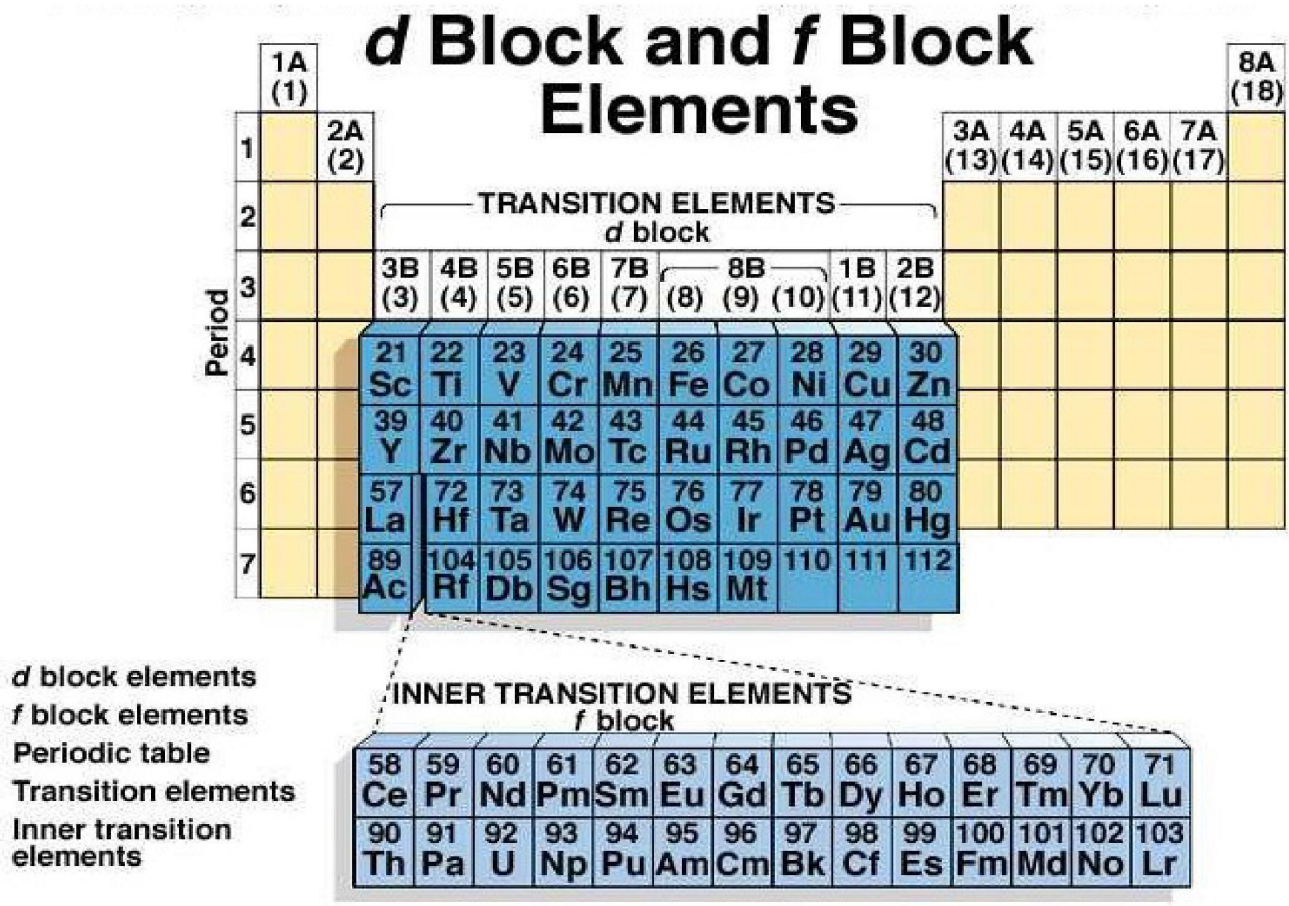
رقم المحاضره	الثانيه
المرحلة	الثالثة
اسم المادة	اللاعضوية
اسم المحاضرة باللغة العربية	مقدمة في الكيمياء التناسقية
اسم المحاضرة باللغة الانكليزية	Introduction to coordination chemistry

المركبات التناسقية : *Coordination or Complexes Compounds*

يمكن أن تكون الكيمياء التناسقية هي كيمياء العناصر الانتقالية لأن المركبات التناسقية هي التي تحتوي على أيون أو ذرة فلز مركزية محاطة بعدد من الأيونات أو الجزيئات (الليكاندات) و أيون الفلز المركزي المتمثل بالفلزات الانتقالية أي عناصر الركن d أو F التي تكون ذات خصائص مغناطيسية و طيفية مختلفة لذلك سوف نهتم بشيء من التفصيل في دراسة خصائص الفلزات الانتقالية .

