

المعقدات

تهتم الكيمياء التناسقية بدراسة مركبات العناصر العناصر الانتقالية و يُطلق عليها بالمعقدات العناصر الانتقالية أو المركبات التناسقية و هي عبارة عن تجمعات ذرية ذات تركيب معقد. 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 .

العناصر الانتقالية:

تشمل عناصر الركن d و F من الجدول الدوري الحديث أي العناصر التي تحتوي على أوربتالات d الممتلئة جزئياً أي أنه هناك ثلاث سلاسل من العناصر الانتقالية تبدأ السلسلة الأولى بعنصر السكانديوم Sc وتنتهي بالزنك Zn ، وتبدأ السلسلة الثانية بعنصر يتريوم Y وتنتهي بالكاديوم Cd ، وتبدأ الثالثة بعنصر لانيثيوم La وتنتهي بالزئبق Hg .

- الخواص الكيميائية للعناصر الانتقالية :-

تتميز العناصر الانتقالية بخواص تميزها عن بقية العناصر منها :-

- ❖ تكوينها حالات تأكسد مختلفة .
 - ❖ تكوينها أيونات و مركبات ملونة .
 - ❖ تكوينها مركبات ذات خواص بارامغناطيسية .
 - ❖ تكوينها المركبات المعقدة .
- وتتصف العناصر الانتقالية بتكوينها أيونات موجبة في حالات تأكسد مختلفة وذلك بسبب تقارب طاقة الكترونات أوربيتالات $ns, (n-1)d$ الأمر الذي يجعلها قادرة على المشاركة بعدد مختلف من الإلكترونات في التآصر الكيميائي و استقرار حالات التأكسد يعتمد على عوامل عديدة منها التركيب الإلكتروني

الليكندات و تكوين المعقدات:

عندما تكون أيونات العناصر الانتقالية في محلول مائي تكون محاطة ب 6 جزيئات من الماء فيرتبط كل جزيء ماء بالأيون المركزي M^{n+} عن طريق تكوين رابطة تساهمية تناسقية من جهة ذرة الأكسجين نحو أحد الأفلاك الدرية الشاغرة الموجودة في أيون M^{n+} تسمى جزيئات الماء بالليكندات و يسمى الأيون الناتج بالمعقد وتكتب صيغته على الشكل التالي $[M(H_2O)_6]^{n+}$

المعقدات التناسقية: هي المركبات الناتجة من اتحاد ذرتين : أحدهما :- لها ميل لتمنح مزدوج الكتروني وتسمى ليكاند . الأخرى :- توفر أوربتالات (الحيز الذي يشغله الإلكترون) فارغة ليشغلها المزدوج الإلكتروني وتسمى الفلز .

يتكون المعقد 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 [].

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

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

5- تمتاز تلك الليكاندات بامتلاكها أزواج الكترونية غير مرتبطة تستطيع أن تهبها لذرة الفلز المركزي لعمل رابطة تساهمية تناسقية، و تعرف بالتالي بالجزئيات 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 الليكاندات و أن تكون شحنة النواة الفعلية عالية ،

7- تعرف الرابطة بين الليكاند 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.

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

و المركب الناتج من اتحاد الذرة المركزية (الفلز) مع عدد من الليكاندات بوساطة أوأصر تناسقية يسمى بالمعقد التناسقي

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 هذه الليكاندات بالفلز باواصر تناسقية مكونة مجال يعرف بمجال التناسق

3- تحصر المجموعة المتكونة من الفلز والليكاندات بقوسي المجموعة [] وتسمى بالمعقد التناسقي

4- يحمل المعقد التناسقي شحنة اذا كانت محصلة الشحنة للفلز والليكاندات اكبر او اقل من الصفر ويسمى (الايون المعقد)

