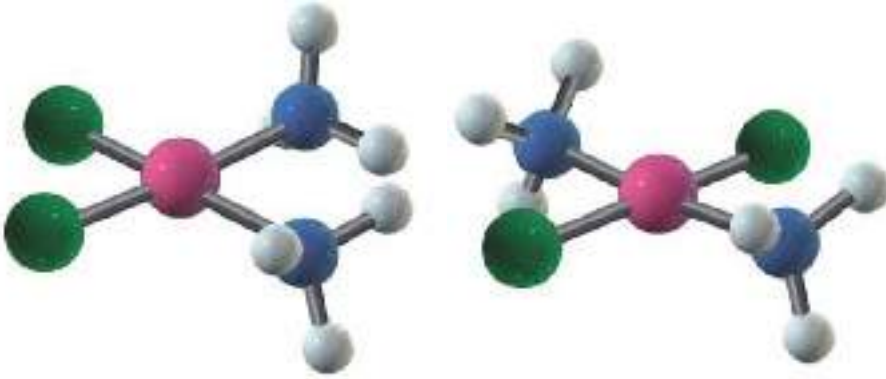


Coordination Chemistry



cis-diamminedichloroplatinum(II), *trans*-diamminedichloroplatinum(II),
 $cis-[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ $trans-[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

بعد الانتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :

- ☐ يميز بين الملح المزدوج والمركب التناسقي .
- ☐ يحدد صفات المركبات التناسقية و يعرف كيف تطورت الكيمياء التناسقية .
- ☐ يحسب التكافؤ الأولي والثانوي للمركبات التناسقية .
- ☐ يعرف معنى كل مصطلح من المصطلحات الخاصة بالكيمياء التناسقية .
- ☐ يطلع على أنواع الليكنندات .
- ☐ يفهم قاعدة العدد الذري الفعال ويتمكن من حسابه .
- ☐ يسمي المركبات التناسقية على وفق نظام الـ IUPAC .
- ☐ 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 .

أصبحت دراسة المركبات التناسقية أو المركبات المعقدة من المجالات الرئيسية في الكيمياء اللاعضوية لما تتميز به من ألوان مختلفة وخواص مغناطيسية وبنيات وتفاعلات كيميائية متعددة. حيث تلعب هذه المركبات دوراً مهماً ومتزايداً في الصناعة والزراعة والطب والصناعة، وفي إنتاج الطاقة النظيفة، التي اختبرت وأكدت أهميتها في الحياة المعاصرة. ومن المركبات المعقدة المهمة في حياتنا هي الهيموكلوبين وفيتامين B12 والكلوروفيل. إن 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 أن تعرفت عليها.

تسمى العناصر التي تقع ضمن الجدول الدوري بين المجموعتين IIA و IIIA بالعناصر الانتقالية، [الشكل (1-5)] حيث يعد العنصر انتقالياً إذا كان يحتوي على الغلاف الثانوي d أو f مملوء جزئياً، أما في حالته الحرة أو في أحد مركباته. وتقسّم العناصر الانتقالية إلى 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 عنصراً، وتقع أسفل الجدول الدوري وتسمى اللانثانيدات والأكتنيدات.

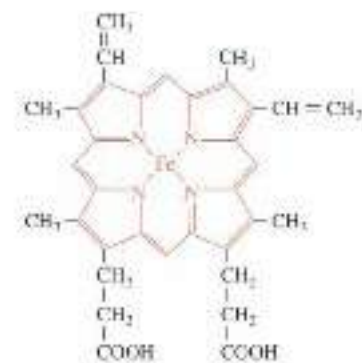
وتمتاز العناصر الانتقالية بخواص مشتركة أهمها:

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

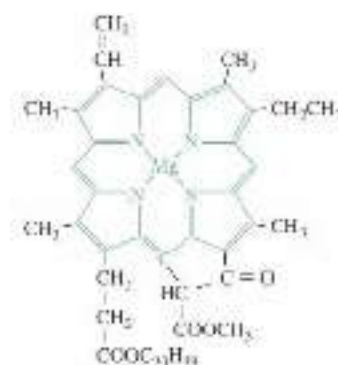
2- تتصف العديد من مركباتها بالصفات البارامغناطيسية حيث إن للعناصر الانتقالية أغلفة d أو f مملوءة جزئياً بالالكترونات ولذلك فإن ذرات الفلز تحتوي على إلكترونات منفردة تميز هذه المواد بخاصية البارامغناطيسية.

3- العديد من مركباتها ملونة.

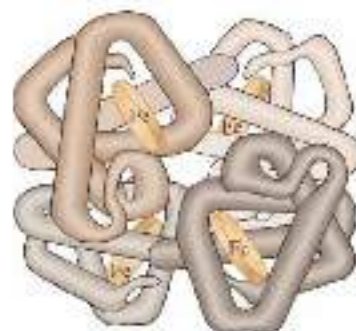
4- لها ميل كبير لتكوين أيونات أو مركبات معقدة.



الهيموكلوبين



الكلوروفيل



التركيب القفصي للهيموكلوبين

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

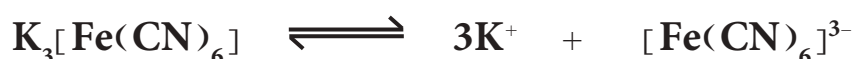
موقع العناصر الانتقالية في
الجدول الدوري

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 $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ والحضر 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 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ وعلى وفق المعادلة أدناه:



وبالتالي فان هذا المركب في المحلول يعطي كشفاً للأيون SO_4^{2-} فقط ولا يعطي كشف لأيون Cu^{2+} ، لذلك يكتب المركب التناسقي بالشكل $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. يتكون هذا المركب التناسقي من أيون معقد موجب $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ وأيون سالب بسيط (SO_4^{2-}). ويمكن للمركب التناسقي أيضا أن يتكون من أيون معقد سالب وايون موجب بسيط، كما في الأمثلة الآتية:



أيون سالب معقد أيون موجب بسيط مركب تناسقي



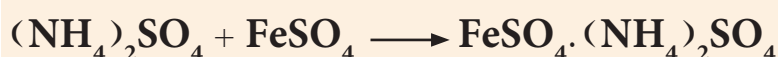
أيون سالب بسيط أيون موجب معقد مركب تناسقي

وهناك مركبات تناسقية لا تذوب في الماء لعدم قدرتها على التأين وبالتالي لن تعطي أي أيونات عند وجودها بتماس مع الماء مثل $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ و $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$

