ See N. M. Senozan, *J. Chem. Educ.*, 53, 684 (1976); W. A. Hendrickson, *Trends Biochem. Sci.*, 2, 108 (1977).

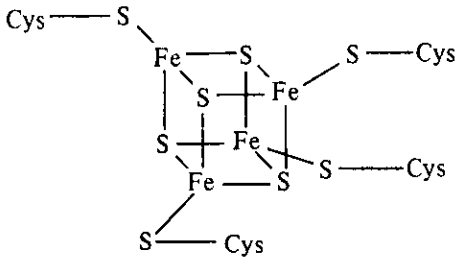
٩٦ W. H. Orme-Johnson, *Ann. Rev. Biochem.*, 42, 159 (1973); L. H. Jensen, *ibid.*, 43, 461 (1974); W. Lovenberg, "Iron-Sulfur Proteins," Vols. 1 & 2, Academic, New York, 1973; R. H. Holm, *Endeavour*, 34, 38 (1975).

الكيمياء الحيوية، فقد بذلت مجهودات كثيرة لصنع مركبات نموذجية للدراسة، وكذلك لاجراء حسابات نظرية[٩٧] تتعلق بخواصها. ونرى في الاشكال ١٨ ـ ٢٨ الى ١٨ ـ ٣٠ ثلاثة أمثلة منها. وهذه المركبات تتيح اجراء التجارب على العنقود مباشرة في غياب سلسلة البروتين.[٩٨]



(أ)

(ب)

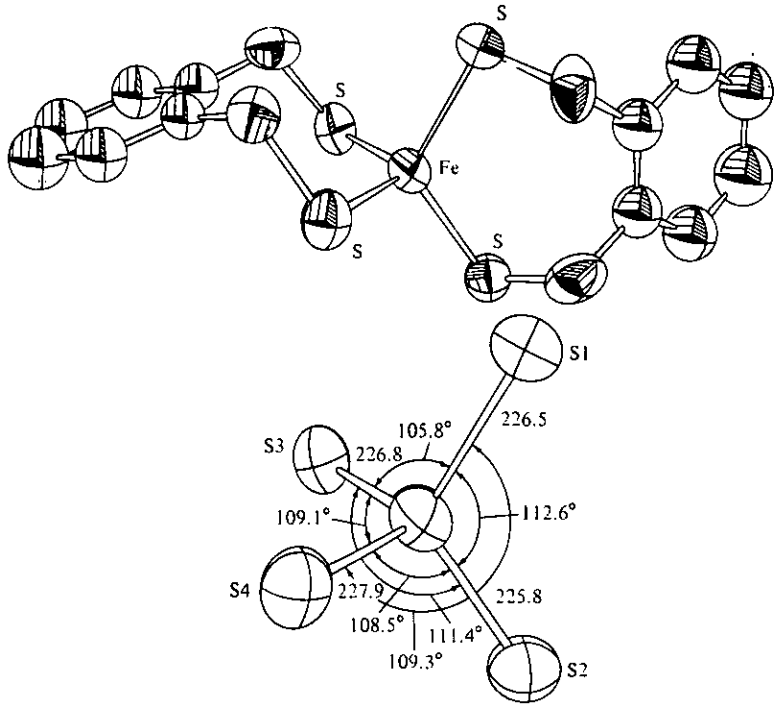


(جـ)

(أ) الشكل (١٨ ـ ٢٧): عناقيد الحديد في فيريدوكسين (أ) Fe_1S_0 في روبريد وكسين البكتيري (ب) Fe_2S_2 في فيريدوكسين التمثيل الضوئي (جـ) Fe_4S_4 في فيريدوكسين ذي البناء المكعبي. الرمز S يعني ذرة كبريت «غير عضوي» أو نشط.

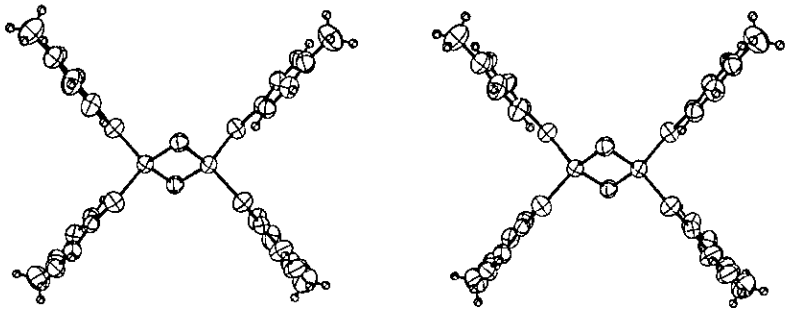
٩٧ C. Y. Yang, K. H. Johnson, R. H. Holm, and J. G. Norman, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6596 (1975); R. A. Bair and W. A. Goddard, *ibid.*, **99**, 3505 (1977).

٩٨ I. Bernal, B. R. Davis, M. L. Good, and S. Chandra, *J. Coord. Chem.*, **2**, 61 (1972); L. Que, M. A. Bobrik, J. A. Ibers, and R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4168 (1974); J. J. Mayerle, S. E. Denmark, B. V. DePamphilis, J. A. Ibers, and R. H. Holm, *ibid.*, **97**, 1032 (1975); W. O. Gillum, R. B. Frankel, S. Foner, and R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **15**, 1095 (1976); R. W. Lane, J. A. Ibers, R. B. Frankel, and R. H. Holm, *Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.*, **72**, 2868 (1975).



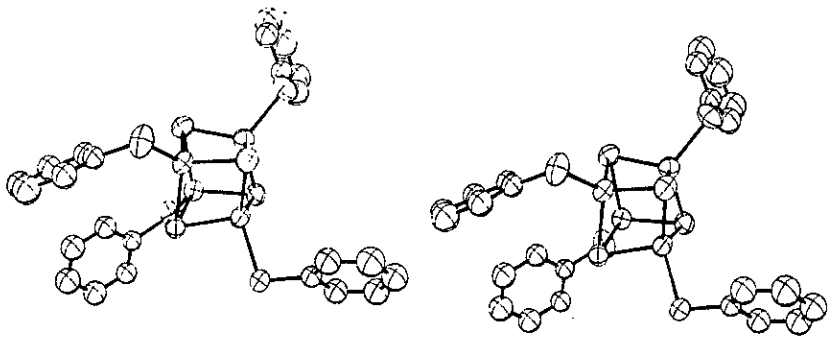
الشكل (١٨ - ٢٨): بناء مشابه لروبريدوكسين $Fe(S_2\text{-}o\text{-}xyl)_2$.وقد حذفت ذرات الهيدورجين للوضوح، كما أن المسافات بالبيكمتر . مـــن:

(R. W. Lane *et al.*, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A*, **72**, 2868 (1975). باذن للرسم)



الشكل (١٨ - ٢٩): منظر مجسم لمشابه فيريدوكسين $Fe_2S_2(S\text{-}p\text{-}tol)_4^{-2}$. من:

(J. J. Mayerle *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1032 (1975). باذن للرسم)



الشكل (١٨ - ٣٠): منظر مجسم لمشابه لفيريدوكسين مكعبي. وقد حذفت ذرات الهيدورجين للوضوح من: [L. Que, Jr., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4168 (1974).]

عناصر أساسية أخرى Other essential elements

لا يسمح لنا المجال هنا بدراسة وافية للعناصر الاساسية الاخرى. ولكن من حسن الحظ أن هناك ملخصا جيدا يتناول (١) توافر العناصر في القشرة الأرضية. (٢) تنقّل العناصر في دورات داخل النظم البيولوجية. (٣) تناول الكائنات لهذه العناصر وافرازها. (٤) مدى اساسية العنصر، وآثار نقصه، ودرجة سميته. (٥) الوظائف التي تؤديها العناصر في النظم البيولوجية[٩٩].

وللعناصر الشحيحة أهمية من عدة جوانب، حد من ادراكها ان الطرق التحليلية كانت منخفضة الحساسية. وقد أصبح بالامكان ايجاد طرق جيدة لقياس تراكيز تبلغ ١ ج م م أو أقل، ولكن ذلك يقتصر على عدد قليل من العناصر، ولكن ربما كانت مثل هذه التراكيز هي التراكيز المثلى لعنصر شحيح معين. ومن الطبيعي أن الكيميائي يشعر بالاحباط اذا وجد أن الكائنات الحية تستجيب لتراكيز اقل من ذلك. ولكن الطرق الحديثة في التحليل تستطيع تعيين تراكيز في حدود اجزاء في البليون، لذلك فانها فتحت آفاقا جديدة لمعالجة هذه القضايا. ومن هذه الوسائل الامتصاص الذري (Atomic absorption)، والفلوريسية الذرية (Atomic Fuorescence)، والتحليل التنشيطي (Activation analysis) وفلوريسية أشعة (X-ray Fluorescence).

ورغم ان ما سبق من هذا الفصل كان مقتصرا على العناصر الانتقالية (ما عدا حالة الكلوروفيل) فان بعض الفلزات القلوية والقلوية الترابية ذات أهمية مماثلة في

٩٩ - H. J. M. Bowen, "Trace Elements in Biochemistry," Academic, New York, 1966.

النظم البيولوجية. وبالمقارنة بالعناصر الانتقالية تميل هذه العناصر لأن يكون ارتباطها ضعيفا، ولأن تكون اكثر حرية في الحركة. فالصوديوم والبوتاسيوم تندفع خلال أغشية الخلايا معاكسة لجهد كهروكيميائي، وفرق التركيز الناتج يتصل مباشرة « باطلاق » الاستجابات العصبية. اما المغنيسيوم والكالسيوم فانهما متصلان بالعملية التي تتحول بها الطاقة الكيميائية الى شغل خلال انقباض العضلات[١٠٠]. وهناك أيضا عدد من اللافلزات ذات الأهمية (انظر ص ٣٨٣).

استعراض العناصر الأساسية والشحيحة في الجدول الدوري

تشكل العناصر التي عرفت لها أهمية بيولوجية جزءا صغيرا من العناصر المعروفة وهي ١٠٦. ومما يحد من توافر هذه العناصر للاستخدامات البيولوجية أن يكون وجودها محدودا في الطبيعة. فالمولبدينوم (Z=٤٢) واليود (Z = ٥٣) هما أثقل فلز ولا فلز على التوالي لهما أهمية بيولوجية معروفة. والفلزات ذات الأهمية في الانزيمات هي بصورة رئيسية التي تنتمي للسلسلة الانتقالية الاولى، وكذلك فان العناصر الأخرى المهمة خفيفة نسبيا وهي صوديوم، بوتاسيوم، مغنيسيوم، كالسيوم، كربون، نيتروجين، فوسفور، اوكسجين، كلور وهيدروجين.

وقد ظهرت في جدول ١٨ ـ ١ بعض العناصر التي وجد انها أساسية أو ذات سُمِّيَة. ومن المؤكد ان هذا الجدول سيتوسع بتقدم المعرفة النظرية ووسائل التحليل.[١٠١]

١٠٠ R. J. P. Williams, in "Bioinorganic Chemistry," R. F. Gould, Ed., Advances in Chemistry Series, No. 100, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, Chap. 8.

١٠١ ـ للاطلاع على قائمة كاملة لكل العناصر بما في ذلك معلومات عن توافرها في الصخور والتربة والماء العذب وماء البحر، وفي الحيوانات والنباتات أرجع ايضاً الى H. J. M. Bowen, "Trace Elements in Biochemistry," Academic, New York, 1966, Chap. 12.

جدول (١٨-١): وظائف العناصر في النظم البيولوجية وتأثيراتها السامة.

العدد الذري	العنصر	الوظائف البيولوجية	السُمَّية Toxicity	ملاحظات
١	هيدروجين	تستعمل بعض البكتريا الهيدروجين في أيضها		أحد مكونات الماء والجزيئات العضوية
٢	هيليوم	غير معروفة		يستخدم بدل النيتروجين لتخفيف الاوكسجين في الاسطوانات الخاصة بالتنفس لدى العمل تحت ضغوط عالية لتجنب مساوىء ذائبية النيتروجين التي تؤدي للاضطراب المعروف باسم (Bends).
٣	ليثيوم	غير معروفة	سام قليلاً	يستخدم في الأدوية لعلاج بعض حالات الاكتئاب
٤	بريليوم	غير معروفة	سام قليلاً	مصدر للتلوث من دخان المصانع، ويشار الى بعض اخطار التسمم من احتراق شبكات المصابيح المستخدمة في المختبات[a]
٥	بورون	غير معروفة، لكن العنصر اساسي للطحالب الخضراء وبعض النباتات العليا	متوسط السمية للنباتات قليل السمية للثدييات	

جدول (١٨-١) : وظائف العناصر في النظم البيولوجية وتأثيراتها السامة .

العدد الذري	العنصر	الوظائف البيولوجية	السُمَّية Toxicity	ملاحظات
٦	كربون	اصطناع جميع المركبات العضوية والحيوية	أول أوكسيد الكربون سام قليلاً للنباتات وعالي السمية للثدييات C^-N^- عالي السمية لجميع الكائنات الحية.	CO_2 و CO ملوثات منتشرة تنتج من حرق الوقود الحفري. CN^- ملوث لبعض الانهار قرب المناجم
٧	نيتروجين	اصطناع البروتين والاحماض النووية وغيرها.دودة النيتروجين (N عضوي←NO_3^-←NO_2← NH_3← N عضوي و N←N_2←NO_2^- عضوي) تقوم بهذه الخطوات بعض الكائنات الدقيقة.	لا يسبب الأذى نسبياً	ان انجراف المخصبات النيتروجينية من الأرضي الزراعية ومركبات نيتروجينية اخرى من المجاري يسبب تلوثاً خطيراً للماء.
٨	اوكسجين	تدخل ذراته في تكوين الماء ومعظم الجزيئات العضوية البيولوجية.ضروري لتنفس معظم الأحياء	يسبب تقلصات عند ضغط جزئي عال، وهو سام جداً في صورة O_3	
٩	فلور	عنصر أساسي. للنمو المثالي يلزم ٢,٥ ج م م[b] يقوي الأسنان في الثدييات ويستخدم على صورة CaF_2 في بعض الرخويات	متوسط السمية	الفلوريد الموجود في السوبر فوسفات يسبب تلوثاً

جدول (١٨-١) : وظائف العناصر في النظم البيولوجية وتأثيراتها السامة .

العدد الذري	العنصر	الوظائف البيولوجية	السُمَّية Toxicity	ملاحظات
١٠	نيون	غير معرفة		
١١	صوديوم	مهم لعمل الاعصاب في الحيوانات. وهو مكون رئيسي لبلازما الفقاريات.	غير ضار نسبياً الا اذا وجد بكميات عالية جداً	ان التكيف مع كلوريد الصوديوم أو/والاعتماد عليه يمكن أن يكون هاما لبقاء النباتات والحيوانات البحرية. وهذا يتوقف على التنظيم الأسموزي وليس على خصوصية للصوديوم نفسه.
١٢	مغنيسيوم	أساسي لجمع الكائنات الحية. موجود في جميع انسواع الكلوروفيل. وله وظائف أخرى كيميائية كهربائية أو منظمة.	متوسط السمية للثدييات اذا حقن في الوريد	يمكن أن يتسبب في نقص عناصر أخرى (Fe مثلاً) بتأثير قلوية دولوميت.
١٣	ألومنيوم	ربما كان منشطاً لإنزيم Dehydrogenase	متوسط السمية لمعظم النباتات سام قليلاً للثدييات	غير متاح نسبياً الا في الوسط الحامضي، وذلك بسبب عدم ذائبية $Al(OH)_3$.
١٤	سيليكون	عنصر أساسي لنمو العظام في فراخ الدجاج وفي الفئران. يستخدم في صورة SiO_2 لبناء دعامات في أجسام الدياتومات والاسفنج وعائلة نباتية.	غير سام كيميائياًلكن كميات كبيرة من مساحيق السيليكات أو/والسيليكا الناعمة ضارة برئات الثدييات	يسبب الأسبستوس الناعم الناتج من العمليات الصناعية مشاكل صحية.

جدول (١٨-١): وظائف العناصر في النظم البيولوجية وتأثيراتها السامة.

العدد الذري	العنصر	الوظائف البيولوجية	السُمّية Toxicity	ملاحظات
١٥	فسفور	مكون مهم ل DNA وRNA والعظام والأسنان وبعض الأصداف، ADP وATP وبعض نواتج الأيض. وتوجد البولي فوسفات غير العضوية في بعض الكائنات الحية الدنيا.	الفوسفات غير العضوية غير ضارة نسبياً. P_4 و PH_3 سامة جداً للثدييات. إسترات الفوسفات تستخدم مبيدات حشرية (سموم للأعصاب)	يجرف من المخصبات المضافة للتربة. ويوجد في المجاري بسبب اضافة المنظفات الاصطناعية وغيرها
١٦	كبريت	عنصر أساسي في معظم البروتينات. H_2SO_4 سائل هاضم في بعض الحيوانات البحرية (Ascidians) H_2S يأخذ مكان H_2O في التمثيل الضوئي لبعض البكتيريا. H_2S و S_8 يتأكسدان في انواع بكتيريا أخرى	الكبريت العنصري سام جداً لمعظم البكتيريا والفطريات. غير ضار نسبياً للكائنات الحية العليا. H_2S سام جداً للثدييات، SO_2 سام جداً.	SO_2 ملوث جوي خطير وخصوصاً اذا تمركز في جيوب تخلو من اضطراب يبدده. يتأكسد الى H_2SO_4 ويجعل ماء الصرف في المناجم حامضياً
١٧	كلور	أساسي للنباتات العليا والثدييات	غير ضار نسبياً في صورة Cl^-. لكنه سام جداً في صوره المؤكسدة: ClO_3^-، ClO^-، Cl_2	

جدول (١٨-١): وظائف العناصر في النظم البيولوجية وتأثيراتها السامة.

العدد الذري	العنصر	الوظائف البيولوجية	السُمّية Toxicity	ملاحظات
١٨	أرجون	غير معروفة		
١٩	بوتاسيوم	أساسي لجميع الأحياء، وربما استثنيت من ذلك الطحالب الزرقاء المخضرة. كاتيون رئيسي في السايتوبلازم وهو مهم لعمل الأعصاب	متوسط السمية للثدييات اذا حقن في الوريد. وفيما عدا ذلك فهو غير ضار	جرف المخصبات البوتاسية من الأراضي الزراعية قد يحدث مشكلة تلوث.
٢٠	كالسيوم	اساسي لجميع الأحياء. يستخدم في جدر الخلايا وفي العظام وبعض الأصداف كمادة دعامية. مهم من الناحية الكيميائية الكهربائية. وفي التناسق.	غير ضار نسبياً.	قد يسبب نقصاً في بعض العناصر الأخرى (Fe مثلاً) بتأثير قلوية الحجر الجيري.
٢١	سكانديوم	غير معروفة	سميته ضئيلة جداً	
٢٢	تيتانيوم	غير معروفة	غير ضار نسبياً	غير متاح بسبب عدم ذائبية TiO_2

جدول (١٨-١): وظائف العناصر في النظم البيولوجية وتأثيراتها السامة.

العدد الذري	العنصر	الوظائف البيولوجية	السُمّية Toxicity	ملاحظات
٢٣	ڤاناديوم	ضروري للحيوانات البحرية الزقيات (Ascidians) التي تركزه في أجسامها الى مليون ضعف. ضروري لفراخ الدجاج والفئران. يؤدي نقصه الى اعاقة النمو والتناسل واستمرار المواليد الجدد على قيد الحياة وكذلك يعيق هذا النقص نمو الأسنان والعظام[b,d] يعتقد انه يعيق أيض كوليسترول في الثدييات، وأن له فوائد كمضاد لتآكل الاسنان.		
٢٤	كروم	أساسي. يقوم بدور في في تحمل الجسم لتراكيز الجلوكوز ويرتبط بذلك مع إنسولين، وبذلك فله علاقة بأيض السكر ومرض السكري[b]	سام جداً في صورة Cr^{VI} ومتوسط السمية في صورة Cr^{II}	يمكن ان يسبب التلوث لأنه تستعمل منه كميات كبيرة مقارنة مع مستواه البيولوجي، ولكنه لا يمتص بسهولة لانخفاض الذائبية.
٢٥	منغنيز	أساسي لجميع الأحياء. ينشط عدداً من الانزيمات يؤدي نقصه في التربة الى ضعف الاخصاب في الثدييات والى فساد في عمل العظام في فراخ الدجاج النامية.	متوسط السمية.	

جدول (١٨-١): وظائف العناصر في النظم البيولوجية وتأثيراتها السامة.

العدد الذري	العنصر	الوظائف البيولوجية	السُمَّية Toxicity	ملاحظات
٢٦	حديد	اساسي لجميع الأحياء. راجع الشرح في الكتاب	سميته ضئيلة	عنصر متوافر جداً (٥٪من قشرة الأرض) لا يصبح متاحاً للامتصاص عند قيم PH عالية.
٢٧	كوبالت	أساسي لأحياء كثيرة منها الثدييات.ينشط عدداً من الانزيمات.	سام جداً للنباتات، ومعتدل السمية اذا حقن في الوريد في الثدييات.	
٢٨	نيكل	عنصر شحيح أساسي. فالفئران وفراخ الدجاج التي تربى على غذاء ينقصه النيكل يظهر عليها اضطراب في عمل الكبد وتكوينه	سام جداً لمعظم النباتات ومعتدل السمية للثدييات	ملوث محلي للماء والهواء بسبب العمليات الصناعية
٢٩	نحاس	اساسي لجمع الكائنات الحية . مكون لانزيمات التأكسد والاختزال وأصباغ نقل الاوكسجين	سام جداً لمعظم النباتات سام جداً لغير الفقاريات، ومعتدل السمية للثدييات	ملوث بسبب وجوده في دخان المصانع، وربما أيضاً من الاستخدام في الزراعة
٣٠	خارصين	أساسي لجميع الكائنات الحية. لازم للإنزيمات	سام قليلاً واحياناً متوسط السمية	ملوث يوجد في دخان المصانع. ويمكن ان يسبب امراضاً ويؤدي التوسع في استخدامه الى تلوث بالكادميوم.

معظم العناصر الأثقل غير مهمة نسبياً من الناحية البيولوجية، لكن هناك استثناءات من أهمها:

(تابع) جدول (١٨-١) : وظائف العناصر في النظم البيولوجية وتأثيراتها السامة .

العدد الذري	العنصر	الوظائف البيولوجية	السُمّية Toxicity	ملاحظات
٣٣	زرنيخ	غير معروفة	متوسط السمية للنباتات . سام جداً للثدييات	مشاكل تلوث خطيرة في بعض المناطق. ومصادر ذلك التعدين وحرق الفحم، وحامض الكبريتيك غير النقي والمبيدات الحشرية ومبيدات الأعشاب.
٣٤	سيلينيوم	أساسي للثدييات وبعض النباتات العليا	متوسط السمية للنباتات، وسام جداً للثدييات	المواشي التي تربى على تربة غنية به تتسمم من اعشاب Astragalus التي تركزه في أجسامها. أما الاغنام التي تربى على موقع تربته فقيرة بالسيلينيوم فإنها تعاني من مرض عضلي يدعى Whitemuscle disease
٣٥	بروم	ربما كان أساسيا للثدييات	غير سام الا في صوره المؤكسدة مثل Br_2	ربما كان التلوث الناجم من دخان المصانع مسئولاً عن بعض امراض الرئة .
٤٢	موليبدنوم	أساسي للكائنات الحية مع احتمال استثناء الطحالب الخضراء . يستغل في الإنزيمات المتصلة بتثبيت النيتروجين واختزال النيترات	متوسط السمية	

جدول (١٨-١): وظائف العناصر في النظم البيولوجية وتأثيراتها السامة.

العدد الذري	العنصر	الوظائف البيولوجية	السُمَّية Toxicity	ملاحظات
٤٨	كادميوم	غير معروفة	متوسط السمية لكل الاحياء. وهو ذو طبيعة تراكمية في الثدييات. ويسبب خلل الجهاز البولي، وكذلك يقرن بارتفاع ضغط الدم في الانسان	تسبب في مرض خطير في اليابان (itai,itai) وذلك من الملوثات. وربما كان يخلق مشكلة تلوث سببها التوسع في استخدام الخارصين كما في الجلفنة مثلاً.
٥٠	قصدير	عنصر أساسي ضروري لنمو الفئران يجب ان يوجد في حدود ١-٢ ج م م في غذائها. ولا تعرف وظيفته البيولوجية؟	تستخدم مركبات القصدير العضوية لمقاومة البكتيريا والفطريات.	
٥٣	يود	أساسي لكثير من الاحياء. فثايروكسين مهم في عمليات الأيض وتنظيم النمو وفي التطور الجنيني للبزمائيات.	سميته لا تكاد تذكر	يركز الى مستوى ١,٥ ج م م بواسطة بعض الاحياء البحرية
٨٠	زئبق	غير معروفة	سام جداً للفطريات والنباتات الخضراء والثدييات اذا كان في صورة ذائبة. وهو سم تراكمي في الثدييات	مشاكل تلوث خطيرة يسببها استخدام مركبات الزئبق العضوية في مقاومة الفطريات ومن استخدامات الزئبق الصناعية

جدول (١٨-١): وظائف العناصر في النظم البيولوجية وتأثيراتها السامة.

العدد الذري	العنصر	الوظائف البيولوجية	السُمَّية Toxicity	ملاحظات
٨٢	رصاص	غير معروفة	سام جداً لمعظم النباتات. وهو كذلك سم تراكمي في الثدييات	ملوث جوي منتشر في جميع انحاء العالم، ويتركز في مناطق المدن بسبب حرق رباعي ايثيل رصاص في الجازولين وهو ملوث محلي من المنجم. وتسبب الدهانات التي بها رصاص بعض التسمم
٨٨	راديوم		ربما تتركز في الكائنات الحية، وعندها تكون سامة بسبب الاشعاع	ملوثات محتملة بسبب انتشار استخدام المفاعلات النووية لتوليد الطاقة.
٩٢	واكتينيدات أخرى			

[a] K. Griggs, *Science*, **181**, 842 (1973).
[b] K. Schwarz, *Fed. Proc. Am. Soc. Exp. Biol.*, **33**, 1748 (1974).
[c] E. M. Carlisle, *Fed. Proc. Am. Soc. Exp. Biol.*, **33**, 1758 (1974).
[d] L. L. Hopkins, Jr., and H. E. Mohr, *Fed. Proc. Am. Soc. Exp. Biol.*, **33**, 1773 (1974).
[e] F. H. Nielsen and D. A. Ollerich, *Fed. Proc. Am. Soc. Exp. Biol.*, **33**, 1767 (1974).

الاهمية البيولوجية وعلاقتها بالتوافر الطبيعي

Biological importance and relative abundance

لقد وجدنا من المناسب ان ننسب دور الحديد الملائم للسايتوكروم والفيريدوكسين الى قيمة *emf* ل Fe^{+2}/Fe^{+3} والتي تقع في المدى المناسب للعمليات الحيوية. وعلى عكس ذلك اعتبرنا الزئبق ساما لانه يرتبط بالانزيمات ارتباطا لا ينعكس، وبذلك يقضي على نشاطها. ويمكن ان نستعرض قائمة العناصر ووظائفها ونبحث عن مثل هذه التبريرات. ولا شك ان مثل هذه المحاولات مفيدة، ولكن قد نتوصل الى بعد معرفي آخر يبرز اذا قارنا النشاط البيولوجي للعنصر بدرجة توافره في القشرة الارضية[١٠٢] وبالاضافة ل Fe و Co، Zn، Cu التي ذكرت سابقا نجد ان القائمة تحتوي على عناصر انتقالية اخرى هي V، Cr، Mn، Ni و Mo. واما الفلزات النموذجية الاساسية فهي Na، Ca، Mg و Ca واللافلزات الاساسية هي C، N، O، P، S و Cl. وجميع ما ذكر من عناصر ما عدا Mo متوافرة نسبيا في القشرة الارضية[١٠٣]

واذا بحثنا عن عناصر متوافرة الى حد كبير ولكنها اساسية نجد Si[١٠٤] و Al، Tl و Zr وكلها تكون اكاسيد تستعصي على الذوبان في مدى PH المألوف في النظم البيولوجية. ولا يكون اي عنصر شائع ساما عند مستويات التركيز العادية، ولكن قد يكون اي شيء ضاراً اذا كان مستوى تركيزه اعلى مما يجب. واذا استعرضنا العناصر التي اصبحت حاليا تشكل اضرارا للبيئة نجد انها ذات وجود منخفض جدا في الطبيعة: As (٠٢٤,)، Pb (٠٨,)، Cd (٠٠١٨,)، Hg (٤×١٠$^{-٥}$)[١٠٥]. وهكذا لا مفرَّ من الاستنتاج التالي: **نشأت الحياة وتطورت باستغلال العناصر التي كانت متوافرة، والتي كانت طرق الحصول عليها ميسرة، واصبحت مرتكزة عليها.** واما العناصر النادرة فلم تستخدم في النظم الحية لانها لم تكن متاحة لها، ولم تنشأ في تلك النظم ميكانيكيات قادرة على التصرف حيالها. وعندما بدأنا بتعدين هذه العناصر واستخدمناها ومن ثم اطلقنا بعضا منها في البيئة، وجد المجال الحيوي نفسه تجاه اخطار

١٠٢ - J. E. Huheey, "REACTS 1973, Proceedings of the Regional Annual Chemistry Teaching Symposium," K. Egolf, M. A. Rodez, A. J. K. Won, and C. Zidick, Eds., University of Maryland, College Park, 1973, pp. 52–78.

١٠٣ - حيث أن معظم قشرة الأرض مكون من اوكسيد السيليكون في صورة نقية (كوارتز) أو سيليكات، فإن ما يقارب اثني عشر عنصراً فقط تصل الى مستوى ذرة لكل ١٠٠٠ ذرة سيليكون. وهذه تعد عناصر «وافرة» أو «وافرة نسبياً».

١٠٤ - يستخدم السيليكون في هيئة SiO_3 لغرض دعم الجسم في بعض النباتات والحيوانات المتخصصة كما وجد حديثاً أنه أساسي لبعض الحيوانات العليا (ص ٣٨٨).

١٠٥ - هذه الأرقام كلها هي اعداد الذرات لكل ١٠٠٠٠ ذرة سيليكون

لم تجابهه من قبل ابداً، وهو لذلك لم يكن مستعدا لها ومتكيفا معها.

وقد اورد ايجامي Egami وجهة نظر تختلف عن هذه قليلا، فقد بين ان النظم الإنزيمية الاساسية في اكثر انواع البكتيريا بدائية وهو كلوستيريديوم Clostiridium متصلة بنقل الالكترونات (فيريدوكسين مثلا) وباختزال الجزيئات الصغيرة (نيتروجيناز، مثلا) والتميؤ (Protease بروتياز مثلا) وتستخدم Fe، Mo و Zn على التوالي وهي اكثر العناصر الانتقالية شيوعا في ماء البحر. ويفترض ان هذه النظم الانزيمية نشأت من انزيمات اولية كانت تستغل اكثر الفلزات شيوعا في ماء البحر البدائي. لكن النحاس يعد احد المشاكل المحيرة فهو متوافر نسبيا في ماء البحر، لكن رغم الاعتقاد بانه اساسي لمعظم الكائنات الحية، لا يبدو ان هناك حاجة له في الكائنات ذات التنفس اللاهوائي المطلق. ويفترض ايجامي ان النحاس الذي يمتاز بقيمة *emf* مرتفعة ادخل الى النظم الحيوية في الحالات الوحيدة التي تحول فيها الجو من مختزل الى مؤكسد[١٠٧]. وهذا يؤكد الاهمية التي يجب ان نوليها لما حدث بمرور الزمن من تغيرات (بما في ذلك الانتقال الى اليابسة) وربما امتد ذلك الى البحث في توافر العناصر المختلفة في بيئات صغيرة اختلفت بما يميز بعضها عن الآخر.

الكيمياء الحيوية للافلزات

BIOCHEMISTRY OF THE NONMETALS

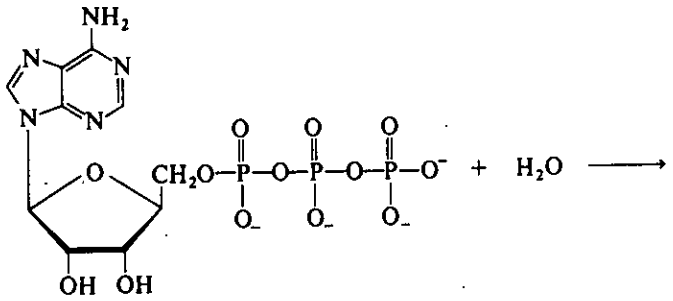
كثير من اللافلزات كالهيدروجين والكربون والنيتروجين والاوكسجين والفوسفور والكبريت والكلور واليود عناصر اساسية تستخدم بكميات تفوق مستوى العناصر الشحيحة. لكن معظم الكيمياء التي تخص هذه العناصر ترتبط بالجانب العضوي اكثر مما تنتسب للكيمياء غير العضوية.

ADP و ATP

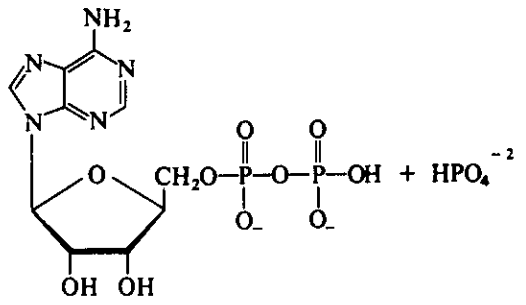
يتكون ثلاثي فوسفات ادينوسين (ATP) بصورة مباشرة الى حد ما في التمثيل الضوئي، وهو ايضا الناتج النهائي لعملية التنفس. ويمكن بعد ذلك ان يستخدم مصدرا للطاقة لدفع التفاعلات الكيميائية الخلوية العديدة. وتنبع الطاقة التي يقدمها هذا المركب من تميؤ ارتباط بولي فوسفات (انظر ص ١١٢).

١٠٦ F. Egami, *J. Mol. Evol.*, 4, 113 (1974); *J. Biochem.*, 77, 1165 (1975).

١٠٧ See E. Broda, *J. Mol. Evol.*, 7, 87 (1975), for a discussion of this and related problems in the primitive biosphere.



(١٨-١٩)



ورغم ان هذا التفاعل يوصف عادة كما في المعادلة (١٨-١٩)، الا ان المغنيسيوم ضروري لحصول هذا التغير، ولذلك لا بد ان لمعقدات Mg^{+2} علاقة به. وتقدر القيمة المعيارية للتغير في الطاقة الحرة لتميؤ ATP الى ADP بحوالي - ٣١،٠ كيلوجول مول$^{-1}$. ونظرا لمستوى التراكيز السائدة في الخلية يعتقد ان الطاقة الحرة المتاحة للاستغلال في الاصطناع الحيوي تبلغ بحوالي - ٤٠ الى - ٥٠ كيلوجول/ مول[١٠٨].

١٠٨ See H. R. Mahler and E. H. Cordes, "Biological Chemistry," 2nd ed., Harper & Row, New York, 1971, pp. 22-23, 377-384.

الجدول (١٨-٢): المقادير النسبية المئوية لوجود العناصر في القشرة الارضية وفي الانهار والبحار.

ماء المحيطات ملغم لتر$^{-1}$	ماء الانهار ملغم لتر$^{-1}$	القشرة الارضية ذرات لكل 10^4 ذرة سيليكون	القشرة الارضية غم كغم$^{-1}$	العنصر	
1.078×10^5	1.119×10^5			Hydrogen	هيدروجين
7.2×10^{-6}				Helium	هيليوم
0.18	0.003	3	0.02	Lithium	ليثيوم
6×10^{-7}	$<1 \times 10^{-4}$	3	0.028	Beryllium	بريليوم
4.5	0.01	1	0.01	Boron	بورون
28	1.2			Carbon[a]	كربون
0.5[b,c]	0.25[b]			Nitrogen	نيتروجين
8.56×10^5	8.8			Oxygen	اوكسجين
1.4	0.1	32.7	0.625	Fluorine	فلور
0.00012				Neon	نيون
1.105×10^4	9	1040	24	Sodium	صوديوم
1.326×10^3	4.1	820	20	Magnesium	مغنيسيوم
0.005[c]	0.4	3020	82	Aluminum	الومنيوم
1[c]	4	10000	282	Silicon	سيليكون
0.07[c]	0.02	32	1	Phosphorus	فوسفور
928	3.7	8.1	0.26	Sulphur	كبريت
1.987×10^4	8	3.6	0.13	Chlorine	كلور
0.45				Argon	ارجون
416	2.3	610	24	Potassium	بوتاسيوم
4.22	1.5	1040	42	Calcium	كالسيوم
1.5×10^{-6}	4×10^{-6}	0.48	0.022	Scandium	سكانديوم
0.001	0.003	120	5.7	Titanium	تيتانيوم
0.0015	0.001	2.64	0.135	Vanadium	ڤاناديوم
0.0006[c]	0.001	2	0.1	Chromium	كروم
0.002[c]	~0.005	17	0.95	Manganese	منغنيز
0.003[c]	0.67	1000	56	Iron	حديد
8×10^{-5}[c]	0.0002	0.42	0.025	Cobalt	كوبالت
0.002	0.0003	1.3	0.075	Nickel	نيكل
0.003[c]	0.005	0.86	0.055	Copper	نحاس
0.005	0.01	1.1	0.070	Zinc	خارصين
3×10^{-5}	1×10^{-4}	0.21	0.015	Gallium	جاليوم
6×10^{-5}		0.021	0.0015	Germanium	جرمانيوم
0.0023	~0.001	0.024	0.0018	Arsenic	زرنيخ
0.00045	0.0002	6×10^{-4}	5×10^{-5}	Selenium	سيلينيوم
68	~0.02	0.031	0.0025	Bromine	بروم
0.00021				Krypton	كربتون
0.12	0.001	1	0.09	Rubidium	روبيديوم
8.5	0.050	4.26	0.375	Strontium	سترونتيوم
1.3×10^{-5}	0.04	0.37	0.033	Yttrium	يوتريوم
2.6×10^{-6}	0.003	1.80	0.165	Zirconium	زركونيوم
1×10^{-6}		0.2	0.02	Niobium	نيوبيوم
0.01	0.001	0.016	0.0015	Molybdenum	موليبدنوم
7×10^{-7}				Technetium	تكنيشيوم
				Ruthenium	روثينيوم

ماء المحيطات ملغم لتر$^{-1}$	ماء الانهار ملغم لتر$^{-1}$	القشرة الارضية ذرات لكل 10^{4} ذرة سيليكون	القشرة الارضية غم كغم$^{-1}$	العنصر	
				Rhodium	روبيديوم
				Palladium	بالاديوم
0.0001	0.0003	6×10^{-4}	7×10^{-5}	Silver	فضة
5×10^{-5}		0.0018	0.0002	Cadmium	كادميوم
1×10^{-7}		9×10^{-4}	0.0001	Indium	إنديوم
1×10^{-5}	4×10^{-5}	0.02	0.002	Tin	قصدير
0.0002	0.001	0.002	0.0002	Antimony	انتيمون
				Tellurium	تلريوم
0.06[c]	~0.005	0.004	0.0005	Iodine	يود
5×10^{-6}				Xenon	زينون
0.0005	5×10^{-5}	0.02	0.003	Cesium	سيزيزم
0.03	0.01	3.08	0.425	Barium	باريوم
3.4×10^{-6}	0.0002	0.2	0.03	Lanthanum	لنثانوم
1.2×10^{-6}		0.4	0.06	Cerium	سيريوم
6×10^{-7}		0.058	0.0082	Praseodymium	براسوديميوم
2.8×10^{-6}		0.19	0.028	Neodymium	نيوديميوم
				Promethium	بروميثيوم
4.5×10^{-7}		0.04	0.006	Samarium	ساريوم
1.3×10^{-7}		0.08	0.0012	Europium	يوروبيوم
7×10^{-7}		0.034	0.0054	Gadolinium	جادولينيوم
1.4×10^{-7}		0.006	0.0009	Terbium	تيربيوم
9.1×10^{-7}		0.02	0.003	Dysprosium	ديسبروسيوم
2×10^{-7}		0.007	0.0012	Holmium	هوليوم
9×10^{-7}		0.017	0.0028	Erbium	إربيوم
2×10^{-7}		0.003	0.0005	Thulium	ثوليوم
8×10^{-7}		0.02	0.003	Ytterbium	يوتيربيوم
		0.02	0.003	Hafnium	هفنيوم
2×10^{-5}		0.01	0.002	Tantalum	تنتالوم
0.00012	3×10^{-5}	0.008	0.0015	Tungsten	تنجستن
1×10^{-6}		3×10^{-5}	5×10^{-6}	Rhenium	رينيوم
				Osmium	اوزميوم
				Iridium	إريديوم
5×10^{-5}[c]	2×10^{-6}	2×10^{-5}	4×10^{-6}	Gold	ذهب
5×10^{-5}[c]	7×10^{-5}	4×10^{-5}	8×10^{-5}	Mercury	زئبق
1×10^{-6}		0.0022	0.00045	Thallium	ثاليوم
3×10^{-5}[c]	0.003	0.06	0.0125	Lead	رصاص
2×10^{-5}		7×10^{-4}	0.00014	Bismuth	بزموث
2×10^{-14}				Polonium	بولونيوم
				Astatine	أستاتين
6×10^{-16}[c]	2×10^{-16}			Radon	رادون
				Francium	فرانشيوم
	4×10^{-10}			Radium	راديوم
1×10^{-10}[c]				Actinium	اكتينيوم
4×10^{-8}[c]	0.0001	0.041	0.0096	Thorium	ثوريوم

العنصر	القشرة الارضية غم كغم$^{-1}$	القشرة الارضية ذرات لكل 10^{4} ذرة سيليكون	ماء الانهار ملغم لتر$^{-1}$	ماء المحيطات ملغم لتر$^{-1}$
بروتاكتينيوم Protactinium				2×10^{-19}[c]
يورانيوم Uranium	0.0027	0.011	4×10^{-5}	0.0033

[a] Inorganic carbon.
[b] Combined nitrogen; about 15 mg dissolved molecular nitrogen per liter.
[c] Considerable variations occur.
Source: J. P. Riley and R. Chester, "Introduction to Marine Chemistry," Academic, New York, 1971.

الاستخدامات البنائية Structural uses

هناك ثلاثة مواد معدنية مهمة تستخدمها الكائنات الحية لبناء الانسجة الصلبة مثل العظام والاصداف. واكثر هذه انتشارا كربونات الكالسيوم، وهو مكون بنائي هام للحيوانات بدءاً بالبروتوزوا ومرورا بالرخويات والقشريات. وهو ايضا مكون ثانوي في عظام الفقاريات. وربما كان انتشار استخدامه راجعا الى ان بيكربونات الكالسيوم الذائبة تنتشر عموما بشكل منتظم. فالحيوانات التي تستخدم كربونات الكالسيوم تتواجد بكثرة في المياة العذبة التي بها كميات كبيرة من الكالسيوم والمغنيسيوم (الماء العسر) وفي البحار الضحلة الدافئة حيث يكون الضغط الجزئي لثاني اوكسيد الكربون منخفضاً (مثلا تكوّن الحواجز المرجانية). ويعتمد استغلال كربونات الكالسيوم بنجاح على الاتزان.

$$Ca^{+2} + 2HCO_3^- \rightleftharpoons CaCO_3 + CO_2 + H_2O \quad (٢٠-١٨)$$

ولذلك يسانده $[Ca^{+2}]$ عال و $[CO_2]$ منخفض. ومع ذلك فان الكائنات الحية تظهر مقدرة كبيرة لترسيب كربونات الكالسيوم من بيئات قد تكون قاسية في هذا المجال. فبعض القواقع تبني اصدافا كبيرة سميكة في بحيرات تكون pH فيها 5.8، ولا يزيد تركيز كربونات الكالسيوم الذائبة فيها على ١,١ ج م م[١٠٩].

ومن الامور المثيرة للاهتمام انه توجد في الكائنات الحية صورتان من كربونات الكالسيوم غير ثابتتين من الناحية الديناميكية الحرارية وهما اراجونيت Aragonite وفاتيرايت Vaterite. وذلك جنبا الى جنب مع الصورة الأكثر ثباتا وهي كالسيت

١٠٩ ـ لشرح هذه النقطة وكذلك لأمثلة اخرى لكائنات حية تعيش على تراكيز محدودة من المغذيات ارجع الى
A. C. Allee *et al.*, "Principles of Animal Ecology," Saunders, Philadelphia, 1949, pp. 164–167, 189–206.

Calcite . ولا يبدو ان هناك تفسيرا بسيطا لتوزيع الصور المختلفة في الانواع المختلفة.

وتوجد الانسجة المحتوية على سيليكا في بعض القبائل الطحلبية البدائية. وفي احدى عائلات النباتات الراقية بعض رواسب من السيليكا الحبيبية. وتستخدم بعض انواع البروتوزوا والاسفنج السيليكا كمادة دعامية. ويعد السيليكون عنصرا اساسيا شحيحا في فراخ الدجاج والفئران[١١٠]، وربما كان ايضا ضروريا للنمو العظمي السليم في جميع الحيوانات العليا.

والمركب الثالث المستخدم بكثرة كمادة دعامية هو أباتيت Apatite, $Ca_5(PO_4)_3X$. وهيدروكسي أباتيت (OH=X) هو المكون الرئيسي للنسيج العظمي في هيكل الفقاريات، وهو ايضا المادة القوية الاساسية في الاسنان. ويعتقد ان تكون قليل من فلوروأباتيت (F=X) يقوى بناء الاسنان ويجعلها اقل عرضة للذوبان في الاحماض الناتجة عن تخمر المواد العضوية. ويحتمل ان معالجة الاسنان بفلوريد القصديروز، وخصوصا الاسنان التي ينخرها السوس، تؤدي الى تحول هيدروكسي أباتيت الى فلوروأباتيت. وقد وجد في التجارب المخبرية انه يتكون على الاقل مركبان: $Sn_2(OH)PO_4$ الذي يتكون عند تراكيز منخفضة من SnF_2 و $Sn_3F_3PO_4$ الذي يتكون عند تراكيز عالية[١١١]. وربما كان لمثل هذه التحولات اثر في مقاومة تسوس الاسنان التي تعزي لأيون فلوريد ولفلوريد القصديروز.

الكيمياء غير العضوية في النظم البيولوجية

INORGANIC CHEMISTRY IN BIOLOGICAL SYSTEMS

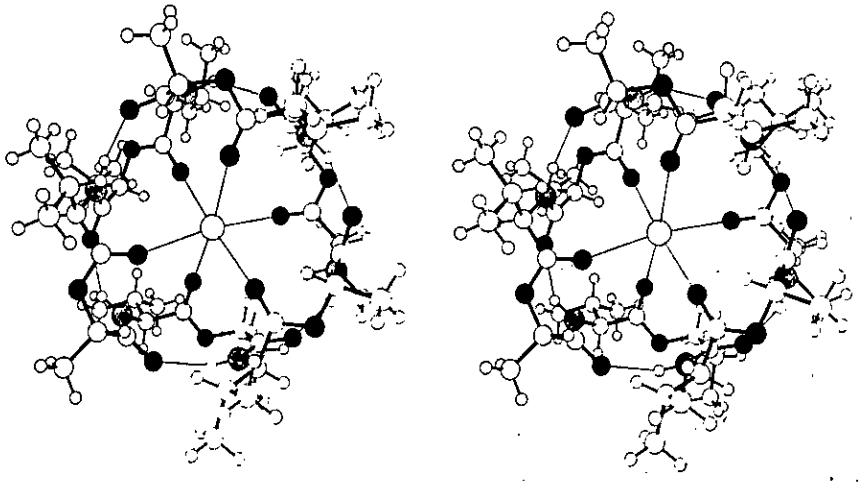
المضادات الحيوية ومركبات ذات صلة بها.

Antibiotics andrelated compounds

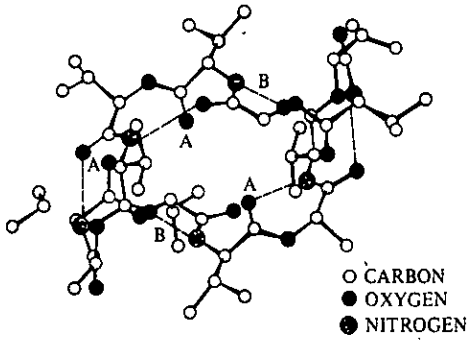
ان ما اقترح من فعل مضاد للحيوي يقوم به ترانسفيرين نموذج لفعل عدد من المضادات الحيوية في انها تربط احد ايونات الفلزات الاساسية. فكل من ستربتومايسين (Streptomycin) وحامض اسبرجيليك (Aspergillic acid)، وحامض يوسنيك (Usnic acid) واصناف تيتراسايكلين (Tetracyclene) ذات خواص كلابية. ويفترض ان بعض المضادات الحيوية قد وصلت حدا من التوازن في فعلها يمكنها من المنافسة الناجحة مع العوامل البكتيرية التي تربط ايونات الفلزات، ولكنها في ذات الوقت لا تخل بالعمليات الخاصة بالفلزات في العائل. وهناك الآن بعض الادلة على ان بعض

١١٠ - E. M. Carlisle, *Science*, **178**, 619 (1972); *Fed. Proc. Am. Soc. Exp. Biol.*, **33**, 1758 (1974).

