

أهداف المادة

تهدف المادة الى معرفة تفاعلات المعقدات الفلزية وميكانيكيتها

التفاصيل الأساسية للمادة

- 1- تحديد وتقدير الميكانيكية
- 2- تفاعلات التعويض
- 3- تفاعلات الاكسدة والاختزال
- 4- تفاعلات التحفيز

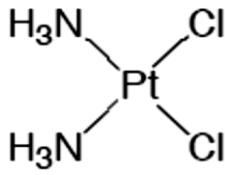
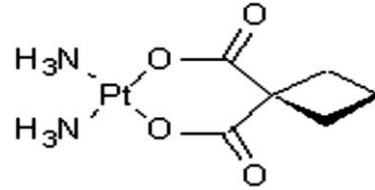
الكتب المنهجية

الكيمياء التناسقية للدكتور احسان عبد الغني .
كيمياء العناصر الانتقالية للدكتور مهدي ناجي زكوم .

تكوين المركبات المعقدة :-

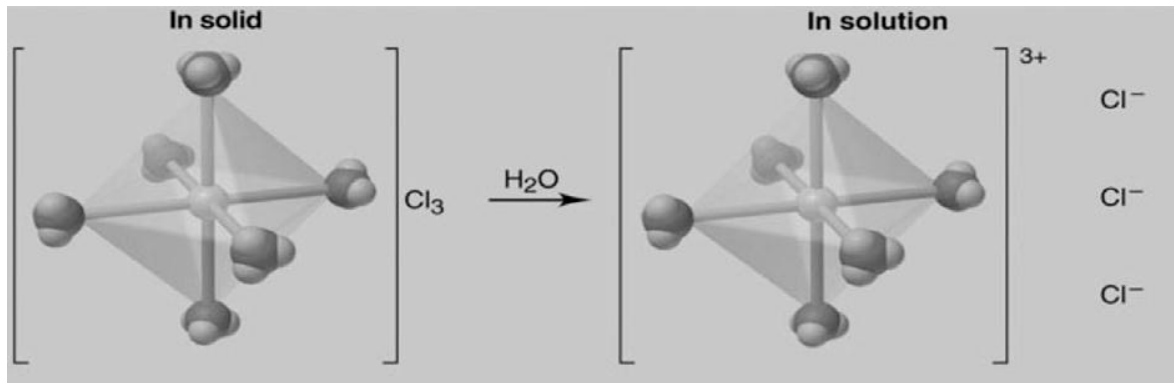
تكون الفلزات الأنتقالية مركبات معقدة ذات خصائص طيفية و مغناطيسية مهمة وكثير من هذه المركبات مكونات ضرورية في الأنظمة البيولوجية مثل (الهيموغلوبين)

والمركبات مضادات مرض السرطان مثل cis-platin ، carboplatin كما مبيّن أدناه:

Anti-cancer compounds:**cis-platin****carboplatin**

*cis*diammine(1,1-cyclobutane-dicarboxylato)platinum(II)

المركب التناسقي Coordination Compound هو مركب مستقر لا يعطي كافة الأيونات المكونة له عند ذوبانه في الماء، فمثلا معقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ عند ذوبانه لا يعطي أيون $\text{Co}(\text{III})$ المجرد و جزيئات الامونيا ولكنه يعطي الايون المعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$



