الأعداد التناسقية :-

في هذا الجزء سوف نقوم بوصف بعض ترتيبات الأشكال الهندسية للمخلبيات المعروفة التي تتخذها الذرات المرتبطة المانحة (donor atoms) في المعقد . و لتوضيح ذلك سوف نميز هذه الترتيبات اعتماداً على عدد المرتبطات بذرة الفلز المركزية التي تستقبل الإلكترونات من الذرة أو الليجاند المانح .

و يوجد سبعة ترتيبات هندسية يمكن تلخيصها كما يلي :

1- عدد التناسق (2) (Coordination number 2) :-

عدد التناســـق 2 يعتبر نادر و المعروف منه هو أيون المعقد الذي يتكون عندما تذاب أملاح الفضـــة في محلول الامونيا $[Ag(NH_3)_2]^+$ ، وهذا النوع من المعقدات مثل باقي حالات عدد التناسق 2 و الذي يسمى معقدات أو معقدات خطية (linear) NH_3-Ag-NH_3 . والمعقدات الأخرى لهذا النوع من أعداد التناســـق يكون أيونات , Hg(II) Au(I) , Ag(I) , Cu(I) و معقداتها تكون مثل $[CuCl_2]^-$, $[Hg(CN)_2]$. هذه الايونات , Au^+ , Hg^{2+}.

2	*sp*	Linear		180°

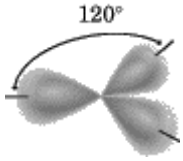
مثال:

$[H_3N\text{-}Ag\text{-}NH_3]^+$, $[CN\text{-}Ag\text{-}CN]^-$, $[Cl\text{-}Au\text{-}Cl]^-$

2- عدد التناسق (3) (Coordination number 3) :-

هذا النوع من أعداد التناســـق يكون نادراً أيضـــاً بين معقدات الفلزات و من أهم هذه المعقدات هو $[HgI_3]^-$ في هذا الأنيون تترتب أيونات اليوديد على أركان هرم مثلث (Trigonal) وتكون ذرة الزئبق فيه هي الذرة المركزية . ومن الأمثلة الحديثة لهذا النوع من المعقدات في العناصر الانتقالية هو معقد الحديد الثلاثي $[Fe(N(SiMe_3)_2)_3]$.

والشكلان الهندسيان المتوقعان لهذه المعقدات هما شكل المثلث المستوي trigonal planar و شكل الهرم pyramid .

		trigonal planar	sp^2	3

مثال:

الأيون المعقد (HgI_3^-) و شكله المثلث المستوي

الأيون المعقد ($SnCl_3^-$) و شكله الهرمي

وفي كثير من الحالات يمكن أن تدل الصيغة الوضعية على وجود عدد التناسق هذا. إلا أن المركب غالبا ما يوجد بهيئة مزدوجة الجزيئية حيث تسلك بعض الليكاندات كجسور بين ذرتي فلز و بذلك يرتفع عدد التناسق في الواقع إلى 4 .

3- عدد التناسق (4) (Coordination number 4) :-

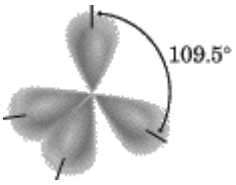
يوجد هذا النوع من أعداد التناسق على نطاق واسع حيث تترتب المخلبيات على شكل هرم رباعي الأوجه (Tetrahedral) ويوجد هذا النوع لكل من العناصر الانتقالية مثل $[BF_3.NMe_3]$ و $[BF_4]^-$ وفي كلتا الحالتين يرتبط البورون على شكل هرم رباعي الأوجه ومن الامثلة الأخرى لمعقدات العناصر الاساسية $[BeF_4]^{2-}$.

ومن معقدات العناصر الانتقالية يوجد $[ZnCl_4]^{2-}$, $[Cd(CN)_4]^{2-}$ وهي معقدات أنيونية . معقدات العناصر الانتقالية في حالات الأكسدة العالية تكون أيضا هرم رباعي الأوجه مثل $[TiCl_4]$, $[CrO_4]^{2-}$ لكن الشكل الهندسي لها يكون نفس الشكل الهندسي لحالات الأكسدة الأخرى .

كذلك كلوريدات العناصر الانتقالية تكون أيضاً أنيونات على شكل هرم رباعي الأوجه عندما تذاب في حمض الهيدروكلوريك المركز ، وكلوريد النحاس يعطي $[CuCl_4]^{2-}$ ، كلوريد الحديديك يعطي $[FeCl_4]^-$ وكلوريد الكوبلت الثنائي يعطي $[CoCl_4]^{2-}$.

