Subject:
Year: Month: Day: ( ) page:( )

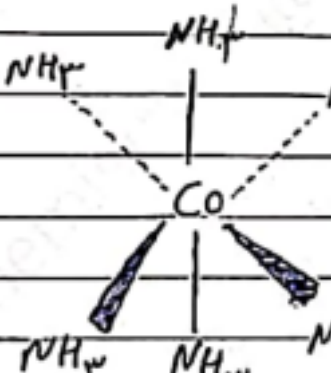
* مقدمه ای بر ترکیب های کوردیناسیون

کمپلکس گی فلزی (ترکیب گی که در آن یک اتم یا یون فلزی به وسیله ی چند لیگاند احاطه شده است) در شیمی معدنی به ویژه شیمی بلوک d نقش مهمی را ایفا می کند. در این فصل به معرفی آرایش های ساختاری رایج لیگاند ها پیرامون فلز مرکزی و ساختارگی ایزومری ممکن برای آن ها می پردازیم.

- واژه ی کمپلکس (complex) برای ترکیبی به کار می رود که در آن یک اتم یا یون فلزی مرکزی به وسیله ی تعدادی لیگاند احاطه شده است.

- لیگاند (Ligand)، یون یا مولکولی است که می تواند به طور مستقل وجود داشته باشد.

برای نمونه کمپلکس $[Co(NH_3)_6]^{3+}$، در این کمپلکس یون کبالت (III) به وسیله ی ۶ مولکول آمونیاک به عنوان لیگاند احاطه شده است.



بنابراین لیگاند ها همان گونه ها دیده می شوند و اغلب باز آی لوویسی هستند که به وسیله ی جفت الکترون آی خود به یون فلزی (به عنوان اسید لوویس) کوئوردینه می شوند.

- اتمی که از لیگاند باز لوویس در تشکیل پیوند با اتم مرکزی به کار می رود اتم دهنده (donor-atom) نامیده می شود. برای نمونه در کمپلکس بالا اتم نیتروژن از آمونیاک دهنده جفت الکترون

Subject:
Year: Month: Day: ( )
page: ( )

به یون کبالت (III) به عنوان اتم پذیرنده (acceptor) عمل می‌کند.

ویژگی‌های اصلی ساختار هندسی کمپلکس‌های فلزی توسط آلفرد ورنر شناسایی گردید و علاقه‌مندان می‌توانند داستان چگونگی تعیین ساختار این ترکیبات را در بسیاری از کتاب‌های شیمی معدنی مطالعه فرمایند.

ساختار و اشکال هندسی

منظور از کمپلکس، همان کمپلکس فضای درونی (inner sphere) است که لیگاندها به صورت مستقیم به اتم یا یون فلز مرکزی پیوند شده‌اند.

روشی که شمار لیگاندهای فضای درونی را می‌بندد

inner sphere complex = $[ML_4]$

→ Primary coordination sphere

(کره کوردیناسیون درونی یا اخص)

در یک کمپلکس $[ML_n]$ عدد n شمار لیگاندهایی است که به صورت مستقیم به فلز کوردینه شده است.

اعداد تقریباً بین عدد ۲ تا ۱۲ وجود دارند.

اگر یون مخالف به فلز کوردینه نشده باشد خارج از دوشه قرار می‌گیرد

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ $K_4[Fe(CN)_6]$

از آن جا که اکثر کمپلکس‌های فلزی به صورت باردار وجود دارند یک یون مخالف برای

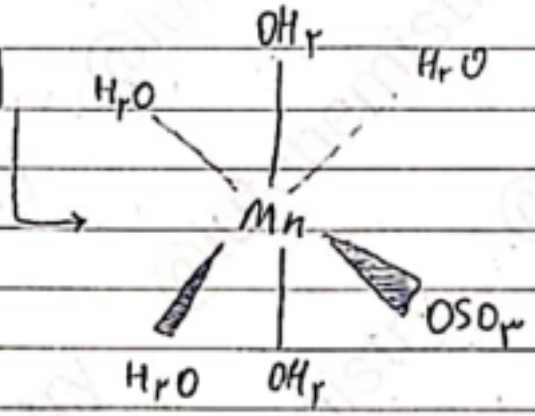
خنثی شدن آن که در محیط وجود دارد. اما این یون می‌تواند به فلز کوئوردینه شده وارد شده و در فضای داخلی قرار گیرد.

