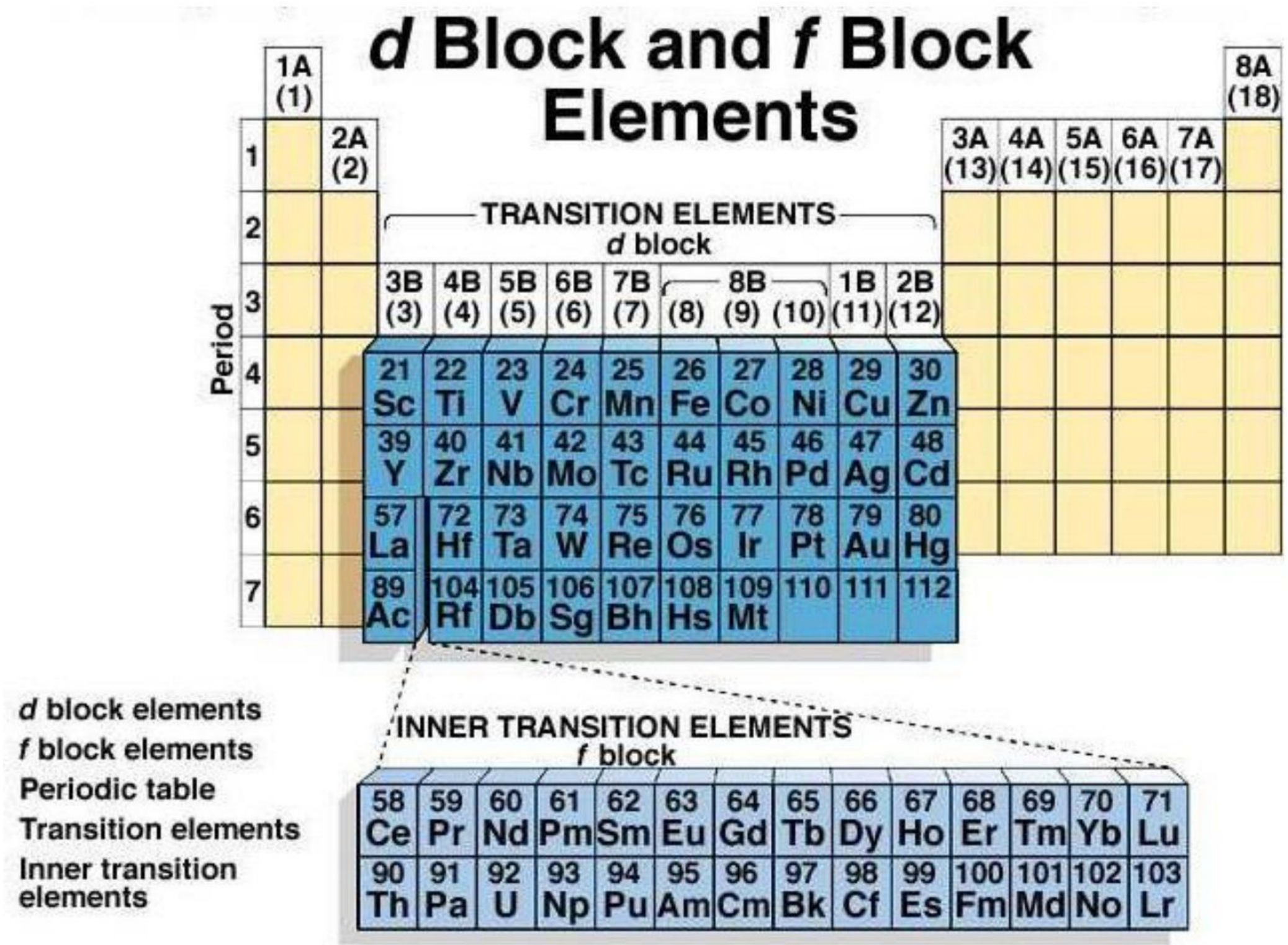
الكيمياء التناسقية
Coordination Chemistry

المركبات التناسقية: - Coordination or Complexes Compounds

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) وأيون الفلز المركزي المتمثل بالفلزات الانتقالية أي عناصر الركن d او F التي تكون ذات خصائص مغناطيسية وطيفية مختلفة لذلك سوف نهتم بشيء من التفصيل في دراسة خصائص الفلزات الانتقالية.

