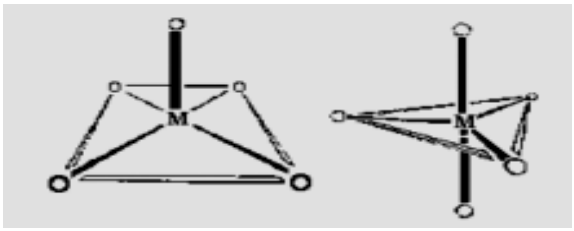
عدد التناسق Coordination Number (7):

العدد التناسقي 7 غير شائع بالنسبة لعناصر السلسلة الأولى من العناصر الانتقالية بينما أعداد التناسق الأعلى من 6 تكون مميزة وشائعة لعناصر السلسلة الثانية والثالثة من العناصر الانتقالية وكذلك عناصر اللانثانيدات والاكتينيدات ومركباته تأخذ أشكالاً هندسية محدودة تنحصر في,

المنشور الثلاثي الزوايا المغلقCapped trigonal prism

ثماني السطوح المغلقCapped octahedron

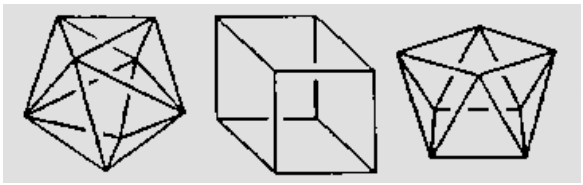
ثنائي الهرم الخماسي الأضلاع Pentagonal Bipyramid



ومن أمثلة هذا النوع من المعقدات $[ReF_7]$, $[V(CN)_7]^{4-}$, $[UO_2F_5]^{3-}$, $[Mo(CN)_7]^{5-}$ وتأخذ الشكل ثنائي الهرم الخماسي الأضلاع ومن أمثلة المعقدات التي تأخذ الشكل ثماني السطوح للمعقدات $[W(CO)_4Br_3]^-$, $[Mo(CO)_5(PEt_3)_2]Cl_2$وعلى المنشور الثلاثي الزوايا المغلق للمعقدات $[NbF_7]^{2-}$, $[Mo(CNR)_7]^{2+}$.

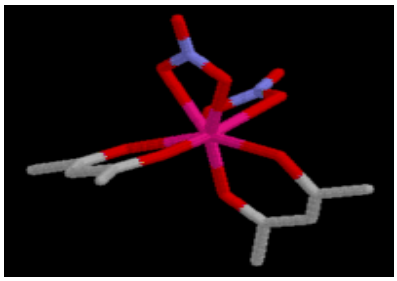
عدد التناسق Coordination Number (8) :

تنتظم فيه الليكاندات حول الذرة المركزية وتاخذ ثلاثة احتمالات(يأخذ شكلاً هندسياً على هيئة)



منشور مربع منعكس Square antiprizim، المكعب Cube , الشكل ذو ألاثني عشر وجه Dodecahedron

منشور مربع منعكس - يمكن الحصول عليه من دوران وجه واحد من المكعب بمقدار 45 درجة بالنسبة للوجه المقابل يأخذ شكلاً هندسياً على هيئة منشور مربع منعكس بالنسبة للوجه المقابل وكذلك الشكل ذو ألاثني عشر وجه. هذين الشكلين لهما نفس الطاقة كما في حالة ثماني السيانيد مع التنكستن والمولبدينيوم $[Mo(CN)_8]^3$ $[W(CN)_8]^{3-}$ وهو الشكل المنتظم لعدد 8 ولا يوجد في المعقدات وإنما في الشبكات البلورية مثل (كلوريد السيزيوم) Cube المكعب $Zr(acac)_2(NO_3)_2$ مثل Dodecahedron منشور مقلوب المربع ويكون ذو أثنى عشر وجها .



عدد التناسق (9) Coordination Number :

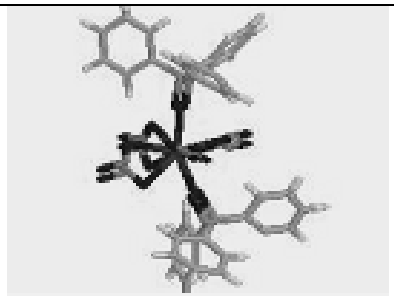
تتخذ 6 من الليكاند لتشكل موشور مثلثي وتتوسط الليكاندات الثلاثة المتبقية الاوجة ألمستطيله للموشور

Three-face centred trigonal prism (D3h) و مثل Hydrated salts of the lanthanide ويكثر في أملاح اللانثانات المتميهه $[Eu(H_2O)_9]^{3+}$

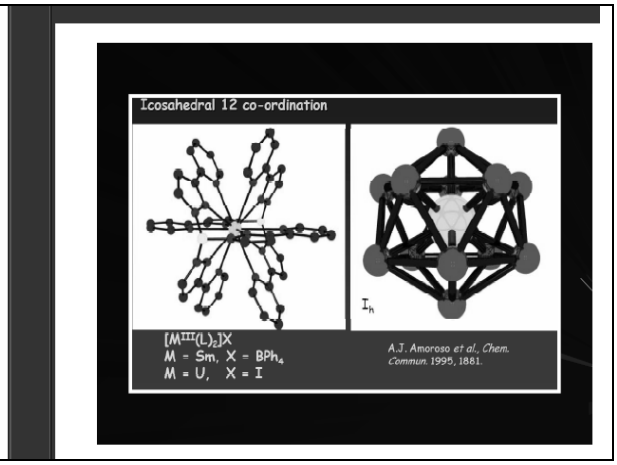
عدد التناسق (10) Coordination Number:

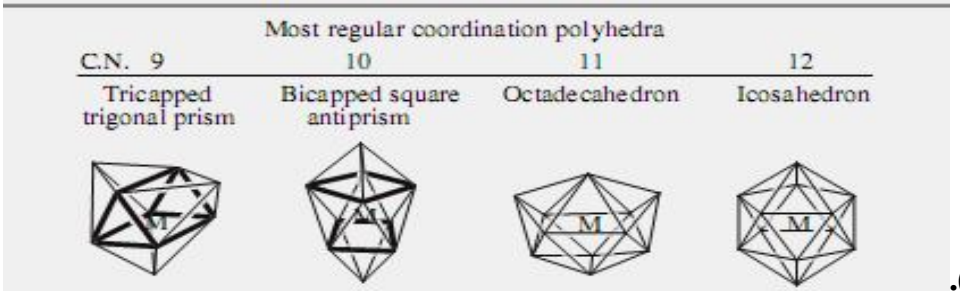
يكثر في معقدات اللانثانات والاكتينات - Bicapped square antiprism (D4d)

عدد التناسق (12) Coordination Number: يكثر في معقدات اللانثانات والاكتينات مثل



Ceric ammonium nitrate - $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$

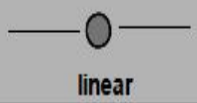
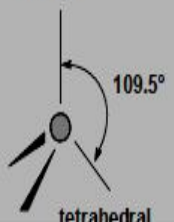
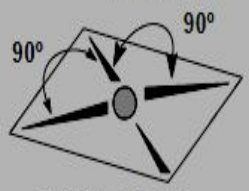
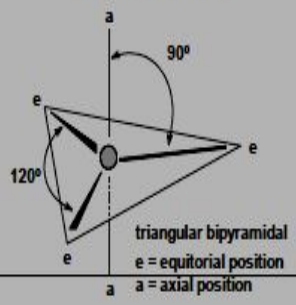
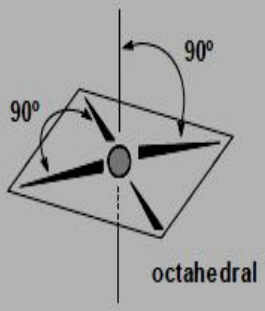




أعداد تناسق (9-12).

والجدول (2-2) أمثلة لأشكال هندسية لأعداد تناسق مختلفة

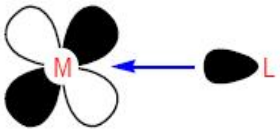
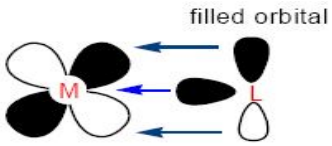
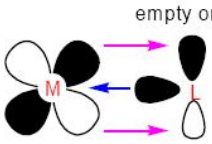
Geometries of Various Coordination Numbers

CN	Geometry	Hybridization (nonmetals)	Hybridization (transition metals)	Examples (transition metals)
2	 linear	sp (BeH_2)	sp	$[Ag(NH_3)_2]^+$ $[Cu(CN)_2]^-$
4	 tetrahedral	sp^3 (CH_4)	sp^3	$[Zn(CN)_4]^{-2}$ $[Cd(NH_3)_4]^{+2}$ $[FeCl_4]^-$ $[Co(Br)_4]^{-2}$
4	 square planar	sp^3d^2 (XeF_4)	dsp^2	$[Pd(CO)_4]^{+2}$ $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ $[Ni(CN)_4]^{-2}$
5	 triangular bipyramidal e = equitorial position a = axial position	sp^3d (PCl_5)	d^3sp or dsp^3 or sp^3d	$[CuCl_5]^{-3}$ $[Fe(CO)_5]$ $[Mn(CO)_4NO]$ $[Ni(CN)_5]^{-3}$
6	 octahedral	sp^3d^2 (SF_6)	d^2sp^3 or sp^3d^2	$[PtCl_6]^{-2}$ $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ $[Fe(OH_2)_6]^{+2}$ $[Fe(CN)_6]^{-4}$ $[MoF_6]^-$ $[CoF_6]^{-3}$ $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ $[Mn(CN)_6]^{-4}$

(4-2) أنواع الليكاندات Types of Ligands

الليكاند هو ذرة أو جزيئه أو أيون فلزي . تسلك سلوك كقواعد لويس (والناتجة من وهب donor زوج الكتروني) من قبل الليكاندات المملوءة إلى اوربتالات الفلز المهجنة الفارغة بحيث تودي إلى تكون الكثافة الالكترونية على الذرة المركزية مما يودي إلى عدم استقرارية المعقد وبذا تتكون أصرة سكما ولو كان فرضا الليكاند N_2،CN، NO، CO ,فيعطي الزوج الالكتروني Non bonding أما إذا كان اثيلين فيعطي أصرة من نوع بآي. والجدول (2-3) يبين طبيعة الليكاندات Nature of Ligands

