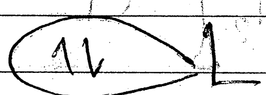
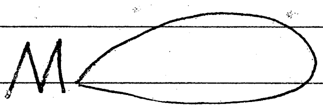
اعداد التناسق والشكل الهندسي. Coordinatio number and Geometry formula

يرمز الى عدد التناسق بالرمز (C.N) ويمثل عدد الاواصر التناسقية المرتبطة بأيون الفلز المركزي M . والآصرة التناسقية: هي الاصرة المتكونة بين الليكاند L والأيون الفلزي M نتيجة المشاركة بالزوج الالكتروني الحر لـ (L) مع الأيون الفلزي M

وعلى النحو الاتي .



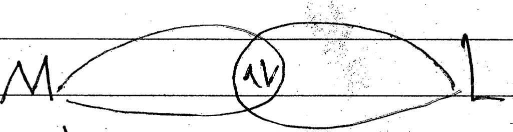
اوربيتال ممتلئ
غير مشترك



اوربيتال فارغ

L يدعى مانح donor — M يدعى مستقبل acceptor

(قاعدة لويس) — (حامض لويس)



اصرة تناسقية

$L \rightarrow M$

يمكن لـ M أن يستقبل اكثر من مزدوج الكتروني لتكوين عدة اواصر تناسقية مع L . وتكون هذه الاواصر التناسقية لها اتجاه في الفراغ اي هنالك اواصر بين كل اصرة تناسقية واخرى لذلك فأن اتجاه الاواصر التناسقية في الفراغ تشكل الصيغة الهندسية للمركب التناسقي.

اعداد التناسق :

1) $C.N = 2$

يكون عدد التناسق 2 نادراً ويشمل في الغالب المعقدات المكونة مع أيونات Au, Ag, Cu في حالة التأكسد (+1) أو مع Hg^{+2} .

التهجين Sp ، شكل الجزيئة مستقيمة linear

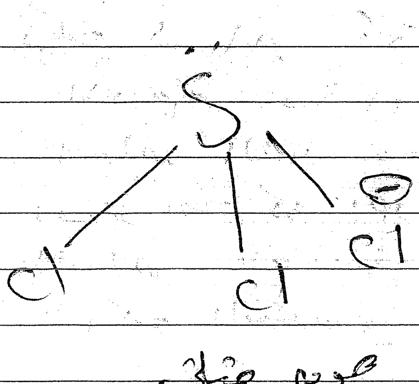
$[AuCl_2]^-$ $Cl \rightarrow Au \leftarrow Cl$