وضح لماذا يصنف المركب $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ كملح مزدوج بينما يصنف المركب $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ كمركب معقد (مركب تناسقي) ؟

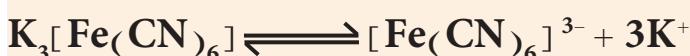
الحل:

يتكون المركب $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ من مزج محلولي كبريتات الحديد (II) وكبريتات الامونيوم وفق المعادلة الاتية :



والمركب الناتج هو ملح مور خالي من الماء، وعند ذوبانه في الماء فإنه يعطي أيونات 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 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ في الماء فيكون على وفق المعادلة :

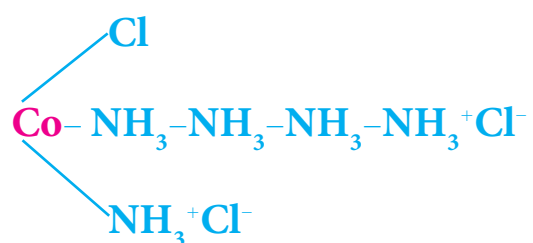


حيث يلاحظ اختفاء ايونات Fe^{3+} المستقلة لأنها تكون ضمن الأيون المعقد $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ وبالتالي فإن المحلول المعقد في الماء يعطي كشف لأيون K^+ فقط ولا يعطي كشف لأيون Fe^{3+} وأيون CN^- . وهذا يعني ان المركب $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ هو ملح مزدوج بينما المركب $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ هو مركب تناسقي.

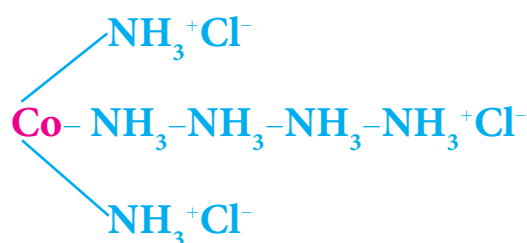
3-5 تطور الكيمياء التناسقية

يعد تحضير المركب كلوريد سداسي أمين الكوبلت (III) $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 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 المركب CoCl_3 ان يتحد مع الامونيا وكلاهما مركبان مستقران ولهما تكافؤ مشبع لتكوين مركب آخر 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 إحدى 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 الكربون 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 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ {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 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ بالصيغة (II) حيث يرتبط ايون كلوريد واحد مباشرة بالكوبلت والذي لا يترسب عند إضافة نترات الفضة، بينما يترسب اينيون الكلوريد الآخر بسهولة.

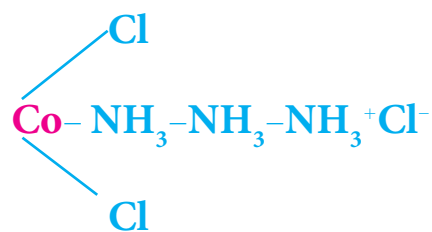


الصيغة (II)

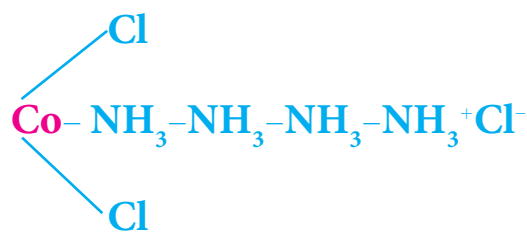


الصيغة (I)

ويتخذ المركب $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ الصيغة (III) التي تتماشى مع التجارب العملية وتؤكد وجود ايونين من الكلوريد متصلين بشكل مباشر بالكوبلت بينما لا يتصل ايون الكلوريد الثالث بشكل مباشر. يمكن ان يعبر عن المركب $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ بالصيغة (IV).



الصيغة (IV)



الصيغة (III)

ويمكن أن نتوقع بان سلوك ايونات الكلوريد في الصيغة (IV) تكون مشابهة لتلك التي في المركب $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$. 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.

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

استنبط فرنر نظريته والتي أصبحت لاحقاً أساساً 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).

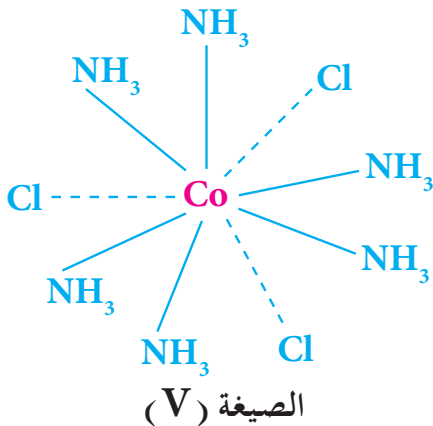
2- يحاول كل عنصر عند اشتراكه في تكوين مركب معقد إشباع كلا التكافؤين، حيث تشبع التكافؤات الأولية بأيونات سالبة أما التكافؤات الثانوية فتشبع بأيونات سالبة أو جزيئات متعادلة.

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

هل تعلم

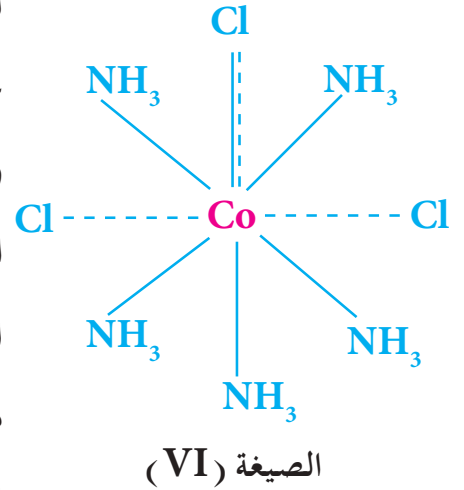
ان فهمنا لطبيعة المركبات المعقدة في الوقت الحاضر يعود لنظرية فرنر البارعة، عند اقتراحه لنظرية التناسق التي تحمل اسمه وهو في السادسة والعشرين من عمره. وهو أول كيميائي يهتم بالكيمياء اللاعضوية حصل على جائزة نوبل للكيمياء عام 1913.

مثلاً فرنر التآصر بين الكوبلت وبين أيونات الكلوريد وجزيئات الامونيا في المركب $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ بالصيغة (V)، والتي يمكن التعبير عنها بالصيغة الجزيئية $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. حيث تكون الحالة التأكسدية (التكافؤ) للكوبلت (+3) ولذلك تعمل أيونات الكلوريد الثلاثة على اشباع هذه التكافؤات الأولية (معادلة شحنة أيون 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).