$[Mn(OH_2)_4]SO_4$

inner sphere

outer sphere

$[Mn(OH_2)_5OSO_3]$



تعیین عدد کوئوردیناسیون:

تعیین عدد کوئوردیناسیون و نیز تعیین نوع اتم کوئوردینه شده به فلز به وسیله پراش پرتو ایکس امکان پذیر است. برای نمونه ساختار $CoCl_2.2H_2O$ شامل کمپلکس $[CoCl_2(OH_2)_4]$ است و دو مولکول آب بلور در ساختار بلوری آن قرار دارند. عدد کوئوردیناسیون یک کمپلکس به وسیله ۳ عامل کنترل می‌شود: ۱- اندازه اتم یا یون مرکزی ۲- برهم‌کنش آرایش فضایی میان لیگاندها ۳- برهم‌کنش آرایش الکترونی اتم یا یون مرکزی با لیگاندها

الف) برای اتم یا یون‌هایی با شعاع بزرگ، عدد کوئوردیناسیون بزرگ‌تری امکان پذیر است

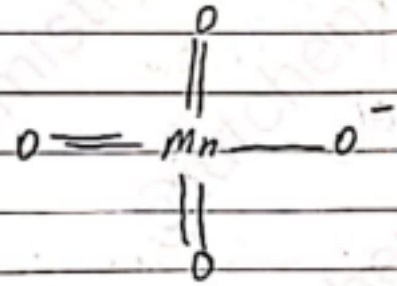
ب) لیگاندهای بزرگ (به ویژه لیگاندهای باردار) اعداد کوئوردیناسیون پایین را نتیجه می‌دهند.

Subject:
Year: Month: Day: ( )
Page: ( )

ج) عناصر سمت چپ (یون آن فلزی) هم اندازه بزرگتر و هم الکترون کمتر دارند. وجود لندگ الکترون ۶ در فلز باعث می‌شود که این یون با اتم همسایه بازدهی بیشتری را بپذیرد مانند $Mo(CN)_8^{4-}$ د) در سمت راست جدول تناوبی یون آن فلزی سرشار از الکترون تمایل دارد

در نتیجه شمار لیگاند کمتری را می‌پذیرند مانند $PtCl_4^{2-}$

- در غوطه آبی مانند MnO_4^- و CrO_4^{2-} یون آن O^{2-} پیوند دوگانه (یا) با یون فلزی برقرار می‌کنند و با برقراری پیوند اضافی از پیوند لیگاند اضافی جلوگیری می‌کنند.



* اعداد کئوردیناسیون یا عینی

□ عدد کئوردیناسیون ۲

- یون آن فلزی با آرایش الکترونی d^{10} مانند Ag^+ و Cu^+ می‌تواند این عدد کئوردیناسیون را بپذیرند.

