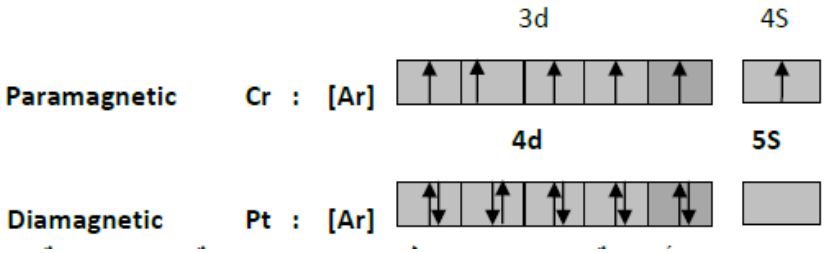
الصفات المغناطيسية للعناصر الأنتقالية

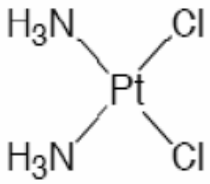
بصورة مبسطة تصنف المواد إلى بارا مغناطيسية وهي المواد التي تنجذب نحو المجال المغناطيسي وسبب ذلك هو امتلاك هذه المواد الكترونات منفردة حيث تعمل هذه الالكترونات بمثابة مغانط صغيرة ،بالاضافة إلى المواد الدايا مغناطيسية التي تكون جميع الكتروناتها مزدوجة كما في الأمثلة أدناه



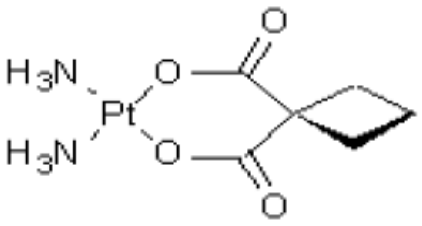
تكوين المركبات المعقدة

تكون الفلزات الأنتقالية مركبات معقدة ذات خصائص طيفية و مغناطيسية مهمة وكثير من هذه المركبات مكونة ضرورية في الأنظمة البيولوجية الهيموكلوبين (معقد الحديد Fe) واالمركبات مضادات مرض السرطان (cisplatin –carboplatin) كما مبين أدناه :

Anti-cancer compounds:



cis-platin



carboplatin
*cis*diammine(1,1-cyclobutane-dicarboxylato)platinum(II)

وقد يتبادر للذهن أن كل مركب مكون من عدة عناصر يعتبر مركبا معقدا مثل الشب أو ملح موهر (Mohr's Salt) وهذه أملاح مزدوجة(Double salts) و ليست مركبات معقدة . لذا يجب معرفة المركبات المعقدة لكي يتسنى لنا دراستها وتمييزها بالشكل الصحيح.

- **الملح المزدوج** : وهو مركب إضافة مستقر يعطي عند ذوبانه بالماء جميع الايونات المكونة له بحيث يحتفظ كل ايون بصفاته الخاصة . مثل ملح مور $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4$

$$FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2Fe(SO_4)_2$$

يعطي كشفا لجميع أيوناته

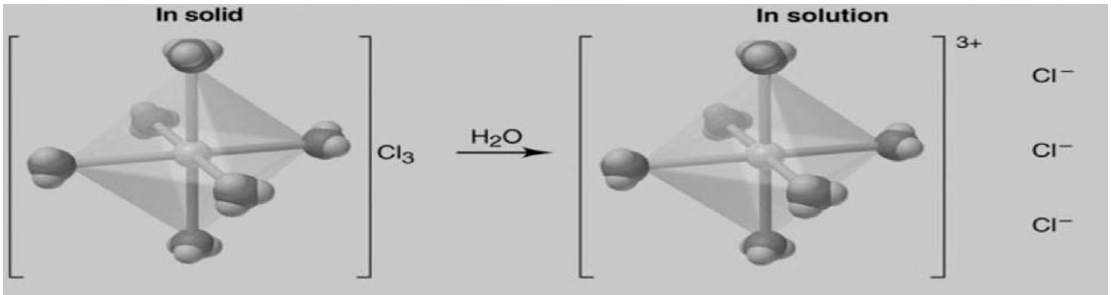
- **المركب التناسقي :** وهو مركب مستقر لا يعطي عند ذوبانه بالماء جميع الايونات

