

مقدمة في الكيمياء التناسقية

اعداد :

م.م شذى عبد الامير

1-1 التطور في الكيمياء التناسقية

Development in Coordination Chemist

ربما ان اكبر مساحة طورت في الكيمياء في العقود الاربعة الاخيرة هي الكيمياء التناسقية والتي طبقت خصوصا على معقدات العناصر الانتقالية ، ليس لتطورها السريع من الناحية العملية فقط ، ولكن لما كان لها من اسهام مجدد في تراكيب هذه المعقدات وفي تحديد التركيب والتاصر. وعلى الرغم من حصول تقدم كثير في هذا المجال ، الا انه لا يوجد ما يعادل عمل الفريد وارنر (Werner) في عام 1890.

تلعب المعقدات دورا مهما ومتزايدا في الصناعة ، من عوامل مقاومات للتآكل ، ومعاملات التربة ، الى المعاملات الطبية والتي اختبرت واكدت اهميتها في الحياة المعاصرة .

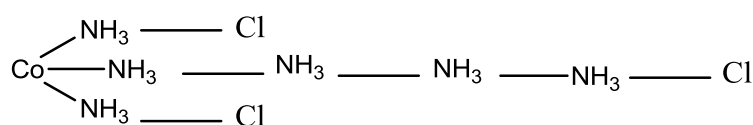
المعقدات البايولوجية المهمة مثل الكلوروفيل، الهيموكلوبين وفيتامين (B₁₂) – جميعها ذات تراكيب معقدة – تفترض او تتطلب من الكيمائيين ضرورة الشروع على الاقل في دراسة مبادئ الكيمياء التناسقية.

ان تكوين المعقدات في الحقيقة هي ظاهرة عامة. ولكنها لوحظت خصوصا في ايونات العناصر الانتقالية. يتكون كل معقد من ناتج تفاعل انواع من حوامض- قواعد لويس حيث ان احدى الذرات الحاوية على اوربييتال خال (عموما فلز) تجذب زوجا من الالكترونات من ذرة اخرى (عموما لافلز) ، ولكي يحدث الارتباط نتيجة تفاعل كهذا ، يجب ان يكون الفلز حاويا على اوربييتالات متماثلة ، متوفرة ، خالية ، وذات طاقة واطنة معتدلة. وكما اشرنا سابقا فقد اصبحت دراسة المركبات التناسقية من المجالات الرئيسية للابحاث الكيمائية اللاعضوية لما تتميز به هذه المركبات من الوان غير اعتيادية وخواص مغناطيسية وبنيات وتفاعلات كيميائية متعددة.

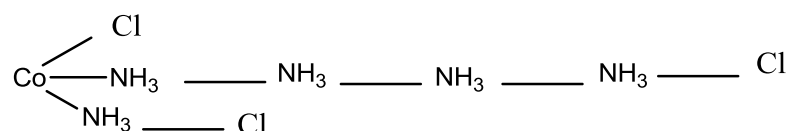
ولقد لقيت دراسة معقدات الامين للكوبلت اهمية كبيرة وربما يعد اكتشاف كلوريد سداسي امين الكوبلت $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ (III) من قبل تاسيرت (Tassaert) في عام (1798) البداية الحقيقية للكيمياء التناسقية ولما لهذا المركب من صفات فريدة فقد اثار اهتماما كبيرا وحفز البحوث في المجالات المشابهة. اذ كان من الضروري تفسير كيف يمكن للمركب CoCl_3 والامين وكلاهما مركبان مستقران ولهما تكافؤ مشبع ان يتحدا ليكونا مركب اخر مستقر ايضا. الا ان تفسير ذلك لم يتم الا بعد مرور قرن من الزمن . خلال ذلك مركبات عديدة حضرت ودرست خواص العديد منها وظهرت عدة نظريات لتفسير تكوين هذه المركبات الا ان مصيرها كان الالهال لانها لم تتمكن من تفسير النتائج العملية. وقد كان لابد من ايجاد صيغة لتسمية تلك المركبات وقد اقترح ان تسمى باسماء مكتشفها ولما كان القسم الكبير من المعقدات ملونة فقد سميت المركبات الجديدة نسبة الى الوانها ، اما في الوقت الحاضر فيجري تسمية المعقدات وفق نظام وقواعد معينة ستوضح لاحقا .

