

رقم المحاضرة	الأولى
المرحلة	الثالثة
اسم المادة	اللاعضوية
اسم المحاضرة باللغة العربية	مقدمة في الكيمياء التناسقية
اسم المحاضرة باللغة الانكليزية	Introduction to coordination chemistry

هل بدأت معرفة المركبات التناسقية أو المعقدات باكتشاف المادة المعروفة بزرقة بروسيا (Prussian blue) والتي صيغتها الكيميائية  $\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$  في بداية القرن الثامن عشر؟ ، أم ترى بدأت باكتشاف المعقد ثلاثي كلوريد الكوبالت سداسي الأمونيا  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  عام 1798م . على أية حال البعض يعتبر أن هذا المركب الأخير هو بداية معرفه المعقدات والدخول فيه (S. M. Jorgensen) ، وكلاهما كان ضليعا في الكيمياء من الناحية التجريبية كما هو الحال من الناحية النظرية .

ومنذ اللحظة الأولى كانت المركبات التناسقية نوعاً من التحدي للكيميائيين ، لقد كانت مركبات غير عادية ، ومازالت في كثير من الحالات وليس من السهل تفسيرها بحسب النظريات المعروفة في حينها وقد تأكدت أهمية المركبات التناسقية ، ومن ثم دراستها حينما تبين أن الكلوروفيل مادة الحياة في عالم النبات وما هو إلا معقد للمغنيسيوم ثم ازداد الاقتناع والتأكد من أهمية كيمياء المعقدات حينما تبين مرة أخرى أن الهيموكلوبين شريان الحياة في عالم الإنسان والحيوان الذي يحمل الأوكسجين إلى كل خليه في الجسم وهو أحد المركبات التناسقية للحديد ، وهكذا فالمركبات التناسقية تلعب دوراً رئيسياً وحيوياً للغاية في النبات كما هو في الحيوان والإنسان لذلك كله فقد جذبت الكيمياء التناسقية إلى ساحتها الكثير من الكيميائيين الأفاضل .  
هو وارنر (A. Werner) يحصل على جائزة نوبل في الكيمياء عام 1913 م عن جهوده في دراسة وتحضير وتفسير المركبات التناسقية ثم بعده بستين عاما حصل عالمان في الكيمياء العضوية مشاركة على جائزة نوبل في مجال المركبات الفلزية العضوية وهو فرع من الكيمياء التناسقية يهتم بالرابطة بين الفلز والكربون (M-C bond) كان ذلك عام 1973م ، والعالمان هما ولكنسن (G. Wilkinson) وفيشر (E. O. Fischer) عن أعمالهما على الفيروسين (Ferrocene) ثم عن الأعمال النظرية التي قام بها في مجال المركبات الفلزية العضوية ، وفي 1983 م حصل هنري توب (H. Taube) على جائزة نوبل عن دراساته حول آلية التفاعلات غير العضوية ، ثم أخيرا وفي عام 1987 م حصل جان لين (Jean Lehn) على جائزة نوبل عن دراساته حول المركبات المعروفة بـ (فوق الجزيئات) (Supramolecules) . وهي تجميع لمركبات تناسقية من خلال روابط قد تكون هيدروجينية أو غيرها .