الجدول (2-3) يبين طبيعة الليكاندات Nature of Ligands

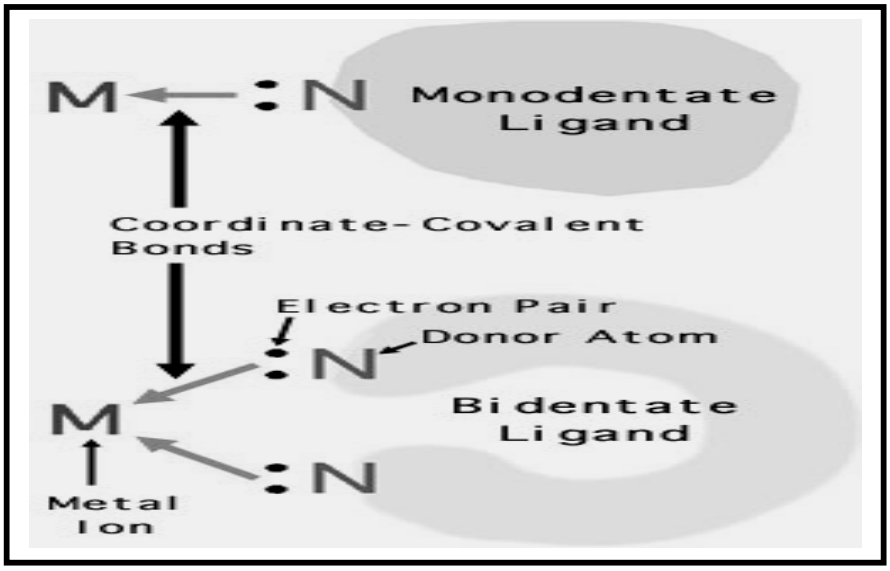
σ-donor	مثال (-H, -CH_3, -NH_3)	
π-donor	مثال (-NR_2, -OH, -Cl)	
π-acceptor	مثال (CO, NO^+, CN^-)	

كما يتضح أن الليكاندات سالبة Anionic ligands ومتعادلة Neutral ligands وموجبة Cationic ligands وكما مبين ادناه :

- Neutral ligands: e.g.'s NH_3, C_6H_5N, PPh_3, OH_2, CO (bonds though C), en
- Anionic ligands: e.g.'s halogen$^-$, OH^-, H^-, NCS^-, O^{2-}, CN^-
- Cationic ligands (rarer): e.g.'s NO^+ (bonds through N), H^+ (occasionally)

أمثله:

monodentate = 1 ليكاند أحادي السن
bidentate = 2 ليكاند ثنائي السن
tetradentate = 4 ليكاند رباعي السن
hexadentate = 6 ليكاند سداسي السن
متعددة السن (polydentate = 2 or more donor atoms)

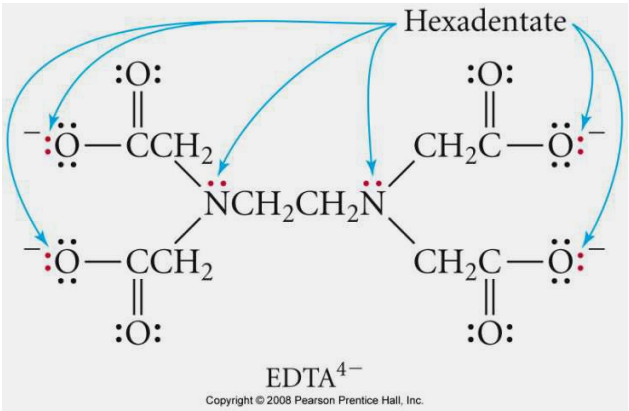


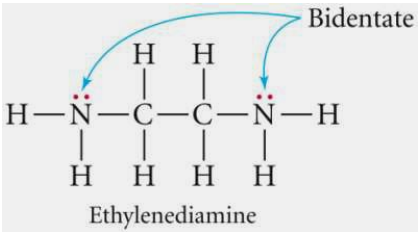
أ- ليكاندات أحادية السن monodentate ligands

