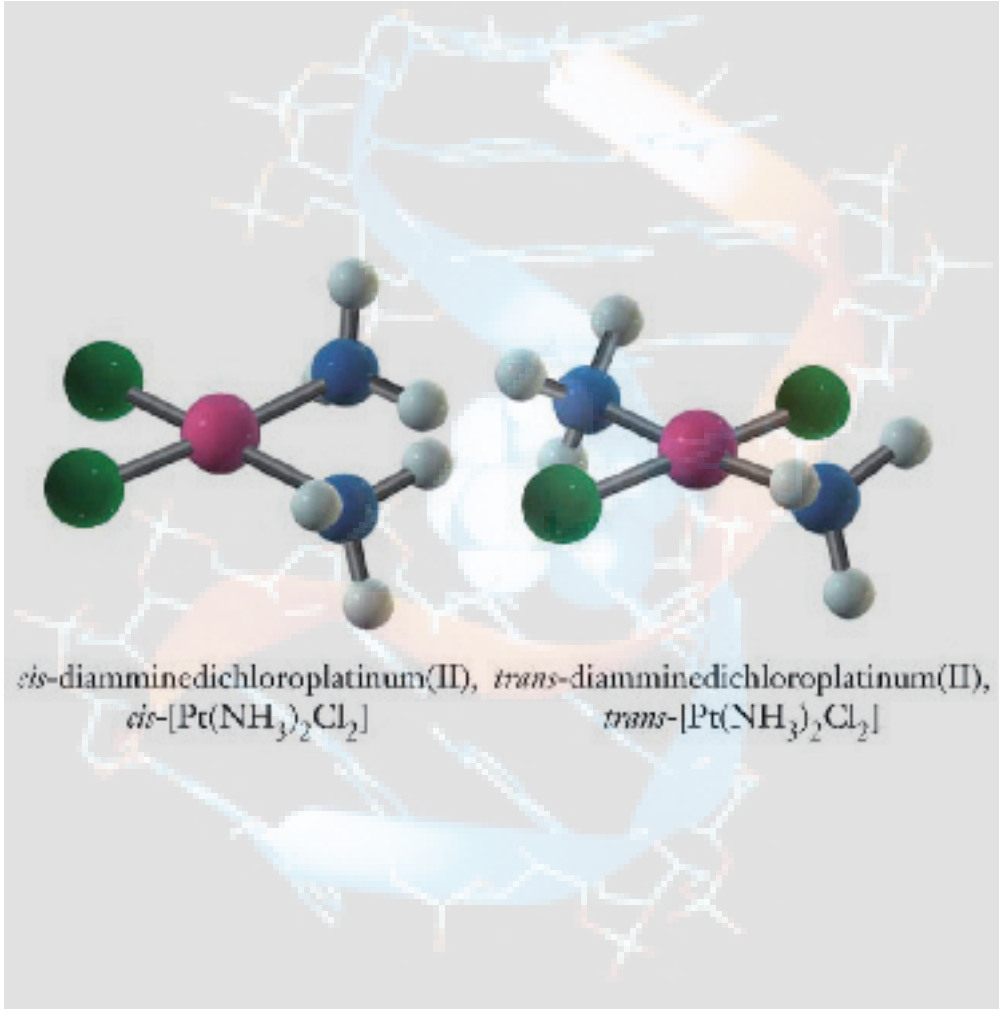
5

الكيمياء التناسقية

Coordination Chemistry

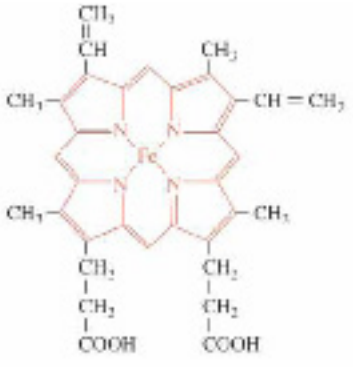


بعد الانتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :

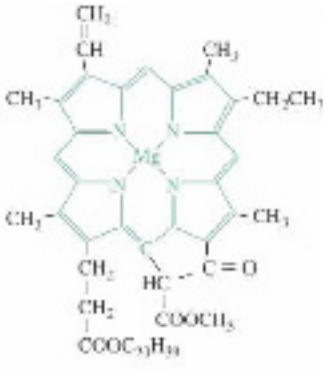
- يميز بين الملح المزدوج والمركب التناسقي .
- يحدد صفات المركبات التناسقية و يَعرف كيف تطورت الكيمياء التناسقية .
- يحسب التكافؤ الأولي والثانوي للمركبات التناسقية .
- يَعرف معنى كل مصطلح من المصطلحات الخاصة بالكيمياء التناسقية .
- يطَّلع على أنواع الليكندات .
- يفهم قاعدة العدد الذري الفعال ويتمكن من حسابه .
- يسمي المركبات التناسقية على وفق نظام الـIUPAC .
- يعدد أنواع النظريات المستخدمة لوصف طبيعة التآصر في المعقدات التناسقية
- يطبق نظرية آصرة التكافؤ على المركبات التناسقية .
- يحدد الأعداد التناسقية والأشكال الهندسية المتوقعة لكل عدد تناسقي .

1-5 مقدمة

أصبحت دراسة المركبات التناسقية أو المركبات المعقدة من المجالات الرئيسة في الكيمياء اللاعضوية لما تتميز به من الوان مختلفة وخواص مغناطيسية وبنيات وتفاعلات كيميائية متعددة. حيث تلعب هذه المركبات دورا مهما ومتزايدا في الصناعة والزراعة والطب والصيدلة، وفي انتاج الطاقة النظيفة، التي اختبرت وأكدت أهميتها في الحياة المعاصرة. ومن المركبات المعقدة المهمة في حياتنا هي الهيموكلوبين وفيتامين B12 والكلوروفيل. ان لمعظم العناصر الفلزية في الجدول الدوري القابلية على تكوين مركبات معقدة، ولكن ستقتصر دراستنا في هذا الفصل على المعقدات التي تكونها بعض العناصر الانتقالية التي تكون متخصصة في معظمها لتكوين هذا النوع من المركبات والتي سبق ان تعرفت عليها.



الهيموكلوبين



الكلوروفيل

التركيب القفصي للهيموكلوبين

تسمى العناصر التي تقع ضمن الجدول الدوري بين المجموعتين IIA و IIIA بالعناصر الانتقالية، [الشكل (1-5)] حيث يعد العنصر انتقاليا إذا كان يحتوي على الغلاف الثانوي d أو f مملوء جزئيا، أما في حالته الحرة أو في احد مركباته. وتقسم العناصر الانتقالية الى قسمين:

1- عناصر مجموعة d أو العناصر الانتقالية الرئيسية وتتألف من ثلاث دورات كل منها يحتوي على عشرة عناصر، تدعى بالسلاسل الانتقالية الأولى والثانية والثالثة.

2-عناصر مجموعة f أو العناصر الانتقالية الداخلية المتكونة من دورتين كل منهما تحتوي على أربعة عشر عنصرا، وتقع أسفل الجدول الدوري وتسمى اللانثنيدات والاكتنيدات.

وتمتاز العناصر الانتقالية بخواص مشتركة أهمها:

1- أن لها حالات تأكسد متعددة حيث تميل العناصر الانتقالية الى إظهار أكثر من حالة تأكسد واحدة مع بعض الحالات الشاذة.

2- تتصف العديد من مركباتها بالصفات البارامغناطيسية حيث إن للعناصر الانتقالية أغلفة d أو f مملوءة جزئياً بالالكترونات ولذلك فان ذرات الفلز تحتوي على الكترونات منفردة تميز هذه المواد بخاصية البارامغناطيسية.

3- العديد من مركباتها ملونة.

4-لها ميل كبير لتكوين أيونات أو مركبات معقدة.

1 IA												13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
1 H	2 IIA																2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 ←	9 VIIIB →	10	11 IB	12 IIB	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Ir

الشكل 5-1
موقع العناصر الانتقالية في الجدول الدوري

2-5 الملح المزدوج والمركب التناسقي

عند مزج محلولي الملحين البسيطين المستقرين (كبريتات الامونيوم وكبريتات الحديد (II)) التاليين بنسب مولية بسيطة ثم تبخير المحلول الناتج سنحصل على حبيبات مركب جديد يدعى مركب إضافة (Addition compound). كما هو مبين في المعادلة أدناه :

$$(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6H_2O \longrightarrow FeSO_4.\ (NH_4)_2SO_4.\ 6H_2O$$

ملح مور

وعند اذابة كبريتات النحاس $CuSO_4$ في مذيب معين واضافة الامونيا إليه نحصل على مركب الاضافة الاتي :

$$CuSO_4 + 4NH_3 \longrightarrow CuSO_4.\ 4NH_3$$ او

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4$$

وعليه يمكن تقسيم مركبات الإضافة الى قسمين :

أ- الملح المزدوج Double Salt

وهو مركب إضافة مستقر يعطي عند إذابته في الماء الايونات المكونة له كافة، وفي هذه الحالة يحتفظ كل ايون بصفاته المستقلة. وعلى سبيل المثال، فعند إذابة ملح مور (Mohr's salt) المزدوج المحضر في المعادلة الأولى أعلاه يعطي أيونات Fe^{2+} و NH_4^+ و SO_4^{2-} التي يمكن التأكد من وجودها في المحلول باستخدام الطرائق الشائعة للكشف عنها.

