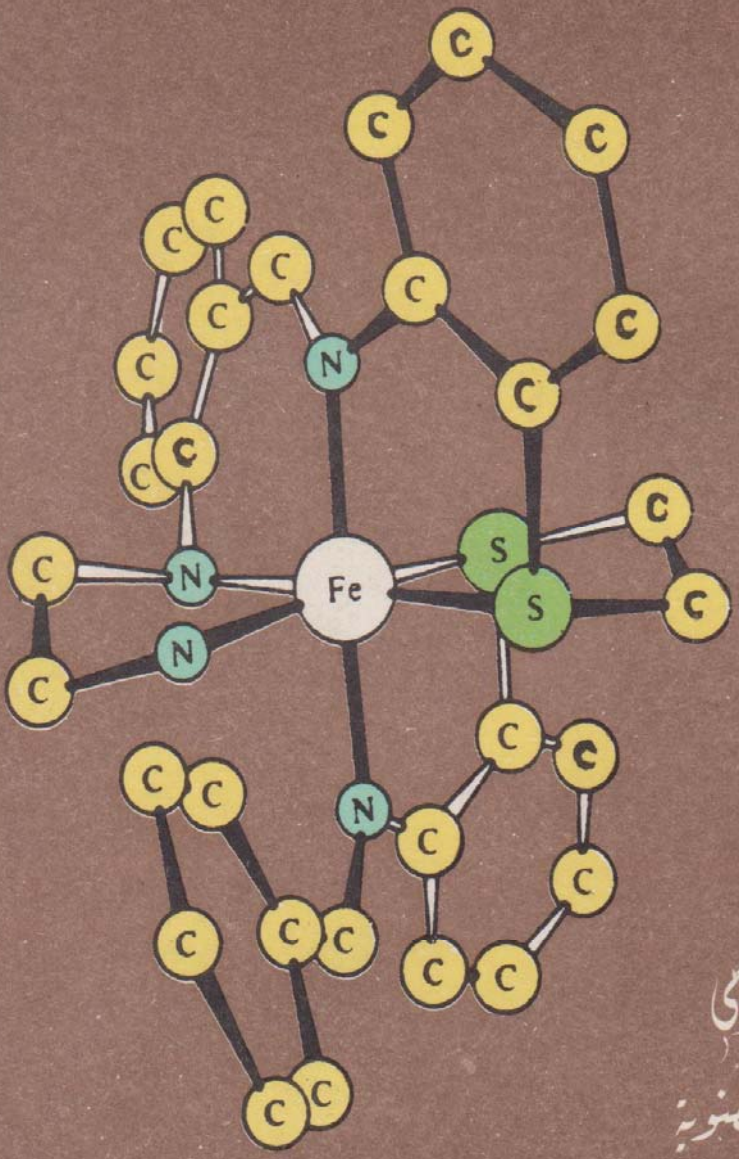
الجمهورية العراقية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الموصل

الكيمياء التناسقية



تأليف
الدكتور عصام جرجيس سلّومي
أستاذ مساعد في الكيمياء اللاعضوية
كلية التربية - جامعة الموصل

1-540-56-1

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

الكيمياء التناسقية

وزارة التعليم والبحث العلمي
المكتبة الجامعية
المركز الجامعي بالبليدة

تأليف

الدكتور عصام جرجيس سلومي

كلية التربية - جامعة الموصل

ساعدت جامعة الموصل على نشره

محتويات الكتاب

الفصل الاول – المركبات التناسقية

الفصل الثاني – النواحي النظرية في الكيمياء التناسقية

الفصل الثالث – الكيمياء الفراغية واعداد التناسق

الفصل الرابع – تحضير وتفاعلات المركبات التناسقية

الفصل الخامس – استقرار الايونات المعقدة

الفصل السادس – حركات وميكانيكيات تفاعلات الايونات المعقدة

الفصل السابع – معقدات الليكاندات المكتسبة الكترونات π

الفصل الثامن – المركبات العضوية الفلزية للعناصر الانتقالية

الفصل التاسع – العناصر الانتقالية .

