المصطلحات المهمة في الكيمياء التناسقية

حوامض لويس: هو ذرة أو جزيئة تمتلك أوربيتال فارغ قادر على اكتساب زوج الكتروني ويعتبر الفلز في المعقد التناسقي هو حامض لويس.

قاعدة لويس: ذرة أو جزيئة تمتلك زوج الكتروني تستطيع ان تشارك بة لتكوين الاصرة التناسقية وتعتبر الليكاندات قواعد لويس.

الاصرة التناسقية: هي الاصرة التي تنشأ بين ذرتين احدهما تمتلك زوج الكتروني قابل للمشاركة واخرى تمتلك أوربيتال فارغ لاستقبال الزوج الالكتروني.

الليكاند: جزيئة أو آيون يرتبط بالذرة المركزية (الفلز) عن طريق أواصر تناسقية بحيث تهب الليكاندات المزدوجات الالكترونية للفلز المكون للمعقد التناسقي فقد يهب الليكاند مزدوج الكتروني واحد ويسمى احادي السن (المخلب) أو مزدوجين ويسمى ثنائي السن (المخلب) أو اكثر

الآيون المركزي: تمتاز المركبات التناسقية بوجود ذرة مركزية مستقبلة للمزدوجات الالكترونية، وعادة تكون فلزا يرتبط كيميائياً بالليكند بآصرة تناسقية. تسمى هذه الذرة المركزية بالآيون المركزي بحيث تحمل هذة الذرة شحنة موجبة أو سالبة أو لا تحمل شحنة وتسمى هذة الشحنة بالتكافؤ الأولي. وحينما تظهر الشحنة على الذرة المركزية تسمى حينئذ بالآيون المركزي.

المعقد التناسقي: وهو المركب الناتج من اتحاد الذرة المركزية (الفلز) مع عدد من الليكندات بوساطة أواصر تناسقية.

عدد التاكسد: هو الشحنة التي يحملها الفلز في المعقد التناسقي وقد تكون سالبة أو موجبة أو تكون صفراً.

مثال 1: جد شحنة الذرة المركزية للمعقد **$[Co(NH_3)_5Cl]\ Cl_2$**

عندما يعطي معقد يتكون من شقيه السالب والموجب (أي ليس آيون) فان محصلة الشحنة الكلية = صفر كما في مثالنا اعلاه

$[Co\ (NH_3)_5Cl]\ Cl_2$

$X + 5(0) + (-1) + 2(-1) = 0$

$X + 0 - 3 = 0$

$X = +3$

اذاً تأكسد الكوبلت هو Co^{3+}

مثال 2: جد شحنة الذرة المركزية للمعقد **$[Cr(en)(NH_3)_2I_2]^+$**

عندما يعطى معقد آيوني نلاحظ الشحنة على المعقد لانها تمثل محصلة الشحة وفي مثالنا محصلة الشحنة = **+ 1**

$[Cr(en)(NH_3)_2I_2]^+$

$X + 0 + 2(0) + 2(-1) = +1$

$X + 0-2 = +1$

$X = +3$ اذا تأكسد الكروم هو Cr^{3+}

عدد التناسق: عدد الجزيئات أو الآيونات المرتبطة بالذرة المركزية مضروبا في عدد المخالب التي يملكها الليكاند أو عدد الأواصر التي ترتبط بالذرة المركزية مباشرة ويمكن حسابها بشكل عام من عدد الازواج الالكترونية المحيطة بالذرة المركزية والتي يمكن تمثيلها بخط مستقيم بين الذرة المركزية ومخالب الليكاندات.

$[Co(NH_3)_5Cl]\ Cl_2$

عدد التناسق = مجموع الجزيئات أو الآيونات داخل مجال التناسق = 1 + 5 = 6.

مجال التناسق: يعبر عن المركب المعقد جزيئياً بحيث تكون ذرة الفلز المركزية والليكندات المتصلة بها داخل أقواس مربعة [ ] تدعى هذه الاقواس بالمجال التناسقي أو المجال الداخلي بينما يطلق على الجزء الذي يكتب خارج هذه الاقواس المربعة بمجال التأين أو المجال الخارجي للمعقد.