الفلزات الانتقالية Transition Elements

تشمل عناصر الركن d من الجدول الدوري الحديث أي الفلزات التي تحتوي على أوربتالات d الممتلئة جزئيا 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.



الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

الشكل الالكتروني للعناصر الانتقالية:- Electronic Configuration Of Transition Elements

عناصر المجاميع الرئيسية التي تسبق المجموعة الانتقالية لايوجد لها الكترونات في المدار d ولكن العناصر الانتقالية تحتوي على المدارd و S ففي السلسلة الانتقالية الأولى من Sc الى Zn 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 ونظرا لأن الذرات تميل لأن تكون أقل حالات الطاقة فيتم ملئ المدار S أولا ولكن النحاس ($3d^{10}4S^1$) والكروم ($3d^5\ 4S^1$) فيتم ملئ المدار d أولا لأنها الحالة الأكثر ثباتا أي عند وجود خمسة او عشرة إلكترونات في المدار d.

Table: Electronic Configuration of first raw transition Metals

Table 23.1 Orbital Occupancy of the Period 4 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 الانتقالية:-

تتميز العناصر الانتقالية بخواص تميزها عن بقية العناصر منها:

1. تكوينها حالات تأكسد مختلفة.
2. تكوينها أيونات و مركبات ملونة.
3. تكوينها مركبات ذات خواص بارا مغناطيسية.
4. تكوينها المركبات المعقدة.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

حالات التأكسد المختلفة:-

تتصف العناصر الانتقالية بتكوينها أيونات موجبة في حالات تأكسد مختلفة وذلك بسبب تقارب طاقة الكترونات اوربيتالات ns, (n-1)d الأمر الذي يجعلها قادرة على المشاركة بعدد مختلف من الإلكترونات في التآصر الكيميائي واستقرار حالات التأكسد يعتمد على عوامل عديدة منها التركيب الالكتروني، نوع التآصر والكيمياء الفراغية، ويوضح الجدول ادناه حالات التأكسد المختلفة للعناصر الانتقالية.

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

ونلاحظ ظهور اتجاه معين خلال الدورة للعناصر الانتقالية:-

A. يزيد رقم التأكسد لكل أيون حتى الوصول للمنغنيز Mn وبعدها تبدأ بالتناقص ويعود ذلك إلى زيادة التجاذب بين الشحنة النووية المؤثرة والإلكترونات.

B. كلما زادت حالة التأكسد كلما قل ثبات العناصر الانتقالية خلال الدورة.

تهتم الكيمياء التناسقية بدراسة مركبات العناصر الفلزية. ويطُلق عليها بالمعقدات الفلزية أو المركبات التناسقية أو المتراكبات complexes وهي عبارة عن تجمعات ذرية ذات تركيب معقد لايتفق مع النظريات التقليدية في التكافؤ. ومن أكثر المعقدات أهمية تلك التي توجد في الطبيعة مثل الكلوروفيل وهو معقد المغنسيوم وله أهمية بالغة في عملية التمثيل الغذائي للنباتات، والهيموجلوبين الذي فيه معقد الحديد وهو يعمل كحامل للأوكسجين في الدم. وتلعب المعقدات دورا حيويا في العمليات البيولوجية المختلفة الحيوانية والنباتية على حد سواء، وفي الكيمياء التحليلية. ولقد اسهمت دراستها في فهم الروابط في الكيمياء غير العضوية.

المركبات التناسقية:- هي المركبات الناتجة من اتحاد ذرتين, احدهما لها ميل لتهب مزدوج الكتروني وتسمى ليكاند. الأخرى توفر اوربتالات (الحيز الذي يشغله الإلكترون) فارغة ليشغلها المزدوج الالكتروني وتسمى الفلز.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

تعريف المركبات التناسقية (المعقدات أو المتراكبات):

المعقد أو المركب التناسقي يتكون عندما يتحد عدد من الايونات أو الجزيئات المتعادلة اتحادا مباشرا مع الذرة الفلزية، بحيث يتعدى هذا العدد التكافؤ الاعتيادي (حالة التأكسد) لهذه الذرة.