$$L-M-L \rightarrow D_{\infty h}$$

$$AgCl_{(s)} + Cl^- \rightarrow AgCl_2^-$$

□ رسوب جامد در محلول سدیم تیوسولفات حل می‌شود

□ ترکیب $H_3C-Hg-CH_3$ نیز عدد کئوردیناسیون ۲ دارد و خطی است

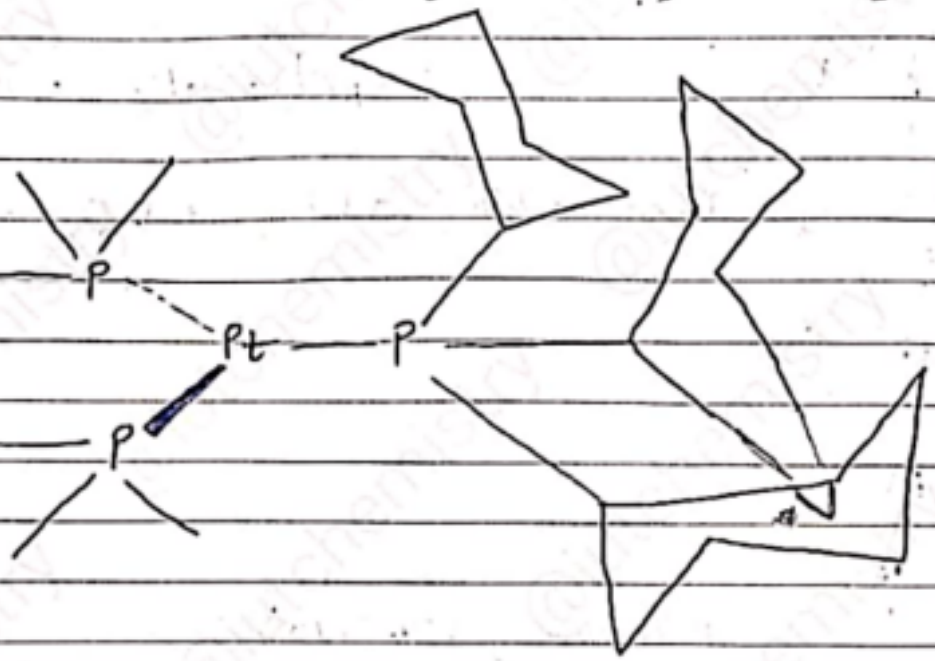
□ ترکیب CuCN به صورت پلیمری بوده و عدد کئوردیناسیون ۲ دارد

Subject:
Year: Month: Day: ( )
page: ( )

$Cu-C\equiv N-Cu-CN-Cu$

□ عدد کوئوردیناسیون ۳

این عدد کوئوردیناسیون در میان کمپلکس های فلزی نادر است. با لیگاندهای بزرگ مانند تری سیکلو هگزیل فسفان تریبی مانند $[Pt(PCy)_3]$ دیده می‌شود.



۳ گروه فسفینی پیرامون پلاتین آرایش مثلثی دارد.

اگر تنها به پلاتین و سه اتم فسفر نگاه کنیم آرایش این ترکیب گروه نقطه‌ای D_{3h} دارد.

* ترکیب های MX_3 (X یون هالید) عدد کوئوردیناسیون بالاتر دارند (بخش جامدهای مولکولی)

□ اعداد کوئوردیناسیون ۴ متوسط

الف) عدد کوئوردیناسیون ۴: این عدد در بسیاری از ترکیب ها دیده می‌شود.

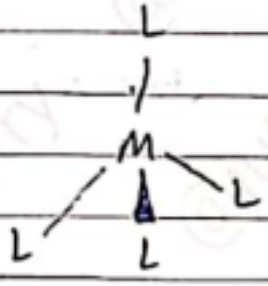
Subject:
Year: Month: Day: ( )
page: ( )

- برای اتم‌های مرکزی کوچک و لیگاندهای بزرگ (I^- ، Br^- ، Cl^-) کمپلکس‌های چهاروجهی پایدارتر هستند.

- با تعادل T_d برای اعداد کوئوردیناسیون بالاتر ارجح است زیرا رانش لیگاند-لیگاند برای

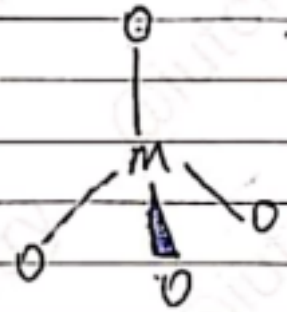
پایداری حاصل از شکل تعداد بیشتری پیوند فلز-لیگاند جبران می‌شود.

مثال: $CuBr_4^{2-}$ ، $NiBr_4^{2-}$ ، $CoCl_4^{2-}$ ، $FeCl_4^{2-}$



$BeCl_4^{2-}$ ، BF_4^- ، $SnCl_4$

گونه‌های VO_4^{3-} و CrO_4^{2-} و MnO_4^- نیز دارای تعادل T_d هستند.



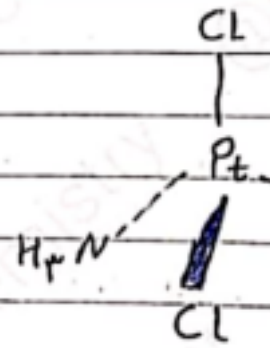
ورنر کمپلکس‌های ۴ کوئوردینه Pt(II) را با واکنش NH_3 و HCl،

$PtCl_2 + H\text{-}Cl + NH_3 \rightarrow PtCl_2(NH_3)_2$ بدست آورد.