2) $C.N = 3$

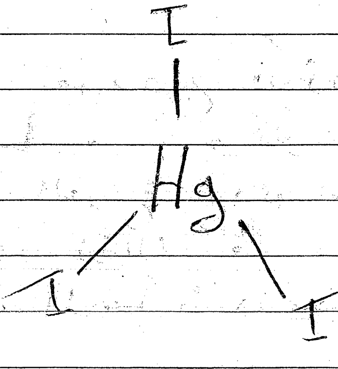
التهجين يكون Sp^2 وللجزيئة شكلان هما

trigonal planar مثلث مستوي trigonal pyramidal هرم مثلثي

$SnCl_3^-$ $[HgI_3]^-$



هرم مثلثي



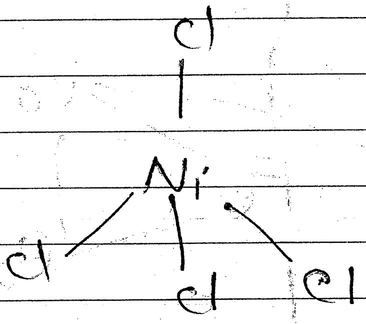
مثلث

٣) C.N = 4

يعتبر عدد التناسق (4) من اهم الاعداد في المركبات التناسقية وله شكلين هندسيين هما

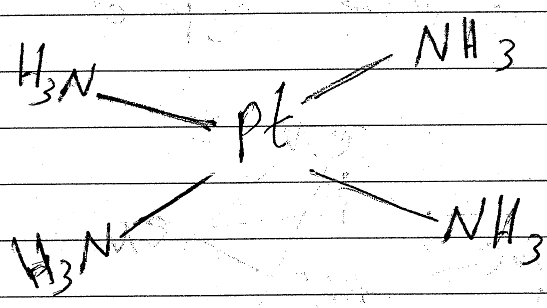
رباعي السطوح tetrahedral ، التهجين sp^3

مثل $[NiCl_4]^{-2}$


Cl
Ni
Cl
Cl
Cl

مربع مستوي Square planar ، التهجين dsp^2

مثل $[Pt(NH_3)_4]^{+2}$


H3N
NH3
Pt
H3N
NH3

مكتبة الاماني
النسخة الاصلية

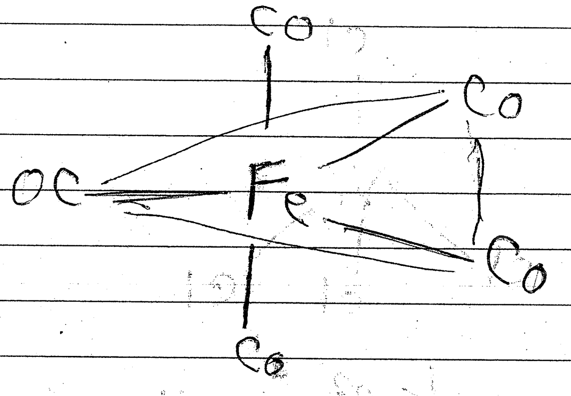
٢) $C.N=5$ ويكون له ترتيبان هما

dsp^3 الشكل (ثنائي الهرم الثلاثي)

trigonal bipyramid

عندما تكون الليكاندات الخمسة متكافئة

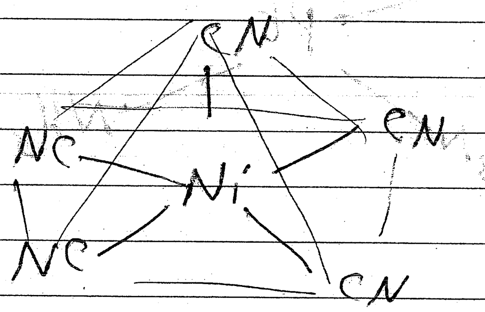
$Fe(CO)_5$



وعندما تكون الليكاندات غير متكافئة يكون الشكل

sp^3d هرم مربعي Square pyramid

$[Ni(CN)_5]^{-3}$



وفي حقيقة الأمر أن هذين الشكلين يمكنهما التحول احدهما للآخر، ولهذا السبب لا تكون المركبات ذات $C.N$ أياً من هذين الشكلين بصورة واضحة بل يكون لهما شكل وسطي.