المكونة له . مثل $K_3[Fe(CN)_6]$

$$K_3[Fe(CN)_6] \xrightarrow{H_2O} 3K + [Fe(CN)_6]$$

يعطي كشفا لأيون K^+ فقط

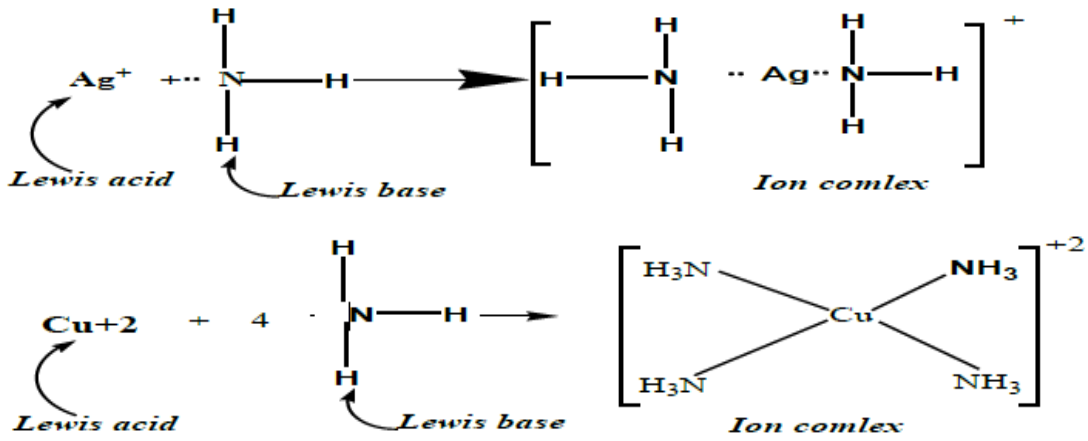
وكذلك المعقد $[CO(NH_3)_6]Cl_3$ عند ذوبانه لا يعطي أيون Co(III) المجرد و جزيئات الامونيا ولكنه يعطي الايون $[CO(NH_3)_6]^{+3}$



واستنادا إلى نظرية لوري Lowry يمكن للآصرة التناسقية(وبالتالي المركب المعقد) أن تتكون بين أي ذرة أو أيون يستطيع يتقبل زوجا من الالكترونات (acceptor) والذي يعد حامضا حسب مفهوم لويس (Lewis Acid) ، واية ذرة او ايون يستطيع ان يوفر هذا الزوج الالكتروني (donor) والذي يعد قاعدة لويس (Lewis Base) (الليكاندات) وهي الجزيئات او الأيونات المحيطة بأيون الفلز المركزي والتي قد تمثل جزيئة متعادلة مثل NH_3 ، H_2O ، CO او جزءا من ايون مثل $NH_2CH_2COO^-$ ، $CO3^{2-}$ ، Cl^- واستنادا الى حاصل مجموع الشحنات للمركب المعقد فأن المعقد الناتج قد يكون

- أيونا موجبا (معقد كاتيوني cationic complex) مثل $[Co(NH_3)_6]Cl_3$
- أيونا سالبا (معقد انيوني anionic complex) مثل $k_3[Cr(C_2O_4)_3]$
- معقد غير الكتروليتي اي غير مشحون (يحمل الشحنة صفر) مثل $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

ويمكن تمثيل تفاعل حوامض وقواعد لويس في تكوين المركبات المعقدة كما في التفاعلات التالية :-



