

### 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 به 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 أيون 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

**الأيون المركزي:** تمتاز المركبات التناسقية بوجود ذرة مركزية مستقبلية للمزدوجات الالكترونية، وعادة تكون فلزا يرتبط كيميائياً بالليكاند بأصرة تناسقية. تسمى هذه الذرة المركزية بالأيون المركزي بحيث تحمل هذه الذرة شحنة موجبة أو سالبة أو لا تحمل شحنة وتسمى هذه الشحنة بالتكافؤ الأولي. وحينما تظهر الشحنة على الذرة المركزية تسمى حينئذ بالأيون المركزي.

**المعقد التناسقي:** وهو المركب الناتج من اتحاد الذرة المركزية (الفلز) مع عدد من الليكاندات 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 أيون) فان محصلة الشحنة الكلية = صفر كما في مثالنا اعلاه



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

$$X + 0 - 3 = 0$$

$$X = +3$$

إذا تأكسد الكوبلت هو  $Co^{3+}$

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

عندما يعطي معقد أيوني نلاحظ الشحنة على المعقد لانها تمثل محصلة الشحنة وفي مثالنا محصلة الشحنة = + 1

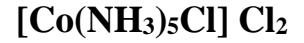


$$X + 0 + 2(0) + 2(-1) = +1$$

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

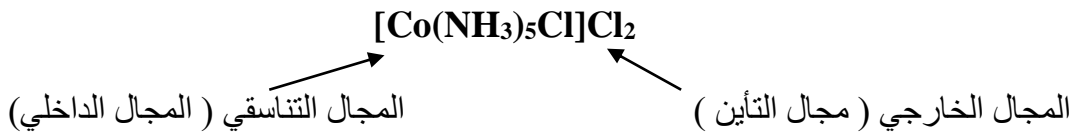
إذا تأكسد الكروم هو  $Cr^{3+}$   $X = +3$

**عدد التناسق:** عدد الجزيئات أو الأيونات المرتبطة بالذرة المركزية مضروباً في عدد المخالب التي يملكها الليكاند أو عدد الأواصر التي ترتبط بالذرة المركزية مباشرة ويمكن حسابها بشكل عام من عدد الأزواج الإلكترونية المحيطة بالذرة المركزية والتي يمكن تمثيلها بخط مستقيم بين الذرة المركزية ومخالب الليكاندات.



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

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



**الأيون المعقد:** هو عبارة عن ذرة أو أيون مركزي تحيط به 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 فإن المحصلة = -6 + 2 = -4

