

**Part(1):Introduction of Coordination Chemistry:- مقدمة إلى الكيمياء التناسقية****Coordination or Complexes Compounds****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 .

**Transition Elements:- الفلزات الانتقالية**

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 لانشيوم 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

## الشكل الإلكتروني للعناصر الانتقالية :- Electronic Of Transition Elements Configuration -

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 Zn Sc 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  $(3d^54s^1)$  فيتم 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	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$		1
Ti	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$		2
V	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$		3
Cr	$\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$		6
Mn	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$		5
Fe	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$		4
Co	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$		3
Ni	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$		2
Cu	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$		1
Zn	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$		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 التآصر الكيميائي و استقرار حالات التأكسد يعتمد على عوامل عديدة منها التركيب الإلكتروني، نوع التآصر 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	
	+4	+4	+4	+4	+4		+4		
		+5	+5	+5	+5				
			+6	+6	+6				
				+7					

loss of ns e-

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

ونلاحظ ظهور اتجاه معين خلال الدورة للعناصر الانتقالية :-

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

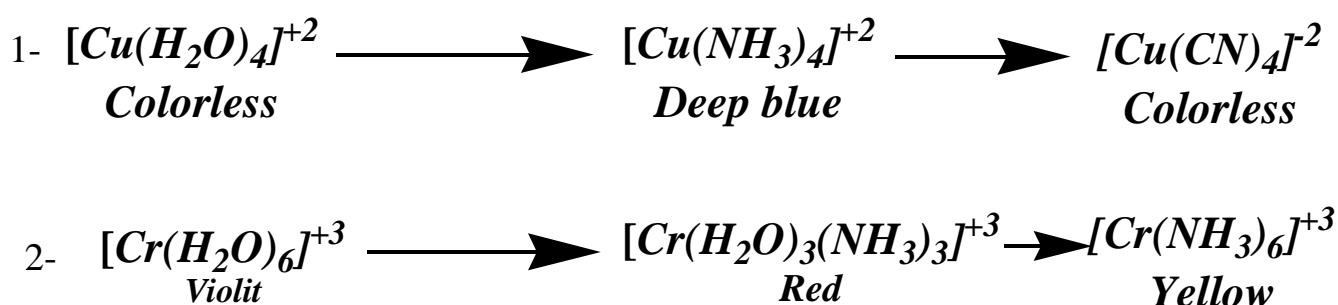
## ☒ تكوين أيونات ومركبات ملونة :

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 مختلفة عند اصطدامه بالمادة ، وتتبدل ألوان المركبات المعقدة بتبدل حالة التأكسد للفلز بما ينسجم وتغير عدد إلكترونات d و الجدول يبين التبدلات اللونية المعتمدة على حالة تأكسد الفلز .

Oxidation state Elements	+2	+3	+4	+5	+6	+7
V	$V^{+2}$	$V^{+3}$	$VO^{+2}$	$VO^{2+}$		
	Violet	Yellow	blue	yellow		

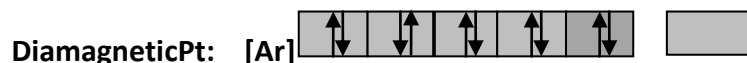
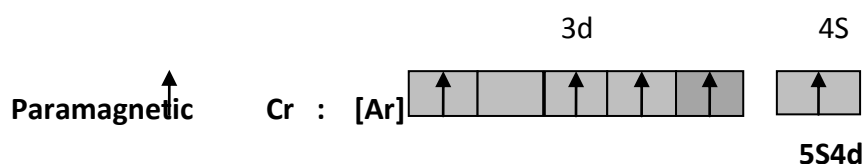
Cr	Cr <sup>+2</sup>	Cr <sup>+3</sup>			CrO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
	Blue	green			yellow
Mn	Mn <sup>+2</sup>	Mn <sup>+3</sup>		MnO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
	Pink	red		blue	green
Fe	Fe <sup>+2</sup>	Fe <sup>+3</sup>			
	green	purple			

وعند دراسة المعقدات بصورة موسعة سنرى أن أستبدل إحدى الليكاندات في مركب معقد بليكاند آخر أقوى مجالاً يؤدي الى زيادة فاصل الطاقة بين أوربتالات d المنحلة وبهذا ينحرف الضوء الممتص من منطقة إلى أخرى وهو سبب اختلاف ألوان معقدات الفلزات بحالة تأكسد معينة كما في التفاعلات التالية :



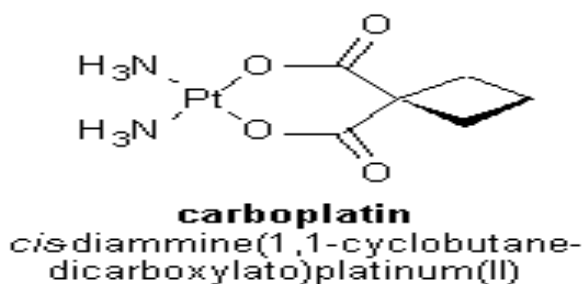
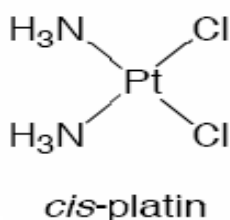
☒ الصفات المغناطيسية للعناصر الانتقالية:-

الشرح التفصيلي لهذه الصفات سيذكر في محاضرات متقدمة ، ولكن بصورة مبسطة تصنف المواد إلبارا مغناطيسية وهي المواد التي تنجذب نحو المجال المغناطيسي وسبب ذلك هو امتلاك هذه المواد إلكترونات منفردة حيث تعمل هذه الإلكترونات بمثابة مغناط صغيرة ،بالإضافة إلى المواد الدايا مغناطيسية التي تكون جميع إلكتروناتها مزدوجة كما في الأمثلة أدناه.



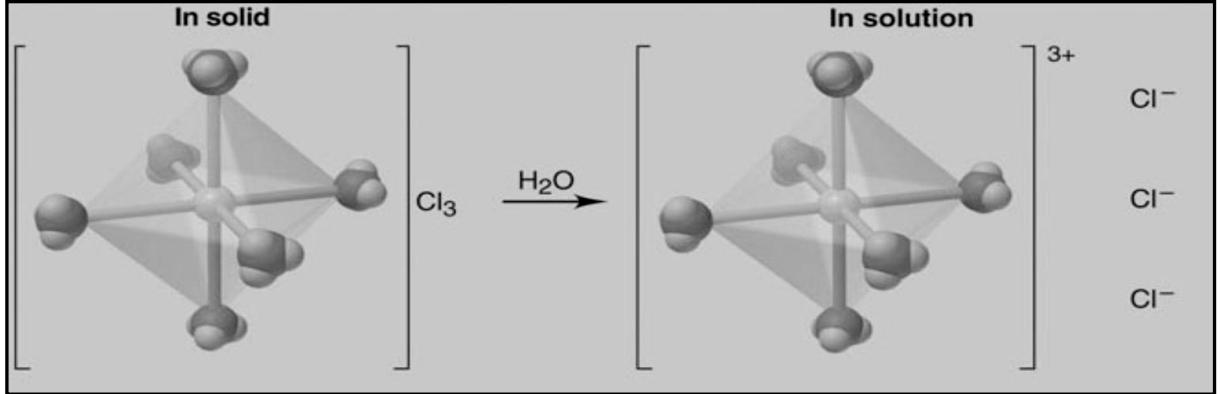
☒ تكوين المركبات المعقدة :-تكون الفلزات الانتقالية مركبات معقدة ذات خصائص طيفية و مغناطيسية مهمة وكثير من هذه المركبات مكونة ضرورية في الأنظمة البيولوجية (الهيموكلوبين (معقد الحديد Fe) ، والمركبات مضادات مرض السرطان،(carboplatin) (cisplatin) كما مبين أدناه:

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) وليست مركبات معقدة. لذا يجب معرفة المركبات المعقدة لكي يتسنى لنا دراستها وتمييزها بالشكل الصحيح.

المركب التناسقي Coordination Compound هو مركب مستقر لايعطي كافة الأيونات المكونة له عند ذوبانه في الماء، فمثلاً معقد  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  عند ذوبانه لا يعطي أيون  $Co(III)$  المجرد و جزيئات الامونيا ولكنه يعطي الايون المعقد  $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ .



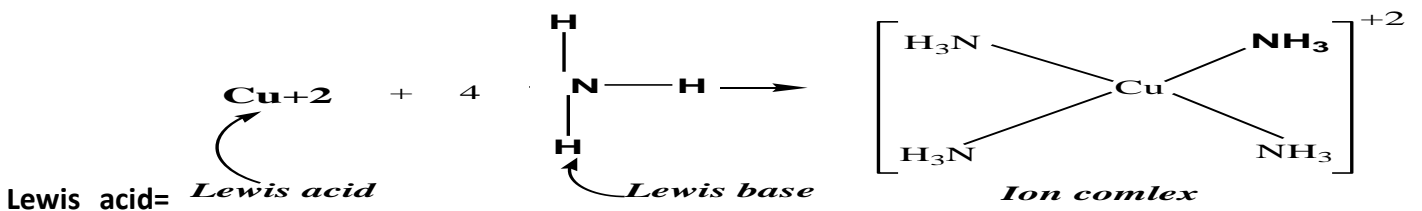
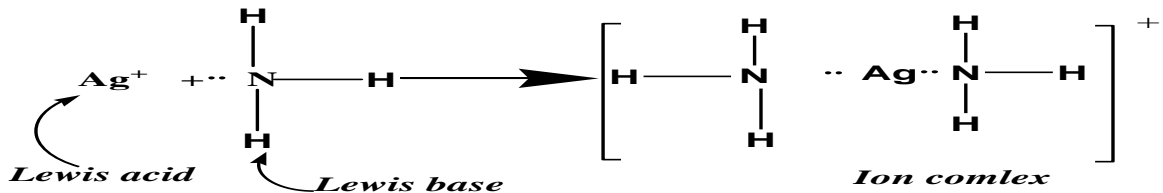
واستناداً إلى نظرية لوري Lowry يمكن للآصرة التناسقية (وبالتالي المركب المعقد) أن تتكون بين أي ذرة أو أيون يستطيع يتقبل زوجاً من الإلكترونات (acceptor) والذي يعد حامضاً حسب مفهوم لويس (Lewis Acid)، وأية ذرة أو أيون يستطيع أن يوفر هذا الزوج الإلكتروني (donor) والذي يعد قاعدة لويس (Lewis Base) (الليكاندات) وهي الجزيئات أو الأيونات الحبيطة بأيون الفلز المركزي والتي قد تمثل جزيئه متعادلة مثل  $CO, H_2O, NH_3$  أو جزءاً من أيون مثل  $Cl^-, CO_3^{2-}, NH_2CH_2COO^-$ . واستناداً إلى حاصل مجموع الشحنات للمركب المعقد فإن المعقد الناتج قد يكون

- أيوناً موجباً (معقد كاتيوني cationic complex) مثل  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ .

- أيوناً سالباً (معقد أنيوني anionic complex) مثل  $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ .

- معقد غير الكتروليتي أي غير مشحون (يحمل الشحنة صفر) مثل  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ .

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



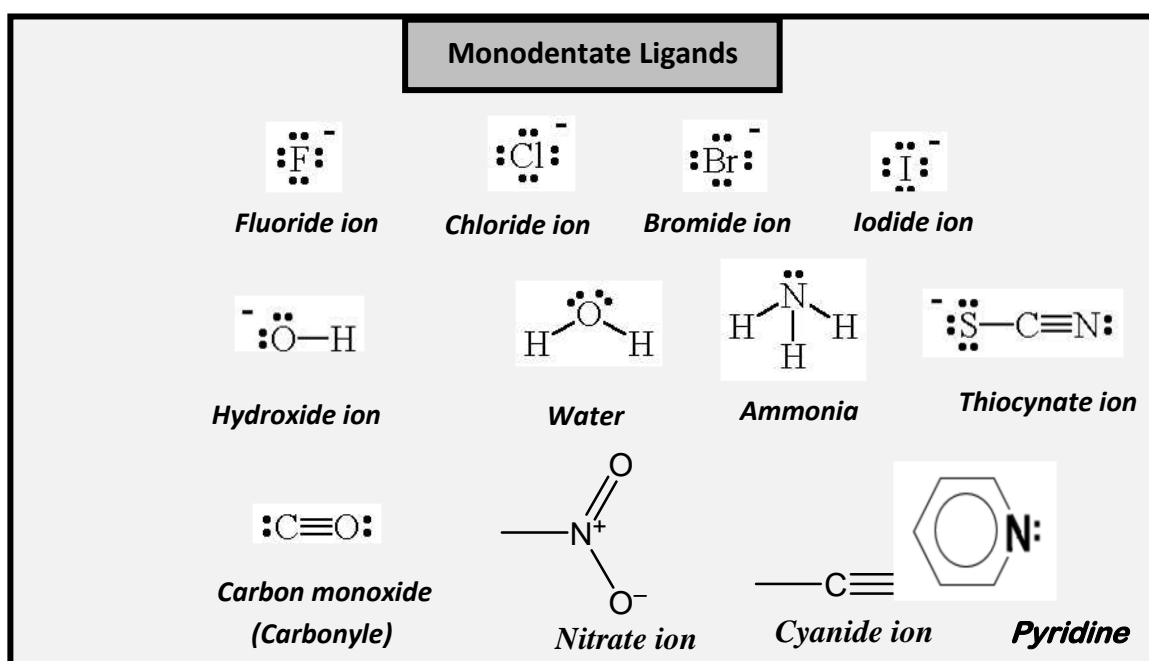
metal = center of coordination.

Lewis base = ligand \ molecules or ions covalently bonded to metal in complex.  
وتصنف الليكاندات كقواعد لويس لأنها تشترك مع ذرات الفلزات بالمزدوجات الألكترونية لذلك سوف نتناول موضوع الليكاندات بشيء من التفصيل .

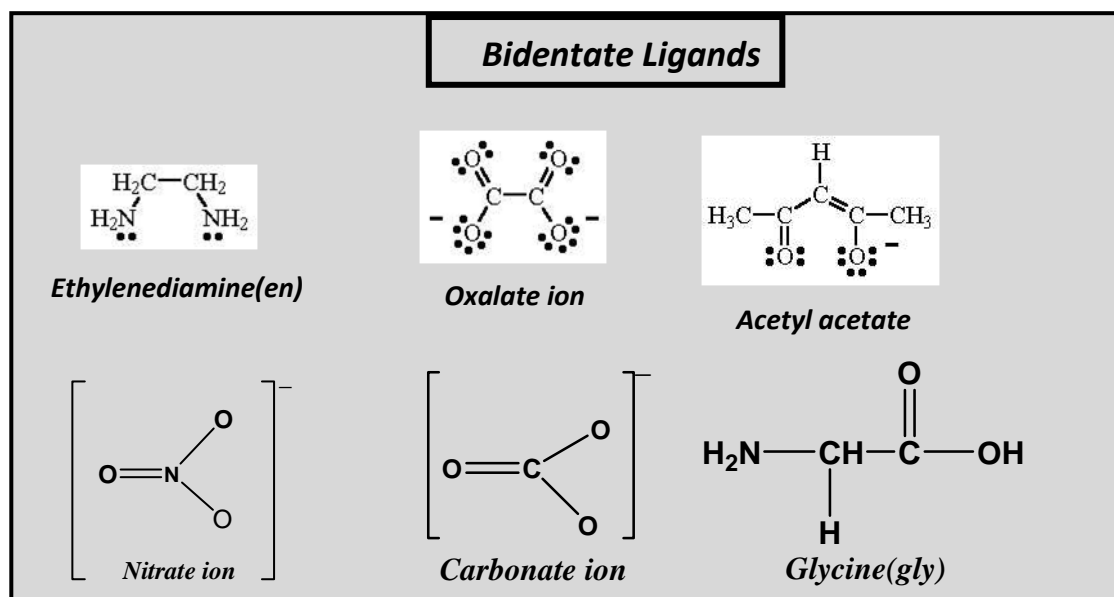
### Type of Ligands

### - أنواع الليكاندات :-

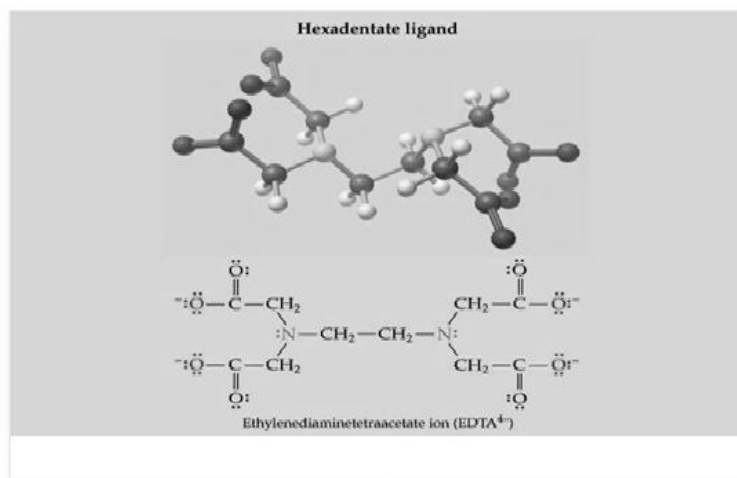
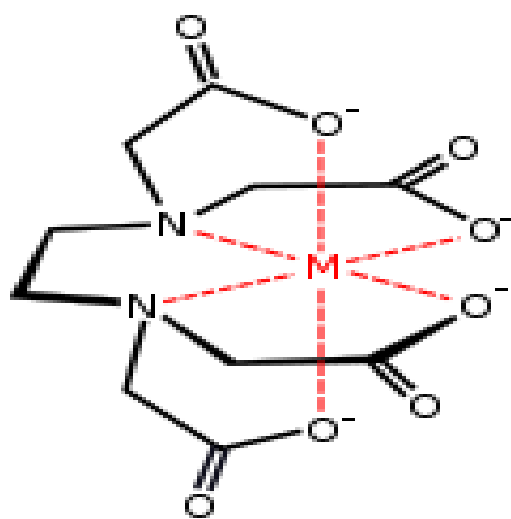
يمكن تعريف الليكاند بأنه أي ذرة أو أيون أو جزيء يستطيع أن يلعب دور المانح في تكوين آصر تناسقية واحدة أو أكثر ، وتقدم أغلب الليكاندات زوجاً الكترونياً قابلاً للارتباط بأصرة سكما مع الذرة المركزية ، وهناك بعض الليكاندات التي تستخدم الكترونات  $\pi$  في الارتباط مثل  $C_2H_4$  و  $C_6H_6$  وتسمى الليكاندات 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 ليكاندات ثنائية السن (Bidentate ligands) كما في الأمثلة التالية :