-الفلزات الانتقالية:- Transition Elements

يحمل مصطلح فلز انتقالي تفسيراً قديماً يتمثل بالانتقال بين العناصر الممثلة ذات الكهروموجبية العالية جداً (عناصر الركن S) و العناصر الممثلة ذات الكهروموجبية الواطئة جداً (عناصر الركن P)، أما التفسير الحديث فيستعمل بشكل أوسع ليشمل عناصر الركن d من الجدول الدوري الحديث أي الفلزات التي تحتوي على أوربتالات d الممتلئة جزئياً أي أنه هناك ثلاث سلاسل من الفلزات الانتقالية تبدأ السلسة الأولى بفلز السكانديوم Sc وتنتهي بالزنك Zn ، وتبدأ السلسلة الثانية بفلز يتريوم Y وتنتهي بالكادميوم Cd ، وتبدأ الثالثة بفلز لانثيوم La وتنتهي بالزئبق Hg كما في الجدول الدوري التالي.



- **الشكل الالكتروني للعناصر الانتقالية :-** Electronic Configuration Of Transition Elements

عناصر المجاميع الرئيسية التي تسبق المجموعة الأنتقالية لايوجد لها الكترونات في المدار d ولكن العناصر الأنتقالية تحتوي على المدار d وS ففي السلسلة الأنتقالية الأولى من الـــZn Sc يمتلئ المدار d فقط ماعدا النحاس Cu و Cr حيث أن المدار S الخارجي لعناصر المستوى الفرعي d يكون في حالة طاقة أقل من طاقة المستوى الفرعي d للمستوى n-1 ونظراً لأن الذرات تميل لأن تكون أقل حالات الطاقة فيتم ملئ المدار S أولاً ولكن النحاس ($3d^{10}4S^1$) و الكروم ($3d^5 4S^1$) قيتم ملئ المدار d اولاً لأنها الحالة الأكثر ثباتاً أي عند وجود خمسة أو عشرة ألكترونات في المدار d .

Table: Electronic Configuration of first raw transition Metals

Element	Partial Orbital Diagram (4s / 3d / 4p)	Unpaired Electrons
Sc	↑↓ / ↑	1
Ti	↑↓ / ↑ ↑	2
V	↑↓ / ↑ ↑ ↑	3
Cr	↑ / ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	6
Mn	↑↓ / ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5
Fe	↑↓ / ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	4
Co	↑↓ / ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑	3
Ni	↑↓ / ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	2
Cu	↑ / ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	1
Zn	↑↓ / ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	0

- **الخواص الكيميائية للعناصر الأنتقالية :-**

تتميز العناصر الأنتقالية بخواص تميزها عن بقية العناصر منها :-

- ❖ تكوينها حالات تأكسد مختلفة .
- ❖ تكوينها أيونات و مركبات ملونة .
- ❖ تكوينها مركبات ذات خواص بارا مغناطيسية .
- ❖ تكوينها المركبات المعقدة .

☒ حالات التأكسد المختلفة :-

تتصف العناصر الأنتقالية بتكوينها أيونات موجبة في حالات تأكسد مختلفة وذلك بسبب تقارب طاقة الكترونات اوربيتالاتns,(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 الالكتروني ،نوع التآصر و الكيمياء الفراغية ، ويوضح الجدول حالات التأكسد المختلفة للعناصر الأنتقالية .

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
							1+	1+	
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	
	+4	+4	+4	+4	+4		+4		
		+5	+5	+5	+5				
			+6	+6	+6				
				+7					

loss of ns e-

Loss of ns and (n-1)d e-

ونلاحظ ظهور اتجاه معين خلال الدورة للعناصر الأنتقالية :-

A. يزيد رقم التأكسد لكل أيون حتى الوصول للمنغنيز Mn وبعدها تبدأ بالتناقص ويعود ذلك إلى زيادة التجاذب بين الشحنة النووية المؤثرة و الإلكترونات .
B. كلما زادت حالة التأكسد كلما قل ثبات العناصر الأنتقالية خلال الدورة .
C. تميل العناصر ذات حالات التأكسد العالية لتكون عوامل مؤكسدة جيدة بينما تميل العناصر ذات حالات التأكسد المنخفضة لأن تكون عوامل مؤكسد أكثر عند الانتقال خلال الدورة .
D. الأيونات بحالة التأكسد الثنائية (+2) خلال الدورة تكون عوامل مختزلة قوية وتصبح أكثر ثباتاً عند الانتقال من عنصر لآخر.

