

الكيمياء التناسقية

يستخدم مصطلح " المركبات التناسقية (Coordination Compounds) " لوصف المركبات التي تتكون من فلز وليجاند (Ligand) واحدة أو أكثر. والليجاند هي ذرة متعادلة، أو أيون، أو جزيئة قادرة على منح الإلكترونات للفلز. ويشمل هذا التعريف المركبات العضو معدنية

يرجع أصل اسم المركبات التناسقية من الناحية التاريخية إلى الرابطة التساهمية الموجهة التي تتكون من منح زوج إلكترونات من ذرة إلى أخرى. تتكون الرابطة التناسقية من زوج من الإلكترونات يُمنح من الليجاند إلى الفلز. ولذا فإن هذه الرابطة تختلف عن الرابطة التساهمية؛ لأن زوج الإلكترونات المكون للرابطة التساهمية يُمنح من كلتا الذرتين المرتبطتين. ويمكن اعتبار المركبات التناسقية أنها نواتج إضافة حمض إلى قاعدة أو معقدات (Complexes) وهو الوصف الأكثر شيوعاً.

بدأت معرفة الكيميائيين الدقيقة بالمركبات التناسقية بأعمال ألفرد فيرنر Alfred Werner (1866–1919)، ولكن هذه المركبات كانت معروفة منذ القدم مثل صبغة أزرق بروسيا ($K_3[Fe(CN)_6]$ ، Prussian blue)، والأيرولين الأصفر ($K_3[Co(NO_2)_6] \cdot 6H_2O$ ، aureolin) والأليزارين الأحمر (alizarin red, calcium aluminum salt of 1, 2-dihydroxy-9, 10-anthraquinone). وقد كانت ألوان هذه المركبات، وتغيرات هذه الألوان مثار اهتمام العلماء في بداية دراسة هذه المركبات، كما أنها كانت حجر الأساس لدراسات أخرى. عُرف أيون tetraamminecopper(II) $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ ذو اللون الأزرق منذ القدم، ومع التطور التدريجي للطرق التحليلية، فقد تم معرفة صيغ هذه المركبات في نهاية القرن التاسع عشر. وبناءً على ذلك، تم تطوير نظريات البناء والربط.

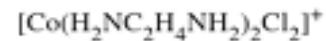
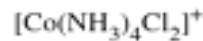
حاول علماء الكيمياء غير العضوية تفسير الربط في المركبات التناسقية بالاعتماد على التقدم في نظرية الربط في الكيمياء العضوية، والتغيرات الأيونية. ولكن هذه المحاولة باءت بالفشل. تفترض النظريات الأولية في

الربط أن مركب ثلاثي كلوريد سداسي أمين كوبالت (III) chloride ($[Co(NH_3)_6Cl_3]$ hexaamminecobalt (III) chloride) يتكون من ثلاث ذرات مرتبطة مع فلز الكوبالت (له تكافؤ 3). وبالمقارنة مع ملح $FeCl_3$ ، فإن ذرات الكلوريد هي المرتبطة مع الفلز، ولكن هذا غير مقنع؛ لأنه يترك ستة جزيئات أمونيا غير مرتبطة. يبين الجدول 1 مقارنة بين الصيغ الجزيئية التي افترضها العالم بلومستراذ¹ (Blomstrand, 1826-1894) وطورها العالم جورجينسين² (Jorgensen, 1837 - 1914) والصيغ الجزيئية الحديثة التي برهنها العالم فيرنر للمعقد $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ وبعض مشتقاته. يفترض بلومستراذ أن ذرات النيتروجين تكون سلسلة (مثل ذرات الكربون)، وأن ارتباط أيون الكلوريد مع فلز الكوبالت أقوى من ارتباطه مع الأمونيا. وهذا يجعل تكافؤ النيتروجين يساوي 5. أما فيرنر³، فيفترض أن جزيئات الأمونيا الستة ترتبط بشكل قوي مع فلز الكوبالت، في حين ترتبط أيونات الكلوريد بشكل أضعف. لذا فإن كلتا النظريتين تسمحان بتفكك أيونات الكلوريد غير المرتبطة مع فلز الكوبالت، وتؤدي إلى عدد أيونات متساو، ما عدا في حالة المعقد $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ كما في الجدول 1. تسمح نظرية بلومستراذ بتفكك الكلوريد المرتبط مع الأمونيا، وليس الكلوريد المرتبط مع الفلز. وكذلك تتضمن نظرية فيرنر نوعين من الكلوريد. وبذلك فإن مجموع عدد أيونات الكلوريد المرتبطة مع الكوبالت، وعدد جزيئات الأمونيا يساوي ستة. أما أيونات الكلوريد الأخرى، فإنها ترتبط بشكل أضعف، وتكون أيونات في المحلول. وفي الوقت الحالي، نعتبرها أيونات في الحالة الصلبة.

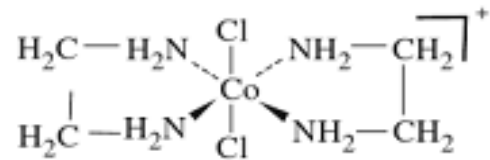
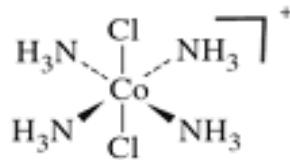
الجدول 1

مقارنة بين نظرية كل من بلومسترايد وفيرنر.

