

الباب الأول  
المركبات التناسقية

obeikandi.com

# الباب الأول

## المركبات التناسقية

تختلف المركبات التناسقية (المعقدة) عن بعضها كثيراً من حيث طبيعتها واستقراريتها . ولهذا السبب لم يتفق الكيميائيون كلياً على تعريف بسيط لهذا المصطلح . حيث لم يتوفر لدى المشتغلين الأوائل في هذا الحقل من وسائل القياس الفيزيائية والكيميائية الحديثة إلا الشيء القليل .

وقديماً كانوا يعتبرون كل مركب يتفق مع قانون النسب الثابتة مركباً معقداً . فعلى سبيل المثال ، يمكن الحصول على بلورات تركيبها  $(NH_4)_3ZnCl_5$  وذلك من محلول مائي يحتوي على كلوريد الخارصين وكلوريد الأمونيوم . ويمكن إعادة بلورة هذه البلورات دون أن يطرأ عليها تغير في التركيب .

ولقد اعتبرت هذه المادة لفترة طويلة مركباً معقداً يتخذ فيه الخارصين عدد التناسق 5 . لكن تحليل الأشعة السينية أظهر فيما بعد وجود أربع ذرات كلور قريبة من ذرة الخارصين ، أما ذرة الكلور الخامسة فتقع بعيدة عن الخارصين .

واستناداً إلى نظرية سيدويك ولوري Sidgwick and Lowry يمكن للرابطة التناسقية وبالتالي المركب المعقد أن تتكون بين أية ذرة أو أيون يستطيع أن يتقبل زوجاً من الإلكترونات أي المستقبل acceptor وأية ذرة أو أيون يستطيع أن يوفر أو يجهز هذا الزوج من الإلكترونات أي الواهب donor .

والذرة الواهبة قد تمثل جزءاً من جزيئة متعادلة ، مثل  $\text{CO}$  ،  $\text{H}_2\text{O}$  ،  $\text{NH}_3$  أو جزءاً من أيون ، مثل  $\text{Cl}^-$  ،  $\text{CO}_3^{2-}$  أو  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$  . والمعتاد أن يتحد المتقبل مع عدد من الذرات الواهبة ، التي قد تكون متشابهة أو مختلفة . والمعد الناتج قد يكون أيوناً موجباً أو أيوناً سالباً أو جزيئة متعادلة .

ولقد صنفت المركبات المعقدة أو المركبات المتناسقة استناداً إلى

تركيبها إلى :

- 1- مركبات تحتوي على معد كاتيوني مثل  $[\text{CO}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  .
- 2- مركبات تحتوي على معد أنيوني مثل  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  .
- 3- مركبات غير الكترونية ، وهي مركبات معدة غير مشحونة ومجموع تكافؤها الجبري يساوي صفراً ، مثل  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  .
- 4- مركبات تتألف من كاتيونات معدة وانيونات معدة مثل  $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  .

ولقد صنفت المركبات المعقدة من قبل ويرنر **Werner** بمثابة :

- 1- مركبات التعويض أو المركبات الأخرافية **penetration compounds** .
- 2- مركبات الإضافة **addition compounds** .

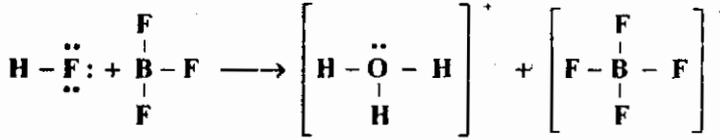
وأبسط مثال لمركبات التعويض هو المركب الناتج من إذابة ملح معين في الماء كما بالمعادلة التالية :



وفي هذا المثال إخترفت جزيئات الماء واحتلت مكاناً بين أيون  $\text{Co}^{2+}$  وأيوني  $\text{Cl}^-$  اللذين أجبرا على الابتعاد عن أيون  $\text{Co}^{2+}$  .

ولقد وجد أن تكوين حامض فلوروبوريك من تفاعل فلوريد

الهيدروجين HF وثلاثي فلوريد البورون كما يلي :



وهذا المثل يعد من أبسط الأمثلة على تكوين مركبات الإضافة .

يلاحظ أن جزيئة H-F قد أضيفت ولم يجبر أي من أيونات الفلوريد على الابتعاد عن الذرة المركبة.

وتبين في جميع الأحوال أنه ليس من الضروري في جميع الأحوال أن يخصص مركب معين إلى صنف واحد دون الصنف الآخر . فالمركب رباعي مثيل أمونيوم أيوديد  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{I}$  يمكن اعتباره بالتساوي مركباً أختراقياً للجزئ  $\text{CH}_3\text{I}$  ، ومركب إضافة يتكون من تفاعل  $\text{CH}_3\text{I}$  مع  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  .

### أولاً : الرابطة التناسقية : Coordinate bond :

إذا سلمنا بفكرة كون الرابطة التناسقية تتألف من زوج مشترك أو أزواج من الألكترونيات ، يبقى الاستفسار قائماً حول طبيعتها ومدى درجة المساهمة بالألكترونيات فيها . ففي حالات كثيرة ، يوصف التفاعل بين الواهب والمستقبل بأنه غير عكسي .

والدليل على ذلك أنه لا يظهر الأيون  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  في المحلول المائي درجة محسوسة من التحلل، كما أن الأيون  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  ( en هي عنصر الليجاند ثيلين ثنائي أمين ) يبقى في المحلول المائي محتفظاً بنشاطه الضوئي لعدة أسابيع . وكلا هذين الأيونين مستقر في محلول حامض

الهيدروكلوريك المركز ، ويفاعلان ببطئ مع كبريتيد الهيدروجين أو مع هيدروكسيد الصوديوم .

أما أيون  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  فهو الآخر مستقر ويمكن تشخيصه في المحلول المائي بواسطة لونه الأزرق الغامق ويمكن بلورة أملاحه من المحلول المائي . لكن هذا الأيون يختلف في درجة استقراريته عن الأيونين السابقين . فهو يحق بواسطة الأحماض أو بواسطة التسخين . وهو في المحلول المائي يوجد في حالة توازن مع  $NH_3$  ,  $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$  .

وثبت أن تكون هذا المعقد المصحب بتغير في اللون وتغير في جهد إختزال - أكسدة النحاس وتغير في خواص أخرى ، كلها أمور تشير بوضوح إلى تكون رابطة حقيقية بين أيون النحاس والأمونيا . والأيون  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  هو الآخر يحتوي على رابطة حقيقية بين أيون الكوبلت و الأمونيا .