عدد التناسق 4 يمكن أن يعطي أيضاً شكل هندسي عبارة عن مربع مستو وذلك عندما تقع الليكاندات على أركان المربع (Square planar complexes) ومن أمثلة هذا النوع XeF_4 من معقدات العناصر الأساسية . و يكون أكثر شيوعاً و معروفاً للأيونات التي تحتوي على التركيب الالكتروني d^8 والروديوم Rh^+ ، الاريديوم Ir^+ ، البلاديوم Pd^{2+} ، البلاتين Pt^{2+} و الذهب Au^{3+} و من أمثلة هذه المعقدات الأنيونية $[AuF_4]^-$ $[PtCl_4]^{2-}$, $[PdCl_4]^{2-}$. النيكل الثنائي Ni^{2+} يعتبر أيون d^8 حيث يكون معقدات هرم رباعي الأوجه ومربع مستو ومن أمثلة معقدات النيكل التي تأخذ شكل مربع مستو هو الراسب الأحمر الذي يتكون بإضافة ثنائي الميثيل جلايكوسيم إلى محلول النيكل .

و له أحد الشكلين الهندسيين: مربع square أو رباعي السطوح tetrahedron .

4	sp^3	Tetrahedral		

مثال:

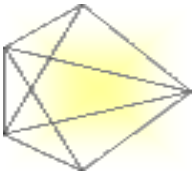
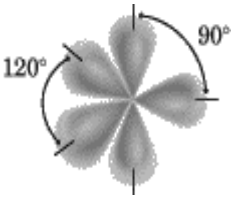
1. المركبات ذات الشكل رباعي السطوح $FeCl_4^-$, $AlCl_4^-$
2. المركبات ذات الشكل المربع فتتكون بصورة خاصة مع الأيونات الموجبة التي لها 8 الكترونات d مثال: Ir^+ , Au^{3+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} , Ni^{2+} ,Cu^{2+} , Rh^+

4- عدد التناسق (5) (Coordination number 5) :-

وجد حديثاً عدد من الأمثلة التي تدل على عدد التناسق خمسة كما وجد أن عدد التناسق هذا أكثر شيوعاً عما كان متوقعاً من أنه محدود .

وتأخذ معقدات هذا النوع إما شكل هرم ثنائي مثلثي (Trigonal bipyramid) أو هرم مربع Squarepyramidal ولا يمكن التفريق بين هذين الشكلين نظراً لأن لهما نفس الطاقة ، إذ أن تحول أحد هذين الشكلين إلى الآخر يحتاج إلى قليل من التعديل الفراغي . ومن أمثلة هذا النوع من المعقدات الكاتيونية والتي تأخذ شكل الهرم ثنائي مثلثي $[Co(NCCH_3)_5]^+$, $[Cu(dipy)_2I]^+$ ومن أمثلة المعقدات الأنيونية $[Pt(SnCl_3)_5]^{3-}$ $[CuCl_5]^{3-}$, $[SnCl_5]^-$ ويتكون هذا المعقد الأخير من خلال اواصر Pt-Sn عندما يضاف كلوريد قصدير حامضي إلى العديد من أملاح البلاتين .

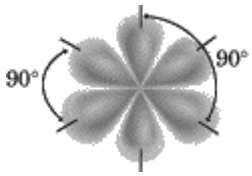
ومن أفضل الامثلة المعروفة بالنسبة للشكل هرم مربع هو فانادايل ثنائي الاستيل أسيتون $[VO(acac)_2]$ حيث تشغل ذرات الأوكسجين أماكن ارتباطها تجاه الذرة المركزية وفي المثال الانيوني $[Cu2Cl_6]^{2-}$ يتكون جسر بين الأنيونات يؤدي إلى تكوين هرم مربع حول كل ذرة نحاس . ومن أمثلة العناصر الاساسية المعقد الانيوني $[SbCl_5]^{2-}$ والذي يأخذ الشكل هرم مربع .

5	dsp^3	trigonal bipyramidal		

5- العدد التناسق (6) (Coordination number 6) :-

لقد وجد أن أغلب المركبات التناسقية يكون لها عدد التناسق 6 و يكون الشكل الفراغي لها ثماني الأوجه المنتظم أو ثماني الأوجه المنبعج (المشوه) ويوجد هذا النوع من ثماني الأوجه في كل معقدات العناصر الاساسية والعناصر الانتقالية ومن أمثلة المعقدات التي لها الشكل ثماني الأوجه للعناصر الاساسية $[Al(acac)_3]$, $[InCl_6]^{3-}$, $[PCl_6]^-$ ويكون الشكل الثماني الأوجه متماثل ويحدث انحراف أو انبعاج (تشوه) للشكل ثماني الأوجه المنتظم من خلال إحداثيتين ويسمى انحراف أو انبعاج قطري أو من خلال ثلاث إحداثيات ليعطي تناسقاً عكسياً للموشور المثلثي والذي يسمى هرم مثلث (Trigonal) أو من خلال أربعة محاور أو إحداثيات و يسمى انحراف أو انبعاج رباعي الجوانب .