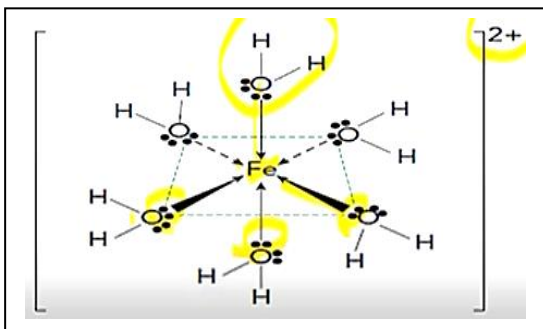
5- اما اذا كانت محصلة الشحنة للمعقد = صفر فهذا يعني ان المعقد لا يتاين بالماء ويسمى (المعقد المتعادل)

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

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

أمثلة عن تكوين المعقدات



تكوين الأيون المعقد $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

الأيون Fe^{2+} يحاط بـ 6 جزيئات من الماء و يرتبط كل جزيء بالأيون المركزي بواسطة رابطة تساهمية تناسقية تتكون بين ذرة الأكسجين و أحد أفلاك الذرية الشاغرة الموجودة في أيون Fe^{2+}

مثال جد شحنة الذرة المركزية للمعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$

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

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

$$X + 0 - 1 - 3 = 0 \quad X = +3 \quad \text{CO}^{+3} \text{ اذا تأكسد الكوبالت هو}$$

مثال جد شحنة الذرة المركزية للمعقد $[\text{Cr}(\text{en})(\text{NH}_3)_2\text{I}_2]^+$

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

$$[\text{Cr}(\text{en})(\text{NH}_3$$

$$)_2\text{I}_2]^+ X + 0 + 2(0) +$$

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

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

عدد التناسق:

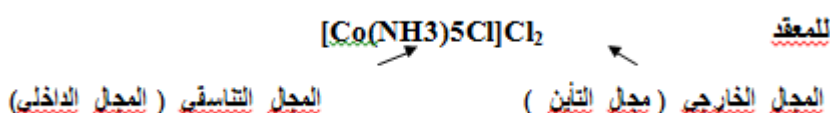
عدد الجزيئات أو الأيونات المرتبطة بالذرة المركزية مضروباً في عدد المخالب التي يملكها الليكاند أو عدد الأواصر التي ترتبط بالذرة المركزية مباشرة ويمكن حسابها بشكل عام من عدد الأزواج الإلكترونية المحيطة بالذرة المركزية والتي يمكن تمثيلها بخط مستقيم بين الذرة المركزية ومخالب الليكاندات .

مثال: لدينا المعقد التالي



عدد التناسق = مجموع الجزيئات أو الأيونات داخل مجال التناسق = 5 + 1 = 6

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



الايون المعقد: هو عبارة عن ذرة أو ايون مركزي تحيط به مجموعة من الليكاندات بحيث تظهر على مجال التناسق شحنة موجبة أو سالبة تمثل محصلة الشحنة الكلية بين الفلز والليكاندات.

يحمل السيانيد شحنة -1 تضرب ل ستة ليكاندات = -6 بينما الحديد يحمل شحنة = +2 وبالتالي فإن المحصلة
= -6 + 2 = -4
الشحنة التي يحملها الايون المعقد = -4