$PtCl_{10}$

(روش ستز را در ادامه نیز بررسی خواهیم کرد): اگر این ترکیب ۴ وجهی باشد تنها دارای

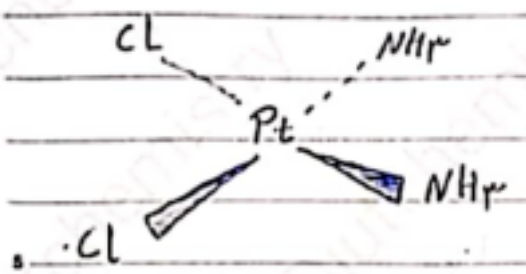
یک ایزومر است.



C_{2v}

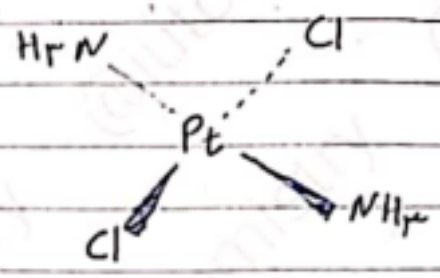
اما اگر ساختار آن مسطح مربعی باشد دارای ۲ ایزومر cis و trans است.

Subject:
Year: Month: Day: ( )
page: ( )



Cis isomer (1)

C_{2v}

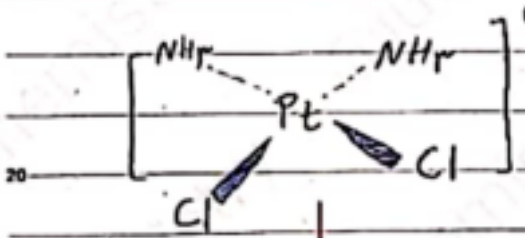


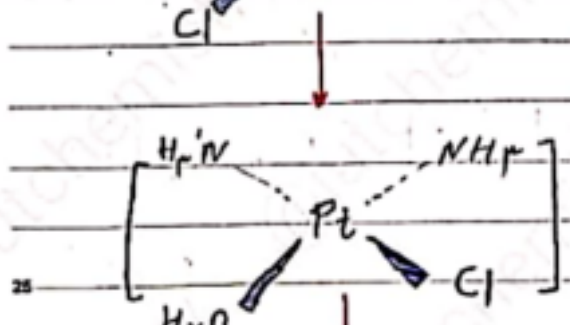
Trans isomer (2)

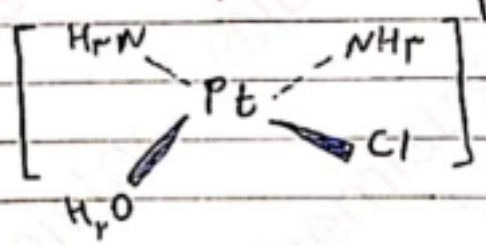
D_{2h}

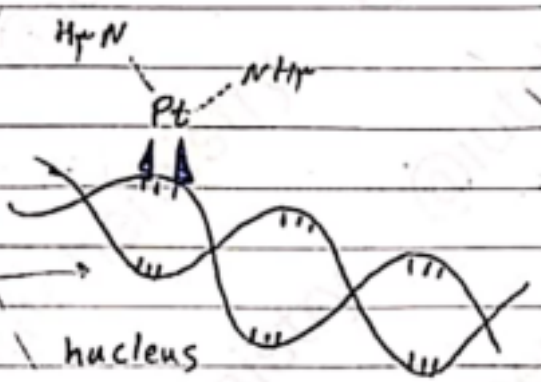
- ورنر دوگونه غیر الکترولیت با فرمول عمومی $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ را جداسازی کرد. این دوگونه همین ایزومری cis و trans هستند.

- گونه سیس پلاتین (ترکیب ۱) امروزه به‌عنوان داروی ضد سرطان به‌کار می‌رود. این ترکیب می‌تواند با از دست دادن کلر آب‌کرده‌ی خود پیوندی روی DNA کوئوردینه شود و از رشد بیماری‌های سرطانی جلوگیری کند.