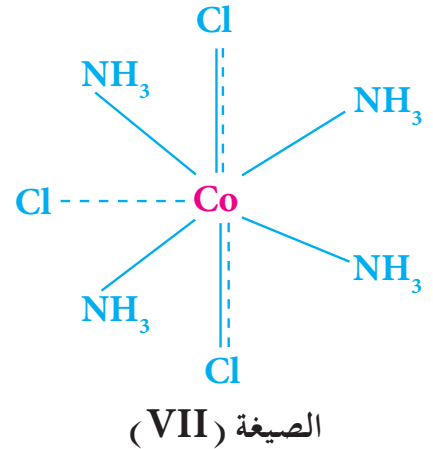


وتسمى جزيئات الامونيا السمت في هذه الحالة بالليكنندات (Ligands). يرتبط الليكند حسب هذه النظرية مع الفلز بأواصر تناسقية داخل المجال التناسقي للفلز، ولا تعتبر أيونات الكلوريد ليكنندات حيث تكون خارج مجال التناسق وترتبط بالفلز بأواصر أيونية. وتترسب جميعها عند إضافة محلول نترات الفضة.

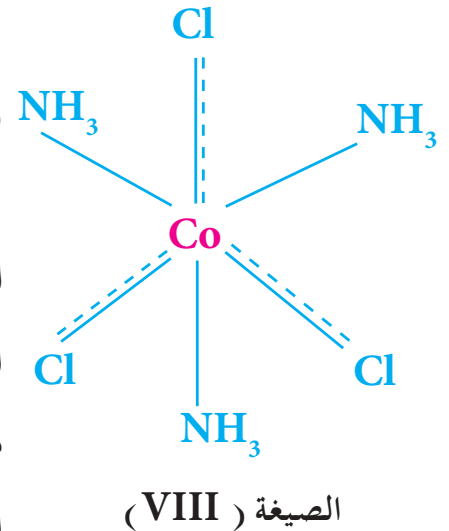
أما المركب $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ فقد مثله فرنر بالصيغة (VI). وهنا نجد أن أحد أيونات الكلوريد قد قامَ بأشباع كلا التكافؤين الأولي والثانوي وعبر عن الآصرة التي تربطه بالفلز بالخطين المستمر والمتقطع (-----)، ولهذا فايون الكلوريد هذا لا يترسب بسهولة عند إضافة محلول نترات الفضة كونه أصبح مرتبطاً ارتباطاً قوياً مباشراً بذرة الكوبلت داخل المجال التناسقي. كما أن الايون المعقد الموجب $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ يحمل شحنة مقدارها (+2) لأن $(+3) + (-1) = +2$ ولهذا يمثل المركب $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ بالصيغة الجزيئية $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ في الوقت الحاضر.



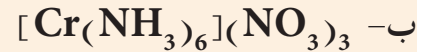
ويمثل المركب $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ حسب هذه النظرية بالصيغة (VII) حيث يشبع اثنان من أيونات الكلوريد كلا من التكافؤ الأولي والتكافؤ الثانوي ولهذا فإنهما يرتبطان بقوة في مجال التناسق، وبإضافة محلول نترات الفضة يترسب أيون كلوريد واحد فقط موجود خارج مجال التناسق. ويتفكك هذا المركب في المحلول إلى أيونات $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ و Cl^- ولهذا يرمز له بالصيغة الجزيئية $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$.



أما المركب $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ والذي يتمثل حسب هذه النظرية بالصيغة (VIII) فهو لا يعطي راسباً عند إضافة محلول نترات الفضة اليه ويمكن تمثيله بالصيغة الكيميائية $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$. ان عدم ترسب أيونات الكلوريد عند إضافة محلول نترات الفضة يعني ان هذا المركب لا يتأين في المحلول وهذا عكس ما توقعته نظرية السلسلة. وقد بينت النتائج العملية ان مركبات من هذا النوع لا تتأين في المحلول مما برهن على عدم صحة نظرية السلسلة وعزز فرضيات نظرية التناسق.



ما التكافؤ الأولي (حالة الأكسدة) والتكافؤ الثانوي (عدد التناسق) للفلز المركزي في المركبين الآتيين :



(معلومة : يسلك أيون السيانييد CN^- سلوك ليكنند في المعقد $K_4[Fe(CN)_6]$).

الحل:

أ- نعرف ان كل ايون بوتاسيوم له شحنة +1

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



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

$$x = +2$$

لذا فالتكافؤ الأولي يساوي +2 اما التكافؤ الثانوي فيساوي 6 وهو عدد الليكنندات 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 :



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

$$x = +3$$

لذا فالتكافؤ الأولي يساوي +3 اما التكافؤ الثانوي فيساوي 6.

تمرين 1-5

كم هو التكافؤ الأولي والتكافؤ الثانوي

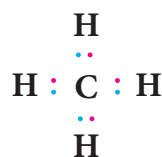
للهديد في المركب $K_3[Fe(CN)_6]$ ؟

ج : +3 ؛ 6 .

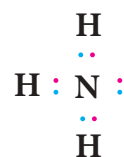
2-3-5 حوامض وقواعد لويس

يمثل كل من جزيء الميثان (CH_4) وجزيء الامونيا (NH_3) على وفق

رمز لويس بالصيغتين الآتيتين :

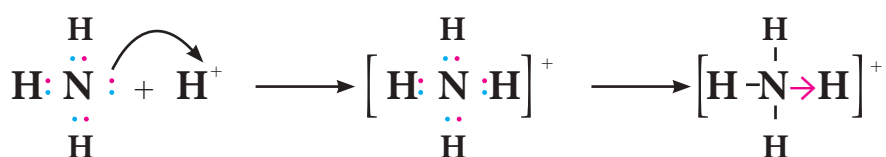


الميثان

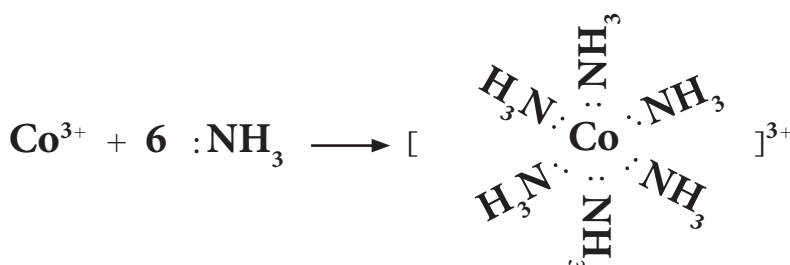
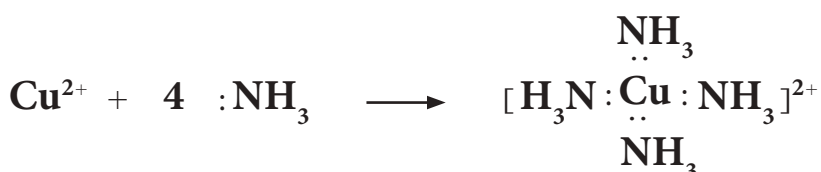