١١١ - T. H. Jordan, L. W. Schroeder, B. Dickens, and W. E. Brown, *Inorg. Chem.*, **15**, 1810 (1976).



(أ)



(ب)

الشكل (١٨-٣١): (أ) البناء الجزيئي لڤالينومايسين في تناسق مع ايون K^+ (ب) البناء الجزيئي لڤالينومايسين الحر. وقد اشير بحرف A الى مجموعات الكربونيل الحرة التي تتناسق مع K^+. اما الروابط الهيدروجينية فظهرت بخطوط منقطة، ومنها ما اشير اليه بحرف B، وهي التي يعتقد بأنها اكثر قابلية للانكسار من:

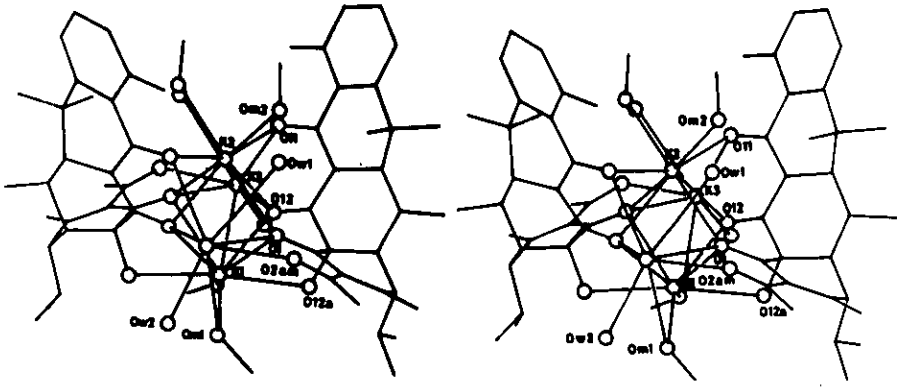
K. Neupert-Laves and M. Dobler, *Helv. Chem. Acta*, **58**, 432 (1975) and G. D. Smith *et al.*, *J. Am. Chem.. Soc.*, **97**, 7242 (1975). Reproduced with permission.

البكتيريا اكتسبت مناعة ضد انواع من المضادات الحيوية من خلال تكون انظمة انزيمية مختلفة يمكنها ان تنافس المضاد الحيوي بنجاح[١١٢]. ولكن فعل المضاد الحيوي لا يكون دائما مجرد تنافس بسيط. فان خواصه الكلابية قد تستخدم لنقل الفلزات عبر

١١٢ H. B. Woodruff and I. M. Miller, in "Metabolic Inhibitors," R. M. Hochster and J. H. Quastel, Eds., Academic, New York, 1963, Vol. II, Chap. 17.

الاغشية او لوصل المضاد الحيوي بموقع خاص يمكنه من التدخل في نمو البكتيريا.

وبعد سلوك ڤالينومايسين[١١٢] Valinomycin مثلاً على مجموعة مضادات حيوية تشبه الايثرات التاجية والكريبتات (ص ٧٣٠ - ٤ جـ ١) في ان بها عدة ذرات اوكسجين أو نيتروجين موزعة بنظام على سلسلة او حلقة، وبامكانها ان تلتف حول أيون فلزي (الشكل ١٨-٣١أ). وهذه المضادات الحيوية عديمة الفائدة في جسم الانسان لأنها سامة لخلايا الثدييات، ولكن بعضها ذو فائدة في علاج مرض Coccidiosis في الدجاج. وتعود سمية هذه المضادات الحيوية الى مقدرتها على نقل الفلزات. فيتسرب البوتاسيوم من الخلايا لأنه ينقل عبر اغشية الجدار بواسطة ڤالينومايسين. وفي غياب ايون فلزي يتخذ ڤالينومايسين هيئة جديدة (الشكل ١٨-٣١ ب) مثبتة بالروابط الهيدروجينية بين مجموعات اميد ومجموعات كربونيل. وقد أفترض[١١٤] ان ايون البوتاسيوم يتناسق مبدئيا مع مجموعات الكربونيل الاربع الحرة (A)، وان هذا يضفي عليه ما يكفي من ثبات يسمح بكسر رابطتين هيدروجينيتين ضعيفتين (B). وهذا يقدم مجموعتي كربونيل اضافيتين تتناسق وتكمل تغير الهيئة الذي يظهر في الشكل ١٨-٣١ أ. ومثل هذه الميكانيكية ذات الخطوات دليل على ان النظام باكمله متزن،



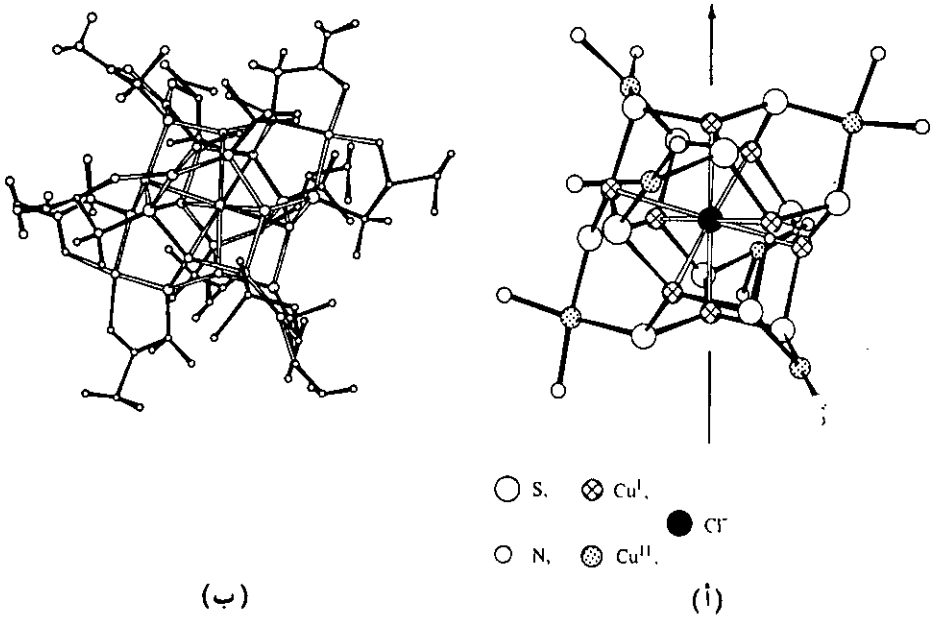
الشكل (١٨-٣٢): منظر مجسم لملح البوتاسيوم الثنائي لاوكسي تيترايكلين. لاحظ الارتباطات الكلابية الكثيرة بين ايونات البوتاسيوم وذرات الاوكسجين في جزيء تيترايكلين. من: K. H. Jogun and J. J. Stezowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 6018 (1976). Reproduced with permission.

١١٣ - See B. C. Pressman in "Inorganic Biochemistry," G. L. Eichorn, Ed., Elsevier, Amsterdam, 1973, Vol. I, p. 203, and R. P. Hanzlik, "Inorganic Aspects of Biological and Organic Chemistry," Academic, New York, 1976, pp. 33-34.

١١٤ - G. D. Smith, W. L. Duax, D. A. Langs, G. T. De Titta, J. W. Edmonds, D. C. Rohrer, and C. M. Meeks, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 7242 (1975).

وعلى أن العملية المضادة يمكن ان تنطلق بحدوث تغير في المحيط قد يكون مثلا تغيرا في التنافس على الارتباط الهيدروجيني عند سطح احد الاغشية.

واصناف تتراسايكلين مضادات حيوية مهمة. ويظهر ان نشاطها معتمد على مقدرتها الكلابية تجاه الفلزات، لأن مستوى مقاومتها للبكتيريا يوازي مستوى قدرتها على انشاء معقدات كلابية ثابتة. ويبدو ان الفلز المعني هو المغنيسيوم، لأن اضافة كميات كبيرة منه يمكن ان تعيق عمل تيتراسايكلين ضد البكتيريا. وليس من المفهوم كيف يرتبط اي تيتراسايكلين بالمغنيسيوم، ولكن بناء الملح البوتاسيومي لاوكسي تيتراسايكلين معروف وتظهر فيه ارتباطات كلابية كثيرة (الشكل ١٨-٣٢)[١١٥].



الشكل (١٨-٣٣): البناء الجزيئي لمعقد نحاس مع D - بنسيلامين [$Cu^{I}_{8}Cu^{II}_{4}$(penicillaminate)$_{12}$Cl]. (أ) الجزء المركزي المحتوي على الذرة المركزية والذرات المتصلة بها. (ب) الايون الكلي، وفيه الجزء المركزي بنفس الاتجاه المبين في (أ). من: P. J. M. W. L. Birker and H. C. Freeman, *Chem. Commun.*, 312 (1976). Reproduced with permission.

وقد مر بنا سابقا كيف ان عاملا كلابيا يمكن ان يستخدم للمعالجة في حالات سببها وجود عناصر سامة. ورأينا كذلك ان عنصرا اساسيا يمكن ان يكون ساما اذا

١١٥ - K. H. Jogun and J. J. Stezowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 6018 (1976).

كانت كمياته اكثر مما يجب. وهذا هو الحال في مرض يعرف بمرض ويلسون. وهو مرض جيني يشتمل على تراكم كميات زائدة من النحاس في الجسم. وقد استخدمت عقارات كلابية كثيرة لازالة النحاس الزائد، لكن من افضلها *D* - بنسيلامين (D-pencillamine). فهذا المركب يكون مع النحاس معقدا كلابيا لونه احمر ارجواني، ووزنه الجزيئي ٢٦٠٠ وهو عال جدا. ومن الامور المدهشة ايضا ان المعقد لا يتكون الا اذا وجدت ايونات كلوريد او بروميد، وعند فصله نجد دائما ان به بعضا من الهاليد. وهذه الحقائق المميزة فسرت عندما عين بناء المعقد البلوري بواسطة اشعة X[١١٦]. وهو يتكون (الشكل ١٨-٣٣) من ايون هاليد مركزي متناسق مع ست ذرات نحاس (II). واخيرا تكمل مجموعات بنسيلامين الكلابية محيط التناسق لذرات نحاس (II).

مشاكل النظم البيولوجية BROBLEMS IN BIOLOGICAL SYSTEMS

من سوء الطالع أن معظم المشاكل الخاصة بالنظم البيولوجية،وخصوصاً في النظام البيئي، التي يمكن حلها بتطبيق الكيمياء غير العضوية، هي تلك التي نبعث اصلا من الآثار الضارة لمواد كيميائية غير عضوية. فنجد مثلا أن كثيراً من مسببات القلق مواد غير عضوية كالفوسفات والزئبق في الماء، وثاني اوكسيد الكبريت واكاسيد النيتروجين في الهواء، والرصاص في كل مكان حولنا تقريبا. وكثير من هذه المشاكل بعيدة الى حد كبير عن نطاق الكيمياء البحتة، وربما كانت خارجة كليا عن نطاق العلم البحت وتتعلق بحقول كالطب والقانون وعلم الاجتماع والسياسة. ورغم ذلك سنخصص بنداً لاستعراض مختصر للكيمياء غير العضوية المرتبطة بهذه المشاكل.

النظرة التاريخية The historical perspective

قبل ان يتوصل الانسان الى اتجاهات مدنية ثقافية (Cultural) كاللغة واستخدام الادوات والنار وممارسة الزراعة،لم يكن يختلف كثيرا عن غيره من الحيوانات المفترسة[١١٧] التي كانت تجوب السهول والغابات. وقد ادى تطور الزراعة التي تغير في النظام البيئي، لكن على اسلوب لا يختلف عن التغيرات الطبيعية المتكررة. فاذا هجر

١١٦ - P. J. M. W. L. Birker and H. C. Freeman, *Chem. Comm.*, 213 (1976).

١١٧ - رغم أن الانسان يفكر في أسلافه الأوائل كصيادين، الا ان من المحتمل أن الانسان في مراحل تطوره الاولى كان نباتي التغذية و/أو يتغذى على الحيوانات.

حقل كان يزرع، فانه يعود سريعا ليكتسي بالاشجار وينضم للغابة تماما كما يحدث لجزء من الغابة دمرته النار. ولكن قدوم المدنية كان مصحوبا بازدياد الاستهلاك. وبدأت تحدث تغيرات غير قابلة للانعكاس. واحد هذه الامثلة نزع الغابات من مناطق شرقي البحر المتوسط لامداد اعمال البناء بالاخشاب التي كانت بضاعة رائجة في التجارة (مثلا قطع اشجار ارز لبنان). وكان من اثر نزع الغابات أن تلته تعرية الارض، والافراط في الرعي في بعض المناطق. وكان من نتيجة ذلك كله أن حدثت تغييرات جوهرية في اصناف النباتات والحيوانات وفي التربة. وحتى المناخ لا يسلم من التغيير في مثل هذه الظروف[١١٨]. ورغم ان مثل هذه الضغوط على النظام البيئي قديمة قدم التاريخ المدون، الا ان سيطرة الانسان على البيئة ظلت محدودة لا تمكنه من افسادها وتدميرها الا بعد حدوث الثورة الصناعية. وهذا حدث جديد بالنسبة لتاريخ الانسان، لكن المشاكل اخذت في التراكم والتضخم لمدة تقارب مائتي عام قبل ان يفكر احد في البحث عن حلول. وحتى في هذه الأيام لا يزال كثير من هذا البحث تخبطا في الظلام، ونظريات سقيمة من مثل «اذا كان الذباب يكتسب مناعة ضد DDT، فلماذا لا يكتسبها الانسان؟»[١١٩].

وحيث انه لا يبدو اي احتمال في ان الانسان راغب في خفض مستوى السكان الى ما كان عليه عندما كان صيادا وجامعا للغذاء من الطبيعة[١٢٠]، ولا حتى في العودة اختياريا الى العهود التي كان يعيش فيها في راحة، فان المشكلة التي تواجهنا هي في ان نتوصل الى زيادة منتجات الحضارة الى اقصى حد، وان نقلل الى ادنى حد من الثمن الذي ندفعه على صورة التلوث واستنزاف الموارد الطبيعية وما يصاحب ذلك من مشاكل[١٢١].

---

١١٨ ـ كأمثلة لهذا قارن الريف العادي في اليونان وكريت وبعض مناطق المشرق العربي مع حالتها في قديم التاريخ حين كانت مكسوة بغابات كثيفة.

١١٩ ـ الجواب: (١) أصبح الذباب قادراً على مقاومة DDT، والبكتيريا محصنة ضد المضادات الحيوية بأن يموت ٩٩٪ أو ٩٩٩ في الالف من كل جيل، وهو معدل موت لا يقبله الانسان من الناحية الأخلاقية (٢) حتى لو أهملنا رقم (١) فإن معظم الضرر الذي يصيب الانسان في الوقت المعاصر لا يصل الى حد منع التناسل. فمثلاً قد يؤدي احد العوامل الى الموت في سن ٣٥ لكن يكون قد تم انجاب طفل أو طفلين أو اكثر، ولذلك فإن مثل هذا العامل قد لا يزول أبداً.

١٢٠ ـ من المعتقد أن سكان العالم كانوا حوالي ٣ ملايين قبل ما يقارب ٢٥٠٠٠ سنة. اما اليوم فهم اكثر من ٤ بلايين، ولا توجد دلائل على الوصول الى وضع استقرار في المستقبل المنظور.

١٢١ ـ المشكلة النهائية هي «ان الارض المحدودة لا يمكنها ان تؤدي وتقدم حاجات سكان لا حدود لعددهم» هذه المشكلة لا يبدو أنها من اختصاص معالجة كيميائية غير عضوية.

الزراعة

نظرا لازدياد السكان الكبير، هناك اتجاه للدخول في تجارب لحلول تتسم بالبساطة في التفكير وذلك بزيادة امدادات الغذاء باستخدام المخصبات والمبيدات الحشرية. وقد برهنت الاولى على قيمتها بزيادة مردودات المحاصيل، لكنها كانت مصدرا لافساد البيئة اذا حُملت من التربة الى الاجسام المائية باذابتها عن السطوح او في الماء المار في التربة. وكان من نتيجة ذلك دخول كميات كبيرة من النيتروجين والفوسفور والبوتاسيوم الى النظام البيئي، ونتج عن وجودها (١) نمو انفجاري لبعض الطحالب في الانهار والبحيرات. (٢) المياه الراكدة نتيجة لانسداد المخارج باجسام الطحالب الميتة التي لم تتمكن البيئة من ادخالها سريعا الى السلسلة الغذائية.

ولا يبدو ان هناك علاجا شافيا لمشكلة التلوث بالمخصبات الزراعية. ومن الواضح انه يجب ممارسة الانتقائية بشكل اكبر في المستقبل، فان القاء كميات كبيرة من الاسمدة الجيرية او اسمدة نيترات ـ فوسفات ـ بوتاسيوم لا يحل مشكلة تغذية ربما كانت تعتمد على نقص في احد العناصر الشحيحة. وعلى العكس ربما زادت في تفاقم المشكلة لأن عددا من الايونات الفلزية تغدو غير متوافرة لترسبها بالفوسفات والهيدروكسيد.

$$3Mn^{+2} + 2PO_4^{-3} \longrightarrow Mn_3(PO_4)_2\downarrow \qquad (١٨-٢١)$$

$$Fe^{+n} + nOH^- \longrightarrow Fe(OH)_n\downarrow \quad n = 2, 3 \qquad (١٨-٢٢)$$

وقد نشر الكثير من الابحاث عن اهمية العناصر الشحيحة (الآثارية) في تغذية النباتات والحيوانات. ويتوقع ان يشهد المستقبل تزايدا في تطبيق التغذية الانتقائية وتعديل ما يجد من مشاكل على نفس الاسس الانتقائية. وكذلك فإن استخدام المخصبات التي تنطلق للتربة ببطء «Slow-release» يمكن ان يخفض من نسبة ما يضيع بالانتقال مع الماء.

وقد خلق استخدام مبيدات الحشرات والاعشاب مشاكل، فاستخدامها لتحقيق سيطرة كاملة قليلا ما كان عمليا. فالهدف المراد ابادته ينمي مناعة تستدعي استخدام جرعات اكبر فأكبر، وعندها يحين الوقت (عاجلا أو آجلا) لتتأثر كائنات لم تكن مستهدفة اصلا. وكثير من هذه العوامل تؤدي مهامها باعاقة عمل الإنزيمات، فاذا ما تراكمت في اجسام الكائنات غير المستهدفة فانها ربما تؤدي الى نتائج لا يسهل توقعها.

وفي مقابل المشاكل الناجمة عن نقص بعض العناصر، قد تبرز هنا مشاكل سببها ازدياد في تراكيز عناصر معينة. فمن الواضح ان التربة قد تغدو مسممة لا تصلح للزراعة بسبب وجود تراكيز عنصرية زائدة الى درجة ان اصبحت سامة، سواء كانت موجودة بصورة طبيعية او نتيجة الاضافة. وهذا مثل على جعل التربة غير صالحة للزراعة باستخدامها، لا عن طريق استنزاف ما بها ولكن بتراكم مستمر لما يضاف اليها. وكذلك فان الارواء المستمر في الاراضي القاحلة يؤدي الى تجمع المواد الايونية وذلك اذا تبخر الماء دون سقوط امطار كافية تغسل هذه الاملاح بالصرف. وهذا النوع من التسمم عبارة عن ازدياد القوة الايونية وازدياد التنافس الاسموزي مع النباتات، وليس راجعاً الى عنصر بذاته.

التلوث الغازي في الهواء Gaseous air pollution

من المزعج للكيميائي غير العضوي ان يعلم انه باستثناء الهيدروكربونات التي لم تحرق كليا فان الملوثات الشائعة في الجو كلها جزيئات غير عضوية. وهي عادة تنتج من عمليات الاحتراق مع ان هناك مصادر اخرى. فعمليات التحميص التي تبدأ بها معالجة الخامات المعدنية الكبريتيدية يمكن ان تكون مصدرا لتلوث خطير اذا لم تبذل جهود لحجز ثاني اوكسيد الكبريت الناتج في الوقت ذاته.

$$Cu_2S + 2O_2 \longrightarrow 2CuO + SO_2 \qquad (٢٣-١٨)$$

ويساق على ذلك مثال من مقاطعة تينيسي الامريكية عند موقع تل النحاس حيث اتلفت مساحة من الغابات تقارب ٢٢٠ كم^2 (٨٥ ميل^2). وقد زالت الغابة تماما ولم يبق في المنطقة إلا حزام من الاعشاب يبلغ حوالي ١٧٠٠٠ فدان، أما المركز المؤلف من حوالي ٧٠٠٠ فدان فهو خال من اي شيء اخضر[١٢٢]. والآن وبعد ستة عقود فلا تزال المنطقة ارضا بلقعا خرابا. ولا يعرف الا قليل عن الضرر الحادث من محامص الخارصين والكادميوم والنحاس والرصاص[١٢٣]. فقد اخذت عينات من التربة على بعد كيلومترين من الموقع ووجد ان بها خارصين الى حد ٨ ٪. وربما كان اهم من ذلك، وخصوصا على المدى الطويل ما ينفث الى الجو باستمرار من اكاسيد الكبريت نتيجة

١٢٢ - C. R. Hursh, "Local Climate of Copper Basin of Tennessee as Modified by Removal of Vegetation," USDA Circular No. 774 (1935).

١٢٣ - M. J. Jordan, *Ecology*, 56, 78 (1975).

لحرق انواع الوقود الغنية بالكبريت، فكثير من البلاد الصناعية اضحى ماء المطر فيها يصل الى قيم pH منخفضة مما يؤدي الى تآكل وتلف الابنية والتماثيل الرخامية[١٢٤].

ومن اخطر المشاكل في مناطق المدن تكون الدخاب (Smog) وانواع تلوث اخرى مشابهة نتيجة لوجود اكاسيد النيتروجين في الجو. وهذه الأكاسيد تتكون في عمليات الاحتراق وخصوصا في آلات الاحتراق الداخلي. وفيما يلي ميكانيكية مبسطة للكيمياء غير العضوية الضوئية لتكون الدخاب[١٢٥].

$$N_2 + O_2 \longrightarrow 2NO \quad \text{داخل اسطوانة الاحتراق} \qquad (١٨\text{-}٢٤)$$

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2 \qquad (١٨\text{-}٢٥)$$

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O \qquad (١٨\text{-}٢٦)$$

$$O + O_2 \longrightarrow O_3 \qquad (١٨\text{-}٢٧)$$

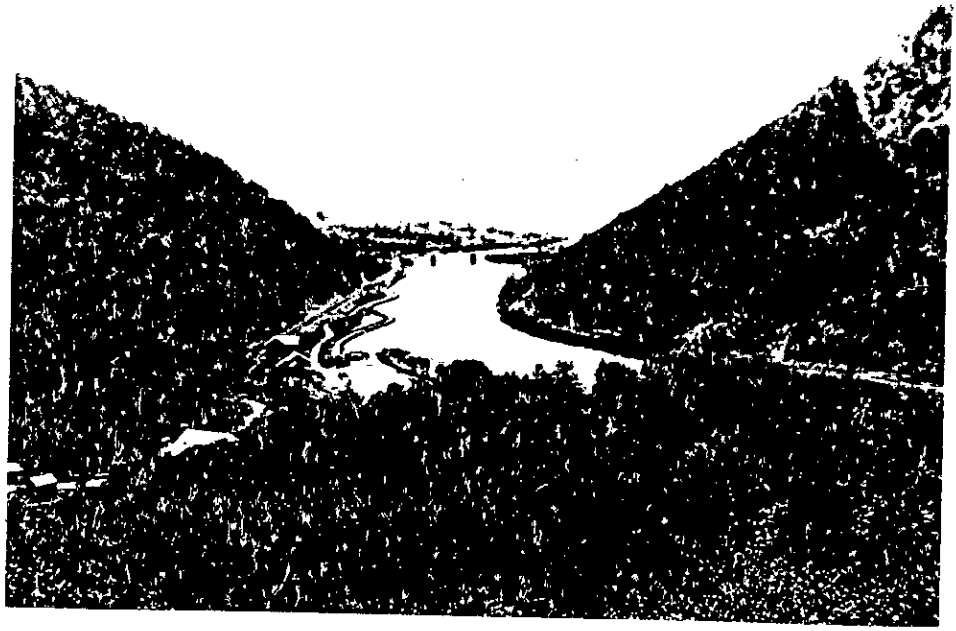
والاوزون الناتج في هذه التفاعلات مهيج قوي الى جانب كونه عاملا مؤكسدا قويا ايضا. ويزيد من تعقيد هذه الطائفة من التفاعلات تكون الجذور الحرة من الهيدروكربونات التي لم تحترق بصورة تامة.

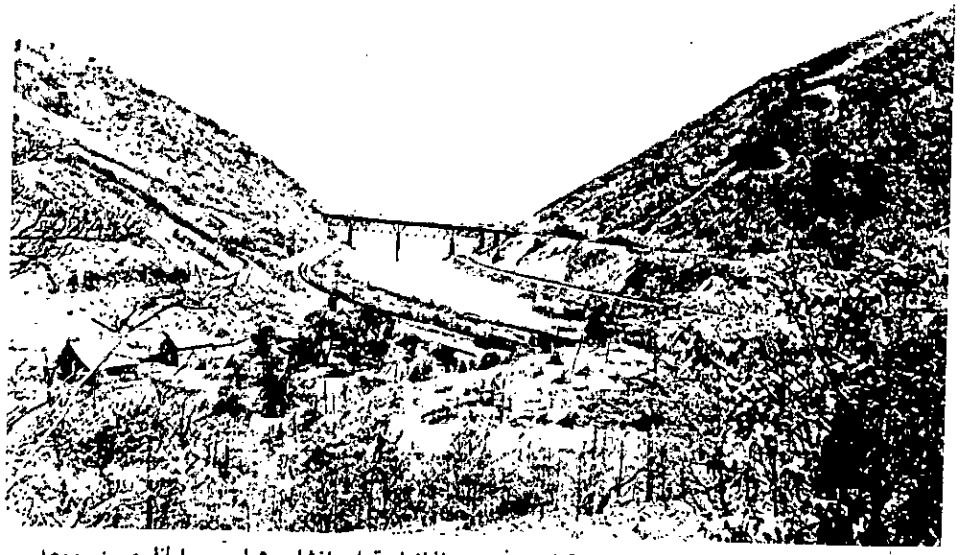
ومن نواتج الحضارة الحديثة مركب يبدو بريئا ولا يعد في العادة ملوثا، وهو ثاني اوكسيد الكربون. وقد اعتاد الناس على الأخذ بالاستهلاك الفردي للطاقة كمؤشر على المدى الذي وصل اليه التقدم التكنولوجي، وكثير من طرق توليد الطاقة كالمحطات البخارية لتوليد الكهرباء وآلات الاحتراق الداخلي تنتج ثاني اوكسيد الكربون بحرق انواع الوقود الحفري. وحيث ان هذا الغاز مكون طبيعي في الجو فلا يتوقع ان يؤدي مباشرة الى نتائج ضارة بالكائنات الحية (والواقع ان النباتات تنمو بصورة افضل عند تراكيز CO_2 عالية). ولكن يجب ان يكون في الطبيعة من الوسائل ما ينظم كمية ثاني اوكسيد الكربون في الجو. فماء المحيطات مثلا يذيب حوالي خمسة اسداس اي كمية منه تضاف للجو. وهناك يتفاعل ببطء مع الرواسب الجيرية.

$$CO_2 + H_2O + CaCO_3 \longrightarrow Ca^{+2} + 2HCO_3^- \qquad (١٨\text{-}٢٨)$$

١٢٤ - نظراً للمحاليل المخففة فإنه لا يزال هناك قدر من الاختلاف حول طبيعة الاحاض وان كانت الاحاض المعدنية من ضمنها بالتأكيد. ارجع الى See G. E. Likens, N. M. Johnson, J. N. Galloway, and F. H. Bormann, *Science*, **194**, 643 (1976); T. J. Murphy, *ibid.*, **194**, 645 (1976); J. Schaug and A. Semb, *ibid.*, **194**, 646 (1976); B. J. Beubert, *ibid.*, **194**, 646 (1976); R. F. Wright and A. Henriksen, *ibid.*, **194**, 646 (1976); J. O. Frohliger and R. Kane, *ibid.*, **194**, 647 (1976).

١٢٥ - For a short synopsis of several aspects of pollution and possible solutions, see "Cleaning Our Environment, the Chemical Basis of Action," American Chemical Society, Washington, D.C., 1969.





الشكل (١٨-٣٤): موقع ليهاي كاب في بنسلفانيا قبل انشاء محامص الخارصين وبعد قيامها. اخذت الصورة العليا حوالي عام ١٨٨٠، بينما اخذت الصورة السفلى في الثلاثينات من هذا القرن. وتظهر في الصورة العليا عند أعلى اليمين منطقة رمادية مصدرها طريقة طبع الفليم، وليست مظهرا طبيعياً للمنطقة. من: M. Jordan *Ecology* 56, 78 (1975)

فيثبت الغاز في الصخور. ومن وسائل استهلاك ثاني اوكسيد الكربون ايضا عمليات تعرية الصخور المكشوفة على اليابسة. ولكن كل هذه العمليات بطيئة بالمقارنة مع تكون الغاز في عمليات الاحتراق. ففي بلد صناعي كالولايات المتحدة يظهر ان ما يطلق منه سنويا يتضاعف كل عشر سنين الى خمسة عشر سنة. وقد قدر بان المحيطات بحاجة الى ما يقارب خمس سنوات لكي تتوصل الى حالة اتزان مع كل اضافة جديدة من ثاني اوكسيد الكربون للجو. أما تفاعلات ماء المحيطات مع الغاز وكذلك تفاعل الصخور معه فهي ابطأ من ذلك اذا أخذ في الاعتبار الزمن الطويل الممتد الى آلاف السنين، ولذا فان من الممكن ان تحدث وبصورة مؤقتة زيادات في تركيز ثاني اوكسيد الكربون الجوي[١٢٥م]

وهذه الزيادات في تركيز ثاني اوكسيد الكربون مقلقة الى حد ما بسبب ما يعرف « بظاهرة البيت الزجاجي «Greenhouse effect»[١٢٦]. فثاني أوكسيد الكربون شفاف في الضوء فوق البنفسجي القريب والضوء المرئي وهما المنطقتان اللتان يرد فيهما معظم ضوء الشمس الى الأرض. ولكن امواج الاشعاع الذي ينبعث من الأرض (في سلوكها كجسم أسود) اطول من ذلك بكثير، وبعض هذا الضوء تحت الأحمر يمتصه ثاني أوكسيد الكربون الجوي، وبذلك يحجز الطاقة داخل الغلاف الجوي ولا يسمح لها بالمرور لتتبدد في الفضاء. وحيث أن درجة حرارة الأرض نتيجة لاتزان مضبوط بين ما يرد اليها من طاقة الشمس وما تعيد اشعاعه للفضاء، فان مثل هذا الامتصاص الذي يقوم به ثاني اوكسيد الكربون يمكن ان يؤثر على مناخ الأرض، وربما أدى الى اذابة الغطاء الجليدي على القطبين وما يؤدي اليه ذلك من مشاكل.

تأثير اكاسيد النيتروجين والكلورو فلوروكربونات على أعالي الجو:

Nitrogen oxides, chlorofluorocarbons, and the upper atmosphere

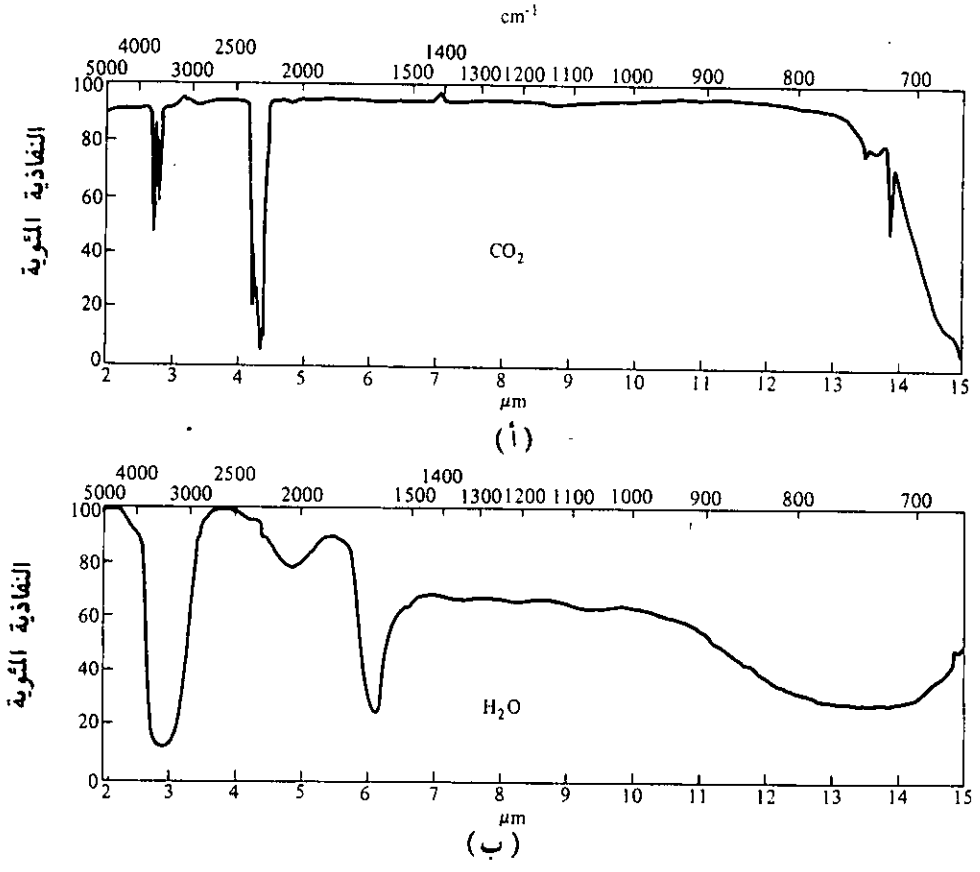
قد يخطر لنا ان تلوث اعالي الجو اقل خطورة من تلوث مناطقه الدنيا، وذلك اعتقادا بأن هذه المناطق الدنيا ملاصقة للبيئة وما بها من احياء - وقد مرت بنا في فصل 5 (الجزء الأول) بعض التفاعلات التي بمقدورها أن تقضي على الاوزون في الأجواء العليا.

$$O + O_3 \xrightarrow{NO_x} 2O_2 \qquad (٢٩ - ١٨)$$

$$O + O_3 \xrightarrow{ClO_x} 2O_2 \qquad (٣٠ - ١٨)$$

١٢٥م- M. Stiver, *Science*, 199, 253 (1978).

١٢٦ - حصل مؤخراً اختلاف واسع حول صلاحية هذا الوصف. ولكن رغم ما قيل في الموافقة او الاعتراض فإن هذا الوصف سيظل في الغالب مستعملاً



الشكل (١٨ ـ ٣٥): أطياف تحت الأحمر للمواد الجوية الرئيسية التي تمتص الضوء (أ) CO_2 (ب) H_2O من: ©Sadtler Research Laboratories, Inc. (1962, 1976).

والمصدر الرئيسي لأكاسيد النيتروجين هو الطائرات الأسرع من الصوت SST من نوع كونكورد،[١٢٧] أما أكاسيد الكلور فتأتي من التفاعل الكيميائي الضوئي للكلوروفلوروكربونات.[١٢٨] ويعد الاوزون المسؤول الاول عن الحجب الفعال للأشعة فوق البنفسجية عند حوالي nm٣٠٠ وذلك لاتفاقها مع منطقة امتصاصه. والمنطقة الواقعة بين ٢٨٠ ـ nm٣٢٠ من الطيف الشمسي هي التي تسبب الدمار البيولوجي الأكبر، وتظهر آثارها مثلا في ضربات الشمس واتلاف DNA. ومن شأن هذا أن

١٢٧ ـ H. S. Johnston, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 289 (1975); F. N. Alyea, D. M. Cunnold, and R. G. Prinn, *Science*, **188**, 117 (1975).

١٢٨ ـ J. G. Anderson, J. J. Margitan, and D. H. Stedman, *Science*, **198**, 501 (1977).

يسبب مشاكل خطيرة للانسان ولسائر أصناف الحياة.[١٢٧،١٢٩]

وللكلوروفلوروكربونات نصيب في ظاهرة البيت الزجاجي، فهي تمتص الضوء تحت الأحمر في منطقة ٨ ـ ١٢ μ. ورغم أن كميات هذه المواد لا تصل في الجو الى مستوى تراكيز الانواع الأخرى الممتصة لتحت الأحمر مثل CO_2 و H_2O، الا أن الأخيرة ليست جديدة على الجو، وكانت كمياتها فيه كبيرة نسبيا. اما الكلوروفلوروكربونات فان امتصاصها يقع في منطقة من الطيف لا يمتصها CO_2 ولا H_2O (الشكل ١٨ـ٣٥). وقد قدر[١٣٠] انه ان استمر استخدام الكلوروفلوروكربونات على أساس المعدل الحالي وبزيادة مئوية تبلغ ١٠٪ (وان كان هذا أقل احتمالا بسبب القلق على طبقة الاوزون)، فان ظاهرة البيت الزجاجي المتسببة عنها ستفوق في عام ٢٠٠٠ ما ينتج بسبب ثاني اوكسيد الكربون.

تلوث الهواء بالحبيبات Particulate air pollution

تستخدم مشتقات الكيل رصاص على نطاق واسع لتحسين عدد الاوكتان في الجازولين المستخدم في السيارة. وللمساعدة على تحول المركبات الرصاصية التي يخرجها العادم الى غازات تضاف « هاليدات ايثلين » (ثنائي برومو ايثان وثنائي كلورو ايثان)، وذلك حتى لا تفسد الآلة بمركبات الرصاص غير المتطايرة.

$$(C_2H_5)_4Pb + C_2H_4X_2 + 16O_2 \longrightarrow PbX_2 + 10CO_2 + 12H_2O \quad (١٨ - ٣١)$$

وتكوّن هاليدات الرصاص في الجو معلقا هوائيا (Aerosol) يصل تركيز الرصاص فيه الى ١٠ ـ ٥٠ ميكروغرام/م^3 في مناطق المدن. ورغم انخفاض التراكيز في المناطق الريفية، الا أن هذا التلوث عام ومنتشر في جميع أنحاء العالم. ومع صعوبة حساب تركيز الرصاص في الجو قبل عهد السيارة، والذي كان من فعل بعض العمليات الصناعية الأقل خطورة، الا أن تقديرا مقبولا يمكن أن يحصل عليه من فحص طبقات جليدية تكونت حوالي ١٩٠٠ مثلا وغطيت في الزحافات الجليدية منذ ذلك الحين. وقد أظهرت مثل هذه الحسابات أن مستوى تركيز الرصاص الحالي في جو نصف الكرة الشمالي يبلغ حوالي ١٠٠٠ ضعف من التركيز الطبيعي. ولا يوجد الآن الا

١٢٩ـ "Fluorocarbons and the Environment," Council on Environmental Quality, Washington, D.C., 1975.

١٣٠ـ V. Ramanathan, *Science*, **190**, 50 (1975); *J. Atmos. Sci.*, **33**, 1330 (1976).

القليل من الأدلة على التأثير البيولوجي لهذه التراكيز العالية من الرصاص، وان كان من غير المحتمل أن لا يدخل الرصاص في السلسلة الغذائية ليبدأ التراكم في بعض الكائنات الحية.

وحينما نفكر في تلوث الهواء، فان ما يخطر ببالنا عادة هو الدخان والسناج الذي تنفثه المداخن. والسناج بحد ذاته مصدر ضيق اكثر مما هو مصدر خطر مباشر، ولكن كثيرا ما يحتوي الدخان المتصاعد من المصانع على كميات كبيرة نسبياً من اكاسيد الفلزات وهذه تحمل في ذاتها بذور المشاكل لأنها ان انتشرت في الجو كانت خطرا على الصحة تسبب الأذى للجهاز التنفسي. ولذلك فان أي انتشار للفلزات الثقيلة أمر غير مستحب. ويعد التقاط مثل هذا الدخان وترسيب ما فيه عملية مهمة ومربحة احياناً، وكمثل على ذلك أن أول مصدر تجاري لفلز رينيوم كان الغبار المتصاعد مع الدخان في معالجة خامات موليبدينايت.

مصادر صناعية أخرى للتلوث Other industrial pollution

رغم ما ذكر في الفقرة السابقة عن سحب الدخان كظاهرة مرئية للتلوث، فان هناك كثيرا من الملوثات التي لا ترى بمثل هذا الوضوح. ذلك ان القاء مخلفات الصناعة مثل محاليل الاحماض المستنفذة وما يتبقى من محاليل استخدمت في التحليل الكهربائي (وبها سيانيد) ومواد عضوية عديدة في المحلول، كل هذه تتسبب في افساد الماء. وأقل من ذلك بروزا قذف كميات صغيرة نسبيا من مواد سامة والتي ربما تبدأ في التراكم في اجسام بعض الأحياء. وكمثل على ذلك ما اكتشف حديثا من تراكم الزئبق في الاسماك المعدة للاستهلاك البشري. فقد كان قد تبين أن الزئبق يفقد من خلايا التحليل الكهربائي التي تنتج هيدروكسيد الصوديوم والكلور، لكن ما يفقد كان ضئيلا (في حدود ١ ج م م في الماء الذي يقذفه المصنع، ويخفف باختلاطه بماء النهر). ولكن تبين أن الكائنات الحية تحول هذا الزئبق الى كاتيون ثنائي ميثيل زئبق.[١٣١] وهذا الاخير يبقى متصلا بالأنسجة الحية (ويفترض أن الزئبق يربطه بأتصاله مع الكبريت في البروتينات وغيرها)[١٣٢]، وبذلك يتراكم في السلسلة الغذائية. وفي ضوء ما نعرف عن تأثير الزئبق على النظم الانزيمية، فان هذا التلوث في البيئة من أشد الأمور خطورة.

١٣١ - W. P. Ridley, L. J. Dizikes, and J. M. Wood, *Science*, 197, 329 (1977).

١٣٢ - See pages 277–278, 755–758.

وهو يقدم لنا مثلا على أن مجرد تخفيض تركيز ملوث لا يحل المشكلة لأن للكائنات الحية مقدرة على اعادة تركيز الملوثات لتصل بها الى مستويات عالية الى حد ان تشكل خطراً.

المشاكل المصاحبة للتعدين Mining problems

ان الحصول على فلز من خاماته، واستخدامه في وجه من وجوه التكنولوجيا مصدر دائم محتمل للتلوث حتى بعد مراحل التنقية والمعالجات الحرارية والصناعية المختلفة، فالحياة نشأت وتكيفت لما في قشرة الأرض من عناصر بحسب توافرها. ومن الناحية المبدئية كلما استغل الانسان معادن فلزية قليلة الوجود نسبيا، فانه تُخلق مشكلة جديدة. فتعدين فلزات مثل Co، Cu، Zn، Pb، Hg وغيرها، وعدم اتخاذ الحيطة لمنع تسربها الى مجال البيئة يخلق الظروف لامكانية وضع عبء هائل على النظم البيولوجية التي تتأثر بها. وفي بعض الحالات كالحديد، لا تبرز أي مشكلة (ما عدا ازدياد مناظر السيارات التالفة الصدئة) من الاسراف في استعمال الفلز، فالحديد التالف الذي يصدأ لا يزيد عن أن يصدأ ويعود ليدخل القشرة الأرضية الغنية أصلا بالحديد. ولكن في حالات أخرى تكون الكميات التي يمكن ان تدخل المجال البيئي اكبر كثيرا من «الكميات الطبيعية» الناتجة عن تآكل الصخور، وإعادة المواد للاستغلال في الدورات الطبيعية وغيرها. ومع أن من الصعب تقدير ما هو «طبيعي» وما هو من صنع يد الانسان بالنسبة لكميات الفلزات،[١٣٣] فان أفضل تلك التقديرات تبين مثلا انه فيما يخص العناصر Ag، Au، Cd، Cr، Cu، Hg، Pb، Sn، Tlو Zn، يدخل منها الى المحيطات سنويا ما بين ٤ الى ٦٠٠ مرة ما تفقد المحيطات، ولذلك فان هذه العناصر مصدر بارز لمشاكل تلوث محتملة.[١٣٤]

وهناك مشكلة أخرى ترتبط باستغلال الموارد المعدنية، اذ أن المشاكل قد تستمر حتى بعد توقف نشاط التعدين نفسه. فمناجم الفحم مثلا، سواء كانت منتجة أو مهجورة تطلق سنويا ما يكافيء ٨ ملايين طن من حامض الكبريتيك تلوث حوالي ١٠٠٠٠ ميل من الأنهار في منطقة ابالاشيا (Appalachia) وحدها. وينتج حامض

١٣٣ ـ See H. J. M. Bowen, "Trace Elements in Biochemistry," Academic, New York, 1966, pp. 162–166.

١٣٤ ـ من المحتمل أن هذه المشكلة لن تبرز في المحيط ككل وإنما في أجسام مائية محلية أصغر تكون فيها تراكيز هذه العناصر مرتفعة بشكل بارز.

الكبريتيك من تأكسد كبريتيد الحديد كيميائيا أو بفعل العوامل البيولوجية.

$$FeS\ (or\ FeS_2) \xrightarrow[H_2O]{[O]} \tfrac{1}{2}Fe_2O_3 + (2)H_2SO_4 \quad (٣٢ - ١٨)$$

والحامض الناتج يذيب الفلزات من الصخور المحيطة لينتهي معها الى المياه السطحية ـ والوسائل الدارجة لمعالجة هذه المشكلة (اضافة لما يحدث من اهمال لها) تشتمل على معادلة الحامض بالجير أو الحجر الجيري. وقد قدمت اقتراحات بأن تزال المشكلة من جذورها بازالة الاوكسجين،[١٣٥] ولكن رغم توفر مثل هذه الوسائل الا انها عالية التكاليف.

وهناك مشكلة قريبة تبين كيف تبرز التعقيدات بسهولة. فانشاء طريق جديد يشتمل على عمليات حفر واسعة في منتزه جبال سموكي، لم يكن يتوقع له أن يخلق صعوبات تزيد عن تشويه المنطقة الطبيعية بالاخاديد والانفاق. ولكم بعض اعمال الحفر اشتملت على نسف صخور من انواع خاصة جعلها تكوينها مصدرا لانتقال حامض الكبريتيك الى المياه السطحية على نفس المنوال الذي ذكر عن المناجم ـ وقد وجد أن هذا قضى على كثير من الاسماك والحيوانات المائية في النهر لمسافة ٨ كم عن موقع الحفر.[١٣٦]

الاستهلاك البشري والتلوث: Consumer consumption and pollution

ينتقل تأثير التلوث في نهاية المطاف الى المستهلك الذي يستخدم المنتجات المسؤولة عن التلوث سواء أثناء صنعها أو استخدامها. وفي حالات كثيرة، من مثل ما ذكر سابقا، تكون أفضل فرصة لكسر حلقة التلوث في مراحل مبكرة في العملية. ولكن في حالات أخرى تبرز المشكلة أثناء الاستعمال. فمثلا يبدو أن الضيق الذي يشعر به الناس في الجهاز التنفسي، وكذلك أحد أمراض هذا الجهاز (Silicosis) المنسوب الى السيليكون، يبدو أنها مصاحبة لازدياد استخدام الاسبستوس كمادة للبناء. وهناك حالة أخرى تتعلق بالربط بين ارتفاع ضغط الدم ووجود الكادميوم في البيئة.[١٣٧] ولا يستخدم الكادميوم بكميات كبيرة في الصناعة، لكن قرينه الخارصين يستخدم كثيرا، وليس غريبا ان نجد أن الكادميوم يلازم الخارصين في توزعه في الهواء والماء والأغذية. وهو أيضا موجود الى حد ٠,٥٪ في الخارصين التجاري المستخدم بكثرة (في الجلفنة،

١٣٥ - *Chem. Eng. News*, May 18, pp. 33-35 (1970).

١٣٦ - J. W. Huckabee, C. P. Goodyear, and R. D. Jones, *Trans. Amer. Fish. Soc.*, **104**, 677 (1975).

١٣٧ - R. Carroll, *J. Amer. Med. Ass.*, **198**, 177 (1966); H. Schroeder *et al.*, *J. Chronic Dis.*, **20**, 179 (1967).

وسبيكة الشبه، والخلايا الكهربائية الجافة والاصباغ). وقد قدمت مقارنات احصائية تربط بين استهلاك الخارصين وانتشار حالات ضغط الدم العالي.[١٣٨،١٣٩]

ومن المشكلات التي تجابه المستهلك عن كثب ما يتعلق باستخدام الفوسفات في المنظفات الاصطناعية. وللفوسفات فوائد في انها (١) تحجب الايونات المسببة لعسر الماء مثل Mg^{+2} و Ca^{+2} والتي تسبب خبث الصابون، وتقلل من فعالية المنظفات الاصطناعية (٢) تبقي على pH عالية نسبياً (٣) تخدم كمادة مناسبة للخلط لإعطاء المنظف الحجم المناسب في نفس الوقت الذي تخفف من نسبة المادة الفاعلة الى حد مناسب للاستخدام.[١٤٠] وأبرز أصناف الفوسفات لهذا الغرض ثلاثي بولي فوسفات الصوديوم (انظر صفحة١١١ - ١١٢) التي تتميأ بسهولة الى فوسفات، وهو مادة تتغذى عليها الكائنات المائية فتتكاثر في البحيرات والانهار وتفسدها.

