



كيمياء المتراكبات

الفرقة الثالثة

كلية التربية عام شعبة الكيمياء

2024

د/ هبه نصار

المركبات التناسقية :-

يمكن أن تكون الكيمياء التناسقية هي كيمياء العناصر الانتقالية لأن المركبات التناسقية هي التي تحتوي على أيون أو ذرة فلز مركزية محاطة بعدد من الأيونات أو الجزيئات (الليكاندات) و أيون الفلز المركزي المتمثل بالفلزات الانتقالية أي عناصر الركن d أو F التي تكون ذات خصائص مغناطيسية و طيفية مختلفة لذلك سوف نهتم بشيء من التفصيل في دراسة خصائص الفلزات الانتقالية .

العناصر الانتقالي

يحمل مصطلح فلز انتقالي تفسيراً قديماً يتمثل بالانتقال بين العناصر الممثلة ذات الكهروموجبية العالية جداً (عناصر الركن S) و العناصر الممثلة ذات الكهروموجبية الواطئة جداً (عناصر الركن P)، أما التفسير الحديث فيستعمل بشكل أوسع ليشمل عناصر الركن d من الجدول الدوري الحديث أي الفلزات التي تحتوي على أوربتالات d الممتلئة جزئياً أي أنه هناك ثلاث سلاسل من الفلزات الانتقالية تبدأ السلسلة الأولى بفلز السكاديوم Sc وتنتهي بالزنك Zn ، وتبدأ السلسلة الثانية بفلز يتريوم Y وتنتهي بالكاديوم Cd ، وتبدأ الثالثة بفلز لانيثيوم La وتنتهي بالزئبق Hg كما في الجدول الدوري التالي.

d Block and f Block Elements

Period	1A (1)	2A (2)	TRANSITION ELEMENTS d block										3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8A (18)
			3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8) (9) (10)			1B (11)	2B (12)						
1																		
2																		
3																		
4			21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn						
5			39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd						
6			57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg						
7			89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112						

d block elements

f block elements

Periodic table

Transition elements

Inner transition elements

INNER TRANSITION ELEMENTS f block

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

عناصر المجموع الرئيسية التي تسبق المجموعة الانتقالية لا يوجد لها إلكترونات في المدار d ولكن العناصر الانتقالية تحتوي على المدار d و s ففي السلسلة الانتقالية الأولى من Sc → Zn يمتلئ المدار d فقط ماعدا النحاس Cu و Cr حيث أن المدار s الخارجي لعناصر المستوى الفرعي d يكون في حالة طاقة أقل من طاقة المستوى الفرعي d للمستوى n-1 ونظراً لأن الذرات تميل لأن تكون أقل حالات الطاقة فيتم ملئ المدار s أولاً ولكن النحاس ($3d^{10}4s^1$) و الكروم ($3d^54s^1$) قيتم ملئ المدار d أولاً لأنها الحالة الأكثر ثباتاً أي عند وجود خمسة أو عشرة إلكترونات في المدار d .

Table: Electronic Configuration of first row transition Metals

Element	Partial Orbital Diagram			Unpaired Electrons
	4s	3d	4p	
Sc	↑↓	↑		1
Ti	↑↓	↑ ↑		2
V	↑↓	↑ ↑ ↑		3
Cr	↑	↑ ↑ ↑ ↑ ↑		6
Mn	↑↓	↑ ↑ ↑ ↑ ↑		5
Fe	↑↓	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑		4
Co	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑		3
Ni	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑		2
Cu	↑	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓		1
Zn	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓		0

- الخواص الكيميائية للعناصر الانتقالية :-

- تتميز العناصر الانتقالية بخواص تميزها عن بقية العناصر منها :-
- ❖ تكوينها حالات تأكسد مختلفة .
- ❖ تكوينها أيونات و مركبات ملونة .
- ❖ تكوينها مركبات ذات خواص بارامغناطيسية .
- ❖ تكوينها المركبات المعقدة .

حالات التأكسد المختلفة :-

تتصف العناصر الانتقالية بتكوينها أيونات موجبة في حالات تأكسد مختلفة وذلك بسبب تقارب طاقة الكترونات أوربيتالات $ns(n-1)d$ الأمر الذي يجعلها قادرة على المشاركة بعدد مختلف من الإلكترونات في الترابط الكيميائي و استقرار حالات التأكسد يعتمد على عوامل عديدة منها التركيب الإلكتروني، نوع الترابط و الكيمياء الفراغية ، ويوضح الجدول حالات التأكسد المختلفة للعناصر الانتقالية .

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
								1+	1+	
		+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
		+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	
loss of ns e-		+4	+4	+4	+4	+4		+4		
			+5	+5	+5	+5				
				+6	+6	+6				
					+7					

Loss of ns and (n-1)d e-

ونلاحظ ظهور اتجاه معين خلال الدورة للعناصر الانتقالية :-

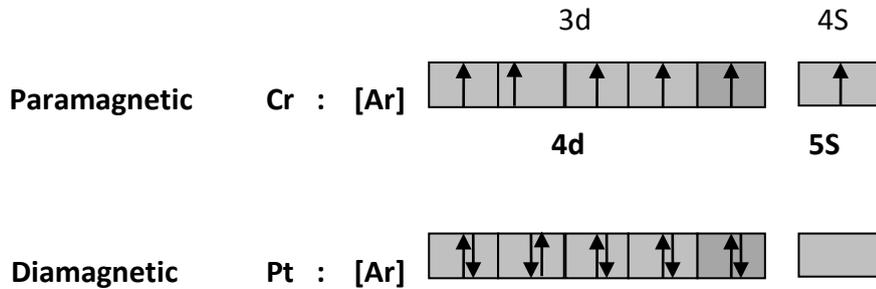
- 1 . يزيد رقم التأكسد لكل أيون حتى الوصول لمنجنيز Mn وبعدها تبدأ بالتناقص ويعود ذلك إلى زيادة التجاذب بين الشحنة النووية المؤثرة و الإلكترونات .
- 2 . كلما زادت حالة التأكسد كلما قل ثبات العناصر الانتقالية خلال الدورة
- 3 . تميل العناصر ذات حالات التأكسد العالية لتكون عوامل مؤكسدة جيدة بينما تميل العناصر ذات حالات التأكسد المنخفضة لأن تكون عوامل مؤكسد أكثر عند الانتقال خلال الدورة
- 4 . الأيونات بحالة التأكسد الثنائية ($2+$) خلال الدورة تكون عوامل مختزلة قوية وتصبح أكثر ثباتاً عند الانتقال من عنصر لآخر.

تكوين أيونات ومركبات ملونة :-

أن أوربتالات d الخمسة لأيون الحر (الحالة الغازية) للفلز الانتقالي تكون ذات طاقة متشابهة أي انها متساوية الانحلال degenerate والإلكترونات تترتب فيها حسب قاعدة باولي Pauli Principle ، وتتأثر هذه الأوربيتالات بالمجال الكهرومغناطيسي حيث يكون الفلز وعند حالة تأكسد معينة العديد من الألوان الناتجة عن امتصاص ترددات

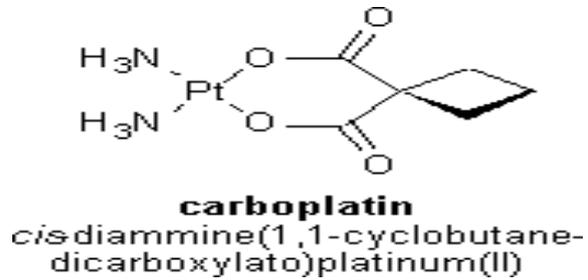
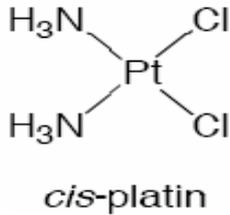
الصفات المغناطيسية للعناصر الانتقالية:-

تصنف المواد الى البارامغناطيسية وهي المواد التي تنجذب نحو المجال المغناطيسي وسبب ذلك هو امتلاك هذه المواد الكثرونات منفردة حيث تعمل هذه الالكثرونات بمثابة مغناط صغيرة،بالاضافة إلى المواد الدايا مغناطيسية التي تكون جميع الكثروناتها مزدوجة كما في الأمثلة أدناه.



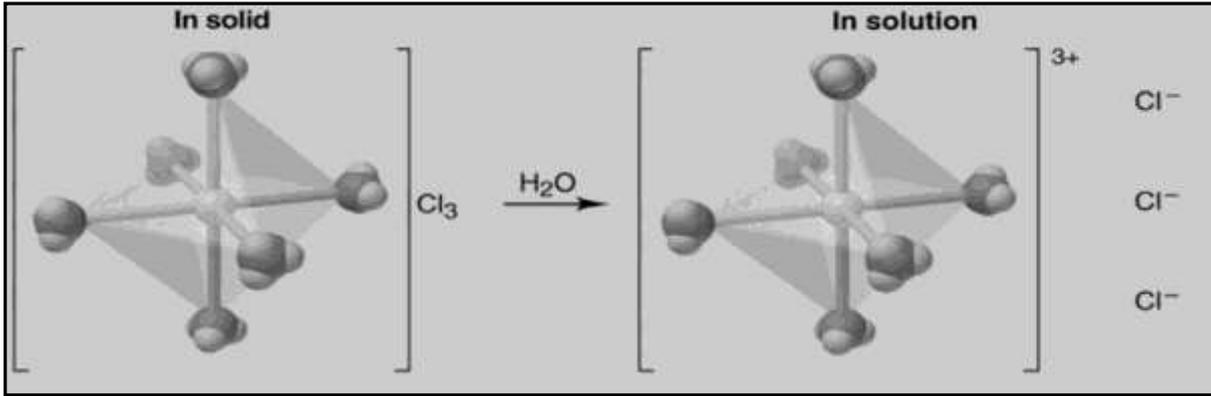
تكوين المركبات المعقدة :- تكون الفلزات الانتقالية مركبات معقدة ذات خصائص طيفية و مغناطيسية مهمة وكثير من هذه المركبات مكونة ضرورية في الأنظمة البيولوجية (الهيموجلوبين (معقد الحديد Fe)، والمركبات مضادات مرض السرطان،(carboplatin, cisplatin) كما مبين أدناه:

Anti-cancer compounds:



وقد يتبادر للذهن أن كل مركب مكون من عدة عناصر يعتبر مركباً معقداً مثل الشب أو ملح موهر (Mohr's Salt) وهذه أملاح مزدوجة (Double salts) و ليست مركبات معقدة . لذا يجب معرفة المركبات المعقدة لكي يتسنى لنا دراستها وتمييزها بالشكل الصحيح.

المركب التناسقي Coordination Compound هو مركب مستقر لا يعطي كافة الأيونات المكونة له عند ذوبانه في الماء ،فمثلاً معقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ عند ذوبانه لا يعطي أيون $\text{Co}(\text{III})$ المجرد و جزيئات الامونيا ولكنه يعطي الايون المعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$.



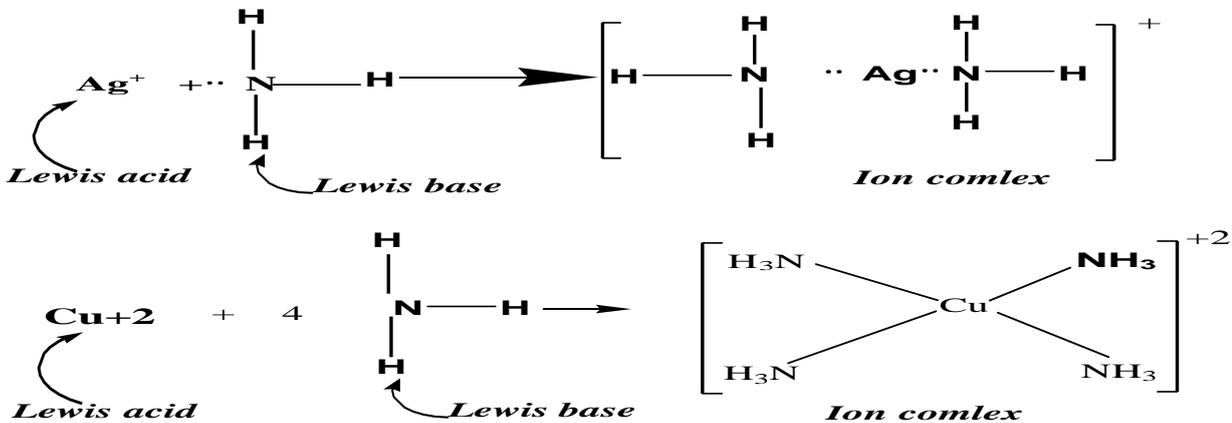
واستنادا إلى نظرية لوري Lowry يمكن للرابطة التناسقية (وبالتالي المركب المعقد) أن تتكون بين أي ذرة أو أيون يستطيع يتقبل زوجاً من الإلكترونات (acceptor) والذي يعد حامضاً حسب مفهوم لويس (Lewis Acid)، وأية ذرة أو أيون يستطيع أن يوفر هذا الزوج الإلكتروني (donor) والذي يعد قاعدة لويس (Lewis Base) (الليكاندات) وهي الجزيئات أو الأيونات الحبيطة بأيون الفلز المركزي والتي قد تمثل جزيئه متعادلة مثل $\text{CO}, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$ أو جزءاً من أيون مثل Cl^- , CO_3^{2-} , $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$. واستنادا إلى حاصل مجموع الشحنات للمركب المعقد فإن المعقد الناتج قد يكون

- أيوناً موجباً (معقد كاتيوني cationic complex) مثل $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

- أيوناً سالباً (معقد أنيوني anionic complex) مثل $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

- معقد غير الكتروليتي أي غير مشحون (يحمل الشحنة صفر) مثل $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

ويمكن تمثيل تفاعل حوامض و قواعد لويس في تكوين المركبات المعقدة كما في التفاعلات التالية :-



Lewis acid = metal = center of coordination.

Lewis base = ligand \ molecules or ions covalently bonded to metal in complex.

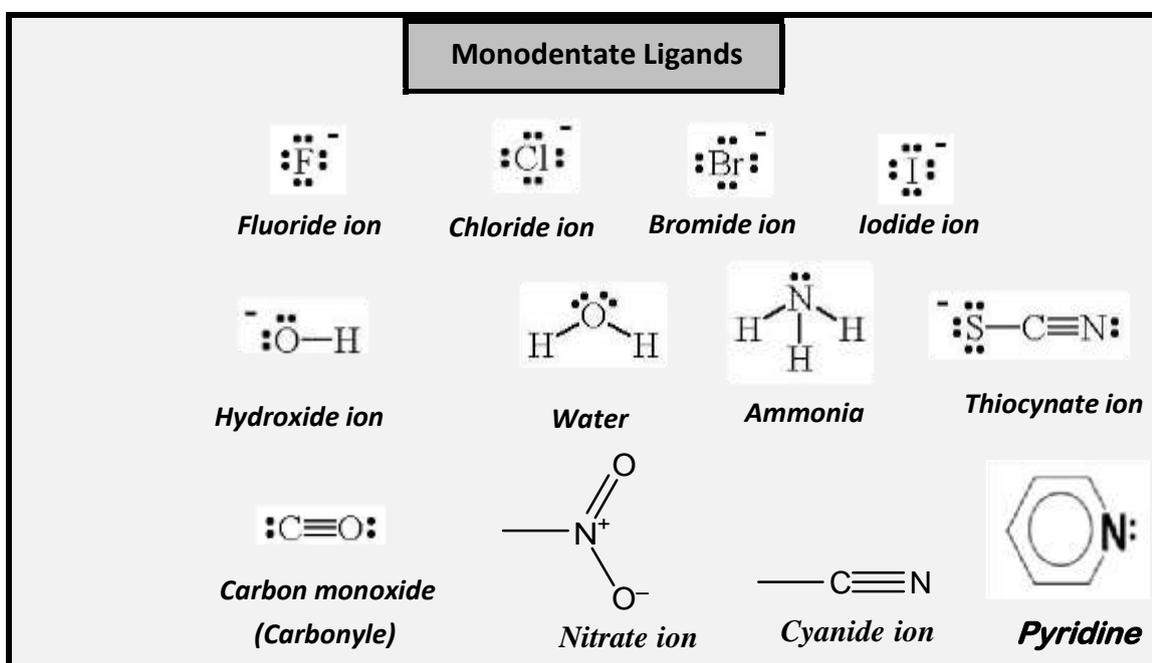
وتصنف الليجندات كقواعد لويس لأنها تشترك مع ذرات الفلزات بالمزدوجات الألكترونية لذلك سوف نتناول موضوع الليكاندات بشيء من التفصيل .

Type of Ligands

- أنواع الليجانادات :-

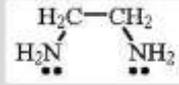
يمكن تعريف الليجند بأنه أي ذرة أو أيون أو جزيء يستطيع أن يلعب دور المانح في تكوين رابطة تناسقية واحدة أو أكثر ، وتقدم أغلب الليجندات زوجاً الكترونياً قابلاً للارتباط بأصرة سكما مع الذرة المركزية ، وهناك بعض الليجندات التي تستخدم الكترونات π في الارتباط مثل C_2H_4 و C_6H_6 وتسمى الليجندات التي تتضمن ذرة واحدة قابلة للارتباط مع الذرة المركزية للفلز بالليكاندات احادية السن (monodentate ligands) كما في الأمثلة التالية

:-

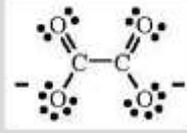


- وهناك العديد من الأيونات أو الجزيئات التي لها القدرة على الارتباط بأيون الفلز عبر أكثر من ذرة مساهمة واحدة أي إذا احتوت الجزيئة أو الأيون على ذرتين قادرتين على الارتباط بأيون الفلز المركزي بأنها ليجندات ثنائية السن (Bidentate ligands) كما في الأمثلة التالية :

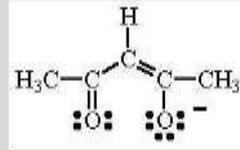
Bidentate Ligands



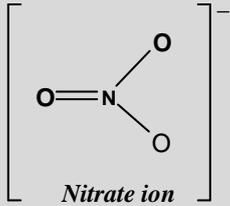
Ethylenediamine(en)



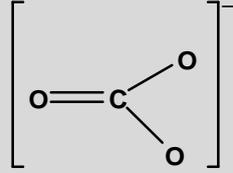
Oxalate ion



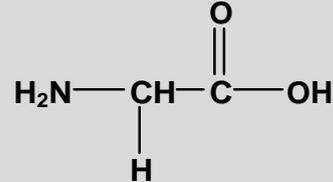
Acetyl acetate



Nitrate ion

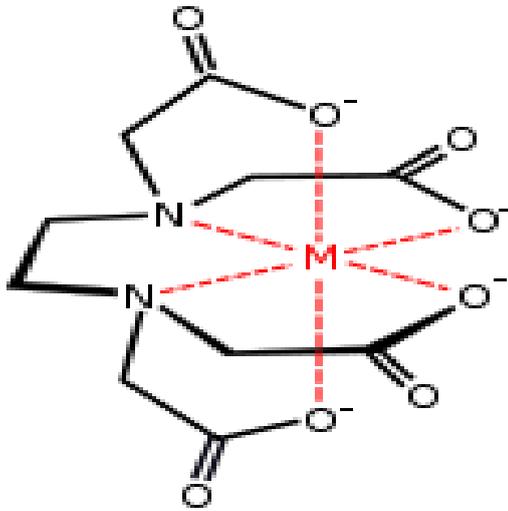


Carbonate ion

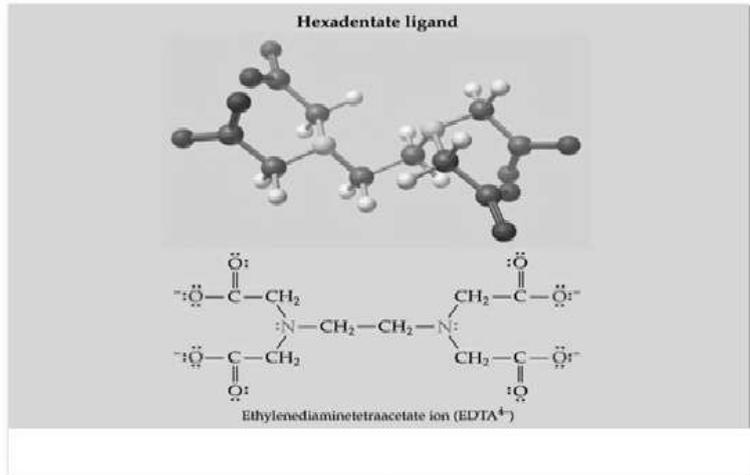


Glycine(gly)

- أما المجاميع التي تحتوي على ثلاثة أو أربعة و أحياناً أكثر من ذلك من الذرات القادرة على المساهمة في ترابط تناسقي التي تسمى بالليجندات متعددة السن (**Multidentate Ligands**) وكمثال على ذلك ليجند حامص الخليك اثيلين ثنائي الأمين (EDTA) .



