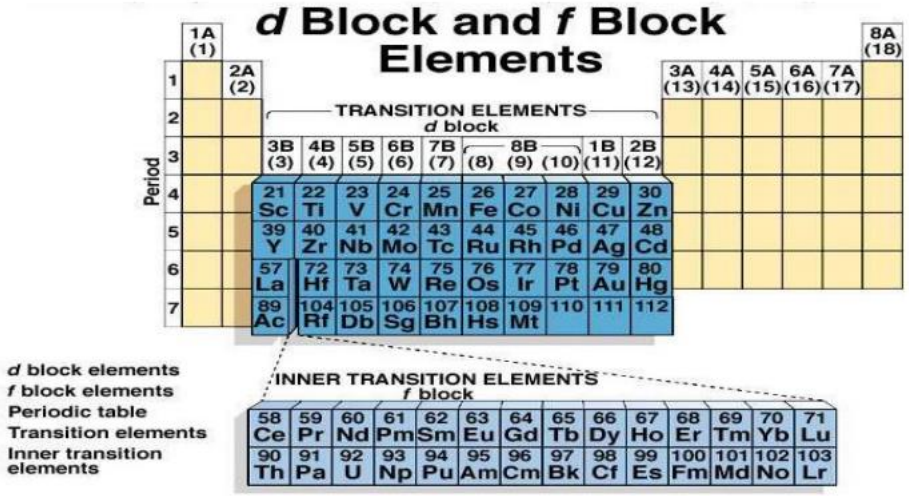
مقدمة في الكيمياء التناسقية:Introduction of coordination chemistry

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) و أيون الفلز المركزي المتمثل بالفلزات الانتقالية أي عناصر الركن d أو F التي تكون ذات خصائص مغناطيسيةا و طيفية مختلفة.

الفلزات الانتقالية :Transition Elements

يحمل مصطلح فلز انتقالي تفسيرا قديما يتمثل بالانتقال بين العناصر الممثلة ذات الكهروموجبية العالية جدا(عناصرالركن S) والعناصر الممثلة ذات الكهروموجبية الواطئة جدا(عناصرالركنp).اما التفسير الحديث فيستعمل بشكل اوسع ليشمل عناصر الركن dمن الجدول الدوري الحديث اي الفلزات التي تحتوي على اوربيتالات dالممتلئة جزئيا اي ان هناك ثلاث سلاسل من الفلزات الانتقالية تبدأ السلسلة الاولى بفلز السكانديوم Sc وتنتهي بالخارصينZn، وتبدأ السلسلة الثانية بفلزاليتريوم yوتنتهي بالكادميوم Cd ، وتبدأ الثالثة بفلز لانثايوم La وتنتهي بالزئبق Hg كما في الجدول الدوري التالي



عناصر المجاميع الرئيسية التي تسبق المجموعة الأنتقالية لايوجد لها الكترونات في الاوربيتالdولكن العناصر الأنتقالية تحتوي على الاوربيتال dو S ففي السلسلة الأنتقالية

الأولى من الـــZn_ Sc يمتلئ الاوربيتال d فقط ماعدا النحاس Cu و Cr حيث أن الاوربيتال S الخارجي لعناصر المستوى الفرعي d يكون في حالة طاقة أقلً لأن الذرات تميل لأن تكون أقل من طاقة المستوى الفرعي d للمستوى n- 1 -ونظراً لان الذرات تميل لان تكون اقل حالات الطاقة فيتم ملى ء الاوربيتال s اولا ولكن النحاس $3d^{10}\ 4s^1$و الكروم $3d^5\ 4S^1$فيتم ملئ الاوربيتال d أولا عند وجود خمسة او عشرة الكترونات في الاوربيتال d لأنها الحالة الأكثر ثباتا.

Table: Electronic Configuration of first raw transition Metals

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

تعريف المركبات التناسقية (المعقدات او 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).

يطلق على كل مجموعة من المجاميع التي تحيط الأيون الفلزي الموجب احاطة مباشرة اسم الليكاند (ligand).

المركب التناسقي اما ان يكون متكون من (ايون معقد موجب وايون سالب بسيط) او (ايون معقد سالب وايون موجب بسيط) (الايون السالب او الموجب البسيط يقع خارج كرة التناسق

يرمز للمعقدات بالصيغة التالية:$[ML_n]$

M=ايون فلزي موجب او متعادل

L=الليكاند تشمل الجزيئات السالبة او المتعادلة

n=(2-12)عدد التناسق

فالمركب التناسقي:- يتكون من اتحاد ذرتين : احدهما :- لها ميل لتهب الكتروني وتسمى ليكاند .الأخرى :- توفر اوربيتالات فارغة ليشغلها المزدوج الالكتروني وتسمى الفلز

وكذلك يمكن ان تتكون المركبات التناسقية من اضافة ليكاند الى جزيئة متعادلةلم تحصل فيها الذرة المركزية على اعلى عدد تناسقي مثال ذلك :

$$BF_3+F^- \rightarrow BF_4^-$$

$$BF_3+:NH_3 \rightarrow BF_3.NH_3$$

وقد يسمى ايضا المعقد الناتج في المعادلة الثانية مركب اضافة(adduct)وهو اصطلاح يشير الى ان المعقدات المتكونة من اتحاد جزيئتين متعادلتين احداهما مانحة للالكترونات والثانية مكتسبة للالكترونات.

:

.

نظرة تاريخية في تطور الكيمياء التناسقية

يعتقد بان المركب ازرق بروسيا اقدم هذه المركبات صيغته

$[KCN.Fe(CN)_2.Fe(CN)_3]$

فالحديد يحتوي على حالتين من الاكسدة الثنائية والثلاثية

فقد تم الحصول عليه صدفة من قبل صانعي الالوان في القرن الثامن عشر ولكن البداية الحقيقية للكيمياء التناسقية باكتشاف تاسرت في عام 1798 لمعقدات امينات الكوبلت الثلاثية فقد لوحظ عند ذوبان كلوريد الكوبلت في الامونيا وتركها لمدة ليلة كاملة تكون بلورات برتقالية من مركب مستقر ناتجا من تفاعل مركبين مستقرين تختلف خواصه اختلافا كليا عن اي من مكوناته. لم يتمكن تاسرت من توضيح هذه الظاهرة اعتماداعلى النظريات المتوفرة في ذلك الوقت الا بعد قرن من الزمن تقريبا فكانت الصيغة

$$CoCl_3+NH_3 \rightarrow CoCl_3.6NH_3$$

وقد حضرت مركبات عديدة خلال تلك الفترة واحتاجوا لتسمية المركبات فسميت اولا على اسم العالم الذي حضرها

$NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ Reinecke's salt

$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ Magnus salt

$K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ Erdman's salt

$K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ Zeise's salt

غير ان نظام التسمية هذا لم يكن مقنعا لازدياد عدد المركبات

ولما كانت معظم المركبات ملونة فقد اتبع نظام اخر في تسمية المعقدات اعتمادا على اللون .

$CoCl_3.6NH_3$ Luteo cobaltic chloride

$CoCl_3.5NH_3$ Purpuro = =

trans- $CoCl_3.4NH_3$ Praseo = =

cis-- $CoCl_3.4NH_3$ Violet = =

ولكن هذا النظام ايضا لم يكن عمليا او شاملا وغير قادر على تسمية كل المركبات.لاتظهر معقدات كلورو امين الكوبلت(الثلاثي)اختلافا في اللون فحسب لكنها تظهر ايضا اختلافا في فعالية ايونات

الكلوريد ايضا .فعند اضافة محلول من نترات الفضة الى المركبات اعلاه يترسب 3و2و1مول من ايونات الكلوريد على التوالي

$$CoCL_3.6NH_3+AgNO_3 \rightarrow 3\ AgCl$$

$$CoCL_3.5NH_3+AgNO_3 \rightarrow 2\ AgCl$$

$$trans\text{-}CoCL_3.4NH_3+AgNO_3 \rightarrow AgCl$$

$$cis\text{--}\ CoCl_3.4NH_3 \quad +AgNO_3 \rightarrow AgC$$

اما مع المركب الرابع$CoCl_3.3NH_3$ لا يتكون راسب من كلوريد الفضة

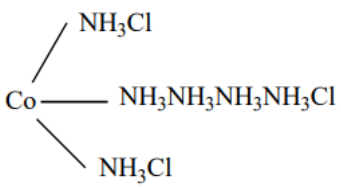
النظريات والفرضيات في تفسير المركب التناسقي:

لقد كان من الضروري وجود نظرية مناسبة لتفسير كل الحقائق العملية ولهذا فقد طرحت عدة فرضيات و نظريات ومن هذه النظريات:

❖ نظرية السلسلة :- (Chain Theory)

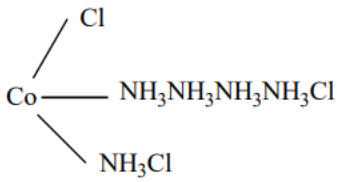
تأثر الكيميائيون بشكل واضح بمفهوم وجود أربعة أواصرللكاربون وتكوين سلاسل كاربون–كاربون الوقت عن وجود نوع واحد من التكافؤ فلقد أقترح بلومستراند وجورجنسن نظرية عام 1890 سميت باسمهما حيث افترض وجود ثلاث أواصر للكوبلت الثلاثي Co(III) في معقداته وقال ان هذا الكلام يطبق على جميع معقدات المركبات التناسقية وتمكن هذا العالم من تحضير مجموعة من المركبات لتطبيق نظريته عليها

المركب الأول هو ($CoCl_3.6NH_3$) وعند تطبيق نظرية السلسلة على المعقد وقال العالم بلومستراند إن وجود ثلاث ذرات كلور بعيدة عن ذرة الكوبلت المركزية

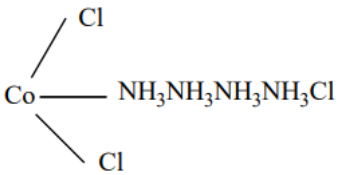


يمكن ترسيبها بإضافة عامل مرسب مثل AgNO3 حيث يتكون ثلاث مولات من الراسب (AgCl) .

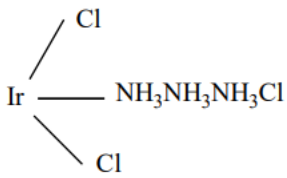
المركب الثاني هو ($CoCl_3.5NH_3$) وعند تطبيق نظرية السلسلة على المعقد



في هذا المعقد وحسب تفسير بلومستراند وجود ذرتين من الكلور بعيدة عن الذرة المركزية وبالتالي فان كمية الراسب تكون اقل أي مولين من AgCl المركب الثالث هو$CoCl_3.4NH_3$ وعند تطبيق نظرية السلسلة على المعقد اثنان من ايونات الكلوريد ترتبط بصورة مباشرة مع الكوبلت فهما لايتأينان ولايترسبان.

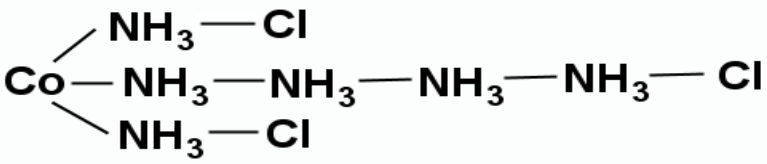
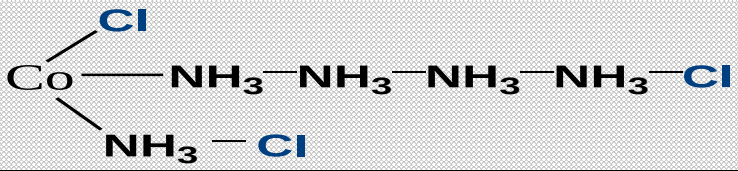
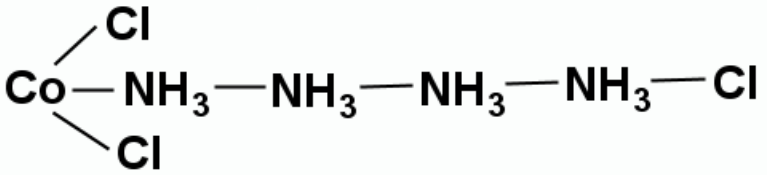
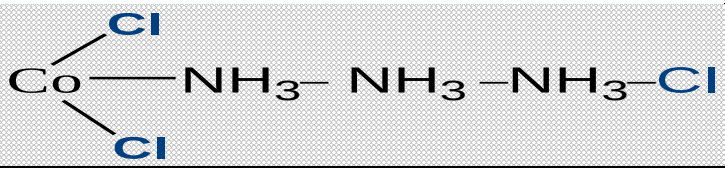


اما المركب الرابع $CoCl_3.3NH_3$في هذا المعقد يمكن ان نتوقع بان سلوك ايونات الكلوريد مشابه لتلك في المعقد $CoCl_3.4NH_3$وحسب تفسير بلومستراند وجود ذرة واحدة من الكلور بعيدة عن الذرة المركزية وبالتالي فان كمية الراسب تكون اقل أي مول واحد من لكنه وجد عمليابان لايعطي راسب عند اضافة نترات الفضة اليه ولم يتمكن بلومستراند من تحضيره والمركب الأخير الذي حضره بلومستراند هو $IrCl_3.3NH_3$ وعندما فسره حسب نظرية السلسلة كان شكل المعقد هو



وتبين ان محلولا من هذا المعقد غير قابل للتوصيل الكهربائي المفروض وحسب تفسير بلومستراند ان يتكون راسب باعتبار وجود ذرة كلور واحدة بعيدة عن الفلز لكن بلومستراند لم يحصل على راسب وبالتالي لم تتمكن هذه النظرية من تفسير هذا المعقد وهذا هو سبب فشل نظرية السلسلة.

$$IrCl_3.3NH_3 \quad +AgNO_3 \rightarrow \quad No.ppt.$$

Compound	*Chain Structure*	*Number of Cl^- precipices ions*
$CoCl_3.6NH_3$		3
$CoCl_3.5NH_3$		2
$CoCl_3.4NH_3$		1
$CoCl_3.3NH_3$		0

❖ **نظرية فرنر التناسقية** (Werner`s Coordination Theory) :

تعتبر نظرية فرنر 1893 هي الأولى في شرح الاواصر في المركبات التناسقية ، حيث اثبتت أنها شاملة للموضوع لتفسيرها خواص المعقدات بصورة دقيقة و لقد صيغت هذه النظرية قبل نظرية اصرة التكافؤ، ومنح فرنر جائزة نوبل في الكيمياء عام 1913 حيث تعدهذه النظرية القاعدة الاساس في الكيمياءاللاعضوية وفي فرضية التكافؤ قام بتجارب على معقدات الكوبلت مع جزيئات الأمونيا و أيونات الكلور. افترض هذا العالم ثلاث فرضيات

فرضيات فرنر:

1. **تمتلك المعقدات نوعين مختلفين من التكافؤ, هما:**

- تكافؤ أولي أو التكافؤ المتأين. يقابلها في الاصطلاحات.الحديثة حالة التأكسد ويمثل بخط متقطع--------
- تكافؤ ثانوي أو التكافؤ غير المتأين. يقابلها في الاصطلاحات الحديثةالعدد التناسقي *ويمثل بخط متصل*

2.يحاول كل عنصر عند اشتراكه في تكوين مركب معقد اشباع كلا التكافؤين(الاولي والثانوي)حيث تتشبع التكافؤات الاولية بالأيونات السالبة أو الأيونات الموجبة أما التكافؤات الثنائية فتتشبع بالايونات السالبة أو الموجبة أو الجزيئات المتعادلة و بهذا يكون كلا التكافؤين مشبعين.

3.كما أفترض أن التكافؤات الثانوية (جزيئات الأمونيا)تتجه نحو مواقع ثابتة في الفراغ حول الأيون المركزي، و عددها يتعدى حالة التأكسد الخاصة بالفلز المركزي.حيث تتخذ اشكالا هندسية منتظمة.ثماني السطوح ,رباعي السطوح,او مربع مستوي.