ويسود الآن اتجاه لاستخدام عوامل كلابية لربط الكاتيونات المسببة لعسر الماء. وأول ما استخدم منها تجاريا هو حامض نيتريلواستيك $N(CH_2COOH)_3$ (Nitriloacetic,NTA) القريب من EDTA. ومع أن العوامل الكلابية قد تكون فعالة في التقليل من الآثار السيئة لعسر الماء، وفي تجنب افساد الأنهار والبحيرات الذي تسببه الفوسفات، تظل هناك امكانيات تأثيرات غير مرغوبة (مثلا تجاه العناصر الشحيحة) للاستخدام الواسع للكلابيات. وكانت مثل هذه التأثيرات سببا لمنع استخدام NTA في مساحيق الغسيل في الولايات المتحدة.

المستقبل The future

ان المشاكل المتعلقة بتأثيرات الاصناف الكيميائية المختلفة في البيئة، سواء منها ما كان ايجابيا أو سلبيا تكتسب المزيد من التعقيد بسبب التأثيرات التساندية والمضادة التي يبديها بعض العناصر الشحيحة تجاه البعض الآخر. ولذا فان ما يتكرر من «أخبار مثيرة» عن أن ذباب الفاكهة (أو الفئران البيضاء، أو الشمبانزي أو بعض أنواع

---

١٣٨ - G. V. Barrett and R. H. Franke, *Science*, **167**, 304 (1970).

١٣٩ - من المؤكد أن هناك عوامل أخرى عديدة تسبب ارتفاع ضغط الدم بالاضافة الى اضافة الكادميوم للبيئة.

١٤٠ - من سوء الطابع أن نفسية المستهلك ذات أهمية هنا. فمن اليسير أن يُطلب سعر دولار/ كغم مع التوصية باستخدام ١٠٠ غم لكل مرة تملأ فيها آلة الغسيل، ولكن من الأصعب أن يُطلب سعر دولار/ ١٠٠ غم مع التوصية باستخدام ١٠ غم لكل مرة. وهذا يظهر بجلاء في نقع الغسيل مع المسحوق المحتوي على إنزيم والذي كانت انواعه الى عهد قريب تستخدم الفوسفات كممكون رئيسي (حتى ٧٠٪) مع أنه لم تكن للفوسفات هنا وظيفة تقوم بها.

الزهور، أو ما شئت) يمكن أن تُغذَّى على اقذر مخلفات صناعية وتظهر س ٪من العقم (أو فقد في الوزن، أو اتجاهات عصبية مدمرة، أو تساقط الأوراق، أو ما شئت من آثار) هذه كلها خاوية من المعنى حتى توضع في محك الاختبار لتُرى كل آثارها على كل الكائنات التي يعنيها الأمر.

وكمثل على ذلك ما ظهر حديثا من دفاع عن DDT بالرغم من وفرة الدلائل على آثاره الضارة على الكائنات. ففي حالةٍ ما ذكر أن DDT يساند انتاج بعض الانزيمات الكبدية التي تقاوم آثار افلاتوكسين (Aflatoxion) السامة. ولكن ربما كان مثل هذا التنشيط الانزيمي سببا في انخفاض مستوى الهرمونات في اناث الطيور وبالتالي عجزها عن ترسيب ما يكفي من الكالسيوم في قشور البيض. وما علينا الا ان نوازن بين ما يبدو من حسنة في مقاومة افلاتوكسين وبين أن يكون بامكان الطير أن يضع بيضة لها حظ في البقاء الى وقت فقسها.

ومن بعيد الاحتمال ان الانسان (أو أي كائن آخر) بعد تكيف دام ملايين السنين لتراكيز العناصر الموجودة في القشرة الأرضية يمكن أن يستفيد على حين فجأة من اضافات عشوائية من العناصر المختلفة للبيئة. فبينما يمكن أن يكون الاستخدام الحصيف لكميات صغيرة من عناصر معينة مفيدا (مثلا اضافة الفلور) الا ان من المستحيل ان يكون في النشر المتخبط للكيميائيات التي تنتج جانبيا في عمليـات مصممة لانتاج «الضروريات» و «الكماليات» «للحياة المألوفة لنا»، من المستحيل ان يكون في ذلك الحجز السحري الذي نضمن به عصرا ذهبيا من الصحة والبحبوحة لكل بني الانسان.

الخلاصة

من الحق أن معظم الحقائق التي وردت في هذا الفصل من نتائج عمل البيولوجيين والكيميائيين الحيويين، والعاملين في تطبيقات أشعة X على البلورات، وكيميائيي البيئة، ولم يجمعها الكيميائيون غير العضويين. ولكن من المفترض أن مجموعة العوامل التالية هي من ضمن اختصاص الكيميائي غير العضوي، ويجدر به ان يسهم بشكل واسع في فهمها في المستقبل.

(١) تغير *emf* بانشاء المعقدات. (٢) تثبيت المعقدات بتأثيرات مجالات المتصلات. (٣) قساوة وليونة الاحماض والقواعد. (٤) الديناميكا الحرارية للمواد سواء كانت طبيعية أم غير طبيعية (ملوثات). (٥) الحفز بأيونات الفلزات (٦) الترتيب الهندسي المفضل للمقعدات. (٧) اعتبارات الطاقة (أ) لتكون المعقدات (ب) لتفاعلات

اختزال ـ تأكسد (ج) لتكون الانيونات المركبة.

وقد بدأنا نلمس تأثير الكيمياء غير العضوية على هذه المجالات. وما على المرء الا أن يقارن كتابا حديثا من كتب الكيمياء الحيوية المقررة للدراسة، مع آخر نشر قبل عقد من الزمن، ليتبين التأكيد على أيونات الفلزات ذات الغزل العالي مقابل الأيونات ذات الغزل المنخفض، وعلى هندسة التناسق والترتيبات الفراغية، وتفاعلات التأكسد والاختزال والديناميكا الحرارية.

فاذا ما قرن اللقاء المعاصر بين فنون التحليل الكيميائي والوسائل الفيزيائية الآلية مع نظريات الكيمياء غير العضوية، فان هذا العصر يغدو واحدا من اكثر العصور اثارة لنلج في هذا الباب من الكيمياء. فهنا تبرز فرصة للدمج بين الحقائق والمبادىء الثابتة لعلم الكيمياء وبين ظاهرة الحياة بما تمتاز به من تمنع على المعرفة وغموض يستثير الاندهاش.

اسئلة:

(١٨ ـ ١) لماذا استخدم نصف القطر التساهمي للفلز في المناقشة الخاصة ببورفيرين (ص ٣٢٠) بدلا من نصف قطر الايون +٢؟

(١٨ ـ ٢) لماذا كانت العناصر الانتقالية مثل Mn، Fe، Co، Ca ضرورية للتمثيل الضوئي والتنفس لكن غيرها مثل Zn، Ga و Ca غير ضرورية؟

(١٨ ـ ٣) احسب الطاقة المصاحبة لفوتون من الضوء طول موجته ٧٠٠ nm. واذا كان فرق الجهد الناتج ١ فولت، ما هي فعالية التحويل؟

(١٨ ـ ٤) ناقش كيف يساعد استخدام نماذج بسيطة في فهم النظم الكيميائية الحيوية. هل يحتمل أن تؤدي الى التضليل؟ [J. H. Wang, *Acc. Chem. Res.*. 3. 90 (1970).]

(١٨ ـ ٥) هناك طريقتان يزيد التمثيل الضوئي بهما الطاقة (١) باستخدام ميكانيكيتين لالتقاط الضوء PSI و PSII. (٢) بتكديس الكلوروفيل في الحبيبات التي تكدس بدورها في البلاستيدات الخضراء [انظر A. L. Lehninger. *Sci. Am.* (September 1961)]
للبناءات المشار اليها هل يقارن هذا بوصل الخلايا على التوازي أو على التوالي؟

(١٨ - ٦) الايونات المنتشرة في النظم الانزيمية هي تلك التي تمتاز بطاقات تفضيل موقع منخفضة (LFSE) مثل Co^{+2}، Zn^{+2} و Mn^{+2} ولكن ليس Fe^{+2}، Ni^{+2} أو Cu^{+2} . ابحث في هذه الظاهرة في ضوء فرضية entatic .

[R. J. P. Williams, *Endeavour*, **26**, 96 (1967).]

(١٨ - ٧) ابحث في الفرق بين الفجوتين في
Carbonic anhydrase و Carboxypeptidase

(١٨ - ٨) ربطت سُمِّية الفلزات بعدة عوامل (١) السالبية. (٢) عدم ذائبية الكبريتيدات (٣) ثبات معقداتها الكلابية. وضح.

(١٨ - ٩) بين كيف أن تناسق جزيء O_2 لمجموعة هيم يؤدي الى ازدواج الالكترونات على جزيء الاوكسجين سواء كان الربط (أ) خلال رابطة mu أو (ب) خلال زوج الكترونات غير مشترك على ذرة اوكسجين [ارشاد : يمكن ان تستفيد في جزء (ب) من معالجة لينيت الخاصة بالرباعي المزدوج].

(١٨ - ١٠) تنصح التعليمات الخاصة باستخدام المضاد الحيوي تيتراسايكلين بعدم شرب الحليب أو تناول مضادات الحموضة أثناء تناول العقار. وبالاضافة لذلك يحذر من ان استخدامه قد يسبب تبقع الاسنان. ما هي في رأيك الصفة الكيميائية لهذا العقار والتي يمكن ان تعد مسؤولة عن هذه التأثيرات؟

(١٨ - ١١) ان مستويات تركيز الزئبق المرتفعة في الحيوانات المفترسة التي تقع عند نهايات السلاسل الغذائية كسمك التونا مصدر قلق بالغ. وقد وجد ان التونا تحتوي أيضا على كميات من السيلنيوم اكبر كثيرا من المتوسط

[H. E. Ganther *et al.*, *Science*, **175**, 1122 (1972)]

ابحث في دور سيلينيوم المحتمل فيما يتعلق بوجود الزئبق [انظر أيضا

R. W. Chen. P. D. Whanger, and P. H. Weswig. *Bioinorg. Chem.*, **4**, 125 (1975); G. N. Schrauzer, *Bioinorg. Chem.*, **5**. 275 (1976); M. L. Scott, in "Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology," D. L. Klayman and W. H. H. Günther, Eds., Wiley (Interscience), New York, 1973, pp. 646–647.

(١٨ - ١٢) رغم أن فرضية ايجامي (ص ٣٨٣) قد تكون تبسيطا مبالغا فيه، فان من الحقيقة ان نظام Fe^{+2}/Fe^{+3} واسع الاستخدام في النظم الخاصة بالتأكسد والاختزال، وأن Zn^{+2} منتشر في نظم التميؤ والأسترة وما شابهها والمولبدينوم في انزيمات تثبيت النيتروجين، واوكسيداز زانثين (xanthine oxidase) وغيرها. فاذا

تركنا موضوع التوافر جانبا، ابحث في الخواص الكيميائية المعينة التي تجعل هذه الأيونات مناسبة لما لها من مهام.

(١٨ - ١٣) أن (Co^{+2})Carboxtpeptidase A لا يحتفظ فقط بفاعلية $(Zn)^{+2}$Carboxypeptidase A (ص ٣٤٨) وانما هو في الواقع انزيم اكثر فاعلية. فاذا كان هذا هو الحال، فما هو في رأيك سبب استخدام Co^{+2} في النظام الانزيمي الطبيعي؟

(١٨ - ١٤) اذا كنت لم تجب على سؤال ١٦ - ١٦ في حينه اجب عليه الآن.

(١٨ - ١٥) عندما يعالج المرضى باستخدام D- بنسيلامين لعلاج امراض مثل Schleroderma، Cystinuria، arithritis، Rheumatoid و idoipathic pulmonary fibrosis فان ٣٢٪ منهم يُظهرون حدة في حاسة الذوق (Hyperguesia). وفي مقابل ذلك فان ٤٪ فقط من المرضى الذين يعالجون به لمرض ويلسون Wilson's disease يظهرون ذلك. ابحث في الميكانيكية المحتملة. كيف يمكن معالجة هذا التأثير العارض.. [R. I. Henkin and D. F. Bradley, *Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.*, **62**, 30 (1969).]

(١٨ - ١٦) تنبأ بموقع الاتزان التالي: $Hb + Hb(O_2)_4 = 2Hb(O_2)_2$ وفسر استنتاجك.

(١٨ - ١٧) رغم أن انيميا الخلايا المنجلية تسبب مشاكل في كثير من الأعضاء، الا أن السبب الرئيسي في وفاة الاطفال المصابين بها يرجع الى العدوى بالبكتيريا. ابحث في ذلك.

(١٨ - ١٨) استخدم قيم *emf* للاختزال من جدول ٨ - ٦ (الجزء الاول) وابن مخطط لاتيمر مبينا خطوات *emf* للاختزال الى سوبر اوكسيد (Superoxide)، بيروكسيد وهيدروكسيد أي بالكترون، ثم بالالكترونين ثم بأربعة الكترونات على التوالي. ابحث في المعنى البيولوجي لقيم *emf* هذه. تذكر ان الخلية الحية هي في طبيعتها نظام مُختَزِل تتهده العوامل المؤكسدة [I. Fridovich, *Am. Sci.*, **63**, 54 (1975).]

(١٨ - ١٩) يتحدث الكيميائيون الحيويون عما يدعونه (Dismutaton reactions) مثل $2H^+ + O_2^- + O_2^- \longrightarrow H_2O_2 + O_2$

بماذا يصف الكيميائيون غير العضويين هذا؟

(١٨ ـ ٢٠) حضر جراي ومساعدوه

(Cu^{+2}) Carboxypeptidase A [*J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2092 (1975)]

وقارنوا طيفه منفردا ثم في وجود عائق للإنزيم وأطياف عدة معقدات نحاس (II) مع متصلات نيتروجينية وأوكسجينية. وقد ظهرت مثل هذه النتائج مع الترتيب الهندسي حول ذرة النحاس في الجدول التالي.

مجموعة الذرات المرتبطة [a]	البناء	ν_{max} (cm^{-1})
N, N, N, N	Planar	19,200–19,600
N, N, O, O	Planar	14,100–17,500
N, N, O, O	Pseudotetrahedral	12,900–14,700
O, O, O, O	Planar	13,500–15,000
Cu^{II}CPA:		
N, N, O, O?	?	12,580
$CuC^{II}PA\cdot\beta PP$[b]:		
N, N, O, O?	?	11,400

[a] These are the four atoms in the coordination sphere of the copper(II) ion.
[b] βPP is β-phenylpropionate, an inhibitor of carboxypeptidase A.

أ) ابحث في الاتجاهات الخاصة بقيم ν_{max} في السطور الأربعة الاولى من الجدول.

ب) تنبأ بالترتيب الهندسي للذرات المتصلة حول ايون Cu^{II} في Cu^{II}CPA و $Cu^{II}CPA\cdot\beta PP$

ج) قارن بين قيمتي ν_{max} لـ Cu^{II}CPA في وجود العائق وفي غيابه، واقترح التأثير المحتمل للعائق على الترتيب الهندسي لأيون النحاس.

(١٨ ـ ٢١) توخيا للتبسيط بُحِثَ الفعل المتبادل بين الحديد والاوكسجين في ميوجلوبين وهيموجلوبين (لكن ليس في هيم إريثرين) باعتبار ان جزيئات الاوكسجين مرتبطة مع Fe^{II}. لكن معظم النشرات المعاصرة تبحث هذه الامور باعتبار وجود معقدات سوبر اوكسو وبيروكسو، وحتى اننا نرى فيها $Fe^{III}.O_2^-$. ابحث في معنى هذه الطرق في صياغة التفاعلات، وصف النتائج المرتبطة بها بدلالة الشحنات، وغزل الالكترونات الخ

[L. Vaska, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 175 (1976); C. A. Reed and S. K. Cheung, *Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.*, **74**, 1780 (1977).]

(١٨ ـ ٢٢) استفد من معلوماتك عن العلاقات الدورية، وتنبأ بأي عنصر يتوقع أن يقترب من تأدية دور موليبدنوم في انزيم نيتروجيناز. تذكر ان تثبيت النيتروجين

الملاحـــــق

الملحق أ

الملحق ب

الملحق ج

الملحق د

الملحق هـ

الملحق و

الملحق ز

الملحق ح

الملحق ط

(الملحق أ)

أسئلة تجري محاولة حلها بعد انهاء دراسة الكتاب

Questions to be Considered after Finishing the Course of Study

لا يجب ان يُنظر الى هذه الاسئلة على انها ذات صعوبة خاصة، ولكنها تتعلق باكثر من فصل واحد، ولذلك لم نتمكن من وضعها عند نهاية اي من الفصول. ويقصد بها ايضاً ان تقدم فكرة عامة عن الكيمياء غير العضوية.

١ ـ سم عشرة كيميائيين معاصرين وناقش ابحاثهم المتخصصة بشكل عام او بحثاً محدداً تم انجازه من قبل كل واحدٍ منهم.

٢ . اعد قراءة الفصل الاول، وقدم تفسيراتك للظواهر التي نوقشت هناك.

٣ . اعد كتابة الفصل الاول مبيناً وجهات نظرك المتحيزة (اي ما تحبه وما لا تحبه في الكيمياء غير العضوية).

٤ . في حالة جزيء خماسي فلوريد البروم نجد ان ذرة البروم تقع تحت مستوى قاعدة الهرم الرباعي، ولكن في حالة الأيون الموجب كلوروثنائي ـ ورثو ـ فينيلين ثنائي (ثنائي ميثيل أرسين) البلاديوم (II)، تقع ذرة البلاديوم فوق مستوى قاعدة الهرم الرباعي. فسر ذلك.

٥ . ناقش اوجه التشابه بين الكيانات المنفصلة التالية أخذاً الترابط بالاعتبار: HF_2 و XeF_2 و I_3.

٦ . ناقش كلاً من الطرق التقنية التالية من ناحية استخدامها في الكيمياء غير العضوية:

أ. مطيافية موسباور.

ب . مطيافية الطنين النووي.

ج . طنين الغزل الالكتروني.

د . طنين القطب الرباعي النووي.

هـ . قياسات العزم القطبي.

و . مطيافية تحت الاحمر ورامان.

ز . قياسات القابلية المغناطيسية.

ح . المطيافية المرئية وفوق البنفسجية.

ط . مطيافية اشعة اكس الضوئية الالكترونية.

ي . مطيافية فوق البنفسجية الالكترونية الضوئية.

ق . انعراج اشعة اكس والالكترونات والنيوترونات.

٧ . اكتب معادلاتٍ (ولاحظ اية ظروف خاصة ضرورية) لتحضير المركبات التالية:

أ . $Mo(CO)_3(P\phi_3)_3$

ب . $P_3N_3(NMe_2)_6$

جـ . $(OC)_5MnHgMn(CO)_5$

د . $(Me_2N)_3PO$

هـ . XeO_4

و . $K_2SnCl_4I_2$

ز . $[Co(NH_3]Cl_3$

ح . $Fe(C_5H_4COOH)_2$

ط . *trans*$[Pt(P\phi_3)_2Cl_2]$

ي . *cis*$[Pt(P\phi_3)_2Cl_2]$

٨ . اكمل المعادلات التالية:

a. $Y + F_2 \longrightarrow$

b. $R_2P(O)Cl + (CH_3)_2NH \longrightarrow$

c. $NO + O_3 \longrightarrow$

d. $PCl_3 + (CH_3)_3N \longrightarrow$

e. $PCl_3 + (CH_3)_2NH \longrightarrow$

f. $NH_4^+ + S^{-2} \longrightarrow$

g. $NOCl + xsBrF_3 \longrightarrow$

h. $CoCl_2 + NH_3 + NH_4Cl \xrightarrow{O_2}$

i. $PtCl_4^{-2} + 2\phi_2PCH_3 \longrightarrow$

j. $PtCl_4^{-2} + \phi_2PCH_2CH_2P\phi_2 \longrightarrow$

k. $Fe(CO)_5 + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow$

l. $Ir(CO)(\phi_3P)_2Cl + H_2 \longrightarrow$

m. $Cl_2 + OH^- \xrightarrow{cold}$

n. $Cl_2 + OH^- \xrightarrow{hot}$

o. $Ar + xsF_2 \xrightarrow{200^\circ}$

p. $La + F_2 \longrightarrow$

q. $Ce + F_2 \longrightarrow$

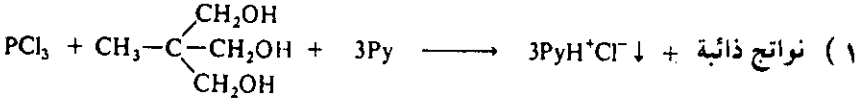
r. $U + F_2 \longrightarrow$

s. $Hb(O_2)_4 + CO \longrightarrow$

٩ . لقد ظهرت مصطلحات معقدات الاحتواء ومعقدات الاحتواء الكلابية وكربيتت وزيولايت في اماكن متفرقة في هذا الكتاب. اكتب مختصراً من صفحة واحده لشرح اوجه الشبه والاختلاف بين هذه الكيانات.

١٠ . قدم من المعلومات الواردة في هذا الكتاب، قدر ما تستطيع للتعرف على النواتج الموصوفة في البحث التالي. وليكن ذلك بشكل خاص حول: (١) الصيغة البنائية (٢) البنـاء (٣) خواص المركبات المحضرة. تذكر ان هذه البيانات عملية وحقيقية وليس « قيماً نظرية ».

أ. يتفاعل ثلاثي كلوريد الفوسفور مع ٢ـ هيدروكسي ميثيل ـ٢ـ ميثيل ـ١ ، ٣ـ بروبان ديول في رباعي هيدرو فيوران الجاف في وجود البريدين.



(أ ـ ١) نواتج ذائبة + $3PyH^+Cl^-\downarrow$ $\longleftarrow$ $3Py$ + $PCl_3 + CH_3-C(CH_2OH)(CH_2OH)(CH_2OH)$

وتم فصل كلوريد البيريديوم، وأزيل رباعي هيدروفيوران بالتقطير، وسخنت النواتج ببطء في الفراغ. وتجمع المركب المتسامي، **A**، على الاصبع البارد وبقي المركب **B**، وبالتحليل وجدَ ان **A** مكون من ٢٠,٦٪ **P**، و ٤٠,٥٥٪ **C**، و ٦,٠٧٪ **H** ودرجـة انصهـار **A** ٩٧ـ٩٨°م ويـذوب في الهبتـان والايثر والكحـول الايثيلي والنيتروبنزين. كما ان قياسات الوزن الجزيئي المعتمدة على انخفاض نقطة التجمد في محلول النيتروبنزين اعطت قيمة ١٥٧. اما المركب **B** فهو مادة صلبة زجاجية لا تنصهر وغير ذائبة وتحتوي على ٢٠,٦٪ **P** و ٤٠,٧٪ **C** و ٦,١٠٪ **H**.

ولدى اضافة فوق اوكسيد الهيدروجين على محلول **A** في كحول ايثانول أعطى الناتج **C**، درجة انصهاره = ٢٤٩–٢٥٠°م وبالتحليل اعطى ١٨,٩٪ **P** و ٣٦,٩٠٪ **C** و ٥,٤٨٪ **H**. واعطت بيانات تعيين الوزن الجزيئي بطريقة انخفاض نقطة التجمد في محلول نيتروبنزين قيمة ١٧١. ويحتوي طيف تحت الاحمر للمركب **C** خطوط امتصاص مميزة عند ١٢٣٥ سم$^{-1}$.

وبتسخين **A** مع الكبريت في انبوب مغلق، تكون مسحوق ابيض، **D**، درجة انصهاره ٢٢٤ ـ ٢٢٥°م وبالتحليل اعطى **D**: ١٦,٩٪ **P** و ٣٣,٥٦٪ **C** و ٥,١٨٪ **H**، و ١٧,٨٪ **S**. والوزن الجزيئي المحدد بطريقة انخفاض درجة التجمد ١٧٤.

[J. G. Verkade and L. T. Reynolds. *J. Org. Chem.*, **25**. 663 (1960).]

ويمكن تحضير **A** بطريقة اسهل من تفاعل ٢ـ هيدروكسي ميثيل ـ٢ـ ميثيل

١-٣، بروبان ديول مع ثلاثي ميثيل الفوسفات:

$$P(OCH_3)_3 + CH_3-C(CH_2OH)_3 \xrightarrow{\text{reflux}} A + 3CH_3OH \qquad (٢-P)$$

[C. W. Heitsch and J. G. Verkade, *Inorg. Chem.*, **1**. 392 (1962); J. G. Verkade *et al.*, *Inorg. Chem.*, **4**. 83 (1965).]

(ب) يتفاعل **A** مع احماض لويس ويعطي المركبات التالية:

$$A + (CH_3)_3B \longrightarrow E \qquad (٣-P)$$

$$2A + B_2H_6 \longrightarrow F \qquad (٤-P)$$

$$2A + B_4H_{10} \longrightarrow F + G \qquad (٥-P)$$

واعطت التحاليل وقياسات الوزن الجزيئي:

المركب	%B	%C	%H	M.W.
F	6.59	37.7	7.49	152 ± 15
G	16.8	32.2	8.16	—

وقد وجد ان محاليل **F** في كلوريد الميثيلين غير موصلة كهربائياً

[C. W. Heitsch and J. G. Verkade. *Inorg. Chem.*, **1**, 392 (1962).]

(جـ) لدى تفاعل **A** مع بعض كلوريدات ونيترات الفلزات الانتقالية تكونت النواتج التالية:

$$Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O \xrightarrow[\text{مطلق EtOH}]{A} H + C \qquad (٦-P)$$

$$PdCl_2\cdot 4H_2O \xrightarrow[\text{مطلق EtOH}]{A} I \qquad (٧-P)$$

$$PtCl_4^{-2} \xrightarrow[EtOH/H_2O]{A} J \qquad (٨-P)$$

وصفات هذه المعقدات هي:

المركب	%الفلز	C%	H%	عناصر أخرى	الوزن الجزيئي المحدد عملياً	اللون	التوصيل المولي
H	—	33.60	5.02	1.76%N	--	White	147
I	23.0	25.48	3.21	15.2%Cl	—	White	2.6
J	34.7	21.53	3.56	12.4%Cl	—	White	5.9

[J. G. Verkade and T. S. Piper. *Inorg. Chem.*, **1**. 453 (1962).]

(د) وفي سلسلة ثانية من التفاعلات مع الفلزات الانتقالية، سمح ل **A** بالتفاعل مع $Co(ClO4)_2$ في الكحول المطلق. ومن هذا التفاعل امكن الحصول على المركبين **K** و **L** اللذين يتكونان دائماً بكميات مولية متساوية. والجدول التالي يبين بعض البيانات لهذه المعقدات:

المركب	اللون	نسبة P/Co	العزم المغناطيسي	التوصيل المولي
K	White	6	0.0 B.M.	410
L	Yellow	5	0.0 B.M.	98

[J. G. Verkade and T. S. Piper, *Inorg. Chem.*, **2**. 944 (1963).]

(هـ) وتم تحضير سلسلة ثالثة من معقدات الفلزات الانتقالية بتفاعل **A** مع كربونيلات الفلزات. ونتيجة لخلط ١,٠ مول $Ni(CO)_4$ مع ١,٥ مول من **A**، ينتج المركب **M**. وينتج من تفاعل **M** مع كمية مساوية من مولات **A** المركب **N**، ولدى تسخين ١,٠ مول من **N** في ايثيل بنزين (درجة الغليان = ١٣٦°م) تحت مكثف راد لمدة ست ساعات مع ٤,٠ مولات من **A** نتج المركب **O**. وبتسخين مخلوط من ١,٠ مول **O** و ٢,٠ مول **A** في كلوروبنزين (درجة الغليان = ١٣٢) تحت مكثف راد لمدة ١٨ ساعة انتج **P**. وفي ما يلي البيانات التحليلية لهذه المعقدات:

المركب	Ni٪	P٪	C٪	H٪	الوزن الجزيئي
M	20.3	10.3	33.1	3.2	293
N	14.4	14.9	34.9	4.6	409
O	11.0	17.2	36.1	5.4	—
P	9.1	18.9	37.0	5.6	—

[J. G. Verkade *et al.*, *Inorg. Chem.*, **4**. 228 (1965).]

(و) ان استبدال المتصلات في سداسي (ثنائي ميثيل سلفوكسيد) النيكل (II) بالمركب **A** يعطي المركب **R**. وادى تسخين معلق **R** في الماء مع مولين من بيكربونات الصوديوم الى تصاعد CO_2 وتكون المركب **Q** ومميهُ مؤكسد للمركب **A** (بما في ذلك الفوسفات). وفيما يلي البيانات الخاصة بهذه المعقدات:

المركب	%Ni	نسبة $\frac{P}{Ni}$	اللون	التوصيل المولي
Q	٩,١	٤	لا لون له	غير ذائب: المركبات المشابهة تعطي القيم ٢-٣
R	٥,١٣	٦±١ **a**	اصفر	٢٣٨

a هناك بعض الشك في بيانات التحليل لهذا المعقد.
[T. J. Hutteman *et al.*, *Inorg. Chem.*, 4, 950 (1965).]

(ز) ان اختزال NiI_2 بوجود فائض من **A** ادى الى تكون **P**. وبإذابة **P** في كلوروفورم او ثنائي كلوروميثان، ومن ثم اضافة قليل من حامض كلوروسلفونيك او حامض ثلاثي فلورو استيك تكون مباشرة محلول اصفر باهت. وتشير بيانات مطيافية NMR الى انه بالاضافة الى خط الفوسفور الاحادي وطيف البروتون المتوقع للمركب **A** تكونت خطوط جديدة عند اضافة حامض: ثنائي جديدللفوسفور ورباعي جديد للهيدروجين. ولدى معاملة المركب **P** ب HBF_4 تكون فوراً الراسب **S** ذو التكوين التالي: **C** ٣٢,٣٪ و **H** ٥,٠٪ و **P** ١٥,٦٪. وفي تفاعل مماثل ولكن باستخدام HBF_6 تكون المركب **I** (ذو التكوين **C** ٢٩,٩٪ و **H** ٤,٧٪ و **P** ١٩,٥٪).

(٢) اسئلة للمناقشة مبنية على حقائق مشروحة في البنود السابقة.

(١) هل يسير التفاعلان (أ-٤) و (أ-٥) كما تتوقع (الصفحات ١٦٣ - ١٦٥)

(٢) اذكر النواتج المتوقعة من تفاعل **A** مع (أ) CH_3I؛ (ب) Br_2 (الصفحات ٢٨٤ - ٢٨٥).

T. A. Beineke, *Acta Crystallogr.*, **B25**, 413 (1964).

(٣) هل تعتبر اللون الابيض للمركب **M** غريباً لمعقد كوبالت (III)؟ ماذا يعنى ذلك للقيمة ***10*** **Dq** ومكان **A** في السلسلة الكيميائية الطيفية؟ (ص ٥٤٧ الجزء الاول).

(٤) قارن ذبذبة امتطاط تحت الاحمر للرابطة P=O في **C** (١٣٢٥ سم$^{-1}$) مع تلك الموجودة في فوسفات ثلاثي ميثيل (١٢٧٤ سم$^{-1}$) وفوسفات ثلاثي بيوتيل (١٢٦٠سم$^{-1}$). اقترح كيف يمكن ان يختلف الترابط في هذه المركبات.

(الصفحات ٢٤٧ - ٢٥٠ ج ١، ٢٨٦ - ٢٨٧ ج ٢).

(٥) ما هو الدليل المذكور سابقاً والذي يشير ان **A** يحتوي على متصلة ذات ترابط باي قوي؟ استعمل مركبات مشابهة لتلك المذكورة في الجزء هـ، اذكر كيف يمكن الحصول على دليل آخر حول ترابط باي.

(٦) ان فوسفينات ثلاثي الكيل متصلات ضعيفة جداً بشكل عام خصوصاً اذا ما قورنت مع **A**. اذكر العوامل التي قد تفضل **A**.

[T. L. Brown *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **65**, 2051 (1961); J. G. Verkade and T. S. Piper, *Inorg. Chem.*, **1**, 453 (1962).]

(٧) خلافاً لتصرفات الفوسفينات، (جـ-٦)، فان **C** يستخلص أيونات اللنثانات افضل من فوسفات ثلاثي بيوتيل. اقترح تفسيراً لذلك.

[S. C. Goodman and J. G. Verkade, *Inorg. Chem.*, **5**, 498 (1966).]

(٨) ان المركب **R** دايا مغناطيسي. كيف يمكن مقارنة هذا مع الصفات المغناطيسية لمعقدات النيكل II الاخرى ذات التناسق السداسي [فصل 12]. وفي ضوء الشك حول الصيغة البنائية، اقترح الصيغة الصحيحة والبناء الصحيح لهذا المركب.

[K. J. Coskran, T. J. Hutteman, and J. G. Verkade, Advances in Chemistry Series, No. 62. R. F. Gould, Ed., American Chemical Society, Washington, D.C., 1966, p. 590.]

(الملحق ب)

التماثل والرموز الحدية

Symmetry and Term Symbols

تزداد باطراد اهمية التماثل في الكيمياء غير العضوية ويمكن اعتبار هذه المناقشة لموضوع التماثل مقدمة كافيةً لفهم استخدامه في هذا الكتاب. ولفهم كامل لموضوع التماثل، يشار على القاريء الرجوع الى عدد من المناقشات الاطول[1].

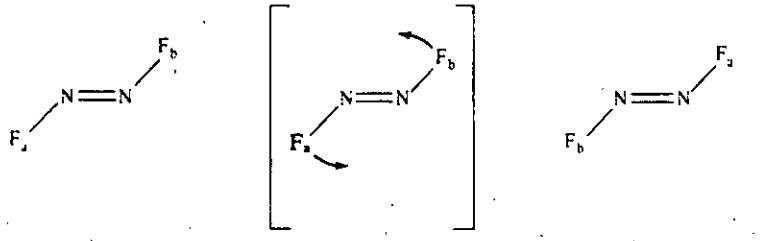
عناصر التماثل وعمليات التماثل
SYMMETRY ELEMENTS AND SYMMETRY OPERATIONS

هناك نوعان من التماثل يهان الكيميائي غير العضوي. الاول، التماثل الانتقالي، الذي يمثل باعمدة سور متراص او بصف ثابت من الشواخص التي تستعمل كأهداف للرماية. ولو ادرنا الآلة التي تحرك هذه الشواخص واغمضنا اعيننا لفترة مناسبة، تظهر الشواخص وكأنها ثابتة ـ لأن جميع الشواخص متماثلة وتتحرك المسافة بينها خلال فترة اغماض اعيننا. تحت هذه الظروف لا نستطيع ان نعرف فيما اذا كانت الشواخص قد تحركت أو انها لم تتحرك، لأنها تظهر بعد حركتها مماثلة تماماً لوضعها قبل ان تتحرك. والتماثل الانتقالي مهم جداً للعاملين في مجال البناءات البلورية (يشبه صف الشواخص المتحركة صفاً من وحدات الخلايا المرصوصة)، ولكن اهتمامنا هنا ينصب نحو تماثل الجزيئات المعزولة.

فلو اخذنا مركز الثقل كنقطة مرجعية لعمليات التماثل، فاننا نحصل على تماثل يشار اليه بتماثل النقطة. ولو قمنا الآن ببعض الحركات، كالدوران حول محور ماراً بتلك النقطة، وكان الجزيء بعد اكمال الحركة غير مميز عن وضعه الاصلي، فنكون قد قمنا بعملية تماثل. لنأخذ ض-ثنائي النيتروجين ثنائي الفلوريد (I). فاذا اقمنا محوراً عمودياً على مستوى الورقة وفي منتصف المسافة بين ذرتي النيتروجين، نستطيع ان ندير الجزيء ١٨٠° ونحصل على شكل مماثل. وهكذا فان الدوران بالمقدار ١٨٠°م هو عملية تماثل. والمحور الذي حدث حوله الدوران هو

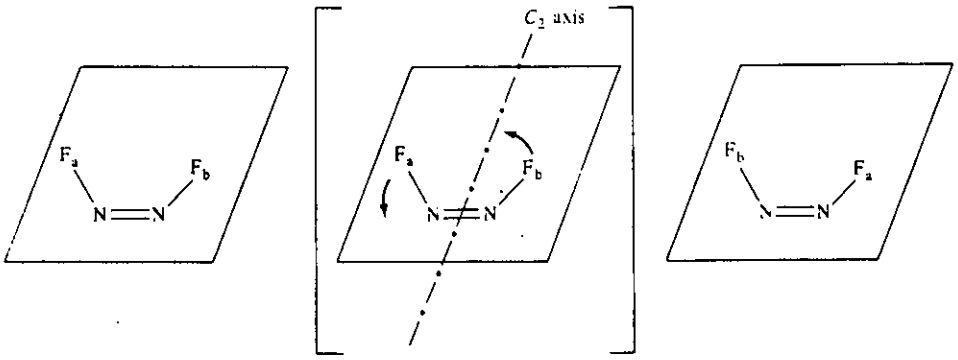
(١) هناك ثلاث نشرات علمية اولية لـ:
M. Orchin and H. H. Jaffé, *J. Chem. Educ.*, 47, 246, 372, 510 (1970).
وهناك بعض الكتب:
F. A. Cotton, "Chemical Applications of Group Theory," 2nd ed., Wiley (Interscience), New York, 1971; P. B. Dorain, "Symmetry in Inorganic Chemistry," Addison-Wesley, Reading, Mass., 1965; J. P. Fackler, Jr., "Symmetry in Coordination Chemistry," Academic, New York, 1971; W. E. Hatfield and W. E. Parker, "Symmetry in Chemical Bonding and Structure," Merrill, Columbus, Ohio, 1974; M. Orchin and H. H. Jaffé, "Symmetry, Orbitals, and Spectra," Wiley (Interscience), New York, 1971; D. S. Urch, "Orbitals and Symmetry," Penguin, Baltimore, 1970.

عنصر تماثل. ويقال في هذه الحالة ان الشكل I يحتوي على محور دوران مزدوج لأنه اذا حدثت عملية الدوران ب ١٨٠° مرتين، فان جميع الذرات سوف تعود الى اماكنها الاولية[٢].



I C_2

لنأخذ م ـ ثنائي النيتروجين ثنائي الفلوريد (II) ان هذا الجزيء لا يحتوي على محور عمودي على مستوى الورقة يسمح بالدوران (باستثناء محور الدوران ٣٦٠° عديم القيمة) ومؤهل كعنصر تماثل ولكن، يمكن رسم محور في مستوى الورقة ويمر بين ذرتي النيتروجين وعلى مسافتين متساويتين منهما، ويمر ايضاً بين ذرتي الفلور وعلى مسافتين متساويتين منهما. وهذا المحور محور دوران مزدوج ايضاً. (انظر الرسم التالي).



II C_2

وقد أعطيت محاور الدوران الرمز **C*n*** لتمثيل محور دوران له ***n*** من الخطوات. وهكذا فان كلاً من م وض ـ ثنائي النيتروجين ثنائي الفلوريد يحتوي على محور C_2.

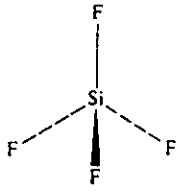
مركز التماثل، *i*

Center of sfmmetry ,i

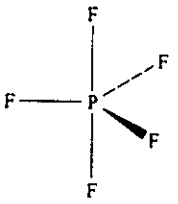
لقد ناقشنا عملية التماثل المعروفة بالانقلاب حول مركز تماثل في الفصل ٢. ووجدنا

(٢) قد يظهر بعض التشويش هنا. نستطيع القيام بعمليات التماثل فقط اذا لم يكن من الممكن تمييز الذرات عن بعضها البعض، ولكن حتى نقوم بعمليات التماثل، يجب ان نضع اشارات صغيرة للذرات حتى نعرف الذرات عندما تعود الى اماكنها الأصلية.

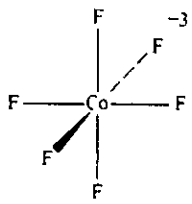
أن من الممكن قلب افلاك جيرادا دون ان تتغير (عملية تماثل) ولذلك فهي تحتوي على مركز تماثل (عنصر تماثل)، وهذا غير ممكن الحدوث في افلاك غير جيرادا. ومن بين الاشكال الهندسية الشائعة في الكيمياء غير العضوية (V-III)، نجد ان واحداً فقط (V) يحتوي على مركز تماثل، في حين ان أثنين (IV,III) لا يحتويان على مركز تماثل. وقد اعطي مركز التماثل الرمز *i* اشارة الى الانقلاب (inversion).



III



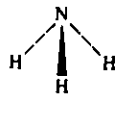
iV



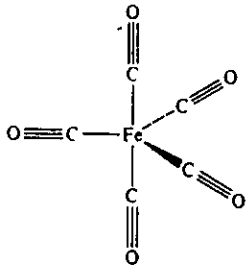
V

محور الدوران، *Cn* Rotational axis ,Cn

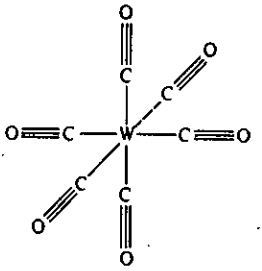
لقد ناقشنا فيما سبق التماثل الدوراني، وفي هذا البند سوف نناقش عدداً من الجزيئات المحتوية على مثل هذه المحاور. يحتوي الجزيء **III** على محور دوران ثلاثي الخطوات، C_3. وهو في الحقيقة يحتوي على اربعة محاور من هذا النوع، تقع على امتداد روابط Si-F. واما محور الدوران ثلاثي الخطوات في الامونيا، **VI**، فهو اقل وضوحاً نوعاً ما، ويقع على خط خيالي يمر من خلال زوج الالكترونات المنفرد وعلى مسافات متساوية من ذرات الهيدروجين الثلاثة. ولكن اذا تغيرت جميع زوايا الروابط، مثلاً من ١٠٧° في NH_3 الى ١٠٢ في NF_3 فهل يتغير التماثل؟ لاحظ ايضاً ان خماسي كربونيل الحديد **(VII)** يحتوي على محور C_3 (هل توجد جزيئات أخرى **VII-I** تحتوي على محور C واكثر؟[٣]) لاحظ انه ايضاً يحتوي على محاور C_2، تمر خلال



VI



VII



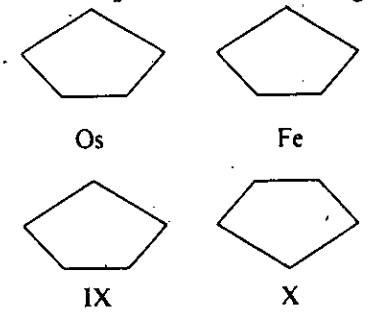
VIII

(٣) الجواب: يحتوي كل من NH_3 و NF_3 على محور دوران C_3 واحد. واما SiF_4 و PF_5 و $[CoF_6]^{-3}$ و NH_3 و $Fe(CO)_5$ فيحتوي كل منها على محور دوران C_3 واحد او اكثر.

مجموعات الكربونيل الاستوائية.

وخلافاً لذلك فان سداسي كربونيل التنجستون **VIII**، يحتوي على محور رباعي الخطوات. وهو في الحقيقة يحتوي على ثلاثة محاور C_4: (١) واحد يمر من الاعلى الى الاسفل؛ (٢) وآخر يمر من اليسار الى اليمين؛ (٣) وآخر يمر من الامام الى الخلف. (بالاضافة الى ذلك، يحتوي على محاور دوران إخرى، هل تستطيع ان تجدها؟[٤])

وهنـــاك محـــاور دوران اعلى درجة. لنأخذ جزيء اوزموسين **IX** الذي يحتوي على محور C_3 يمر خلال ذرة الاوزميوم وعمودياً على حلقات سيكلوبنتادينيل، ولنأخذ ايضاً جزيء حديدوسين المشابه باستثناء ان الحلقات في هذا المركب في وضع متبادل. هل يحتوي هذا الجزيء على محور دوران خماسي الخطوات[٥]؟ بعد ذلك لنأخذ جزيء بورازين **XI**. هل يحتوي الجزيء **XI** على محور C_6؟ الجواب بالنفي، لأن الدوران بـ ٦٠° فقط يضع ذرة البورون في المكان الذي كانت تحتله ذرة نيتروجين والعكس بالعكس. ولكن البنزين يحتوي على محور C_6 حقيقي، كما تحتوي ذلك ايضاً أيونات الكربون السالبة الستة الموضحة في الشكل (١٤-٢١، الجزء الثاني).



وعادة يطلق على المحور Cn محور دوران «حقيقي» **(proper)** ويوصف الدوران حوله بانه «حقيقي»، خلافاً لعنصر تماثل مختلف والعملية التي تجري حوله (انظر فيما بعد) الذي اطلق عليه وصف «غير حقيقي» *(improper)*.

التطابق (Identity)

لقد رأينا فيما سبق ان عملية التماثل C_1 تؤدي الى الحصول على الجزيء نفسه الذي بدأنا به، ولذلك فهي تسمى عملية تطابق. ويرمز لعمليات التطابق بالرمز I (او E في

(٤) الجواب: يحتوي $W(CO)_6$ على ثلاثة محاور C_4، واربعة محاور C_3 (تمر خلال وجوه ثماني السطوح)، وستة محاور C_2 (تمر خلال زوايا ثماني السطوح).

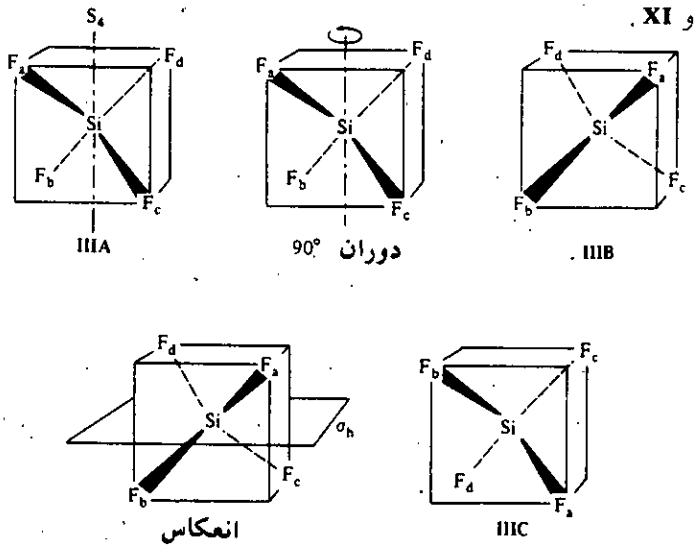
(٥) الجواب: يحتوي الحديدوسين على محور دوران خماسي الخطوات.

بعض الاحيان). وقد يظهر ان مثل هذه العمليات غير مهمة من حيث انها لا تغير شيئاً. ورغماً عن ذلك فانها تُشْمَلُ لاكمال العمليات، ويمكن استخدامها لبناء بعض العلاقات المفيدة. مثلاً، لاحظنا ان القيام بعمليتي C_2 متواليتين حول نفس المحور يؤدي الى التطابق. ولذلك يمكن ان تكتب $I=C_2\times C_2$، وبالمثل $I=C_3\times C_3\times C_3$. ويمكن كتابة هذا ايضاً كالتالي:

$I=C^2_2$ و $I=C^3_3$.

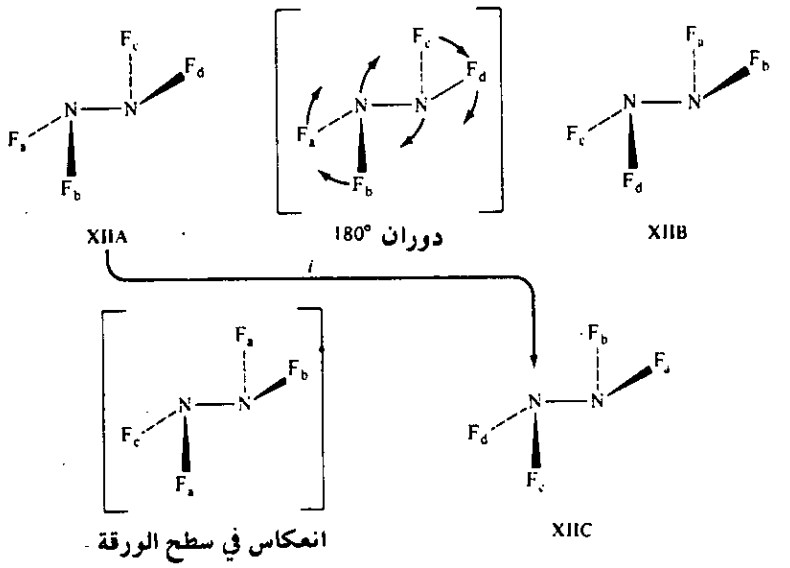
مستوى الانعكاس، σ The mirror plane σ

لدى الطلاب ذوي الخبرة في الكيمياء العضوية بعض المعلومات عن مستوى الانعكاس، لأن عدم وجود مستوى انعكاس احد المعايير الضرورية للنشاط الضوئي وبطريقة اشمل، يكون الجزيء نشطاً ضوئياً اذا لم يوجد فيه مستوى انعكاس ومركز تماثل. ومعظم الجزيئات غير العضوية ليست نشطة ضوئياً وتحتوي على مستوى انعكاس واحد او اكثر. فمثلاً جميع الجزيئات(**XI ,II,I**) تحتوي على مستوى انعكاس، σ، يمر خلال جميع ذرات الجزيء (كل ذرة تقع في مستوى الانعكاس تُعْتبر منعكسه). ويمكن تقسيم مستويات الانعكاس الى مستويات افقية، σ_h، أي أنها متعامدة مع المحور ذي الدرجة الاعلى والمستويات العمودية، σ_v، التي تحتوي على المحور ذي الدرجة الاعلى. وتوجد مستويات انعكاس افقية في المركبات **I, IV ,V, VII ,VIII ,IX ,XI**. وتوجد مستويات عمودية في المركبات **II** و **III** و **IV** و **V** و **VI** و **VII** و **VIII** و **IX** و **X** و **XI**.