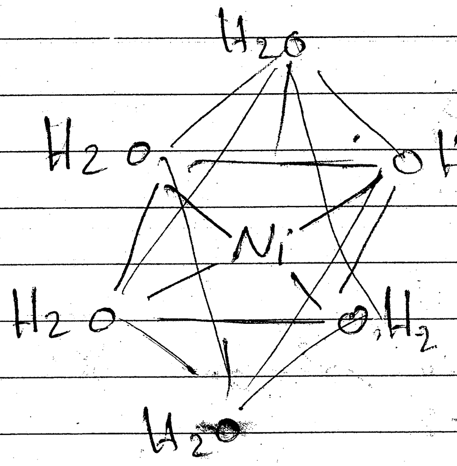
(6 C.N = 6

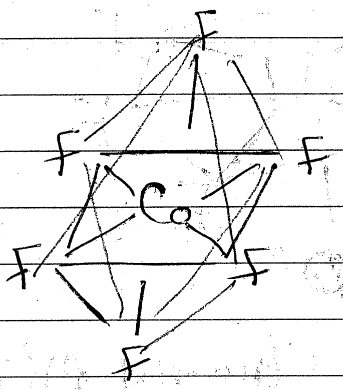
يكون له تهجينان هما

sp^3d^2 ، d^2sp^3 والشكل الهندسي لهما يكون

ثماني السطوح (oh) octahedral

$[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ ، $[Co\,F_6]^{-3}$


H2O
H2O
OH2
Ni
H2O
OH2
H2O



sp^3d^2 sp^3d^2

octahedral

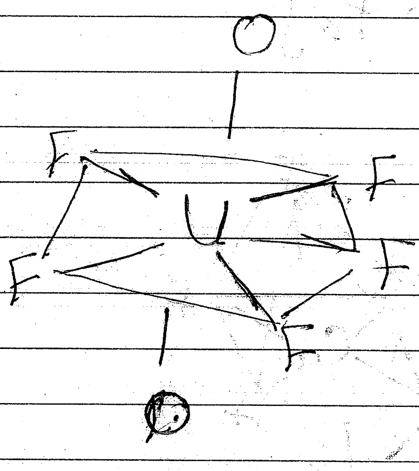
6) $C.N = 7$

ويكون له عدة تهاجين مثل

sp^3d^3 ، d^3sp^3 ، d^4sp^2 وغيرها

وله شكلان هما ثنائي الهرم الخماسي Pentagonal bipyramid

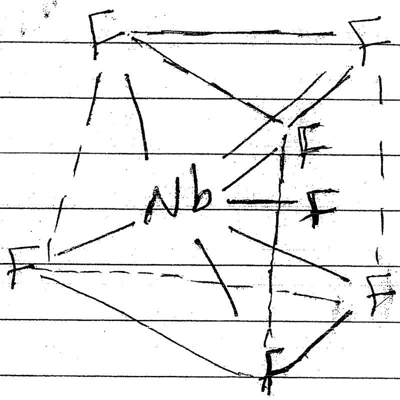
كما في معقد $[UO_2F_5]^{-3}$



d^3sp^3

أو شكل موشور مثلثي (trigonal prism)

كما في معقد $[NbF_7]^{-2}$



٧) عدد التناسق = 8

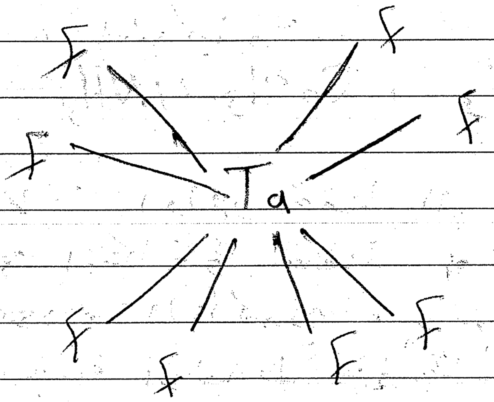
يكون له حالة تهجين

d^4sp^3 ثنائي عشر السطوح dodecahedron

مثل $[W(CN)_8]^{-4}$ ، $[Mo(CN)_8]^{-4}$ ، $[Zr(C_2O_4)_4]^{-4}$

sp^3d^4 — معاكس موشور مربعي square antiprism

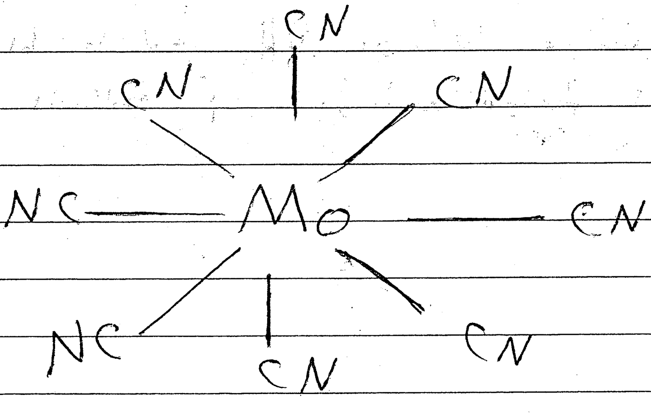
$[TaF_8]^{-3}$


Ta
F
F
F
F
F
F
F
F

وشكل ثنائي الهرم السداسي

hexagonal bipyramid

مثل معقد $K_4[Mo(CN)_8]2H_2O$


Mo
CN
CN
CN
NC
CN
NC
CN
CN

النظريات التي تفسر كيفية التآصر في المركبات التناسقية

Bonding Theories in Coordination Chemistry

نظرية السلسلة : Chain theory

اقترح كل من بلومسترانت استاذ الكيمياء في جامعة لوند في السويد وتلميذه جوركنسن سنة 1869 هذه النظرية

وافترض أن الأيون الفلزي المركزي Co^{+3} يرتبط في مثل هذه المركبات

$CoCl_3 \cdot 6NH_3$ ، $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ ، $CoCl_3 \cdot 4NH_3$

بأواصر فقط لاعتقادهم ان للعنصر نوع واحد من التكافؤ فقط وان عدد الأواصر المرتبطة به يقدر عدده التأكسدي ، ولهذا استعملت هذه النظرية لبيان كيفية ارتباط جزيئات (NH_3) وذرات (Cl) بالكوبالت الآتي .