الشحنة التي يحملها الأيون المعقد = -4



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



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

محصلة الشحنة الكلية للمعقد = 0

## انواع الليكاندات Types of Ligands

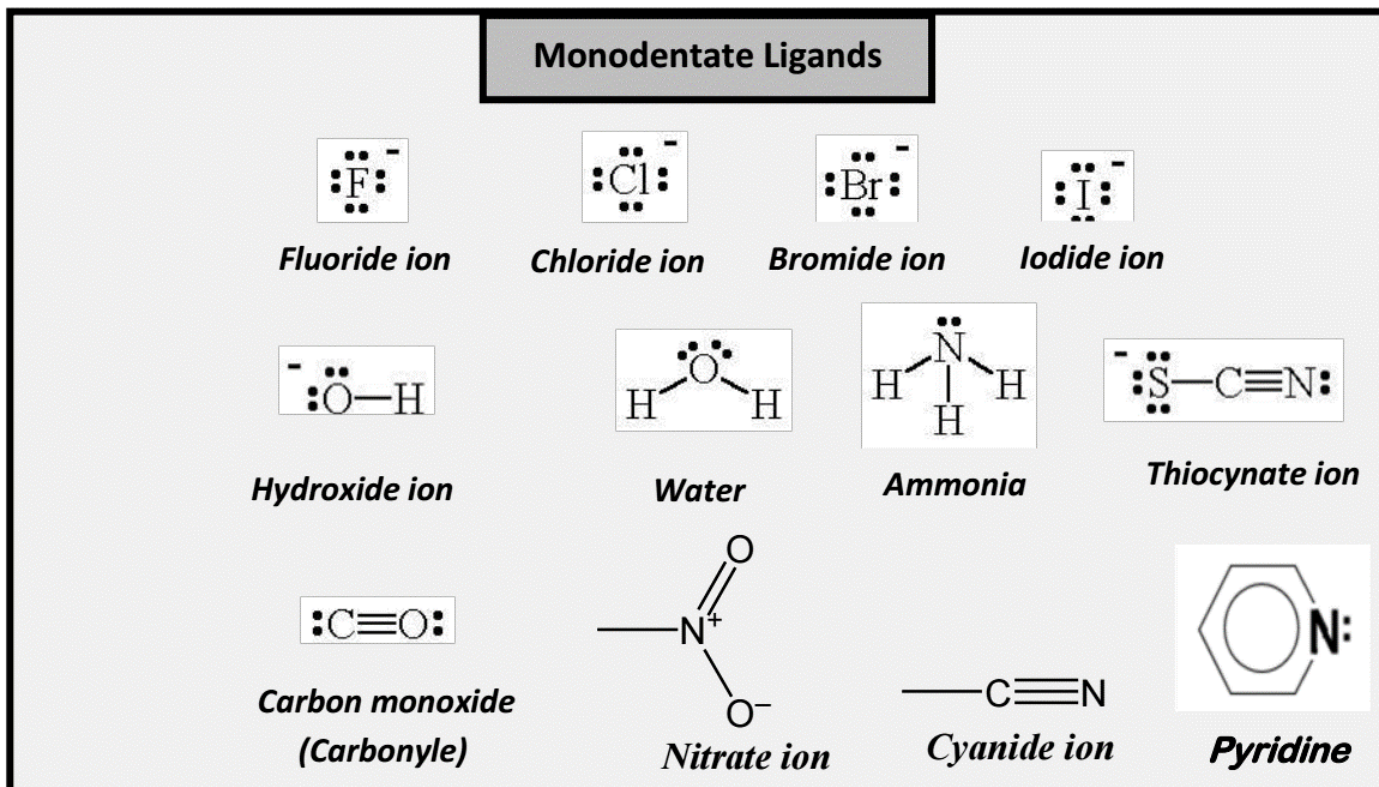
ان الليكاندات هي التي تجهز الكثافة الالكترونية للاصرة التساهمية التي تتكون مع الذرة المركزية، لذلك فأنها عموما عبارة عن ذرات او جزيئات تحتوي على الكترونات غير مشاركة. ويمكن تعريف الليكاند بانه اي ذرة او ايون او جزيء يستطيع ان يلعب دور الشريك المانح في اصرة تناسقية واحدة او اكثر، وتقدم اغلب الليكاندات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

يمكن تقسيم الليكاندات الى اربعة 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:



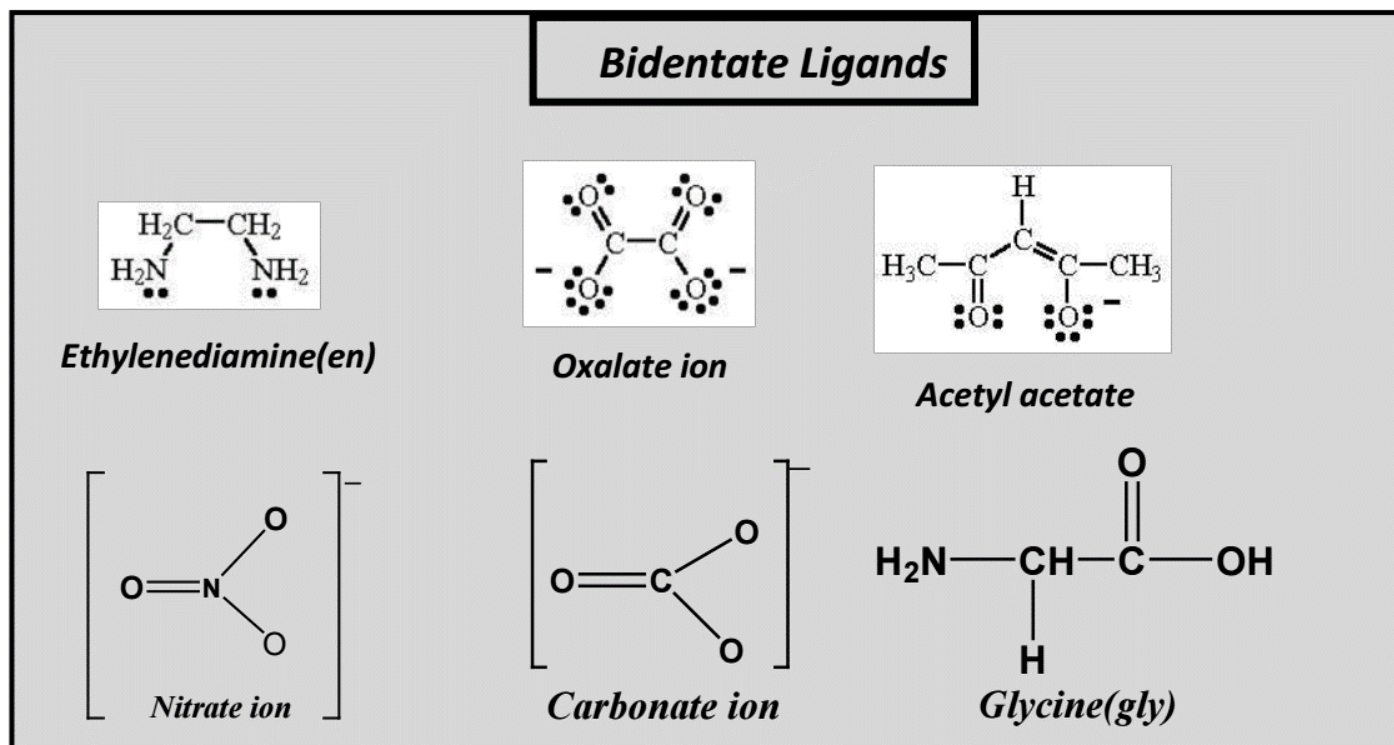
## جدول بعض انواع الليكاندات واسمائها

الاسم الانكليزي	الاسم العربي	الليكاند	الاسم الانكليزي	الاسم العربي	الليكاند
Cyano	سيانو	CN <sup>-</sup>	Ammonium	امونيوم	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Oxalato	اوكرالاتو	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Nitrosyl	نايتروسيل	NO <sup>+</sup>
Thiocyanato	ثايوسيانياتو	SCN <sup>-</sup>	Aqua	اكوا	H <sub>2</sub> O
Isothiocyanato	ايزوثايوسيانياتو	NCS <sup>-</sup>	Ammine	أمين	NH <sub>3</sub>
Nitro	نيترو	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Carbonyl	كاربونيل	CO
Nitrato	نتراتو	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Methyl	مثيل	CH <sub>3</sub> -
Sulfito	كبريتيتو	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ethyl	اثيل	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -
Sulfato	كبريتاتو	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Phenyl	فينيل	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -
Oxo	اوكسو	O <sup>2-</sup>	Pyridine	بيريدين	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N
Peroxo	بيروكسو	O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	Urea	يوريا	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO
Hydroxo	هيدروكسو	OH <sup>-</sup>	Fluoro	فلورو	F <sup>-</sup>
Hydrido	هيدريدو	H <sup>-</sup>	Chloro	كلورو	Cl <sup>-</sup>
Chromato	كروماتو	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Bromo	برومو	Br <sup>-</sup>
Dichromato	ثنائي كروماتو	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	Acetato	اسيتاتو	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>

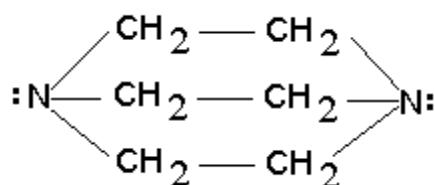
## 2- الليكاندات متعددة السن

يطلق على الجهة التي تحتوي على الزوج الالكتروني غير المشارك والتي ترتبط مع الذرة المركزية بالسن. لذلك فإن 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**.

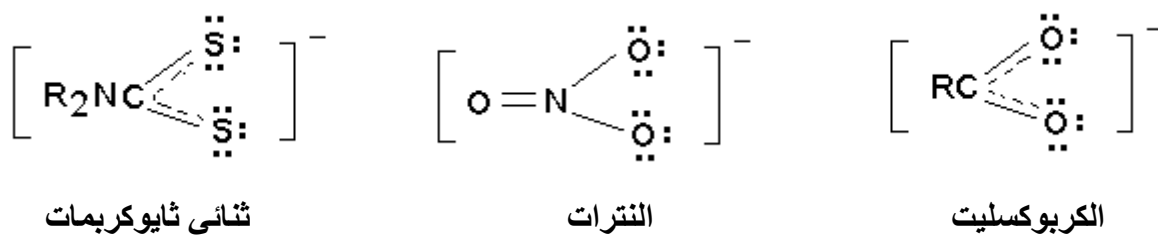


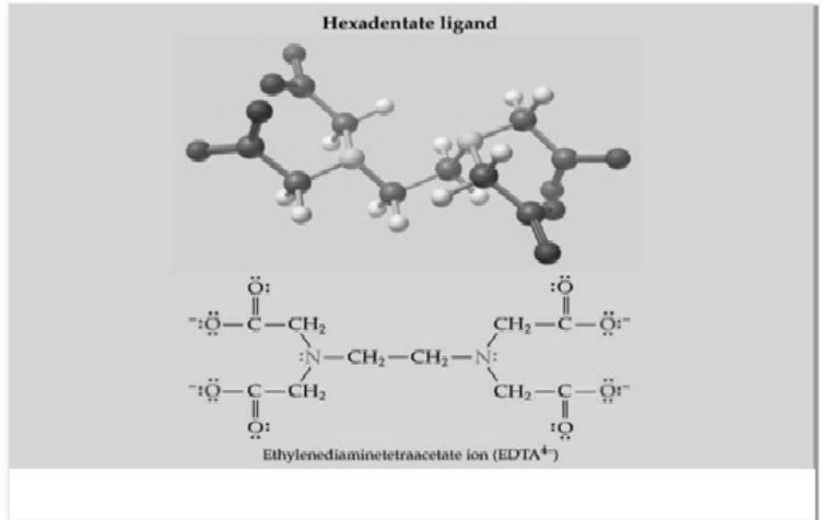
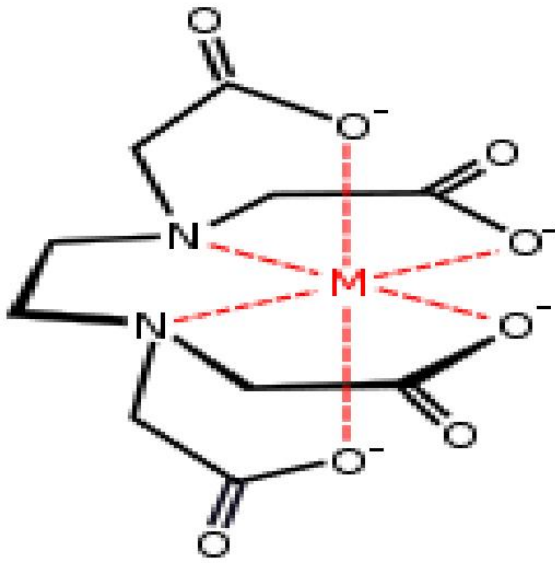
بالامكان وبسبب الشكل الهندسي للجزيئة، تكوين اصرتي فلز- نيتروجين مع نفس الذرة الفلزية مكونة بذلك حلقة خماسية. في حين نلاحظ في اليكاند ثلاثي اثلين ثنائي امين Triethylenediamine ان ذرتي النيتروجين في مجموعتي الامين تأخذ مواقع متعاكسة، لذلك تتكون رابطتان تناسقتان مع ذرتي فلز مختلفتين.



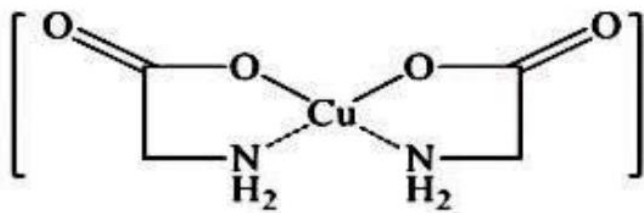
ثلاثي اثلين ثنائي امين

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

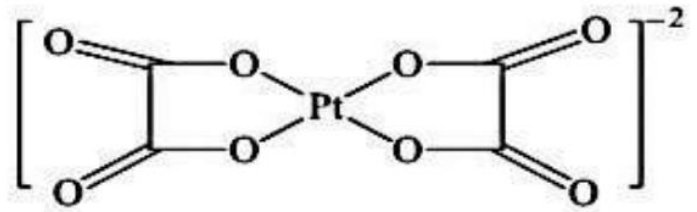




EDTA(Ethylediamine tetraacetic acid)bounded  $Co^{+3}$  by six donors in  $[CoEDTA]$

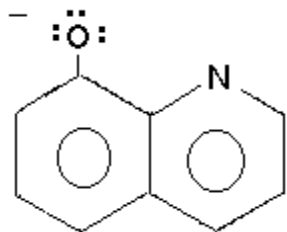


Diglycimatocopper(II) complex

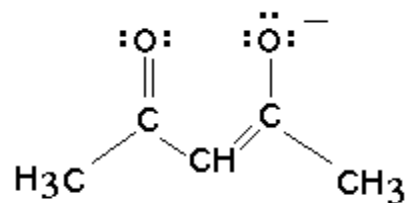


Bis(oxalato)platinate(IV)ion complex

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- كوينولينيت 8-quinolinat.

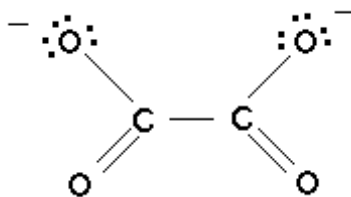


8- كوينوليت



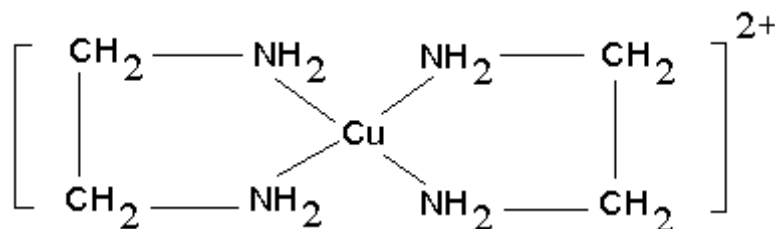
استيل اسيتونيت

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



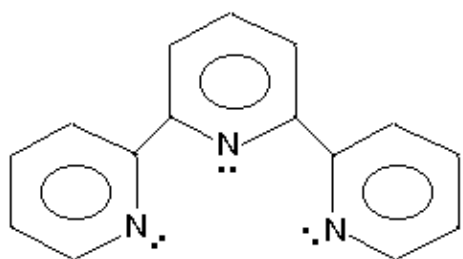
اوكزالات

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

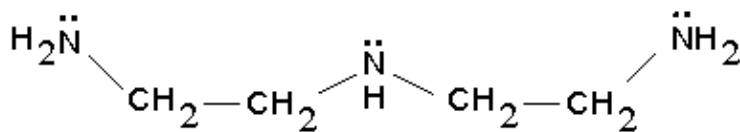


معقد نحاس - اثلين ثنائي امين

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

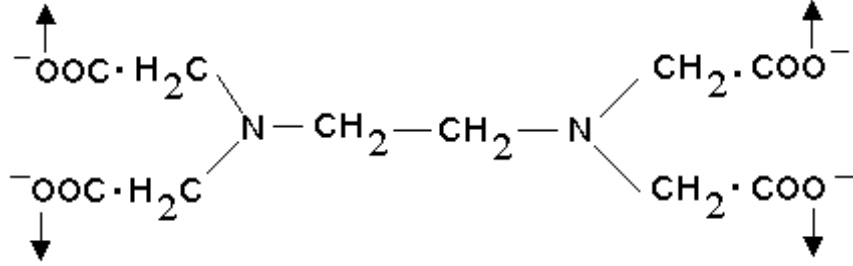


ثلاثي بيريديل



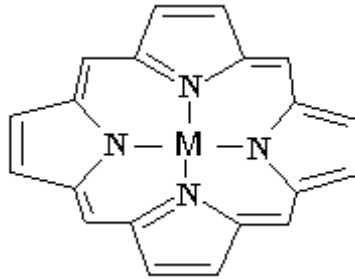
ثنائي اثلين ثلاثي امين

من المعقدات المخليبية 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 المخليبية اهمية بايولوجية مهمة، ومن الامثلة على ذلك الهيموجلوبين الذي يحتوي على معقد للحديد مع البورفيرين Porphyrin، والكلوروفيل الذي يحتوي على معقد للمغنيسيوم مع البورفيرين، حيث تمثل حلقة البورفيرين ليكاند رباعي السن.

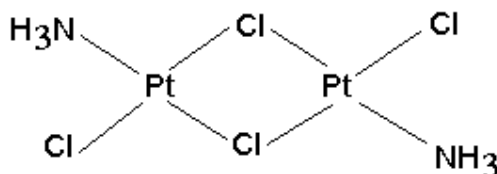


معقد فلز - بورفيرين

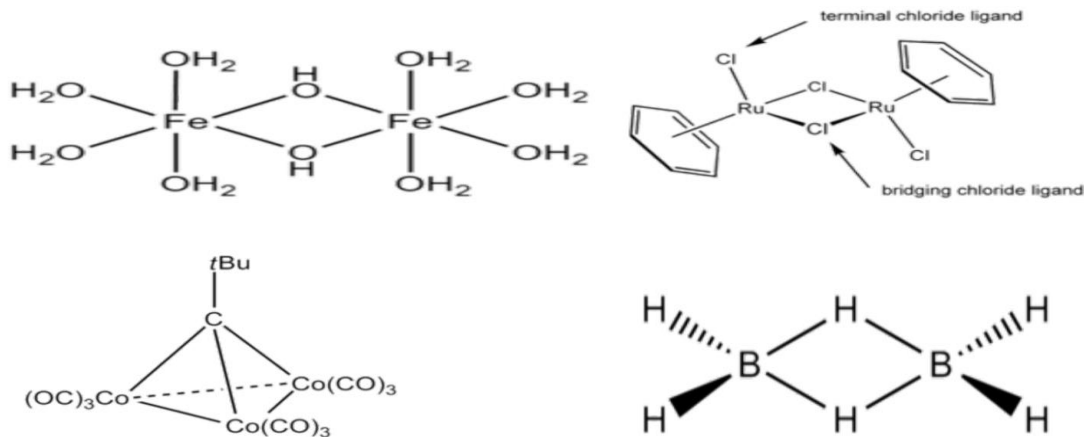


### 3- الليكاندات الجسرية

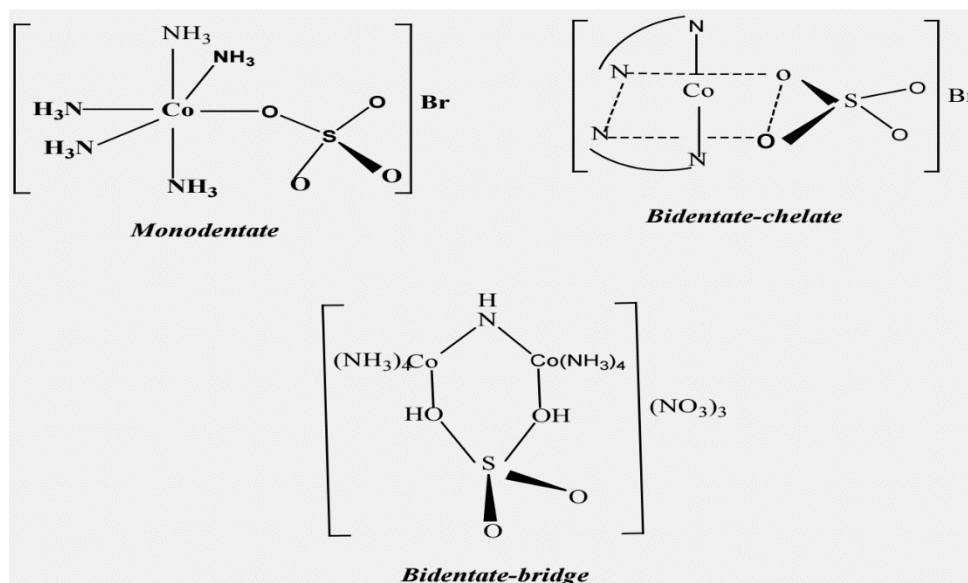
في بعض الاحيان تقوم الليكاندات الحاوية على مزدوجات الكترونية متعددة بالارتباط بذرات الفلز مكونة معقدات متعددة المركز **Polynuclear Complexes**. هذه الليكاندات، وهي كثيرة يمكن ان تعمل كجسور بين اجزاء المعقد التناسقي، مثل الايونات الاحادية الذرة كالهاليدات في مجموعات مثل  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ .



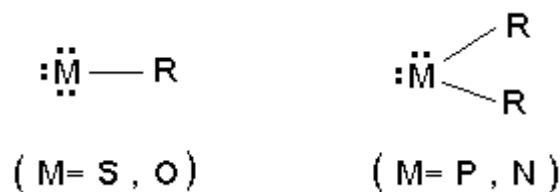
حيث تعمل كل ذرة كلور كجسر رابط بين ذرتي البلاتين المركزيتين.



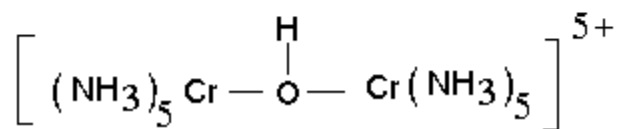
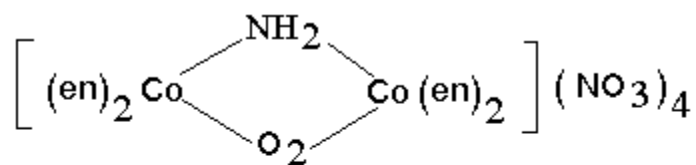
أما الليكاندات التي تحتوي على أكثر من ذرة مانحة فتقوم غالبا بدور ليكاندات جسرية ثنائية السن مثل، أيون الكبريتات  $\text{SO}_4^{2-}$  الذي يمكن ان يسلك سلوك مختلف كما في الشكل:



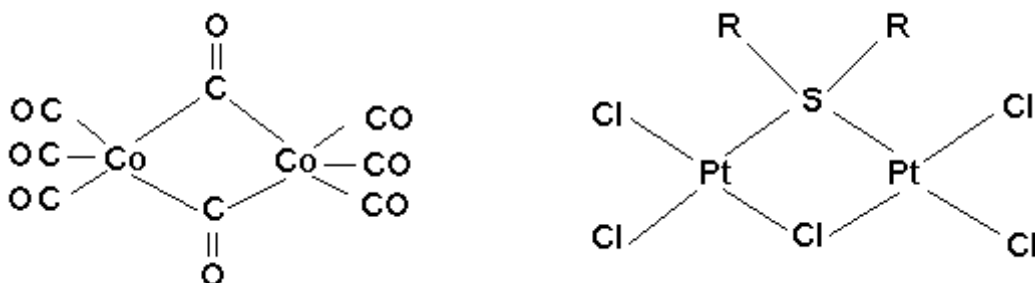
قد يكون الليكاند الجسري ايونا سالبا على هيئة ذرة منفردة, مثل الايونات السالبة لعناصر مجموعة النيتروجين، كالنيتروجين والفسفور، او مجموعة الاوكسجين، كالاوكسجين والكبريت.



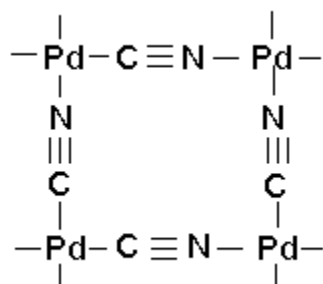
كذلك فأن ليكاندات مثل  $\text{OH}^-$  و  $\text{NH}_2^-$  يعمل فيها الاوكسجين والنيتروجين كجسور في المعقدات متعددة المركز، كما في معقدات مثل:



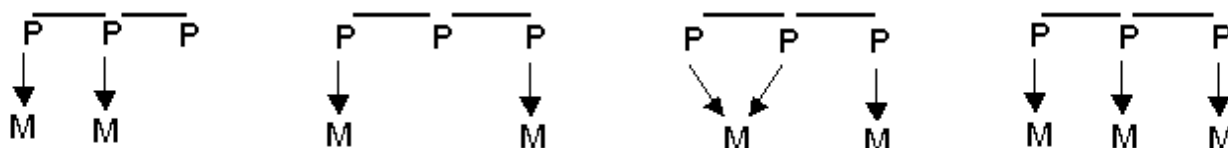
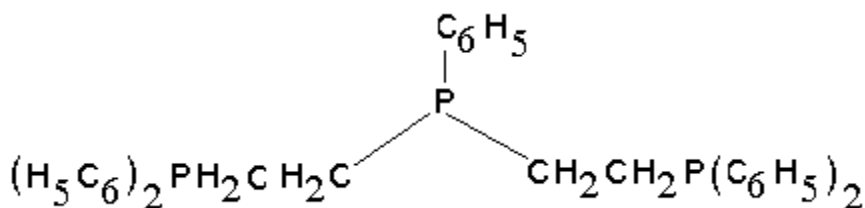
كذلك يمكن ان تعمل الليكاندات المتعادلة كمجاميع جسرية مثل الكبريت في  $\text{R}_2\text{S}$  والكربون في  $\text{CO}$ .



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



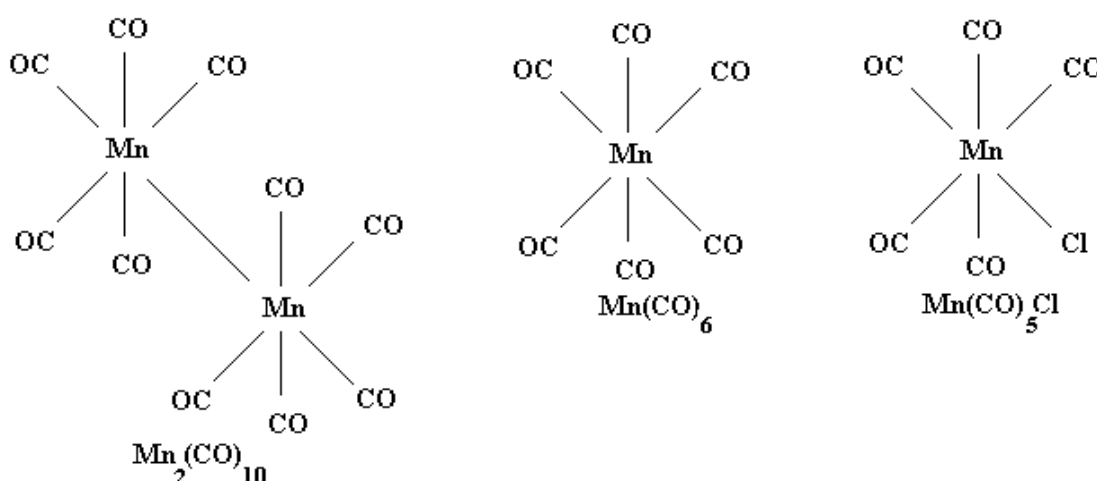
ويكون الفوسفين Phosphine وهو ليكاند ثلاثي السن كما هو واضح من تركيبه، معقدات ثنائية وثلاثية المركز.  
الفوسفين