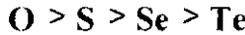
وعند مراجعة الملاحظات التي ذكرت عن الأيونين  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  و  $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$  نستخلص أن ثبات المركبات المعقدة ، ومدى المشاركة الإلكترونية بين الواهب والمستقبل ، وطبيعة الرابطة ، وعدد الذرات الواهبة ، تعتمد على عوامل كثيرة لا يمكن ربطها بعلاقة مباشرة مع نوع الرابطة فقط .

ونذكر من بعض العوامل المهمة ما يلي: الشحنة الموجودة على الذرة المستقبلة ، وطبيعة الذرة الواهبة ، وطبيعة الجزيئة المحتوية على الذرة الواهبة ، وطبيعة المركب المعقد الناتج من حيث كونه أيوناً موجباً أو أيوناً سالباً أو جزيئة متعادلة .



معقداتها إستقرارا مع ليجاندات تعود ذراتها الواهبة إلى النورة الثالثة أو الدورات اللاحقة في الجدول الدوري .

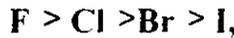
وهكذا فعنصر **Ga** في المركب  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  بصفته من فلزات الصنف ( أ ) يفضل تكوين مركبات معقدة مع ليجاندات الكيلية تحتوي على الذرات الأثنية وحسب تسلسل الثبات الآتي للمركبات الناتجة :



أما بالنسبة للبلاتين وهو من الفلزات النبيلة في حالة التأكسد +2 فيكون تسلسل ثبات المركبات المعقدة الناتجة كما يأتي :



وبالنسبة للمعقدات الهيلالية التي تكونها فلزات الصنف ( أ ) وهي فلزات ذات كهروموجبية عالية جمع تسلسل الثبات فيما كما يأتي :



ويلاحظ عكس هذا التسلسل لأيون  $\text{Hg}^{2+}$  وهو من الفلزات ذات السلوك النبيل :



ونجد إن الفلزات الخفيفة وأغلبها من فلزات الصنف ( أ ) تفضل التناسق مع ليجاندات يمثل الأوكسجين ذراتها الواهبة . ومصدر هذا الأوكسجين ليجاندات كثيرة تحتوي عليه مثل الماء وأيون الهيدروكسيد

والجزر السالب للأحماض الأوكسجينية ، أو يأتي من الكحولات و الأثيرات والكيونات ومركبات أخرى كثيرة .

ولو نظرنا إلي عنصر الفناديوم وهو في قمة الطائفة VB نجد أنه يتناسق بشدة مع الأوكسجين ، غير أنه يبدي قابلية معينة لتكوين الأمينات أو معقدات السيانيد . أما الكروم فيكون معقدات أمينية يتحطم اغلبها ببطئ في المحلول المائي . لكن المعقدات الأمينية لعنصر المنجنيز تعد أقل استقراراً من مثيلاتها أمينات الكروم .

ولكن الحديد بحالتي التأكسد  $2+$  ،  $3+$  لا يعطي معقداته الأمينية بتفاعله مع الأمونيا في المحلول المائي ، وإنما يفضل أن يتناسق مع أيونات الهيدروكسيد المتولدة في المحلول المائي مع إضافة الأمونيا . ومع ذلك ، نجد فلزات الكوبلت والنيكل والنحاس والخراسين تكون معقدات أمينية مستقرة . وأيونات هذه العناصر الأخيرة تحتفظ بقابليتها أيضاً على التناسق مع الأوكسجين لدرجة تفوق قابلية أيونات الفلزات الحقيقية .

وإذا أبتدأنا من عنصر الفناديوم أيضاً ، نجد قابلية متزايدة للتناسق مع الكربون . كما إن جميع العناصر أبتداءً من الفناديوم إلي الخراسين تكون معقدة مستقرة مع أيون السيانيد ، وإن العناصر أبتداءً من الكروم إلي النيكل تكون معقدات الكربونيل . والنحاس بأقل تقدير يكون معقدات مع الأوليفينات . ولكن قابلية فلزات السلسلة الانتقالية الأولى للتناسق مع الكبريت تزداد نحو النحاس .

## ثانيا : الجزيئات الكيلبتية (Chelating Molecules) :

### الشروط اللازمة للكيلبتية :

إذا أريد لجزيئة معينة أن تسلك كمادة كيلبتية وجب عليها أن تفي بشرطين على الأقل . الشرط الأول هو أنها يجب ان تحتوي على مجموعتين وظيفيتين على الأقل ، تكون الذرات الواهبة في هذه المجموعات قادرة على الأتحاد مع ذرة فلز .

ويتم ذلك عن طريق وهب زوج من الإلكترونات وهذه الإلكترونات قد تهبها مجاميع متناسقة قاعدية مثل مجموعة  $\text{NH}_2$  أو مجموعات حامضية فقدت أحد بروتوناتها ، ونذكر من المجموعات الحامضية التي تتحد مع ذرات الفلز بإزاحة ذرة هيدروجين ما يلي :

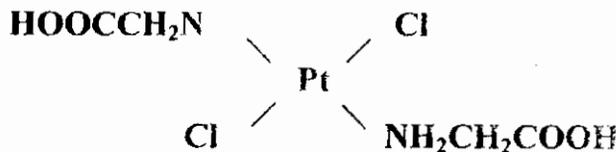


ومن المجموعات المتناسقة نذكر ما يلي  $-\text{NH}_2, = \text{O}$



والشرط الثاني أن هذه المجموعات الوظيفية يجب أن تحتل مواقع في الجزيئة الكيلبتية تؤهلها لتكوين حلقة مع ذرة الفلز . ونجد إن هذين الشرطين أساسيان ، غير أنهما ليسا على الدوام كافيين لتكوين حلقة كيلبتية .

ولتوضيح ذلك نجد ان هناك ظروف معينة ، يحدث فيها أن الجزيئة الكيلبتية تتصل بذرة الفلز من خلال موقع واحد أي من خلال إحدى ذرتيها الواهبتين فقط . ومثال ذلك ما يلي :



كما تؤثر العوامل الفراغية كثيراً على تكوين الحلقات الكيليتية ، إذ قد تتصل جزيئة كيليتية بسهولة مع ذرة الفلز . غير أن إضافة جزيئة كيليتية ثانية أو ثالثة قد تعاق أو تمنع من الوصول إلى ذرة الفلز نتيجة تصادم بعض أجزائها مع المجموعة الكيليتية الأولى .

وتبين أن هذا التصادم ، بدون شك ، يعتمد على حجم ذرة الفلز المركزية . فعلى سبيل المثال ، إن تعويض مجموعة مثيل في الموقع 2- في جزيئة 8- هيدروكسي كوينولين يعيق اتصال ثلاث جزيئات منها مع أيون  $\text{Al}^{3+}$  حيث نصف قطره صغير ولا يحصل نفس الشيء مع أيون  $\text{Cr}^{3+}$  أو  $\text{Fe}^{3+}$  حيث نصف القطر أكبر نسبياً .