افترض جوركنسن مايلي :

١- يرتبط الايون المركزي Co^{+3} بأواصر بقدر عدده التأكسدي .

٢- الجزيئات المتعادلة NH_3 ترتبطا مباشرتاً بالكوبالت

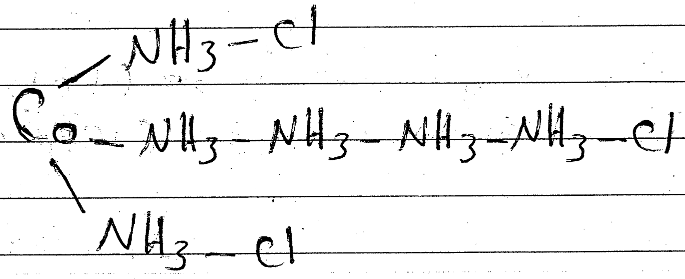
٣ الأيونات السالبة Cl ترتبط مباشر او غير مباشر بالكوبالت .

$Co-NH_3-Cl$ ، $Co-Cl$ ، $Co-NH_3$

Cl غير مباشر يتأين ويترسب — مباشر ، لا يترسب ولا يتأين — مباشر لا يتأين لأن NH_3 متعادل

لقد اعتمد جورگنسن على (أ) التوصيل الكهربائي (ب) ترسيب AgCl بإضافة $AgNO_3$

$CoCl_3 . 6NH_3$

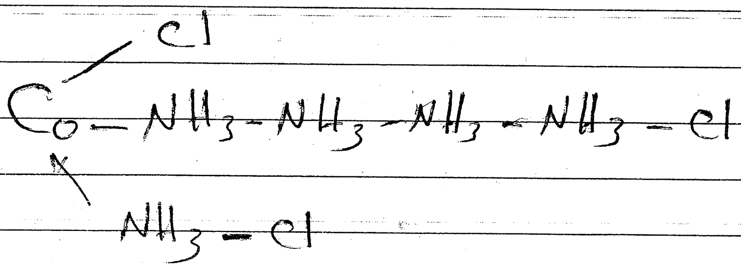


حيث تكون ايونات الكلور الثلاثة مفصولة عن الكوبالت لذلك فانه يترسب 3AgCl عند اضافة $AgNO_3$ اي يترسب Cl^- بنسبة 100% .

وبانه يوصل ($3Cl^-$) للكهربائية ويرسب 3AgCl هذا يدل على ان ($3Cl^-$) تكون غير مباشرة الاتصال مع الكوبالت لذلك تتأين ، ويكون الرسم كما في اعلاه .

$CoCl_3 . 5NH_3$

يرسب 2AgCl عند اضافة $AgNO_3$ ويوصل $2Cl^-$ للكهربائية ويرسب 2AgCl وعليه تكون ($2Cl^-$) اتصال غير مباشر مع الكوبالت ، ويبقى (Cl) في اتصال مباشر لذلك لا يتأين وعليه يكون الرسم حسب هذه النظرية كالآتي

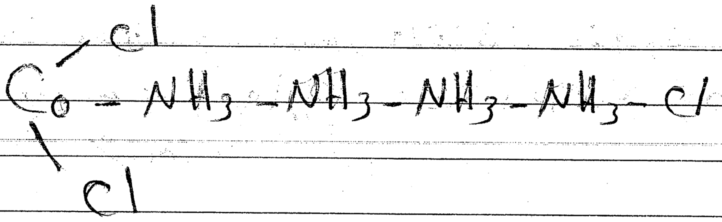


المركب $CoCl_3 \cdot 4NH_3$

فوجد انه يرسب $1AgCl$ ويوصل (1Cl) للكهربائية عند اضافة $AgNO_3$.

