

الباب الخامس عشر الكيمياء التناظرية

الباب الخامس عشر الكيمياء التناسقية

تظهر أهمية المعقدات الفلزية بصورة واضحة عندما نعلم أن الكلوروفيل - ل - الصبغة الخضراء وهي المادة الأساسية لعملية التركيب الضوئي في النبات - ه . و أحد معقدات الماغنسيوم وأن الهيموجلوبين الذي يحمل الأوكسجين في الخلايا الحيوانية هو من معقدات الحديد .

وتعد الكيمياء التناسقية موضوعاً حديث العهد ، ومن الصعب تحديدها بدائية اكتشاف شاف أول معقد فلزي وربما كان الأول أزرق بروسي (Prussian blue) $(\text{CN})_3\text{Fe}(\text{CN})_2\text{Fe}(\text{CN})_3$ ، ولقد لاحظ العالم تاسيرت تكون بلورات برتقالية اللون عند ترك محاليل الأمونيا مع ثنائي كلوريد الكوبلت لمدة ليلة كاملة .

واهتمت معظم البحوث في بدايات الكيمياء التناسقية بمعقدات الأمونيد ، وعرفت هذه المعقدات بالأميدات الفلزية (Metal amines) كما وجد أن أميدات أخرى وأيونات سالبية، مثل: السيانيد (CN^-) ، والنترت (NO_2^-) ، والكلوريد (Cl^-) وغيرها ، لها القابلية على تكوين معقدات فلزية أيضا .

وتوضح هذه الأمثلة أن المركبات التناسقية هي مركبات مألوفة، وغالبا ما تصادف في حياتنا، لكن طبيعة هذه المواد لم تكن معروفة حتى بداية هذا القرن؛ ولهذا سميت بالمركبات المعقدة. ومن المعلوم أن معرفة صفات المعقدات ضرورية لفهم كيمياء الفلزات .

ومن الملاحظات الجديرة بالذكر، أن مجموعة معينة من المركبات توجد بشكلين مختلفين لهم نفس التركيب الكيميائي . فمثلا شكلان الأخضر والبنفسجي للمعقد $(\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3)$ لا يكوّن لهما نفس الخواص الفيزيائية والكيميائية .

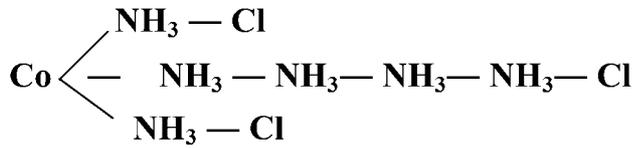
نظريات الكيمياء التناسقية :

أ- نظرية بلومستراند - جورجيسن :

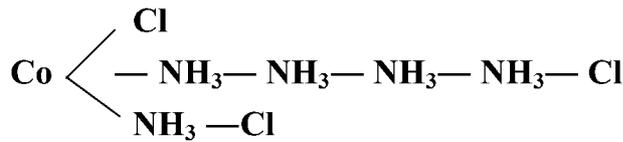
نظرياً تطورت النظرية البنائية للمركبات العضوية والتدريسية سبقت ظهور مثل تلك النظرية للمركبات المعقدة ، جعل العلماء يبدعون بدراسة الصيغ البنائية في الوقت الذي كان المفهوم وجوداً أريبع روابط للكربون ، وتكون السلاسل كربون - كربون في المركبات العضوية أصبح متفقاً عليه .

وهكذا فقد اقتدح نظرية السلسلة (Chain theory) لتوضيح وجود المعقدات الفلزية ، ولم يكن الاعتقاد السائد حينذاك بوجود ذرة واحدة من التكافؤ ، فقد اقتدح بلومستراند وجود ثلاث روابط للكلوبلت الثلاثي في معقداته .

ولهذا فقد استعملت بنية تسلسلية (Chain structure) لتفسير وجود جزيئات الأمونيا الست الإضافية في المعقد ($\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$) الذي لا تتصل ذرات الكلور فيه مع ذرات الكلوبلت مباشرة ، فقد اعتقد بأنها تترسب بسهولة على شكل كلوريد الفضة عند إضافة (Ag^+) ، كذلك مثلث النظرية المعقد ($\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$) ، كما أوضح في الشكل الآتي :

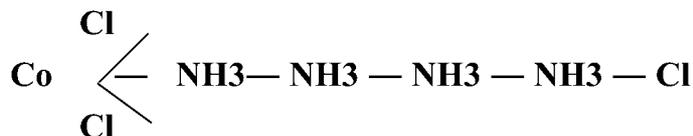


(1)



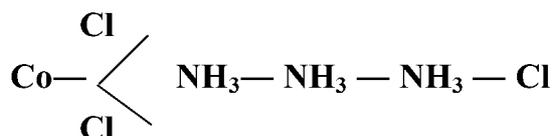
(2)

أما الصيغة (3) للمركب ($\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$)، فإنها تتفق مع النتائج العملية التي تؤكد وجود أيونين من الكلور في هذا المركب متصلة بذرة الكلور بثلاث أكثر من الأيون الثالث .



(3)

أما المركب الآخر في السلسلة فهو ($\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$) المبيد صديغته في (4)، والتي يمكن التوقع بـ أن سـ. لوك أيونات الكلور تكون كما في ($\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$) .



(4)

إن العالم جورجينسن رغم قابليته العملية لم ينجح بتحضير المركب $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ ، ولكنه حصل على معقد الأريديوم المشابه ($\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$) وأن محلول هذا المركب لم يعط راسبا عند إضافة محلول نترات الفضة . وهكذا فقد نجح جورجينسن في إظهار عدم صحة نظرية السلسلة .