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

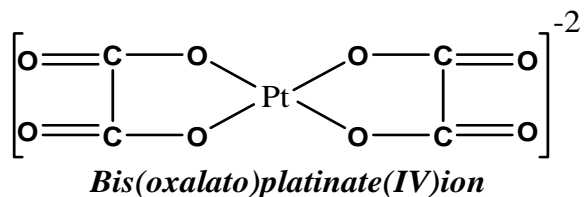
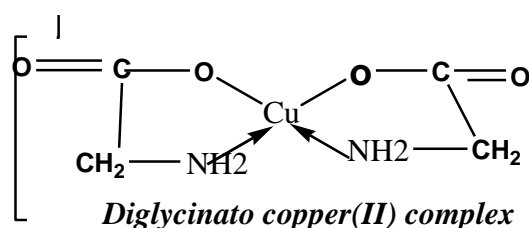
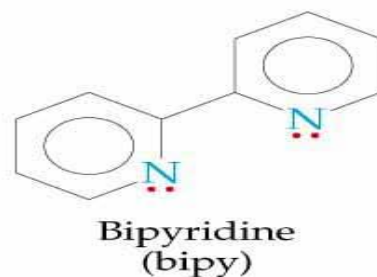
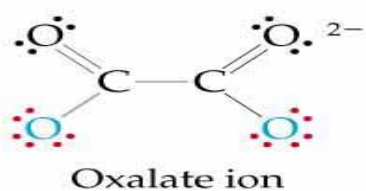


EDTA(Ethylenediamine tetraacetic acid) bounded  $Co^{+3}$  by six donors in  $[CoEDTA]$

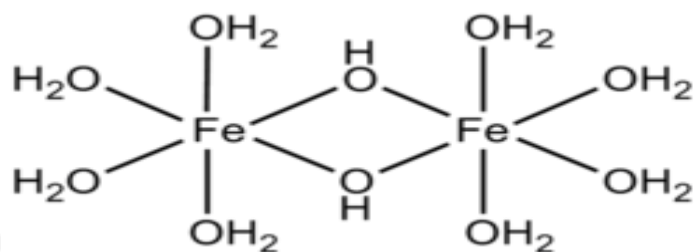
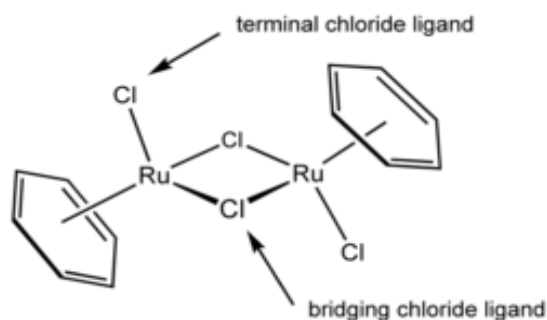
فالذرات الستة القادرة على الارتباط التناسقي التي يتضمنها الليكاند ترتبط بشدة بأيونات الفلزات ،لذلك نجد إن لهذا الليكاند استعمالات كثيرة ومهمة جداً.

-أما الليكاندات الكلتيية (**Chelating ligands**) فهي الليكاندات 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 ( $-COOH$  ,  $-SO_3H$  ,  $-NHO$ ) ، بحيث ترتبط في موقعين أو أكثر في آن واحد مع

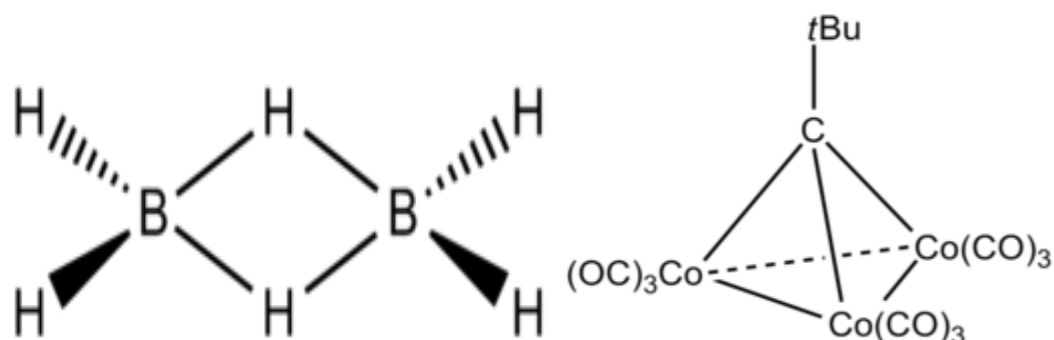
نفس الأيون الفلزي مكونة حلقة أو أكثر ، كما تعد الليكاندات الثنائية ابسط وأشهر الليكاندات الكيليتية كما في الأمثلة التالية :



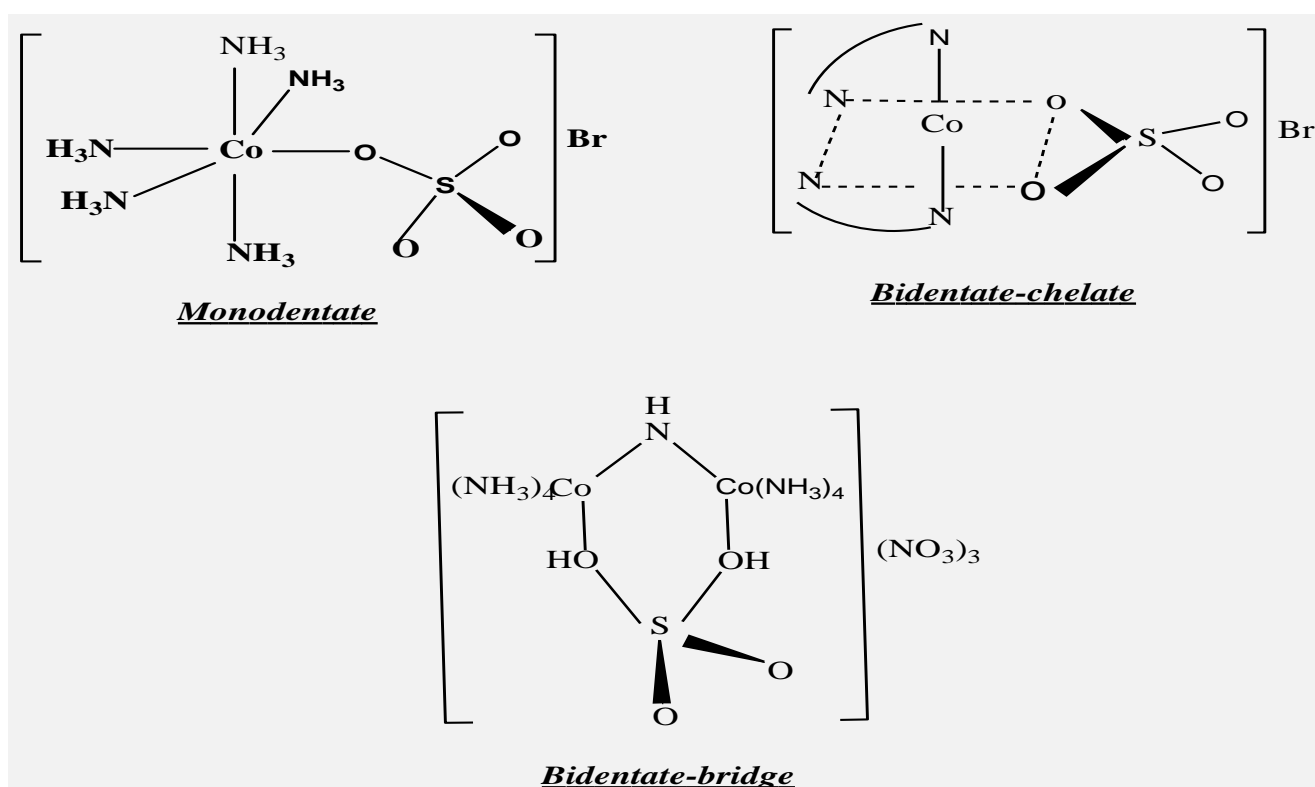
-ولابد من الإشارة الى بعض اليكاندات التي يمكن أن تشغل في نفس التركيب مواقع تناسقية في ذرتين مركزيتين وربما في ثلاث ذرات ، أي يمكنها أن تقوم بدور الجسر لتعطي مركبات معقدة متعددة المركز ، وليكاندات كهذه تسمى بالليكاندات الجسرية (Bridge ligands)، وفي كثير من الحالات يكون الليكاند الجسري أحادي السن مثل الهاليدات ، والليكاندات الحاوية على ذرة واحدة مانحة مثل  $\text{OH}^-$  و  $\text{NH}_2^-$  كما في الأمثلة التالية:







أما الليكاندات التي تحتوي على أكثر من ذرة مانحة فتقوم 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 والصرفة (International Union of Pure and Applied Chemistry) (يكتب بالحروف الأولى IUPAC) اعتمدت مجموعة من القواعد لتسمية المركبات المعقدة وفيمايلي تلخيص لهذه القواعد:

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



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

### 3- تسمية الليكاندات :

- تسمى الليكاندات السالبة أولاً ثم المتعادلة ويليهما الليكاندات الموجبة .
- تسمى الليكاندات السالبة حسب تسلسل الحروف الأبجدية وكذلك الحال بالنسبة الى الليكاندات المتعادلة و الموجبة
- الليكاندات 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 الليكاندات 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 ليكاند بكلمة aqua ويشار للأمونيا بكلمة ammine.

• تستعمل أدوات السبق (ثنائي di ، ثلاثي tri ، رباعي tetra ، خماسي penta ، سداسي hexa ، .... الخ) قبل

أسماء الليكاندات البسيطة مثل برومو ، نيترو و هيدروكسو ، في حين تستخدم الأدوات ( bis ، tris

، tetrakis.... الخ ) قبل أسماء الليكاندات المعقدة مثل اثيلين ثنائي أمين (en) و اثيلين ثنائي أمين رباعي

حامض أخليك (EDTA) وخاصة عند احتواء أسماء الليكاندات الأدوات. 1. mono- 2. di- 3. tri- 4. tetra- 5.

6. penta- 7. septa- 8. octa- 9. nona- 10. deca-

oxalato aluminate(III)

• Dichloro bis (ethylene diamine)Cobalt(III)sulphate.  $[Co(en)_2Cl_2]_2SO_4$  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 اسم الفلز المركزي دون تغيير

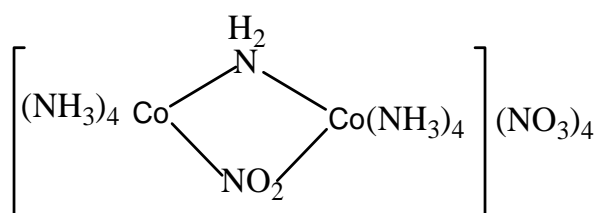
•  $Ca_2[Fe(CN)_6]$  Calcium hexa cyano ferrate(II).

•  $[Fe(H_2O)_6]SO_4$  hexaaqua iron(II) Sulphate.  $[Ni(DMG)_2]$  Bis(dimethyl glyoximato)nickel(II).

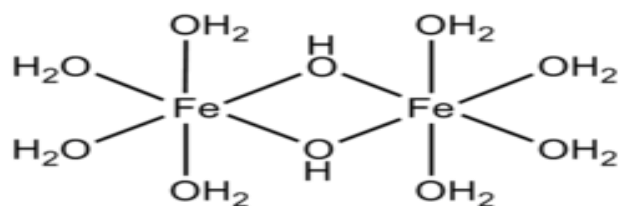
•  $[Cu(acac)_2]$  bis.(acetyl acetonato)Copper(II).

• للمجاميع الجسرية ( التي تربط ذرتي فلز أو أكثر ) يستخدم الحرف الإغريقي ميو  $\mu$  - قبل أسم المجموعة

وتكرر كتابة هذا الحرف قبل اسم مجموعة جسريه مختلفة يحويها المركب .



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

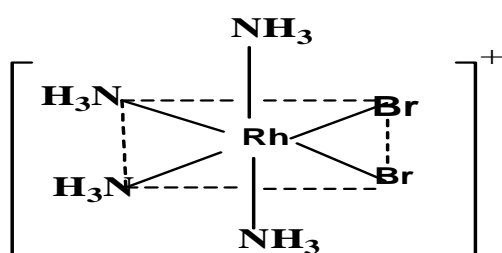
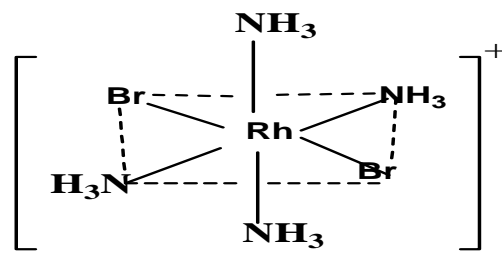


.Octaaqua-μ-dihydroxo diiron(III) sulphate

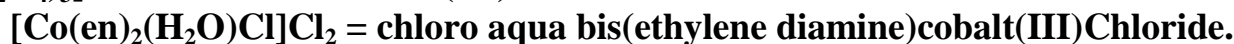
- عندما يكون لليكاند أكثر من جانب الارتباط فليبيان جانب الارتباط يكتب رمز العنصر المرتبط مباشرة بعد اسم المجموعة المرتبط مباشرة بعد اسم المجموعة مثلاً.



- 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*


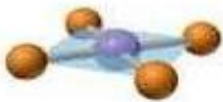
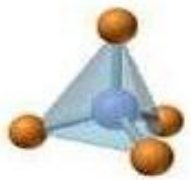
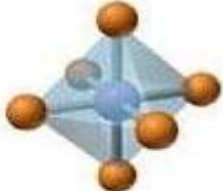
أمثلة لتسمية المعقدات



**(Coordination Number)** : الأعداد التناسقية : ☒

من احدى ميزات المركبات التناسقية هو عدد الليكاندات المرتبطة بالذرة المركزية ، وعرف هذا العدد حسب نظرية فرنر بالتكافؤ الثانوي للذرة المركزية وفي الاصطلاحات الحديثة يسمى هذا العدد بالتناسقي وتتراوح قيم الأعداد التناسقية من 2 إلى 12 وقد تمت ملاحظة هذه الأعداد في المركبات التناسقية وتحدد قيمة العدد التناسقي حسب طبيعة الأيون الفلزي ، وحالة تأكسده وفيما يلي أكثر الأعداد التناسقية شيوعاً مع بعض الأمثلة للمعقدات التناسقية.

**Table : Coordination Numbers and Shapes of some**

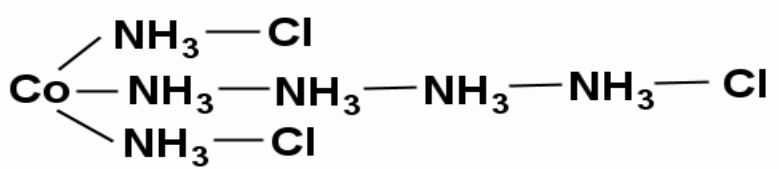
Coordination N.	Shape	Examples
2	Linear	 [CuCl <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> , [Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , [AuCl <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
4	Square planar	 [Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> , [PdCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> , [Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> , [Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>
4	Tetrahedral	 [Cu(CN) <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup> , [Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> , [CdCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> , [MnCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
6	Octahedral	 [Ti(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> , [V(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> , [Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , [Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> , [FeCl <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> , [Co(en) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>

**النظريات والفرضيات في تفسير المركب التناسقي :- (Part2)**

لقد كان من الضروري وجود نظرية مناسبة لتفسير كل الحقائق العملية ولهذا فقد طرحت عدة فرضيات و نظريات وسوف نناقش تلك التي استخدمت بشكل واسع .

**❖ نظرية السلسلة :- (Chain Theory)**

تأثر الكيميائيون بشكل واضح بمفهوم وجود أربعة أواصر للكربون وتكوين السلاسل كربون- كربون في المركبات العضوية لذلك قُدمت هذه النظرية في تفسير وجود المعقدات الفلزية ، ونظراً للاعتقاد السائد في ذلك الوقت عن وجود نوع واحد من التكافؤ فلقد أقترح بلومستراند ويورجنسن وجود ثلاث أواصر للكوبلت الثلاثي (Co(III) في معقداته باستخدام البنية التسلسلية (Chain St.) في تفسير وجود جزيئات الأمونيا الست CoCl<sub>3</sub>.6NH<sub>3</sub> كما مبين أدناه :

Compound	Chain Structure	Number of Cl precipices ions
CoCl <sub>3</sub> .6NH <sub>3</sub>		3

$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$		2
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$		1
$\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$		0

فلقد وجد أن أيونات الكلوريد  $\text{Cl}^-$  الغير متصلة اتصالاً مباشراً بالذرة المركزية تترسب بشكل  $\text{AgCl}$  عند إضافة زيادة من محلول نترات الفضة  $\text{AgNO}_3$  بحيث تتخذ الصيغ المبينة أعلاه ، ويمكن أن نتوقع بأن سلوك أيونات الكلوريد في  $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  تكون مشابهة لتلك التي في المركب  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  لكنه وجد عملياً بأنه لايعطي راسباً عند إضافة محلول نترات الفضة وهذا يبين ضعف نظرية السلسلة حيث أنها لم تستطع ان تفسر كافة النتائج العملية .

