جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم: الكيمياء
المرحلة: الثالثة
المادة: الكيمياء التناسقية

عنوان المحاضرة: تفاعلات المعقدات التناسقية

اسم التدريسي: م.د. دينا سعدي محمدصبحي

الايميل الجامعي:deena3@tu.edu.iq

تفاعلات المعقدات التناسقية

1- تفاعلات الاحلال في المحاليل المائية

تعد هذه الطريقة أكثر انتشاراً في تحضير المعقدات الفلزية اذ تعتمد هذه الطريقة على التفاعل الذي يتم في المحلول المائي بين ملح الفلز والليكاند (مادة التناسق) كما في المعادلة الاتية:

$$[Cu(H_2O)_4]^{+2} + 4NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{+2} + 4H_2O$$

ازرق فاتح — ازرق غامق

وفي هذا التفاعل تستبدل جزيئات الماء فوراً بجزيئات الامونيا في درجة حرارة الغرفة وهذا يستنتج من تغير اللون من الأزرق الفاتح الى الأزرق الغامق حيث يتبلور الأزرق الغامق بإضافة الكحول الاثيلي .

ويمكن ان تكون تفاعلات الاحلال بصورة بطيئة لبعض المعقدات وتتم بغلي المحلول لمدة ساعتين ثم تبخير المحلول كما في التحضير التالي:

$$K_3[RhCl_6] + 3K_2C_2O_4 \xrightarrow[100\ C^\circ,\ 2\ hrs]{H_2O} K_3[Rh(C_2O_4)_3] + 6KCl$$

احمر — اصفر

ويمكن من خلال التفاعل ايضاً استبدال أكثر من ليكاند كما في التفاعل الاتي:

$$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + 3en \longrightarrow [Co(en)_3]Cl_3 + 5NH_3$$

وردي — برتقالي

2- تفاعلات الاحلال في المذيبات غير المائية

ان المذيبات الأخرى غير الماء لم تستعمل بشكل واسع في تحضير المعقدات الفلزية الا في السنين الأخيرة، وهنالك سببان رئيسيان بسببهما يستعمل المذيب غير المائي وهما:

- عندما يكون للأيون الفلزي الفة كبيرة نحو الماء.
- عدم ذوبان الليكاند في الماء.

الايونات Al^{+3}, Cr^{+3}, Fe^{+3} لها الفة كبيرة نحو الماء حيث تُكون أواصر فلز- اوكسجين قوية كما في الشكل $M\text{-}OH_2$, $M\text{-}OH$، حيث إضافة الليكاند القاعدي الى المحلول المائي على احد الايونات المذكورة يؤدي الى تكوين الهيدروكسيدات على هيأة راسب جيلاتيني ولا يتكون المعقد الحاوي على الليكاند المضاف كما في التفاعل الاتي:

$$[Cr(H_2O)_6]^{+3} + 3en \xrightarrow{H_2O} [Cr(H_2O)_3(OH)_3] + 3enH^+$$

بنفسجي — راسب اخضر

اي تبقى الاواصر بين الكروم والاوكسجين بدون تغير في حين تتكسر الاواصر بين الهيدروجين والاوكسجين وهذا يدعى بتحلل المائي Hydrolysis أي لا يتكون معقد الكروم مع الاثيلين ثنائي امين. اما اذا استخدمنا ملح الكروم اللامائي $CrCl_3$ ومذيب لا مائي مثل الايثر فان التفاعل يجري بسهولة كما موضح:

$$CrCl_3 + 3en \xrightarrow{ether = (C_2H_5)O} [Cr(en)_3]Cl_3$$

أرجواني — اصفر

مثال اخر:

$$Cr(DMF)_3Cl_3] + 2en \xrightarrow{DMF = HCON(CH_3)_2} [Cr(en)_2Cl_2]Cl$$

ازرق رمادي بنفسجي

3- تفاعلات الاحلال بغياب المذيب

ان التفاعل المباشر بين الملح اللامائي و الليكاند السائل يستعمل ايضاً لتحضير المعقدات الفلزية، وفي معظم الأحيان يقوم الليكاند السائل والموجود بكمية كبيرة بدور المذيب لخليط التفاعل كما في تحضير معقدات الامونيا الفلزية حيث يضاف ملح الفلز الى الامونيا السائلة ومن ثم التبخير حتى الجفاف وتجري عملية التبخير عند درجة حرارة الغرفة لان الامونيا السائلة تغلي عند درجة (33C°).