ب- نظرية ورنر التناسقية:

اقترح العالم الفريد ورنر (Alfred Werner) ما يسمى حاليا بنظرية ورنر التناسقية ومازالت هذه النظرية إحدى القواعد الأساسية المؤدية إلى معرفة الكيمياء اللاعضوية، ومفهوم التكافؤ، وإن أهم ثلاث فرضيات في نظرية ورنر هي :

1- تظهر معظم العناصر نوعين من التكافؤ:

أ- التكافؤات الأولية Primary valencies .

ب- التكافؤات الثانوية Secondary valencies .

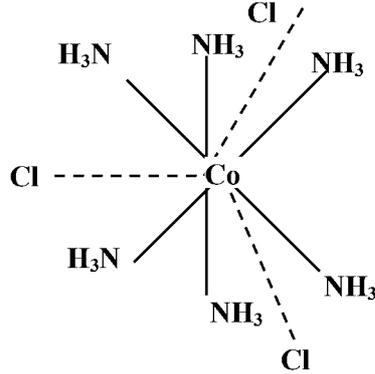
وحسب الاصطلاحات الحديثة فإن التكافؤ الأولي يمثل الحالة التأكسدية، بينما

يمثل التكافؤ الثانوي العدد التناسقي .

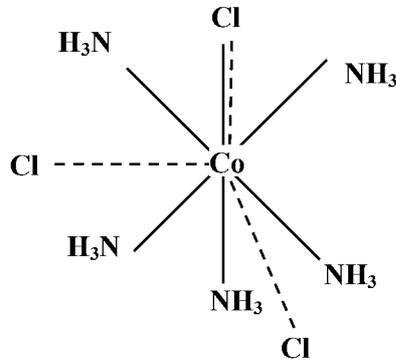
2- يحاول كل عد. صر إشد. باع التكد. افؤ الأول. بي والث. انوي؛ فالتك. افؤ الأول. بي يشبع بالأيونات السالبة، في حين ي. شبع التكد. افؤ الث. انوي بأيونات س. البة أو متعادلة .

3- التكافؤ الثانوي يتجه باتجاهات ذات مواقع ثابتة في الفراغ، ويمكن الملاحظة بأن هذا يعد الأساس في دراسة الكيمياء الفراغية للمعقدات .

ولابد من العودة إلى الفرضيات الثلاثة لدراسة كيف توضحها نظرية ورنر التناسقية . فمن المناسب استخدام معقدات كلورامين للكوبلت الثلاثي، ويمثل المركب الأول في السلسلة ($\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$)، والمبيد في الشكل التالي :



فالتكافؤ الرئيس أو الحالة التأكسدية للكوبلت هو ثلاثة، وأيونات الكلور الثلاثة تشبع التكافؤ الرئيس للكوبلت أي الأيونات التي تعادل شحنة أيون الفلز. تستعمل التكافؤ الرئيس، أما العدد التناسقي للكوبلت؛ فهو كما في الشكل التالي :

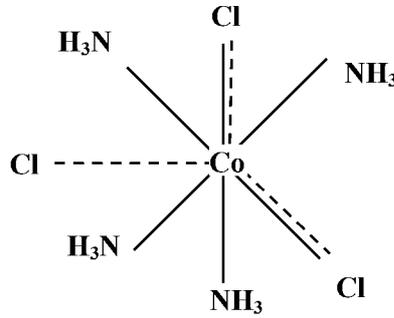


إذ يمثل عدد الذرات أو الجزيئات التي تتصل مباشرة ب. ذرة الفلز . وهكذا تستعمل الأمونيا التكافؤ الثانوي، ويقال: إن هذه الجزيئات متناسقة مع الفلز، وتسمى

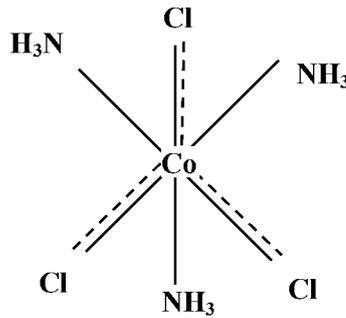
ليجاند (Ligand) ؛ فالليجاند متصلة مباشرة بذرة الفلز، ويقال: إنها موجودة في الكرة التناسقية (Coordination sphere) للفلز .
وبما أن الكوبلت (III) هنا محاط بست جزيئات من الأمونيا، ولهذا فأيونات الكلور لا يمكنها أن تكون ليجاند للكوبلت، إذ إنها غير متصلة اتصالاً قوياً بأيون الكوبلت .

ومحلول هذا المعقد له القابلية على توصيل التيار الكهربائي، وأيون الكلور يمكن أن يترسب بسهولة على شكل كلوريد الفضة عند إضافة Ag^+ ، لقد أعطى ورنر الصيغة 6 للمركب $CoCl_3 . 5NH_3$.

أما بالنسبة للمركب الثاني ($CoCl_3 . 5NH_3$) فهناك خمس جزيئات من الأمونيا لإشباع التكافؤ الثانوي؛ ولذلك فإن أحد أيونات الكلور يجب أن يقوم بدورين لإشباع كل من التكافؤ الأولي والثانوي ؛ أما العوض الآخر فهي هذه المجموعة ($CoCl_3 . 4NH_3$) فيتمثل بالصيغة التالية :



أما الصيغة التالية تشكل المركب ($CoCl_3 . 3NH_3$)، وحسب نظرية ورنر؛ ففي هذا المعقد لا يمكن إعطاء أيون الكلور في المحلول، وحسب النظرية التسلسلية يمكن التوقع بأن ($CoCl_3 . 3NH_3$) يتفكك ليعطي أيوناً واحداً من الكلور :



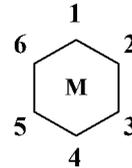
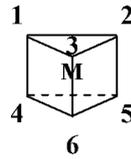
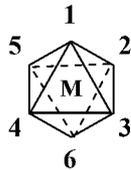
أم... الفرض...ية الثالث...ة...ي نظري...ة ورن...ر ف... تخص الكيمياء الفراغية (Stereochemistry) للمعقدات الفلزية، حيث تشير إلى اتجاه التكافؤات الثانوية في الفراغ حول الأيون المركزي . ليس فقط في الحالة الصلبة، ولكن عندما يذاب المعقد في المحلول أيضا .