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

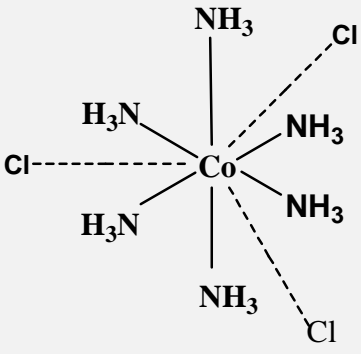
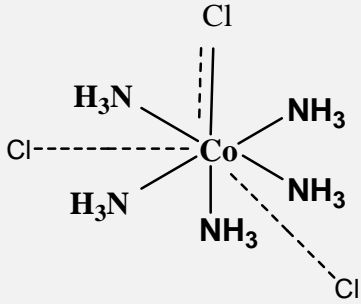
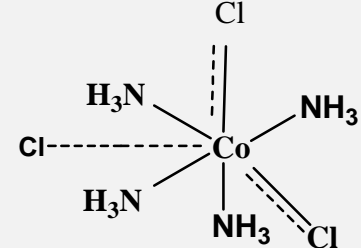
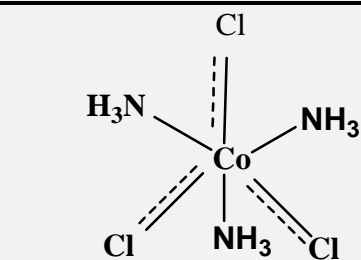
هذه النظرية أعطت تفسيراً مناسباً لوجود وسلوك المعقدات الفلزية حيث تعتبر إحدى القواعد الأساسية المؤدية إلى معرفة الكيمياء اللاعضوية ومفهوم التكافؤ بافتراض :

- 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	$\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$	+ excess $\text{Ag}^+$ ———→	3 $\text{AgCl}$ 3 : 1
Purple	$\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$	+ excess $\text{Ag}^+$ ———→	2 $\text{AgCl}$ 2 : 1
Green	$\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$	+ excess $\text{Ag}^+$ ———→	$\text{AgCl}$ 1 : 1
Violet	$\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$	+ excess $\text{Ag}^+$ ———→	$\text{AgCl}$ 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 :

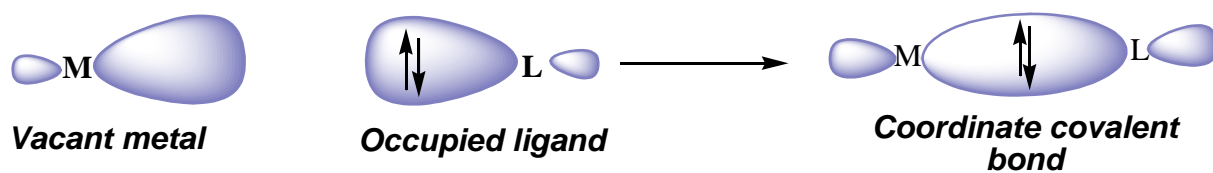
Complex	Ox.St	Co.N	Structure Formula	N.Ions in Solution	Conductivity
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	3	6		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3} + 3\text{Cl}^-$	432
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	3	6		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{+2} + 2\text{Cl}^-$	261
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	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

وحسب نظرية فرنر المعقد الأخير لا يعطي أيون الكلوريد في المحلول و النتائج العملية تثبت ان المركبات من النوع  $[\text{M}^{+3}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$  لا تتاين في المحلول وهذه الحقيقة تثبت خطأ نظرية السلسلة و تؤكد النظرية التناسقية.

### نظريات التآصر للمركبات التناسقية Bonding Theories For Coordination Compounds

#### ❖ نظرية أصرة 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 أوربيبتالات الليكاند الممتلئة (*occupied orbital*) وأوربيبتالات الفلز الشاغرة (*vacant orbital*) لغرض تكوين أواصر تساهمية تناسقية (*Coordinate Covalent Bonds*).



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

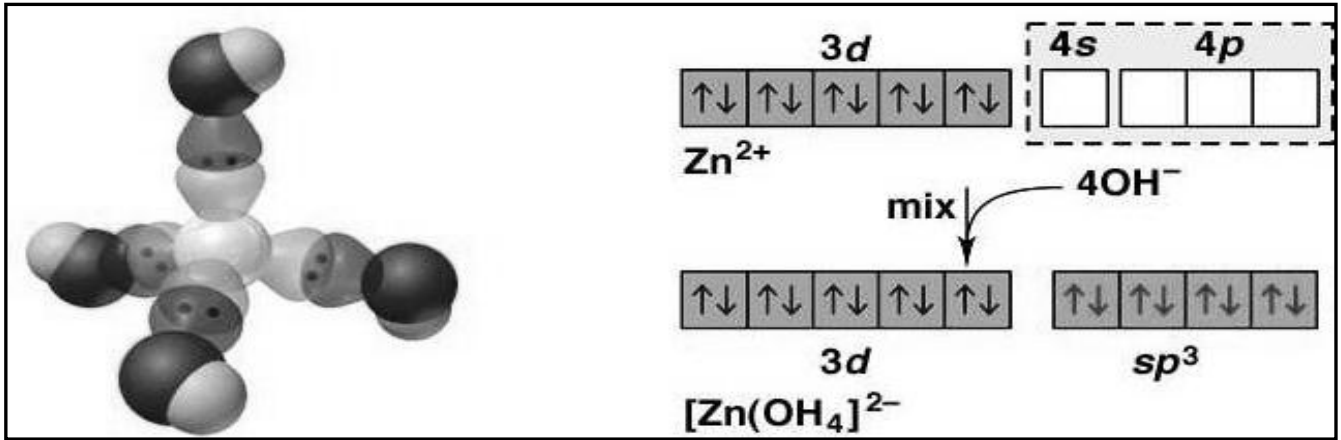
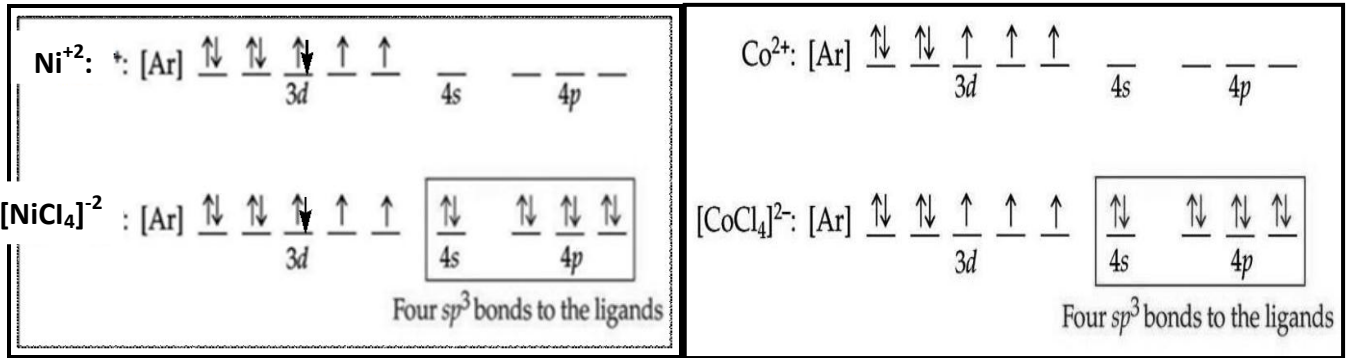
Coordination Number	Type of Hybridisation	Distribution of hybrid orbitals in space	Examples
2	Sp	 Linear ligand arrangement; sp hybridization	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	$sp^3$	 Tetrahedral ligand arrangement; $sp^3$ hybridization	$[\text{CoCl}_4], [\text{Ni}(\text{CO})_4], [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$
4	$dsp^2$	 Square planar	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{-2}, [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$
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 :

العدد التناسقي 4

الشكل الهندسي رباعي السطوح (Tetrahedral) تهجين ( $sp^3$ ):

ايون  $Co(II)$  يمتلك سبعة إلكترونات  $d$  ونتوقع وجود ثلاث إلكترونات منفردة في الايون الحر ،وبذلك فالاوربิทัลات الجاهزة للتأصر هي اوربیتال  $4s$  واوربیتالات  $4p$  الثلاثة ، وهذه الاوربیتالات مستعدة لاستقبال أزواج الإلكترونات التي تهبها أربعة ليكاندات مكونة معقدًا رباعي السطوح أوأصره الهجينة من نوع  $sp^3$  كما في المعقد  $[CoCl_4]^{2-}$  الذي يكون ذا خواص بارامغناطيسية بسبب احتوائه على إلكترونات منفردة ، ويمكن تمثيله حسب نظرية (V.B.T) كما في الشكل أدناه ،ومن الأمثلة على هكذا معقدات (معقد  $[NiCl_4]^{2-}(d^8)$  ومعقد  $[Zn(OH)_4]^{2-}(d^{10})$ ).

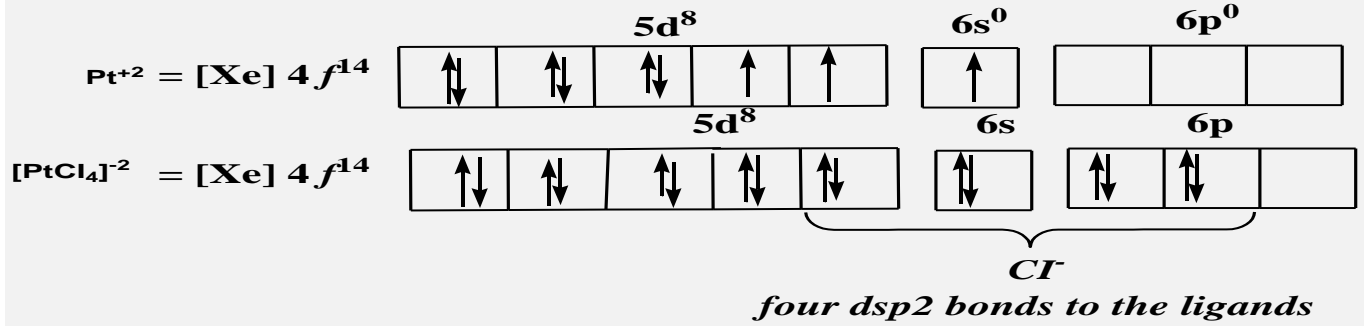
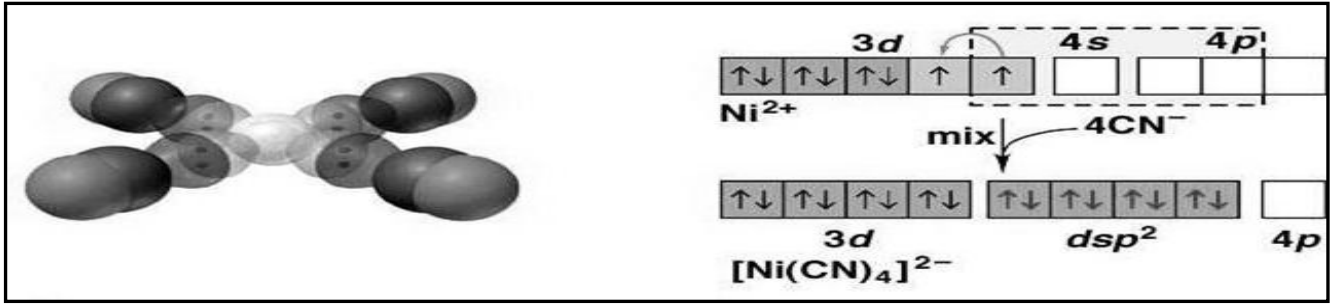


ونلاحظ أن ايون  $Zn(II)$  يمتلك عشرة إلكترونات  $d$  ، ولهذا السبب لا تكون اوربیتالات  $3d$  جاهزة لإغراض التأصر ، وبذلك تستعمل اوربیتالات  $4s$  و  $4p$  لتكوين معقدات رباعية السطوح كما في معقدات  $[ZnCl_4]^{2-}$  و  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  .

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

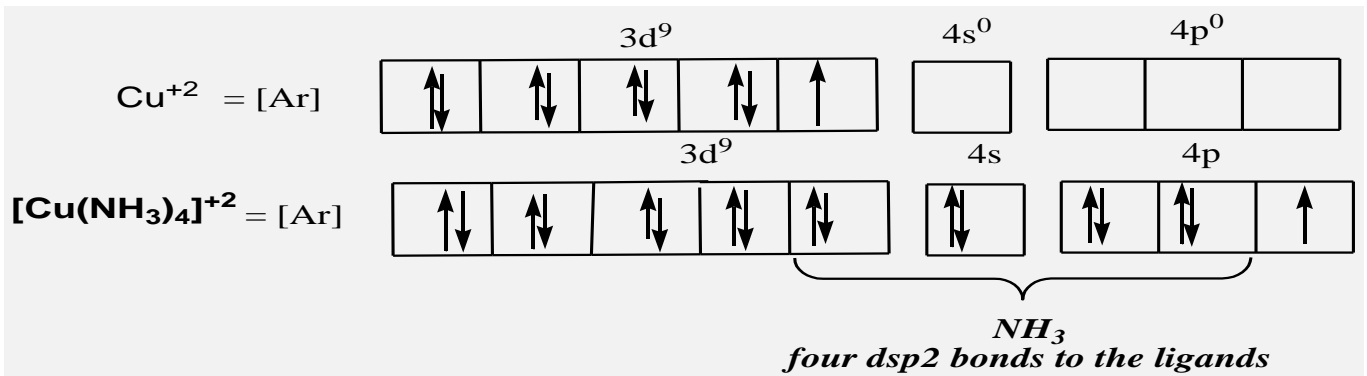
تمتلك ايونات  $Ni(II), Pd(II), Pt(II)$  تركيباً إلكترونياً  $d^8$  تؤهلها لتكوين معقدات رباعية مستوية  $dsp^2$  ذات خصائص بارامغناطيسية وتعد البنية الأكثر شيوعاً لهذا ايونات حيث لا تحتوي على إلكترونات منفردة ويمكن تمثيل الترتيب الإلكتروني لهذه الايونات في معقداتها كما في أدناه:





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 الإلكتروني للفلز يفضل بنية هندسية معينة على بنية هندسية أخرى. فعندما تكون ذرة الفلز الانتقالي معقداً تساهمياً فهي تميل لأن تفضل إحداثي الهندسية التي تؤمن لها اقل عدد ممكن من الإلكترونات المنفردة. و تعد بنية المربع المستوي الأكثر شيوعاً لايونات ( $d^8$ )  $Ni(II)$ ،  $Pd(II)$ ،  $Pt(II)$  و  $Au(III)$  حيث لاتحتوي على إلكترونات منفردة .

كما تشتهر بعض الايونات مثل  $(d^9)Cu(II)$  ،  $Ag(II)$  ، و  $(d^7)Co(II)$  ، 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 ، في 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 أيون  $Cu(I)$  يكون مركبات ذات شكل رباعي السطوح . فسر ذلك على أساس الاوربيبتالات الهجينة المستعملة ؟

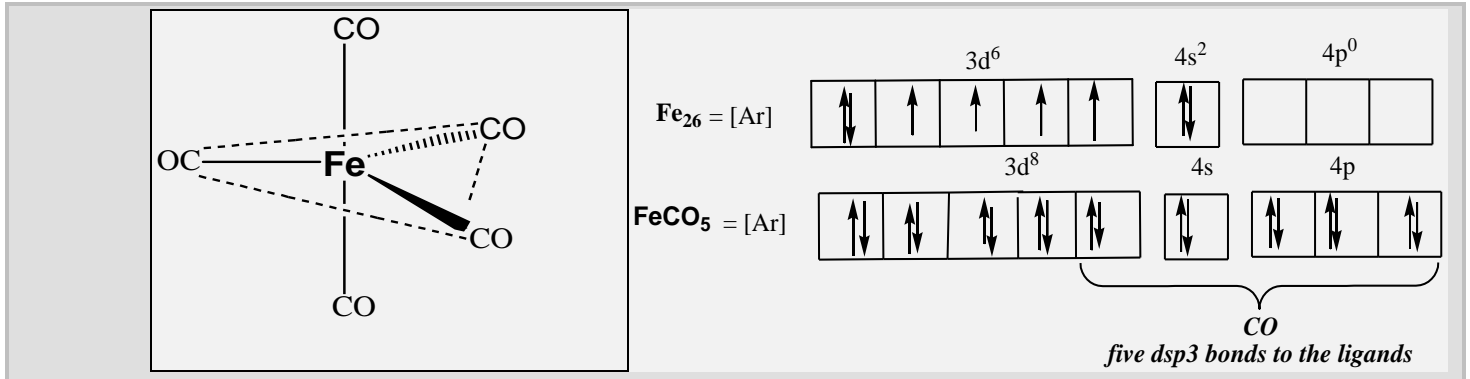
مثال : يعد المركب  $[NiCl_2(PPh_3)_2]$  بارامغناطيسي فيما يعد المركب المماثل لأيون  $pd^{+2}$  دايامغناطيسي. فسر ذلك ؟

Examples of Sq.p Complexes	Examples of Tetrahedral Complexes
$[Cu(py)_2Cl_2]$	$[Cu(CN)_4]^{3-}$
$[CuCl_2(H_2O)_2]$	$[Cu(SC(NH_2)CH_3)_4]Cl$
$[Cu(acac)_2]$	$[CuCl_4]^{2-}$
$[Mn(H_2O)_4]^{+2}$	$[Zn(CN)_4]^{2-}$
$[Mn(py)_2Cl_2]$	$[ZnI_4]^{2-}$
$[Co(NH_3)_2X_2]$ $X=Cl^-, Br^-, I^-$	$[CrO_3X]$ $X=F, Cl^-$
$[Co(py)_2Cl_2]$	$[Co(CO)_3NO]$
$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$[CoCl_4]^{2-}, M^{+1}[Co(NCS)_4]$ $M^{+1}=K^+, NH_4^+$

معقدات ذات شكل هندسي ثنائي الهرم المثلي (trigonal bipyramidal) تهجين  $dsp^3$  أو  $sp^3d$

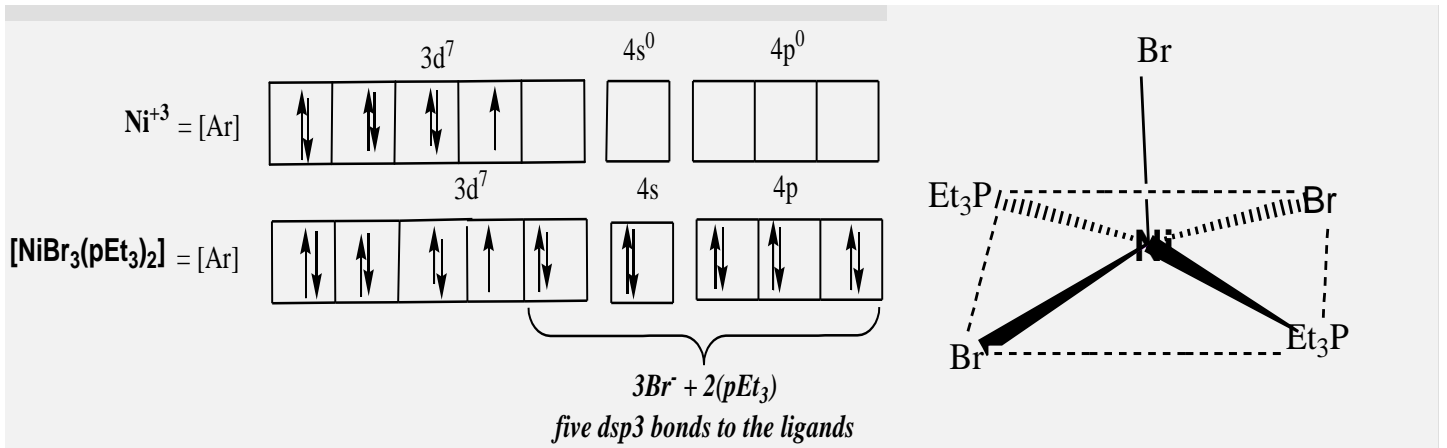
العدد التناسقي 5

يتضمن التآصر في تركيب ثنائي الهرم المثلي تهجين اوربيتالات الذرة المركزية  $d^{22}, p^y, p^x, s$  يعطي خمس اوربيتالات هجينة هي أما  $sp^3d$  أو  $dsp^3$  (اعتمادا على كون اوربيتال  $d$  المستعمل بنفس العدد الكمي لاوربيتالات  $s$  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:



والمعقدات ذات الترتيب الخماسي ثنائي الهرم المثلي تكون قليلة وأيضا من الأمثلة على ذلك معقد  $[CdCl_5]^{3-}$  ومن المركبات الأخرى ذات التناسق الخماسي التي يكونها النحاس هي  $K_3[Cu(NO_2)_5]$  ,  $Rb[Cu(NO_2)_5]$  ,  $Tl[Cu(NO_2)_5]$  معقدات خماسية التناسق ذات شكل هرم مربعي (pyramidSquare) :

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  $dz^2$  ، ويدل العزم المغناطيسي للمعقد بوجود الكترون منفرد للنيلك (III) كما مبين أدناه :

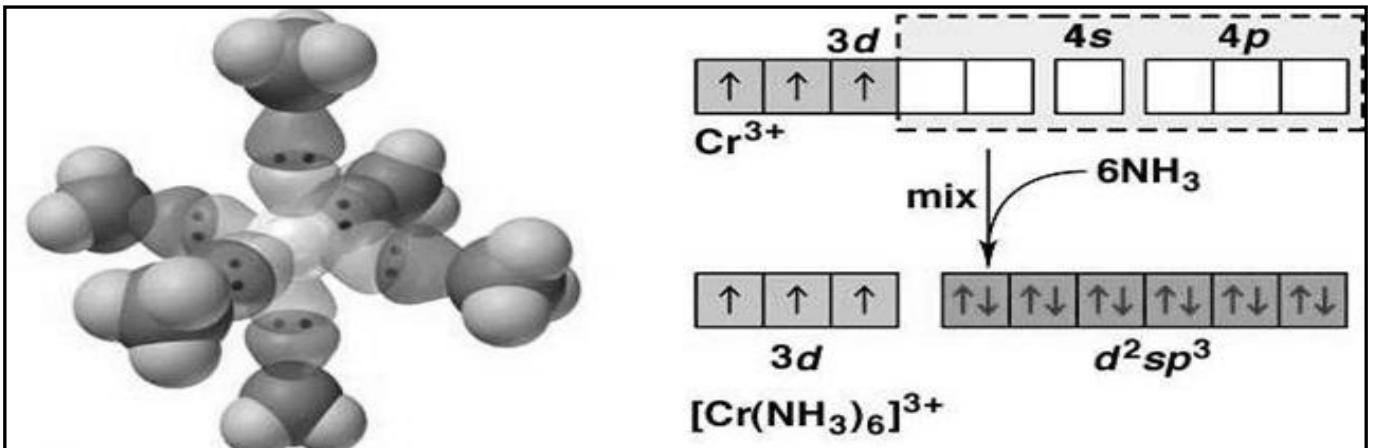


ويمثل المعقد  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  أحد الأمثلة المعروفة التي تتخذ شكل الهرم المربعي حيث تمثل ذرة الأوكسجين قمة الهرم.

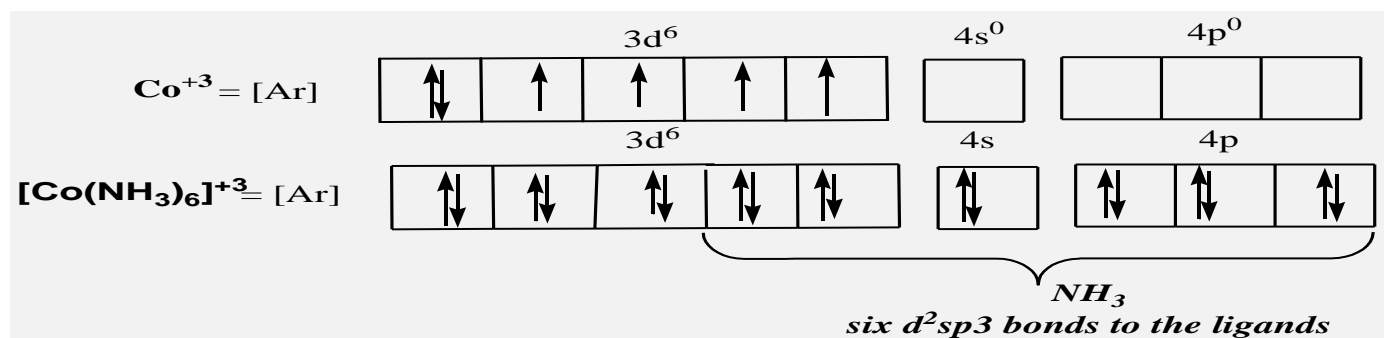
المعقدات التناسقية الثمانية السطوح (Octahedral) و التهجين  $(d^2sp^3)$  :

العدد التناسقي 6

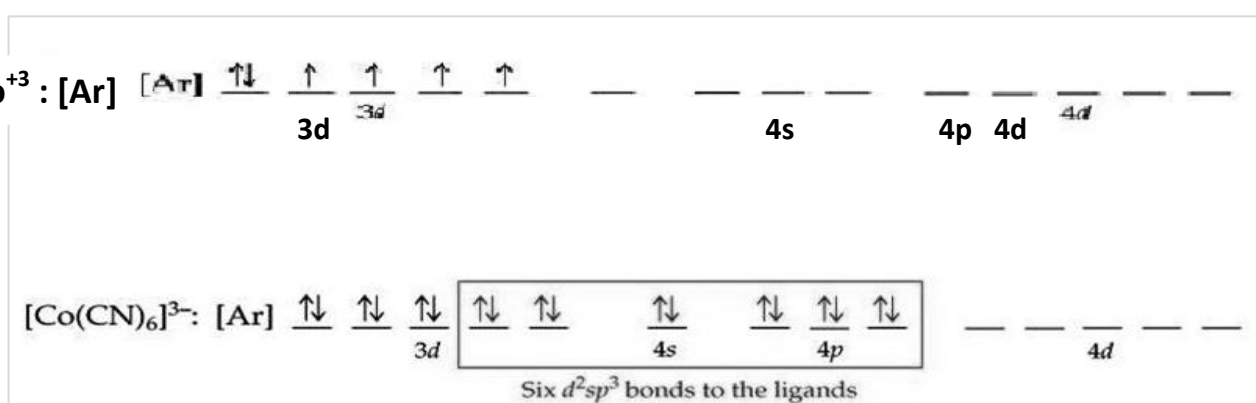
بنية ثمانية السطوح فهي معروفة على نحو ثابت تقريباً لايونات  $\text{Pt(IV)}$  و  $\text{Pd(IV)}$  ،  $\text{Rh(III)}$  ،  $\text{Co(III)}$  ، فمثلاً المعقد  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  يمتلك ايون  $\text{Cr(III)}$  ثلاثة إلكترونات منفردة في اوربيتالات  $3d$  ، وبذلك فالاوربيتالات الجاهزة للتأصر هي اثنان من اوربيتالات  $3d$  و اوربيتال  $4s$  و اوربيتالات  $4p$  الثلاثة ، إن هذه الاوربيتالات مستعدة لاستقبال أزواج الإلكترونات التي تهبها ستة ليكاندات مكونة معقداً ثمانية السطوح أوأصره الهجينة من نوع  $d^2sp^3$  ، كما مبين في أدناه :



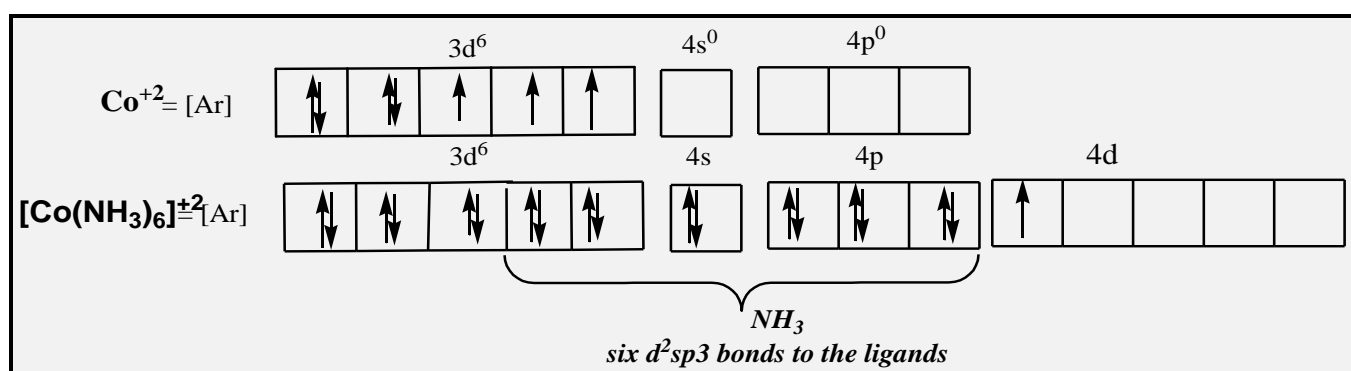
ايون الكوبلت  $\text{Co(III)}$  و  $\text{Fe(II)}$  يمتلك ستة إلكترونات  $d$  ، ونتوقع وجود أربعة إلكترونات منفردة في الايون الحر ومع ذلك عند تكوين ستة أوأصر قوية من خلال التناسق ، يجب إن يحصل على ربح في الطاقة يكفي لجعل الإلكترونات الستة تزدوج في ثلاثة من اوربيتالات  $d$  فقط تاركاً الاوربيتالات  $d^2sp^3$  جاهزة لتكوين الأواصر ، فمثلاً معقدات  $\text{Co(III)}$  ( مثل  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  ) ، هي ذات صفات دايامغناطيسية مما يؤكد ان الإلكترونات الستة قد ازدوجت فعلاً في ثلاثة من اوربيتالات  $3d$  وكما مبين أدناه :



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

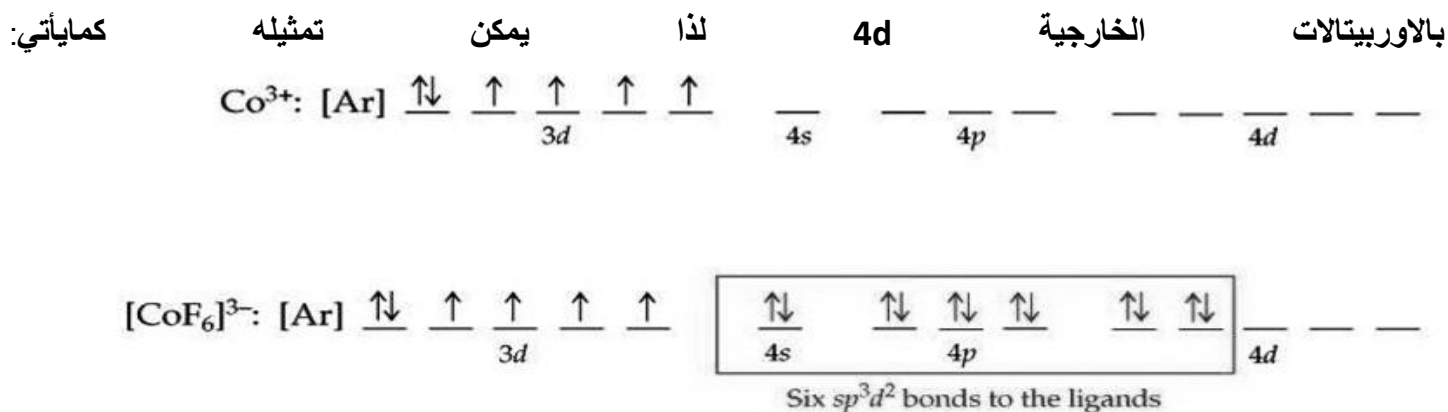


يمتلك ايون الكوبلت (Co(II)) سبعة الكترونات d ، وبهذا العدد لا يمكن إخلاء اثنين من اوربيبتالات 3d عن طريق ازدواج الالكترونات فأقترح باولئك طريقة لتوفير الاوربيبتالات عن طريق ازدواج ستة الكترونات في ثلاثة اوربيبتالات وترقية الالكترون السابع الى اوربيبتال ذي طاقة أعلى ، ويعتقد ان الالكترون الذي رقي إلى 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 [CoF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> حيث يحتوي على أربعة الكترونات منفردة ، فقد تم تعديل النظرية فأقترح ان أيونات الفلوريد ترتبط



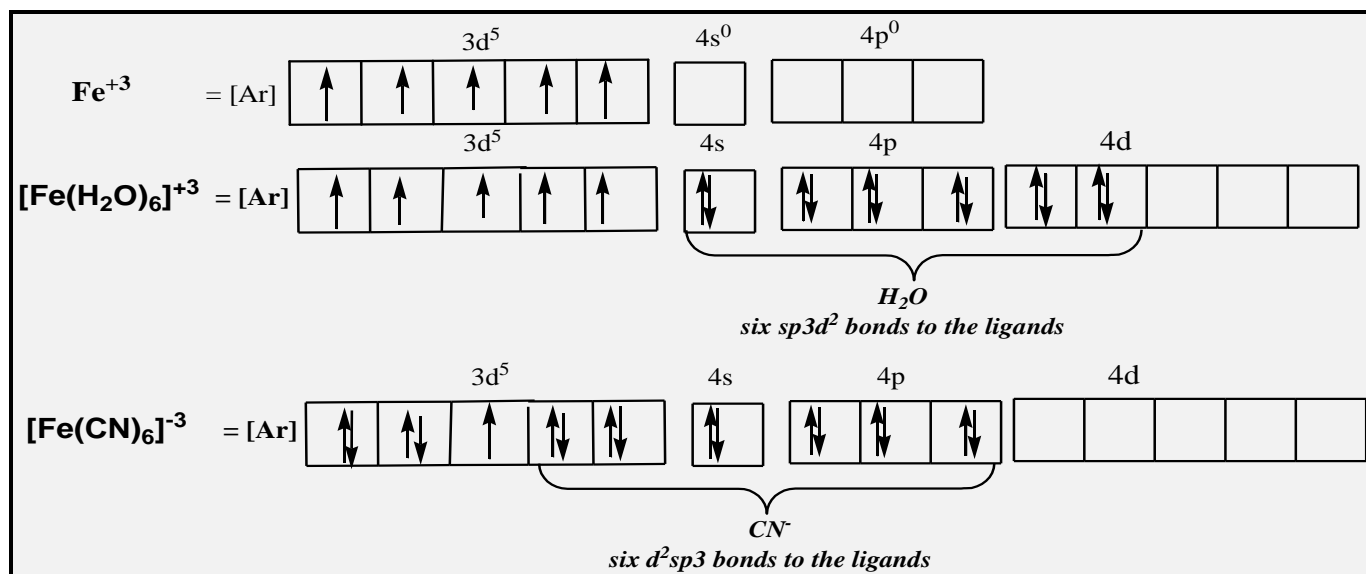
من هذا نستنتج ان المعقد خارجي المدار يتكون عند استعمال اوربيتالات 4d ، حيث يطلق على هكذا معقدات اسم معقدات الاوربيتال الخارجي (outer orbital Complexes) للإشارة إلى استعمال اوربيتالات sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup> وليس d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>.

وايون Ni<sup>2+</sup> يكون معقدات ثمانية السطوح ذات الاوربيتال الخارجي و ذلك مع ليكاندات مثل H<sub>2</sub>O و NH<sub>3</sub>، لكنه مع ليكاند مثل CN<sup>-</sup> التي لها ميل شديد لتكوين أوامر تساهمية قوية ، يكون معقدات رباعية مستوية ذات صفات دايامغناطيسية تتضمن التآصر dsp<sup>2</sup>.

#### • 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 لاتستعمل اوربيتالات d الداخلية للتآصر باسم المعقدات الايونية (ionic complexes) ، كما في [Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>+2</sup> و [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>+2</sup> و [Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-3</sup> و عند نقاشنا لنظرية المجال البلوري (Crystal Field Theory) سنتعرف على عبارات أخرى وهي المجال القوي و المجال الضعيف و كذلك عبارات برم واطى و برم 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<sup>5</sup> مثل Fe<sup>+3</sup> الذي سيتصف بالخواص البارامغناطيسية في جميع الأحوال بغض النظر عن تأثير الليكاند ، وبهذه الحالة فإن معرفة الخواص المغناطيسية مفيدة فمثلاً يحتوي الايون البارامغناطيسي [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>+3</sup> على خمس الكترونات منفردة بينما يحتوي الايون البارامغناطيسي [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>-3</sup> على إلكترون منفرد واحد ويمكن تمثيل هذه المعقدات كما يأتي :



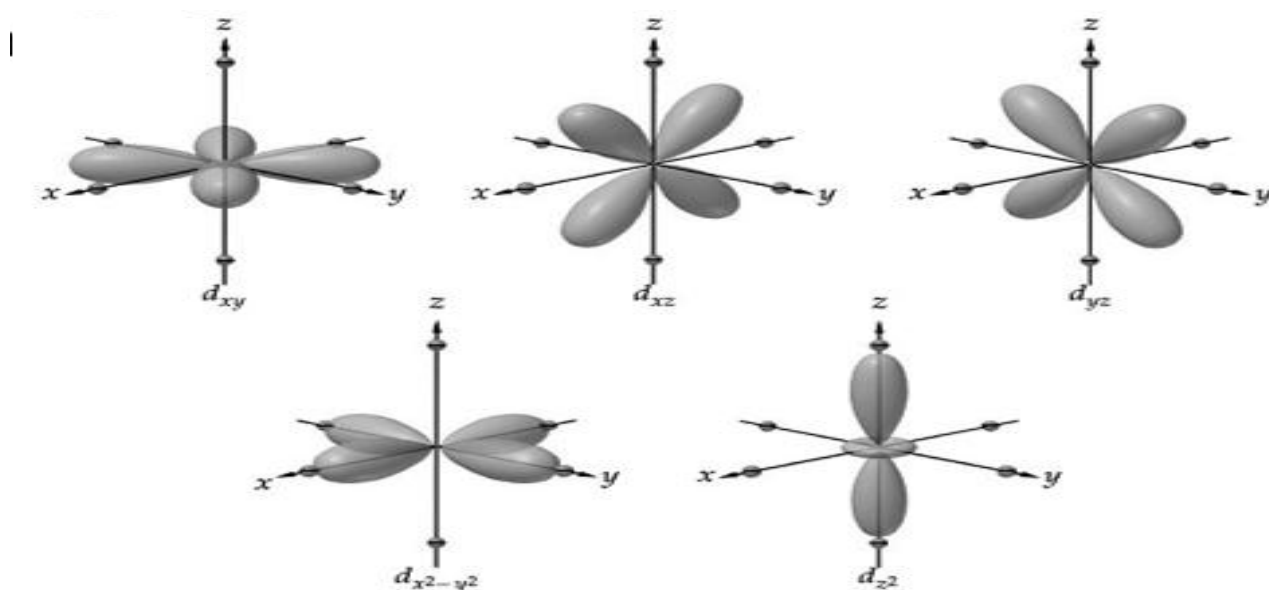
### • معقدات الاوربيتال الداخلي و معقدات الاوربيتال الخارجي :

إن معقدات مثل  $[Zn(NH_3)_6]^{+2}$  و  $[Fe(C_2O_4)_3]^{-3}$  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  $Zn^{+2}$  إمام 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  $Pd^{+2}$  ،  $pt^{+2}$  ،  $Au^{+3}$  و  $Cu^{+2}$  بحيث يمكن توفير اوربيتال d عن طريق ازدواج الالكترونات في جميع هذه الايونات باستثناء ايون  $Cu^{+2}$  فالإلكترون التاسع يمكن في ايون  $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$  قد يرقى الى اوربيتال ذي طاقة عالية مما يسهل فقده ويتحول إلى  $Cu^{+3}$  ، لكن الواقع صعوبة حصول هذه الأوكسدة 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 عن تداخل الكروتوستاتيكي ( يعني تأصر ايوني ) بين الذرة المركزية (تعتبر كشحنة نقطية موجبة تحتوي على اوربتالات 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.