الامونيا

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 أصرة 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 مهيأ لاستقباله بالاصرة التناسقية (**Coordination bond**) ، ويعبر عنها بسهم ($\longrightarrow$) 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 الاصرة 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 لاحقاً في هذا الفصل وكالاتي :

1- الليكند

جزء أو أيون سالب أو موجب الشحنة يرتبط بالايون المركزي من خلال ذرة واحدة أو أكثر مانحة للمزدوجات الالكترونية . وعندما يهب الليكند مزدوجاً واحداً من الالكترونات فإنه 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 مستقبلية (Acceptor) للمزدوجات الالكترونية، وعادة تكون فلزاً يرتبط كيميائياً بالليكند بآصرة تناسقية. تسمى هذه الذرة المركزية بالايون المركزي .

3- المعقد التناسقي Coordinate Complex

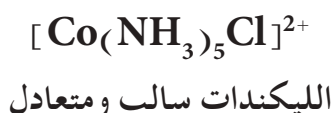
وهو المركب الناتج من اتحاد الايون المركزي مع عدد من الليكندات بوساطة أواصر تناسقية .

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 الأواصر التناسقية . واكثر أعداد التناسق شيوعاً هي 2 و 4 و 6، وأما أعداد التناسق الفردية فهي نادرة . إن للذرة المركزية في المعقدات التناسقية تكافئين أحدهما عدد التأكسد والثاني هو عدد التناسق، في حين يكون لها في المركبات البسيطة تكافؤ واحد هو عدد التأكسد فقط . فمثلاً للحديد في الأيون المعقد $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 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 السيانييد (CN^-) الست (6-)) .

5- الأيون المعقد Complex Ion

وهو صنف مشحون بشحنة موجبة أو سالبة ويحتوي على ذرة فلز مركزية وعدد مناسب من الليكندات تحيط بها. وقد تكون الذرة المركزية متعادلة أو لها عدد تأكسد موجب أو سالب، أما الليكندات فقد تكون جزيئات متعادلة أو أيونات سالبة أو موجبة الشحنة عموماً. ومن الأمثلة على ذلك :



6- معقد متعادل Neutral Complex

يسمى المعقد الذي لا يحمل شحنة بالمعقد المتعادل وهو لا يتأين في الماء. ومن الأمثلة على المعقدات المتعادلة هي :



7- مجال التناسق Coordination Sphere

يعبر عن المركب المعقد جزيئياً بحيث تكون ذرة الفلز المركزية والليكندات المتصلة به داخل أقواس مربعة []. تدعى هذه الأقواس بالمجال التناسقي أو المجال الداخلي (Inner sphere)، بينما يطلق على الجزء الذي يكتب خارج هذه الأقواس المربعة (خارج مجال التناسق للمعقد) بمجال التأين (Ionisation sphere) أو المجال الخارجي (Outer sphere) للمعقد. وعلى سبيل المثال يكون المجال التناسقي للمعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ مكون من أيون الفلز المركزي Co^{3+} وستة ليكندات متكونة من خمس جزيئات أمونيا وإيون كلوريد واحد Cl^- ، أما الجزء الذي يحتوي على أيونين Cl^- فهو المجال الأيوني. لذلك فإن 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 بالإمكان ترسيبها. مثال ذلك :



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 أيون 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 .

4-5 أنواع الليكنات

أ- ليكنات أحادية المخلب

إن الغالبية العظمى من هذه الليكنات هي عبارة عن أيونات سالبة أو جزيئات متعادلة قادرة على منح مزدوج الكتروني واحد إلى أيون الفلز الموجب ، وهي تحوي في تركيبها الكيميائي على ذرة واحدة قابلة للارتباط مع الذرة المركزية للفلز مثل الأيونات Cl^- و F^- و Br^- و CN^- وجزيئات مثل الأمونيا (NH_3) والكيل أمين RNH_2 والبيريدين ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) وجزيئات الماء H_2O . وتسمى مثل هذه الليكنات بالليكنات أحادية المخلب أو أحادية السن .

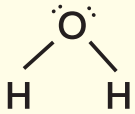
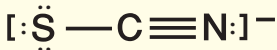
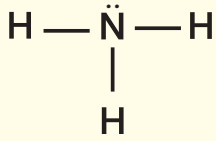
ب- ليكنات ثنائية المخلب

هناك العديد من الأيونات أو الجزيئات التي لها القدرة على الارتباط بأيون الفلز عبر أكثر من ذرة واحدة (تمتلك مزدوج الكتروني غير مشترك في التفاعل) مكونة مركبات حلقية ، مثل أيون الاوكزالات $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ وجزيئة اثيلين ثنائي أمين $\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$.

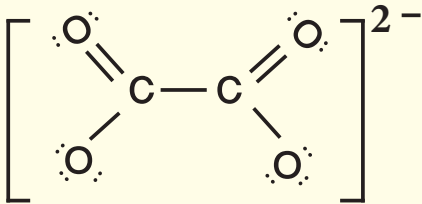
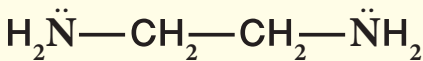
ج- ليكنات متعددة المخلب

وتشمل ليكنات 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 أمين رباعي حامض الخليك (EDTA) . وهو ليكند سداسي السن لاحتوائه على ست ذرات قادرة على الارتباط التناسقي .