ب- المركب التناسقي Coordination Compound

وهو مركب اضافة مستقر ولكنه لا يعطي كافة الايونات المكونة له عند ذوبانه في الماء. وفي هذه الحالة فان الصفات المستقلة لقسم من الايونات المكونة له سوف تختفي. وعلى سبيل المثال، فعند إذابة المركب التناسقي $CuSO_4.4NH_3$ والمحضر في المعادلة الثانية أعلاه في الماء فانه لن يعطي الأيونات التي تكون منها (Cu^{2+} و SO_4^{2-}) بل يعطي ايون SO_4^{2-} فقط ويكون ايون Cu^{2+} ضمن الايون المعقد $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ وعلى وفق المعادلة آدناه:

$$CuSO_4.\ 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$$

وبالتالي فان هذا المركب في المحلول يعطي كشفاً للأيون SO_4^{2-} فقط ولا يعطي كشف لأيون Cu^{2+}، لذلك يكتب المركب التناسقي بالشكل $[Cu(NH_3)_4]SO_4$. يتكون هذا المركب التناسقي من أيون معقد موجب $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ وأيون سالب بسيط (SO_4^{2-}). ويمكن للمركب التناسقي أيضا أن يتكون من أيون معقد سالب وايون موجب بسيط، كما في الأمثلة الآتية :

$$K_3[Fe(CN)_6] \rightleftharpoons 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

مركب تناسقي — أيون موجب بسيط — أيون سالب معقد

$$[Co(NH_3)_6]Cl_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{3+} + 3Cl^-$$

مركب تناسقي — أيون موجب معقد — أيون سالب بسيط

وهناك مركبات تناسقية لا تذوب في الماء لعدم قدرتها على التأين وبالتالي لن تعطي أي أيونات عند وجودها بتماس مع الماء مثل $[Ni(CO)_4]$ و $[Co(NH_3)_3Cl_3]$

مثال 5-1

وضح لماذا يصنف المركب $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ كملح مزدوج بينما يصنف المركب $K_3[Fe(CN)_6]$ كمركب معقد (مركب تناسقي) ؟

الحـــل:

يتكون المركب $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ من مزج محلولي كبريتات الحديد (II) وكبريتات الامونيوم وفق المعادلة الاتية :

$$(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 \longrightarrow FeSO_4.(NH_4)_2SO_4$$

والمركب الناتج هو ملح مور خالي من الماء، وعند ذوبانه في الماء فإنه يعطي آيونات Fe^{2+} و NH_4^+ و SO_4^{2-}. ويتم التأكد من وجودها في المحلول باستخدام طرائق الكشف الشائعة لكل أيون منها.

اما عند اذابة المركب $K_3[Fe(CN)_6]$ في الماء فيكون على وفق المعادلة :

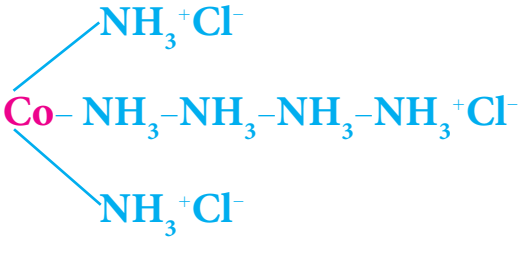
$$K_3[Fe(CN)_6] \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-} + 3K^+$$

حيث يلاحظ اختفاء ايونات Fe^{3+} المستقلة لانها تكون ضمن الأيون المعقد $[Fe(CN)_6]^{3-}$ وبالتالي فإن المحلول المعقد في الماء يعطي كشف لأيون K^+ فقط ولا يعطي كشف لأيون Fe^{3+} وأيون CN^-. وهذا يعني ان المركب $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ هو ملح مزدوج بينما المركب $K_3[Fe(CN)_6]$ هو مركب تناسقي.

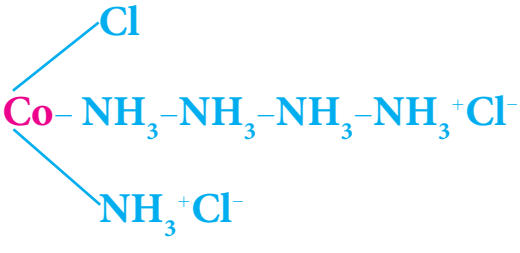
3-5 تطور الكيمياء التناسقية

يعد تحضير المركب كلوريد سداسي أمين الكوبلت (III) $CoCl_3.6NH_3$ في عام (1798) البداية الحقيقية للكيمياء التناسقية. وقد أثار تحضير هذا المركب اهتماما كبيرا لما له من صفات فريدة كان من الضروري تفسيرها. فكيف يمكن لهذا لمركب $CoCl_3$ ان يتحد مع الامونيا وكلاهما مركبان مستقران ولهما تكافؤ مشبع لتكوين مركب أخر مستقر أيضا. وتفسير ذلك لم يتم إلا بعد مرور قرن من الزمن، تم خلالها تحضير ودراسة خواص العديد منها حيث ظهرت عدة نظريات لتفسير تكوين هذه المركبات إلا أن مصيرها كان الإهمال لأنها لم تتمكن من تفسير النتائج العملية. وكانت احدى هذه النظريات هي نظرية السلسلة (Chain Theory) والتي اقترحت من قبل احد العلماء في السويد الذي انتهج

نفس المفهوم الذي عرف عن تكوين سلاسل بين ذرات الكاربون في الكيمياء العضوية. ونظرا للاعتقاد السائد في ذلك الوقت عن وجود نوع واحد من التكافؤ فقد اقترح هذا العالم إن الكوبلت (III) يكون ثلاث أواصر فقط في معقداته. ولهذا استعملت بنية السلسلة لبيان كيفية ارتباط جزيئات الامونيا الستة في المركب $CoCl_3 . 6NH_3$ {الصيغة(I)}، حيث تكون ايونات الكلوريد غير مرتبطة مباشرة بالكوبلت ولهذا فإن ايونات الكلوريد تترسب بسرعة على شكل كلوريد الفضة عند إضافة محلول نترات الفضة الى المحلول المائي لهذا المركب. وتمثل هذه النظرية بنية المركب $CoCl_3 . 5NH_3$ بالصيغة (II) حيث يرتبط ايون كلوريد واحد مباشرة بالكوبلت والذي لا يترسب عند إضافة نترات الفضة، بينما يترسب ايوني الكلوريد الآخر بسهولة.

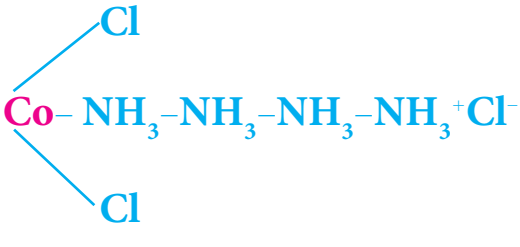


الصيغة (I)

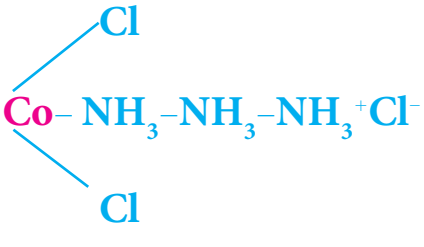


الصيغة (II)

ويتخذ المركب $CoCl_3 . 4NH_3$ الصيغة (III) التي تتماشى مع التجارب العملية وتؤكد وجود ايونين من الكلوريد متصلين بشكل مباشر بالكوبلت بينما لا يتصل أيون الكلوريد الثالث بشكل مباشر. يمكن ان يعبر عن المركب $CoCl_3 . 3NH_3$ بالصيغة (IV).



الصيغة (III)



الصيغة (IV)

ويمكن أن نتوقع بان سلوك ايونات الكلوريد في الصيغة (IV) تكون مشابهة لتلك التي في المركب $CoCl_3.4NH_3$. لكن وجد بانه لا يعطي راسباً عند اضافة محلول نترات الفضة إليه. ولهذا السبب ولاسباب اخرى لم تنجح هذه النظرية في تفسير الخواص كافة لهذا النوع من المركبات.

1-3-5 نظرية فرنر التناسقية Werner's Coordination Theory

استنبط فرنر نظريته والتي أصبحت لاحقاً أساسا للنظريات الحديثة بالاعتماد على الفرضيات الآتية :

1- تمتلك أكثر العناصر نوعين من التكافؤ، تكافؤ أولي متأين يمثل بخط متقطع (------) والذي يعرف بحالة التأكسد (Oxidation state)، وتكافؤ ثانوي غير متأين يمثل بخط متصل (——) ويعرف بالعدد التناسقي (Coordination number) .

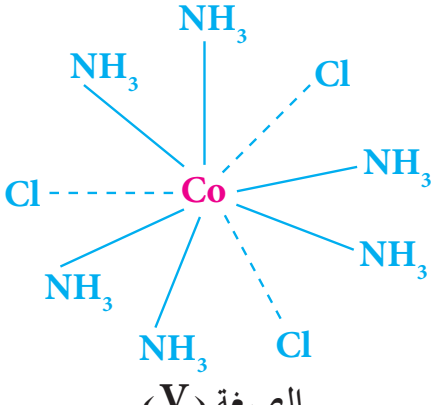
2- يحاول كل عنصر عند اشتراكه في تكوين مركب معقد إشباع كلا التكافؤين، حيث تتشبع التكافؤات الأولية بايونات سالبة أما التكافؤات الثانوية فتتشبع بايونات سالبة أو جزيئات متعادلة.

3- تتجه التكافؤات الثانوية نحو مواقع ثابتة في الفراغ تدعى بالمجال التناسقي (Coordination sphere) حول ايون الفلز المركزي وهذا هو أساس الكيمياء الفراغية للمعقدات الفلزية.

هل تعلم

ان فهمنا لطبيعة المركبات المعقدة في الوقت الحاضر يعود لنظرية فرنر البارعة، عند اقتراحه لنظرية التناسق التي تحمل اسمه وهو في السادسة والعشرين من عمره. وهو أول كيميائي يهتم بالكيمياء اللاعضوية حصلَ على جائزة نوبل للكيمياء عام 1913 .