لقد استخدم ورنر هذه الطريقة ليعين بنجاح بأن المعقدات سداسية التناسق تأخذ البنية ثمانية السطوح (Octahedral structure) .

وتبذل... هذه الطريقة افتراض...ه... وأن للنظام السداسي التناسق بنية توضع في الليجاندات الستة على بعد واحد من الذرة المركزية وبصورة متماثلة .

وقد افتد...رض...إضافة إلى ذلك وجد ثلاث...ة تراكي...ب محتملة وه...ي: (أ) الم...ستوية، (ب) الم...شورية المثلث...ة، و(ج) ثمانية...السطوح . وعمليت فرضية الكيمياء الفراغية على تفسير عدد كبير من الحقائق التي تهتم المعقدات المعروفة، كما تعطى توضيحات مناسبة لبنيات المعقدات الجديدة .

ولعل من أهم مظاهر فكرة التكافؤ الموجه (Direct Valence) قدرتها على تفسير المركبات الأيسومرية (Isomeric Compounds) المختلفة التي كانت معروفة في تلك الفترة، وكذلك العدد الهائل من الأيسومرات Isomers الجديدة التي تم تحضيرها .



تسمية المركبات التناسقية :

إن العدد الكبير من المركبات التناسقية المعروفة، وكذلك العدد غير المحدود من هذه المركبات التي ستنم معرفتها تفرض استعمال تسمية تتبع نظام... منسقاً

معروفاً وقبل ظهور فرضية ورنر كان من غير الممكن وضع نظام شامل لتسمية المركبات المعقدة .

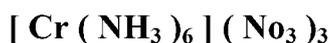
وعندما أصبح واضحاً بأن المركبات التناسقية يمكن أن تكون أملاحاً أو مركبات غير أيونية صار ممكناً وضع تخطيط كامل لتسميتها . وهكذا مثلاً الأملاح بالطريقة الاعتيادية باستعمال أسماء مكونة من كلمتين .

أما المعقدات غير الأيونية فقد أعطى لها اسماً مكوناً من كلمة واحدة؛ فنظام التسمية المبين يمثل ما يسمى بنظام ورنر المطور ، حيث إن لجنة تسمية المركبات اللاعضوية التابعة للاتحاد الدولي للكيمياء التطبيقية والبحث (IUPAC) أوصت بنظام التسمية الذي يستخدم والمبين أدناه .

1- تسلسل ترتيب الأيونات (Order of listing ions) :

يسمى الأيون السالب أولاً، ثم الأيون الموجب، وهذه الطريقة الاعتيادية لتسمية الأملاح وفيما يأتي بعض الأمثلة :

NaCl كلوريد الصوديوم **Sodium chloride**



Hexaammine Chromium (III) nitrae

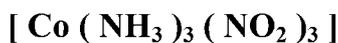
نترات سداسي أمين الكروم (III)

[K₂ [Pt₄Cl₆] سداسي كلوروبلاتينات **Potassium hexa Chloro**

Platinate (IV) البوتاسيوم **(IV)**

2- المعقدات غير الأيونية (Non ionic Complexes) :

تكتب أسماء المعقدات غير الأيونية أو الجزيئية بشكل كلمة واحدة، كما في الأمثلة الآتية :



Trinitro triammine Cobalt (III)

ثلاثي نيترو ثلاثي أمين الكوبلت (III)



Bis (acetyl acetate) copper (II)

بس (أستيل أسيتوناتو) النحاس (II)



أستيل أسيتون Acetyl acetone

3- أسماء الليجاندات :

تنتهي أسماء الليجاندات السالبة الشحنة بالحرف (و) ، مثل: كلورو وس. يانو؛ أما الليجاندات الموجبة تنتهي بـ (يوم) ، فيما تسمى الليجاندات المتعادلة باس. م الجزئية، كما موضحة في الأمثلة الآتية :



Ethylene diamine

أثيلين ثنائي أمين



Triphenyl phosphine

ثلاثي فنيل الفوسفين



Hydra zinium

هيدرازينيوم

ويستثنى من قاعدة التسمية الماء والأمونيا :



Aquo

أك. . . وا



Ammine

أمي. . . ن

4- ترتيب الليجاندات

تكتب الليجاندات في المعقدات حسب الترتيب الآتي :

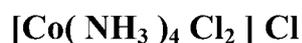
3- الموجبة

2- المتعادلة

1- السالبة

ومن الأمثلة على ذلك:

Dichlorotetra ammino Cobalt (III) ثنائي كلورو رباعي أمين كوبلت (III)



رباعي ثايوسياناتو ثنائي **Ammonium tetrathio cyanato diammine**

أمين كرومات (III) الأمونيوم **Chromate (III)**



5- الاصطلاحات العددية (Numerical prefixes) :

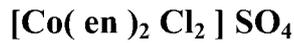
تستخدم الإضافات ثنائي (di) وثلاثي (tri) ورباعي (tetra) قبل التعابير البسيطة لتدل على الليجاندات في المعقد، في حين تستخدم الإضافات bis، وترس (tris)، وتتراكس (tetrakis)... إلخ قبل أسماء الليجاندات المعقدة التي تحتوي على الاصطلاحات ثنائي وثلاثي... إلخ، ومن الأمثلة على هذه ثلاثي أوكزلاتو ألومنيات

Potassium trioxalato aluminate (III) البوتاسيوم (III)



كبريتات ثنائي كلوروس (أثيلين) **Dichloro bis ethylene diammine** ثنائي

أمين (كوبلت (III) **Cobalt (III) sulf**



6- النهاية في التسميات (Termination of Names) :

تنتهي الأيونات المعقدة السالبة (آت) (ate)، وتـ ستبدل بـ المقطع يك (ic) في حالة الحامض، في حين تبقى الأيونات المعقدة الموجبة والمتعادلة بدون نهايات مميزة، مثال :

Calcium hexa cyano (II) سداسي سيانو حديدات $\text{Ca}_2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$

الكالسيوم **ferrate (II)**

Bis (dimethyl glyoximato بس ثنائي مثيل $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$

nickel) (II) كلايكسيماتو النيكل (II)

7- حالات التأكسد (Oxidation States) :

يعبر عن حالة التأكسد للذرة المركزية بالأرقام اللاتينية التي تكتب بين قوسين في نهاية اسم المعقد مباشرة وبدون الفصل بينهما .