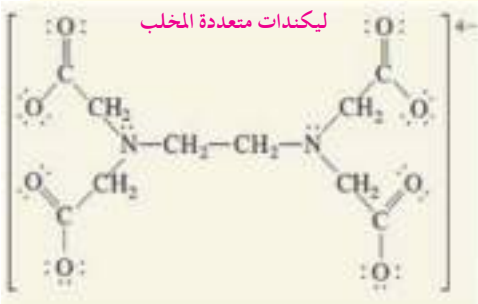
ليكنات أحادية المخلب



ليكنات ثنائية المخلب



ليكنات متعددة المخلب



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

الجدول 1-5 امثلة لبعض انواع الليكنندات احادية وثنائية المخلب			
ليكنندات احادية المخلب			
اسم الليكند	تركيب الليكند	اسم الليكند	تركيب الليكند
كاربونيل	CO	نايتروسيل	NO
اكوا	H ₂ O	امين	NH ₃
مثيل امين	CH ₃ NH ₂	بيريدين	C ₅ H ₅ N
خلاتو	CH ₃ COO ⁻	ازيدو	N ₃ ⁻
سيانو	CN ⁻	يوربا	{(NH ₂) ₂ CO}
كلورو	Cl ⁻	برومو	Br ⁻
ليكنندات ثنائية المخلب			
اثيلين ثنائي امين (en)	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	هايدرازين	NH ₂ NH ₂
او كزاليتو	C ₂ O ₄ ²⁻	كاربونيتو	CO ₃ ²⁻
نتراتو	NO ₃ ⁻	ثنائي مثيل كلايكوسيماتو (dmg ¹⁻)	C ₄ N ₂ O ₂ H ₇ ⁻

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

قدمت أول محاولة لتفسير استقرارية المعقدات التناسقية من قبل سيدجويك (Sidgwick) الذي وسع نظرية الثماني اللويس 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 الليكنندات تساوي العدد الذري لأحد الغازات النبيلة (Kr₃₆ أو Xe₅₄ أو Rn₈₆). ويسمى المجموع الكلي للالكترونات على الذرة المركزية والممنوحة من الليكنندات بالعدد الذري الفعال، وتسمى هذه القاعدة بقاعدة العدد الذري الفعال. وتنطبق هذه القاعدة على عدد كبير من المركبات المعقدة.

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

ما العدد الذري الفعال للمعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ وهل تنطبق قاعدة (EAN) عليه ؟ اذا علمت ان العدد الذري للكوبلت 27.

الحل:

يتم الحساب على وفق الآتي :

$$\text{Co} = 27 e^-$$

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

$$6\text{NH}_3 = 12 e^-$$

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 36 e^-$$

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

تمرين 2-5

احسب العدد الذري الفعال للمركبات التالية ثم بين هل تنطبق عليه قاعدة العدد الذري الفعال ؟
 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$;
 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$
 ج : 35 ; لا تنطبق ; 54 ; تنطبق ;
 38 ; لا تنطبق .

النتيجة !

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 .

تمرين 3-5

ما هو العدد الذري الفعال للمعقد $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+$ و $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ وهل تنطبق قاعدة (EAN) عليهم ؟ اذا علمت ان العدد الذري للنيكل هو 28 ، والعدد الذري للفضة 47.
 ج : 38 ; لا تنطبق ; 54 ; تنطبق .

ما العدد الذري الفعال للمعقد $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ وهل تنطبق قاعدة (EAN) عليه ؟ اذا علمت ان العدد الذري للكوبلت هو 27.

الحل:

$$\text{Co} = 27 e^-$$

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

$$4\text{Cl}^- = 8 e^-$$

$$[\text{CoCl}_4]^{2-} = 33 e^-$$

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

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 :

$$Cr = 24 e^-$$

$$Fe = 26 e^-$$

$$Ni = 28 e^-$$

$$6CO = 12 e^-$$

$$5CO = 10 e^-$$

$$4CO = 8 e^-$$

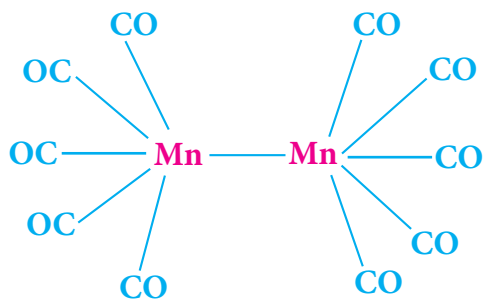
$$[Cr(CO)_6] = 36$$

$$[Fe(CO)_5] = 36$$

$$[Ni(CO)_4] = 36$$

يتضح من قيمة العدد الذري الفعال لهذه المعقدات بأنها تتبع القاعدة. ومن ناحية أخرى، لا تتبع الفلزات ذات الأعداد الذرية الفردية قاعدة العدد الذري الفعال بإضافة هذا النوع من الليكنندات لان الناتج النهائي سيكون عدداً فردياً من الإلكترونات وبالتالي لا يساوي أيّاً من الأعداد 36 أو 54 أو 86 مهما كان عدد الكاربونيلات المضافة . لذلك وجد أن مثل هذه المركبات تتواجد بشكل مزدوجات جزيئية (Dimer) او متعددة 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 4-5
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 .

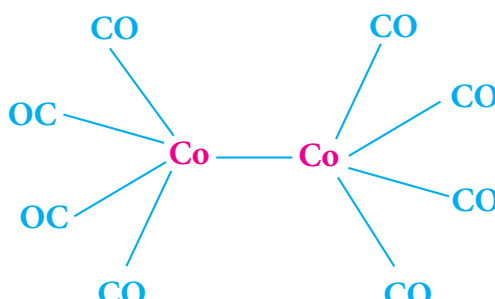


$$Mn = 25 e^-$$

$$Mn - Mn = 1 e^-$$

$$5CO = 10 e^-$$

$$[Mn_2(CO)_{10}] = 36$$



$$Co = 27 e^-$$

$$Co - Co = 1 e^-$$

$$4CO = 8 e^-$$

$$[Co_2(CO)_8] = 36$$

تسمية المركبات التناسقية

6-5

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 أيوني، يسمى الايون السالب أولاً ثم يتبع بالايون الموجب، كما هو الحال في تسمية الأملاح البسيطة (مع ملاحظة عند التسمية باللغة الانكليزية يسمى الايون الموجب أولاً ثم يتبع بالايون السالب) . فمثلا يسمى الملح

البسيط NaCl بكلوريد الصوديوم (Sodium chloride)
بينما يسمى المعقد التناسقي $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ بـ
كلوريد سداسي امين الكروم (III)
(Hexaammine chromium (III) chloride).

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



كلوريد رباعي أكوا ثنائي كلورو الكروم (III)

Tetraaqua dichloro chromium(III) chloride

3- تنتهي الليكنندات السالبة بالحرف (و) (وباللغة الانكليزية بالحرف (o)) بينما تسمى الليكنندات 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 الليكنندات الموجبة (والتي هي نادرة) فتنتهي ب (يوم) (ium). يوضح الجدول (5 - 2) أمثلة على أسماء بعض الليكنندات السالبة و الموجبة بنوعيهما احادية المخلب وثنائية المخلب:

الجدول 2-5		اسماء ورموز عدد من الليكنندات
اسم الليكنند باللغة الانكليزية	اسم الليكنند باللغة العربية	رمز الليكنند
Chloro	كلورو	Cl^-
Cyano	سيانو	CN^-
Acetato	خلاتو	CH_3COO^-
Thiocyanato	ثايوسياناتو	SCN^-
Ethylenediamine	اثيلين ثنائي امين	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
Hydrazinium	هايدرازينيوم	NH_2NH_3^+

النتيجة !