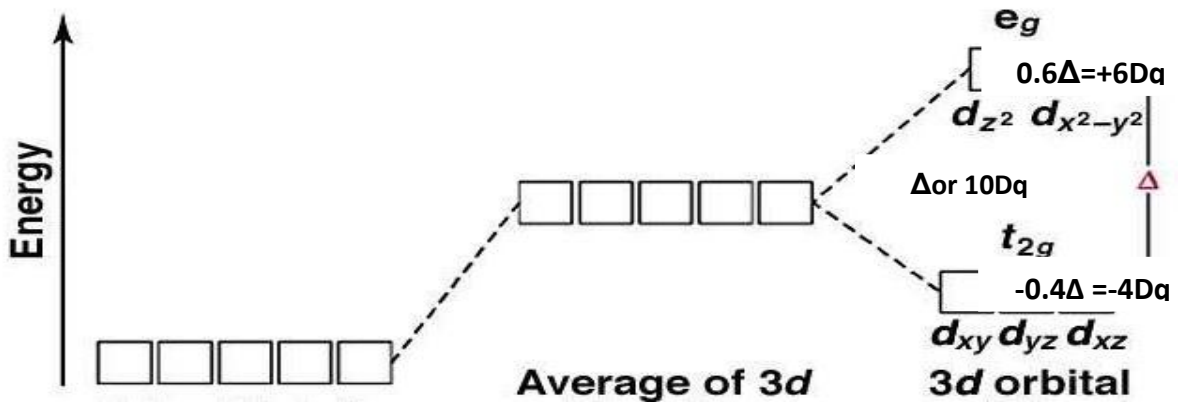
ولفهم نظرية المجال البلوري من الضروري معرفة الاتجاهات الفراغية لاوربتالات d:-



من خلال تمثيل اوربتالات d الخمسة نلاحظ أن اوربتالات  $d_{yz}, d_{xy}, d_{xz}$  تقع ما بين المحاور ، أما اوربتالي  $d_{x^2-y^2}$  و  $d_{z^2}$  تقع كثافتهم الالكترونية على المحاور لذلك عند اقتراب الليكاندات من اوربتالات d الخمسة نتوقع حصول انفصام  $splitting$  أو انحلال و التأثير الدقيق لهذه الظاهرة على طاقات اوربتالات 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 و بسبب التداخل الالكتروستاتيكي على الاحداثيات X, Y, Z ، لذا فإن الالكتروونات تكتسب استقراراً نسبياً في الاوربيتالات  $d_{yz}, d_{xy}, d_{xz}$  و التي يطلق عليها  $(t_{2g})$  لأن فصوصها تتجه ما بين المحاور و يحصل 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 اوربتيالي eg ترتفع (1.5 مرة) بقدر انخفاض طاقة أوربتيال  $t_{2g}$  ويطلق على المسافة التي تفصل بين مدارات المستوى ( $e_g$ ) ومدارات المستوى ( $t_{2g}$ ) بالكمية ( $10Dq$ ) أو ( $\Delta_0$ ) مهما كان مقدارها. ويتغير قيمته من معقد لآخر معتمده على نوع الليكاندات ونوع الأيون الفلزي وشحنته ونصف قطره.

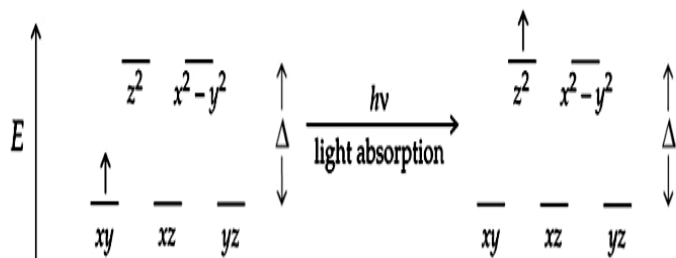
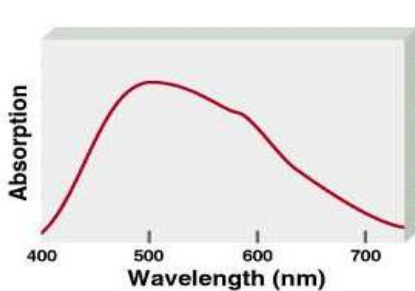
### قياس مقدار طاقة انفصام المجال البلوري $\Delta (10Dq)$ :-

يمكن قياس قيمة المقدار عن طريق معرفة الطاقة اللازمة لانتقال إلكترون من المستوى ( $t_{2g}$ ) الحالة المستقرة إلى ( $e_g$ ) 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  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  فإن أيون التيتانيوم ( $Ti^{3+}$ ) وتركيبه الإلكتروني ( $d^1$ ) 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 ( $Ti^{3+}$ ) للبنفسجي نتيجة لامتصاص طاقة ضوئية لكي ينتقل هذا الإلكترون الوحيد من اوربتيالات  $t_{2g}$  إلى احد اوربتيالات  $e_g$  و يعطي طيف هذا المعقد حزمة امتصاص عند 20,400 سم<sup>-1</sup> (500nm) التي تمثل قيمة  $\Delta_0$  كما ممثل بالشكل.

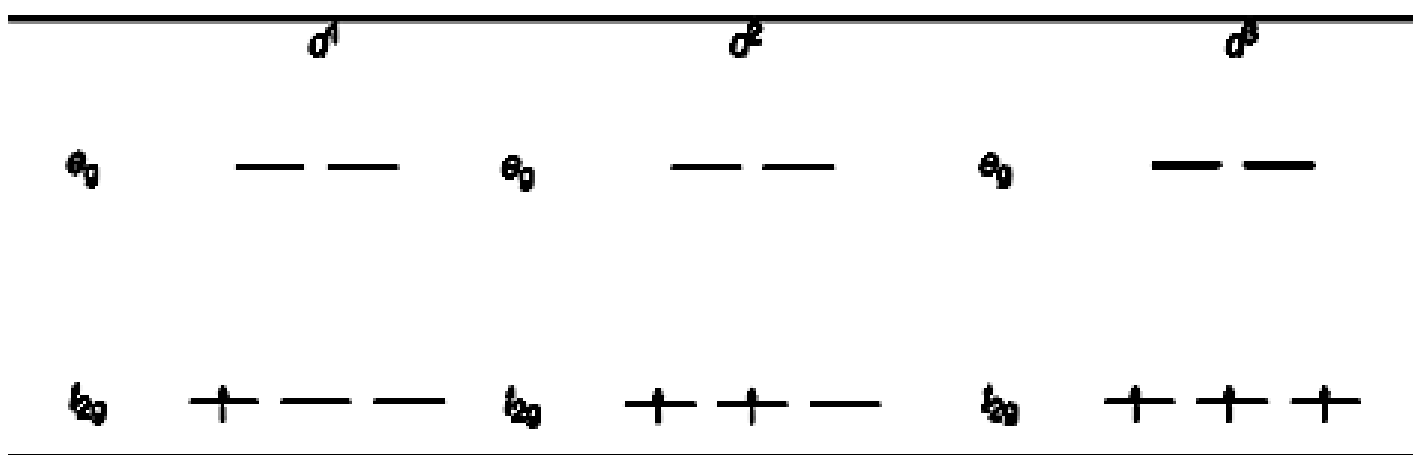




تميل الإلكترونات في حالة السكون إلى إشغال اوربتالات  $t_{2g}$  قبل اوربتالي  $e_g$  وهذا الملء التدريجي يعطي استقرارية تضاف إلى استقرارية الأيون الحر وهذه الطاقة الإضافية تدعى طاقة استقرار المجال البلوري (Crystal field Stabilization Energy)، و تحسب الطاقة الكلية لاستقراره المجال البلوري من المعادلة :

$$CFSE = -0.4 \Delta_o n_{t_2g} + 0.6 \Delta_o n_{e_g}$$

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



و طاقة استقرارية 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:-

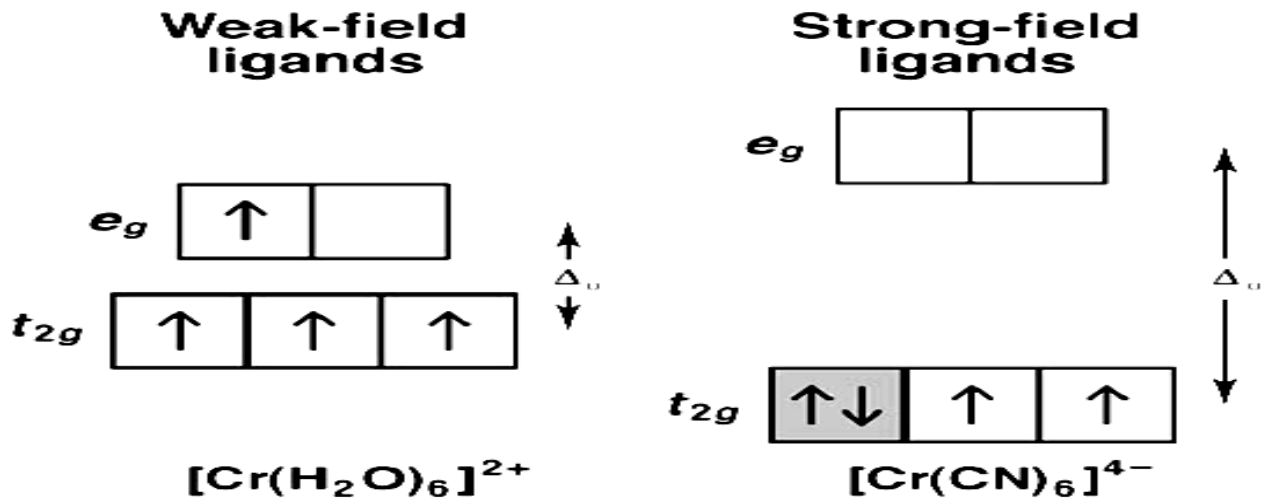
(1) المجال الضعيف (weak field) حيث الفرق بين طاقة المستويين  $(t_{2g}), (e_g)$  صغير اذا ما قورنت بطاقة الازدواج

الالكتروني : Electron pairing energy (p) 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

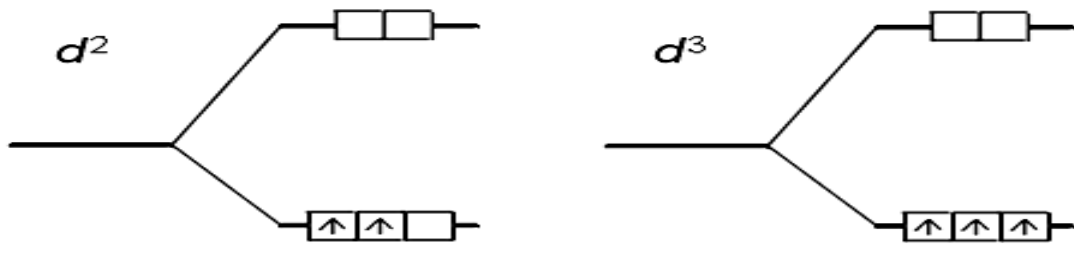
طاقة الاستقرار للمجال الضعيف هي  $(3x - 4Dq + 6Dq = -6Dq)$  ويكون التوزيع الالكتروني  $d^4(t_{2g}^3 e_g^1)$

. ويمكن حساب طاقة استقرار المجال البلوري للتركيب من  $(d^5)$  إلى  $(d^7)$  في حالة المجال الضعيف بنفس الطريقة.



(2) حالة المجال القوي (strong field): حيث الفرق بين طاقة المستويين كبيرة بحيث تكون الطاقة اللازمة لانتقال الإلكترون إلى إحدى مدارات eg أعلى من طاقة الأزواج ( $\Delta_o > P$ ) لهذا الإلكترون يزدوج بدلاً من الانتقال إلى اوربتال eg .

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



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

$$CFSE = 2 \times -0.4\Delta_o = -0.8 \Delta_o \quad CFSE = 3 \times -0.4\Delta_o = -1.2 \Delta_o$$



$$d^4 : (t_{2g})^4(e_g)^0 \text{ (low spin)} : (t_{2g})^3(e_g)^1 \text{ (high spin)}$$

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

ويبين الجدول التالي ملخص لتركيب وطاقة استقرار المجال البلوري

$$\Delta_o < p$$

(CFSE) وعدد الإلكترونات المزدوجة للتراكيب من  $d^1 \rightarrow d^{10}$  في حالتي المجال الضعيف و المجال القوي :

Weak Field				Strong Field			
d	configuration	Unpaired electrons	CFSE	d	configuration	Unpaired electrons	CFSE
$d^1$	$t_{2g}^1 e_g^0$	1	$-0.4 \Delta_o$	$d^1$	$t_{2g}^1 e_g^0$	1	$-0.4 \Delta_o$
$d^2$	$t_{2g}^2 e_g^0$	2	$-0.8 \Delta_o$	$d^2$	$t_{2g}^2 e_g^0$	2	$-0.8 \Delta_o$
$d^3$	$t_{2g}^3 e_g^0$	3	$-1.2 \Delta_o$	$d^3$	$t_{2g}^3 e_g^0$	3	$-1.2 \Delta_o$
$d^4$	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	$-0.6\Delta_o$	$d^4$	$t_{2g}^4 e_g^0$	2	$-1.6\Delta_o + p$
$d^5$	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	$0\Delta_o$	$d^5$	$t_{2g}^5 e_g^0$	1	$-2\Delta_o + 2p$
$d^6$	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	$-0.4\Delta_o + p$	$d^6$	$t_{2g}^6 e_g^0$	0	$-2.4\Delta_o + 3p$
$d^7$	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	$-0.8\Delta_o + 2p$	$d^7$	$t_{2g}^6 e_g^1$	1	$-1.8\Delta_o + 3p$
$d^8$	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$-1.2\Delta_o + 3p$	$d^8$	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$-1.2\Delta_o + 3p$
$d^9$	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$-0.6\Delta_o + 4p$	$d^9$	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$-0.6\Delta_o + 4p$
$d^{10}$	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$-0\Delta_o + 5p$	$d^{10}$	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$-0\Delta_o + 5p$

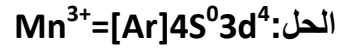
من الجدول نجد أن في التوزيعات الإلكترونية  $d^1, d^2, d^3, d^8, d^9, d^{10}$  متساوية في كلاً من المجال الضعيف و المجال القوي بغض النظر عن قيمة  $\Delta$ . أما بالنسبة للتوزيع من  $d^4$  إلى  $d^7$  فإننا نستخدم قيمة CFSE بالإضافة إلى قيمة طاقة الأزواج (P) لكي يتم توقع المعقد من النوع برم عالي (High spin) أو برم واطئ (Low spin).

مثال :- أن قيمة  $\Delta_o$  للأيون  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  تساوي  $17400 \text{ cm}^{-1}$ ، ماهي طاقة استقرار المجال البلوري لهذا الأيون

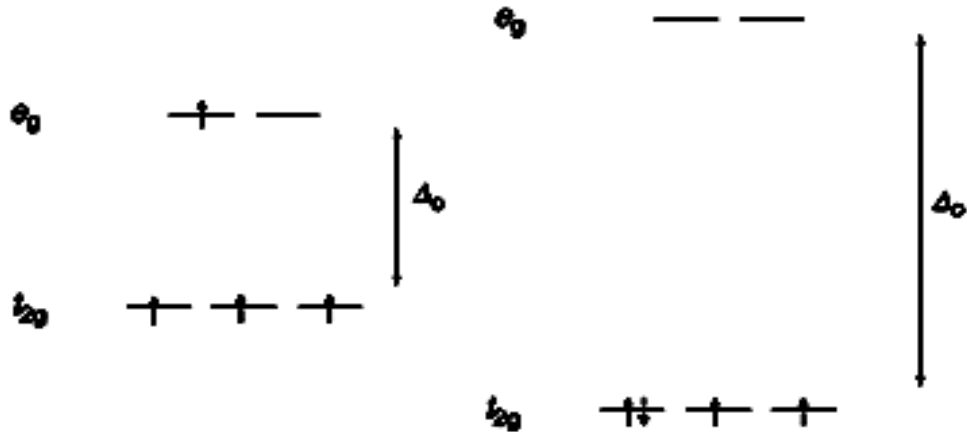
أيون  $Cr^{3+}$  يتخذ التركيب الإلكتروني  $(t_{2g})^3$  وطاقة استقرار المجال البلوري بوحدة  $\Delta_o$  هي:  $3 \times -0.4\Delta_o = -1.2\Delta_o$

وطاقة (CFSE) بوحدة  $\text{cm}^{-1}$  هي:  $-1.2 \times 17400 = -20880 \text{ cm}^{-1}$

**مثال :-** لديك القيم  $\Delta_0 = 2100 \text{ cm}^{-1}$  ،  $P = 28000 \text{ cm}^{-1}$  . للمعقد  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  بين هل المعقد عالي البرم (High spin) ام واطى البرم (Low spin) ؟



تتوزع  $d^4$  كما يلي

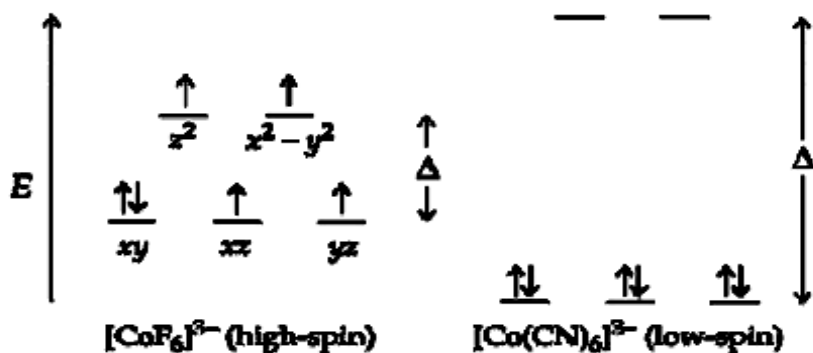


High Spin Weak field CFSE = -6Dq = -0.6 x 2100 = - 1260 cm-1	Low Spin Strong field CFSE = -16Dq + p = -1.6 x 2100 + 28000 = -560 cm-1
---	---

لا يوجد ازدواج للإلكترونات لان الفرق بين طاقة المجال القوي و الضعيف مساوية الى  $(-700 \text{ cm}^{-1})$  . أي أن المعقد يفضل التواجد بحالة البرم العالي . نستنتج من الملاحظات والجدول أعلاه أن :

- إن انفصام المجال البلوري يقود الى 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 دايامغناطيسية .