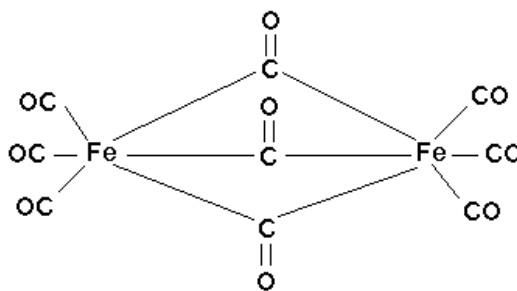
معقدات فوسفين ثنائية وثلاثية المركز

#### 4- التجمع الفلزي

ان ليكاندات التجمع الفلزي والتي تتمثل فيها المعقدات متعددة المركز المحتوية على رابطة فلز-فلز، تعد صنفًا خاصًا ومنفصلاً من الليكاندات تكون فيها العناصر تكافؤات واطئة مستقرة. هذه المعقدات يمكن ان تعمل بشكل ليكاندات تجاه ذرات فلزية اخرى. فالمعقد  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$  يعمل على ازالة مجموعة CO من المعقد  $\text{Mn}(\text{CO})_6$  فيتكون المعقد متعدد المركز  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  الذي يحتوي على رابطة فلز-فلز مباشرة بدون مجاميع جسرية، تترتب فيه مجموعات CO بشكل ثماني السطوح حول كل ذرة من ذرات Mn.



ويمكن اعتبار المعقدات المحتوية على روابط فلز-فلز مرتبطة من خلال مجاميع جسرية ضمن معقدات التجمع الفلزي، كما في المعقد الاتي:



توجد ايضا معقدات ثلاثية المركز ضمن ليكاندات التجمع الفلزي مثل  $\text{Nb}_3\text{Cl}_8$  و  $\text{Re}_3\text{X}_9$ .

### 1- الليكاندات المتعادلة

الليكاند	الاسم	طريقة الارتباط
$\text{NH}_3$	Ammine	احادي السن
$\text{H}_2\text{O}$	Aqua	احادي السن
$\text{CO}$	Carbonyl	احادي السن
$\text{MeNH}_2$	methyl amine	احادي السن
$\text{NO}$	Nitrosyl	احادي السن
$\text{MeCONH}_2$	Acetamide	احادي السن
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	Pyridine	احادي السن
$(\text{Ph})_3\text{P}$	triphenylphosphine	احادي السن
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Urea	احادي السن
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	Thiourea	احادي السن
$\text{DMSO}$	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 <sup>-</sup>	Floro	احادي السن
Cl <sup>-</sup>	Chloro	احادي السن
Br <sup>-</sup>	Bromo	احادي السن
I <sup>-</sup>	iodo	احادي السن
H <sup>-</sup>	hydro	احادي السن
OH <sup>-</sup>	hydroxo	احادي السن
CN <sup>-</sup>	cyano	احادي السن
NH <sup>-</sup>	imido	احادي السن
MeNH <sup>-</sup>	methylamido	احادي السن
NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	amido	احادي السن
N <sup>-3</sup>	nitrido	احادي السن
NCS <sup>-</sup>	isothiocyanato	احادي السن
SCN <sup>-</sup>	thiocyanato	احادي السن
ONO <sup>-</sup>	nitrito	احادي السن
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	nitro	احادي السن
ox <sup>-2</sup>	oxalato	ثنائي السن
Gly <sup>-</sup>	glycinato	ثنائي السن
DMG <sup>-</sup>	dimethylglyoximato	ثنائي السن
MeCOO <sup>-</sup>	acetate	احادي السن
acac <sup>-</sup>	acetyl acetonato	ثنائي السن
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	sulphato	احادي السن او ثنائي السن مخليبي او جسري
S <sup>-2</sup>	sulphido	احادي السن او ثنائي السن مخليبي او جسري

3- الليكائيات الموجبة