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.

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



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

Dichloro bis (ethylenedi amine) cobalt (III) sulphate

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



رباعي كاربونيل نيكل (0)

Tetracarbonyl nickel(0)

6- عندما يكون المعقد ايونا سالبا ينتهي اسم الفلز المركزي ب (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 :



سداسي سيانو فيرات (II) الكالسيوم

Calcium hexacyano ferrate(II)



كبريتات سداسي اكوا حديد (II)

Hexa aqua iron (II) sulphate

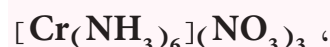
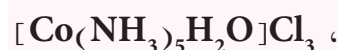


بس (ثنائي مثيل كلايكسيماتو) نيكل (II)

Bis(dimethyl glyoximato) nickel(II)

تمرين 5-5

سم المعقدات التناسقية الآتية :



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 (VBT) Valence Bond Theory

2- نظرية المجال البلوري (CFT) Crystal Field Theory

3- نظرية الاوربيتال الجزيئي

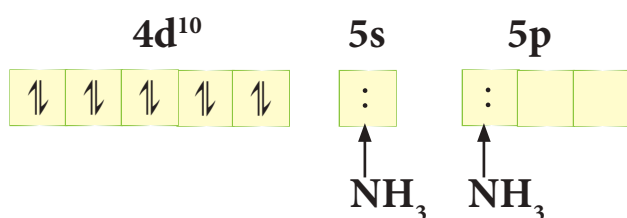
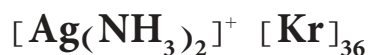
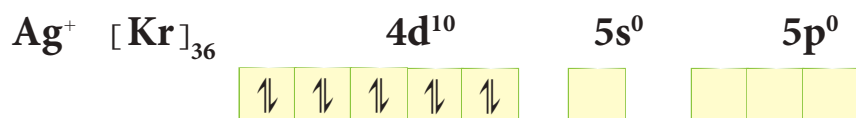
(MOT) Molecular Orbital Theory

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 أصرة التكافؤ

لقد تم تطبيق مفهوم أصرة التكافؤ على المركبات التناسقية وبنجاح كبير التي يطلق عليها عادة اسم نظرية أصرة 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 أصرة تناسقية بين الليكند والفلز. تمثل 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) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ يكون الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي للفضة والترتيب الالكتروني في المعقد كالآتي :

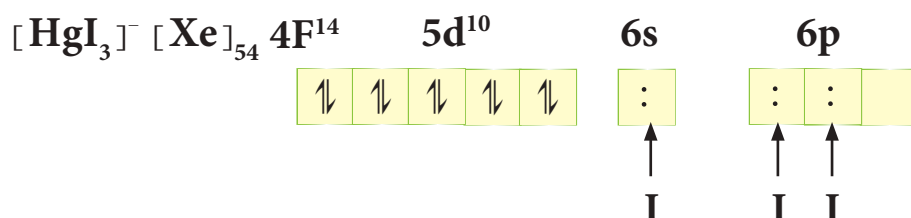
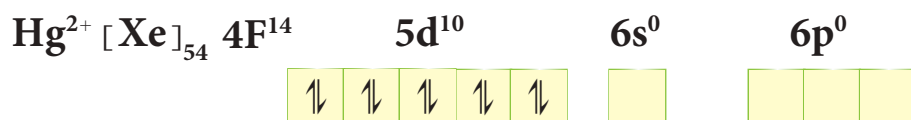
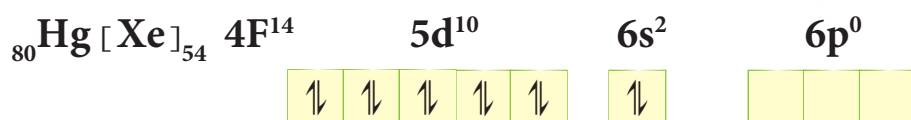


تمرين 5-6

اعتمادا على VBT بين توزيع
الكترونات الفلز والالكترونات الاتية
من الليكنندات للمعقد $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$

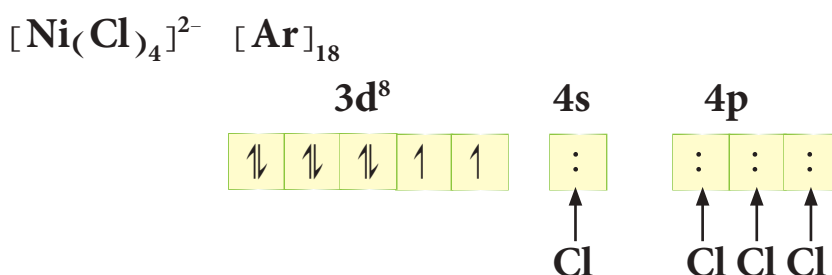
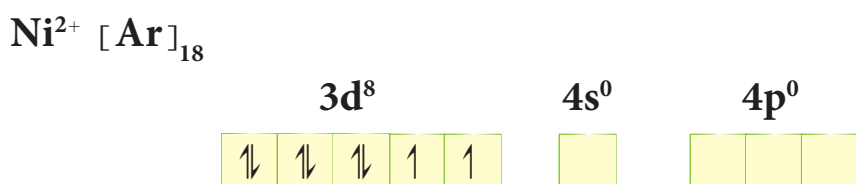
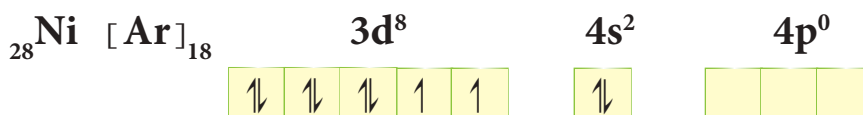
- اربعة الكترونات اتية من ليكندين
- نوع التهجين sp من اشتراك اوربيتال واحد من s واوربيتال واحد من p في التآصر .
- شكل الايون المعقد خطي (Linear) .
- صفة الايون المعقد دايامغناطيسي نتيجة عدم وجود الكترونات منفردة فيه .