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

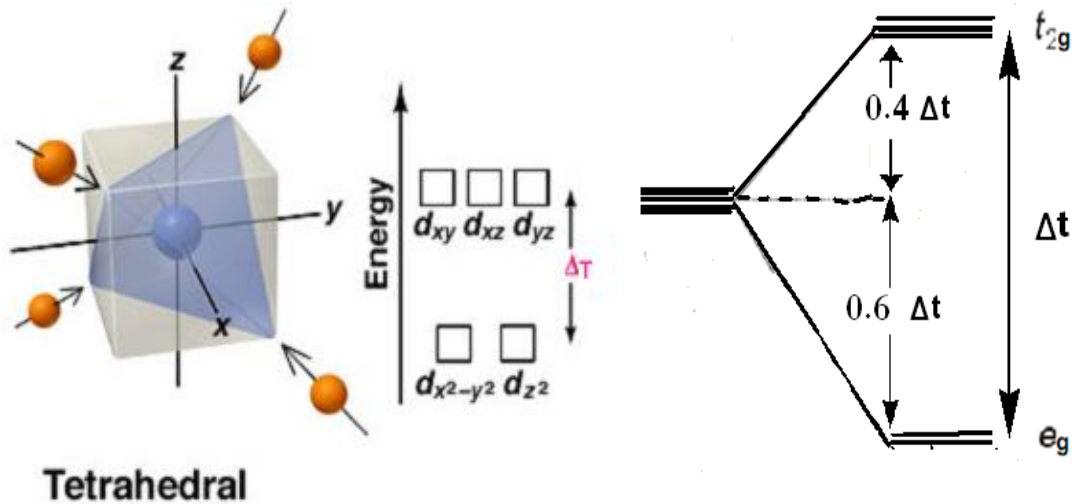


### ☒ تأثير المجال الليكاندي للمعقدات الرباعية السطوح :-

#### 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 لاوربتالات  $t_{2g}$  منها لاوربتالات  $e_g$  و بذلك فإن اوربتالات  $t_{2g}$  سوف تعاني تنافراً أشد مما تعانيه اوربتالات  $e_g$  وبالتالي سترتفع الطاقة لاوربتالات  $t_{2g}$  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 اوربتالات  $d$  لا تتكيف بصورة جيدة مع التناظر الرباعي السطوح ، و هكذا فإن الانقسام في رباعي الأوجه  $\Delta_t$  سوف يساوي تقريباً  $4/9 \Delta_o$  الانقسام الموجود في ثماني الأوجه  $\Delta_o$  ، و ذلك عند ثبات بقية العوامل.

$$\Delta_t = 4/9 \Delta_o$$



Tetrahedral

و نظراً لأن قيمة  $\Delta_t$  في رباعي الأوجه دائماً أصغر من  $\Delta_o$  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  $\Delta_o(p >)$  . 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  $d^5$  سوف تساوي صفراً في كل من المعقدات رباعية السطوح و ثماني السطوح في المجال الضعيف أما  $(d^{10}, d^0)$ ، فإن قيمتها تساوي صفراً في الحالتين

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

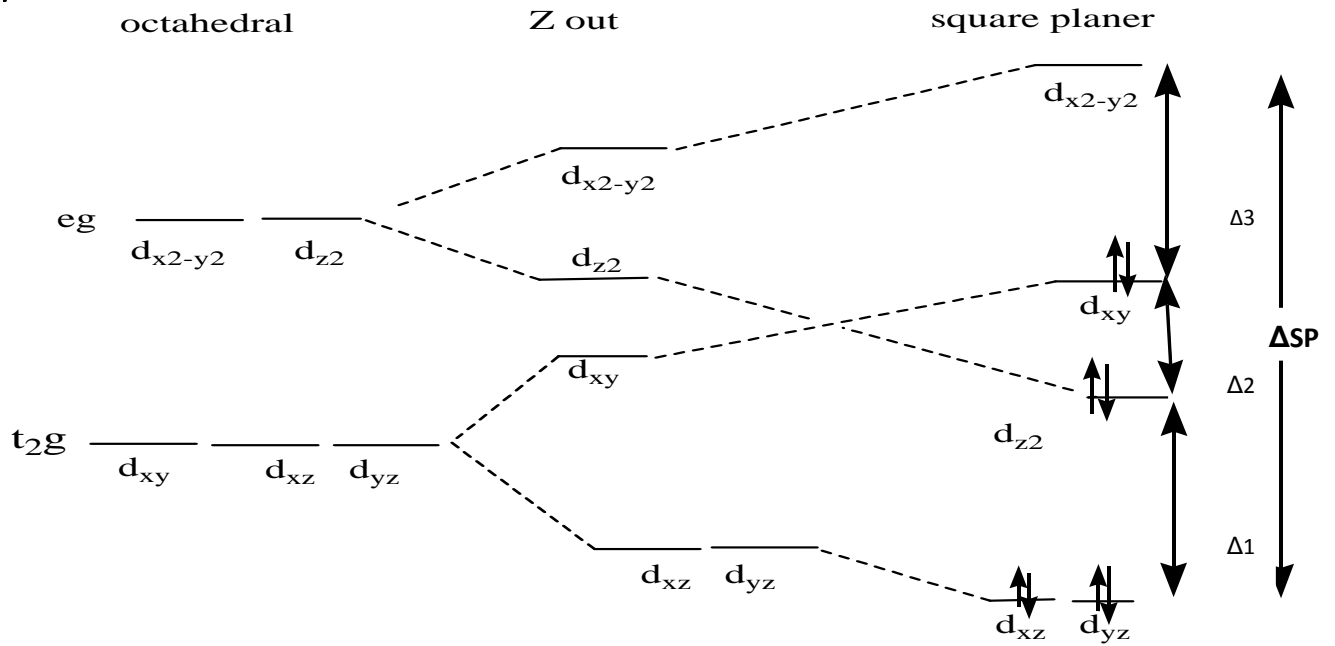
(CFSE) للتشكيل  $(d^n)$  :-

$D^n$	Low spin (LS)	High spin (HS)	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

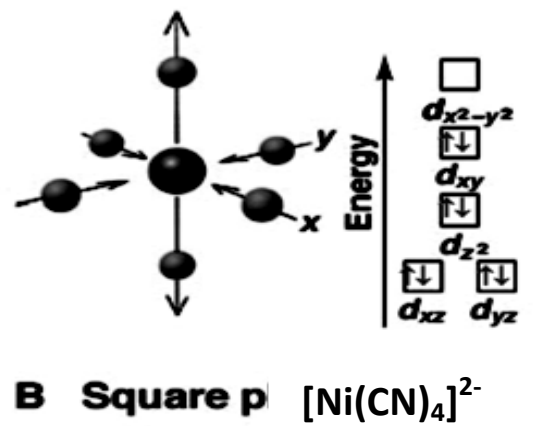
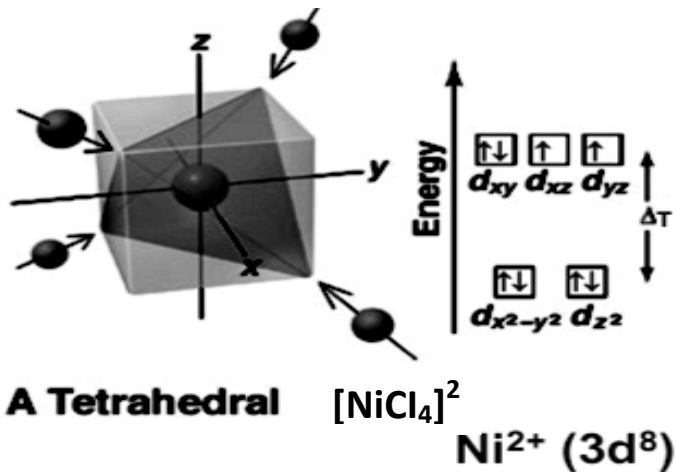
لوحظ تجريبياً أن أيوني  $d^3$  و  $d^8$  ( $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) يفضلان إلى حد كبير التناظر الثماني السطوح ، أما أيون ( $d^7Co^{2+}$ ) الذي يتخذ أحياناً التناظر الرباعي السطوح .

### ⊗ تأثير المجال البلوري للمعقدات الرباعية المستوية :-

تتواجد الليكاندات المتناسقة الأربعة لهذا الشكل الفراغي على المستوي ( $XY$ ) فقط ، و يتولد المعقد المربع المستوي إذا تقدم التشوه في الشكل الثماني السطوح إلى حد ابتعاد الليكاندات على امتداد محور ( $Z$ ) إلى اللانهاية . ولهذا فإن نظرية المجال البلوري لا تعتبر المعقدات المربعة المستوية نوعاً جديداً من المركبات التناسقية و لكنها تعتبرها حالة خاصة للتشوه الأقصى لثماني السطوح . كما يوضح الشكل أدناه هذه العلاقة فالأيونات الفلزية ذات الترتيب الإلكتروني  $3d^8$  تتحد مع الليكاندات الواقعة في اعلي السلسلة الطيفوكيميائية لتكوين هذا النوع من المعقدات حيث تكون معقدات واطئة البرم تحتل فيها الإلكترونات الثمانية الأوربيتالات  $d_{yz}, d_{xz}, d_{xy}, d_{z^2}$  ويبقى الأوربتال  $d_{x^2-y^2}$  العالي الطاقة فارغاً .



ترتفع طاقة اوربتال  $d_{x^2-y^2}$  بزيادة المجال المؤثر، حيث أن هذا الاوربتال فارغاً في حالة البرم الواطي، و سوف يكون انقسام المجال البلوري  $\Delta_o$  كبيراً في العناصر الثقيلة، أو في الأصناف ذات الشحنة العالية، و بالتالي فإن معقدات  $Pt(II)$ ،  $Pd(II)$ ،  $Rh(I)$ ،  $Au(III)$ ، سوف يكون لها شكل المربع المستوي، و يشمل هذا أيضاً لليكاندات الضعيفة مثل أيونات الهاليدات. ومن الأمثلة النموذجية للأيونات الفلزية التي لها الترتيب الالكتروني  $d^8$  و التي تكون معقدات مربعة مستوية واطنة البرم هي  $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ،  $[PtCl_4]^{2-}$ ،  $[Pt(NH_3)_4]^{2-}$ ،  $[PdCl_4]^{2-}$ .

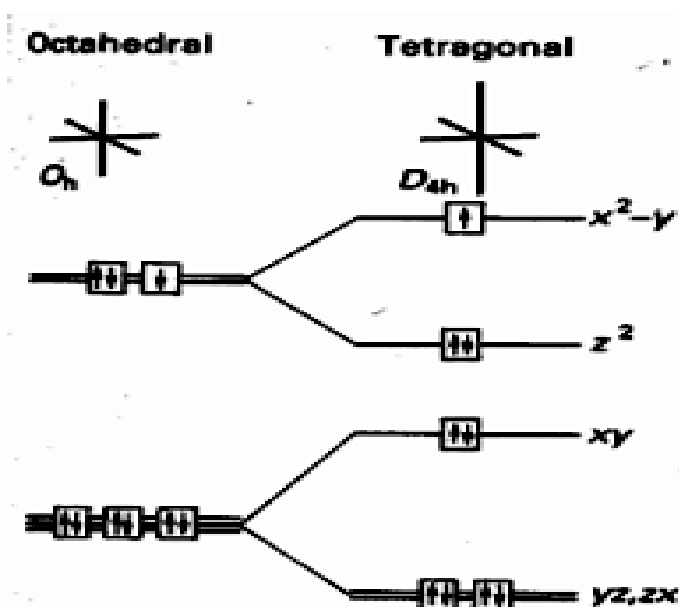


التشوه الرباعي في المعقدات ثمانية السطوح (تشوه جان : تيلر) :

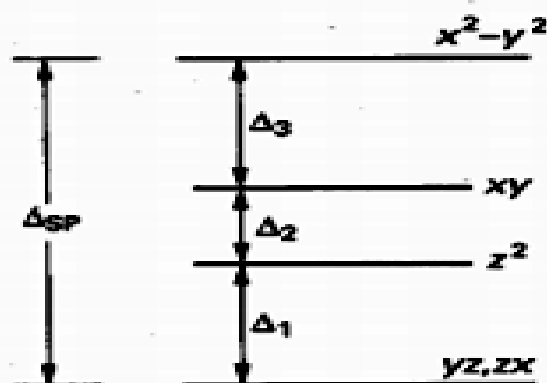
التشوه يقصد به تحول الشكل الفراغي للمعقد الثماني السطوح المنتظم المتناظر إلى شكل ثنائي الهرم المربعي الأقل تناظراً بتحريك الليكاندات في وضع ترانس، الشكل الثماني السطوح هو المفضل بالنسبة إلى أيون فلزي موجب محاط بست شحنات سالبة لكن إذا اختلف التوزيع لهذه الشحنات بسبب الترتيب الإلكتروني الغير متماثل لبعض 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:

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

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  $XY$  أقصر 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 مالا نهاية يؤدي إلى تكوين الشكل الرباعي المربع المستوي  $square\ planer$ .



**6.16** The effect of tetragonal distortions [compression along  $x$  and  $y$  and extension along  $z$ ] on the energies of  $d$  orbitals. The electron occupation is for a  $d^9$  complex.



**6.17** The orbital splitting parameters for a square-planar complex.



حيث يظهر الترتيب المماثل في مركبات الايونات الالية:

Electronic configuration	$t_{2g}eg$	Examples
$d^4$ high spin	$(t_{2g})^3 (eg)^1$	Cr(II).Mn(III)
$d^7$ low spin	$(t_{2g})^6 (eg)^1$	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 اليكاند ثماني الأوجه فإنها سوف تتناظر مع الليكاندات الستة بالتساوي، و عليه فإنه سوف يتكون شكل ثماني السطوح منتظم. حيث يظهر الترتيب المماثل في الترتيبات الالكترونية 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 الترتيب الغير متماثل الحاصل في اوربتالات  $(t_{2g})$  يكون اقل أهمية ويسبب انحرافاً اصغر بكثير من الانحراف الذي يعزى للترتيب الغير متناظر في اوربتالي  $(eg)$  وذلك لأن اوربتالات  $(t_{2g})$  اقل تأثراً بالليكاندات المحيطة من اوربتالي  $(eg)$  والتركيب الغير متماثل لاوربتالات  $(t_{2g})$  نجده في :

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

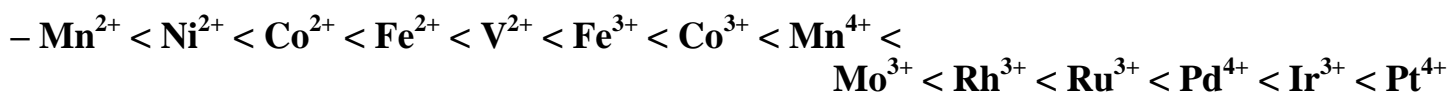
$d^2$	$(t_2g)^2 (eg)$	High spin
$d^4$	$(t_2g)^4 (eg)$	Low spin
$d^5$	$(t_2g)^5 (eg)$	Low spin
$d^6$	$(t_2g)^4 (eg)^2$	High spin
$d^7$	$(t_2g)^5 (eg)^2$	High spin

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 $\Delta_o$ :

#### (a) حالة الأكسدة لأيون الفلز . Oxidation state

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

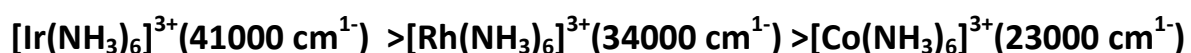


زيادة الشحنة على الأيون الفلزي يقلل حجم الأيون الفلزي و يؤدي ذلك الى جذب الليجانادات أكثر و جعلها أقرب من مدارات  $d$  للفلز، مما يزيد من قوة التنافر بين الليجانادات و المدارات أكثر، و يجعل المدارات أكثر تهيجا و تزداد بالتالي درجة انقسام مدارات  $d$ .

#### b - طبيعة الأيون الفلزي:

لا تتغير قيمة  $\Delta_o$  كثيرا بين أيونات السلسلة الواحدة التي لها حالة تأكسد واحدة.

بينما تزداد قيمة  $\Delta_o$  كلما اتجهنا أسفل المجموعة في العناصر الانتقالية كما يلي:



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

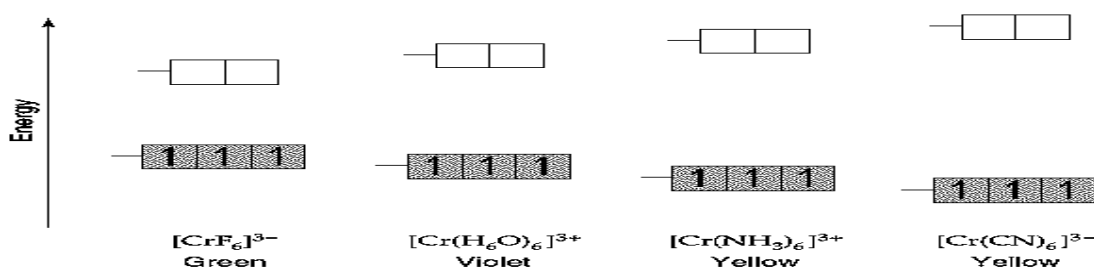
و هذا يفسر ظهور معقدات ذات برم واطئ low spin بدون استثناء تقريبا مع عناصر السلسلة الثانية والثالثة ، مقارنة مع ظهور مركبات معقدة مع عناصر السلسلة الأولى ذات البرم العالي high spin.