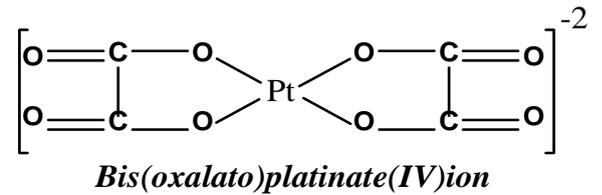
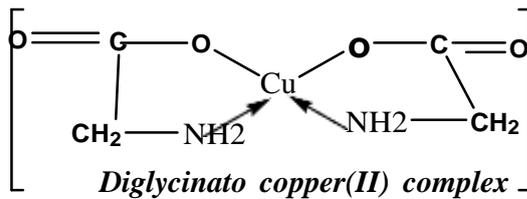
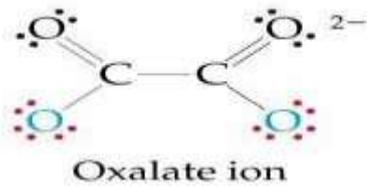
EDTA(Ethylediamine tetraacetic acid)bounded Co^{+3} by six donors in $[\text{CoEDTA}]$



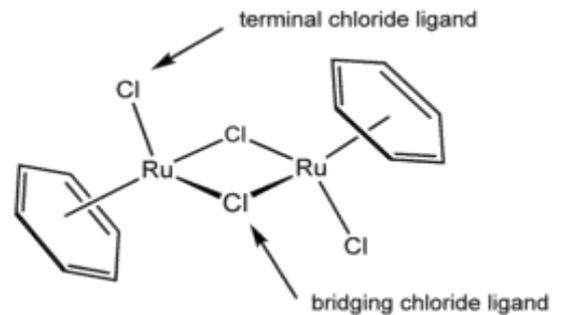
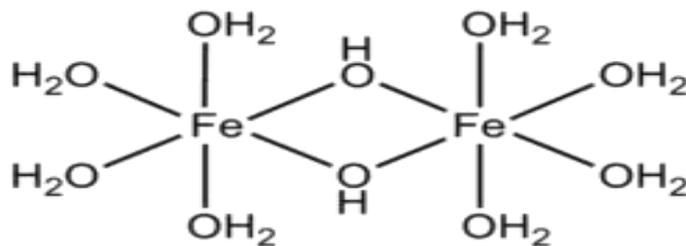
فالذرات الستة القادرة على الارتباط التناسقي التي يتضمنها الليجند ترتبط بشدة بأيونات الفلزات ،لذلك نجد إن لهذا الليجند استعمالات كثيرة ومهمة جداً.

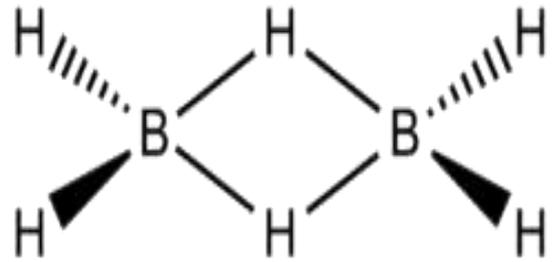
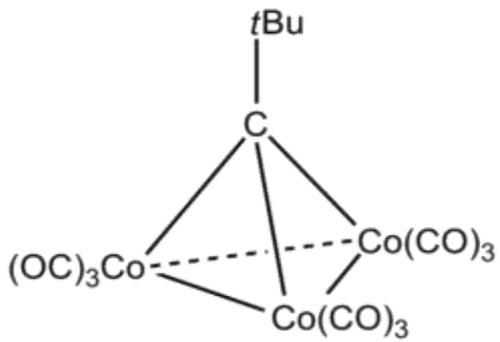
-أما الليجندات الكلتيية (**Chelating ligands**) فهي الليجندات التي تحتوي على مجموعتين وظيفيتين أو أكثر قادرة على وهب زوج من الالكترونات التي قد تهبها مجاميع متناسقة قاعدية مثل مجموعة الامين NH_2 : أو مجموعات حامضية فقدت بروتوناتها ونذكر من هذه المجاميع ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NHO}$) ، بحيث ترتبط في موقعين أو أكثر في

أن واحد مع نفس الأيون الفلزي مكونة حلقة أو أكثر ، كما تعد الليجندات الثنائية ايسط وأشهر الليجندات الكيليتية كما في الأمثلة التالية :

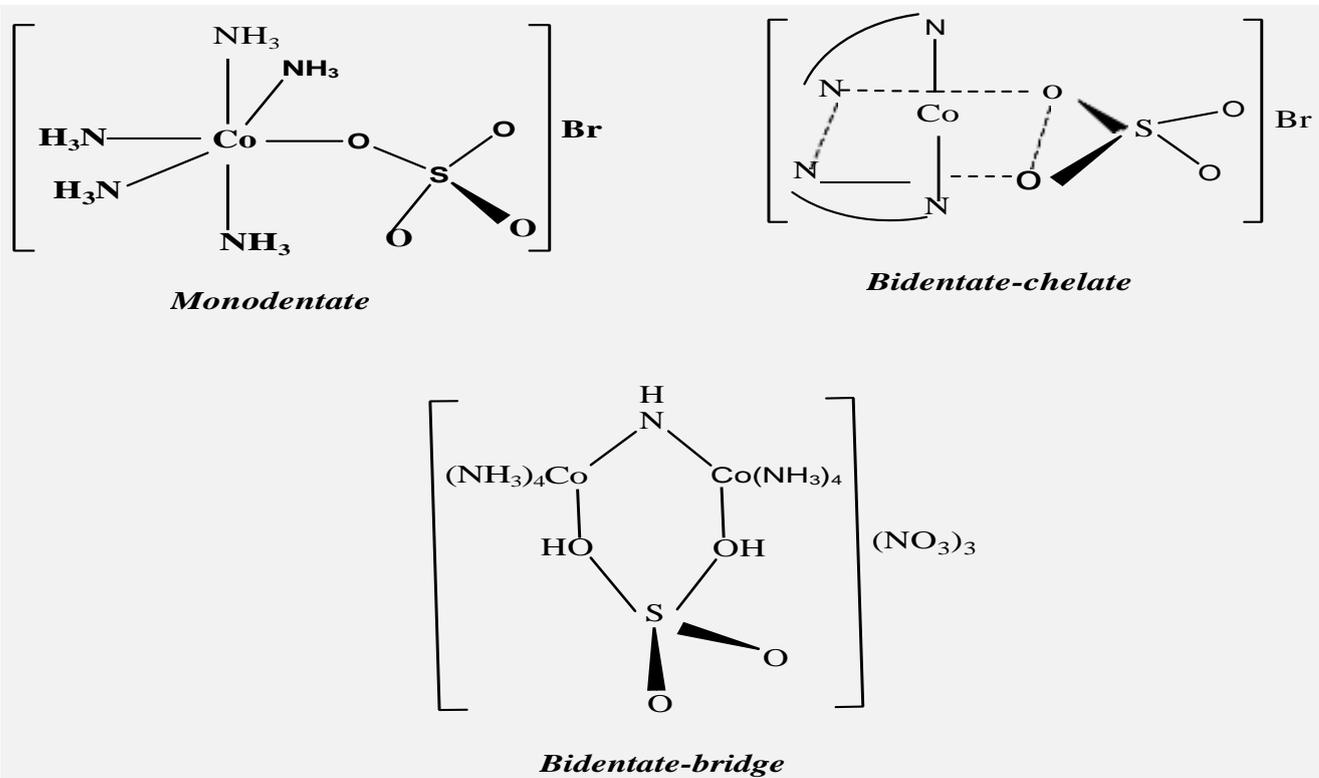


-ولابد من الإشارة الى بعض الليجندات التي يمكن أن تشغل في نفس التركيب مواقع تناسقية في ذرتين مركزيتين وربما في ثلاث ذرات ، أي يمكنها أن تقوم بدور الجسر لتعطي مركبات معقدة متعددة المركز ، وليكاندات كهذه تسمى يا الليجندات الجسرية (Bridge ligands)، وفي كثير من الحالات يكون الليكاند الجسري أحادي السن مثل الهاليدات ، و الليجندات الحاوية على ذرة واحدة مانحة مثل OH^- و NH_2^- كما في الأمثلة التالية:





أما الليجندات التي تحتوي على أكثر من ذرة مانحة فنقوم غالباً بدور ليكاندات جسرية ثنائية السن، مثل أيون الكبريتات SO_4^{2-} الذي يمكن أن يسلك سلوك مختلف كما في الشكل :



تسمية المركبات المعقدة:

أن لجنة تسمية المركبات اللاعضوية التابعة للاتحاد الدولي للكيمياء التطبيقية والصرافة (International Union of Pure and Applied Chemistry) (يكتب بالحروف الأولى IUPAC) اعتمدت مجموعة من القواعد لتسمية المركبات المعقدة وفيما يلي تلخيص لهذه القواعد:

1- يسمى الايون الموجب أولاً ثم يتبع بالايون الموجب (التسمية الانجليزية) مثل



2- في تسمية المركب المعقد، فتسمى الليجندات أولاً قبل الفلز المركزي .

3- تسمية الليجندات :

- تسمى الليجندات السالبة أولاً ثم المتعادلة ويليهما الليجندات الموجبة .
- تسمى الليجندات السالبة حسب تسلسل الحروف الأبجدية وكذلك الحال بالنسبة الى الليجندات المتعادلة و الموجبة
- الليجندات السالبة تنتهي اسمائها بالحرف (و)، (O-).

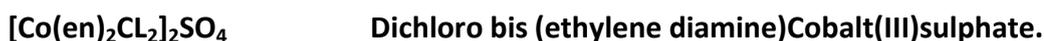
Ligand	Naming	Ligand	Naming
Nitrite NO_2^-	nitrito	CN	Cyano
Sulfate SO_4^{2-}	Sulfato	HS^-	Thiolo
Carbonate CO_3^{2-}	Crbonato	CH_3O^-	Methoxo
Nitrate NO_3^-	Nitrato	F	Fluoro
Disulfide S_2^{2-}	Disulfido	Cl	Chloro
Nitride N^{3-}	Nitrido	Br	Bromo
O^{2-}	Oxo	I	Iodo
OH	Hydroxo	O_2^{2-}	Peroxo
Acetate CH_3COO^-	Acetato	Thiocynate SCN^-	Thiocyanato

- أما بقية الليجندات كأيون موجب أو متعادل فلا يعطى لها أسم خاص و فيما يلي بعض هذه الليكاندات :

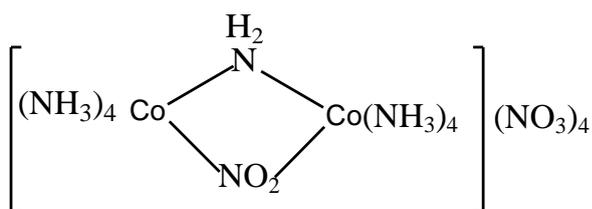
CO Carbonyl	OH Hydroxyl	$NH_2CH_2CH_2NH_2$ Ethylene diamine
NO Nitrosyl	$NH_2NH_3^+$ Hydrazinium	$(C_6H_5)_3P$ Triphenyl phosphine

- يشار للماء بصفته ليجنده بكلمة aqua ويشار للأمونيا بكلمة ammine.

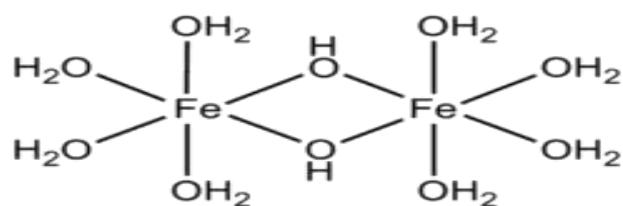
تستعمل أدوات السبق (ثنائي di ، ثلاثي tri ، رباعي tetra ، خماسي penta ، سداسي hexa ، ... الخ) قبل أسماء الليجندات البسيطة مثل برومو ، نيترو و هيدروكسو ، في حين تستخدم الأدوات (bis ، tris ، tetrakis ، الخ) قبل أسماء الليجندات المعقدة مثل اثيلين ثنائي أمين (en) و اثيلين ثنائي أمين رباعي حامض الخليك (EDTA) وخاصة عند احتواء أسماء الليجندات الأدوات di ,tri ,tetra مثل



- يعبر عن حالة تأكسد للذرة المركزية بالأرقام الرومانية وتحصر ما بين قوسين مباشرة بعد اسم الفلز .
- عندما يكون الايون المعقد ايوناً سالباً ضمن الكرة التناسقية فينتهي اسم الفلز المركزي بالمقطع (ate) ، أما في المعقدات الأيونية الموجبة أو المتعادلة فيبقى أسم الفلز المركزي دون تغيير
- $\text{Ca}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Calcium hexacyano ferrate(II).
- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ hexaaqua iron(II) Sulphate. $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$ Bis(dimethyl glyoximato)nickel(II).
- $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ bis (acetyl acetanato)Copper(II).
- للمجاميع الجسرية (التي تربط ذرتي فلز أو أكثر) يستخدم الحرف الأغريقي ميو - μ - قبل أسم المجموعة وتكرر كتابة هذا الحرف قبل اسم مجموعة جسرية مختلفة يحويها المركب .



Octaammine- μ -amido- μ -nitro dicobalt(III)nitrate.



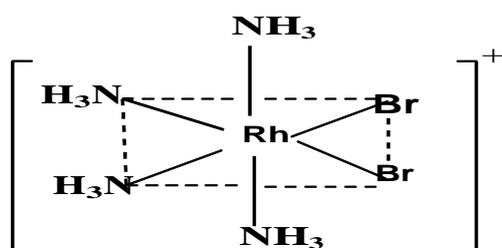
.Octaaqua- μ -dihydroxo diiron(III) sulphate

- عندما يكون لليوند أكثر من جانب الارتباط فليبين جانب الارتباط يكتب رمز العنصر المرتبط مباشرة بعد اسم المجموعة المرتبط مباشرة بعد اسم المجموعة مثلاً.

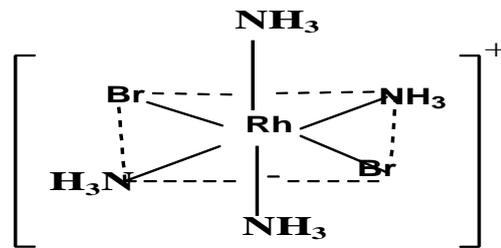
$(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$: ammonium hexathiocyanato-S-Platinate(IV).

$(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$: ammonium hexathiocyanato-N-Chromate(III).

- تستعمل الأصلاحات cis- عندما تكون المجموعتان متجاورة و trans- عندما تكون المجموعتان متقابلتان في حال تكون المعقدات الثمانية السطوح و المربع المستوي بشكل ايزومرات (نفس مجاميع العناصر لكن يختلف في ترتيب هذه المجاميع وسنتطرق الى ايزومرية المعقدات التناسقية في محاضرات قادمة).



cis-dibromotetraammine-rhodium(III) ion



trans-dibromotetraammine-rhodium(III) ion

أمثلة لتسمية المعقدات

[Fe(OH₂)₆]Cl₂ : hexaaquairon(II)chloride.

K₃[Co(CN)₆] : Potassium hexacyanocobaltate(III) .

[PtCl₂(PMe₃)₂] : dichlorobis(trimethylphosphine)platinum(II)

[RhCl₂(H)(PiPr₃)₃] : dichlorohydrotris(tri isopropyl phosphine)rhodium(III)

K[Pt(NH₃)Cl₅] = potassium pentachloroammineplatinate(IV)

[Rh(NH₃)₅I]I₂ = iodopentaamminerhodium(III) iodide.

[Fe(C₂O₄)₃]⁻³ = trioxalatoferrate(III) ion.

[Co(en)₂(H₂O)Cl]Cl₂ = chloroaquabis(ethylenediamine)cobalt(III)Chlorid.

■ قاعدة العدد الذري الفعال (EAN) : (Effective Atomic Number Rule)

و تنص قاعدة الرقم الذري الفعال على أنه " حينما يتكون مترابك ، فإن الليجانندات تضاف حتى يصبح عدد الاليكترونات على الذرة المركزية ، أو الأيونية بالإضافة إلى أزواج الإلكترونات المعطاة بواسطة الليجانندات مساويا لعدد الإلكترونات نفسها الموجودة على الغاز الخامل التالي "



■ أمثلة تبين بعض المعقدات المستقرة و التي تنطبق عليها القاعدة:

Fe = 26 e	-٢
5CO = 10 e	[Fe(CO) ₅]
[Fe(CO) ₅] = 26 + 10 = 36 e	
المتراكب الغير أيوني يحقق قاعدة العدد الذري الفعال والإلكترونات حول الحديد (Fe) ومماثل للعدد الذري لذرة الكريبتون = ٣٦ .	

Co = 27 e	-١
Co ³⁺ = 24 e	[Co(NO ₂) ₆] ³⁻
6NO ₂ ⁻ = 12 e	
[Co(NO ₂) ₆] ³⁻ = 24 + 12 = 36 e	
المتراكب يحقق قاعدة العدد الذري الفعال والإلكترونات حول أيون الكوبلت (Co) ومماثل للعدد الذري لذرة الكريبتون = ٣٦ .	

Mn = 25 e	٤- بوليمر polymer
Mn - Mn = 1 e ↑ رابطة تساهمية وحده	[Mn ₂ (CO) ₁₀]
(CO) ₅ - Mn - Mn - (CO) ₅	
5CO = 5 X 2 = 10 e	
[Mn ₂ (CO) ₁₀] = 26 + 10 = 36 e	
المتراكب يحقق قاعدة العدد الذري الفعال والإلكترونات حول الحديد (Mn) ومماثل للعدد الذري لذرة الكريبتون = ٣٦ .	

Ag = 47 e	-٣
Ag ⁺ = 46 e	[Ag(NH ₃) ₄] ⁺
4 NH ₃ = 8 e	
[Ag(NH ₃) ₄] ⁺ = 46 + 8 = 54 e	
المتراكب يحقق قاعدة العدد الذري الفعال والإلكترونات حول أيون الفضة (Ag) مماثل للعدد الذري لذرة الزينون = ٥٤ .	

© و على الرغم من أن EAN تتوقع بصورة صحيحة عدد الليجاندا في عدد كبير من المعقدات ، إلا أنه توجد بعض الاستثناءات ، حيث إن EAN لا يصل إلى تركيب الغاز الخامل في عدد كبير جدا من المعقدات المتكونة و التي لها درجة ثبات كبيرة و عالية ، و على سبيل المثال:



$$\text{Ni}^{2+} = 26 e$$

$$\underline{6\text{NH}_3 = 12 e}$$

$$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} = 38 e > (\text{Kr})$$

<p>1. $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$</p> $\text{Co}^{3+} = 24 e$ $\underline{6\text{NO}_2^- = 12 e}$ $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} = 36 e (\text{Kr})$	<p>2. $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$</p> $\text{Fe} = 26 e$ $\underline{5\text{CO} = 10 e}$ $[\text{Fe}(\text{CO})_5] = 36 e (\text{Kr})$
<p>3. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+$</p> $\text{Ag}^+ = 46 e$ $\underline{4\text{NH}_3 = 8 e}$ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+ = 54 e (\text{Xe})$	<p>4. $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ (polymer)</p> $\text{Mn} = 25 e$ $\text{Mn} - \text{Mn} = 1 e$ $\underline{5\text{CO} = 10 e}$ $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}] / 2 = 36 e (\text{Kr})$

❖ نظرية فرنر التناسقية : (Werner's Coordination Theory)

هذه النظرية أعطت تفسيراً مناسباً لوجود وسلوك المعقدات الفلزية حيث تعتبر إحدى القواعد الأساسية المؤدية إلى معرفة الكيمياء اللاعضوية ومفهوم التكافؤ بافتراض :

- 1- كل فلز يمتلك نوعين من التكافؤ ،تكافؤ أولي متأين والذي يعرف بحالة التأكسد (Oxidation state) و تكافؤ ثانوي غير متأين ويعرف بالعدد التناسقي (Coordination number).
- 2- يحاول إشباع التكافؤ الأولي و التكافؤ الثانوي كل عنصر.
- 3- تتجه التكافؤات الثانوية نحو مواقع ثابتة في الفراغ حول أيون الفلز المركزي .

وبالاعتماد على نتائج الدراسات العملية المبينة في أدناه ، يمكن توضيح نظرية فرنر التناسقية :

Colour	Formula	Product	Electrolyte
Yellow	$\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3 + \text{excess Ag}^+$	3AgCl	3 : 1
Purple	$\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3 + \text{excess Ag}^+$	2AgCl	2 : 1
Green	$\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3 + \text{excess Ag}^+$	AgCl	1 : 1
Violet	$\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3 + \text{excess Ag}^+$	AgCl	1 : 1

فالمركب الأول هو $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ قد اشبع تكافؤه الأولي (OX.St) للكوبلت(III) بثلاثة من أيونات الكلوريد السالبة التي تعادل شحنة أيون الفلز المركزي ، أما التكافؤ الثانوي (Coordination N.) للكوبلت هو (6) الذي اشبع بجزيئات الامونيا المتعادلة (الليكاندات) المتصلة مباشرة بذرة الفلز و يقال أنها موجودة في الكرة التناسقية (Coordination Sphere) للفلز.والصيغ البنائية التي اقترحها فرنر للمعقدات يمكن توضيحها كما يأتي :

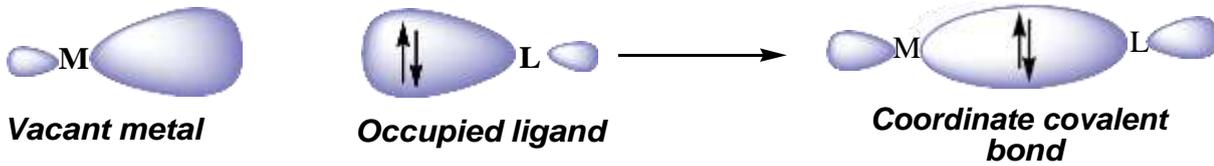
Complex	Ox.St	Co.N	Structure Formula	N.Ions in Solution	Conductivity
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	3	6		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3} + 3\text{Cl}^-$	432

$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	3	6		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{+2} + 2\text{Cl}^-$	261
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	3	6		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{+1} + \text{Cl}^-$	97
$\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	3	6		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	0

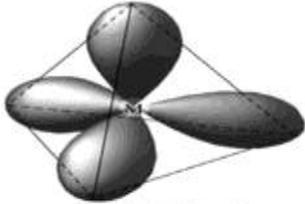
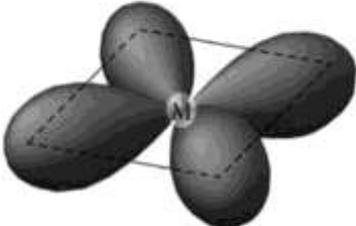
نظريات الترابط للمركبات التناسقية Bonding Theories For Coordination Compounds

❖ نظرية رابطة التكافؤ (V.B.T) :- Valence Bond Theory

لقد تم تطوير كثير من المفاهيم الحديثة لنظرية أصرة التكافؤ و تطبيقاتها على المركبات التناسقية من قبل باولنك وهي ذات علاقة وثيقة بالتهجين و الشكل الهندسي وبموجب هذه النظرية تم تفسير البنيات و الخواص المغناطيسية للمركبات المعقدة حيث تفسر المركبات التناسقية بأنها تنتج من تداخل أوربيتالات الليكاند الممتلئة (*occupied orbital*) وأوربيتالات الفلز الشاغرة (*vacant orbital*) لغرض تكوين أواصر تساهمية تناسقية (*Coordinate Covalent Bonds*).



