

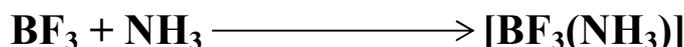
Preparative methods of coordination compound

في هذه المحاضرة سيتم استعراض أغلب الطرق المعتادة في تحضير المعقدات التناسقية ، وتعتبر كل من الحالة التأكسدية oxidation state والعدد التناسقي coordination number من العوامل المهمة في تحضير تلك المعقدات.

يمكن تصنيف طرق تحضير المعقدات الى ما يلي:

1- تفاعلات الاضافة البسيطة Simple addition reactions

عند تحضير المعقد $[BF_3(NH_3)]$ فان طريقة التحضير لهذا المعقد تعتمد على الاضافة المباشرة لكل من غاز BF_3 (باعتباره حامض لويس) وغاز NH_3 (باعتباره قاعدة لويس) في ورق كبير مفرغ من الهواء ويكون ناتج التفاعل على شكل مسحوق أبيض ويكون التفاعل وفق مايلي:



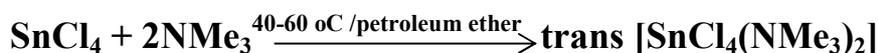
اما عندما تكون احدى المواد المتفاعلة على شكل مادة سائلة والاخرى غاز فتكون طريقة التحضير مختلفة عن التي قبلها.

عند تحضير المعقد $[BF_3(OEt_2)]$ وفق المعادلة التالية:



فيتم تكتيف كل مادة من المواد المتفاعلة بشكل منفصل باتجاه ورق مفرغ من الهواء تحت النتروجين المسال (لغرض التبريد) ، وعند زيادة الحرارة بشكل تدريجي يحصل التفاعل لتكوين المعقد.

في حالة التفاعل بين المواد السائلة والصلبة فان المذيبات يجب ان تكون مواد خاملة سريعة التبخر بعد تكوين المعقد وكما في المثال التالي:



احيانا يمكن استخدام احدى المواد المتفاعلة بشكل صلب دون اذابتها وهذا يحدث عندما يستخدم الليكاند كمذيب وكعامل كليتي في ان واحد مثل التفاعل التالي:



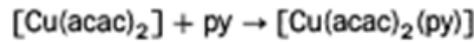
هناك تفاعل اضافة من نوع اخر، فمن المعروف ان الذهب والفضة لا تذوب في الماء ولكن عند غمر هذين العنصرين في الماء واطافة كمية من ايون السيانيد CN^- فبالامكان اذابتهما باعتبار ان السيانيد عامل كليتي يكون معقد معهما ويحولهما الى ايونات سهلة الاذابة وبمساعدة الاوكسجين كعامل مؤكسد وكما في المثال التالي:



هناك ايضا تفاعل اضافة بين مادة صلبة واخرى غازية مثل التفاعل التالي والذي يفترض الحذر من بقاء احدي المواد بشكلها الصلب لصعوبة التأكد من اتمام التفاعل ولصعوبة اجراء عملية تنقية الراسب المعقد بشكل كامل:



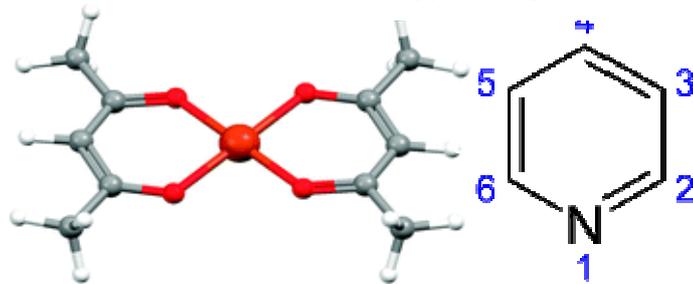
البعض الاخر من تفاعلات الاضافة تكون ممكنة وسهلة عندما يتوفر ايون فلز بإمكانه تغيير عدده التناسقي ، فمثلا النحاس في التفاعل التالي :



تمكن من تغيير عدده التناسقي من اربعة الى خمسة، لاحظ تركيب كل من البيريدين والاسيتيل اسيتون

pyridine

Copper -acetyl acetone complex



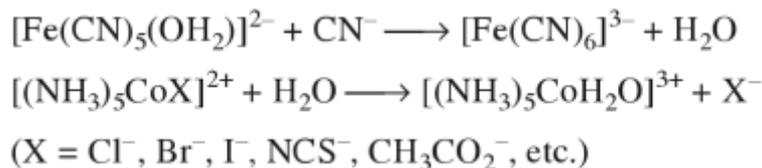
2- تفاعلات الاستبدال Substitution reactions

Ligand substitution refers to the replacement of one ligand in a coordination complex with another ligand.