تترتب الليكاندات لتعطي شكلا هندسيا واحدا هو شكل ثماني السطوح octahedron .

6	d^2sp^3	octahedral		

و لهذا الشكل الهندسي الاحتمالات التالية:

1. الليكاندات الستة من نوع واحد فيكون شكلا تام التناظر symmetrical حيث تكون الأواصر الست متكافئة و يكون شكل المعقد ثماني السطوح منتظم الشكل.
2. إذا لم تكن الليكاندات الستة من نوع واحد فلا تكون الأواصر الست متكافئة و بالتالي لا يتخذ المعقد شكل ثماني السطوح المنتظم و يحصل تشوه.

6- عدد التناسق (7) (Coordination number 7) :-

العدد التناسقي 7 غير شائع بالنسبة لعناصر السلسلة الأولى من العناصر الانتقالية بينما أعداد التناسق الأعلى من 6 تكون مميزة وشائعة لعناصر السلسلة الثانية والثالثة من العناصر الانتقالية وكذلك عناصر اللانثانيدات والاكتينيدات ومركباته تأخذ أشكالاً هندسية محدودة تنحصر في ثنائي الهرم الخماسي الأضلاع . وثماني الأوجه المغلق والموشور الثلاثي الزوايا المغلق. ومن أمثلة هذا النوع من المعقدات $[ReF_7]$, $[V(CN)_7]^{4-}$, $[UO_2F_5]^{3-}$ $[Mo(CN)_7]^{5-}$ وتأخذ الشكل ثنائي الهرم الخماسي الأضلاع ومن أمثلة المعقدات التي تأخذ الشكل ثماني الأوجه للمعقدات $[W(CO)_4Br_3]^-$ $[Mo(CO)_5(PEt_3)_2]Cl_2$, وعلى الموشور الثلاثي الزوايا المغلق للمعقدات $[NbF_7]^{2-}$, $[Mo(CNR)_7]^{2+}$. يوجد هذا العدد في الأيونات المعقدة التي تحتوي أيون الكلوريد أو الفلوريد أو أيون الأوكسيد مثال: المركب ZrF_7^{-4} فيكون له الشكل الهندسي ثنائي الهرم المخمسي القاعدة pentagonal bipyramid و المركب TaF_7^{3-} فله الشكل الهندسي موشور مثلثي trigonal prism .

7- عدد التناسق (8) (Coordination number 8) :-

عدد التناسق 8 يأخذ شكلاً هندسياً على هيئة موشور مربع منعكس ويمكن الحصول عليه من دوران وجه واحد من المكعب بمقدار 45 درجة بالنسبة للوجه المقابل وكذلك الشكل ذو ألاثني عشر وجهاً . هذين الشكلين لهما نفس الطاقة وفي حالة ثماني السيانيد مثل $[Mo(CN)_8]^{3-}$ $[W(CN)_8]^{3-}$, فإنه يمكن أن تأخذ أياً من الشكلين باختيار الأيون الموجب المناسب . فعلى سبيل المثال المعقد $[Mo(CN)_8]^{3-}$ يكون معكوس الموشور المربع.

لهذه المعقدات أحد الأشكال الثلاثة التالية:

1. ثنائي عشر السطوح .
2. معاكس موشوري مربعي .
3. ثنائي الهرم المسدسي.

8- عدد التناسق(9) (Coordination number 9) :-

لهذه المركبات شكل هندسي واحد تقع فيه جزيئات ستة ليكاندات على أركان موشور مثلثي و تقع الجزيئات الثلاث الاخرى على الوجوه الثلاث المستطيلة التي تقع بينها كما ان العديد من الاملاح المائية لعناصر اللانثانات تتخذ هذا الشكل مثل $[Nd(H_2O)_9]^{3+}$, $[ReH^9]^{2-}$.