وبالاعتماد على نتائج الدراسات العملية المبينة في أدناه , يمكن توضيح نظرية فرنر التناسقية :فالمركب الاول قد

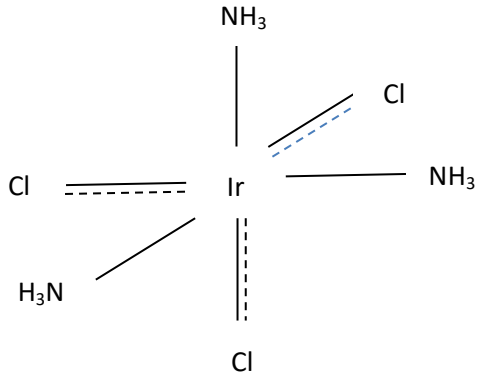
Colour	Formula			Product	Electrolyte
Yellow	$CoCl_3.6\,NH_3$	+ excess Ag^+	⟶	3 AgCl	3 : 1
Green	$CoCl_3.4\,NH_3$	+ excess Ag^+	⟶	AgCl	1 : 1
Violet	$CoCl_3.4\,NH_3$	+ excess Ag^+	⟶	AgCl	1 : 1

اشبع تكافؤه الاولي للكوبلت الثلاثي بثلاثة من ايونات الكلوريد السالبةالتي تعادل شحنة ايون الفلز المركزي.

وقد استدل فرنر بأن ذرات الكلور الثلاثة في المركب $CoCl_3(NH_3)_6$ تكون أيونية لأنها تترسب جميعها بواسطة نترات الفضة مباشرة، فتعمل كتكافؤات أولية، *وتدل على حالة الأكسدة*. و ترتبط بأواصر أيونية مع كرة التناسق.

اما التكافؤ الثانوي للكوبلت هو6 الذي اشبع بجزيئات الامونيا المتعادلة المتصلةمباشرة بذرة الفلزتنتشرفي الفراغ حول الذرة المركزية بشكل منتظم. داخل كرة تدعى بالكرة التناسقية والصيغة التي اقترحها فرنر للمعقد $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

اماالمعقد $CoCl_3.5NH_3$ فان احد ايونات الكلوريديقوم بوظيفة مزدوجة هي اشباع التكافؤ الاولي والثانوي ولايترسب ايون الكلوريدبسهولة من المحلول بواسطة نترات الفضة ويكتب بالصيغة$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ ويتكون التكافؤ الثنائي من خمسة جزيئات أمونيا و أيون كلوريد (غير مترسب) والتي ترتبط إلى أيون الكوبلت الثلاثي Co^{+3} مكونة معقدا.
وبالمثل في مع$CoCl_3.4NH_3$ نجد أن أيون كلوريد واحد Cl^- يكون تكافؤا أوليا في حين أن أيوني الكلوريد الأخرى (غير مترسبان) مع أربعة جزيئات من الأمونيا تكون اواصر تناسقية مع الفلز المركزي ويكتب بالصيغة$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$. و في المركبالاخير$CoCl_3.3\ NH_3$ لا يترسب الكلوريد حسب نظرية فرنر لأن جميع الأيونات ارتبطت باواصر تناسقية كتكافؤ ثنائي داخل الحيز التناسقي الذي يسلك في المحاليل كمجموعة واحدةويكتب بالصيغة التالية$[Co(NH_3)_3Cl_3]$ وهذه الحقيقة تثبت خطأ نظرية السلسلة وتؤكد صحة النظرية التناسقية.فمثلا المركب $IrCl_3.3NH_3$ ويكتب بالصيغةالتالية$[Ir(NH_3)_3Cl_3]$.



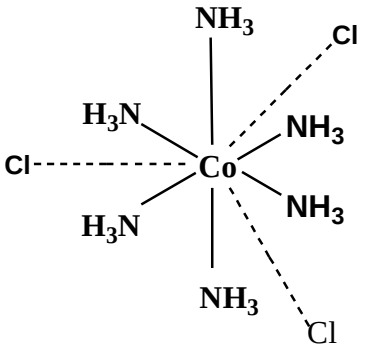
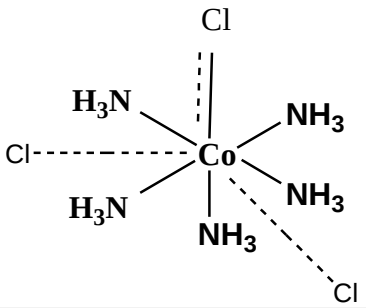
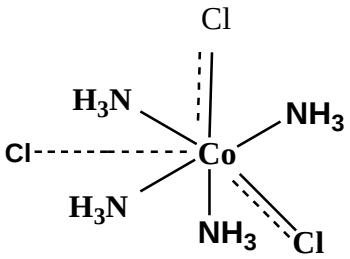
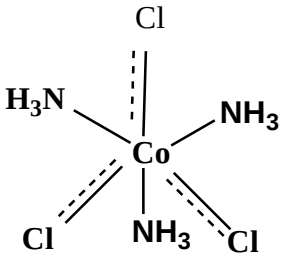
(و بذلك فإن الفرضيتين الأوليتين تعطيان علاقة واضحة للصيغ البنائية للمركبات التناسقية)

و قد تمكن من وضع الفرضية الثالثة كما يلي:

بإثبات أن التكافؤ الثنائي هو ستة في هذه المعقدات، فقد حاول فرنر أن يجد شكل المعقد.

و التركيبات المحتملة هي **المربع المستوي**, و **رباعي السطوح** أو **ثماني السطوح**. و قد أوجد فرنر عدد الأيزومرات المتكونة في المعقدات المختلفة والتي يمكن تحضيرها في المعمل و قارنها بعدد الأيزومرات التي يمكن استنتاجها نظريا لكل شكل محتمل فوجد أن النتائج تؤيد بقوة بأن الشكل هو ثماني السطوح، ولم يكن هذا الإثبات مطلقا نظرا لأن الشروط التجريبية لتحضير جميع الأيزومرات لم تكن معروفة في ذلك الوقت و لكن أصبح معروفا الآن بأنه ثماني السطوح فعليا بواسطة التحليل بالأشعة السينية،

○

Complex	*Ox.St*	*Co.N*	*Structure Formula*	*N.Ions in Solution*	*Condictivity*
$CoCl_3.6NH_3$	3	6		$[Co(NH_3)_6]^{+3} + 3Cl^-$	432
$CoCl_3.5NH_3$	3	6		$[Co(NH_3)_5Cl]^{+2} + 2Cl^-$	261
$CoCl_3.4NH_3$	3	6		$[Co(NH_3)_4Cl_2]^{+1} + Cl^-$	97
$CoCl_3.3NH_3$	3	6		$[Co(NH_3)_3Cl_3]$	0

عيوب النظرية

انها لم تناقش

1-الوان المعقدات

2-التشوه الحاصل في اشكال المعقدات

3-الخواص المغناطيسية للمعقدات

تسمية المركبات التناسقية **أ.م.د.امال يونس**

تسمية المركبات التناسقية :-

يمكن وصف النظام الذي من خلاله يمكن تسمية المعقدات طبقا لعدد من القواعد التي تم الاتفاق عليها من قبل الاتحاد الدولي للكيمياء النظرية والتطبيقية International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)(1976) وفيما يلي تلخيص لهذه القواعد:

1- طريقة ترتيب الايونات في المعقدات الايونية :

عند تسمية مركب ايوني باللغة العربيةيسمى الايون السالب اولا ثم يتبع بالايون الموجب كما هو الحال في تسمية الاملاح البسيطة .

Cation	anion
Na	Cl
Soduim	Chloride
الصوديوم	كلوريد

كبريتات الامونيوم Ammonium Sulphate $(NH_4)_2SO_4$

بروميد المغنسيوم Magnesium bromide $MgBr_2$

اما عند التسمية باللغة الانكليزية يسمى الايون الموجب اولا ثم يتبع بالايون السالب بغض النظر عن كون الايون السالب اوالموجب معقدا.

2 - في تسمية المركب المعقد فتسمى الليكاندات اولا قبل الفلز المركزي

3- تسمية الليكاندات في الكرة التناسقية :

تسمى الليكاندات السالبة اولا ثم المتعادلة ويليها الليكاندات الموجبة.

تسمى الليكاندات السالبة حسب تسلسل الحروف الابجدية الانكليزية وكذلك الحال بالنسبة الى الليكاندات المتعادلة والموجبة في حالة وجوداكثر من ليكاند.