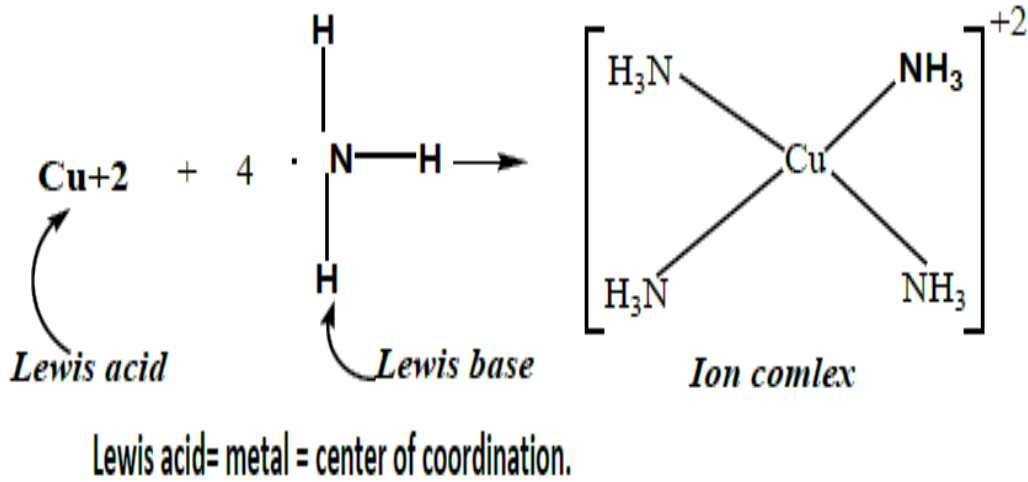
واستنادا إلى نظرية لوري **Lowry** يمكن للأصرة التناسقية (وبالتالي المركب المعقد) أن تتكون بين أي ذرة أو أيون يستطيع تقبل زوجا من الالكترونات (**acceptor**) والذي يعد حامضا حسب مفهوم لويس (Lewis Acid)، وأي ذرة أو أيون يستطيع أن يوفر هذا الزوج الالكتروني (**donor**) والذي يعد قاعدة لويس (Lewis Base) (الليكاندات) وهي الجزيئات أو الأيونات المحيطة بأيون الفلز

المركزي والتي قد تمثل جزيئه متعادلة مثل $\text{CO}, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$ أو جزيئة مشحونة بشحنة سالبة مثل $\text{CO}_3^{-2}, \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-, \text{Cl}^-$

واستنادا إلى حاصل مجموع الشحنات للمركب المعقد فإن المعقد الناتج قد يكون :

- أيونا موجبا (معقد كاتيوني cationic complex) مثل $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
- أيونا سالبا (معقد أنيوني anionic complex) مثل $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$
- معقد غير الكتروليتي أي غير مشحون (يحمل الشحنة صفر) مثل $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]$

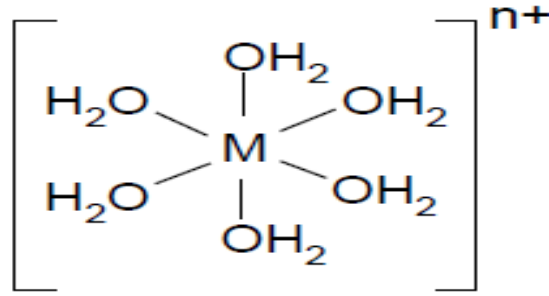
ويمكن تمثيل تفاعل حوامض و قواعد لويس في تكوين المركبات المعقدة كما في التفاعل التالي :-



تحضير وتفاعلات المركبات المعقدة:

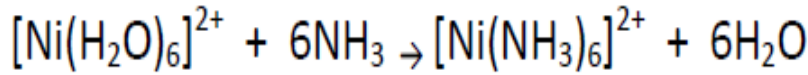
Preparation and reaction of Coordination Compounds

لقد استخدمت طرق عديدة و مختلفة في تحضير المركبات التناسقية. و نظرا 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 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x]^{+n}$ و يعتبر أيون سداسي المائيات $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+n}$ هو الأيون المائي الشائع لمعظم الفلزات في الماء.

