الفصل السادس

تشابه التماثل الفصي
ISOLOBAL ANALOGY

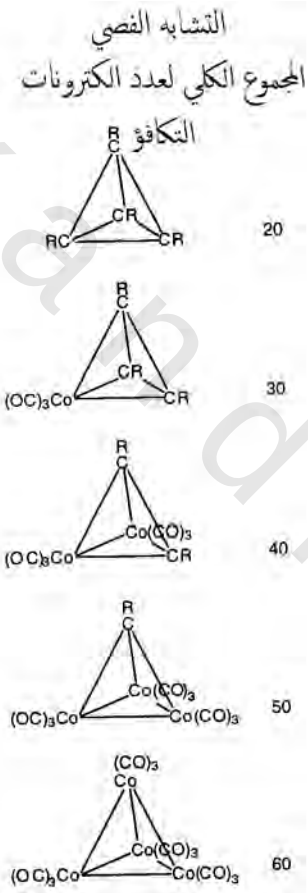
يمدنا تشابه التماثل الفصي بطريقة جد مفيدة لتفسير بنيات الجزيئات عديد الوجوه التي لها جزأين من مجموعة رئيسية والأخر ومن فلز انتقالي.

يوضح الشكل رقم (٦,١) سلسلة من جزيئات رباعية الأوجه حيث الأجزاء من C-H تستبدل باستمرار بالأجزاء $Co(CO_3)$. إذاً، يجب أن يكون للجزأين مقدرات ارتباط متشابهة. بالتحديد، فلكل جزء ثلاث مدارات هجينة متوجهة للخارج، بالنسبة إلى C-H فهي مؤسسة على التهجين sp^3 وبالنسبة إلى $Co(CO)_3$ فهي مؤسسة على التهجين d^2sp^3 وكل واحد منها مشغول بإلكترون وحيد. توصف الأجزاء التي تظهر مقدرات ارتباط متشابهة بأنها متماثلة فصياً ويستخدم الرمز ↔ ليدل على هذا التشابه.

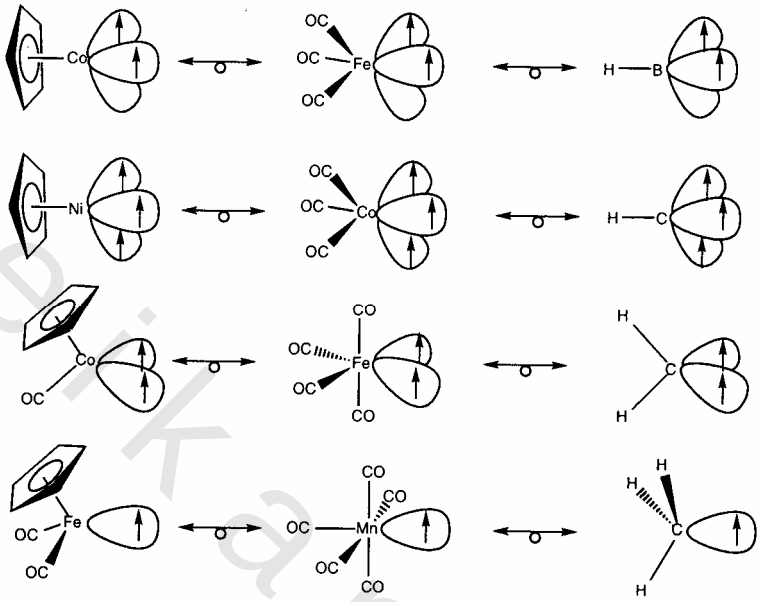
أمثلة أكثر لمثل هذه العلاقات للتماثل الفصي موضحة بالشكل رقم (٦,٢).

من المهم أنه مع هذه الأجزاء لكاربونيل الفلز المنتمي للعناصر الانتقالية اللاحقة، فإن المدارات d_δ لا تستخدم وبالتالي، فإنها تكون بحد أقصى ثلاث من الهجين المتوجهة خارجياً، وهكذا تجعلها شبيهة لأجزاء المجموعة الرئيسة. تشمل الأجزاء الموضحة بالشكل رقم (٦,٢) أمثلة حيث أنها توفر اثنين أو واحداً من المدارات للارتباط.

الجدير بالملاحظة أن الفرق بين المجموع الكلي لعدد الكترونات التكافؤ في هذه الأجزاء المتماثلة فصياً يساوي عشرة. وبالتالي، فإن سلسلة من الجزيئات عديدة الأوجه المتماثلة بنائياً مثل تلك الموضحة بالشكل رقم (٦.١) تظهر ازدياداً متشابهاً كلما زاد عدد ذرات الفلز.