أ- الليكاندات السالبة تنتهي بـ(و) ، (o) بالإنجليزية مثل :

الاسم بالإنكليزي	الصيغة الكيميائية

SO_4^{2-}	Sulphato(sulfato)
SO_3^{2-}	Sulfito
H^-	Hydrido
F^-	Fluoro
Cl^-	Chloro
Br^-	Bromo
I^-	Iodo
OH^-	Hydroxo
$C_2O_4^{2-}$	Oxalato
CH_3COO^-	Acetato
O_2^{2-}	Peroxo
O^{2-}	Oxo
O_2^-	Superoxo
NO_2^-	Nitro
ONO^-	Nitrito
SCN^-	Thiocyanato
CN^-	Cyano

4- ترتيب الليكاندات التناسقية :

تسمى حسب الترتيب التالي:

ا-الليكاندات السالبة

الليكاندات السالبة اللاعضويةثم الليكاندات السالبة العضوية.

ب -الليكاندات المتعادلة

المتعادلة اللاعضويةثم المتعادلة العضوية .

ج-الليكاندات الموجبة(نادرا جدا)

اللاعضوية اولا ثم العضوية.

وتترتب الليكاندات في كل مجموعة حسب الزيادة في التعقيد.

اذن من المناسب البحث عن نظرية اكثر شمولا فكانت:

نظرية المجال البلوري(Crystal Field Theory(CFT

وضع بنود هذه النظرية بيث Beth وفان فليك Van Vleck وكانت متزامنة مع نظرية اصرة التكافؤ لبولنك.و أستخدمت على نطاق واسع من قبل الفيزيائيين حتى 1950، لجهل الكيميائيين بوجودها اولا ولان معظم الاسئلة حينذاك كانت تلقي الاجابة من نظرية اصرة التكافؤ..

وهي نظرية إلكتروستاتيكية تفترض أن التأصر في المعقد : " هو نتيجة تجاذب الكتروستاتيكي نقي بين أيون الفلز المركزي الموجب و الكترونات الليكاند" ، فيكون الترابط أيوني نقي . (إما تجاذب أيوني بين الأيونات الموجبة و السالبة لو أن الليكاندات أيونات سالبة ، أو تجاذب أيون – قطب لو أن الليكاندات عبارة عن جزيئة متعادلة) .فالمعقد حسب هذه النظرية يتكون من ايون موجب مركزي محاط بعدد من الليكاندات السالبة او القطبية تنجذب بصورة الكتروستاتيكية نحو الايون الموجب كما أستطاعت أن تعطي:

تفسير مقنع و واضح لظهور الألوان في معقدات الفلزات الانتقالية. حيث بينت العلاقة بين ألوان المعقدات المتعددة و الواسعة النطاق و الفلز الأيوني .

تعد هذه النظرية نموذجا بسيطا و ليس حالا واقعيا لما يحدث في اوربيتالات ذرات العناصر الانتقالية

حيث أن كلا من نظرية اصرة التكافؤ و نظرية المجال البلوري تعتبران حالة خاصة من النظرية الاجمالية "نظرية الاوربتال الجزيئي ".

بنود النظرية :

1-تفسر تكوين المعقدات بدلالة الكترونات d في الذرة الفلزية وتعتبر هذه الالكترونات بانها تبقى في المعقد بصفتها الفلزية.

2- تعتبر الليكاندات بانها نقاط مشحونة او جزيئات قطبية (يبدو من البدايةاستعمال هذه النظرية لفرضيات لا تتطابق مع الحقيقة) فذرات الليكاندات ليست نقاطا كما انها تمتلك اوربيتالات والكترونات وحجوما مختلفة مقارنة مع الذرات الفلزية.

3-لايحدث تداخل بين اوربيتالات d للذرة الفلزية واوربيتالات الليكاند وانما نأخذها على اساس نقطة مشحونة حيث انها تتشابه مع الطرق الالكتروستاتيكية.

انواع أوربيتالات d (خمسة):

أ-ثلاثة منها فصوصها تقع مابين المحاور الاساسيةوهي:

dxz, dyz, dxy ويرمز لها ب "t_2g"

ب- اثنان منها فصوصها تقع مباشرة على المحاور وهما:

dx^2-y^2 وdz^2 ويرمز لهما "eg"

حيث تدل الرموز على مايلي:

t) triplet degenerate أي ثلاثة اوربيتالات متساوية في الطاقة ، بين المحاور بزاوية 45º

g) grade متماثل حول مركز المحاور.

2) غير متماثل حول المستوى .

اوربيتالات e_g و فيها تقع الفصوص على طول المحاور.

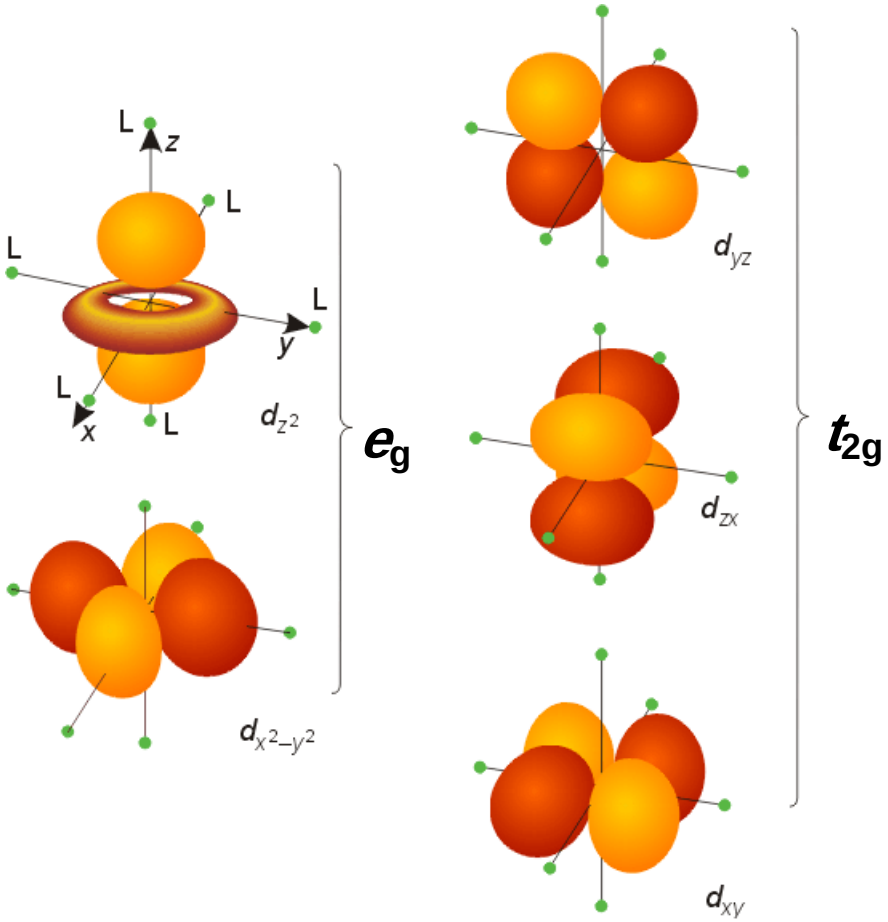
($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2})

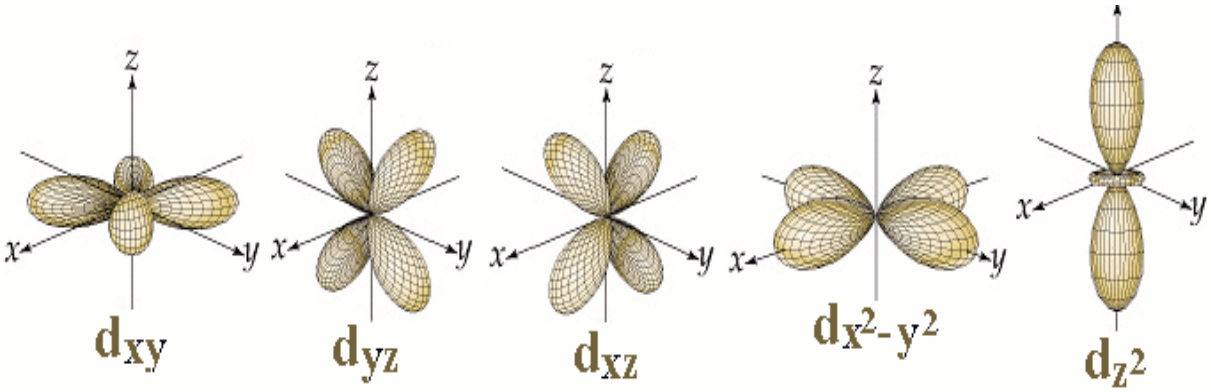
حيث تدل الرموز على مايلي:

e) doublet degenerate أي اوربيتالين متساويين في الطاقة.

g) grade متماثل حول مركز المحاور.