وكيمياء المركبات التناسقية أو المعقدات أصبحت متنوعة بقدر كبير فهي تدخل الكيمياء التحليلية وفي دراسة الحالة الصلبة للمواد وعلوم المواد والمواد الحفازة والبلمرات غير العضوية والأطياف في مجالات الأشعة تحت الحمراء والأطياف الالكترونية والدراسات المغناطيسية ، كما أنها من المعين الذي لا ينضب في كل ما هو جديد في الكيمياء التركيبية والأشعة السينية وفي المحاليل ، وهاهو ذا مجال الكيمياء الحيوية غير العضوية قد فتح أبوابه على مصراعيها مهتما بالمركبات التناسقية في الأنظمة الحية إلى آخر ذلك كله ، ولذلك فقد أصبحت كيمياء المركبات التناسقية عالماً بذاته يشمل الكثير من الموضوعات ومع كل معقد جديد هنالك دون شك تحديات جديدة ومعارف جديدة وثروة جديدة للمعرفة العلمية في شتى مجالاتها أخذاً وعتاءً .  
لقد تم تحضير عدد من المعقدات التي عرفت بأسماء الذين حضروها مثل ملح رينيكه (Reinecke's salt) والذي صيغته الكيميائية  $\text{Cr}(\text{SCN})_3 \cdot \text{NH}_4\text{SCN} \cdot 2\text{NH}_3$  وملح اردمان (Ardmann's salt) وصيغته

Co(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.KNO<sub>2</sub>.2NH<sub>3</sub> وملح زايس - (Zeise/s salt) وصيغته PtCl<sub>2</sub>.KCl.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> – أما الصيغ الكيميائية الحديثة لهذه المركبات فهي [Cr(NCS)<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] - NH<sub>4</sub> - [Co(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] - K[PtCl<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] على التوالي ، لكن الأمر الآن يختلف فمنذ أن بدأت النظريات في تفسير التركيبات والخواص المختلفة للمعقدات ومع استخدامات الأشعة السينية (X-rays) في تعيين التركيب المختلفة والمعقدة للمركبات التناسقية الشديدة التباين ، وظهر تقنيات جديدة يمكنها القيام بالقياسات العديدة حتى بالقرب من الصفر المطلق ، حدث ما يشبه الانفجار في التوسع في دراسة المركبات التناسقية من مختلف الوجوه والمعطيات والاتجاهات وأصبحت المختبرات المعنية بدراسة تلك المواد ، تحضيراً وقياسات وتفسيرات منتشرة على طول الكرة الأرضية حيثما توجد مختبرات تدرس الكيمياء غير العضوية أو التحليلية أو تلك المجالات التطبيقية للمركبات التناسقية. **قبل الدخول في تفاصيل نظريات التاصر الكيميائي للمركبات التناسقية سوف نلقى الضوء على كل أنواع الاواصر .**

## 2-1 الاواصر الكيميائية

تعرف الاصرة بأنها أقصر مسافة بين ذرتين في مركب . والذرات تسعى للإرتباط ببعضها لتكون في وضع أكثر استقرارا .  
أنواع الاواصر .

### 1- الاصرة الايونية :

تتكون هذه الاصرة عند انتقال الكترون واحد أو أكثر من غلاف تكافؤ ذرة ما إلى غلاف تكافؤ ذرة أخرى وبعد الإنتقال تسمى الذرة الأولى بالكاتيون وتحمل شحنة موجبة والذرة الأخرى تسمى الأنيون وتحمل شحنة سالبة .

وتتناسب قوة الاصرة الأيونية طرديا مع قوة التجاذب بين الأيونين الموجب والسالب ( الكاتيون والأنيون ) وعكسيا مع مربع المسافة بينهما . ويزداد احتمال تكوين الاصرة الأيونية كلما زاد الفرق في قيم الكهروسالبية بين الذرتين .