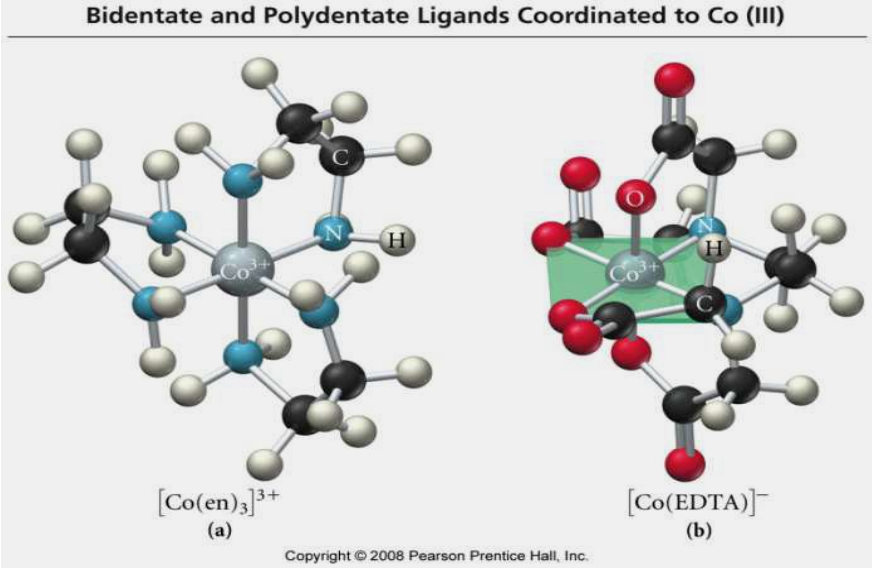
أي الليكاندات التي تشارك في تكوين رابطة تناسقية واحدة مع الذرة أو الأيون الفلزي بمنح زوج واحد من الإلكترونات ، وقد تكون أيون سالب مثل الكلوريد (Cl^-) وأيون النيتريت (NO_2^-) وأيون الفلوريد (F^-) أو مجموعة ذرية متعادلة وتحمل زوج من الإلكترونات الحرة مثل الماء (H_2O:) والأمونيا NH_3: و $P(CH_3)_3$ أي تحتوي على جهة تناسقية (مركز تناسقي) واحدة للإرتباط مع الذرات الفلزية عند تكون المعقدات الفلزية.

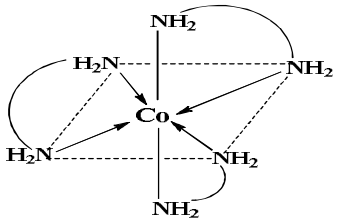
ب- ليكاندات متعددة السن Polydentate Ligands

يمكن تعريف الليكندات متعددة السن بأنها ليكندات لديها مجموعة ذرة واهبة من ذرتين أو أكثر . وهي عبارة عن مجاميع عديدة يحتوي على العديد من أزواج الإلكترونات الحرة ، لها المقدرة على تكوين أكثر من أصرة تناسقية واحدة. فإذا كانت أزواج الإلكترونات الحرة منفصلة بمسافة كافية لتكوين الروابط مع الذرة أو الأيون المركزي فإن الليكاند يسمى "ليكاند مخلبي" مثل إثيلين ثنائي أمين en وهو ليكاند ثنائي السن . لهذا تتكون أصرتان تناسقيتان مع اللأيون المركزي ، وبسبب الشكل الهنسي للجزئ تتكون أصرتان مع الذرة الفلزية ليكون حلقة خماسية وبالمثل بروبيلين ثنائي أمين لتكون حلقة سداسية مستقرة. وكما مبين في الأمثلة الآتية: إثيلين ثنائي أمين en و EDTA a Polydentate Ligandومعقداتهما،