$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

المجال التناسقي (المجال الداخلي) المجال الخارجي (مجال التأين)

الآيون المعقد : هو عبارة عن ذرة أو آيون مركزي تحيط بة مجموعة من الليكاندات بحيث تظهر على مجال التناسق شحنة موجبة أو سالبة تمثل محصلة الشحنة الكلية بين الفلز والليكاندات. مثال:

يحمل السيانيد شحنة -1 تضرب ل ستة ليكاندات = - 6 بينما الحديد يحمل شحنة = + 2

وبالتالي فان المحصلة = - 6+2 = -4

الشحنة التي يحملها الآيون المعقد = - 4

$[Fe(CN)_6]^{-4}$

المعقد المتعادل: هو المعقد الناتج من ارتباط الذرة أو الآيون المركزي مع مجموعة من الليكاندات المحيطة بحيث تكون محصلة الشحنة النهائية في مجال التناسق = **صفراً**

$[Pt^{2+}\ (NH_3)_2\ Cl_2]$

+2 + 0 + 2(-1) = 0

محصلة الشحنة الكلية للمعقد= 0

انواع الليكاندات Types of Ligands

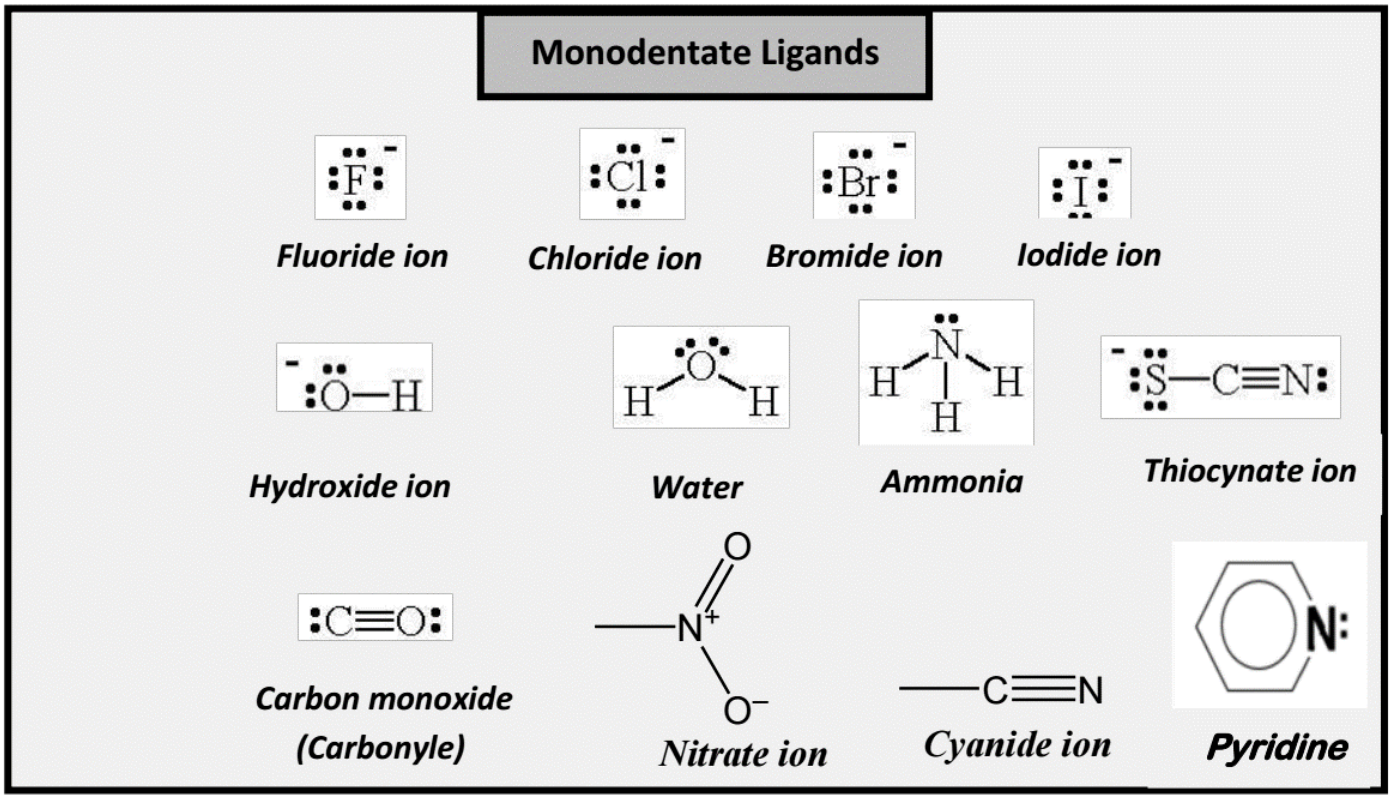
ان الليكاندات هي التي تجهز الكثافة الالكترونية للاصرة التساهمية التي تتكون مع الذرة المركزية، لذلك فأنها عموما عبارة عن ذرات او جزيئات تحتوي على الكترونات غير مشاركة. ويمكن تعريف الليكاند بانه اي ذرة او ايون او جزيء يستطيع ان يلعب دور الشريك المانح في آصرة تناسقية واحدة او اكثر، وتقدم اغلب الليكاندات زوجا الكترونيا قابل للارتباط بآصرة سكما σ مع الذرة المركزية (العنصر الانتقالي). وهناك بعض الليكاندات التي تستخدم الكترونات باي π في الارتباط مثل C_2H_4 و C_6H_4 .