Lewis acid = metal = center of coordination

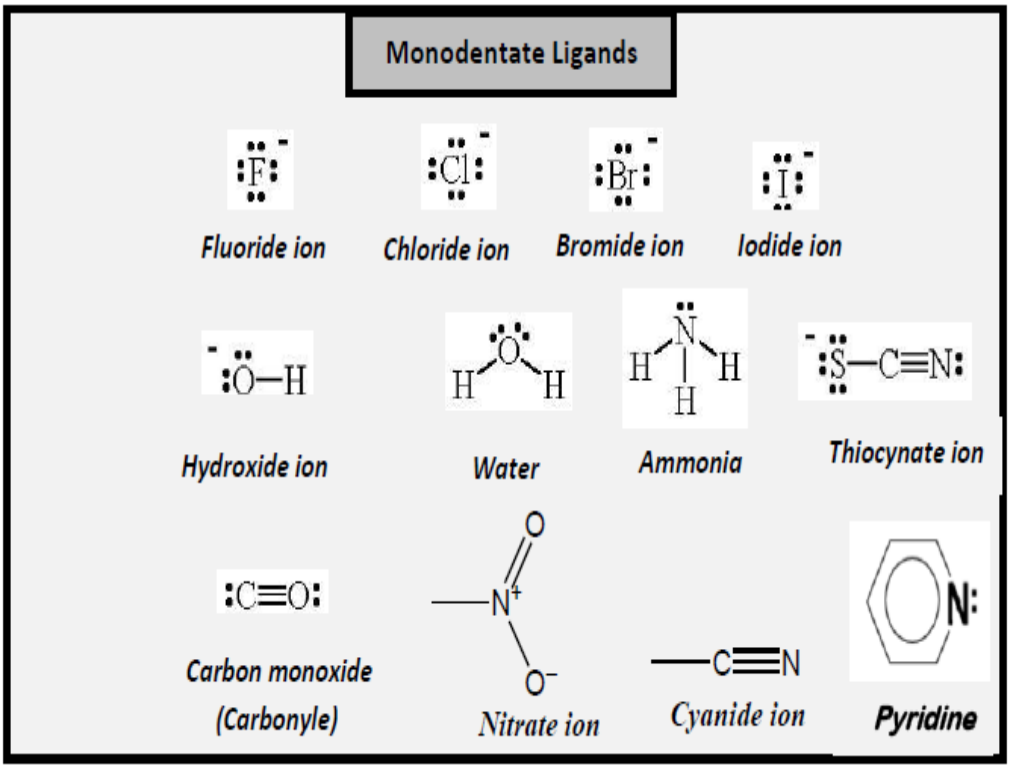
Lewis base = ligand / molecules or ions covalently bonded to metal in complex

وتصنف الليكاندات كقواعد لويس لأنها تشترك مع ذرات الفلزات بالمزدوجات الالكترونية

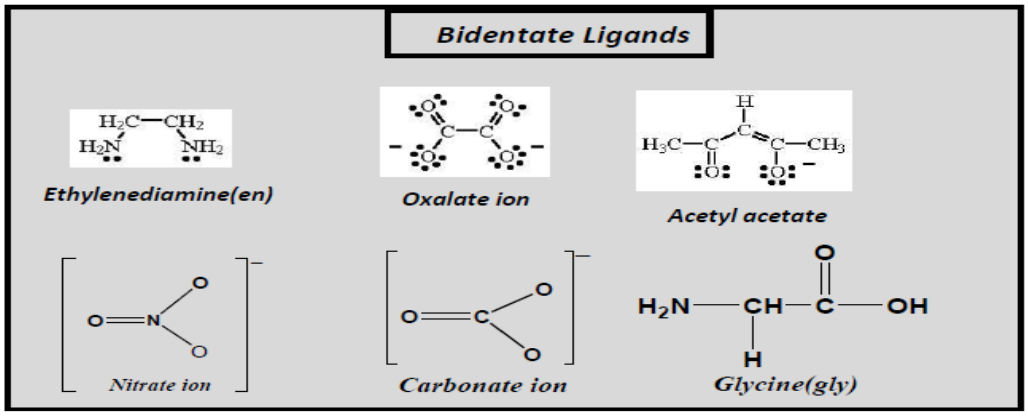
- **المعقد التناسقي:** هو المركب الناتج من اتحاد الايون المركزي مع عدد من الليكاندات بواسطة اواصر تناسقية
- **الاصرة التناسقية :** هي الاصرة المتكونة نتيجة لأشراك مزدوج الكتروني لذرة غير مشتركة في التفاعل مع ذرة تمتلك اوربيتال فارغ متهيئ لستقباله
- **الذرة المانحة :** وهي ذرة تمتلك مزدوج الكتروني لمنحه للايون المركزي ويكون موقعها ضمن الليكاند وتتصل مباشرة بالفلز المركزي
- **عدد التناسق :** هو عدد الجزيئات او الايونات (الليكاندات) التي ترتبط بالأيون المركزي في عدد المخالب التي يملكها الليكاند اي انه يساوي عدد الاواصر التناسقية واكثر عدد تناسق هي (2 ، 4 ، 6) واما اعداد التناسق الفردية فهي نادرة
- **الايون المعقد :** هو صنف مشحون بشحنة سالبة او موجبة ويحتوي على ذرة فلز مركزية وعدد مناسب من الليكاندات تحيط بها وقد تكون الذرة المركزية متعادلة او لها عدد تأكسد موجب او سالب اما الليكاندات فقد تكون جزيئات متعادلة او سالبة الشحنة عموما او الاثنين
- **الكرة التناسقية :** (**Coordination Sphere**) هي الايون الفلزي المركزي والليكاندات المحيطة بها