ملحق (١) – مخططات مستوى الطاقة

ملحق (٢) – نموذج لاحد الاشكال الهندسية

ملحق (٣) – رموز واسماء الليكاندات المستعملة

ملحق (٤) – الاصطلاحات المستعملة

ملحق (٥) – مجاميع التماثل

ملحق (٦) – الاسماء ، الرموز ، الاعداد الذرية والاوزان الذرية للعناصر .

المصادر .

الفهرست

الفصل الاول – المركبات التناسقية ٧
١ – ١ – نظرة تاريخية في تطوركيمياء المركبات التناسقية ٨
أ– نظرية بلومستراند – جورجنسن ١٣
ب– نظرية فرنر ١٥
١ – ٢ – تسمية المركبات التناسقية ١٨
١ – ٣ – أنواع الليكاند ٢٥
١– الليكاندات متعددة السن ٢٨
٢– الليكاندات الجسرية ٣٠
٣– التجمع الفلزي ٣٣
١ – ٤ – ملاحظات عامة عن بعض الليكاندات متعددة السن ٣٤
معقدات β – كيتو انوليت ٣٤
معقدات تروبولونيت ٣٥
ليكاند متعدد بيرازوليل بورات ٣٦
أشكال الحلقات الكيليتية ٣٧
١ – ٥ – ليكاندات ثنائية الاوكسجين ٤١
١ – ٦ – ليكاندات النتروجين ٤٣
ايون النتريد ٤٤
بعض ليكاندات النتروجين الأخرى ٤٥
١ – ٧ – ليكاندات الايونات الاوكسجينية السالبة ٤٦
ايون النتريت ٤٧
ايون النترات ٤٨
ايونات الكاربوكسليت ٤٩
ايون الكبريتات ٥٠
ايون البيركلورات ٥٢
١ – ٨ – تصنيف المركبات التناسقية ٥٣
الصنف الاول ٦٢

الصنف الثاني ٦٤
الصنف الثالث ٦٥
عناصر الصنف الرابع ٦٥
تمارين ٦٧

الفصل الثاني – النواحي النظرية في الكيمياء التناسقية ٦٩
٢ – ١ – الآصرة التناسقية ٧٠
أ – آصرة المزدوج الالكتروني ٧١
ب – قاعدة العدد الذري الفعال ٧٣
مركبات الكاربونيل ٧٤
مركبات النتروزيل ٧٩
المعقدات العضوية الفلزية ٨٠
٢ – ٢ – البنية الالكترونية للذرة ٨٢
٢ – ٣ – نظرية آصرة التكافؤ ٨٨
التآصر المضاعف ٩٦
نقاط القوة والقصور في نظرية آصرة التكافؤ ٩٩
٢ – ٤ – نظرية المجال البلوري ١٠٢
١ – انفصام اوربتالات d بواسطة المجال الالكتروستاتيكي ١٠٣
٢ – انفصام اوربتالات d في معقدات ثماني السطوح المنحرف ومعقدات المربع المستوي ١٠٨
٣ – انفصام اوربتالات d في معقدات ثنائي الهرم المثلثي ١٠٩
٤ – طاقة انفصام المجال البلوري Δ ١١٠
٢ – ٥ – الخواص المغناطيسية ١١٦
الحساسية المغناطيسية وانواع السلوك المغناطيسي ١١٩
الدايا مغناطيسية ١٢٠
البارامغناطيسية ١٢١
انواع السلوك البارامغناطيسي ١٢٣

١ – البعد المضاعف الكبير ١٢٤
٢ – البعد المضاعف الصغير ١٢٦
٣ – البرم – فقط ١٢٧
٤ – الذرات الثقيلة ١٣٢
الفرومغناطيسية ومضاد الفرومغناطيسية ١٣٣
الخواص المغناطيسية حسب نظرية المجال البلوري ١٣٦
١ – معقدات ثماني السطوح ١٣٧
٢ – معقدات رباعي السطوح ١٤١
٣ – معقدات المربع المستوي ومعقدات ثماني السطوح منحرف الجوانب ١٤١
٤ – معقدات خماسية العدد التناسقي ١٤٢
٥ – تقاطع برم عال – برم واطىء ١٤٣
٢ – ٦ – اطياف الامتصاص الالكترونية ١٤٥
معقدات ثماني السطوح ورباعي السطوح ١٤٧
١ – أنظمة d^1 و d^9 ... ... ١٤٧
الحالات المشتقة من التوزيعات الالكترونية اوحالات روسل – ساندرز ١٤٨
٢ – أنظمة d^2-d^8 ومخططات مستويات الطاقة ١٥٥
٣ – بعض الملاحظات عن شدة وسعة الحزم في معقدات Mn^{2+} ١٦٠
٢ – ٧ – تأثيرات انفصام اوربتالات d على البنية ١٦٤
١ – انصاف الاقطار الأيونية ١٦٤
٢ – تأثيرات يان – تيلر ١٦٦
٢ – ٨ – تأثيرات الديناميكا الحرارية ١٧١
١ – طاقات التميؤ والترابط والشبكية ١٧١
٢ – ثوابت تكوين المعقدات ١٧٤
٣ – تناسق ثماني السطوح ضد تناسق رباعي السطوح ١٧٥
٢ – ٩ – تعديل نظرية المجال البلوري بالسماح للتداخل التساهمي ١٨٢
١ – أطياف ريزونانس البرم الالكتروني ١٨٣
٢ – أطياف الريزونانس النووي المغناطيسي ١٨٤
٣ – شدة انتقالات d-d ١٨٥
٤ – تأثير تمدد السحابة الالكترونية ١٨٥

٥ – الازدواج مضاد الفرومغناطيسية ١٨٦
٢ – ١٠ – الفشل النظري للنموذج الايوني ١٨٧
٢ – ١١ – نظرية المجال البلوري المصححة اونظرية المجال الليكاندي ١٨٩
٢ – ١٢ – نظرية الاوربتال الجزيئي ١٩١
١ – معقدات لاتحتوي على تآصر π ١٩٧
٢ – المعقدات التي تحتوي على تآصر π ٢٠٣
٣ – قياس تأثير تآصر π ٢٠٨
٤ – مخططات الاوربتال الجزيئي لمعقدات رباعي السطوح والمربع المستوي ... ٢١٨
٥ – أطياف انتقال الشحنة ٢١٩
أ – انتقالات ليكاند – فلز ($L \rightarrow M$) في معقدات ثماني السطوح ٢٢٠
ب – انتقالات ليكاند – فلز ($L \rightarrow M$) في معقدات رباعي السطوح ٢٢١
جـ – انتقالات فلز – ليكاند ($M \rightarrow L$) ٢٢٢
تمارين ٢٢٣

الفصل الثالث – الكيمياء الفراغية واعداد التناسق ٢٢٨
٣ – ١ عدد التناسق ٢ ... ... ٢٣٠
٣ – ٢ – عدد التناسق ٣ ... ... ٢٣١
٣ – ٣ – عدد التناسق ٤ ... ... ٢٣٢
أ – معقدات رباعي السطوح ٢٣٢
ب – معقدات المربع المستوي ٢٣٥
٣ – ٤ – عدد التناسق ٥ ... ... ٢٣٧
أ – ثنائي الهرم المثلثي المنتظم ٢٣٨
ب – ثنائي الهرم المثلثي المنحرف قليلاً ٢٣٩
جـ – المعقدات المنحرفة بدرجة عالية ٢٤٠
د – الهرم المربع المنتظم ٢٤١
هـ – الهرم المربع المنحرف ٢٤١
٣ – ٥ – عدد التناسق ٦ ... ... ٢٤٨