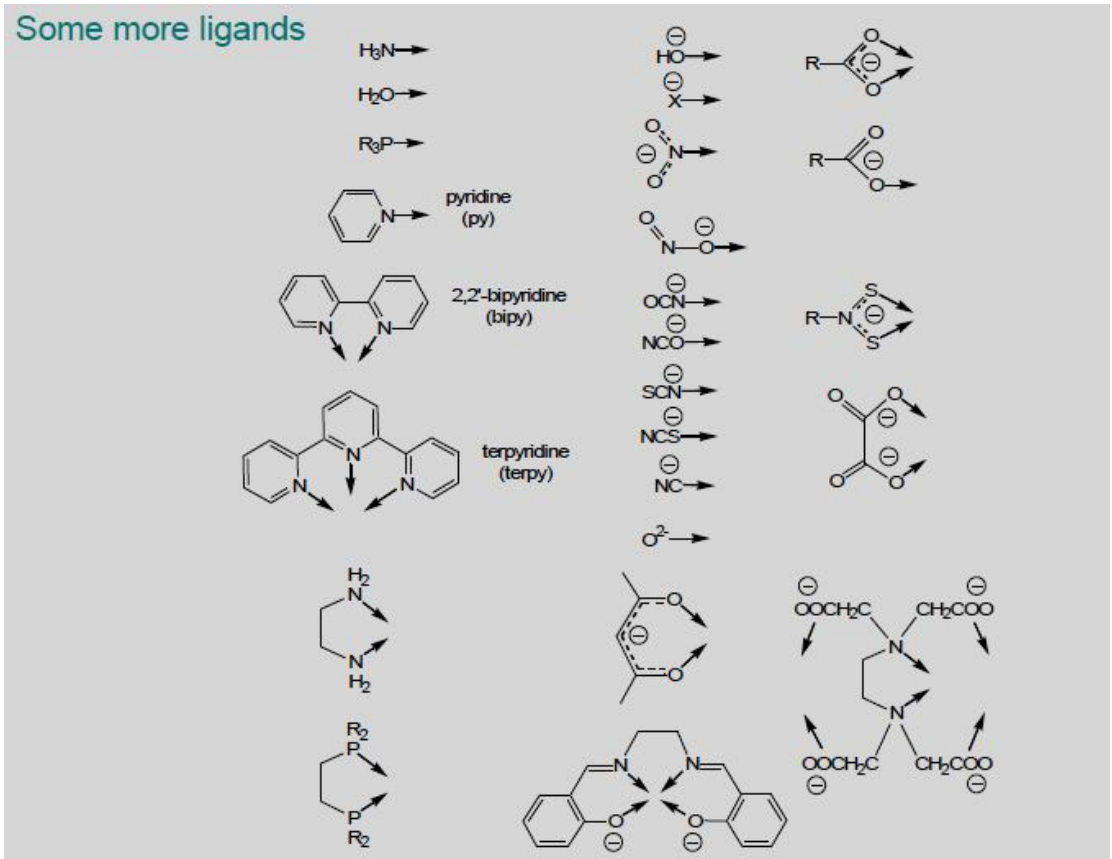


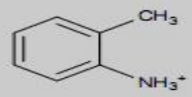
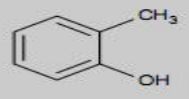
تصنيف الليكاندات متعددة السن Classification of polydentates :

1- ليكاند عن طريق مجموعتين أو ذرتين ويسمى (ثنائي السن bidentate ligand -- 2,2' , (dppe) , bipyridine (bipy), ethylenediamine (en), diphenylphosphinoethane, acetylacetonate (acac), and oxalate (ox):

وهناك ليكاندات مشهورة ترتبط عن طريق الأوكسجين وتفضل الاتحاد مع عناصر اللانثانات أكثر من بقية الايونات وكما مبين في الجدول (2-4) أمثلة لليكاندات أحادية ومتعددة السن (المخلب) , وليكاندات ثنائية السن bidentate ligand.

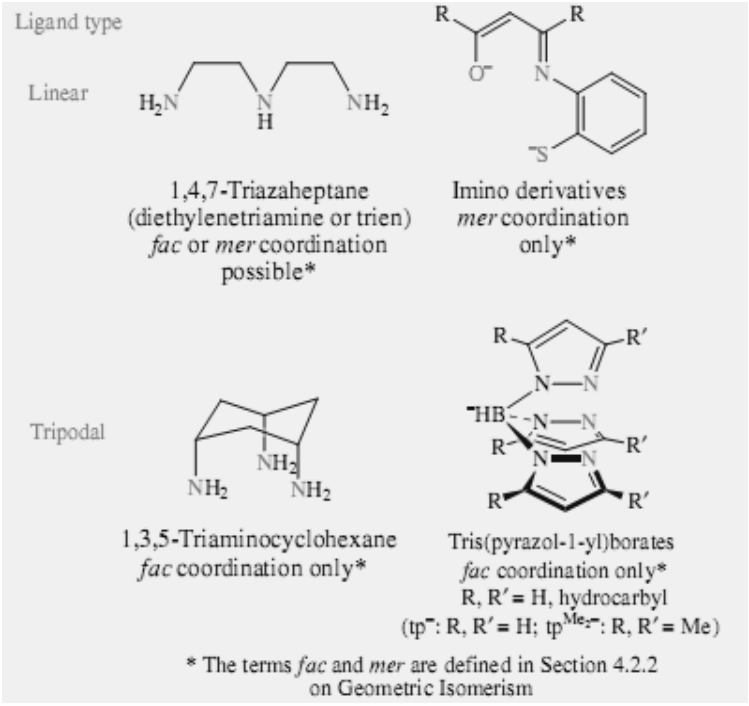
الجدول (2-4) أمثلة لليكاندات أحادية ومتعددة السن (المخلب)

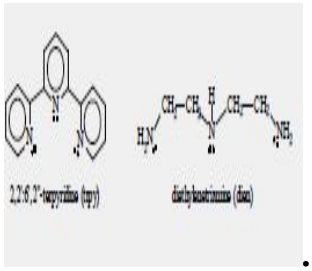


maleic acid	HOOC COOH	1.910 6.332
malic acid	HOOCCH$_2$C(OH)CHCOOH	3.459 (COOH) 5.097 (COOH)
malonic acid	HOOCCH$_2$COOH	2.847 5.696
methionine	COOH CHCH$_2$CH$_2$SCH$_3$ NH$_3^+$	2.20 (COOH); (μ = 0.1 M) 9.05 (NH$_3$); (μ = 0.1 M)
methylamine	CH$_3$NH$_3^+$	10.64
2-methylaniline		4.447
4-methylaniline		5.084
2-methylphenol		10.28
4-methylphenol		10.26

2- ليكاند عن طريق 3 مجاميع ويسمى ثلاثي السن Tridentates

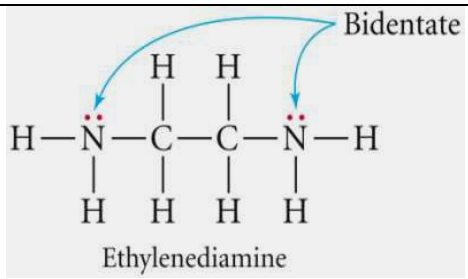
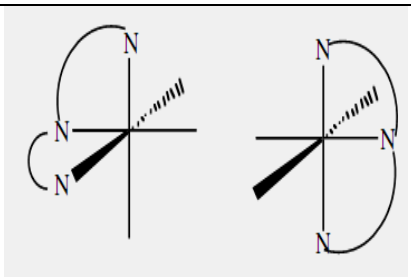
تكون هذه ا ليكاندات حلقتين عندما ترتبط بأيون واحد من الفلز وهذا يؤدي إلى إعطاء شكل محدد للمتراكب عادة يكون شكل خماسي الحلقة و من أمثلة ذلك :(diethylenetriamime) (dien) (NH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2) وثلاثي البيريدين (Terpyridene) (terpy) (يرتبطان عن طريق ذرات النيتروجين المانحة للالكترونات) وكما مبين.