اذ يتكون المركب التناسقي من:

1. أيون فلزي موجب ويعتبر الذرة المركزية.
2. محاط بعدد من الأيونات السالبة أو بعدد من الجزيئات المتعادلة، بحيث يتعدى هذا العدد التكافؤ الاعتيادي. فكلوريد الفضة وهو ليس معقد يذوب في محلول الأمونيا مكونا الأيون $[Ag(NH_3)_2]^+$ يعتبر معقد لأن عدد المجاميع المتآصرة يتعدى حالة تأكسد الفضة وهي 1^+ ، وتوضع داخل قوسين [ ] ويمكن تسميتها بكرة التناسق.
3. يطلق على كل مجموعة من المجاميع التي تحيط الأيون الفلزي الموجب احاطة مباشرة اسم الليكاند (ligand).
4. يطلق على عدد الليكاندات المرتبطة بالذرة المركزية بعدد التناسق.
5. تمتاز تلك الليكاندات بإمتلاكها أزواج الكترونية غير مرتبطة تستطيع أن تهبها لذرة الفلز المركزي لعمل رابطة تساهمية تناسقية، وتعرف بالتالي بالجزيئات الواهبة.
6. لا بد أن تمتلك ذرة الفلز المركزي مدارات خاوية في غلاف التكافؤ و تكون ملائمة لاستقبال هذه الأزواج الإلكترونية عن طريق تداخلها مع مدارات الليكندات وأن تكون شحنة النواة الفعلية (المؤثرة) Effective nuclear charge عالية.
7. تعرف الرابطة بين الليكاند و الفلز المركزي بالرابطة التناسقية.
8. تحمل كرة التناسق شحنة تتعين بمقدار شحنة الفلز المركزي ومجموع الليكاندات المحيطة فقد تكون متعادلة او مشحونة بشحنة موجبة أو مشحونة بشحنة سالبة.
9. يمكن اعتبار المحاليل المائية للأملاح البسيطة معقدات، لأن الماء يعد ليكاندا لذا فمن غير الممكن وضع أيون فلز انتقالي في المحلول المائي دون أن يكون معقدا.

مثال: ملح كبريتات النحاس الأبيض في حالتة الصلبة يعتبر ملح بسيط، وفي حالة إذابته في الماء يتكون المحلول الأزرق الرائق لكبريتات النحاس الثنائي وهو عبارة عن محلول لأيونات معقدة تحتوي على جزيئات ماء تترابط أو تتآصر تناسقيا و تحيط بالذرة المركزية (النحاس الثنائي):

$$CuSO_4 + H_2O \rightarrow [Cu(H_2O)_6]^{+2} + SO_4^{-2}$$

White blue

تتوزع الليكاندات حول الذرة المركزية و تأخذ أوضاع فراغية هندسية محددة.

الملح المزدوج: وهو مركب إضافة مستقر يعطي عند إذابته في الماء الايونات المكونة له كافة.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