أمثلة : فلوريد الليثيوم , أكسيد الكالسيوم , أكسيد الليثيوم , فلوريد الكالسيوم

### خواص المركبات الأيونية

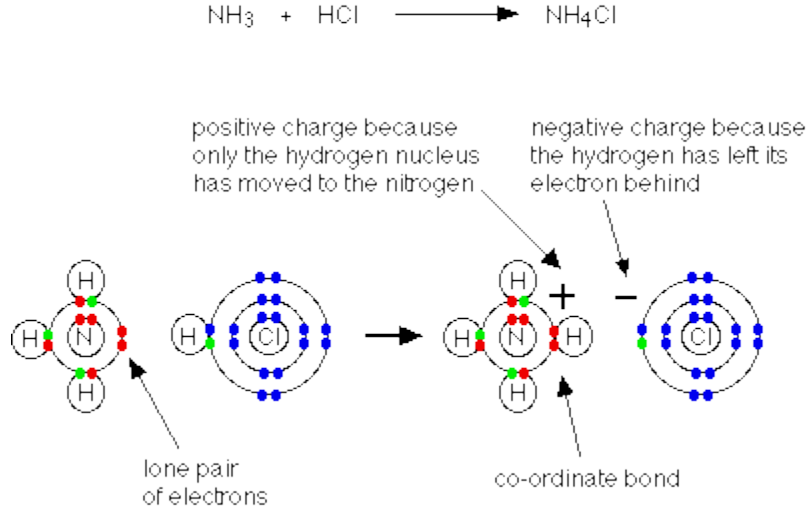
- 1- التوصيل الجيد للتيار الكهربائي
- 2- درجات انصهارها وجليانها عالية
- 3- تذوب في المذيبات القطبية
- 4- سريعة التفاعل

### 2- الاصرة التساهمية

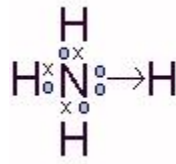
في الاصرة التساهمية كل ذرة تساهم بالكترون لتشكل زوجا الكترونيا ، وتسمى هذان الإلكترونان بالإلكترونات المشتركة . وقد أطلق على عملية الإندماج هذه اسم الاصرة التساهمية  
أمثلة : جزيء الفلور , جزيء الماء , جزيء ثاني أكسيد الكربون , جزيء الامونيا

### 3- الاصرة التناسقية (DATIVE COVALENT) BONDING

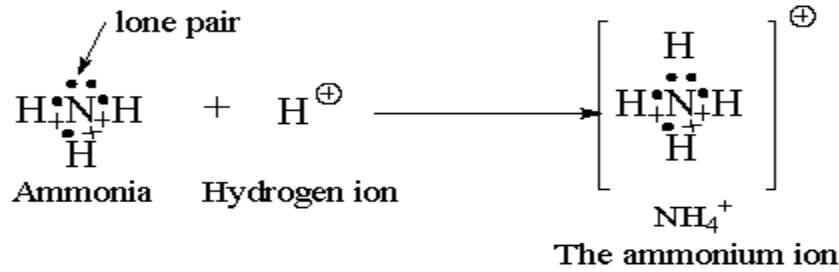
عبارة عن اصرة تساهمية تساهم فيها إحدى الذرتين بالزوج الالكتروني الرابط بينما يقتصر دور الذرة الأخرى على المساهمة بمجال فارغ.  
 مثال 1 : في تفاعل الامونيا مع كلوريد الهيدروجين لانتاج ملح كلوريد الامونيوم تتكون اصرة تناسقية بين ذرة النيتروجين في الامونيا وذرة الهيدروجين في كلوريد الهيدروجين .



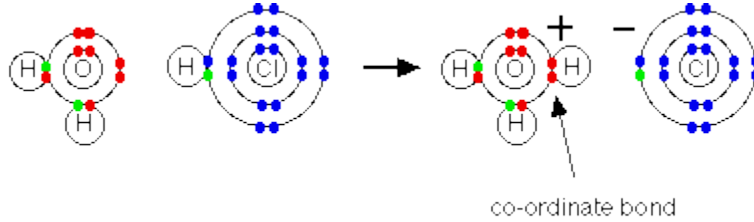
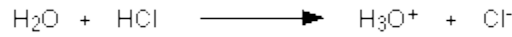
فالاصرة التناسقية تتكون بين ( ذرة مانحة ) تتكون عليها شحنة موجبة و ( ذرة مستقبلة ) تتكون عليها شحنة سالبة ويشار إلى الرابطة التناسقية عادةً بسهم يتجه من الذرة المانحة إلى الذرة المستقبلة .