وفي حالات معينة لا يكون التصادم بين المجموعات الكيليتية حاداً بحيث لا يعيق كلياً تكوين المركبات الكيليتية . وفي هذه الحالات ينعكس تأثير هذا التصادم الجزئي في انخفاض ثبات المركبات الكيليتية الناتجة .

ولقد بينا سابقاً أن أبسط الجزيئات الكيليتية وهي الجزيئات أو الليجانندات الثنائية السن **bidentate** . تتواجد هذه الليجانندات بأعداد كبيرة وهي ذات خصائص مختلفة . وإضافة إلى هذه الليجانندات هناك ليجانندات أخرى تحتوي على أكثر من ذرتين واهبتين باستطاعتها أن تكون مع الفلز حلقات كيليتية متشابكة **interlocked** أو منصهرة **Fused** مع بعضها .

وطبقا لعدد الذرات الواهبة في هذه الجزيئات فهي تسمى ثلاثية السن **tridentate** ، ورباعية السن **quadridentate** أو **tetradentate** وخماسية السن **quinquedentate** ، وسداسية السن **sexadentate** .

ونجد أن الليجانداات المتعددة السن قد لا تستعمل كل دراتها الواهبة . فعلى سبيل المثال ، يمكن لليجاندا سداسية السن ، مثل أثيلين ثنائي أمين رباعي خلات وتكتب اختصارا **EDTA** ، أن تعمل بمثابة ليجاندا خماسية السن أو رباعية السن أيضاً .

وهناك تصنيف أكثر تفصيلا للحزيئات الكيليتية هو الذي يبني على طبيعة المجموعات الوظيفية التي توصف ، بمثابة وهي كما يلي :

1- مجموعات قاعدية او متناسقة مثل  $\text{NH}_2$  .

2- مجموعات حامضية مثل  $\text{COOH}$  .

وهكذا فإن الليجانداات الثنائية السن تقسم إلى ثلاثة أقسام ، وهي

المحتوية على :

$\text{COOH}$

1- مجموعتين حامضيتين مثل حامض الأوكزاليك :  $\text{COOH}$

$\text{COOH}$

2- مجموعتين قاعدتين مثل أثيلين ثنائي أمين وتكتب اختصارا **en** :

$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  .

3- مجموعة حامضية ومجموعة قاعدية مثل الجلايسين وتكتب اختصارا

$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  : **gly** .

وقد تصنف الليجانداات الثنائية السن استنادا إلى نوع الذرات الواهبة .

و على هذا الأساس فهي **N,O** ، **N,N** ، **O,O** .

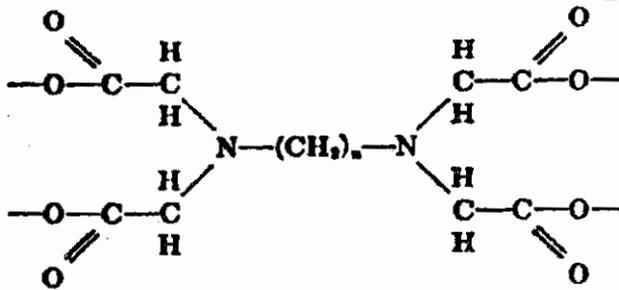
## حجم الحلقة الكيليتية :

إن الحلقات الرباعية هي أصغر الحلقات التي تم التأكد من وجودها بواسطة التحليل البلوري للأشعة السينية . ومن أمثلتها مجموعة الكربونات  $\text{CO}_3^{2-}$  ومجموعة الكبريتيت  $\text{SO}_3^{2-}$  . وعدد هذه الحلقات قليل ونادر لأن تكوينها يتضمن كثيراً من الأجهاد **strain** كما يلي :



وأكثر الحلقات الكيليتية شيوعاً بين المعقدات هي الحلقات الخماسية والسداسية . فالحلقات الكيليتية غير المشبعة الخماسية والسداسية التي تعمل فيها ظاهرة الرنين تكون سنوية **pianar** وهي تمثل أنظمة أروماتية .

أما الحلقات المشبعة فهي مجعدة **puckered** . كما توجد مركبات كيليتية تحتوي على حلقات أكبر ، غير أن المعروف منها قليلة نسبياً . وبإمكان المركبات المتشكلة العليا **higher homologs** لجزيئة أثيلين ثنائي أمين رباعي خلات أن تكون حلقات سباعية أو ثمانية أو أعلى . والمركبات من هذا النوع التي تم وصفها تشمل تلك التي تتخذ **n** فيها القيم 2,3,4,5 .

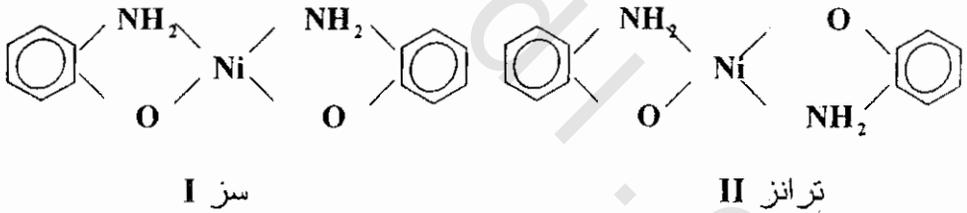


## تناظر الحلقات الكيليتية :

توصف الحلقات الكيليتية بمثابة متناظرة **symmetrical** أو غير متناظرة **unsymmetrical** اعتماداً على ما إذا كانت متناظرة أم لا . وذلك حول مستوى عمودي على مستوى الحلقة . وهكذا فإن الحلقة التي يكونها أيون الأكرالات تعد متناظرة ، والحلقات التي يكونها أيون أورثو - إيمينوفينولات تعد غير متناظرة .

وتعد الحلقات الكيليتية غير المتناظرة ذات أهمية خاصة لأنها تؤدي إلى أيسومرية سز - ترانز في معقدات المربع المستوي وثمانية السطوح ، كما تؤدي إلى أيسومرية ضوئية في المعقدات الرباعية السطوح .

الأيسومران سز وترانز اللذان يكونهما ليجاند أورثو إيمينوفينولات مع أيون  $Ni^{2+}$  ممثلان بالشكلين I,II على التوالي كما يلي :



## ثالثاً : الليجاندات حسب أنواع الذرات الواهبة :

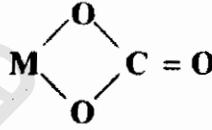
وفيما يلي نقدم شرحاً مبسطاً لأنواع الليجاندات حسب أنواع ذراتها الواهبة ، مبتدئين بليجاندات ثنائية السن .