و يوضح الشكل التالي الأشكال الفراغية والهندسية لاوربيتالات d الخمسة :


L
z
L
L
L
y
L
x
L
d_{z^2}
e_g
$d_{x^2-y^2}$
d_{yz}
d_{zx}
d_{xy}
t_{2g}


z
x
y
d_{xy}
d_{yz}
d_{xz}
$d_{x^2-y^2}$
d_{z^2}

أنواع الليكاندات
Types of Ligands

الليكاندات

يمكن تعريف الليكاند بأنه أي ذرة او ايون او جزئ يستطيع ان يلعب دور المانح في تكوين اصرة تناسقية واحدة او اكثر (أي انها تحتوي على مزدوج الكتروني واحد على الأقل ولها القابلية على تكوين اواصر تساهمية تناسقية مع الايونات الفلزية).
و تقدم اغلب الليكاندات زوجا الكترونيا قابلا للارتباط باصرة سكما مع الذرة المركزية، و هناك بعض الليكاندات التي تستخدم الكترونات π في الارتباط مثل C_6H_6 , C_2H_4.

تقسم الليكاندات الى عدة أنواع :-

1- الليكاندات احادية السن Monodentate or Unidentate Ligands
وتكون بعدة اشكال:
أ- ليكاند احادي الذرة سالب الشحنة
ب- ليكاند متعدد الذرات سالب الشحنة
ج- ليكاند متعدد الذرات متعادل

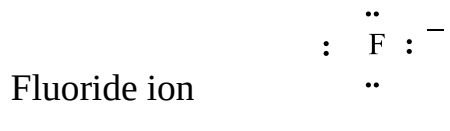
2- الليكاندات متعددة السن Polydentate or Multidentate Ligands
وتكون بعدة اشكال :
أ- ليكاندات ثنائية السن
ب- ليكاندات ثلاثية السن
ج- ليكاندات رباعية السن
د- ليكاندات خماسية السن
هـ- ليكاندات سداسية السن

3- الليكاندات الجسرية Bridge Ligands
وتكون بعدة اشكال**:**
أ- ليكاندات ايونية احادية الذرة سالبة الشحنة
ب- ليكاندات ايونية سالبة بسيطة
ج-ليكاندات متعادلة متعددة الذرات
د- ليكاندات تحتوي على موقعين تناسقيين

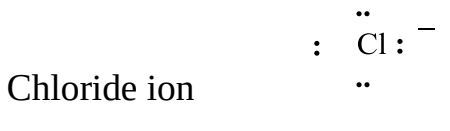
1- الليكاندات احادية السن Monodentate or Unidentate Ligands

وهي الليكاندات التي تحتوي على ذرة واحدة فقط ذات مزدوج الكتروني واحد قابل للارتباط مع الذرة المركزية ، و تشمل :

أ- ليكاند احادي الذرة سالب الشحنة مثل I^-, Br^-, Cl^-, F^-



Fluoride ion

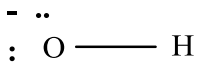


Chloride ion

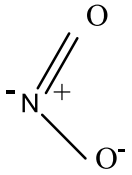
Bromide ion

Iodide ion

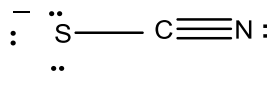
ب- ليكاند متعدد الذرات سالب الشحنة مثل SCN^- , NO_2^- , OH^-



Hydroxide ion



Nitrate ion



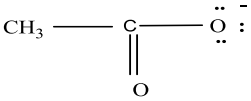
Thiocyante ion

Cyanide ion

ملاحظة مهمة عند تسمية المعقد:-
الليكاندات السالبة الشحنة (المرتبطة مع الايون الفلزي في المعقدات) يجب ان ينتهي اسمها بالمقطع (o) باللغة الانكليزية والحرف (و) باللغة العربية امثلة:

F^- Fluoro فلورو
Cl^- Chloro كلورو
Br^- Bromo برومو
I^- Iodo
H^- Hydro or Hydrido

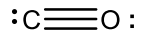
CH_3OO^- Acetato



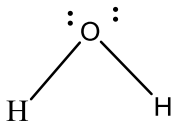
ج- ليكاند متعدد الذرات متعادل امثلة:

H_2O , NH_3 , CO , SR_2 , PR_3

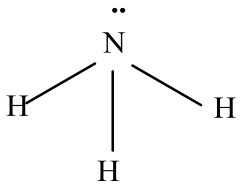
Carbon monoxide



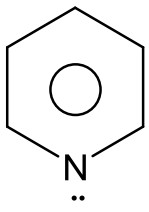
Aqua



Ammonia

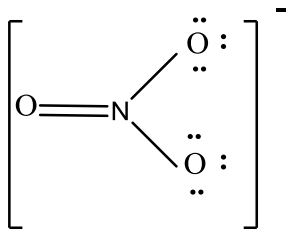


Pyridine

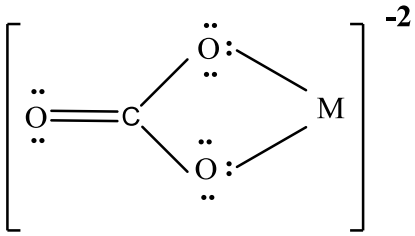


2- الليكاندات متعددة السن Polydentate or Multidentate Ligands

أ- ليكاندات ثنائية السن (Bidentate ligands) تحتوي على ذريتين مانحتين بحيث كل ذرة تحتوي على الأقل على مزدوج الكتروني حر ، واذا كانت المسافة بين هاتين الذرتين كافية لتكوين حلقة مع الذرة المركزية عند ذلك تدعى بالليكاند الكليتي (Chelating ligands) وقد يكون حجم الحلقة رباعية مثل ايون الكاربونات CO_3^{2-} وايون النترات NO_3^- وايون الكبريتات SO_4^{2-}



ليكاند ثنائي السن Nitrate ion



Carbonate ion

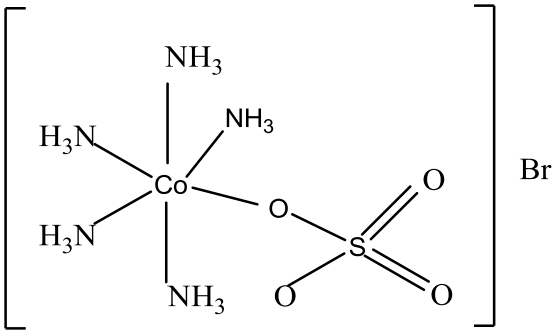
عند التسمية يكتب carbonato

M = الذرة المركزية

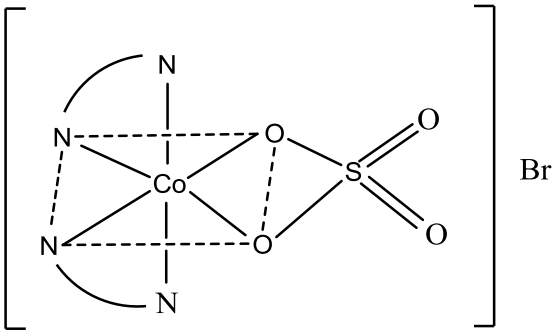
ايون الكاربونات يكون حلقة رباعية مع الذرة المركزية

SO_4^{2-} يحتوي على اكثر من ذرة مانحة يمكن ان يسلك بشكل احادي السن او ثنائي السن كليتي او ثنائي السن جسري (سنتطرق الى النوع الجسري في المحاضرة القادمة)

امثلة:-



ايون الكبريتات يعمل بشكل ليكاند احادي السن (Monodentate)

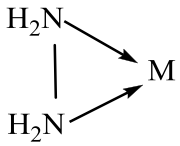


ايون الكبريتات يعمل بشكل ثنائي السن كليتي (Bidentate-chelate) مكونا حلقة رباعية مع الايون المركزي