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

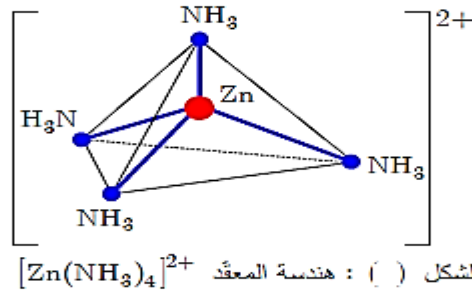


$$0 = \text{محصلة الشحنة الكلية للمعقد} + 2 + 0 + 2(-1)$$

هندسة للمعقدات

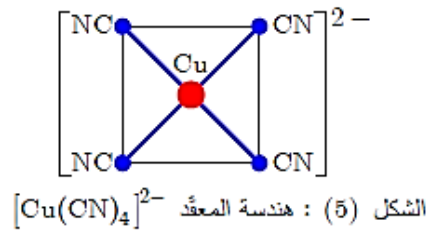
لنأخذ الآن المعقد $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ ولنحاول أن نفسّر تشكّله: تتمتع ذرة التوتياء Zn بعدد ذريّ $Z = 30$ ، وهذا يعني أنّ لشاردة التوتياء Zn^{2+} عدداً من الإلكترونات يساوي 28. أمّا الكريبتون وهو الغاز النبيل الذي يقع في سطر التوتياء فله 36 إلكترونات، وهذا يعني أنّ شاردة Zn^{2+} تستطيع ضمّ 4 ثنائيات إلكترونية لتأخذ بنية غاز الكريبتون. وهكذا تُشكّل أربع جزيئات نشادر $:NH_3$ ، تؤدي كلّ منها دور ربيطة وحيدة السن، مع شاردة التوتياء Zn^{2+} شاردة المعقد $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$.

أمّا هندسة المعقد السابق الذي هو من النمط AX_4 فهي رباعية الوجوه بحيث تتوضع شاردة التوتياء في مركز رباعي الوجوه وتقع جزيئات النشادر على رؤوسه، انظر الشكل (4).

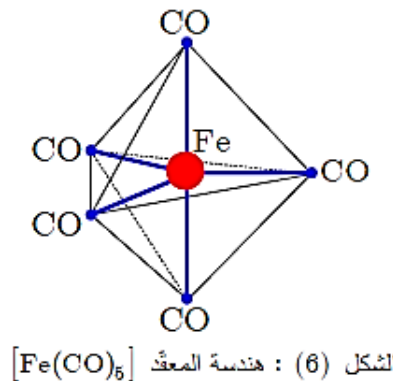


في حين يتمتع المعقد $[Ag(NH_3)_2]^+$ بهندسة خطية لأنه من الشكل AX_2 :
 $[H_3N-Ag-NH_3]^+$

ويتمتع المعقد $[Cu(CN)_4]^{2-}$ بهندسة مستوية حيث تقع شاردة النحاس في مركز مربع وتقع شوارد السيانييد على رؤوسه، الشكل (5) :

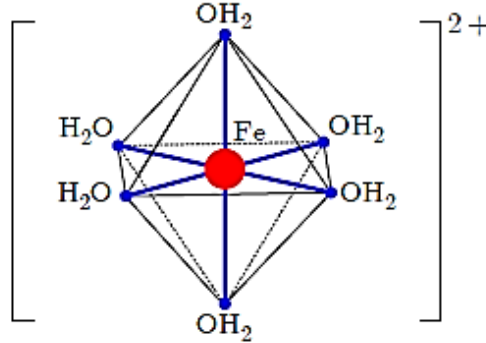


في حين يتمتع المعقد $[Fe(CO)_5]$ بهندسة هرمين بقاعدة ثلاثية مشتركة بحيث تقع ذرة الحديد في مركز المثلث، الشكل (6) :



ويمتلك المعقد $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ بهندسة ثمانية وجوه، أي. هرمين بقاعدة مربعة