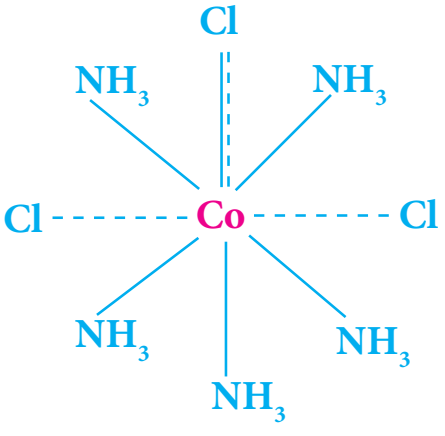
مَثَّلَ فرنر التآصر بين الكوبلت وبين ايونات الكلوريد وجزيئات الامونيا في المركب $CoCl_3 . 6NH_3$ بالصيغة (V)، والتي يمكن التعبير عنها بالصيغة الجزيئية $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. حيث تكون الحالة التأكسدية (التكافؤ) للكوبلت (+3) ولذلك تعمل ايونات الكلوريد الثلاثة على اشباع هذه التكافؤات الأولية (معادلة شحنة ايون الكوبلت). أما التكافؤ الثانوي أو عدد التناسق فيشبع من قبل جزيئات الامونيا المتعادلة الست، وبهذا يكون التكافؤ الثانوي للكوبلت (III)، والذي يتمثل بالعدد التناسقي، يساوي (6).



الصيغة (V)

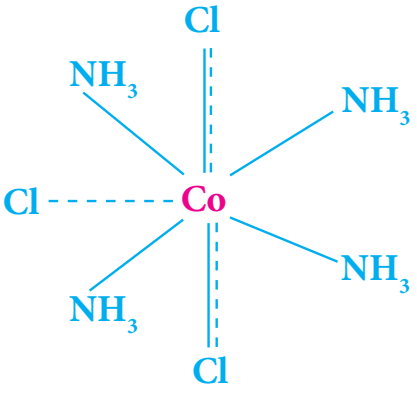
وتسمى جزيئات الامونيا السـت في هذه الحالة بالليكندات (Ligands). يرتبط اللكيند حسب هذه النظرية مع الفلز بأواصر تناسقية داخل المجال التناسقي للفلز، ولا تعتبر أيونات الكلوريد ليكندات حيث تكون خارج مجال التناسق وترتبط بالفلز بأواصر أيونية. و تترسب جميعها عند إضافة محلول نترات الفضة.

أما المركب $CoCl_3.5NH_3$ فقد مثله فرنر بالصيغة (VI). وهنا نجد أن احد ايونات الكلوريد قد قامَ باشباع كلا التكافؤين الأولي والثانوي وعبر عن الآصرة التي تربطه بالفلـز بالخطـين المستمر والمتقطع (========)، ولهذا فايون الكلوريد هذا لا يترسب بسهولة عند إضافة محلول نترات الفضة كونه أصبح مرتبطا ارتباطا قويا مباشرا بذرة الكوبلت داخل المجال التناسقي. كما أن الايون المعقد الموجب $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ يحمل شحنة مقدارها (2+) لان : $Co^{3+} + Cl^- = (+3) + (-1) = +2$ ولهذا يمثل المركب $CoCl_3.5NH_3$ بالصيغة الجزيئية $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ في الوقت الحاضر.



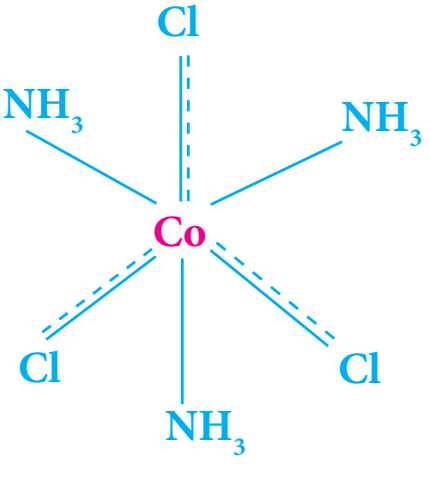
الصيغة (VI)

ويمثل المركب $CoCl_3.4NH_3$ حسب هذه النظرية بالصيغة (VII) حيث يشبع اثنان من ايونات الكلوريد كلا من التكافؤ الأولي والتكافؤ الثانوي ولهذا فإنهما يرتبطان بقوة في مجال التناسق، وبإضافة محلول نترات الفضة يترسب ايون كلوريد واحد فقط موجود خارج مجال التناسق. ويتفكك هذا المركب في المحلول الى ايونات $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ و Cl^- ولهذا يرمز له بالصيغة الجزيئية $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$.



الصيغة (VII)

أما المركب $CoCl_3.3NH_3$ والذي يتمثل حسب هذه النظرية بالصيغة (VIII) فهو لا يعطي راسباً عند إضافة محلول نترات الفضة اليه ويمكن تمثيله بالصيغة الكيميائية $[Co(NH_3)_3Cl_3]$. ان عدم ترسب ايونات الكلوريد عنداضافة محلول نترات الفضة يعني ان هذا المركب لا يتأين في المحلول وهذا عكس ما توقعته نظرية السلسة. وقد بينت النتائج العملية ان مركبات من هذا النوع لا تتأين في المحلول مما برهن على عدم صحة نظرية السلسلة وعزز فرضيات نظرية التناسق.



الصيغة (VIII)

مثال 5-2

ما التكافؤ الاولي (حالة التأكسد) والتكافؤ الثانوي (عدد التناسق) للفلز المركزي في المركبين الاتيين:

أ- $K_4[Fe(CN)_6]$

ب- $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$

(معلومة : يسلك ايون السيانيد CN^- سلوك ليكند في المعقد $K_4[Fe(CN)_6]$).

الحـل:

أ- نعرف ان كل ايون بوتاسيوم له شحنة $+1$

∴ الأيون السالب هو $[Fe(CN)_6]^{4-}$ اي يحمل شحنة مقدارها (-4) وعليه:

$$Fe^{(x)} + (CN^-)_6 = -4$$

$$\therefore x + 6 \times (-1) = -4$$

$$x = +2$$

لذا فالتكافؤ الاولي يساوي $+2$ اما التكافؤ الثانوي فيساوي 6 وهو عدد الليكندات المتصلة مباشرة بالفلز او التي توضع داخل الاقواس المربعة.

ب- بما أن كل ايون نترات يحمل شحنة (-1) وأن الأمونيا متعادلة

∴ الايون الموجب هو $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ اي يحمل شحنة مقدارها $(+3)$ وعليه:

$$Cr^{(x)} + (NH_3^0)_6 = +3$$

$$\therefore x + 0 \times 6 = +3$$

$$x = +3$$

لذا فالتكافؤ الاولي يساوي $+3$ اما التكافؤ الثانوي فيساوي 6.

تمرين 5-1

كم هو التكافؤ الاولي والتكافؤ الثانوي للحديد في المركب $K_3[Fe(CN)_6]$؟

ج : $+3$; 6.

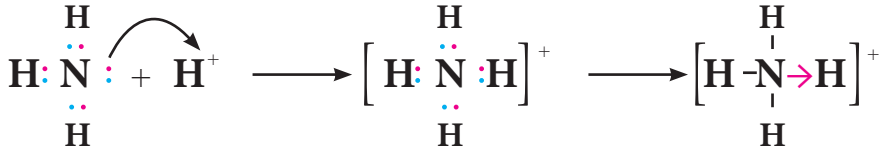
5-3-2 حوامض وقواعد لويس

يمثل كل من جزيء الميثان (CH_4) وجزيء الامونيا (NH_3) على وفق رمز لويس بالصيغتين الآتيتين:

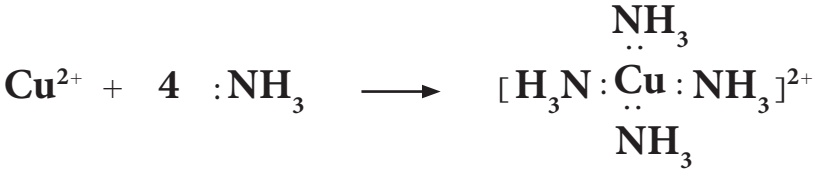
الامونيا

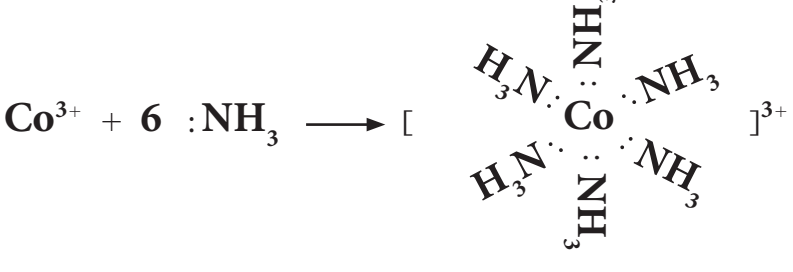
الميثان

يظهر رمز لويس لكل من جزيء الميثان والامونيا أن هناك نقطة اختلاف جوهرية مهمة جدا بينهما، وهي وجود مزدوج الكتروني على ذرة النتروجين لا تشترك في تكوين آصرة مع ذرة هيدروجين مما يجعل جزيء الامونيا ذا قابلية للتفاعل مع ذرات أخرى عن طريق اشراك هذا المزدوج الالكتروني. تسمى الاصرة المتكونة نتيجة لاشتراك مزدوج الكتروني (مزدوج غير مشترك في تكوين أصرة) كما في ذرة النتروجين مع ذرة اخرى تمتلك اوربيتال فارغ مهيَّأ لاستقباله بالاصرة التناسقية (Coordination bond)، ويعبر عنها بسهم (⟶) يتجه من الذرة الواهبة الى الذرة المستقبلة للمزدوج الالكتروني، كما هو في تفاعل الامونيا مع البروتون لتكوين ايون الامونيوم الموجب.