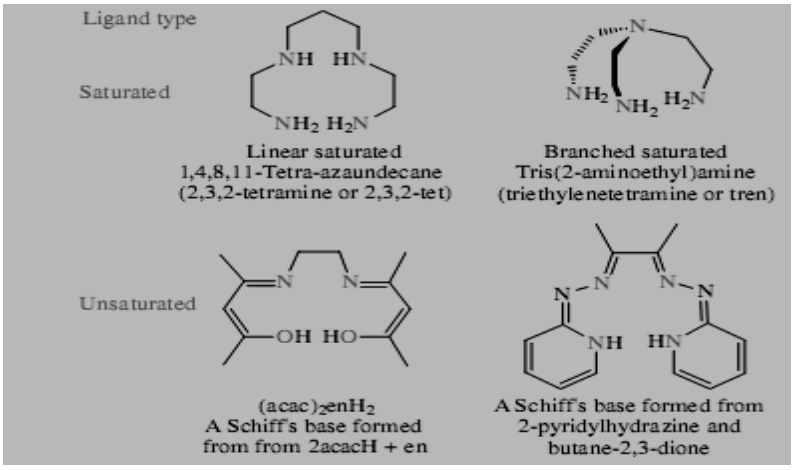
.

س- ارسم طريقة ارتباط (en) =$H_2NCH_2CH_2NH_2$ و(dien) في معقدات ثماني السطوح ثنائي الإيثلين ثلاثي الأمين (diethylenetriamime) (dien) NH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2

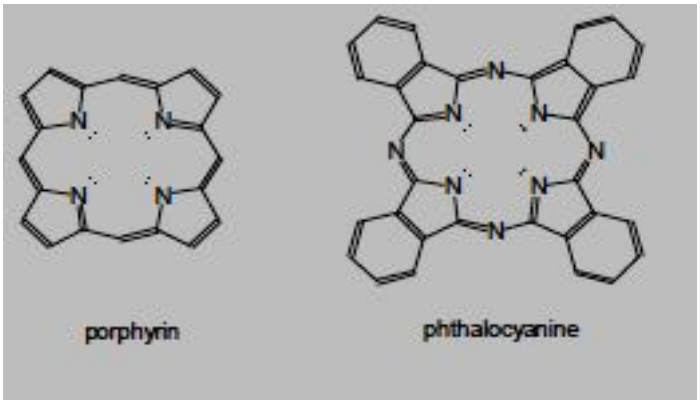
 **الاثلين ثنائي امين (ثنائي السن)**	 **(dien)في معقدات ثماني السطوح**

3- ليكاندات رباعية السن Tetradentates

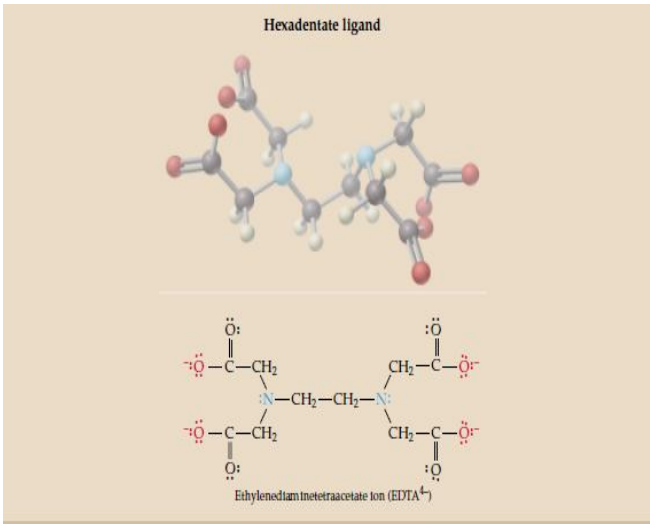
تقوم هذه اليكندات بتكوين ثلاثة أو أربعة حلقات عند ارتباطها بأيون الفلز و من أمثلة ذلك ثلاثي الإيثيلين رباعي الأمينtriethylenetetramine NH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2 وغيرها وكما مبين:



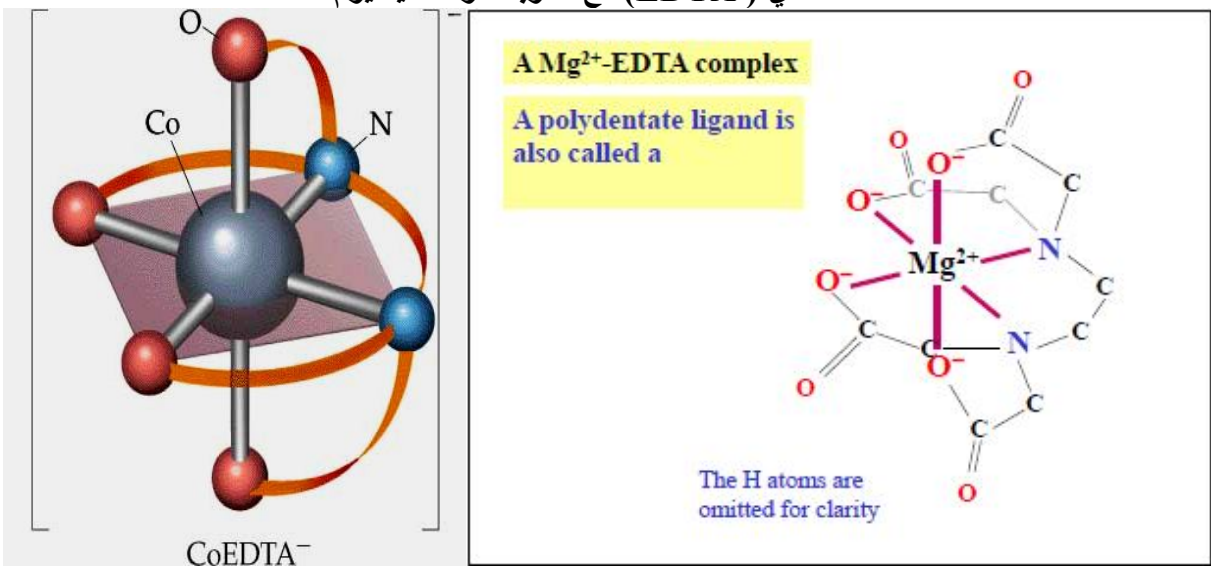
ويمكن تصنيف الليكاندات رباعية السن أيضا بحلقية عيانية مستوية Planar macrocyclic مثل البورفرين Porphyrin وفثالوسايانين



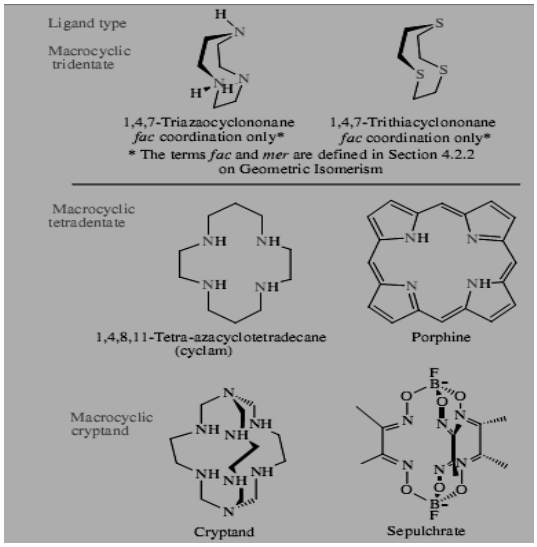
ليكاندات خماسية Pentadentate وسداسية Hexadentate ligands مثل (EDTA) Ethylenediamineteraacetic acid(سداسي السن)



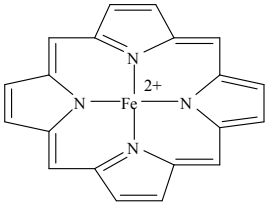
معقدي (EDTA) مع الكوبلت والمغنيسيوم



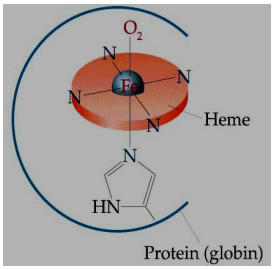
هناك مركبات معروفة يدخل في تكوينها البورفرين مثل ;Hemoglobin, Cytochromes (Fe-porphyrins) (Chlorophyll (Mg-porphyrin) وهناك ليكاندات متعددة السن Polydentate تكون حلقية عيانية او كربتندات وقد تكون مشبعة او غير مشبعة وكما في الامثلة المختلفة:



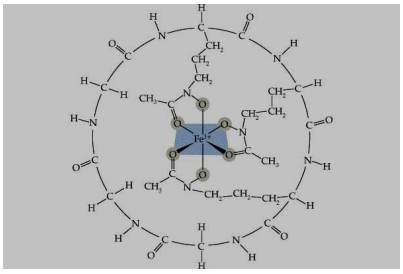
Metalloporphyrin مثال



Oxymyoglobin and Oxyhemoglobin



Coordination Environment of Fe^{2+} in Oxymyoglobin and Oxyhemoglobin



Ferrichrome (Involved in Fe transport in bacteria)

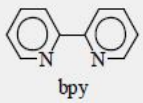
وفي الجدول (2-5) أهم الليكاندات الشائعة (أسمائها النظامية حسب IUPAC ومختصراتها)

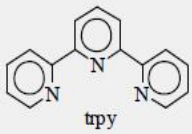
Some Common Ligands

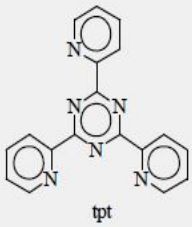
Common name	IUPAC name	Abbreviation
fluoro, F^-	fluoro	F^-
chloro,Cl^-	chloro	Cl^-
bromo, Br^-	bromo	Br^-
iodo, I^-	iodo	I^-
cyano, CN^-	cyano	CN^-
thiocyano, SCN^-	thiocyanato-S (S-bonded)	SCN^-
isothiocyano, NCS^-	thiocyanato-N (N-bondcd)	NCS^-
hydroxo, OH^-	hydroxo	OH^-
aqua, H_2O	aqua	H_2O
carbonyl, CO	carbonyl	CO
thiocarbonyl, CS	thiocarbonyl	CS
nitrosyl, NO^+	nitrosyl	NO^+
nitro, NO_2^-	nitrito-N (N-bonded)	NO_2^-
nitrito, ONO^-	nitrito-O (O-bonded)	ONO^-
phosphine, PR_3	phosphane	PR_3
pyridine, C_5H_5N	pyridine	py
ammine, NH_3	ammine	NH_3
cthylenediamine, $NH_2\ CH_2\ CH_2\ NH_2$	1,2-ethanediamine (1,4,7-triazaheptane)	en
diethylinetriamine, $NH_2\ C_2H_4NHC_2H_4NH_2$	2,2'-diaminodiethylamine	dien
triethylenetetramine, $NH_2\ C_2H_4NHC_2H_4NHC_2H_4NH_2$	1,4,7,10-tetraazadecane	trien
β, β',β''-triaminotriethylamine $N(C_2H_4NH_2)_3$	β, β',β''-tris(2-aminoethyl)amine	tren

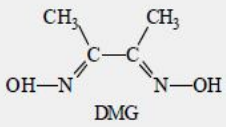
تتمة للجدول(2-4)

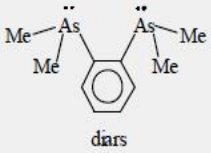
Common name	IUPAC name	Abbreviation
acetylacetonato, $CH_3COCHCOCH_3^-$	2,4-pentanediono	acac
2,2'-bipyridine, $C_5H_4N-C_5H_4N$	2,2'-bipyridyl	bpy, bipy
1,10-phenanthroline, $C_{12}H_8N_2$	1,10-diaminophenanthrene	phen
2, 2':6', 2"-terpyridine		trpy, tpy
dialkyldithiocarbamate, $S_2CNR_2^-$	dialkylcarbamodithioate	dtc
1,2-bis(diphenylphosphino)cthane, $Ph_2PC_2H_4PPh_2$	1,2-ethanediylbis(diphenylphosphane)	dppe
o-phenylenebis(dimethylarsine), $C_6H_4(As(CH_3)_2)_2$	1,2-phenylenebis(dimethylarsane)	diars
dimethylglyoxime	butanediene dioxime	DMG
ethylenediaminetetraacetate	1,2-ethanediyl(dinitrilo)tetraacetate	EDTA

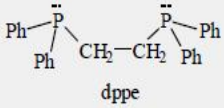


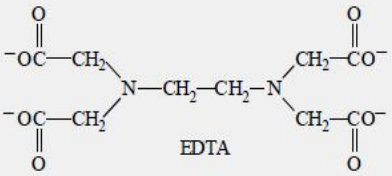


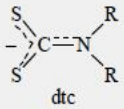


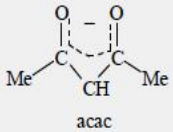




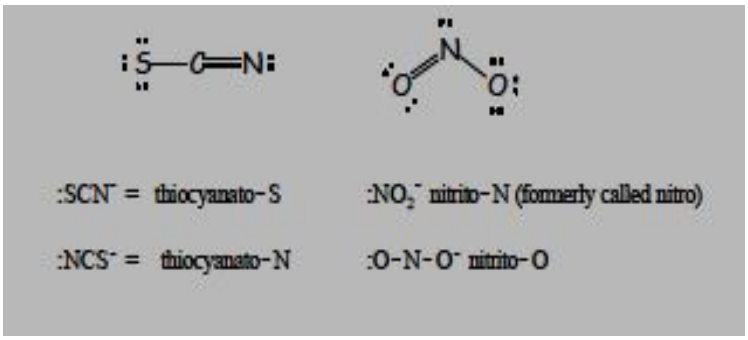








3- ليكاندات من نوع Ambidentate ligands الليكاندات التي لها القابلية على التاصر من ذرتين مختلفتين واشهرمثال لها ايون الثايوسيانات thiocyanate anion (التناسق من خلال ذرتي S او N) وكما مبين ادناه :



الليكاندات الجسرية: تحت ظروف معينة ترتبط الليكاندات التي تحتوي على أكثر من زوج إلكتروني واحد بإثنتين أو أكثر من الذرات الفلزية لتعطي مركبات معقدة متعددة المركز. ومن بين الليكاندات الجسرية أيونات أحادية الذرة مثل الهاليدات أو أيونات سالبة بسيطة تكون فيها المجموعة الجسرية ذرة منفردة مثل الأيونات السالبة (S, O)) والمجموعة السادسة (P , N) لعناصر المجموعة الخامسة .