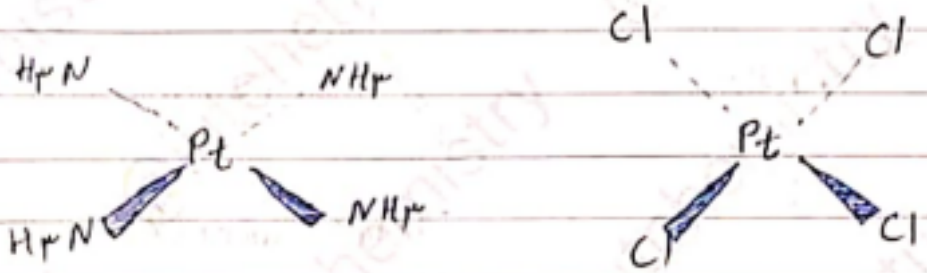


cytosol (low Cl^-)

PAYCO

Subject:
Year: Month: Day: ( )
page: ( )

- تفاوت کمپلکس های مربعی $PtCl_4^{2-}$ و $Pt(NH_3)_4^{2+}$ ، D_{4h} است



- بنابراین برای اتم های کوچک و لیگاندهای بزرگ کمپلکس ها به صورت تتراهدرال است.

هم چنین برای اکسوآنیون های سمت چپ بلوک d در اعداد اکسایش بالا ساختار تتراهدرال است.

- کمپلکس های مربعی برای آرایش الکترونی d^8 فلزهای سری 4d و 5d مانند Rh^+ ، Ir^+ ، Pt^{2+} ، Pd^{2+} و Au^{3+} دیده می شود. برای سری 3d (Ni^{2+}) تنها با لیگاندهایی که توانایی تشکیل پیوند π دارند امکان پذیر است:

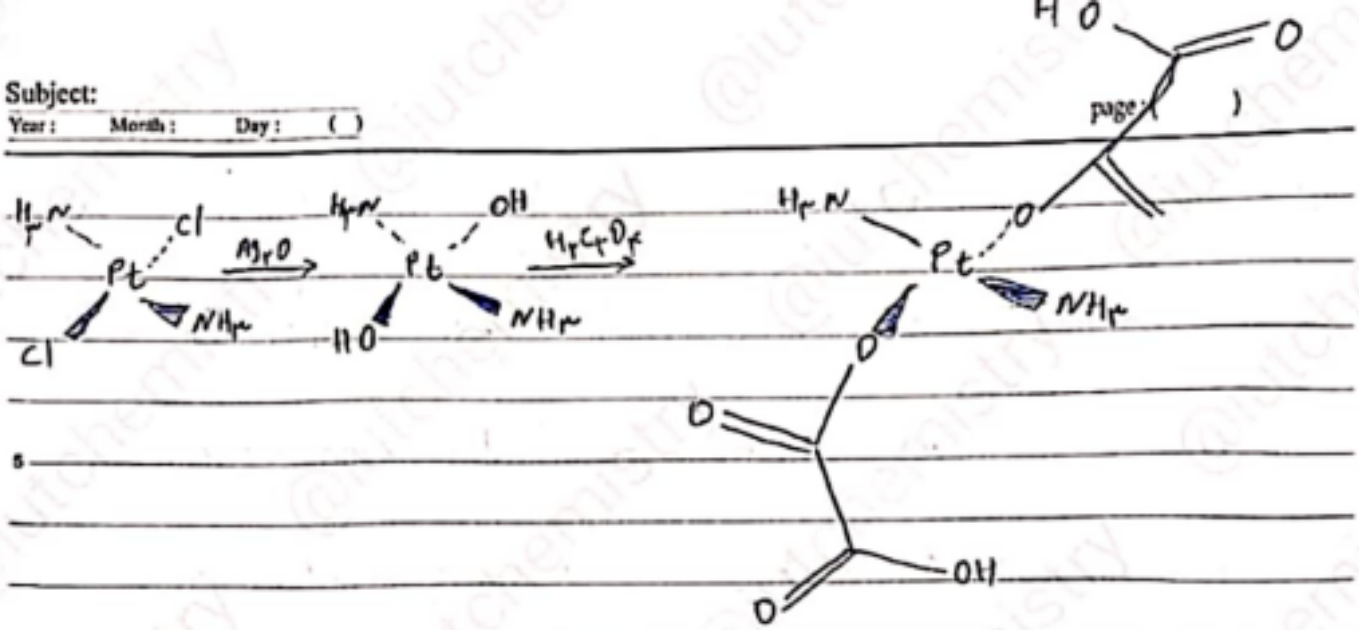
$[Ni(CN)_4]^{2-}$

مثال: $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ ، $Trans-[Ir(PMe_3)_2COCl]$ ، $[Pt(NH_3)]^{2+}$ ،