ويمكن تصور الدوران غير الحقيقي على انه يحدث في خطوتين: دوران بالمقدار $\frac{٣٦٠}{n}$ يتبعه انعكاس في مستوى متعامدٍ مع محور الدوران. وليس من الضروري ان يكون محور الدوران او مستوى الانعكاس عنصر تماثل حقيقي مستقلاً بذاته. فمثلاً، رأينا ان SiF_4 (III) لا يحتوي على C_4 مع انه يحتوي على اربعة محاور C_3. ورغم ذلك فانه يحتوي على محور S_4.

لنأخذ متشكل ض ـ للهيدرازين، XII. فلو قمنا بعملية C_2 واتبعناها بعملية h، نحصل على عملية S_2 ناجحة. ولكن لاحظ ان نفس النتيجة يمكن ان نحصل عليها بعملية انقلاب:



وهكذا، فان S_2 يساوي I. حاول ان تثبت ذلك باستخدام الجزيء II (الذي يحتوي على مركز تماثل) والجزيء III (الذي مع انه يحتوي على محور C_2 حقيقي، لا يحتوي على مركز تماثل وبالتالي لا يحتوي على S_2).

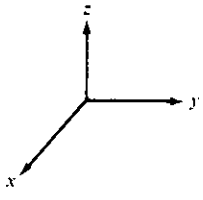
اضافة الى ذلك، فان S_1 تساوي σ، لأنه كما وجدنا سابقاً $I=C_1$، وهكذا فان الخطوة الثانية، الانعكاس، هي σ. والهدف الرئيسي من الاشارة الى هذه العلاقات هو التنظيم. ويمكن اشمال جميع عمليات التماثل في C_n وS_n. فلو اخذنا الترتيب الذي ادخلت فيه عناصر التماثل هنا نجد ان: $S_2=I$ و$C_1=I$ و$S_1=\sigma$.

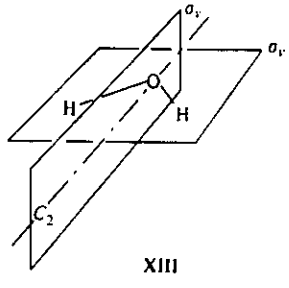
العزوم القطبية Dipole Moments

تعتبر العزوم القطبية للجزيئات متجهات ويجب ان تقع على كل عنصر تماثل. وسبب هذا ان العزم القطبي لا يمكن ان يتغير خلال عملية التماثل. فاذا احتوى جزيء على مركز تماثل، i فيجب ان يكون العزم القطبي صفراً، لأن مركز التماثل نقطة، وهي متجه قيمته صفر. واذا كان هناك اكثر من محور C_n $(n>1)$، فلا يمكن ان يوجد عزم قطبي، لأن العزم القطبي لا يمكن ان يقع على اكثر من محور واحد في نفس الوقت. واما مستوى الانعكاس فلا يمنع احتمال وجود عزم قطبي ما دام محور الدوران C_n يقع في مستوى الانعكاس وفي هذه الحالة يقع عزم القطب على طول محور الدوران Cn.

المجموعات النقطية Point groups

لو حللنا التماثل في جزيء مثل الماء **XIII** نجد انه يحتوي على محور C_2، ومستويين من σv[٦]، وبالطبع I (انظر الشكل التالي). ويطلق على مجموعة عناصر التماثل الاربعة، مجموعة تماثل او مجموعة نقطية. وهناك عدد من المجموعات النقطية تقتصر أهميتها على الجزيئات العضوية، ولذلك فان القائمة التالية تقتصر على المجموعات النقطية التي يعم استخدامها بين الكيميائين غير العضويين[٧].



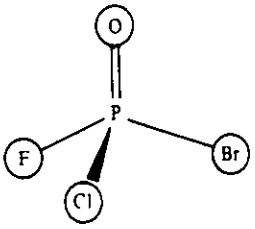
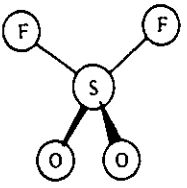
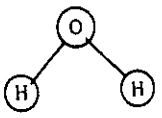
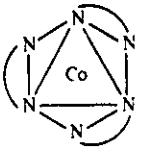
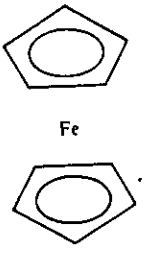
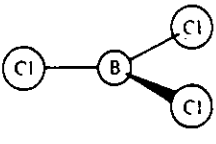
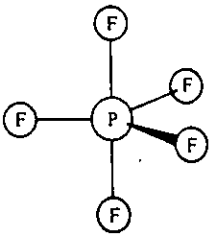


XIII

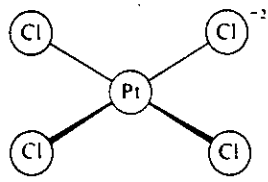
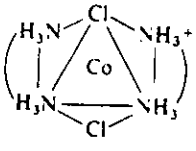
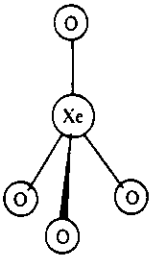
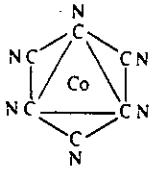
(٦) نستطيع بالمقابل ترقيمها باستخدام نظام الاحداثيات Cxz ، σxz ، σyz .

(٧) توجد طرق الحصول على المجموعة النقطية الصحيحة باستخدام المخطط الانسيابي في:
M. Orchin and H. H. Jaffé, *J. Chem. Educ.*, 47, 372 (1970) and W. E. Hatfield and W. E. Parker, "Symmetry in Chemical Bonding and Structure," Merrill, Columbus, Ohio, 1974.

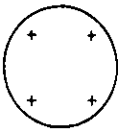
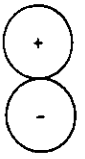
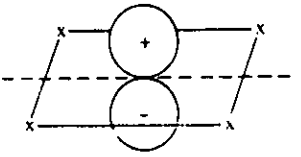
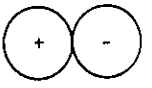
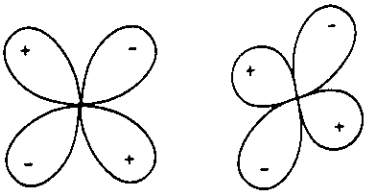
أمثلة لبعض المجموعات النقطية الشائعة

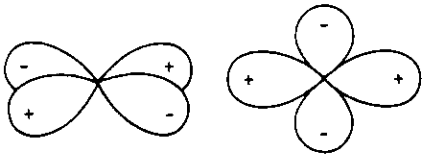
المجموعة النقطية	امثلة	التفسير
لا وجود للتماثل C_1		جزيء غير متماثل
تماثل دوراني C_2v	 	محور دوران مزدوج اضافة الى مستوى انعكاس عموديين يحتوي كل منها على محور دوران.
محور دوران ثلاثي الخطوات اضافة الى ثلاثة محاور ثنائية الخطوات عمودية على C_3		تماثل ثنائي الاسطح D_3
محور دوران خاسي الخطوات وخسة مستويات انعكاس عمودية تحتوي على C_5 وخسة محاور مزدوجة عمودية مع C_5.		D_{5d}
كما هو في حالة D_3 (محور دوران ثلاثي الخطوات؛ وثلاثة محاور ثنائية الخطوات متعامدة مع C_3) بالاضافة الى مستوى انعكاس افقي (اي انه متعامد مع المحور الرئيسي).	 	D_{3h}

أمثلة لبعض المجموعات النقطية الشائعة (تكملة)

المجموعة النقطية	امثلة	التفسير
محور دوران رباعي الخطوات، اربعة محاور دوران ثنائية الخطوات ومتعامدة مع C_4 ومستوى انعكاس افقي.	 	D_{4h}
متماثل تماماً حول المحور الرئيسي بالاضافة الى مستوى انعكاس افقي.		$D_{\infty h}$
تماثل رباعي السطوح		T_d
تماثل ثماني السطوح		O_h
تماثل العشرين سطحاً	$[B_{12}H_{12}]^{-2}$ (See Fig. 14.33)	I_h

رمـــوز التمثيلات غير المختـزلـة وامثلـة مـن الافلاك الذرية[أ]

الرمـــــز	مثـــــال	التفسير
a_{1g}		منفرد ومتماثل حول المحور الرئيسي *(a)* متماثل حـول محور ثنـائـي، او مستـوى انعكـــاس عمـودي(1) (ب) ، وجيرادا (*g*).
a_{1u}		كالسابق ولكنه غير جيرادا *(u)*
a_2u		منفرد ومتماثل حول المحور الرئيسي *(a)* ولكنـــه غير متماثل حول محور ثنـائـي (C_2) (الممثـل بـــالخط المتقطـــــع) (2) وغير جيرادا .
b_1u		منفرد ولكنـه غير متماثـل حول المحور الرئيسي *(b)*، ومتماثل بالنسبة الى مستوى انعكاس عمـودي(1) (ب) وغير جيرادا *(u)*
b_2u		كالسابق باستثناء انـه غير متماثـل بـالنسبـة لمستـوى انعكاس عمودي (2) .
e_1g		متساوي الطاقة ثنائياً *(e)* وغير متماثـل بـــالنسبـــة للدوران بـ ١٨٠° حـول محور z (1) وجيرادا *(g)*.

الرمـــز	مثـــال	التفسير
e_2g		متساوي الطاقة ثنائياً *(e)* وغير متماثـل بـالنسبـة للدوران ٩٠° حـول محور z (2)، وجيرادا *(g)*.

(أ) لقد اتخذ محور x (عمـودي) كمحـور رئيسي. لاحظ ان معنى الرموز السفلية الدليلية 1 و2 يختلـف في حـالـة التمثيـل a وb عنـه في حالة التمثيل e وt_2.

(ب) يمكن أعتبار هذه الورقـة كمستـوى انعكاس عمودي.

الحالات الذرية والرموز الحدية ATOMIC STATES AND SYMBOLS

لقد رأينا سابقاً (ص ١٨ ج ١) انه يمكن الحصول على طاقة الانتقال الطيفي من معادلة ريدبيرج (Rydberg)، التي تتألف من حدين. وفي العادة يستخدم علماء الطيف كلمة حد للطاقات المتعلقة بحالات الذرة المشمولة بالانتقال. والرموز الحدية هي وصف مختصر للطاقة والعزم الزاوي، وتعدد الغزل لذرة ما في حالة معينة. ومع ان الكيميائي غير العضوي يحصل على الرموز الحدية التي يستخدمها من معرفته للافلاك الذرية، إلا أن عملية الحصول عليها كانت تاريخياً عكس ذلك. فقد لوحظت الحالات S, P, D, F بـالطـرق الطيفيـة، وسميـت نسبـة الى مميـزات الاطيـاف: *Sharp (P←S)* و *Principal (S ← P)* و *diffuse (P←D)* و *fundamental (D←F)*. وفي الفترة الاخيرة استخدمت الرموز S و P و d و f لوصف الافلاك.

تمتلك الذرات في حالات S، P، D، F،... عزماً زاوياً فلكياً مماثلاً لذرة هيدروجين عندما يكون الكترونها في فلك s، p، d، f.. على التوالي.

وبهذا يمكننا تعريف العدد الكمي L الذي تشبه علاقته بالحالة الذرية علاقته l الفلك

الذري (فمثلا عندما يكون $L=$ ٢ فانه يصف حالة D). ونحصل على قيم L كالتالي :

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \ldots, |l_1 - l_2| \qquad (ب - ١)$$

ويمكن ايضاً تعريف مركبة العزم الزاوي الكلي باتجاه محور معين :

$$\underline{M_L} = L, L-1, L-2, \ldots, 0, \ldots, -L \qquad (ب - ٢)$$

ويكون عدد قيم $\underline{M_L}$ المحتملة $2L+1$. ويمكن ايضا الحصول على قيم $\underline{M_L}$ من :

$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2} + \cdots + m_{l_n} \qquad (ب - ٣)$$

وبالمثل يمكن تعريف عدد الغزل الكمي الذي يمثل الغزل الكلي :

$$S = \sum_i s_i \qquad (ب - ٤)$$

ولقيمة معينة لـ S ، يكون هناك $2S+1$ من حالات الغزل تميزها قيم M_S .

$$M_S = S, S-1, S-2, \ldots, -S \qquad (ب - ٥)$$

أو

$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2} + \cdots + m_{s_n} \qquad (ب - ٦)$$

وبهذا يكون العزم الزاوي الكلي للالكترون محصلة متجه العزم الزاوي الفلكي ومتجه العزم الزاوي لغزل الالكترون. وكلا هاتين القيمتين مكماتين، ومنهما يمكننا تعريف عدد كمي جديد j :

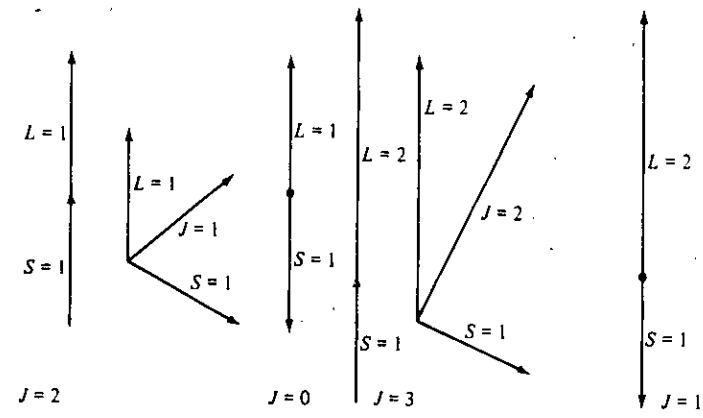
$$j = l + s \qquad (ب - ٧)$$

وبما ان $s = \pm \frac{١}{٢}$ ، يصبح واضحاً ان كل قيمة لـ l سوف تعطي قيمتين لـ j مساويتين لـ $l + \frac{١}{٢}$ و $l - \frac{١}{٢}$. والاستثناء الوحيد هو عندما تكون $l =$ صفر، وعندها تكون $j = \pm \frac{١}{٢}$ ، وهاتان القيمتان متساويتان لأن قيمة j المطلقة هي التي تحدد العزم الزاوي.

ويمكننا الآن اجراء ازدواج بين محصلة العزم الزاوي الفلكي (L) والعزم الزاوي الغزلي (S) . ويمكن الحصول على العدد الكمي الجديد (J) كالتالي :

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \ldots, |L - S| \qquad (ب - ٨)$$

ويمكن رؤية اصل قيم J من التمثيل التصويري للمتجهات المشمولة كما هو مبين فيما يلي :



ويطلق على عدد قيم J وصف تعدد الحالات. وفي حالة المثاليين السابقين يكون التعدد ثلاثة. وعموماً[٨]، يعطي التعدد بـ $2S+1$. وتظهر قيمة التعدد في الزاوية اليسرى العلوية للرمز الحدي لتلك الحالة، وتظهر J في الزاوية اليمنى السفلية. وهكذا فان الحالات للمثالين اعـــلاه هي ^3P و ^3D، وتلفظ «ثلاثية» P و «ثلاثية D». والحدود الفردية هي $^3P_2$ و $^3P_1$ و $^3P_0$ (المثال الايسر) و $^3D_3$ و $^3D_2$ و $^3D_1$ (المثال الايمن).

وللانتقال مؤقتاً من الحصول على الافلاك والاعداد الكمية الى الاطياف التي كونتها، نأخذ حالة الانتقال من فلك 1s الى فلك $2p$ في ذرة الهيدروجين. وفيما يلي الحدود والانتقالات:[٩]

$$^2S \rightarrow {}^2P_{3/2}$$

$$^2S \rightarrow {}^2P_{1/2}$$

ويقع الحد $^3P_{\frac{3}{2}}$ اعلى قليلاً في الطاقة من $^3P_{\frac{1}{2}}$، وهكذا ينفصل الخط الطيفي الى «مزدوج»؛ وهذا هو اصل استخدام هذه الكلمة. ويمكن ملاحظة انه يجب ان نطبق قوانين الاختيار التالية على هذه الانتقالات : Δn اختياري؛ $\Delta l = \pm 1$؛ $\Delta J =$ صفر او ± 1.

---

(٨) الاستثناء هو الترتيب الالكتروني ns^1، حيث ان $L=$ صفر و $S = \frac{1}{2}$. والقيمة الوحيدة لـ J هي $+\frac{1}{2}$. (لاحظ رمز القيمة المطلقة في الحد الاخير في المعادلة ب ـ ٨).

(٩) رغم ان هناك قيمة وحيدة لـ J للحالة الارضية للهيدروجين، يكتب علماء الطيف الرمز الحدي للهيدروجين على النحو التالي $^3S_{\frac{1}{2}}$. والسبب في ذلك ان الانتقالات بين الحالات ذات تعدد الغزل المختلفة غير مسموح بها غزلياً. وهكذا فان الانتقالات من حالة فردية ذات عزل مزدوج (مثل ^1S). الى حالة ثلاثية ذات عزل غير مزدوج (^3S) غير مسموح بها. ولكن، في حالة الهيدروجين (والفلزات القلوية ايضاً) تحتوي الحالة الارضية على الكترون منفرد، ولسهولة ملاحظة اياً من الانتقالات المسموح بها وتلك التي لا يسمح بها غزلياً، يكتب علماء الطيف ^3S. ولكن نعترف بانها تسبب بعض التشويش.

وضع الرموز الحديثة — Assigning term symbols

لقد رأينا فيما سبق ان الرمز الحدي للحالة الارضية لذرة الهيدروجين هو $^2S_{\frac{1}{2}}$. ولذرة الهيليوم نجد ان L= صفر، S = صفر، J = صفر، وان الرمز الحدي للحالة الارضية هو $^1S_0$. ولذرة مثل البورون، يمكننا استخدام حقيقة ان كل غلاف او غلاف فرعي مغلق (مثلاً كذرة He) لا يساهم في الرمز الحدي. وهكذا فان كلاً من الكترونات $1s^2$ و $2s^2$ تعطي $J=S=L$ = صفر. اما الكترون $2p^1$ فله L=١، S = $\frac{1}{2}$، J = ١ ± $\frac{1}{2}$ ويعطي $^2P_{\frac{1}{2}}$ و $^2P_{\frac{3}{2}}$. واما ذرة الكربون ففيها الكترونا P وغزلهما اما مزدوج او غير مزدوج، وهكذا فإن L=٢، ١، صفر. وغزلهما اما مزدوج او غير مزدوج، وهكذا L=٢، ١، صفر. وللحصول على الحالات المناسبة لهذه الذرة نحتاج الى طريق نظامية. ولكن لاحظ انه عندما نصل ذرة النيون نحصل مرة اخرى على الرمز $^1S_0$ وبعدها نحصل مرة اخرى على $^2S_{\frac{1}{2}}$ لذرة الصوديوم، و $^1S_0$ لذرة الماغنيسيوم، ... الخ.

طريقة نظامية للحصول على الرموز الحدية — A systematic approach to term symbols

لقد بينا في الفصل ٢ (الجزء الاول) كيف يمكن جمع قيم m_l و m_s للحصول على قيم M_L و M_S لتعطي حدوداً للحالات الطيفية للذرة. فلو كان هناك الكترون او اكثر، نجد عادة من الضروري اتباع طريقة للحصول على هذه الحدود. وفيما يلي احدى هذه الطرق. يستخدم في هذه الطريقة التركيب الالكتروني p^2 لذرة الكربون.

١. جد القيم المحتملة لـ M_L و M_S، وفي حالة التركيب الالكتروني p^2، يمكن ان تحصل L على القيمة العظمى ٢ وهكذا فان M_L يمكن ان تتخذ القيم −٢، −١، صفر، +١، +٢. ويمكن للالكترونات ان تكون مزدوجة (M_S = صفر) او غير مزدوجة (M_S = +١، −١).

٢. جد التراكيب الالكترونية المسموح بها حسب مبدأ باولي. واسهل طريقة للقيام بذلك رسم عدد مجموعات افلاك p كما هو مبين في الشكل (ب − ١) (كل عمود يمثل مجموعة من ثلاثة افلاك p) وتعبأ بالالكترونات حتى نحصل على جميع الترتيبات المحتملة. ويمكن الحصول على قيمة M_L لكل ترتيب بجمع قيم m_l والحصول على M_S بجمع قيم m_s (اعطيت قيم m_s = $\frac{1}{2}$ اختياريا للالكترونات ذات الغزل العلوي). وتتألف كل حالة دقيقة من احد الاتحادات بين M_L و M_S.

٣. ضع لوحة للحالات الدقيقة: فمثلاً، الحالة الدقيقة المماثلة للعمود الاول في الشكل (ب ـ ١) لها M_L = +٢ و M_S = صفر. وهكذا، فانها تدخل في الجدول السفلي تحت هذه القيم. واحياناً تدخل قيم m_l و m_s مباشرة في الجدول[١٠]: ولكن اذا عملت التراكيب الالكترونية بدقة، لا نحتاج الى هذا. والحالات الدقيقة الخمسة عشر لـ p^2 تؤدي الى:

	M_S		
	+1	0	−1
−2		×	
−1	×	××	×
0	×	×××	×
+1	×	××	×
+2		×	

M_L =	+2	0	−2	+1	0	−1	+1	0	−1	+1	0	−1	+1	0	−1
+1	↑↓			↑	↑		↓	↓		↑	↑		↓	↓	
m_e 0		↑↓		↑		↑	↓		↓	↓		↑	↑		↓
−1			↑↓		↑	↑		↓	↓		↓	↓		↑	↑
M_S =	0	0	0	+1	+1	+1	−1	−1	−1	0	0	0	0	0	0

الجدول (ب ـ ١): الحالات الدقيقة الخمسة عشر والقيم الناتجة لـ M_L و M_S للترتيب الالكتروني $1s^2\,2s^2\,2p^2$ لذرة الكربون.

٤. قسم لوحة الحالات الدقيقة الى الحالات الذرية الملائمة. تكون كل حالة ذرية مصفوفة من الحالات الدقيقة تتألف من $2S+1$ عموداً و $2L+1$ صفاً. فمثلاً، تحتاج الحالة ^3P الى مصفوفة مقاسها ٣×٣ من الحالات الدقيقة. وتحتاج ^1D الى عمود واحد مكون من خمسة حالات دقيقة، وتحتاج ^5D الى مصفوفة مقاسها ٥×٥، ... الخ. وبالنظر الى مصفوفات الحالات الدقيقة، يكون من السهل تحديد الحالة الدقيقة الثالثة الوحيدة عندما تكون M_L= صفر و M_S= صفر؛ وهذه يجب ان تكون ^1S. والعمود المركزي M_S = صفر يزودنا بـ ^1D. وبازالة هاتين الحالتين من الجدول، يبقى لدينا مصفوفة ٣×٣ التي من الواضح انها لحالة ^3P. وهكذا فان حالات الكربون الذرية هي: ^1S، ^1D، ^3P.[١١]

(١٠) للتأكد بان جميع الحالات الدقيقة قد كتبت، فان العدد الكلي، N، للحالات الدقيقة يمكن الحصول عليه من المعادلة التالية، $N = \dfrac{(n_o \times n_e)!}{n_e! \times [n_e(n_o-1)]!}$ حيث n_o عدد الافلاك و ne عدد الالكترونات.

(١١) لمناقشات وطرق بديلة انظر: K. E. Hyde, *J. Chem. Educ.*, **52**, 87 (1975); J. H. Wise, *ibid.*, 53, 496 (1976); and the inorganic textbooks listed on pages 851–853.

الجدول (ب ـ ١) : الحالات المتعددة للتراكيب الالكترونية المختلفة .

		M_S		
		+1	0	−1
	−2			
	−1	×	×	×
M_L	0	×	×	×
	+1	×	×	×
	+2			

الكترونات متماثلة

s^2, p^6, and d^{10}	^1S
p and p^5	^2P
p^2 and p^4	^3P, ^1D, ^1S
p^3	^4S, ^2D, ^2P
d and d^9	^2D
d^2 and d^8	^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S
d^3 and d^7	^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2D, ^2P
d^4 and d^6	^5D, ^3H, ^3G, ^3F, ^3F, ^3D, ^3P, ^3P, ^{1}I, ^1G, ^1G, ^1F, ^1D, ^1D, ^1S, ^1S
d^5	^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G, ^2G, ^2F, ^2F, ^2D, ^2D, ^2D, ^2P, ^2S

الكترونات غير متماثلة

$s\ s$	^1S, ^3S
$s\ p$	^1P, ^3P
$s\ d$	^1D, ^3D
$p\ p$	^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S
$p\ d$	^3F, ^1F, ^3D, ^1D, ^3P, ^1P
$d\ d$	^3G, ^1G, ^3F, ^1F, ^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S
$s\ s\ s$	^4S, ^2S, ^2S
$s\ s\ p$	^4P, ^2P, ^2P
$s\ p\ p$	^4D, ^2D, ^2D, ^4P, ^2P, ^2P, ^4S, ^2S, ^2S
$s\ p\ d$	^4F, ^2F, ^2F, ^4D, ^2D, ^2D, ^4P, ^2P, ^2P

المصدر : Jeff C. Davis, Jr., "Advanced Physical Chemistry: Molecules, Structure, and Spectra." Copyright © 1965, The Ronald Press Company, New York. Used with permission.

ويبين الجدول (ب ـ ١) حالات التراكيب الالكترونية المختلفة .

ومع أن صعوبة تحديد الحالات المناسبة تزداد مع زيادة عدد الالكترونات ومع ازدياد قيم L فان الطريقة المبينة أعلاه (المعروفة باسم ازدواج روسيل ـ ساندرز) يمكن استخدامها لذرات تحتوي على عدد من الالكترونات اكبر من ذرة الكربون المذكورة في المثال السابق .

وازدواج روسيل ـ ساندرز (المعروف ايضا بازدواج LS لأنه يفترض ان قيم l و s تزدوج لتعطي قيم L و S على التوالي) كافٍ عادة، خصوصاً للذرات الخفيفة . ولكن في

حالة الذرات الثقيلة ذات الشحنات النووية العالية، يحدث الازدواج بين الغزل والفلك (orbit) لكل الكترون ($j=l+s$). ويعرف الازدواج الناتج بازدواج jj. وعموماً، يفترض حدوث ازدواج LS ويناقش الانحراف في حدود التأثيرات المتبادلة للغزل ـ الفلك.

قواعد هوند Hund's rules

يمكن استخدام قواعد هوند لتحديد الحالة الارضية لذرة ما. واول قواعد هوند قاعدة التعدد الاعظم. وتنص هذه القاعدة على ان الحالة الارضية هي الحالة التي تحتوي على اكبر قيمة لـ S، أي ^3P في حالة الكربون. ومثل هذا النظام الذي يحتوي على اكبر عدد من الكترونات ذات الغزل المتشابة يكون ثابتاً بسبب طاقة التبادل الناتجة عن توزيعها الفضائي المفضل بالمقارنة مع الالكترونات المزدوجة (انظر مبدأ باولي، ص ٤٣ الجزء الاول).

L الأعلى تقع في مستوى طاقة اقل. وهكذا، فان الحالة ^1D اقل طاقة من ^1S[١٢]. والثبات الاعلى للحالات المحتوية على الكترونات مزدوجة لانتاج عزم زاوي اعظم له علاقة ايضا بالتوزيع الفضائي وحركة الالكترونات.

وتنص القاعدة الثالثة على انه في حالة الاغلفة الفرعية المملؤة باقل من نصف سعتها، فان الحالات التي لها قيم J اقل ذات طاقة أقل، ولكن للأغلفة الفرعية المملؤة باكثر من نصف سعتها، تكون الحالات الاكثر ثباتاً تلك التي لها اكبر قيم J. وبتطبيق هذه القاعدة على ذرة الكربون، نحصل على $^3P_0$ كرمز يمثل الحالة الارضية.

(١٢) لا توجد مخالفات لاستخدام قواعد هوند للحصول على الحالة الارضية الصحيحة للذرة، ولكن هناك قليل من الاستثناءات لدى استخدام هذه القواعد للحصول على تتابع الحالات المهيجة.

الملحق جـ

الوحدات و معاملات التحويل

Units and Conversion Factors

النظام العالمي للوحدات SI

وحدات SI الرئيسية

الكمية الفيزيائية	الوحدة	الرمز	
الطول	متر	م	(m)
الكتلة	كيلو غرام	كغم	(Kg)
الزمن	ثانية	ث	(s)
التيار الكهربائي	امبير	امبير	(A)
درجة الحرارة الديناميكية الحرارية	كيلفن	ك	(K)
كمية المادة	مول	مول	(mol)
الكثافة الضوئية	شمعة	شمعة	(cd)

الوحدات المشتقة الشائعة

الكيمة الفيزيائية	الوحدة	الرمز	التعريف
الذبذبة	هيرتز	Hz	s^{-1}
الطاقة	جول	J	$kg\ m^2\ s^{-2}$
القوة	نيوتن	N	$J\ m^{-1}$
الضغط	باسكال	Pa	$N\ m^{-2}$
القدرة الكهربائية	واط	W	$J\ s^{-1}$
الشحنة الكهربائية	كولوم	C	$A\ s$
فرق الجهد الكهربائي	فولت	V	$J\ A^{-1}\ s^{-1}$
المقاومة الكهربائية	اوم	Ω	$V\ A^{-1}$
السعة الكهربائية	فارادي	F	$A\ s\ V^{-1}$
الدفق المغناطيسي	ويبر	Wb	$V\ s$
التحريض (التأثير)	هنري	H	$V\ s\ A^{-1}$
كثافة الدفق المغناطيسي	تيسلا	T	$V\ s\ m^{-2}$

البادئات (prefixes)

البادئة		الرمز	اضرب في
أتو	atto	a	10^{-18}
فيمبتو	fempto	f	10^{-15}
بيكو	pico	p	10^{-12}
نانو	nano	n	10^{-9}
ميكرو	micro	μ	10^{-6}
ميللى	milli	m	10^{-3}
سنتى	centi	c	10^{-2}
ديسى	deci	d	10^{-1}
ديكا	deka	da	10
هيكتو	hecto	h	10^{2}
كيلو	kilo	k	10^{3}
ميجا	mega	M	10^{6}
جيجا	giga	G	10^{9}
تيرا	tera	T	10^{12}
بيتا	peta	P	10^{15}
إكسا	exa	E	10^{18}

الثوابت الفيزيائية الكيميائية

الشحنة الالكترونية	$e = 1{,}6021 \times 10^{-19}$ كولوم
	$= 4{,}8029 \times 10^{-10}$ وحدات الكتروستاتية
ثابت بلانك	$h = 6{,}6262 \times 10^{-34}$ جول ثانية
	$= 6{,}6262 \times 10^{-27}$ إرج ثانية
سرعة الضوء	$c = 2{,}997925 \times 10^{8}$ متر / ثانية
ثابت ريد بيرغ	$R = 1{,}097373 \times 10^{5}$ سم$^{-1}$
ثابت بولتز مان	$k = 1{,}3806 \times 10^{-23}$ جول/ كيلڤن
ثابت الغاز	$R = 8{,}3143$ جول/ كيلڤن. مول
	$= 1{,}9872$ سعر/ كيلڤن جول
	$= 8{,}2053 \times 10^{-2}$ لتر ضغط جوي/ كيلڤن مول
عدد اڤوجاورو	$NA = 6{,}022169 \times 10^{23}$ مول$^{-1}$
ثابت فارادي	$F = 9{,}6486 \times 10^{4}$ كولوم/ مول
الكتلة الالكترونية الساكنة	$m_e = 9{,}1095 \times 10^{-28}$ غم

الثوابت الفيزيائية الكيميائية (تكملة)

كتلة البروتون	m_p = ١,٦٧٢٦١٤ × 10^{-24} غم
نصف قطر بوهر	a_0 = ٥٢,٩١٧٧١٥ بيكمتر
	= ٠,٥٢٩١٧٧١٥ انجشترم
ماجنيتون بوهر	μ_B = ٩,٢٧٤٠٩٦ × 10^{-24} امبير . م^2
	= ٩,٢٧٤٠٩٦ × 10^{-21} ارج / جاوس
سماحية الفراغ	= ٨,٥٤١٨٥ × 10^{12} كولوم^2/ متر جول
باي	π = ٣,١٤١٥٩٢٦٥٣٦
قاعدة اللوغارتم الطبيعي	λ = ٢,٧١٨٢٨

معاملات التحويل

اضرب	في	لتحصل
الطول		
سم	10^{8}	انجسترم
سم	10^{7}	نانومتر
سم	10^{4}	بيكمتر
انجسترم A°	١٠٠	بيكمتر
الطاقة		
كيلو سعر / مول	٤,١٨٤	كيلو جول / مول
الكترون فولت eV	٩٦,٤٩	كيلو جول / مول
ارج	10^{-7}	جول
معكوس الطول الموجي (cm^{-1})	١,١٩٦٢ × 10^{-2}	كيلو جول / مول
كيلو جول / مول $KJ.mol^{-1}$	٨٣,٥٩	cm^{-1}
الكترون فولت eV	٢٣,٠٦	كيلو سعر / مول
العزوم القطبية		
ديباي	٣,٣٣٦ × 10^{-30}	كولوم. متر
كولوم. متر	٠,٣٠٠ × 10^{30}	ديباي
الضغط		
الضغط الجوي	١,٠١٣ × 10^{5}	باسكال
مم زئبق (تور)	١٣٣,٣	باسكال
باسكال	٩,٨٦٩ × 10^{-6}	ضغط جوي
باسكال	٧,٥٠١ × 10^{-3}	مم زئبق (تور)

القيمة مأخوذة عن: "The International System of Units," E. A. Mechtly, NASA SP-7012, National Aeronautics and Space Administration, Washington, D.C., 1969.

ملاحظـــات:

من الواضح ان وحدات SI سوف تحتل مكان الانظمة والوحدات السابقة. ولذلك فاننا سنحاول التعرف على هذا النظام ووحداته ومن الواضح ايضاً ان عملية الاستبدال سوف تأخذ زمناً، وان النشرات العملية الصادرة خلال هذه الفترة سوف تحتوي على وحدات مختلفة. وهكذا، فان المؤلف حاول ان يسلك طريقاً متوسطاً، « وذلك بذكر جميع القيم بوحدات SI، او المشتقة من SI, مع ذكر نفس القيم بالوحدات التقليدية ايضاً ».

ويعتقد المؤلف ان بهذه الطريقة يرضي الرغبات المختلفة. وبالرغم من ذلك، فان القرار الاخير يرجع للطالب، كيميائي المستقبل، الذي سوف يتعامل مع الكيلو جول، والكيلو سعر والالكترون فولت؛ والبيكمتر والنانومتـــر والانجسترم، والكولوم. متر والديباي؛ والذي من الافضل له ان يتعرف على كلٍ من هذه الوحدات.

وفيما يلي بعض المقترحات نقدمها لهؤلاء المعتادين على الوحدات القديمة والذين يحاولون التعرف على وحدات SI:

الطول، القياسات الجزيئية:

ان هذا بالتأكيد اسهل التحويلات. فأطوال الروابط بالبيكمتر اكبر تماماً بمائة مرة (١٠٠) من تلك المعطاة بالانجسترم.

الطاقات: طاقات التأين المعطاة بالكيلو جول / مول اكبر تقريباً بمائة مرة (٣,٥٪ خطأ) من القيم المعطاة بالالكترون فولت. طاقات الروابط بالكيلو جول / مول اكبر باربع مرات تقريباً (٤,٥٪خطأ) من قيمها بالكيلو سعر/ مول.

وتتعقد حسابات طاقات الشبكات البلورية (وطاقات قانون كولوم الاخرى) قليلاً بسبب ان نظام SI لا يعرف سماحية (ثابت العزل) الفراغ على انها صفر، وانما اعطى سماحية الفراغ قيمة معينة عملياً. اضافة الى ذلك، ولاسباب لسنا بحاجة لذكرها هنا، يكتب قانون كولوم على الشكل التالي:

$$E = \frac{q_1 \times q_2}{4\pi\varepsilon r}$$

ويمكن تسهيل الحسابات باشمال قيمة ε_0 و π في معامل التحويل، $١٠ \times ١,٣٨٩^{٥}$ كيلو جول. مول$^{-١}$ بيكمتر (شحنة الكترونية)$^{-٢}$ (يجب على القارىء ان يتأكد من

صحة هذا المعامل) وهو يسمح بحساب طاقة الشبكة البلورية مباشرة باستخدام الشحنات الأيونية والمسافات بالبيكمتر.

العزوم القطبية: ان الفرق بين النظامين كبير بحيث يظهر وكأنه لا توجد علاقة بينهما. رغم ذلك، وبما ان معظم جداول SI تدرج قيما كمعاملات لـ 10^{-30}، فان الطريقة التالية تسهل عملية التذكر:

للحصول على قيم SI من قيم ديباي، اقسم على ٣,٠.

الضغط: لحسن الحظ، الضغط الجوي يساوي تقريباً (١٪خطأ) 10^5 باسكال.

قراءات اضافية: قد تكون النشرات العلمية التالية مفيدة لاتباع النظام الجديد.

N. H. Davies, "SI Units for Chemists," *Chem. Brit.*, **6**, 344 (1970).

N. H. Davies, "SI Electric and Magnetic Units for Chemists," *Chem. Brit.*, **7**, 331 (1971).

R. I. Holliday, "Electrolyte Theory and S. I. Units," *J. Chem. Educ.*, **53**, 21 (1976). (Unfortunately, galley proofs apparently went astray and several of the equations contain typographical errors.)

J. I. Hoppe, "S I Units Corrected," *Chem. Brit.*, **8**, 36 (1972); "Effective Magnetic Moment," *J. Chem. Educ.*, **49**, 505 (1972).

A. C. Norris, "SI Units in Physico-Chemical Calculations," *J. Chem. Educ.*, **48**, 797 (1971).

T. I. Quickenden and R. C. Marshall, "Magnetochemistry in SI Units," *J. Chem. Educ.*, **49**, 114 (1972).

J. Shorter, "SI Units Corrected," *Chem. Brit.*, **8**, 36 (1972).

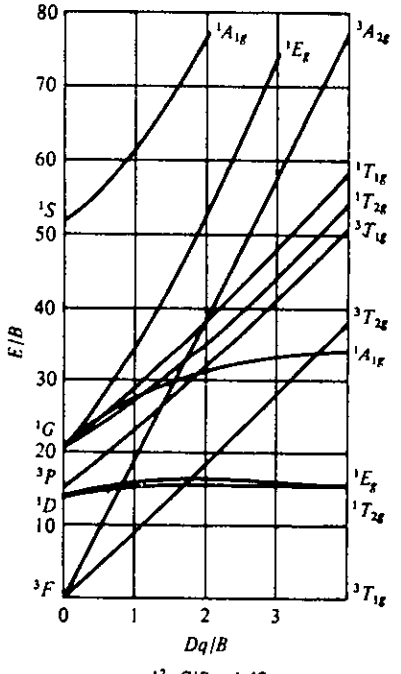
G. Socrates, "SI Units," *J. Chem. Educ.*, **46**, 710 (1969).

(الملحق د)

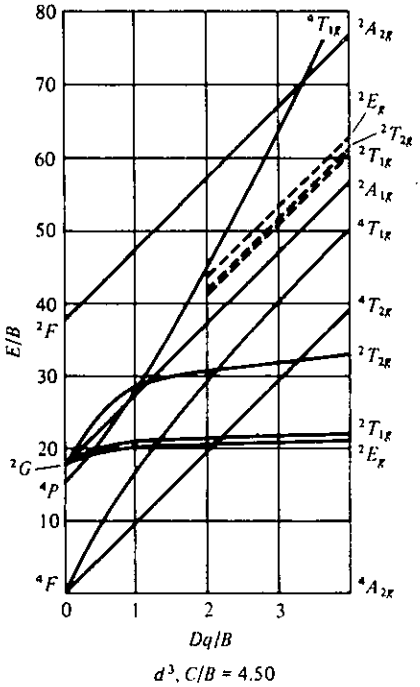
رسوم تنابي ـ سوجانو البيانية

TANABE-SUGANO DIAGRAMS

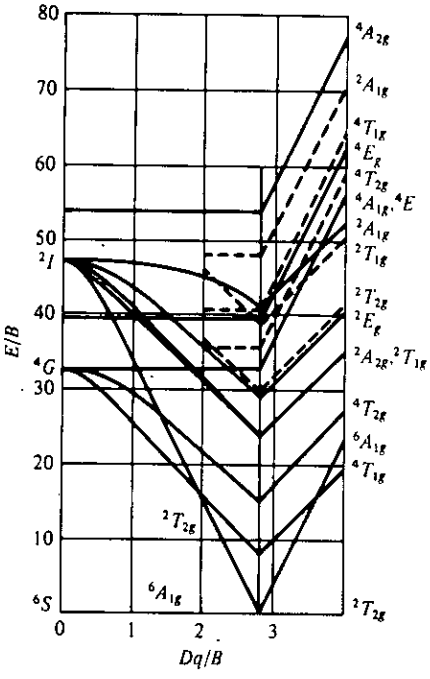
مأخوذة أصلاً من : Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc.* (*Japan*), 753, 766 (1954); these figures from B. N. Figgis, "Introduction to Ligand Fields," Wiley, New York, 1966. Reproduced by permission of John Wiley and Sons, Inc.



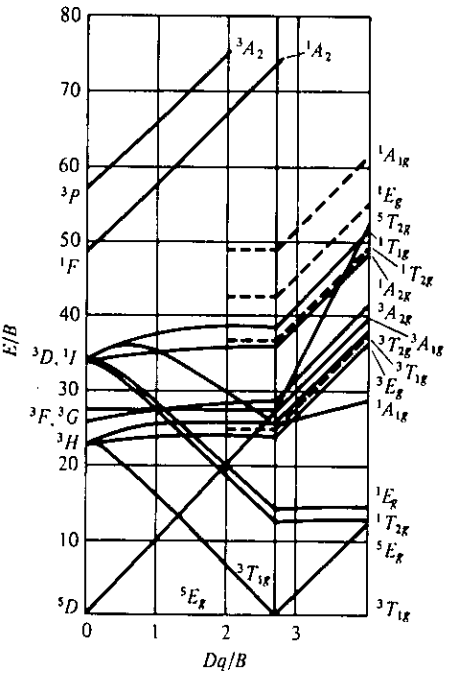
d^2, $C/B = 4.42$



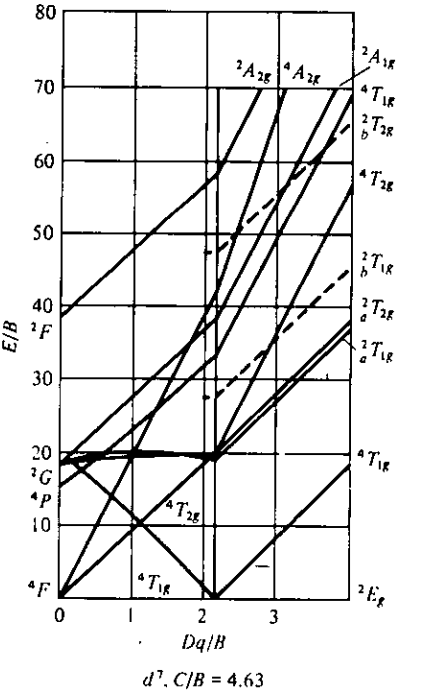
d^3, $C/B = 4.50$



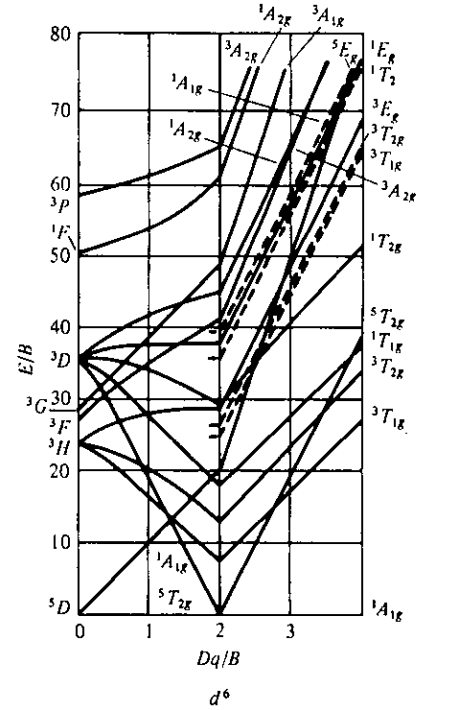
d^5, $C/B = 4.48$



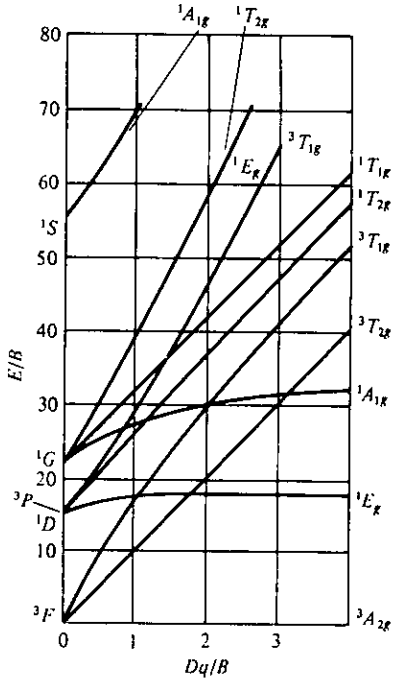
d^6, $C/B = 4.6$



d^7, $C/B = 4.63$



d^6


$^1A_{1g}$
$^1T_{2g}$
80
70
60
^1S
50
40
30
^1G
20
^3P
^1D
10
^3F
$^3T_{1g}$
^1E_g
$^1T_{1g}$
$^1T_{2g}$
$^3T_{1g}$
$^3T_{2g}$
$^1A_{1g}$
^1E_g
$^3A_{2g}$
0
1
2
3
E/B
Dq/B

d^8. $C/B = 4.71$

(الملحق هـ)

قواعد التسمية غير العضوية

The Rules of Inorganic Nomenclature

ان مقاييس التسمية في الكيمياء هي القواعد التي وضعها الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

وحيث أن هذه تمثل في الغالب تسوية للآراء المتضاربة فانها تكون أحيانا غير مقبولة كليا من قبل جميع الكيميائيين، والكيميائيون الاميريكيون يستخدمون احيانا تسميات لا تتفق مع قواعد (IUPAC). [أحدث ما نشر عن الاستعمال الاميريكي من قبل الجمعية الكيميائية الاميريكية ACS [*J.Am.Chem.,Soc.*,82,5523 (1960)].

ويجب ان لا ينظر اله هذه القواعد كأمور ثابتة، ولكنها محاولة متطورة لتوضيح طريقة التسمية. ويجب أن يفهم ان الغرض من أية مجموعه من القواعد هو منع زيادة عدد الاسماء غير المنتظمة التي اخترعت لبعض المركبات. ومع ذلك هناك بعض الأسماء الشائعة الاستعمال. فمثلا لا يؤمل أن تحل كلمة ايثانوات (ethanoate) محل كلمة اسيتات (acetate) للانيون CH_3COO^-.

وقد كانت التسمية في هذا الكتاب قريبة من تسمية IUPAC مما يتفق مع فن التعليم الجيد. فقد اتبع المؤلف قواعد IUPAC باستثناء الحالات التي يحدث فيها تضارب مباشر مع الاستعمال الاميريكي الدارج، اذ أننا لا نخدم أي غرض بتشويش الطالب باستعمال أحد أنواع التسمية في كتاب مقرر ومن ثم تشجيعه على قراءة المرجع الأصلي الذي يجد فيه تسمية مختلفة جذريا. فالهدف الرئيسي من هذا الكتاب هو توضيح الكيمياء غير العضوية اكثر مما هو الدخول في تفاصيل طرق التسمية. ولذلك كانت التسمية المتبعة بحيث تؤدي أفضل خدمة لتدريس الكيمياء غير العضوية وتساعد الطالب على قراءة المراجع الاصلية. وللمهتمين بقواعد IUPAC الرسمية، فقد أورد ملخص لها.

وتتكون محتويات هذا الملحق من مقتطفات من مقدمة التقرير العام ١٩٧١ والقواعد التي وضعتها لجنة التسمية للكيمياء غير العضوية[١]، المنبثقة عن الاتحاد الدولي للكيمياء البحته والتطبيقيه. وهي تمثل جزءا صغيرا فقط من جميع القواعد. ويستطيع القارىء المهتم أن يرجع الى الاصل لحل مشاكل معينه[٢]. وما يلي عباره عن تلخيص لتعويد

(١) "Nomenclature of Inorganic Chemistry—Definitive Rules 1970," 2nd ed., Butterworths, London, 1971; also, *Pure Appl. Chem.*, 27, 67 (1971).