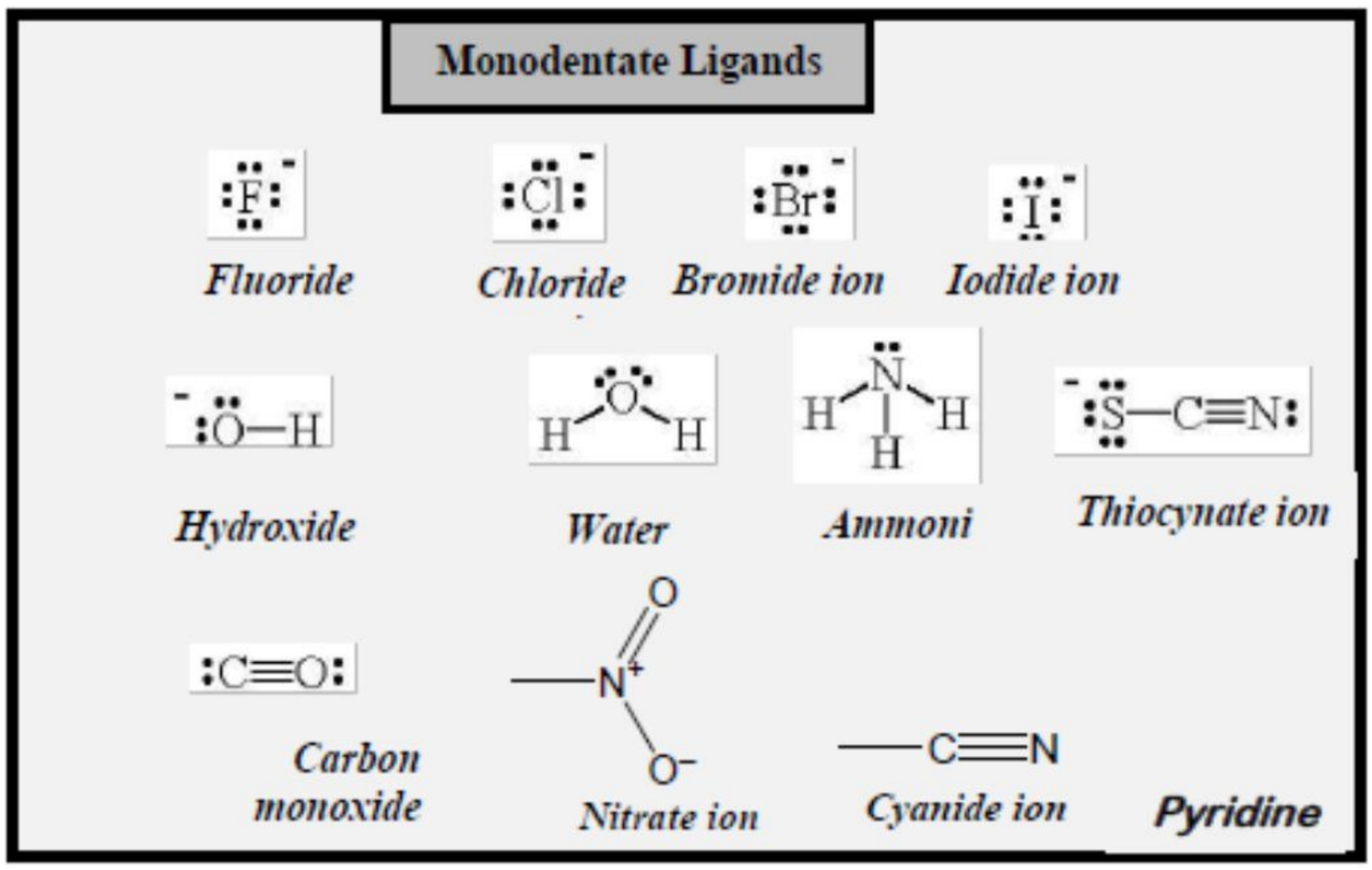
$KCl\ .MgCl.\ 6H_2O \rightarrow Cl^-, K^+ \quad Mg^{+2}$

المركب التناسقي: وهو مركب اضافة مستقر ولكنه لايعطي كافة الايونات المكونة له عند ذوبانه في الماء