يمكن تقسيم الليكاندات الى أربعة اقسام هي :

1- **الليكاندات أحادية السن** **Monodentate**
2- **الليكاندات متعددة السن** **Polydentate Ligands**
3- **الليكاندات الجسرية** **Bridging Ligands**
4- **التجمع الفلزي** **Metal Clusters**

1- الليكاندات أحادية السن

عندما يهب الليكاند مزدوج الكتروني واحد لذرة الفلز يدعى ليكاند احادي السن Monodentate، مثل ليكاند الكلوريد Cl^- والامونيا NH_3. بعض الليكاندات تحتوي على اكثر من جهة تناسقية كما هو موضح في الترتيبات الالكترونية لبعض الليكاندات:



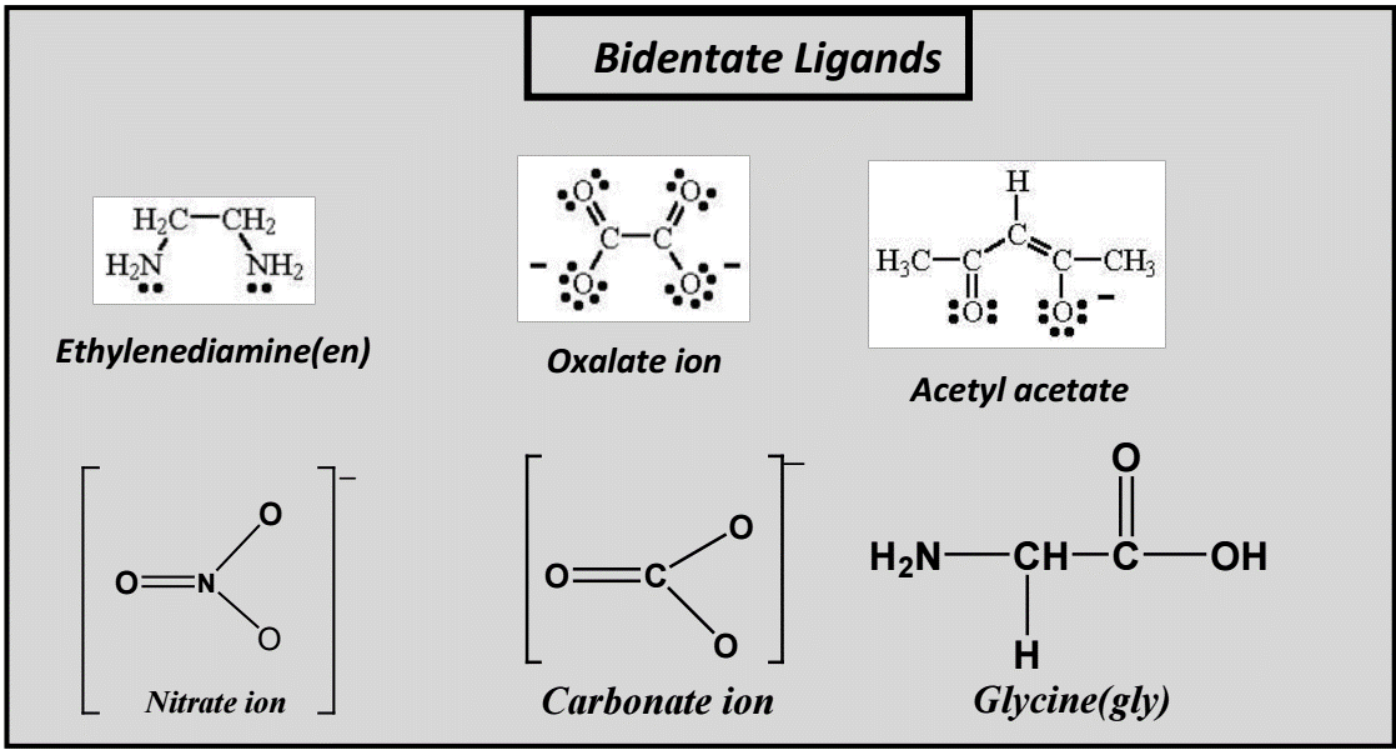
جدول بعض انواع الليكاندات واسمائها

الاسم الانكليزي	الاسم العربي	الليكاند	*الاسم الانكليزي*	الاسم العربي	الليكاند
Cyano	سيانو	CN^-	*Ammonium*	امونيوم	NH_4^+
Oxalato	اوكزالاتو	$C_2O_4^{2-}$	*Nitrosyl*	نايتروسيل	NO^+
Thiocyanato	ثايوسيانيتو	SCN^-	*Aqua*	اكوا	H_2O
Isothiocyanato	ايزوثايوسيانيتو	NCS^-	*Ammine*	أمين	NH_3
Nitro	نيترو	NO_2^-	*Carbonyl*	كاربونيل	CO
Nitrato	نتراتو	NO_3^-	*Methyl*	مثيل	CH_3-
Sulfito	كبريتيتو	SO_3^{2-}	*Ethyl*	اثيل	CH_3CH_2-
Sulfato	كبريتاتو	SO_4^{2-}	*Phenyl*	فنيل	C_6H_5-
Oxo	اوكسو	O^{2-}	*Pyridine*	بيريدين	C_5H_5N
Peroxo	بيروكسو	O_2^{2-}	*Urea*	يوريا	$(NH_2)_2CO$
Hydroxo	هيدروكسو	OH^-	*Fluoro*	فلورو	F^-
Hydrido	هيدريدو	H^-	*Chloro*	كلورو	Cl^-