( 1 ) الكبليات الأوكسجينية :

( أ ) الأوكسي أنيونات التي تكون حلقات رباعية :

على الرغم من أن تكوين هذه الحلقات نادراً جداً بسبب الأجهاد الذي تعانيه ، تمكن ويرنر Werner من جدولة عدد من المعقدات الكاتايونية مثل  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3]^+$  و  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+$  .

وفي هذين المعقدين تسلك  $\text{CO}_3^{2-}$  بمثابة ليجاند ثنائي السن كما في الشكل (III) . وتعرف أيضاً بمعقدات أنيونية مثل  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Br}$ ,  $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$  (M= CO,Ni,CU)  $[\text{M}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$



( III )

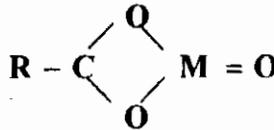
وبإمكان مجموعة  $\text{CO}_3^{2-}$  أن تسلك بمثابة ليجاند III أحادي السن حيث تتصل بالفلز عن طريق ذرة أوكسجين واحدة فقط .

هنالك أوكسي أنيونات أخرى يمكن أن تعمل بمثابة ثنائية السن . ومن

هذه الليجانداات  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  .

ويعتقد أن مجموعة الخلات تكون مع بعض الأيونات الفلزية حلقات

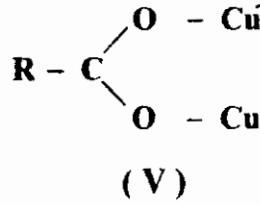
رباعية كما في شكل (IV) .



( IV )

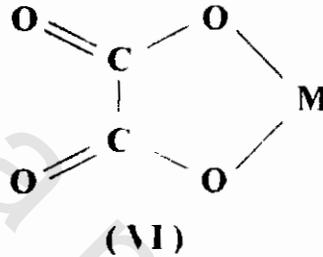
وقد تسلك مجموعة الخلات أو الفورمات سلوك مجموعة جسرية

تربط ما بين أيون فلز كما في شكل (V) التالي :



وتشكل مجموعة الأوكزالات حلقة خماسية ( الشكل VI ) بأصلها

مع أيون الفلز كما يلي :



وهذه المعقدات معروفة لكثير من الأيونات الفلزية . وقد لعبت

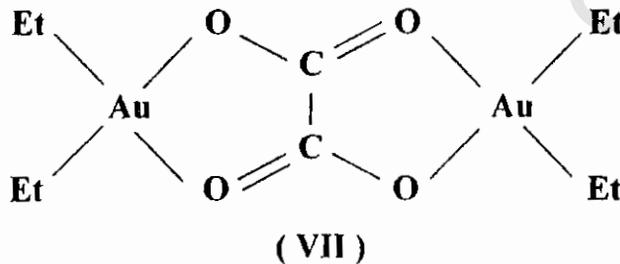
المعقدات  $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  دوراً مهماً في نظرية التناسق وذلك بسبب نشاطها

الضوئي . ولقد ثبت تجريبياً أن مجموعة  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  ثنائية السن في المركبين

$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  و  $\text{trans-K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  وأنها مستوية تقريباً .

وبإمكان مجموعة الأوكزالات أن تسلك كثنائية السن مع أيوني فلز

بوقت واحد كما في الشكل (VII) كما يلي :





ونجد إن معقدات إستيل إسيتون لبعض أيونات الفلزات في حالة التأكسد +2 تتحد مع ليجاندين إضافيتين مثل الماء ، والكحول ، والأمونيا ، والأمينات العضوية لتكون معها معقدات ثمانية السطوح تتصف بالثبات .

وتكون أيونات معينة مثل  $Ti^{4+}$  ,  $Si^{4+}$  معقدات كاتأيونية صيغتها  $[M(acac)_3]X$  . وسبب ذلك هو أن  $Ti^{4+}$  مثلاً ، لا يستطيع أن يعطي مع هذه الليجاند معقداً متعادلاً لعدد التناسق 6 .

والمعقد الأيوني  $Na [Co (acac)_2]$  معروف منذ زمن قديم . وتمكن ويرنر من فصل معقد متعادل صيغته  $[pt (acac)_2]$  ومعقدين أيونيين صيغتهما  $K [ptCl_2(acac)]$  و  $[ptCl (acac)_2]$  . ولقد دلت دراسات لاحقة أن أحد ليجانندات أستيل أسيتون في المركب الأخير تعمل بمثابة ليجاند أحادية السن .

كما إن  $\beta$  - ثنائي كتيونات أخرى صيغتها العامة  $RCOCH_2COR$  مثل بنزويل أسيتون وثنائي بنزويل ميثان تكون معقدات فلزية تماثل المعقدات التي يكونها أستيل أسيتون .

#### (د) أحماض $\alpha$ - هيدروكسي كاربوكسيلك :

ونجد أن كل من مجموعتي الكاربوكسيل والهيدروكسيد العائدين لأحماض  $\alpha$  - هيدروكسي كاربوكسيلك لهما القدرة علي أن تفقد بروتوناً وتتناسق مع أيون فلزي مكونة معقداً كوايونيّاً . ويكون حامض الساليسيلك معقدات أيونية مثل  $[M(O-C_6H_4CO_2)_2]^{2-}$   $M = Be, pd$  و  $[VO(O-C_6H_4CO_2)_2]^{2+}$  .

كما تعد معقدات حامض الساليسيليك مع  $\text{Cu}^{2+}$  أكثر استقراراً من المعقدات التي تكونها الأحماض الكربوكسيلية الأليفاتية مع هذا الأيون .

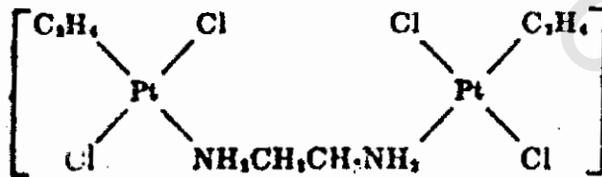
## ( 2 ) الكيلاتيات النايتروجينية :

### ( أ ) ثنائي أمينات الكيلية واريبية :

أن أفضل ما يعرف عن هذا الصنف من الليجانداات هو أثيلين ثنائي أمين  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  وتكتب أختصاراً  $\text{en}$  . وهذه الليجاندا على العموم تكون مركبات ذات برم عال مع فلزات السلسلة الانتقالية الأولى ذات التركيب الإلكتروني  $d^4, d^5, d^6, d^7, d^8$  وحيث احتمالية البرم الواطي ممكنة أيضاً .

ومع ذلك فإن المعقد  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  داياً مغناطيسي شأنه شأن بقية معقدات  $\text{Co}^{3+}$  باستثناء  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  . والمعقد  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  داياً مغناطيسي أيضاً لكن المعقدات  $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{X}_2]$   $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$  باراً مغناطيسية .