كما يمكن للامونيا إشراك هذا المزدوج الالكتروني مع مركبات أخرى اضافة لايون الهيدروجين، كما في معقد أمين الفلز عندما يهب النتروجين المزدوج الالكتروني الى ايون الفلز كما هو في التفاعلات الآتية:





تُعَدُّ هذه التفاعلات تفاعلات تحدث بين حوامض وقواعد بمفهوم لويس، حيث تُعَدُّ الامونيا واهبة للالكترونات ولهذا فهي قاعدة حسب مفهوم لويس، أما الايون الفلزي الذي استقبل هذا المزدوج الالكتروني فيعد حامضاً حسب مفهوم لويس. ونتيجة لهذا التفاعل تتكون الآصرة التناسقية، ويدعى ناتج التفاعل المتكون بالمعقد التناسقي. وباختصار يمكن القول إن هذا التفاعل هو عبارة عن تفاعل قاعدة لويس الذي يسمى الليكند مع حامض لويس والذي يسمى الايون أو الفلز المركزي.

مما تقدم، نلاحظ استخدام عدد من المصطلحات خاصة بالمركبات التناسقية، لهذا يجب أن نتعرف على هذه المصطلحات ومصطلحات أخرى سترد لاحقا في هذا الفصل وكالاتي:

1- الليكند

جزيء أو أيون سالب او موجب الشحنة يرتبط بالايون المركزي من خلال ذرة واحدة او اكثر مانحة للمزدوجات الالكترونية. وعندما يهب الليكند مزدوجا واحدا من الالكترونات فانه يدعى أحادي المخلب (Monodentate) وعندما يهب مزدوجين من الالكترونات يدعى ثنائي المخلب (Bidentate) وعندما يهب أكثر من مزدوجين من الالكترونات يدعى متعدد المخلب (Multidentate) .

2- الايون المركزي

تمتاز المركبات التناسقية بوجود ذرة مركزية مستقبلة (Acceptor) للمزدوجات الالكترونية، وعادة تكون فلزا يرتبط كيميائيا بالليكند بآصرة تناسقية. تسمى هذه الذرة المركزية بالايون المركزي.

3- المعقد التناسقي Coordinate Complex

وهو المركب الناتج من اتحاد الايون المركزي مع عدد من الليكندات بوساطة أواصر تناسقية .

4- عدد التناسق Coordination Number

هو عدد الجزيئات أو الايونات (الليكندات) التي ترتبط بالايون الفلزي المركزي مضروباً في عدد المخالب التي يملكها الليكند اي انه يساوي عدد الآواصر التناسقية. واكثر أعداد التناسق شيوعاً هي 2 و 4 و6، وأما أعداد التناسق الفردية فهي نادرة. إن للذرة المركزية في المعقدات التناسقية تكافئين احدهما عدد التأكسد والثاني هو عدد التناسق، في حين يكون لها في المركبات البسيطة تكافؤ واحد هو عدد التأكسد فقط. فمثلا للحديد في الأيون المعقد $[Fe(CN)_6]^{4-}$ عدد تأكسدي يساوي (+2) وعدد تناسقي يساوي (6)، أما شحنة الايون المعقد فهي ناتج الجمع الجبري للشحنات في الأيون المعقد وهي تساوي (-4) (المجموع الجبري لشحنة ايون الحديد (II) (+2) وشحنات ايونات السيانيد (CN^-) الست (-6).

5- الايون المعقد Complex Ion

وهو صنف مشحون بشحنة موجبة او سالبة ويحتوي على ذرة فلز مركزية وعدد مناسب من الليكندات تحيط بها . وقد تكون الذرة المركزية متعادلة او لها عدد تأكسد موجب او سالب ، اما الليكندات فقد تكون جزيئات متعادلة او ايونات سالبة او موجبة الشحنة عموما . ومن الامثلة على ذلك :

$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$[Ni(CN)_4]^{4-}$	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$
الليكند سالب	الليكند سالب	الليكند متعادل

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$$

الليكندات سالب ومتعادل

6- معقد متعادل Neutral Complex

يسمى المعقد الذي لا يحمل شحنة بالمعقد المتعادل وهو لا يتأين في الماء .

ومن الامثلة على المعقدات المتعادلة هي :

$[Ni^0(CO)_4]$; $[Co^{3+}(NH_3)_3Cl_3]$

$[Ni^{2+}(dmg)_2]$; $[Pt^{2+}(NH_3)_2Cl_2]$

7- مجال التناسق Coordination Sphere

يعبر عن المركب المعقد جزيئياً بحيث تكون ذرة الفلز المركزية والليكندات المتصلة به داخل أقواس مربعة [ ]. تدعى هذه الاقواس بالمجال التناسقي أو المجال الداخلي (Inner sphere)، بينما يطلق على الجزء الذي يكتب خارج هذه الاقواس المربعة (خارج مجال التناسق للمعقد) بمجال التأين (Ionisation sphere) أو المجال الخارجي (Outer sphere) للمعقد. وعلى سبيل المثال يكون المجال التناسقي للمعقد $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ مكون من ايون الفلز المركزي Co^{3+} وستة ليكندات متكونة من خمس جزيئات امونيا وايون كلوريد واحد Cl^-، أما الجزء الذي يحتوي على ايونين Cl^- فهو المجال الأيوني. لذلك فان المكونات التي تكتب داخل المجال الأيوني لها القابلية على التأين وبالتالي بالإمكان ترسيبها بأحد كواشف الترسيب المناسبة، بينما المكونات التي تكتب داخل المجال التناسقي فليس لها القابلية على التأين وبالتالي ليس بالامكان ترسيبها . مثال ذلك :

$$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 \longrightarrow [Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + 2Cl^-$$

$$2Ag^+ + 2Cl^- \longrightarrow 2AgCl$$

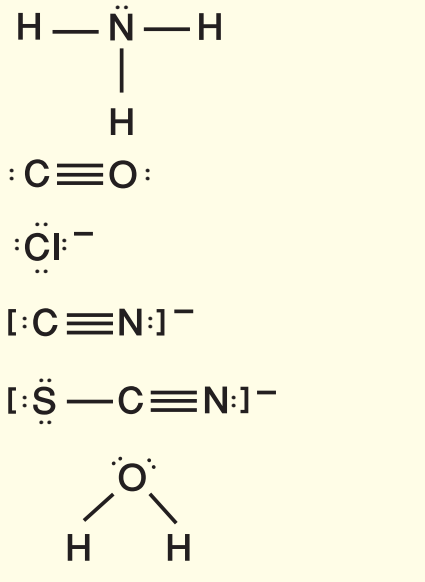
راسب ابيض

أي: إن أيوني Cl^- الموجودين في مجال التأين يمكن ترسيبهما من محلول المعقد على شكل كلوريد الفضة (راسب ابيض) بإضافة محلول نترات الفضة ($AgNO_3$) ،بينما ايون Cl^- الموجود في المجال التناسقي غير متاين في أعلاه .

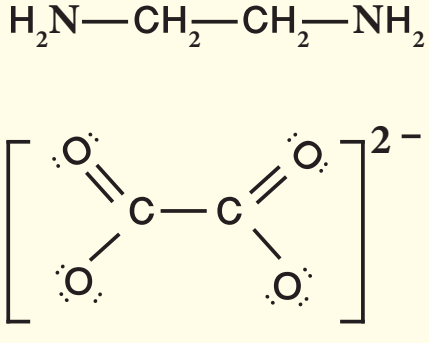
8- الكيمياء التناسقية Coordination Chemistry

وهو ذلك الجزء من الكيمياء اللاعضوية المعني بدراسة المركبات التناسقية وصفاتها .

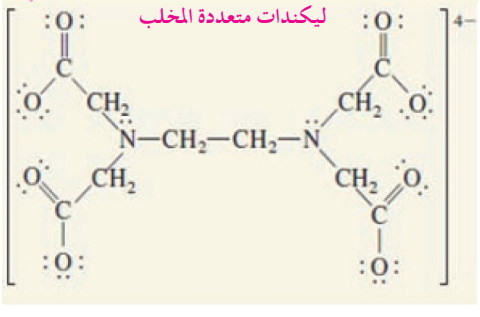
ليكندات احادية المخلب



ليكندات ثنائية المخلب



ليكندات متعددة المخلب



4-5 انواع الليكندات

أ- ليكندات أحادية المخلب

إن الغالبية العظمى من هذه الليكندات هي عبارة عن ايونات سالبة أو جزيئات متعادلة قادرة على منح مزدوج الكتروني واحد الى ايون الفلز الموجب ، وهي تحوي في تركيبها الكيميائي على ذرة واحدة قابلة للارتباط مع الذرة المركزية للفلز مثل الايونات Cl^- و F^- و Br^- و CN^- وجزيئات مثل الامونيا (NH_3) والكيل امين RNH_2 والبيريدين (C_5H_5N) وجزيئات الماء H_2O . وتسمى مثل هذه الليكندات بالليكندات أحادية المخلب أو احادية السن .

ب- ليكندات ثنائية المخلب

هناك العديد من الايونات أو الجزيئات التي لها القدرة على الارتباط بايون الفلز عبر أكثر من ذرة واحدة (تمتلك مزدوج الكتروني غير مشترك في التفاعل) مكونة مركبات حلقية ، مثل ايون الاوكزالات $C_2O_4^{2-}$ وجزيئة اثيلين ثنائي أمين $NH_2-CH_2CH_2-NH_2$.