أ- الانحرافات عن تماثل ثماني السطوح المنتظم ٢٤٨
ب- الموشور المثلثي ٢٤٩
جـ- الايسومرات الهندسية في معقدات ثماني السطوح ٢٥١
د- الايسومرات الضوئية لمعقدات ثماني السطوح ٢٥٣
هـ- تفريق او فصل الايسومرات النشطة ضوئياً ٢٥٧
و- الترتيب المطلق للمعقدات ٢٥٧
ز- الاختيارات الفراغية وأشكال الحلقات الكيليتية ٢٦٤
٣ - ٦ - عدد التناسق ٧ ... ... ٢٦٨
٣ - ٧ - عدد التناسق ٨ ... ... ٢٧٢
٣ - ٨ - اعداد التناسق العالية ٢٧٤
٣ - ٩ - الايسومرات الترابطية ٢٧٦
٣ - ١٠ - الانواع الأخرى من الايسومرية ٢٨٥
أ- ايسومرية الليكاند ٢٨٦
ب- ايسومرية التأين ٢٨٦
جـ- الايسومرية التناسقية ٢٨٨
د- ايسومرات البلمرة ٢٨٩
تمارين ٢٩١

الفصل الرابع - تحضير وتفاعلات المركبات التناسقية ٢٩٣
٤ - ١ - تفاعلات الاستبدال في المحلول المائي ٢٩٤
٤ - ٢ - تفاعلات الاستبدال في المذيبات غير المائية ٢٩٦
٤ - ٣ - تفاعلات الاستبدال في عدم وجود المذيب ٢٩٧
٤ - ٤ - التفكك الحراري للمعقدات الصلبة ٢٩٨
٤ - ٥ - تفاعلات الأكسدة والاختزال ٣٠٠
٤ - ٦ - التحفيز ٣٠٣
٤ - ٧ - تفاعلات الاستبدال بدون انشطار آصرة فلز - ليكاند ٣٠٧
٤ - ٨ - تأثير ترانز ٣٠٩

استخدام تأثير ترانز في تحضير مركبات المربع المستوي ٣١١
النظريات التي تفسر تأثير ترانز ٣١٤
١ – نظرية الاستقطاب ٣١٥
٢ – نظرية تآصر π ٣١٦
٣ – نظرية الاوربتال الجزيئي ٣١٨
٤ – ٩ – تحضير ايسومرات سز – ترانز ٣٢٣
٤ – ١٠ – تحضير المركبات النشطة ضوئياً ٣٢٦
٤ – ١١ – تحضير الكاربونيلات الفلزية والمركبات العضوية الفلزية ٣٢٧
١ – تحضير الكاربونيلات الفلزية ٣٢٨
٢ – تحضير المركبات الاوليفينية للفلزات الانتقالية ٣٣٢
٣ – تحضير المركبات الساندويشية ٣٣٤
٤ – تحضير المركبات الحاوية تآصر سكما بين فلز–كاربون ٣٣٦
تمارين ٣٣٧

الفصل الخامس – استقرار الايونات المعقدة ٣٣٩
٥ – ١ – ثوابت الاستقرار ٣٤٠
٥ – ٢ – طرق ايجاد ثوابت الاستقرار ٣٤٨
١ – الطرق الضوئية ٣٥٠
٢ – الطرق الكهروكيمياوية ٣٥٢
٥ – ٣ – العوامل المؤثرة على ثوابت الاستقرار ٣٥٦
١ – العامل الالكتروستاتيكي ٣٥٦
٢ – استقرار المجال البلوري ٣٥٩
٣ – قاعدة توزيع الشحنة ٣٦١
٤ – التأثير الكيليتي ٣٦٥
انثالبي وانتروبي الكيليتية ٣٧٠
الحلقات الكيليتية غير المشبعة ٣٧٢
٥ – تغير عدد التناسق ٣٧٤
٥ – ٤ – استقرار حالات الاكسدة ٣٧٦
١ – نظام فضة (٢) – فضة (١) ٣٨١
٢ – نظام كوبلت (٣) – كوبلت (٢) ٣٨٢

٣- نظام حديد (٢) - حديد (٣) ٣٨٥
٥ - ٥ - حالات الاكسدة العالية غير الاعتيادية ٣٨٩
٥ - ٦ - حالات الاكسدة الواطئة غير الاعتيادية ٣٩٢
تمارين ٣٩٤