Ligand Substitution Reactions

The substitution reaction is one in which one ligand bound to the metal centre is replaced (or substituted) by another. For example,

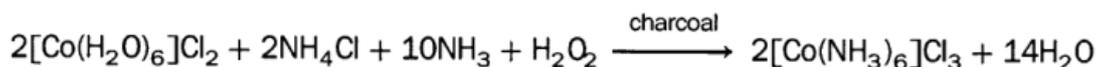


ان معظم المعقدات سواءا تضمنت العناصر الانتقالية او غير الانتقالية قد حضرت بطريقة تفاعلات الاحلال ، ان فكرة هذه الطريقة تعتمد على قوة ارتباط الليكاند مع ايون الفلز ومقدار التنافس بين الليكاندات للارتباط مع هذا الايون الذي يعتبر حامض لويس، فمثلا عند استبدال الامونيا NH_3 مع EtO_2 (داي اثيل اثير) في المعقد $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ لانتاج المعقد $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ فمعنى ذلك ان الاصرة B-N أقوى من الاصرة B-O اضافة الى وجود عامل اخر في تكوين هذا المعقد وهو تكوين أواصر هيدروجينية تساعد على افضلية هذا الارتباط

Oxidation reduction reactions والاختزال والاكسدة

وهذه الطريقة تعتبر مهمة في تحضير معقدات تناسقية من معقدات خاملة اصلا، وتستخدم بشكل خاص في تحضير معقدات الكوبلت الثلاثي من املاح الكوبلت الثنائي وكذلك تحضير معقدات الكروم الثلاثي باكسدة املاح الكروم الثنائي.

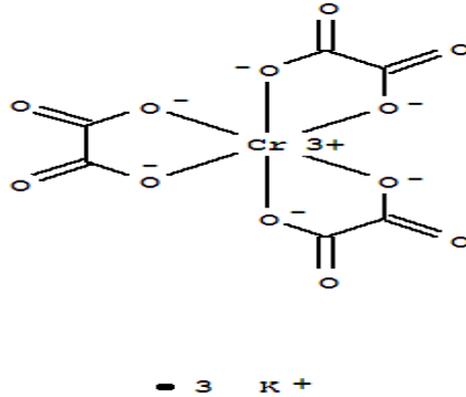
فلتحضير hexaamminecobalt(III)chloride يستخدم hydrogen peroxide كعامل مؤكسد في التفاعل التالي:



ويتم التفاعل بمحيط قاعدي من الامونيا وبوجود كلوريد الامونيوم وكذلك فحم الجار كول الذي يعتبر عامل محفز catalyst . في حالة غياب الفحم من هذا التفاعل فستكون معقدات pentaamminecobalt(III) وجهة التناسق السادسة سيتم اشغالها مع H_2O or Cl^- .

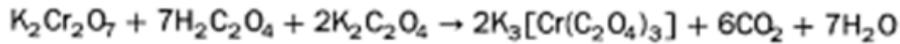
ولتحضير معقدات الكروم الثلاثي فيمكن اختزال داكرومات البوتاسيوم $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (الكروم في حالته التاكسدية +6) الى الحالة الثلاثية باستخدام اوكزالات البوتاسيوم

وحامض الاوكزاليك ، فمثلا لتحضير $Trisoxalatochromium(III)$ anion والذي يرتبط بالطريقة التالية:

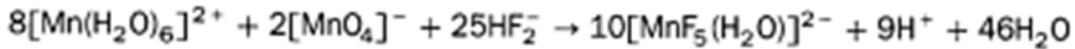


يستخدم التفاعل التالي:

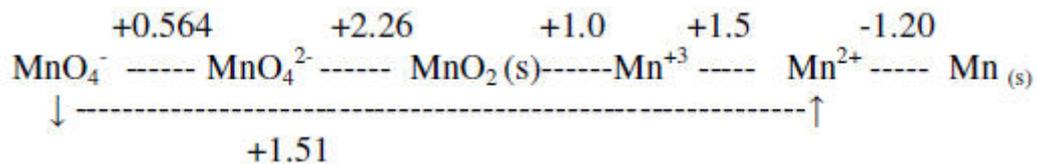
An aqueous solution of oxalic acid and potassium oxalate reduces potassium dichromate to the trisoxalatochromium(III) anion:



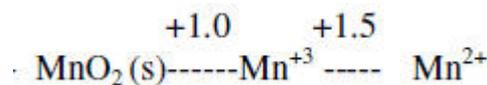
ولتحضير معقدات المنغنيز الثلاثي وهي حالة تأكسدية نادرة يتم وفق المعادلة التالية:



وهذه الحالة تسمى Comproportionation وهي عكس disproportionation ويمكن توضيحها في مخطط Latimer للمنغنيز وكما يلي:

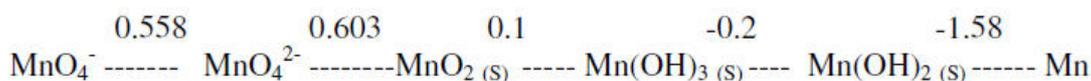


انظر في حالة المقطع التالي من المخطط والذي يمثل disproportionation:

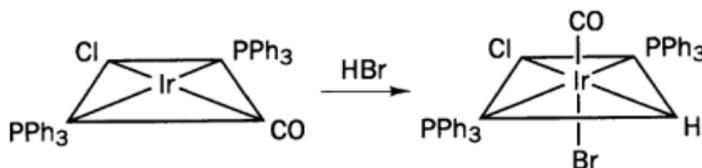


فان قيمة جهد الاختزال على يمين المعادلة اكبر من يسارها وهذا التعريف معروف لدى الطالب وقد تم بيانه في مرحلة سابقة.

اما في حالة Comproportionation فالعكس هو الصحيح ويكون جهد الاختزال على اليسار اكثر من اليمين بشرط ان يتوافق مع مخطط frost ، وفي المثال الحالي لو تم حساب جهد اختزال المنغنيز من حالة +7 الى +3 لكانت قيمته +1.521 (يتدرب الطالب على كيفية الحساب حسب ماتم في محاضرات سابقة). وفي هذه الحالة فبالامكان اختزال حالة تاكسدية اعلى (السباعية مثلا) الى الحالة المطلوبة (وهي الحالة الثلاثية) او اكسدة حالة تاكسدية اوطأ (مثل الثنائية) لتحضير الثلاثية. التفاعل اعلاه يجري في محيط حامضي وليس قاعدي والسبب انظر لمخططات لتمر للمنغنيز في كلا الحالتين ولاحظ ان المنغنيز الثلاثي لا يكون بشكل ايون حر (مثلما هو الحال في الوسط الحامضي وانما يكون بصيغة هيدروكسيد $Mn(OH)_3$ وهذا يكون راسب ولا يمكن الاستفادة منه على الرغم من احتمالية ان يكون هذا التحول يتطابق مع مخطط frost وخضوعه لحالة Comproportionation



وهناك تفاعلات اخرى في هذا السياق وهي **Oxidative addition Reactions** وهذه تحصل عندما يتم تحول من حالة تاكسدية معينة الى اخرى ، فمثلا معقدات المربع المستوي تتكون عندما يكون الترتيب الالكتروني لايون الفلز d^8 ولكن عندما يتحول نفس الايون الى d^6 اي يتأكسد فان عدده التناسقي يزيد بالمقدار 2 ليكون الشكل الهندسي octahedral ومثال على ذلك التفاعل التالي:



Vaska's compound $trans-[Ir(PPh_3)_2(CO)Cl]$

وهناك ميل كبير لبعض الفلزات للارتباط بهذه الطريقة وكما مبين في المخطط التالي:

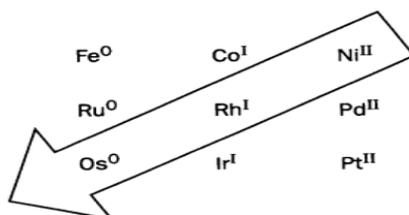
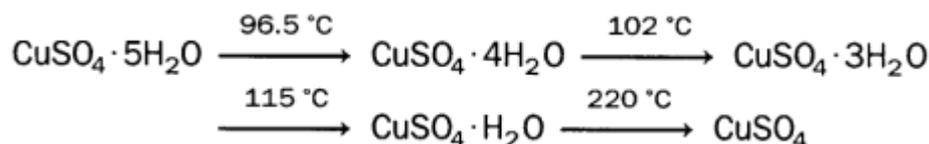


Fig. 4.3 Series of d^8 configurations, showing the tendency to undergo oxidative addition.

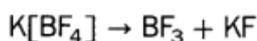
تفاعلات التفكك الحراري Thermal dissociation reactions

بعض المعقدات تتحول عند تسخينها تحت درجات حرارية مسيطر عليها الى مواد أخرى وذلك بفقدان ليكانداتها بشكل تدريجي ، فمثلا تسخين كبريتات النحاس المائية الزرقاء اللون تفقد جزيئات الماء عند تسخينها تدريجيا في درجات حرارية مختلفة (كما مبين في المخطط التالي) الى كبريتات النحاس اللامائية anhydrous copper sulfate بدرجة 220 C° .

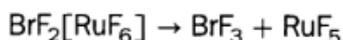


البعض الاخر من المعقدات يمكن تحويلها الى مواد أخرى مفيدة وذلك من خلال عملية ازالة هاليد الهيدروجين منها وهذا يحصل بسرعة في المعقدات التي تحتوي على ذرات مانحة مرتبطة بالهيدروجين (مثل H_2O , ROH , NH_3) و R_2NH وذرات مستقبلية مرتبطة بهالوجين (مثل BF_3 , SnBr_4 , FeCl_3) ولتحضير بوليمر صلب من BN فيتم عملية تفكك للمعقد $[\text{BF}_3(\text{NH}_3)]$ باستخدام درجات حرارية مختلفة لازالة فلوريد الهيدروجين HF وبشكل تدريجي تصاعدي لرفع درجات الحرارة.

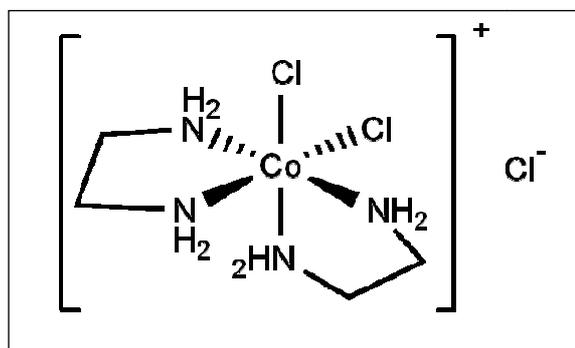
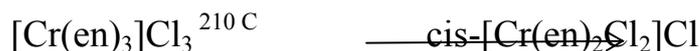
Heating to a relatively high temperature can lead to the complete dissociation of the complex species. For example



and



ولتحضير $\text{cis-}[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ يجرى التفاعل التالي



Trace amounts of ammonium chloride catalyzed the thermal decomposition of $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$.