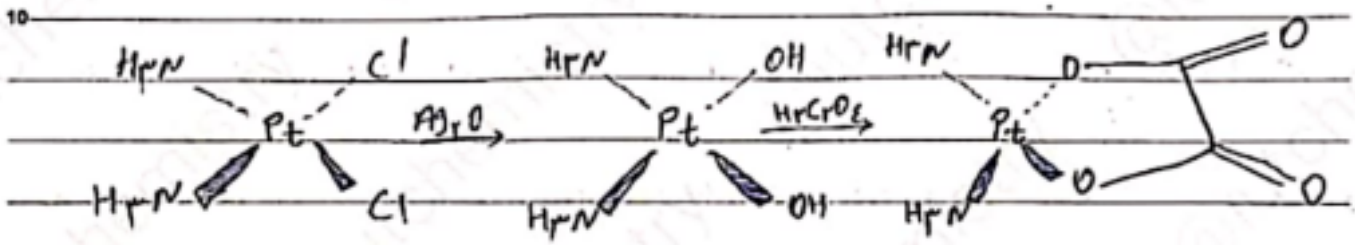
$[PtCl_4]^{2-}$

پرسش: چگونه می توان به وسیله یک آزمایش شیمیایی ایزومرهای سیس و ترانس را تشخیص داد؟

Subject:
Year: Month: Day: ( )



دو مول از آنیون اسید به ازای هر مول کمپلکس مصرف می‌شود.



به ازای یک مول کمپلکس یک مول آنیون اسید مصرف می‌شود.

□ عدد کوردیناسیون ۵

- کمپلکس‌هایی با این عدد کوردیناسیون از هندسه خاصی برخوردارند (دو هندسی). همچنین هندسه‌ها

ساختار هرم با قاعده مربع (Square Pyramid) و دوهرمی با قاعده مثلثی (trigonal bipyramid)

دیده می‌شوند.

Square Pyramid

C_{4v}

Trigonal bi Pyramid

D_{3h}

Subject:
Year: Month: Day: ( )
page: ( )

- در فرم دوهرمی با قاعده‌ی مثلثی داشته لیگاند 6 کمتر است. اما زمانی که لیگاند دارای چند اتم دهنده است (کی لیت) کمپلکس ناشی از ساختار هرم با قاعده‌ی مثلثی را برگزینند.

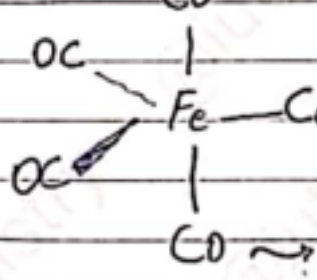
- نمونه زیبا و کاربردی آن در مولکول آهن مانند هموگلوبین دیده می‌شود.

- مرکز هموگلوبین اتم آهن است که در یک کمپلکس 5 کوئوردینه قرار دارد. مولکول اکسیژن می‌تواند موقعیت ششم را اشغال کند و سپس از اسفال به خون، آن را رها کند.

- تفاوت انرژی میان دو ساختار بسیار کم است. برای نمونه در کمپلکس $[Ni(CN)_5]^{3-}$ هردو ساختار هرم مربع با قاعده و دوهرمی با قاعده مثلثی در یک بلور حضور دارند. این نشان می‌دهد که این دو ساختار قابل تبدیل به هم هستند.

★ تبدیل این دو ساختار عضایی به هم از طریق شبه چرخش برای انجام می‌شود (Berry pseudo-rotation)

برای نمونه ترکیب $[Fe(CO)_5]$ با ساختار دوهرمی با قاعده مثلثی دارای 2 نوع کربونیل بوده که فرکانس ارتعاشی آن‌ها متفاوت است. 3 گروه کربونیل در صفحه هم ارزند و 2 گروه کربونیل در محور نیز هم ارزند.