الفصل السادس - حركة وميكانيكية تفاعلات الايونات المعقدة ٣٩٧
٦ - ١ - سرعة التفاعل ٣٩٨
٦ - ٢ - قانون السرعة ٣٩٩
٦ - ٣ - الاصطدامات الفعالة ٤٠٢
٦ - ٤ - المعقدات الفعالة والخاملة ٤٠٤
٦ - ٥ - الميكانيكيات الممكنة لتفاعلات ازاحة الليكاند ٤١١
٦ - ٦ - استبدال الماء وتكوين معقدات من الايونات المائية ٤١٤
٦ - ٧ - تفاعلات ازاحة الليكاند في معقدات ثماني السطوح ٤١٧
أ- التحلل المائي الحامضي ٤١٨
ب- التحلل المائي القاعدي ٤٢١
جـ- تفاعلات anation ٤٢٦
د- الارتباط الالكتروفيلي لليكاند ٤٢٦
٦ - ٨ - تفاعلات استبدال الليكاند في معقدات المربع المستوي ٤٢٧
٦ - ٩ - الايسومرية والراسمية في معقدات تريس - الكيليتية ٤٣١
٦ - ١٠ - تفاعلات الانتقال الالكتروني ٤٣٤
أ- ميكانيكية خارج الكرة ٤٣٥
ب- ميكانيكية داخل الكرة او الليكاند الجسري ٤٣٩
جـ- انتقالات الالكترونين والتفاعلات غير المكملة ٤٤٤
د- استبدال الليكاند عن طريق التبادل الالكتروني ٤٤٦
٦ - ١١ - تفاعلات الليكاندات المتناسقة ٤٤٧
أ- تفاعلات ادخال بروتون ٤٤٧
ب- تفاعلات الاستبدال ٤٥٠
جـ- تفاعلات الاضافة ٤٥١
تمارين ٤٥٣

الفصل السابع – معقدات الليكاندات المكتسبة الكترونات π ٤٥٥
معقدات اول اوكسيد الكاربون ٤٥٧
٧ – ١ – الكاربونيلات الفلزية احادية المركز ٤٥٧
٧ – ٢ – التآصر في مجاميع M – C – O الخطية ٤٥٩
٧ – ٣ – الكاربونيلات الفلزية المتعددة المركز ٤٦٤
٧ – ٤ – تحضير الكاربونيلات الفلزية ٤٦٩
٧ – ٥ – الاطياف التذبذبية ٤٧١
أ– التشخيص البنائي ٤٧١
١– تعيين مجاميع الكاربونيل الجسرية ٤٧١
٢– استنتاج التماثل الجزيئي من عدد الحزم ٤٧٣
٣– استنتاج زوايا الاصرة من الشدات النسبية للحزم ٤٧٤
٤– تعيين الاشكال ٤٧٨
ب– ثوابت القوة والتآصر ٤٧٩
٧ – ٦ – تفاعلات الكاربونيلات الفلزية ٤٨١
٧ – ٧ – ايونات الكاربونيلات السالبة والهيدريدات الكاربونيلية ٤٨٣
الهيدريدات الكاربونيلية ٤٨٧
٧ – ٨ – الهاليدات الكاربونيلية والمركبات المتشابهة ٤٨٩
٧ – ٩ – معقدات الثايوكاربونيل ٤٩٢
٧ – ١٠ – معقدات ثنائية النتروجين ٤٩٣
٧ – ١١ – معقدات الايسوسيانيد ٤٩٦
٧ – ١٢ – معقدات اوكسيد النتريك ٤٩٨
أ– مجاميع MNO النهائية الخطية ٤٩٨
ب– مجاميع النتروزيل الجسرية ٥٠٠
جـ– مجاميع MNO النهائية المنحنية ٥٠١
د– معقدات سيانونتروزيل ٥٠٣
هـ– صعوبة تعيين حالات الاكسدة ٥٠٤
٧ – ١٣ – معقدات الليكاندات المانحة للمجموعتين الخامسة والسادسة ... ٥٠٦
٧ – ١٤ – معقدات السيانيد ٥٠٩
أ– انواع معقدات السيانيد ٥١٠
ب– تآصر فلز – سيانيد ٥١١
٧ – ١٥ – ثنائي البريدين والامينات المشابهة ٥١١