ج- ليكندات متعددة المخلب

وتشمل ليكندات معقدة تحتوي على ثلاث أو أربع وأحيانا حتى أكثر من ذلك من الذرات القادرة على المساهمة في بناء اواصر تناسقية . وكمثال على ذلك الليكند اثيلين ثنائي امين رباعي حامض الخليك (EDTA) . وهو ليكند سداسي السن لاحتوائه على ست ذرات قادرة على الارتباط التناسقي .

تسمى الليكندات التي ترتبط في موقعين أو أكثر في آن واحد مع نفس الايون الفلزي بالليكندات الكليتية (Chelating ligand) . ويوضح الجدول (5-1) امثلة لبعض انواع الليكندات احادية وثنائية المخلب .

الجدول 5-1 امثلة لبعض انواع الليكندات احادية وثنائية المخلب

ليكندات احادية المخلب			
اسم الليكند	تركيب الليكند	اسم الليكند	تركيب الليكند
كاربونيل	CO	نايتروسيل	NO
اكوا	H_2O	امين	NH_3
مثيل امين	CH_3NH_2	بيريدين	C_5H_5N
خلاتو	CH_3COO^-	ازيدو	N_3^-
سيانو	CN^-	يوريا	$\{(NH_2)_2CO\}$
كلورو	Cl^-	برومو	Br^-
ليكندات ثنائية المخلب			
اثيلين ثنائي امين (en)	$NH_2CH_2CH_2NH_2$	هايدرازين	NH_2NH_2
اوكزاليتو	$C_2O_4^{2-}$	كاربونيتو	CO_3^{2-}
نتراتو	NO_3^-	ثنائي مثيل كلايكوسيماتو (dmg^{1-})	$C_4N_2O_2H_7^-$

5-5 قاعدة العدد الذري الفعال The Effective Atomic Number Rule (EAN)

ملاحظة : يمكن الرجوع الى الجدول في نهاية الكتاب عند حل أسئلة وتمارين الفصل .

قدمت أول محاولة لتفسير استقرارية المعقدات التناسقية من قبل سيدجويك (Sidgwick) الذي وسع نظرية الثماني للويس لتشمل المركبات التناسقية ، حيث افترض أن استقرارية هذه المركبات تتوقف على تماثل ترتيبها الالكتروني مع الترتيب الالكتروني للغازات النبيلة . حسب هذه القاعدة يصبح المعقد التناسقي مستقرا إذا كان مجموع الالكترونات الموجودة على الفلز أو الايون المركزي والالكترونات الممنوحة من قبل الليكندات تساوي العدد الذري لأحد الغازات النبيلة ($_{36}Kr$ أو $_{54}Xe$ أو $_{86}Rn$) . ويسمى المجموع الكلي للالكترونات على الذرة المركزية والممنوحة من الليكندات بالعدد الذري الفعال ، وتسمى هذه القاعدة بقاعدة العدد الذري الفعال . وتنطبق هذه القاعدة على عدد كبير من المركبات المعقدة .

مثال 5-3

ما العدد الذري الفعال للمعقد $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ وهل تنطبق قاعدة (EAN) عليه ؟ اذا علمت ان العدد الذري للكوبلت 27.

الحـل :

يتم الحساب على وفق الآتي :

$Co = 27\ e^-$

$Co^{3+} = 24\ e^-$

$6NH_3 = 12\ e^-$

$[Co(NH_3)_6]^{3+} = 36\ e^-$

العدد الذري الفعال هنا يساوي 36 وهو يساوي العدد الذري للغاز النبيل الكربتون، ولهذا فالمركب المعقد يكون مستقراً لانه يخضع لقاعدة العدد الذري الفعال .

تمرين 5-2

احسب العدد الذري الفعال للمركبات التالية ثم بين هل تنطبق عليه قاعدة العدد الذري الفعال ؟

$[Pd(NH_3)_6]^{4+}$; $[Fe(CN)_6]^{3-}$; $[Ni(en)_3]^{2+}$

ج : 35 ; لا تنطبق ; 54 ; تنطبق ; 38 ; لا تنطبق.

انتبه !

على الرغم من وجود عدد كبير من المركبات المعقدة التي تتماشى مع قاعدة العدد الذري الفعال، إلا أن هناك عدد من المعقدات تكون مستقرة على الرغم من عدم انطباق قاعدة العدد الذري الفعال عليها.

مثال 5-4

ما العدد الذري الفعال للمعقد $[CoCl_4]^{2-}$ وهل تنطبق قاعدة (EAN) عليه؟ اذا علمت ان العدد الذري للكوبلت هو 27.

الحـل :

$Co \quad = 27\ e^-$

$Co^{2+} \quad = 25\ e^-$

$4Cl^- \quad = 8\ e^-$

$[CoCl_4]^{2-} = 33\ e^-$

العدد الذري الفعال هنا يساوي 33 وهو لا يساوي العدد الذري لاي من الغازات النبيلة لذا لا تخضع لقاعدة العدد الذري الفعال ولكن وعلى الرغم من ذلك فإن هذا المعقد مركب مستقر.

تمرين 5-3

ما هو العدد الذري الفعال للمعقد $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ و $[Ag(NH_3)_4]^+$ وهل تنطبق قاعدة (EAN) عليهم ؟ اذا علمت ان العدد الذري للنيكل هو 28، والعدد الذري للفضة 47.

ج : 38 ; لا تنطبق ; 54 ; تنطبق.

ونتيجة الاستثناءات الكثيرة لهذه القاعدة نستنتج بان أهمية هذه القاعدة تعد قليلة، إلا أنها مفيدة في مجال محدد من الكيمياء التناسقية وخاصة لمعقدات الكاربونيل الفلزية $[M(CO)_x]$ ، ومن الأمثلة على ذلك :

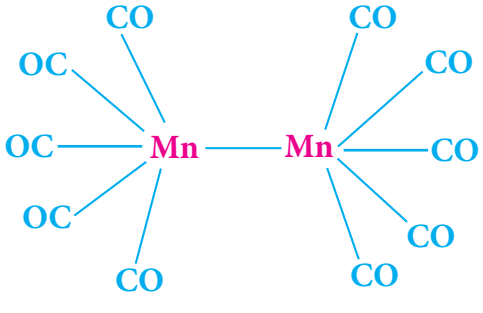
$Cr = 24\ e^-$	$Fe = 26\ e^-$	$Ni = 28\ e^-$
$6CO = 12\ e^-$	$5CO = 10\ e^-$	$4CO = 8\ e^-$
$[Cr(CO)_6] = 36$	$[Fe(CO)_5] = 36$	$[Ni(CO)_4] = 36$

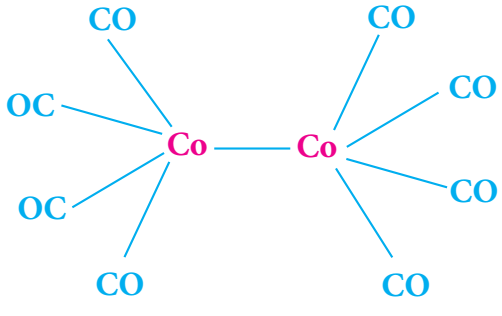
يتضح من قيمة العدد الذري الفعال لهذه المعقدات بأنها تتبع القاعدة. ومن ناحية اخرى، لا تتبع الفلزات ذات الأعداد الذرية الفردية قاعدة العدد الذري الفعال بإضافة هذا النوع من الليكندات لان الناتج النهائي سيكون عدداً فردياً من الالكترونات وبالتالي لا يساوي أياً من الأعداد 36 أو 54 أو 86 مهما كان عدد الكاربونيلات المضافة . لذلك وجد أن مثل هذه المركبات تتواجد بشكل مزدوجات جزيئية (Dimer) او متعددات جزيئية (Polymers) مثل المعقدان $[Mn_2(CO)_{10}]$ و $[Co_2(CO)_8]$. وفي هذه الحالة يكون احتساب العدد الذري الفعال لكل من المعقدين أعلاه كما يأتي :

تمرين 5-4

احسب العدد الذري الفعال للمعقد $[Re_2(CO)_{10}]$ ثم بين هل تنطبق قاعدة (EAN) عليه؟ اذا علمت ان العدد الذري لـ Re هو 75 .

ج : 86 ; تنطبق .





$Mn = 25\ e^-$	$Co = 27\ e^-$
$Mn - Mn = 1\ e^-$	$Co - Co = 1\ e^-$
$5CO = 10\ e^-$	$4CO = 8\ e^-$
$[Mn_2(CO)_{10}] = 36$	$[Co_2(CO)_8] = 36$

6-5 تسمية المركبات التناسقية

يتم اتباع القواعد التي أوصت باستخدامها الهيئة المختصة في تسمية المركبات اللاعضوية في الاتحاد الدولي للكيمياء الصرفة والتطبيقية (IUPAC) لتسمية المركبات التناسقية وكما يأتي :

1- عند تسمية مركب ايوني، يسمى الايون السالب أولا ثم يتبع بالايون الموجب، كما هو الحال في تسمية الأملاح البسيطة (مع ملاحظة عند التسمية باللغة الانكليزية يسمى الايون الموجب أولا ثم يتبع بالايون السالب). فمثلا يسمى الملح

البسيط NaCl بكلوريد الصوديوم (Sodium chloride)
بينما يسمى المعقد التناسقي $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$
بكلوريد سداسي امين الكروم (III)
(Hexaammine chromium (III) chloride).

2- في المركبات التناسقية، تسمى الليكندات أولا ثم الفلز وفي حالة وجود أكثر من ليكند فإنها تذكر في التسمية حسب الترتيب الأبجدي للحروف باللغة الانكليزية، لكن التسمية تكون باللغة العربية، مثل:

$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$

كلوريد رباعي أكوا ثنائي كلوروالكروم (III)

Tetraaqua dichloro chromium(III) chloride

انتبه !