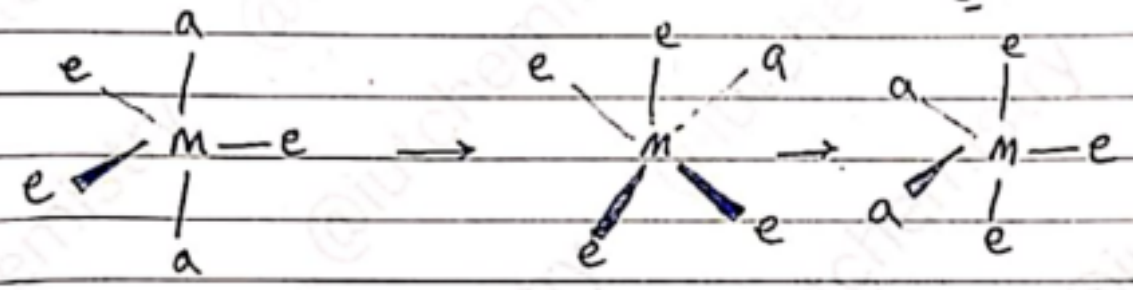
□ Equatorial یا استوایی، Axial یا محوری

هیچ عمل تعاونی وجود ندارد که این دو نوع را به هم تبدیل کند. به همین سبب این برخی ویژگی‌ها را نیز

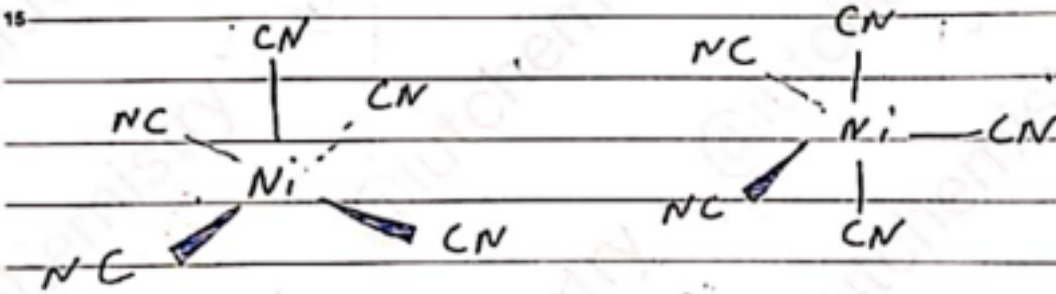
PqVCO

قابل اندازه گیری مانند ویژگی طیف بینی آن ها متفاوت است.

- در ترکیب بالا لوله های پاسین ما دونوع کربونیل را مشاهده می نمایم، در حالی که در لوله های بالا تنها یک نوع کربونیل مشاهده می شود.



در لوله های پاسین انرژی کافی برای این چرخش وجود ندارد ولی با افزایش دما این چرخش راحت تر انجام می شود. هم چنین دستگاه اندازه گیری شده ویژگی مربوطه توان تشخیص این دو ایزومر را از هم ندارد.



□ عدد کئوردیناسیون ۶

- عدد کئوردیناسیون ۶ رایج ترین آرایش برای کمپلکس های فلزی است و در ترکیب های کئوردیناسیون فلزهای d، P، S و F دیده می شود. این عدد کئوردیناسیون منجر به یک ساختار ۸ وجهی می شود.

اگر به این کمپلکس ها نگاه کنید ۶ وجه را می توانید ببینید و چهار وجه دیگر نیز در طرف دیگر قرار دارند.