2-1 نظرية السلسلة

لقد كان لتطور النظرية البنائية للمركبات العضوية الاثر الواضح على تفكير الكيميائيين في وضع النظريات التي جاءت قبل وارنر لتفسير بنية المركبات المعقدة. وكانت احداها نظرية السلسلة (Chain Theory) لبلومستراند . فقد تاثر بلومستراند بالمفهوم الذي عرف عن تتابع ذرات الكربون الواحدة تلو الاخرى في السلاسل الاليفاتية . ونظرا للاعتقاد السائد في ذلك الوقت عن وجود نوع واحد من التكافؤ فقد اقترح بلومستراند وجود ثلاثة اواصر للكوبلت (III) في معقداته ولهذا استعمل بنية تسلسلية لتفسير وجود جزيئات الامونيا الاضافية في المعقد $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ وكما يأتي:

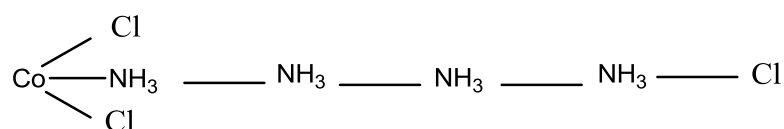


ولقد وجد بان ايونات الكلور تترسب جميعا بشكل AgCl عند اضافة ايون الفضة لانها لا تتصل مباشرة بالذرة المركزية . وحسب هذه النظرية فان المركب $\text{CoCl}_3.5\text{NH}_3$ يتخذ الصيغة التالية :



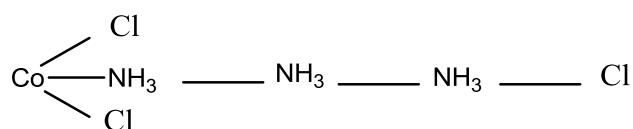
والتي توضح وجود ايون واحد من الكلوريد متصل مباشرة بالكوبلت والذي لا يترسب عند اضافة ايون الفضة .

ويتخذ المركب $\text{CoCl}_3.4\text{NH}_3$ الصيغة :



والتي تتفق مع النتائج العملية والتي تؤكد وجود ايونين من الكلوريد متصلين بقوة اكثر من الايون الثالث .

وبالمقارنة مع المركب $\text{CoCl}_3.3\text{NH}_3$ المبينة صيغته ادناه :



يمكن ان نتوقع بان سلوك ايونات الكلوريد تكون مشابهة لتلك التي في المركب $\text{CoCl}_3.4\text{NH}_3$. ولسوء الحظ لم يكن ممكنا تحضير هذا المركب الا انه امكن تحضير مركب الايريديوم $\text{Ir Cl}_3.3\text{NH}_3$ ولقد وجد بان مركب كهذا لا يعطي راسبا عند اضافة

محلول نترات الفضة وهذا يبين ضعف نظرية السلسلة حيث انها لم تستطع ان تفسر كافة النتائج العملية .

3-1 نظرية وارنر التناسقية

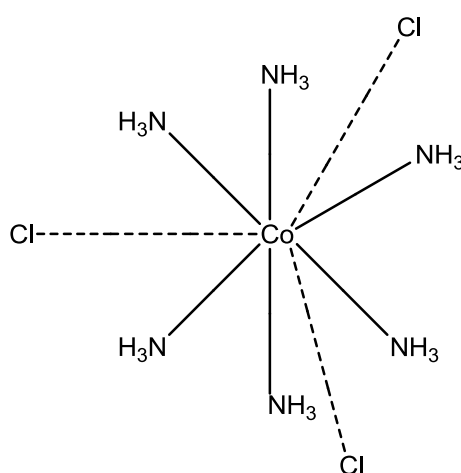
Werner's Coordination Theory

في عام 1893 ايسنتبط وارنر نظريته التناسقية والتي اصبحت اساسا للنظريات الحديثة بافتراض ان :

1- كل فلز يمتلك نوعين من التكافؤ . تكافؤ اولي متأين والذي يعرف بحالة التأكسد وتكافؤ ثانوي غير متأين ويعرف بالعدد التناسقي .

2- تنتسب التكافؤات الاولى بالايونات السالبة اما التكافؤات الثانوية فتنتسب بالايونات السالبة او الجزيئات المتعادلة وبهذا فان كل فلز يحاول ان يشبع كلا التكافؤين.

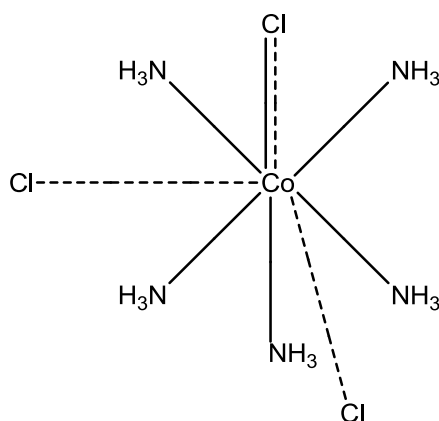
3- تتجه التكافؤات الثانوية نحو مواقع ثابتة في الفراغ حول ايون الفلز المركزي فالمركب $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ يمتلك وحسب نظرية وارنر الصيغة :



حيث ان ايونات الكلوريد الثلاث اشبعت التكافؤ الاول وبهذا فحالة التأكسد للكوبلت هي ثلاثة اما جزيئات الامونيا الست فقد اشبعت التكافؤ الثانوي وبهذا فالعدد التناسقي