عند كتابة الاسم العلمي باللغة الانكليزية لا توضع فراغات عند كتابة الاسم العلمي للايون السالب او الايون الموجب ولكن يوضع فراغ واحد بين اسم الايون الموجب واسم الايون السالب. ولكننا لم نتبع هذا السياق العلمي وذلك لتسهيل كتابة الاسم العلمي باللغة العربية .

3- تنتهي الليكندات السالبة بالحرف (و) (وباللغة الانكليزية بالحرف (o)) بينما تسمى الليكندات المتعادلة باسم الجزيئة دون تغيير عدا الماء فيسمى أكوا (aqua) والامونيا بالأمين و (ammine) حيث يتكرر الحرف m عند كتابتها باللغة الانكليزية مرتين عند التعبير عن الامونيا لتفريقها عن الأمينات الأخرى حيث تكتب باستخدام حرف m واحد. أما الليكندات الموجبة (والتي هي نادرة) فتنتهي ب (يوم) (ium). يوضح الجدول (5 - 2) أمثلة على اسماء بعض الليكندات السالبة و الموجبة بنوعيها احادية المخلب وثنائية المخلب:

الجدول 5-2 اسماء ورموز عدد من الليكندات

اسم الليكند باللغة الانكليزية	اسم الليكند باللغة العربية	رمز الليكند
Chloro	كلورو	Cl^-
Cyano	سيانو	CN^-
Acetato	خلاتو	CH_3COO^-
Thiocyanato	ثايوسياناتو	SCN^-
Ethylenediamine	اثيلين ثنائي امين	$NH_2CH_2CH_2NH_2$
Hydrazinium	هايدرازينيوم	$NH_2.NH_3^+$

4- تستعمل البادئات ثنائي (di) وثلاثي (tri) ورباعي (tetra) ..... الخ قبل أسماء الليكندات البسيطة مثل برومو ونايترو وغيرها عندما يوجد أكثر من ليكند من نفس النوع في المعقد، في حين تستخدم البادئات بس (bis) وترس (tris) قبل أسماء الليكندات المعقدة مثل اثلين ثنائي أمين والذي يرمز له (en) واثيلين ثنائي أمين رباعي حامض الخليك والذي يرمز له (EDTA)، مثل :

$[Co(en)_2Cl_2]_2SO_4$

كبريتات ثنائي كلورو بس (اثيلين ثنائي امين) الكوبلت (III)

Dichloro bis (ethylenedi amine) cobalt (III) sulphate

5- يعبر عن حالة التأكسد للذرة المركزية بالأرقام الرومانية وتحصر بين قوسين مباشرة بعد اسم الفلز. عندما تكون حالة التأكسد مساوية صفراً فيستعمل الرقم (0). مثل :

$[Ni(CO)_4]$

رباعي كاربونيل نيكل (0)

Tetracarbonyl nickel(0)

6- عندما يكون المعقد ايونا سالبا ينتهي اسم الفلز المركزي ب (ات) (ate) وفي أكثر الأحيان تستعمل الأسماء اللاتينية للفلز (مثلاً الحديد فيرم والصوديوم نتروم والرصاص بلمبم .. الخ). أما في المعقدات الأيونية الموجبة أو المتعادلة فيبقى اسم الفلز المركزي دون أي تغيير. مثل :

$Ca_2[Fe(CN)_6]$

سداسي سيانو فيرات (II) الكالسيوم

Calcium hexacyano ferrate(II)

$[Fe(H_2O)_6]SO_4$

كبريتات سداسي اكوا حديد (II)

Hexa aqua iron (II) sulphate

$[Ni(dmg)_2]$

بس (ثنائي مثيل كلايكسيماتو) نيكل (II)

Bis(dimethyl glyoximato) nickel(II)

تمرين 5-5

سم المعقدات التناسقية الاتية :

$[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ ،

$Na[Co(NH_3)_4Cl_2]$ ،

$K_2[PtCl_6]$ ،

$[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ ،

$[Cu(en)_2]Cl_2$ ،

$(NH_4)_2[Cr(SCN)_6]$

7-5 نظريات التآصر في المركبات التناسقية

لقد كانت نظرية السلسلة ونظرية التناسق لفرنر لتفسير بنية المعقدات التناسقية مقدمة بسيطة لفهم التآصر في المركبات التناسقية، تلى ذلك توسعا واهتماما كبيرين نتج عنهما ثلاث نظريات تستعمل في الوقت الحاضر لوصف طبيعة التآصر في المعقدات التناسقية هي :

1- نظرية أصرة التكافؤ Valence Bond Theory (VBT)
2- نظرية المجال البلوري Crystal Field Theory (CFT)
3- نظرية الاوربيتال الجزيئي Molecular Orbital Theory (MOT)

وسنقوم في هذه المرحلة الدراسية بشرح مبسط لنظرية أصرة التكافؤ فقط، تاركين دراسة كل من نظرية المجال البلوري ونظرية الاوربيتال الجزيئي للمراحل الجامعية.

5 - 7 - 1 نظرية آصرة التكافؤ

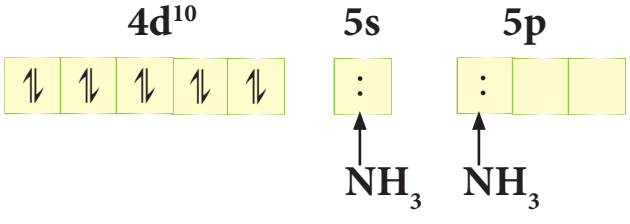
لقد تم تطبيق مفهوم آصرة التكافؤ على المركبات التناسقية وبنجاح كبير التي يطلق عليها عادة اسم نظرية آصرة التكافؤ للمركبات التناسقية، وهي ذات علاقة وثيقة بالتهجين والشكل الهندسي للذرة المركزية. ويعد تكوين المعقد حسب هذه النظرية تفاعلا بين قاعدة لويس (الليكند) وحامض لويس (الفلز) مع تكوين آصرة تناسقية بين الليكند والفلز. تُمثل في هذه النظرية اوربيتالات الفلز بمربعات (أو في بعض الاحيان دوائر) لبيان توزيع الكترونات الغلاف الخارجي للفلز والالكترونات الآتية من الليكندات. وسنقوم بتطبيق هذه النظرية على المركبات التناسقية ذات الاعداد التناسقية 2 و 3 و 4 فقط تاركين تطبيق النظرية على الاعداد التناسقية الاعلى الى المراحل الدراسية القادمة .

فمثلا في حالة الأيون المعقد ثنائي امين الفضة (I) $[Ag(NH_3)_2]^+$ يكون الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي للفضة والترتيب الالكتروني في المعقد كالآتي :

$_{47}Ag\ [Kr]_{36}$ $4d^{10}$ $5s^1$ $5p^0$

$Ag^+\ [Kr]_{36}$ $4d^{10}$ $5s^0$ $5p^0$

$[Ag(NH_3)_2]^+\ [Kr]_{36}$



تمرين 5-6

اعتمادا على VBT بين توزيع الكترونات الفلز والالكترونات الاتية من الليكندات للمعقد $[Cu(CN)_2]^-$

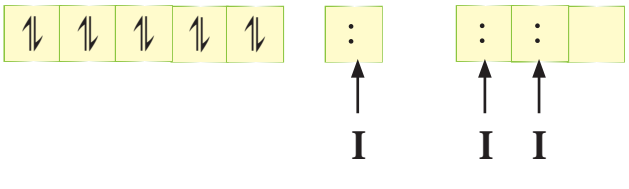
- اربعة الكترونات اتية من ليكندين
- نوع التهجين sp من اشتراك اوربيتال واحد من s واوربيتال واحد من p في التآصر .
- شكل الايون المعقد خطي (Linear) .
- صفة الايون المعقد دايامغناطيسي نتيجة عدم وجود الكترونات منفردة فيه .

أما الايون المعقد ثلاثي يودو زئبقات (II) $[HgI_3]^-$ فيكون الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي لفلز الزئبق والترتيب الالكتروني في المعقد كما يأتي :

$_{80}Hg\ [Xe]_{54}$ $4F^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2$ $6p^0$

$Hg^{2+}\ [Xe]_{54}$ $4F^{14}$ $5d^{10}$ $6s^0$ $6p^0$

$[HgI_3]^-\ [Xe]_{54}$ $4F^{14}$ $5d^{10}$ $6s$ $6p$



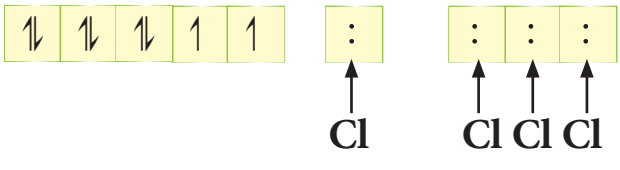
- ستة الكترونات اتية من ثلاث ليكندات .
- نوع التهجين sp^2 من اشتراك اوربيتال واحد من s واوربيتالين من p في التآصر .
- شكل الايون المعقد مثلث مستوٍ (Trigonal planar) .
- صفة الايون المعقد دايامغناطيسي نتيجة عدم وجود الكترونات منفردة فيه .