٧ – ١٦ – ليكاند ١ ، ٢ – ثنائي ثايولين ٥١٢
تمارين ٥١٦

الفصل الثامن – المركبات العضوية الفلزية للعناصر الانتقالية ٥١٧
٨ – ١ – معقدات الاوليفين ٥١٨
أ– تآصر فلز– اوليفين احادي ٥١٩
ب– ١ ، ٣– بيوتادايين ٥٢١
حـ– نظام الترقيم والتسمية ٥٢٤
٨ – ٢ – مركبات سايكلوبنتادايينيل ٥٢٨
أ– التآصر في مركبات ($h^5-C_5H_5$) الفلزية ٥٣٣
ب– المركبات الايونية لسايكلوبنتادايين ٥٣٦
٨ – ٣ – مركبات الآرين الفلزية الاخرى ٥٣٩
أ– معقدات البنزين الفلزية ٥٣٩
ب– المشتقات الكاربونية الحلقية الاخرى ٥٤١
جـ– المركبات الساندويشية للحلقات غير المتجانسة ٥٤٤
٨ – ٤ – معقدات الالكاين ٥٤٤
٨ – ٥ – معقدات الأليل والإينيل الاخرى ٥٤٩
٨ – ٦ – اواصر سكما بين الفلزات الانتقالية والكاربون ٥٥٣
٨ – ٧ – الاشكال المتكافئة للجزيئات العضوية الفلزية ٥٥٩
أ– مركبات أحادي هابتو – سايكلو بنتا داينيل ٥٥٩
ب– معقدات سايكلوهبتا تراينيل ٥٦١
حـ– معقدات h^3 – أليل ٥٦٢
د– معقدات متعدد الاوليفين الحلقي ٥٦٥
٨ – ٨ معقدات الكاربين ٥٦٦
تمارين ٥٦٩

الفصل التاسع – العناصر الانتقالية ٥٧١
٩ – ١ – موقع العناصر الانتقالية في الجدول الدوري ٥٧٤
٩ – ٢ – عناصر السلسلة الانتقالية الاولى ٥٧٨

٩ – ٣ – عناصر السلسلتان الانتقاليتان الثانية والثالثة ٥٩٠
١ – انصاف الاقطار ٥٩١
٢ – حالات الاكسدة ٥٩١
٣ – الكيمياء المائية ٥٩٢
٤ – تآصر فلز – فلز ٥٩٢
٥ – الخواص المغناطيسية ٥٩٢
٩ – ٤ – عناصر اللانثانات ٦٠١
١ – حالات الاكسدة ٦٠٣
٢ – الانكماش اللانثاني ٦٠٤
٣ – الخواص المغناطيسية والطيفية ٦٠٥
٤ – اعداد التناسق والكيمياء الفراغية ٦٠٧
٩ – ٥ – عناصر الاكتينات ٦٠٩
١ – البنية الالكترونية ومقارنتها مع اللانثانات ٦١٠
٢ – انصاف الاقطار الايونية ٦١٣
٣ – اطياف الامتصاص والخواص المغناطيسية ٦١٤
٤ – حالات الاكسدة والكيمياء الفراغية ٦١٥
تمارين ٦١٧
ملحق (١) مخططات مستوى الطاقة ٦١٨
ملحق (٢) نموذج لأحد الاشكال الهندسية ٦٢١
ملحق (٣) اسماء ورموز الليكاندات المستعملة ٦٢٣
ملحق (٤) الاصطلاحات المستعملة ٦٢٥
ملحق (٥) مجاميع التماثل ٦٣٤
ملحق (٦) الاسماء . الرموز . الاعداد الذرية والاوزان الذرية للعناصر ٦٣٧

رقم الايداع في المكتبة الوطنية ببغداد ١٠ لسنة ١٩٨٠

طبع بمطابع مؤسسة دار الكتب للطباعة والنشر

وزارة التعليم والبحث العلمي
المكتبة الجامعية
المركز الجامعي بالبليدة

COORDINATION CHEMISTRY

BY
Dr. ISSAM. J. SALLOMI
COLLEG OF EDUCATION
UNIVERSITY OF MOSUL

طبع بمطابع
مؤسسة
دار الكتب للطباعة والنشر
جامعة الموصل