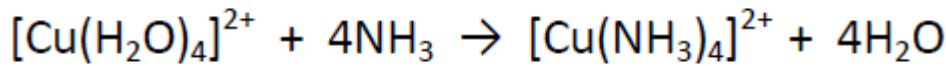


1. تفاعلات الاستبدال في المحاليل المائية:

تعد تفاعلات الإحلال 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 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:



فمثلا يحضر المعقد $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ بسهولة وذلك من التفاعل بين محلول CuSO_4 المائي وبين زيادة من (NH_3) :

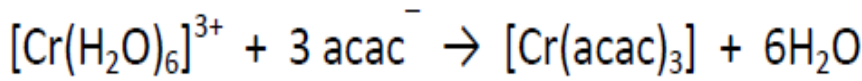


حيث تستبدل جزيئات الماء المتناسقة فورا وفي درجة حرارة الغرفة بجزيئات الامونيا و هذا يستنتج من تغير اللون من الأزرق الفاتح إلى الأزرق الغامق.

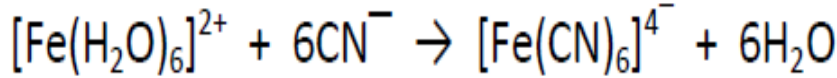
إلا أن معقدات سداسي أمينات النحاس (II) مثل $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ يمكن تحضيرها باستعمال سائل الأمونيا.

و نظرا لأن الليكاندات تحتوي على ذرات واهبة تمتلك أزواج إلكترونات 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**.

إلا أنه في حالة الليكاندات العضوية المحتوية على ذرات هيدروجين قابلة للإحلال مثل أسيتيل أسيتون فإن الوسط القاعدي الضعيف يؤدي إلى نزع بروتون مكونا أسيتيل أسيتونات الذي يتفاعل مع الفلز كليكاند ثنائي السن ذات شحنة سالبة، مثال: يترسب المعقد $[Cr(acac)_3]$ من محلول الكروم (III) و أسيتيل أسيتون في وجود قاعدة ضعيفة طبقا للتفاعل التالي:



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



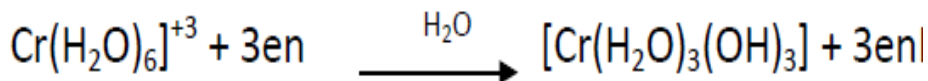
2- تفاعلات الإستبدال في المذيبات غير المائية:

هناك عاملان رئيسيان يستعمل بسببهما أحيانا المذيب غير المائي وهما:

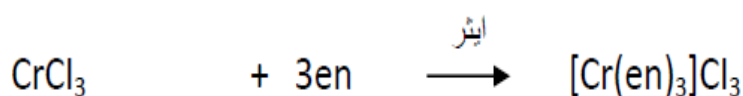
أ- عندما يكون لأيون الفلز ألفة كبيرة نحو الماء مثل ايونات $Cr(III)$, $Fe(III)$, $Al(III)$

ب- عدم ذوبان الليكاند في الماء.

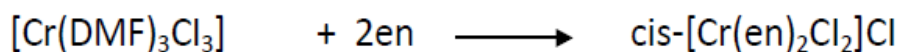
أن إضافة الليكاند القاعدي إلى المحلول المائي الحاوي على الايونات المذكورة يؤدي إلى تكوين الهيدروكسيدات على هيئة راسب جيلاتيني وليس المعقد الحاوي على الليكاند المضاف كما في المعادلة:



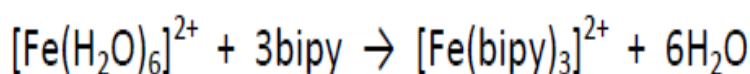
أما إذا استعملنا عوضا عن ذلك ملح الكروم اللامائي و مذيب غير مائي فأن التفاعل سيجري بسهولة معطيا المعقد $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{+3}$



كثير من معقدات امونيات الكروم (III) : Ammine chromium(III) complexes يتم تحضيرها في مذيبات غير مائية مثل ثنائي مثيل فورماميد (DMF) لتحضير $\text{cis}[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ بنتائج جيدة وعن طريق التفاعل المباشر:



و الليكاندات معظمها جزيئات عضوية متعادلة لا تذوب في الماء و بالتالي فإن تحضير معقداتها مع أيون الفلز يستلزم إذابتها في مذيبات عضوية مثل الكحول كما في حالة تحضير معقدات ثنائي البيريديايل .