وتحدد اعداد التناسق والبني الهندسية بشكل كبير بواسطة الأوربيتالات الجاهزة للتأصر ،الأوربيتالات الهجينة الشائعة التي نتعامل معها في المركبات التناسقية مبينة في الجدول التالي :

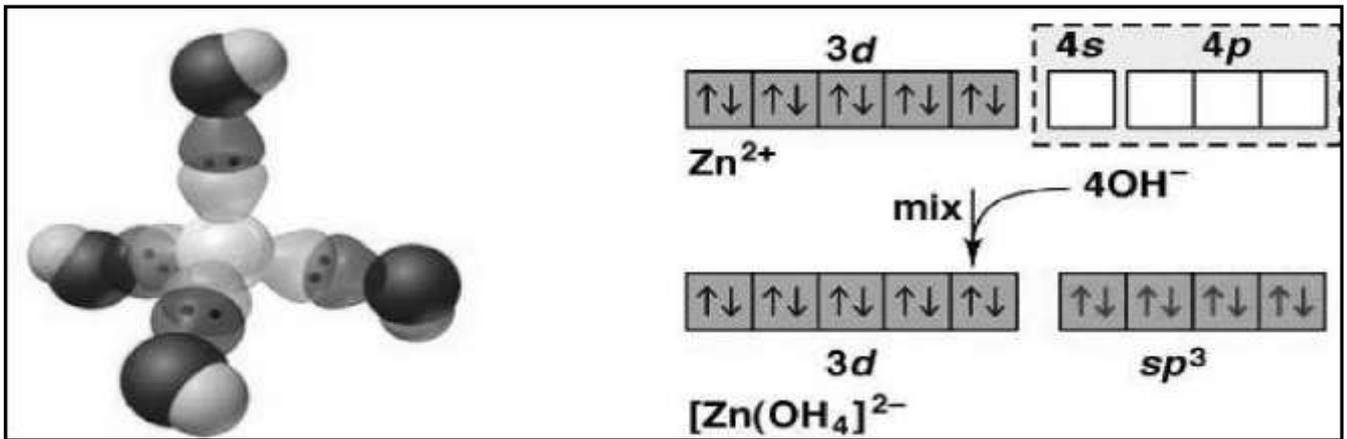
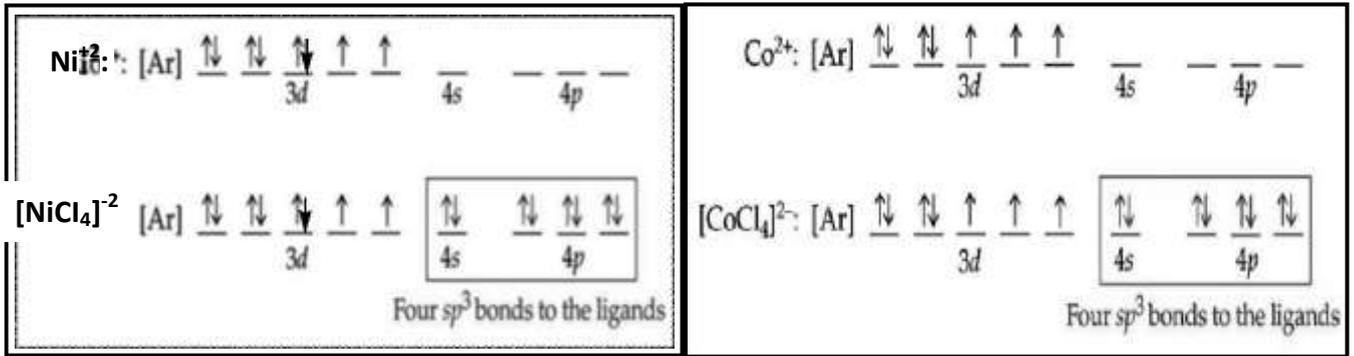
Coordination Number	Type of Hybridisation	Distribution of hybrid orbitals in space	Examples
2	Sp	 <p>Linear ligand arrangement; sp hybridization</p>	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	sp^3	 <p>Tetrahedral ligand arrangement; sp^3 hybridization</p>	$[\text{CoCl}_4], [\text{Ni}(\text{CO})_4], [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$
4	dsp^2	 <p>Square planar</p>	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{-2}, [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$
5	sp^3d	Trigonal bipyramidal	$[\text{TaF}_5], [\text{CuCl}_5]^{-3}$
6	sp^3d^2 (nd orbitals are involved – outer orbital complex or high spin or spin free complex)	Octahedral	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}, [\text{PtCl}_6]^{-2}, [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$
6	d^2sp^3 ((n-1) d orbitals are involved – inner orbital or low spin or spin paired complex)	Octahedral	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{-3}$

ويعد تكوين المعقد من وجهة نظر أصرة التكافؤ تفاعلاً بين قاعدة لويس (ليكاند) و حامض لويس (فلز او ايون فلز) مع تكوين أصرة تساهمية تناسقية ويمكن تمثيل أوربيبتالات الفلز بشكل مربعات أو دوائر لبيان توزيع الكترونات الفلز و الليكاند ، ويعد اسلوب تطبيق أصرة التكافؤ ناجحاً على كثير من المركبات التناسقية وفيما يلي نوضح تطبيق هذه النظرية على المركبات التناسقية وبإشكالها الهندسية الموضحة في الجدول اعلاه :

المعقدات ذات الشكل الهندسي رباعي السطوح (Tetrahedral) تهجين (sp³):

العدد التناسقي 4

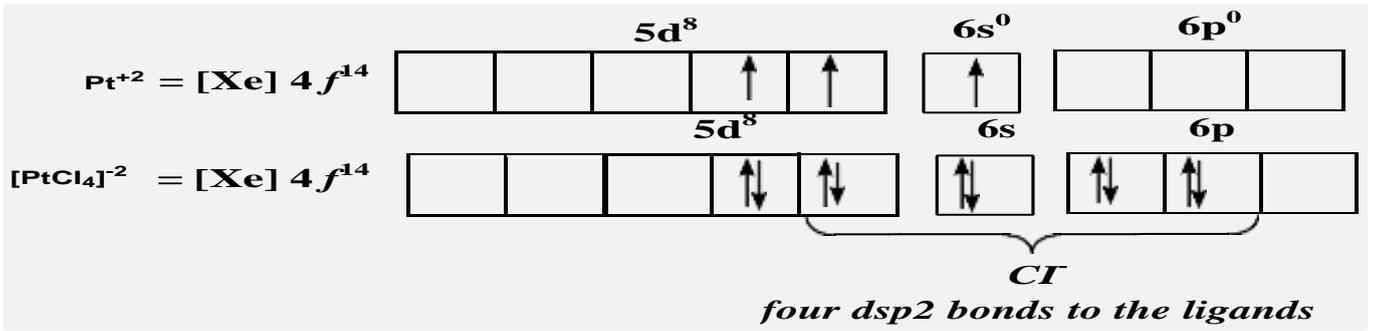
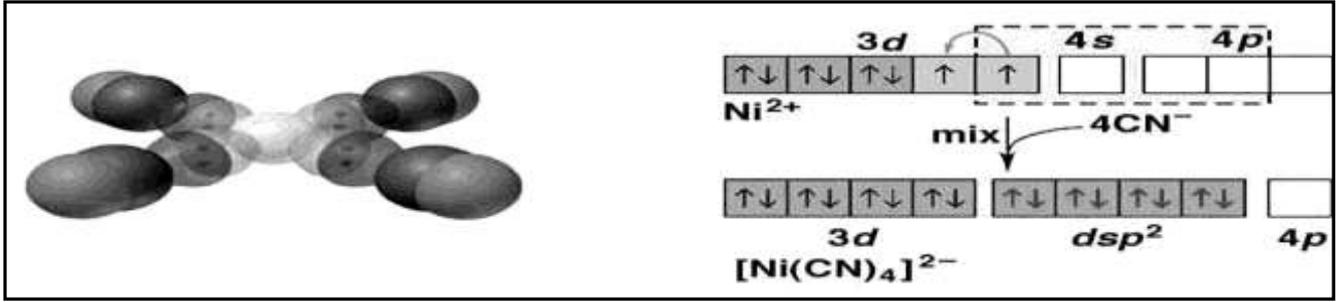
ايون Co(II) يمتلك سبعة الكترونات d ونتوقع وجود ثلاث الكترونات منفردة في الايون الحر ،وبذلك فالاوربيبتالات الجاهزة للتأصر هي اوربيبتال 4s واوربيبتالات 4p الثلاثة ، وهذه الاوربيبتالات مستعدة لاستقبال أزواج الالكترونات التي العدد التناسقي (4): ، مكونة معقداً رباعي السطوح أوأصره الهجينة من نوع sp³ كما في المعقد [CoCl₄]²⁻ الذي يكون ذا خواص بارامغناطيسية بسبب احتوائه على الكترونات منفردة ، ويمكن تمثيله حسب نظرية (V.B.T) كما في الشكل أدناه ،ومن الأمثلة على هكذا معقدات (معقد [NiCl₄]²⁻(d⁸) ومعقد [Zn(OH)₄]²⁻(d¹⁰)).



ونلاحظ أن ايون Zn(II) يمتلك عشرة الكترونات d ، ولهذا السبب لا تكون اوربيبتالات 3d جاهزة لإغراض التأصر ، وبذلك تستعمل اوربيبتالات 4s و 4p لتكوين معقدات رباعية السطوح كما في معقدات [ZnCl₄]²⁻ و [Zn(OH)₄]²⁻ .

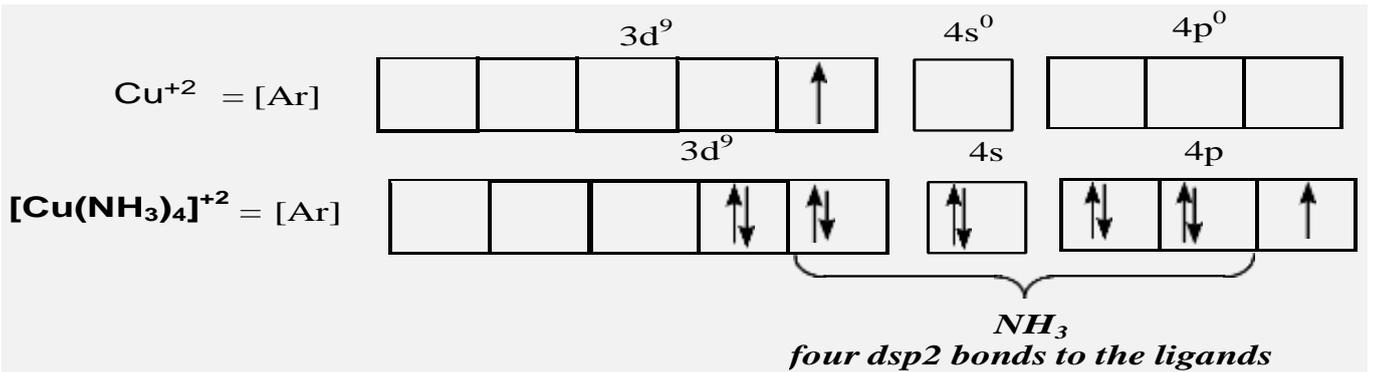
معقدات تناسقية ذات الشكل الهندسي مربع مستوي (Square planer) تهجين (dsp^2) :

تمتلك ايونات $Ni(II), Pd(II), Pt(II)$ تركيباً الكترونياً d^8 تؤهلها لتكوين معقدات رباعية مستوية dsp^2 ذات خصائص دايامغناطيسية وتعد البنية الأكثر شيوعاً لهذا ايونات حيث لا تحتوي على الكترونات منفردة ويمكن تمثيل الترتيب الالكتروني لهذه الايونات في معقداتها كما في أدناه:



ونلاحظ ان d^8 لا يون $Ni(II)$ أيضا يكون معقدات رباعية السطوح sp^3 ذات خصائص بارامغناطيسية كما بينا سابقاً لمعقد $[NiCl_4]^{-2}$ و معقد $[Ni(NH_3)_4]^{+2}$ ، ومن المعروف بصورة وصفية إن التركيب الالكتروني للفلز يفضل بنية هندسية معينة على بنية هندسية أخرى . فعندما تكون ذرة الفلز الانتقالي معقداً تساهمياً فهي تميل لأن تفضل إحدى البني الهندسية التي تؤمن لها اقل عدد ممكن من الالكترونات المنفردة . و تعد بنية المربع المستوي الأكثر شيوعاً لايونات (d^8) $Ni(II), Pd(II), Pt(II)$ و $Au(III)$ حيث لا تحتوي على الكترونات منفردة .

كما تشتهر بعض الايونات مثل $Cu(II) (d^9)$ ، $Ag(II)$ ، و $Co(II) (d^7)$ ، بتكوين هذا النوع من المعقدات وهي تحتوي على إلكترون منفرد واحد فقط ، أي أنها تكون ذات خصائص مغناطيسية مختلفة عن المعقدات الأخرى المشابهة لها في التهجين والشكل الهندسي.



وهناك أيضا علاقة بين حالة التأكسد و عدد التناسق . ، فالفلز نفسه بحالتي تأكسد مختلفتين يعطي أحيانا عددي تناسق مختلفين فأيون Cu(I) و أيون Ag(I) يكونان معقدات رباعية السطوح ، ففي حين أن أيوني Cu(II) و Ag(II) يكونان معقدات ذات شكل مربع مستوي . و المركب [Ni(CO)₄] حيث أن النيكل بحالة التأكسد (0) يكون شكل رباعي السطوح ، ومركبات Ni(II) عادة تكون مركبات ذو شكل مربع مستوي .

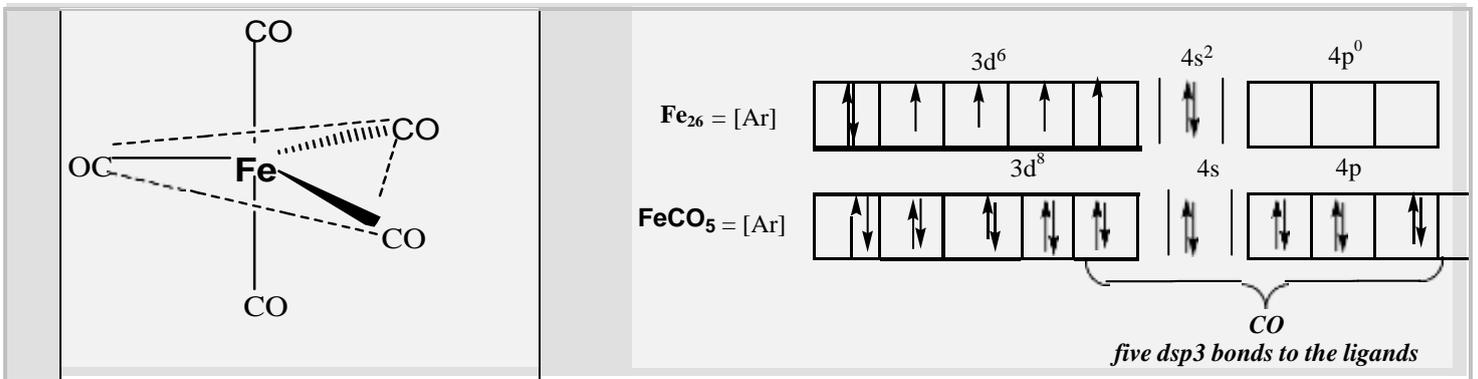
مثال: الأيون Cu(II) يكون مركبات ذات شكل رباعي مستوي ، و ايون Cu(I) يكون مركبات ذات شكل رباعي السطوح .
فسر ذلك على أساس الاوربيبتالات الهجينة المستعملة ؟

مثال : يعد المركب [NiCl₂(PPh₃)₂] بارامغناطيسي فيما يعد المركب المماثل لأيون Pd⁺² دايامغناطيسي. فسر ذلك ؟

Examples of Sq.p Complexes	Examples of Tetrahedral Complexes
[Cu(py) ₂ Cl ₂]	[Cu(CN) ₄] ³⁻
[CuCl ₂ (H ₂ O) ₂]	[Cu(SC(NH ₂)CH ₃) ₄]Cl
[Cu(acac) ₂]	[CuCl ₄] ²⁻
[Mn(H ₂ O) ₄] ⁺²	[Zn(CN) ₄] ²⁻
[Mn(py) ₂ Cl ₂]	[ZnI ₄] ²⁻
[Co(NH ₃) ₂ X ₂] X=Cl, Br, I	[CrO ₃ X] X=F, Cl
[Co(py) ₂ Cl ₂]	[Co(CO) ₃ NO]
[Ni(CN) ₄] ²⁻	[CoCl ₄] ²⁻ , M ⁺¹ [Co(NCS) ₄] M ⁺¹ =K ⁺ , NH ₄ ⁺

معدّات ذات شكل هندسي ثنائي الهرم المثلي (trigonal bipyramidal) العدد التناسقي 5
تهجين dsp³ أو sp³d

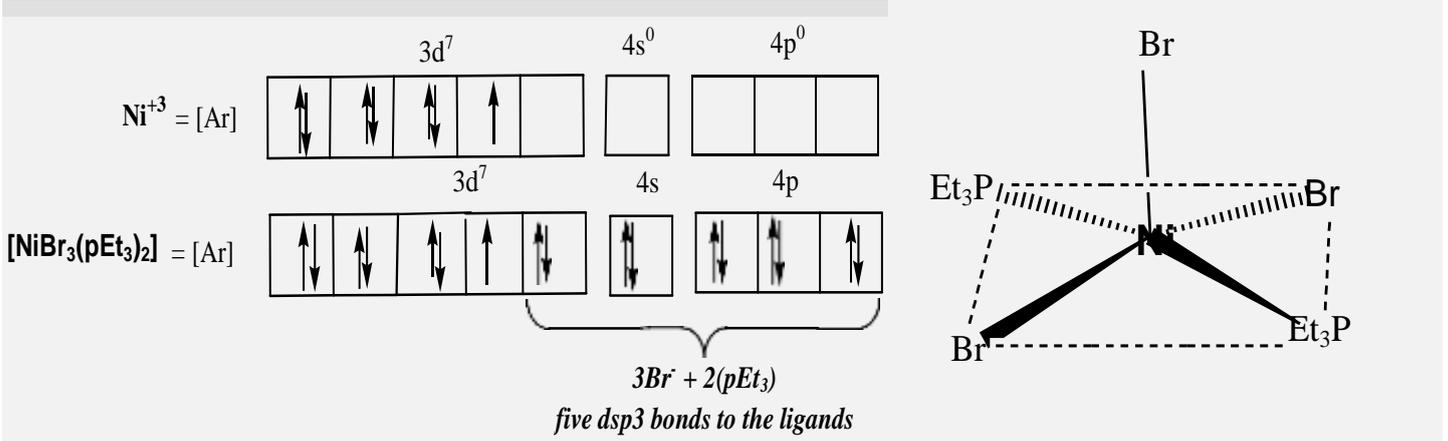
يتضمن التآصر في تركيب ثنائي الهرم المثلي تهجين اوربيبتالات الذرة المركزية S, P^x, P^y, P^z, d²² ليعطي خمس اوربيبتالات هجينة هي إما SP³d أو dsp³ (اعتمادا على كون اوربيبتال d المستعمل بنفس العدد الكمي لاوربيبتالات S و p أو يقل عنها بمقدار واحد) ، فمركبات الحديد و الرثينيوم يكونان مركبات الكربونيل ذات الصيغة M(CO)₅ وتتخذ هذه الجزيئات شكل ثنائي الهرم المثلي ويتكون هذا الشكل الهندسي عندما تكون الليكاندات متكافئة كما مبين أدناه:



والمعدّات ذات الترتيب الخماسي ثنائي الهرم المثلي تكون قليلة وأيضا من الأمثلة على ذلك معقد [CdCl₅]³⁻ ومن المركبات الأخرى ذات التناسق الخماسي التي يكونها النحاس هي [Ti(Cu(NO₂)₅), Rb[Cu(NO₂)₅], K₃[Cu(NO₂)₅]

معقدات خماسية التناسق ذات شكل هرم مربعي (Square pyramid) :

تركيب الهرم المربعي مؤكد للمركب $[NiBr_3((Et)_3P)_2]$ ويتضمن التآصر في هذا التركيب تهجين اوربيتالات S, P_x, P_y بدلاً من اوربيتال d_{z^2} ، ويدل العزم المغناطيسي للمعقد بوجود الكترون منفرد للنيكل (III) كما مبين أدناه :

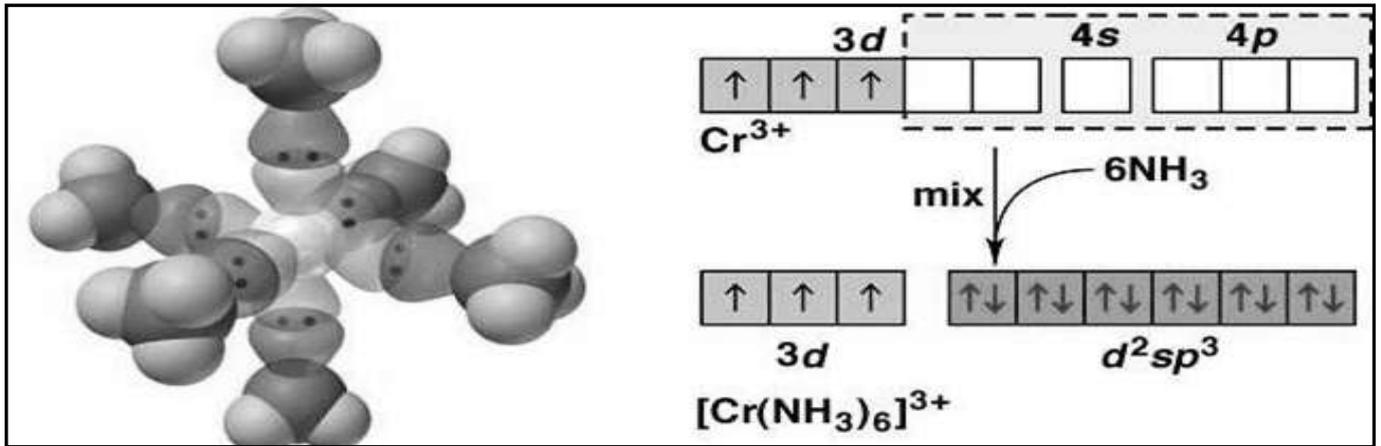


ويمثل المعقد $[VO(acac)_2]$ أحد الأمثلة المعروفة التي تتخذ شكل الهرم المربعي حيث تمثل ذرة الأوكسجين قمة الهرم.