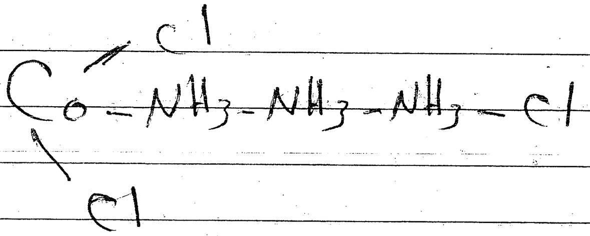
وهذا يدل على ان (1Cl) هو بأتصال غير مباشر مع الكوبالت لذلك يتأين ،(2Cl) في اتصال مباشر لذلك لا تتأين ،

وعليه يكون الرسم كالاتي :



افترض جورجنسن وجود المركب غير المحضر $CoCl_3 \cdot 3NH_3$

وعبر عنه بالرسم



حسب الرسم المفروض انه يرسب 1AgCl عند اضافة $AgNO_3$
لأن (1Cl) ارتباط غير مباشر، ولم يستطع جورجنسن
من تحضير هذا المركب.

ولكنه حضر المركب $\overset{+3}{Ir}Cl_3 \cdot 3NH_3$ الذي لا يتأين
ولا يرسب AgCl ولا يوصل التيار الكهربائي.
أي أن (3Cl) ترتبط مباشراً مع (Ir) وفي هذه
الحالة اين ترتبط $(3NH_3)$ ولهذا شك جورجنسن في صحة
نظريته.

نظرية التناسق لفرنر Werner's Coordination Theory

اقترح فرنر نظريته هذه وكان عمره 26 سنة وتعتبر
الدليل الاساسي في الكيمياء التناسقية.
إن من اهم فرضيات فرنر:

1) تظهر اكثر العناصر نوعين من التكافؤ هما
أ- التكافؤ الاولي primary Valence
~~ه~~ ويرمز له بـ ---- وهذا التكافؤ يساوي
عدد التأكسد.

ب- التكافؤ الثانوي Secondary Valence
ويرمز له بـ ——— وهذا التكافؤ يساوي
عدد التناسق Coordination number

2) يتجه التكافؤ الثانوي (عدد التناسق) باتجاه محدد
في الفراغ وهذا هو اساس الكيمياء الفراغية
Stereochemistry للمعقدات الفلزية أي أن

التكافؤ الثانوي هو الذي يحدد الشكل الهندسي للمعقد،

لقد اعتمد فرنر على ① التوصيل الكهربائي
② ترسيب AgCl

ولقد استعمل فرنر نفس المعقدات التي درسناها نظرية السلسلة وكالاتي :-

$\overset{+3}{Co}\overset{-1}{Cl_3} \cdot 6NH_3$

قاس فرنر توصيله الكهربائي
فوجد انه يشبه $\frac{3}{1}$ اي $\frac{3\ominus}{1\oplus}$

أي $\frac{3Cl^{-}}{1Co^{+3}}$ اي ان توصيله الكهربائي يعادل توصيل
اربع ايونات ($3\ominus$ و $1\oplus$)

كما وجد فرنر ان المركب يرسب 3AgCl باضافة $AgNO_3$ ،

ملاحظة: التكافؤ الاولي يملك اشباعه بالايونات السالبة فقط اما التكافؤ الثانوي فانه يشبع بالايونات السالبة او المتعادلة، والايون السالب الذي يقوم باشباع كل من التكافؤ الاولي والثانوي فيرمز له بـ
(———)

مكتبة الاماني
النسخة الاصلية

يجب أن نعلم أن عدد تناسق Co^{+3} في هذه المركبات هو سداسي أي أن أيونات الكوبلت ترتبط بـ (6) خطوط نوع (——) وأن عدد تأكسد Co^{+3} أيونات الكوبلت ترتبط بـ (3) خطوط نوع (– – –) وأن جزيئات الأمونيا المتعادلة NH_3 يجب أن ترتبط بأواصر تناسقية أي بخطوط نوع (——) أما الـ Cl فترتبط بخطوط نوع (– – –) أو خطوط نوع (═══)