### c- الشكل الهندسي للمعقد .

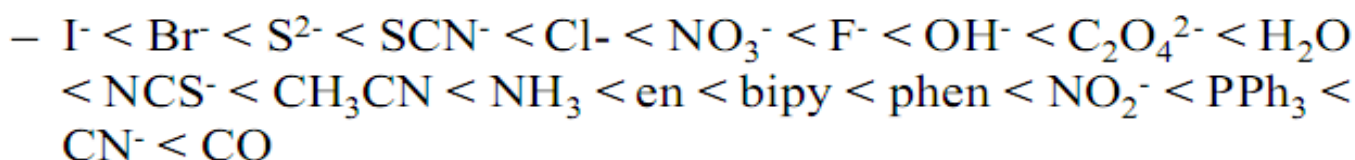
قيمة انقسام المجال البلوري في معقدات رباعي السطوح تساوي  $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$  ، فيكون بالتالي قيمة  $\Delta_o$  في رباعي السطوح أقل من ثماني السطوح لنفس الفلز و نفس الليكاندات المتصلة ، فوجود أربع ليكاندات بدلاً من ستة في المعقدات الثمانية السطوح يؤدي إلى انخفاض في المجال البلوري في حالة تساوي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

### d- طبيعة الليكاندات .

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



و تسمى الليكاندات التي تسبب انقساماً ضعيفاً 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 (Electrochemical Series)، و هي كالتالي:



→ Increased  $\Delta$ , Strong Field

والجدول أدناه يبين قيم انقسام المجال البلوري  $\Delta_o$  لبعض المعقدات الفلزية الثماني السطوح:

Table 6.5 Ligand field splitting parameters  $\Delta_0$  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  $1000\text{ cm}^{-1}$ ; 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 ازدياد قيمة  $\Delta_0$ :  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $[CrCl_6]^{3-}$ ,  $[CrF_6]^{3-}$

الجواب: من ملاحظة السلسلة الطيفوكيميائية نجد أن المجال الليكandi يقع حسب التسلسل  $H_2O > F^- > Cl^-$  وبذلك فإن قيمة  $\Delta_0$  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 البارامغناطيسية و الدايمغناطيسية.

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 ليكاند ايون الفلوريد.

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

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

اوربتالات d للذرة المركزية و تؤدي إلى انقسامها فقط ؛ و لا تمتزج أوريبتالاتها مع أوريبتالات اليكاند و لا تشترك

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

الليكانادات تمتلك أوريبتالات و الكترونات و حجوما مختلفة مقارنة مع الذرات الفلزية تتداخل مع مدارات الفلز ، أدى كل

ذلك إلى ظهور نظرية المدار الجزيئي.

نظرية الاوربيتال الجزيئي للمعقدات:.Molecular Orbital Theory:

إن نظرية الاوربتال 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 الأوربيتالات الجزيئية على نوع معين من المعقدات الفلزية " هو تحديد أي الأوربيتالات التي يمكنها أن تتداخل و أي المدارات التي لا يمكنها أن تتداخل ".

بدايةً يتم شرح تداخل أوربيتالات الفلز و الليكاند التي تمتلك الخواص المتماثلة تداخلا خطيا (تأصر محوري) لتكوين أوربيتالات الترابط  $\sigma$  التساهمية (bonding molecular orbital).

التأصر  $\sigma$  في المعقدات الثمانية السطوح:-

فإذا اعتبرنا معقد ثماني السطوح  $ML_6$ (octahedral) و افترضنا بأن ترابط  $\sigma$  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 مناسبة لتكوين روابط من نوع سيجما و هي كالتالي  $3d_z^2, 4s, 4p_x, 4p_y, 4p_z, 3d_{x^2-y^2}$  ، حيث يرمز لها حسب نظرية

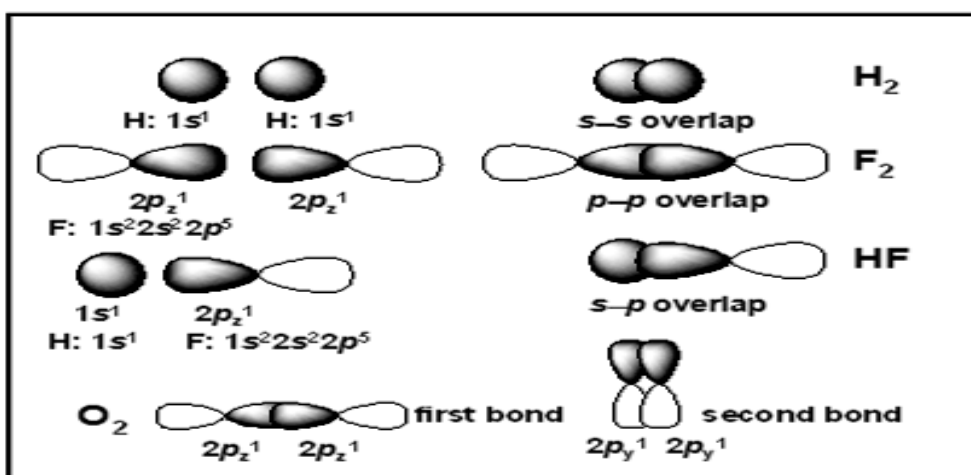
المجموعة (Group Theory) على التوالي

رمزية التناظر	الاوربيتال
	$t_{1u}(4p_z, 4p_y, 4p_x)$
	$a_{1g}(4s)$
	$(3d_x^2 - y^2, 3d_z^2 e_g)$

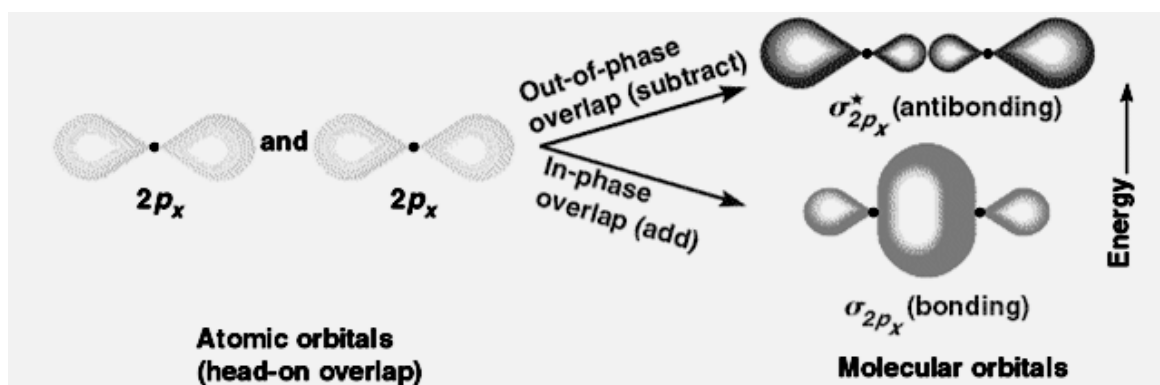
$t_{2g}$  ( $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$ )

أما الأوربيتالات الثلاثة الأخرى و هي  $3d_{xy}$  ,  $3d_{xz}$  ,  $3d_{yz}(t_{2g})$  فإن فصوصها تقع بين الإحداثيات الديكارتية  $x, y, z$  و بالتالي فهي لا تناسب من حيث شكلها الترابط سيكما لذلك فأنها تعد غير أصرية (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  $\sigma$ .



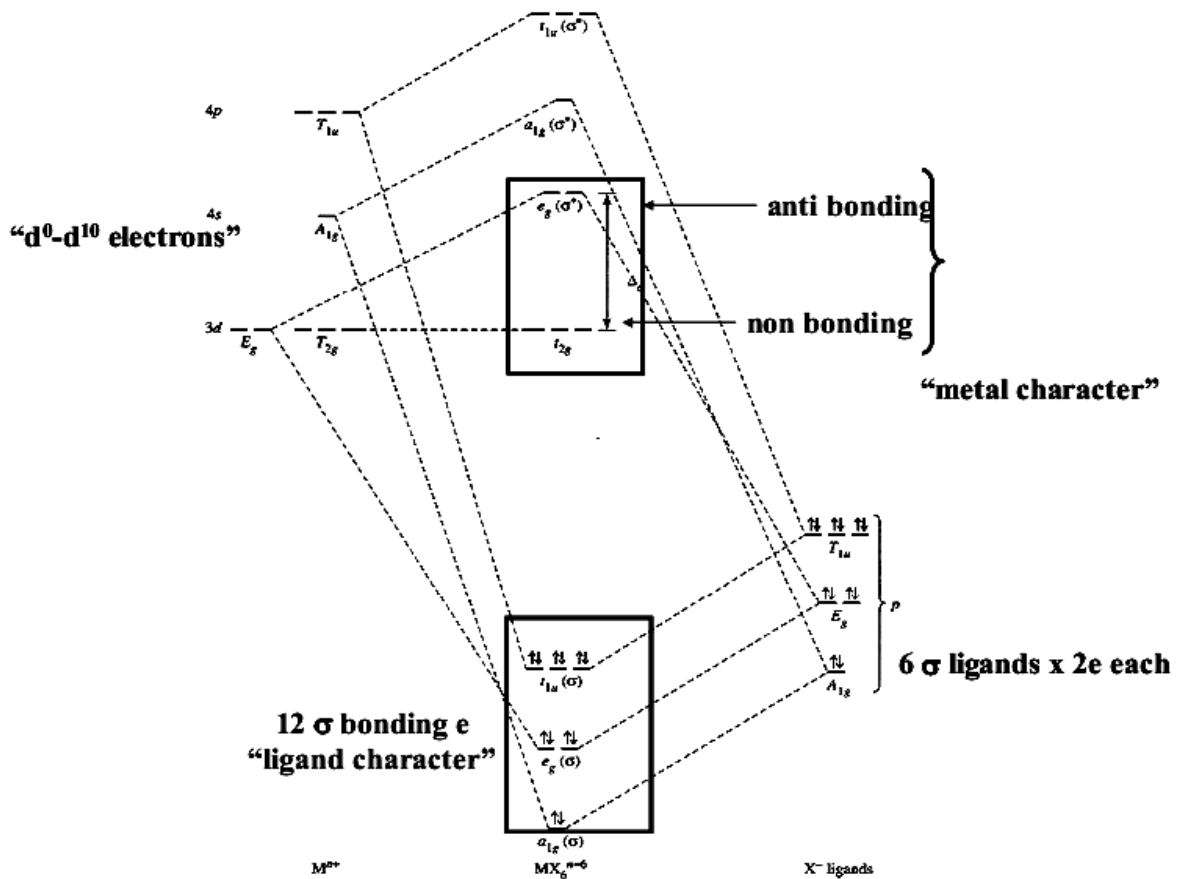
و فيما يلي أشكال الاتحاد الخطي للمدارات الذرية :



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

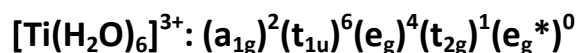
A. تملأ الأوربيبتالات التأسيرية ( وهي  $eg, t_{1u}, a_{1g}$  ) باثني عشر إلكترون (الكترونات الليكاندات الستة ) لتكوين الأواصر سكما في المعقدات الثمانية السطوح.

B- أما الكترونات ايون الفلز الخاصة به فتشغل الأوربيبتالات غير الاصلية ( $t_{2g}$ ) وإذا اقتضى الأمر يملأ الأوربيبتالين ( $eg^*$ ) كما في المثال التالي :



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

الحل :



من فحص التركيب الإلكتروني نجد أن المعقد يحتوي على إلكترون 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 التناسقية:-

يجب معرفة انواع الليكاندات من حيث تكوين الأواصر:-

- كل الليكاندات مانحة لآصرة سكما.
- هناك ليكاندات مانحة لآصرة سكما  $\sigma$  فقط مثل  $\text{H}^-$ ,  $\text{NH}_3\text{CH}^3$ .
- هناك ليكاندات مانحة لآصرة سكما  $\sigma$  و آصرة باي  $\pi$  مثل الليكاندات الضعيفة (التي تمتلك إلكترونات في اوربييتالات غير تاصرية وهي اوربييتالات P مثل  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ).
- هناك ليكاندات مانحة لآصرة سكما  $\sigma$  و مستقبل  $\pi$  و مثالها  $\text{phen}$ ,  $\text{bipy}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}$  (التي تمتلك اوربييتالات جزيئية  $\pi$  شاغرة) .

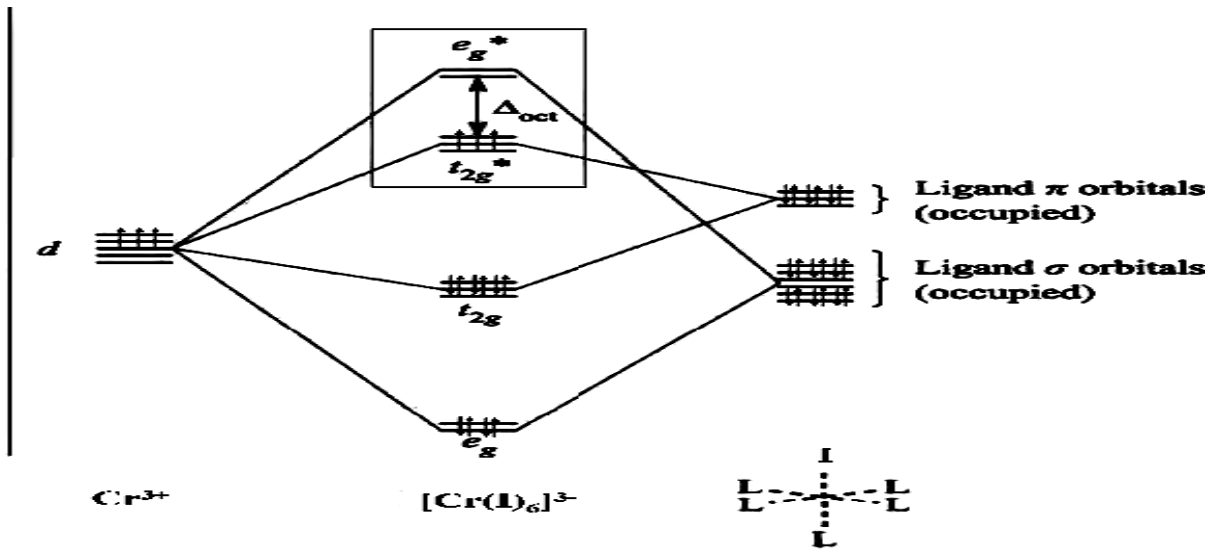
### مخطط مستوى طاقة المعقد المحتوي على روابط باي $\pi$ :

تتكون الرابطة باي  $\pi$  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  $\pi$ :

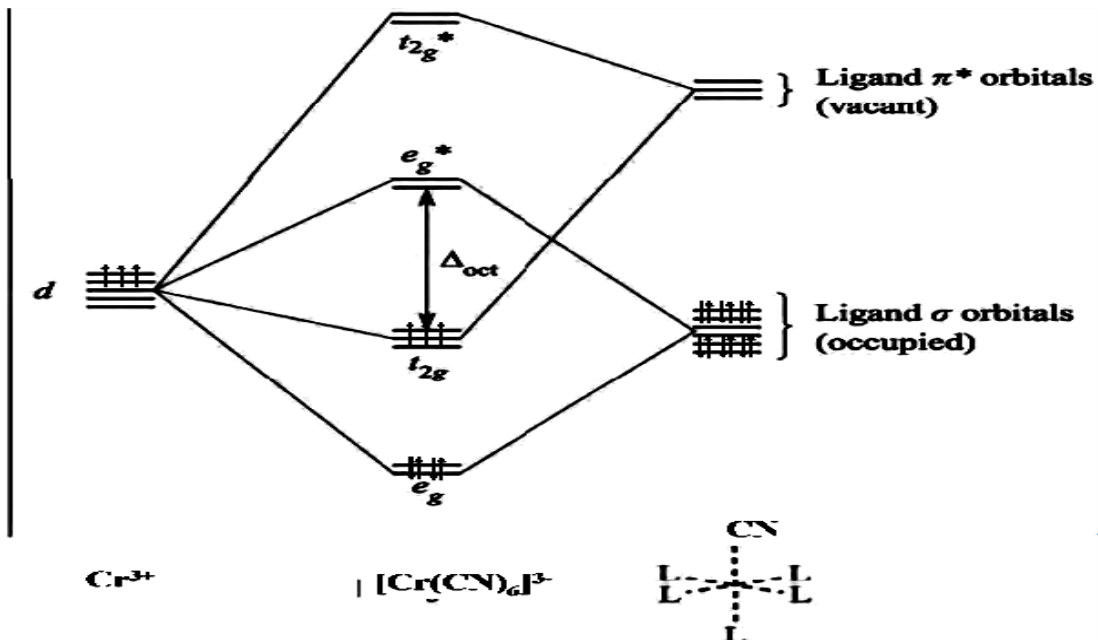
- الحالة الأولى: تكوين روابط من النوع باي  $\pi$  نتيجة تداخل مدار الفلز من النوع  $t_{2g}$  مع اوربييتالات p من اوربييتالات الليكاند الممتلئة بالالكترونات. ( و ينتج عنها انتقال الشحنة من النوع  $d_{\pi^*} \rightarrow p_{\pi}$  أو  $M \rightarrow L$ )  
و تحدث عندما تكون مدارات الليكاند ذات التماثل  $\pi$  ممتلئة بالالكترونات و واطنة في طاقتها و هذه تتمثل في مدارات p الممتلئة على أيونات  $\text{F}^-$ ،  $\text{Cl}^-$  و ناتج هذا التأثير يجعل  $\Delta_0$  صغيرة ، لذا فهي تعد ليكاندات ذات مجال ضعيف كما في  $[\text{CrCl}_6]^{3-}$  و  $[\text{MnCl}_6]^{4-}$





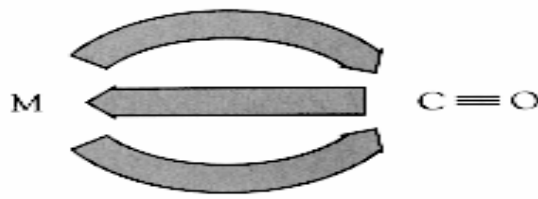
- الحالة الثانية: تكوين روابط من النوع باي  $\pi$  نتيجة تداخل مدار الفلز من النوع  $t_{2g}$  مع نفس النوع من مدارات الليكاند أو مع مدارات مضادة للربط  $\pi^*$  من مدارات الليكاند ( و ينتج عنها انتقال الشحنة من النوع  $(M \rightarrow L)$  أو  $(d\pi \rightarrow p\pi)$  أو  $(d\pi \rightarrow p\pi^*)$  .