ويلاحظ إعتيادياً أن  $\text{en}$  تشكل حلقات خماسية عند ارتباطها بايونات الفلزات . ومع ذلك ، هنالك معقدات تسلك فيها سلوكاً جسرياً بين ذرتي فلز ، كما في الشكل ( X ) .



X

ويمكن أن تسلك كليجاندا أحادية السن ، كما في معقدها مع الفضة ( الشكل XI ) .



XI

الليجاندا 3.1 ثنائي أمينو بروميان أو بروبيلين ثنائي أمين حيث يكتب اختصارا Pn يعطي مع بعض الفلرات حلقات كيليتية سداسية . والثبات الذي يصاحب تكوين هذه الحلقات سداسية هو أقل من ثبات الحلقات الخماسية التي كوونها en مع نفس يور الفلر .

لوحظ أن إسبدال كل أو بعض هيدروجين مجموعتي الأمين في en بمجاميع الكيل يخفض من ثبات المعقدات الكيليتية الناتجة وذلك بسبب الإعاقة الفراغية التي تسببها بمجاميع الألكل المعوضة

والليجاندا أورثو فنلين ثنائي أمين  $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  تعد ذات قابلية ناسق ضعيفة ، وكذلك الحال عند احلال محاميع الكيل محل كل أو بعض هيدروجين مجموعتي الأمين في هذه الليجاندا

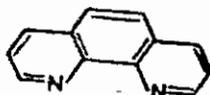
ومثل هذه الليجاندا تعطى فقط معدداً من نوع



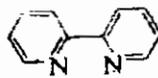
والاختصار Chel يعني الليجاندا الكيليتية . ولا تعطي حلقتين بسبب الإعاقة الفراغية الناجمة عن مجاميع الألكيل المعوضة .

( ب ) ليجانداات أروماتية غير متجانسة :

تعد ليجاندا 10.1- أورثو فينانثرولين ، وتكتب اختصارا phen أو o-phen ( الشكل XII ) وليجاندا 2,2- نثاني بيريدل ، وتكتب اختصارا dipy أو bipy (الشكل XIII) من أوائل الليجانداات التي أستعملت في تكوين المعقدات الفلزية .



XII



XIII

ومع كون هذه الليجانندات المشتقة منها تعد من الواهبات الجيدة بسبب توفر أوربتال  $sp^2$  الممتلئة على ذرة النايتروجين ، فهي تسلك أيضاً بمثابة منقבלات  $\pi$  .

وبسبب وجود اوربتالات  $\pi$  غير المتمركزة المقترنة مع نظام الحلقة الأورماتية . وهي بهذا السلوك تزيد من ثبات كلتا حالتى التأكسد المنخفضة والعالية كما في  $V^-$  في المعقد  $[V(dipy)_3]^-$  ،  $Ag^{2+}$  في المعقد  $[Ag(dipy)_2]^{2+}$  .

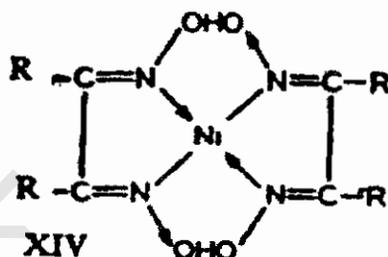
ويكون هذان الليجانندان معقدات فلزية بنسبة 3:1 ذات برم عال مع  $V^{2+}$  ،  $Mn^{2+}$  ،  $Co^{2+}$  ،  $Ni^{2+}$  ،  $Cu^{2+}$  ومعقدات بنسبة 3:1 ذات برم منخفض مع  $Cr^{2+}$  ،  $Fe^{2+}$  . وقد تم تحضير معقدات فلزية تحتوي على هذين الليجاندين المعوضتين بمجاميع مختلفة .

ونجد أن التعويض في هذين الليجاندين قد يزيد من ثبات المعقدات الناتجة بسبب إزدياد قوة قاعدية الليجاند أو تعزيز خاصية التقبل II فيها .

ومن ناحيه أخرى ، قد يؤدي التعويض في هذين الليجاندين إلى خفض ثبات المعقدات الناتجة بسبب خفض قوة قاعدية الليجاند أو بسبب الإعاقة الفراغية التي تسببها المجموعات المعوضة .

### ( ج ) ليجاندا نيتروجينية أخرى :

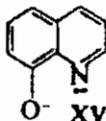
يسلك ثنائي مثيل جلايو كسيم ويكتب إختصاراً **BMG** ، بمثابة حامض ضعيف إحدادي القاعدية ويكون معقدات كيليتية مع أيونات فلزية مثل **Pt, Pd, Ni** حيث يتخذ الفلز فيها شكل المربع المستوي بتناسقه مع أربع ذرات نابتروجين ( الشكل XIV ) كما بالشكل التالي :



### ( د ) ليجاندا نيتروجينية - أوكسجينية :

تسلك أحماض أمينو كربوكسيلك وذلك بعد فقدانها بروتوناً ، مثل الجلايسينات :  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$  بمثابة ليجاند كيليتية مع عدد من الأيونات الفلزية .

ومن الليجاندا الشائعة هي 8- هيدروكسي كوينولين وتكتب إختصاراً [Oxine] الشكل XV . وقد استعملت هذه الليجاند في تقدير عدد كبير من الفلزات عن طريق تكوين معقدات معها .



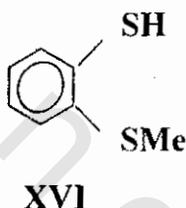
وتستطيع هذه الليجاند بعد فقدانها البروتون المتصل بمجموعة الهيدروكسيل أن تكون معقدات داخلية **inner complexes** مع الأيونات

الفلزية ، غير انها تستطيع أيضاً ان تسلك بمثابة ليجاند ثنائية السن متعادلة ، كما في الأيون  $[Ag(Oxine)_2]^+$  .

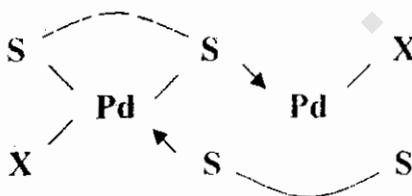
### ( 3 ) ليجاندا كيربتية :

( أ ) يكون ثابواثير 2,1- ثنائي مثيل إيثنان  $Mes-CH_2CH_2-SMe$  معقدات كيربتية مع ايونات  $Au^{3+}, Au^+, Cu^+, Pd^{2+}, Pt^{2+}$  . وتعد معقداته مع الأيونين الأولين أكثر إستقراراً .