وحقيقة ما حدث في التفاعل السابق هو ارتباط جزيء الامونيا بالبروتون ليتكون أيون الامونيوم.

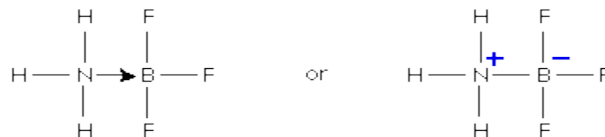
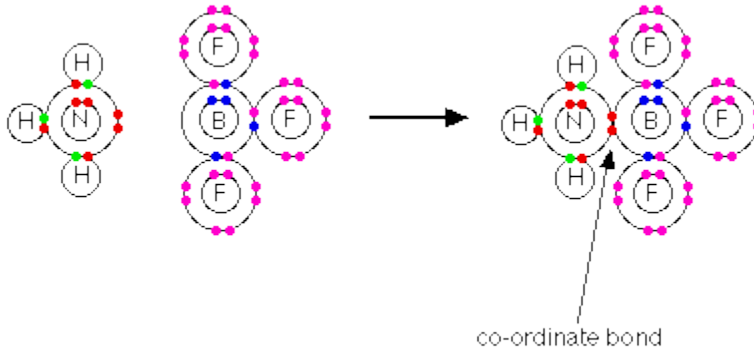
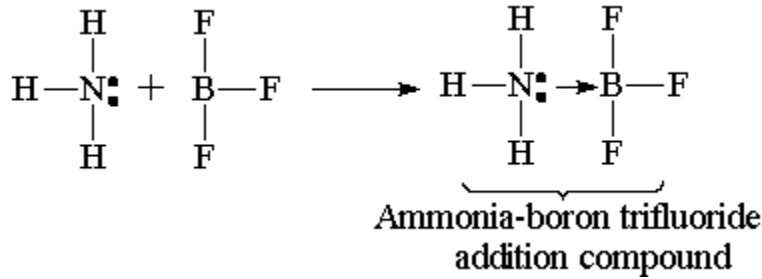


مثال 2 : عند إذابة غاز كلوريد الهيدروجين في الماء لتكوين حامض الهيدروكلوريك تتكون اصرة تناسقية بين ذرة الأكسجين في الماء وذرة الهيدروجين في كلوريد الهيدروجين .



وهنا تكون ذرة الأكسجين هي الذرة المانحة وذرة الهيدروجين الذرة المستقبلة.

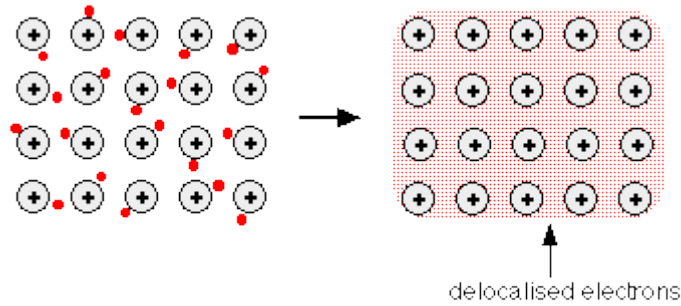
مثال 3 : في تفاعل الامونيا مع ثالث فلوريد البورون تتكون رابطة تناسقية بين ذرة النيتروجين ( المانحة ) وذرة البورون ( المستقبلة ) .



وتسمى المركبات الحاوية على الاواصر التناسقية بالمركبات التناسقية ، والجدير بالذكر أن معظم العناصر الانتقالية ترتبط باواصر تناسقية وتكوّن هذا النوع من المركبات .