أما الايون المعقد رباعي كلورو نيكلات (II) $[Ni(Cl)_4]^{2-}$ فيكون الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي للنيكل والترتيب الالكتروني في المعقد كما يأتي :

$_{28}Ni$ $[Ar]_{18}$ $3d^8$ $4s^2$ $4p^0$

Ni^{2+} $[Ar]_{18}$ $3d^8$ $4s^0$ $4p^0$

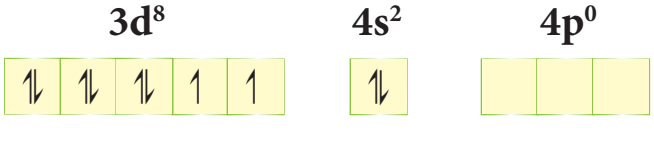
$[Ni(Cl)_4]^{2-}$ $[Ar]_{18}$ $3d^8$ $4s$ $4p$



- ثمانية الكترونات آتية من أربع ليكندات .
- التهجين sp^3 من اشتراك أوربيتال واحد من s وثلاثة أوربيتالات من p في التآصر .
- شكل الايون المعقد رباعي الاوجه منتظم (Tetrahedral) .
- صفة الايون المعقد بارامغناطيسي نتيجة لوجود الكترونين غير مزدوجين .

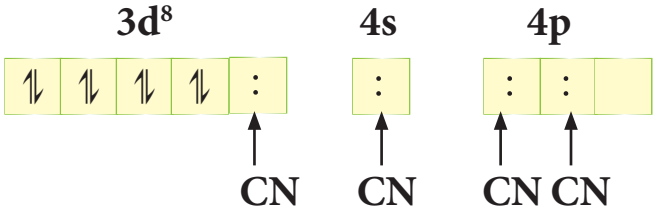
أما في حالة الايون المعقد رباعي سيانو نيكلات (II) $[Ni(CN)_4]^{2-}$ فيكون الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي للنيكل والترتيب الالكتروني في المعقد كما يأتي :

$_{28}Ni$ $[Ar]_{18}$ $3d^8$ $4s^2$ $4p^0$



$[Ni^{2+}]$ $[Ar]_{18}$ $3d^8$ $4s^0$ $4p^0$

$[Ni(CN)_4]^{2-}$ $[Ar]_{18}$



- ثمانية الكترونات آتية من اربعة ليكندات .
- نوع التهجين dsp^2 من اشتراك اوربيتال واحد من d واوربيتال واحد من s واوربيتالين من p في التآصر .
- شكل الايون المعقد مربع مستوي (Square planer) .
- صفة الايون المعقد دايامغناطيسي نتيجة عدم وجود الكترونات منفردة فيه .

نلاحظ من المثالين السابقين أن الكترونات d المنفردة بقيت على ما هي عليه في حالة المعقد $[Ni(CN)_4]^{2-}$ بينما أصبحت مزدوجة في حالة المعقد $[Ni(Cl)_4]^{2-}$ ، أي أن لنوع الليكند تأثيراً مهماً في هذه الحالة حيث أن الايون CN^- يُعَدُّ ليكنداً قوياً ؛ لانه يجعل الالكترونات المنفردة في المعقد المتكون تزدوج ، بينما يعتبر الايون Cl^- ليكند ضعيف لانه غير قادر على جعل الالكترونات المنفردة تزدوج . وعليه تصنف الليكندات المعروفة حسب سلسلة الطيف الكيميائي الى ليكندات قوية وليكندات ضعيفة . يوضح الجدول (5 – 3) بعض أنواع الليكندات القوية والضعيفة :

الجدول 5–3 بعض انواع الليكندات الضعيفة والقوية

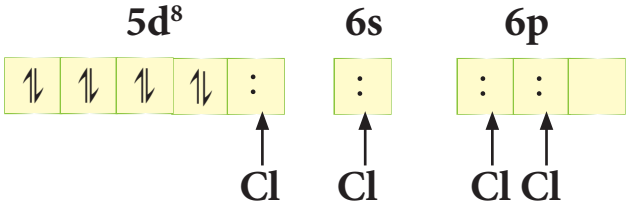
ليكندات ضعيفة		ليكندات قوية	
الرمز	الاسم	الرمز	الاسم
I^-	يوديد	CN^-	سيانيد
Br^-	بروميد	NH_3	امونيا
Cl^-	كلوريد	$NH_2CH_2CH_2NH_2$	اثلين ثنائي امين
F^-	فلوريد	NO_2^-	نتريت
OH^-	هيدروكسيد	CO	كاربونيل
H_2O	ماء	C_5H_5N	بيريدين

أما في حالة عناصر السلسلتين الانتقاليتين الثانية والثالثة فان معقداتها رباعية التناسق تكون ذات أشكال هندسية من نوع مربع مستوٍ (تهجين dsp^2) بغض النظر عن كون الليكند قوياً أو ضعيفاً. وفي هذه الحالة يكون السبب هو حجم الايون الكبير مقارنة بحجم الايون في السلسلة الانتقالية الأولى (الحجم الكبير لكل من الاوربتالات 5d و4d وسهولة ازدواج الالكترونات فيها مقارنة بالحجم الصغير للاوربتال 3d في السلسلة الانتقالية الاولى)، وعليه في حالة المعقد $[PtCl_4]^{2-}$ يكون الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي لفلز البلاتين والترتيب الالكتروني في المعقد كالأتي:

$_{78}Pt\ [Xe]_{54}\ 4F^{14}$ $5d^8$ $6s^2$ $6p^0$

$Pt^{2+}\ [Xe]_{54}\ 4F^{14}$ $5d^8$ $6s^0$ $6p^0$

$[PtCl_4]^{2-}\ [Xe]_{54}\ 4F^{14}$



- ثمانية إلكترونات آتية من اربعة ليكندات Cl^-
- نوع التهجين dsp^2 من اشتراك اوربيتال واحد من d واوربيتال واحد من s واوربيتالين من p في التآصر.
- شكل الايون المعقد مربع مستوي
- صفة الايون المعقد دايامغناطيسي نتيجة عدم وجود إلكترونات منفردة فيه.

ويمكن معرفة التهجين وبالتالي الشكل الهندسي للمركبات المعقدة وخاصة التي تكون ذرتها المركزية ذات عدد ذري مفرد من خلال حساب عدد الالكترونات المنفردة في مركباتها المعقدة. ويعرف الزخم المغناطيسي (μ) الناتج من برم الالكترونات وفق المعادلة الاتية:

$$\mu\,(B.M) = [e(e+2)]^{1/2}$$

حيث أن e = عدد الالكترونات المنفردة و أن B.M هي وحدة لقياس الزخم المغناطيسي تسمى بور مغنيتون (Bohr Magneton). ولتوضيح ذلك ناخذ المثال 5-5.

تمرين 5-7

لماذا المعقد $[NiCl_4]^{2-}$ بارامغناطيسي بينما المعقد $[PtCl_4]^{2-}$ دايا مغناطيسي؟ وضح ذلك وفق نظرية آصرة التكافؤ.

مثال 5-5

لنفرض أن للكوبلت (II) المعقد $[Co(L)_4]^{2+}$ حيث أن L يمثل ليكند أحادي المخلب. اكتب تهجين هذا المعقد ثم جد الزخم المغناطيسي:

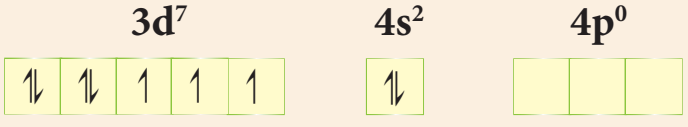
الحـــل:

يتم معرفة التهجين على وفق الاتي:

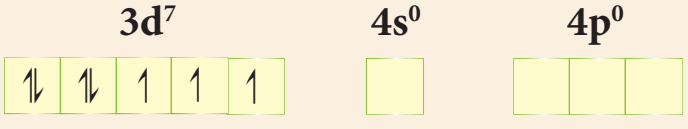
1- الحالة الاولى

يكون الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي لفلز الكوبلت والترتيب الالكتروني في المعقد كالاتي:

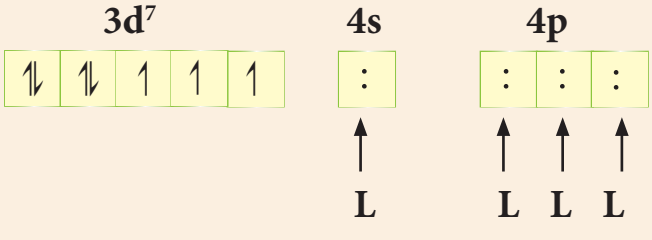
$_{27}Co \quad [Ar]_{18}$



$Co^{2+} \quad [Ar]_{18}$



$[Co(L)_4]^{2+}$



نلاحظ على وفق هذا الترتيب ان عدد الالكترونات المنفردة يساوي 3 ، وعليه تكون قيمة الزخم المغناطيسي كالاتي:

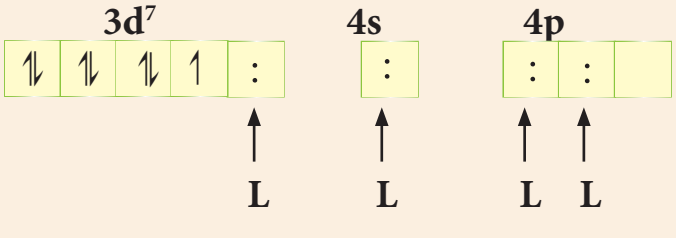
$\mu = [e(e+2)]^{1/2}$

$\mu = [3\,(\,3+2\,)\,]^{1/2} = 3.87\ B.M$

2- الحالة الثانية

يكون الترتيب الالكتروني في المعقد كالاتي:

$[Co(L)_4]^{2+}$



هل تعلم

انه يمكن قياس قيمة الزخم المغناطيسي للمعقدات عملياً باستخدام جهاز خاص بذلك يسمى مقياس الزخم المغناطيسي.

تمرين 5-8

اعتماداً على نظرية آصرة التكافؤ (VBT) ، ما نوع التهجين والشكل الهندسي والصفة المغناطيسية للمعقدين $[PdCl_4]^{2-}$ و $[Co(H_2O)_4]^{2+}$ ثم احسب μ لكل منها.

