

## مفردات منهج الكيمياء التناسقية ( المرحلة الثالثة )

١- العناصر الانتقالية : موقعها في الجدول الدوري ، صفاتها ، تصنيفها ، الترتيب الإلكتروني ، أنصاف الأقطار ، حالات الأكسدة ، الأواصر الفلزية بين الذرات الفلز الانتقالي .

٢- أعداد التناسق :

العدد التناسقي ٢ : التهجين  $SP$

العددالتناسقي ٣ : التهجين  $SP^2$

العدد التناسقي ٤ : التهجين  $SP^3$  أو  $dSP^2$

العدد التناسقي ٥ : التهجين  $SP^3d$  أو  $dSP^3$

العدد التناسقي ٦ : التهجين  $SP^3d^2$  أو  $d^2SP^3$

٣- المركبات التناسقية : تعريفها

٤- **النظريات** التي تفسر كيفية التأصر في المركبات التناسقية

أ- **نظرية السلسلة** : أساسها أن الأيون الفلزي يرتبط بأواصر بقدر عدده التأكسدي ، إذ ترتبط

الجزينات المتعادلة فيه مثل جزيئة  $NH_3$  مباشرة بالفلز ، الأيونات السالبة مثل  $Cl^-$  ترتبط

مباشرتا أو بشكل غير مباشر بالفلز .

ب- **نظرية فرنر التناسقية** : تنص هذه النظرية على أن العناصر تظهر نوعين من التكافؤات هما

التكافؤ الأولي (عدد الأكسدة) والتكافؤ الثانوي ( الذي يتجه في الفراغ ويحدد الشكل الهندسي )

٥- **أنواع الليكاندات : سالبة ، موجبة ، متعادلة .**

: أحادية السن ، ثنائية السن ، متعددة السن .

٦ - تسمية المعقدات : وتبدء بالأيون : الموجب ثم السالب ثم المتعادل ، المعقدات الجسرية ، الأيزومرات

الهندسية .

٧- الأيزومرية في المركبات التناسقية :

أ - الأيزومرات الهندسية . ب - الأيزومرات البصرية .

ج- أيزومرات التآين . د - أيزومرات التميؤ .

و- أيزومرات الأرتباط ن - أيزومرات التناسق .

ي - أيزومرات موقع التناسق .

٨ - استقرار الأيونات المعقدة ( أو المعقدات ) :

قاعدة العدد الذري الفعال **EAN** : حيث أن أستيقرارية المعقدات يتوقف على تماثل ترتيبها الألكتروني مع الترتيب الألكتروني للعناصر النبيلة .

٩ - **النظريات** التي تفسر طبيعة التأصر في المعقدات :

أ - **نظرية أصرة التكافؤ : VBT** : شرح نقاط القوة والضعف في هذه النظرية ، إذ تفسر هذه النظرية الأصرة بين الفلز والليكاند تكون ذات **صفة تساهمية** من خلال معرفة تهجين الذرة المركزية ، أيجاد الشكل الهندسي للمعقد بالأعتداد على التهجين .

ب - **نظرية المجال البلوري : CFT** : تفترض هذه النظرية أن الأيون الفلزي يقع في المنتصف ، إذ تتحرك الليكاندات باتجاه أوربيتالات **d** الخمسة بعدها سوف يحصل التأثير الألكتروستاتيكي لهذه الأوربيتالات وهذا يعني أن طبيعة الأصرة بين الفلز والليكاند تكون **أيونية** .

١ - فعند أقتراب الليكاندات نحو الفلز يحصل أنقسام في أوربيتالات (**d**) الخمسة وتسمى **T<sub>2g</sub>** و **E<sub>g</sub>** وتدعى المسافة بينهما ب (**10 Dq**) .

٢ - يتم قياس مقدار ال (**10Dq**) في المعقدات ذات البرم العالي والواطيء من خلال قياس **طاقة أستقرار** **المجال البلوري ( CFSE )** .

١٠ - العوامل المؤثرة على **طاقة أنقسام المجال البلوري ( 10Dq )** .

أ - عدد التناسق ، ب - طبيعة الليكاندات ، ج - طبيعة الأيون الفلزي المركزي .

١١ - أنقسام أوربيتالات (**d**) الخمسة في الشكل الرباعي السطوح .

١٢ - تأثير يان تيبلر أو الشكل الثماني السطوح المشوه : إذ يحتوي الشكل الثماني السطوح على ثمانية مثلثات متساوية الساقين ، ويحصل التشوه نتيجة أختلاف أطوال الأواصر التناسقية .

( وجوب حدوث التشوه في الجزينات اللاخطية أي في الحالة الألكترونية المتساوية الطاقة وبذلك ينخفض التناظر حول الأيون الفلزي ويختل توزيع الطاقة ) .

ويوجد نوعين من التشوه هما : **Z - in** و **Z - out** .

١٣ - أنقسام أوربيتالات (**d**) الخمسة في الشكل المربع المستوي .

ج - **نظرية الأوربييتال الجزيئي : MOT** في هذه النظرية يحصل تداخل الأوربييتالات الذرية للفلز مع الأوربييتالات الذرية لليكاند مكونة نوعين من الأوربييتالات الجزيئية أحدهما تأصلية والأخرى مضادة للتأصل .  
تعترف نظرية الأوربييتال الجزيئي بالصفتين **التساهمية والأيونية** فهي تجمع ما بين **نظرية أصرة التكافؤ ونظرية المجال البلوري** .

١ - شرح التأصل في المعقدات الثمانية السطوح حسب مخطط ال **MOT** .

٢ - شرح التأصل في المعقدات الرباعية السطوح حسب مخطط ال **MOT** .

١٤ - أستقرارية المعقدات :

العوامل المؤثرة على أستقرارية المعقدات : طبيعة الفلز ، تأثير المجال الليكاندي ، قاعدية الليكاند ، الصفة المخيلية لليكاند ، التأثير الفراغي .

١٥ - ميكانيكيات الأحلال في المعقدات :

أ - ميكانيكية  $SN^1$  ، ب - ميكانيكية  $SN^2$  ، ميكانيكية القاعدة القرينة ، ميكانيكية الأكسدة والأختزال .

١٦ - تفاعلات الأحلال في المعقدات :

أ - الأحلال في المحاليل المائية ، ب - الأحلال في المحاليل غير المائية ، ج - تفاعلات الأحلال بغياب المذيب ، د - التفكك الحراري ، هـ - تفاعلات الأحلال التي تجري بدون أنقسام أصرة فلز - ليكاند ، و - المفعول الترانسي .

١٧ - اللانثانات : موقعها في الجدول الدوري ، صفاتها ، تصنيفها ، الترتيب الألكتروني ، أنصاف الأقطار ، حالات الأكسدة ، معقداتها ، ألوانها .

١٨ - الأكتينات : موقعها في الجدول الدوري ، صفاتها ، تصنيفها ، الترتيب الألكتروني ، أنصاف الأقطار ، حالات الأكسدة ، معقداتها ، ألوانها .

المصادر :

١ - الكيمياء اللاعضوية \_ كيمياء العناصر الأنتقالية ، مبادئ التناسقية ، تأليف د : نعمان النعيمي وآخرون .

٢ - كيمياء العناصر الأنتقالية د : مهدي الزكوم

٤ - الكيمياء التناسقية د : علي عجام

العناصر الأنتقالية : وقانونها الكيميائي :  $ns (n- 1) d$

عناصر السلسلة الأنتقالية الأولى : وتشمل العناصر التي غلافها التكافؤي من نوع :  $4S 3d$

<u>العدد الذري</u>	<u>الرمز الكيميائي</u>	<u>أسم العنصر</u>
21	Sc	السكانديوم Scandium
22	Ti	التيتانيوم Titanium
23	V	الفناديوم Vanadium
24	Cr	الكروميوم Chromium
25	Mn	المنغنيز Manganese
26	Fe	الحديد Iron
27	Co	الكوبلت Cobalt
28	Ni	النيكل Nickel
29	Cu	النحاس Copper
30	Zn	الخاصين (غير أنتقالي) Zinc

عناصر السلسلة الأنتقالية الثانية : وتشمل العناصر التي غلافها التكافؤي من نوع :  $5S 4d$

<u>العدد الذري</u>	<u>الرمز الكيميائي</u>	<u>أسم العنصر</u>
39	Y	يتريوم Yttrium
40	Zr	زوركونيوم Zirconium
41	Nb	نوبيوم Niobium
42	Mo	مولبدنيم Molybdenum
43	Tc	تكنيشيوم Technetium
44	Ru	روثينيوم Ruthenium
45	Rh	روديوم Rhodium
46	Pd	بلاديوم Palladium
47	Ag	فضة Silver
48	Cd	كادميوم Cadmium (غير أنتقالي)

عناصر السلسلة الأنتقالية الثالثة : وتشمل العناصر التي غلافها التكافؤي من نوع : 6S 5d

<u>العدد الذري</u>	<u>الرمز الكيميائي</u>	<u>أسم العنصر</u>
72	Hf	Hafnium هافنيوم
73	Ta	Tantalum تنتالوم
74	W	Tungsten تنكستن
75	Re	Rhenium رينيوم
76	Os	Osmium أوزميوم
77	Ir	Iridium إريديوم
78	Pt	Platinum بلاتينيوم
79	Au	Gold ذهب
80	Hg	Mercury ( غير أنتقالي ) زئبق

العناصر الأنتقالية الداخلية وقانونها الكيميائي : ns (n-1) d (n-2) f وتضم هذه العناصر صفيين تقعان أسفل عناصر الجدول الدوري :

الصف الأول ويشمل العناصر التي أعدادها الذرية تبدأ من ٥٧-٧١ ، وهي اللانثانيدات وتبدأ بالانثانيوم وتليها ١٤ عنصراً من العناصر التي تحتوي على الغلاف 4f والتي تسمى بعناصر اللانثانات . وهي كالآتي :

<u>العدد الذري</u>	<u>الرمز الكيميائي</u>	<u>أسم العنصر</u>
57	La	Lanthanum لانثانيوم
58	Ce	Cerium سيريوم
59	Pr	Praseodymium براسيديوم
60	Nd	Neodymium نيوديميوم
61	Pm	Promethium برومثيوم
62	Sm	Samarium سماريوم
63	Eu	Europium أروبيوم
64	Gd	Gadolinium كادولينيوم
65	Tb	Terbium تريبيوم

<u>العدد الذري</u>	<u>الرمز الكيميائي</u>	<u>أسم العنصر</u>
67	Ho	هولميوم Holmium
68	Er	أربيوم Erbium
69	Tm	ثوليوم Thulium
70	Yb	يتربيوم Ytterbium
71	Lu	لوتيتيوم Lutetium

الصف الثاني ويشمل العناصر التي أعدادها الذرية تبدأ من ٨٩-١٠٣، وهي الأكتينيدات وتبدأ بالأكتينيوم وتليها ١٤ عنصراً من العناصر التي تحتوي على الغلاف 5f، والتي تسمى بعناصر الأكتينيدات. وهي كالآتي:

<u>العدد الذري</u>	<u>الرمز الكيميائي</u>	<u>أسم العنصر</u>
89	Ac	أكتينيوم Actinium
90	Th	ثوريوم Thorium
91	Pa	بروتكتينيوم Protactinium
92	U	يورانيوم Uranium
93	Np	نبتونيوم Neptunium
94	Pu	بلوتونيوم Plutonium
95	Am	أمريكيوم Americium
96	Cm	كوريوم Curium
97	Bk	بركليوم Berkelium
98	Cf	كاليفورنيوم Californium
99	Es	إنيشتانيوم Einsteinium
100	Fm	فرميوم Fermium
101	Md	مندليفيموم Mendeleevium
102	No	نوبليوم Nobelium
103	Lr	لورينسيوم Lawrencium





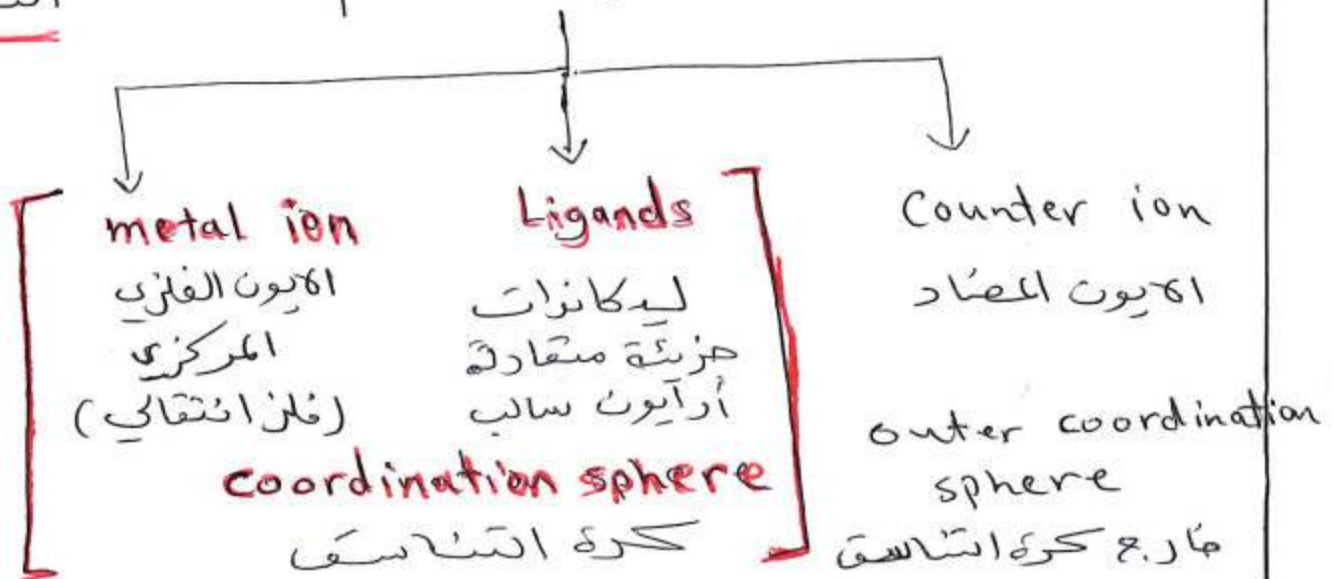
الكيمياء التناسقية :- وهو فرع من فروع الكيمياء اللاعضوية  
 يعنى بدراسة المركبات التناسقية (المعقدات التناسقية)  
 وتَشْدِيدِهَا ودراسته خواصها وتفاعلاتها بالإضافة  
 الى تطبيقاتها .

المعقدات التناسقية لها تطبيقات متنوعة وواسعة أهمها

- ١- تطبيقات الفعالية البيولوجية (بكتريا ، فطريات)
- ٢- التطبيقات الصيدلانية و الصناعات الدوائية
- ٣- المجالات الطبية والعلاجية (أمراض السرطان)
- ٤- المجالات الصناعية
- ٥- استخدامها كعوامل مساعدة

المعقدات التناسقية :- عبارة عن مركبات مكونة من جزئيات  
 عجزية أو مجاميع متعادلة أدايونية يمكن ان تصنع مزدوج  
 اكتروسي واحد أو أكثر تدعى بـ ( الليكاند ) التي  
 ذرة فلز مركزية تحتوي على أوربيتال فارغ والذرة  
 المتكونة بين الليكاند المانح والذرة الفلزية المستقبلة تدعى بالأمرة  
 يتكون المعقد التناسقي بشكل عام من

التناسقية



### أوصاف الأقطار الذرية والأيونية

- ١- كلما اتجهنا من يسار إلى يمين السلسلة الواقعة أدالذرة الواقعة نلاحظ تناقص أوصاف الأقطار مع زيادة العدد الذري
- ٢- بسبب ثبوت قيمة  $n$  (عدداكم الرئيسي)
- ٣- زيادة مساحة السواء المؤثرة  $\propto Z^2$  مع زيادة مساحة السواء الموجبة وقلة التجيب.
- ٤- ضعف حجم الكترينات الغلاف  $d$  بحيث تحس الكترينات التكافؤ بقوة مساحة السواء.

\*- يزداد نصف القطر الذري والأيوني عندما تنتقل من السلسلة الانتقالية الأدنى إلى السلسلة الانتقالية الثانية من نفس الزمرة وذلك بسبب ازدياد عدداكم الأساس من  $n=4$  من السلسلة الانتقالية الأدنى إلى  $n=5$  من السلسلة الانتقالية الثانية حيث يكون الاختلاف والهاجا بين فلزات الزمرة الواحدة.

\* في حالة السلسلتين الثانية والثالثة الانتقالية فلا يوجد اختلاف كبير بين أوصاف الأقطار الذرية والأيونية للعناصر الواقعة من زمرة واحدة نتيجة الانكماش اللانثاني بسبب دخول الكترينات من أوربييال  $4f$  ذو القابلية الضعيفة على جذب الكترينات كما ان الزيادة من شدة المجال الكهربائي بين السخنة السوية وبين الكترينات الخارجية تعاد تقريباً الزيادة من الحجم الذري والأيوني نتيجة زيادة عدداكم  $n$  من 5 إلى 6 لهذا تظهر أوصاف أقطار الأيونات والذرات لعناصر السلسلتين الانتقالية الثانية مساوية تقريباً لسلسلة الانتقالية ٣ وهذا يظهر واضحاً من الزمرة ٤ أو ٥ وهذا هو السبب في التشابه الكبير بين فلز في السلسلة الثانية وفلز يقع في السلسلة الثالثة، وهو نفس السبب في اختلاف خواصها عن خواص فلزات السلسلة الأدنى من الزمرة ذاتها.

حالات الأكسدة - Oxidation state

1- أن أعلى الصفات المميزة للغازات الانتقالية هي قابليتها على أظهار عدة حالات تأكسد.

ويعتمد حالة التأكسد على طبيعة العناصر المتصلة بالفلز -

حيث تظهر أعلى حالات التأكسد عن اتصال ذرة الفلز أرتفاعها

مع عناصر ذات سالبية كهربائية عالية مثل الـ O والـ F حيث يميلان على مغالبة السحنة الكهربائية الموجبة على الفلز

ويعتمد استقرارية حالة التأكسد للأيون الفلزي على عدة عوامل مثل -

١- الحجم ، ب- الترتيب الإلكتروني ، ج- طاقة آتة ، د

٥- جهد التأين ، هـ- انطالبي الشبكة .

\* تعتبر حالات الأكسدة المتعددة صفة مميزة للعناصر

الانتقالية مثل  $Mn^{+2}$  ←  $Mn^{+7}$  والـ  $Fe^{+2}$  ←  $Fe^{+6}$  أو

$Cr^{+2}$  ←  $Cr^{+6}$  أكثر من غير من العناصر رغم وجود هذه

الصفة في بعض العناصر المحتملة مثل  $Pb^{+2}$  -  $Pb^{+4}$  أو  $Sn^{+2}$  ،  $Sn^{+4}$

تكوين الكواصر الفلزية بين ذرات الغاز الانتقالي -

لقد اعتبر الأيون  $Hg_2^{+2}$  مثد وقت بعيد بأنه مزيج من

نوعه .

كذلك يرمز لمركبات التماس (I) بالهيفة  $Cu_2X_2$  أصيلاً

وعرف أيضاً للتركيب  $K_3W_2Cl_9$  على أنه مركب يصوي على أيونات

$W_2Cl_9^{3-}$  ويتشبه تركيبه على ثنائي ثنائي السطوح مشتركة

بأحد السطوح ، (مراجعة الشكر ص 20)

الكيمياء اللاعضوية ، د. نهيان النعيمي

أن المسافة بين (W - W) في هذا الأيون أقصر من المسافة بين ذرات  
 العنصر نفسه مما يدل أن الأصرة المتولدة من خلال السطح  
 المشترك تكون قوية .

كذلك توجد الأصرة الفلزية في كاربونيلات الفلزات الانتقالية

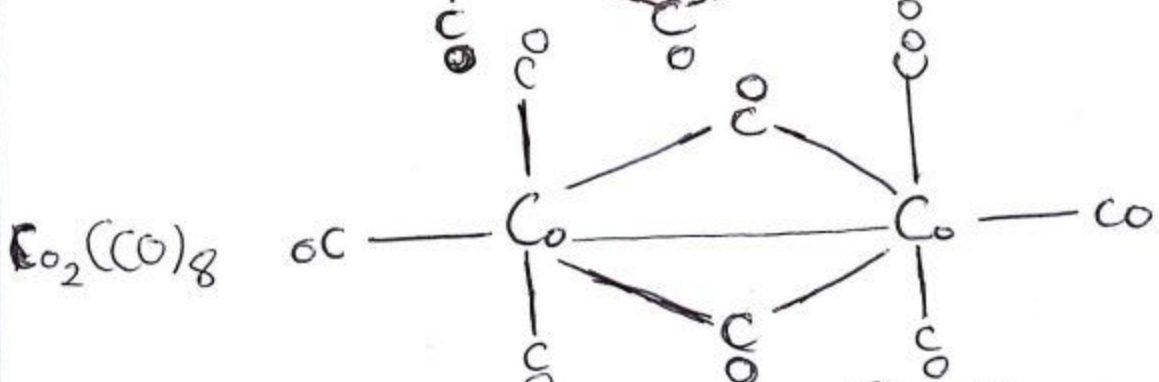
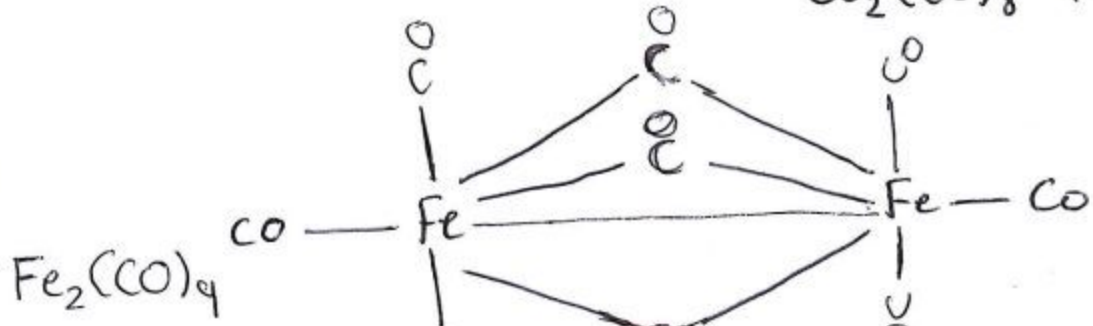
عريضة مثل  $Fe_2(CO)_9$  وهي مشابهة لبنية  $W_2Cl_9^{3-}$

حيث تحتوي على ثلاثة كاربونيلات جسرية (Bridging carbonyls)

وأصرة فلزية بين ذرتي الحديد Fe - Fe كما أن هناك

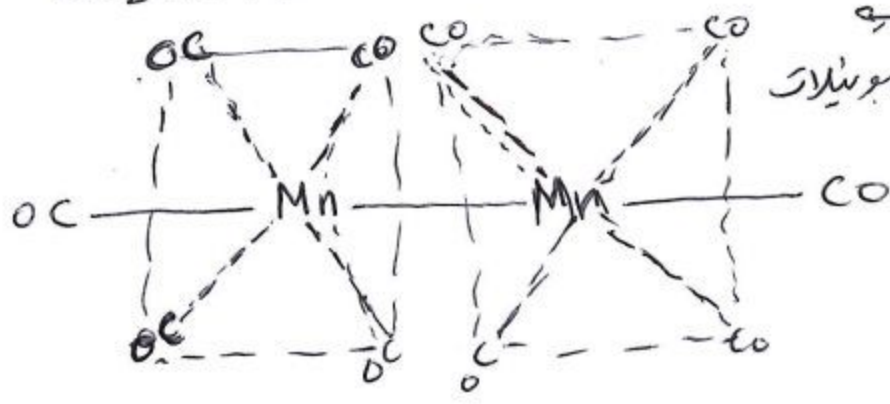
مجموعتا كاربونيل جسريتين وأصرة فلزية (Co - Co)

في المركب  $Co_2(CO)_8$



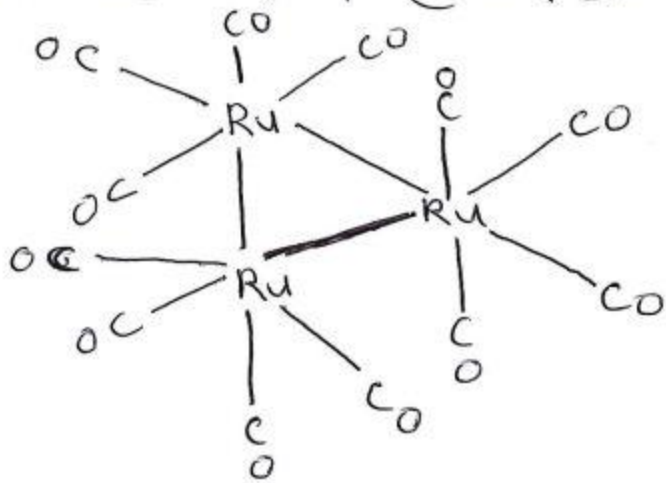
وأن المزدوجات الجزيئية  $Mn_2(CO)_{10}$  ،  $Re_2(CO)_{10}$  تحتوي  
 على أوامر فلزية بدون مساعدة الكاربونيلات

أكسرية

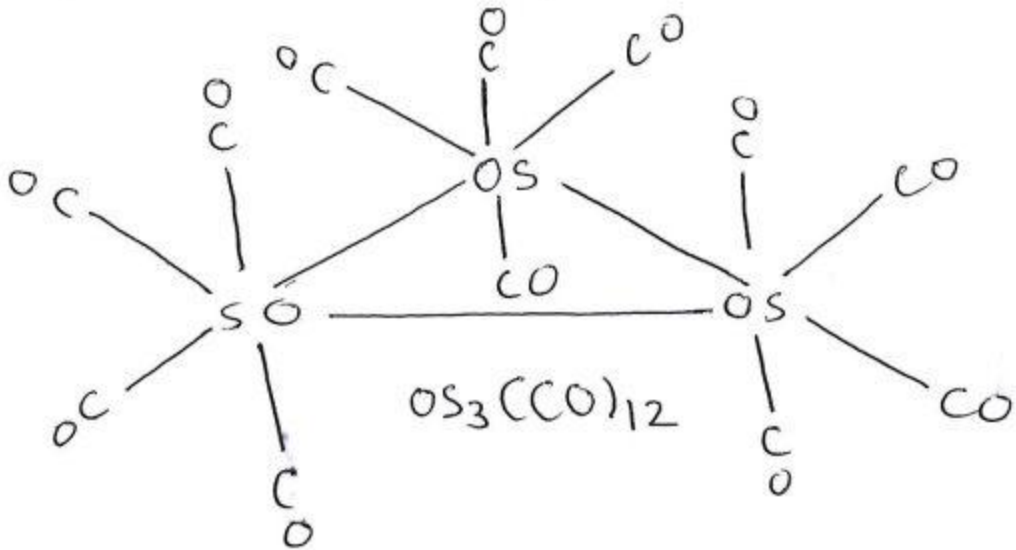


$Mn_2(CO)_{10}$

كما تشمل المركبات  $Fe_3(CO)_{12}$  ،  $Os_3(CO)_{12}$  ،  $Ru_3(CO)_{12}$  والـ  $Ni_3C_5H_5(CO)_2$  عنقوديات clusters مكونة من ثلاثة ذرات فلزية مرتبطة مع بعضها مكونة مثلثاً متساوي الأضلاع



$Ru_3(CO)_{12}$

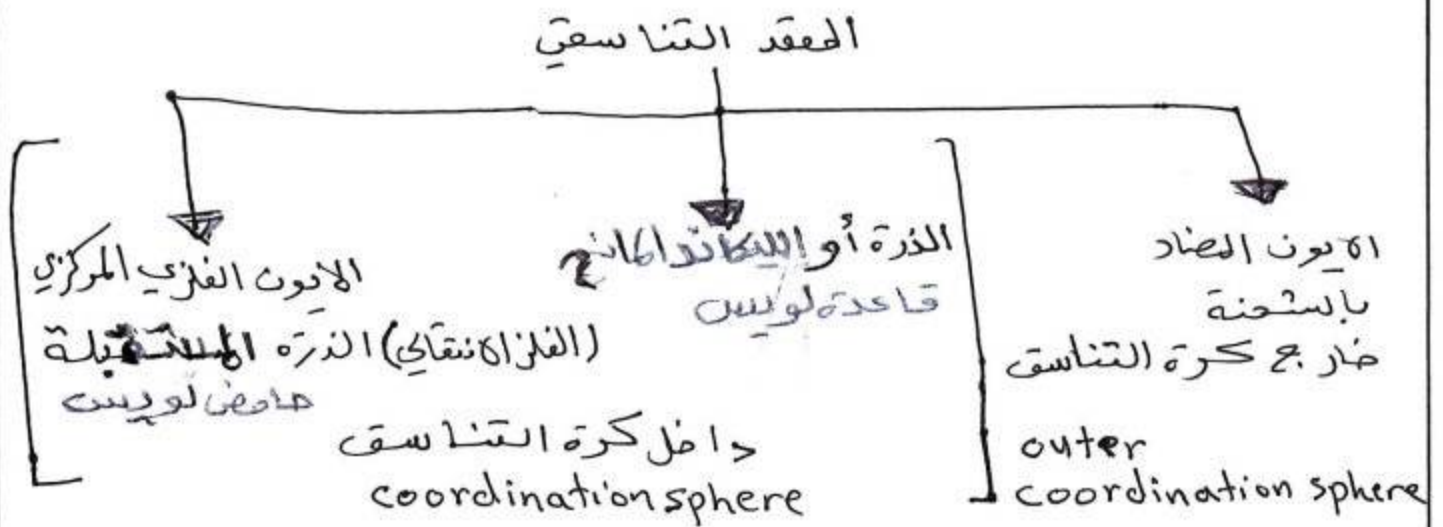


$Os_3(CO)_{12}$

كما توجد عنقوديات من أربع وست ذرات فلزية . مكونة شكلاً رباعياً السطوح أو ثمانية السطوح كما في  $Rh_6(CO)_{16}$  ،  $Co_4(CO)_4$  كما توجد عدد لا بأس منها من المركبات إلا أنها تعتبر شواذ وتحتوي على أوامر فلزية إلا أن الدراسات الحديثة أثبتت أن هذا النوع من التأخر في المعقدات الكاتيونية مثل  $[Mo_6Cl_8]^{4+}$  ،  $[Ta_2Cl_{12}]^{2+}$  لاحظاً (الشكل ص 22) حيث ترتب ذرات الفلز في كل حالة على شكل ثنائي السطوح محاطة بأربع ذرات حصرية من الكعور واقعة في مربع مستوي ، كما أن قابلية تكوين الأوامر الفلزية تزداد بزيادة العدد الذري في الزمرة الواحدة مثل الزمر VA-VDA

المعقدات التناسقية: Coordination Complexes

من المهم تصور بالمعقدات التناسقية ، وكيف تتكون هذه المعقدات  
 المعقدات التناسقية : وهي المعقدات يرتبط فيها الليكاند المانح  
 مع الايون الغازي المركزي (المستقبل) بواسطة آصرة تناسقية  
 coordination bond وتتكون هذه المعقدات من تفاعل حامض  
 قاعدة لويس إذ يمثل متاعرة لويس الليكاند التي هي الجزيئة أو  
 الايون المانح لزوج الالكترونات أما حامض لويس فيمثل فيها  
 الايون الغازي المركزي الحادي على أوربيتال فارغ يقبل الزوج  
 الالكترونات الممنوع من قبل الجزيئة أو الايون المانح .  
 نستخلص من ذلك أن :-



الايون الغازي المركزي :-  $(M^{+n})$  metal ion

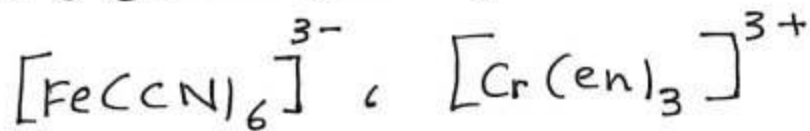
هو عبارة عن عنصر انتقالي (transition element) يحتوي على أوربيتال فارغ يقبل الزوج الالكترونات الممنوع من قبل الذرة المانحة التي تسمى الليكاند .

الليكاند :- Ligand (L)  
 عبارة عن الذرة المانحة للالكترونات تحتوي على زوج الكترون واحد أو أكثر تمنوه الى الايون الغازي المركزي .

كرة التناسق 'Coordination Sphere'  
 يطلق هذا التعبير على كل من الليكاندات والأيون الفلزّي المركزي  
 التي توضع داخل قوسين كما موضح في الهيئة العامة للمعقد التناسقي  
 ص 14

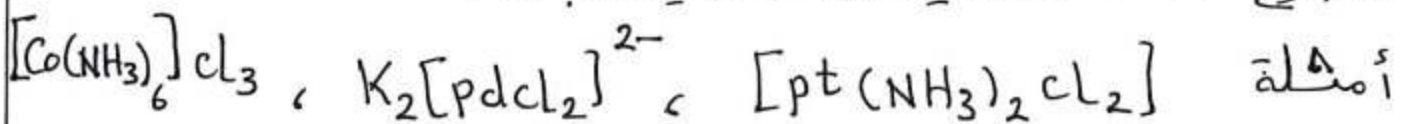
العدد التناسقي 'Coordination Number (C.N.)'  
 ويكتب بالهيئة المختصرة (C.N.) وهو تعبير يطلق على عدد الذرات  
 (الليكاندات) والتي تمثل عدد المزدوجات التناسقية أو المرتبطة بشكل  
 مباشر بأيون الفلز المركزي (عدا الليكاندات المتصورة المخالب) ويمكن  
 من خلاله التعرف على الشكل الهندسي للمعقد.  
 وهناك بعض العوامل تحدد أو يعتمد عليها العدد التناسقي (C.N.) وهي  
 1- حجم الليكاند ، 2- نوع الليكاند (أميني ، ثنائي السن ، فليلي)  
 3- حجم الأيون الفلزّي المركزي ، 4- نوع الأيون الفلزّي المركزي ،  
 5- حالة الأكسدة للأيون الفلزّي المركزي .

أمثلة على معقدات تناسقية سداسية التناسق  $C.N = 6$

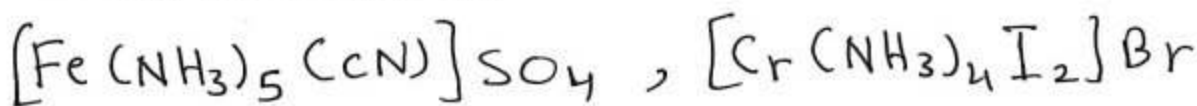
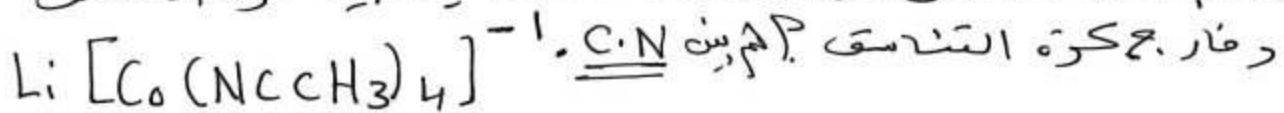


شحنة المعقد : complex charge

وهي الشحنة التي تظهر على المعقد وتكون محصلة لشحنة الفلز  
 ومجموع شحنات الليكاندات المحيطة به .

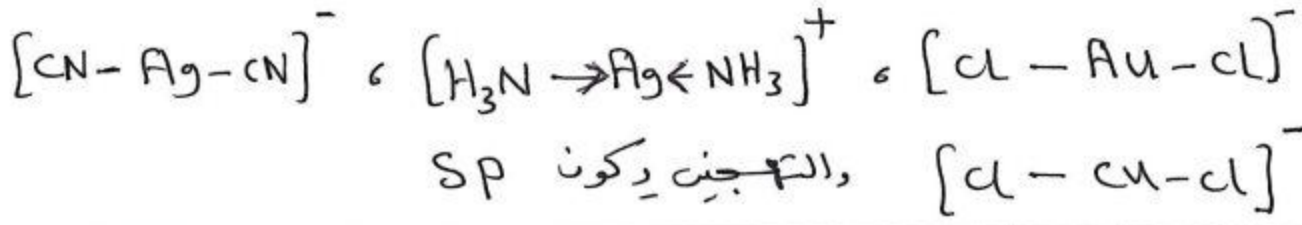


ن حسب الشحنة على كل من المعقدات التالية مبيّن كرة التناسق



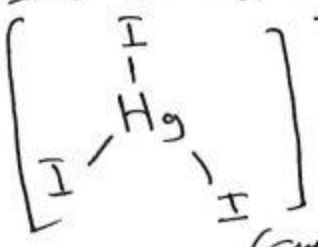
العدد التناسقي C.N = 2

ويكون نادراً ، يكون في المعقدات المتكونة مع أيونات Cu ، Ag ، Au في حالة التأكسد (+1) أو مع أيون  $Hg^{+2}$  والشكل الهندسي لهذه المعقدات يكون خطي (linear) كما في الأمثلة التالية



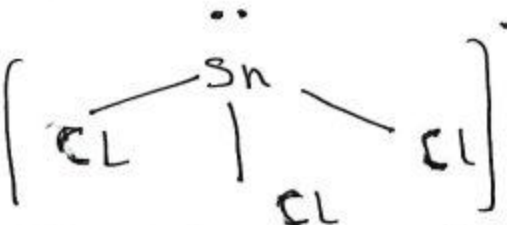
العدد التناسقي C.N = 3

ويكون نادراً أيضاً ويشمل المعقدات المتكونة مع أيونات Sn ، Hg ، والشكلان الهندسيان المتوقعان لهذه المركبات هما شكل المثلث المسطوح (trigonal planar) ، والشكل الهرمي (pyramid) أمثلة على ذلك الأيون المعقد



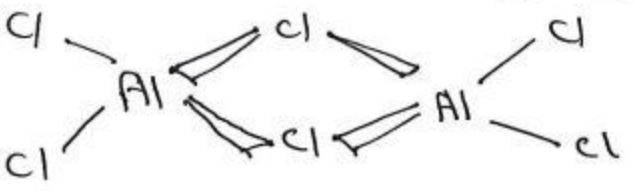
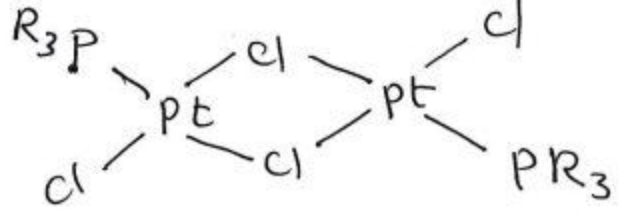
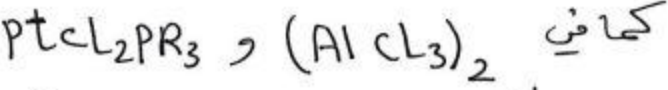
$[HgI_3]^{-}$  والشكل المثلث المسطوح

و  $SnCl_3^{-}$  ذو الشكل الهرمي (عقب هيفة لوبيه)



ويكون التنجين  $sp^2$

ويمكن ان تسلك بعض اللدكانات كجسور بين ذرتي فلز وبذلك يرتفع العدد التناسقي الى 6 كما في

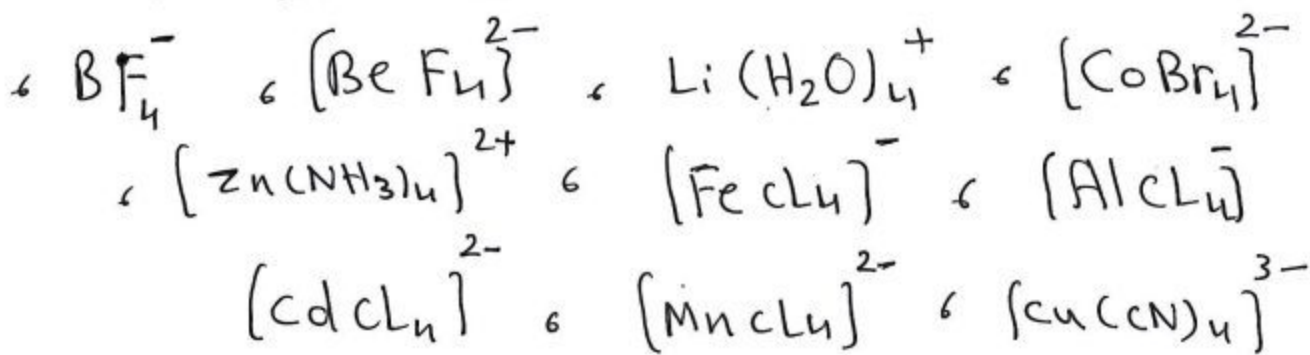




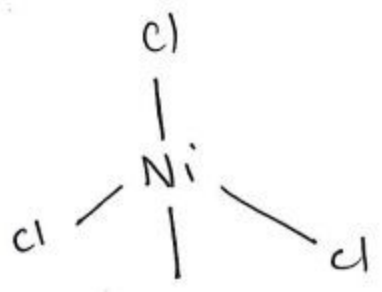
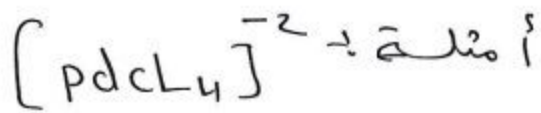
العدد التناسقي CN = 4

يُعتبر هذا العدد التناسقي من أهم أعداد التناسق في المركبات التناسقية وله شكلين هندسيين هما المربع المستوي (square planar) والرابعي السطوح (tetrahedral) والشكل الآخر تشايع من مركبات الأيونات الموجبة للفلزات الغير الانتقالية وكذلك الفلزات الانتقالية

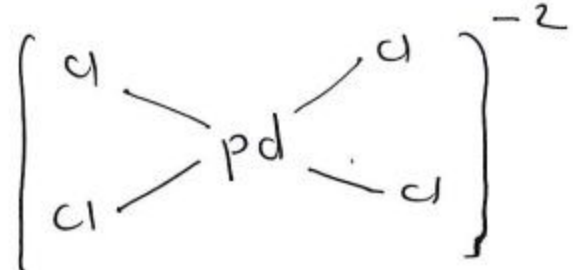
من الأمثلة على المعقدات الرباعية السطوح التهجين  $(sp^3)$



أما المعقدات ذات الشكل المربع المستوي فتكون بصورة خاصة مع الأيونات  $Rh^+$  ،  $Au^{3+}$  ،  $Pt^{2+}$  ،  $Pd^{2+}$  ،  $Ni^{2+}$  مع  $Ir^+$  مع الأيونات الموجبة التي لها 8 إلكترونات في d .  
 دمجتها  $dsp^2$  حيث يتجه نحو أركان المربع المستوي



هرم رباعي السطوح  
 التهجين  $sp^3$



مربع مستوي  
 التهجين  $dsp^2$

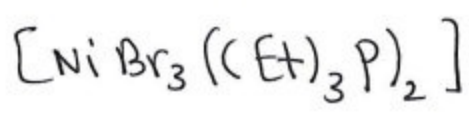
العدد التناسقي 5

أن هذا العدد التناسقي أقل شيوعاً من العددين 4 ، 6 إلا أنه مهم أيضاً وله شكلان هندسيان مختلفان هما ثنائي الهرم المثلثي القاعدة (trigonal bipyramidal) (tbp) وهرم مربع القاعدة (square pyramidal) (sp)

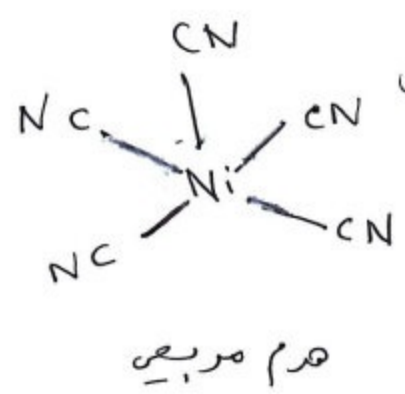
أن التجهيز في الشكل ثنائي الهرم المثلثي هو  $dsp^3$  أو  $d^3sp^3$



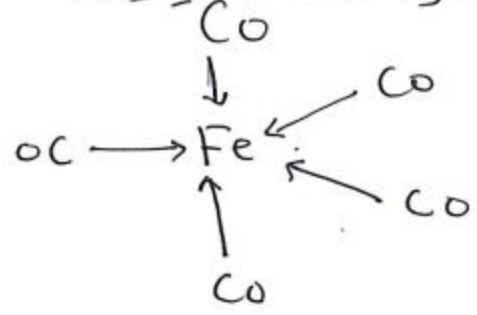
بينما التجهيز في الشكل الهرم المربع هو  $dsp^3$



مثال



وكذلك  $[Ni(CN)_5]^{3-}$  الذي يكون أو  $Fe(CO)_5$  الذي يكون



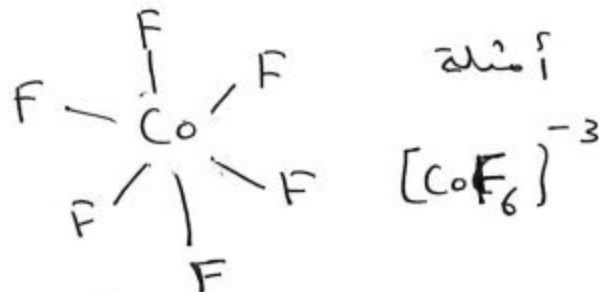
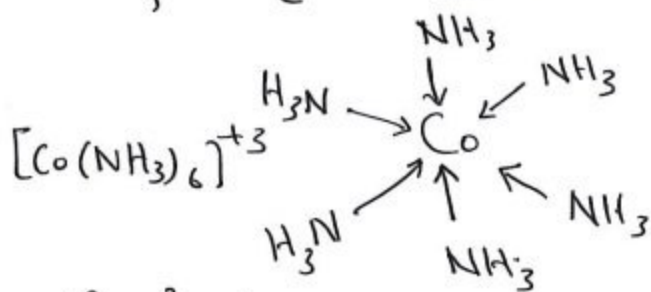
ثنائي الهرم المثلثي

العدد التناسقي 6  $C.N = 6$

يُعتبر هذا العدد التناسقي بالغ الأهمية لأنه باستطاعته جمع الأيونات الموجبة الطارئة وتكوين مركبات تناسقية لها هذا العدد. جميع معقداته تكون شكلاً هندسياً واحداً هو شكل ثمانية السطوح (oh) (octahedral)

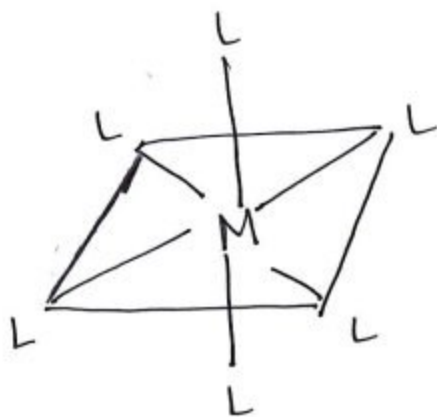
ولهذا الشكل الهندسي الإحداثيات التالية:-

1- ثمانية السطوح متناظر (symmetrical) حيث تكون الست أوضاع متكافئة، وشكل المعقد  $ML_6$  هو ثمانية السطوح منتظم

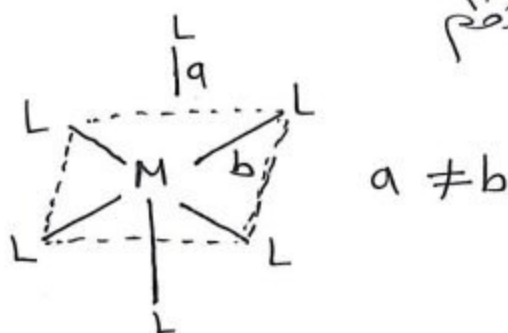


ثمانية السطوح التنجيد  $d^2sp^3$

ثمانية السطوح التنجيد



إذا لم تكن الليكاندات الستة من نوع واحد فلا تكون الأوامر الست متكافئة ويحصل تشويه رباعي السطوح tetragonal distortion ولا يكون الشكل ثمانية السطوح منتظم



ولدراسة المقدمات التناسقية ينبغي التعرف على خواص وصفات العناصر الرئيسية المكونة لها.

وهي العناصر الانتقالية - The transition elements

وهي العناصر التي تحتوي على الأغلفة d و f المملوءة جزئياً أو الخیر مملوءة كلياً.

ويمكن ملاحظة نهاية السلاسل الانتقالية تحتوي على عناصر يكون فيها خلاف d أو f مملوءاً.

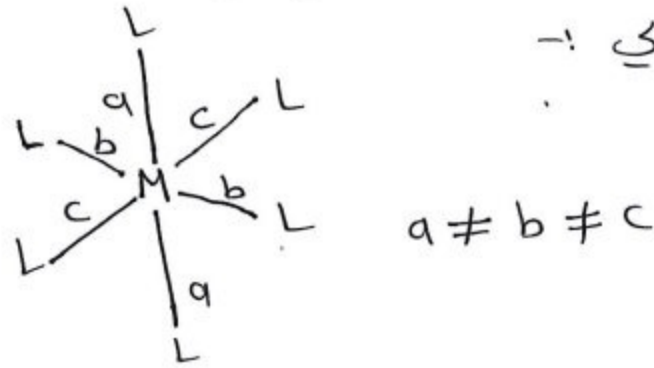
block-s-		block-d-										block-p-					
1 ns		ns(n-1)d										ns np		18			
IA 2												13	14	15	16	17	VII B
IIA		العناصر الانتقالية										III B	IV B	V B	VI B	VII B	He
1	H <sup>1</sup>																
2	Li <sup>3</sup> Be <sup>4</sup>	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	B	C	N	O	F	Ne
		IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII A				IB	II B					
3	Nd <sup>11</sup> Mg <sup>12</sup>																
4	K <sup>19</sup> Ca <sup>20</sup>	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
		SC	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn						
5	Rb <sup>37</sup> Sr <sup>38</sup>	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	In	Sb	Te	I	Xe	
		Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd						
6	Cs <sup>55</sup> Ba <sup>56</sup>	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
		La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg						
7	Fr <sup>87</sup> Ra <sup>88</sup>	block-f-															
		ns(n-1)d (n-2)f															
		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	اللانثانات
		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	الأكتيونات
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

ولهذا السبب تعتبر فلزات العملة Coinage metals مثل الفضة Ag والنحاس Cu والذهب Au فلزات انتقالية.

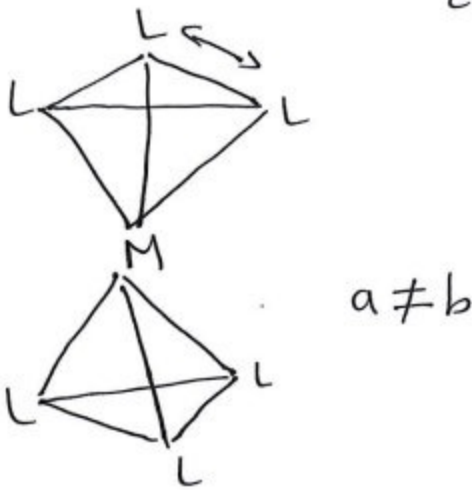
فكل من Cu(III) ، Au(III) و Ag(III) ترتيب الكترول هو  $3d^9$  ،  $4d^9$  و  $5d^8$ .

ويصبر Cu أنتقالي أروضع من العناصر الانتقالية رغم كون ترتيبه الأكثرين  $4s^1 3d^{10}$  لأنه له خواص مشابهة لعناصر الانتقالية كما يقع بين الزنك IB فيكون مشابهة لزنك IA في الطائفة s- من حيث نجد أن عنصر الـ Zn أخارصت غير انتقالي لكون ترتيبه الأكثرين  $4s^2 3d^{10}$  لكنه وضع مع العناصر الانتقالية نظراً لتشابه خواصه مع

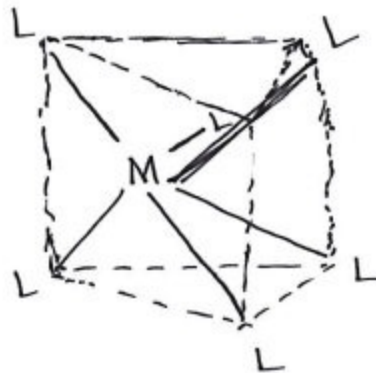
٣- في حالة التشوه اركبيير ويحصل هذا عندما تكون الاواصر على المحاور الثلاثة متباينه تشوه معين (thombic distortion) كما موضح في



٤- ويحصل تشوه بحيث يزيد الطول أو ينقص على محور يربط مركزي سطحين متقابلين مثلثين يقال لها التشوه بأته من النوع التشوه المثلثي (trigonal distortion) كما موضح



٥- إذا دار أحد المثلثات الستة في شكل القائم السطح بدرجة 60° بالنسبة للمثلث المقابل يحصل شكل موشور مثلثي (trigonal prism)



عناصر العناصر الانتقالية وتكوينه مصفات عدسية اللون .  
 واستناداً الى التعريف الشامل المذكور نجد ان هناك ٥٧ عنصراً  
 انتقالياً في الوقت الحاضر .  
 صفات العناصر الانتقالية :-

- ١- جميعها فلزات
- ٢- كونها صلبة وقوية ولها درجات انصهار وعليان عالية
- ٣- لها قابلية لتوصيل الحرارة وكهربائية عالية لهذا تعتبر فلزات مثالية
- ٤- تكون سبائك مع بعضها البعض مع الفلزات الأخرى .
- ٥- معظمها عناصر كهروموجبية وتذوب في الكواحد المعدنية
- ٦- تكون محاليل أيونات لها ملونه لحدوث انتقالات d-d .
- ٧- لها حالات تأكسد متعددة مثل Mn , pb , Sn
- ٨- بعض مركباتها ذات صفات بارامغناطيسية بسبب الاقتران  
 الجزئي لاربيتالات d أو f .

تصنيف أو أقسام العناصر الانتقالية :  
 تقسم العناصر الانتقالية أو تقسم الفلزات الانتقالية الى مجموعتين  
 هما :-

- ١- العناصر الانتقالية الرئيسية أو عناصر المجمع d
- ٢- العناصر الانتقالية الداخلية أو عناصر المجمع F

تقسم مجموعة العناصر الانتقالية الرئيسية الى ثلاثة  
 سلاسل :-

- أ- السلسلة الانتقالية الأولى ( 3d 4s )  
 وتبدأ بعنصر Sc وتنتهي بعنصر Zn الذي لا يعتبر  
 عنصراً انتقالي لكون علانته التكانوي  $3d^{10} 4s^2$  كما أن أيونه

Zn<sup>2+</sup> يحتوي على  $4s^0 3d^{10}$  ، لذا يمكن ترتيب عناصر السلسلة الانتقالية الأولى بالاستعداد الاتي

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30

ويوضع الحارصت من نهايتها كونه يكمل السلسلة الانتقالية رغم كونه عنصر غير انتقالي .

ب- السلسلة الانتقالية الثانية :-  $5s 4d$

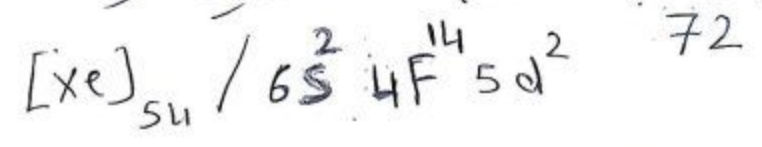
وتبدأ بـ Yttrium  $Y_{39}$  وتنتهي بـ Cd (وهو عنصر غير انتقالي الا انه يكمل هذه السلسلة كما هي)

Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
39	40	41	42	43	44	45	46	47	48

غير انتقالي

ج- السلسلة الانتقالية الثالثة  $6s 5d$

وتبدأ بالها فينيوم Hf وترتيبه الازكروين هو  $5s^2 5d^2$

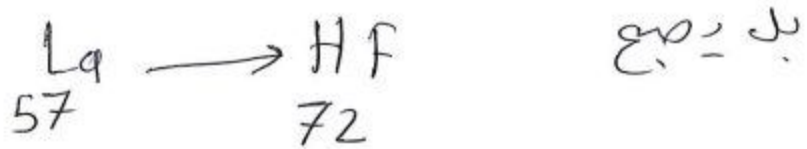
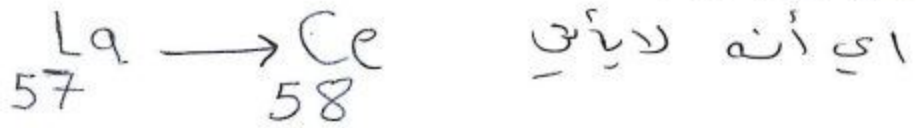


وتشمل عناصر هذه السلسلة :-

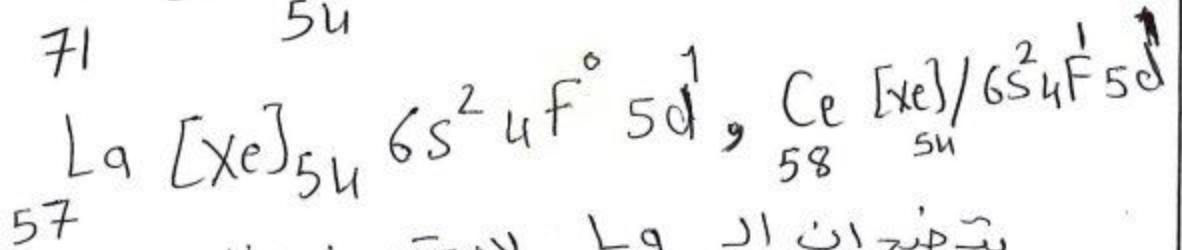
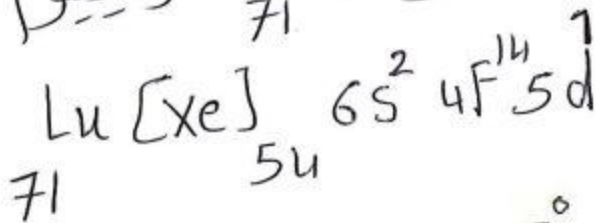
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
72	73	74	75	76	77	78	79

اما عنصر الزئبق Hg فهو عنصر غير انتقالي لاقتلا، خلافة  $5d^{10}$

ويمكن أن نلاحظ أن العنصر الذي عدده الذري 58 وهو السيريوم لا يأتي بعد عنصر الـ La 57 بل يأتي عنصر الهافنيوم كأول عنصر يقع في بداية السلسلة الانتقالية الثالثة.



لأنه من العنصر الذي عدده الذري 58 والعناصر التي بعده تصبح 4f أكثر طاقة وأكثر استقراراً من 5d لذلك في العناصر (14) عنصر التي تلي La 57 تدخل الإلكترونات بالغلاف 4f قبل 5d بدلاً من كليا أي عدد عنصر Lu اللوتيتيوم حيث يصبح ترتيبه الإلكتروني  $6s^2 4f^{14} 5d^1$



يتضح أن الـ La 57 لا يعتبر من عناصر اللانثانات لأن الغلاف 5d فيه يكون أكثر استقراراً إلا أنه دخول  $4f^0$  ضمن ترتيبه الإلكتروني يجعل من الـ La يعتبر من عناصر اللانثانات.

وعليه تعتبر العناصر من اللانثانيد - أي اللوتيتيوم Lu متشابه كيميائياً وفيزيائياً لذلك تصنف من عناصر اللانثانات.



٢- العناصر الانتقالية الداخلية أو عناصر المجمع F  
 Inner transition Elements of F Block Elements

وتحتوي العناصر الانتقالية الداخلية على سلسلتين من العناصر هي :-

أ- عناصر اللانثانيدات Lanthanide Elements

وهي العناصر التي تحتوي على أوربيتال f 4 متناك كلياً أو جزئياً .

حيث تقع سلسلة 4f ضمن الدورة السادسة 6s 4f 5d وقانونه  $n s (n-2) f (n-1) d$

السيريوم Ce العنصر ١4 → اللوتيتيوم Lu العنصر 71

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71

ب- عناصر الأكتينيدات (Actinide Elements) وهي العناصر التي تحتوي على أوربيتال 5f متناك كلياً أو جزئياً .

حيث تقع سلسلة 5f ضمن الدورة السابعة 7s 5f 6d وقانونه  $n s (n-2) f (n-1) d$  وتبدأ من عنصر

الثوريوم Th العنصر 90 → لورنسيوم Lu العنصر 103

بلغت الطريقة تدكون سلسلة الأكتينيدات بعد السلسلة الانتقالية الثالثة أي بعد عنصر الزمب Au 79 تأتي مجموعة p و s (عناصر -p-block) بعدها يأتي عنصر الأكتينويد

89 Ac [Rn] / 6d<sup>1</sup> 7s<sup>2</sup> 5f<sup>1</sup> 6d<sup>1</sup> 7s<sup>2</sup>

المعروض أن يسمى دخول الأكتينيدات في 14 عنصر كد أمثلة 5f

لكن الذي يحصل تداً من هذا المستوى ويصبح الغزق انطام بين  
5f و 6d ليس كبيراً فيحدث عدم انتظام من ملئ  
الأوربيات للعناصر

Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No  
89 90

Lr 103

\* من العناصر الانتقالية الرئيسية block-d تكون الأوربيات  
قريبة من السطح حسب الترتيب الإلكتروني بحيث ان  
الالكترونات التي تحتلها تتأثر وتؤثر بشدة على المحيط  
اخرى لذلك تختلف الصفات الفيزيائية والكيميائية  
بزيادة العدد الذري على عكس أوربيات 4f من  
اللانثانات حيث تقع اذ الداخل (وتكون معصورة) لذلك  
فإن تأثيرها وتأثرها بالمحيط اخرى اقل (مُستبعداً)  
من حيث الصفات الفيزيائية والكيميائية. أما الأكتينيدات  
فسلوكها هو بين الاثنتين والسبب أن أوربيات 5f  
لا يكون محجوباً بصورة كاملة مثل مجموعة 4f كذلك  
هو ليس مكشوف مثل أوربيات مجموعة d .  
لهذا السبب فإن عناصر قطاع d مختلفة من الخواص الفيزيائية  
والكيميائية .

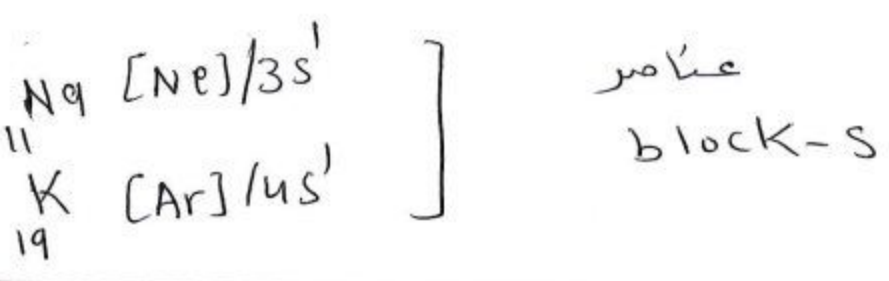
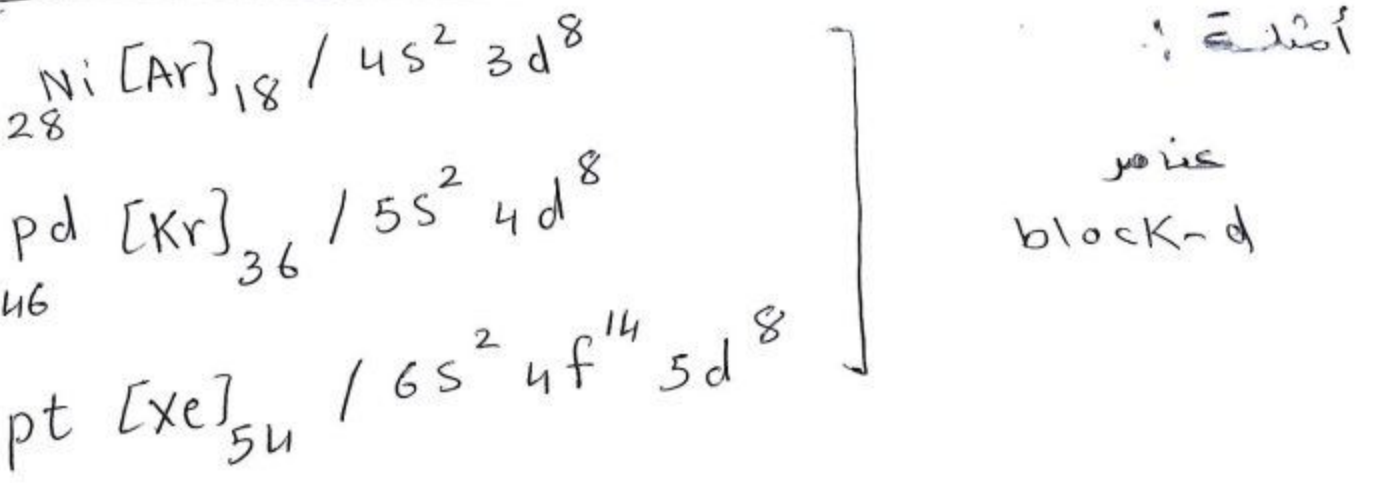
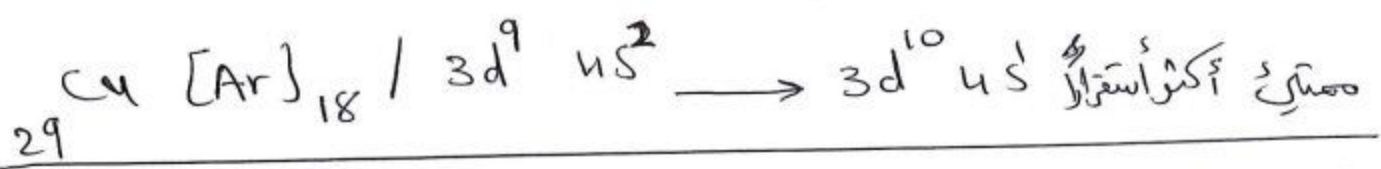
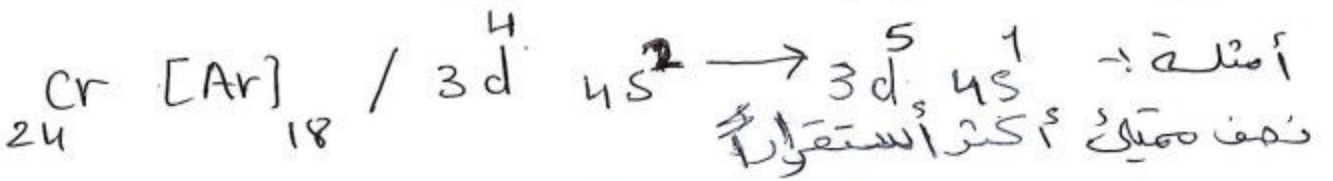
أما عناصر اللانثانات ال 4f تكون متشابهة من الخواص  
الكيميائية والفيزيائية ، أما عناصر سلسلة ااكتينيدات أو 5f  
فيكون أوربيات 5f على عمق اقل من 4f .

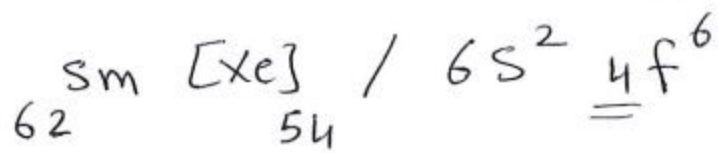
# كيفية كتابة الترتيب الإلكتروني للعناصر الانتقالية

1- العناصر الانتقالية عادةً ما يكون لها الترتيب الإلكتروني التالي  $(n-1)d^{x-1} ns^{x-2}$  حيث  $(x = 9-1)$  وهو عدد الإلكترونات وحيث يوجد فرق طاقوي قليل بين الأوربيتالات لذا توجد هيغز أخرى لكتابة الترتيب الإلكتروني ولتعدد على عاملين مهمين هما: أ- طاقة التوزيع ب- طاقة التبادل تكون أكبر ما يمكن للأغلفة النصف ممتلئة لذلك تكون أكثر استقرارية.

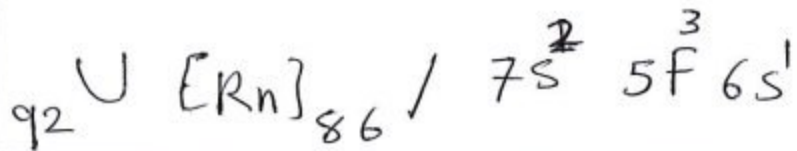
واعتماداً على هاتين النقطتين:

يتمكّن أعادة كتابة الترتيب الإلكتروني للعناصر الانتقالية للوصول إلى الترتيب الأكثر استقراراً.

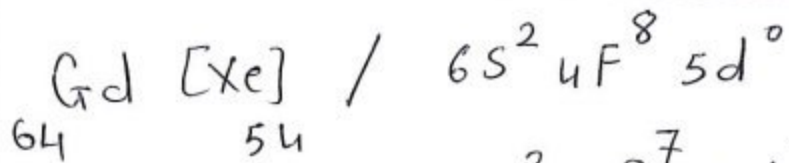




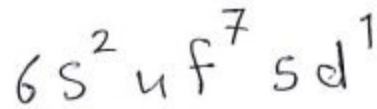
block-f من عناصر الأرض 4f



sf عناصر الكيانات



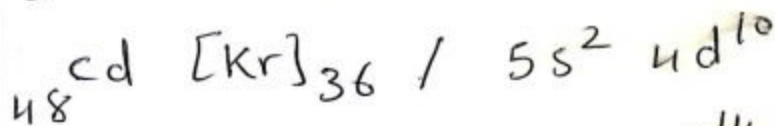
4f الأرضيات



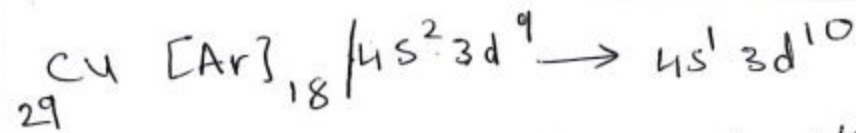
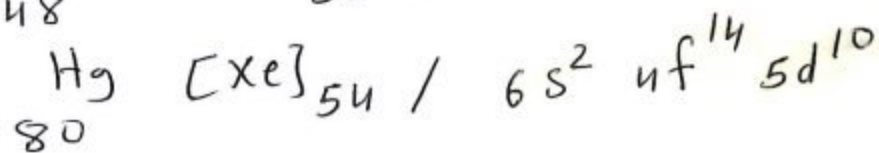
أكثر استقراراً نصف مشبع



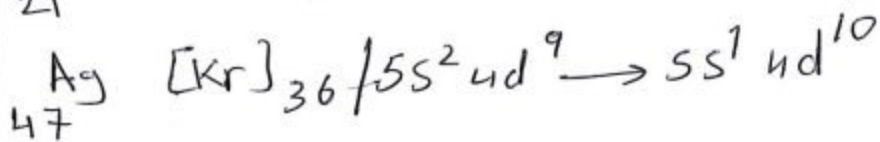
عناصر غير انتقالية



أدريستك d متناهي تماماً

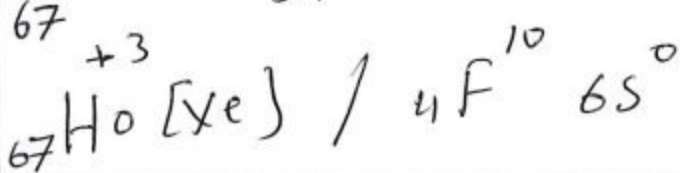
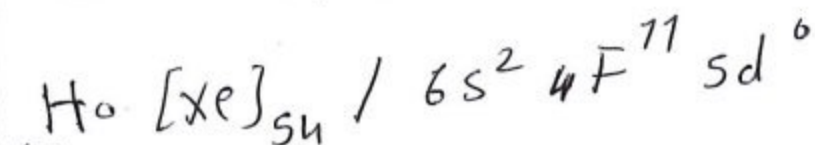
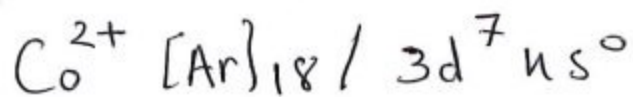
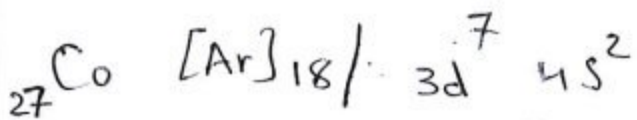
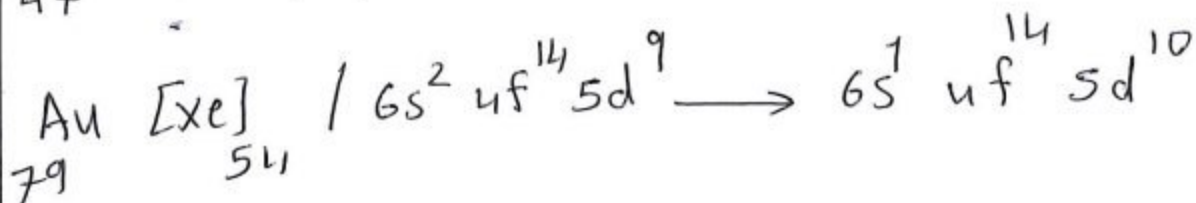


عناصر العملة -



تعتبر عناصر

انتقالية



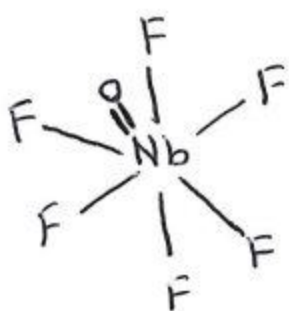
العدد التناسقي :-  $C.N = 7$

ويكون ليس شائعاً بالنسبة لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى إذ يبدو أن الفرق الطاقوي ما بين تراكيبها قليل ويحصل فيها تشوه distortion لذلك يكون التنبؤ بالشكل الأقرب إلى المثالي صعباً بشكل عام :-

التأجيد يكون في  $d^3 sp^3$  أو  $d^3 sp^3$  أو  $d^4 sp^2$

رء ثلاثة أشكال :- ١- ثنائي السطوح ذو غرزة واحدة مثل :-

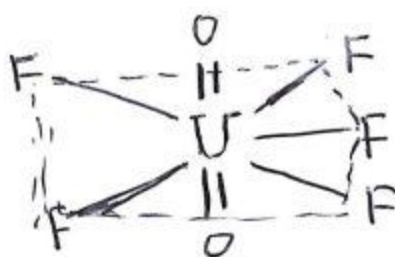
capped octahedron  $(C_{3v})$   $K_3[NbOF_6]$



وزنه التناظري

ب- ثنائي الهرم الخمس  $[UO_2F_5]^{-3}$

Pentagonal Bipyramid



$(D_{5h})$

Penta Fluoro dioxo Uranium

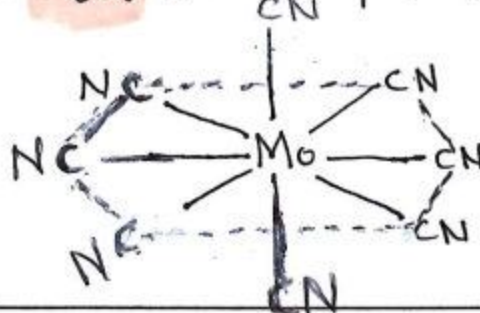
ج- موشور مثلث ذو غرزة واحدة Face center trigonal prism

or capped trigonal prism  $(C_{2v})$

العدد التناسقي - 8 -  $C.N = 8$

التأجيد فيه أشكال :-  $d^4 sp^3$  أو  $d^4 sp^3$  أو  $d^5 sp^2$

د- ثنائي الهرم السدس Hexagonal bipyramid  $(D_{6h})$



أسباب فشل نظرية فرنر لتناسق :-

- ١- قام بتفسير المعقدات السراسية التناسق ذات البنية الخمانية السطوح ، إلا أنه لم يقوم بتفسير كل المعقدات وأشكالها .
- ٢- لم يستطيع تفسير كلا المعقدات بل قام بتفسير بعض المعقدات وكان ذلك قبل اكتشاف الأشعة السينية .

### أنواع الليكاندات Kind of Ligands

أن الغالبية العظمى من الليكاندات هي عبارة عن أيونات سالبة أو جزيئات عديدة التحنة (متعادلة) قادرة على منح زوج إلكتروني (electron pair) إلى الأيون الفلزي الموجب .  
تقسم الليكاندات إلى ثلاثة أنواع :-

- ١- الليكاندات المتعادلة
- ٢- الليكاندات السالبة
- ٣- الليكاندات الموجبة

وهذه الليكاندات بدورها يمكن أن تصنف إلى ليكاندات حسب طويقة ارتباطها بالأيون الفلزي المركزي .

- ١- أحادية السن Mono dentate ب- كلابيات ثنائية السن bidentate
- ٢- ثلاثية السن Tridentate ، ٤- متعددة السن poly dentate

نوع الليكاند	طويقة الارتباط أو المنح	١- الليكاندات المتعادلة	
		نوع الليكاند	طويقة الارتباط
$\text{NH}_3$ ammine	أحادي السن	$\text{MeCONH}_2$ acetamide	ثنائي السن
$\text{H}_2\text{O}$ aqua	أحادي السن	$\text{DMSO}$ dimethyl sulphoxide	ثنائي السن
$\text{CO}$ carbonyl	أحادي السن	en ethylenediamine	ثنائي السن
$\text{MeNH}_2$ methylamine	أحادي السن	bipy bipyridine	ثنائي السن
$\text{NO}$ nitrosyl	أحادي السن	dien diethylenetriamine	ثلاثي السن
		(EDTA) ethylenediaminetetraacetic acid	سداسي السن أو رباعي السن

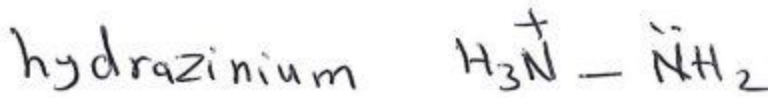
تكملة الليكاندات المتعادلة :-

اسم الليكاند	طريقة الارتباط أو المنح
MeCO NH <sub>2</sub> acetamide Py Pyridine CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> thiurea	أحادي السن أحادي السن أحادي السن
(Ph) <sub>3</sub> P triphenylphosphine CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> urea	أحادي السن أحادي السن

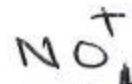
٢ - الليكاندات السالبة :

اسم الليكاند	طريقة الارتباط	اسم الليكاند	طريقة الارتباط
MeCOO <sup>-</sup> acetato	أحادي السن	F <sup>-</sup> Florido	أحادي السن
acac <sup>-</sup> acetylacetonato	ثنائي السن	D <sup>-</sup> deuterido	أحادي السن
NH <sub>2</sub> amido	أحادي السن	glycyl glycinato	أحادي السن
Br <sup>-</sup> bromido	أحادي السن	H <sup>-</sup> hydrido	أحادي السن
Cl <sup>-</sup> chlorido	أحادي السن	OH <sup>-</sup> hydroxido	أحادي السن
CN <sup>-</sup> cyanido	أحادي السن	NH <sup>-2</sup> imido	أحادي السن
DMG dimethylglyoximato	ثنائي السن	I <sup>-</sup> iodido	أحادي السن
MeNH <sup>-</sup> methylamido	أحادي السن	NCS <sup>-</sup> isothiocyanato	أحادي السن
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> sulphato	أحادي أو ثنائي السن	SCN <sup>-</sup> thiocyanato	أحادي السن
S <sup>-2</sup> sulphido	أحادي السن	ONO nitrito	أحادي السن
S=M	أحادي أو ثنائي السن	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> nitro	أحادي السن
M-S-M	ثنائي السن	N <sup>-3</sup> nitrido	أحادي السن
	جسري	OX <sup>-2</sup> oxalato	ثنائي السن (مخلبي) Chelate

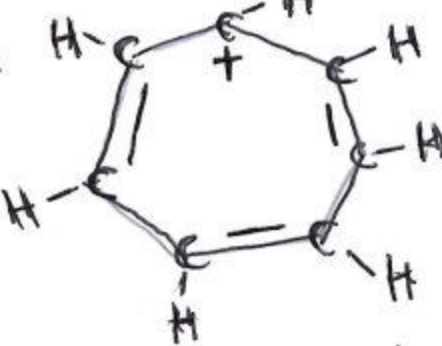
3- الليكانات الموجهة:-



Nitrosyl cation



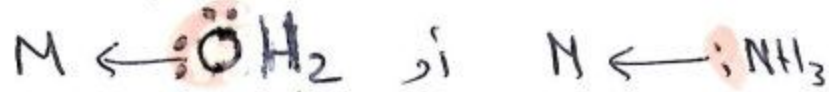
Tropylium



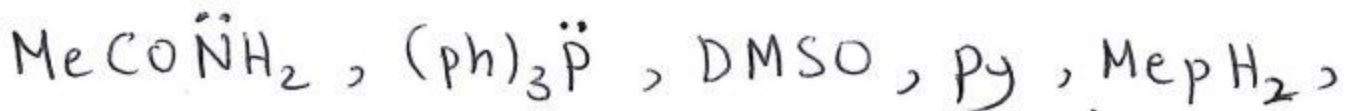
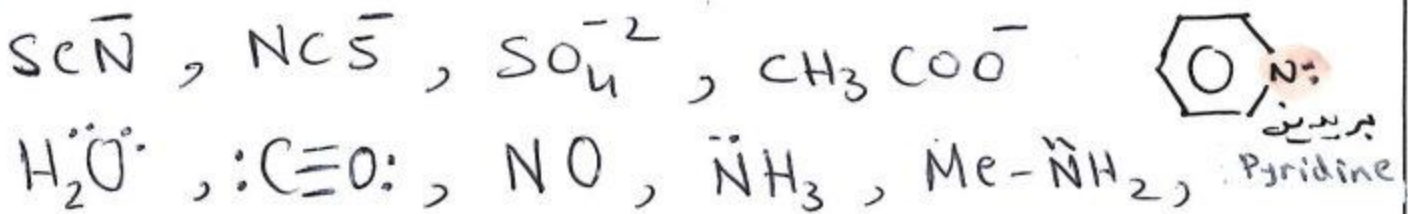
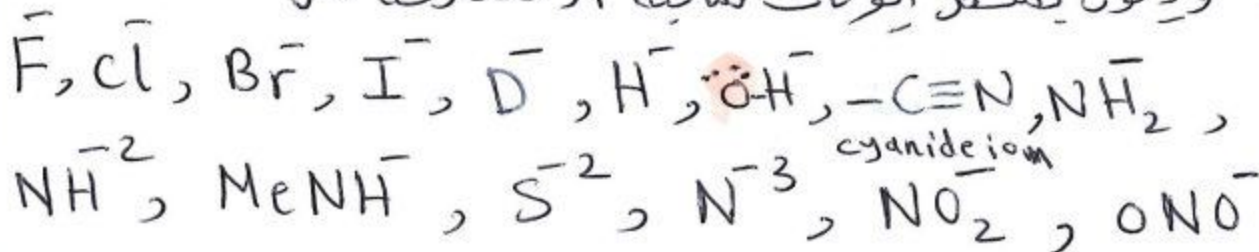
or: cycloheptatrienylium

امثلة لبعض الصيغ التركيبية للليكانات مختلفة :- لأحادية السنائية ومثنوية السن

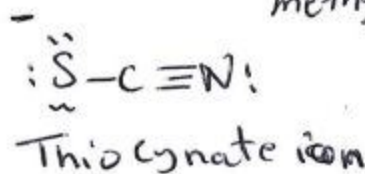
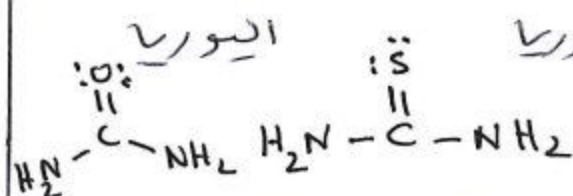
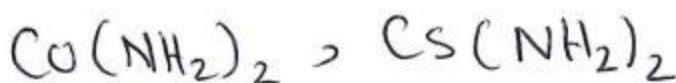
1- أحادية السن Mono dentate وهو الليكان الذي يكون آمرة تناسية واحدة مع الفلز M



ويكون بشكل أيونات سلبية أو معادلة مثل



مثيل فوسفين methyl phosphine



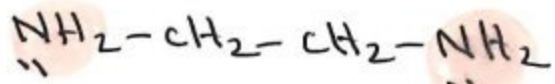


13

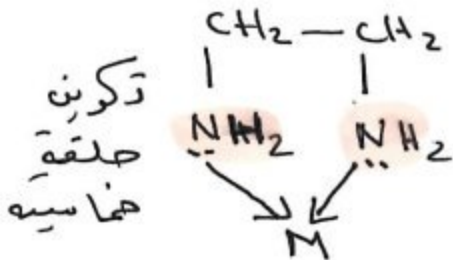
ع/٣

bidentate chelate - (الكلايبات) :-  
وهي أشهر المركبات الكلايبية ومنها ما هو متعارف الشخنة مند

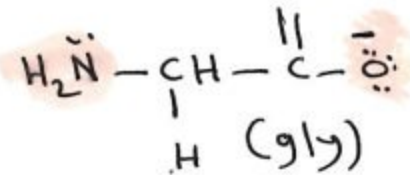
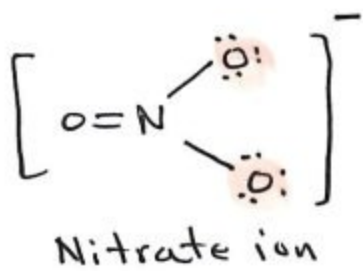
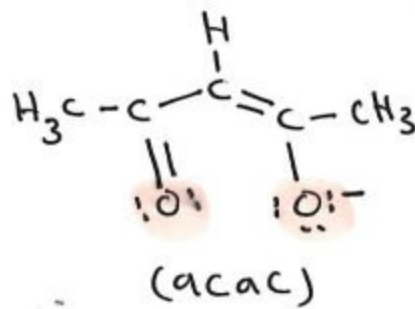
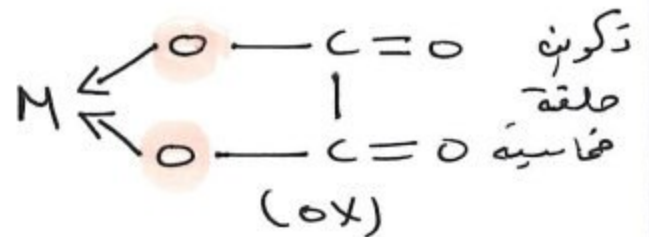
(en) ethylenediamine



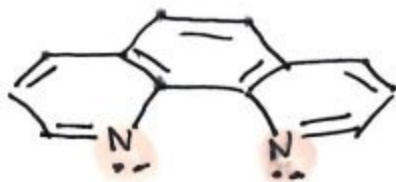
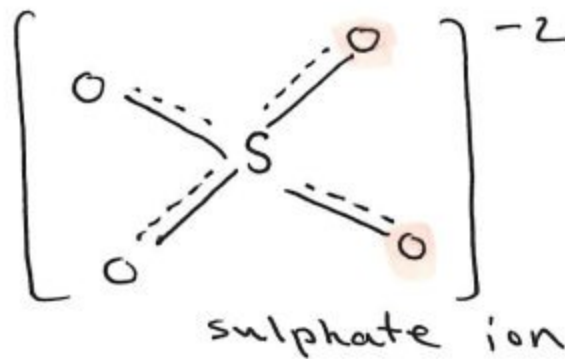
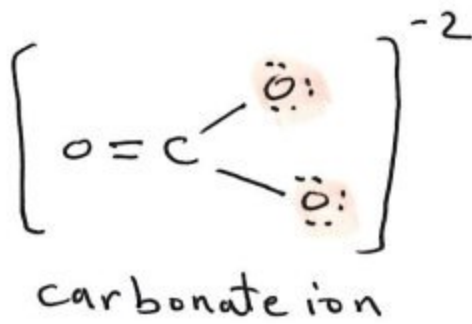
حيث يكون أصدتين تناسقية



(OX) oxalate ion  $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$

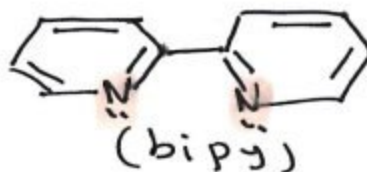


Glycinato ion



(phen)

1,10-phenanthroline  
or ortho-phenanthroline  
(o-phen)

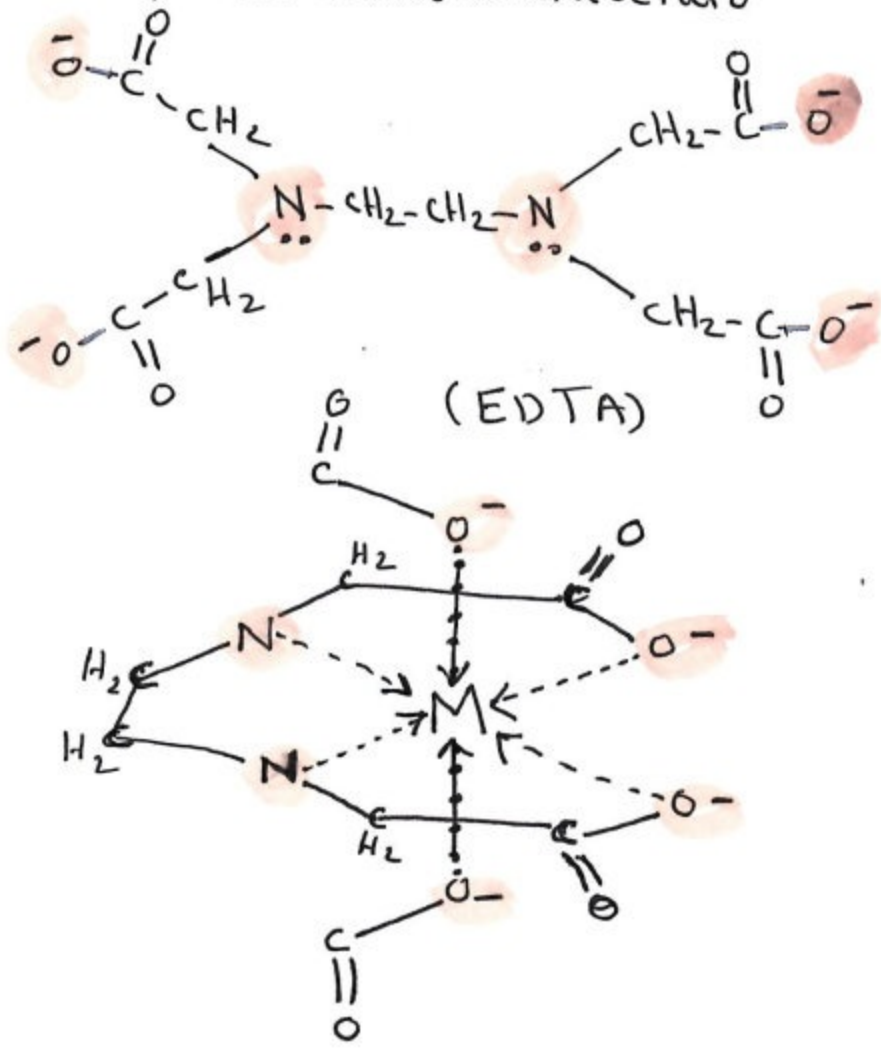


(bipy)

2,2'-bipyridine

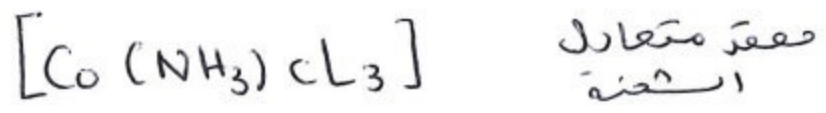


ethylene diamine tetraacetate

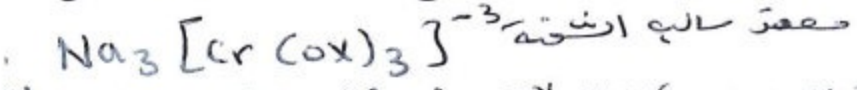


سداسي السن  
hexadentate

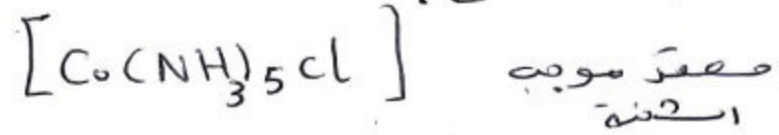
أمثلة على المعقدات :- المتعادلة ، الموجبة ، السالبة الشحنة :-



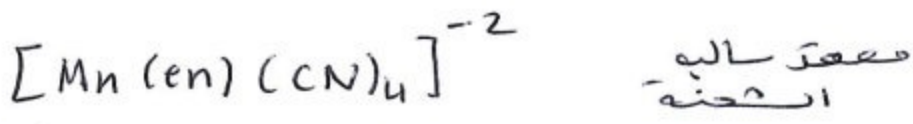
$Co = +3$  ,  $NH_3 = 0$  ,  $Cl_3 = -3 \Rightarrow +3 - 3 = 0$



$Na = +3$  ,  $Cr = +3$  ,  $2 Ox = -6 \Rightarrow +3 - 6 = -3$



$Co = +3$  ,  $NH_3 = 0$  ,  $Cl = -1 \Rightarrow +3 - 1 = +2$



$Mn = +2$  ,  $en = 0$  ,  $CN = -4 \Rightarrow -2 + 2 = -2$

سه واجه / أو جد صافى السفة على كدهو المعقدات اتالية +



Nomenclature of coordination complexes  
تسمية المعقدات التناسقية! عند تسمية المعقدات يجب اتباع القواعد الاتية +

1- تسمية الايون الموجب قبل الايون السالب  $Na^+ Cl^-$   $[M(L)_n]^+$

2- تسمية المعقد داخل القوس  $[M(L)_n]$  ويبدأ بالليكاند قبل الفلز (1) (2)

3- تسمن الليكاندات حسب ترتيب الحروف الابجدي وبراى عند تسمية الليكاند أن يضاف المقطع (o) الى جذر عند تسميته

Hydroxide → hydroxo  
Chlore → chloro  
Flour → Flouro  
الايون السالب (anion) متر  
ammine chloro  
↑ ① ↑ ②  
 $[Co(NH_3)_5 Cl]$

I<sup>-</sup> (Iodo), O<sup>2-</sup> (oxo), OH<sup>-</sup> (hydroxo), CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> (acetato), NH<sub>2</sub><sup>-</sup> (amido), NH<sub>2</sub><sup>-</sup> (imido), CN<sup>-</sup> (cyano), H<sup>-</sup> (hydrido), S<sup>2-</sup> (sulphido)  
بالنسبة لليكاندات المتعادلة نستخدم اسمائها كما هي على

الجزيئات :-  
NO , CO , CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> , NH<sub>3</sub> , H<sub>2</sub>O  
Nitrosyl carbonyl methylamine ammine aqua

$(CH_3)_2SO$  dimethylsulfoxide,  $(NH_2)_2CO$  urea,

$C_5H_5N$  Pyridine,  $(C_6H_5)_3P$  triphenyl phosphine

أما جزيئة  $O_2$  /  $N_2$  فعندما تسلكان كالكاند في المركبات

التناسقية فيسميات بـ  $O_2 = \text{dioxigen}$

$N_2 = \text{dinitrogen}$

أما الجذر الصغوية فتحتفظ بأسمائها المعتادة وكما يلي

$CH_3 = \text{methyl}$  ,  $C_6H_5 = \text{phenyl}$

٤- تستخدم المقاطع :-

الخ ---  $mono$ ,  $di$ ,  $Tri$ ,  $Tetra$ ,  $penta$ ,  $hexa$  ---

سداسي هماسي ربايعي ثلاثي ثنائي أحادي

لأعطاي عدد جزيئات الليكاند؛ فمثلاً :-

$Cl_2$  dichloro

$(NH_3)_4$  tetraamine

$(H_2O)_3$  triaqua

$(OH)_5$  pentahydroxido

٥- في حالة وجود هذا المقطع ( $di$ ,  $tri$ ...) في تسمية الليكاند أصلاً

أرضي حالة الليكاندات المركبة عندها تستخدم المقطع :-

الخ ---  $bis$ ,  $tris$ ,  $tetra$ ,  $penta$  ---  
هماسي ربايعي ثلاثي ثنائي

عند تسمية الليكاندات الصغوية اركيزة لبيان عددها :- مثلاً

$(en)_2$  bis ethylenediamine

$(DMG)_3$  tris dimethylglyoximate

٥- يشار إلى حالة الأكسدة للفلز (الأيون المركزي) بالأرقام الرومانية

( I , II , III , IV , V , VI )

1 2 3 4 5 6

٦- عند وجود أكثر من ليكاند تكون الأسبقية حسب الأجيوية

alpha betical order

ملاحظة!- في أنظمة التسمية السابقة كان يسمى الأيون السالب،

ثم المتعادل وأصيلاً الموجب وهذا لا يستخدم الآن

- يجب مراعاة عدم ترك فاصلة (فراغ) عند تسمية المعقد [M(L)]

مابين القوسين مابين الأيون الموجب + و [ ]<sup>x-</sup> أو بين الأيون

- و [ ]<sup>+x</sup>

٧- إذا كانتحنة المعقد [M(L)]<sup>+x</sup> أو [ ]<sup>-x</sup> يمكن كتابته

شحنة المعقد (-x) أو (+x) بجانب الأيون الفلزي،

وعندما تكون شحنة الأيون المعقد (بكرة التناسف)

سلبية عندها يضاف المقطع ate إلى اسم الفلز ، وأحياناً

تستخدم الأسماء اللاتينية للفلز مثل

Iron → Ferrate , gold → aurate , Copper → cuprate

Tin → stannate , Lead → plumbate

Copper (+2) , Cobaltate (-1)

كذلك يمكن كتابة حالة التأكسدية للأيون الفلزي بين قوسين

وبالأرقام اللاتينية يمين اسم الفلز

Chromium (III) , platinum (IV)

٨- إذا كان المعقد متعادلاً [ ] فوجب كتابته حالة التأكسدية لأيون الفلزي بالأرقام اللاتينية بين قوسين (موسين) وعلى يمين اسم الأيون الفلزي

مثلاً: - cobalt(III) , nickel(II)

٩- إذا كان المعقد متعادلاً أو موجباً [ ]<sup>+x</sup> يبق اسم الأيون الفلزي كما

هو er = chromium , Co = cobalt , pt = platinum

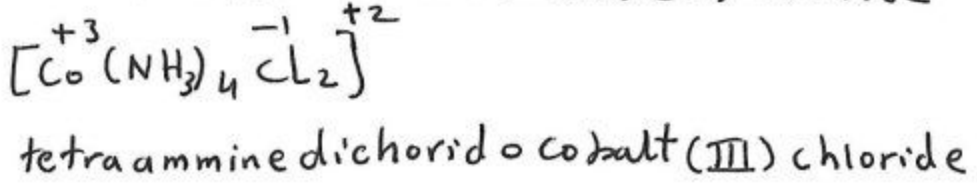
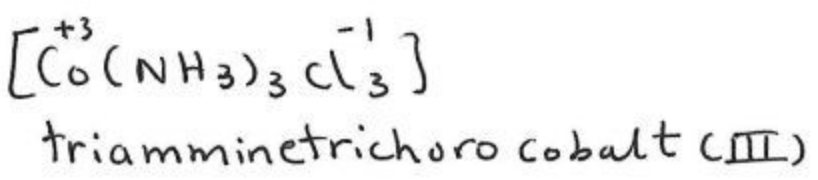
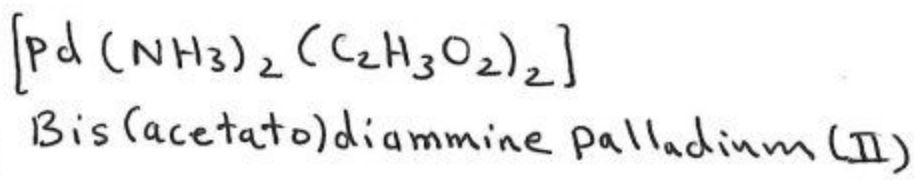
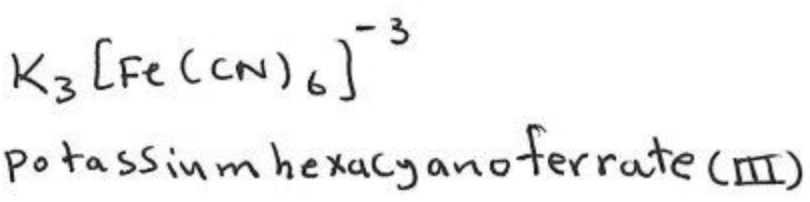
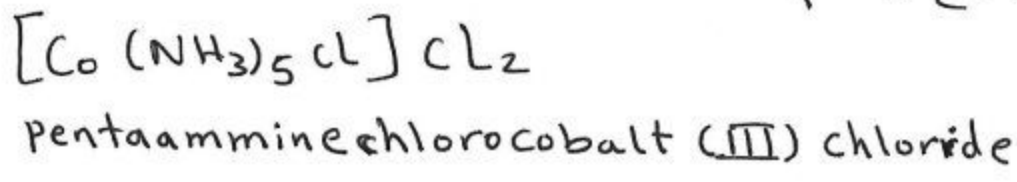
1- عند الإشارة بالتسمية أي اسم السببية :- أذاهن ذرات تستقر

المقاطع :-  
Isomer : Cis , Trans , mer , fac ,  
dextro (d) , Levo (l)

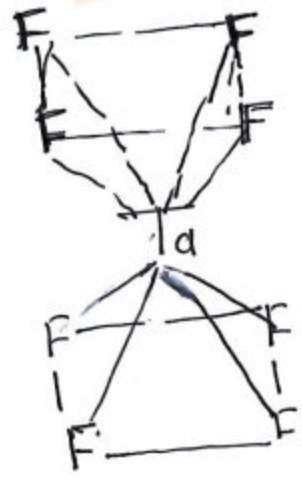
mer = meridional <sup>(عندما تكون ثلاث إيكوانات والأيون الغازي خطياً من مستوى واحد)</sup>  
Fac = Facial <sup>(عندما تشغل ثلاث إيكانات مقابلة وتشغل وجه واحد)</sup>  
dextro = <sup>(يدور مستوى الضوء اليميني الاستدارة)</sup>  
Levo = <sup>(يدور مستوى الضوء اليساري)</sup>

أمثلة :-

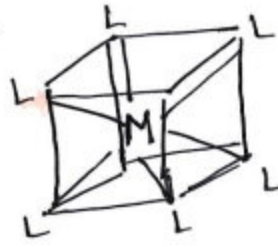
عند تسمية المعقد يجب صياغته الفلز (إزالة الأكسدة) من البداية  
صتاً يتم كتابتها مع الاسم



ب- معاكس موشور مربعي  $(D_{4d})$  Square antiprism  $TaF_8$

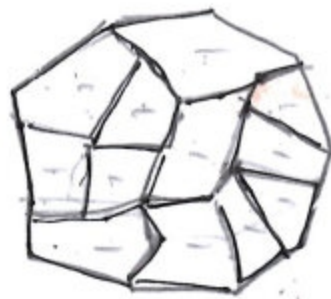


ج- شكل هندسي مكعب (ثمانين الوجة) cubic (oh) geometry

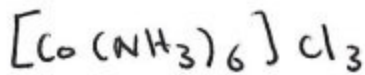


د- جسم اوشكل هندسي ذو اثنا عشره وجاهة

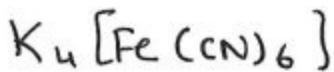
Dodecahedron  $(D_{2d})$  Geometry







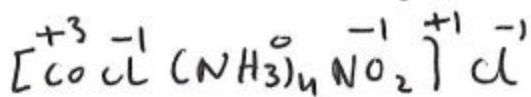
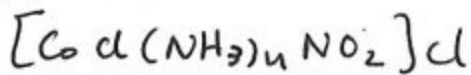
hexaammine cobalt (III) chloride



potassium hexacyanoferrate (II)

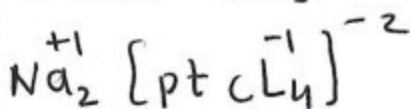
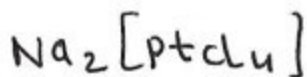
tetra - - - -

(-4)



tetraamminechloronitrocobalt (III) chloride

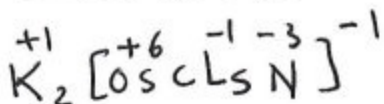
∴ ∴ ∴ ∴ ∴ (+1)



sodium tetrachloridoplatinate (II)

∴ ∴ ∴ ∴ (-2)

di sodium . . . .

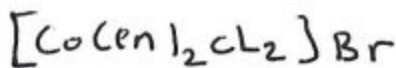


potassium pentachloridonitridoosmate (-1)

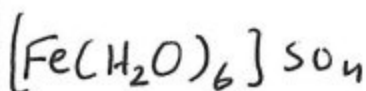
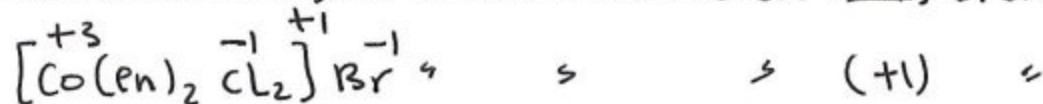
∴ ∴ ∴ ∴ ∴ ∴



(VI) بدون اذخنة  
الأيون المصعد

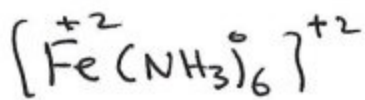


dichlorobisethylenediamine cobalt (III) bromide



hexaqua iron (II) sulphate

(+2)



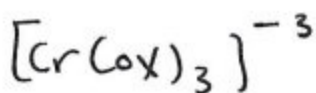
hexaammineiron (II)

s s s (+2)

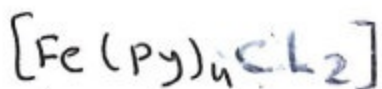


hexakis(methylisocyanide)chromium (III) bromide

= = = = = (+3)



trioxalatochromate (III)

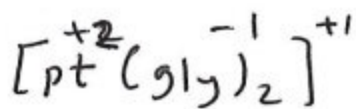


dichlorodipyridine Iron (II)

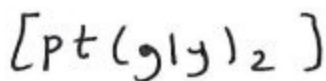


bis(dimethylglyoximate)nickel (+1)

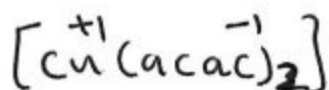
(II) بدون اقذ لجنة المعقد زقط الیون  
انقلز



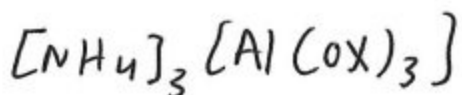
واجب



bis(glycinato)platinum (II)

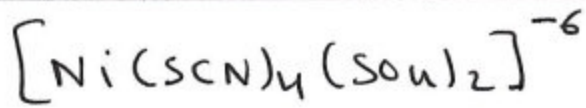


bis(acetylacetonato)copper (+1)

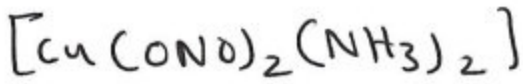


ammoniumtrioxalatoaluminate (III)

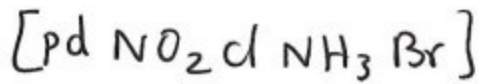
// s s s s عندما تحب لجنة المعقد (-3)



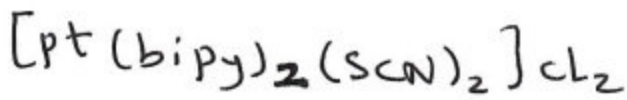
disulphatotetrathiocyanatonickelate (II)  
(-6)



diamminedinitritocopper (II)



amminebromidochloridonitropalladate (II)  
(-1)



bisbipyridinedithiocyanatoplatinum (IV) chloride  
(+2)

Triamminebromoplatinum (II) chloride / أمثلة داجب

potassium hexafluorocobaltate (III)

ارسم الصيغة الكيميائية للمعدن  
مع صاب حنة المعدن أيضاً .

النظريات التي تفسر كيفية التأثر في المركبات التناسقية :

أ- نظرية السلسلة : Chain Theory

في القرن التاسع عشر تم اكتشاف العديد من المعقدات فظهرت عدد من النظريات التي تفترض تكوين هذه المعقدات ودراسة مواضعها وكانت أكثر هذه النظريات نجاحاً وقبولاً هي النظرية المسماة بنظرية السلسلة سنة (1869) للكيميائي السويدي

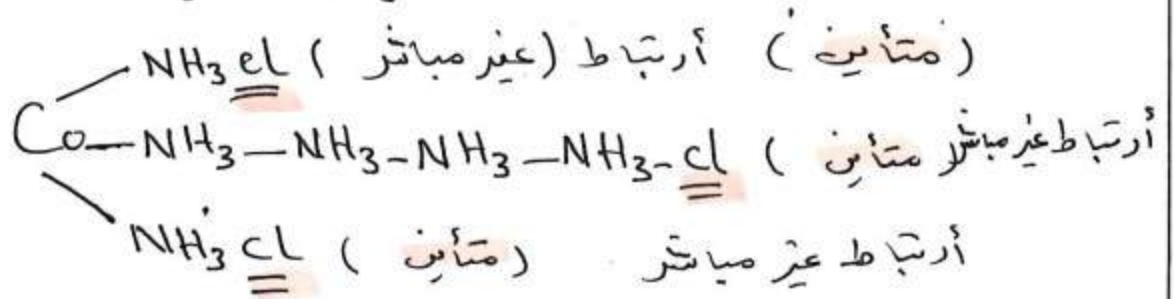
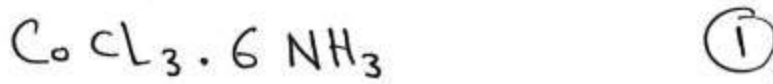
كريستيان وليم بلومسترايم  
Swedish chemist Christian Wilhelm Blomstrand  
بصيغتها المعدلة التي طورها الكيميائي الدنماركي  
Danish chemist Sophus Mads Jorgensen

قام جورج جينسن بعدد واسع من المعقدات المحضرة التي وجدها في خلال دراسته التجريبية وليس فقط هذه النظرية بل نظرية التناسق للكيميائي السويدي المولد الفريد فيرنر . (1893) Alfred Werner's  
أقترح بلومسترايم أن جزيئات الأمونيا يمكن أن ترتبط ببعضها كسلسلة  $\text{NH}_3$  - المتشابهة لسلسلة  $\text{CH}_2$  في الهيدروكربونات حيث أن عدد جزيئات الأمونيا  $\text{NH}_3$  المتجمعة مع الفلز (على سبيل المثال طول السلسلة) يعتمد على الفلز وحالته تأكسده . لاحقاً وضع فرنر هذا العدد بشكل أكثر ملاءمة وسماه بعدد التناسق coordination number .

أفترض جورج جينسن Jorgensen ان الذرات أو المجموعات والتي يمكن أن تتصل اي أيونات في المحلول (مثل  $\text{Cl}^-$ ) ويمكنها ان تتأثر من خلال سلسلة الأمونيا  $\text{NH}_3$  من حيث أن الذرات التي لا ترتبط بصورة مباشرة الى أيون الفلز ، والذي سماه فرنر فيها بعد بوعين من التأثر (متأين) ionogenic ، وغير متأين non-ionogenic .

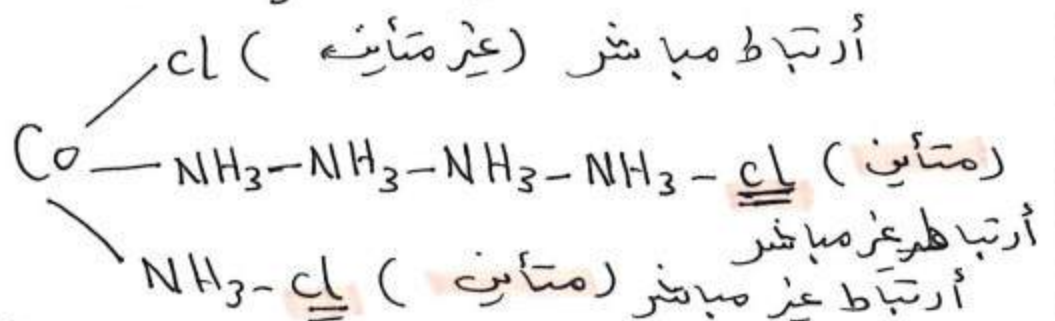
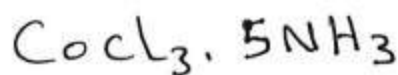
٢  
٣  
تفسير - نظرية السلسلة لبنية المعقدات الفلزية :-

أقترح كل من بلومسترايز وتلميذه جورج كينسن (Jorgensen) أن الكوبلته الثلاثي  $Co^{+3}$  يكون ثلاث أوامر فقط لا اعتقادهم أن للعناصر نوعاً واحداً من التكافؤ فقط ولهذا أستعملت بنية السلسلة (chain structure) لبيان كيفية ارتباط مزيئات الامونيا الست في المعقد (ذو الصيغة I)



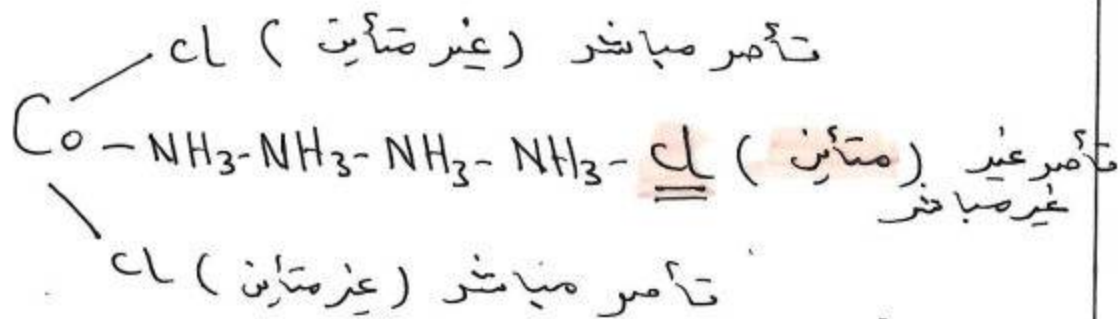
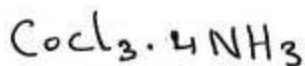
حيث تكون ايونات الكلور  $3Cl^-$  مفضولة عن الكوبلته لمساواة معينة .  
وعليه تترسب بسرعة عند اضافة  $3AgNO_3$  على شكل  $3AgCl$  (مول)  
لذلك توصيله الكهربائي للهويديسيه  $\frac{3}{1}$  اي  $\frac{3Cl^-}{1Co^{+3}}$   
اي  $3Cl^-$  تتأخر بشكل غير مباشر .