- الايون المركزي : هو ذرة مركزية مستقبلة للمزدوجات الالكترونية الممنوحة من الليكاند وترتبط به بآصرة تناسقية
- **الليكاند وانوعه :**

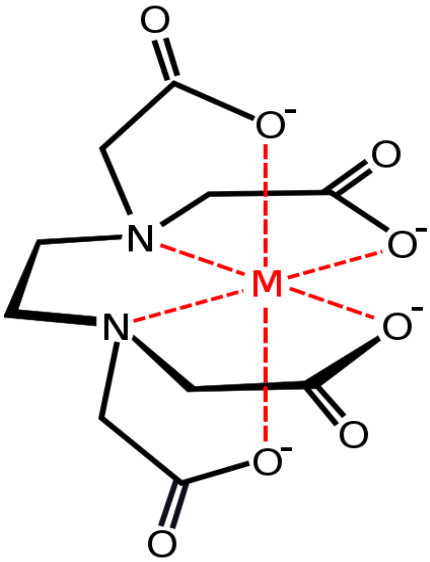
يمكن تعريف الليكاند بأنه أي ذرة أو أيون أو جزيء يستطيع أن يلعب دور المانح في تكوين آصرة تناسقية واحدة أو أكثر ، وتقدم أغلب الليكاندات زوجا الكترونيا قابلا للارتباط بآصرة سكما مع الذرة المركزية ، وهنا ك بعض الليكاندات التي تستخدم الكتروناتπ في الارتباط مثل C_6H_6 ، C_2H_4 وتسمى الليكاندات التي تتضمن ذرة واحدة قابلة للارتباط مع الذرة المركزية للفلز **بالليكاندات احادية السن** **(monodentate ligands)** كما في الأمثلة التالية :

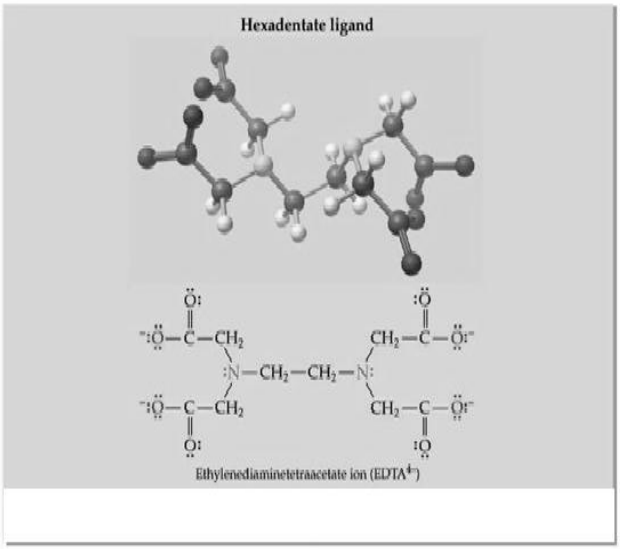


وهناك العديد من الأيونات أو الجزيئات التي لها القدرة على الأرتباط بأيون الفلز عبر أكثر من ذرة مساهمة واحدة أي أذا احتوت الجزيئة أو الأيون على ذرتين قادرتين على الارتباط بأيون الفلز المركزي بأنها **ليكاندات ثنائية السن** **(Bidentate ligands)** كما في الأمثلة التالية :



أما المجاميع التي تحتوي على ثلاثة أو أربعة و أحيانا أكثر من ذلك من الذرات القادرة على المساهمة في ترابط تناسقي التي تسمى **بالليكاندات متعددة السن Multidentate** (**Ligands**) وكمثال على ذلك ليكاند حامض الخليك اثيلين ثنائي الأمين (EDTA) .



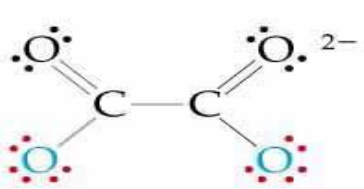


EDTA(Ethylediamine tetraacetic acid)bounded Co+3 by six donors in [CoEDTA]

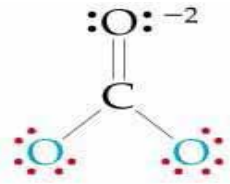
فالذرات الستة القادرة على الارتباط التناسقي التي يتضمنها الليكاند ترتبط بشدة بأيونات الفلزات ،لذلك نجد إن لهذا الليكاند استعمالات كثيرة ومهمة جدا.