(٢) سلسلة مكمله من المراجع ملاحظات على التسمية (Notes on Nomenclature) مفيده جدا في تفسير قواعد IUPAC والجوانب الاخرى في التسمية: W. C. Fernelius, K. L. Loening, and R. M. Adams, *J. Chem. Educ.*, **51**, 468, 603 (1974); **52**, 583, 793 (1975); **53**, 354, 495 (1976); **54**, 299 (1977).

القارىء على المباديء العامة في تسمية المركبات غير العضوية. وقد وضعت ملاحظات المؤلف والاضافات الأخرى بين أقواس [ ]. وما عدا ذلك عباره عن اقتباسات حرفيه للقواعد باستثناء بعض التعديلات البسيطة التي أجريت لتتفق مع الاستخدام الاميريكي (مثلا تهجئة Stoichiometry بينما هي في الانجليزية Stoicheiometry و Center بالانجليزية هي Centre الخ).

مقدمة Preamble

في أغلب الاحيان لا تظهر المبادىء العامة للتسمية في تفاصيل القواعد المعنية. والهدف من هذه المقدمة هو الاشارة الى بعض الممارسات العامة ولاعطاء أمثلة موضحة عن طرق تطبيقها.

رقم التأكسد Oxidation number

يتداخل مبدأ رقم التأكسد في نسيج الكيمياء غير العضوية بعدة طرق، بما فيها التسمية. ورقم التأكسد لأي عنصر في أية فصيلة كيميائية عبارة عن الشحنة التي ستظهر على ذرة العنصر اذا اعتبرت الالكترونات في كل رابطة من نصيب الذرة الاكثر سالبية، ومثلا: -

	أرقام التأكسد	
MnO_4^- = أيون Mn^{+7} و ٤ أيونات O^{2-}	VII = Mn	−II = O
ClO^- = أيون Cl^+ وأيون O^{2-}	I = Cl	−II = O

عدد التناسق Coordination Number

عدد التناسق لذرة مركزية في مركب عباره عن عدد الذرات المتصلة مباشرة مع الذره المركزيه. ويمكن ان تكون الذرات المتصله مشحونه أو غير مشحونه أو جزءا من أيون أو من جزيء.

وفي بعض أنواع المركبات التناسقية، يعطى للذرتين المكونتين لرابطة مزدوجة في مجموعة متصلة موقع تناسقي واحد. ويعرّف علماء البلورات العدد التناسقي للذره أو للأيون في الشبكة البلورية كعدد الجيران القريبين من هذه الذره أو هذا الأيون.

استخدام المضافات المضاعفة، الاقواس ( )، الارقام والاحرف

Use of Multiplying Affixes, Enclosing Marks, Numbers and Letters

تستخدم في التسمية الكيميائية مضافات مضاعفة، أرقام (عربية ورومانية) وأحرف للاشارة الى نسب الكميات والبناء.

المضافات المضاعفة

Multiplying affixes

تشير المضافات المضاعفة البسيطة (أحادي) (mono)، ثنائي (di)، ثلاثي (tri)، رباعي (tetra)، خماسي (Penta)، سداسي (hexa)، ثماني (Octa)، تساعي (nona)، (ennea) عشاري (deca)، احدى عشري (undeca ، hendeca)، اثنا عشري (dodeca)..... الخ، الى: -

أ. نسب الكميات:

(أحادي) أول اوكسيد الكربون	carbon monoxide	CO
ثنائي اوكسيد الكربون	carbon dioxide	CO_2

ب. درجة الاستبدال:

ثنائي كلوروسيلان	dichlorosilane	$SiCl_2H_2$
أيون ثنائي ثيوفوسفات	dithiophosphate ion	$PO_2S_2^{3-}$

ج. عدد المجموعات المتناسقة:

رباعي أمين ثنائي كلوروكوبالت (III). $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ tetraamminedichlorocobalt(III) ion

وللمضافات المضاعفة استعمالات أخرى مختلفة في تعيين: (١) عدد الذرات المركزية المتشابهة في الحوامض التي تمثل بصيغ مكثفة وفي أنيوناتها:

حامض الفوسفوريك (الاحادي)	(mono)phosphoric acid	H_3PO_4

تشير الاقواس الى أن من الممكن حذف كلمة أحادي، حيث أنها لا تشكل جزءا من التسمية.

حامض الفوسفوريك (الثنائي)	diphosphoric acid	$H_4P_2O_7$
حامض الكبريتيك (الثلاثي)	trisulfuric acid	$H_2S_3O_{10}$

أو (٢) عدد الذرات من نفس العنصر المكوّنه لهيكل بعض الجزيئات أو الايونات: -

ثنائي سيلان Si_2H_6 disilane

أيون رباعي ثيونات $S_4O_6^{-2}$ tetrathionate ion

وقد أدخلت المضافات المضاعفة ثنائي (bis)، ثلاثي (tris)، رباعي (tetrakis)، خماسي (pentakis) أصلاً من تسمية المركبات العضوية لتشير الى مجموعة من الجذور التي تتشابه في نمط الاستبدال.

ثنائي (٢ - كلورو ايثيل أمين) $(CLCH_2CH_2)_2NH$ bis (2–chloroethyl amine)

أو لتجنب الغموض: -

ثلاثي (ديسيل) فوسفين $P(C_1^0H_{21})_3$ tris (decyl)Phosphine

واستخدام ثلاثي (ديسيل) يجنبنا أي غموض أو التباس قد يحدث مع الجذر العضوي $C_{13}H_{27}$ (tridecyl). الذي يمكن ان يستخدم له الاسم ثلاثي ديسيل (دون اقواس). وقد وسع استخدام هذه المضافات:

كلوريد رباعي (هيدروكسي ميثيل) فوسفونيوم.

$[P(CH_2OH)_4]^+CL^-$ tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium chloride

ثنائي سيانو رباعي (ميثيل ايسوسيانيد) حديد (II).

$[Fe(CN)_2(CH_3NC)_4]$ dicyanotetrakis (methyl isocyanude) iron (II)

ونرغب في الحالة الثانية تجنب أي شك حول كون المتصلة CH_3NC.

الاشارات الحاوية (الاقواس بأنواعها) Enclosing marks

تستخدم الاشارات الحاوية في الصيغ لتحوي مجموعات الذرات المتشابهة $B[N(CH_3)_2]_3$ ، $Ca_3(PO_4)_2$. وفي الأسماء تستخدم الاشارات الحاوية بشكل عام بعد ثنائي، ثلاثي... الخ، وحول كل التعبيرات المعقدة وفي أي مكان لتجنب احتمالية الغموض. وفي صيغ المركبات التناسقية تستخدم الاقواس المربعة (ذات الزوايا) لتحوي أيونا معقدا أو وحدة تناسقية متعادلة.

$$K_3[Co(C_2O_4)_3] \quad , \quad [Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$$

الأرقام Numbers

تستخدم الارقام العربية في أسماء المركبات لتشير الى ذرات السلسلة التى عليها مجموعات مستبدله أو مضافه:

٢ - كلورو رباعي سيلان $H_3Si\text{-}ClSiH\text{–}SiH_2SiH_3$ 2– chlorotetrasilane

[يشبه هذا النظام ذلك المستخدم في تسمية المركبات العضوية وسوف لا يبحث اكثر].

والارقام العربية متبوعه باشارة + أو – ومحتواه في أقواس تستخدم أيضا للاشارة الى الشحنة التي يحملها الايون الحر أو المتناسق [نظام إيوين ـ باسيت (Ewen-Basset System) . ولا يستخدم الصفر في أسماء المركبات التناسقية غير المشحونة. وأخيرا، فان الارقام العربية تستخدم أحيانا بدلا من المضافات المضاعفة.

كبريتات المنيوم بوتاسيوم ـ ١٢ ـ ماء $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

Aluminium Potassium sulfate 12–water

[بدلا من كبريتات الومنيوم بوتاسيوم اثنا عشري مائي [Pluminum Potassium sulfate dodecahydrale

سداسي بوران (١٠) B_6H_{10} Hexaborane(10)

[بدلا من سداسي بورون عشري هيدريد

[hexaboron decahydride

وتستخدم الارقام الرومانية بين أقواس لتشير الى رقم تأكسد عنصر ما (نظام ستوك Stock System). ويشير الصفر (0) الى حالة تأكسد صفرية. أما حالة التاكسد السالبة فيشار اليها باستخدام اشارة سالبة مع الرقم الروماني.

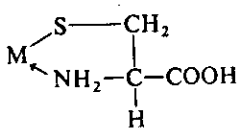
الاحرف المائلة Italic lettres

تستخدم رموز العناصر المطبوعة بخط مائل لتشير الى : ـ

أ) عنصر عليه مجموعات مستبدله في سلسلة أو حلقة غير متجانسة الذرات :

O - ميثيل هيدروكسيل أمين CH_3ONH_2 O-methyl hydroxyl amine

ب) عنصر في متصلة متناسق مع ذرة مركزيه :



S,N ـ سيستيناتو. cysteinato—*S,N* ...

جـ) وجود روابط بين ذرتي فلز :

ثنائي (μ ـ ايثيل ثيو) ثنائي (ثلاثي كربونيل حديد)

$(OC)_3Fe(C_2H_5S)_2Fe(CO)_3$ bis(μ-ethylthio)bis(tricarbonyliron)(Fe—Fe).

د) نقطة الاتصال في بعض مركبات الاضافة :

$CH_3ONH_2 \cdot BH_3$

O - ميثيل هيدروكسيل أمين (N - B) بوران. *O*-methylhydroxylamine(*N*—*B*)borane

١ ـ العناصر Elements

[هناك قائمة كاملة بالأسماء المقبولة للعناصر ، وأما أعدادها وأوزانها الذرية فهي في الملحق ز]

ويشار الى رقم الكتلة، العدد الذري، عدد الذرات وشحنة العنصر الايونية بأربع دلالات حول الرمز مواقعها كما يلي:

الدال العلوي الايسر	رقم الكتله
الدال السفلى الايسر	العدد الذري
الدال السفلى الايمن	عدد الذرات
الدال العلوي الايمن	الشحنة الايونية

٢ . صيغ المركبات وأسماؤها بشكل عام Formulae and Names OF Compounds in General

في الصيغ يوضع أولا المكون الموجب كهربائيا (كاتيون)، مثلا KCl, $CaSO_4$، وفي حالة المركبات الثنائية بين اللافلزات واتفاقا مع العاده المتبعه يوضع أولا المكون الذي يظهر أولا في السلسلة:

Rn,Xe,Kr,B,Si,C,Sb,As,P,N,H,Te,Se,S,Al,I,Br,Cl,O,F,

فمثلا: XeF_2, NH_3, H_2S, S_2Cl_2, Cl_2O, OF_2

ولا يعدل اسم المكون الموجب كهربائيا [في تكوين الاسماء المنتظمة] اما المكون السالب فسواءا كان مكونا من ذرة واحدة أو من ذرات عديدة متجانسة فان اسمه يعدل لينتهي بالمقطع ـ يد (ide -). وفي المركبات الثنائية يعدل اسم العنصر الذي يظهر متأخرا في السلسلة (المعطاه اعلاه) لينتهي بالمقطع ـ يد (ide): بلمبيد صوديوم (Sodium plumbide) كلوريد صوديوم (Sodium chloride) كبريتيد كالسيوم (Calcium sulfide) نيتريد ليثيوم (lithium nitride) سيلينيد أرسين (arsenic selenide) ارسينيد نيكل (nickel arsinide) هيدريدات بورون (boron hydrides)، كلوريد الهيدروجين (hydrogen chloride)، كبريتيد

الهيدورجين *(hydrogen sulfide)، كربيد السيليكون (silicon carbide) ثنائي كبريتيد الكربون (carbon disulfide) سداسي فلوريد الكبريت (sulfur hexafluoride) ثنائي اوكسيد الكلور (chlorine dioxide)، ثنائي فلوريد الاوكسجين* (Oxygen difluoride).

اما اذا كانت المجموعة السالبة مكونة من عدة ذرات غير متجانسة فيجب أن تنتهي بـ ـ ات (ate -). وفي بعض الحالات الخاصة تستعمل نهايات ـ يد (ide –) و ـ يت (ite -) [انظر ادناه].

وفي المركبات غير العضوية يمكن أن يشار الى الذرة المميزه في مجموعة عديدة الذرات (مثل ClO^-) أو الى الذرة المركزيه (كما في ICl_4^-). ومثل هذه المجموعة توصف بانها معقد ويطلق اسم متصلات على الذرات، الجذور، أو الجزئيات المتصله بالذره المميزه أو الذره المركزيه. وفي هذه الحالة يُكوّن اسم المعقد المشحون بشحنة سالبة من اسم العنصر المميز أو المركزي مع التعديل، بحيث تكون نهايته ـ ات (ate -) (انظر مثلا بند ٧).

ويمكن تسمية مركبات الهيدروجين الثنائية باستخدام نفس المباديء (المذكورة أعلاه) وكذلك يمكن تسمية الهيدريدات المتطايره، ما عدا هيدريدات المجموعة السابعة وهيدريدات الاوكسجين والنيتروجين، بوضع اسم العنصر متبوعا بمقطع ـ ان (ane -). واذا كان الجزيء يحتوي على اكثر من ذرة واحدة من هذا العنصر، يشار الى العدد باستخدام بادئه يونانيه مناسبة.

والاستثناءات المميزه هي: الماء، الامونيا، والهيدرازين بسبب استعمالها لفتره طويله. وكذلك يسمح باستخدام فوسفين (Phosphine)، أرسين (arsine) ستيبين (stibine) وبزموثين (bismuthine). ومع ذلك، فانه يجب ان تستعمل ـ ان (ane) لجميع الهيدريدات الجزيئية التي تحوي أكثر من ذره واحده من العنصر.

ثنائي بوران	B_2H_6 diborane
ثلاثي سيلان	Si_3H_8 trisilane
بلامبان	PbH_4 Plumbane
(بولي سلفان)	H_2S_n Polysulfane

* ان استخدام (ال) في المقطع الاخير أمر متبع ولكنه غير ضروري، اذ ان اغفاله يحفظ على الاسم صلته بالأصل.

٣ ـ اسماء الايونات والجذور Names for Ions and Radicals

تسمى الكاتيونات احادية الذرات كالعنصر المقابل، دون أي تغيير أو اضافة مقطع : ـ

أيون النحاس (I)	the copper(I) ion	Cu^+
أيون النحاس (II)	the copper(II) ion	Cu^{2+}
كاتيون اليود (I)	the iodine(I) cation	I^+

ويجب ان يطبق المبدأ السابق على الكاتيونات متعددة الذرات المقابلة لجذور لها أسماء خاصة (أدناه)، أي انه يجب استعمال هذه الاسماء دون تغيير أو اضافة مقطع (NO^+): كاتيون نيتروسيل (nitrosyl cation) ، (NO_2^+) كاتيون نيتريك (nitryl cation) .

وتكوّن أسماء الكاتيونات متعددة الذرات المشتقه من أنيونات احادية الذرات باضافة أكثر مما يلزم من البروتونات لاعطاء وحده متعادله، وذلك باضافة النهاية ـ وميوم (- onium) لأساس اسم العنصر الانيوني: فوسفونيوم (Phosphonium)، أرسونيوم (arsonium) ، سلفونيوم (Sulfonium) ، أيودونيوم (iodonium)ولكن اسم أيون NH_4^+ (أمونيوم) لا يتفق مع ما ذكر أعلاه. واما أيونات الامونيوم المستبدلة والمشتقة من القواعد النيتروجينية التي لها أسماء تنتهي بكملة أمين، فتعطي لها اسماء تُكوّن بتغيير أمين الى امونيوم . فمثلا اسم $NONH_3^+$ أيون هيدروكسيل أمونيوم (hydroxyl ammonium) . أما اذا كانت القاعدة النيتروجينيه معروفة باسم ينتهي بغير كلمة أمين، فان اسم الكاتيون يكوّن باضافة النهاية ـ ييوم (- ium) لاسم القاعدة: هيدرازنيوم (hydrazinium) ، أنيلينيوم (anilinium) ، جلايسينيوم (glycinium) ، بيريدينتوم (pyridinium) .

أما أسماء الانيونات أحادية الذرات فتتكون من اسم العنصر بوضع (يد ide -) في نهايته.

هيدريد	hydride ion	H^-
فلوريد	fluoride ion	F^-
نيتريد	nitride ion	N^{3-}
اوكسيد	oxide ion	O^{2-}

وهناك بعض الانيونات متعددة الذرات تنتهي أسماؤها بـ ـ يد (- ide) وبعضها ما يلي :

ايون أزيد	azide ion	N_3^-	أيون هيدروكسيد	hydroxide ion	OH^-
أيون إيميد	imide ion	NH^{2-}	أيون بيروكسيد	peroxide ion	O_2^{2-}
أيون أميد	amide ion	NH_2^-	أيون ثنائي سلفيد (ثنائي كبريتيد)	disulfide ion	S_2^{2-}
أيون سيانيد	cyanide ion	CN^-			
أيون اسيتليد	acetylide ion	C_2^{2-}	ايون ثلاثي يوديد	triiodide ion	I_3^-
			أيون ثنائي فلوريد هيدورجيني.	hydrogen difluoride ion	HF_2^-

ومعاملة الاوكسجين بنفس الطريقة كالمتصلات الاخرى أمر عملي جدا، ولكن جرت العادة لفترة طويلة على تجاهل اسم هذا العنصر نهائيا في الانيونات والاشاره الى وجوده وكميته بواسطة سلسلة من البوادىء وأحيانا أيضا بالمقطع ـ يت (ite -) بدل ـ ات (ate -) . والنهاية ـ هذه تستخدم لتشير الى حالة تأكسد أكثر انخفاضا.

ويمكن أن تبقى الاسماء الشائعه في الحالات التالية: ـ

كلوريت	chlorite	ClO_2^-	سلفيت (كبرتيت)	sulfite	SO_3^{2-}
هيبوكلوريت	hypochlorite	ClO^-	ثنائي سلفيت	disulfite	$S_2O_6^{2-}$
هيبوبروميت	hypobromite	BrO^-	ثنائي ثيونيت	dithionite	$S_2O_4^{2-}$
هيبو أيوديت	hypoiodite	IO^-	سيلينيت	selenite	SeO_3^{2-}
نيتريت	nitrite	NO_2^-			
هيبونيتريت	hyponitrite	$N_2O_2^{2-}$			
بيروكسونيتريت	peroxonitrite	NOO_2^-			
أرسينيت	arsenite	AsO_3^{3-}			

وبدون أي تفسير رفضت لجنة التسمية في الكيمياء غير العضوية اسم فوسفيت (Phosphite)لايون PO_3^{3-} (بينما احتفظت بالارسينيت arsenite) واستبدلت به فوسفونات (Phoaphonate) التي تستعمل في $RP(O)(OH)_2$. ومن غير المحتمل ان يوافق معظم الكيميائيين غير العضويين الاميريكيين على هذا التحسين.

وقد اطلق اسم جذر على مجموعة من الذرات تتكرر في عدد من المركبات. ولبعض الجذور الكاتيونية والمتعادلة التي تحتوي على اوكسجين أو أي شالكوجين (Chalcogens) آخر، بغض النظر عن الشحنة، أسماء خاصة تنتهي ب ـ يل yl -) ، وقد

وافقت اللجنة على الاحتفاظ ، بما يلي بصورة مؤقته :

HO	hydroxyl	هيدوركسيل	SO	sulfinyl (thionyl)	سلفنيل (ثيونيل)
CO	carbonyl	كربونيل	SO_2	sulfonyl (sulfuryl)	سلفونيل (سلفريل)
NO	nitrosyl	نيتروسيل	S_2O_5	disulfuryl	ثنائي سلفريل
NO_2	nitryl	نيتريل	SeO	seleninyl	سيلينيل
PO	phosphoryl	فوسفوريل	SeO_2	selenonyl	سيلينويل
ClO	chlorosyl	كلوروسيل	CrO_2	chromyl	كروميل
ClO_2	chloryl	كلوريل	UO_2	uranyl	يورانيل
ClO_3	perchloryl	بيركلوريل	NpO_2	neptunyl	نبتونيل

(وبنفس الطريقة للاكتينات الاخرى) (وبنفس الطريقة للهالوجينات الاخرى)

وتسمى الجذور المشابهة لما ذكر أعلاه والتي تحتوي على شالكوجينات أخرى بدلا من الاوكسجين باضافة البادئات ـ ثيو (thio -), سيلينو (seleno)....الخ.

وتعامل هذه الجذور متعددة الذرات كمكونه للجزء الموجب من المركب :

$COCl_2$	carbonyl chloride	كلوريد كربونيل
$PSCl_3$	thiophosphoryl chloride	كلوريد ثيوفوسفوريك
SO_2NH	sulfonyl (sulfuryl) imide	إيميد سلفونيل (سلفريل)

[في السابق كانت هناك شعبية اكبر للاسماء كلوريد سلفينيل وسلفونيل لدى الكيميائيين العضويين، وللاسماء ثيونيل وسلفريل لدى الكيميائيين غير العضويين]. ويجب ان يلاحظ أنه قد يكون لنفس الجذر أسماء مختلفة في الكيمياء العضوية والكيمياء غير العضوية. ويجب ان تتوافق أسماء المركبات العضوية البحته (كالمتصلات مثلا) مع التسمية في الكيمياء العضوية.

والتسمية في الكيمياء العضوية مبينه لدرجه كبيره على مخطط الاستبدال[أي استبدال ذرات أو مجموعات اخرى بذرات الهيدروجين]وهذه الاسماء المستبدله نادره جدا في الكيمياء غير العضوية، فهي تستعمل مثلا في الحالات التالية: NH_2Cl يسمى كلورامين (Chloramine) وتسمى $NHCl_2$ ثنائي كلورامين (dichloramine). وبعض الأسماء المستبدله الاخرى هي حامض فلورو وكلورو سلفونيك (floro and chloro - sulfonic acid) ... الخ. ويجب أن تستبدل هذه الاسماء ب :

حامض أميد وكبريتيك	amidosulfuric acid	NH_2SO_3H
[يسمى غالبا حامض السلفاميك]	[often called "sulfamic acid"]	
حامض فلوروكبريتيك	fluorosulfuric acid	HSO_3F
حامض كلوروكبريتيك	chlorosulfuric acid	HSO_3Cl

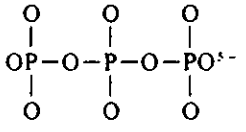
٤ . الانيونات المتعددة المتجانسة وغير المتجانسة
Iso - and Heteropolyanions

أنيونات الحوامض المتعددة المشتقة بتكاثف جزيئات الحامض الاحادي الذي يكون العنصر المميز فيه في حالة تأكسد مساوية لرقم المجموعة، هذه الانيونات تسمى بالاشارة الى عدد ذرات العنصر ببادئات رقميه يونانيه :

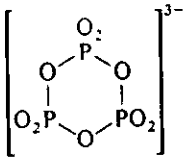
رباعي بورات ثنائي صوديوم	disodium tetraborate	$Na_2B_4O_7$
سباعي موليبدات	heptamolybdate	$Mo_7O_{24}^{6-}$

وتميز البناءات الحلقية والسلسلية المستقيمة ببادئات سايكلو *(cyclo)* وكاتينا *(catena)*، مع أن الاخيره تحذف عادة : ـ

١ . ثلاثي فوسفات — triphosphate



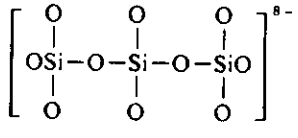
٢ . سايكلو ثلاثي فوسفات — *cyclo*-triphosphate



٣ . كاتينا بولي فوسفات — *catena*-polyphosphate

$[O(PO_3)_n]^{(n+2)-}$

٤ . ثلاثي سيليكات — trisilicate

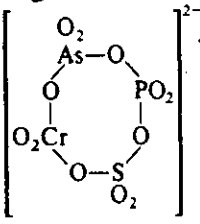


الانيونات المتعددة غير المتجانسة ذات البناء السلسلي أو الحلقي
Heteropolyanions with a chain or ring structure

تسمى الانيونات ثنائية النوى باعتبار الانيون الذي يأتي أولا في الترتيب الحرفي (حسب الحروف الانجليزيه) كمتصله الى ذرات الانيون الثاني المميزه :

فوسفاتوسلفات (−٣) phosphatosulfate(3 −) $[O_3P-O-SO_3]^{3-}$

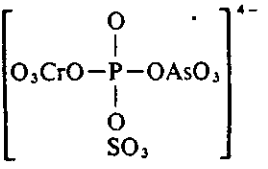
وتسمى الانيونات المتعدده غير المتجانسه الحلقيه بطريقة مشابهة لحالة البناء السلسلي، حيث تختار نقطة البداية واتجاه تعيين الوحدات حسب الترتيب الحرفي :-



cyclo-arsenatochromatosulfatophosphate (2−)

سايكلو ـ أرسيناتوكروماتو سلفاتو فوسفات (−٢)

وفي الانيونات المتعددة التي فيها ذره مركزيه واضحه تسمى الانيونات الجانبية كمتصلات مع الذره المركزيه وتوضع حسب الترتيب الحرفي :



(arsenato)(chromato)(sulfato)phosphate(4 −)

(أرسيناتو) (كروماتو) (سلفاتو) (فوسفات) (−٤)

الانيونات المتعدده غير المتجانسه المتكاثفة Condensed heteropoly anions

ان الهياكل ذات الابعاد الثلاثة ثمانية السطوح WO_6 ، MoO_6 .. الخ والتي تحيط بذرة مركزية تميز بالبادئات ڤولفرامو (wolframo) ، مولبدو (molybdo) .. الخ، فمثلا ، ڤولفرامو ـ فوسفات (تنجستو فوسفات) وليس فوسفوڤولفرامات (فوسفوتنجستات). ويشار الى عدد ذرات العنصر المميِّز ببادئات أو أرقام يونانيه :

اثنا عشري ڤولفراموفوسفات (−٣) dodecawolframophosphate(3 −) $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$

١٢ ـ ڤولفراموفوسفات (−٣) 12-wolframophosphate(3 −)

١٨ ـ مولبدوثنائي فوسفات (V) (−٦) 18-molybdodiphosphate(V)(6 −) $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$

لا يستعمل الكيميائيون الاميريكيون في الغالب الصيغة ڤولفرا بل يفضلون الصيغة تنجستو −] .

٥ . الحوامض Acids

تسمى الحوامض التي تعطي أنيونات ـ يد (- ide) (بند ٣) كمركبات هيدروجين ثنائية أو شبيهة بالثنائية، فمثلا، كلوريد الهيدروجين (hydrogen chloride)، سلفيد (كبريتيد) الهيدورجين (hydrogen sulfide) سيانيد الهيدروجين (hydrogen cyanide).

أما بالنسبة لحوامض أوكسو (oxo acids) فان الاشارات ـ وز (- ous) ـ يك (- ic) تستخدم للتمييز بين حالات التأكسد المختلفة في حالات عديده. ويحدد استخدام أسماء ـ وز بالحوامض المناظرة لانيونات ـ يت (- ite) المدرجة أعلاه.

وتستخدم البادئه هايبو (hypo) للاشارة الى حالة تأكسد أكثر انخفاضا، ويمكن أن تستخدم في الحالات التالية:

حامض هايبوكلورز	HOCl hypochlorous acid
حامض هايبونيتروز	$H_2N_2O_2$ hyponitrous acid
حامض هايبوبروموز	HoBr hypobromous acid
حامض هايبوفوسفوريك	$H_4P_2O_6$ hypophosphoric acid
حامض هايبو أيودوز	HOI hypoiodous acid

وتستخدم البادئة ـ بير (- per) للاشارة الى حالة التأكسد الاعلى وتستخدم في $HClO_4$، حامض بيركلوريك (perchloric acid) والحوامض المناظرة للعناصر الأخرى في المجموعة VII. ويجب ان لا يوسع استخدام البادئه بير ليشمل عناصر المجموعات الاخرى، فالأسماء بيرزينونات (perxenonate)، وبيروذينات (per ruthenate) غير مقبولة.

[الاسم بيرزينات (porxenate) راسخ نسبيا في المراجع الاميركية]

وتستخدم البادئات أورثو (- ortho) وميتا (- meta) للتمييز بين الحوامض التي تختلف في محتواها المائي. وقد ووفق على الاسماء التالية:

حامض ميتابوريك $(HBO_3)_n$ metaboric acid حامض اورثوبوريك H_3BO_3 orthoboric acid

حامض ميتاسليسيك $(H_2SiO_3)_n$ metasilicic acid حامض اورثوسيلسيك H_4SiO_4 orthosilicic acid

حامض ميتا فوسفوريك	$(HPO_3)_n$ metaphosphoric acid
حامض اورثوفوسفوريك	H_3PO_4 orthophosphoric acid
حامض اورثوبيريوريك	H_5IO_6 orthoperiodic acid
حامض اورثوتيللوريك	H_6TeO_6 orthotelluric acid

[لاحظ أن ازالة الماء تؤدي الى البلمره لتنشأ سلاسل وحلقات]

أسماء (بعض) حوامض أوكسو

H_3BO_3	orthoboric acid or boric acid	حامض اورثوبوريك أو حامض بوريك
H_2CO_3	carbonic acid	حامض كربونيك
HOCN	cyanic acid	حامض سيانيك
HNCO	isocyanic acid	حامض ايزوسيانيك
HONC	fulminic acid	حامض فولمنيك
H_4SiO_4	orthosilicic acid	حامض اورثوسيليسيك
$(H_2SiO_3)_n$	metasilicic acids	حوامض ميتا سليسيك
HNO_3	nitric acid	حامض نيتريك
HNO_2	nitrous acid	حامض نيتروز
H_3PO_4	orthophosphoric acid or phosphoric acid	حامض اورثوفوسفوريك أو حامض فوسفوريك
$H_4P_2O_7$	diphosphoric or pyrophosphoric acid	حامض ثنائي فوسفوريك أو بايرو فوسفوريك
$H_5P_3O_{10}$	triphosphoric acid	حامض ثلاثي فوسفوريك
$(HPO_3)_n$	metaphosphoric acids	حوامض ميتا فوسفوريك
$(HO)_2OP-PO(OH)_2$	hypophosphoric acid or diphosphoric(IV) acid	حامض هايبوفوسفوريك أو حامض ثنائي فوسفوريك
H_2SO_4	sulfuric acid	حامض كبريتيك
$H_2S_2O_7$	disulfuric acid	حامض ثنائي كبريتيك
H_2SO_5	peroxomonosulfuric acid	حامض بيروكسو احادي كبريتيك
$H_2S_2O_8$	peroxodisulfuric acid	حامض بيروكسو ثنائي كبريتيك
$H_2S_2O_3$	thiosulfuric acid	حامض ثيوكبريتيك
$H_2S_2O_6$	dithionic acid	حامض ثنائي ثيونيك
H_2SO_3	sulfurous acid	حامض كبرتيوز
$H_2S_2O_4$	dithionous acid	حامض ثنائي ثيونوز
$HClO_4$	perchloric acid	حامض بيركلوريك
$HClO_3$	chloric acid	حامض كلوريك
$HClO_2$	chlorous acid	حامض كلورز
HClO	hypochlorous acid	حامض هايبو كلوروز

٦ . مركبات الاملاح وأشباه الاملاح Salts and Salt-like compounds

الاملاح البسيطه Simple salts

تقع الاملاح البسيطة تحت التعريف الواسع للمركبات الثنائية الذي اعطى في بند ٢ . وتكوّن أسماؤها من مكوناتها الايونية (المعطاه في بند ٣) بالطريقة المبينه في بند ٢ .

الاملاح الحاويه على هيدروجين حامضى

تشكل الاسماء باضافة كلمة هيدروجيني مع بادئة رقمية عند الحاجة، كوصف يشير الى الهيدورجين الذي يمكن ان يستبدل به.

$NaHCO_3$	sodium hydrogencarbonate	كربونات صوديوم هيدروجيني
LiH_2PO_4	lithium dihydrogenphosphate	فوسفات ليثيوم ثنائي هيدروجيني
KHS	potassium hydrogensulfide	سلفيد (كبريتيد) بوتاسيوم هيدروجيني

٧ . المركبات التناسقية Coordination Compounds

جرت العادة في الصيغ ان يوضع أولا رمز الذره (الذرات). المركزية (ما عدا في الصيغ التي تكون بنائيه)، ثم تتبع المتصلات الايونية والمتعادلة وتوضع صيغة المعقد كلها داخل أقواس مربعة.

. وفي الاسماء يجب وضع الذرة (الذرات) المركزية بعد المتصلات

الاشارة الى رقم التأكسد ونسب المكونات Indication of oxidation number and proportion of constituents

تعني أسماء الوحدات التناسقية دائما باظهار الشحنة على الذرة (الايون) المركزي الذي اشتقت منه هذه الوحدة. وبما أن الشحنة على الوحدة التناسقية عبارة عن المجموع الجبري لشحنات المكونات فان المعلومات اللازمة يمكن ان توفر اما باعطاء رقم ستوك (الشحنة الشكلية على الايون المركزي أي رقم التأكسد) أو رقم أيونز ـ باسيت : ـ

$K_3[Fe(CN)_6]$	potassium hexacyanoferrate(III)	سداسي سيانو حديدات (III) بوتاسيوم
	potassium hexacyanoferrate(3−)	سداسي سيانو حديدات (−٣) بوتاسيوم
	tripotassium hexacyanoferrate	سداسي سيانو حديدات ثلاثي بوتاسيوم

سداسي سيانو حديدات (II) بوتاسيوم potassium hexacyanoferrate(II) $K_4[Fe(CN)_6]$

سداسي سيانو حديدات بوتاسيوم (٤-) potassium hexacyanoferrate(4−)

سداسي سيانو حديدات رباعي بوتاسيوم tetrapotassium hexacyanoferrate

ويمكن أن تعطى معلومات بنائية في الصيغ والاسماء باستعمال بادئات مثل (مجاور)م *(- cis)*، مضاد ض *(- trans)*، وجهي *(facial)*، قطري *(meridional)*.... الخ (انظر أدناه).

وتعطى للانيونات النهاية ـ ات (ate -)، أما الكاتيونات والجزئيات المتعادلة فلا تعطى أي نهايات مميزة.

وتدرج أسماء المتصلات حسب الترتيب الحرفي لاسمائها الانجليزية بغض النظر عن عدد كل منها. ويعامل اسم المتصلة كوحدة. ولذا فان ثنائي أمين (diammine) تدرج تحت (a) وثنائي ميثيل أمين (dimethyl amine) تحت (d)، لغاية نشر القواعد الحالية عام ١٩٧١، كانت هذه القاعدة تتطلب ادراج المتصلات السالبة أولا فمثلا: ثنائي كلورو ثنائي أمين بلاتين (II) (II) dichlorodiammine platinum وليس التسمية المقترحه ثنائي امين ثنائي كلوروبلاتين (II) (II) diamminedichloroplatinum والاستعمال القديم موجود في كثير من المراجع المذكوره.

أسماء المتصلات الانيونية، سواء غير عضوية أو عضويه، تكون نهايتها ـ و

The names of anionic ligands, whether inorganic or organic, end in-o

بشكل عام اذا انتهى اسم الانيون بـ ـ يد ide :(أو ـ يت (ite -) أو ات (ate -)، توضع و (o-) في آخر الكلمة لتعطي ـ يدو (ido -)، ـ يتو (ito -)، اتو (ato -) على التوالي وتلزم اقواس للمتصلات غير العضوية الانيونية الحاوية على بادئات رقميه مثل (ثلاثي فوسفاتو) (triphosphato) وكذلك لمشابهات اوكسو الانيونيه (ثيو) (thio -)، (سيلينو) (seleno -) (وتيللرو) (telluro -) الحاوية على اكثر من ذرة واحدة مثل (ثيوسلفاتو) (thiosulfato) وفيما يأتي أمثلة على متصلات عضوية أنيونيه مسماه بهذه الطريقه: ـ

CH_3COO^-	acetato	اسيتاتو
$(CH_3)_2N^-$	dimethylamido	ثنائي مثيل اميدو

والانيونات المدرجة أدناه لا تتبع تماما القانون المذكور أعلاه، ولكن الصور المعدلة هذه أصبحت راسخة:

Ligand المتصله		Ion الايون		
فلورو	fluoro	فلوريد	fluoride	F^-
كلورو	chloro	كلوريد	chloride	Cl^-
برومو	bromo	بروميد	bromide	Br^-
ايودو	iodo	يوديد	iodide	I^-
اوكسو	oxo	اوكسيد	oxide	O^{2-}
هيدريدو (هايدرو[٣])	hydrido (hydro)	هيدريد	hydride	H^-
هيدروكسو	hydroxo	هيدروكسيد	hydroxide	OH^-
بيروكسو	peroxo	بيروكسيد	peroxide	O_2^{2-}
سيانو	cyano	سيانيد	cyanide	CN^-

والأمثلة التالية توضح الترتيب الحرفي حيث يظهر في كل متصلة حرف غامق هو الحرف المستخدم لتقرير التتابع الحرفي (هذا الأمر ينطبق على الاسماء الانجليزية) وفي بعض المركبات يكون رقم التأكسد للذرة المركزية أو الشحنة على الايون معروفة جدا لدرجة أنه لا تكون هناك حاجة لاستعمال أي من رقم ستوك أو رقم ايونز ـ باسيت. ومع ذلك فليس من الخطأ استخدام مثل هذه الارقام وهي مدرجة هنا: ـ

رباعي نيتراتوبورات (−١) صوديوم

$Na[B(NO_3)_4]$ sodium tetranitratoborate(1−)

رباعي نيتراتوبورات (III) صوديوم

sodium tetranitratoborate(III)

خماسي كلورونيتريدواوسمات (−٢) بوتاسيوم

$K_2[OsCl_5N]$ potassium pentachloronitridoosmate(2−)

خماسي كلوروبنتريد واوسمات (VI) بوتاسيوم

potassium pentachloronitridoosmate(VI)

ايثوكسيد ثنائي أمين رباعي أمين كوبالت (+١)

$[Co(NH_2)_2(NH_3)_4]OC_2H_5$ diamidotetraamminecobalt(1+) ethoxide

(٣) تستخدم كل من هيدريدو وهايدرو للهيدروجين المتناسق ولكن التعبير الأخير منحصر عادة في مركبات البورون.

أيثوكسيد ثنائي أميدو رباعي أمين كوبالت (III)
diamidotetraamminecobalt(III) ethoxide

سلفات خاسي أمين ازيد وكوبالت (+٢)
$[CoN_3(NH_3)_5]SO_4$ pentaammineazidocobalt(2+) sulfate

سلفات خاسي أمين أزيد و كوبالت (III)
pentaammineazidocobalt(III) sulfate

ثنائي (ثيوسلفات) ارجنتات (-٣) صوديوم
$Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ sodium bis(thiosulfato)argentate(3−)

ثنائي (ثيوسلفات) أرجنتات (I) صوديوم
sodium bis(thiosulfato)argentate(I)

ثنائي أمين رباعي (أيزوثيوسياناتو) كرومات (-١) أمونيوم
$NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$ ammonium diamminetetrakis(isothiocyanato)chromate(1−

ثنائي أمين رباعي (أيزوثيوسياناتو) كرومات (III) أمونيوم
ammonium diamminetetrakis(isothiocyanato)chromate(III)

رباعي فلوروبرومات (-١) باريوم
$Ba[BrF_4]_2$ barium tetrafluorobromate(1−)

رباعي فلوربرومات (III) باريوم
barium tetrafluorobromate(III)

ومع أن الجذور الهيدروكربونية الشائعة تسلك عادة كأنيونات عندما تتصل مع الفلزات ومع أنها في الحقيقة توجد أحيانا كأيونات، الا أنه يشار الى وجودها في الوحدات التناسقية بأسماء الجذور والمعتاده مع أنها تعتبر كأنيونات عند حساب رقم التأكسد.

رباعي فينيل بورات (-١) بوتاسيوم
$K[B(C_6H_5)_4]$ potassium tetraphenylborate(1−)

رباعي فينيل بورات (III) بوتاسيوم
potassium tetraphenylborate(III)

خماسي كلورو (فينيل) أنتيمونات (−١) بوتاسيوم[٤]

$K[SbCl_5C_6H_5]$ potassium pentachloro(phenyl)antimonate(1−)

خماسي كلورو (فينيل) أنتيمونات (V) بوتاسيوم

potassium pentachloro(phenyl)antimonate(V)

اما اسم الجزيء المتناسق أو الكاتيون المتناسق فيجب استعماله دون أي تغيير. وتوضع جميع المتصلات المتعادلة بدون أقواس، (هنا: اربعة استثناءات مدرجة أدناه).

م ـ ثنائي كلورو ثنائي (ثلاثي ايثيل فوسفين) بلاتين

cis-$[PtCl_2(Et_3P)_2]$ *cis*-dichlorobis(triethylphosphine)platinum

م ـ ثنائي كلورو ثنائي (ثلاثي ايثيل فوسفين) بلاتين (II)

cis-dichlorobis(triethylphosphine)platinum(II)

ثنائي كلورو ثنائي (ميثيل) أمين) نحاس.

$[CuCl_2(CH_3NH_2)_2]$ dichlorobis(methylamine)copper

ثنائي كلورو ثنائي (ميثيل أمين) نحاس

dichlorobis(methylamine)copper(II)

رباعي (بيريدين) بلاتين (+٢) رباعي كلوروبلاتينات (−٢)

$[Pt(py)_4][PtCl_4]$ tetrakis(pyridine)platinum(2+) tetrachloroplatinate(2−)

رباعي (بيريدين) بلاتين (II) رباعي كلوروبلاتينات (II)

tetrakis(pyridine)platinum(II) tetrachloroplatinate(II)

سلفات ثلاثي (ايثلين ثنائي أمين) كوبالت (+٣)

$[Co(en)_3]_2(SO_4)_3$ tris(ethylenediamine)cobalt(3+) sulfate

سلفات ثلاثي (اثلين ثنائي أمين) كوبالت (III)

tris(ethylenediamine)cobalt(III) sulfate

ثلاثي كلورو (ايثلين) بلاتينات (−١) بوتاسيوم

$K[PtCl_3(C_2H_4)]$ potassium trichloro(ethylene)platinate(1−)

(٤) لا توضع فينيل عادة بين أقواس. وقد استخدمت الاقواس هنا لتجنب الخلط مع جذر كلوروفينيل.

ثلاثي كلورو (ايثلين) بلاتينات (II) بوتاسيوم

potassium trichloro(ethylene)platinate(II) or
potassium trichloromonoethyleneplatinate(II)

كلوريد خماسي أمين (ثنائي نيتروجين) روثينوم (+٢).

$[Ru(NH_3)_5(N_2)]Cl_2$ pentaammine(dinitrogen)ruthenium(2+) chloride

كلوريد خماسي أمين (ثنائي نيتروجين) روثنيوم (II)

pentaammine(dinitrogen)ruthenium(II) chloride

أما الماء والامونيا كمتصلات متعادلة في المعقدات التناسقية فتسمى أكوا (aqua) (سابقا أكوو aquo) وأمين (ammine) على التوالي. اما المجموعات NO، CO فانها عندما تكون متصلة مع ذرة الفلز مباشرة تسمى نيتروسيل وكربونيل على التوالي، وتعتبر متعادلة عند حساب رقم التأكسد.

كلوريد سداسي أكواكروم (+٣)

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ hexaaquachromium(3+) chloride

كلوريد سداسي أكواكروم (III)

hexaaquachromium trichloride

خماسي سيانو نيتروسيل جديدات (−٢) صوديوم

$Na_2[Fe(CN)_5NO]$ sodium pentacyanonitrosylferrate(2−)

خماسي سيانو نيتروسيل حديدات (III) صوديوم

sodium pentacyanonitrosylferrate(III)

كربونيل خماسي سيانو حديدات (−٣) بوتاسيوم

$K_3[Fe(CN)_5CO]$ potassium carbonylpentacyanoferrate(3−)

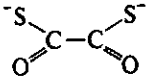
كربونيل خماسي سيانو حديدات (III) بوتاسيوم

potassium carbonylpentacyanoferrate(III)

طرق الاتصال البديله لبعض المتصلات

Alternative modes of linkage of some ligands

يمكن ان يشار الى نقاط الاتصال المختلفة لمتصله بان يضاف بعد اسم المتصلة رمز (أو رموز) بأحرف مائله للذره (أو الذرات) التي يحصل من خلالها الاتصال. ولذا فان أنيون ثنائي ثيواوكسالاتو (dithiooxalato) :



يمكن أن يتصل من خلال S أو O وغير هذه كالتالي : ـ

ثنائي ثيوأوكسالاتو *S,S* — dithiooxalato - *S,S*

ثنائي ثيوأوكسالاتو *O,O* — dithiooxalato - *O,O*

على التوالي.

وفي بعض الحالات تستخدم أسماء مختلفة لطرق الاتصال البديلة، فمثلا، ثيوسياناتو (thiocyanato) (-SCN) أو أيزوثيوسياناتو (isothiocyanato) (-NCS)

نيترو (nitro) ($-NO_2$) ونيتريتو (nitrito) (-O-NO)،

سداسي نيتروكوبالتلات (−٣) صوديوم

$Na_3[Co(NO_2)_6]$ — sodium hexanitrocobaltate(3−)

سداسي نيتروكوبالتات (III) صوديوم
sodium hexanitrocobaltate(III)

سلفات خماسي أمين نيترويتوكوبالت (+٢)

$[Co(ONO)(NH_3)_5]SO_4$ — pentaamminenitritocobalt(2+) sulfate

سلفات خماسي أمين نيتريتوكوبالت (II)
pentaamminenitritocobalt(III) sulfate

كلوريد خماسي أمين أيزوثيوسياناتو كوبالت (+٢)

$[Co(NCS)(NH_3)_5]Cl_2$ — pentaammineisothiocyanatocobalt(2+) chloride

كلوريد خماسي أمين أيزوثيوسياناتو كوبالت (III)
pentaammineisothiocyanatocobalt(III) chloride

استعمال الاختصارات
Use of abbreviations

في مراجع المركبات التناسقية تستخدم الاختصارات لأسماء المتصلات بدرجة كبيرة، خاصة في الصيغ. وهناك قائمة بالاختصارات الشائعه أدناه(قائمة IUAPC قصيره نسبيا).وهناك اختصارات اضافيه استخدمت في هذا الكتاب أو في المراجع الدارجه وقد ضمنت في القائمة التالية (بأحرف مائله). ويجب أن نلاحظ أنه غالبا ما تستخدم هذه بأحرف كبيره (مثلا EDTA) ولكنها حسب القواعد يجب ان تكتب بأحرف صغيره (edta).

الاختصار	اسم المتصله
acac	acetylacetonate ion
alan	*alanine anion*
bz	*benzene*
bdt	*benzenedithiolate anion*
benzac	*benzoylacetate ion*
Hbq	biguanide
diphos	1,2-bis(diphenylphosphino)ethane
cot	cyclooctatetraene
chxn	*1,2,trans-cyclohexanediamine*
cp	*cyclopentadienyl radical*
cptn	*1,2,trans-cyclopentanediamine*
dlm	*diallylamine*
dcta	*trans-1,2-diaminocyclohexanetetraacetate anion*
dien	diethylenetriamine
dtpa	*diethylenetriaminepentaacetate*
dsep	*diethylselenophosphate anion*
dtc	*diethylthiocarbamate anion*
dtp	*diethylthiophosphate anion*
dma	*dimethylacetamide*
dmf	*dimethylformamide*
dmg	*dimethylglyoxime anion*
dmso	*dimethylsulfoxide*
dipy	*2,2'-dipyridyl*
en	ethylenediamine
edta	ethylenediaminetetraacetic acid
etu	*ethylenethiourea*
gly	*glycine anion*
X	*halide*
fod	*1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimethyloctane-4,6-dione*
hedta	*N-hydroxyethylethylenediaminetriacetate anion*
L	*any unspecified ligand* أي متصله غير معينه
mnt	*maleonitriledithiolate anion*
tas	*methylbis(3-dimethy arsinopropyl)arsine*
nta	*nitrilotriacetate anion*
ox	oxalate dibasic anion أنيون اكسالاتو ثنائي القاعديه

اسم المتصله	الاختصار
1,10-phenanthroline	phen
o-phenylenebis(dimethylarsine)	diars
1-phosphabicyclo[2.2.2]octane	*phosph*
phthalocyanine مجموعة ذات شحنه سالبه مزدوجه	*pc*
propylenediamine (1,2-diaminopropane)	pn
pyridine	py
stilbenediamine (1,2-diphenylethylenediamine)	*stien*
2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dione	*thd*
2,2′,2″,2‴-tetrapyridyl	*tetrpy*
thenoyltrifluoroacetone	*tta*
thiourea	*tu*
toluene-3,4-dithiolate anion	*tdt*
1,2,3-triaminopropane	*tn*
2,2′,2″-triaminotriethylamine	tren
trimethylenetetramine	trien
trimethylenediamine	*trim*
2,2′,2″-tripyridyl	*tripy*
tris(3-dimethylarsinopropyl)phosphine	*tap*
urea	*ur*

اختصارات أخرى شائعة الاستعمال، تكتب غالبا بأحرف كبيره

R = *alkyl groups* مجموعات الكيل
R_f = *perfluoroalkyl groups* مجموعات بيرفلوروالكيل
Me = *methyl*
Et = *ethyl*
Pr = *propyl*
Bu = *butyl*
ϕ = *phenyl*
Ac = *acetyl*
AcO = *acetate*
M = *metal* فلز

* [IUPAC lists bipyridine and bpy but American usage is as shown.]