رسم مختصر لجزيئة الاثيلين ثنائي الامين (en) N⌒N

مثال اخر الهيدرازين

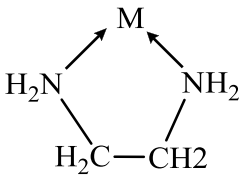
$\ddot{N}H_2\ddot{N}H_2$

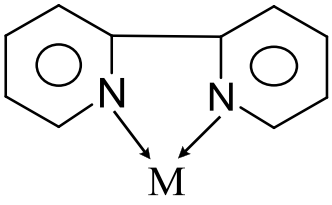


Hydrazine

حلقة ثلاثية غير مستقرة

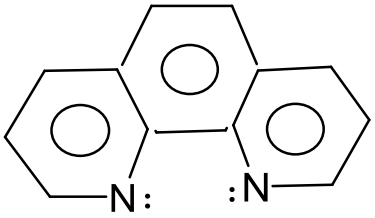
او قد يكون حجم الحلقة خماسية مثل Ethylenediamine (en)



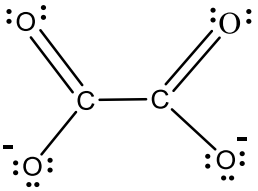


Bipyridine (bipy)

2,2`-bipyridine (bipyridyl)

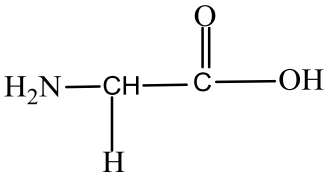


Ortho-phenanthroline (o-phen)

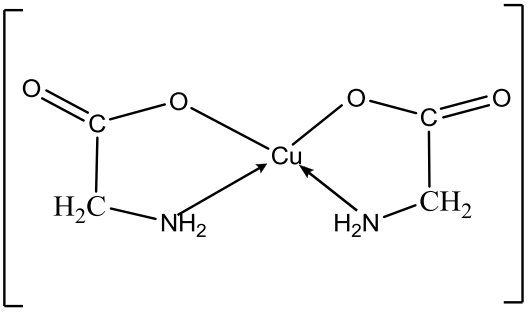


Oxalate ion

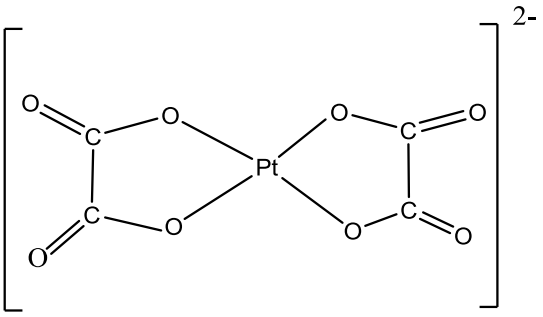
$C_2O_4^{=}$



Glycine (gly)

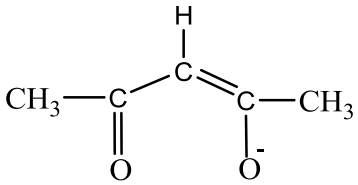


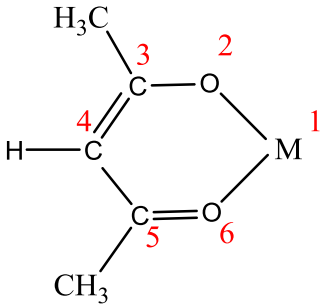
Bis(glycinato)copper(II)



Dioxalatoplatinate(II) ion

او يكون حجم الحلقة سداسية مثل الاسيتال اسيتون



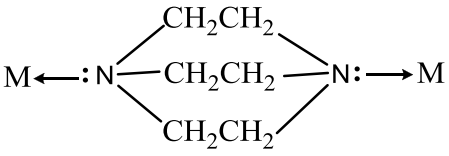


الاسيتال اسيتون يرتبط بشكل ليكاند ثنائي السن كليتي مكونا حلقة سداسية مع الذرة المركزية

سؤال مهم /
هل كل ليكاند ثنائي السن يعتبر ليكاند كليتي؟
لا ، لان الليكاند الكليتي هو الذي يتناسق مع الذرة المركزية من اكثر من موقع فلا يمكن ان يكون كل ليكاند ثنائي السن كليتيا

كمثال

هل الليكاند ثلاثي الاثيلين ثنائي الامين Triethylenediamine يرتبط بشكل كليتي مع الذرة المركزية؟



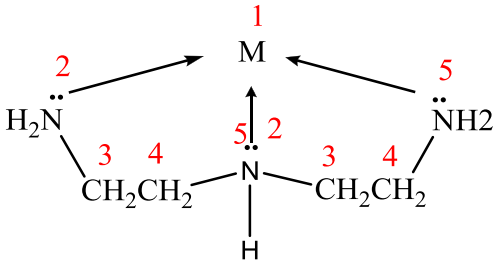
Triethylenediamine

لايمكن ان يكون كليتيا لانه لايكون حلقة مع الذرة المركزية اذ انه يتناسق مع الذرة المركزية الواحدة من موقع واحد.

اما المجامع التي تحتوي على ثلاثة او اربعة او أحيانا اكثرمن ذلك من الذرات القادرة على المساهمة في ترابط تناسقي هي :

ب- ليكاندات ثلاثية السن Tridentate Ligands

الليكاند يحتوي على ثلاث ذرات مانحة و كل ذره تحتوي على الاقل على مزدوج الكتروني.



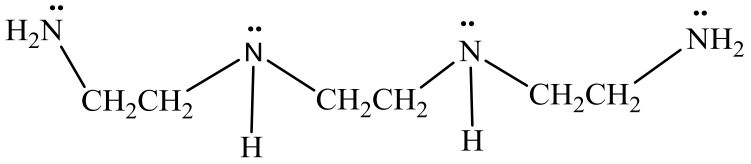
Diethylenetriamine (dien)

ثنائي الاثيلين ثلاثي الامين

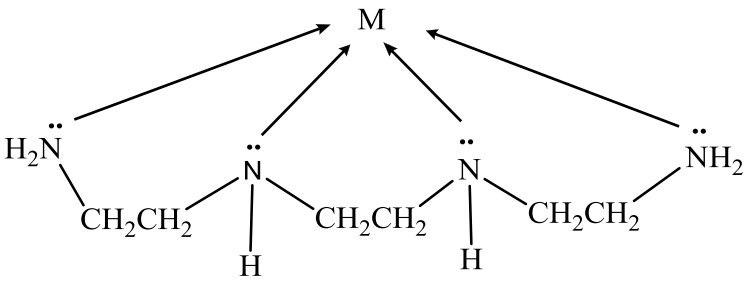
تتكون حلقتين خماسيتين

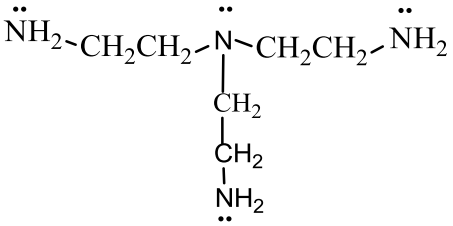
ج- ليكاندات رباعية السن Tetradentate Ligands

مثال: ثلاثي الاثيلين رباعي الأمين Triethylenetetraamine (trien)



طريقة ارتباطه:



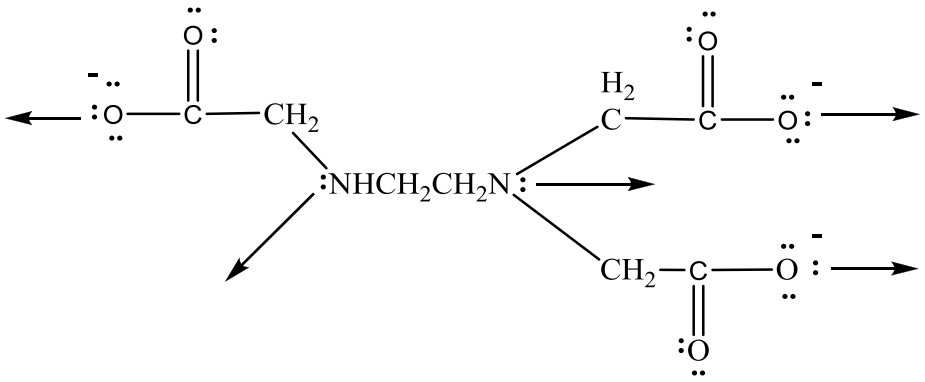


$N(CH_2CH_2NH_2)_3$

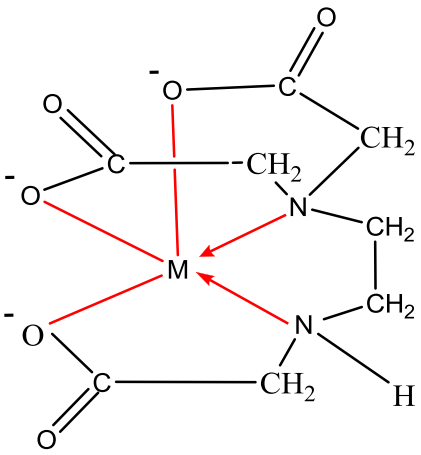
Triaminotriethylamine (tren)