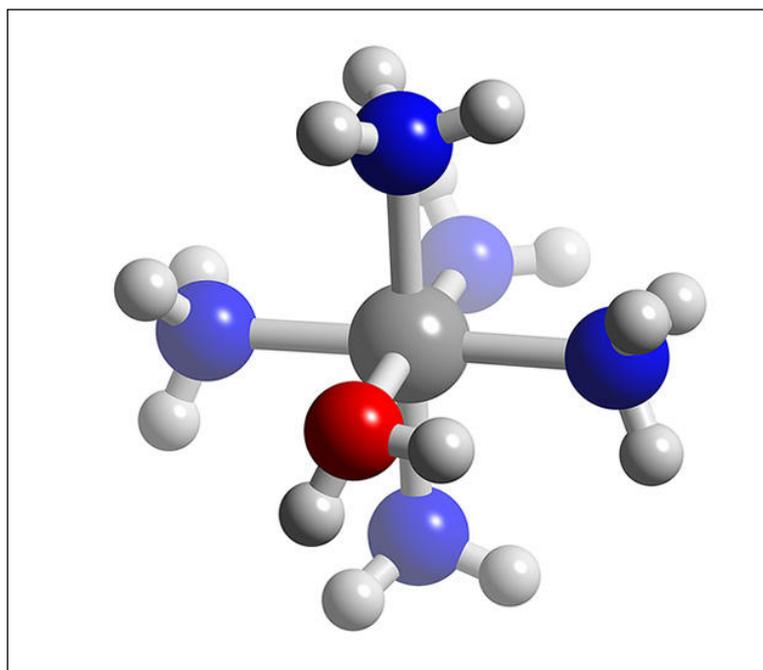
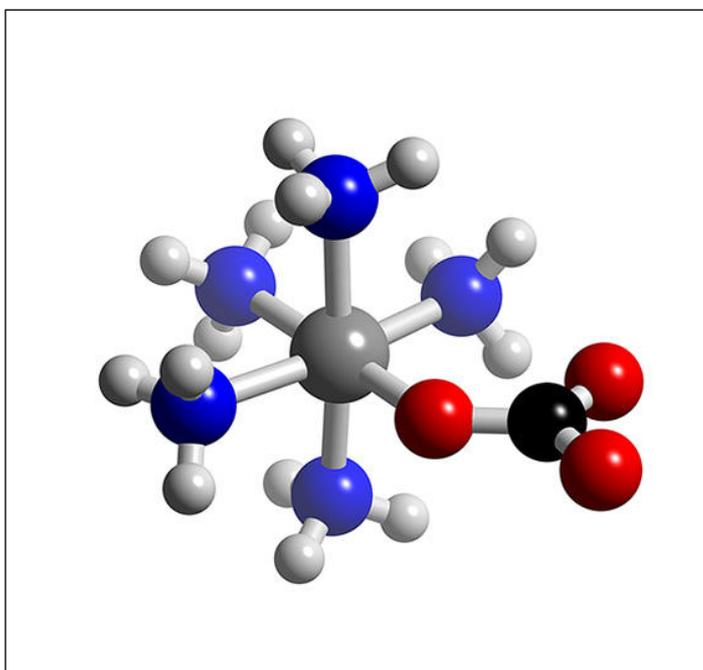
وبنفس الطريقة اعلاه يمكن تحضير $\text{trans}[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{SCN})_2]$ بتسخين $[\text{Cr}(\text{en})_3](\text{SCN})_3$ وبدرجة حرارة 130C°

This reaction was found to be catalyzed by trace amounts of ammonium thiocyanate.

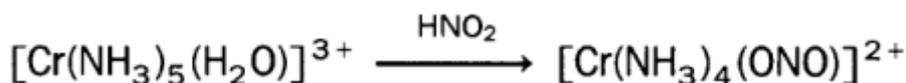
تفاعلات الليكاندات التناسقية Reactions of coordinated ligands

من المعروف ان تفاعلات الاستبدال في المعقدات الخاملة تجري ببطء في درجة حرارة المختبر ولكن مع ذلك هناك بعض الاستثناءات ، فعند إضافة حامض الى $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]^+$ فيؤدي الى سرعة تحرر CO_2 وتكوين المعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{+3}$ وفي هذه الحالة فان التكسر حصل في الاصرة C-O وليس في Co-O .

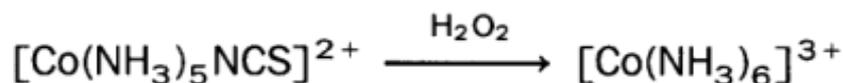
المخطط التالي يوضح هذه الفكرة:



مثال اخر على هذا النمط هو التفاعل التالي:



وتفاعل اخر:



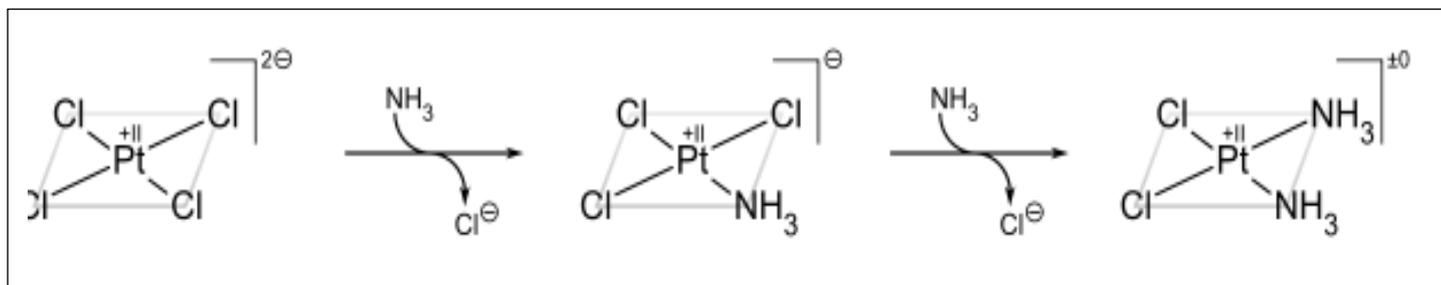
التأثير الترانسي Trans effect

يكون هذا المؤثر واضحا وجليا في المعقدات ذات الشكل الهندسي المربع المستوي squar planner والمثال الشائع لهذا التأثير ينطبق على معقدات البلاتين الثنائي Pt(II) compounds . فكرة هذا التأثير هو امكانية توجيه التعويض من نوع (trans) وليس (Cis) في حالة توفر الليكاندات المطلوبة لهذا الغرض. تعتمد فكرة التوجيه على المنافسة بين الليكاندات المختلفة من حيث قوتها في هذا الاتجاه.

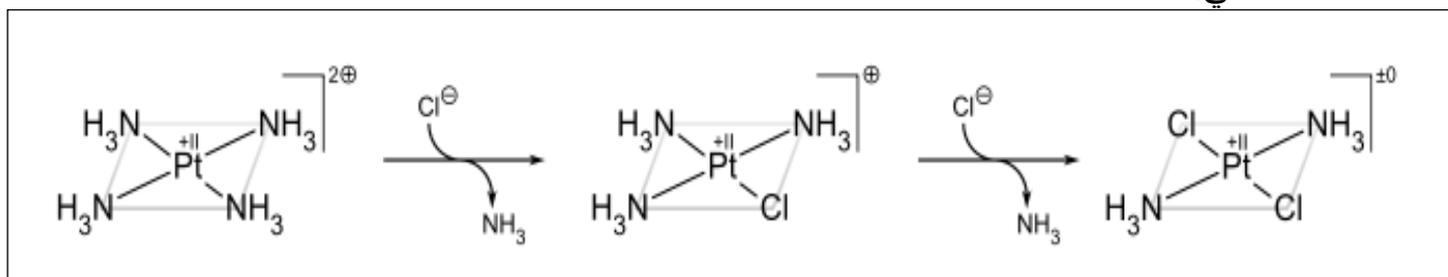
في السلسلة التالية تدرج بعض المجاميع وقوتها للتوجيه باتجاه trans اي ان NO_2^- بإمكانها توجيه trans اقوى من Cl^- والاخير اقوى من NH_3 وهكذا



في المخطط التالي :



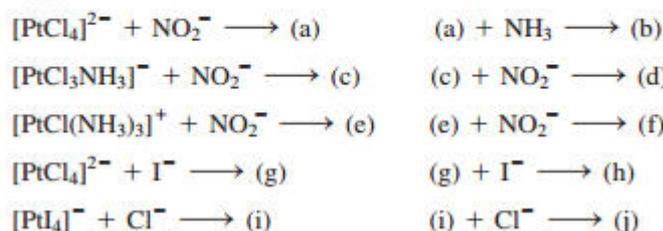
لاحظ تكوين Cisplatin وذلك لان عملية التحضير بدأت باضافة NH_3 على $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ، ومن خلال السلسلة اعلاه فان توجيه Cl^- باتجاه trans يكون اقوى من NH_3 وهذا الأخير يميل الى التوجيه باتجاه cis وهذا ما حصل فعلا. وفي المخطط التالي:



فان الاضافة كانت على العكس من الحالة الاولى حيث اضيف Cl^- على $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ وبما ان Cl^- يمتلك امكانية توجيه اقوى باتجاه trans فقد تم الحصول على transplatin ، وهنا يجب التفريق بين تحضير كلا المعقدين علما ان cisplatin يمتلك فعالية علاجية عالية تجاه الاورام السرطانية بينما لايمتلك transplatin هذه الخاصية وعليه يكون اختيار طريقة التحضير مهمة جدا.