اما **الليكاندات الكليتية (Chelating ligands)** فهي الليكاندات التي تحتوي على مجموعتين وظيفيتين أو أكثر قادرة على وهب زوج من الالكترونات التي قد تهبها مجاميع متناسقة قاعدية مثل مجموعة الامينNH_2: أو مجموعات حامضية فقدت بروتوناتها ونذكر من هذه المجاميع

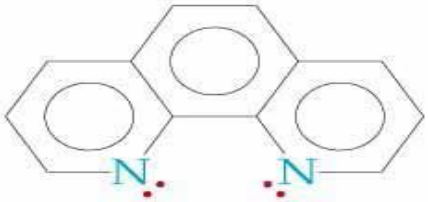
(–NHO, –SO3H, –COOH) بحيث ترتبط في موقعين أو أكثر في آن واحد مع نفس الأيون الفلزي مكونة حلقة أو أكثر ، كما وتعد الليكاندات الثنائية ابسط وأشهر الليكاندات الكيليتية كما في الأمثلة التالية :



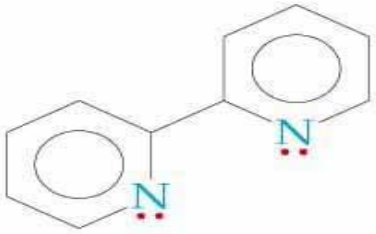
Oxalate ion



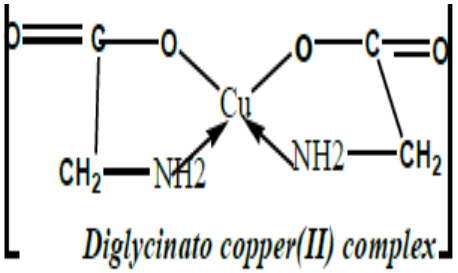
Carbonate ion



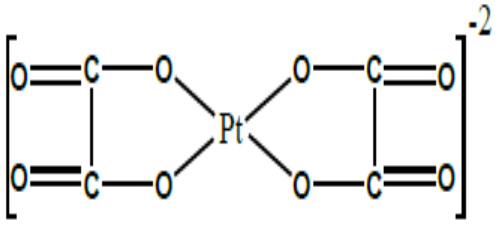
Ortho-phenanthroline
(*o*-phen)



Bipyridine
(bipy)

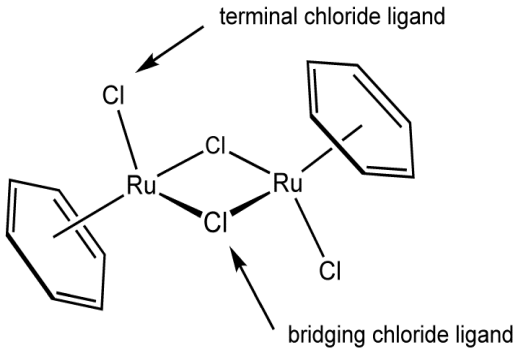


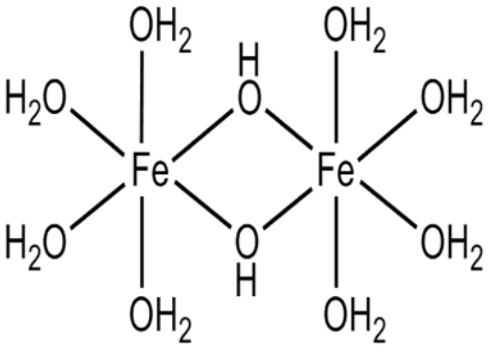
Diglycinato copper(II) complex



Bis(oxalato)platinate(IV)ion

ولابد من الاشارة الى بعض الليكاندات التي يمكن أن تشغل في نفس التركيب مواقع تناسقية في ذرتين مركزيتين وربما في ثلاث ذرات ، أي يمكنها أن تقوم بدور الجسر لتعطي مركبات معقدة متعددة المركز ، وليكاندات كهذه تسمى **بالليكاندات الجسرية (Bridge ligands)** وفي كثير من الحالات يكون الليكاند الجسري أحادي السن مثل الهاليدات، والليكاندات الحاوية على ذرة واحدة مانحة مثل OH^- ، NH_2^- كما في الأمثلة التالية:





أما الليكاندات التي تحتوي على أكثر من ذرة مانحة فتقوم غالبا بدور ليكاندات جسرية ثنائية السن ،مثل أيون الكبريتات SO_4^{-2} الذي يمكن أن يسلك سلوك مختلف كما في الشكل :