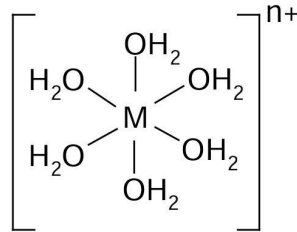


رقم المحاضرة	الحادية عشر
المرحلة	الثالثة
اسم المادة	اللاعضوية
اسم المحاضرة باللغة العربية	طرق تحضير المركبات التناسقية
اسم المحاضرة باللغة الانكليزية	Methods of preparing coordination compounds

## تحضير وتفاعلات المركبات المعقدة:

### ❖ Preparation and reaction of Coordination Compounds

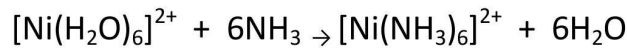
- لقد استخدمت طرق عديدة و مختلفة في تحضير المركبات التناسقية.و نظرا لأن الماء يستخدم في حالات عديدة مذبيا لتحضير تلك المعقدات ، و بما أن أيونات الفلزات الموجبة يمكنها أن تكون أصرة تناسقية مع جزيئات الماء. لذا فإن الأيون الموجب في المذيب ( الماء) يكون في الواقع أيونا معقدا و يشار إليه بالأيون المائي  $[M(H_2O)_x]^{n+}$  و يعتبر أيون سداسي المائيات  $[M(H_2O)_6]^{n+}$  هو الأمين المائي الشائع لمعظم الفلزات في الماء.



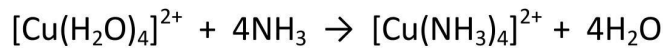
أيون سداسي مائيات

### ١. تفاعلات الإحلال في المحاليل المائية:

تعد تفاعلات الإحلال على أيون سداسي مائيات هي الأكثر استخداما في طرق التحضير للمعقدات ( مع مراعاة ظروف التجربة المختلفة).و فيها يحدث استبدال جزيئات الماء بليكاندات أخرى بشكل تدريجي و قد يكون تاما أو غير تام. فعلى سبيل المثال: إذا أضفنا محلولاً مائياً من بروميد النيكل  $NiBr_2$  إلى وفرة من محلول الأمونيا المركز، فإنه يتكون أيون سداسي أمين النيكل (II) الذي يترسب كملح بلوري بنفسجي مع أيونات البروميد ، و يحدث استبدال تام:



فمثلاً يحضر المعقد  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$  بسهولة وذلك من التفاعل بين محلول  $CuSO_4$  المائي وبين زيادة من  $(NH_3)$  :



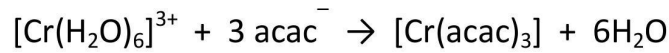
حيث تستبدل جزيئات الماء المتناسقة فوراً وفي درجة حرارة الغرفة بجزيئات الامونيا و هذا نستنتج من تغير اللون من الأزرق الفاتح إلى الأزرق الغامق.

إلا أن معقدات سداسي أمينات النحاس(II) مثل  $[Cu(NH_3)_6]Br_2$  يمكن تحضيرها باستعمال سائل الأمونيا.

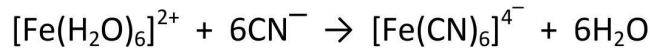
و نظراً لأن الليكاندات تحتوي على ذرات واهبة تمتلك أزواج إلكترونية غير مرتبطة فإن هذه الذرات قد ترتبط بأيونات الهيدروجين في المحلول مما يعيق تكوين المعقد الفلزي و لذلك فإن تكوين المعقدات الفلزية في الوسط المائي يستلزم أن يكون الوسط قاعدياً ضعيفاً.

إلا أنه في حالة الليكاندات العضوية المحتوية على ذرات هيدروجين قابلة للإحلال مثل اسيتيل أسيتون فإن الوسط القاعدي الضعيف يؤدي إلى نزع بروتون مكونا اسيتيل اسيتونات الذي يتفاعل مع الفلز كليكاند ثنائي السن ذات شحنة سالبة، مثال:

يترسب المعقد  $[Cr(acac)_3]$  من محلول الكروم (III) و اسيتيل اسيتون في وجود قاعدة ضعيفة طبقاً للتفاعل التالي:



- يتبلور من المحلول المائي معقد سيانو حديدات(III) البوتاسيوم من تفاعل محلول كبريتات الحديد(II) المائي مع وفرة من محلول سيانيد البوتاسيوم.