أما الايون المعقد ثلاثي يودو زئبقات (II) $[\text{HgI}_3]^-$ فيكون الترتيب
الالكتروني للغلاف الخارجي لفلز الزئبق والترتيب الالكتروني في المعقد
كما يأتي :



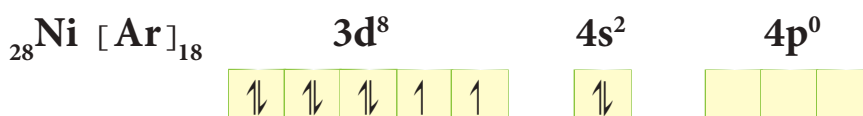
- ستة الكترونيات آتية من ثلاث ليكنندات .
- نوع التهجين sp^2 من اشتراك أوربيتال واحد من s وأوربيتالين من p في التآصر .
- شكل الايون المعقد مثلث مستو (Trigonal planar) .
- صفة الايون المعقد دايامغناطيسي نتيجة عدم وجود الكترونيات منفردة فيه .

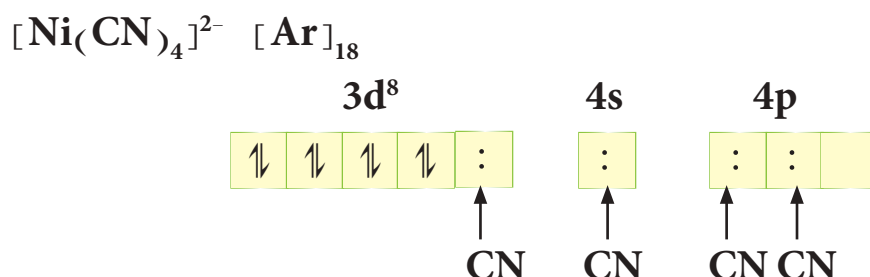
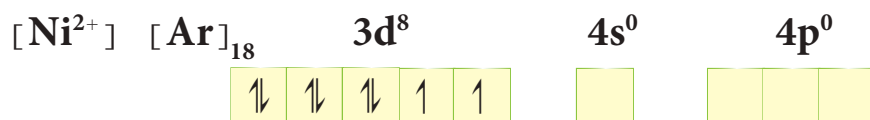
أما الايون المعقد رباعي كلورو نيكلات (II) $[\text{Ni}(\text{Cl})_4]^{2-}$ فيكون الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي للنيكل والترتيب الالكتروني في المعقد كما يأتي :



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

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



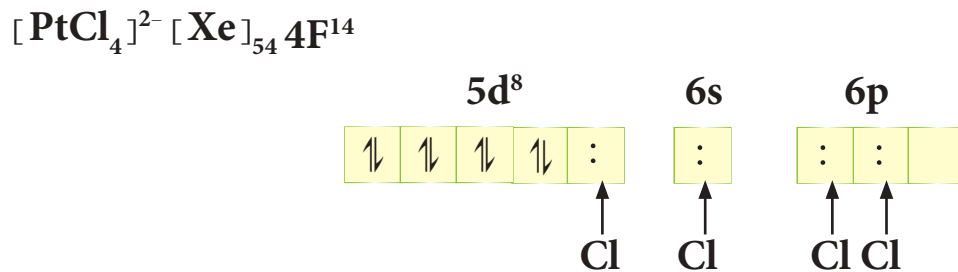
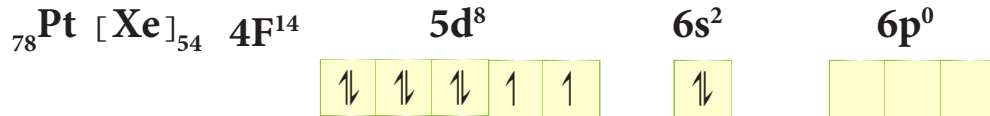


- ثمانية الكترونات آتية من اربعة ليكنندات .
- نوع التهجين dsp^2 من اشتراك اوربيتال واحد من d واوربيتال واحد من s واوربيتالين من p في التآصر .
- شكل الايون المعقد مربع مستوي (Square planer) .
- صفة الايون المعقد دايامغناطيسي نتيجة عدم وجود الكترونات منفردة فيه .

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

بعض انواع الليكنندات الضعيفة والقوية		الجدول 3-5	
ليكنندات قوية		ليكنندات ضعيفة	
الاسم	الرمز	الاسم	الرمز
سيانيد	CN^-	يوديد	I^-
امونيا	NH_3	بروميد	Br^-
اثلين ثنائي امين	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	كلوريد	Cl^-
نتريت	NO_2^-	فلوريد	F^-
كاربونيل	CO	هيدروكسيد	OH^-
بيريدين	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	ماء	H_2O

أما في حالة عناصر السلسلتين الانتقالتين الثانية والثالثة فإن معقداتها رباعية التناسق تكون ذات أشكال هندسية من نوع مربع مستو (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 $5d$ و $4d$ وسهولة ازدواج الالكترونات فيها مقارنة بالحجم الصغير للاوربتال $3d$ في السلسلة الانتقالية الأولى)، وعليه في حالة المعقد $[PtCl_4]^{2-}$ يكون الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي لفلز البلاتين والترتيب الالكتروني في المعقد كالآتي:



- ثمانية إلكترونات آتية من اربعة ليكنندات 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 دايا مغناطيسي نتيجة عدم وجود إلكترونات منفردة فيه.

تمرين 5-7

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

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 الآتية:

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

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

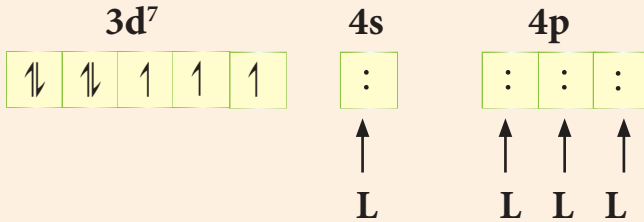
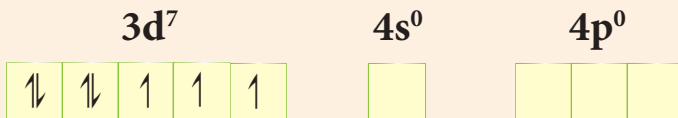
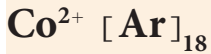
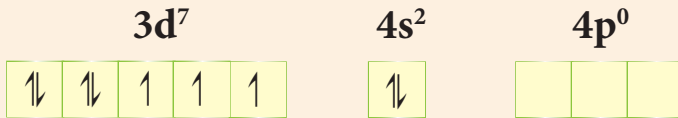
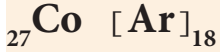
لنفرض أن للكوبلت (II) المعقد $[\text{Co}(\text{L})_4]^{2+}$ حيث أن L يمثل ليكنند أحادي المخلب . اكتب تهجين هذا المعقد ثم جد الزخم المغناطيسي :