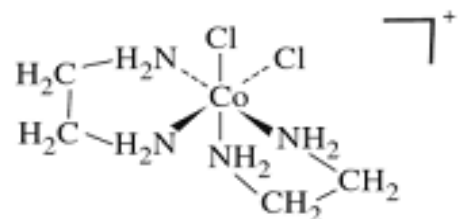
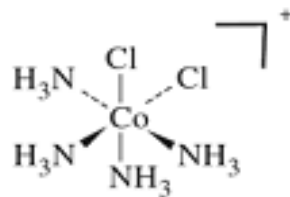
أعداد الأيونات المتوقعة	معادلة المسلسلة بلومسترايد	أعداد الأيونات المتوقعة	معادلة فيرنر (النموذج الحديث)
4	$\begin{array}{c} \text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Co}-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{NH}_3-\text{Cl} \end{array}$	4	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
3	$\begin{array}{c} \text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Co}-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
2	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Co}-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
2	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Co}-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	0	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$



trans
(في اتجاهين متعاكسين)



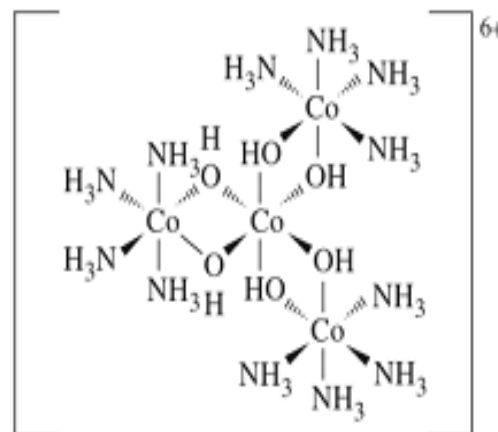
cis
في نفس الاتجاه



لم تستطع دراسات التوصيل الكهربائي التمييز بين النظريتين سالفتي الذكر حتى في حالة المركب الأخير، فإن مسألة درجة النقاوة، وقياسات التوصيل الكهربائي تضيف تعقيداً إضافياً. واستمر الجدل بين جورجينسين وفيرنر زمناً طويلاً، الأمر الذي استدعى أن يقوم فيرنر بتحضير معقدين لهما الصيغة الجزيئية نفسها وهي $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]^+$ أحدهما أخضر، والآخر بنفسجي. افترض فيرنر أن المعقدين لهما بناء ثماني الأوجه، ويختلفان في توزيع أيوني الكلوريد في الفراغ بحيث يكونان متعاكسين (على جهتين مختلفتين، trans) أو متجاورين (في الجهة نفسها، cis) كما في الشكل 1. ثم قام فيرنر أيضاً بتحضير معقدين آخرين لهما الصيغة الجزيئية $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ حيث لا يمكن تفسير اختلافهما في النشاط الضوئي (optical activity) من خلال نظرية جورجينسين.

ولكن تحضير هذا المركب، واكتشاف النشاط الضوئي للمركبات التناسقية لم يقنع الكيميائيين جميعهم، مع أنه لا يمكن تفسير هذه المركبات استناداً إلى نظرية السلسلة.

اعترض بعض الكيميائيين على نظرية فيرنر، بأن النشاط الضوئي للمعقدات التي تحتوي على ليجندات عضوية يمكن أن يُعزى إلى ذرات الكربون. لذا فقد قام فيرنر بحسم نهائي عندما فصل معقد $[\text{Co}(\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2)_3]\text{Br}_6$ (الشكل 2) الذي لا يحتوي على ليجاند عضوية إلى معقدين لكل منهما نشاط ضوئي مميز، وذلك باستخدام عامل الفصل d - α -bromocamphor- π -sulfonate. وبذلك ومع برهان النشاط الضوئي لمعقدات لا تحتوي على كربون، تم قبول نظرية فيرنر أخيراً. طوّر باولينغ⁴ (Pauling) نظرية فيرنر بالاعتماد على نظرية المدارات المهجنة، والنظريات الأخرى⁵ حول التركيب الإلكتروني في بلورات المركبات التناسقية.



الشكل 2 مركب فيرنر غير العضوي ذو النشاط الضوئي $[\text{Co}(\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2)_3]\text{Br}_6$

اعتمدت نظرية فيرنر على مركبات تناسقية خاملة أو بطيئة التفاعل مثل مركبات Pt(II) ، و Pt(IV) ، و Cr(III) و Rh(III) ، و Co(III) لسهولة دراستها. ومع ذلك فقد بينت دراسة المركبات الأكثر نشاطاً على مدار السنين تشابهاً كبيراً مع المركبات التناسقية الخاملة. لذا فإننا سندرس أمثلة على مركبات خاملة ونشطة.