Chromato	كروماتو	CrO_4^{2-}	*Bromo*	برومو	Br^-
Dichromato	ثنائي كروماتو	$Cr_2O_7^{2-}$	*Acetato*	اسيتاتو	CH_3COO^-

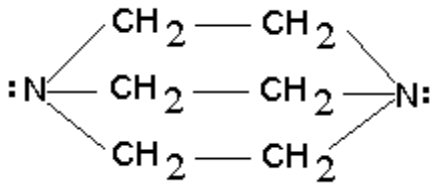
2ـ الليكاندات متعددة السن

يطلق على الجهة التي تحتوي على الزوج الالكتروني غير المشارك والتي ترتبط مع الذرة المركزية بالسن. لذلك فأن الليكاندات التي تحتوي على جهة تناسقية واحدة تسمى احادية السن كما اسلفنا . ولبعض الليكاندات ازواج الكترونية غير مشاركة عديدة وتكون لها القدرة على تكوين اكثر من رابطة تناسقية، لذلك تسمى متعددة السن. ويوجد ليكاندات ثنائية السن وثلاثية ورباعية وخماسية وسداسية السن، الا ان ثنائية السن هي الاكثر شيوعا.

تشمل الليكاندات الثنائية السن ثنائي الامينات وثنائي الفوسفينات وغيرها. واذا كانت المزدوجات الالكترونية غير المشاركة الموجودة في الليكاند مفصولة عن بعضها بمسافة كافية لتكوين روابط مع نفس الذرة المركزية، سمي هذا الليكاند بالكليتي **Chelating Ligand**، ومثال على هذا النوع من الليكاندات هو الاثلين ثنائي امين **(en) Ethylenediamine**.

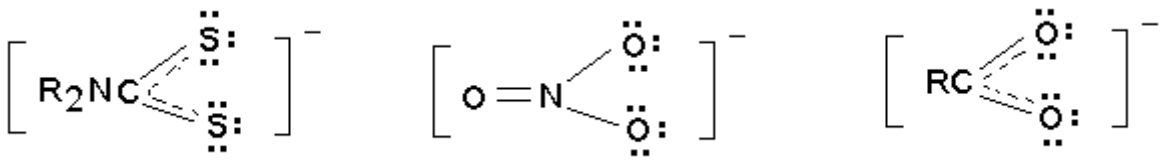


بالامكان وبسبب الشكل الهندسي للجزيئة، تكوين اصرتي فلز– نيتروجين مع نفس الذرة الفلزية مكونة بذلك حلقة خماسية. في حين نلاحظ في ليكاند ثلاثي اثلين ثنائي امين Triethylenediamine ان ذرتي النيتروجين في مجموعتي الامين تأخذ مواقع متعاكسة، لذلك تتكون رابطتان تناسقيتان مع ذرتي فلز مختلفتين.