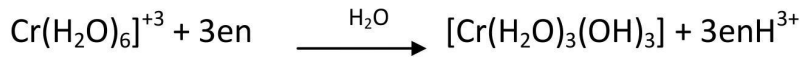
## ٢- تفاعلات الإحلال في المذيبات غير المائية:

هناك عاملان رئيسيان يستعمل بسببهما أحياناً المذيب غير المائي وهما:

1- عندما يكون لا يون الفلز ألفة كبيرة نحو الماء مثل ايونات  $Cr(III), Fe(III), Al(III)$ .

2- عدم ذوبان الليكاند في الماء.

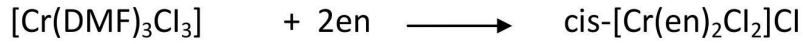
أن إضافة الليكاند القاعدي إلى المحلول المائي الحاوي على الايونات المذكورة يؤدي إلى تكوين الهيدروكسيدات على هيئة راسب جيلاتيني وليس المعقد الحاوي على الليكاند المضاف أين الايونات تسلك سلوك حامض لويس كما في المعادلات:



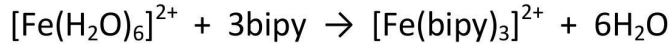
أما إذا استعملنا عوضاً عن ذلك ملح الكروم اللامائي و مذيب غير مائي فإن التفاعل سيجري بسهولة معطياً المعقد  $[Cr(en)_3]^{3+}$ .



كثير من معقدات امونيا الكروم(III). Ammine chromium(III) complexes يتم تحضيرها في مذيبات غير مائية مثل ثنائي مثيل فورماميد (DMF) لتحضير  $cis[Cr(en)_2Cl_2]Cl$  بنتائج جيدة وعن طريق التفاعل المباشر:



و الليكاندات معظمها جزيئات عضوية متعادلة لا تذوب في الماء و بالتالي فإن تحضير معقداتها مع أيون الفلز يستلزم إذابتها في مذيبات عضوية مثل الكحول كما في حالة تحضير معقدات ثنائي البيريدينيل .

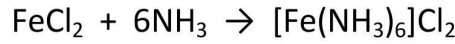


### ٣- تفاعلات الاحلال بغياب المذيب

التفاعل المباشر بين الملح اللامائي و الليكاند السائل يستعمل أيضاً لتحضير المعقدات الفلزية كما في إضافة الماء إلى سائل الامونيا ثم التبخير حتى الجفاف .



يوجد العديد من معقدات الأمونيا لا يمكن تحضيرها في الماء بسبب ترسب الهيدروكسيدات الفلزية فمثلا كلوريد الحديد(II) يولد الهيدروكسيد مع محلول الأمونيا المائي أما إضافة سائل الأمونيا على كلوريد الحديد(II) عند درجة الحرارة الاعتيادية ينتج عنه تكون السداسي أمين



أن أحد الطرق المستعملة لتحضير  $[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$  و  $[\text{Pt}(\text{en})_3]\text{Cl}_4$  هو التفاعل المباشر بين اثيلين ثنائي امين و  $\text{PtCl}_2$  و  $\text{PtCl}_4$  على التوالي.

### ٥- تحضير المعقدات بالتفكك الحراري:

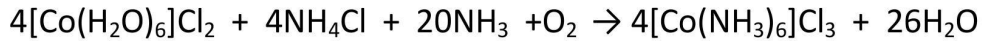
يعتبر التفكك الحراري من تفاعلات الاستبدال في الحالة الصلبة فالزيادة في درجة الحرارة تؤدي إلى فقدان ليكاندات التناسق المتطايرة و تحل محلها في الكرة التناسقية ايونات المعقد.



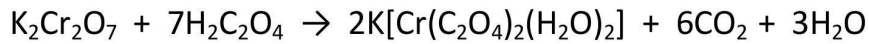
### ٦- تفاعلات الأكسدة والإختزال:

فيما تقدم استخدمنا أمثلة لم تتغير فيها حالة تأكسد الفلز خلال عملية التحضير. الا أنه يوجد العديد من الليكاندات باستطاعتها أن تعمل بوصفها عوامل مختزلة. كما يمكن جعل حالات التأكسد العالية لبعض الفلزات مستقرة بالتأصر التناسقي. و من الأمثلة المعروفة على هذا النوع الثاني هو كيميائ الكوبلت:

تعد أملاح الكوبلت (II) كملح بسيط يكون مستقر أكثر من أيون الكوبلت (III) في حين تصبح حالة الاكسدة الثلاثية الحالة المستقرة عندما يتناسق الكوبلت مع انواع معينة من الليكاندات. و السبب الاخر في استخدام املاح الكوبلت الثنائية ان تفاعلات الاستبدال في معقدات Co(II) بطيئة جداً، لذلك تحضر أمينات الكوبلت الثلاثي من المحلول المائي و ذلك بمزج محلول مكون من أيون الكوبلت (II) المائي و كلوريد الأمونيوم و الأمونيا و الفحم الحجري كعامل مساعد.