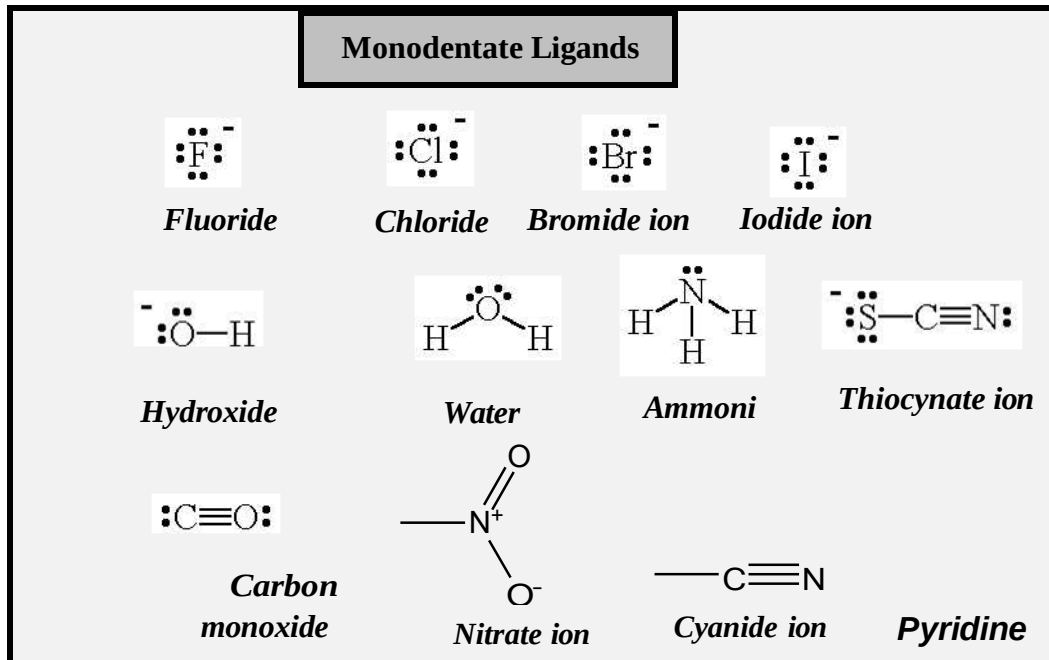
مشتركة بحيث تقع شاردة الحديد في مركز المربع، الشكل (7) :



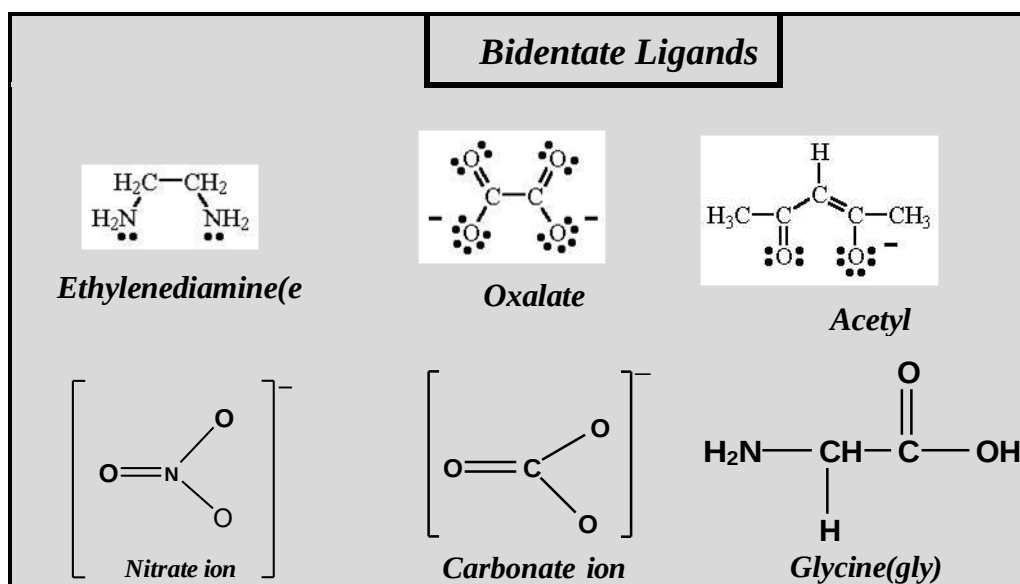
الشكل (7) : هندسة المعقد $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