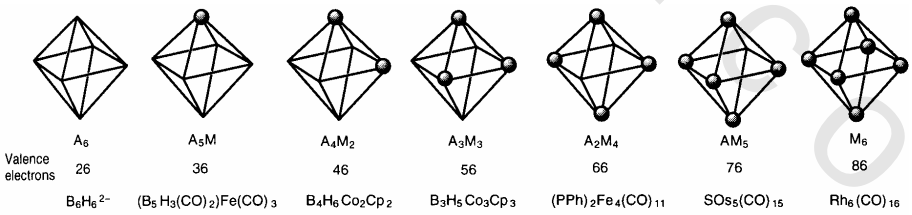


الشكل رقم (٦,١). سلسلة من البنيات المتماثلة بنائياً بأجزاء من المجموعة الرئيسة والفلز الانتقالي عند رؤوس رباعي الأوجه.



الشكل رقم (٦,٢). أمثلة لتشابه التماثل الفصي.

أمثلة أكثر لتطبيق تشابه التماثل الفصي على الجزيئات عديدة الوجوه معطاة في الشكل رقم (٦,٣).



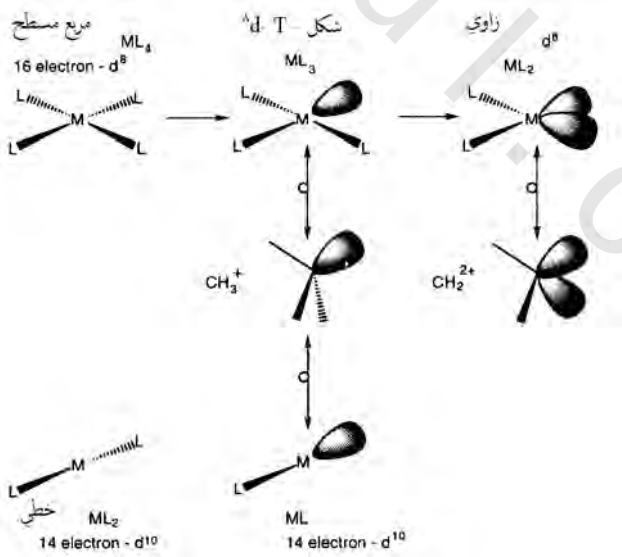
الشكل رقم (٦,٣). أمثلة لسلسلة من المركبات العنقودية ثمانية الأوجه المغلقة ابتداءً بـــ $B_6H_6^{2-}$ وانتهاءً بـــ: $Rh_6(CO)_{16}$ إن الزيادة بما قدره عشرة الكترونات في كل مرة تدخل فيهـــا ذرة فلز إلى داخل القفص شيء خاص جدير بالملاحظة.

طالما أن تشابه التماثل الفصي مرتبط بوضوح بقاعدة العدد الذري الفعّال فيجب أن يعدل وبالفعل يُهجَر في بعض الحالات بالنسبة لأصناف من المعقدات حيث لا ينطبق القانون. ومثلاً، البلاتينيوم (البلاتين) وفلزات العملة التي تظهر ميولاً لتكوين معقدات ذات 16 و 14 إلكترون في حالاتها التأكسدية الدنيا، لها علاقات تماثل فصي تعكس هذه الميولات. فالمعقد $d^8\ ML_3$ بالشكل T يكون بذلك متماثلاً فصياً مع CH_3^+ والجزء d^8ML_2 الزاوي متماثل فصياً مع CH_2^{2+} . بالمثل فإن الجزء $d^{10}ML$ مثلاً، $Au(PPh_3)^+$ متماثل فصياً مع CH_3^+ و H^+.

هذه العلاقات موضحة بالشكل رقم (٦,٤). إن تشابه التماثل الفصي لا ينطبق على الأجزاء للفلز المنتمي إلى الفلزات الانتقالية الأولى بليجندات مانحة - π، مثلاً، $ReCl_4^-$ حيث يستخدم الفلز مدارات d_δ في الارتباط.

لوصف شامل لتشابه التماثل الفصي وتحليل جزء المدار الجزيئي انظر:

T. A. Albright, J. K. Burdett, and M. H. Whangbo, Orbital Interactions in Chemistry, J. Wiley and Sons, New York, 1985.



الشكل رقم (٦,٤). علاقات التماثل الفصي لمعقدات فلزية ذات 16 و 14 إلكترون.