إلا أن الأكثر شيوعاً هي تفاعلات الاختزال التي تحدث للعنصر الانتقالي خلال عملية التحضير حيث يعد الليكاند نفسه عاملاً مختزلاً، و من أمثلتها: في تحضير ايسومرات سيز و ترانس ثنائي أو كزالاتو ثنائي مائيات كرومات (III) البوتاسيوم يختزل ثنائي كرومات البوتاسيوم بحامض الاوكزاليك

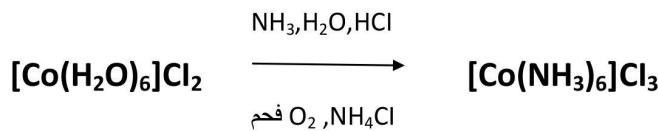
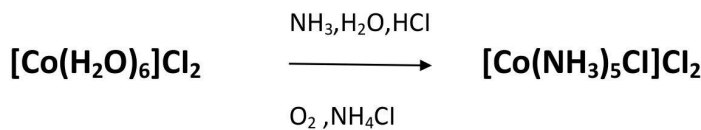


٦- التحفيز: تستخدم المحفزات لزيادة سرعة التفاعل و انواعها:

- محفزات غير متجانسة (Heterogenous Catalysts) وهي التي تختلف فيها حالة الطور المحفز عن حالة المواد المتفاعلة .
- المحفزات المتجانسة (Homogeneous catalysts) وهي التي تتشابه حالة المحفز مع حالة المواد المتفاعلة .

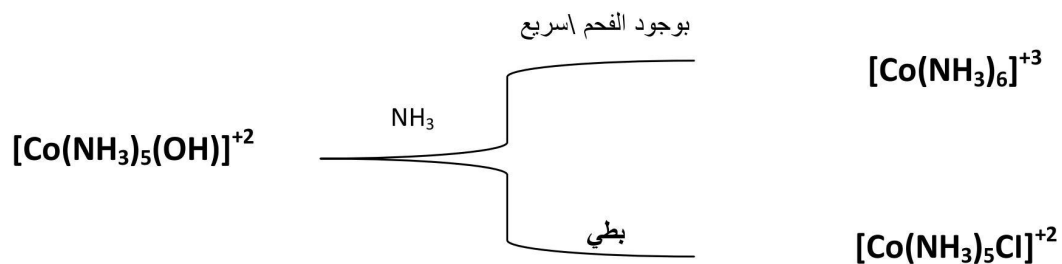
سنعطي أمثلة عن استخدام المحفزات المتجانسة و الغير متجانسة : من أشهر الأمثلة لاستخدام المحفزات الغير متجانسة هو تحضير المركب  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  باستخدام بعض السطوح الصلبة كالفحم الخشبي ، فعند تسخينه

لساعات لا يتغير لونه الأصفر البرتقالي و بوجود الفحم يظهر اللون الأحمر  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{+3}$



وتتم عملية التحضير من خلال ميكانيكية وتتم عملية الاكسدة من خلال تكون مركب جسري نشط





أما المحفزات المتجانسة فبعض تفاعلات معقدات البلاتين (IV) عادةً بطيئة إلا بوجود محفز البلاتين (II) الذي يجعل التفاعل يجري بسهولة ودون الحاجة الى ظروف صعبة و تستخدم حالياً لتحضير مركبات البلاتين الرباعي ،وعلى هذا الأساس تحضر المعقدات ترانس  $[\text{PtA}_4\text{X}_2]^{2+}$  عن طريق أكسدة المركب  $[\text{PtA}_4]^{2+}$  بمساعدة  $\text{X}_2$  أو بوجود زيادة من من  $\text{X}^-$  و بوجود كميات كافية من المحفز  $[\text{PtA}_4]^{+2}$  و مثال لذلك هو الفاعل بين  $[\text{Pt(NH}_3\text{)}_4\text{Cl}_2]^{2+}$  و  $\text{Br}^-$  بوجود  $[\text{Pt(NH}_3\text{)}_4]^{2+}$ .