د- ليكاندات خماسية السن Pentadentate Ligands

مثال : اثيلين ثنائي الامين ثلاثي الخلات Ethylenediaminetriacetate



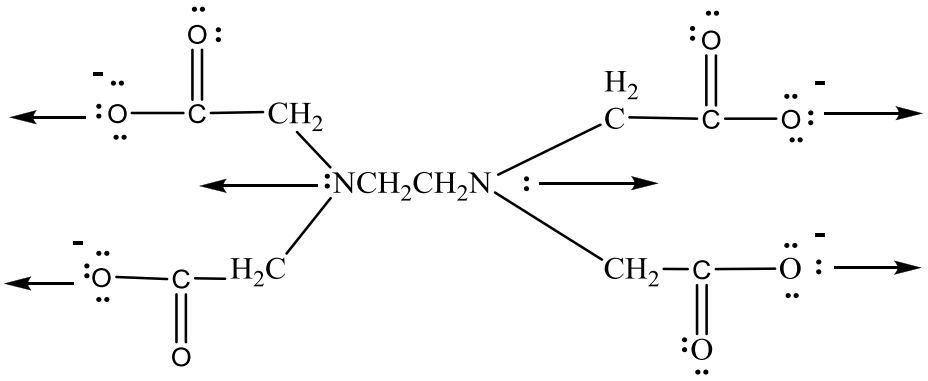
طريقة ارتباطه:



هـ- ليكاندات سداسية السن Hexadentate Ligands

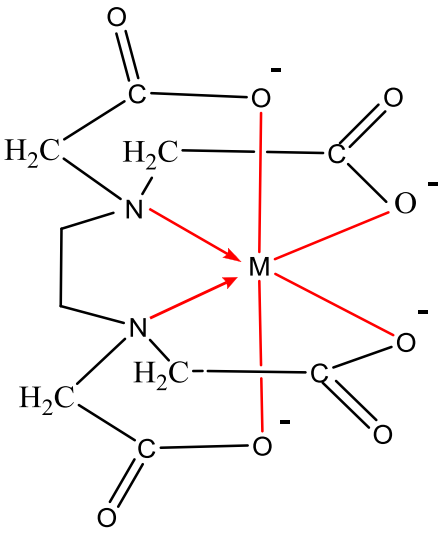
مثال اثيلين ثنائي الأمين رباعي الخلات

Ethylenediaminetetraacetate $(EDTA)^{-4}$



Ethylenediaminetetraacetate ion

طريقة ارتباطه:



$[\ Co^{+3}(EDTA)]^{-}$

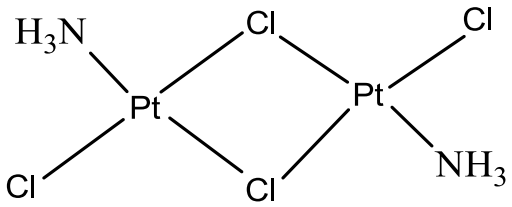
3- الليكاندات الجسرية Bridge Ligands

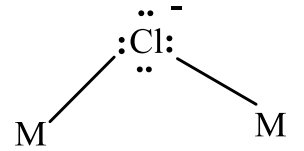
بعض الليكاندات التي يمكن ان تشغل في نفس التركيب مواقع تناسقية مع ذرتين مركزيتين وربما مع ثلاث ذرات ، أي يمكنها ان تقوم بدور الجسر لتعطي مركبات معقدة متعددة المركز وفي كثير من الحالات يكون الليكاند الجسري احادي السن مثل الهاليدات ، وبالرغم من ان الليكاندات مثل N_2 ، NH_2-NH_2 ، OH^- ، NH_2^- ، NH^{2-} ، CL^- ، F^- ، O^{-2} ، O_2^{2-} ، O_2^- ، SO_4^{2-} ، NO_2^- ، CO ، ..... . ليكاندات احادية السن الا انها يمكن ان تكون ثنائية السن عندما تربط ذرتي فلزمكونة جسر بينها وهذه الليكاندات تسمى بالليكاندات الجسرية .

و هناك عده أنواع :

ا- ايونات احادية الذرة سالبة الشحنة مثل Cl^-

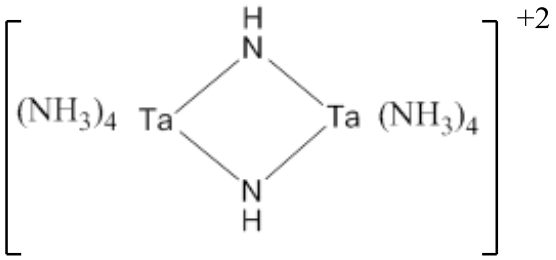
مثال

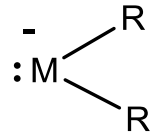




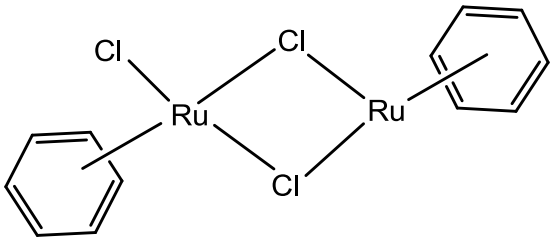
ليكند جسري احادي السن

ب - ايونات سالبة بسيطة تكون فيها المجموعة الجسرية ذرة منفردة مثل الايونات السالبة لعناصر المجموعة الخامسة (M=P,N) مثل N في NH_2^- ، P في PR_2^-





(M= P , N)



$$\left[(NH_3)_5\,Ru{\leftarrow}N{\equiv}N{\rightarrow}Ru\,(NH_3)_5\right]^{4+}$$

لايمكن ان يكون ليكند جسري	NH_3	Ammine
ليكاندات جسرية	NH_2^-	Amido
	NH^{-2}	Imido
	N^{-3}	Azido

وايضا بعض الايونات السالبة لعناصر المجموعة السادسة (M=S,O) مثال الاوكسجين في OH^-

مثال (1)

$$\left[(NH_3)_5\,Cr{-}\overset{H}{O}{-}Cr\,(NH_3)_5\right]^{5+}$$

μ-hydroxodecaamminedichromium(III)

مثال (2)

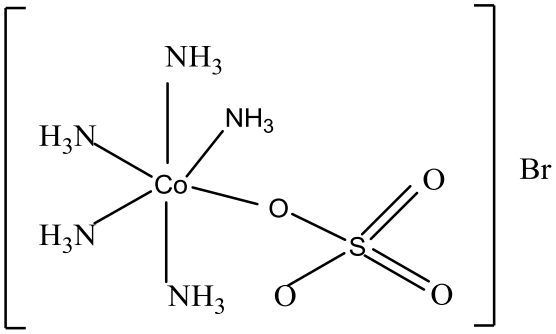
$$\left[(NH_3)_4\,\overset{+3}{Co}\begin{matrix}\overset{H}{O}\\ \\ O\\ H\end{matrix}\overset{+3}{Co}\,(NH_3)_4\right](SO_4)_2$$

مثال (3)

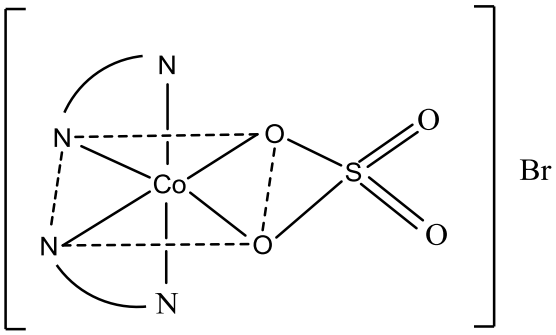
$$\left[(NH_3)_5\,\overset{+3}{Co}{-}O{-}O{-}\overset{+3}{Co}\,(NH_3)_5\right]^{4+}$$