وعندما تكون حالة التأكسد سالبة توضع الإشارة (-) قبل الرقم اللاتيني، وأما إذا كانت حالة التأكسد صفر فيستعمل الرقم (0) .

Sodium tetra carbonyl رباعي كاربونيل **Na [Co (CO₄)]**
Cobaltate (-1) كوبلتات (-1) الصوديوم

Potassium tetra cyan رباعي سيانو نيكلات **K₄ [Ni (CN)₄]**
Nickelate (0) (صفر) البوتاسيوم

8- مصطلحات متفرقة (Miscellaneous Terminology) :

هناك بعض المصطلحات التي لم توضح إلى الآن، وكمثال جزيئة ثنائي أم. بين الأثيلين (en) التي تحتل موضعين تناسقيين ، ولهذا فإن هذه الجزيئة تسلك وكأنها جزيئتا أمونيا ربطتا سويا .

وهناك جزيئات أخرى يمكنها أن ترتبط بالذرة المركزية بأكثر من موضعين . فمثلاً يمكن أن ترتبط بثلاثة أو ستة مواضع على التوالي مثل هذه المجاميع تسمى متعددة السن أو الليجاندات المخيلية (**Chelate ligands**) ومثال خاص على هذه في الملح الآتي : **[Cu (en)₂] SO₄**

أنواع الليجاندات (Types of Ligands) :

هناك ثلاثة أنواع من الليجاندات :

1- الليجاندات متعددة السن.

2- الليجاندات الجسرية.

3- التجمع الفلزي.

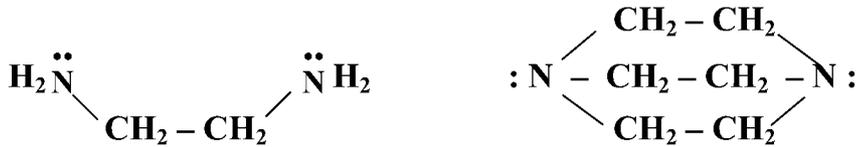
1- الليجاندات متعددة السن :

هناك مجاميع عده تحتوي على جهة تناسقية واحدة للارتباط مع الذرات الفلزية عند تكوين المركبات المعقدة، ومثل هذه المجاميع تسمى الليجاندات أحادية السن (**Monodentate ligands**)، لبعض الليجاندات مزدوجات إلكترونية منفردة عديدة لها القدرة على تكوين أكثر من رابطة تساهمية (**Coordinate-Covalent**) .

ورابطة مثله مثل هـ ذ الذوع من الليجانـ دات يـ سمي الليجانـ دمتعدـ د
السن ، فـ إذا كانـ د المزدوجـ دات الإلـكترونيـ دة المنفـ دة منفـ صلة بمـ سافة

كافية لتكوين الروابط مع الذرة المركزية نفسها فإن الليجاند يسمى الليجاند المخلبي
(Chelating Ligand) .

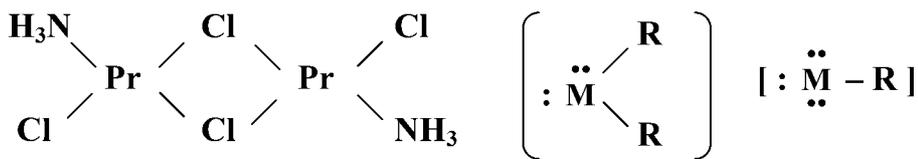
ولتوضيح هذا النوع نأخذ المثل الآتي : ثلاثي أميثيلين ثنائي أمين (Tri ethylene diamine) ليجاند ثنائي السن، غير أن مجموعتي الأمين تأخذان مواقع متعاكسة؛ لها ذات تتكون رابطة. إن تناسق قيتان إلى ذرتي فلز مختلفتين في حين يكون أميثيلين ثنائي أمين رابطة. إن تناسق قيتين من نوع فلز نيتروجين :



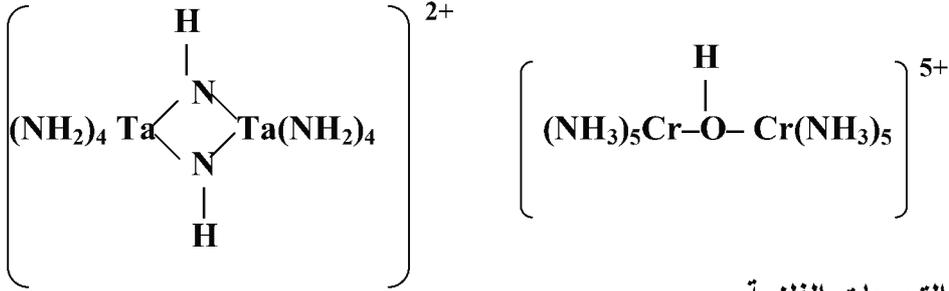
2- الليجانداات الجسرية :

في ظل ظروف معينة ترتبط الليجانداات التي تحتوي على أكثار من مزدوج إلكترونات واحد به اثنتين أو أكثار من الذرات الفلزية لتعطي مركبات معقدة متعددة المركز من بين الليجانداات الجسرية .

أيونداات أحادية الذرة مثل الهاليدداات في مجموعداات مثل (PtCl₂ . 2NH₃)، أو أيونداات سداسية بسيطة تكون فيها المجموعة الجسرية ذرة منفردة، مثل ذلك لأيونداات سداسية لعنصر من المجموعداة الخامسة (M = N ، P)، والمجموعداة السادسة (M = S، O) ويعمل كل من الأوكسجين في مجموعة الهيدروكسيل (OH⁻) .

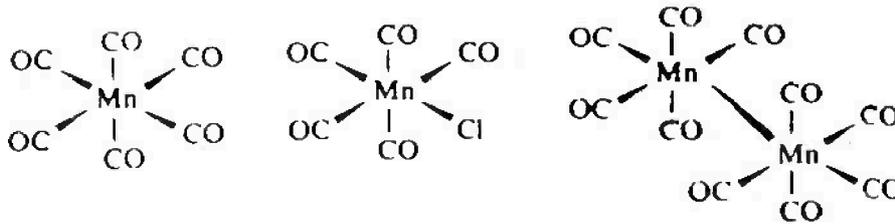


والنيّة . . روجين فـ . . يـ (NH₂⁻) . . شكل جـ . . سورا فـ . . المعقد . . دات المتعددة المركز التي تكونها . . بعض أيونات الفلزات الانتقالية . . في المحاليل المائية وفي محاليل الأمونيا .

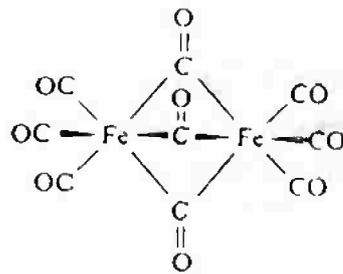


3- التجمعات الفلزية :

تمثل المعقدات المتعددة المركز التي تحتوي على رابطة فلز - فلز قسماً مستقلاً بحد ذاته، وتتكون هذه المركبات من عناصر تظهر ر. ح. الات تكافؤ منخفضة ومستقرة، يمكن أن تعمل مثل هذه المركبات بشكل ليجاندات تج. اه ذرات فلزية أخرى، مثال ذلك يزيح كل من: (Cl⁻) و (Mn (CO₂)₅) مجموعة كاربونيل. من (Mn (CO₂)₆)؛ فالمركب (Mn₂ (CO₂)₁₀) يحتوي على رابطة فلز - فلز إذ تترتب الليجاندات بشكل ثماني السطوح حول كل ذرة فلزية .



تحتوي التجمعات الفلزية الثنائية المركز على روابط مباشرة من نوع فلز - فلز بدون مجاميع جسرية، كما في حالة (Mn₂ (CO)₁₀) في حين توجد المجاميع الجسرية في المركبات مثل : [Fe₂ (CO)₉] .



تحضير المركبات التناسقية وتفاعلاتها :

يمكن تقسيم المركبات الفلزية التناسقية إلى مجموعتين :

1- معقدات ورنر **Werner complexes** .

2- الكاربونيلات الفلزية (**Metal Corbonyls**) والمركبات العضوية الفلزية.

يضع هـ.. ذا التـ.. صنيف جميع المركبات المعقدة التـ.. في لا تحتـ.. وي على رابطة فلز- كاربون وجميع معقدات الـ سيانيد في المجموعة الأولى . إن معقدات ورنر هـ.. هذه تمثل النوع الذي يـأتي غالباً في التحليل الوصفي للأيونات الفلزية .

أما المجموعة الثانية فتشتمل على المركبات التي تحوي رابطة فلز - كاربون واحدة على الأقل ، التي هي بعكس المركبات المجموعة الأولى التي نسبة خواصها خواص الأملاح .

ويكون مركبات المجموعة الثانية مواد جزيئة تساهمية، وهكذا فإنها بصورة عامة تكون قابلة للذوبان في المذيبات غير المستقطبة وتتميز بدرجات تجمد وغيان منخفضة . وتدخل ضمن هذه المجموعة الكاربونيلات الفلزية والمعقدات الأخرى ذات رابطة فلز- كاربون كالمركبات العضوية الفلزية، مثال على ذلك :



وهناك طرق تجريبية مختلفة، لكنها مرتبطة بعضها مع بعض يمكن أن تستخدم لتحضير المعقدات الفلزية، أو يعتمد اختيار الطريقة على المركب المراد تحضيره، إذ ليس من الضروري أن تكون جميع الطرق صالحة لتحضير هـ.. ذا المركب أو ذلك؛ فالبدائية هي إيجاد التفاعل الذي يعطي المركب المطلوب كمية جيدة من الناتج.

والخطوة المهمة هـ.. هي إيجاد طريقة مناسبة لعدة لـ.. اتجـ.. ن خليط التفاعل، وتعد هـ.. هذه الخطوة للمركبات المجموعة الأولى جـ.. من عملية البلورة (**Crystallization**) .

كما توجد أساليب عديدة وجيدة، ومن أكثر الطرق شيوعاً ما يأتي :

1- بخر المذيب ثم برد الخليط في حمام مئج - ملح مع إضافة بلورة صغيرة من المركب المراد بلورته، ثم حرك الجدران الداخلية للوعاء الذي تحت مستوى سطح السائل؛ لأن هذا يساعد كثيرا على إحداث التبلور على الأرجح .

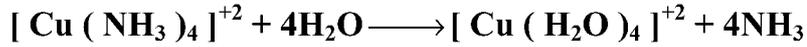
2- أضف ببطء مذيبا آخر يمتزج بمذيب الخليط المتفائل، ولا يذيب المركب المراد تحضيره، كما أن التبريد وإضافة بلورة صغيرة وحك الجدران يمكن أن تكون ضرورية أيضا في إحداث ترسيب الناتج من المزيج الذي لا يذوب فيه .

3- إذا كان المعقد المطلوب أيونا موجبا فإن فصله قد يكون ممكنا بإضافة الأيون السالب الذي يكون معه ملحا غير ذائب في حين يضاف الأيون الموجب المناسب إلى مزيج التفاعل لترسيب المعقد الأيوني السالب .

تستعمل هذه الأساليب أيضا في فصل مركبات المجموعة الثانية، فضلا عن ذلك يمكن جمعها وتنقيتها بواسطة التقطير والتسامي وغيرها .

تفاعلات الاستبدال في المذيبات المائية :

تمثل تفاعلات الإحلال في المحاليل المائية الطريقة الأكثر انتشارا في تحضير المعقدات الفلزية، وتشتمل هذه الطريقة على التفاعل الذي يتم في المحلول المائي بين ملح الفلز ومادة التناسق؛ فمثلا يضر المعقد $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ بسهولة، وذلك من التفاعل بين محلول $CuSO_4$ المائي وبين زيادة من الأمونيا .



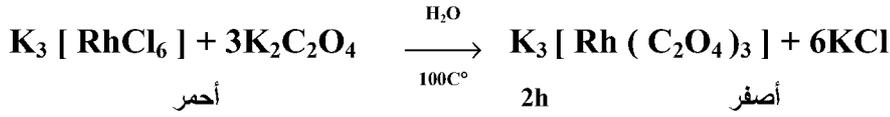
أزرق

أزرق غامق

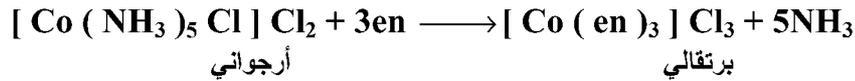
حيث يزاح الماء في درجة حرارة الغرفة بجزيئات الأمونيا ويستبدل على حدوث التحول من التغيير في اللون الأزرق الفاتح إلى الأزرق الغامق، ويتبلور الناتج من المحلول عند إضافة الكحول الأيثلي .

أما بالنسبة للمعقدات الفلزية فإن تفاعلات الإحلال تكون بطيئة جدا؛ ولهذا يتطلب لمثل هذه الأنظمة استعمال ظروف تجريبية قوية، فلتحضير المعقد

$K_3 [RhCl_6]$ المركز للملح $K_3 [Rh (C_2O_4)_3]$ أن نغلي المحلول المائي المركز للملح $K_3 [Rh (C_2O_4)_3]$ مع $K_2 C_2 O_4$ لمدة ساعتين، وبعد ذلك نبخر المحلول حتى يتبلور، كما في المعادلة الآتية :

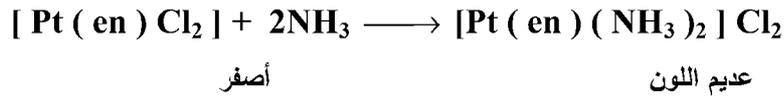
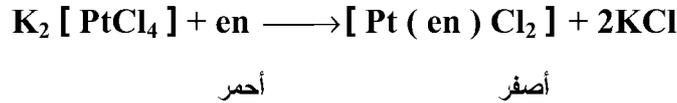


ويمكن استبدال أكثر من نوع واحد من الليجاند من خلال التفاعل، وهكذا. إذا يحضر المركب $[Co (en)_3] Cl_3$ بواسطة المعادلة الآتية :



يحتاج هذا التفاعل إلى استخدام حمام بخاري؛ لأنه في درجة حرارة الغرفة. يكون هذا التفاعل بطيئاً نوعاً ما .

وهناك طريقتان ناجدت لتدضير بعض المركبات الوسيطة عن طريق تحديد تركيب الليجاند، وعلى هذا الأساس يفضل المركب المعقد $[Ni (Phen)_2 (H_2O)_2] Br_2$ من مزيج التفاعل الذي أعطي متكافئين من ليجاندا الفينازولين إلى مكافئ واحد من ثنائي أمين بلاتين II كما في المعادلتين الآتيتين :



يتم التفاعل الأول بنجاح بسبب كون المعقد الذي أنتج ثنائي كلورو (أثلين ثنائي أمين) بلاتين (II) معقداً متعادلاً وينفصل بسهولة بحالته تكونه من المزيج .

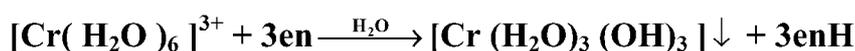
الاستبدال في المذيبات غير المائية :

هذا بيان رئيسي. سان لعدم استخدام التقنيات في مذيبات غير الماء: أولهما: أن الأيون الفلزي ذو ألفة كبيرة ندو الماء، والثاني: عدم ذوبان الليجاند في الماء، ومن بين الأيونات التي تمتلك ألفة كبيرة نحو الماء وتكون رابط فلز - أوكسجين قوية هي الأيونات الثلاثية الموجبة للألمنيوم والحديد والكروم.



إن إضافة الليجاند إلى المحلول المائي الحاوي على الأيونات المذكورة يؤدي اعتيادياً إلى تكوين الهيدروكسيدات على شكل راسب جلاتيني بدلاً من تكوين المركب المعقد الذي يحتوي على الليجاند المضاف.

حيث لا تتأثر روابط فلز - أوكسجين، بينما تتكسر روابط أوكسجين - هيدروجين، أي أن أيونات الفلز المتميئة تسلك سلوك حامض لويس، كما في المعادلة الآتية، حيث يتم التفاعل بين ملح الكروم (III) وثنائي أمين الأثيلين في محيط مائي.

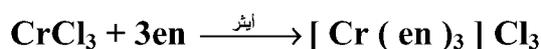


بنفسجي

أخضر

أما إذا استخدم عوضاً عن ذلك الملح الجاف لثلاثي كلوريد الألمنيوم في مذيب

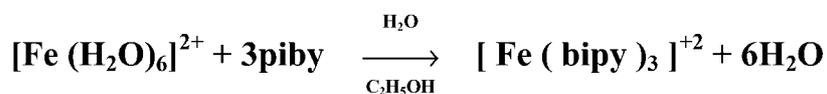
غير مائي ليعطي الأيون المعقد $[Cr(en)_3]^{3+}$



أرجواني

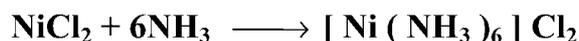
أصفر

ففي بعض الحالات يصبح من الضروري استخدام المذيب غير المائي لعدم ذوبان الليجاند في الماء، وكثيراً ما يكون كافياً في مثل هذه الحالات إذابة الليجاند في مذيب يمزج مع الماء، كما في تحضير المركب $[Fe(bipy)_3]Cl_2$ ، كما في المعادلة الآتية:



تفاعلات الاستبدال بغياب المذيب :

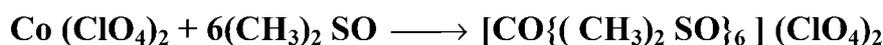
يمكن الاسد.. تفادة م.. ن التفاع.. ل المباشر.. ر ب.. ين الما.. ح اللام.. ائي والليجان.. د لتد.. ضير المعق.. دات الفلزية . وفي كثير من الأحيان ان يق.. وم الليجان.. د السائل بدور المذيب لخط.. يط التفاع.. ل، وبه.. ذه الطريقة م.. ن الممكن، تحضير المركب $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ سداسي أم.. ين نيك.. ل (II) كلوريد، كما في المعادلة الآتية :



بنفسجي سائل أصفر

إن أحد الطرق المستعملة لتحضير المركب $[Pt(en)_2]Cl_2$ والمركب $[Pt(en)_3]Cl_4$ هو التفاعل المباشر بين أثيلين ثنائي الأمين مع ثنائي كلوريد البلاتين $PtCl_2$ أو رباعي كلوريد البلاتين $PtCl_4$.

ويتم هذا التفاعل بإضافة ملح البلاتين الصلب ببطء إلى سائل أثيلين ثنائي الأمين، إذ يصاحب الإضافة تحرر حرارة تشبه الحرارة الناتجة من إضافة حامض قوي إلى قاعدة قوية . ولقد تم مؤخرا تحضير عدد كبير من معقدات ثنائي أثيلين ثنائي سلفوكسيد الفلزية كما في المعادلة الآتية :



ويعد هذا التفاعل أعلاه أحد الطرق المناسبة لتحضير هذه المعقدات .

التفكك الحراري للمعقدات الصلبة :

يعد التفكك الحراري من تفاعلات الاستبدال في الحالة الصلبة، فعند درجة حرارة عالية يفقد المركب المعقد الصلب الليجان.. دات المتطايرة، ويؤخذ محلها في الكرة التناسقية، ومن الأمثلة المعروفة لهذا التفاعل، هو فقدان المعقد $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ لجزيئات الماء عند التسخين ليتكون مركب الكبريتات الجاف، كما في المعادلة الآتية :

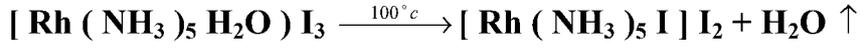


أزرق

عديم اللون

إن المركب الناتج يكون عديم اللون، ويعود سبب تغير اللون إلى إزاحة التوازن إلى اليمين. تبادل
ليجانادات الماء بأيونات الكبريتات .

تؤدي زيادة درجة الحرارة في الغالب إلى تحرر جزيئات الماء المتناسقة من معقدات الأمينات الفلزية المائية، وتكون هذه الطريقة صالحة لتحضير المركبات التناسقية التي تحتوي على ليجانادات الهالوجين والأمين، كما في المعادلة الآتية :



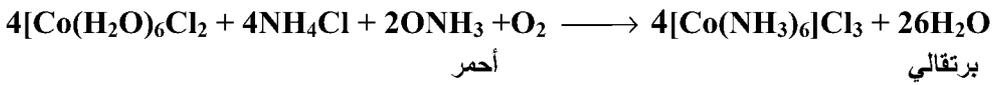
وبالطريقة نفسها التي يتحرر بها الماء من المعقدات الصلبة المائية يمكن أن تتحرر الأمونيا والأمينات من معقدات الأمينات الفلزية .

تفاعلات الأكسدة والاختزال (Oxidation Reduction Reactions) :

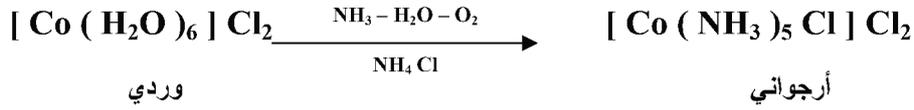
غالباً ما تشمل عمليات تحضير المعقدات الفلزية على حدوث التأكسد والاختزال، ولقد تم تحضير مئات من معقدات الكوبلت (III)، وكان ذلك دائماً باستخدام بعض أملاح الكوبلت (II) ؛ ذلك لأن الحالة التأكسدية للكوبلت في أملاحه البسيطة حين تصبح حالة الأكسدة (III) الحالة المستقرة عندما يتناسق الكوبلت مع أنواع معينة من الليجانادات .

والسبب الآخر في استخدام أملاح الكوبلت (II) يأتي؛ لأن الليجانادات تستبدل بسرعة كبيرة في معقدات هذا الأيون في حين تكون تفاعلات الاستبدال لمعقدات الكوبلت الثلاثي الموجب بطيئة جداً .

وعليه فإن الحصول على معقدات (III) Co يتم عن طريق التفاعل السريع بين الكوبلت (II) والليجاناد، وتكوين معقدات الكوبلت (II) التي تتأكسد فيما بعد متحولاً إلى ما يقابلها من معقدات الكوبلت الثلاثي، وكما هو مبين في المعادلات الآتية :

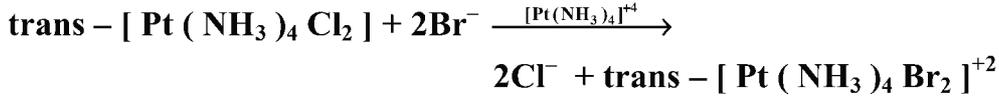


ويمكن توضيح التفاعل بخطوتين:



أما ما يخص الحفزات المتجانسة فقد لوحظ حديثاً تفاعلات التحفيز في معقدات البلاتين الرباعي التكافؤ إذ تتفاعل هذه المعقدات عموماً ببطء شديد ، ولكن التفاعل يحدث بسهولة وبسرعة بوجود كمية محفزة من أيون البلاتين الثنائي الموجب .

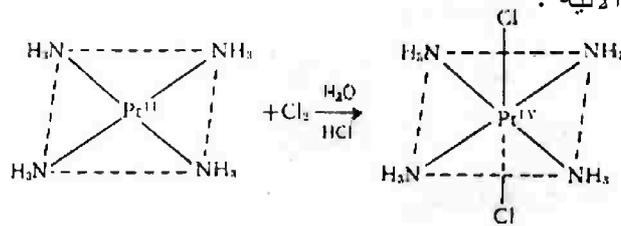
كما لا يحدث احتاج إلى ظروف اسـتثنائية، ومن أمثلة ذلك التفاعل بين الأيون المعقد الثلاثي كلور و رباعي أمين بلاتين الرباعي وأيون البروم بوجود الأيون المعقد الرباعي الأمين بلاتين الثلاثي، كما هو موضح في المعادلة الآتية :



تخليق الأيسومرات سيز-ترانس (Synthesis of cis-trans isomers) :

هناك طريقتان لتحضير أيسومرات سيز وترانس، حيث يتم تحضير مزيج من الأيسومرين ثم فصلهما أو استعمال الطريقة الفراغية النوعية التي تعطي أيسومرا واحدا . تستخدم الطريقة الثانية بنجاح في تحضير معقدات البلاتين (II) بواسطة الاستفادة من تأثير ترانس . أما عند تحضير معقدات الكوبالت الثلاثي الموجب فيتكون على الأغلب خليط من الأيزومرات سيز وترانس التي يجب الفصل بينهما .

يمكن تحضير معقدات أيون البلاتين (IV) بسهولة على شكل أيسومر ترانس، بينما يصعب الحصول على أيسومر سيز . ومن المعلوم أن أكسدة معقدات البلاتين (II) المربعة المستوية يعطي معقد البلاتين (IV) الثماني السطوح المماثل . يتم تحضير الأيون المعقد ترانس - ثنائي كلور ورباعي أمين بلاتين (IV) بالطريقة الآتية :

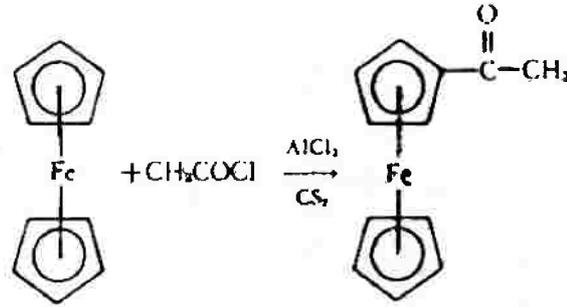


تخليق المركبات السندويشية :

يعد الفروسين (Ferrocen) أهم مثال على المركبات السندويشية وهو مركب برتقالي اللون متبلور لا يتأثر بالمحلول المائي لهيدروكسيد الصوديوم أو المحلول المركز من حامض الهيدروكلوريك .

افتترضت بنية المركبات السندويشية على أساس خواصها الفيزيائية والكيميائية، وثبت أيضا دراسة حيود الأشعة السينية .

يعد أيون السايكلو بنتا داينيل السالب مانحا لست إلكترونات، كما في جزئية البنزين والإيثلين ، وبما أنه مركب مستقر؛ لذلك يمكن إجراء بعض التفاعلات الأروماتية على الحلقة بدون تحطيم التآصر مع الذرة الفلزية .



لقد أخذت الكيمياء العضوية للفيروسين تتطور، وقد صدح ذلك تدهنير مشتقات جديدة له .

* * *

"الأسئلة"

- 1- اكتب مذكرات علمية وافية عن كل مما يأتي :
 - أ- نظرية بلوستراند - جورجينسن في الكيمياء التناسقية .
 - ب- نظرية ورنر التناسقية .
 - ج- تسلسل ترتيب الأيونات .
 - د- المعقدات غير الأيونية .
 - هـ- أسماء الليجانداات .
 - و- ترتيب الليجانداات .
 - ز- النهاية في التسميات .
 - ح- حالات التأكسد في المعقدات .
- 2- تكلم بالتفصيل عن الليجانداات متعددة السن .
- 3- اشرح مع الرسم الليجانداات الجسرية .
- 4- وضح مع الرسم التجمعات الفلزية .
- 5- وضح بالتفصيل تفاعلات الاستبدال في المذيبات المائية .
- 6- بين بالمعادلات والشرح الاستبدال في المذيبات غير المائية .
- 7- اكتب ما تعرفه بالتفصيل عن كل مما يأتي :
 - أ- تفاعلات الاستبدال بغياب المذيب .
 - ب- التفكك الحراري للمعقدات الصلبة .
 - ج- تفاعلات الاكسدة والاختزال .
- 8- وضح كيف يمكن تخليق الأبي-سومرات سد-يز-ت-رانس، وكذلك المركبات السندوبيشية .

* * *