في هذه القوائم تكتب الاسماء بالعربية حسب تهجئتها بالانجليزية باستثناء المقاطع mono تكتب احادي، di ثنائي، tri ثلاثي..... الخ.

المعقدات التى فيها جزيئات أو مجموعات غير مشبعه

Complexes with unsaturated molecules or groups

يسبق اسم المجموعة المتصلة المقطع η. ويمكن أن تقرأ ايتا *(eta)* أو هابتو *(hapto)* (من كلمة يونانيه معناها يثبت)، F.A.Cotton,*J.AM.Chem.*,90,6230 (1968)

وعنـــدما تكون بعض ذرات المتصله، وليس كلها، في سلسلة أو حلقه، أو تكون بعض ذرات المتصله و ليس كلها، المشاركة في الروابط المزدوجه متصله بالذره المركزيه، تدخل اشاره للمواقع مثل η. وهذا يختلف نوعا ما عن اقتراح كوتون الاصلى بالاشارة الى عدد «الذرات المتصله» ولكل من النظامين ميزات. وهناك أمثله على طريقة كوتون في (فصل ١٣).

$[PtCl_2(NH_3)(C_2H_4)]$

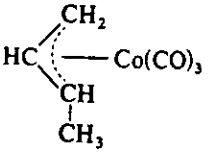
amminedichloro(η-ethylene)platinum
amminedichloro(η-ethylene)platinum(II)
أمين ثنائي كلورو (η - ايثلين) بلاتين
أمين ثنائي كلورو (η - اثيلين) بلاتين (II)

$K[PtCl_3(C_2H_4)]$

potassium trichloro(η-ethylene)platinate(1−)
potassium trichloro(η-ethylene)platinate(II)
ثلاثي كلورو (η - ايثلين) بلاتينات بوتاسيوم (١-)
ثلاثي كلورو (η - ايثلين) بلاتينات بوتاسيوم (I)

$[ReH(C_5H_5)_2]$

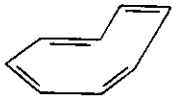
bis(η-cyclopentadienyl)hydridorhenium
bis(η-cyclopentadienyl)hydridorhenium(I)
ثنائي (η - سايكلوبنتادينيد هيدريدورينيوم
ثنائي (η - سايكلو بنتلاينيل) هيدريدورينيوم (I)



tricarbonyl(1-3-η-2-butenyl)cobalt
tricarbonyl(1-3-η-2-butenyl)cobalt(I)
ثلاثي كربونيل (١ - ٣ - η - ٢ بيوتينل) كوبالت
ثلاثي كربونيل ١ - ٣ - η - ٢ - بيوتينل) كوبالت (I)

$Fe(CO)_3$

tricarbonyl(1-4-η-cyclooctatetraene)iron
ثلاثي كربونيل (١-٤-η-سايكلواكتا تراين) حديد



$Cr(CO)_3$

tricarbonyl(1-6-η-cyclooctatetraene)chromium
ثلاثي كربونيل (١-٦-η-سايكلواكتاتراين) كروم

تصنيف المتشكلات designation of isomers

يظهر التشكل بين المركبات التناسقية بعدة طرق : ـ

(أ) ذرات مختلفة في المتصلة يحصل من خلالها التناسق مع ذره مركزيه .

(ب) تناسق متصلات متشكله .

(جـ) تبادل الايونات بين المحيط التناسقي والمحيط الايوني

(د) الترتيب الهندسي لنوعين أو أكثر من المتصلات في مجال التناسق : مضاد ، مجاور ، وجهي ، قطري .... ،

(هـ) الترتيب الكيرالي (Chiral) (غير المتماثل) للمتصلات في محيط التناسق .

(و) ظهور عدم التماثل لذره في متصله خلال عملية التناسق .

[لقد تضمن الكتاب أمثله على ما تقدم] .

مركبات بذرات أو مجموعات جسريه Compounds with bridging atoms or groups

(أ) يشار الى المجموعه الجسريه باضافة الحرف اليوناني μ بعد اسم المتصله مباشرة ويفصل الاسم عن بقية المعقد بعلامات وصل (-) .

(ب) يشار الى مجموعتين جسريتين أو أكثر من نفس النوع بثنائي ـ μ ـ (ـ μ ـ di) ... الخ .

(جـ) تدرج المجموعات الجسرية مع المجموعات الاخرى حسب الترتيب الحرفي الا اذا سمح تماثل الجزيء بأسماء أبسط باستخدام البادئات المضاعفة .

(د) عندما تكون نفس المجموعة موجوده كمجموعه جسريه وغير جسريه ، تذكر أولا كمتصله جسريه .

وهناك نوعان من المجموعات الجسرية التي تربط بين مركزي تناسق :

(١) يكون المركزان متصلين مع نفس الذره في المجموعة الجسرية .

(٢) يكون المركزان متصلين مع ذرات مختلفه في المجموعة الجسرية .

وفي النوع الاول يفضل غالبا أن يشار الى الذرة الجسرية، ويتم هذا باضافة رمز الذره بحروف مائله في آخر اسم المتصله. أما في المجموعات الجسرية من النوع الثاني فتضاف رموز جميع الذرات المتناسقه.

كلوريد ـ μ ـ هيدروكسد ثنائي (خماسي امين كروم (+٥))

$[(NH_3)_5Cr-OH-Cr(NH_3)_5]Cl_5$ μ-hydroxobis(pentaamminechromium)(5+) chloride

كلوريد ـ μ ـ هيدروكسو ثنائي [خماسي أمين كروم (III)]

μ-hydroxobis[pentaamminechromium(III)] chloride

ثلاثي ـ μ ـ كربونيل ثنائي (ثلاثي كربونيل) حديد

$[(CO)_3Fe(CO)_3Fe(CO)_3]$ tri-μ-carbonylbis(tricarbonyliron)

ثنائي (μ ـ ثنائي ميثيل سلفيد) ثنائي [ثنائي بروموبلاتين (II)]

$[Br_2Pt(SMe_2)_2PtBr_2]$ bis(μ-dimethylsulfide)bis[dibromoplatinum(II)]

المركبات ثنائية ومتعددة النوى دون مجموعات جسريه، الاتصال المباشر بين مراكز التناسق

هناك عدد من المركبات التي تحوي روابط فلز ـ فلز. وعندما تكون مثل هذه المركبات متماثلة تسمى باستخدام البادئات المضاعفة، وعندما تكون غير متماثلة، تعامل احدى الذرات المركزية ومتصلاتها، كمتصله مع المركز الآخر.

ثنائي (رباعي بروموررينات) (−٢) $[Br_4Re-ReBr_4]^{2-}$ bis(tetrabromorhenate)(2−)

ثنائي (رباعي بروموررينات) bis[tetrabromorhenate(II)]

خماسي كربونيل (رباعي كربونيل كوبالتيو) رينيوم

$[(CO)_4Co-Re(CO)_5]$ pentacarbonyl(tetracarbonylcobaltio)rhenium

ثنائي (خماسي كربونيل منغنيز) $[(CO)_5Mn-Mn(CO)_5]$

ثنائي (ثلاثي كربونيل ـ μ ـ سايكلوبنتا دينيل مولبدينوم)

$[\eta\text{-}C_5H_5(CO)_3Mo-Mo(CO)_3\text{-}\eta\text{-}C_5H_5]$ bis(tricarbonyl-η-cyclopentadienyl-molybdenum)

أيون ثنائي ـ μ ـ كلورو ـ ثنائي [ثنائي كلورو ستانيل) رودات (−٤)

$[(Cl_3Sn)_2RhCl_2Rh(SnCl_3)_2]^{4-}$ di-μ-chloro-bis[bis(trichlorostannyl) rhodate](4−) ion

أيون ثنائي ـ μ ـ كلورو ـ ثنائي [ثنائي كلوروستانيل) رودات (I)

di-μ-chloro-bis[bis(trichlorostannyl) rhodate(I)] ion

التجمعات متجانسة الذرات Homoatomic aggregates

هناك حالات عديدة لمجموعة محددة من ذرات الفلز بينها روابط مباشرة ولكنها

تكون متصلة أيضا مع بعض الذرات أو المجموعات (متصلات) اللافلزية المرتبطة بقوة مع العنقود. ويشار الى الشكل الهندسي للعنقود: ثلاثي الزاويه (مثلثي) *(triangulo)* مسطح مربع *(quadro)*، رباعي السطوح *(tetrahedro)*، ثماني السطوح *(octahedro)*... الخ. كما يشار الى طبيعة الروابط مع المتصلات بالاصطلاحات المستخدمة للروابط الجسريه والبسيطه. وتستخدم الارقام للدلاله على المواقع كما هي الحال في السلاسل المتجانسة الذرات وعناقيد البورون (انظر قواعد مركبات البورون).

$Os_3(CO)_{12}$ dodecacarbonyl-*triangulo*-triosmium

اثنا عشري كربونيل ـ مثلثي ـ ثلاثي أو سميوم

$Cs_3[Re_3Cl_{12}]$ cesium dodecachloro-*triangulo*-trirhenate(3−)

اثنا عشري كلورو ـ مثلثي ـ ثلاثي رينات (−٣) سيزيوم

tricesium dodecachloro-*triangulo*-trirhenate

اثنا عشري كلورو ـ مثلثي ـ ثلاثي رينات ثلاثي سيزيوم

B_4Cl_4 tetrachloro-*tetrahedro*-tetraboron

رباعي كلورو ـ رباعي السطوح ـ رباعي بورون

$[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$ dodeca-μ-chloro-*octahedro*-hexaniobium(2+) ion

أيون اثنا عشري ـ μ ـ كلورو ـ ثماني السطوح ـ سداسي نيوبيوم (+٢)

٨. مركبات الاضافة Addition Compounds

تغطي هذه القاعدة بعض معقدات مانح ـ مستقبل ومجموعة متنوعة من المركبات التي تكون شبكات بلورية، وهي ذات علاقة خاصة بالمركبات ذات البناء غير المؤكد، والمعلومات البنائية الجديدة تجعل في الامكان غالبا تسميتها حسب [قواعد المركبات التناسقية].

واللاحقة ـ ات (ate -) مقبولة الآن كنهاية للانيونات ويجب ان لا تستخدم لمركبات الاضافة بشكل عام. فالكحولات (alcoholates) عبارة عن أملاح الكحولات ويجب ان لا نستخدم هذا الاسم للاشارة الى الكحول المتبلور. وبطريقة مشابهه فان مركبات الاضافة الحاوية على ايثروأمونيا.... الخ يجب ان لا تسمى ايثرات (etherates) وأمونيات(ammoniates) ...الخ.

ومع هذا يجب ان نلاحظ استثناءا واحد. فحسب المعنى الشائع المقبول للنهاية ـ ات ـ يجب اعتبار هيدرات (hydrate) اسما لملح الماء، أي ما هو معروف الآن باسم هيدروكسيد، ولكن للاسم هيدرات الآن موقعاً ثابتاً كاسم لأي مركب ـ يحتوي على ماء تبلور. ويسمح باستخدامه في هذه القواعد للأشارة الى الماء المتصل بطريقة غير محدده.

ومن الأفضل حتى في هذه الحالة تجنب النهاية ـ ات باستخدام اسم «ماء» (أو ما يعادلها في اللغات الأخرى) اذا كان ذلك ممكنا.

وتكوّن أسماء مركبات الاضافة بوصل أسماء المركبات الفرديه بشرطات مع الاشارة الى عدد الجزيئات بعد الاسم باستخدام الارقام العربية مفصولة بعلامه مائله (/). وتكون مركبات البورون والماء دائما الأخيره في هذا الترتيب. وتذكر الجزيئات الاخرى بترتيب حسب زيادة عددها. وفي حالة وجود بعضها بنفس العدد تذكر حسب ترتيبها الحرفي.

كربونات صوديوم ١٠ ـ ماء	sodium carbonate 10-water
كربونات صوديوم (١/١٠)	sodium carbonate-water (1/10)
كربونات صوديوم عشري هيدرات	sodium carbonate decahydrate
سلفات المنيوم ـ سلفات بوتاسيوم ماء (١/١/٢٤)	aluminum sulfate-potassium sulfate-water (1/1/24)
كلوريد كالسيوم ـ أمونيا (١/٨)	calcium chloride-ammonia (1/8)
كلوريد المنيوم ـ إيثانول (١/٤)	aluminum chloride-ethanol (1/4)
ميثانول ـ ثلاثي فلوريد بورون (١/٢)	methanol-boron trifluoride (2/1)
أمونيا ـ ثلاثي فلوريد بورون (١/١)	ammonia-boron trifluoride (1/1)

٩. الأطوار المتبلوره بتكوينات متغيره

١٠. تعدد الأشكال poly morphism

[حذفت هذه الاجزاء لأنها لا تحتوي الا على قليل مما يتعلق مباشرة بمحتويات هذا الكتاب].

١١ . هيدريدات البورون[٥] Boron Hydrides

يسمى BH_3 بوران (borane) وهيدريدات البورون الأعلى تسمى بورانات (boranes) . ويشار الى عدد ذرات البورون في الجزيء ببادىء رقمي يوناني.

B_2H_6	diborane(6) [Fig. 14.27]	ثنائي بوران (٦) (الشكل ١٤ ـ ٢٧)
B_4H_{10}	tetraborane(10) [Fig. 14.31]	رباعي بوران (١٠) (الشكل ١٤ ـ ٣١)
B_5H_9	pentaborane(9) [Fig. 14.37]	خماسي بوران (٩) (الشكل ١٤ ـ ٣٧)
B_5H_{11}	pentaborane(11)	خماسي بوران (١١)
B_6H_{10}	hexaborane(10) [Fig. 14.35]	سداسي بوران (١٠) (الشكل ١٤ ـ ٣٥)
B_9H_{15}	nonaborane(15)	تساعي بوران (١٥)
$B_{10}H_{14}$	decaborane(14) [Fig. 14.35]	عشري بوران (١٤) (الشكل ١٤ ـ ٣٥)
$B_{20}H_{16}$	icosaborane(16)	عشريني بوران (١٦)

ويمكن اعتبار البورانات المتعدده ومشتقاتها مكونه من صنفين عامين: ـ

(١) البناءات المقفله (closed structures) (أي، بناءات لهياكل بورون متعددة السطوح لها جميعا وجوه مثلثيه) و (٢) بناءات غير مقفله (nonclosed structures). ويشار لأعضاء الصنف الاول بالبادئه مقفل *(closo)*. ويشار لبعض أعضاء المجموعة الثانية التي لها بناءات قريبه جدامن البناءات المقفله بالبادئه نيدو *(nido)* (من اللاتينيه *nidus* عش) وقد أدى الاستخدام الى التوسع في هذه التعاريف (انظر فصل ١٤).

البادئات أو المقاطع المستخدمة في التسمية غير العضوية Prefixes or Affixes used in Inorganic Noneuclature

المضافات المضاعفة Multiplying affixes

(أ) المضافات المضاعفة: ـ أحادي، ثنائي، ثلاثي، رباعي، خماسي، سداسي، سباعي، ثماني، تساعي، عشري، احدى عشري، اثنا عشري، .. الخ. وتستعمل بالوصل المباشر بدون شرطات (تستعمل الاقواس حول كل تعبير كامل استخدمت له بادئه من نوع bis، tris وان كان المقابل هو احادي، ثنائي الخ).

(٥) لقواعد البورون الموسعة انظر: *Pure Appl. Chem.*, 30, 683 (1972).

مائلة ومفصولة عن بقية الاسم بشرطات.

منشور مقلوب *(antiprismo)*: ثماني ذرات مرتبة في منشور متوازي مستطيلات مقلوب.

غير متماثل *(asym)*

كاتينا *(Cstena)*: بناء سلسلي، يستعمل غالبا للاشارة الى المواد المبلمره الخطيه.

مجاور م ـ *(cis)* مجموعتان تشغلان موقعين متجاورين، بعض الاحيان يستخدم بمعنى وجهي.

مغلق *(closo)*: قفصي أو بناء مغلق، خاصة هيكل البورون متعدد السطوح الذي تكون جميع سطوحه مثلثية.

حلقي *(Cyclo)*: بناء حلقي[٦]

اثنا عشري السطوح *(dodecahedro)*: ثماني ذرات متصله لتكون شكلا اثنا عشري السطوح وجوهه مثلثيه.

وجهي *(facial)*: ثلاث مجموعات تشغل زوايا نفس الوجه من ثماني السطوح.

سداسي السطوح *(hexahedro)*: ثماني ذرات متصله لتكون سداسي السطوح (مثلا مكعبا).

منشور سداسي *(hexaprismo)*: اثنا عشر ذره متصله لتكون منشورا سداسيا.

عشريني الوجوه *(icosohedro)*: اثنا عشرة ذرة متصلة لتكون عشريني الوجوه مثلثيا.

قطري *(meridional)*: ثلاث مجموعات في ثماني السطوح تكون واحدة منها في وضع م ـ بالنسبة للآخرين اللتين تكونان في وضع ض ـ

عشي *(nido)*: بناء شبيه بالعش، خاصة هياكل البورون القريب جدا من البناء المقفل.

ثماني السطوح *(octahedro)*: ستة ذرات متصله في ثماني السطوح.

خماسي منشوري *(pentaprismo)* عشر ذرات متصله في منشور خماسي.

(٦) سايكلو (Cyclo) مستخدمه هنا كمعدل لتبين البناء ولذا كتبت بأحرف مائله. في التسميه العضويه، تعتبر سايكلو (Cyclo) جزءا من الاسم الام ولذا لا تكتب بأحرف مائله.

مسطح مربع *(quadro)* : اربع ذرات متصله لتكون مربعا .

متماثلة Symmetrical *(sym)*

رباعي السطوح *(tetrahedro)* : اربع ذرات متصله لتكون رباعي السطوح .

مضاد ض ـ *(trans)* : مجموعتان في جهتين متضادتين من الذرة المركزية ، أي في المواقع القطبية من كرة .

مثلثي *(triangulo)*: ثلاث ذرات متصله لتكون مثلثا .

ثلاثي منشوري *(triprismo)*: ستة ذرات متصلة لتكون منشورا مثلثيا .

η : تشير الى اتصال ذرتين متجاورتين أو اكثر في مجموعة بالفلز

μ : تشير الى مجموعة تشكل جسرا بين مركزي تناسق .

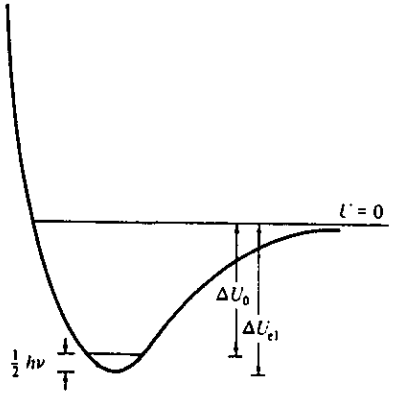
σ : تشير الى أن ذرة واحدة من المجموعة متصله مع فلز .

الملحق ٥

طاقات الروابط
وأطوال الروابط
Bond Energies and Bond Lengths

مع أن مبدأ طاقة الرابطة يبدو بسيطا من ناحية بديهية الا أنه في الواقع معقد لدرجة كبيرة عند تفحصه عن كثب. اعتبر تفكك جزيء بسيط A-B. قد يظن أن قياس الطاقة اللازمة لكسر الرابطة A-B للحصول على طاقة الرابطة مسألة بسيطة. ولسوء الحظ، فانه حتى اذا توافرت التجربة فان النتيجة لا تفسر مباشرة « كطاقات روابط » وبدون عمل اضافي. ومن ضمن العوامل التي يجب اعتبارها الطاقات الاهتزازية (Vibrational) والدورانية (rotational) والانتقالية (translational) للمتفاعلات والنواتج، طاقة نقطة الصفر، والشغل المتعلق بالضغط ـ الحجم اذا كانت الانثالبي مضمنه. وللقاريء المهتم ان يرجع الى كتب في الديناميكا الحرارية للاطلاع على مناقشة كاملة: W.E. Dasent, «Inorganic Energetics,» Penguin, Harmondsworth, England, 1970.

ويقصد فيما سيتبع اعطاء تلخيص قصير للمشكلة. اعتبر طاقة جزيء ثنائي كما هو مبين في الشكل ويمكن ان تساوي بين مبدأ طاقة الربط والفرق بين أسفل منحنى الطاقة وطاقة الذرات المنفصلة تماما (ΔU_0). ولكن نتيجة لطاقة اهتزاز الجزيء A-B عند نقطة الصفر، حتى عند درجة حرارة صفر كلفن فان الطاقة اللازمة لفصل الذرات ΔH أقل نوعا ما (بمقدار $\frac{1}{2}h\upsilon$). وطاقة نقطة الصفر اكبر ما يمكن في الجزيئات التي تكون فيها الذرات خفيفة مثل الهيدروجين (٢٥,٩) كيلو جول/مول، ٦,٢ كيلو سعر / مول في H_2) وأقل نوعا ما في الجزيئات الحاوية على ذرات أثقل.



وهناك فرق مماثل بين تقديرين لمسافة الربط في جزيء A-B أحدها r_e يقابل ادنى نقطة في منحنى الطاقة والمسافة (انظر الشكل). والثاني r_0 يمثل معدل المسافة في جزيء

يهتز وله طاقة عند نقطة الصفر. وبما أن المنحنى ليس من نوع (parabolic) فان القيمتين غير متشابهتين.

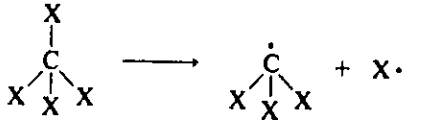
واذا كان التفكك يحدث عند درجة حرارة T مختلفة عن صفر كلڤن فان الطاقة اللازمة للتفكك يجب ان تتضمن كمية كافية لتعطي الذرات المتصلة طاقة انتقالية عند درجة الحراره هذه $(\frac{3}{2}\ RT)$. وتعوض عن هذا جزئيا الطاقة الانتقالية والدورانية والاهتزازية للجزيء AB عند درجة حرارة T (٦,٣ كيلو جول / مول ١,٥ كيلو سعر / مول للهيدروجين عند درجة حرارة ٢٩٨ كلڤن). والفرق بين طاقة التفكك عند ٢٩٨ K ΔU_{298} وعند صفر K صغيرة جدا (~)١ كيلو جول/ مول، ١/٤ كيلو سعر / مول للهيدروجين). وعموما فان الكمية التي يمكن الحصول عليها تجريبيا هي الانثالبي. وانثالبي التفكك عند درجة حرارة معينة تختلف عن طاقة التفكك بشغل $P\Delta V$ ~ ٢,٥ كيلو جول/ مول، ٦٠٠ سعر / مول عند درجة حرارة الغرفة وبعض الامثلة على الكميات المختلفة للهيدروجين هي: -

	ΔU_{el}	ΔU_0	ΔU_{298}	ΔH_{298}
	٤٥٨	١٤٣٢	٤٣٣,٢١	١٠٤,١٩
$H_2 \rightarrow 2H$	١٠٩,٥	١٠٣,٥	١٠٣,٥٤	٤٣٥,٩٣

وبما أن القيم الثلاث الاخيرة، التي تعطى غالبا كطاقات ربط تختلف بمقدار بسيط، فانه يمكن اهمال الفرق الا في العمل الدقيق جدا. أما الطاقة الالكترونية، ΔU_{el}، فهي مهمة أساسا لعلاقتها بنظرية الربط حيث أنها كمية لا يمكن الوصول اليها تجريبيا. وهناك كمية ثانية من نفس النوع هي « طاقة الربط الذاتية » (intrinsic bond energy) التي تساوي الفرق في الطاقة بين الذرات في الجزيء والذرات المنفصلة في حالة التكافؤ، أي عندما تكون جميع الذرات في نفس الحالة (بالنسبة للغزل والتهجين) كما في الجزيء. وهي مقياس لقوة الربط عند اهمال جميع العوامل الاخرى باستثناء تجميع الذرات التي تكون في حالة التكافؤ. انظر مناقشة التهجين في الميثان (الفصل ٤، الجزء الأول) وفي: C.A. Coulson, «Valence,» 2nd ed., Oxford University Press, London, 1961, pp. 205-208.

وتصبح الحالة أكثر تعقيدا في الجزيئات متعددة الذرات. فالطاقة المهمة بالنسبة للكيميائيين هي على العموم تلك المتعلقة بكسر الرابطة بدون أي تغيير في أجزاء الجزيء المتبقية. فمثلا، اذا كنا مهتمين بطاقات الروابط في CH_4 أو CF_4، فاننا

نرغب في معرفة طاقة التفاعل:



وبشكل عام فانه لا يلاحظ وجود الفصيلة CX_3 التي تكون تقريبا رباعية السطوح. وفي حالة CF_3. وجد جزيء هرمي يقترب من هذا الترتيب ولكن في حالة CH_3. فان الفصيلة الناتجة مسطحه التهجين فيها sp^2 بدلا من sp^3. والمرتبطة بخطوات التفكك المتعددة في الميثان هي: -

$CH_4 \longrightarrow CH_3 + H$ (كيلو سعر / مول) ١٠١,٦ كيلو جول/ مول $\Delta U =$ ٤٢١,١

$CH_3 \longrightarrow CH_2 + H$ (كيلو سعر / مول) ١١٢,٣ كيلو جول/ مول $\Delta U =$ ٤٦٩,٩

$CH_2 \longrightarrow CH + H$ (كيلو سعر / مول) ٩٩,٣ كيلو جول/ مول $\Delta U =$ ٤١٥

$CH \longrightarrow C + H$ (كيلو سعر / مول) ٨٠,٠ كيلو جول/ مول $\Delta U =$ ٣٣,٧

ويمكن أن نربط الطاقة الاكبر في خطوة التفكك الثانية مع افتراض ان الربط في هجينات sp^2 المثلثية أقوى منه في هجينات sp^3. وسواء فهمنا (أو على الاقل اعتقدنا أننا نفهم) الاسباب الكامنة وراء الكميات المدرجة أعلاه أو لم نفهم، فان من الواضح ان أيا منها لا تمثل طاقة الرابطة في الميثان. ولكن حيث ان مجموع الخطوات الاربع الملاحظة تجريبيا يجب أن يساوي طاقة التفاعل غير الملاحظ (ولكنه مرغوب).

$$CH_4 \longrightarrow C + 4H$$

فان معدل الكميات الاربع (٤١١ كيلو جول/ مول، ٩٨,٣ كيلو سعر / مول) يمكن أن يعتبر كطاقة رابطة متوسطة لرابطة C-H في الميثان.

وطاقة الرابطة المتوسطة كمية مفيدة ولكن يجب أن نتذكر أنها مشتقة من جزيء معين، وقد تكون غير صحيحة تماما عند تطبيقها على جزيء آخر. ولذا يجب ان لا نستغرب اذا وجدنا ان مجموع طاقة الربط في ثنائي كلورو ميثان لا تساوي ضعف معدل طاقة الربط في الميثان مضافا اليه ضعف معدل طاقة الربط في رباعي كلوريد الكربون. فوجود روابط من أحد الانواع قد يكون له تأثير في تقوية أو اضعاف روابط من نوع آخر. وفي الحقيقة فانه لا توجد طريقة واضحة لتعيين طاقات الروابط في جزيئات مثل ثنائي كلورو ميثان بوسائل ديناميكية حرارية. وقد يكون

بالامكان تقدير مجموع جميع طاقات الروابط كما ورد أعلاه في الميثان. ولكن لتعيين طاقة كل رابطة يجب وضع افتراضات اضافية بأنه يمكن مقارنة طاقات رابطة C-H بتلك التي في الميثان مثلا. ومن ناحية أخرى، فان طاقات الروابط في الجزيئات التي تحتوي على اكثر من نوع واحد من الروابط يمكن أن تعين على أساس نوع آخر من المعلومات مثل تردد الامتطاط في اطياف الاشعة تحت الحمراء.

وأحدى المشاكل الجدية التي تعيق تعيين طاقات الروابط تظهر في حالات مثل N-N و O-O. فرابطة النيتروجين الثلاثية ورابطة الاوكسجين المزدوجة يمكن تقديرهما مباشرة من تفكك جزيئات N_2 وO_2 الغازية. ولكن للروابط المفرده لهذه العناصر مشاكل خاصة بسبب وجود عناصر أخرى دائما. فمثلا تأمل تفكك الروابط التالية المصاحبه لكسر رابطة N-N:

$N_2H_4 \longrightarrow 2NH_2$ $\quad D_0$ = ٢٤٧ كيلو جول/ مول (٥٩ كيلو سعر /مول)

$N_2F_4 \longrightarrow 2NF_2$ $\quad D_0$ = ٨٨ كيلو جول/مول (٢١ كيلو سعر /مول)

$N_2O_4 \longrightarrow 2NO_2$ $\quad D_0$ = ٥٧,٣ كيلو جول/مول (١٣,٧ كيلو سعر/ مول)

حيث لا تمثل أي من هذه القيم كسر رابطة N-N الفرضية المعزولة:

$$\cdot\dot{N}-\dot{N}\cdot \longrightarrow 2\cdot\dot{N}\cdot$$

وباستخدام طاقات روابط N - H و N-F من NH_3 و NF_3 فانه يمكن تقدير قوة رابطة N-N المتأصلة:

مجموع طاقة التذرية، N_2H_4 ١٧٠٣ كيلو جول/ مول (٤٠٧ كيلو سعر / مول) ٤ روابط N-H (مفترضة من NH_3 ١٥٤٤ كيلو جول/مول (٣٦٩ كيلو سعر / مول)

الفرق (يقابل N-N)	١٥٩ كيلو جول/مول (٣٨ كيلو سعر / مول)
مجموع طاقة التذرية، N_2F_4	١٣٠٥ كيلو جول/ مول (٣١٢ كيلو سعر / مول)
٤ روابط N-F (مفترضة من NF_3)	١١٣٤ كيلو جول/ مول (٢٧١ كيلو سعر / مول)

الفرق (يقابل N-N) ١٧٢ كيلو جول/ مول (٤١ كيلو سعر / مول)

ونتائج هذه الحسابات متطابقة لدرجة مرضية ونشعر بالثقة باعطاء قيمة لرابطة N-N مقدارها حوالي ١٦٧ كيلو جول/ مول (٤٠ كيلو سعر / مول). ويمكن الحصول على نتائج مشابهة لبيروكسيد الهيدروجين وثنائي فلوريد ثنائي اوكسجين

للحصول على تقدير لرابطة O-O مقداره ١٤٢ كيلو جول/ مول، ٣٤ كيلو سعر / مول. ومع ان حسابات روابط N-N وO-O متوافقة ذاتيا فان هناك دائما احتمال حدوث اختلافات اكبر في حالة استخدام سلسلة أوسع من المركبات. ويزيد هذا الاحتمال في الجزيئات التي يعتقد أن سالبية المجموعات البديلة فيها تؤثر على الربط بواسطة أفلاك معينة، مثلا، التداخل الذي تسببه أفلاك *d* المنتشرة. فمثلا على أساس الثبات الملاحظ، يظهر ان وجود مجموعات ذات سالبية عالية مثل C-F, CF_3 يؤدي الى تثبيت رابطة P-P بالمقارنة مع H_2P-PH_2 مع أنه لا توجد بيانات كافية لتفحص هذه الامكانية كميا.

ولا يوجد حاليا مصدر ملائم ومتطابق لطاقات الروابط. والعمل المقياس هو:

T.L. Cortell, «The Strengths of Chemical Bonds» 2nd ed., Butterworths, London, 1958,

ولكنه يعاني من نقص في البيانات الحديثة. وقد لخص داروينت (Darwent) في:

(National Burelau of Standard Publication NSRDS - NBS 31, 1970

بيانات حديثة عن طاقات التفكك ولكنه لم يضمن بعض الابحاث السابقة. والقيم المعروفة فقط للطاقة الكلية للتذرية بدلا من طاقات التفكك على مراحل. وهناك ثلاث مراجع مفيدة على النوع الاخير هي: -

L. Brewer and E. Brackett, *Chem. Rev.*, **61**, 425 (1961);
L. Brewer, G. R. Somayajulu, and E. Brackett, *Chem. Rev.*, **63**, 111 (1963); R. C. Feber, Los Alamos Report LA-3164, 1965.

وكتاب داسينت (Dasent) المذكور أعلاه يدرج أيضا قيما لطاقات بعض الروابط الشائعة.

وقد جمع الجدول (و - ١) من المصادر أعلاه وهو مرتب كما يلي: -

هيدروجين، المجموعة IA، المجموعة IIA، المجموعة IIIB، العناصر الانتقالية، المجموعة IIIA، المجموعة IVA، المجموعة VA، المجموعة VIA، المجموعة VIIA، المجموعة VIIIA. ولاحدى المجموعات (مثلا IA) تدرج المركبات حسب الترتيب التالي: الهاليدات، الشالكوجينات... الخ واذا لم يذكر غير ذلك، فان طاقات الروابط هي لمركبات تمثل حالات تأكسد مساوية لرقم المجموعة، مثل، BCl_3، SiF_4، SF_6.

والمركبات الاخرى مدرجة بين أقواس، فمثلا (PCl_3)، (TlCl) . والقيم عبارة عن طاقات التفكك لجزيئات AB ومعدل طاقات التفكك ل AB_n . وقد أعطيت لجزيئات مثل N_2H_4 قيمتين: H_2N-NH_2 تمثل طاقة التفكك الى جذري أمينو، بينما تمثل N-N (N_2H_4) طاقة رابطة N-N التقديرية في الهيدرازين والتي حصل عليها من طاقات روابط N-H تقديرية كما بين أعلاه.

جدول (و ـ ١) : طاقات الروابط وأطوالها

الرابطة	D_0		r	
	kJ mol^{-1}	$kcal^{-1}$ mol^{-1}	pm	Å
Hydrogen compounds				
H—H	**432.00 ± 0.04**	**103.25 ± 0.01**	**74.2**	**0.742**
H—F	**565 ± 4**	**135 ± 1**	**91.8**	**0.918**
H—Cl	**428.02 ± 0.42**	**102.3 ± 0.1**	**127.4**	**1.274**
H—Br	**362.3 ± 0.4**	**86.6 ± 0.1**	**140.8**	**1.408**
H—I	**294.6 ± 0.4**	**70.4 ± 0.1**	**160.8**	**1.608**
H—O	**458.8 ± 1.4**	**109.6 ± 0.4**	**96**	**0.96**
H—S	**363 ± 5**	**87 ± 1**	**134**	**1.34**
H—Se	276?	66?	**146**	**1.46**
H—Te	238?	57?	**170**	**1.7**
H—N	**386 ± 8**	**92 ± 2**	**101**	**1.01**
H—P	~322	~77	**144**	**1.44**
H—As	~247	~59	**152**	**1.52**
H—C	**411 ± 7**	**98.3 ± 0.8**	**109**	**1.09**
H—CN	**531 ± 21**	**127 ± 5**	**106.6**	**1.066**
H—Si	318	76	**148**	**1.48**
H—Ge			**153**	**1.53**
H—Sn			**170**	**1.70**
H—Pb				
H—B	389?	93?	**119**	**1.19**
H—Cu	**276 ± 8**	**66 ± 2**		
H—Ag	**230 ± 13**	**55 ± 3**		
H—Au	**285 ± 13**	**68 ± 3**		
H—Be				
H—Mg				
H—Ca				
H—Sr				
H—Ba				
H—Li	~243	~58	**159.5**	**1.595**
H—Na	197	47	**188.7**	**1.887**
H—K	180	43	**224.4**	**2.244**
H—Rb	163	39	**236.7**	**2.367**
H—Cs	176	42	**249.4**	**2.494**
مجموعة IA				
Li—Li	105	25	**267.2**	**2.672**

جدول (و - ١) (تابع)

الرابطة	D_0		r	
	kJ mol^{-1}	kcal mol^{-1}	pm	Å
Li−F	**573 ± 21**	**137 ± 5**	*154.7*	*1.547*
Li−Cl	**464 ± 13**	**111 ± 3**	*202*	*2.02*
Li−Br	**418 ± 21**	**100 ± 5**	*217.0*	*2.170*
Li−I	**347 ± 13**	**83 ± 3**	*239.2*	*2.392*
Na−Na	72.4	17.3	**307.8**	**3.078**
NaF	***477.0***	***114.0***	*184*	*1.84*
NaCl	***407.9***	***97.5***	*236.1*	*2.361*
NaBr	***362.8***	***86.7***	*250.2*	*2.502*
NaI	***304.2***	***72.7***	*271.2*	*2.712*
K_2	49.4	11.8	**392.3**	**3.923**
KF	**490 ± 21**	**117 ± 5**	*213*	*2.13*
KCl	**423 ± 8**	**101 ± 2**	*266.7*	*2.667*
KBr	**378.7 ± 8**	**90.5 ± 2**	*282.1*	*2.821*
KI	**326 ± 13**	**78 ± 3**	*304.8*	*3.048*
Rb−Rb	45.2	10.8		
Rb−F	**490 ± 21**	**117 ± 5**	*226.6*	*2.266*
Rb−Cl	**444 ± 21**	**106 ± 5**	*278.7*	*2.787*
Rb−Br	**385 ± 25**	**92 ± 6**	*294.5*	*2.945*
Rb−I	**331 ± 13**	**79 ± 3**	*317.7*	*3.177*
Cs−Cs	43.5	10.4		
Cs−F	**502 ± 42**	**120 ± 10**	*234.5*	*2.345*
Cs−Cl	**435 ± 21**	**104 ± 5**	*290.6*	*2.906*
Cs−Br	**416.3 ± 13**	**99.5 ± 3**	*307.2*	*3.072*
Cs−I	**335 ± 21**	**80 ± 5**	*331.5*	*3.315*
IIA مجموعة				
Be−Be	(208)[a]	(51)[a]		
Be−F	**632 ± 53**	**151 ± 13**	*140*	*1.40*
Be−Cl	**461 ± 63**	**110 ± 15**	*175*	*1.75*
Be−Br	724	89	*191*	*1.91*
Be−I	289	69	*210*	*2.10*
Be=O	**444 ± 21**	**106 ± 5**	*133.1*	*1.331*
Mg−Mg	(129)[a]	(31)[a]		
Mg−F	**513 ± 42**	**123 ± 10**	*177*	*1.77*
Mg−Cl	***406***	***97***	*218*	*2.18*
Mg−Br	***~339***	***~81***	*234*	*2.34*
Mg−I	***264***	***63***	*254*	*2.54*
Mg=O	**377 ± 42**	**90 ± 10**	**174.9**	**1.749**
Ca−Ca	(105)[a]	(25)[a]		
Ca−F	**550 ± 42**	**132 ± 10**	*210*	*2.10*
Ca−Cl	**429 ± 42**	**103 ± 10**	*251*	*2.51*
Ca−Br	***402***	***96***	*267*	*2.67*
Ca−I	***~326***	***~78***	*288*	*2.88*
Ca=O	**460 ± 84**	**110 ± 20**	**182.2**	**1.822**
Ca=S	**310 ± 21**	**74 ± 5**		
Sr−Sr	(84)[a]	(20)[a]		
Sr−F	**553 ± 42**	**132 ± 10**	*220*	*2.20*
Sr−Cl	***~469***	***~112***	*267*	*2.67*

جدول (و ١) (تابع)

الرابطة	D_0		r	
	kJ mol^{-1}	kcal mol^{-1}	pm	Å
Sr—Br	*405*	*97*	*282*	*2.82*
Sr—I	*~335*	*~80*	*303*	*3.03*
Sr=O	347?	83?	**192.1**	**1.921**
Sr=S	222?	53?		
Ba—F	**578 ± 42**	**138 ± 10**	*232*	*2.32*
Ba—Cl	**475 ± 21**	**114 ± 10**	*282*	*2.82*
Ba—Br	*427*	*102*	*299*	*2.99*
Ba—I	*~360*	*~86*	*320*	*3.20*
Ba=O	**561 ± 42**	**134 ± 10**	**194.0**	**1.940**
Ba—OH	**467 ± 63**	**112 ± 15**		
Ba=S	**396.2 ± 18.8**	**94.7 ± 4.5**		
مجموعة IIIB				
Sc—Sc	**108.4 ± 21**	**25.9 ± 5**		
Sc—F	*~594*	*~142*		
Sc—Cl	*460.6*	*110.1*		
Sc—Br	*391.2*	*93.5*		
Sc—I	*~322*	*~77*		
Y—Y	**156.1 ± 21**	**37.3 ± 5**		
Y—F	*~628*	*~150*		
Y—Cl	*~494*	*~118*		
Y—Br	*~431*	*~103*		
Y—I	**362.8**	**86.7**		
La—La	**241.0 ± 21**	**57.6 ± 5**		
La—F	*~657*	*~157*		
La—Cl	*513.0*	*122.6*		
La—Br	*~439*	*~105*		
La—I	*363.6*	*86.9*		

اللانثانات والاكتينات (kJ mol^{-1})

الفلز	MF_3	MCl_3	MBr_3	MI_3	MF_4	MF_5	MF_6
Ce	*~644*	*499.6*	*~431*	*~356*			
Pr	*~623*	*482.4*	*~418*	*338.5*			
Nd	*~611*	*470.7*	*~406*	*323.8*			
Pm	*~590*	*~452*	*~385*	*~305*			
Sm	*~565*	*~427*	*~360*	*~285*			
Eu	*~552*	*~414*	*~347*	*~272*			
Gd	*~619*	*~485*	*~418*	*~343*			
Tb	*~615*	*~477*	*~410*	*~339*			
Dy	*~577*	*~444*	*~377*	*~305*			
Ho	*~577*	*~444*	*~381*	*~305*			
Er	*~582*	*~448*	*~381*	*~310*			
Tm	*~548*	*~418*	*~351*	*~251*			
Yb	*~519*	*~385*	*~322*	*~251*			
Lu	*~607*	*~477*	*~410*	*~343*			

جدول (خ - ١) (تابع)

الرابطة	D_0				r		
	kJ mol^{-1}		kcal mol^{-1}		pm		Å
Th					*641.0*		
Pa							
U	*~619*	*495.4*	*424.3*	*~343*	*598.0*	*564.8*	*522.2*
Np	*~586*	*~460*	*~397*	*~326*	*~561*	*~519*	*~477*
Pu	*562.7*	*442.2*	*378.7*	*~310*	*~536*	*~485*	*~427*
Am	*~573*	*~452*	*~389*	*~318*	*~519*		

اللانثانات والاكتينات (kcal mol^{-1})

Metal	MF_3	MCl_3	MBr_3	MI_3	MF_4	MF_5	MF_6
Ce	*~154*	*119.4*	*~103*	*~85*			
Pr	*~149*	*115.3*	*~100*	*80.9*			
Nd	*~146*	*112.5*	*~97*	*77.4*			
Pm	*~141*	*~108*	*~92*	*~73*			
Sm	*~135*	*~102*	*~86*	*~68*			
Eu	*~132*	*~99*	*~83*	*~65*			
Gd	*~148*	*~116*	*~100*	*~82*			
Tb	*~147*	*~114*	*~98*	*~81*			
Dy	*~138*	*~106*	*~90*	*~73*			
Ho	*~138*	*~106*	*~91*	*~73*			
Er	*~139*	*~107*	*~91*	*~74*			
Tm	*~131*	*~100*	*~84*	*~60*			
Yb	*~124*	*~92*	*~77*	*~60*			
Lu	*~145*	*~114*	*~98*	*~82*			
Th					*153.2*		
Pa							
U	*~148*	*118.4*	*101.4*	*~82*	*143.0*	*135.0*	*124.8*
Np	*~140*	*~110*	*~95*	*~78*	*~134*	*~124*	*~114*
Pu	*134.5*	*105.7*	*90.5*	*~74*	*~128*	*~116*	*~102*
Am	*~137*	*~108*	*~93*	*~76*	*~124*		

طاقات الروابط واطوالها

الرابطة	D_0		r	
	kJ mol^{-1}	kcal mol^{-1}	pm	Å
العناصر الانتقالية				
Ti—F(TiF_4)	*584.5*	*139.7*		
Ti—Cl($TiCl_4$)	*429.3*	*102.6*	**218**	**2.18**
Ti—Cl($TiCl_3$)	*460.2*	*110.0*		
Ti—Cl($TiCl_2$)	*504.6*	*120.6*		
Ti—Br($TiBr_4$)	*366.9*	*87.7*	**231**	**2.31**
Ti—I(TiI_4)	*296.2*	*70.8*		

جدول (و ١) (تابع)

الرابطة	D_0		r	
	kJ mol^{-1}	kcal mol^{-1}	pm	Å
Zr−F	*646.8*	*154.6*		
Zr−Cl	*489.5*	*117.0*	**232**	**2.32**
Zr−Br	*423.8*	*101.3*		
Zr−I	*345.6*	*82.6*		
Hf−F	*~649.4*	*~155.2*		
Hf−Cl	*494.9*	*118.3*		
Hf−Br	*~431*	*~103*		
Hf−I	*~360*	*~86*		
Mn−F(MnF_2)	*457.7*	*109.4*		
Mn−Cl($MnCl_2$)	*392.5*	*98.8*		
Mn−Br($MnBr_2$)	*332.2*	*79.4*		
Mn−I(MnI_2)	*267.8*	*64.0*		
Fe−Fe	**156 ± 25**	**37.5 ± 6**		
Fe−F(FeF_3)	*~456*	*~109*		
Fe−F(FeF_2)	*481*	*115*		
Fe−Cl($FeCl_3$)	*341.4*	*81.6*		
Fe−Cl($FeCl_2$)	*400.0*	*95.6*		
Fe−Br($FeBr_3$)	*291.2*	*69.6*		
Fe−Br($FeBr_2$)	*339.7*	*81.2*		
Fe−I(FeI_3)	*233.5*	*55.8*		
Fe−I(FeI_2)	*279.1*	*66.7*		
Ni−Ni	**228.0 ± 2.1**	**54.5 ± 0.5**		
Ni−F(NiF_2)	*462.3*	*110.5*		
Ni−Cl($NiCl_2$)	*370.7*	*88.6*		
Ni−Br($NiBr_2$)	*312.5*	*74.7*		
Ni−I(NiI_2)	*254.8*	*60.9*		
Cu−Cu	**190.4 ± 13**	**45.5 ± 3**		
Cu−F(CuF_2)	**365 ± 38**	**88 ± 9**		
Cu−F(CuF)	*~418*	*~100*		
Cu−Cl($CuCl_2$)	*293.7*	*70.2*		
Cu−Cl(CuCl)	*360.7*	*86.2*		
Cu−Br($CuBr_2$)	*~259*	*~62*		
Cu−Br(CuBr)	*330.1*	*78.9*		
Cu−I(CuI_2)	*~192*	*~46*		
Cu−I(CuI)	~142	~34		
Ag−F(AgF_2)	~268	~64		
Ag−F(AgF)	348.9	83.4		
Ag−Cl	**314 ± 21**	**75 ± 5**	**225**	**2.25**
Ag−Br	**289 ± 42**	**69 ± 10**		
Ag−I	*256.9*	*61.4*	**254.4**	**2.544**
Au−F	*~305*	*~73*		
Au−Cl	**289 ± 63**	**69 ± 15**		
Au−Br	*~251*	*~60*		
Au−I	*~230*	*~55*		
Zn−F	*400.0*	*95.6*	**181**	**1.81**
Zn−Cl	*319.7*	*76.4*		
Zn−Br	*268.6*	*64.2*		
Zn−I	*207.5*	*49.6*		

جدول (و ١) (تابع)

الرابطة	D_0		r	
	kJ mol^{-1}	kcal mol^{-1}	pm	Å
Cd−F	*326*	*78.0*		
Cd−Cl	*280.7*	*67.1*		
Cd−Br	*242.7*	*58.0*		
Cd−I	*190.8*	*45.6*		
Hg−F	*~268*	*~64*		
Hg−Cl	*224.7*	*53.7*	**229**	**2.29**
Hg−Br	*184.9*	*44.2*	**241**	**2.41**
Hg−I	*145.6*	*34.8*	**259**	**2.59**
المجموعة IIIA				
B−B	**293 ± 21**	**70 ± 5**		
B−F	**613.1 ± 53**	**146.5 ± 13**		
B−Cl	456	109	**175**	**1.75**
B−Br	377	90		
B−I				
B−OR	536	128		
B⋯N($B_3N_3H_3Cl_3$)	445.6	106.5		
B−C	372	89		
Al−F	**583.0 ± 31**	**139.3 ± 8**		
Al−Cl	**420.7 ± 10**	**100.5 ± 2**		
Al−C	255	61		
Ga−Ga	**113 ± 17**	**27 ± 4**		
Ga−F	*~469*	*~112*	**188**	**1.88**
Ga−Cl	*354.0*	*84.6*		
Ga−Br	*301.7*	*72.1*		
Ga−I	*237.2*	*56.7*	**244**	**2.44**
In−In	**100 ± 13**	**24 ± 3**		
In−F(InF_3)	*~444*	*~106*		
In−F(InF)	**523 ± 8**	**125 ± 2**		
In−Cl($InCl_3$)	*328.0*	*78.4*		
In−Cl(InCl)	**435 ± 8**	**104 ± 2**	**240.1**	**2.401**
In−Br($InBr_3$)	*279.1*	*66.7*		
In−Br(InBr)	**406 ± 21**	**97 ± 5**	**254.3**	**2.543**
In−I(InI_3)	*225.1*	*53.8*		
In−I(InI)			**275.4**	**2.754**
Tl−F(TlF)	**439 ± 21**	**105 ± 5**		
Tl−Cl(TlCl)	**364 ± 8**	**87 ± 2**	**248.5**	**2.485**
Tl−Br(TlBr)	**326 ± 21**	**78 ± 5**		
Tl−I(TlI)	**280 ± 21**	**67 ± 5**	**281.4**	**2.814**
المجموعة IVA				
C−C	345.6	82.6	**154**	**1.54**
C=C(C_2)	**602 ± 21**	**144 ± 5**	**134**	**1.34**
C≡C	835.1	199.6	**120**	**1.20**
C−F	485	116	**135**	**1.35**
C−Cl	327.2	78.2	**177**	**1.77**
C−Br	285	68	**194**	**1.94**
C−I	213	51	**214**	**2.14**
C−O	357.7	85.5	**143**	**1.43**