المعقدات التناسقية الثمانية السطوح (Octahedral) و التهجين (d^2sp^3) :

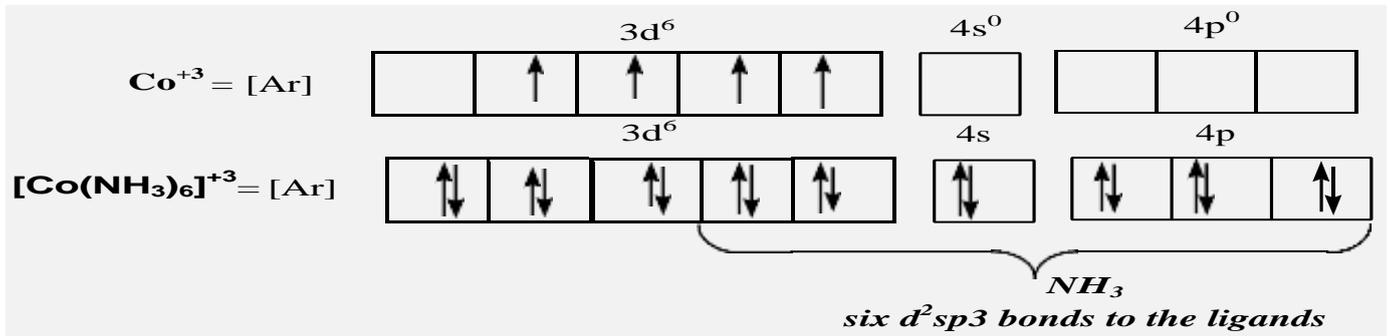
العدد التناسقي 6

بنية ثمانية السطوح فهي معروفة على نحو ثابت تقريباً لايونات $Pt(IV)$ و $Pd(IV)$ ، $Rh(III)$ ، $Co(III)$. فمثلاً المعقد $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ يمتلك ايون $Cr(III)$ ثلاثة الكترونات منفردة في اوربيتالات $3d$ ، وبذلك فالاوربيتالات الجاهزة للتآصر هي اثنان من اوربيتالات $3d$ و اوربيتال $4s$ و اوربيتالات $4p$ الثلاثة ، إن هذه الاوربيتالات مستعدة لاستقبال أزواج الالكترونات التي تهبها ستة ليكاندات مكونة معقداً ثمانية السطوح أو اصره الهجينة من نوع d^2sp^3 ، كما مبين في أدناه :

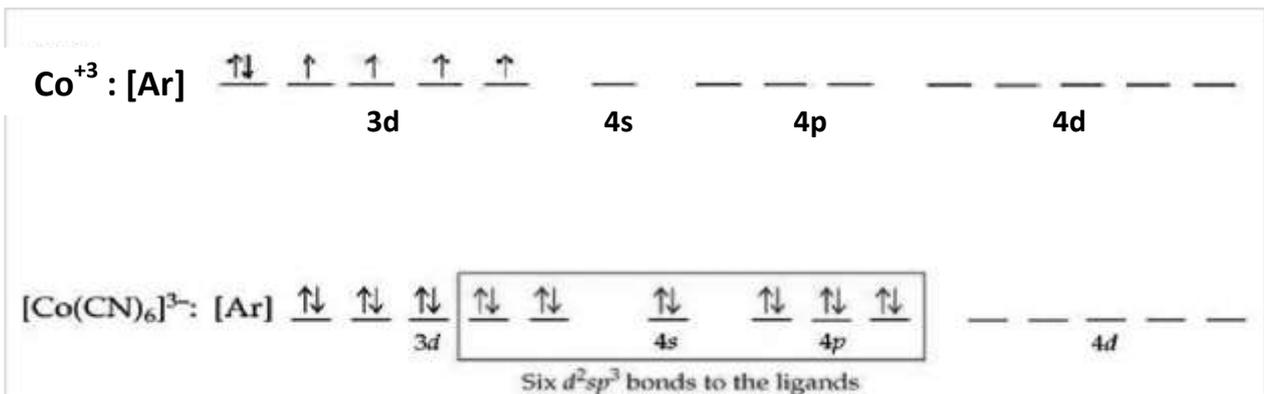


ايون الكوبلت $Co(III)$ و $Fe(II)$ يمتلك ستة الكترونات d ، ونتوقع وجود أربعة الكترونات منفردة في الايون الحر ومع ذلك عند تكوين ستة اواصر قوية من خلال التناسق ، يجب إن يحصل على ربح في الطاقة يكفي لجعل الالكترونات الستة تزود في ثلاثة من اوربيتالات d فقط تاركاً الاوربيتالات d^2sp^3 جاهزة لتكوين الأواصر ، فمثلاً معقدات $Co(III)$ (مثل

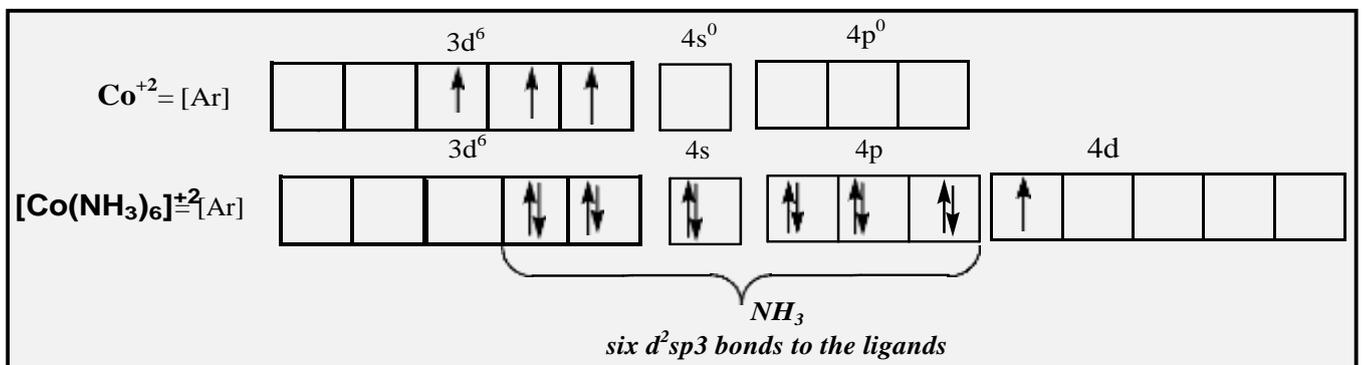
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ، هي ذات صفات دايامغناطيسية مما يؤكد ان الالكترونات الستة قد ازدوجت فعلاً في ثلاثة من اوربيتالات 3d وكما مبين أدناه :



و يطلق على معقدات الاوربيتالات الهجينة d^2sp^3 اسم معقدات الاوربيتال الداخلي (inner orbital Complexes) ، كما يمكن ان يسلك ليكاند أيون السيانيد CN^- سلوك الأمونيا بتكوين معقدات ثمانية السطوح دايا مغناطيسية كما مبين :

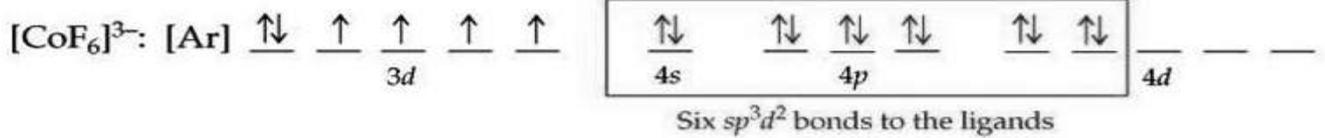
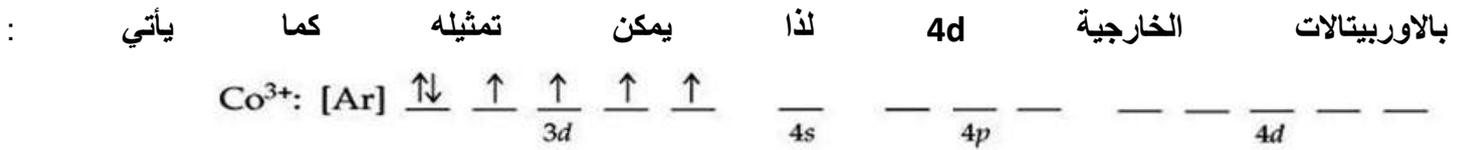


يمتلك ايون الكوبلت (Co(II)) سبعة الكترونات d ، وبهذا العدد لا يمكن إخلاء اثنين من اوربيتالات 3d عن طريق ازدواج الالكترونات فأقترح باولئك طريقة لتوفير الاوربيتالات عن طريق ازدواج ستة الكترونات في ثلاثة اوربيتالات وترقية الالكترون السابع الى اوربيتال ذي طاقة أعلى ، ويعتقد ان الالكترون الذي رقي إلى مستوى أعلى يسهل فقده معطياً معقداً للأيون Co(III) .



معقدات تناسقية ثمانية السطوح و التهجين sp^3d^2 :

بالرغم من ان اغلب معقدات الكوبلت (III) تكون دايا مغناطيسية ، ولكن تم اكتشاف امكانية تكون معقد بارامغناطيسي كما في $[\text{CoF}_6]^{3-}$ حيث يحتوي على أربعة الكترونات منفردة ، فقد تم تعديل النظرية فأقترح ان أيونات الفلوريد ترتبط



من هذا نستنتج ان المعقد خارجي المدار يتكون عند استعمال اوربيتالات 4d ، حيث يطلق على هكذا معقدات اسم معقدات الاوربيتال الخارجي (outer orbital Complexes) للإشارة إلى استعمال اوربيتالات sp^3d^2 وليس d^2sp^3 .

وايون Ni^{+2} يكون معقدات ثمانية السطوح ذات الاوربيتال الخارجي و ذلك مع ليكاندات مثل H_2O و NH_3 ، لكنه مع ليكاند مثل CN^- التي لها ميل شديد لتكوين أواصر تساهمية قوية ، يكون معقدات رباعية مستوية ذات صفات دايامغناطيسية تتضمن التآصر dsp^2 .

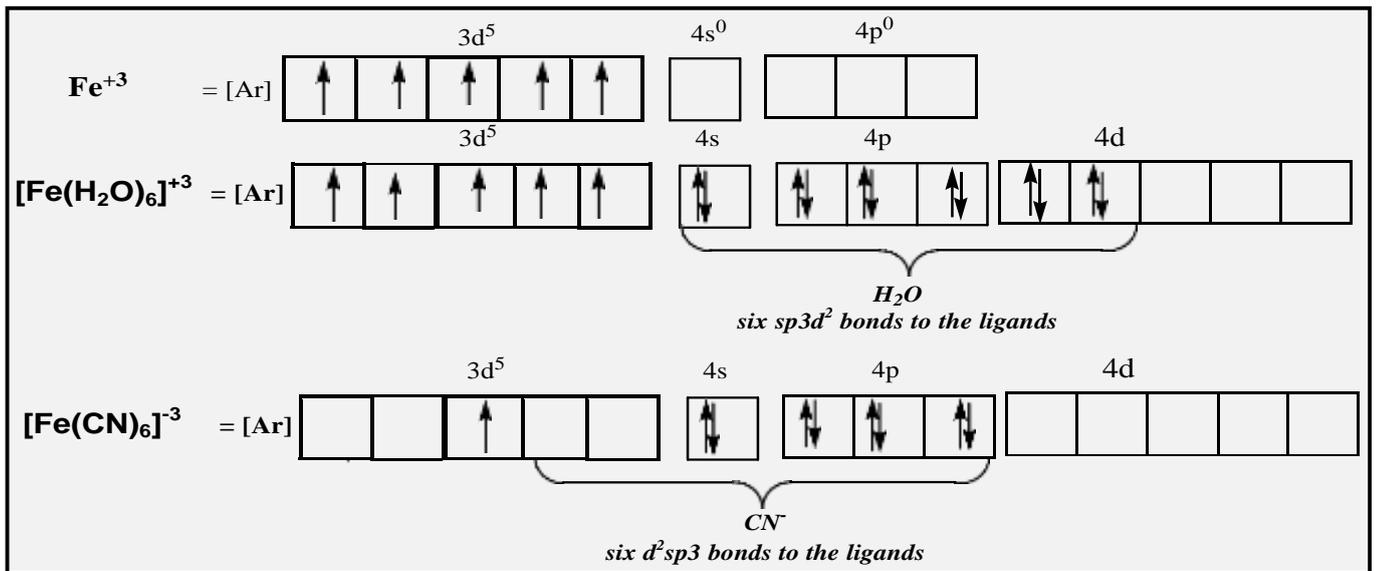
• القياسات المغناطيسية وعدد الالكترونات المنفردة:

استعملت القياسات المغناطيسية بصورة واسعة لتقدير عدد الالكترونات المنفردة في المعقدات ومن البيانات المتوفرة يمكن الاستدلال على عدد اوربيتالات d المستعملة في تكوين الاواصر و أيضا على الشكل الهندسي للمعقدات . حيث أطلق باولنك على المعقدات التي توفر اوربيتالات للتآصر من خلال ازدواج الالكترونات باسم المعقدات التساهمية (covalent complexes) . والمعقدات التي لا تستعمل اوربيتالات d الداخلية للتآصر باسم المعقدات الأيونية (ionic complexes) ، كما في $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ و $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ و $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{-3}$ و عند نقاشنا لنظرية

المجال البلوري (Crystal Field Theory) سنتعرف على عبارات أخرى وهي المجال القوي و

المجال الضعيف و كذلك عبارات برم واطى وبرم عالي .

بالإضافة إلى عبارات الدايامغناطيسي و البارامغناطيسي التي يمكن إن تمييز بها المعقدات ، لكن في حالة الايونات الفلزية التي تمتلك عدداً فردياً من الكترونات d كما في d^5 مثل Fe^{+3} الذي سيتصف بالخواص البارامغناطيسية في جميع الأحوال بغض النظر عن تأثير الليكاند ، وبهذه الحالة فإن معرفة الخواص المغناطيسية مفيدة فمثلاً يحتوي الايون البارامغناطيسي $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ على خمس الكترونات منفردة بينما يحتوي الايون البارامغناطيسي $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ على إلكترون منفرد واحد ويمكن تمثيل هذه المعقدات كما يأتي :

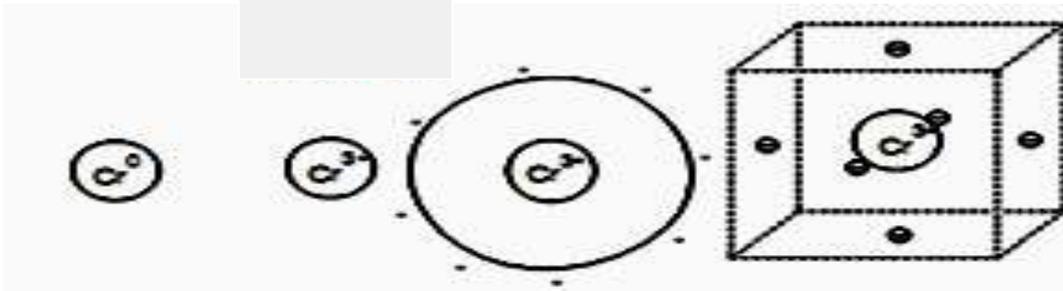


• معقدات الاوربيتال الداخلي و معقدات الاوربيتال الخارجي :

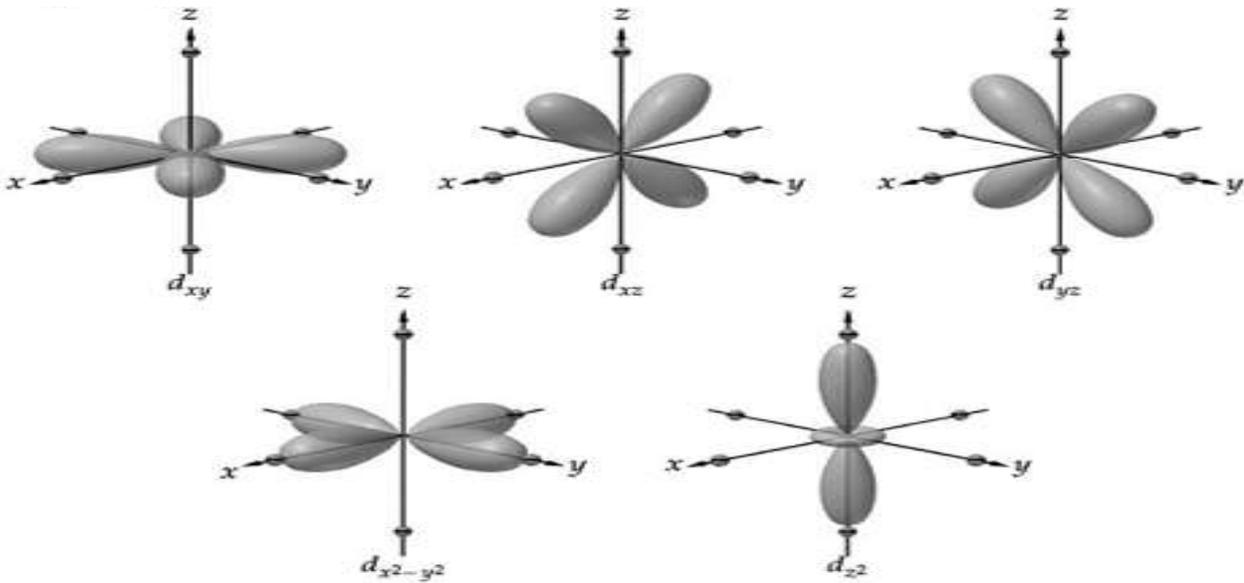
إن معقدات مثل $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ و $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{-3}$ لا يصح اعتبارها مفتقرة كلياً لبعض الخصائص التساهمية ، إذ إن اوربيتالات 4d في هذه الحالة يجب إن تكون ذات طاقة منخفضة تؤهلها لان تشترك إلى حد معين في تأصر تساهمي ، فالخيار إمام معقدات Zn^{+2} إما أن تكون معقدات رباعية السطوح او ثمانية السطوح ذات اوربيتال خارجي . والمعقدات الرباعية السطوح لهذا الايون تفضل على المعقدات الثمانية السطوح فالمعقدات الرباعية تقلل من تنافر ليكاند - ليكاند . المعقدات الرباعية المستوية تشتهر بها أيضا ايونات Pt^{+2} ، Pd^{+2} ، Cu^{+2} و Au^{+3} بحيث يمكن توفير اوربيتال d عن طريق ازدواج الالكترونات في جميع هذه الايونات باستثناء ايون Cu^{+2} فالإلكترون التاسع يمكن في ايون $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ قد يرقى الى اوربيتال ذي طاقة عالية مما يسهل فقده ويتحول إلى Cu^{+3} ، لكن الواقع صعوبة حصول هذه الأكسدة لايون Cu^{+2} . والفشل في تفسير التأصر في المركبات النحاس المستقرة هو إحدى نقاط الضعف الرئيسية في نظرية أصرة التكافؤ . كما إن النظرية تخمن العدد التناسقي 5 لأنظمة d8 ذات البرم الواطئ على عكس ما معروف عن هذه الأنظمة التي ثبت أنها تعطي العدد التناسقي 4.

❖ نظرية المجال البلوري :- (Crystal Field Theory (C.F.T)

تفترض هذه النظرية على ان المعقدات الفلزية عبارة هن تداخل الكتروستاتيكي (يعني تأصر ايوني) بين الذرة المركزية (تعتبر كشحنة نقطية موجبة تحتوي على اوربيتالات d الخمسة) و الليكاندات المحيطة بها (كشحنة نقطية سالبة تنجذب نحو الشحنات الموجبة و يحدث التأصر ، وقد فسرت هذه النظرية الالوان و السلوك المغناطيسي و الطيفي للمعقدات.

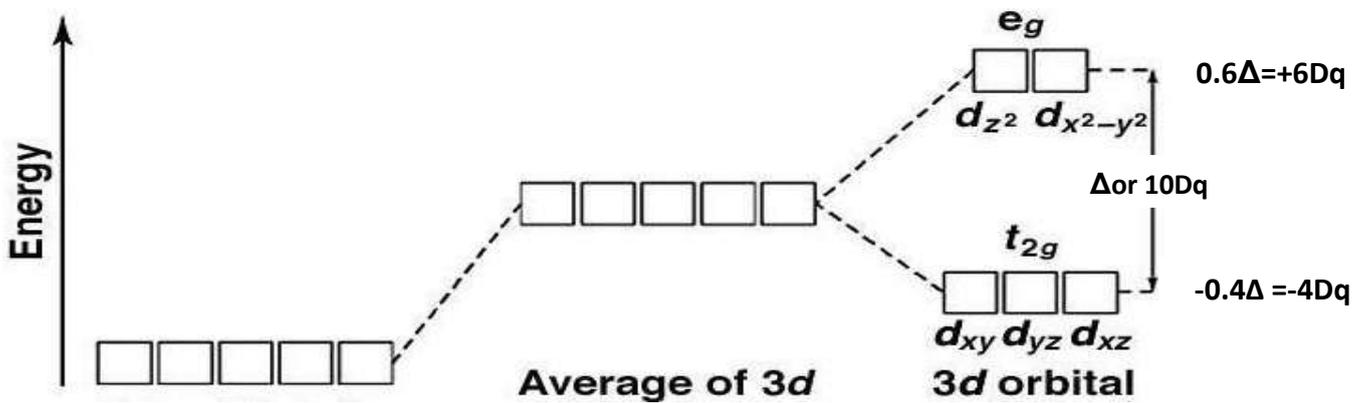


ولفهم نظرية المجال البلوري من الضروري معرفة الاتجاهات الفراغية لاوربيتالات d :-



من خلال تمثيل اوربيتالات d الخمسة نلاحظ أن اوربيتالات d_{yz}, d_{xy}, d_{xz} تقع ما بين المحاور ، أما اوربيتالي $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} تقع كثافتها الالكترونية على المحاور لذلك عند اقتراب الليكاندات من اوربيتالات d الخمسة نتوقع حصول انقسام $splitting$ أو انحلال و التأثير الدقيق لهذه الظاهرة على طاقات اوربيتالات d يعتمد ترتيب الليكاندات حول الايون الفلزي (الشكل الفراغي) .

تأثير المجال البلوري للمعقدات الثمانية السطوح :- (splitting of d orbitals in octahedral complexes)
 لنأخذ ذرة مركزية M محاطة بست نقاط مشحونة المتمثلة بالليكاندات وبسبب التداخل الالكتروستاتيكي على الاحداثيات X, Y, Z ، لذا فإن الالكترونات تكتسب استقراراً نسبياً في الاوربيتالات d_{yz}, d_{xy}, d_{xz} و التي يطلق عليها (t_{2g}) لأن فصوصها تتجه ما بين الاحداثيات ويحصل عكس ذلك لأوربيتالي $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ الذين يتجهان مباشرة نحو الشحنات السالبة و يطلق عليها بأوربيتالي (e_g) .



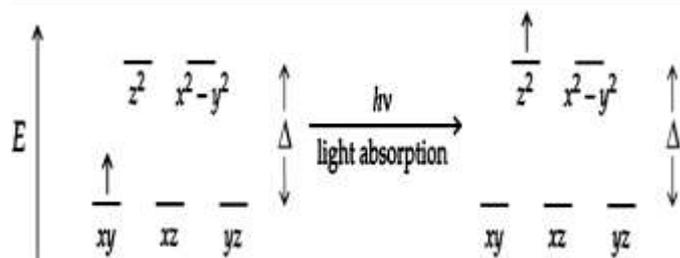
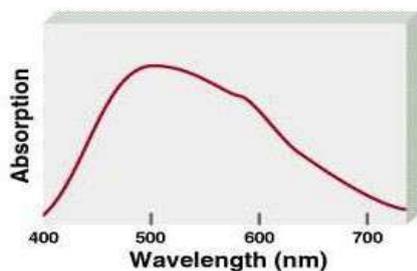
نلاحظ أن طاقة اوربيتالي eg ترتفع (1.5 مرة) بقدر انخفاض طاقة اوربيتالي t_{2g} ويطلق على المسافة التي تفصل بين مدارات المستوى (eg) ومدارات المستوى (t_{2g}) بالكمية (10Dq) أو (Δ₀) مهما كان مقدارها . ويتغير قيمته من معقد لآخر معتمده على نوع الليكاندات ونوع الأيون الفلزي وشحنته ونصف قطره .

قياس مقدار طاقة انفصام المجال البلوري Δ (10Dq) :-

يمكن قياس قيمة المقدار عن طريق معرفة الطاقة اللازمة لانتقال إلكترون من المستوى (t_{2g}) الحالة المستقرة إلى الحالة المثارة ومن المعروف أن الإلكترونات تميل لأن تستقر في المدارات الأقل في الطاقة وأيضاً تميل بأن تكون طليقة ومنفردة حسب قاعدة هوند .

ففي حالة المعقد [Ti(H₂O)₆]³⁺ فإن أيون التيتانيوم (Ti³⁺) وتركيبه الإلكتروني (d¹) الذي يحتل فيه الإلكترون المستوى الأقل في الطاقة المستوى (t_{2g}) ، فنجد أن عملية انتقال الإلكترون من الحالة المستقرة إلى الحالة المثارة

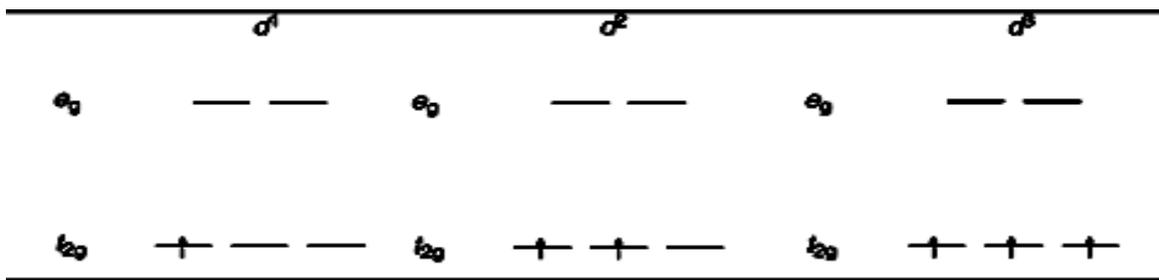
حيث يتحول لون المحلول أيون التيتانيوم (Ti³⁺) للبنفسجي نتيجة لامتصاص طاقة ضوئية لكي ينتقل هذا الإلكترون الوحيد من اوربيتالات t_{2g} إلى اوربيتالات eg و يعطيه طيف هذا المعقد حزمته امتصاص عند 20,400 سم⁻¹ (500nm) التي تمثل قيمة Δ₀ كما ممثل بالشكل.



تميل الإلكترونات في حالة السكون إلى إشغال أوربيتالات t_{2g} قبل أوربيتالي e_g وهذا الملى التدريجي يعطي استقرارية إلى الاستقرارية الأيون المحلل وهذه الطاقة الاضدادية تدعى طاقة استقرار المجال البلوري (Crystal field Stabilization Energy) ، و تحسب الطاقة الكلية لأستقرارية المجال البلوري من المعادلة :

$$CFSE = -0.4 \Delta_o n_{t_{2g}} + 0.6 \Delta_o n_{e_g}$$

حيث $n_{t_{2g}}$ ، n_{e_g} هي عدد الالكترونات التي تشغل المدارين e_g ، t_{2g} على التوالي.

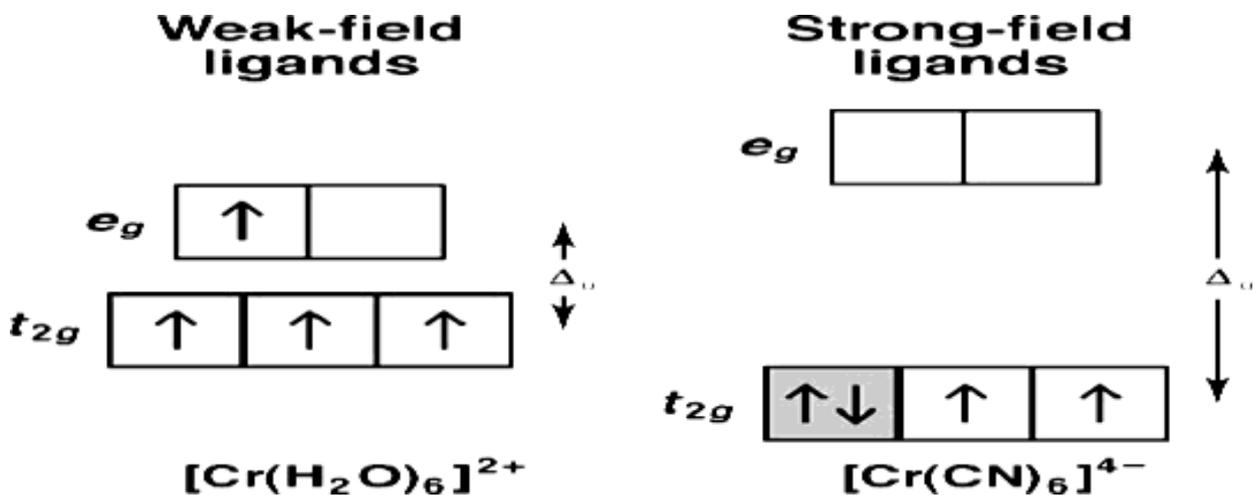


و طاقة أستقرارية المجال البلوري تساوي صفرا في حالة الأيونات ذات التركيب ، d^0 ، d^{10} ، في مجالات كل من الليكاندات الضعيفة و القوية .

وللترتيب الالكتروني d^4 يظهر احتمالان لهذه الحالة هي حالة :- (1) المجال اضعف (weak field) حيث الفرق بين

طاقة المستويين $(e_g), (t_{2g})$ صغير اذا ماقورنت بطاقة الازدواج الالكتروني : (p) Electron pairing energy

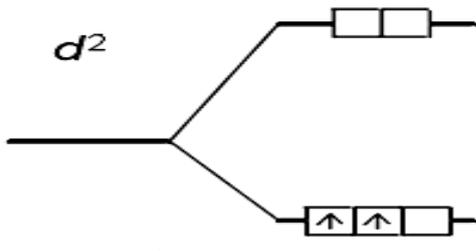
وهي الطاقة اللازمة لازدواج الكترونان في مدار واحد ، فإذا كانت كبيرة فالإلكترون الرابع سيدخل أحد المدارات الموجودة في المستوى (e_g) بدلاً من أن يزدوج في المدارات (t_{2g}) . وتكون طاقة الاستقرار للمجال الضعيف هي ($3x - 4Dq + 6Dq = -6Dq$) ويكون التوزيع الالكتروني $d^4 = (t_{2g}^3 e_g^1)$. ويمكن حساب طاقة إستقرار المجال البلوري للتركيب من (d^5) إلى (d^7) في حالة المجال الضعيف بنفس الطريقة .



0 دالة المجال القوي (strong field): حيث الفرق بين طاقة المستويين كبيرة بحيث تكون الطاقة اللازمة لانتقال

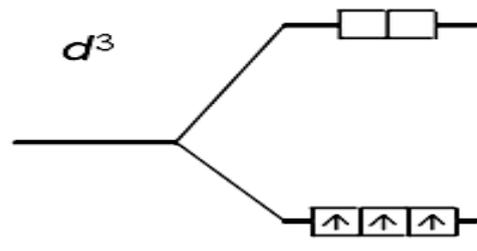
الالكترون الى احدى مدارات eg اعلى من طاقة الازدواج ($\Delta_o > P$) لهذا الالكترون يزدوج بدلاً من الانتقال الى اوربيتال eg .

أمثلة: اكتب التوزيع الالكتروني لأيونات d^2 , d^3 , d^4 في مجال ليكائدي ثماني الأوجه (octahedral) قوي و ضعيف ، ثم أحسب طاقة استقرار المجال البلوري CFSE ؟



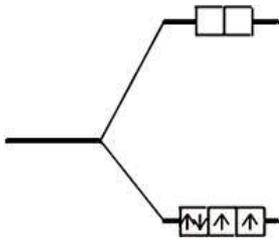
$$d^2 : (t_{2g})^2(e_g)^0$$

$$CFSE = 2 \times -0.4\Delta_o = -0.8 \Delta_o$$



$$d^3 : (t_{2g})^3(e_g)^0$$

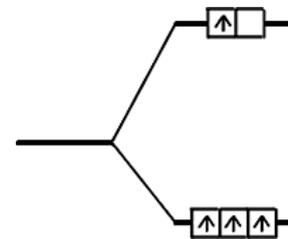
$$CFSE = 3 \times -0.4\Delta_o = -1.2 \Delta_o$$



$$d^4 : (t_{2g})^4(e_g)^0 \text{ (low spin)}$$

$$CFSE = 4 \times -0.4\Delta_o + p = -1.6\Delta_o + p$$

$$\Delta_o > p$$



$$d^4 : (t_{2g})^3(e_g)^1 \text{ (high spin)}$$

$$CFSE = 3 \times -0.4\Delta_o + 1 \times 0.6 = -0.6\Delta_o$$

$$\Delta_o < p$$

ويبين الجدول التالي ملخص لترتيب وطاقة استقرار المجال البلوري (CFSE) وعدد الالكترونات المزدوجة للتراكيب من $d^1 \rightarrow d^{10}$ في حالتي المجال الضعيف و المجال القوي :

Weak Field				Strong Field			
d	configuration	Unpaired electron	CFSE	d	configuration	Unpaired d	CFSE
d ¹	t _{2g} ¹ eg ⁰	1	-0.4 Δ _o	d ¹	t _{2g} ¹ eg ⁰	1	-0.4 Δ _o
d ²	t _{2g} ² eg ⁰	2	-0.8 Δ _o	d ²	t _{2g} ² eg ⁰	2	-0.8 Δ _o
d ³	t _{2g} ³ eg ⁰	3	-1.2 Δ _o	d ³	t _{2g} ³ eg ⁰	3	-1.2 Δ _o
d ⁴	t _{2g} ³ eg ¹	4	-0.6Δ _o	d ⁴	t _{2g} ⁴ eg ⁰	2	-1.6Δ _o +p3
d ⁵	t _{2g} ³ eg ²	5	0Δ _o	d ⁵	t _{2g} ⁵ eg ⁰	1	-2Δ _o +2p
d ⁶	t _{2g} ⁴ eg ²	4	-0.4Δ _o +p	d ⁶	t _{2g} ⁶ eg ⁰	0	-2.4Δ _o +3p
d ⁷	t _{2g} ⁵ eg ²	3	-0.8Δ _o +2p	d ⁷	t _{2g} ⁶ eg ¹	1	-1.8Δ _o +3p
d ⁸	t _{2g} ⁶ eg ²	2	-1.2Δ _o +3p	d ⁸	t _{2g} ⁶ eg ²	2	-1.2Δ _o +3p
d ⁹	t _{2g} ⁶ eg ³	1	-0.6Δ _o	d ⁹	t _{2g} ⁶ eg ³	1	-0.6Δ _o +3p
d ¹⁰	t _{2g} ⁶ eg ⁴	0	-oΔ _o +5p	d ¹⁰	t _{2g} ⁶ eg ⁴	0	-oΔ _o +5p

من الجدول نجد أن في التوزيعات الالكترونية d¹, d², d³, d⁸, d⁹, d¹⁰ متساوية في كلاً من المجال الضعيف و المجال القوي بغض النظر عن قيمة Δ. أما بالنسبة للتوزيع من d⁴ إلى d⁷ فأنا نستخدم قيمة CFSE بالإضافة إلى قيمة طاقة الأزواج (P) لكي يتم توقع المعقد من النوع برم عالي (High spin) أو برم واطى (Low spin).

مثال :- أن قيمة Δ_o للايون [Cr(H₂O)₆]³⁺ تساوي 17400 cm⁻¹، ماهي طاقة استقرار المجال البلوري لهذا الايون

ايون Cr³⁺ يتخذ التركيب الالكتروني (t_{2g})³ وطاقة استقرار المجال البلوري بوحدة Δ_o هي: -1.2Δ_o = 3 x -0.4Δ_o

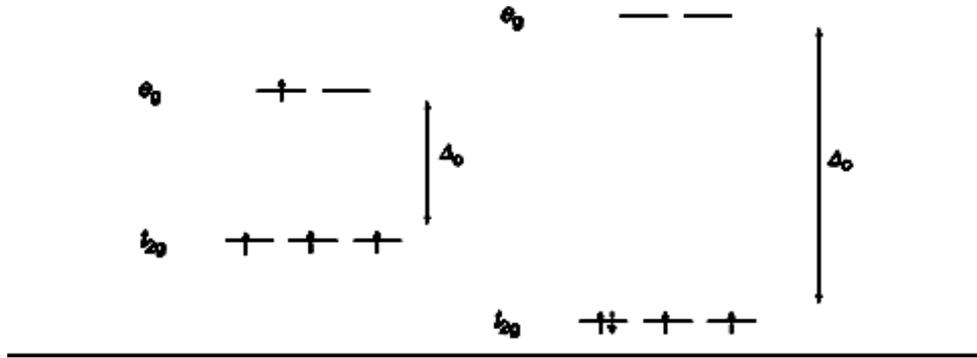
$$-1.2 \times 17400 = -20880 \text{ cm}^{-1}$$

وطاقة (CFSE) بوحدة cm⁻¹ هي:

مثال :- لديك القيم Δ_o = 2100 cm⁻¹ ، P = 28000 cm⁻¹. للمعقد [Mn(H₂O)₆]³⁺ بين هل المعقد عالي البرم (High spin) ام واطى البرم (Low spin) ؟



تتوزع d⁴ كما يلي



High Spin

Weak field

CFSE = $-6Dq$

= $-6 \times 2100 = -12600 \text{ cm}^{-1}$

Low Spin

Strong field CFSE = $-16Dq + p$

= $-16 \times 2100 + 28000$

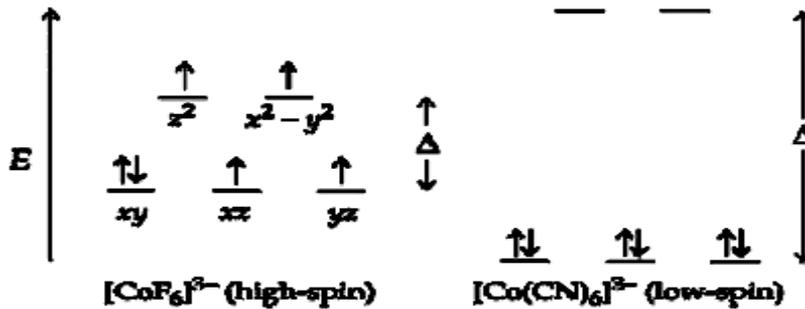
= -5600 cm^{-1}

لا يوجد ازدواج للإلكترونات لأن الفرق بين طاقة المجال القوي و الضعيف مساوية إلى (-7000 cm^{-1}) . أي أن المعقد يفضل التواجد بحالة البرم العالي .

نستنتج من الملاحظات والجدول أعلاه أن :

- إن انقسام المجال البلوري يقود إلى معرفة الخواص المغناطيسية (معقدات عالية البرم و معقدات الواطنة البرم).
- المعقدات العالية البرم (high spin) هي ذات خواص بارامغناطيسية و المعقدات الواطنة البرم (low spin) ذات خواص ديامغناطيسية .

- *Weak-field ligands lead to high-spin paramagnetic systems.*
- *Strong-field ligands lead to low-spin diamagnetic systems.*



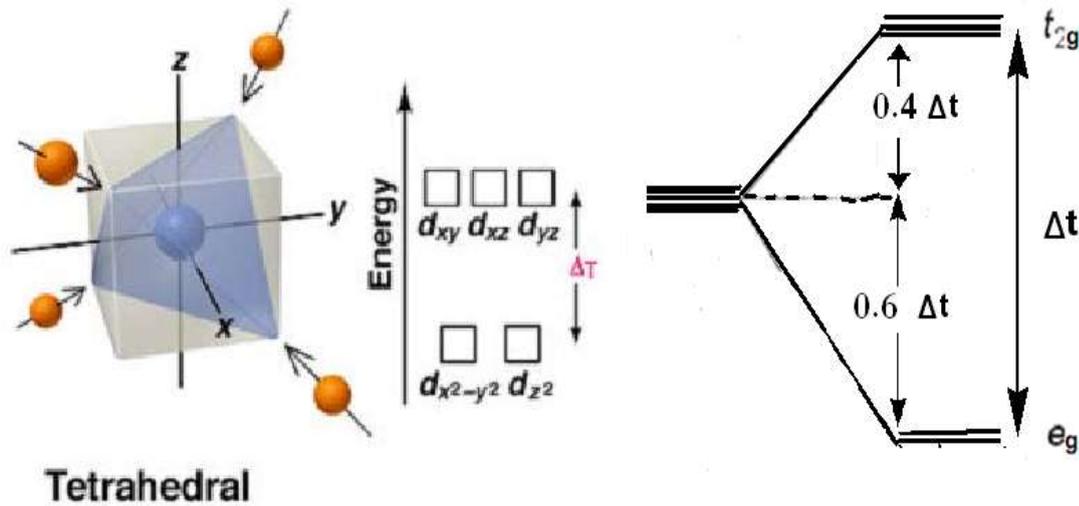
⊗ تأثير المجال الليكاندي للمعقدات الرباعية السطوح :-

Splitting of d orbitals in Tetrahedral Complexes

أحد الأشكال الهندسية التي تتخذها المعقدات ذات التناسق الرباعي هو شكل رباعي السطوح وفي هذا الترتيب تكون الليكاندات أقرب لاوربيبتالات t_{2g} منها لاوربيبتالات e_g و بذلك فإن اوربيبتالات t_{2g} سوف تعاني تنافراً أشد مما تعانيه اوربيبتالات e_g و بالتالي سترتفع الطاقة لاوربيبتالات t_{2g} على عكس ما هو عليه في حالة ثماني السطوح ، و لكن لوجود

عدد أقل من الليكاندات لذلك فإن طاقة الانقسام في حالة رباعي السطوح تكون أقل مما هو عليه في حالة ثماني السطوح
 للأسباب التالية: أولاً: نظراً لوجود أربعة ليكاندات بدلاً من ستة ، ثانياً: أن أوريبيتالات d لا تتكيف بصورة جيدة مع
 التناظر الرباعي السطوح ، و هكذا فإن الإنقسام في رباعي الأوجه Δ_t سوف يساوي تقريباً $4/9$ الانقسام الموجود في
 ثماني الأوجه Δ_o ، و ذلك عند ثبات بقية العوامل.

$$\Delta t = 4/9 \Delta_o$$



ونظراً لأن قيمة Δ_t في رباعي الأوجه دائماً أصغر من Δ_o في ثماني الأوجه ، فالمعقدات رباعية الأوجه دائماً ما
 تفضل عدم ازدواج الإلكترونات و يعطي معقدات برم عالي (High spin) مع جميع الليكاندات سواء كانت قوية أو
 ضعيفة ، حيث تكون طاقة الازدواج أكبر من قيمة طاقة المجال البلوري ($p > \Delta_o$). كما نجد أن قيمة CFSE في
 ثماني الأوجه سوف تكون أكبر من قيمة CFSE في رباعي الأوجه . ومن مقارنة قيم CFSE في كل من رباعي
 السطوح و ثماني السطوح في جدول أدناه ، فإنه يتبين بأن الترتيبات d^0, d^5, d^{10} سوف تساوي صفراً في كل من
 المعقدات رباعية السطوح و ثماني السطوح.

ويلاحظ في المعقدات الرباعية السطوح إن اعلي استقرارية يضيفها المجال الليكاندي هي في نظرياً
 d^2, d^7 (high spin) ولهذا السبب يتخذ نظام d^2 أو d^7 الشكل المنتظم لرباعي السطوح. الجدول التالي يوضح قيمة

(CFSE) للتشكيل (d^n) :-

D^n	High spin (HS)	Low spin (LS)	Tetrahedral
D	Octahedral	Octahedral	Complexes
d^1	-0.4	-0.4	-0.6
d^2	-0.8	-0.8	-1.2
d^3	-1.2	-1.2	-0.8

d^4	-0.6	-1.6	-0.4
d^5	0	-2.0	0
d^6	-0.4	-2.4	-0.6
d^7	-0.8	-1.8	-1.2
d^8	-1.2	-1.2	-0.8
d^9	-0.6	-0.6	-0.4
d^{10}	0	0	0

لوحظ تجريبياً أن أيوني d^3 و d^8 (Cr^{3+} , Ni^{2+}) يفضلان إلى حد كبير التناظر الثماني السطوح ، أما أيون d^7 (Co^{2+}) الذي يتخذ أحيانا التناظر الرباعي السطوح.

التشوه الرباعي في المعقدات ثمانية السطوح (تشوه جان : تيلر) :

التشوه يقصد به تحول الشكل الفراغي للمعقد الثماني السطوح المنتظم المتناظر إلى شكل ثنائي الهرم المربعي الأقل تناظراً بتحريك الليكاندات في وضع ترانس ، الشكل الثماني السطوح هو المفضل بالنسبة إلى أيون فلزي موجب محاط بست شحنات سالبة لكن إذا اختلف التوزيع لهذه الشحنات بسبب الترتيب الإلكتروني الغير متماثل لبعض أيونات الفلزات فيصبح الشكل الثماني غير مستقر ونظرية جان – تيلر تعالج هذه التغيرات . لتوضيح ذلك نأخذ مثال أيون النحاس الثماني (d^9) وتتوزع الإلكترونات بالصيغة $(eg)^3 (t_2g)^6$ فيكون التوزيع باحتمالين :

$$(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^2 \quad (B) \qquad (d_{z^2})^2(d_{x^2-y^2})^1 \quad (A)$$

ففي الصيغة (A) أوربيتال ($d_{x^2-y^2}$) يكون غير ممتلئ ، فإن الليكاندات في المستوي xy تنجذب نحو نواة النحاس بشدة أقوى من انجذاب الليكاندات الموجودة على امتداد إحداثي Z ، ونتيجة لهذا التجاذب غير المتكافئ تكون المسافة بين فلز – ليكاند في المستوي XY اقصر من المسافة بين فلز- ليكاند على المحور Z ويعني ذلك وجود أربعة أوامر قصيرة في مستوي XY وأصرتين طويلتين على امتداد المحور Z ، وهذا يمثل شكل ثماني السطوح منحرف $distorted$ ، وإطالة الأوامر إلى ما لا نهاية يؤدي إلى تكوين الشكل الرباعي المربع المستوي $square\ planer$.

حيث يظهر الترتيب المماثل في مركبات الايونات الالتيهية:

Electronic configuration	t_{2g}	eg	Examples
high spin d^4	$(t_{2g})^3$	$(eg)^1$	Cr(II).Mn(III)
low spin d^7	$(t_{2g})^6$	$(eg)^1$	Co(II).Ni(III)
d^9	$(t_{2g})^6$	$(eg)^3$	Cu(II),Ag(II)

و لو كان ترتيب إلكترونيات المدار d متماثلاً بالنسبة لمجال الليكاند ثماني الأوجه فإنها سوف تتنافر مع الليكاندات الستة بالتساوي، و عليه فإنه سوف يتكون شكل ثماني السطوح منتظم. حيث يظهر الترتيب المتماثل في الترتيبات الإلكترونية التالية :

Electronic configuration	t_{2g}	eg	Nature of ligand field	Examples
d^0			Strong or weak	$Ti^{IV}O_2$, $[Ti^{IV}F_6]^{2-}$
d^3	$(t_{2g})^3$	(eg)	Strong or weak	$[Cr^{III}(oxalate)_3]^{3-}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$
d^5	$(t_{2g})^3$	$(eg)^2$	Weak	$[Mn^{II}F_6]^{4-}$, $[Fe^{III}F_6]^{3-}$
d^6	$(t_{2g})^6$	(eg)	Strong	$[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$
d^8	$(t_{2g})^6$	$(eg)^2$	Weak	$[Ni^{II}F_6]^{4-}$, $[Ni^{II}(H_2O)_6]^{2+}$
d^{10}	$(t_{2g})^6$	$(eg)^4$	Strong or weak	$[Zn^{II}(NH_3)_6]^{2+}$, $[Zn^{II}(H_2O)_6]^{2+}$

إما الحالة (B) فهي عكس الحالة (A) وأيضاً نادرة الحدوث.

إما الترتيب الغير متماثل الحاصل في اوربيبتالات (t_{2g}) يكون اقل أهمية ويسبب انحرافاً اصغر بكثير من الانحراف الذي يعزى للترتيب الغير متناظر في اوربتالي (eg) وذلك لأن اوربيبتالات (t_{2g}) اقل تأثراً بالليكاندات المحيطة من اوربيبتالي (eg) والتركيب الغير متماثل لاوربيبتالات (t_{2g}) نجده في :

Electronic configuration	t_{2g}	eg	Nature of Spin
d^1	$(t_{2g})^1$	(eg)	High spin
d^2	$(t_{2g})^2$	(eg)	High spin
d^4	$(t_{2g})^4$	(eg)	Low spin

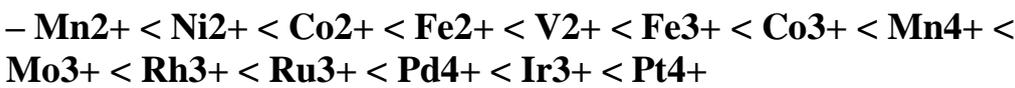
d^5	$(t_{2g})^5 (eg)$	Low spin
d^6	$(t_{2g})^4 (eg)^2$	High spin
d^7	$(t_{2g})^5 (eg)^2$	High spin

في المعقدات ذات الشكل ثماني الأوجه فإن التشوهات الناتجة من مستويات t_{2g} سوف تكون صغيرة جدا و لا يمكن اكتشافها ، و لكن التشوهات الناتجة من الامتلاء غير المتساوي لمدارات e_g ذات أهمية كبيرة.

العوامل المؤثرة على قيمة Δ_o :

(a) حالة الأكسدة لأيون الفلز . Oxidation state

تزداد قيمة Δ_o كلما زاد عدد تأكسد الفلز و صغر نصف قطره ، و على هذا فإن قيمة Δ_o للمعقدات المحتوية على M^{3+} تكون ذات قيمة مضاعفة تقريبا للقيمة الموجودة في حالة المعقدات المحتوية على M^{2+} ، كما يتضح من السلسلة الآتية:

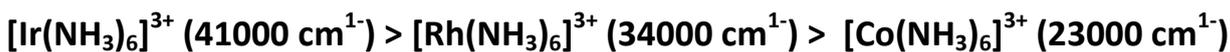


زيادة الشحنة على الأيون الفلزي يقلل حجم الأيون الفلزي و يؤدي ذلك الى جذب الليجاندات أكثر و جعلها أقرب من مدارات d للفلز، مما يزيد من قوة التنافر بين الليجاندات و المدارات أكثر، و يجعل المدارات أكثر تهيجا و تزداد بالتالي درجة انقسام مدارات d .

b - طبيعة الأيون الفلزي:

لا تتغير قيمة Δ_o كثيرا بين أيونات السلسلة الواحدة التي لها حالة تأكسد واحدة.

بينما تزداد قيمة Δ_o كلما اتجهنا أسفل المجموعة في العناصر الانتقالية كما يلي:



بحيث يكون الاختلاف فقط في رقم الغلاف الرئيسي. نلاحظ أن الليكاند يكون قريب من المدار $5d$ لأنه أكبر من $4d$ و $3d$ ، فيصبح تأثيره أكبر مما يؤدي إلى قوة تنافر أعلى مع $5d$ و قيمة Δ_o تصبح أكبر.

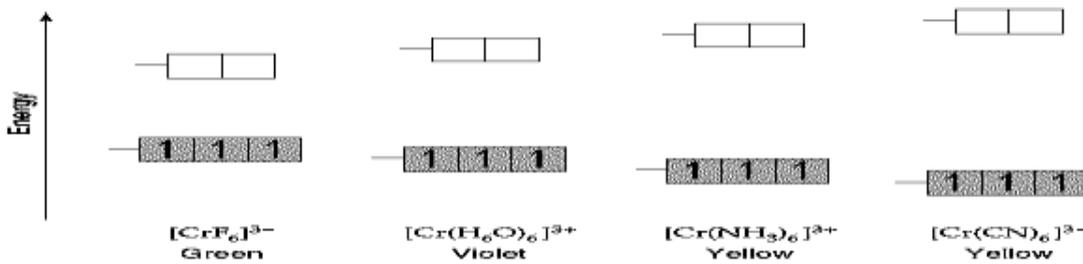
و هذا يفسر ظهور معقدات ذات برم واطئ low spin بدون استثناء تقريبا مع عناصر السلسلة الثانية والثالثة ، مقارنة مع ظهور مركبات معقدة مع عناصر السلسلة الأولى ذات البرم العالي high spin.

c- الشكل الهندسي للمعقد .

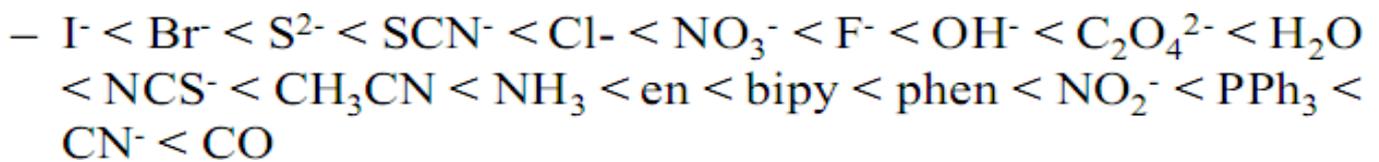
قيمة انفصام المجال البلوري في معقدات رباعي السطوح تساوي $\Delta_t = 4/9 \Delta_{oct}$ ، فيكون بالتالي قيمة Δ_o في رباعي السطوح أقل من ثماني السطوح لنفس الفلز و نفس الليكاندات المتصلة ، فوجود أربع ليكاندات بدلاً من ستة في المعقدات الثمانية السطوح يؤدي إلى انخفاض في المجال البلوري في حالة تساوي العوامل الأخرى.

d- طبيعة الليكاندات

تؤثر طبيعة الليكاندات على درجة انقسام مدارات d و بالتالي على قيم Δ_o و تظهر بوضوح في أطياف الامتصاص . و بدراسة الطيف الالكتروني لسلسلة كاملة من معقدات الفلز الانتقالي ساعدت على إيجاد طاقة الانفصام Δ_o عملياً ، و وجد أن قيمة Δ_o لأي أيون فلزي انتقالي تختلف حسب الليكاند المتصل بالفلز ، كما يتضح في المثال التالي:



و تسمى الليكاندات التي تسبب انقساماً ضئيلاً لمستويات المدار d بالليكاندات الضعيفة ؛ في حين أن التي تحدث انقساماً كبيراً يطلق عليها الليكاندات القوية، و يمكن ترتيب الليكاندات الشائعة في سلسلة على حسب قوتها بالاعتماد على النتائج التجريبية ، وتسمى هذه السلسلة بالسلسلة الطيفوكيميائية (Spectrochemical Series)، و هي كالتالي:



→ Increased Δ , Strong Field

والجدول أدناه يبين قيم انفصام المجال البلوري Δ_o لبعض المعقدات الفلزية الثمانية السطوح:

Table 6.5 Ligand field splitting parameters Δ_0 of ML_6 complexes*

	Ions	Ligands				
		Cl^-	H_2O	NH_3	en	CN^-
d^3	Cr^{3+}	13.7	17.4	21.5	21.9	26.6
d^5	Mn^{2+}	7.5	8.5		10.1	30
	Fe^{3+}	11.0	14.3			(35)
d^6	Fe^{2+}		10.4			(32.8)
	Co^{3+}		(20.7)	(22.9)	(23.2)	(34.8)
	Rh^{3+}	(20.4)	(27.0)	(34.0)	(34.6)	(45.5)
d^8	Ni^{2+}	7.5	8.5	10.8	11.5	

*Values are in multiples of 1000 cm^{-1} ; entries in parentheses are for low-spin complexes.
Source: H.B. Gray, *Electrons and chemical bonding*, Benjamin, Menlo Park (1965).

مثال: رتب المعقدات الآتية حسب تسلسل أزيداد قيمة Δ_0 : $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[CrCl_6]^{3-}$, $[CrF_6]^{3-}$

الجواب: من ملاحظة السلسلة الطيفوكيميائية نجد أن المجال الليكائدي يقع حسب التسلسل $H_2O > F^- > Cl^-$ وبذلك فإن قيمة Δ_0 المعطاة في هذا المثال تتبع نفس التسلسل .

محاسن و عيوب نظرية المجال البلوري :

A. قدرتها على إعطاء نتائج جيدة في تفسير تكون المركبات التناسقية .

B. قدرتها على تفسير أطياف الامتصاص.

C. قدرتها على تفسير تكون المعقدات البارا مغناطيسية و الدايا مغناطيسية.

D. أوجدت السلسلة الطيفوكيميائية التي استطاعت أن توضح الليجانادات القوية و الضعيفة ؛ و لكنها لم تستطع

تفسير هذه السلسلة بناء على المعلومات القياسية المعتادة مثل (السالبية الكهربائية ، الحجم ، الاستقطاب ، العزم

القطبي) فمن المفترض بناء على فرضية النظرية أن تكون الليجانادات السالبة الشحنة أكثر قدرة على إحداث

انقسام المدارات d بسبب التنافر الناشئ مع إلكترونات ذرة العنصر الانتقالي كما في ليكائد ايون الفلوريد.

E. موقع خطأ النظرية يعود إلى عدم اهتمامها بالتأثيرات التساهمية .

وبالتالي فإن الفرضية الالكتروستاتيكية المستخدمة في هذه النظرية و اعتبار الليكائد كنقاط مشحونة تؤثر على

أوربيتالات d للذرة المركزية و تؤدي إلى انقسامها فقط ؛ و لا تمتزج أوربيتالاتها مع أوربيتالات الليكائد و لا تشترك

الالكترونات في حدوث الأصرة و التي اعتبرتها هذه النظرية بأنها رابطة أيونية) لا يتطابق مع حالات كثيرة ؛ نظرا لكون

الليكاندات تمتلك أوربيبتالات إلكترونات و حجوما مختلفة مقارنة مع الذرات الفلزية تتداخل مع مدارات الفلز ، أدى كل ذلك إلى ظهور نظرية المدار الجزيئي.

نظرية الاوربيبتال الجزيئي للمعقدات:

.Molecular Orbital Theory:

إن نظرية الاوربيبتال الجزيئي تعطي وصفا أكثر دقة للترابط الكيميائي في معقدات العناصر الانتقالية في هذه النظرية ننشئ سلسلة من مدارات جزيئية (و هي التي تمثل مدارات المعقد) و ذلك باستخدام طريقة الإتحاد الخطي للمدارات من مدارات ذرية على أيون الفلز و الليكاندات (Linear Combination of Atomic Orbitals LCAO)

إن أول ما ينبغي معرفته عند تطبيق نظرية الأوربيبتالات الجزيئية على نوع معين من المعقدات الفلزية " هو تحديد أي الأوربيبتالات التي يمكنها أن تتداخل و أي المدارات التي لا يمكنها أن تتداخل ".

بداية يتم شرح تداخل أوربيبتالات الفلز و الليكاند التي تمتلك الخواص المتماثلة تداخلا خطيا (تآصر محوري) لتكوين أوربيبتالات الترابط σ التساهمية (bonding molecular orbital).

التآصر σ في المعقدات الثمانية السطوح:-

فإذا اعتبرنا معقد ثماني السطوح (octahedral) ML_6 و افترضنا بأن ترابط σ سيكون هو المهم فقط (حيث يحدث التداخل بين مدارات التكافؤ الخارجي).

فإننا نجد أن مدارات غلاف تكافؤ الفلز الانتقالي في السلسلة الأولى هي: $3d, 4s, 4p$ و هي تسعة مدارات ؛ و من بينها

نجد أن ستاً منها فقط لها فصوص تتجه نحو أركان ثماني السطوح (على طول الرابطة M-L) و هي مدارات ذرية

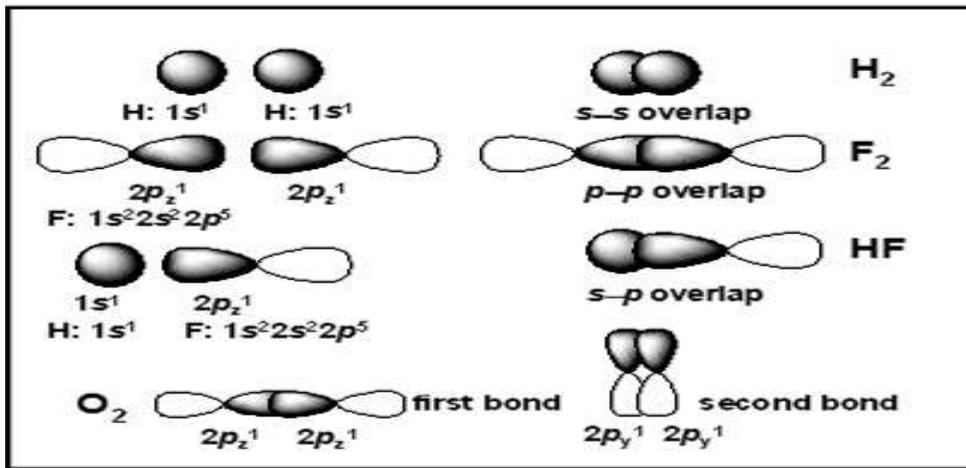
سبة لتكوين روابط من نوع سيجما و هي كالتالي $3d^2, 3d^2, 3d^2, 4s, 4p_x, 4p_y, 4p_z$ حيث يرمز لها حسب

نظرية المجموعة (Group Theory) على التوالي

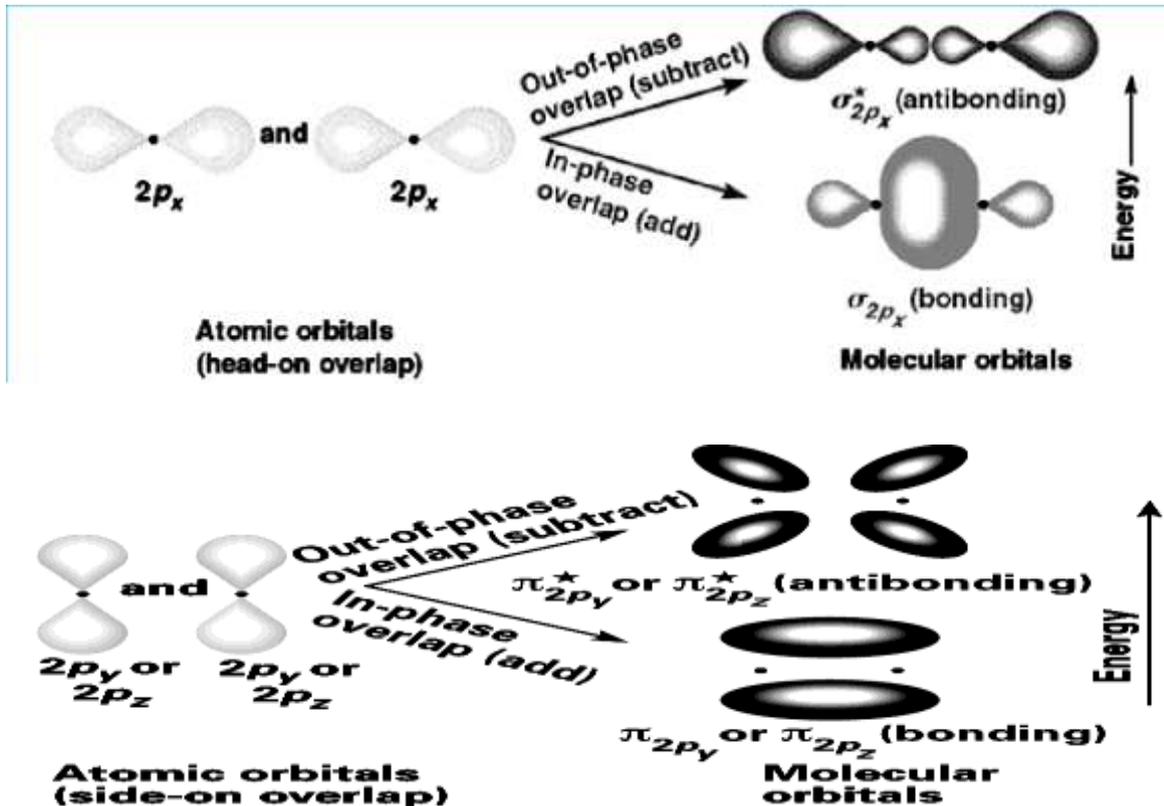
رمزية التناظر	الأوربيبتال
t_{1u}	$(4p_z, 4p_y, 4p_x)$
a_{1g}	$(4s)$
e_g	$(3d_z^2, 3d_{x^2-y^2})$
t_{2g}	(d_{xy}, d_{yz}, d_{xz})

أما الأوربيبتالات الثلاثة الأخرى و هي $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{zy}$ (t_{2g}) فإن فصوصها تقع بين الإحداثيات الديكارتية x,y,z و بالتالي فهي لا تناسب من حيث شكلها الترابط سيكما لذلك فأنها تعد غير آصرية (non-bonding).

أما مدارات غلاف تكافؤ الليكاندات فهي تتركب غالبا في معظم الليكاندات من مدارات s , p , d و تعطي مدارات ذات تماثل مماثل لمدارات الفلز لتكوين روابط σ .



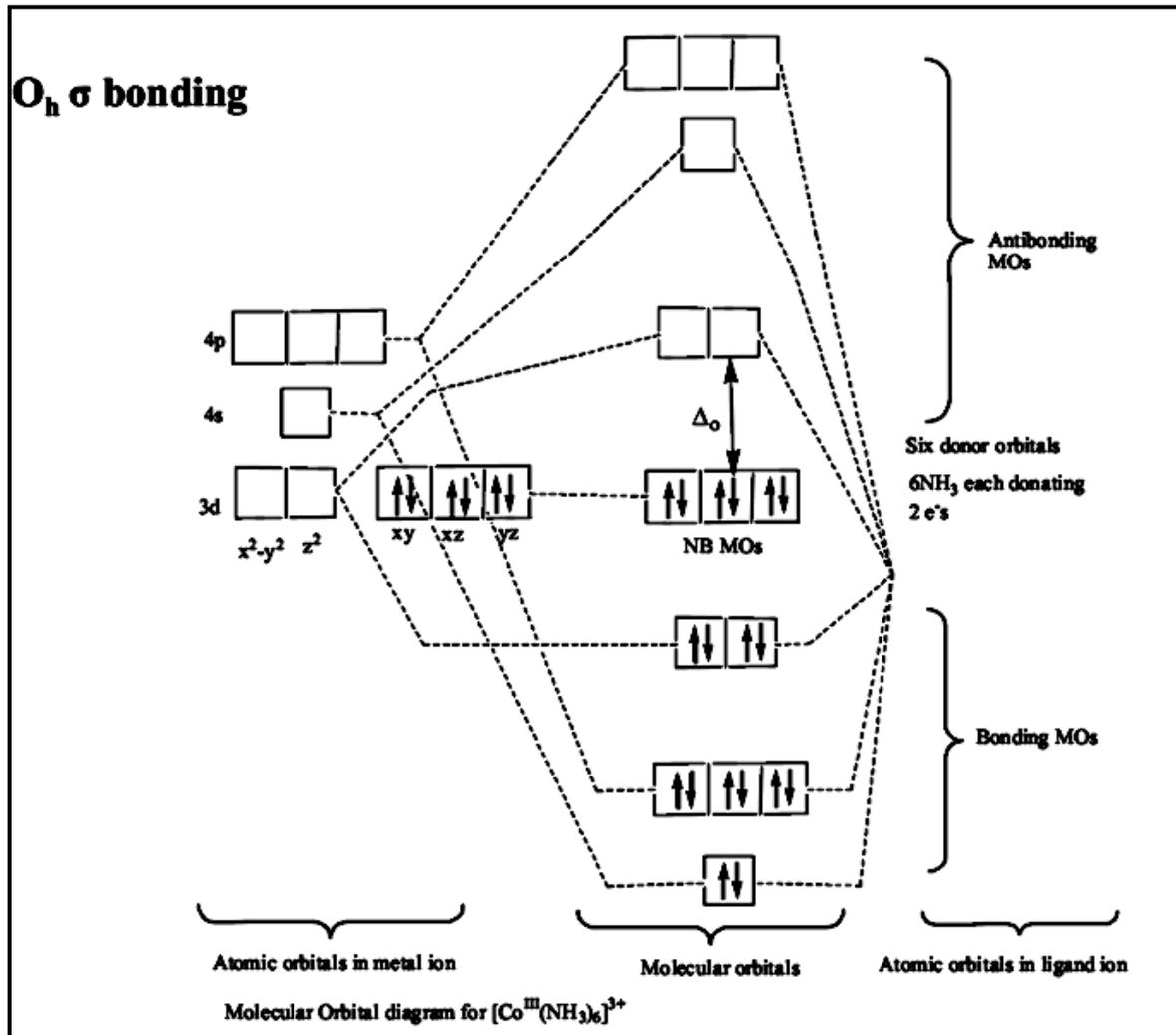
و فيما يلي أشكال الاتحاد الخطي للمدارات الذرية :



تفترض نظرية الأوربيتالات الجزيئية بصورة عامة أن للأوربيتالات الجزيئية الرابطة (bonding molecular orbital) لها طاقة أوطأ من طاقة الأوربيتالات التي أسهمت في تكوينها و المعاكسة للارتباط (antibonding) لها طاقة اعلى من طاقة الأوربيتالات التي أسهمت في تكوينها ، إما الأوربيتالات غير الاصرية لها نفس طاقة الأوربيتالات العائدة لها ، و ينتج عن ذلك ما يسمى بمخطط مستوى الطاقة (Energy level diagram) المتمثل بالشكل أدناه.

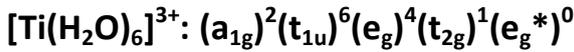
A. تملأ الأوربيتالات التآصيرية (وهي eg, t_{1u}, a_{1g}) باثني عشر إلكترون (الالكترونات الليكاندات الستة) لتكوين الأواصر سكما في المعقدات الثمانية السطوح.

B- أما الالكترونات ايون الفلز الخاصة به فتشغل الأوربيتالات غير الاصرية (t_{2g}) وإذا اقتضى الأمر يملأ الأوربيتالين (eg^*) كما في المثال التالي :



مثال: باستخدام نظرية الاوربييتال الجزيئي ، أكتب التوزيع الالكتروني لمعقد سداسي مائات التيتانيوم (III) $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. ثم أذكر لماذا يعتبر بارامغناطيسي و بنفسجي اللون .

الحل :



من فحص التركيب الالكتروني نجد أن المعقد يحتوي على الكترون واحد منفرد ؛ فيكون بارامغناطيسي . و اللون البنفسجي للمعقد نتيجة الانتقال الإلكتروني $t_{2g} \rightarrow e_g^*$ حيث أن طاقة هذا الانتقال تقع في منطقة الضوء المرئي.

مخطط الاوربييتال الجزيئي MOT للمعقدات السداسية التناسق:-

يجب معرفة انواع الليكاندات من حيث تكوين الأواصر:-

- كل الليكاندات مانحة لأصرة سكما .
- هناك ليكاندات مانحة لأصرة سكما σ فقط مثل CH_3^+ , H^- , NH_3 .
- هناك ليكاندات مانحة لأصرة سكما σ و آصرة باي π مثل الليكاندات الضعيفة (التي تمتلك الكترونات في اوربييتالات غير تاصرية وهي اوربييتالات P مثل O^{2-} , CO_3^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- , OH^- .
- هناك ليكاندات مانحة لأصرة سكما σ و مستقبل لـ π و مثالها CO , CN^- , $phen$, $bipy$ (التي تمتلك اوربييتالات جزيئية π شاغرة) .

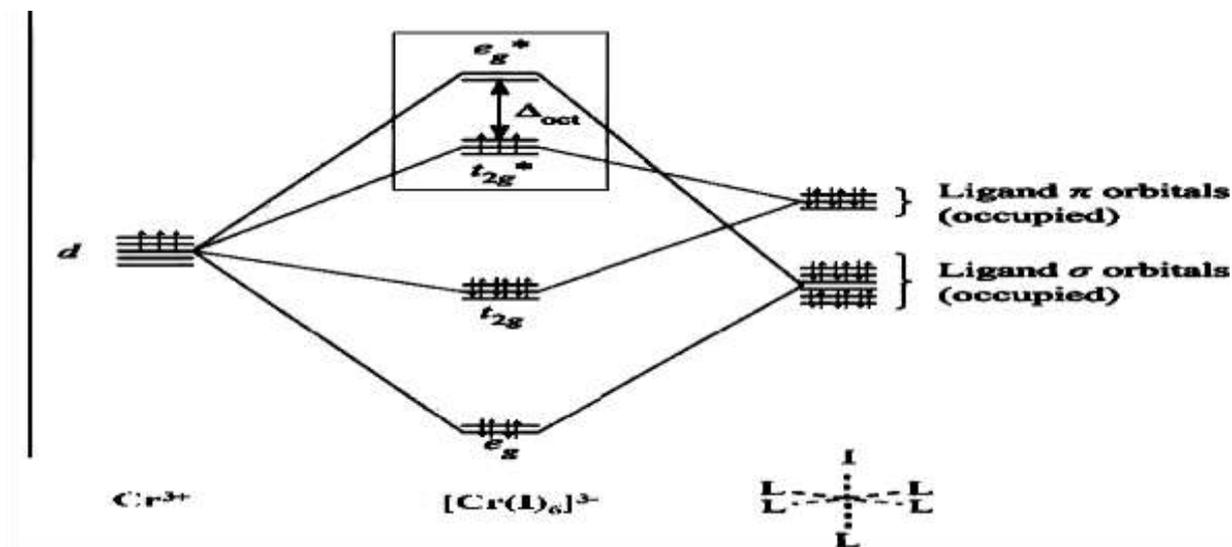
مخطط مستوى طاقة المعقد المحتوي على روابط باي π :

تتكون الرابطة باي π بين ايون الفلز و الليكاندات في معقد نتيجة التداخل بين اوربييتالات الايون الفلزي t_{2g} الثلاثة

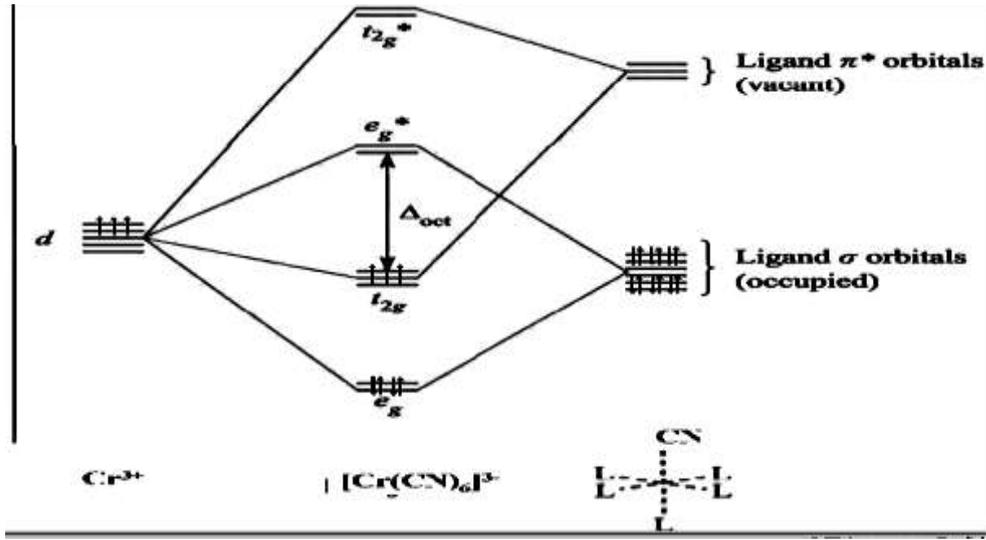
(المتجهة بفصوصها بين المحاور) و بين أحد أوربييتالات الليكاندات القادرة على تكوين روابط باي π :

- **الحالة الأولى:** تكوين روابط من النوع باي π نتيجة تداخل مدار الفلز من النوع t_{2g} مع اوربييتالات p من اوربييتالات الليكاند الممتلئة بالالكترونات. (و ينتج عنها انتقال الشحنة من النوع $p \rightarrow d_{\pi^*}$ أو $L \rightarrow M$)

و تحدث عندما تكون مدارات الليكاند ذات التماثل π ممتلئة بالالكترونات و واطئة في طاقتها و هذه تتمثل في مدارات p الممتلئة على أيونات F^- ، Cl^- و ناتج هذا التأثير يجعل Δ_0 صغيرة ، لذا فهي تعد ليكاندات ذات مجال ضعيف كما في $[CrI_6]^{3-}$ و $[MnCl_6]^{4-}$



- الحالة الثانية: تكوين روابط من النوع باي π نتيجة تداخل مدار الفلز من النوع t_{2g} مع نفس النوع من مدارات الليكاند أو مع مدارات مضادة للربط π^* من مدارات الليكاند (و ينتج عنها انتقال الشحنة من النوع $M \rightarrow L$) (أو $d\pi \rightarrow p\pi$) أو ($d\pi \rightarrow p\pi^*$). و تحدث عندما تكون مدارات الليكاند ذات التماثل π فارغة و عالية الطاقة و من أمثلتها تلك الليكاندات التي تحتوي ذرات الفوسفور و الكبريت و الزرنيخ الواهبة لالكترونات σ و تمتلك مدارات فارغة من d_{π} و سالبيتها الكهربائية ضعيفة ، أو كانت مداراتها π^* خالية من الالكترونات و يشمل هذا النوع من الليكاندات تلك التي تحتوي على روابط مضاعفة مثل CO ، CN^- و الإيثيلين فهذه تمتلك مدارات جزيئية و مضادة للربط و فارغة π^* و يكون لها طاقة أعلى من طاقات كل من مدارات الليكاندات و المدارات الفلزية . و تدعى مثل هذه الليكاندات بليكاندات مستقبلة π (π acceptor ligands) ؛ و تكون المحصلة الكلية لهذا التأثير هو زيادة قيمة Δ_0 كما في الشكل التالي $[Cr(CN)_6]^{3-}$. و هذه تسبب انفصاما كبيرا بين e_g^* ، $t_{2g}(\pi)$ في المدارات الجزيئية للمعقد، لذا فهي تعد ليكاندات ذات مجال قوي و توضع في أول السلسلة الطيفوكيميائية ، كما نلاحظ أن معقدات الكربونيلات عديمة اللون بسبب ابتعاد الامتصاص الالكتروني عن منطقة طيف الأشعة المرئية إلى منطقة طيف الأشعة فوق البنفسجية .



ويسمى هذا النوع من التآصر بالتآصر الرجوعي back bonding أو بالوهب الرجاعي back donation ، وهذا يقلل من تراكم الشحنة السالبة على الفلز مما يجعل Δ كبيرة، ويتضح ان التآصر الرجوعي CN M في المركب $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ يزيد من الصفة التساهمية للالصرة التي تربط الفلز بالليكاند وكذلك معقدات الكربونيلات $\text{M}(\text{CO})_n$.

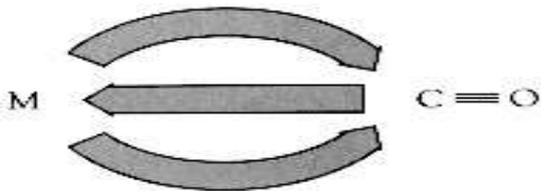


Figure 18.32 A depiction of the synergistic effect in the bonding of carbon monoxide to a low oxidation state metal ion.

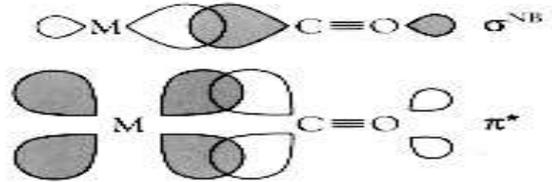
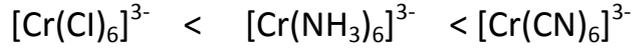


Figure 18.31 The interaction of the HOMO, σ^{NB} , and the LUMO, π^* , of carbon monoxide with the appropriate d orbitals of a transition metal ion. The filled orbitals are shaded.

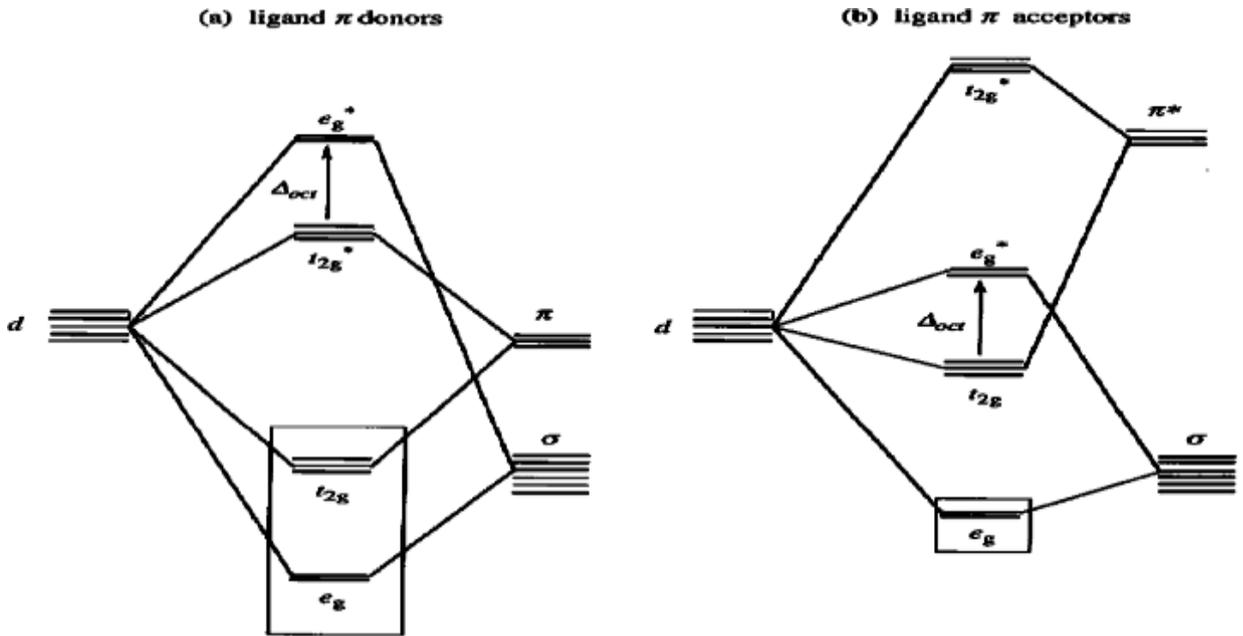
من الدراسة السابقة نجد أن تداخل الفلز مع الليكاند بروابط من النوع π تستطيع أن تفسر السلسلة الطيفوكيميائية ، حيث تستطيع تفسير قوة CO, CN^- و تواجدها في أول السلسلة و ضعف الهالوجينات و تواجدها في نهاية السلسلة ، حيث أن ترابط π قد يزيد أو يقلل من قوة المجال البلوري.

بينما يبقى H_2O و الليكاندات التي لا ترتبط بروابط من نوع باي π و تكون روابط من نوع σ فقط في منتصف السلسلة .

مثال : كيف تفسر حقيقة أزدیاد Δ_0 حسب تسلسل كتابة المركبات الآتية:



برغم الشحنة السالبة للأيون Cl^- نلاحظ Δ_0 لهذا الأيون اصغر من Δ_0 لجزيئة NH_3 وذلك بسبب تأثيرات التنافر بين الكترونات PTT لأيون Cl^- والكترونات $d\pi$ لأيون Cr^{3+} ، Δ_0 لأيون السيانيد CN^- كبيرة جداً وذلك بسبب التآصر الراجع $\text{Cr} \rightarrow \text{CN}$ ان الكثافة الالكترونية في اوربيتال $d\pi$ لأيون Cr^{3+} تنحرف نحو اوربيتال π^* النقيض التآصر في أيون CN^- وهذا التأثير يزيد من استقرارية اوربيتالات $d\pi$ فيجعل Δ_0 كبيرة.



مثال: قارن نتائج التأثير π المتبادل في معقدي $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ و $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

ان ايون السياتيد في المركب الاول يمتلك اوربيتال π شاغراً مماثل لاوربيتال الحديد الممتلئ (اوربيتال t_2g) لكنه ذو طاقة اعلى يمتلك ايون الفلوريد في المركب الثاني اوربيتالات غير تاصرية ممتلئة ذات تناظر مشابه لكنها ذات طاقة اوطأ من اوربيتالات الحديد. أرسم مخططين لمستويات الطاقة ببيان كيفية حصول هذه التأثيرات.

مثال: قارن Δ_0 لمعقدي لايون d^6 يحتوي الاول على ايون OH^- ويحتوي الثاني على جزيئة PH_3 ؟

تحتوي اوربيتالات t_2g في هذا الايون على ستة الكترونات ، المعقد الذي يحتوي على ايون OH^- يحتوي على اوربيتالات π ممتلئة ويعطي مع ايون الفلز التآصر $\pi \leftarrow \text{OH}^-$ وهذا التأثير يعمل على زيادة الكثافة الالكترونية في ايون الفلز و يقلل من استقرارية اوربيتالات t_2g فتصبح Δ_0 صغيرة.

المعقد الذي يحتوي على جزيئة PH_3 يحصل في هذه الحالة التآصر $L \rightarrow M$ الراجع وهذا التآصر يقلل من الشحنة السالبة على الفلز ويضعها في احد اوربيتالات PH_3 غير التآصرية الشاغرة وهذا التأثير يزيد من استقرارية اوربيتالات t_{2g} فتصبح Δ_0 كبيرة.

س: كيف تفسر نظرية الاوربيتال الجزيئي موقعي Cl^- و NO_2^- في السلسلة الطيفو كيميائية؟

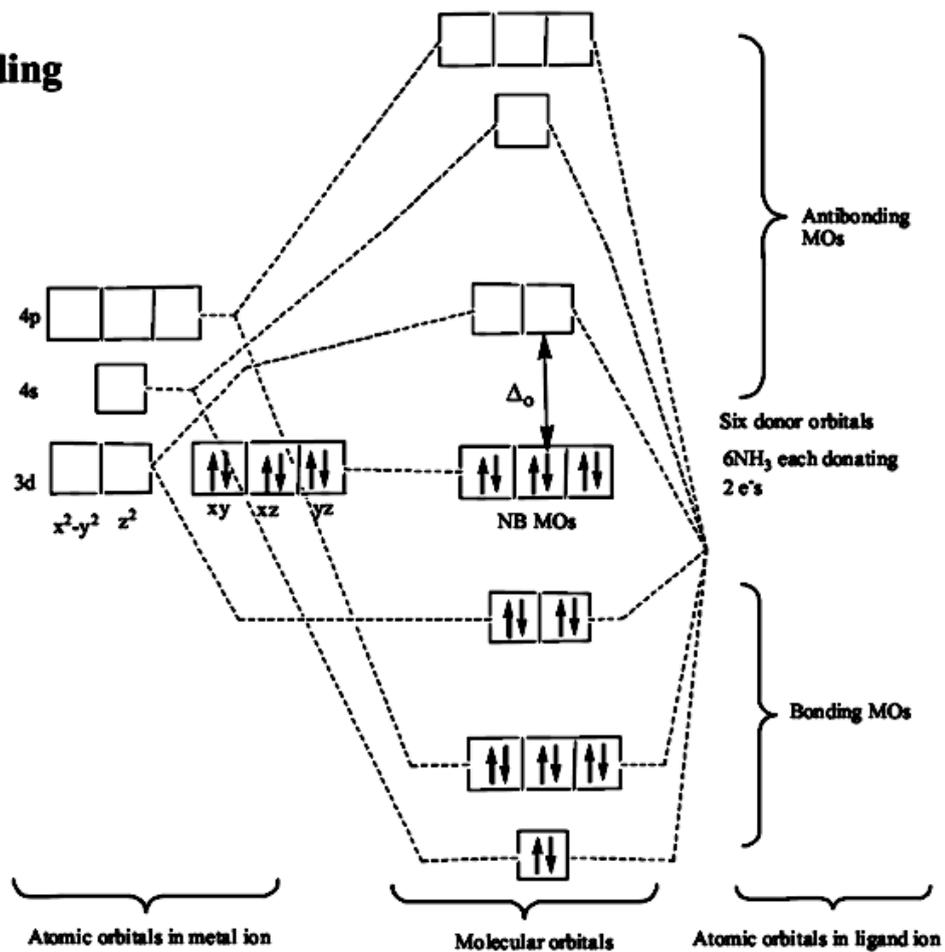
س: أرسم مخططاً لمستويات طاقة الاوربيتالات الجزيئية للمعقد $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ مبيناً أشغال الاوربيتالات؟

س: إذا علمت أن Δ_0 لمعقد $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ تساوي 10400 Cm^{-1} ماهي طاقة استقرار المجال البلوري لهذا الايون؟

س: المركب $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ذو برم عال ، لكن المركب $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ذو برم واطئ. فسر ذلك؟

س: يتخذ ايون Fe^{3+} في معقداته الشكل الثماني السطوح. أيهما أكثر استقراراً لهذا الايون مركبات البرم العالي أم مركبات البرم الواطئ؟

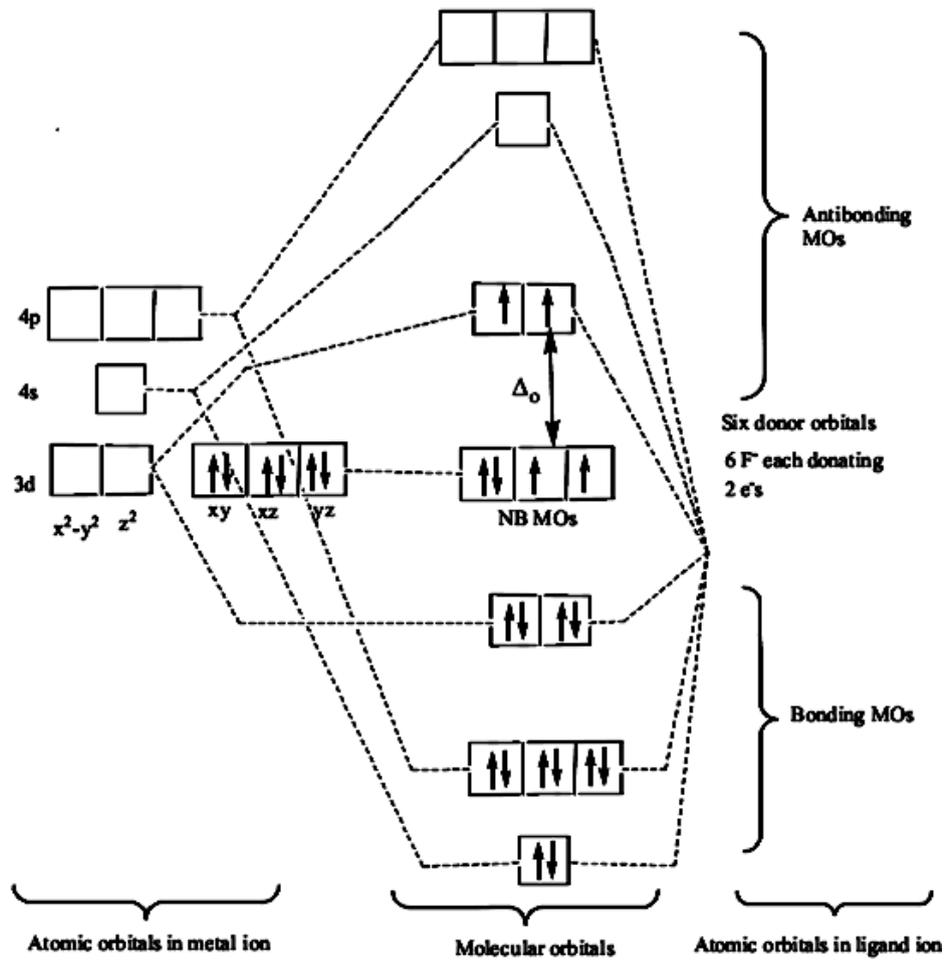
O_h σ bonding



Molecular Orbital diagram for $[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$

مخطط مستويات طاقة الاوربيتالات الجزيئية في $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

$O_h \sigma$ bonding



مخطط مستويات طاقة الاوربيبتالات الجزيئية في $[CoF_6]^{3+}$

تطبيق النظرية على معقد رباعي السطوح (tetrahedral) :

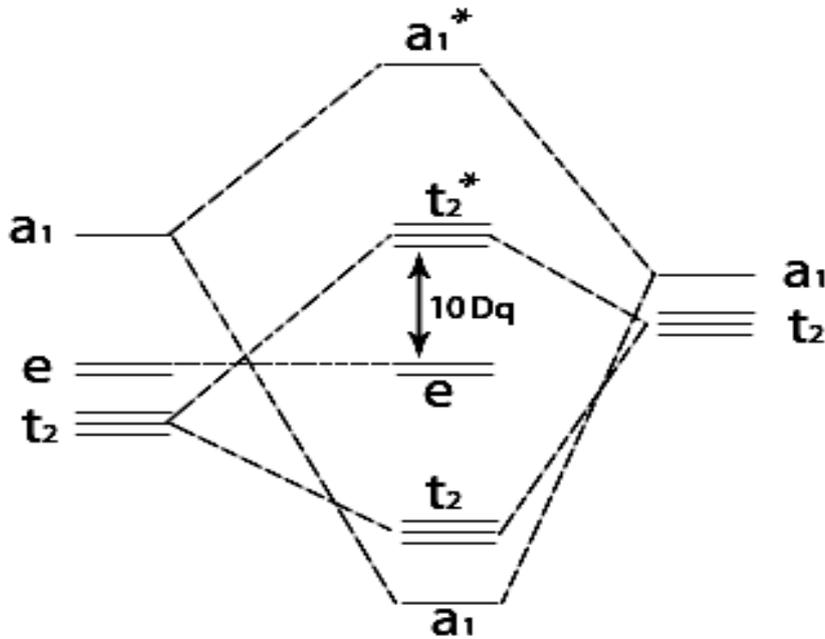
إذا اعتبرنا معقد رباعي السطوح ML_4 و افترضنا بأن ترابط σ هو المهم فقط .

نجد أن الأوربيتالات الذرية المناسبة لتكوين روابط من نوع σ كالتالي :

$$4s(a_{1g}), 3d_{x-y}, 3d_{x-z}, 3d_{y-z} (t_{2g})$$

أما الأوربيتالات $3d_z^2, 3d_{x^2-y^2} (eg)$ فهما يستعملان للتأصر π فقط .

ولرسم مخطط لاوربيتالات الجزئية المتضمن التأصر σ فقط نستعمل الاوربيتالات الفلزية أعلاه مع الاوربيتالات σ الخاصة بالليكاند كما مبين أدناه:



مخطط مستوى طاقة المعقد ML_4 الشكل الرباعي الأوجه

الملاحظات حول الشكل :

- الاوربيتالات الجزئية ذات الطاقة الاوطأ هي اوربيتالات a_{1g}, t_{2g} التي تتسع لاربعة مزدوجات الكترونية التي يهبها الليكاند .
- اوربيتالات eg هي اوربيتالات غير تأصرية .
- توضع الكترولونات d للفلز في اوربيتالات eg و t_{2g}^* وفرق الطاقة بين هذه الاوربيتالات صغير ولهذا يلاحظ تركيب البرم العالي لأغلب المعقدات الرباعية السطوح .

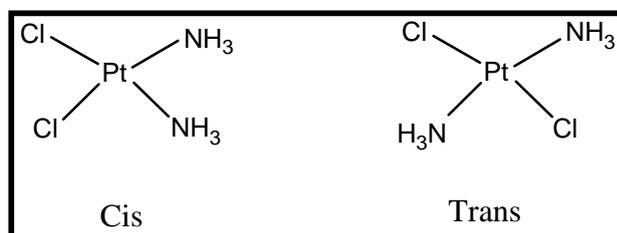
التشابه الجزيئي في المركبات التناسقية:

Isomerism in metal complexes

عندما تحتوي المركبات على الصيغة الكيميائية الجزيئية نفسها و تختلف في التوزيع الإلكتروني أو التوجه الفراغي في الفضاء، تعرف بالتشابه الجزيئي (Isomerism). وتعطي المعقدات الفلزية أنواعا مختلفة من الايزومرية ، ويمكن تقسيم الإعداد الكبيرة للايزومرات إلى صنفين واسعين:

1- التشابه الهندسي أو التشابه الفراغي: Geometrical Isomerisation or Stereoisomerism

تستطيع الليكاندات في المعقدات الفلزية أن تحتل مواقع مختلفة حول الذرة المركزية و يمكن إن تقع الليكاندات المعينة بشكل متجاور (cis-) أو يقابل أحدها الآخر (trans-)، و لا تستطيع المعقدات ذات الإعداد التناسقية 2,3 وكذلك المعقدات رباعية السطوح أن تعطي هذا النوع من الايزومرية إذ تكون جميع المواقع التناسقية في هذه الأنظمة متجاورة . الايزومرية (cis-trans) يكون شائعاً في معقدات المربع المستوي و ثماني السطوح ، و تعتبر معقدات البلاطين (II) أحسن الأمثلة المعروفة للمعقدات التي لها تركيب المربع المستوي *square planar* ، فيمكن تحضير شبيهين هندسيين للمترابك $[Pt(NH_3)Cl_2]$.



يحضر الشبيه المجاور *cis* بتفاعل K_2PtCl_4 مع محلول الأمونيا المائي: NH_4OH $k_2[PtCl_4]^+$ ويكون للمعقد عزم قطبي.

و يحضر الشبيه المتعاكس أو المضاد *trans* بإضافة HCl إلى أيون $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ و لا يكون للمعقد عزم قطبي نظرا لوجود مركز تماثل.

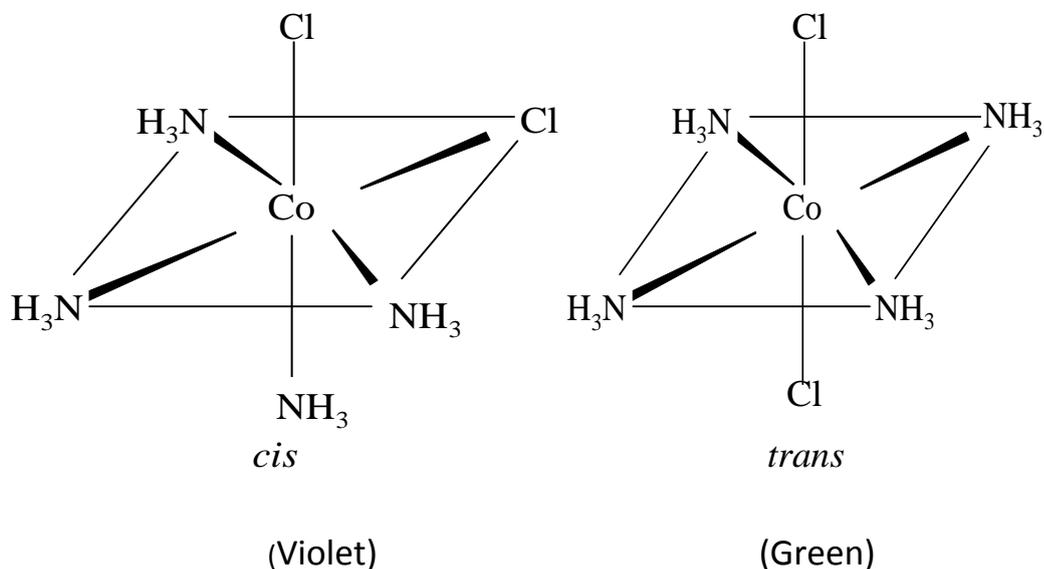
و بذلك نستطيع التمييز بين النوعين سيز و ترانس بقياس العزم القطبي لكل منهما ، وأيضا من خلال استخدام حيود الأشعة السينية.

ولقد وجدت الايزومرية الهندسية أيضا في الأنظمة المربعة المستوية التي تحتوي على ليكاندات ثنائية السن غير

المتماثلة $[M(AB)_2]$ (unsymmetric bidentate ligands) ومن الأمثلة على ذلك ايون الكلايسينات (ion

(glycinate

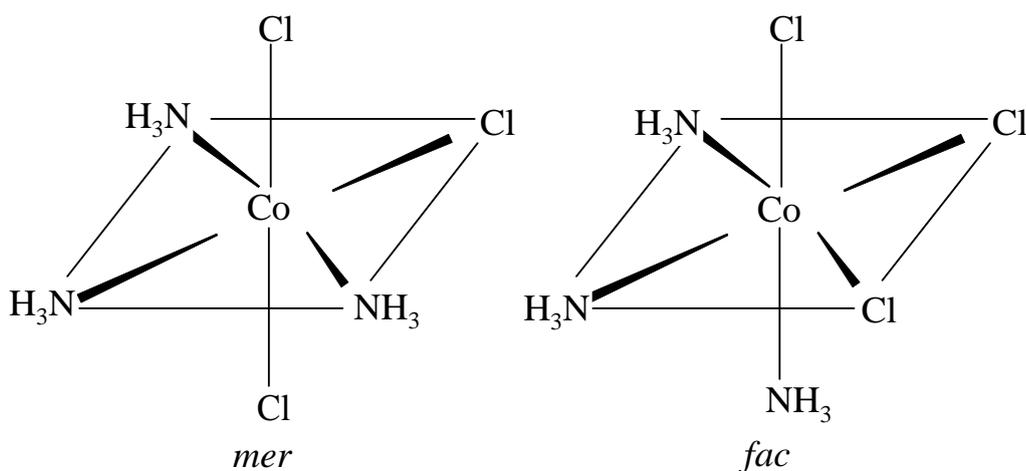
- وبالطريقة نفسها فإن المعقدات ثنائية الاستبدال ثمانية الأوجه octahedral تتواجد في صورة المجاور *cis* و المتقابل *trans* مثال: المعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ له الشبهيين الهندسيين التاليين .



ولقد تم تحضير و تشخيص خواص مئات المركبات الايزومرية من أنواع $[\text{M}(\text{AA})_2\text{XY}]$, $[\text{MA}_4\text{YX}]$, $[\text{M}(\text{AA})_2\text{X}_2]$, $[\text{MA}_4\text{X}_2]$

حيث : $\text{M}=\text{Co}(\text{III}),\text{Cr}(\text{III}),\text{Rh}(\text{III}),\text{Ir}(\text{III}),\text{Pt}(\text{IV}),\text{Ru}(\text{II}),\text{Os}(\text{II})$

ومعروف أيضاً عدد من الايزومرات من نوع $[\text{MA}_3\text{X}_3]$ وفي هذا النوع من المركبات تعطي ايزومرين هندسيين فقط، كما في المعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$



(cis)محوريا- (*meridional*) *mer*

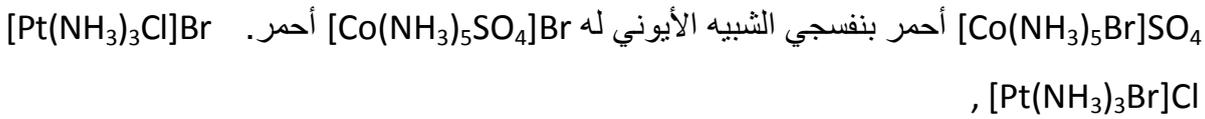
(trans)وجهيا (*facial*) *fac*

2- الايزومرية الموقعية Position isomers او الايزومرات التركيبية structural isomers

-: وهي ايزومرات لها نفس مجاميع الذرات و لكن ترتيب الأواصر فيها مختلف فمثلاً صيغة C_2H_6O تمثل ايزومرين من هذا النوع وهما الكحول الايثيلي CH_3CH_2OH و الايثر الميثيلي CH_3-O-CH_3 .

• التشابه التأييني: - Ionization isomerism

ينتج عند إذابة معقد ما، و يظهر نتيجة لتبادل الليكاندات بين أيون يشغل احد الليكاندات داخل الايون المعقد و الأيونات خارجه، فيكون له نفس الصيغة الجزيئية. مثال:



وايزومرات التأيين للمركب $[Co(en)_2(NO_2)Cl]SCN$, $[Co(en)_2(NO_2)(SCN)]Cl$, $[Co(en)_2(SCN)Cl]NO_2$

• التشابه التميهي: - Hydrated isomerism

هذا التشابه حالة خاصة من تشابه التأيين ، وفي هذا النوع يتم التبادل الداخلي للمذيب (وهو الماء عادةً) بين المعقد و بقية المركب مثال:



• التشابه الارتباطي: - Linkage isomerism

تحتوي بعض الليكاندات على أكثر من ذرة يمكن لها أن تشارك بزواج من الإلكترونات، مثال: أيون NO_2^- ، إذ أن كلا من ذرة النيتروجين و الأوكسجين يمكن لها أن تشارك بزواج من الإلكترونات. فإذا ارتبطت من خلال ذرة النيتروجين فيسمى نايترو nitro أو أن ترتبط من خلال ذرة الأوكسجين فيسمى نايترينو nitrite ، كما في شبيهي المعقد النايترو $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ لارتباطه من خلال ذرة النيتروجين (حيث تهب للذرة المركزية زوج الإلكترونات من خلال ذرة النيتروجين). و المعقد النايترينو $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$ لارتباطه من خلال ذرة الأوكسجين (حيث تهب للذرة المركزية زوج الإلكترونات من خلال ذرة الأوكسجين). و يمكن توقع هذا النوع من الايزومرية مع ليكاندات أخرى، مثل SCN^- حيث يرتبط من خلال ذرة الكبريت فيسمى ثايوسياناتو thiocyanato أو من خلال ذرة النيتروجين فيسمى ايزوثايوسياناتو isothiocyanato .

• **تشابه التناسق: - Coordination isomerism**

- عندما يكون كل من الأيون السالب و الموجب في مركب أيوني أيونا معقدا، يمكن لأي ليكاند أن يرتبط بذرة الفلز في الأيون السالب أو في الأيون الموجب، و بذلك توجد للمركب ذي الصيغة الواحدة عدة احتمالات يطلق عليها أشباه التناسق، مثال:



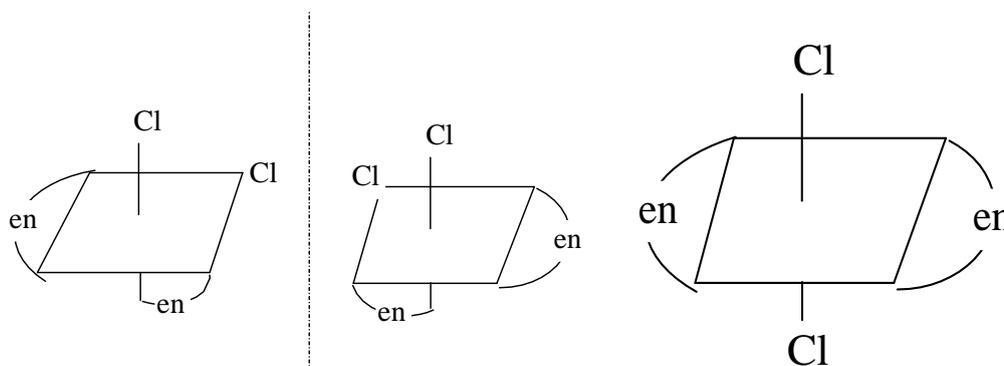
• **التشابه البصري: optical isomerism**

- اكتشفت ظاهرة التشابه البصري لأول مرة في المركبات العضوية عندما تكون ذرة الكربون مرتبطة بأربع مجاميع مختلفة.

و ثبت تواجده في الجزيئات اللاعضوية أيضا. و يظهر في حالة عدم تماثل الجزيء، فإنه لا يمكن تطابقه على صورته في المرآة، نظرا لعدم احتوائه على مركز تماثل و ليس له مستوى أو محور تماثل. فالشبيهان البصريان يختلفوا في الخواص الفيزيائية و في الأطياف فقط. و تسمى الصورتان و اللتان لهما التماثل نفسه الذي يظهر بواسطة اليد اليمنى و اليسرى بزواج اينانتوموروفي Enantimorphic و الصورتان متشاكلتان ضوئيتان.

و هو عبارة عن جزيئيتين أحدهما صورة مرآة للثانية و لا تنطبق الواحدة على الأخرى. و نظرا لعدم تطابقهما فهما غير متمثلتين رغم كون أطوال جميع الروابط و مقادير جميع الزوايا في أحدهما مطابقا لما في الثانية. يدخلان في التفاعلات الكيميائية بأسلوب واحد و يختلفان فقط في اتجاه دوران مستوى الضوء المستقطب حيث تدير أحدهما المستوى باتجاه اليمين بمقدار معين و الثانية تدير المستوى بنفس المقدار و لكن باتجاه اليسار، و يطلق على الأول اسم الشبيه اليميني (d) dextro و الثاني اسم الشبيه اليساري (l) leavo .

يظهر المعقد $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ إشكال (cis – trans)، و يكون النوع ترانس غير نشط ضوئيا لأنه جزئ متمثل، و يكون النوع (cis) نشط ضوئيا و يتواجد في صورة (d,l) كما في الشكل التالي:



(l) cis-structure (d)

Trans-structure

المراجع:

١- كتاب اساسيات الكيمياء غير العضوية

٢- كتاب الكيمياء التناسقية