H_2O	Aqua	ليكاندات جسرية
OH^-	Hydroxo	
O^{-2}	Oxo	
O_2^{2-}	Peroxo	
O_2^-	Superoxo	

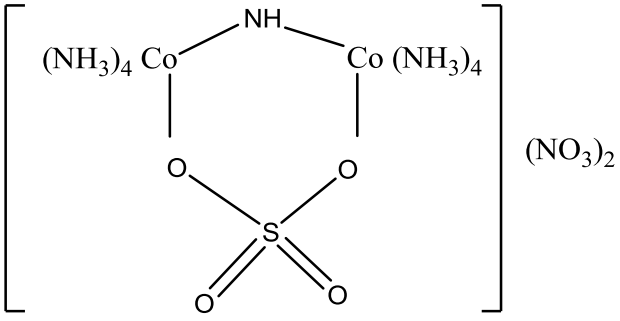
اما الليكاندات التي تحتوي على اكثر من ذرة مانحة فتقوم غالبا بدور ليكاندات جسرية ثنائية السن مثل ايون الكبريتات $SO4^{2-}$ الذي يمكن ان يسلك سلوك مختلف كما في الشكل :



Monodentate



Bidentate-chelate

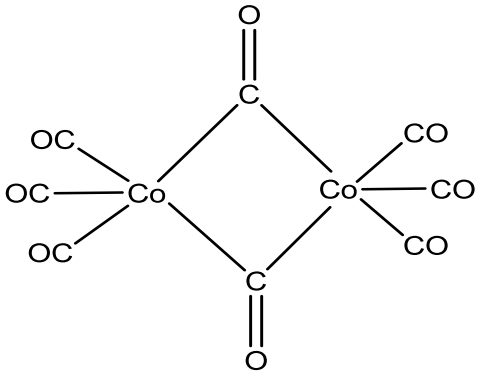


Bidentate-bridge

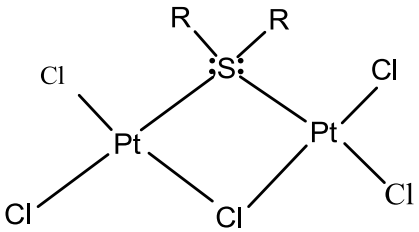
ج- ليكاندات جسرية متعادلة متعددة الذرات

يمكن ان تعمل الذرات المنفردة في الليكاندات المتعادلة كمجاميع جسرية مثال ذلك بعض المشتقات الثنائية الفلز لعناصرالمجموعة السادسة مثل R_2S ، والكاربون في CO (تسمى المعقدات الحاوية على ارتباط بين الكاربون والفلز بالمعقدات العضوية الفلزية) يكون الارتباط من الكاربون لان الكاربون يحتوى على π^* الفارغ

مثال / $[Co_2(CO)_8]$



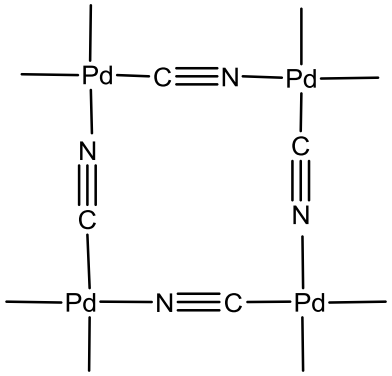
Hexacarbonyl-μ-dicarbonyldicobalt(0)



للفسفور والكبريت اوربتالات 3d خالية من الالكترونات ولها القدرة على استلام الكثافة الالكترونية من الفلز

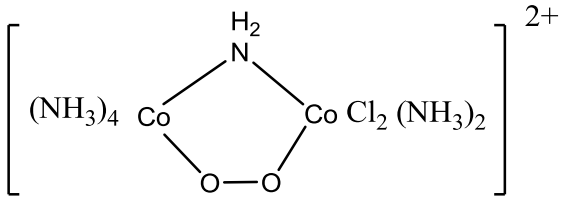
د- ليكاندات جسرية تحتوي على موقعين تناسقين (ذرتين مانحتين) و تكون معقدات متعددة المركز عن طريق ارتباطها بذرات مختلفة مثل CN^- ، SCN^-

مثال /



نفس الليكاند يرتبط مع ذرتين مركزيتين 2M اذ ان الليكاند يحتوي على اكثر من ذرة مانحة كل واحدة ترتبط مع M او اكثر

مثال اخر



يعمل ايون السوبراوكسو بشكل جسر يربط ذرتي فلز وكذلك ايون الاميدو

مثال اخر

$[R_2Au(CN)]_4$ مربع مستوي

$R=C_2H_5$

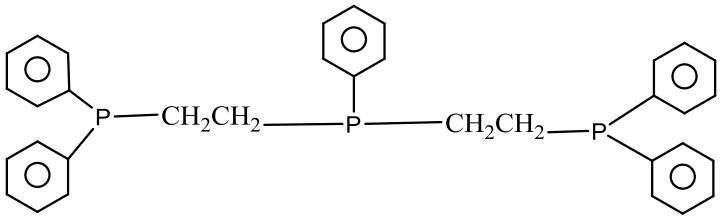
$[(C_2H_5)_2Au(CN)]_4$

tetramer

لاتكون معظم الليكاندات المتعددة السن معقدات متعددة المركز الا في الحالات النادرة و تحت الظروف غير الاعتيادية

مركبات الفوسفين مثال اخر على الليكاندات الجسرية

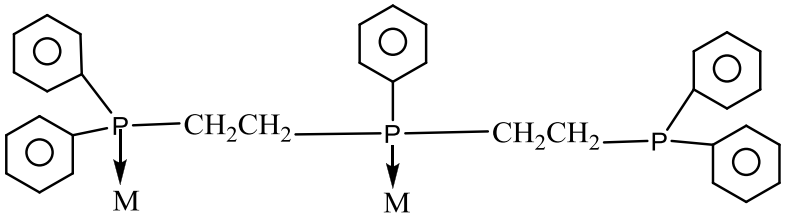
الليكاند ثنائي اثيلين ثلاثي الفوسفين له الصيغة الاتية

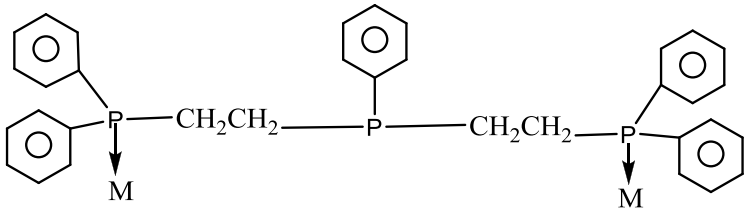


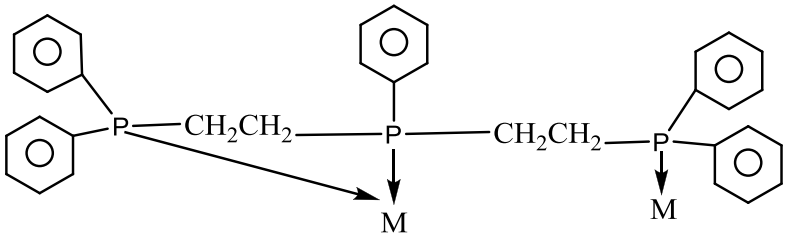
ثنائي اثيلين ثلاثي الفوسفين

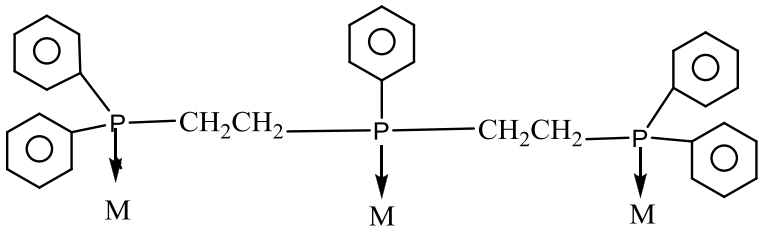
Diethylenetriphosphine

يكون الفوسفين الثلاثي السن معقدات ثنائية و ثلاثية المركز كالاتي:









وايضا يمكن ان يكون ثلاثي السن مع ذرة مركزية واحدة