$$NiCl_2 + 6NH_3 \longrightarrow [Ni(NH_3)_6]Cl_2$$

اصفر بنفسجي

4- التفكك الحراري للمعقدات الصلبة

يعتبر التفكك الحراري من تفاعلات الاستبدال (الاحلال) في الحالة الصلبة فالزيادة في درجة الحرارة تؤدي الى فقدان ليكاندات وتحل محلها أيونات خارج التناسق كما في التفاعل الاتي:

$$[Rh(NH_3)_5H_2O]I_3 \xrightarrow{100\ C^\circ} [Rh(NH_3)_5I]I_2 + H_2O\uparrow$$

عديم اللون اصفر

5- تفاعلات الاكسدة – الاختزال

ان تفاعلات التأكسد – الاختزال كثيراً ما تصاحب عمليات تحضير المعقدات الفلزية، ولقد تم تحضير مئات من معقدات Co^{+3} باستخدام املاح Co^{+2} يحصل هذا التفاعل اولاً:

$$[Co(H_2O)_6]Cl_2 + 6NH_3 \longrightarrow [Co(NH_3)_6]Cl_2 + 6H_2O$$

ثم يحصل التفاعل الاتي:

$$4[Co(NH_3)_6]Cl_2 + 4NH_4Cl + O_2 \longrightarrow 4NH_3 + 2H_2O + [Co(NH_3)_6]Cl_3$$

وبالرغم من ان O_2 الهواء الجوي يستخدم احياناً كثيرة للحصول على معقدات الكوبلت Co^{+3} الا انهُ من الممكن استخدام عوامل مؤكسدة أخرى لهذا الغرض مثل H_2O_2 ، اما برمنكنات البوتاسيوم وثنائي كرومات البوتاسيوم فتكون غير ملائمة لإنها تدخل الى خليط التفاعل ايونات فلزية من الصعب عن المعقد المطلوب.

اما عملية الاختزال فتكون اقل انتشاراً من طريقة الاكسدة والسبب يعود الى ان المركبات الناتجة من عملية الاختزال غالباً ما تكون حساسة جداً للأكسدة بحيث يجب وضعها في محيط خامل خالٍ من الرطوبة والاوكسجين:

$$[k_2[Ni(CN)_4] + 2K \xrightarrow{NH_3} K_4[Ni(CN)_4]$$

$$Fe(CO)_5 + 4KOH \longrightarrow K_2[Fe(CO)_4] + K_2CO_3 + 2H_2O$$

6- تفاعلات الاحلال التي تجري بدون انفصام اصرة فلز – ليكاند

من الممكن تكوين العديد من المعقدات الفلزية لدون انفصام اصرة فلز – ليكاند ، فعند الحصول على املاح الايون $[Co(NH_3)_5(H_2O)]$ من المعقد $[Co(NH_3)_5(CO_3)]^+$ يتحرر CO_2 نتيجة لانفصام الاصرة C-O بينما تبقى الاصرة Co-O كما هي:

$$[(NH_3)_5Co\text{-}O\text{-}CO_2]^+ + 2H^+ \longrightarrow [(NH_3)_5Co\text{-}OH_2]^{+3} + CO_2$$

ولإظهار هذه الحقيقة بوضوح اجري التفاعل باستخدام الماء الموسوم بO^{18} أي H_2O^{18} كمذيب وقد تبين عدم اشتراك هذا الماء في التفاعل، حيث اثبت كلا الناتجين في المعادلة السابقة انهُ يحتوي على الاوكسجين الاعتيادي. مثال اخر:

$$[NH_3)_5Co\text{-}O^{18}H]^{+2} + N_2O_3 \longrightarrow [(NH_3)_5Co\text{-}O^{18}NO]^{+2} + HNO_2$$