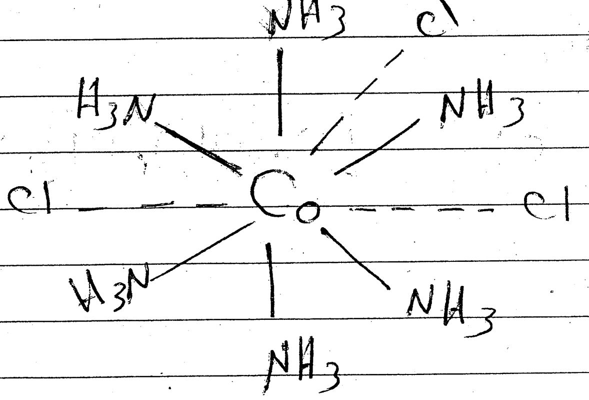
ملاحظة

الخطوط نوع – – – تتأين بسهولة

〃 〃 —— لا تتأين

〃 〃 ═══ لا تتأين

وعلى هذا الأساس يكون رسم المركب $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ كالآتي:-



مكتبة الأماني
النسخة الأصلية

مما يدل على أن Cl خارج الكرة التناسقية ويعادل الشحنة أي يشبع التكافؤ الأولي وعليه تكون صيغة المركب هي

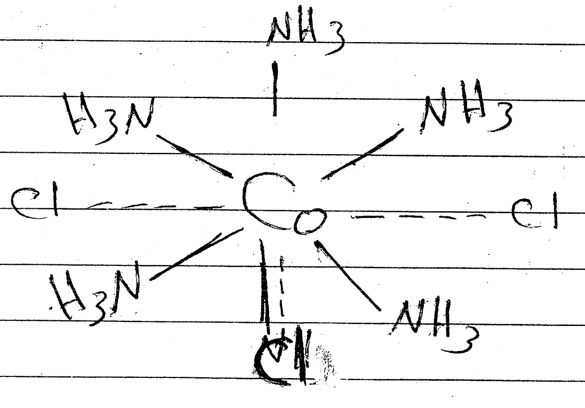
$$[Co(NH_3)_6]Cl_3$$

الفلز المركزي هو Co والجزيئات او الأيونات التي ترتبط بخطوط (ـــــ أو - - -) فتكتب داخل [ ] والجزيئات أو الأيونات التي ترتبط بخطوط (ـــــ) فتكتب خارج [ ] .

المركب $\overset{+3}{Co}\overset{-1}{Cl_3} \cdot 5NH_3$

التوصيل الكهربائي $\frac{2Cl^-}{1Co^{+3}} = \frac{2\ominus}{1\oplus} = \frac{2}{1}$

اي ان توصيله يعادل 3 أيونات ، ويترسب $2AgCl$ عند اضافة $AgNO_3$ ، يكون ~~رسمه~~ كالاتي :

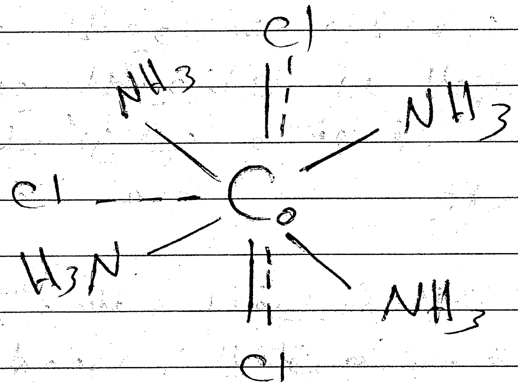


صيغته $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

المركب $CoCl_3 \cdot 4NH_3$

التوصيل $\frac{1\,Cl^-}{1\,Co^{+3}} = \frac{1\ominus}{1\oplus} = \frac{1}{1}$

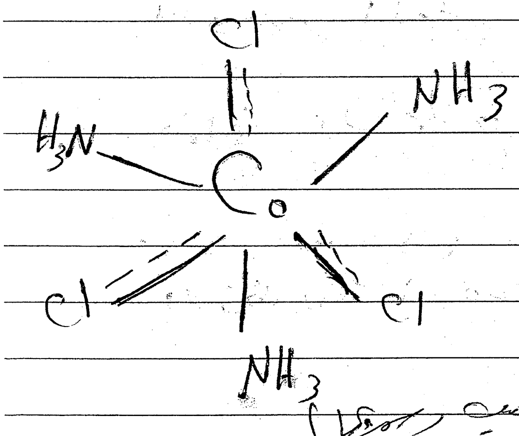
[illegible] التوصيل يعادل ايونين ويرسب $1AgCl$ عند اضافة $AgNO_3$ ، وعليه يكون الرسم كالآتي :