وجد أن ليجاندا مثل XVI تكون معقدات بنسبة 2:1 مع  $Ni^{2+}, Pt^{2+}, Pd^{2+}$  تتخذ هذه المعقدات شكل المربع المستوي .

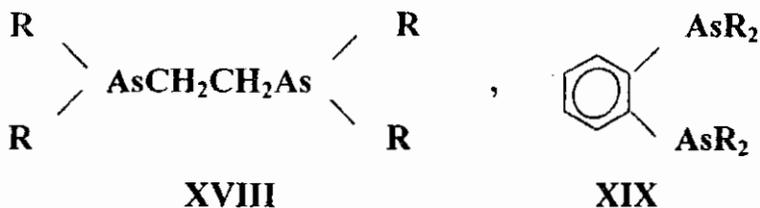


كما وجد أن هذه الليجاندا تكون معقدات جسرية مع أيون  $Pd^{2+}$  كما بالشكل التالي :



### (4) ليجاندا زرنخيية :

وجد أن ليجاندا ثنائي أرسين مثل XVIII, XIX تكون معقدات كيربتية مع أيون  $pd^{2+}$  .



كما وجد أن الليجاند XIX تكون معقدات كيليتية مع أغلب الفلزات الانتقالية . وهذه الليجاند فعالة جداً في زيادة ثبات حالات التأكسد المنخفضة والعالية للفلزات . فهي تزيد ثبات حالات التأكسد المنخفضة من خلال أوربتالات  $\pi$  المقترنة مع نظام الحلقة الأورماتية .

وهذه الأوربتالات قادرة على تقبل الإلكترونات من أوربتالات d الخاصة بالفلز . وتزيد من ثبات حالات التأكسد العالية عن طريق الترابط  $\sigma$  القوي الذي تبديه ذرتا الزرنيخ .

#### رابعاً : تسمية المركبات التناسقية ( المعقدة ) :

أن المركب المعقد قد يمثل أيوناً سالباً أو أيوناً موجباً أو قد يمثل جزيئة متعادلة . ومهما يكون نوعه فإن صيغته تحصر بين قوسين مربعين [ ] . يحتوي هذان القوسان على رمز الفلز أولاً ( من اليسار ) تليه رموز وصيغ الليجانندات . تمثل هذه الأقواس ما يسمى بكرة تناسق الفلز **Coordination Sphere** .

وكرة التناسق تشمل ( أ ) التناسق وهو يساوي عدد الذرات التي تتصل مباشرة بالذرة المركزية ، ( ب ) الليكاندات التي تتصل مباشرة بالذرة المركزية عن طريق الذرات الواهبة فيها .

وقد تكون ذات مركز واهب وتسمى في هذه الأحوال  
ليجانند متعددة السن ، أي ثنائية السن **bidentate** ، وثلاثية  
السن **tridentate** وهكذا .

ولقد اعتمد الإتحاد العالمي للكيمياء الصرفة والتطبيقية **IUPAC**  
مجموعة من القواعد لتسمية المركبات التناسقية (المعقدة) . وفيما يلي تلخيص  
لهذه القواعد وبعض التوضيحات التي تعد ضرورية في كتابة صيغ وأسماء  
المركبات التناسقية (المعقدة) :

( 1 ) عند تسمية المركب المعقد يكتب اسم الأيون الموجب ( من اليسار )  
قبل الأيون السالب .

( 2 ) تسمى الليجانندات أولاً ويليه اسم الذرة المركزية للفلز

( أ ) تسمى الليجانندات السالبة أولاً ثم المتعادلة ويليه الليجانندات الموجبة .

( ب ) تجري تسمية الليجانندات السالبة حسب تسلسل الحروف الأبجدية  
وكذلك الحالة بالنسبة إلى الليجانندات المتعادلة والموجبة . وعند اتباع  
التسلسل الأبجدي تمهل معاملات الليجانندات فمثلاً **di-iodo** يعتمد  
الحرف الأبجدي **i** ( لكلمة **iodo** ) و **tri-Chloro** يعتمد الحرف **c**  
( لكلمة **chloro** ) .

( ج ) إذا أحتوى المركب المعقد على ليجانندات **F<sup>-</sup> , Cl<sup>-</sup> , Br<sup>-</sup> , I<sup>-</sup>** تكتب  
الليجانندات حسب تناقص كهرسالبيتها ، أي يكتب الفلوريد أولاً واليوديد  
أخيراً .

( د ) إذا كان المركب المعقد يمثل أيوناً سالباً ينتهي اسم الفلز بالحروف -  
**ate** ( أت ) يليها كتابة حالة تأكسده بأرقام رومانية .

( هـ ) وإذا كان المركب المعقد يمثل أيوناً موجباً أو جزيئة متعادلة تنتهي التسمية باسم الفلز الاعتيادي وتكتب بالطريقة المذكورة أعلاه حسب اقتضاء الحاجة ووضوح حالة التاكسد .

### تسمية الليجانادات :

إن أسماء الليجانادات التابعة لحوامض بسيطة تعد جميعها أيونات سالبة . يكتب اسم الليجاند وذلك بتغيير النهايات **-ide** ( آيد ) إلى **-ido** ( إيدو ) **-ite** ( آيت ) إلى **-ato** ( آتو ) **-ate** ( آت ) إلى **-ato** ( آتو ) **H-hydride** يصبح هايدريدو .

نايتريدو	nitride	يصبح	$N^{3-}$	نايتريد
داي سلفيدو	Disulfide	يصبح	$S_2^{2-}$	disulfide
سلفيتو	sulfito	يصبح	$SO_3^{2-}$	sulfite
نايتريتو	nitrito	يصبح	$NO_2^-$	nitrite
سلفاتو	Sulfato	يصبح	$SO_4^{2-}$	Sulfate
كاربوناتو	Carbonato	يصبح	$CO_3^{2-}$	Carbonate
نايتراتو	Nitrato	يصبح	$NO_3^-$	Nitrate

أما الليجانادات الأتية فلا تخضع للتسمية المذكورة أعلاه وتحفظ باسمائها التالية :

$S^{2-}$ thio	ثايو
$HS^-$ thiolo	ثايولو
$CN^-$ Cyano	سيانو
$CH_3O^-$ methoxo	ميثوكو
$CH_3S^-$ methylthio	مثيل ثايو
$C_6H_5^-$ Pheuyll	فنييل
$F^-$ Fluoro	فلورو
$Cl^-$ Chioro	كلورو
$Br^-$ Bromo	برومو
$I^-$ Iodo	أيودو
$O^{2-}$ Oxo	أوكسو
$OH^-$ hydroxo	هيدروكسو
$O_2^{2-}$ Peroxo	بيروكسو

وإذا كانت الليجاند أيوناً موجباً أو متعادلاً ، لا يعطى لها اسم خاص

وفيما يلي بعض هذه الليجانداات :

NO Nitrosyl	نايتر وزيل
OH hydroxyl	هيدروكسيل
CO Carbonyl	كربونيل
$NO_2$ Nitryl	نايتريل
PO phosphoryl	فوسفوريل
SO thionyl	ثايونيل
$SO_2$ sulfonyl	سلفونيل

( 4 ) يشار للماء بصفته ليجاند بكلمة **aqua** ( أكوا ) ويشار للأمونيا بكلمة **ammine** ( أمونيا ) .