أنواع الليكاندات

يمكن تعريف الليكاند بأنه أي ذرة أو أيون أو جزيء يستطيع أن يلعب دور المانح في تكوين أصغر تناسقية واحدة أو أكثر ، وتقدم أغلب الليكاندات زوجاً إلكترونياً قابلاً للارتباط بأصرة سكما مع الذرة المركزية ، وهناك بعض الليكاندات التي تستخدم إلكترونات π في الارتباط مثل C_6H_6 و C_2H_4 وتسمى الليكاندات التي تتضمن ذرة واحدة قابلة للارتباط مع الذرة المركزية للفلز بالليكاندات احادية السن (ligands) كما في الأمثلة التالية:- (monodentate)

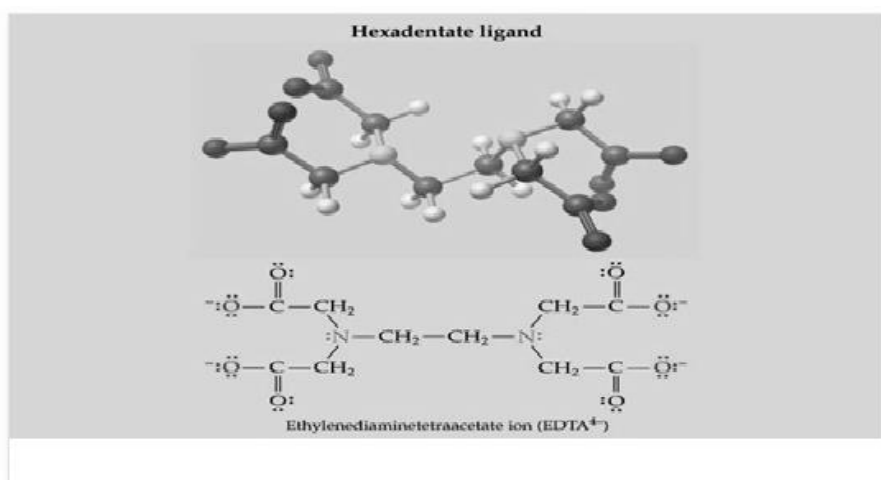


- وهناك العديد من الأيونات أو الجزيئات التي لها القدرة على الارتباط بأيون الفلز عبر أكثر من ذرة مساهمة واحدة أي إذا احتوت الجزيئة أو الأيون على ذرتين قادرتين على الارتباط بأيون الفلز المركزي بأنها ليكاندات ثنائية السن (Bidentate ligands) كما في الأمثلة التالية :

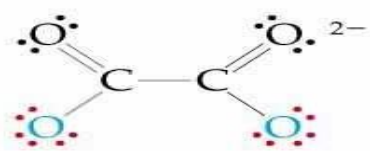


أما المجاميع التي تحتوي على ثلاثة أو أربعة و أحياناً أكثر من ذلك من الذرات القادرة على المساهمة في ترابط تناسقي التي تسمى بالليكاندات متعددة السن (**Ligands Multidentate**)

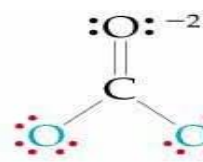
وكمثال على ذلك ليكاند حامض الخليك اثيلين ثنائي الأمين (EDTA).



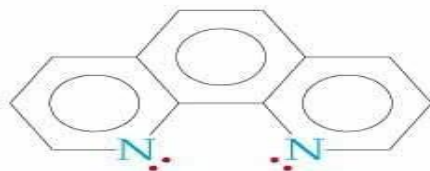
فالذرات الستة القادرة على الارتباط التناسقي التي يتضمنها الليكاند ترتبط بشدة بأيونات الفلزات ،لذلك نجد إن لهذا الليكاند استعمالات كثيرة ومهمة جداً.



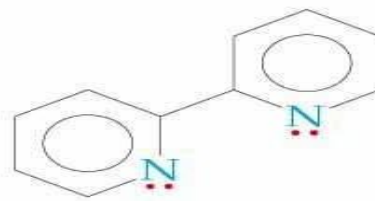
Oxalate ion



Carbonate ion



Ortho-phenanthroline
(*o*-phen)



Bipyridine
(bipy)

أمثلة : تكوين الأيون المعقد