ج : dsp^2; مربع مستوي ; دايامغناطيسية.

sp^3; رباعي الاوجه منتظم ; بارامغناطيسية.

نلاحظ على وفق هذا الترتيب ان عدد الالكترونات المنفردة يساوي 1 ، وعليه يكون قيمة الزخم المغناطيسي كالاتي :

$$\mu = 1(1+2)^{1/2} = 1.73\ B.M$$

أذن من خلال معرفة الزخم المغناطيسي يمكن معرفة نوع التهجين، ففي حالة هذا المعقد يكون التهجين في الحالة الاولى اي عندما يكون قيمة الزخم المغناطيسي تساوي 3.87 B.M من نوع sp^3 ، بينما يكون نوع التهجين عندما تكون قيمة الزخم المغناطيسي 1.73 B.M من نوع dsp^2 .

8-5 الأعداد التناسقية والأشكال الهندسية المتوقعة (للاطلاع)

عرفنا سابقا إن العدد التناسقي يمثل عدد الليكندات مضروبة في عدد المخالب المرتبطة مباشرة بالفلز المركزي وان لهذا العدد علاقة بالشكل الهندسي المتوقع للمعقد التناسقي. تتراوح قيم الأعداد التناسقية من 2 الى 9 واكثرها شيوعاً هي 4 و 6. وسنتطرق الآن الى أعداد التناسق من 2 الى 4 في المركبات التناسقية مع ذكر الأشكال الهندسية الأكثر شيوعا لكل عدد.

1- العدد التناسقي 2

يعد العدد التناسقي 2 نادرا، والمعقد $[Ag(NH_3)_2]^+$ من أحسن الأمثلة التي تعبر عن هذا العدد التناسقي. وكما هو متوقع فان هذا الايون المعقد يمتلك التركيب الخطي $[H_3N-Ag-NH_3]^+$. ويكون هذا العدد التناسقي شائعاً في معقدات النحاس (I) والفضة (I) والذهب (I) وكما يتضح في الأمثلة الآتية :

$[CN-Cu-CN]^-$; $[Cl-Au-Cl]^-$; $[NC-Ag-CN]^-$

2- العدد التناسقي 3

المعقدات التي تمتلك العدد التناسقي ثلاثة نادرة أيضا ، والأمثلة في هذا المجال قليلة ويعد الايون المعقد السالب $[HgI_3]^-$ من أحسن الأمثلة على ذلك . والشكل الهندسي المتوقع لهذا النوع من المعقدات هو شكل المثلث المستوي (Trigonal Planer) .

3- العدد التناسقي 4

يُعَدُّ العدد التناسقي 4 من اكثر الاعداد التناسقية شيوعاً ويكون للمعقدات التناسقية من هذا النوع أهمية كبيرة في الكيمياء التناسقية، حيث تترتب الاعداد حول ذرة الفلز المركزية بشكل ينتج عنه معقد تناسقي بشكل رباعي الاوجه منتظم (Tetrahedral) اومربع مستوٍ (Square planer). ومن الأمثلة على المعقدات التناسقية ذات الشكل رباعي الاوجه منتظم هي $[CoBr_4]^{2-}$ و $[FeCl_4]^-$.

أما المعقدات ذات الشكل الهندسي مربع مستوٍ فتتكون بصورة خاصة مع الايونات Ni^{2+} و Cu^{2+} و Pd^{2+} و Pt^{2+} و Au^{3+} .

ومن الامثلة على المعقدات التناسقية ذات الشكل مربع مستوي هي $[PtCl_4]^{2-}$ و $[Ni(CO)_4]^{2+}$ و $[Pd(CN)_4]^{2-}$.

هل تعلم

ان المركب ثنائي امين ثنائي كلورو بلاتين(II) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ هو دواء فعال ضد بعض انواع السرطان حيث يقوم هذا المركب بالارتباط مع الحامض النووي DNA حيث يتم إبدال ايوني الكلوريد بذرتي نتروجين مانحة على جزيءDNA. وهذا يؤدي الى خطأ (طفرة) في تكرار ترتيب الحوامض الامينية في DNA حيث تدمر الخلايا السرطانية.

5-1 ما الذي يميز العناصر الانتقالية عن العناصر الممثلة؟

5-2 ماهو الفرق بين الأملاح المزدوجة والمركبات المعقدة ؟

5-3 عند مزج محلول $FeSO_4$ مع محلول $(NH_4)_2SO_4$ بنسبة مولية 1 : 1 فان المحلول الناتج يعطي كشفاً لايون Fe^{2+}، بينما عند مزج محلول $CuSO_4$ مع محلول الامونيا بنسبة مولية 1 : 4 فان المحلول الناتج لا يعطي كشفاً لايون Cu^{2+}. وضح ذلك ؟

5-4 عرف العدد الذري الفعال، ثم احسب قيمته لكل من المعقدات الآتية :

1- $[PtCl_6]^{2-}$

2- $[Pt(NH_3)_6]$

3- $[FeCl_4]^-$

4- $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$

5- $[Ag(NH_3)_2]^+$

ج : 1) 86 ; 2) 90 ; 3) 31 ; 4) 33 ; 5) 50

5-5 ما العدد التاكسدي (التكافؤ الاولي) للحديد في المركبات الآتية :

1- $[Fe(CO)_5]$

2- $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$

3- $K_3[Fe(CN)_6]$

4- $[Fe(H_2O)_5(NO)]SO_4$

ج : 1) (0) ; 2) (+3) ; 3) (+3) ; 4) (+2)

5-6 سم المركبات المعقدة الآتية :

1- $[Fe(H_2O)_5(NO)]^{2+}$

2- $Na_2[Fe(CN)_5(NO)]$

3- $[Co(N_3)(NH_3)_5]SO_4$

4- $K_4[Ni(CN)_4]$

5- $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$

6- $[Ni(en)_2Cl_2]^{2+}$

7- $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$

8- $K_2[PtCl_6]$

5-7 اكتب الصيغ التركيبية للمركبات التناسقية الآتية :

أ- نترات ترس (أثيلين ثنائي أمين) كوبلت (III) .

ب- رباعي سيانونيكلات (0) بوتاسيوم .

ج - ايون اكوا بس اوكزالاتوكرومات (III).

د - رباعي كلورونيكلات (II) بوتاسيوم .

هـ - رباعي كلورومانغنات (II) بوتاسيوم .

و - كلوريد سداسي اكوا تيتانيوم (III) .

ز - رباعي كاربونيل نيكل (0) .

ح - ايون(اثيلين ثنائي أمين) رباعي يودو كرومات (III) .

ط - ايون اكوا سيانو بس اثلين ثنائي الامين الكوبلت (III) .

ي - ايون رباعي امين نحاس (II) .

5-8 اذا كانت لديك المركبات التناسقية الثلاثة الآتية :

$Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl.2H_2O$ و $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ و $Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2.H_2O$ [فما هو الآتي :

أ- العدد التأكسدي (التكافؤ الاولي) للكروم في كل مركب ؟

ب- العدد التناسقي للكروم في كل مركب ؟

5-9 اختر الإجابة الصحيحة في كل مما يأتي :

1- إن العدد التأكسدي (التكافؤ الاولي) للكروم في الايون المعقد $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$ هو :

أ- 3 ب- 1 جـ- 6 د- 5

2- إن الصيغة التركيبية للمركب (ثنائي كلورو بس (يوريا) نحاس (II) هي :

أ- $[Cu\{(NH_2)_2CO\}_2]Cl_2$

ب- $[Cu\{(NH_2)_2CO\}Cl]Cl$

ح- $[CuCl_2\{(NH_2)_2CO\}_2]$

د - جميع الاجابات السابقة خطأ.

3- إن اسم المركب $[Pt(NH_3)_3Br(NO_2)Cl]Cl$ على وفق نظام الـIUPAC هو :

أ- كلوريد ثلاثي أمين كلورو برومو نايترو بلاتين (IV) .

ب- كلوريد ثلاثي أمين كلورو برومو نايترو كلورو بلاتين (IV) .

ج- كلوريد ثلاثي أمين برومو كلورو نايترو بلاتين (IV) .

د- كلوريد ثلاثي أمين نايترو كلورو برومو بلاتين (IV) .

10-5 اعتمادا على نظرية آصرة التكافؤ (VBT) أجب عن الأسئلة التالية لكل من المركبات التناسقية الاتية :

$[Co(CN)_4]^{2-}$; $[Zn(CN)_4]^{2-}$; $[CoCl_4]^{2-}$; $[Ni(dmg)_2]$; $[pd(CN)_4]^{2-}$; $[PtCl_4]^{2-}$; $[ZnCl_2(NH_3)_2]$

أ- ما نوع التهجين للذرة المركزية ؟

ب- ما الشكل الهندسي للمعقد ؟

جـ- ما الصفة المغناطيسية للمعقد ؟ ولماذا ؟

11-5 اعتمادا على نظرية آصرة التكافؤ (VBT) ماهو عدد الالكترونات المنفردة للمركبات التناسقية التالية، وما قيمة (μ) لكلٍ منها ؟ $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$; $[Ni(H_2O)_4]^{2+}$

12-5 لنفرض ان للنيكل II في المعقد الايوني $[NiL_4]^{2-}$ الليكند L حيث يمثل ليكند احادي المخلب جد :

1) شحنة الليكند L .

2) التهجين للذرة المركزية في المعقد الايوني .

3) الزخم المغناطيسي (μ) .

13-5 عرف المصطلحات الاتية :

المركب التناسقي، ليكند ، ذرة مانحة ، عدد التناسق ، ليكندات كليتية .