و تحدث عندما تكون مدارات الليكاند ذات التماثل  $\pi$  فارغة و عالية الطاقة و من أمثلتها تلك الليكاندات التي تحتوي ذرات الفوسفور و الكبريت و الزرنيخ الواهبة لالكترونات  $\sigma$  و تمتلك مدارات فارغة من  $d_i$  و سالبيتها الكهربائية ضعيفة ، أو كانت مداراتها  $\pi^*$  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  $\pi^*$  و يكون لها طاقة أعلى من طاقات كل من مدارات الليكاندات و المدارات الفلزية . و تدعى مثل هذه الليكاندات بليكاندات مستقبلة  $\pi$  ( acceptor ligands) ؛ و تكون المحصلة الكلية لهذا التأثير هو زيادة قيمة  $\Delta_o$  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

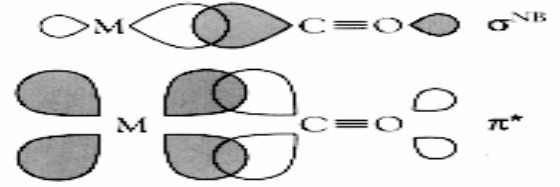


عن منطقة طيف الأشعة المرئية إلى منطقة طيف الأشعة فوق البنفسجية .

ويسمى هذا النوع من التآصر بالتآصر الرجوعي  $\text{back bonding}$  أو بالوهب الرجاعي  $\text{back donation}$ ، وهذا يقلل من تراكم الشحنة السالبة على الفلز مما يجعل  $\Delta$  كبيرة، ويتضح ان التآصر الرجوعي  $\text{M} \leftarrow \text{NM}$  في المركب  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  يزيد من الصفة التساهمية للاصرة 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.

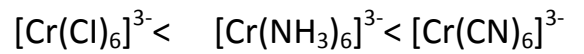


**Figure 18.31** The interaction of the HOMO,  $\sigma^{\text{NB}}$ , and the LUMO,  $\pi^*$ , of carbon monoxide with the appropriate  $d$  orbitals of a transition metal ion. The filled orbitals are shaded.

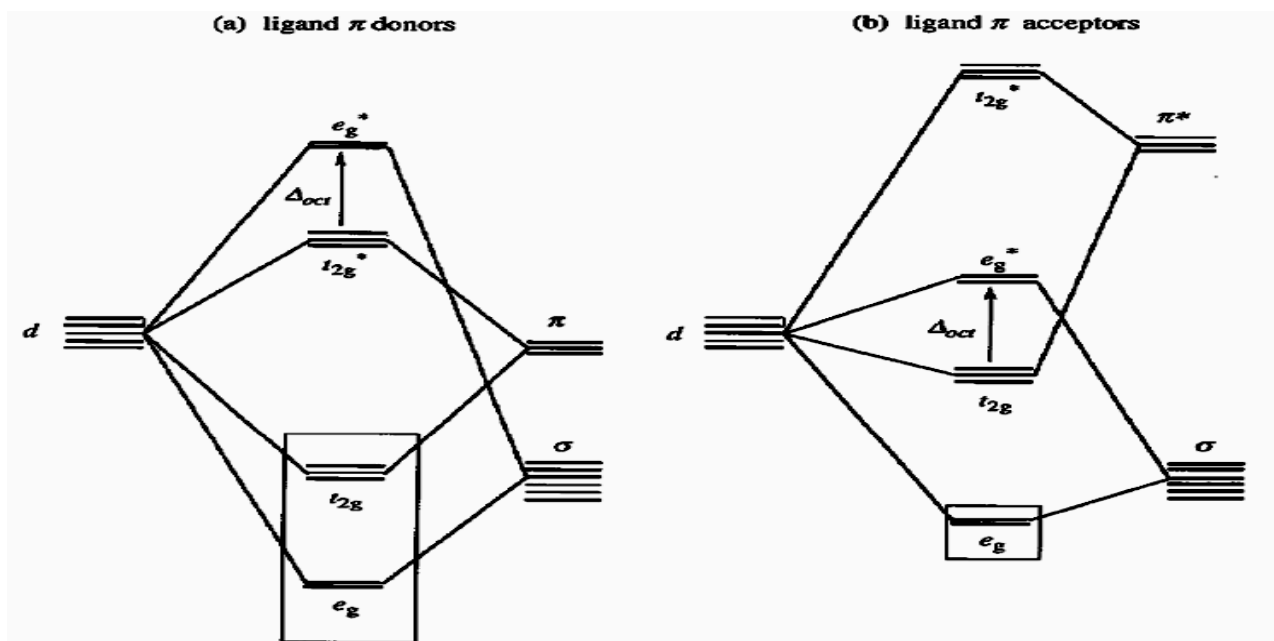
من الدراسة السابقة نجد أن تداخل الفلز مع الليكاند بروابط من النوع  $\pi$  تستطيع أن تفسر السلسلة الطيفوكيميائية ، حيث تستطيع تفسير قوة  $\text{CO}, \text{CN}^-$  و تواجدها في أول السلسلة و ضعف الهالوجينات و تواجدها في نهاية السلسلة ، حيث أن ترابط  $\pi$  قد يزيد أو يقلل من قوة المجال البلوري.

بينما يبقى  $\text{H}_2\text{O}$  و الليكاندات التي لا ترتبط بروابط من نوع باي  $\pi$  و تكون روابط من نوع  $\sigma$  فقط في منتصف السلسلة .

مثال : كيف تفسر حقيقة أزداد  $\Delta_0$  حسب تسلسل كتابة المركبات الآتية:



برغم الشحنة السالبة للأيون  $\text{Cl}^-$  نلاحظ  $\Delta_0$  لهذا الأيون اصغر من  $\Delta_0$  لجزيئة  $\text{NH}_3$  وذلك بسبب تأثيرات التنافر بين الكترولونات  $\text{PTT}$  لأيون  $\text{Cl}^-$  والكترولونات  $d\pi$  لأيون  $\text{Cr}^{3+}$  ،  $\Delta_0$  لأيون السيانيد  $\text{CN}^-$  كبيرة جداً وذلك بسبب التآصر الرجاعي  $\text{Cr} \leftarrow \text{CN}$  لأن الكثافة الالكترونية في اوربيتال  $d\pi$  لأيون  $\text{Cr}^{3+}$  تحرف نحو اوربيتال  $\pi^*$  النقيض التآصر في أيون  $\text{CN}^-$  وهذا التأثير يزيد من استقرارية اوربيتالات  $d\pi$  فيجعل  $\Delta_0$  كبيرة.



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

ان ايون السياتيد في المركب الاول يمتلك اوربيتال  $\pi$  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. ارسم مخططين لمستويات الطاقة ببيان كيفية حصول هذه التأثيرات.

مثال: قارن  $\Delta_0$  لمعقدي لايون  $d^6$  يحتوي الاول على ايون  $\text{OH}^-$  ويحتوي الثاني على جزيئة  $\text{PH}_3$ .

تحتوي اوربيتالات  $t_{2g}$  في هذا الايون على ستة الكترونات ، المعقد الذي يحتوي على ايون  $\text{OH}^-$  يحتوي على اوربيتالات  $\pi$  ممتلئة ويعطي مع ايون الفلز التآصر  $\pi$   $\text{OH}^-$  وهذا التأثير يعمل على زيادة الكثافة الالكترونية في ايون الفلز و يقلل من استقرارية اوربيتالات  $t_{2g}$  فتصبح  $\Delta_0$  صغيرة.

المعقد الذي يحتوي على جزيئة  $\text{PH}_3$  يحصل في هذه الحالة التآصر  $L \rightarrow M$  الراجع وهذا التآصر يقلل من الشحنة السالبة على الفلز ويضعها في احد اوربيتالات  $\text{PH}_3$  غير التآصرية الشاغرة وهذا التأثير يزيد من استقرارية اوربيتالات  $t_{2g}$  فتصبح  $\Delta_0$  كبيرة.

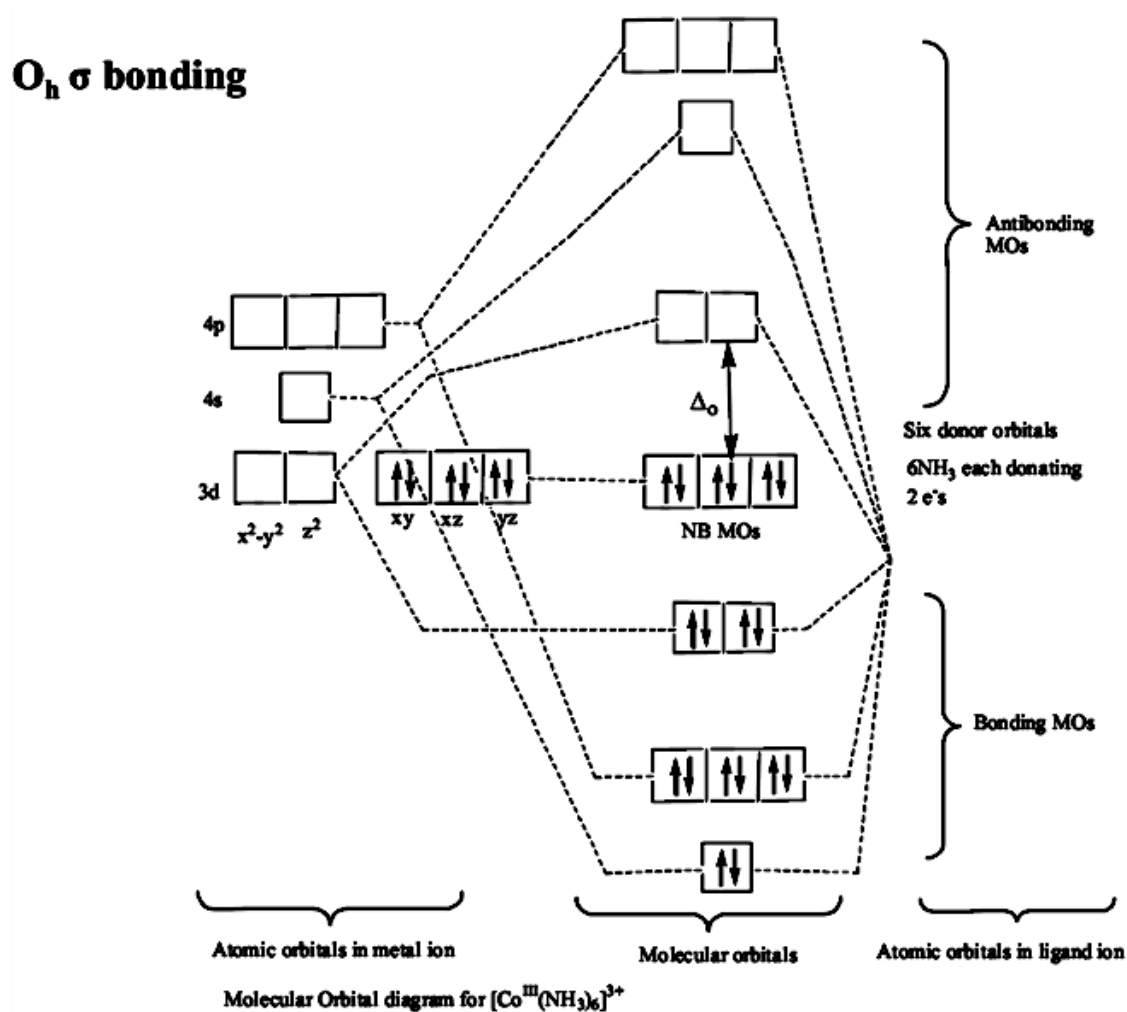
س : كيف تفسر نظرية الاوربيتال الجزيئي موقعي  $\text{Cl}^-$  و  $\text{NO}_2^-$  في السلسلة الطيفو كيميائية ؟

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

س: إذا علمت أن  $\Delta_0$  لمعقد  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  تساوي  $10400 \text{ Cm}^{-1}$  ماهي طاقة استقرار المجال البلوري لهذا الايون؟

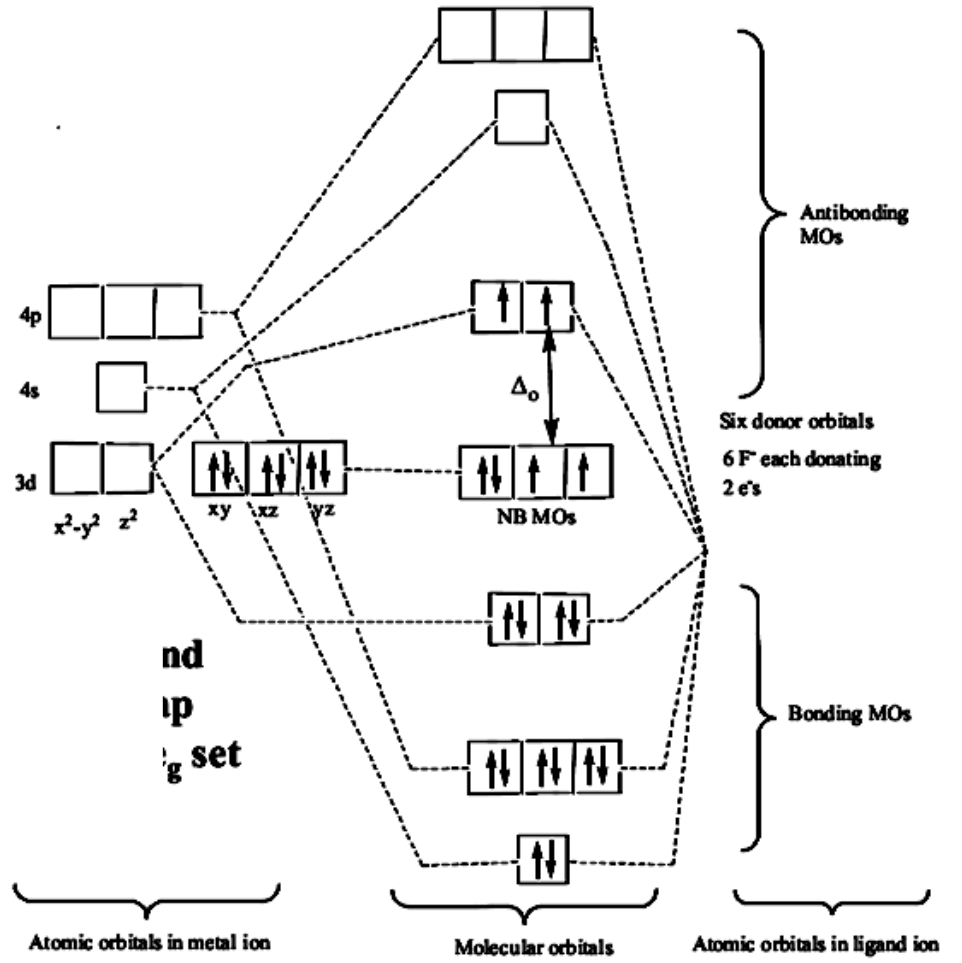
س: المركب  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ذو برم عال ، لكن المركب  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ذو برم واطئ. فسر ذلك؟

س: يتخذ ايون  $\text{Fe}^{3+}$  في معقداته الشكل الثماني السطوح. ايهما اكثر استقراراً لهذا الايون مركبات البرم العالي أم مركبات البرم الواطئ؟



مخطط مستويات طاقة الاوربيتالات الجزيئية في  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

$O_h$   $\sigma$  bonding



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

تطبيق النظرية على معقد رباعي السطوح (tetrahedral):

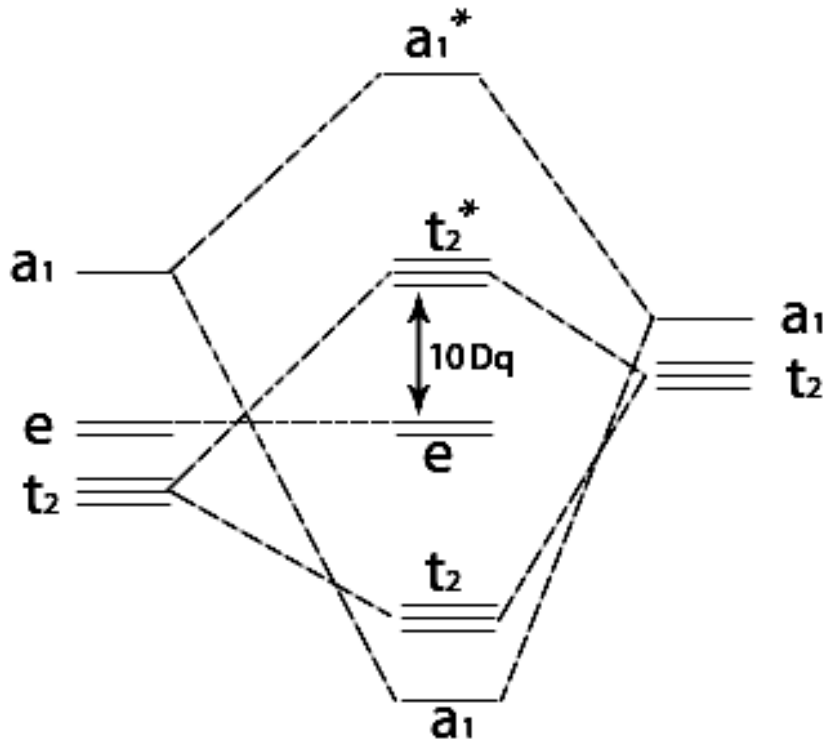
إذا اعتبرنا معقد رباعي السطوح  $ML_4$  و افترضنا بأن ترابطه هو المهم فقط .

نجد أن الأوربيبتالات الذرية المناسبة لتكوين روابط من نوع  $\sigma$  كالتالي :

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

أما الأوربيبتالات  $3d_{x^2-y^2}$  ,  $3d_z^2$  فهما يستعملان للتأصر  $\pi$  فقط .

ولرسم مخطط لاوربيبتالات الجزيئية المتضمن التأصر  $\sigma$  فقط نستعمل الاوربيبتالات الفلزية اعلاه مع الاوربيبتالات  $\sigma$  الخاصة بالليكاند كما مبين أدناه:



مخطط مستوى طاقة المعقد  $ML_4$  الشكل الرباعي الأوجه

الملاحظات حول الشكل :

- الأوربيبتالات الجزيئية ذات الطاقة الأوطأ هي أوربيبتالات  $t_{2g}$  ، التي تتسع لأربعة مزدوجات إلكترونية التي يهبها الليكاند .
- أوربيبتالات  $eg$  هي أوربيبتالات غير تأصيرية .
- توضع إلكترونات  $d$  للفلز في أوربيبتالات  $eg$  و  $t_{2g}^*$  وفرق الطاقة بين هذه الأوربيبتالات صغير ولهذا يلاحظ تركيب البرم العالي لأغلب المعقدات الرباعية السطوح .