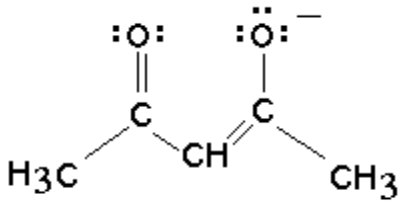
ثلاثي اثلين ثنائي امين

ان الحلقات الخماسية والسداسية المتكونة بواسطة الليكاندات الكليتية تتشكل بسهولة ولا تكون متوترة. يمكن لليكاندات الكليتية ان تكون حلقات رباعية أيضا، كما في ايون الكربوكسليت Carboxylates والنترات Nitrate وثنائي ثايوكربامات Dithiocarbamates وغيرها.

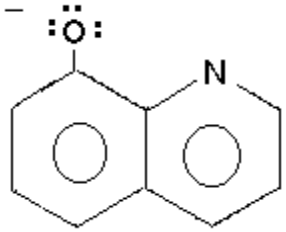


ثنائي ثايوكربمات **النترات** **الكربوكسليت**

ان الليكاندات قد تكون مجاميع متعادلة او تحمل شحنة سالبة، ومنها ما يشبع تكافؤ اولي (عدد تأكسدي) واحد وتكافؤ ثانوي (عدد تناسقي) واحد مثل استيل اسيتونيت Acetylacetonate و 8- كوينولينوليت quinolinat -8.

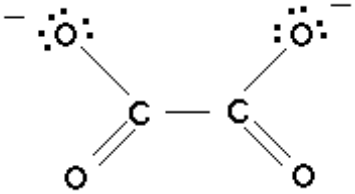


استيل اسيتونيت



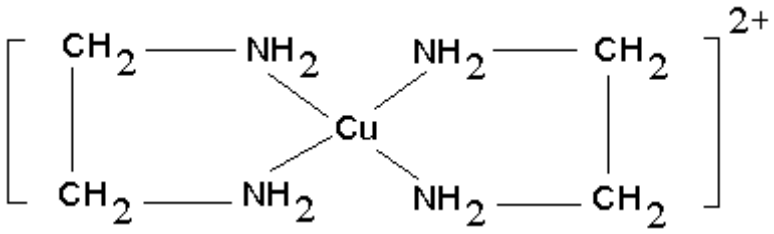
8- كوينوليت

او انها تشبع اثنين من التكافؤات الاولية واثنين من التكافؤات الثانوية مثل ايون الاوكزالات Oxalate.



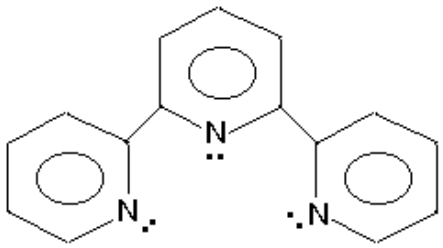
اوكزالات

قد ترتبط الذرة المركزية بعدة ذرات في ليكاندات متشابهة كما في جزيء اثلين ثنائي امين (en) مكونة المعقد المخلبي التالي:

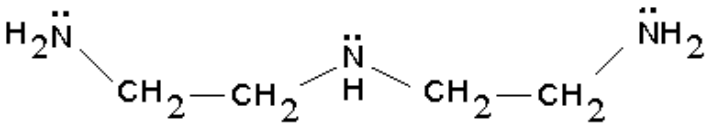


معقد نحاس ـ اثلين ثنائي امين

حيث تتكون حلقتان خماسيتان، والمعقد المتكون يكون اكثر ثباتا وذلك بسبب تكون روابط عدة لابد من تكسيرها لتحلل المعقد. من المعقدات ثلاثية السن ثنائي اثلين ثلاثي امين Diethylenetriamine وثلاثي بيريديل Tripyridyl.

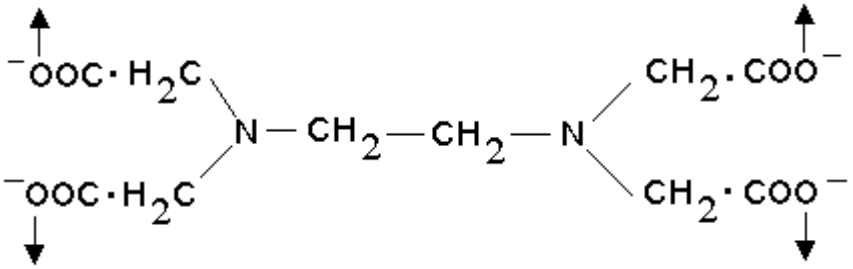


ثلاثي بيريديل



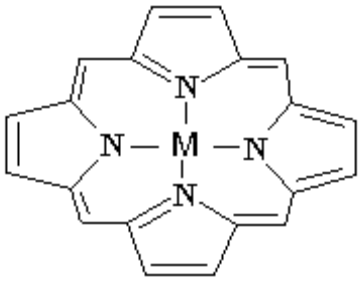
ثنائي اثلين ثلاثي امين

من المعقدات المخلبية الاخرى سداسية السن ثنائي اثلين ثنائي امين رباعي حامض الخليك (EDTA)، الذي يرتبط مع ذرة مركزية مثل الكالسيوم، من خلال اربعة ذرات اوكسجين وذرتي نيتروجين، مكونا خمسة حلقات. علما ان EDTA يستطيع ان يسلك كليكاند رباعي او خماسي السن.



EDTA

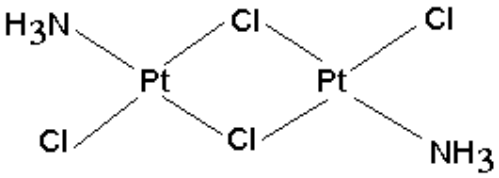
للمعقدات المخلبية اهمية بايولوجية مهمة، ومن الامثلة على ذلك الهيموجلوبين الذي يحتوي على معقد للحديد مع البورفرين Porphyrin، والكلوروفيل الذي يحتوي على معقد للمغنيسيوم مع البورفرين، حيث تمثل حلقة البورفرين ليكاند رباعي السن.



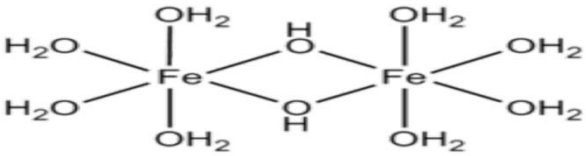
معقد فلز – بورفرين

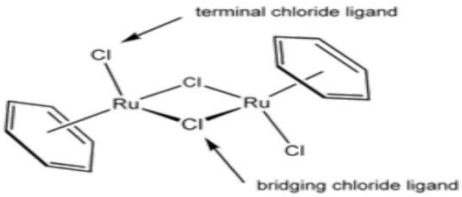
3- الليكاندات الجسرية

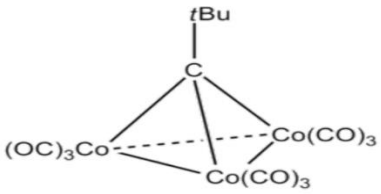
في بعض الاحيان تقوم الليكاندات الحاوية على مزدوجات الكترونية متعددة بالارتباط بذرات الفلز مكونة معقدات متعددة المركز **Polynuclear Complexes**. هذه الليكاندات، وهي كثيرة يمكن ان تعمل كجسور بين اجزاء المعقد التناسقي، مثل الايونات الاحادية الذرة كالهاليدات في مجموعات مثل **$PtCl_2.NH_3$**.

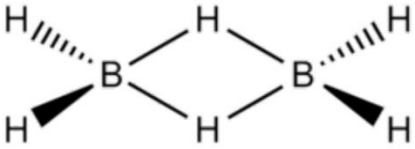


حيث تعمل كل ذرة كلور كجسر رابط بين ذرتي البلاتين المركزيتين.

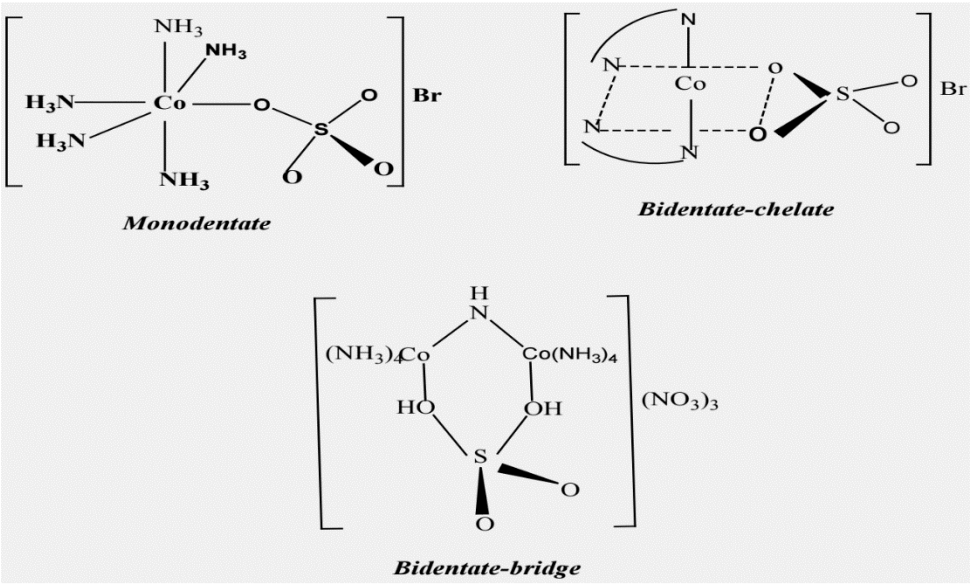




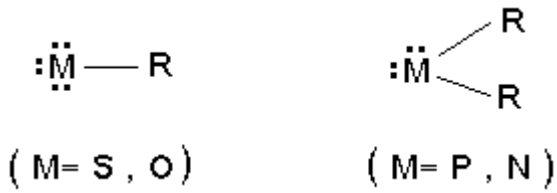




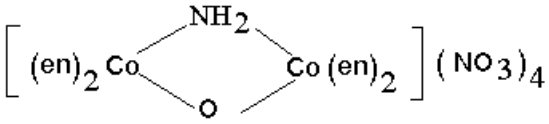
أما الليكاندات التي تحتوي على أكثر من ذرة مانحة فتقوم غالبا بدور ليكاندات جسرية ثنائية السن مثل، أيون الكبريتات **SO_4^{2-}** الذي يمكن ان يسلك سلوك مختلف كما في الشكل:

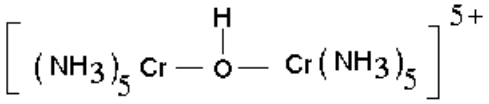


قد يكون الليكاند الجسري ايونا سالبا على هيئة ذرة منفردة، مثل الايونات السالبة لعناصر مجموعة النيتروجين، كالنيتروجين والفسفور، او مجموعة الاوكسجين، كالاوكسجين والكبريت.

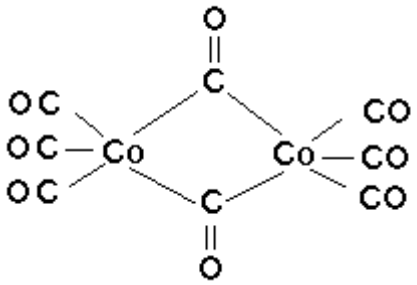


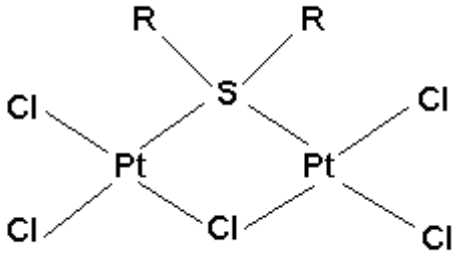
كذلك فأن ليكاندات مثل OH^- و NH_2^- يعمل فيها الاوكسجين والنيتروجين كجسور في المعقدات متعددة المركز، كما في معقدات مثل:



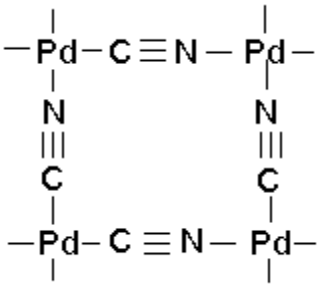


كذلك يمكن ان تعمل الليكاندات المتعادلة كمجاميع جسرية مثل الكبريت في R_2S والكربون في CO.