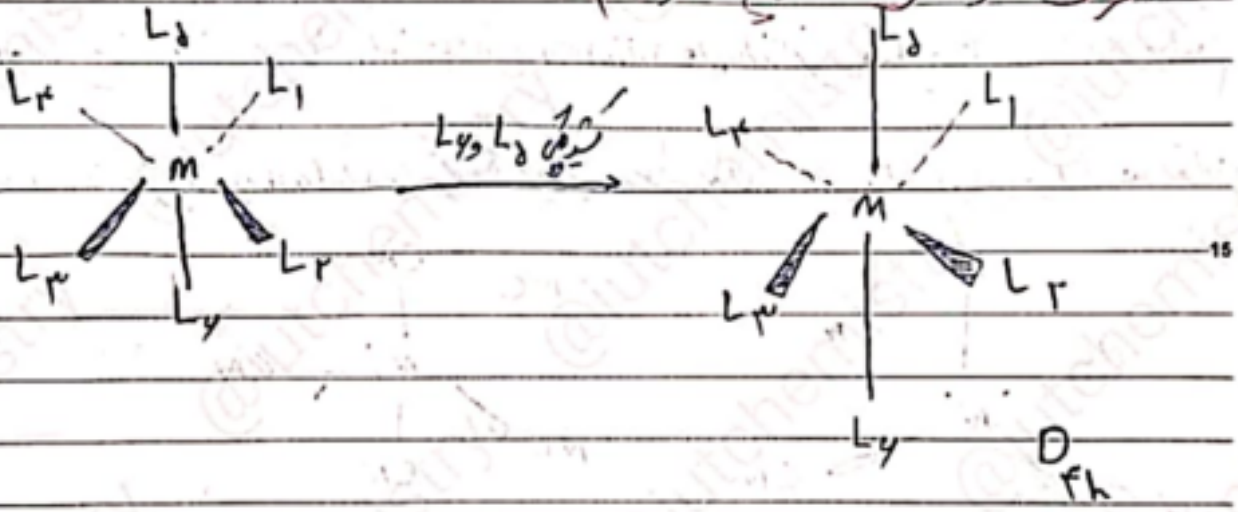
بنابراین یک گونه ML_6 یک ترکیب با ساختار هشت وجهی یا octahedral است و گروه نقطه ای آن O_h است. مثل: $[RhCl_6]^{3-}$ و $[Fe(CN)_6]^{4-}$،

Subject:
Year: Month: Day: ( ) page: ( )

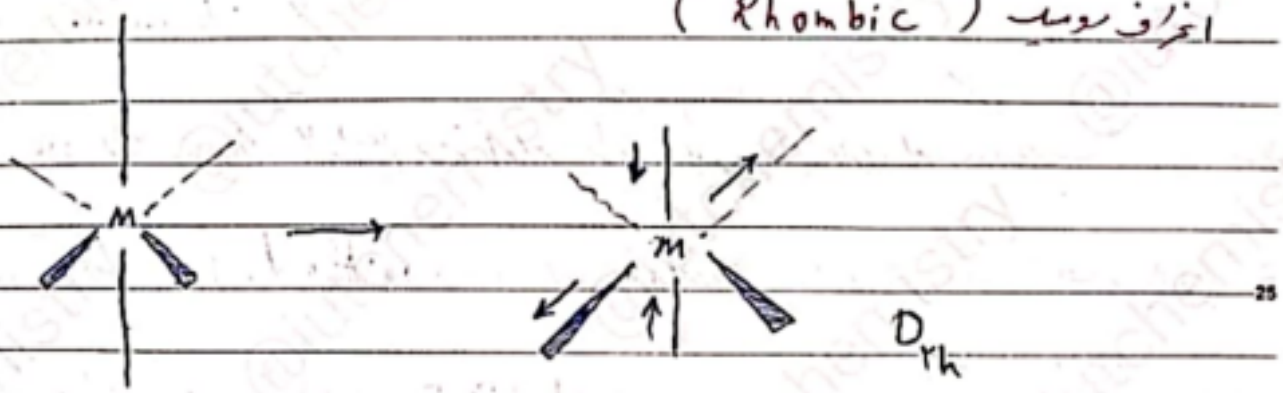
$[Sc(OH_2)_6]^{3+}$ و $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ و $[Mo(CO)_6]$

- به تقریب همه کمپلکس‌های ۶ کوئوردینه هشت وجهی (O_h) هستند. یک آرایش O_h منفعم از لیگاندها نه تنها به خاطر تمارز با این دسته کمپلکس اهمیت دارد بلکه به خاطر این که O_h نقطه‌ی آغاز خوبی برای بررسی و بحث پیرامون کمپلکس‌های با تقارن کمتر (پایین‌تر) است. برای نمونه:

انحراف تتراگونال (ساده‌ترین انحراف)



انحراف ذوزنکی (Rhombic)



انحراف سه گونال (Trigonal)

دو وجه روبروی هم از هم دیگر دور می‌شوند.