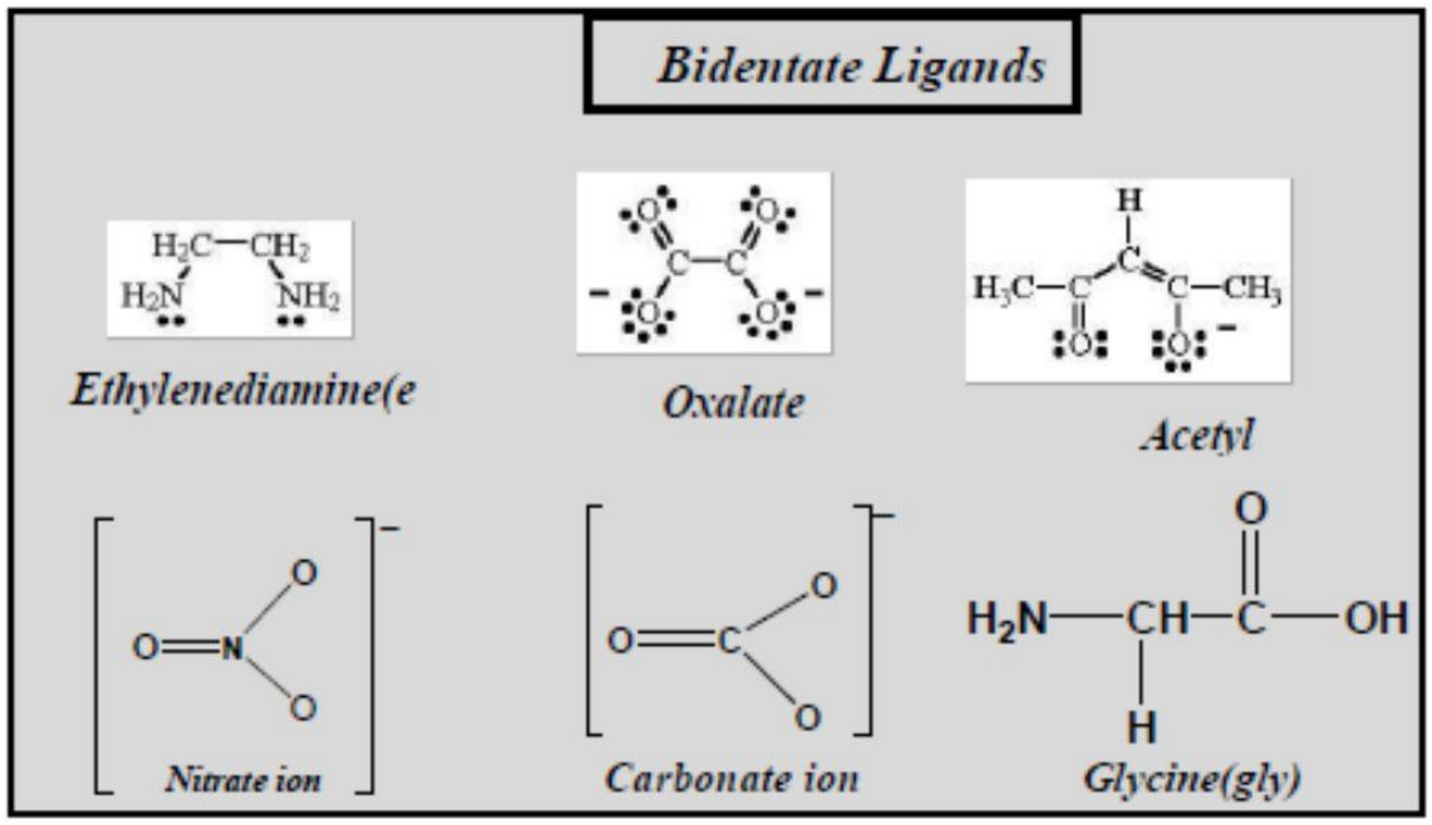
$CuSO_4.4NH_3.2H_2O \rightarrow [Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]^{+2}\ SO_4^{-2}$

أنواع الليكاندات:- Type of Ligands

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، وهناك بعض الليكاندات التي تستخدم الكترونات π في الارتباط مثل C_6H_6 و C_2H_4 وتسمى الليكاندات التي تتضمن ذرة واحدة قابلة للارتباط مع الذرة المركزية للفلز باليكاندات احادية السن (monodentate ligands) كما في الأمثلة التالية:

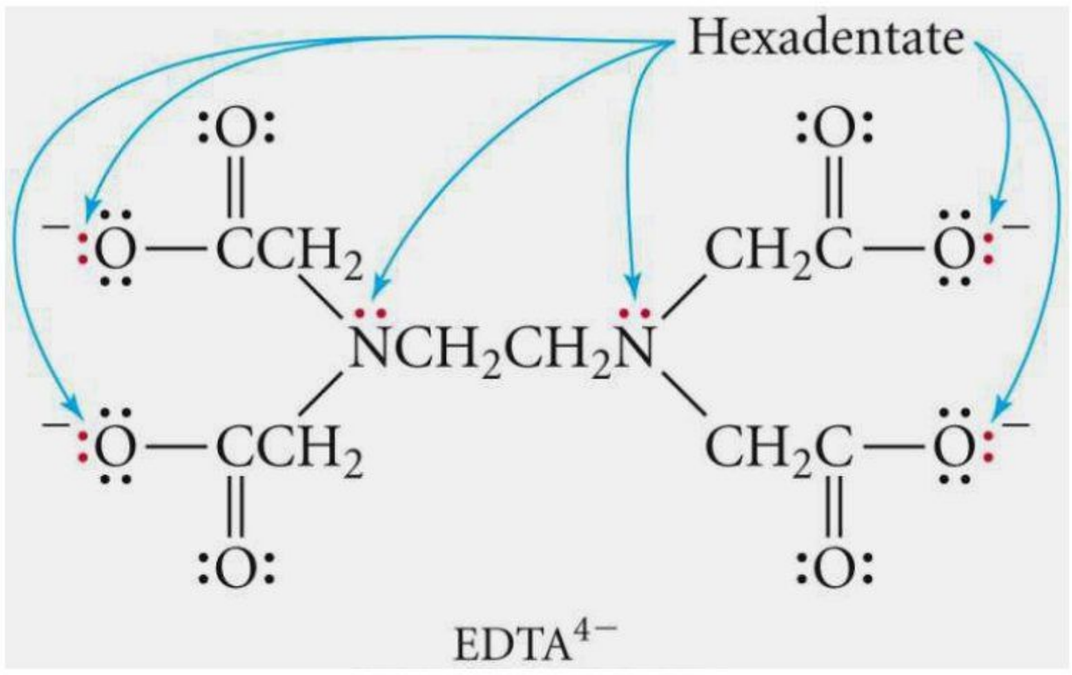


- وهناك العديد من الأيونات أو الجزيئات التي لها القدرة على الأرتباط بأيون الفلز عبر أكثر من ذرة مساهمة واحدة أي أذا احتوت الجزيئة أو الأيون على ذرتين قادرتين على الارتباط بأيون الفلز المركزي فتعرف بأنها ليكاندات ثنائية السن (Bidentate ligands) كما في الأمثلة التالية:



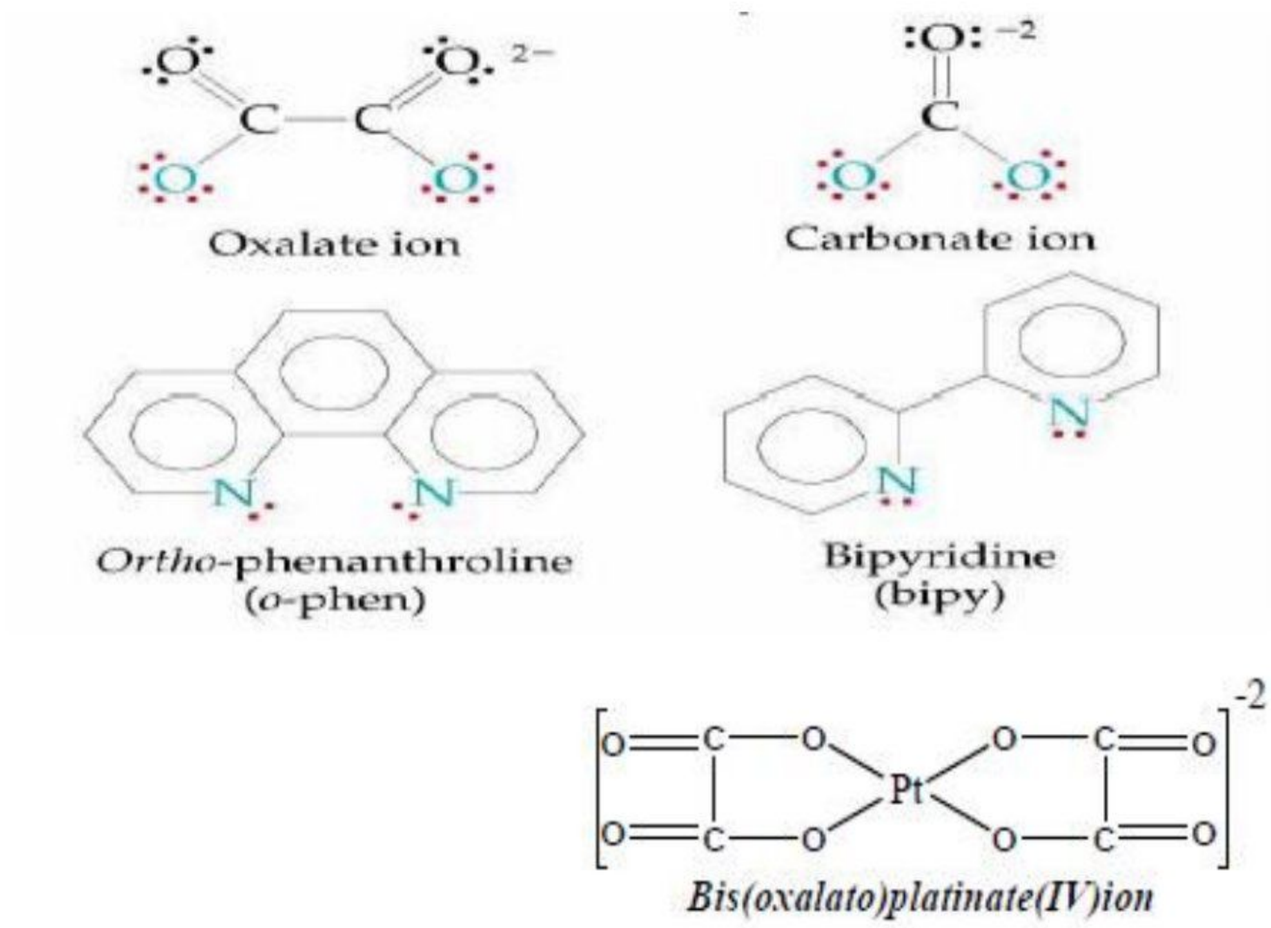
الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