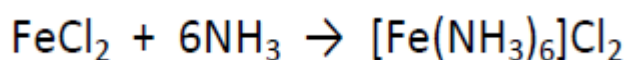


3- تفاعلات الاستبدال بغياب المذيب :

التفاعل المباشر بين الملح اللامائي و الليكاند السائل يستعمل أيضا لتحضير المعقدات الفلزية كما في إضافة الماء إلى سائل الامونيا ثم التبخير حتى الجفاف .



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.



ان احد الطرق المستخدمة لتحضير $[Pt(en)_2]Cl_2$ و $[Pt(en)_3]Cl_4$ هو التفاعل المباشر بين اثيلين ثنائي امين و $PtCl_2$ و $PtCl_4$ على التوالي.

4- تحضير المعقدات بالتفكك الحراري:

يعتبر التفكك الحراري من تفاعلات الاستبدال في الحالة الصلبة فالزيادة في درجة الحرارة تؤدي إلى فقدان ليكاندات التناسق المتطايرة و تحل محلها في الكرة التناسقية ايونات المعقد.



ازرق اللون

عديم اللون



عديم اللون

اصفر

5- تفاعلات الأكسدة والإختزال:

فيما تقدم استخدمنا أمثلة لم تتغير فيها حالة تأكسد الفلز خلال عملية التحضير. الا أنه يمكن حدوث تفاعل تأكسد – اختزال اثناء تحضير المعقد الفلزي ومن الأمثلة المعروفة على هذا النوع هو كيمياء الكوبلت:

تعد املاح الكوبلت (II) كملح بسيط يكون مستقر أكثر من أيون الكوبلت (III) في حين تصبح حالة الاكسدة الثلاثية الحالة المستقرة عندما يتناسق الكوبلت مع انواع معينة من الليكاندات .



ثم يحصل التفاعل التالي: (الذي يتضمن عملية اكسدة الكوبلت الثنائي)



بالرغم من ان اوكسجين الهواء الجوي يستخدم احيانا كثيرة للحصول على معقدات الكوبلت الثلاثي الا انه من الممكن استخدام عوامل مؤكسدة اخرى لهذا الغرض مثل البيروكسيد . اما برمنغنات البوتاسيوم وثنائي كرومات البوتاسيوم فهي غير ملائمة لأنها تُدخِل الى وسط التفاعل أيونات من الصعب فصلها عن المعقد المحضر.

اما طريقة الاختزال فهي أقل انتشارا من طريقة الاكسدة في تحضير المعقدات والسبب في ذلك يعود الى أن المعقدات الناتجة من عمليات الاختزال غالبا ما تكون حساسة جدا للأكسدة بحيث يجب وضعها في محيط خامل خالي من الرطوبة والاكسجين.

امثلة عن التفاعلات التي تحدث فيها عملية اختزال الايون الفلزي:



6- تفاعلات الاستبدال بدون كسر الاصرة فلز ليكاند. (سيتم التطرق اليها بالتفصيل لاحقا)

7- تفاعلات التحفيز : تستخدم المحفزات لزيادة سرعة التفاعل و انواعها:

• محفزات غير متجانسة (Heterogenous Catalysts) وهي التي تختلف فيها حالة الطور المحفز عن حالة المواد المتفاعلة .

• المحفزات المتجانسة (Homogeneous catalysts) وهي التي تتشابه فيها حالة المحفز مع حالة المواد المتفاعلة.

من أشهر الأمثلة لاستخدام المحفزات الغيرمتجانسة هو تحضير المركب $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ باستخدام بعض السطوح الصلبة كالفحم الخشبي .

أما المحفزات المتجانسة فبعض تفاعلات معقدات البلاتين (IV) عادةً بطيئة إلا بوجود محفز البلاتين (II) الذي يجعل التفاعل يجري بسهولة ودون الحاجة الى ظروف صعبة و تستخدم حاليا لتحضير مركبات البلاتين الرباعي.