( 5 ) يفضل في بعض الأحيان أن تحصر صيغة الليجاند أو اسمها بقوسين وخاصة إذا كانت الليجاند تحتوي على أرقام أو حروف سابقة لأسمها مثل **1,10 - Phenanthroline** أو **ethane - 1,2 - diamine** أو  **$\beta$  - diketone** .

أما أعداد هذه الليجاندات فيشار إليها بالسابقات **bis** ( بدلاً من **di** ) و **tris** و ( بدلاً من **tri** ) و **tetrakis** ( بدلاً من **tetra** ) . ويشار إلى أعداد الليجاندات البسيطة بالسابقات **hexa, penta, tetra, tri, di** .

( 6 ) عندما يحتمل اتصال الليجاند بالذرة المركزية من خلال ذرات مختلفة ، يجري تمييز أماكن الاتصال بالحروف الدالة على الذرات الواهبة مثل **O, - N, - S** - عند نهاية الاسم .

إلا إذا كان الاسم العادي يجعل هذه الملاحظة واضحة مثل **SCN** - حيث تكتب **thiocyanato** ( ثايوسياناتو ) و **NCS** - حيث يكفي أن تكتب **isothiocyanato** ( أيزو ثايو سياناتو ) دون الإشارة إلى الذرة الواهبة المتصلة بالذرة المركزية .

( 7 ) لغرض إحتساب حالة تأكسد الفلز تعامل الليجاندات **CS, CO, NS, NO** بمثابة ليجاندات متعادلة .

( 8 ) يعطى للجذور الهيدروكربونية الأسماء العضوية الأعتيادية المنتهية بالحرفين **yl** - ( ايل ) وليس ( بالحروف **yl** - ايلو ) ، غير أنها

يجب أن تعد أيونات سالبة في حالة الحصول على حالات تأكسد للفلز غير مرغوبة .

( 9 ) في حالة وجود مركب عضوي ليس له اسم الحامض ويكون ليجانداً يفقدان بروتون واحد أو أكثر فهو والحالة هذه يعامل معاملة أيون سالب وينتهي اسمه بالحروف **ato** - ( أتو ) .

وحيث يقتضي الأمر توضيح الشحنة على مثل هذه الليجانداً ( مثل  $\text{OOC CHO}^- \text{CH(OH)COO}^-$  وتكتب ( - 3 ) **tartrato** تارتاراتو ) ،  $\text{OOC CH(OH) CH (OH) COO}^-$  وتكتب ( - 2 ) **tartrato** تارتاراتو ( - 2 ) .

( 10 ) تستعمل السابقتان **cis** - ، **trans** - في حالة المعقدات الرباعية المستوية والمعقدات الثمانية السطوح .



وفي المعقدات الثمانية السطوح المحتوية على ثلاث ليجانداً متشابهة تشغل زوايا نفس السطح في الشكل تستعمل البادئة **fac** ( **facial** سطحي ) .

أما إذا احتوى المعقد على ثلاث ليجانداً متشابهة بحيث أن ليجانداً واحدة تعد في موقع **Cis** - لكنا الليجاندين الآخرين اللتين يشغلان موقعي **trans** - بالنسبة لبعضهما فتستعمل البادئة **mer** ( **meridional** جنوبي أو زوالي ) .

( 11 ) عندما تكون جميع ذرات الليجانداً - في معقدات  $\pi$  مشتركة في الترابط مع الذرة المركزية ، يشار إلى الليجانداً باستعمال

الحرف الأغرريقي (η) ( eta إيتا ) سابقاً لكتابة اسم الليجاندا ويوضعان معاً داخل قوسين .

(η -ethylene)	يكتب	أثيلين C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
(η -benzene)	يكتب	بنزين C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
(η -Cyclopentadienyl)	يكتب	سايكلوبنتااينيل C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>

( 12 ) تسلك بعض الليجانادات سلوك مجموعات جسرية تربط بين ذرتي فلز . ويشار إلى هذه الليجانادات بالحرف الأغرريقي μ ( mu ميو ) .

μ -hydroxo -	مجموعة جسرية تكتب	OH
μ -Carbonyl -	مجموعة جسرية تكتب	CO
μ -acetato2 -	مجموعة جسرية تكتب	CH <sub>3</sub> C-O <sub>2</sub>
μ -nitrito -	مجموعة جسرية تكتب	- O N O
μ -OXO -	مجموعة جسرية تكتب	- O -
μ -dimeethyl / Sulfido -	مجموعة جسرية تكتب	SMe <sub>2</sub>

( 13 ) تحتوي صيغ بعض المركبات المعقدة أحياناً على مختصرات لأسماء الليجانادات . وذكرنا فيما سبق بعض الليجانادات المتعددة السن الشائعة وصيغها وأسماءها المختصرة .

### قاعدة الثمانية عشر إلكترونياً :

نعلم من قاعدة الثمانية Octet Rule لنظرية لويس أن درجة معينة من الثبات تصل إليها ذرة عنصر غير إنتقالي نتيجة بلوغها التركيب الألكتروني لغاز نادر وذلك عن طريق اكتمال غلاف تكافؤها بثمانية إلكترونات .

وبسبب إحتواء أغلفة تكافؤ ذرات العناصر الانتقالية على أوربتالات **d** إضافة إلى أوربتال **S** وأوربتالات **P** الثلاثة ، يمكن توسيع مفهوم نظرية لويس لتشمل العناصر الانتقالية وذلك بأن تكتسب ذراتها درجة معينة من الثبات نتيجة إكمال أغلفة تكافؤها بثمانية عشر إلكترونًا .

وهي تعرف بقاعدة العدد الذري الفعال للغاز النادر **effective atomic number rule** وتكتب إختصاراً بالحروف الثلاثة **EAN** . ويحسب العدد الذري الفعال بمثابة العدد الكلي لألكترونات الفلز أي الكترونات التكافؤ، وتلك المشتركة معه من خلال التناسق مع الذرات المتصلة به .