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



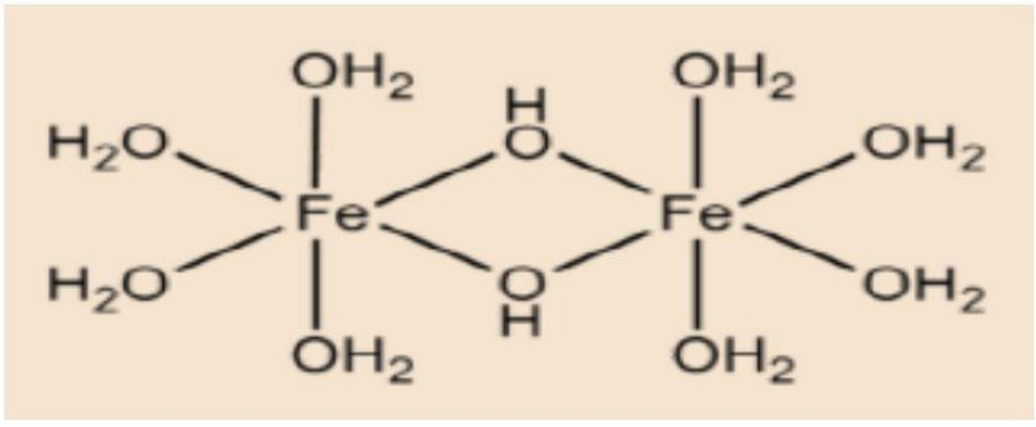
فالذرات الستة القادرة على الارتباط التناسقي التي يتضمنها الليكاند ترتبط بشدة بأيونات الفلزات، لذلك نجد إن لهذا الليكاند استعمالات كثيرة ومهمة جدا.

أما 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 الامين NH_2: أو مجموعات حامضية فقدت بروتوناتها ونذكر من هذه المجاميع (-NHO, $-SO_3H$, -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:



الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

- ولابد من الاشارة الى بعض اليكاندات 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 باليكاندات الجسرية (Bridge ligands) وفي كثير من الحالات يكون الليكاند الجسري أحادي السن مثل الهاليدات، والليكاندات الحاوية على ذرة واحدة مانحة مثل OH^- و NH_2^- كما في المثال التالي:



الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner