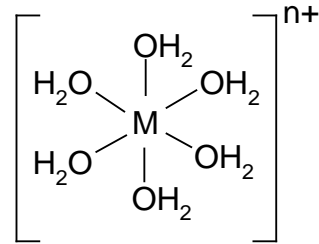


الفصل السادس: تحضير المركبات التناسقية

لقد أستخدمت طرق عديدة و مختلفة في تحضير المركبات التناسقية . ونظرا لأن الماء يستخدم في حالات عديدة مذيبا 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 المعقد المائي الشائع لمعظم الفلزات في الماء.

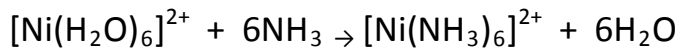


أيون سداسي مائي الفلز

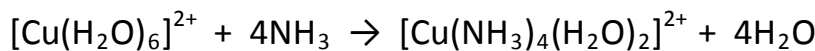
١. تفاعلات الاستبدال (الاحلال) المائية:

تعد تفاعلات الاستبدال على أيون سداسي مائيات هي الأكثر استخداما في طرق التحضير للمعقدات ( مع مراعاة ظروف التجربة المختلفة).

وفيها 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  $\text{NiBr}_2$  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:

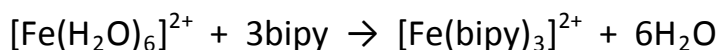


أما بالنسبة لأيون النحاس المائي  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  فإنه لا يحدث فيه استبدالاً تاماً لجزيئات الماء بالأمونيا في محلول الأمونيا المركز



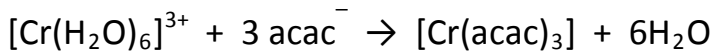
الا أن معقدات سداسي أمينات النحاس (II) مثل  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$  يمكن تحضيرها باستعمال سائل الأمونيا.

إن الليكاندات معظمها جزيئات عضوية متعادلة لا تذوب في الماء و بالتالي فإن تحضير معقداتها مع المالحات المائية لأيون الفلز يستلزم إذابتها في مذيبات عضوية مثل الكحول كما في حلة تحضير معقدات ثنائي البيريدين .



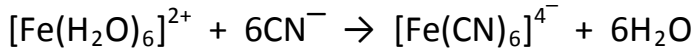
ونظرا لأن الليكاندات تحتوي على ذرات واهبة تمتلك أزواج إلكترونية غير مرتبطة فإن هذه الذرات قد ترتبط بأيونات الهيدروجين في المحلول مما يعيق تكوين المعقد الفلزي و لذلك فإن تكوين المعقدات الفلزية في الوسط المائي يستلزم أن يكون الوسط قاعديا ضعيفا.

اما في حالة الليكاندات العضوية المحتوية على ذرات هيدروجين قابلة للتحلل 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: يتسبب المعقد  $[Cr(acac)_3]$  من محلول الكروم (III) و اسيتيل اسيتون في وجود قاعدة ضعيفة طبقا للتفاعل التالي:



إن استبدال جزيئات الماء بليكاند سالب الشحنة مثل أيون  $acac^-$  يقود إلى تكوين معقد متعادل الشحنة و معقدات هذا النوع تترسب في الغالب أو تتبلور من الماء، أو قد يؤدي إلى معقدات سالبة الشحنة و هذه تذوب في الماء بدرجة كبيرة و لكنها تتبلور عادة من المحاليل المركزة لليكاندات أو بواسطة إضافة الكحول الإيثيلي، مثل:

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



### ● أيون سداسي مائي و التحلل المائي:

هناك تفاعل لأيون سداسي مائيات آخر، و هو تفاعل أيون سداسي مائيات مع جزيئات الماء (التحلل المائي)، و الذي يتكون على أثره أيون هيدروكسو مائيات، و هو تفاعل قاعدة- حمض طبقا لنظرية برونشتد - لوريكالتالي: "الحامض:هي المادة (جزئ أو أيون) الواهبة للبروتونات" اما "القاعدة: هي المادة (جزئ أو أيون) تستقبل البروتونات"



وبالتالي فإن إضافة قاعدة لتسهيل تكوين المعقدات بإزالة البروتونات من المحلول المائي يزيح موضع توازن التفاعل ناحية تكوين معقد هيدروكسو مائيات، و هذا يؤدي إلى تكوين معقدات مختلطة الليكاندات من الهيدروكسو و الليكاند (L) مثل  $[ML_5(OH)]$  أو قد يحدث ترسيب هيدروكسو الفلز، الذي يصعب تفاعله مع الليكاند.

إلا أن هذا التحلل المائي يكون ضئيلا مهما في الوسط القاعدي الضعيف في حالة أيونات الفلز ثنائية الشحنة الموجبة حيث أنها ضعيفة الحامضية، أما في حالة أيونات الفلز الأعلى موجبية فهي حامضية قوية و بالتالي فهي تكون فصائل

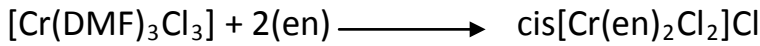
هيدروكسوماتيات بدرجة كبيرة و غالبا ما تترسب هيدروكسيداتهما في المحلول الق اعدى، لذلك فإن تحضير معقدات الفلز الثلاثي و الأعلى غالبا ما يتم في وسط غير مائي.

### ٢. تفاعلات الاستبدال (الاحلال) الامائية:

هناك سببان لاستعمال المذيبات اللامائية هما:

- الفة ايون الفلز القوية اتجاه الماء
- عدم ذوبان الليكاند في الماء

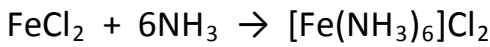
لقد عرفت معقدات كثيرة للكروم والامونيا ولم يحدث قط ان حضرت مباشرة باستعمال الماء كوسط للتفاعل ومن المذيبات العضوية المستخدمة هو ثنائي مثيل فورمامايد (DMF)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCHO باستعمال هذا المذيب اصبح من الممكن تحضير المعقد سيز كلوريد ثنائي كلورو بس(اثيلين ثنائي الامين)كروم (III) :



### ٣. تفاعلات الاستبدال (الاحلال) بدون مذيب:

في هذه الطريقة تحضر المعقدات بعيدا عن المذيب. تقوم هذه الطريقة على التفاعل المباشر بين الجزيئات المحتوية على الذرة الواهبة للإلكترونات و الجزيئات المحتوية على الفلز أو الذرة المستقبلة للإلكترونات.

حيث 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:

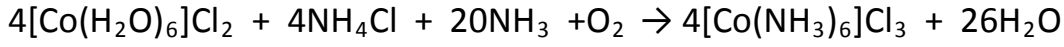


### ٤. تفاعلات الأكسدة والإختزال:

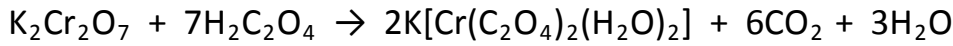
فيما تقدم استخدمنا أمثلة لم تتغير فيها حالة تأكسد الفلز خلال عملية التحضير . الا أنه يوجد العديد من الليكاندات باستطاعتها أن تعمل بوصفها عوامل مختزلة . كما يمكن جعل حالات التأكسد العالية لبعض الفلزات مستقرة بالتأخر التناسقي. ومن الأمثلة المعروفة على هذا النوع الثاني هو كيمياء الكوبلت:

يعد أيون الكوبلت (III) مستقر بينما أيون الكوبلت (III) عامل مؤكسد في المحلول المائي. أما مع ليكاندات النيتروجين فإن أيون الكوبلت (III) يكون أكثر استقرارا مقارنة بالكوبلت (II) . لذلك تحضر أمينات الكوبلت الثلاثي من المحلول

المائي و ذلك بإمرار فقاعات هوائية خلال مزيج مكون من أيون الكوبلت (II) المائي و كلوريد الأمونيوم والأمونيا والفحم الحجري كعامل مساعد.



إلا أن الأكثر شيوعا هي تفاعلات الإختزال التي تحدث للعنصر الانتقالي خلال عملية التحضير حيث يعد اللي كاند نفسه عاملا مختزلا، و من أمثلتها: في تحضير ايزومرات سيز و ترانس ثنائي أوكزالاتو ثنائي مائيات كرومات (III) البوتاسيوم يختزل ثنائي كرومات البوتاسيوم بحامض الاوكزاليك

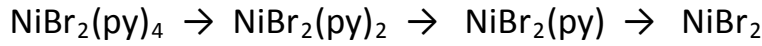


وحتى الليكاندات مثل الأمينات الاليفاتية و ٢,٢- ثنائي بيريدين و البيريدين و التي يعتقد بأنها ليست عوامل مختزلة قوية ، تؤدي في الغالب إلى اختزال الفلز الانتقالي في حالات تأكسده العالية.

#### ٥. تحضير المعقدات بالتفكك الحراري:

تتفكك معقدات عديدة بالحرارة معطية معقدات أخرى صلبة و مواد طيارة بصورة تدريجية و عند ضبط درجات الحرارة فإنه يمكننا أن نحصل على معقدات جديدة ربما من الصعب تحضيرها بطرق أخرى، مثال:

$$300 \cdot 200 \cdot 140^\circ$$



#### ٦. تحضير المعقدات باستخدام العوامل المساعدة:

من المعروف ان العوامل المساعدة تؤثر في سرعة التفاعل الا ان تأثيرها بالنسبة للمعقدات قد يتجاوز ذلك حيث يؤدي الى تغيير نواتج التفاعلات فمثلا:

