المحاضرة الاولى

الكيمياء التناسقية

Coordination Chemistry

المصادر :

١ – الكيمياء اللاعضوية _ كيمياء العناصر الأنتقالية ، مبادىء التناسقية ، تأليف د : نعمان النعيمي وأخرون .

٢ – كيمياء العناصر الأنتقالية د : مهدي الزكوم

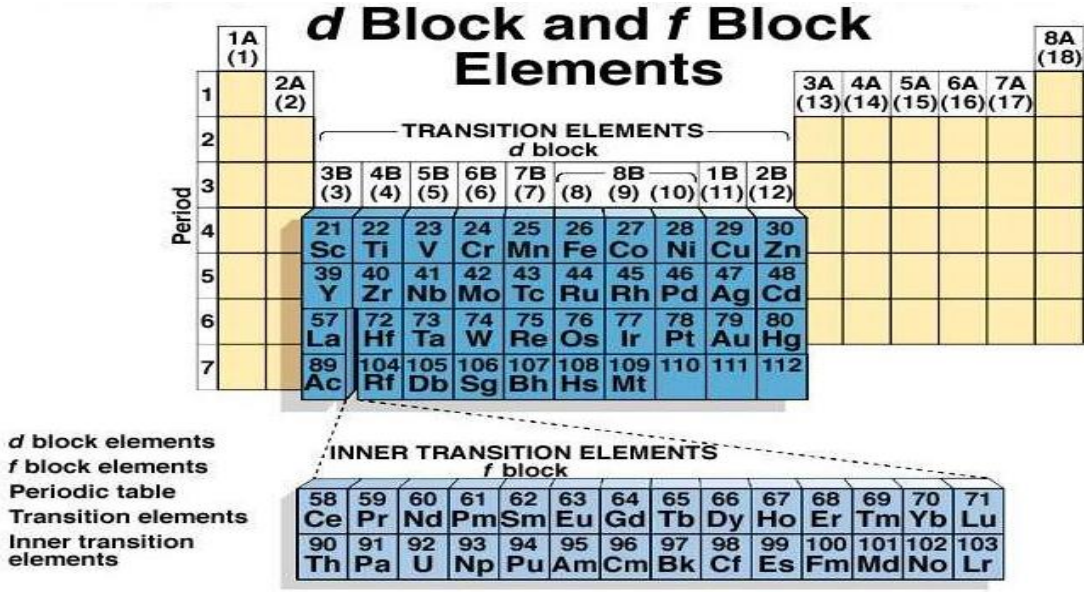
مقدمة إلى الكيمياء التناسقية :- *Introduction of Coordination Chemistry*

المركبات التناسقية. *Coordination or Complexes Compounds*

الكيمياء التناسقية هي كيمياء العناصر الانتقالية لأن المركبات التناسقية هي التي تحتوي على أيون أو ذرة فلز مركزية محاطة بعدد من الأيونات أو الجزيئات (الليكاندات) و أيون الفلز المركزي المتمثل بالفلزات الانتقالية أي عناصر الركن d أو F التي تكون ذات خصائص مغناطيسية و طيفية مختلفة لذلك سوف نهتم بشيء من التفصيل في دراسة خصائص الفلزات الانتقالية .

-الفلزات الانتقالية:- Transition Elements

تشمل عناصر الركن d من الجدول الدوري الحديث أي الفلزات التي تحتوي على أوربتالات d الممتلئة جزئياً أي أنه هناك ثلاث سلاسل من الفلزات الانتقالية تبدأ السلسة الأولى بفلز السكانديوم Sc وتنتهي بالزنك Zn , وتبدأ السلسلة الثانية بفلز يتريوم Y وتنتهي بالكادميوم Cd , وتبدأ الثالثة بفلز لانثيوم La وتنتهي بالزئبق Hg كما في الجدول الدوري التالي.



- **الشكل الالكتروني للعناصر الانتقالية** :Electronic Of Transition ElementsConfiguration-

عناصر المجاميع الرئيسية التي تسبق المجموعة الأنتقالية لايوجد لها الكترونات في المدار d ولكن العناصر الأنتقالية تحتوي على المدار d وS ففي السلسلة الأنتقالية الأولى من الـــZn Sc يمتلئ المدار d فقط ماعدا النحاس Cu و Cr حيث أن المدار S الخارجي لعناصر المستوى الفرعي d يكون في حالة طاقة أقل من طاقة المستوى الفرعي d للمستوى n-1 ونظراً لأن الذرات تميل لأن تكون أقل حالات الطاقة فيتم ملئ المدار S أولاً ولكن النحاس ($3d^{10}4S^1$) و الكروم ($3d^5 4S^1$) قيتم ملئ المدار d اولاً لأنها الحالة الأكثر ثباتاً أي عند وجود خمسة أو عشرة ألكترونات في المدار d .

Table: Electronic Configuration of first raw transition Metals

Element	Partial Orbital Diagram									Unpaired Electrons
	4s		3d					4p		
Sc	↑↓		↑							1
Ti	↑↓		↑	↑						2
V	↑↓		↑	↑	↑					3
Cr	↑		↑	↑	↑	↑	↑			6
Mn	↑↓		↑	↑	↑	↑	↑			5
Fe	↑↓		↑↓	↑	↑	↑	↑			4
Co	↑↓		↑↓	↑↓	↑	↑	↑			3
Ni	↑↓		↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑			2
Cu	↑		↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			1
Zn	↑↓		↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			0

- **الخواص الكيميائية للعناصر الأنتقالية :-**

تتميز العناصر الأنتقالية بخواص تميزها عن بقية العناصر منها :-

- ❖ **تكوينها حالات تأكسد مختلفة .**
- ❖ **تكوينها أيونات و مركبات ملونة .**
- ❖ **تكوينها مركبات ذات خواص بارا مغناطيسية .**
- ❖ **تكوينها المركبات المعقدة .**

و تهتم الكيمياء التناسقية بدراسة مركبات العناصر الفلزية.

و يُطلق عليها بالمعقدات الفلزية أو المركبات التناسقية أو المتراكبات complexes .

و هي عبارة عن تجمعات ذرية ذات تركيب معقد لا يتفق مع النظريات التقليدية في التكافؤ.

و من أكثر المعقدات أهمية تلك التي توجد في الطبيعة مثل الكلوروفيل و هو معقد المغنسيوم و له أهمية بالغة في عملية التمثيل الغذائي للنباتات ، و الهيموجلوبين الذي فيه معقد الحديد و هو يعمل كحامل للأكسجين في الدم ص . و تلعب المعقدات دورا حيويا في العمليات البيولوجية المختلفة الحيوانية والنباتية على حد سواء، و في الكيمياء التحليلية .

و لقد اسهمت دراستها في فهم الروابط في الكيمياء غير العضوية.

المركبات التناسقية:- هي المركبات الناتجة من اتحاد ذرتين :

احدهما :- لها ميل لتهب مزدوج الكتروني وتسمى ***ليكاند.***

الأخرى :- توفر اوربتالات(الحيز الذي يشغله الإلكترون) فارغة ليشغلها المزدوج الالكتروني وتسمى الفلز.

تعريف المركبات التناسقية (المعقدات أو المتراكبات):

(المعقد أو المركب التناسقي يتكون عندما يتحد عدد من الايونات أو الجزيئات المتعادلة اتحادا مباشرا مع الذرة الفلزية، بحيث يتعدى هذا العدد التكافؤ الاعتيادي (حالة التأكسد) لهذه الذرة).

اذا يتكون المركب التناسقي من :

1 -أيون فلزي موجب ويعتبر الذرة المركزية

2 -محاط بعدد من الأيونات السالبة أو بعدد من الجزيئات المتعادلة، بحيث يتعدى هذا العدد التكافؤ الاعتيادي . فكلوريد الفضة وهو ليس معقد يذوب في محلول الأمونيا مكونا الأيون $[Ag(NH_3)_2]^+$ يعتبر معقد لأن عدد المجاميع المتآصرة يتعدى حالة تأكسد الفضة و هي + 1 ، وتوضع داخل قوسين [ ] و يمكن تسميتها بكرة التناسق.

3 -يطلق على كل مجموعة من المجاميع التي تحيط الأيون الفلزي الموجب احاطة مباشرة اسم الليكاند(ligand) .

4 -يطلق على عدد الليجاندات المرتبطة بالذرة المركزية بعدد التناسق.

5 -تمتاز تلك الليجاندات بإمتلاكها أزواج الكترونية غير مرتبطة تستطيع أن تهبها لذرة الفلز المركزي لعمل رابطة تساهمية تناسقية، و تعرف بالتالي بالجزيئات الواهبة.

6 -لا بد أن تمتلك ذرة الفلز المركزي مدارات خاوية في غلاف التكافؤ و تكون ملائمة لإستقبال هذه الأزواج الإلكترونية عن طريق تداخلها مع مدارات الليجندات و أن تكون شحنة النواة الفعلية (المؤثرة) Effective nuclear charge عالية ،

7 -تعرف الرابطة بين الليجاند و الفلز المركزي بالرابطة التناسقية.

8 -تحمل كرة التناسق شحنة تتعين بمقدار شحنة الفلز المركزي و مجموع الليكاندات المحيطة فقد تكون متعادلة او مشحونة بشحنة موجبة أو مشحونة بشحنة سالبة.

9 -يمكن اعتبار المحاليل المائية للأملاح البسيطة معقدات، لأن الماء يعد ليكاندا لذا فمن غير الممكن وضع أيون فلز انتقالي في المحلول المائي دون أن يكون معقدا.

مثال: ملح كبريتات النحاس الأبيض في حالته الصلبة يعتبر ملح بسيط ، و في حالة إذابته في الماء يتكون المحلول الأزرق الرائق لكبريتات النحاس الثنائي و هو عبارة عن محلول لأيونات معقدة تحتوي على جزيئات ماء تترابط أو تتآصر تناسقيا و تحيط بالذرة المركزية (النحاس الثنائي) :

$$CuSO_4 + H_2O \rightarrow [Cu(H_2O)_6]^{2+} + SO_4^{2-}$$
White blue

تتوزع الليجاندات حول الذرة المركزية و تأخذ أوضاع فراغية هندسية محددة .

الملح المزدوج : وهو مركب إضافة مستقر يعطي عند إذابته في الماء الايونات المكونة له كافة

$$KCl.MgCl.6H_2O \rightarrow Cl^- , K^+ \quad Mg^{+2}$$

اذا المركب التناسقي: وهو مركب اضافة مستقر ولكنه لا يعطي كافة الايونات المكونة له عند ذوبانة في الماء

$$CuSO_4.4NH_3.2H_2O \rightarrow [Cu(H_2O)_2(NH3)_4]^{+2} \quad SO4^{=}$$

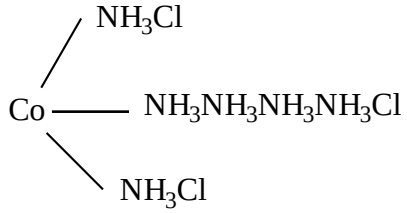
ما هي اهم النظريات التي فسرت تكوين المعقدات وما هي النظرية الاكثر قبولا

الجواب – 1
نظرية السلسلة (اقترحت ان المعقدات هي مركبات ترتبط بنفس طريقة ارتباط السلاسل الكاربونية في المركبات العضوية . وان الفلز المكون للمعقد لا يمتلك سوى تكافؤ واحد . ونظرا لان هذة النظرية لم تستطع تفسير كافة الخواص للمعقدات لذلك كان مصيرها الفشل وعدم القبول)
***** نظريات تفسير المركبات التناسقية*****

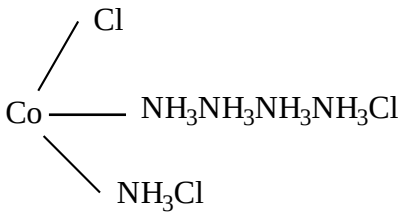
أولا- نظرية السلسلة chain theory

اكتشفت هذه النظرية من قبل العالم بولستراند عام (1864 م) وطورت من قبل تلميذه جور جنسن حيث افترض هذا العالم وجود ثلاث أواصر للكوبلت قي معقداته وقال إن هذا الكلام يطبق على جميع معقدات المركبات التناسقية تمكن هذا العالم من تحضير مجموعة من المركبات لتطبيق نظريته عليها وهذه المركبات هي:-

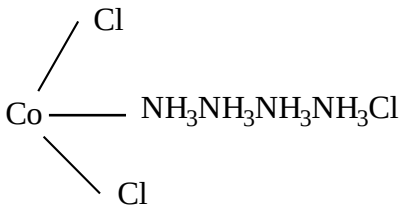
المركب الأول هو ($CoCl_3 6NH_3$)
وعند تطبيق نظرية السلسلة على المعقد



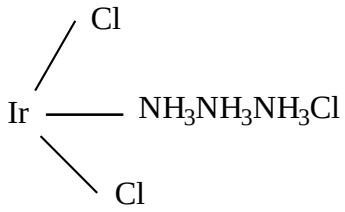
وقال العالم بولستراند إن وجود ثلاث ذرات كلور بعيدة عن ذرة الكوبلت المركزية يمكن ترسيبها بإضافة عامل مرسب مثل ($AgNO_3$) حيث يتكون ثلاث مولات من الراسب (AgCl) .
المركب الثاني هو ($CoCl_3 5NH_3$)
وعند تطبيق نظرية السلسلة على المعقد



في هذا المعقد وحسب تفسير بولستراند وجود ذرتين من الكلور بعيدة عن الذرة المركزية وبالتالي فان كمية الراسب تكون اقل أي مولين من (AgCl)
المركب الثالث هو ($CoCl_3 4NH_3$)
وعند تطبيق نظرية السلسلة على المعقد



في هذا المعقد وحسب تفسير بولستراند وجود ذرة واحدة من الكلور بعيدة عن الذرة المركزية وبالتالي فان كمية الراسب تكون اقل أي مول واحد من (AgCl).
المركب الأخير الذي حضره بولستراند هو ($IrCl_3 3NH_3$) وعندما فسره حسب نظرية السلسلة كان شكل المعقد هو



المفروض وحسب تفسير بولستراند ان يتكون راسب باعتبار وجود ذرة كلور واحدة بعيدة عن الفلز لكن بولستراند لم يحصل على راسب وبالتالي لم تتمكن هذه النظرية من تفسير هذا المعقد
وهذا هو سبب فشل نظرية السلسلة .

ثانيا- نظرية فيرنر Werner theory

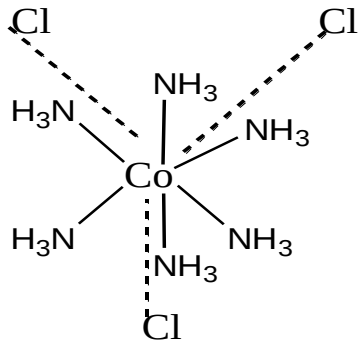
اكتشفت هذه النظرية من قبل العالم فيرنر عام (1950 م) وافترض هذا العالم ثلاث افتراضات (وهي النظرية الاكثر قبولا لتفسيرها خواص المعقدات بصورة دقيقة حيث افترضت)

أ - تمتلك أكثر العناصر نوعين من التكافؤ، تكافؤ أولي متأين يمثل بخط متقطع (-------)والذي يعرف بحالة التأكسد وتكافؤ ثانوي غير متأين يمثل بخط متصل ويعرف بالعدد التناسقي

ب-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.

ج- تتجه التكافؤات الثانوية نحو مواقع ثابتة في الفراغ تدعى بالمجال التناسقي حول ايون الفلز المركزي

وهذا هو أساس الكيمياء الفراغية للمعقدات الفلزية.



حسب تفسير فيرنر فان التكافؤ الأولي هو 3 لوجود ثلاث ذرا ت كلور والتكافؤ الثانوي هو 6 لوجود ستة جزيئات متعادلة

ألان على الطلاب تطبيق نظرية فيرنر على المعقدات التي حضرها فيرنر والتميز بينها
من عيوب هذه النظرية أنها لم تناقش
أ- ألوان المعقدات .
ب – التشوه الحاصل في إشكال المعقدات.
ج – الخواص المغناطيسية للمعقدات

أسئلة :-
1- عرف : الليكاند , الفلز, المركب ألتناسقي , اللاوربيتال
2- طبق نظرية السلسلة وفيرنر على المعقد ($NiCl_3 5\ NH3$) وقارن بين التفسيرين ؟
3- ماهو سبب فشل نظرية السلسلة وفيرنر؟
4- استنبط شكل المعقد ($CoCl_3NH_3$).
5- اعطي مثال للكند احادي السن وثنائي السن وممتعدد السن

طريقة كتابة المعقد

1- يتكون المعقد من الذرة المركزية المتمثلة بالفلز والتي تحمل التكافؤ الاولي (عدد التاكسد للفلز(موجب او سالب او متعادل أي صفر))
2- تحيط بالفلز مجموعة من الليكاندات (المشحونة او المتعادلة) وترتبط هذة الليكاندات بالفلز باواصر تناسقية مكونة مجال يعرف بمجال التناسق
3- تحصر المجوعة المتكونة من الفلز والليكاندات بقوسي المجوعة [ ] وتسمى بالمعقد التناسقي
4- يحمل المعقد التناسقي شحنة اذا كانت محصلة الشحنة للفلز والليكاندات اكبر او اقل من الصفر ويسمى (الايون المعقد)

5- اما اذا كانت محصلة الشحنة للمعقد = صفر فهذا يعني ان المعقد لا يتاين بالماء ويسمى (المعقد المتعادل)

6- المركب التناسقي اما ان يكون متكون من (ايون معقد موجب وايون سالب بسيط) او (ايون معقد سالب وايون موجب بسيط)

7-الايون السالب او الموجب البسيط يقع خارج كرة التناسق

حوامض لويس: هو ذرة او جزيئة تمتلك اوربيتال فارغ قادر على اكتساب زوج الكتروني ويعتبر الفلز في المعقد التناسقي هو حامض لويس

قاعدة لويس: ذرة او جزيئة تمتلك زوج الكتروني تستطيع ان تشارك بة لتكوين الاصرة التناسقية وتعتبر الليكاندات قواعد لويس

الاصرة التناسقية : هي الاصرة التي تنشأ بين ذرتين احدهما تمتلك زوج الكتروني قابل للمشاركة واخرى تمتلك اوربيتال فارغ لاستقبال الزوج الالكتروني

الليكند : جزيئة او ايون يرتبط بالذرة المركزية (الفلز) عن طريق او اصر تناسقية بحيث تهب الليكاندات المزدوجات الالكترونية للفلز المكون للمعقد التناسقي فقد يهب الليكاند مزدوج الكتروني واحد ويسمى احادي المخلب او مزدوجين ويسمى ثنائي المخلب او اكثر

الايون المركزي: تمتاز المركبات التناسقية بوجود ذرة مركزية مستقبلة للمزدوجات الالكترونية، وعادة تكون فلزا يرتبط كيميائيا بالليكند بآصرة تناسقية .تسمى هذه الذرة المركزية بالايون المركزي بحيث تحمل هذة الذرة شحنة موجبة او سالبة او لا تحمل شحنة وتسمى هذة الشحنة بالتكافؤ الاولي. وحينما تظهر الشحنة على الذرة المركزية تسمى حينئذ بالايون المركزي

المعقد التناسقي : وهو المركب الناتج من اتحاد الذرة المركزية (الفلز) مع عدد من الليكندات بوساطة أواصر تناسقية.

عدد التاكسد : هو الشحنة التي يحملها الفلز في المعقد التناسقي وقد تكون سالبة او موجبة او تكون صفرا

مثال جد شحنة الذرة المركزية للمعقد $[Co(NH_3)_5Cl]\ Cl_2$

عندما يعطي معقد يتكون من شقية السالب والموجب (أي ليس ايون) فان محصلة الشحنة الكلية = صفر كما في مثالنا اعلاة

$$[Co(NH_3)_5Cl]\ Cl_2$$

$$X + 5(0) + (-1) + 2(-1) = 0$$

$$X + 0 - 1 - 3 = 0 \qquad X = +3$$

اذا تأكسد الكوبالت هو CO^{+3}

مثال جدشحنة الذرة المركزية للمعقد $[Cr(en)(NH_3)_2I_2]^+$

عندما يعطى معقد ايوني نلاحظ الشحنة على المعقد لانها تمثل محصلة الشحة وفي مثالنا محصلة الشحنة = 1+

$$[Cr(en)(NH_3)_2I_2]^+$$

$$X + 0 + 2(0) + 2(-1) = +1$$

Cr^{+3} اذا تأكسد الكروم هو $X + 0-2 = +1$ $X = +3$

عدد التناسق: عدد الجزيئات او الايونات المرتبطة بالذرة المركزية مضروبا في عدد المخالب التي يملكها الليكاند او عدد الاواصر التي ترتبط بالذرة المركزية مباشرة ويمكن حسابها بشكل عام من عدد الازواج الالكترونية المحيطة بالذرة المركزية *والتي يمكن تمثيلها بخط مستقيم بين الذرة المركزية ومخالب الليكاندات*

$[Co(NH3)5Cl]\ Cl_2$

عدد التناسق = مجموع الجزيئات او الايونات داخل مجال التناسق = 1 + 5 = 6

ملاحظة : كل ذرة مركزية في المعقد التناسقي تحمل نوعين من التكافؤ الاول يمثل الشحنة التي تظهر على الذرة المركزية وقد تكون موجبة او سالبة او صفر والثاني هو عدد الارتباطات الناتجة من ارتباط المخالب لليكاندات مع الذرة المركزية (الفلز)

مجال التناسق: يعبر عن المركب المعقد جزيئياً بحيث تكون ذرة الفلز المركزية والليكندات المتصلة به داخل أقواس مربعة [ ] تدعى هذه الاقواس بالمجال التناسقي أو المجال الداخلي بينما يطلق على الجزء الذي يكتب خارج هذه الاقواس المربعة بمجال التأين أو المجال الخارجي

للمعقد $[Co(NH3)5Cl]Cl_2$

المجال الخارجي (مجال التأين) المجال التناسقي (المجال الداخلي)

الايون المعقد : هو عبارة عن ذرة او ايون مركزي تحيط بة مجموعة من الليكاندات بحيث تضهر على مجال التناسق شحنة موجبة او سالبة تمثل محصلة الشحنة الكلية بين الفلز والليكاندات

يحمل السيانيد سحنة -1 تضرب ل ستة ليكاندات = -6 بينما الحديد يحمل شحنة = +2 وبالتالي فان المحصلة = -6+2=-4

الشحنة التي يحملها الايون المعقد = -4 $[Fe(CN)6]^{-4}$

المعقد المتعادل: هو المعقد الناتج من ارتباط الذرة او الايون المركزي مع مجموعة من الليكاندات المحيطة بحيث تكون محصلة الشحنة النهائية في مجال التناسق = صفرا

$$[Pt^{2+}(NH3)2\ Cl2]$$

$0 = 2(-1) + 0 + +2$ محصلة الشحنة الكلية للمعقد = 0