7- تأثير (المفعول) الترانسي

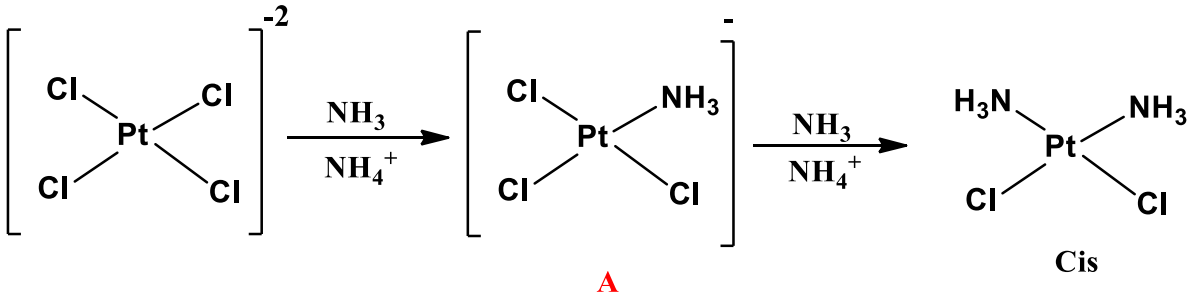
بعض الليكاندات تستطيع استبدال مجموعات المعقد التي تقابلها في المربع المستوي (موقع ترانس) ويقال ان هذه الليكاندات تسهل حركة المجموعات المعوضه في الموقع ترانس أي انها ذات تأثير ترانس (يمثل هذا التأثير على انهُ: تأثير المجموعة المعوضة على سرعة استبدال المجموعة المقابلة) ويمكن ترتيب الليكاندات حسب قابليتها على استبدال المجموعة (الليكاند) المقابل لها في الموقع ترانس بليكاند اخر.

$$CN^- \approx CO^- \approx H^- > Tu > Br > Cl > Py > NH_3 > OH^- > H_2O$$

مثال على ذلك:

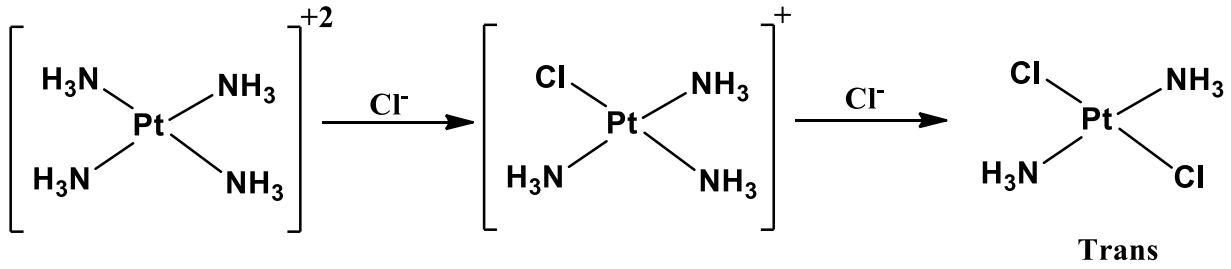
تحضير الايزومرات الهندسية للمعقد $[Pt(NH_3)_3Cl_2]$ diamminedichloroplatinum(II)

اولاً: تحضير *Cis*-$[Pt(NH_3)_3Cl_2]$ كما في المعادلات الاتية:



A Cis

ثانياً: تحضير *Trans*-$[Pt(NH_3)_3Cl_2]$ كما في المعادلات الاتية:

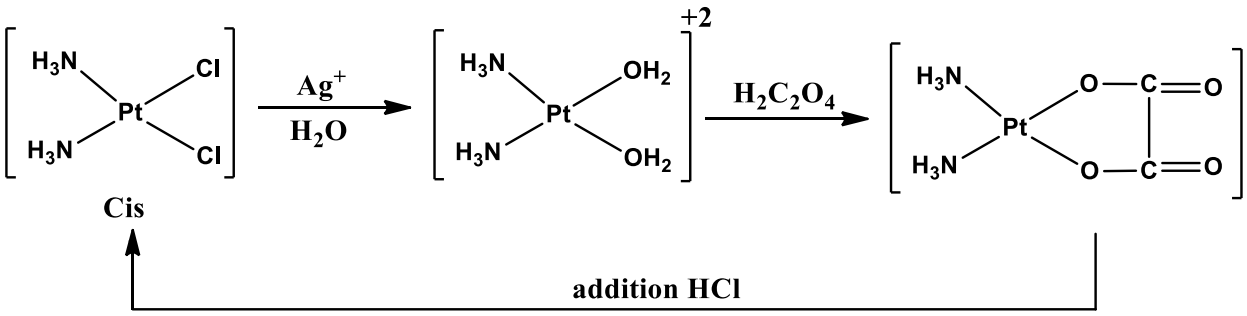


B

نرى ان Cl^- في المركب B يستطيع ان يستبدل ليكاند NH_3 في الموقع ترانس امامهُ بليكاند Cl^- لذلك يقال ان ليكاند Cl^- ذو تأثير ترانسي، بينما ليكاند NH_3 في المركب A لا يستطيع استبدال ليكاند Cl^- امامهُ في الموقع ترانس بليكاند NH_3.

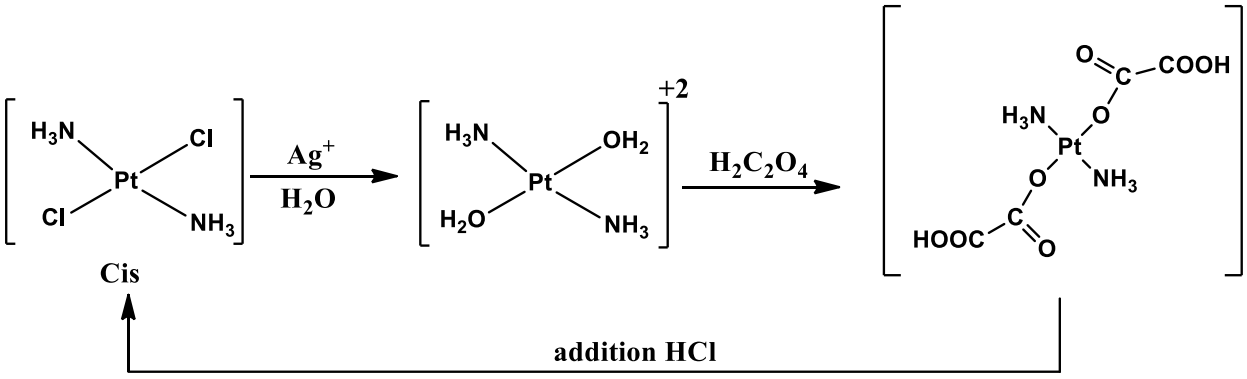
في كثير من الأحيان يتكون خليط من هذه الايزومرات (trans, cis) ولفصل الايزومرين السابقين لمعقد Pt(II) سوف يستخدم ايون الاوكزالات $C_2O_4^{-2}$ وذلك بإضافة حامض الاوكزاليك $H_2C_2O_4$ الى الخليط حيث يتفاعل ايون $C_2O_4^{-2}$ مع كل من الايزومرين (trans, cis) وبالشكل الاتي:

- الايزومر Cis يعطي معقداً واحداً يحتوي على ايون واحد من $C_2O_4^{-2}$ حيث يسلك بصفتهُ ليكاند ثنائي السن كما موضح في المعادلة:



بإضافة HCl الى المعقد الناتج نحصل على المعقد Cis فقط.

- الايزومر Trans يعطي ايضاً معقداً واحداً لكن فيه ايونين من ايونات الاوكزالات $HC_2O_4^-$ أي يسلك كل منهما بصفتهُ ليكاند احادي السن كما في المعادلة الاتية:



بإضافة HCl الى المعقد الناتج نحصل على المعقد Trans فقط.