EXERCISE 12.3

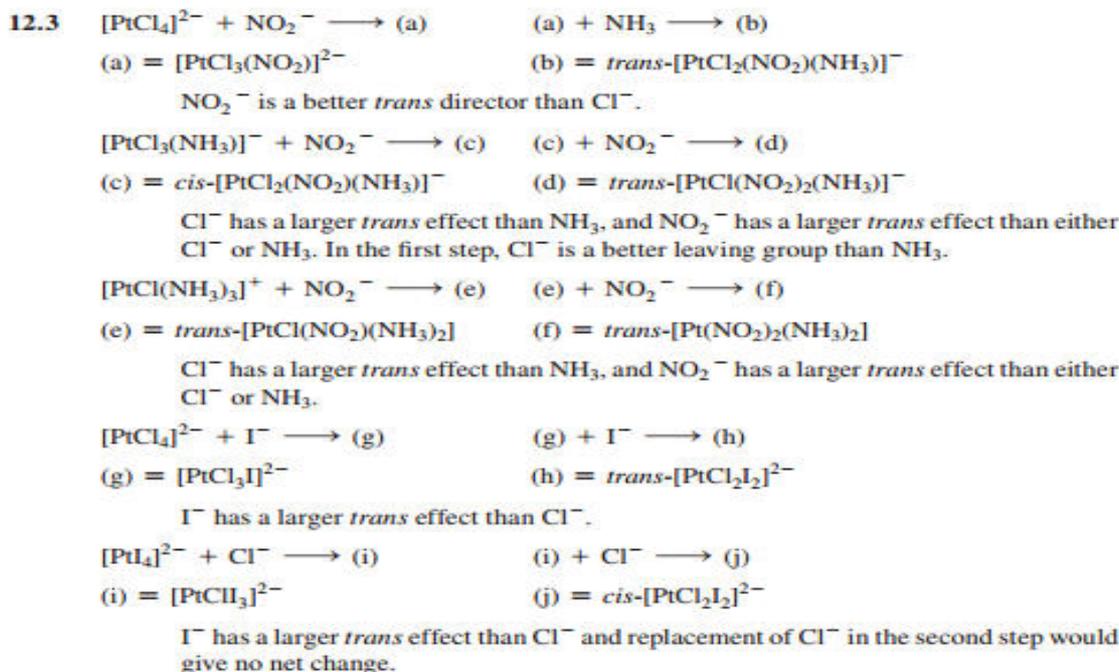
Predict the products of these reactions (there may be more than one product when there are conflicting preferences).



لغرض الحل لا بد من استحضار السلسلة التي تم الاشارة اليها سابقا



Solution



MCO

The reactions of $[PtCl_4]^{2-}$ with NH_3 (reaction I) and of $[PtCl_4]^{2-}$ with $[NO_2]^-$ followed by NH_3 (reaction II) are ways of preparing:

- Ⓐ I: $trans-[PtCl_2(NH_3)_2]$; II: $trans-[PtCl_2(NH_3)(NO_2)]^-$
- Ⓑ I: $cis-[PtCl_2(NH_3)_2]$; II: $trans-[PtCl_2(NH_3)(NO_2)]^-$
- Ⓒ I: $cis-[PtCl_2(NH_3)_2]$; II: $cis-[PtCl_2(NH_3)(NO_2)]^-$
- Ⓓ I: $trans-[PtCl_2(NH_3)_2]$; II: $cis-[PtCl_2(NH_3)(NO_2)]^-$

Second

References :

- [1] S. F. A. Kettle, Physical inorganic chemistry, 2012
- [2] Gary L. Miessler , Inorganic chemistry, 2014.