#### 4- الاصرة الفلزية ( METALLIC BONDING )

جميع الفلزات ( ماعدا الزئبق ) توجد في الحالة العنصرية في الحالة الصلبة ولعل سبب ذلك هو تلك الاواصر القوية التي تربط بين ذرات الفلز ( المعدن ) فيمكن النظر إلى الفلز في الحالة الصلبة كبحرٍ من الشحنات الموجبة ( الأنوية ) تتحرك بينها الالكترونات بحرية وتنتقل من ذرة إلى أخرى .



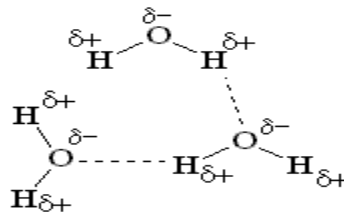
وترجع الكثير من خصائص الفلزات الطبيعية إلى طبيعة هذه الاصرة فالتوصيل الكهربائي والتوصيل الحراري للفلزات سببه هو حركة الالكترونات الحرة بين الذرات .



#### 5- الاصرة الهيدروجينية

عبارة عن تجاذب كهربائي ضعيف بين جزيئات المركب التساهمي القطبي المحتوي على ذرة هيدروجين .

مثال : الاصرة الهيدروجينية في الماء



وكما يتضح من المثال فإن الاصرة الهيدروجينية تربط الجزء السالب ( ذرة ذات سالبية كهربائية عالية ) في جزيء المادة بالطرف الموجب ( ذرة هيدروجين ) في جزيء آخر .

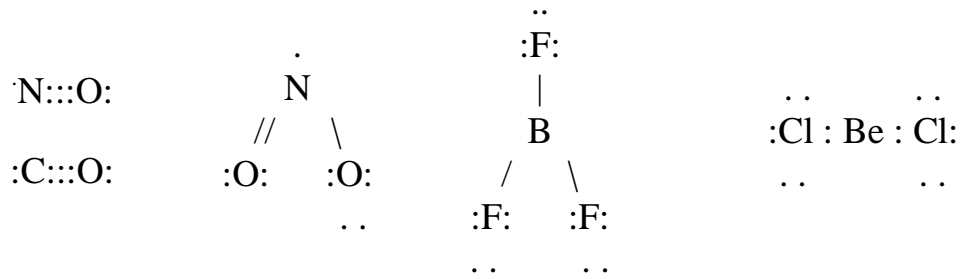
## 6- قوى فان درفال

ترتبط جزيئات المركبات التساهمية غير القطبية بعضها ببعض بروابط فيزيائية ضعيفة جداً ناتجة من تجاذب أنوية الذرات في جزيء معين مع الكثرونات التكافؤ في جزيء مجاور ، يطلق على هذه القوى روابط فان درفال .

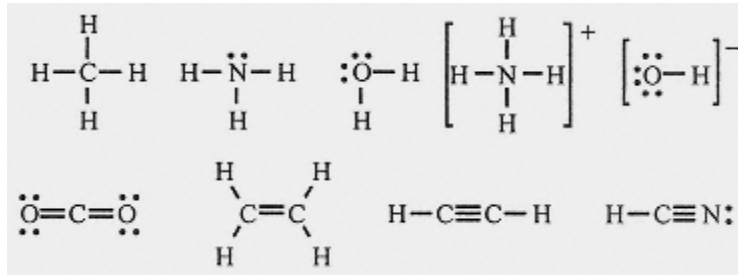
## 7- اصرة لويس واصرة زوج الإليكترونى :

### رمز لويس Lewis symbol :

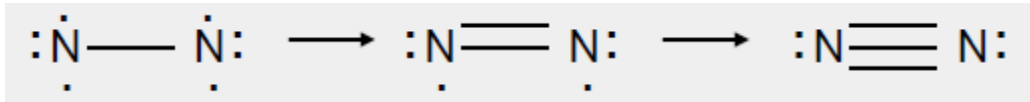
طريقة استعمالها العالم لويس بحيث يكتب الرمز الكيميائي لعنصر محاطاً بعدد من النقاط تمثل كل نقطة الكثرون واحد وكل نقطتين متجاورتين زوجاً الكثرونياً ويتم توزيع هذه النقاط على الجهات الاربعة المحيطة بالرمز بحيث لا يزيد عن نقطتين في كل جهة وجميعها تمثل الكثرونات التكافؤ للعنصر المعني وكما مبين في الامثلة



ومن الامثلة ايضا :



س- ارسم تركيب لويس ل  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{N}_3$

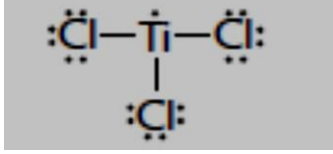


$\text{N}_2$  has  $2(5) = 10$  valence electrons الكثرونات التكافؤ

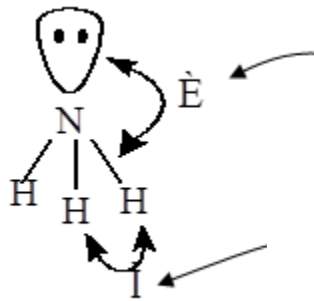
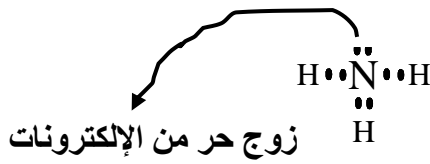
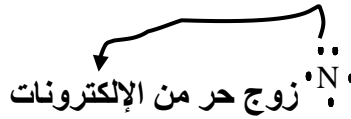
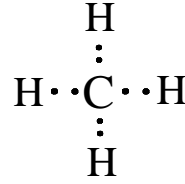
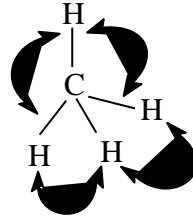
. Therefore, a triple bond is required to make the octet around each N.

لذلك يتطلب ثلاث اواصر ثلاثية حتى تنطبق قاعدة الثمان

$\text{TiCl}_3$



عندما تتكون رابطة بين ذرتين فإن كلا منهما سوف يشارك بإلكترون واحد ، وتتكون بذلك الأواصر التساهمية (Covalent bond) ، وكمثال على ذلك جزيء الميثان وجزيء الأمونيا ولهما الصيغ البنائية التالية :