اعتمدت نظرية فيرنر على مركبات تناسقية خاملة أو بطيئة التفاعل مثل مركبات $Pt(II)$ و $Pt(IV)$ ، و $Cr(III)$ و $Rh(III)$ و $Co(III)$ لسهولة دراستها. ومع ذلك فقد بينت دراسة المركبات الأكثر نشاطاً على مدار السنين تشابهاً كبيراً مع المركبات التناسقية الخاملة. لذا فإننا سندرس أمثلة على مركبات خاملة ونشطة.

تتضمن المركبات التناسقية في نظرية فيرنر نوعين من الربط: الأساسي؛ حيث يتم معادلة شحنة الفلز الموجب مع أيونات سالبة. والثانوي؛ حيث يتم ربط ليجاند (ligand) مع أيون الفلز الانتقالي. ويسمى الربط الثانوي بالأيون المعقد (Complex ion) أو المحيط التناسقي (Coordination sphere) ويوضع عادةً بين قوسين []. ولكن من الناحية العملية الحديثة، فإن المحيط التناسقي هو الأكثر أهمية، مما يجعل الوصف الأساسي والثانوي بلا معنى. يعد المحيط التناسقي داخل القوسين في الجدول 1 وحدة واحدة، وينحصر دور الأيونات خارج القوسين في معادلة الشحنة. ويمكن أن يرتبط الفلز بليجاند واحدة، أو يرتبط مع ما يصل إلى ست عشرة ليجاند مع أن الأكثر شيوعاً هو أربع أو ست ليجندات⁶. لذا فإن الربط الثانوي هو الأكثر أهمية، وهو مدار البحث في الكيمياء التناسقية. ومن الجدير بالذكر أنه يمكن أن تدخل جزيئات الماء في المحيط التناسقي عند إذابة المركبات التناسقية في الماء. ويجب أخذ جزيئات الماء بعين الاعتبار عند وصف المركب، ولكنها تُحذف أحياناً للتركيز على الليجندات الأخرى. وسنركز في نقاشنا التالي على المحيط التناسقي؛ لأن الأيونات الأخرى المرافقة تتغير دون أن تؤثر في ارتباط الليجندات مع الفلز المركزي.

استخدم فيرنر مركبات تناسقية تحتوي على أربع أو ست ليجندات في تطوير نظريته، وحدد أشكالها بالاعتماد على تحضير متشكلات هذه المركبات الفراغية (isomers). فعلى سبيل المثال، تمكن فيرنر من تحضير متشكلين اثنين للمركب $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ والأشكال المتوقعة لهذا المركب هي: ثماني الأوجه (octahedral)، منشوري مثلثي (trigonal prismatic)، منشوري مثلثي متعكس (trigonal antiprismatic)، وسداسي (hexagonal) مستوي أو هرمي. وبما أن عدد المتشكلات الممكنة هو اثنان في حالة ما إذا كان الشكل ثماني الأوجه، وثلاثة في حالة الأشكال الأخرى (الشكل 3) فقد افترض فيرنر أن شكل المركب $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ هو ثماني الأوجه، مع أن هذا الافتراض لم يكن مؤكداً بشكل مطلق؛ بسبب احتمال صعوبة تحضير المتشكل الثالث. مع ذلك فقد أكدت التجارب المتأخرة أن شكل المعقد هو ثماني الأوجه للمتشكل cis و trans كما هو مبين في الشكل 3.

برهن فيرنر صحة افتراضه بواسطة النشاط الضوئي للمتشكلات التي حضرها؛ لأن هذا النشاط الضوئي ممكن فقط في حالة ما إذا كان لهذه المتشكلات بناء ثماني الأوجه.

وفي السياق نفسه فقد تمكن فيرنر من تحضير متشكلين اثنين للمركب $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ الذي افترض أن له شكلاً مستوياً مربعاً (square planar)، وليس رباعي الأوجه (tetrahedral)؛ لأن الشكل الأخير له متشكل واحد فقط، في حين للشكل المستوي المربع متشكلان اثنان cis و trans (الشكل 4). ومع أن هذا الافتراض صحيح، إلا أنه لم يكن حاسماً، ويبين الشكل 4 الأشكال الأخرى.

بعد الدلائل التي أوردها فيرنر على أشكال المعقدات الثمانية الأوجه، والمعقدات المستوية المربعة، كان لا بد لنظرية فيرنر أن تتسجم في تفسيرها للربط بين الليجاند والفلز مع النظريات المقبولة في ذلك الوقت. لم تتسجم فكرة فيرنر عن الشكل الثماني الأوجه للعديد من المركبات التناسقية مع نظرية لويس التي تحدد عدد الإلكترونات حول كل ذرة بثمانية إلكترونات. فإذا كان الفلز الانتقالي مرتبطاً مع ست ليجندات كما في $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ، فإن عدد الإلكترونات حول ذرة الحديد يصل إلى 18 إلكترونات، ويمكن استخدام قاعدة الإلكترونات-18 لتفسير الربط في المركبات التناسقية بطريقة سهلة، حيث يُحسب مجموع إلكترونات التكافؤ حول الذرة المركزية ويساوي 18. وتستخدم هذه القاعدة عادةً في المركبات الفلزية التي ستناقش في الفصل ١٠.