الحل:

يتم معرفة التهجين على وفق الاتي :

1- الحالة الاولى

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



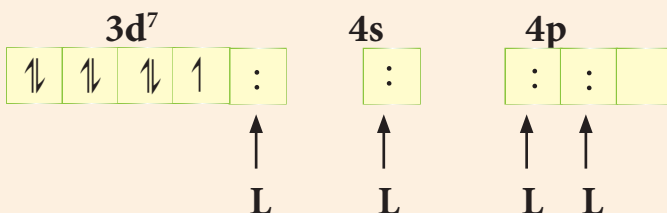
نلاحظ على وفق هذا الترتيب ان عدد الالكترونات المنفردة يساوي 3 ، وعليه تكون قيمة الزخم المغناطيسي كالآتي :

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

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

2- الحالة الثانية ; dsp^2 مربع مسطوي

يكون الترتيب الالكتروني في المعقد كالآتي :

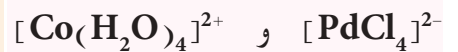


هل تعلم

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

تمرين 8-5

اعتماداً على نظرية آصرة التكافؤ (VBT) ، ما نوع التهجين والشكل الهندسي والصفة المغناطيسية للمعقدين



ثم احسب μ لكل منها .

ج : dsp^2 مربع مسطوي

دايامغناطيسية .

sp^3 رباعي الاوجه منتظم ;

بارامغناطيسية .

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

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

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 .

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 جزيء DNA. وهذا يؤدي الى خطأ (طفرة) في تكرار ترتيب الحوامض الامينية في DNA حيث تدمر الخلايا السرطانية.

8-5 الأعداد التناسقية والأشكال الهندسية المتوقعة (للاطلاع)

عرفنا سابقا إن العدد التناسقي يمثل عدد الليكنندات 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 شيوعاً لكل عدد.

1- العدد التناسقي 2

يعد العدد التناسقي 2 نادراً، 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:



2- العدد التناسقي 3

المعقدات التي تمتلك العدد التناسقي ثلاثة نادرة أيضاً ، 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

يُعدُّ 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 الواجه منتظم (Tetrahedral) او مربع مستوي (Square planer). ومن الأمثلة على المعقدات التناسقية ذات الشكل رباعي الواجه منتظم هي $[CoBr_4]^{2-}$ و $[FeCl_4]^-$.

أما المعقدات ذات الشكل

الهندسي مربع مستوي فتتكون

بصورة خاصة مع الايونات Ni^{2+} و

Cu^{2+} و Pd^{2+} و Pt^{2+} و Au^{3+} .

ومن الأمثلة على المعقدات التناسقية

ذات الشكل مربع مستوي هي

$[PtCl_4]^{2-}$ و $[Ni(CO)_4]^{2+}$ و

$[Pd(CN)_4]^{2-}$.

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

2-5 ماهو الفرق بين الأملاح المزدوجة والمركبات المعقدة ؟

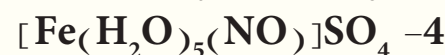
3-5 عند مزج محلول FeSO_4 مع محلول $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ بنسبة مولية 1 : 1 فان المحلول الناتج يعطي كشافاً لايون Fe^{2+} ، بينما عند مزج محلول CuSO_4 مع محلول الامونيا بنسبة مولية 1 : 4 فان المحلول الناتج لا يعطي كشافاً لايون Cu^{2+} . وضح ذلك ؟

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



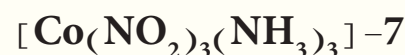
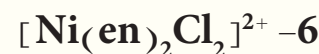
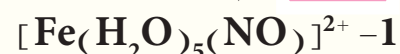
ج : 1 (86 ؛ 2 (90 ؛ 3 (31 ؛ 4 (33 ؛ 5 (50

5-5 ما العدد التأكسدي (التكافؤ الاول) للحديد في المركبات الآتية :



ج : 1 (0 ؛ 2 -(3 ؛ 3 (+3 ؛ 4 (+2

6-5 سم المركبات المعقدة الآتية :



7-5 اكتب الصيغ التركيبية للمركبات التناسقية الآتية :

- أ- نترات ترس (أثيلين ثنائي أمين) كوبلت (III) .
- ب- رباعي سيانونيكلات (0) بوتاسيوم .
- ج - ايون اكوا بس او كزالاتوكرومات (III) .
- د - رباعي كلورونيكلات (II) بوتاسيوم .
- هـ - رباعي كلورومانغنات (II) بوتاسيوم .
- و - كلوريد سداسي اكوا تيتانيوم (III) .
- ز - رباعي كاربونيل نيكل (0) .
- ح - ايون (أثيلين ثنائي أمين) رباعي يودو كرومات (III) .
- ط - ايون اكوا سيانو بس اثلين ثنائي الامين الكوبلت (III) .
- ي - ايون رباعي امين نحاس (II) .

8-5 اذا كانت لديك المركبات التناسقية الثلاثة الآتية :

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ و $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ فما هو الآتي :

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

9-5 اختر الإجابة الصحيحة في كل مما يأتي :

- 1- إن العدد التأكسدي (التكافؤ الاولي) للكروم في الايون المعقد $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ هو :
 أ- 3 ب- 1 ج- 6 د- 5

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



د - جميع الاجابات السابقة خطأ .

- 3- إن اسم المركب $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Br}(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$ على وفق نظام الـ IUPAC 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 الآتية :
 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$; $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$; $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$; $[\text{CoCl}_4]^{2-}$; $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$; $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$
 $[\text{ZnCl}_2(\text{NH}_3)_2]$
 أ- ما نوع التهجين للذرة المركزية ؟
 ب- ما الشكل الهندسي للمعقد ؟
 ج- ما الصفة المغناطيسية للمعقد ؟ ولماذا ؟

11-5 اعتمادا على نظرية آصرة التكافؤ (VBT) ماهو عدد الالكترونات المنفردة للمركبات التناسقية التالية، وما قيمة (μ) لكلٍّ منها ؟
 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

12-5 لنفرض ان للنيكل II في المعقد الايوني $[\text{NiL}_4]^{2-}$ 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 الآتية :
 المركب التناسقي، ليكند ، ذرة مانحة ، عدد التناسق ، ليكنندات كليتية .