جدول (و ١) (تابع)

الرابطة	D_0			
	kJ mol^{-1}	kcal mol^{-1}	pm	Å
C=O	798.9 ± 0.4	190.9 ± 0.1	120	1.20
C≡O	1071.9 ± 0.4	256.2 + 0.1	112.8	1.128
C−S	272	65	182	1.82
C=S	573 ± 21	137 ± 5	160	1.60
C−N	304.6	72.8	147	1.47
C=N	615	147		
C≡N	887	212	116	1.16
C−P	264	63	184	1.84
C−Si(SiC)	318	76	185	1.85
C−Ge($GeEt_4$)	213?	51?	194	1.94
C−Sn($SnEt_4$)	226	54	216	2.16
C−Pb($PbEt_4$)	130	31	230	2.30
Si−Si	222	53	235.2	2.352
Si−F	565	135	157	1.57
Si−Cl	381	91	202	2.02
Si−Br	310	74	216	2.16
Si−I	234	56	244	2.44
Si−O	452	108	166	1.66
Si−S	293?	70?	~200	~2.0
Ge−Ge	188	45	241	2.41
Ge=Ge	272 ± 21	65 ± 5		
Ge−F(GeF_4)	*~452*	*~108*	168	1.68
Ge−F(GeF_2)	*481*	*115*		
Ge−Cl($GeCl_4$)	*348.9*	*83.4*	210	2.10
Ge−Cl($GeCl_2$)	*~385*	*~92*		
Ge−Br($GeBr_4$)	*276.1*	*66.0*	230	2.30
Ge−Br($GeBr_2$)	*325.5*	*77.8*		
Ge−I(GeI_4)	*211.7*	*50.6*		
Ge−I(GeI_2)	*264.0*	*63.1*		
Sn−Sn	146.4	35.0		
Sn−F(SnF_4)	*~414*	*~99*		
Sn−F(SnF_2)	*~481*	*~115*		
Sn−Cl($SnCl_4$)	*323.0*	*77.2*	233	2.33
Sn−Cl($SnCl_2$)	*385.8*	*92.2*	242	2.42
Sn−Br($SnBr_4$)	*272.8*	*65.2*	246	2.46
Sn−Br($SnBr_2$)	*329.3*	*78.7*	255	2.55
Sn−I(SnI_4)	*~205*	*~49*	269	2.69
Sn−I(SnI_2)	*261.5*	*62.5*	273	2.73
Pb−F(PbF_4)	*~331*	*~79*		
Pb−F(PbF_2)	*394.1*	*94.2*		
Pb−Cl($PbCl_4$)	*~243*	*~58*		
Pb−Cl($PbCl_2$)	*303.8*	*72.6*	242	2.42
Pb−Br($PbBr_4$)	*~201*	*~48*		
Pb−Br($PbBr_2$)	*260.2*	*62.2*		
Pb−I(PbI_4)	*~142*	*~34*		
Pb−I(PbI_2)	*205.0*	*49.0*	279	2.79

جدول (و ١) (تابع)

الرابطة	D_0		r	
	kJ mol^{-1}	kcal mol^{-1}	pm	Å
VA مجموعة				
N−N(N_2H_4)	~167	~40		
H_2N-NH_2	247 ± 13	59 ± 3	145	1.45
N=N	418	100	125	1.25
N≡N	941.69 ± 0.04	225.07 ± .01	109.8	1.098
N−F	283 ± 24	68 ± 6	136	1.36
N−Cl	313	72	175	1.75
N−O	201	48	140	1.40
N=O	607	145	121	1.21
N=O	678	162	115	1.15
P−P(P_4)	201	48	221	2.21
Cl_2P-PCl_2	239	57		
P≡P	481 ± 8	115 ± 2	189.3	1.893
P−F(PF_3)	490	117	154	1.54
P−Cl(PCl_3)	326	78	203	2.03
P−Br(PBr_3)	264	63		
P−I(PI_3)	184	44		
P−O	335?	80?	163	1.63
P=O	~544	~130	~150	~1.5
P=S	~335	~80	186	1.86
As−As(As_4)	146	35	243	2.43
As≡As	380 ± 21	91 ± 5		
As−F(AsF_5)	*~406*	*~97*		
As−F(AsF_3)	*484.1*	*115.7*	171.2	1.712
As−Cl($AsCl_3$)	*321.7*	*76.9*	216.1	2.161
As−Br($AsBr_3$)	*458.2*	*61.7*	233	2.33
As−I(AsI_3)	*200.0*	*47.8*	254	2.54
As−O	301	72	178	1.78
As=O	~389	~93		
Sb−Sb(Sb_4)	121?	29?		
Sb≡Sb	295.4 ± 6.3	70.6 ± 1.5		
Sb−F(SbF_5)	*~402*	*~96*		
Sb−F(SbF_3)	*~440*	*~105*		
Sb−Cl($SbCl_5$)	*248.5*	*59.4*		
Sb−Cl($SbCl_3$)	*314.6*	*75.2*	232	2.32
Sb−Br($SbBr_5$)	*184*	*44*		
Sb−Br($SbBr_3$)	*259.8*	*62.1*	251	2.51
Sb−I(SbI_3)	*195.0*	*46.6*		
Bi≡Bi	192 ± 4	46 ± 1		
Bi−F(BiF_5)	*~297*	*~71*		
Bi−F(BiF_3)	*~393*	*~94*		
Bi−Cl($BiCl_3$)	*274.5*	*65.6*	248	2.48
Bi−Br($BiBr_3$)	*232.2*	*55.5*	263	2.63
Bi−I(BiI_3)	*168.2*	*40.2*		
VIA المجموعة				
O−O(H_2O_2)	~142	~34		
HO−OH	207.1 ± 2.1	49.5 ± 0.5	148	1.48

جدول (و ١) (تابع)

الرابطة	D_0		r	
	kJ mol^{-1}	kcal mol^{-1}	pm	Å
O=O	**493.59 ± 0.4**	**117.97 ± 0.1**	**120.7**	**1.207**
O−F	189.5	45.3	**142**	**1.42**
S−S(S_8)	226	54	**205**	**2.05**
S−S(H_2S_2)	**268 ± 21**	**64 ± 5**	**205**	**2.05**
S=S	**424.7 ± 6.3**	**101.5 ± 1.5**	**188.7**	**1.887**
S−F	284	68	**156**	**1.56**
S−Cl(S_2Cl_2)	255	61	**207**	**2.07**
S−Br(S_2Br_2)	217?	52?	**227**	**2.27**
S=S(SO)	**517.1 + 8**	**123.6 ± 2**	**149.3**	**1.493**
S⋮⋮O(SO_2)	**532.2 ± 8**	**127.2 ± 2**	**143.2**	**1.432**
S⋮⋮O(SO_3)	**468.8 ± 8**	**112.1 ± 2**	**143**	**1.43**
Se−Se(Se_6)	172	41		
Se=Se	272	65	**215.2**	**2.152**
Se−F(SeF_6)	*284.9*	*68.1*		
Se−F(SeF_4)	*~310*	*~74*		
Se−F(SeF_2)	*~351*	*~84*		
Se−Cl($SeCl_4$)	*~192*	*~46*		
Se−Cl($SeCl_2$)	*~243*	*~58*		
Se−Br($SeBr_4$)	*~151*	*~36*		
Se−Br(Se(Br_2))	*~201*	*~48*		
Se−I(SeI_2)	*~151*	*~36*		
Te−Te	(126)[a]	(30)[a]		
Te=Te	**218 ± 8**	**52 ± 2**		
Te−F(TeF_6)	*329.7*	*78.8*		
Te−F(TeF_4)	*~335*	*~80*		
Te−F(TeF_2)	*~393*	*~94*		
Te−Cl($TeCl_4$)	*310.9*	*74.3*	**233**	**2.33**
Te−Cl($TeCl_2$)	*~284*	*~68*		
Te−Br($TeBr_4$)	*~176*	*~42*	**268**	**2.68**
Te−Br($TeBr_2$)	*~243*	*~58*	**251**	**2.51**
Te−I(TeI_4)	*~121*	*~29*		
Te−I(TeI_2)	*~192*	*~46*		
المجموعة VIIA				
I−I	**148.95 ± 0.04**	**35.60 ± 0.01**	**266.6**	**2.666**
I−F(IF_7)	231.0[b]	55.2[b]	~183	~1.83
I−F(IF_5)	267.8[b]	64.0[b]	175, 186[c]	1.75, 1.86[c]
I−F(IF_3)	~272[b]	~65[b]		
I−F(IF)	**277.8 ± 4**	**66.4 ± 1**	191[c]	1.91[c]
I−Cl(ICl)	**207.9 ± 0.4**	**49.7 ± 0.1**	**232.1**	**2.321**
I−Br(IBr)	**175.3 + 0.4**	**41.9 ± 0.1**		
I−O(I−OH)	201	48		
Br−Br	**190.16 ± 0.04**	**45.45 ± 0.01**	**228.4**	**2.284**
Br−F(BrF_5)	187.0[b]	44.7[b]		
Br−F(BrF_3)	201.2[b]	48.1[b]	172, 184[d]	1.72, 1.84
Br−F(BrF)	249.4[b]	59.6[b]	**175.6**	**1.756**
Br−Cl(BrCl)	**215.9 ± 0.4**	**51.6 ± 0.1**	**213.8**	**2.138**

جدول (و ١) (تابع)

الرابطة	D_o		r	
	kJ mol^{-1}	kcal mol^{-1}	pm	Å
Br—O(Br—OH)	201	48		
Cl—Cl	**239.7 ± 0.4**	**57.3 ± 0.1**	**198.8**	**1.98**
Cl—F(ClF_5)	~142[b]	~34[b]		
Cl—F(ClF_3)	172.4[b]	41.2[b]	**169.8**	**1.69**
Cl—F(ClF)	**248.9 ± 2.1**	**59.5 ± 0.5**	**162.8**	**1.62**
Cl—O(Cl—OH)	218	52		
F—F	**154.8 ± 4**	**37.0 ± 1.0**	**141.8**	**1.41**
At—At	**115.9**	**27.7**		
Xe—F(XeF_6)	126.2[e]	30.2[e]	190[e]	1.90
Xe—F(XeF_4)	130.4[e]	31.2[e]	195[e]	1.95
Xe—F(XeF_2)	130.8[e]	31.3[e]	200[e]	2.00
Xe—O(XeO_3)	84[e]	20[e]	175[e]	1.75
Kr—F(KrF_2)	50[e]	12[e]	190[e]	1.9[e]

[a] J. E. Huheey and R. S. Evans, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 383 (1970).
[b] L. Stein, *Halogen Chemistry*, **1**, 133 (1967), V. Gutmann, Ed., Academic, New York.
[c] W. Harshberger, R. K. Bohm, and S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6466 (1967).
[d] R. D. Burbank and F. N. Beaney, Jr., *J. Chem. Phys.*, **27**, 982 (1957).
[e] J. H. Holloway, "Noble-Gas Chemistry," Methuen, London, 1968.

وقد اخذت القيم المكتوبة بالخط الغامق من داروينت وهي « تمثل تقديراته لاحسن قيمة » وكذلك عدم التأكد للطاقات اللازمة لكسر الروابط عند صفر K. اما القيم غير المتوفرة من داروينت، فقد أخذت من بريور (Brewer) وزملائه، لهاليدات الفلزات وثنائي هاليدات الفلزات (خط غامق مائل) أو من فيبر (Feber) لهاليدات العناصر الانتقالية، وهاليدات اللانثانات والاكتينات (مائلة). وتمثل هذه القيم انثالبيات التذرية عند درجة ٢٩٨°م. اما بقية القيم فقد اخذت من كوتريل (Cottreell) (الارقام العربية) ومصادر أخرى (أرقام عربية اشير الى أصلها في المراجع المدرجة في أسفل الجدول.

والهدف من الجدول هو أن يكون مرجعا سريعا لقيم صحيحة لدرجة معقولة لتستخدم في حسابات تقريبية. ولم يوضع أي جهد لتحويل القيم من ٢٩٨° الى صفر. فعلى اية حال تكون أخطاء التقديرات في احوال كثيرة أكبر من قيمة التصحيح.

ويمكن أن يدرج عدم التأكد في القيم بتدرج تنازلي (١) تلك التي تعطي عدم التأكد ± (٢) تلك التي تعطي « القيم الصحيحة » لاقرب ٠,١ أو ١ (٣) تلك المعبر عنها « بحوالي » قيمة معينة (~)، (٤) تلك التي فيها تخمين صرف، متبوعه

بعلامة سؤال. وجميع القيم تجريبية باستثناء بعض طاقات الروابط A-A غير المعروفة ولكنها قد تكون مفيدة (كما في حساب السالبيات). والتقديرات لهذه الروابط الفرضية (مثل Be - Be) مدرجة بين أقواس.

أما أطوال الروابط فمأخوذة من مصدرين أساسيين: ـ

Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions (The Chemical Society, Special Publication No. 11, 1958) and *Supplement* (Special Publication No. 18, 1965)

حيث أعطيت القيم بالخط (الغامق) ومن بريور وزملائه (الخط المائل). وكما في حالة الطاقات فان الغرض من الجدول هو أن يكون مصدرا سريعا لاطوال الروابط. وأطوال الروابط معطاه كقيم مميزة تكون صحيحة لمعظم الاغراض في حدود ±٢ بيكمترا (٠,٠٢ أنجستروم).

واذا كانت هناك أهداف خاصة أو حسابات دقيقة يجب الرجوع الى المصادر الاصلية للحصول على قيمة طاقات الروابط أو طبيعتها أو مصدرها وكذلك عدم التأكد، وطريقة التجربة والتغير في أطوال الروابط. وقد فرض ضيق المجال علينا الامتناع هنا عن وضع جداول موسعة عن معلومات من هذا النوع.

الملحق ز

نماذج رباعي السطوح،
ثماني السطوح،
واثنا عشري السطوح

Tetrahedral, Octahedral, and Icosahedral, Models

من الملائم لكثير من الاغراض أن تتوافر نماذج يساعد فحصها على اكتمال فهم شكل البناء الجزيئي والشبكي في ثلاثة اتجاهات. ولنماذج «الكرات والعصي» (ball and stick) المتوافرة على درجات مختلفة من التعقيد فوائد عندما يكون من الضروري النظر خلال البناء قيد الدراسة. أما نماذج ملء الفراغات (Space-filling models) التي نجد فيها ذرات لها أنصاف أقطار تساهمية وفان ديرڤالية، فهي مهمة جدا عندما تكون الاعتبارات الفراغية مهمة. ولكن نماذج ملء الفراغات ونماذج العصى الأخرى المعقدة باهظة الثمن نسبيا. ولكن هناك بعض التعديلات على نماذج «الكرات والعصى» تجعلها رخيصة الثمن. ومن المفيد جداأن تكون مثل هذه المجموعة متوافرة عند دراسة البناءات الجزيئية.

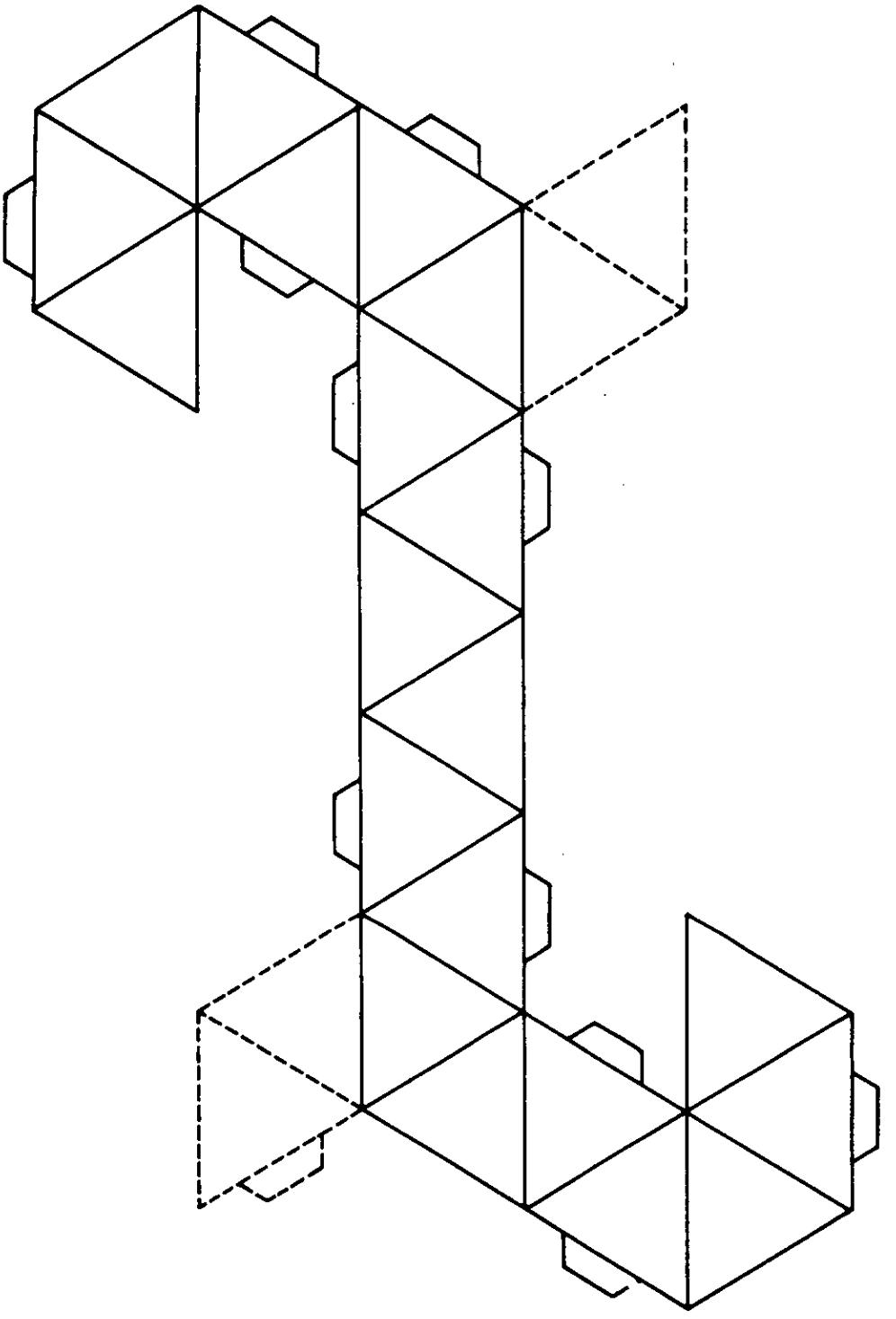
والنماذج رباعية السطوح أو ثمانية السطوح مفيده لعلاقتها بالاسئلة المتعلقة بالبناء الاساسي (مثلا، أول مرة حاولت اقناع نفسك فيها أن متشكلي CHFClBr أو $[Co(en)_3]^{+3}$ غير متطابقين في الحقيقة) واذا لم تتوافر نماذج العصى، فانه يمكن خلال دقائق بناء نماذج بسيطة من الورق. وبالاضافة الى ذلك يمكن استخدام الورق لبناء النماذج التي لها زوايا روابط غير موجودة عادة في صناديق العصى والكرات، مثلا، اثنا عشري السطوح في البورانات والكربورانات. ونماذج الورق مفيده خاصة عند الحاجة الى عدد كبير من النماذج، مثلا عند بناء نماذج للأنيونات المتعدده المتشابهة وغير المتجانسة.

ويظهر في الصفحة التالية مخطط عام يمكن استخدامه لبناء رباعي السطوح، ثماني السطوح، واثنا عشري السطوح، ويمكن اعادة انتاج هذا المخطط مرات عديدة حسب الرغبة بالتصوير والاستنساخ.

وقد اعطيت تعليمات القص فيما يأتي، ويجب ان نلاحظ أنه يمكن تغيير أماكن اللصق لجعلها ملائمة لمن يبني النموذج.

النماذج رباعية السطوح

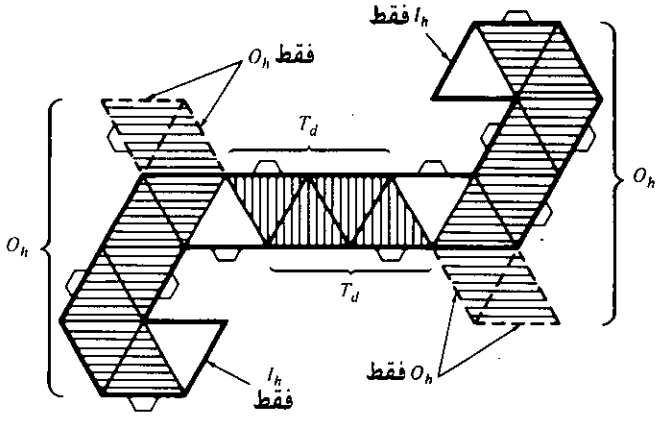
اقطع المثلثات الاربعة المحاطة بأقواس T_d والمعلمه بخطوط عمودية في الرسم. الصق الوجوه المتجاوره لتكون رباعي السطوح (اذا كانت هناك حاجة الى عدد من النماذج رباعية السطوح وليست هناك حاجة الى نماذج ثمانية السطوح، يمكن قطع أجزاء أخرى



من أربعة مثلثات من أجزاء ثماني السطوح).

النماذج ثمانية السطوح

اقطع مجموعتين من ثماني مثلثات محاطة بأقواس O_h ومعلمه بخطوط افقيه في الرسم. ضَمِّن المثلثات المنقطه والمعلمه(O_h فقط) واحذف المثلثات المعلمه (I_h فقط). ألصق السطوح المتجاورة لتكون ثماني السطوح.



نماذج اثنا عشري السطوح

اقطع جميع الشكل المرسوم بخطوط سوداء (خطوط ثقيله). احذف الوجوه المعلمه O_h فقط). يبدأ البناء بأن يحنى ويلصق الجزآن الطرفيان لينشأ منها «تغليف» (capping) «وقاعده» (foundation) هرم خماسي. ومن ثم يمكن الصاق بقية مجموعة السطوح الاستوائية العشرة حول هاتين المجموعتين النهائيتين. واثنا عشري السطوح الكامل يمثل أيون $[B_{12}H_{12}]^{-2}$ أو ثنائي كربا كلوزو دوديكاكربوران (dicarbacloso-dodecacarborane). ويمكن انشاء البورانات متعددة السطوح الاخرى بازاحة الوجوه المناسبة من اثني عشري السطوح الكامل.

الملحق ج

المراجع في
الكيمياء غير العضوية

The Literature of Inorganic Chemistry

لا يقصد فيما سيتبع أن توضع قائمة كاملة لجميع الكتب والمجلات المفيدة للكيميائي غير العضوي، ولكنه يكون قائمه كاملة نسبيا للعناوين المفيدة. وقد قسمت على النحو التالي للسهولة:

الكتب المقررة وكتب المراجع العامة

مراجع لاعمال كلاسيكية ومتكاملة

مقالات في موضوع واحد.

١. الحوامض، القواعد، وأنظمة المذيبات.

٢. الكيمياء التناسيقية

٣. الحركيات والميكانيكيات.

٤. الكيمياء الفلزية العضوية

٥. البناء والربط.

٦. الكيمياء العضوية الحيوية.

٧. مواضيع أخرى

مقالات على عناصر أو مجموعات وحيدة.

أعمال تتعلق بالمختبر: الاصطناع والطرق الفيزيائية.

مجـــلات

كتب من ميادين أخرى مفيدة للكيميائيين غير العضويين.

سلاسل من استعراضات كاملة (Reviews) سنوية.

على من يستخدم المكتبة ان يتعرف على مقالة عنوانها:

"Retrieval and Use of the Literature of Inorganic Chemistry",

by H.M. Wiidburn, *J. Chem. Educ.*, **49**, 689 (1972).

كتب مقررة وكتب مراجع عامة

Barnard, A.K., "Theoretical Basis of Inorganic Chemistry," McGraw-Hill, New York, 1965.

Bassett, J., "Inorganic Chemistry: A Concise Test," Pergamon, Elmsford, N.Y., 1965.

Bell, C.F., and A.K. Lott, "Modern Approach to Inorganic Chemistry," 3rd ed. Butterworth, London, 1972.

Cotton, F.A., and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry," 3rd ed., Wiley (Interscience), New York, 1972.

Cotton, F.A., and G. Wilkinson, "Basic Inorganic Chemistry," Wiley (Interscience), New York, 1976.

Day, M.C., and J.Selbin, "Theoretical Inorganic Chemistry," 2nd ed., Van Nostrand-Reinhold, New York, 1969.
Demitras, G.C., C.R. Russ, J.F. Salmon, J.H. Weber, and G.R. Weiss, "Inorganic Chemistry," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1972
Douglas, B.F., and D.H. McDaniel, "Concepts and Models of Inorganic Chemistry," Blaisdell, Waltham, Mass., 1965.
Durrant, P.J., and B. Durrant, "Introduction to Advanced Inorganic Chemistry," 2nd ed., Wiley (Interscience), New York, 1970.
Emeléus, H.J., and J.S. Anderson, "Modern Aspects of Inorganic Chemistry," 3rd ed., Van Nostrand-Reinhold, New York, 1962.
Gilreath, E.S., "Fundamental Concepts of Inorganic Chemistry," McGraw-Hill, New York, 1958.
Gould, E.S., "Inorganic Reactions and Structure," rev. ed., HOLT, Rinehart & Winston, New York, 1962.
Harvey, K.B., and G.B. Porter, "Introduction to Physical Inorganic Chemistry," Addison-Wesley, Reading, Mass., 1963.
Heslop, R.B., and K. Jones, "Inorganic Chemistry: A Guide to Advanced Study," American Elsevier, New York, 1976.
Heslop, R.B., and P.L. Robinson, "Inorganic Chemistry," 3rd ed., Elsevier, Amsterdam, 1967.
Jolly, W.L., "The Principles of Inorganic Chemistry," McGraw-Hill, New York, 1976.
Kleinberg, J., W.H. Argersinger, and E. Griswold, "Inorganic Chemistry," Heath, Lexington, Mass., 1960.
Lagowski, J.J., "Modern Inorganic Chemistry," Dekker, New York, 1973.
Latimer, W.M., and J.H. Hildebrand, "Reference Book of Inorganic Chemistry," 3rd ed., Macmillan, New York, 1951.
Lee, J.D., "Concise Inorganic Chemistry," 2nd ed., Van Nostrand-Reinhold, New York, 1964.
Lowrie, R.S., and H.J. Campbell-Ferguson, "Inorganic and Physical Chemistry: An Integrated Approach," Pergamon, Elmsford, N.Y., 1969.
Mackay, K.M., and R.A. Mackay, "Introduction to Modern Inorganic Chemistry," Intertext, London, 1968.
Mellor, J. W., and G.D. Parkes, "Modern Inorganic Chemistry," Wiley, New York, 1961.
Moeller, T., "Inorganic Chemistry," Wiley, New York, 1952.
Moody, B.J., "Comparative inorganic Chemistry," American Elsevier, New York, 1965.
Phillips, C.S.G., and R.J.P. Williams, "Inorganic Chemistry," Vol. I, *Principles and Non-Metals*, 1965; Vol. II, *Metals*, 1966; Oxford University Press, London.
Plance, R.A., and R.E. Hester, "Elements of Inorganic Chemistry," Benjamin, New York, 1965.
Purcell, K.F., and J.C. Kotz, "Inorganic Chemistry," Saunders, Phiadelphia, 1977.
Remy, H., "Treatise on Inorganic Chemistry," Elsevier, Amsterdam, 1956, VOLS. I, and II.
Sanderson, R.T., "Inorganic Chemistry," Van Nostrand-Reinhold, New York, 1967.

Sidgwick, N.V., "The Chemical Elements and Their Compounds," Oxford University Press, London, 1950, Vols. I, II.
Sienko, M.J., and R.A. Plane, "Physical Inorganic Chemistry," Benjamin, New York, 1963.
White, J.H., "Inorganic Chemistry," University of London PRESS, London, 1962.
Wood, C.W., and A.K. Holliday, "Inorganic Chemistry," Plenum, New York, 1967.
Yost, D.M., and H. Russell, "Systematic Inorganic Chemistry," Prentice-Hall, Englewood cliffs, N.J., 1944.

مراجع لأعمال كلاسيكية ومتكاملة

Abegg, R., "Handbuch der anorganischen Chemie," Hirzel, Leipzig, 1905-1936.
Bailar, J.C., Jr., *et al.*, Eds., "Comprehensive Inorganic Chemistry," Pergamon Press Oxford, 1973.
Emeleus, H.J., Ed., "MFP International Review of Science: Inorganic Chemistry, Series I," Butterworths, London, 1972.
Gmelin, L., "Handbuch der anorganischen Chemie," Verlag Chemie, Weinheim, (1924-1971).
Mellor, J.W., "A Comprehensive Treatise of Inorganic and Theoretical Chemistry, Longmans, Green, London, 1922-1937, Supplements, 1958-1967.
Pascal, P., Ed., "Nouveau Traite de Chimie Minerale," Masson, Paris, 1956.
Sneed, M.C., J.L. Maynard, and R.C. Brasted, "Comprehensive Inorganic Chemistry," Van Nostrand-Reinhold, New York, 1953-1961.

مقالات في موضوع واحد

١ ـ الحوامض والقواعد وانظمة المذيبات

Addison, C.C., "Chemistry in Nonaqueous Ionizing Solvents," Vol. III, Part 1, *Chemistry in Dinitrogen Tetroxide*, Pergamon, Elmsford, N.Y., 1967.
Advances in Chemistry, No. 5 " American Chemical Society Washington, D.C., 1965.
Audrieth, L.F., and J. Kleinberg, "Non-Aqueous Solvents," Wiley, New York, 1953.
Bell, R.P., "Acids and Bases," Wiley, New York, 1952.
Bell, R.P., "The Proton in Chemistry," Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1959.
Blander, M., Ed., "Molten Salt Chemistry," Wiley (Interscience), New York, 1964.
Bloom, H., "The Chemistry of Molten Salts: An Introduction to the Physical and Inorganic Chemistry of Molten Salts and Salt Vapors," Benjamin, New York, 1967.
Braunstein, J., G. Mamantow, and G.P. Smith, Eds., "Advances in Molten Salt Chemistry," Vol. I, Plenum, New York, 1971.
Charlot, G., and B. Tremillon, "Chemical Reactions in Solvents and Melts," Pergamon, Elmsford, N.Y., 1969.
Covington, A.K., and P. Jones, "Hydrogen-Bonded Solvent Systems," Methuen, London, 1968.

Drago, R.S., and N.A. Matwiyoff, "Acids and Bases," Heath, Lexington, Mass., 1968.
Fowles, G.W.A., and D. Nicholls, "Reactions in Liquid Ammonia," American Elsevier, New York, 1971.
Gutmann, V., "Coordination Chemistry in Nonaqueous Solvents," Springer, New York, 1968.
Hart, E.J., and M. Anbar, "The Hydrated Electron," Wiley (Interscience), New York, 1970.
Hills, G.J., and D. Kerridge, "Fused Salts," American Elsevier, New York, 1971.
HOLLIDAY, A.K., and A.G. Massey, "Inorganic Chemistry in Non-Aqueous Solvents," Pergamon, Elmsford, N.Y., 1965.
JNz, G.J., "Molten Salts Handbook," Academic, New York, 1967.
Jolly, William L., Ed., "Metal-Ammonia Solutions," Dowden, Hutchinson & Ross, Stroudsburg, PA., 1972.
Karcher, W. and H.Hecht, "Chemistry in Nonaqueous Ionizing Solvents," Vol. III, Part 2, *Chemie in füssigem Schwefeldioxid*, Pergamon, Elmsford, N.Y., 1968.
Lagowski, J.J., Ed., "The Chemistry of Nonaqueous Solvents," Vols. 1-3, Academic, New York, 1966-70.
Lepoutre, G., and M.J. Sienko, Eds., "Metal Ammonia Solutions: Physico-Chemical Properties," Benjamin, New York, 1964.
Lister, M.W., "Oxyacids," American Elsevier, New York, 1965.
Luder, W.F., and S.Zuffanti, "The Electronic Theory of Acids and Bases," Dover, New York, 1961.
Mamantov, G., Ed., "Molten Salts: Characterization and Analysis," Dekker, New York, 1969.
Mulliken, R.S., and W.B. Person, "Molecular Complexes," Wiley (Interscience), New York, 1969.
Pearson, R.G., Hard and Soft Acids and Bases," Dowden, Huchinson & Ross, Stroudsburg, Pa., 1973.
Sisler, H.H., "Chemistry of Nonaqueous Solvents," Van Nostrand-Reinhold, New York, 1961.
Sundheim, B.R., Ed., "Fused Salts," McGraw-Hill, New York, 1964.
Vanderwerf, C.A., "Acids, Bases and Chemistry of the Covalent Bond," Van Nostrand-Reinhold, New York,[1961].
Waddington, T.C., Ed., "Non-Aqueous Solvent Systems," Academic, New York, 1965.
Zingaro, R.A., "Nonaqueous Solvents," Heath, Lexington, Mass., 1968.

٢ ـ الكيمياء التناسقية

Abragam, A., and B. Bleaney, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions," Oxford University Press, New York, 1970.
Advances in Chemistry, No. 62, "Werner Centennial," American Chemical Society Washington, D.C., 1967.
Advances in Chemistry, No. 100, "Bioinorganic Chemistry," American Chemical Society, Washington, D.C., 1971.
Amphlett, C.B., "Inorganic Ion Exchangers," American Elsevier, New York, 1964.

Bailar, J.C., Jr., Ed., "The Chemistry of the Coordination Compounds," Van Nostrand-Reinhold, New York, 1956.
Ballhausen, C.J., "Introduction to Ligand Field Theory," McGraw-Hill, New York, 1962.
Balzani, V., Carassiti, "Photochemistry of Coordination Compounds," Academic, New York, 1970.
Basolo, F. and R.C. Johnson, "Coordination Chemistry; the Study of Metal Complexes,' Benjamin, New York, 1964.
Bell, C.F., "Principles and Applications of Metal Chelation," Oxford University, Press, London, 1978.
Cais, M., "Progress in Coordination Chemistry," American Elsevier, New York, 1968.
Candlin, J.P.K.A. Taylor, and D.T. Thompson, "Reactions of Transition-Metal Complexes," American Elsevier, New York, 1969.
The Chemical Society, London, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes." Sect. I: *Inorganic Ligands,* comp. by L.G. Sillén. Sect.II: *Organic Ligands,* comp. by A.E. Martell. 2nd ED., 1964.
Dunn, T.M., D.S. McClure, and R.G. Pearson, "some Aspects of Crystal Field Theory," Harper & Row, New York, 1965.
Dwyer, F.P., and D.P. Mellor, Eds., "Chelating Agents and Metal Chelates," Academic, New York, 1964.
Figgs, B.N., "Introduction to Coordination Chemistry," Pergamon, Elmsford, N.Y., 1961.
Grifth, A.A., "Theory of Transition Metal Ions." Cambridge University Press, Cambridge, 1961.
Grinberg, A.A., "An Introduction to the Chemistry of Complex Compounds," Addison-Wesley, Reading, Mass., 1962.
Hawkins, C.J., "Absolute Configuration of Metal Complexes," Wiley (Interscience), New York, 1971.
Helferrich, F., "Ion Exchange," McGraw-Hill, New York, 1962.
Hunt, J.P., "Metal Ions in Aqueous Solution," Benjamin, New York, 1963.
Jones, M.M., "Elementary Coordination Chemistry," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. 1964.
Jones M.M., "Ligand Reactivity and Catalysis," Academic, New York, 1968.
Jorgensen, C.K., "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes," Pergamon, Elmosford., 1962.
Jorgensen, C.K., "Inorganic Complexes," Academic, New York, 1964.
Kauffman, G.B., Ed., "Classics in Coordination Chemistry," Part 1: *The Selected Papers of Alfred Werner,* Dover, New York, 1968.
Krischner, S., Ed., "Coordination Chemistry," [John C. Bailar, Jr., Symposium on Coordination Chemistry], Plenum, New York, 1969.
Lewis, J., and R.G. Wilkins, "Modern Coordination Chemistry," Wiley, New York, 1960.
Malatesta, L., and F. Bonati, "Isocyanide Complexes of Metals," Wiley (Interscience), New York, 1969.
Marcus, Y., "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes," Wiley (Interscience), New York, 1969.
Martell, A.E., and M. Calvin, "Chemistry of Metal Chelate Compounds," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1952.

Martin, D.F., and B.B. Martin, "Coordination Chemistry," McGraw-Hill, New York, 1964.
Murmann, R.K., "Inorganic Complex Compounds," Van Nostrand-Reinhold, New York, 1964.
Orgel, L., "An Introduction to Transition Metal Chemistry," 2nd ed., Wiley, New York, 1966.
Quagliano, J.V., and L.M. Vallarino, "Coordination Chemistry," Heath, Lexington, Mass., 1969.
Schäfer, H.L., and G. Gliemann, "Basic Principles of Ligand Field Theory," Wiley (Interscience), New York, 1969.
Sharpe, A.G. "The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals," Academic, New York, 1976.
Taube, H., "Complex Ions," Academic New York, 1969.
Wendlandt, W.W., and J.P. Smith, "The Thermal Properties of Transition Metal-Ammine Complexes," American Elsevier, New York, 1967.
Yatsimirskii, K.B., and V.P. Vasil'ev, "Instability Constants of Complex Compounds," Plenum, New York, 1960.

٣ ـ الحركيات والميكانيكيات

Advances in emical Society, Washington, D.C., 1965.
Basolo, F., and R.G. Pearson, "Mechanisms of Inorganic Reactions," 2nd ed., Wiley, New York, 1967.
Benson, D. "Mechanisms of Inorganic Reactions in Solution: An Introduction," McGraenjamin, New York, 1964.
Edwards, J.O., Ed., "Inorganic Reaction Mechanisms," Wiley (Interscience), New York, 1970.
Langford, C.H., and H.B. Gray, "Ligand Substitution Processes," Benjamin, New York, 1966.
Lockart, J.C., "Introduction to Inorganic Reaction Mechanisms," Van Nostrand-Reinhold, ew York, 1966.
Sykes, A.G., "Kinetics of Inorganic Reactions," Pergamon, Elmsford, N.y., 1966.
Taube, Martin, L., "Inorganic Reaction Mechanisms," Thames and Nelson, London, 1972.
Wildins, R.G., "The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes," Allyn and Bacon, Boston, 1974.

٤ ـ الكيمياء الفلزية العضوية

Alper, H., Ed., "Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis," Academic, New York, 1976.
Becker, E.I., and M. Tsutsui, "Organometallic Reactions," Vols. 1,2, Wiley, (Interscience), New York, 1970.
Braterman, P.S., "Metal Carbonyl Spectra," Academic, New York, 1975.
Chien, James, C.W., Ed., "Coordination Polymerization, A Memorial to Karl Ziegler," Academic, New York, 1975.
Coates, G.E., and K. Wade, "Organometallic Compounds," Vol. I, *The Main Group Elements*, 3rd ed., Methuen, London, 1967.
Coates, G.E., M.L.J. Gren, and K.Wade, "Principles of Organometalic Chemistry," Methuen, London, 1968.
Dub, M., "Organometallic Compounds," Springer, New York, 1972.
Eisch, J.J., "Chemistry of Organometallic Compounds," Macmillan, New York, 1967.

Fischer, E.O., and H. Werner, "Metal Π-Complexes with Di- and Oligoolefinic Ligands," American Elsevier, New York, 1966.
Green, M.L.J., "Organometallic Compounds," Vol. II, *The Transition Elements*, 3rd ed., Methuen, London, 1968.
Hagihara, N., M. Kumada, and R. Okawara, Eds., "Handbook of Organometallic Compounds," Benjamin, New York, 1968.
Heck, Richard F., "Organotransition Metal Chemistry," Academic, New York, 1974.
Herberhold, Max, "Metal π-Complexes," American Elsevier, New York, 1972.
Ishii, Yoshio, and Minoru Tsutsui, Eds., "Organotransition-Metal Chemistry," Plenum, New York, 1975.
Kaufman, H.C., "Handbook of Organometallic Compounds," Van Nostrand-Reinhold, New York, 1961.
Khan, M.M.T., and A.E. Martell, "Homogeneous Catalysis by Metal Complexes," Vols. 1 and 2, Academic, New York, 1974.
King, R.B., "Transition-Metal Organometallic Chemistry," Academic, New York, 1969.
MacDiarmid, A.G., Ed., "The Bond to Carbon," Vol. I, *Organometallic Compounds of the Group IV Elements*, Dekker, New York, 1968.
Malatesta, L., and S. Genini, "Zerovalent Compounds of Metals," Academic, New York, 1974.
Matteson, D.S.p "Organometallic Reaction Mechanisms of the Nontransition Elements," Academic, New York, 1974.
Pauson, P.L., "Organometallic Chemistry," St. Martin's Press, .New York, 1967.
Ramsey, B. "Organometalloids," Academic, New York, 1969.
Rochow, E.G., "Organometallic Chemistry," Van Nostrand-Reinhold, ew York, 1964.
Rochow, E.G., "The Metalloids," Heath, Lexington, Mass., 1966.
Rochow, E.G., D.T. Hurd, and R.N. Lewis, "The Chemistry of Organometallic Compounds," Wiley, New York, 1957.
Tsutsui, M., "Characterization of Organometallic Compounds," Part I (1969) and Part II (1970), Wiley, (Interscience), New York,
Tsutsui, M., *et al.*, Introduction to Metal π-Complex Chemistry," Plenum, New York, 1970.
Zeiss, H., P.T., Wheatley and H.J.S. Winkler, "Benzenoid Metal Complexes - Structural Determinations and Chemistry," Ronald, New York, 1966.

٥ ـ البناء والربط

Addison, W.E., "Structural Principles of Inorganic Chemistry," Wiley, New York, 1961.
Atkins, P.W., and M.C.R. Symons, "The Structure of Inorganic Radicals," American Elsevier, New York, 1967.
The Chemical Society, London, *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*. Comp. by H.J.M. Bowen *et al.*, 1958. Supplement edited by L.E. Sutton *et al.*, 1965.
Cottrell, T.L., "The Strengths of Chemical Bonds," 2nd ed., Butterworths, London, 1958.
Fergusson, J.E.P "Stereochemistry and Bonding in Inorganic Chemistry,"

Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1974.
Galasso, F.S., "Structure and Properties of Inorganic Compounds," Pergamon Press, Oxford, 1970.
Hadzi, D., Ed., "Hydrogen Bonding," Pergamon, Elmsford, N.Y., 1959.
Hamilton, W.C., and J.A. Ibers, "Hydrogen Bonding IN Solids," Benjamin, New York, 1968.

Hanny, N.B., Ed., "Treatise on Solid State Chemistry," Vols. 1-6, Plenum, New York, 1973-1976.
Joesten, M.D., and L.J. Schaad, "Hydrogen Bonding," Dekker, New York, 1974.
Jorgensen, C.K., "Orbitals in Atoms and Molecules," Academic, New York, 1962.
Jorgensen, C.K., "Oxidation Numbers and Oxidation States," Springer, New York, 1969.
Minkin, V.I., O.A. Osipov, and Y.A. Zhdanov, "Dipole Moments in Organic Chemistry," Plenum, New York, 1970.
Moody, G.J., and J.D.R. Thomas, "Dipole Moments in Inorganic Chemistry," Edward Arnold, London, 1971.
Pimental, G.C., and A.L. McClellan, "The Hydrogen Bond," Freeman, San Francisco, 1960.
Rich, A., and N. Davidson, "Structural Chemistry and Molecular Biology," Feeman, San Francisco, 1968.
Schuster, P., G. Zundel, and C. Sandorfy, Eds., The Hydrogen Bond," Vols. I, II, III, North-Holland, Amsterdam, 1976.
Waugh, John L.T., "The Constitution of Inorganic Compounds," Wiley (Interscience), New York, 1972.
Wells, A.F., "The Third Dimension in Chemistry," Clarendon, Oxford, 1956.
Wells, A.F. "Structural Inorganic Chemistry," 4th ed., Clarendon, Oxford, 1975.

٦ ـ الكيمياء العضوية الحيوية

Babior, Bernard M., "Cobalamin: Biochemistry and Pathophysiology," Wiley (Interscience), New York, 1975.
Dhar, Sanat, K., Ed., "Metal Ions in Biological Systems," Plenum, New York, 1973.
Eichhorn, Gunther L., Ed., "Inorganic Biochemistry," Elsevier, Amsterdam, 1973.
Goekstra, W.G., *et al.*, Eds., "Trace Element Metabolism in Animals-2," University Park Press, Baltimore, 1974.
Hanzlik, Robert P., "Inorganic Aspects of Biological and Organic Chemistry," Academic, New York, 1976.
Hughes, M.N., "The Inorganic Chemistry of Biological Processes," Wiley (Interscience) New York, 1973.
Lovenberg, W., Ed., "Iron-Sulfur-Proteins," Vols. 1 and 2, Academic, New York, 1973.
McAuliffe, C.A., "Techniques and Topics in Bioinorganic Chemistry," Halsted, New York, 1975.
Mendels, Joseph, and Secunda, St. K., "Lithium in Medicine," Gordon and Breach, New York, 1972.

Nicholas, D.J.D., and Adrian R. Egan, "Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems," Academic, New York, 1975.
Phipps, D.A., "Metals and Metabolism," Oxford University Press, London (1978).
Ochiai, E., "Bioinorganic Chemistry," Allyn & Bacon, Boston, 1977.
Sanadi, D.Rao, and Lester Packer, Eds., "Current Topics in Bioenergetics," Academic, New York, 1973.
Schroeder, A., "Elements in Living Systems," Plenum, New York, 1975.
Sigel, Helmut, "Metal Ions in Biological Systems," Vols. 1-6, Dekker, New York, 1974.
Smith, K.M., Ed., "Porphyrins and Metalloporphyrins," Elsevier, Amsterdam, 1975.
Williams, David R., Ed., "An Introduction to Bio-Inorganic Chemistry," Charles C Thomas, Springfield, III., 1976.

٧ - مواضيع أخرى

Addison, W.E., "The Allotropy of the Elements, "American Elsevier, New York, 1964.
Advances in Chemistry, No. 36, "Free Radicals in Inorganic Chemistry," American Chemical Society, Washington, D.C., 1963.
Advances in Chemistry, No. 39 "Nonstoichiometric Compounds," American Chemical Society, Washington, D.C., 1963.
Advances in Chemistry, No. 150, "Inorganic Compounds with Unusual Properties," R.B. King, Ed., American Chemical Society, Washington, D.C., 1976.
Ball, M.C., and A.H.Norbury, "Physical Data for Inorganic Chemists," Longman, London, 1974.
Barin, I., and O. Knacke, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances," Springer, New York, 1973.
Bhatnagar, V.M., "Clathrate Compounds," Chemical Publishing Co., New York, 1970.
Cooper, D.G., "The Periodic Table," 4th ed., Plenum, New York, 1968.
Cotton, F.A., "Chemical Applications of Group Theory," 2nd ed., Wiley (Interscience), New York, 1971.
Dasent, W.E., "Nonexistent Compounds: Compounds of Low Stability," Dekker, New York, 1965.
Dorain, P.B., "Symmetry in Inorganic Chemistry," Addison-Wesley, Reading, Mass., 1965.
Ebsworth, E.A.V., A.G. Maddock, and A.G. Sharpe, Eds., "New Pathways in Inorganic Chemistry," Cambridge University Press, Cambridge, 1968.
Eitel, W., "The Physical Chemistry of Silicates," University of Chicago Press, Chicago, 1954.
Galasso, F.S., "Structure, Properties and Preparation of Perovskite-type Compounds," Pergamon, Elmsford, N.Y., 1968.
Gimblett, F.G.R., "Inorganic Polymer Chemistry," Plenum, New York, 1963.
Green, J., and J. Lee, "Positronium Chemistry," Academic, New York, 1964.
Greenwood, N.N., "Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiome-

try," Chemical Publishing Co., New York, 1968.
Hagan, M.M., "Clathrate Inclusion Compounds," Van Nostrand-Reinhold, New York, 1962.
Haiduc, I., "The Chemistry of Inorganic Ring Systems," Parts 1 and 2, Wiley (Interscience), ew York, 1970.
Hedvall, J.A., "Solid State Chemistry," American Elsevier, New York, 1966.
Kleinberg, J., "Unfamiliar Oxidation States and Their Stabilization," University of Kansas Press, Lawrence, Kansas, 1950.
Krebs, H., "Fundamentals of Inorganic Crystal Chemistry," McGraw-Hill, New York, 1970.
Lappert, M.F., and G.J. Leigh, Eds., "Developments in Inorganic Polymer Chemistry," Elsevier, Amsterdam, 1962.
Latimer, W.M., "The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions," 2nd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1952
Linqvist, I., "Inorganic Adduct Molecules of Oxocompounds," Academic, New York, 1963.
Mangelcorn, L., "Non-Stoichiometric Compounds," Academic, New York, 1964.
Nancollas, G.H., "Interactions in Electrolyte Solutions," American Elsevier, New York, 1966.
Rich, R.L., "Periodic Correlations," Benjamin, New York, 1965.
Sanderson, R.T., "Chemical Bonds and Bond Energy," 2nd ed., Academic, New York, 1976.
Sisler, H.H., "Electronic Structure, Properties and the Periodic Law," Van Nostrand-Reinhold, New York, 1963.
Stone, F.G.A., and W.A.G.Graham, "Inorganic Polymers," Academic, New York, 1962.
Watt, G.W., and W.F. Kieffer, Eds., "Collected Readings in Inorganic Chemistry," Chemical Education Publishing Co., Easton, Pa., 1962.
Weeks, M.E., "The Discovery of the Elements," 7th ed., Chemical Education Publishing Co., Easton , Pa. 1968.