صيغته $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$

المركب $CoCl_3 \cdot 3NH_3$

افترض فرنر الصيغة الآتية $[Co(NH_3)_3Cl_3]$



وحسب هذه النظرية فان هذا المركب لا يتأين لأن جميع ارتباطاته قوية وهي من نوع (3، ——) و 3 نوع ═══

بعكس نظرية السلسلة التي تتنبأ بـ (حسب رسمها) تأينه ، وقد بينت النتائج العملية أخيراً أن

المركبات نوع $[M^{+3}(NH_3)_3Cl_3]$ لا تتأين في المحلول

مما يبرهن عدم صحة نظرية السلسلة وتعزز نظرية فرنر التناسقية ،

ملاحظة : أي جزيئة أو أي أيون يرتبط بـ (ــــ أو ــــ) يدعى ليكاند لذلك فإن عدد التناسق يمثل عدد الأواصر التناسقية التي ترتبط من خلالها الجزيئات أو الأيونات بالأيون المركزي ، لذلك فإن الليكاندات هي الأيونات أو الجزيئات المرتبطة مباشرة بالأيون المركزي وتقع في مجال التناسق أي تمثل الكرة التناسقية Coordination sphere

وتتعلق الفرضية الثالثة لنظرية فرنر بالبناء الفراغي للمعقدات الفلزية ، حيث تقترح النظرية عدد من الصيغ التركيبية ومن ثم تعيين البنية الهندسية للمعقدات سداسية التناسق التي تكون لها عدة أشكال هندسية

وهي السداسي المنتظم hexagonal planar

الموشور الثلاثي trigonal prisim

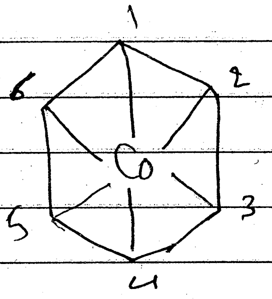
ثماني السطوح octahedral

وقد استخدم فرنر فكرة الأشباه الجزيئية (الايزومرات) النظرية لتعيين بنية المعقد

$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$

الارقام (1 --- 6) تمثل مواقع NH_3، Cl

احتمالية مواقع (Cl) هي (1، 2)، (1، 3)، (1، 4)

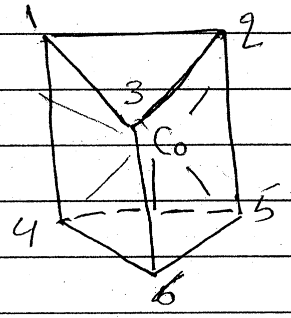


اي ان للمعقد ثلاث ايزومرات نظرية لشكل السداسي المستوي.

سداسي مستوي

احتمالية مواقع (Cl) هي

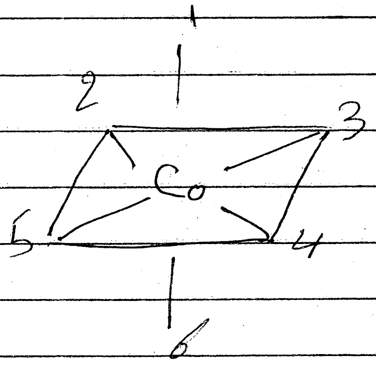
(1، 2)، (1، 4)، (1، 5)



اي أن للمعقد ثلاث ايزومرات نظرية لشكل الموشور الثلاثي. موشور مثلثي

احتمالية مواقع (Cl) هي

(1، 2) أو (1، 6)



اي ان للمعقد ايزومرين فقط لشكل ثماني السطوح.

وقد وجد عملياً ان للمعقد $[Co(NH_3)_4Cl_2]^{+}$ له ايزومرين فقط

وعليه يتطابق عدد الايزومرات نظرياً وعملياً لشكل ثماني السطوح وليس السداسي المستوي أو الموشور الثلاثي.