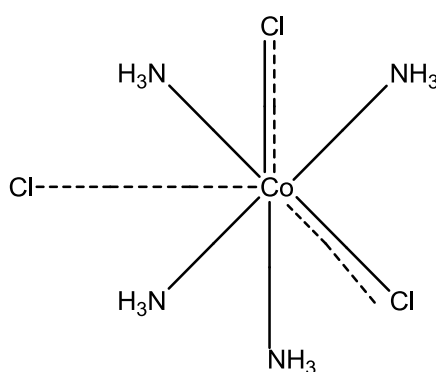
للكوبلت هو ستة . وتسمى الجزيئات المتناسقة مع الفلز ، المتصلة به اتصالا مباشرا بالليكاندات والتي عادة تقع ضمن الكرة التناسقية للفلز . وترتبط الليكاندات مع الفلز داخل الكرة التناسقية بأواصر تناسقية بينما ترتبط الايونات الواقعة خارج حيز التناسق بأواصر ايونية.

وهكذا فأن محلول هذا المعقد يوصل تيارا كهربائيا يكافئ لوجود اربعة ايونات . وباضافة نترات الفضة تترسب ايونات الكلوريد الحرة على شكل كلوريد الفضة (ثلاث مولات) . اما المركب $\text{CoCl}_3.5\text{NH}_3$ فقد مثله وارنر استنادا الى الفرضية الثانية :



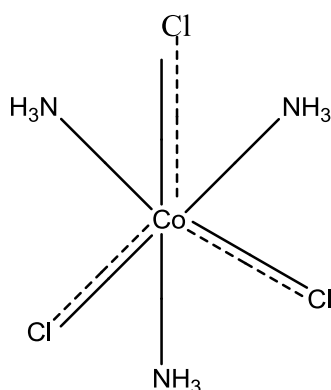
هنا نجد ان احد ايونات الكلوريد قامت بأشباع كلا التكافؤين الاولي والثانوي لذا فأيون الكلوريد هذا لا يترسب بسهولة عند اضافة نترات الفضة كونه اصبح مرتبطا ارتباطا قويا مباشرا بذرة الكوبلت داخل الكرة التناسقية . وان صيغة المركب $\text{CoCl}_3.4\text{NH}_3$

هي



وعند اذابة هذا المركب بالماء يبقى الايونان $[Co(NH_3)_4 Cl_2]^+$ و Cl^- في المحلول وباضافة نترات الفضة يترسب ايون الكلوريد الحر بينما لايمكن لايونات الكلوريد المتأصرة تناسقيا في الايون الموجب ي الايون الموجب $[Co(NH_3)_4 Cl_2]^+$ ان يسلك سلوك ايون الكلوريد الحر .

اما المركب $CoCl_3.3NH_3$ والذي يتمثل حسب هذه النظرية



فهو لايعطي راسب عند اضافة نترات الفضة ، اي بمعنى اخر ان المركب $[Co(NH_3)_3Cl_3]$ لايتأين في المحلول .

وتعد الفرضية الثالثة غاية في الاهمية اذ انها تتعلق بالكيمياء الفراغية للمعقدات الفلزية ، اذ يتوقع بواسطتها انواع مختلفة من الايسومرات وهي المركبات التي تمتلك نفس الصيغة الجزيئية ولكنها تختلف في صيغتها البنائية . وحيث ان العدد الكبير من المعقدات التي كانت معروفة في ذلك الوقت تمتلك العدد التناسقي ستة. برز سؤال مهم هو ، كيف يمكن ان تترتب الليكاندات الست حول ايون الفلز في الفراغ ؟ فقبل اكتشاف الاشعة السينية كطريقة مباشرة لتعيين البيئة ، فقد كانت معرفة التشكيلة الفراغية للجزيئات تتم بمقارنة عدد الايسومرات التي يمكن الحصول عليها عمليا مع

عدد الايسومرات لكل صيغة بنائية نظريا ، فالمجاميع الست تترتب حول الفلز في الفراغ باحد الاحتمالات الاتية :

1- المستوية السداسية 2- الموشورية المثلثة 3- ثمانية السطوح فالمركبات من النوع MA_4B_2 تعطي ثلاثة ايسومرات حسب البنية المستوية السداسية تحتل فيها مجموعتي B المواقع 1،2 و 1،3 او 1،4 . بالطريقة نفسها فبنية الموشور الثلاثي يعطي ثلاثة ايسومرات ايضا اذ يحتل الليكاند B المواقع 1،2 و 1،4 او 1،5 اما بنية ثماني السطوح فتعطي ايسومرين فقط يحتل الليكاند B المواقع 1،2 سز او 1،6 ترانس . وعمليا ، تم فصل ايسومران فقط لهذا النوع من المركبات وبذلك اصبح واضحا بان بنية ثماني السطوح هي الصحيحة .