ومما يجدر قوله أن بعض مركبات العناصر الانتقالية لا تخضع لهذه القاعدة وبالنسبة لتطبيق هذه القاعدة تقسم مركبات العناصر الانتقالية إلى ثلاث مجموعات :

- 1- المركبات التي لا يخضع العنصر الانتقالي فيها لقاعدة الثمانية عشر إلكترونًا .
- 2- المركبات التي لا يمكن للعنصر الانتقالي فيها أن يبلغ أكثر من ثمانية عشر إلكترون تكافؤ .
- 3- المركبات التي يخضع العنصر الانتقالي فيها كلياً لهذه القاعدة .

تتصف مركبات المجموعة الأولى بكون قيمة إنفصام المجال الليجاندي ، فيها منخفضة . ففي حالة المعقدات الثمانية السطوح ذات قيم  $\Delta_{10}$  المنخفضة ، لا يوجد من حيث الأساس أي تقييد بأستثناء التقييد الذي تفرضه قاعدة باولي حول عدد الألكترونات التي تستطيع أن تشغل أوربتالات **t<sub>2g</sub>**

غير الرابطة وأوربتالات  $e_g$  \* المناقضة إلى حد ما الترابط قد يتراوح عدد إلكترونات التكافؤ في هذه المركبات بين 22,21 كما مبين في الجدول التالي :

معقدات ثمانية السطوح  $\Delta_{10}$  فيها منخفضة

المعقد	عدد إلكترونات d	عدد إلكترونات التكافؤ
$TiF_6^{3-}$	0	12
$VCl_6^{2-}$	1	13
$V(C_2O_4)_3^{3-}$	2	14
$Cr(NCS)_6^{3-}$	3	15
$Mn(CN)_6^{3-}$	4	16
$Fe(C_2O_4)_3^{3-}$	5	17
$Fe(H_2O)_6^{2+}$	6	18
$Co(H_2O)_6^{2+}$	7	19
$Ni(en)_3^{2+}$	8	20
$Cu(NH_3)_6^{2+}$	9	21
$Zn(en)_3^{2+}$	10	22

يلاحظ في هذا الجدول أن جميع الأمثلة تتضمن عناصر انتقالية من السلسلة الأولى في حالات تأكسد وسطى أو منخفضة ولا تحتوي على ليجاندات ذات ترابط أو وهب راجع مثل CO والأوليفينات أو الأرينات  $arenas$  .

وعلى الرغم من كون المركب  $Mn(CN)_6^{3-}$  ذا برم منخفض فهو لا يخضع لقاعدة الثمانية عشر إلكترونياً .

أما مركبات المجموعة الثانية التي يتعدى على العنصر الانتقالي فيها أن يتجاوز ثمانية عشر إلكترونًا في غلاف تكافئه ، فهي تتألف من مركبات تكون قيم فيها عالية نسبياً وشرط أن تحتوي على ليجاندات لا تشترك في ترابط راجع قوي .

ففي معقدات ثمانية السطوح من هذا النوع لا يوجد من حيث الأساس تقييد على عدد إلكترونات  $t_{2g}$  غير الترابطية ، ولكن بسبب طاقة مدارات  $e_g$  العالية يحرم على الإلكترونات إشغال هذه المدارات . ولهذا السبب يمكن لعدد إلكترونات التكافؤ أن يتراوح بين 12 إلى 18 إلكترونًا فقط . يوضح الجدول التالي أمثلة لهذه المركبات :

معقدات ذات قيم  $\Delta$  عالية وليست ذات ترابط راجع قوي

المعقد	عدد إلكترونات d	عدد إلكترونات التكافؤ
$Zr F_6^{2-}$	0	12
$Zr F_7^{3-}$	0	14
$Zr (C_2O_4)_4^{4-}$	0	16
$WCl_6^-$	1	13
$Tc F_6^{2-}$	3	15
$Os Cl_6^{2-}$	4	16
$W (CN)_8^{3-}$	1	17
$W (CN)_8^{4-}$	2	18
$Pt F_6$	4	16
$Pt F_6^-$	5	17
$Pt F_6^{2-}$	6	18
$Pt Cl_4^{2-}$	8	16

يلاحظ أن جميع الأمثلة في هذا الجدول تخص عناصر تنتمي إلى السلسلتين الأنتقالييتين الثانية والثالثة حيث قيم  $\Delta$  تكون أعلى مما عليه في المركبات المماثلة لعناصر تنتمي إلى السلسلة الأنتقالية الأولى .

ومركبات المجموعة الثالثة التي تخضع لقاعدة الثمانية عشر إلكترونياً تضم مركبات تكون قيم  $\Delta$  فيها عالية وتحتوي على ليجاندات ذات ترابط راجع قوي .

في معقدات ثمانية السطوح من هذا النوع تعد مدارات  $t_{2g}$  فيها رابطة ووفقاً لأعتبارات الطاقة تفضل الألكترونات إشغالها كلياً .

تعد قاعدة الثمانية عشر إلكترونياً وسيلة مهمة للتعرف على مركبات من هذا الصنف وبخاصة المركبات العضوية المعدنية ذات الترابط  $\pi$  ومركبات الكربونيل . إن بعض الأمثلة البسيطة معطاة في الجدول التالي :

معقدات ذات ترابط راجع تخضع لقاعدة الثمانية عشر إلكترونياً

المعقد	عدد إلكترونات d	عدد إلكترونات التكافؤ
$V(CO)_6^-$	6	18
$Mo(CO)_3(PF_3)_3$	6	18
$HMn(CO)_5$	7	18
$Ni(CN)_5^{3-}$	8	18
$Fe(CO)_5$	8	18
$CH_3Co(CO)_4$	9	18
$Co(CO)_4^-$	10	18
$Ni(CNR)_4$	10	18

ويلاحظ في حالة المعقدات ذات التركيب الإلكتروني  $d^8$  أنها تحتوي على 18 إلكترون تكافؤ في بعض الأحيان وعلى 16 إلكترون تكافؤ فقط في أحيان أخرى . حيث يوجد النوع الأول وبه 18 إلكترون تكافؤ ، عندما تكون الليجاندات ذات ترابط راجع قوي وتستطيع أن تزيل كثيراً من الكثافة الإلكترونية المعطاة إلى الفلز بواسطة الترابط  $\sigma$  .

ولهذا السبب نجد معقدات تحتوي على 18 إلكترون تكافؤ مثل  $Pt(SnCl_3)_5^{3-}$  ,  $Fe(CO)_5$  . أما معقدات النوع الثاني وبها 16 إلكترون تكافؤ ، فتوجد مع ليجاندات ليست ذات ترابط راجع قوي ولا يستطيع أن تزيل كثيراً من الكثافة الإلكترونية من ذرة الفلز . والأمثلة على هذه المعقدات هي  $AuCl_4^-$  و  $PdCl_4^{2-}$  .