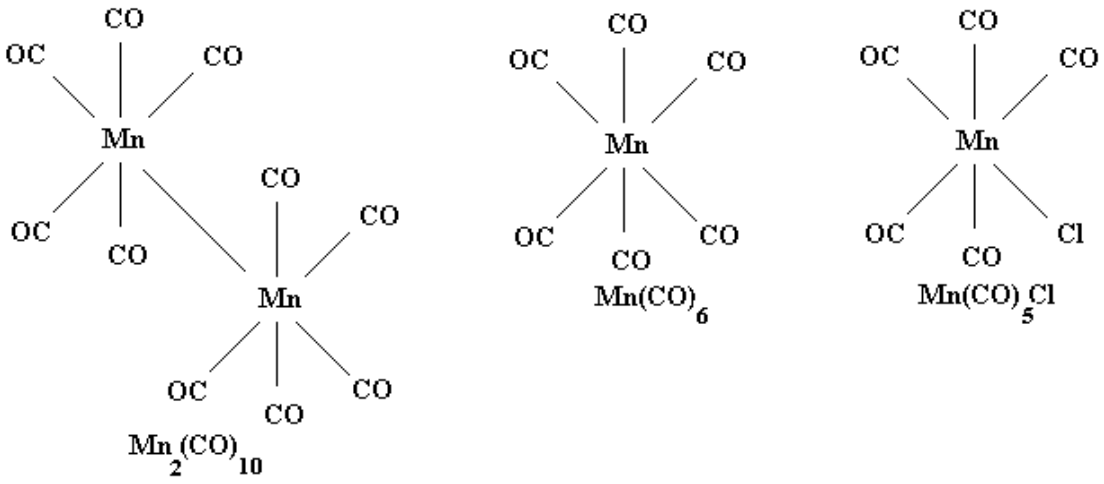


الليكاندات الحاوية على موقعين تناسقيين لها القدرة على تكوين معقدات متعددة المركز، مثل السيانيد في $Pd(CN)_2$ حيث يتكون شكل مستمر يحتوي على الروابط Pd-C و Pd-N.



4- التجمع الفلزي

ان ليكاندات التجمع الفلزي والتي تتمثل فيها المعقدات متعددة المركز المحتوية على رابطة فلز–فلز، تعد صنفا خاصا ومنفصلا من الليكاندات تكون فيها العناصر تكافؤات واطئة مستقرة. هذه المعقدات يمكن ان تعمل بشكل ليكاندات تجاه ذرات فلزية اخرى. فالمعقد $Mn(CO)_5Cl$ يعمل على ازاحة مجموعة CO من المعقد $Mn(CO)_6$ فيتكون المعقد متعدد المركز $Mn_2(CO)_{10}$ الذي يحتوي على رابطة فلز– فلز مباشرة بدون مجاميع جسرية، تترتب فيه مجموعات CO بشكل ثماني السطوح حول كل ذرة من ذرات Mn.



توجد ايضا معقدات ثلاثية المركز ضمن ليكاندات التجمع الفلزي مثل Nb_3Cl_8 و Re_3X_9.

1- الليكاندات المتعادلة

الليكاند	الاسم	طريقة الارتباط
NH_3	Ammine	احادي السن
H_2O	Aqua	احادي السن
CO	Carbonyl	احادي السن
$MeNH_2$	methyl amine	احادي السن
NO	Nitrosyl	احادي السن
$MeCONH_2$	Acetamide	احادي السن
C_6H_5N	Pyridine	احادي السن
$(Ph)_3P$	triphenylphosphine	احادي السن
$CO(NH_2)_2$	Urea	احادي السن
$CS(NH_2)_2$	Thiourea	احادي السن
DMSO	dimethylsulphoxid	ثنائي السن
Dien	dietylenetriamine	ثنائي السن
EDTA	ethylenediaminetetraacetic acid	ثنائي السن
en	ethylenediamine	ثنائي السن
Bipy	Bipyridine	ثنائي السن

2- الليكاندات السالبة

الليكاند	الاسم	نوع الارتباط
F^-	Floro	احادي السن
Cl^-	Chloro	احادي السن
Br^-	Bromo	احادي السن
I^-	iodo	احادي السن
H^-	hydro	احادي السن
OH^-	hydroxo	احادي السن
CN^-	cyano	احادي السن
NH^-	imido	احادي السن
$MeNH^-$	methylamido	احادي السن
NH_2^-	amido	احادي السن
N^{-3}	nitrido	احادي السن
NCS^-	isothiocyanato	احادي السن
SCN^-	thiocyanato	احادي السن
ONO^-	nitrito	احادي السن
NO_2^-	nitro	احادي السن
ox^{-2}	oxalato	ثنائي السن
Gly^-	glycinato	ثنائي السن
DMG^-	dimethylglyoximato	ثنائي السن
$MeCOO^-$	acetate	احادي السن
$acac^-$	acetyl acetonato	ثنائي السن
SO_4^{-2}	sulphato	احادي السن او ثنائي السن مخلبي او جسري
S^{-2}	sulphido	احادي السن او ثنائي السن مخلبي او جسري

3- الليكاندات الموجبة

Hydrazinium $H_3\overset{\oplus}{N}—\ddot{N}H_2$

Nitrosyl cation $\overset{\oplus}{NO}$

Tropylium or cycloheptatrienylium