☒ تكوين أيونات ومركبات ملونة :

أن أوربتالات d الخمسة للأيون الحر (الحالة الغازية) للفلز الأنتقالي تكون ذات طاقة متشابهة أي انها متساوية الانحلال degenerate والإلكترونات تترتب فيها حسب قاعدة باولي Pauli Principle ،وتتأثر هذه الأوربيتالات بالمجال الكهرومغناطيسي حيث يكون الفلز وعند حالة تأكسد معينة العديد من الألوان الناتجة عن امتصاص ترددات مختلفة عند اصطدامه بالمادة ، وتتبدل ألوان المركبات المعقدة بتبدل حالة التأكسد للفلز بما ينسجم وتغير عدد إلكترونات d و الجدول يبين التبدلات اللونية المعتمدة على حالة تأكسد الفلز .

Oxidation state / Elements	+2	+3	+4	+5	+6	+7
V	V^{+2}	V^{+3}	VO^{+2}	VO^{2+}		
	Violet	Yellow	blue	yellow		

Cr	Cr^{+2}	Cr^{+3}			CrO_4^{-2}	
	Blue	green			yellow	
Mn	Mn^{+2}	Mn^{+3}		MnO^{3-}	MnO_4	MnO_4^{2-}
	Pink	red		blue	green	violet
Fe	Fe^{+2}	Fe^{+3}				
	green	purple				

وعند دراسة المعقدات بصورة موسعة سنرى أن أستبدل أحدى الليكاندات في مركب معقد بليكاند آخر أقوى مجالاً يؤدي الى زيادة فاصل الطاقة بين أوربتالات d المنحلة وبهذا ينحرف الضوء الممتص من منطقة إلى أخرى وهو سبب اختلاف ألوان معقدات الفلزات بحالة تأكسد معينة كما في التفاعلات التالية :

1- $[Cu(H_2O)_4]^{+2}$ ⟶ $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ ⟶ $[Cu(CN)_4]^{-2}$

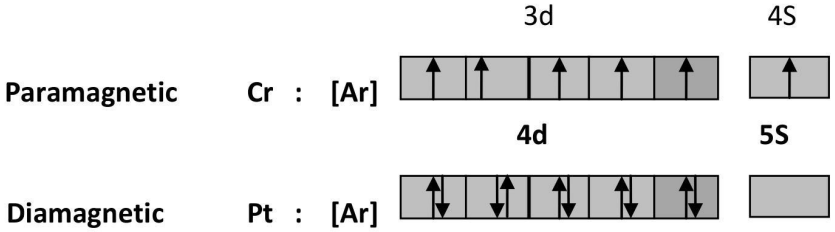
Colorless — Deep blue — Colorless

2- $[Cr(H_2O)_6]^{+3}$ ⟶ $[Cr(H_2O)_3(NH_3)_3]^{+3}$ ⟶ $[Cr(NH_3)_6]^{+3}$

Violit — Red — Yellow

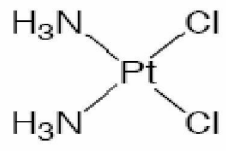
☒ الصفات المغناطيسية للعناصر الأنتقالية:-

الشرح التفصيلي لهذه الصفات سيذكر في محاضرات متقدمة ، ولكن 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 .

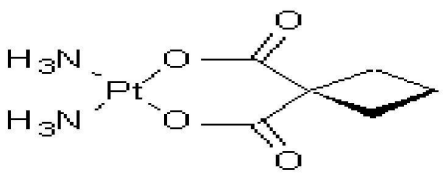


☒ تكوين المركبات المعقدة :- تكون الفلزات الأنتقالية مركبات معقدة ذات خصائص طيفية و مغناطيسية مهمة وكثير من هذه المركبات مكونة ضرورية في الأنظمة البيولوجية (الهيموكلوبين (معقد الحديدFe) ،والمركبات مضادات مرض السرطـــان,(carboplatin) (cisplatin كما مبين أدناه:

Anti-cancer compounds:



cis-platin

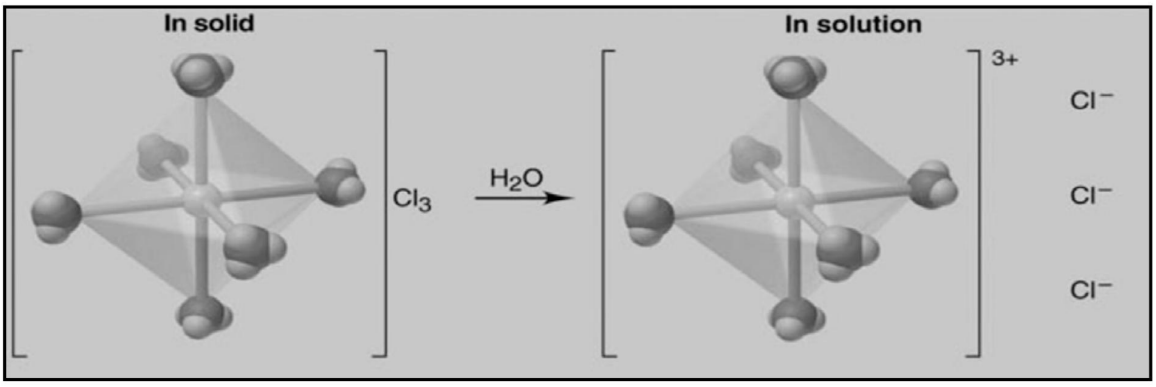


carboplatin

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

وقد يتبادر للذهن أن كل مركب مكون من عدة عناصر يعتبر مركباً معقداً 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.

المركب التناسقي Coordination Compound هو مركب مستقر لا يعطي كافة الأيونات المكونة له عند ذوبانه في الماء ،فمثلاً معقد $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ عند ذوبانه لا يعطي أيون Co(III) المجرد و جزيئات الامونيا ولكنه يعطي الايون المعقد $[Co(NH_3)_6]^{+3}$.



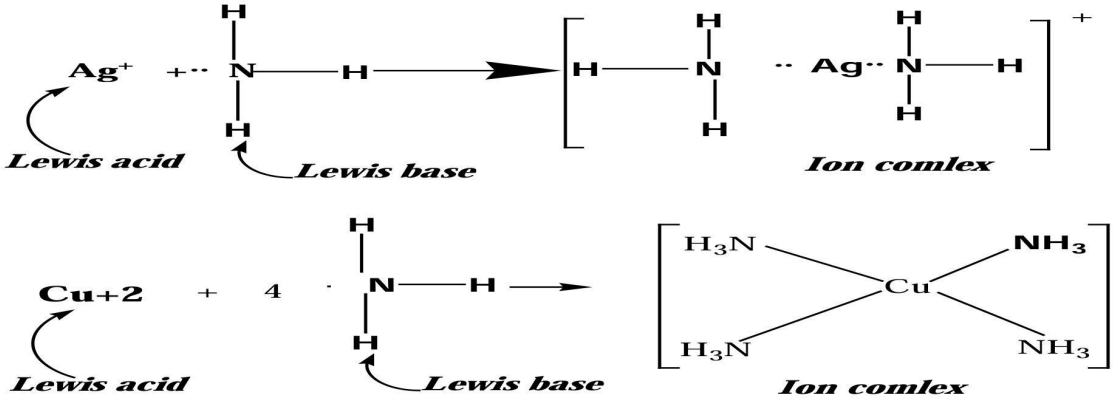
واستنادا إلى نظرية لوري Lowry يمكن للآصرة التناسقية (وبالتالي المركب المعقد) أن تتكون بين أي ذرة أو أيون يستطيع يتقبل زوجاً من الالكترونات (acceptor) والذي يعد حامضاً حسب مفهوم لويس (Lewis Acid)،وأية ذرة أو أيون يستطيع أن يوفر هذا الزوج الالكتروني (donor) والذي يعد قاعدة لويس (Lewis Base) (الليكاندات)وهي الجزيئات أو الأيونات الحيطة بايون الفلز المركزي والتي قد تمثل جزيئه متعادلة مثل CO, H_2O, NH_3 أو جزءاً من أيون مثل $Cl^-, CO_3^{2-}, NH_2CH_2COO^-$. واستنادا إلى حاصل مجموع الشحنات للمركب المعقد فأن المعقد الناتج قد يكون

- أيوناً موجباً (معقد كاتيوني cationic complex) مثل $[Co(NH_3)_6]Cl_3$.

- أيوناً سالباً (معقد أنيوني anionic complex) مثل $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$.

- معقد غير الكتروليتي أي غير مشحون (يحمل الشحنة صفر) مثل $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

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



Lewis acid= metal = center of coordination.