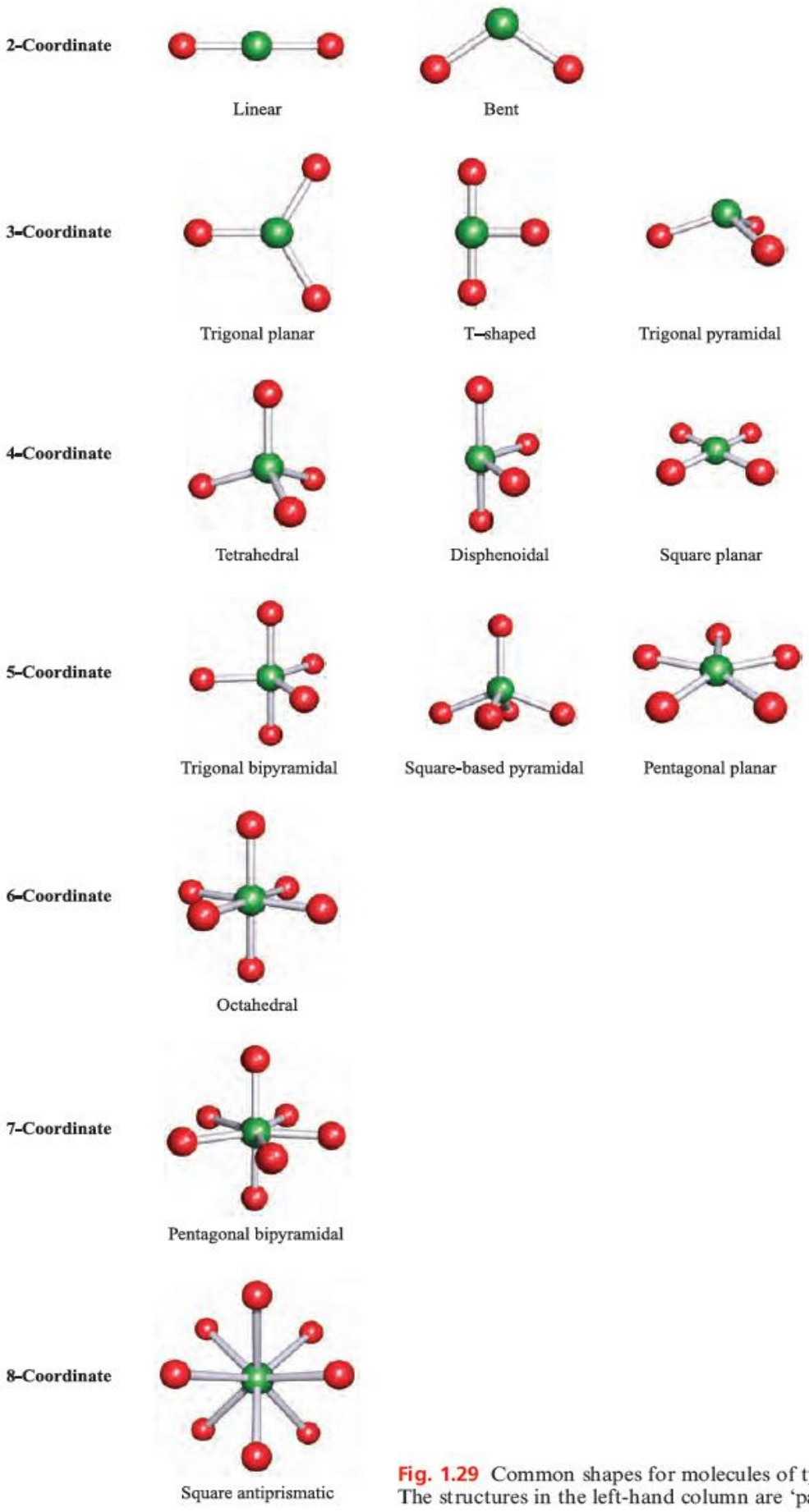
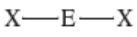
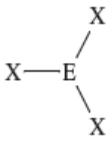
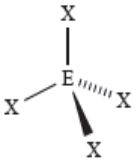
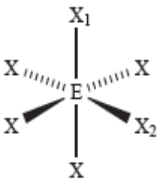
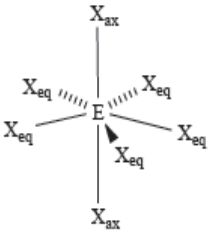
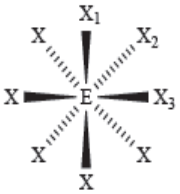


Fig. 1.29 Common shapes for molecules of type EX_n or ions of type
The structures in the left-hand column are 'parent' shapes used in VS

Formula EX_n	Coordination number of atom E	Shape	Spatial representation	Ideal bond angles ($\angle$X–E–X) / degrees
EX_2	2	Linear		180
EX_3	3	Trigonal planar		120
EX_4	4	Tetrahedral		109.5
EX_5	5	Trigonal bipyramidal		$\angle X_{ax}–E–X_{eq} = 90$ $\angle X_{eq}–E–X_{eq} = 120$
EX_6	6	Octahedral		$\angle X_1–E–X_2 = 90$
EX_7	7	Pentagonal bipyramidal		$\angle X_{ax}–E–X_{eq} = 90$ $\angle X_{eq}–E–X_{eq} = 72$
EX_8	8	Square antiprismatic		$\angle X_1–E–X_2 = 78$ $\angle X_1–E–X_3 = 73$