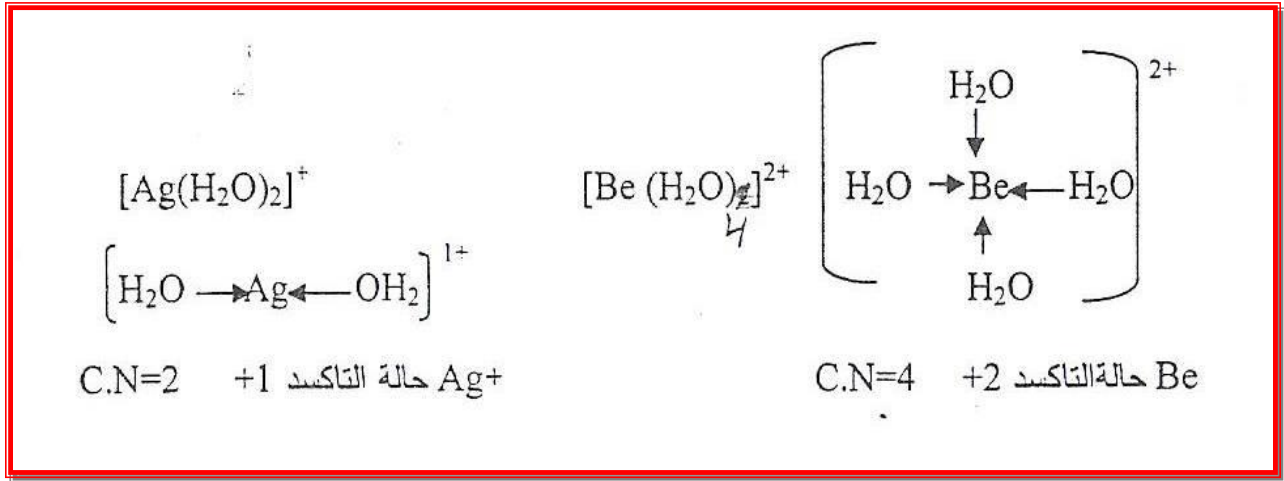


الزاوية بين الزوج الحر والليكند

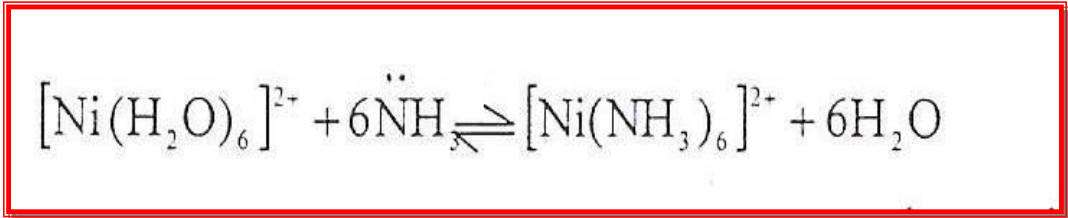
الزاوية بين الاصرتين التساهمية 107

الأربع اواصر في جزيء الميثان هي اواصر تساهمية حيث (x) هو الكتلون ذرة الكربون و(0) إلكترون ذرة الهيدروجين ، والثلاث اواصر في جزيء الأمونيا هي اواصر تساهمية أيضاً ولكن يقع الاختلاف بين الجزيئين هنا في أن جزيء (NH<sub>3</sub>) يحتوي على زوج من الإلكترونات غير المرتبط والذي يمكن أن يكون اصرة مع أيون أو جزيء آخر مكوناً بذلك اصرة تسمى الاصرة التناسقية أو التعاونية وهي لا تختلف عن الاصرة التساهمية من حيث الشكل والقوة . يمكن لأزواج الإلكترونات غير

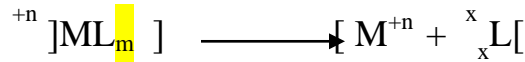
المتاصرة في الجزيئات مثل  $\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{NH}_3$ ،  $\text{Cl}^-$ ،  $\text{NO}_2^-$ ،  $\text{NH}_2^-$ ..... أن تكون اصرة أو أكثر مع أيونات الفلزات مكونة المعقدات ، فأيونات الفلزات مع الماء هي معقدات مائية والأمثلة التالية توضح :



عموماً تكون أيونات فلزات السلسلة الأولى من العناصر الانتقالية الأساسية معقدات مائية لها عدد التناسق  $6 = \text{C.N}$  فمثلاً  $\text{Ni}^{+2}$  في الماء يعطي  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ..... وكذلك  $\text{Cu}^{+2}$ ،  $\text{Fe}^{+2}$ ،  $\text{Fe}^{+3}$  ..... الخ وإذا أضيف على هذه المعقدات المائية محلول الأمونيا فإن جزيئات الأمونيا ستحل محل جزيئات الماء كما هو موضح من المعادلة التالية :



بمفهوم لويس نستطيع أن نقول أن تفاعل هذه الجزيئات المحتوية على زوج أو أكثر من الإلكترونات غير المرتبطة مع أيون الفلز هو تفاعل بين حامض وقاعدة



M هي حامض لويس حيث استقبل أزواج الإلكترونات من L

$x L$  هي قاعدة لويس حيث أعطت أو منحت زوج الإلكترونات إلى  $M^{+n}$

n هي حالة الأكسدة للذرة المركزية (تكافؤ أساسي)

m هي عدد التناسق (عدد المجموعات المتناسقة من L حول أيون الفلز)