مقالات عن عناصر أو مجموعات منفردة

المجموعة IA: هيدروجين

Hurd, D.T., "An Introduction to the Chemistry of the Hydrides," Wiley New York, 1952.
Libowitz, G.C., "The Solid-State Chemistry of Binary Hydrides," Benjamin, New York, 1965.
Mackay, K.M., "Hydrogen Compounds of the Metallic Elements," Barnes and Noble, New York, 1966.
MUELLER, W., J. Blackledge, and G.C. Libowitz, "Metal Hydrides," Academic, New York, 1968.
Shaw, B.L., "Inorganic Hydrides," Pergamon, Elmsford, N.Y., 1967.
Wiberg, E., and E. Amberger, "Hydrides," American Elsevier, New York, 1971.

المجموعة IA : Cs, Rb, K, Na, Li

The Chemical Society, "The Alkali Metals," London, 1967.

Ba, Sr, Ca, Mg, Be : IIA المجموعة

Everest, D.A., "The Chemistry of Beryllium,"American Elsevier, New York, 1964.

Ac-Lw Lu-La, Y, Sc : IIIB المجموعة

Bangall, K.W., "The Chemistry of the are Radioelements," Butterworth, London, 1957.

Bangall, K.W., "The Actinide Elements," American-Elsevier, New York, 1972.

Brown, D., "Halides of the Lanthanides and Actinides," Wiley (Interscience), New York, 1969.

Cleveland, J.M., "The Chemistry of Plutonium," Gordon and Breach, New York, 1970.

Cordfunke, E.H.P., "The Chemistry of Uranium," American Elsevier, New York, 1969.

Eyring, L.R., *Rare Earths*, see "Series of Annual Reviews."

Fields, P.R., and T. Moeller, chairmen, "Lanthanide/Actinide Chemistry," Advances in Chemistry, No .71, American Chemical Society, Washington, D.C., 1967.

Gel'man, A.D., A.I. Moskvin, L.M. Zaitsev, and M.P. Mefod'eva, "Complex Compounds of Transuranium Elements," Consultants Bureau, New York, 1962.

Gol'danskii, and S.M. Polidanov, "The Transuranium Elements," Plenum, New York, 1973.

Horovitz, C.T. *et al.*, Eds., Scandium: ts Occurence, Chemistry, Physics, Metalurgy, Biology and Technology," Academic, New York, 1975.

Moeller, T., "Chemistry of the Lanthanides," Van Nostrand-Reinhold, 1963.

Katz, J.J., and G.T. Seaborg, "The Chemistry of the Actinide Elements," Wiley, New York, 1957.

Seaborg, G.T., "The Transuranium Elements," Yale University Press, New Haven, Conn., 1958.

Seaborg, G.T., "Man-Made Transuranium Elements," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1963.

Sinha S.P., "Complexes of the Rare Earths," Pergamon, Elmsford, N.Y., 1966.

Sinha, S.P. "Europium," Springer, New York, 1967.

Spedding, F.H., and A.H.Daane, Eds., "The Rare Earths," Wiley, New York, 1961.

Spitsyn, V.I., and J.J. Katz, Eds., "The Chemistry of Transuranium Elements," Pergamon Press, Oxford, 1976.

Topp, N.E., "The Chemistry of the Rare-Earth Elements," American Elsevier, New York, 1965.

Trifonov, D.N., "The Rare-Earth Elements," rev.ed., Macmillan, New York, 1963.

Vickery, R.C., "The Chemistry of Yttrium and Scandium," Pergamon, Elmsford, N.Y., 1960.

الفلزات الانتقالية بشكل عام (أنظر أيضاً الكيمياء التناسقية)

Canterford, J., and R. Colton, "Halides of the Second and Third Row

Transition Metals," American Elsevier, New York, 1968.
Larsen, E.M., "Transitional Elements," Benjamin, New York, 1965.

المجموعة IVB : Hf, Zr, Ti

Barksdale, J., "Titanium--Its Occurrence, Chemistry, and Technology," Ronald, New York, 1966.
Blumenthal, W.B., "The Chemical Behavior of Zirconium," Van Nostrand-Reinhold, New York, 1958.
Clark, R.J.H., "The Chemistry of Titanium of Vanadium," American Elsevier, New York, 1968.
Skinner, G., H.L. Johnston, and Ç. Beckett, "Titanium and Its Compounds," Herrick L. Johnston Enterprises, Columbus, Ohio, 1964.

المجموعة VB : Ta, Nb, V

Clark, R.J.H., "The Chemistry of Titanium and Vanadium," American Elsevier, New York, 1968.
Fairbrother, F., "The Chemistry of Niobium and Tantalum," American Elsevier, New York, 1967
Quarrell, A.G., "Niobium, Tantalum, Molybdenum, and Tungsten," American Elsevier, New York, 1961.

المجموعة VIB : W, Mo, Cr

Li, K., and C. Y. Wang, "Tungsten," 3rd ed., Van Nostrand-Reinhold Corp., New York, 1956.
Quarrell, A.G., Niobium, Tantalum, Molybdenum, and Tungsten," American Elsevier, New York, 1961.
Rieck, G.D., "Tungsten and Its Compounds," Pergamon, Elmsford, N.Y., 1967.
Sneeden, R.P.A., "Organochromium Compounds," Academic, New York, 1975.
Udy, M.J., "Chromium," Vol. I, *Chemistry of Chromium and Its Compounds,* American Chemical Society Monograph No. 132, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1956.

المجموعة VIIB : Re, Tc, Mn

Colton, R., "The Chemistry of Rhenium and Technetoum," Wiley (Interscience), New York, 1965.
Gonser, B.W., "Rhenium," American Elsevier, New York, 1962.
Lebedev, K.B., "The Chemistry of Rhenium," Plenum, New York, 1962.
Peacock, R.D., "Chemistry of Technetium and Rhenium," American Elsevier, New York, 1966.

المجموعة VIIIB : Pt, Os; Ir, Pd, Rh, Ru, Ni, Co, Fe

Advances in Chemistry, No. 98, "Platinum Group Metals and Compounds," American Chemical Society, Washington, D.C., 1971.
Griffiths, W.P., "The Chemistry of the Rare Platinum Metals," Wiley (Interscience), New York, 1967.
Hartley, F.R., "The Chemistry of Platinum and Palladium," Halsted (Wiley) New York, 1973.

Jolly, P.W., and G. Wilke, "Organic Chemistry of Nickel," Vols. 1 and 2, Academic, New York, 1974, 1975.
Maitlis, P.M., "The Organic Chemistry of Palladium," Vol. I, *Metal Complexes*, and Vol. II, *Catalytic Reactions*, Academic, New York, 1971.
Young, R.S., Ed., "Cobalt, Its Chemistry, Metallurgy, and Uses," American Chemical Society Monograph No. 149, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1960.

Ti, In, Ga, Al, B : IIIA المجموعة

Adams, R.M., Ed., "Boron, Metallo-Boron Compounds, and Boranes," Wiley (Interscience), New York, 1964.
dvances in Chemistry, No. 32, "Borax to Boranes," American Chemical Society, Washington, D.C., 1962.
Advances in Chemistry, No. 42, "Boron-Nitrogen Chemistry," American Chemical Society, Washington, D.C., 1964.
Aronsson, B., T. Lundstrom, and S. Rundqvist, "Borides, Silicides, and Phosphides," Wiley, New York, 1965.
Brotherton, R.J., and H. Steinberg, *Boron*, see "Series of Annual Reviews."
Eaton, G.R., and W.N. Lipscomb, "NMR Studies of Boron Hydrides and Related Compounds," Benjamin, New York, 1969.
Gaule, G., "Boron," Vol. I (1960); Vol. II (1966); Plenum, New York.
Grimes, R.N., "Carboranes," Academic, New York, 1970.
Hughes, R.L., I.C. Smith, and E.W. Lawless, in "Production of the Boranes and Related Research," R.T. Holzman, Ed., Academic, New York, 1967.
Lipscomb, W., "Boron Hydrides," Benjamin, New York, 1963.
Mutterties, E.L., "The Chemistry of Boron and Its Compounds," Wiley, New York, 1967.
Muettertie, E.L., and W.H. Knoth, "Polyhedral Boranes," Dekker, New York, 1968.
Niedenzu, K., "Boron Nitrogen Compounds," Academic, New York, 1965.
Onak, T., "Organoborane Chemistry," Academic, New York, 1975.
Sheka, I.A., I.A. Chaus, and T.T. Mityureva, "The Chemistry of Gallium," American Elsevier, New York, 1966.
Steinberg, H., R.J. Brotherton, and W.G. Woods, "Organoboron Chemistry," Vol. I,
Boron-Oxygen and Boron-Sulfur Compounds, by H. Steinberg (1964); Vol. II,
Boron-Nitrogen and Boron-Phosphorus Compounds, by H. Steinberg, and R.J.
Brotherton (1966); Wiley (Interscience), New York, .
Steinberg, H., and A.L. McCloskey, Eds., "Progress Boron Chemistry," Macmillan, New York, 1964, Vol. I.

Pb, Sn, Ge, Si, C : IVA المجموعة

Aronsson, B., T., Lundstrom, and S. Rundqvist, "Borides, Silicides, and Phosphides, Wiley, New York, 1965.
Berezhnoi, A.S., "Silicon and Its Binary Systems," Consultants Bureau, New York, 1960.
Davydov, V.I., "Germanium," Gordon and Breach, New York, 1967.

Ebsworth, E., "Volatile Silicon Compounds," Pergamon, Elmsford, N.Y., 1963.
Eitel, W., "The Physical Chemistry of Silicates," University of Chicago Press, Chicago, 1954.
Eitel, W., "Silicate Science," Vol. I, *Silicate Structures;* Vol. II, *Properties and Constitution of Silicate Glasses;* Vol. III, *Dry Silicate Systems;* Vol. IV, *Hydrothermal Silicate Systems;* Vol. V, *Ceramics and Hydraulic Binders;* Vol. VI, *Silicate Structures;* Vol. VII, *Constitution and Technology of Glasses,* Academic, New York, 1964-1975.
Glockling, F., "The Chemistry of Germanium," Academic, New York, 1969.
Lesbre, M., P. Mazerolles, and J.Satge, "The Organic Compounds of Germanium," Wiley (Interscience), New York, 1971.
Neuman, W.P., "The Organic Chemistry of Tin," Wiley (Interscience), New York, 1970.
Poller, R.C., "The Organic Chemistry of Tin," Academic, New York, 1970.
Rijkens, F., and G.J.M. Van der Kerk, "Investigations in the Field of Organogermanium Chemistry," Schotonus & Jens, Utrecht, 1964.
Shapiro, H., and F.W. Frey, "The Organic Compoujds of Lead," Wiley (Intersciency), New York, 1968.
Stone, F.G.A., "Hydrogen Compounds of the Group Four Elements," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1962.
Ubbelohde, A.R., and F.A.Lewis, "Graphite and Its Crystal Compounds," Oxford University Press, London, 1960.
Walker, P.L., *Carbon,* see "Series of Annual Reviews."
Weiss, R.W., Ed., "Organometallic Compounds," Vol. II, *Compounds of Germanium, Tin, and Lead,* Springer, New York, 1967.

Bi, Sb, As, P, N : VA المجموعة

Aronsson, B., T. Lundstorm, and S.Rundqvist, "Borides, Silicides, and Phosphides," Wiley, New York, 1965.
Colburn, C.B., "Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry," American Elsevier, New York, Vol. I, 1966, Vol. II, 1973.
Cowley, A.H., Ed., "Compounds Containing Phosphorus-Phosphorus Bonds," Dowden, Hutchinson & Ross Stroudsburg, Pa., 1972.
Doak, G.O., and L.D. Freedman, "Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony, and Bismuth," Wiley (Interscience), New York, 1970.
Dub, M., Ed., "Organometallic Chemistry," Vol. III, *Comounds of Arsenic, antimony, and bismuth,* Springer, New York, 1968.
Grayson, M., and E. Griffith, *Phosphorus,* see "Series of Annual Reviews."
Jolly, W.L., "The Inorganic Chemistry of Nitrogen," Benjamin, New York, 1964.
Kosolapoff, G.M., and L.Maier, Eds., "Organic Phosphorus Compounds," Vols. 1-7, Wiley (Interscience), New York, 1972-1975.
Niedenzu, K., "Boron Nitrogen Compounds," Academic, New York, 1965.
Van Wazer, J.R., "Phosphorus," Vol. I, *Chemistry,* Wiley(Interscience), New York, 1958.
Wright, A.N., and C.A. Winkler, "Active Nitrogen," Academic, New York, 1968.

المجموعة VIA : Po, Te, Se, S, O

Ardon, M., "Oxygen: Elementary Forms and Hydrogen Peroxide," Benjamin, New York, 1965.

Bagnall, K.W., "The Chemistry of Selenium, Tellurium, and Polonium," American Elsevier, New York, 1966.

Chizhikov, D.M., and V.P. Shchastlivyi, "Selenium and Selenides," Collet's, London, 1968.

Klayman, D.L., and W.H.H. Gunter, Eds., "Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology," Wiley (Interscience), New York, 1973.

Nickless, G., "Inorganic Sulphur Chemistry," American Elsevier, New York, 1969.

Senning, A., Ed., "Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry," Vol. I, Dekker, New York, 1971.

Tobolsky, A.V., Eds., "The Chemistry of the Sulfides," Wiley (Interscience), New York, 1968.

Vol'nov, I., "Peroxides, Superoxides, and Ozonides of Alkali and Alkaline Earth Metals," Plenum, New York, 1966.

Zingaro, R.A., and W.C. Cooper, Eds., "Selenium," Van Nostrand-Reinhold, New York, 1974.

المجموعة VIIA : As, I, Br, Cl, F

Emeléus, H.J., "The Chemistry of Fluorine and Its Compounds," Academic, New York, 1969.

Gutmann, V., "Halogen Chemistry," Academic, New York, 1967, Vols. I, II, III.

Jolles, Z.E., Ed., "Bromine and Its Compounds," Academic, New York, 1966.

Neumark, H.R., "Fluorine and Fuorine Compounds," Wiley (Interscience), New York, 1967.

Simons, J.H., "Fluorine Chemistry," Academic, New York, Vols. I-IV.

Stacy, M., *Et al., Fluorine,* see "Series of Annual Reviews".

المجموعة VIIIA: Xe, Rn, Kr, Ar, Ne, He

Bartlett, N., "The Chemistry of the Noble Gases," American Elsevier, New York, 1971.

American Elsevier,New York, 1971.

Claassen, H.H., "The Noble Gases," Heath, Lexington, Mass., 1966.

Cook, G.A., Ed., "Argon, Helium and the Rare Gases," Vol. I, *History, Occurrence, and Properties,* Wiley (Interscience), New York, 1961.

Holloway, J.H., "Noble-Gas Chemistry," Methuen, London, 1968.

Hymn, H.H., Ed., "Noble-Gas Compounds," University of Chicago Press, Chicago, 1963.

Moody, G.J., and J.D.R. Thomas, "Noble Gases and Their Compounds," Pergamon, Elmsford, N.Y., 1964.

اللافلزات : مناقشة عامة

Johnson, R.C., "Introductory Descriptive Chemistry; Selected Nonmetals, Their Properties and Behavior," Benjamin, New York, 1966.

Jolly, W.L., "The Chemistry of the Nonmetals," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1964.

Lister, M.W., "Oxyacids," American Elsevier, New York, 1965.
Sherwin, E., and G.J. Weston, "Chemistry of the Non-Metallic Elements," Pergamon, Elmsford, N.Y., 1966.

Rare elements, general discussions

Filyand, M.A., and E.I. Semenova, "Handbook of Rare Elements," Chemical Publishing Co., New York, 1968.
Hampel, C.A., "Rare Metals Handbook," Van Nostrand-Reinhold, New York, 1964.
Prakash, S., "Advanced Chemistry of Rare Elements," Chemical Publishing Co., New York, 1967.

أعمال تتعلق بالعمل المخبري: الاصطناع واستخدام الطرق الفيزيائية

Abrag am, A., and B. Bleaney, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions," Oxford University Press, New York, 1970.
Adams, D.M., and J.B.Raynor, "Advanced Practical Inorganic Chemistry," Wiley, New York, 1965.
Adamson, Arthur W., and Paul D. Fleischauer, Eds., "Concepts of Inorganic Photochemistry," Wiley (Interscience), New York, 1975.
Advances in Chemistry, No. 68, "The Mössbauer Effect and Its Application to Chemistry," American Chemical Society, Washington, D.C., 1967.
Angelici, R.J., "Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry," Saunders, Philadelphia, 1969.
Brauer, G., "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry," Academic, New York, 1963.
The Chemical Society, London, *Inorganic Reaction Mechanisms*, see "Series of Annual Reviews."
Crow, D.R., "Polarography of Metal Complexes," Academic, New York, 1969.
Drago, R.S., "Physical Methods of Chemistry," Saunders, Philadelphia, 1977.
Goldanskii, V.I.' and R.H. Herber, "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy," Academic, New York, 1968.
Headridge, J., "Electrochemical Techniques for Inorganic Chemists," Academic, New York, 1969.
Herber, R., "Inorganic Isotope Syntheses, "Benjamin, New York, 1962.
Hill, H.O., and P. Day, "Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry," Wiley (Interscience), New York, 1968.
Jolly, W.L., "Synthetic Inorganic Chemistry," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1960.
Jolly, W.L., "The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1970.
Jolly, W.L., *Preparative Inorganic Chemistry*, see "Series of Annual Reviews."
Jonassen, H.B., and A. Weissberger, *Techniques of Inorganic Chemistry*, see "Series of Annual Reviews."

King, R.B., "Organometallic Synthesis," Academic, New York, 1969.
Lawson, K.C., "Infrared Absorption Spectra of Inorganic Substances, "Van Nostrand-Reinhold, New York, 1961.
Lever, A.B.P., "Inorganic Electronic Spectroscopy, "Ammerican Elsevier, New York, 1968.
Litzow, M.R., and T.R. Spalding, "Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds," American Elsevier, New York, 1973.
Margrave, J.L., Chairman, *Mass Spectrometry in Inorganic Chemistry, Advances in Chemistry,* No. 72, American Chemical Society, Washington, D.C., 1968.
Nakamoto, K., "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds," Wiley, New York, 1963.
Palmer, W.G., "Experimental Inorganic Chemistry," Cambridge," Cambridge University Press, Cambridge, 1954.
Pass, G., and H. Sutcliffe, "Practical Inorganic Chemistry: Preparations, Reactions, and Instrumental Methods," Chapman and Hall, London, 1968.
Rao, C.N.R., and J.R. Ferraro, Eds., "Spectroscopy in Inorganic Chemistry," Academic, New York, Vol. I, 1970, Vol. II, 1971.
Sanderson, R.T., "Vacuum Manipulation of Volatile Compounds," Wiley, New York, 1948.
Schlessinger, G.G., "Inorganic Laboratory Preparations," Chemical Publishing Co., New York, 1962.
Shriver, D.F., "The Manipulation of Air-Sensitive Compounds," McGraw-Hill, New York, 1969.
Walton, H.F., "Inorganic Preparations," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1948.

JOURNALS المجلات

The following list consists of the principal inorganic chemistry journals, although items of interest to inorganic chemists are often published n journals in other areas such as the *Journal of Chemical Physics,* the *Journal of Organic Chemistry,* and *Acta Crystallographica.* In addition to the review journals listed below, check the series of annual reviews for appropriate review articls.

Primary journals المجلات الأساسية

Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1962).[1]
Bioinorg. Chem. (1971).
Chem. Ber. (1868).
Chem. Commun. (1965).
Inorg. Chem. (1962).
Inorg. Chim. Acta (1967).
Inorg. Macromolecules (1971).
Inorg. Nucl. Chem. Letters (1965).
J.Amer. Chem. Soc. (1879).
J.Chem. Soc., London (1849).
J.Coord.Chem. (1971).

J. Cryst. Mol. Struct. (1971).
J. Fluorine Chem. (1971).
J. Inorg. Nucl. Chem. (1955).
J. Organometal, Chem. (1963).
Organometal. Chem. Synth. (1971).
Phosphorus (1971).
Synth. Inorg. Metalorg. Chem. (1971).
Z. Anorg. Chem. (1892).
Zh. Neorg. Khim. (1956).

Review journals — مجلات المراجعات الشاملة

Actinides Rev. (1967).
Chem. Rev. (1924).
Chem. Soc. Rev. (1972).
Coord. Chem. Rev. (1966)
Inorg. Macromolecules Rev. (1971).
Organometallic Rev. (1966).
Quart. Rev. Chem. Soc. (1947).

كتب من مجالات أخرى لها فائدة في الكيمياء غير العضوية

The following normally would not be considered "inorganic books" but they prove useful as sources of information on bonding, structure, and thermodynamics.

Advances in Chemistry, No. 18, "Thermodynamic Properties of the Elements," American Chemical Society, Washington, D.C., 1956.

Ballhausen, C.J., and H.B.Gray, "Molecular Orbital Theory," Benjamin, New York, 1965.

Cotton, F.A., "Chemical Application of Group Theory," Wiley, New York, 1963.

Cottrell, "The Strengths of Chemical Bonds," 2nd ed., Butterworths, London, 1958.

Coulson, C.A., "Valence," 2nd ed., Oxford University Press, London, 1961.

Gray, H.B., "Chemical Bonds,"Benjamin, New York, 1973.

Jaffe, H.H., and M. Orchin, "Symmetry in Chemistry," Wiley, New York, 1965.

Johnson, D.A., "Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry," Cambridge University Press, Cambridge, 1968.

Ketelaar, J.A.A., "Chemical Constitution," 2nd ed., American Elsevier, New York, 1958.

Linnett, J.W., "The Electronic Structure of Molecules," Wiley, New York, 1964.

McClellan, A.L., "Tables of Experimental Dipole Moments," Freeman, San Francisco, 1963.

Nelson, R.D., Jr., D.R. Lide, Jr., and A.A. Maryott, "Selected Values of Electric Dipole Monets for Molecules in the Gas Phse," National Bureau

[1] The date refers to the first year of publication of the journal.

of Standards, Washington, D.C., 1967.
Orchin, M., and H.H. Jaffé, "The Importance of Antibonding Orbitals," Houghton Mifflin, Boston, 1957.
Orchin, M., and H.H. Jaffé, "Symmetry, Orbitals, and Spectra," Wiley (Interscience), New York, 1971.
Pauling, L., "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960.
Pilar, F.L., "Elementary Quantum Chemistry," McGraw-Hill, New York, 1968.
Pimentel, G.C., and R.D. Spratley, "Chemical Bonding Clarified through Quantum Mechanics," Holden-Day, San Francisco, 1969.
Rossini, F.D., "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties," U.S. National Bureau of Standards Circular No. 500, Washington, D.C., 1952.
Rossitti, F.J.C., and H. Rossotti, "The Determination of Stability Constants, and Other Equilibrium Constants in Solution," McGraw-Hill, New York, 1961.
Royer, D.J., "Bonding Theory," McGraw-Hill, New York, 1968.
Ryschkevitch, G.E., "Chemical Bonding and the Geometry of Molecules," Van Nostrand-Reinhold, New York, 1963.
Syrkin, Y.K., and M.E. Dyatkina, "structure of Molecules and the Chemical Bond," Dover, New York, 1964.

SERIES OF ANNUAL REVIEWS سلاسل المراجعات السنوية

not all of these series appear on an annual basis, but they do form a continuous series of reviews.

Advances in Fluorine Chemistry, M. Stacey, J.C. Tatlow, and A.G. Sharpe, Eds., Vol. I (1960) through Vol. V (1966), Butterworths, London.
Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, H.J. Emeléus and A.G. Sharpe, Eds., Vol. I (1959) through Vol. XVIII (1976), Academic, New York.
Advances in Molten Salt Chemistry. J. Braunsten, Gleb Mamantov, and G.P. Smith, Eds., Vols. 1-3, Plenum, New York, 1971-1975.
Advances in Organometallic Chemistry, F.G.A. Stone and R.West, Eds., Vol. I (1964) through Vol. XV (1976), Academic, New York.
Annual Reports in Inorganic and General Syntheses, K. Niedenzu and H. Zimmer, Eds., Vol. 1 (1973) through Vol. 4 (1976), Academic Press, New York.
Annual Reports on the Progress of Chemistry, Section A: General, Physical, and Inorganic Chemistry, Vol. I (1904) through Vol. LXXIII (1976). The Chemical Society, London.
Chemistry and Physics of Carbon, P.L. Walker, Ed., Vol. I (1965) through Vol. VII (1971), Dekker, New york
Electronic Structure and Magnetism of Inorganic Compounds, P. Day, Ed., Vol. 1 (1970) through Vol. 4 (1975), The Chemical Society, London.
Inorganic Chemistry of the Main-Group Elements, C.C. Addison, Ed., Vol.1 (1972) through Vol.4 (1975), The Chemical Societol, XV (1976), McGraw-Hill, New York.
Organophosphorus Chemistry, Vol. I (1970) through Vol. V (1975), The Che-

mical Society, London.
Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds, Vol. I (1968) through Vol. IV (1971), The Chemical Society, London.
Structure and Bonding, P. Hemmerich, C.K. Jorgensen, J.N. Neilands, R.S. Nyholm, D.Reinen, R.J.P. Williams, Eds. Vol. I (1966) through Vol. XXXII (1977), Springer, New York.
Technique of Inorganic Chemistry, H.B. Jonassen and A. Weissberger, Eds., Vol. I (1963) through Vol. VII (1968), Wiley (Interscience), New York.
Topics in Phosphorus Chemistry, M. Grayson and E.J. Griffith, Eds., Vol. I (1964) through Vol. VI (1969), Wiley (Interscience), New York.
Transition Metal Chemistry, R.L. Carlin, Ed., Vol. I (1966) through Vol. VI (1970), Dekker, New York.

Related fields مجالات قريبة

Perspectives in Structural Chemistry, J.D. Dunitz and J.A. Ibers, Eds., Vol. I (1967) through Vol. II (1968), Wiley (Interscience), New York.
Survey of Progress in Chemistry, A.F. Scott, Ed., Vol. I (1963) through Vol. VII (1976), Academic, New York.

الملحق ط

الأسماء والرموز والأعداد الذرية والأوزان الذرية للعناصر (أ)

The Names, Symbols, Atomic Numbers, and Atomic Weights of the Elements[a]

الاسم بـاللغـة العربية	الاسم (ب) باللغة الانجليزيـة	الرمز	العدد الذري	الوزن الذري (جـ)
اكتينيوم	Actinium	Ac	89	227.0278
المنيوم	Aluminum	Al	13	26.98154
امريكيوم	Americium	Am	95	(243)
انتيموني	Antimony	Sb	51	121.75
ارغون	Argon	Ar	18	39.948
ارسينيوم	Arsenic	As	33	74.9216
استاتين	Astatine	At	85	(210)
باريوم	Barium	Ba	56	137.33
بيركيليوم	Berkelium	Bk	97	(247)
بيريليوم	Beryllium	Be	4	9.01218
بيزموث	Bismuth	Bi	83	208.9804
بورون	Boron	B	5	10.81
بروم	Bromine	Br	35	79.904
كادميوم	Cadmium	Cd	48	112.41
كالسيوم	Calcium	Ca	20	40.08
كليفورنيوم	Californium	Cf	98	(251)
كربون	Carbon	C	6	12.011
سيريوم	Cerium	Ce	58	140.12
سيزيوم	Cesium	Cs	55	132.9054
كلور	Chlorine	Cl	17	35.453
كروميوم	Chromium	Cr	24	51.996
كوبالت	Cobalt	Co	27	58.9932
نحاس	Copper (*cuprum*)	Cu	29	63.546
كيوريوم	Curium	Cm	96	(247)
دايسبروزيوم	Dysprosium	Dy	66	162.50
اينشتاينيوم	Einsteinium	Es	99	(254)
إربيوم	Erbium	Er	68	167.26
يوربيوم	Europium	Eu	63	151.96
فيرميوم	Fermium	Fm	100	(257)
فلور	Fluorine	F	9	18.998403
فرانسيوم	Francium	Fr	87	(223)
جادولينيوم	Gadolinium	Gd	64	157.25
جاليوم	Gallium	Ga	31	69.72
جيرمانيوم	Germanium	Ge	32	72.59
ذهب	Gold (*aurum*)	Au	79	196.9665
هافنيوم	Hafnium	Hf	72	178.49
هاهنيوم	Hahnium[د]	Ha	105	(260)
هيليوم	Helium	He	2	4.00260
هولميوم	Holmium	Ho	67	164.9304
هيدروجين	Hydrogen	H	1	1.0079
انديوم	Indium	In	49	114.82
يود	Iodine	I	53	126.9045
إريديوم	Iridium	Ir	77	192.22

الاسم بـاللغـة العربية	الاسم (ب) باللغة الانجليزيـة	الرمز	العدد الذري	الوزن الذري (جـ)
حديد	Iron (*ferrum*)	Fe	26	55.847
كربتون	Krypton	Kr	36	83.80
لنثانوم	Lanthanum	La	57	138.9055
لورانسيوم	Lawrencium	Lr	103	(260)
رصاص	Lead (*plumbum*)	Pb	82	207.2
ليثيوم	Lithium	Li	3	6.941
لوتيتيوم	Lutetium	Lu	71	174.97
مغنيسيوم	Magnesium	Mg	12	24.305
منغنيز	Manganese	Mn	25	54.9380
مندليفيوم	Mendelevium	Md	101	(258)
زئبق	Mercury	Hg	80	200.59
موليبدنوم	Molybdenum	Mo	42	95.94
نيوديميوم	Neodymium	Nd	60	144.24
نيون	Neon	Ne	10	20.179
نبتونيوم	Neptunium	Np	93	237.0482
نيكل	Nickel ("niccolum")	Ni	28	58.70
نيوبيوم	Niobium	Nb	41	92.9064
نيتروجين	Nitrogen	N	7	14.0067
نوبليوم	Nobelium[هـ]	No	102	(259)
اوزميوم	Osmium	Os	76	190.2
اوكسجين	Oxygen	O	8	15.9994
بلاديوم	Palladium	Pd	46	106.4
فوسفور	Phosphorus	P	15	30.97376
بلاتين	Platinum	Pt	78	195.09
بلوتونيوم	Plutonium	Pu	94	(244)
بولونيوم	Polonium	Po	84	(209)
بوتاسيوم	Potassium	K	19	39.0983
براسيديميوم	Praseodymium	Pr	59	140.9077
بروميثيوم	Promethium	Pm	61	(145)
بروتكتينيوم	Protactinium	Pa	91	231.0359
راديوم	Radium	Ra	88	226.0254
رادون	Radon	Rn	86	(222)
رينيوم	Rhenium	Re	75	186.207
رودويوم	Rhodium	Rh	45	102.9055
روبيديوم	Rubidium	Rb	37	85.4678
روثينيوم	Ruthenium	Ru	44	101.07
ردوفورديوم	Rutherfordium[و]	Rf	104	(261)
ساريوم	Samarium	Sm	62	150.4
سكانديوم	Scandium	Sc	21	44.9559
سيلينيوم	Selenium	Se	34	78.96
سيليكون	Silicon	Si	14	28.0855
فضة	Silver (*argentum*)	Ag	47	107.868
صوديوم	Sodium	Na	11	22.98977
سترونشيوم	Strontium	Sr	38	87.62
كبريت	Sulfur	S	16	32.06

الاسم بـاللغـة العربية	الاسم (ب) باللغة الانجليزيـة	الرمز	العدد الذري	الوزن الذري (جـ)
تنتالوم	Tantalum	Ta	73	180.9479
تكينتيوم	Technetium	Tc	43	(97)
تيليريوم	Tellurium	Te	52	127.60
تيربيوم	Terbium	Tb	65	158.9254
ثاليوم	Thallium	Tl	81	204.37
ثوريوم	Thorium	Th	90	232.0381
ثوليوم	Thulium	Tm	69	168.9342
قصدير	Tin (*stannum*)	Sn	50	118.69
تيتانيوم	Titanium	Ti	22	47.90
تنجستون	Tungsten (*wolfram*)ز	W	74	183.85
يورانيوم	Uranium	U	92	238.029
فناديوم	Vanadium	V	23	50.9414
زنون	Xenon	Xe	54	131.30
يتيربيوم	Ytterbium	Yb	70	173.04
يتريوم	Yttrium	Y	39	88.9059
خارصين (زنك)	Zinc	Zn	30	65.38
زركونيوم	Zirconium	Zr	40	91.22

أ. مأخوذة من جدول الاوزان الذرية ١٩٧٥، المصادر من قبل لجنة الاوزان الذرية، IUPAC . الاوزان مقاسة نسبة الى الكتلة الذرية للكربون (١٢) = ١٢ .

ب. الاسماء بين الاقواس اسماء لاتينية تستخدم في تسمية المعقدات (باستثناء ڤولفرام): الذهب (اوروم)، $[AuCl_4]^{-1}$ يسمى رباعي كلورو ادرات (III) .

جـ. الاوزان الذرية التي بين اقواس تستخدم للنظائر الاكثر ثباتاً .

د. اقترح هذا الاسم من قبل باحثين امريكيين ولم يوافق عليها بعد من قبل IUPAC، أما الباحثون الـــروس فقد اقترحوا اسم نيلزبوريوم *(Nielsbohrium)* .

هـ. مع ان الاسم نوبيليوم معترف من قبل IUPAC، إلا أن بعض الباحثين الروس يستخدمون الاسم جولياتيوم *(Joliatium)* .

و. اقترح هذا الاسم من قبل باحثين امريكيين ولم يوافق عليه بعد من قبل IUPAC. وقد اقترح باحثـــون روس اسم كورشاتوڤنيوم *(Kurchatovium)*

ز. ڤولفرام هو الاسم الالماني لعنصر التنجستون .

A

Absolute configuration	الترتيب المطلق
Absorption Spectra	اطياف الامتصاص
Acceptor	مستقبل
Acetic acid	حامض الاسيتيك
Actinide contraction	تقلص الاكتنيات
Adduct	ناتج إضافة
Ambidentate ligand	متصلة ذات سنين (بوجهين)
Amphoteric	أمفوتيري،
Angular	زاوي
Anhydride	انهيدريد
Antibiotic	مضاد حيوي
Antibonding	لا رابط
Apatite	اباتيت
Apoenzyme	مساعد (مرافق) انزيم
Aprotic solvents	مذيب لابروتوني
Atomic inversion	انعكاس ذري
Atomic states	حالات ذرية
Autoionization	تأين ذاتي
Axial	محوري

B

Back bonding	ربط ارجاعي
Balmer series	سلسلة بالمر
Bannana bond	رابطة موزية
Bond theory	نظرية الرابطة
Barrier	حاجز
Bary center	مركز باري
Bent bond	رابطة محنية
Berry pseudorotation	دوران بيري الكاذب
Bidentate	ذو سنين
Body-centered cubic structure	بناء مكعبي مركزي
Bond order	رتبة الربط
B - strain	اجهاد خلفي
Byproduct	ناتج ثانوي

C

Cage	قفص
Canonical	طنيني
Carbonyl hydride	هيدريد كربونيل
Catalyst	حفاز
Catination	سلاسلية
Chain	سلسلة
Charge transfer spectra	أطياف انتقال الشحنة
Chelate	كلاب
Chlorophile	كلورفيل
Circular dichroism	التلون الدائري المزدوج
Cis	مجاور، م -

Clatherate	معقد احتواء
Clathro-chelate	كلاتي احتواء
Closest packed lattice	شبكة متراصة التعبئة
Cluster	عنقود
Coenzyme	مساعد (مرافق) انزيم
Complex	معقد
Complex ion	أيون معقد
Conductivity	توصيل كهربائي
Conformation	هيئة
Conjugation	اقتران
Conversion factor	معامل تحويل
Coordination	تناسق
Coordination number	عدد التناسق
Core	قلب
Coulomb integral	تكامل كولوم
Coupling	ازدواج
Covalent	تساهمي
Crown ligand	متصلة تاجية
Cryptate	كريبتات
Crystal field theory	نظرية المجال البلوري
Crystal lattice	شبكة بلورية

D

Delocalization	انتشار
Delta bonds	روابط دلتا
Dipole-dipole interactions	تأثير ثنائي قطب ـ ثنائي قطب متبادل
Dipole moment	عزم قطبي
Disproportionation	تأكسد وأختزال ذاتي
Donor	مانح

E

Effective atomic number	العدد الذري الفعّال
Eigenfunction	دالة ذاتية
Electrode potential	جهد القطب
Electron affinity	ألفة الكتروني
Electron configuration	ترتيب الكتروني
Electron spin	غزل الالكترون
Electron spin resonance	طنين الغزل الالكتروني
Electronegativity	سالبية
Electroneutrality principle	مبدأ التعادل الالكتروني
emf	القوة الدافعة الكهربائية
Enzyme	انزيم
Equatorial	استوائي
Equilibrium	اتزان
Evolution	تطور
Exchange energy	طاقة التبادل

F

Face-centered cube	مكعب مركزي الوجوه
F-center	مركز اللون
Ferrocene	حديدوسين
Fertilizer	سماد، مخصب
Fluxional molecule	جزيء متقلب
Formal charge	شحنة تقديرية
Free radical	جذر حر
Frenkel defect	خلل فرنكل
F-strain	اجهاد امامي

G

Geometrical isomers	متشكلات (ايسوميرات) هندسية
Gerada	جيرادا
Ground state	الحالة الارضية، حالة الأساس

H

Halide	هاليد
Halogen	هالوجين
Hapto nomenclature	تسمية هابتو
Hard and soft acids and bases	القواعد والحوامض القاسية واللينة
Heterocatination	السلاسلية غير المتجانسة
Heterocyclic inorganic rings	حلقات غير عضوية غير متجانسة
Heteronuclear bond	رابطة بين انوية مختلفة.
Hexagonal	سداسي
High-spin	عالي الغزل
Homogeneous	متجانس
Hunds rules	قواعد هوند
Hybrid orbital	فلك تهجين (مهجن)
Hydrate	ماءات، هيدرات
Hydrogen bonding	ربط هيدروجيني
Hydrolysis	تميؤ
Hypertension	ارتفاع ضغط الدم

I

Induced	مستحث
Inert	خامل
Inert pair effect	اثر الزوج الخامل
Infrared spectroscopy	مطيافية الاشعة تحت الحمراء
Inhibition	كبح
Inner orbital complex	معقد داخلي الافلاك
Insecticide	مبيد حشري
Insertion reaction	تفاعل ادخال (ايلاج)
Inter halogen	هالوجين مختلط، بين هالوجينات
Inversion	انعكاس، انقلاب
Ionization energy	طاقة التأين
Ionization potential	جهد التأين

Isomers	متشكلات، ايسوميرات
I - Strain	اجهاد داخلي

J

Jahn -Teller effect	اثر جان - تيللر

K

Kinetic	حركي

L

Lability	نشاط
Lanthanides	اللنثانات
Lanthanide contraction	التقلص اللنثاني
Lattice energy	طاقة الشبكة (البلورية)
Leveling	تسوية
Ligand field theory	نظرية مجال المتصلة
Ligand group orbitals	أفلاك مجموعة المتصلات
Linear combination	الاتحاد الخطي
Linkage isomerism	تشكل الاتصال
Low spin	منخفضة الغزل ، غزل منخفض
Lunar samples	عينات قمرية
Lyman series	سلسلة ليمان

M

Madelung constant	ثابت مادلنج
Mechanism	ميكانيكية،
Metallocene	فلزوسين،
Metalloenzyme	إنزيم فلزي
Metalloporphyrin	بورفيرين فلزي
Methemoglobin	ميثيموجلوبين
Molecular orbital theory	نظرية الافلاك الجزيئية
Molten	منصهر
Mössbauer spectroscopy	مطيافية موسباور
Multiplicity	تعدد

N

Nephlauxetic effect	الأثر النيفلوكسيتي
Neutron diffraction	الحيود النيوتروني
Nitrogen fixation	تثبيت النيتروجين
Nitrosyls	النيتروسيلات
Noble gases	الغازات النبيلة (الغازات الخاملة)
Non-bonding	غير رابط
Nuclear magnetic resonance	الطنين المغناطيسي النووي
Nuclear quadrupole resonance	طنين القطب الرباعي النووي
Nucleophilic	نيوكليوفيلي

O

Octahedral complexes	معقدات ثمانية السطوح
Octahedral site stabilization energy	طاقة تثبيت موقع ثماني السطوح
Optical activity	نشاط ضوئي
Optical rotatory dispersion	التشتيت الدوراني الضوئي
Orbital	فلك
Organometallic compounds	المركبات الفلزية العضوية
Outer orbital complexes	معقدات خارجية الأفلاك
Overlap	تداخل
Oxidation state	حالة التأكسد
Oxidative addition reactions	تفاعلات الاضافة المؤكسدة

P

Pairing energy	طاقة الازدواج
Pashen series	سلسلة باشان
Pauli exclusion principle	مبدأ باولي للاستثناء
Penetration of inner orbitals	اختراق الأفلاك الداخلية
Pentavalent carbon	الكربون الخماسي
Periodicity	دورية
Pfund series	سلسلة فوند
Photo conductivity	التوصيل الضوئي
Photelectron spectroscopy	مطيافية الالكترون الضوئي
Photosynthesis	التمثيل الضوئي (الاصطناع الضوئي)
Pi-acceptors	مستقبلات باي
Pi-bonding	ربط باي
Plastocyanin	بلاستوسيانين
Poisoning	تسمم
Polarizability	استقطابية (قابلية الاستقطاب)
Pollution	تلوث
Porphyrin ring system	نظام بورفيرين حلقي
Promotion of electrons	ترقية الالكترونات
Prosthetic group	مجموعة ضميمة
Proton affinity	الفة بروتونية
pseudo halogens	أشباه الهالوجينات

Q

Quantum numbers	الأعداد الكمية
Quartz	كوارتز

R

Raman spectroscopy	مطيافية رامان
Red blood cells	خلايا الدم الحمراء
Reductive elimination	الحذف الاختزالي
Relativistic quantum theory	نظرية الكم النسبية
Repulsive forces	قوى التنافر
Resolution	فصل (تفريق)

Resonance	طنين
Ring	حلقة

S

Sandwich compound	مركب شطيري
Semiconductor	شبه موصل
Self-consistant field	مجال ذو انسجام ذاتي
Shielding	حجب
Sigma bond	رابطة سيجما
Solubility	ذائبية
Solvation effect	أثر التمذيب
Solvolysis	تذوّب
Spectrochemical series	السلسلة الكيميائية المطيافية
spectroscopy	مطيافية
Spinels	السبانيلات
Square planar complexes	المعقدات المسطحة المربعة
Staggered	متبادل
Stiic effects	الآثار المجسامية
Subshell	مستوى فرعي
Super acid	حامض فائق
Super actinides	الاكتينات الفائقة
Supersonic	فوق صوتي
Steric	مجسامي
Symbiosis	تعايش، تكافل
Symmetrical cleavage	انقسام (انشطار) متماثل
Symmetry	تماثل
Synergistic effect	الاثر التعاوني
Synthesis	اصطناع، تحضير

T

Template effect	التأثير القالبي
Term symbols	رموز حدية
Tetragonal distortion	تشوه رباعي الاضلاع
Tetrahedral complexes	معقدات رباعية السطوح
Three-center bonds	روابط ثلاثية المراكز
Trans-effect	الاثر المضاد
Trans-influence	التأثير المضاد
Transactinide elements	عناصر ما بعد الاكتينات
Transition metals	الفلزات الانتقالية
Translawrencium elements	عناصر ما بعد اللورنسيوم
Trigonal prismatic coordination	تناسق منشوري مثلثي

U

Uncertainty principle	مبدأ الشك (الارتياب)، مبدأ عدم التأكد
Ungerade symmetry	تماثل لاجيراد
Unsymmetrical cleavage	انقسام (انشطار) غير متماثل

V

Valence bond theory	نظرية رابطة التكافؤ
Valence shell electron pair-repulsion heory	نظرية تنافر ازواج الكترونات التكافؤ
Vaska's complex	معقد ڤاسكا
Visible spectroscopy	المطيافية المرئية

W

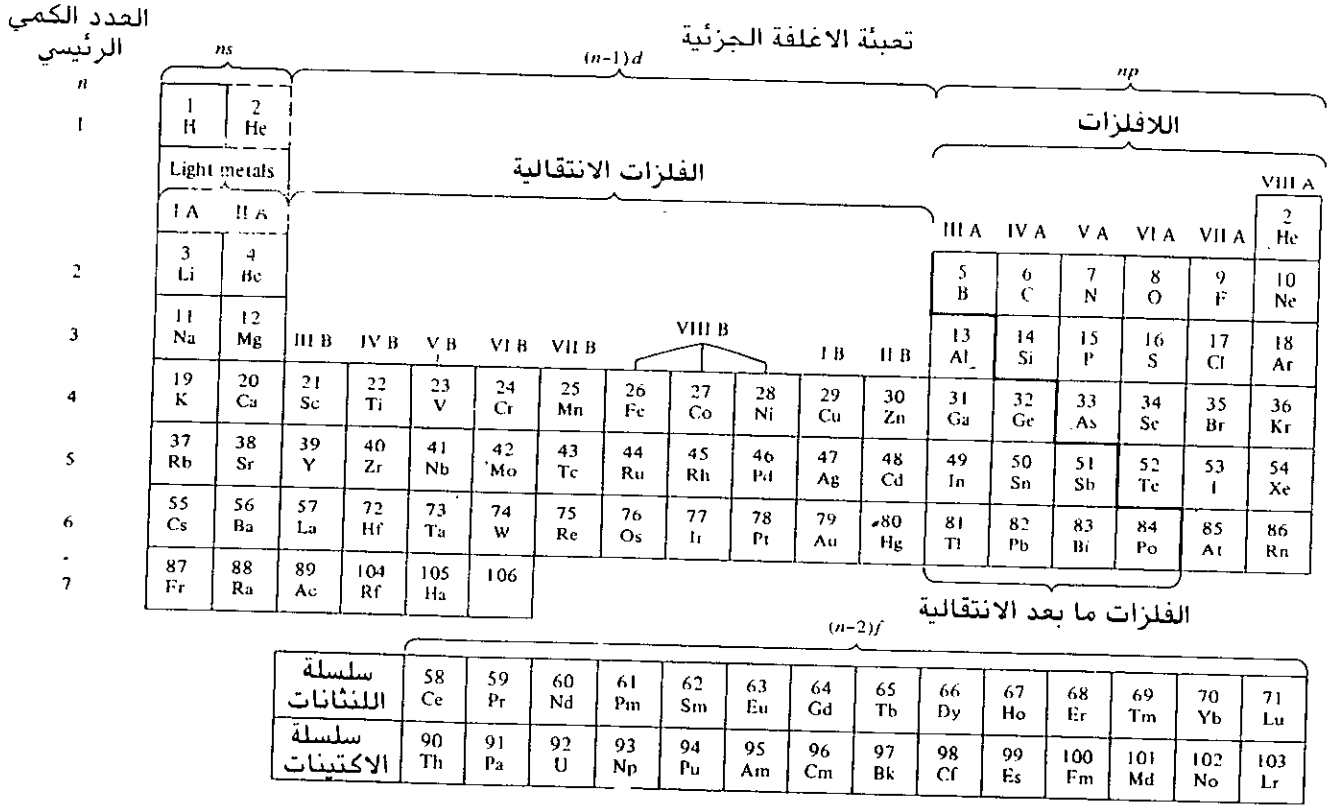
Wave equation	المعادلة الموجية
Wave function	الدالة الموجية

X

X-ray diffraction	حيود الاشعة السينية

Z

Zeise's salt	ملح زايس
Zinc-blende lattice	شبكة كبريتيد الخارصين



الشكل (٢ ـ ١٤) جدول الترتيب الدوري للعناصر.