(٢) بنية السلسلة في المعقد (ذو الصيغة II)



هنا يرتبط أيون كلوريد واحد مباشرة بالكوبلته وعليه افترض بأن هذا الكلوريد لا يترسب عند اضافة نترات الفضة .  
∴ تترسب فقط  $2Cl^-$  عند اضافة  $2AgNO_3$  على شكل  $2AgCl$  (مول)  
لذلك توصيله الكهربائي هو  $\frac{2}{1}$  اي  $\frac{2Cl^-}{1Co^{+3}}$   
أي أن  $2Cl^-$  تتأخر غير مباشر وواحد  $Cl^-$  يتأخر بشكل مباشر

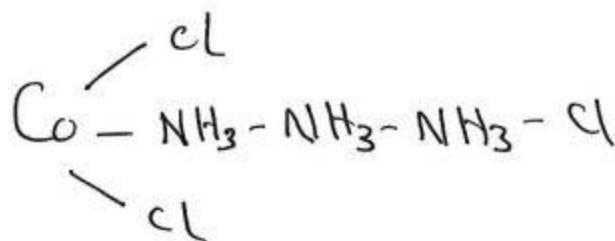
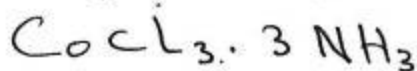
٣) بنية السلسلة في المعقد (ذرات الصيغة III)



يرتبط أيون  $2Cl^-$  مباشرةً بالكوبلت وعليه افترض عدم ترسيبها عند اضافة  $AgNO_3$

∴ يترسب فقط ايون كلوريد واحد  $Cl^-$  عند اضافة  $AgNO_3$  بشكل صلب  
 لذلك التوصيل الكهربائي للمعقد بنسبته  $\frac{1}{1} = \frac{1Cl^-}{1Co^{+3}}$   
 أي أن  $2Cl^-$  تتأخر بشكل مباشر وواحد فقط يتأخر بشكل غير مباشر.

٤) بنية السلسلة في المعقد (ذرات الصيغة IV)



ويجبر عن هذا المركب بصيغة (IV) التي تدل أن ايونات الكلوريد تسلك نفس سلوكها في المركب  $CoCl_3 \cdot 4NH_3$ .

والا أنه لم يتمكن جوركنسن من تحضير مركب الكوبلت هذا إلا أنه حضر بدلاً منه (معقد الايويديوم Ir)  $IrCl_3 \cdot 3NH_3$

المماثلة وعند دراسته هذا المركب تبين أن محلوله لا يوصل التيار الكهربائي ولا يعطي راسباً بسرعة عند اضافة  $AgNO_3$  أي أن  $3Cl^-$  تفصل مباشرةً ب  $Ir$  وفي هذه الحالة كيف تفصل  $3NH_3$  ب  $Ir$  حيث افترض جوركنسن أن  $NH_3$  تفصل مباشرةً ب  $Ir$  ولا يجوز ان تفصل بشكل غير مباشر ولهذا شك جوركنسن بوجه نظريته

# نظرية التناسق لفرنز (1893) Werner's coordination Theory

أن فهم طبيعة التناسق للمعقدات الفلزية يعود لنظرية الفرد فرنز (Alfred Werner).

تُعرف هذه النظرية عادةً بنظرية التناسق والتي جاءت تسميتها من أسسه وهونري ال ٢٦ من عمره وتعتبر هذه النظرية الدليل الأساس في الكيمياء اللاعضوية ومن فكرة التكافؤ وخاصة في المركبات المعقدة وقترض هذه النظرية مايلي :-

1- تظهر العناصر نوعان من التكافؤات : التكافؤ الأولي ويوصف بخط متقطع - - - - ويمثل حالة الأكسدة .

2- التكافؤ الثانوي Secondary Valence ويوصف بخط متصل

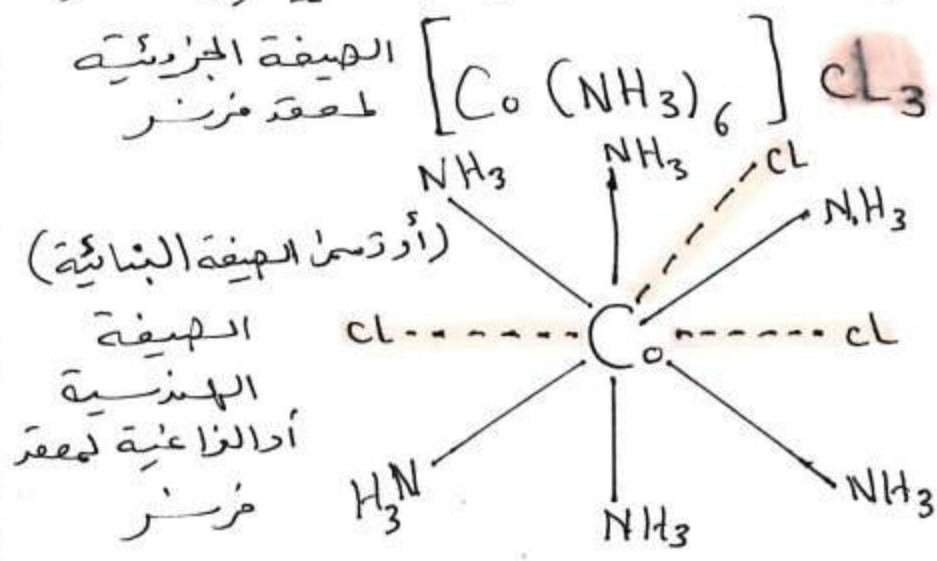
ويُمثل عدد التناسق (C.N) Coordination number

ويرتبه في اتجاهات محددة من الفراغ وهو أساس الكيمياء الفراغية

3- يحاول كل عنصر أن يشبع كلا التكافؤين .

حيث تم استنتاج مرة أخرى للمعقدات الكلوروأميت كوبلتي (+3) لملاحظة تفسير فرنز لها حسب التأمر بين ال Co وكل من أيونات الكلوريد وجزئيات الأمونيا .

حسب نظرية فرنز يمكن تفسير أو مركب من السلسلة وهو  $CoCl_3 \cdot 6NH_3$  ويمكن تمثيله بالصيغة (٧) الممثلة بالصيغة الكيميائية التالية:



1- التكافؤ الأولي أرحانه الأكسدة للكوبيتي (+3) ويحل ٣ أيونات كلور على تشبع التكافؤات الأولية لمعادلة شحنة الفلز.

٢- التكافؤ الثانوي (عدد التناسق) ويرمز له  $(C.N)$  عادةً بـ  $(C.N)$  فيشبع من قبل لسته جزئيات للأمونيا  $6NH_3$ .

∴ التكافؤ الثانوي لتكربنة = (6) والذي يمثل عدد التناسق

∴ عدد التناسق = هو عدد الذرات أو الجزئيات التي ترتبط مباشرة بـ  $(C.N)$  باركوبلت

تسمى الجزئيات أو الأيونات بالليكاندات (Ligands) إذا ترتبط مباشرة

بالذرة أو الأيون المركزي وتقع في مجال التناسق (Coordination sphere)

لا تعتبر أيونات الكلوريد ليكاندات لأنها بعيدة عن الأيون الغازي وغير مرتبطة به بقوة (خارج كرة أو مجال التناسق)

لهذا نأخذ محلول هذا المصعد يوصل التيار الكهربائي المكافئ لأربعة

أيونات كما أن أيونات الكلوريد الثلاثة تترسب جميعها بسرته عند

اصفاه نترات الفضة  $AgNO_3$  على شكل  $3AgCl$

تمثيل فرنز للمركب  $CoCl_3 \cdot 5NH_3$  ويمكن تمثيله بالصيغة

الصيغة الكيميائية

أو الجزئية

البنائية (VI) وفقاً للغرضية الثمانية!

- تتشبع كل من التكافؤ الأوكسي والتكافؤ الثانوي

- يوجد 5 جزئيات أمونيا فقط تشبع التكافؤات الثانوية

- لهذا يجب على أيون الكلوريد واحد أن يشبع كل من التكافؤ الأوكسي

والثانوي ويصبر فرنز عند الاصدرة التي ترتبط بينه الليكاند والفلز

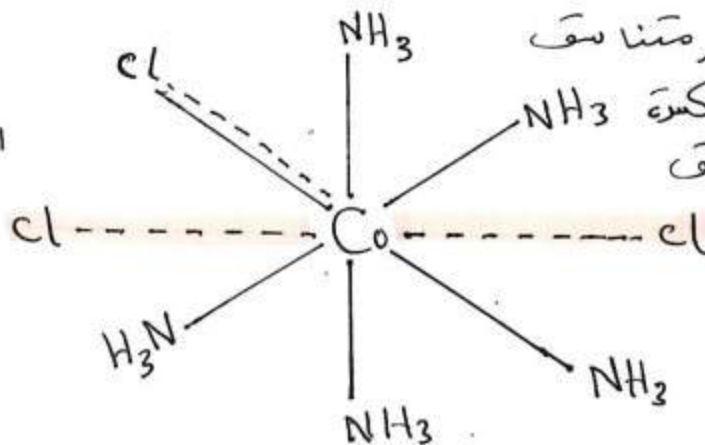
المركزي بالخطين المتصل والمتقطع (---)

- أكتان من الكلور غير متناسق

فالكلور يشبع حالة الأوكسة وواحد من عدد التناسق

ويرسب موليدين.

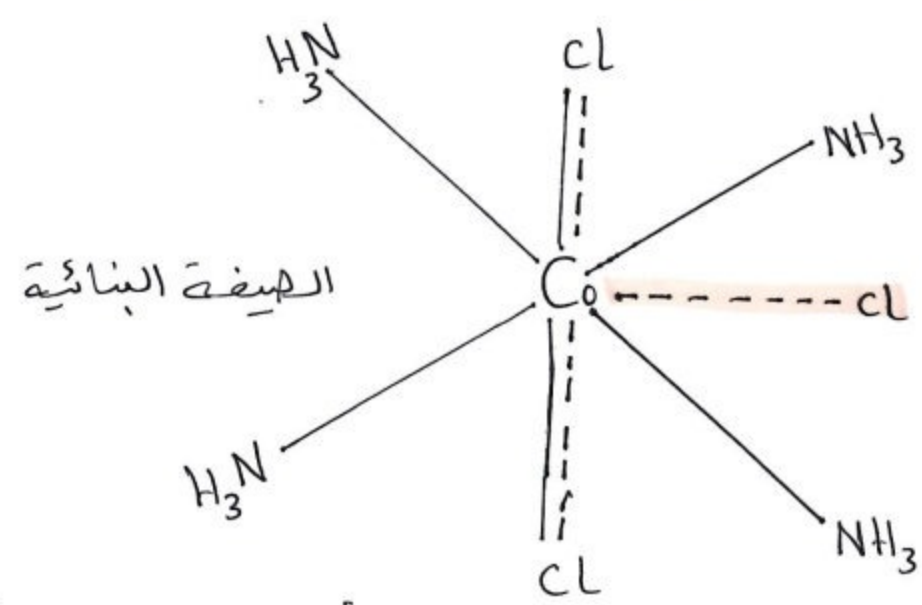
الهيضة  
البنائية





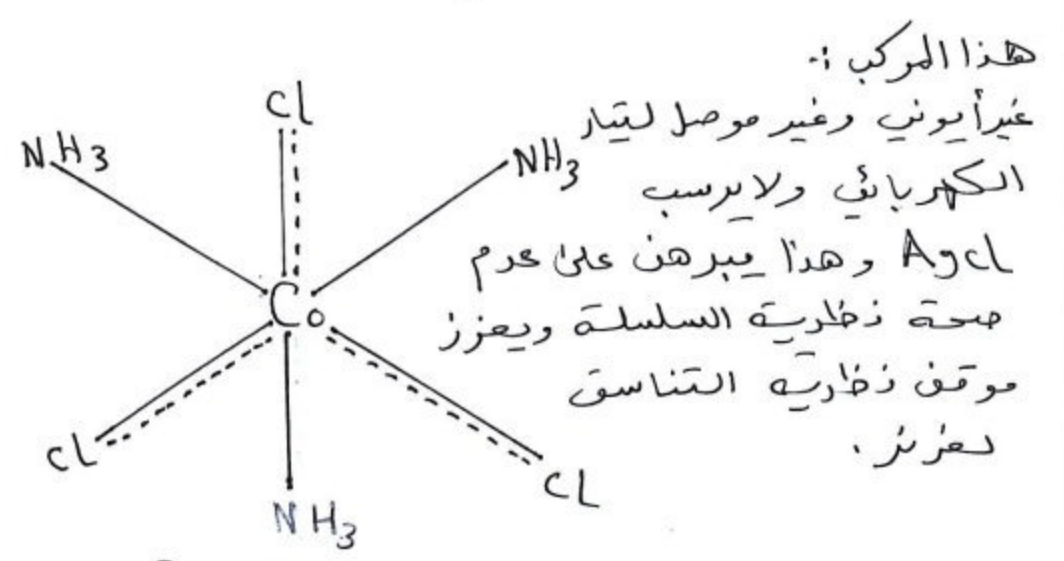
∴ الصيغة الجزيئية لمعد فرنز تكون  $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

تمثيل فرنز للمركب  $CoCl_3 \cdot 4NH_3$



التكرر يشجع عدد التكافؤ الأخرى (عدد الأكسدة) وأثنان من التناسق التكافؤ الثانوي ، ويرسب حول واحد .  
 ∴ الصيغة الجزيئية لمعد فرنز هي  $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$

تمثيل فرنز للمركب  $CoCl_3 \cdot 3NH_3$



∴ الصيغة الجزيئية لمعد فرنز هي  $[Co(NH_3)_3Cl_3]$

الأستنتاج :- اعتمد فرند خلال تفسيره لصيغ المعقدات الفلزية على النقاط التالية :-

١- معرفة التوصيل الكهربائي للمعد

٢- ترسيب  $AgCl$

٣- دراسة نفس المعقدات التي قام جوركنسن بدراستها بحسب نظرية السلسلة .

٤- ان عدد التناسق لمعد الكروميت  $Co^{+3}$  هو  $C.N=6$

٥- ان عدد التأكسد هو  $+3$

٦- يتصل ال  $Co$  ب 6 خطوط من نوع — و 3 خطوط من نوع . . . . .

٧- ان جزيئات الامونيا  $NH_3$  تتصل بخط من نوع — وان  $Cl$  يتصل بخط من نوع — اذ من نوع . . . . .

٨- الخط من نوع — لا يتأين فيه الجزيئة (لا تترسب)

٩- الخط المتقطع . . . . . يتأين (ترسب) بسهولة

١٠- اما الخطين من نوع — لا يتأين (لا تترسب)

١١- حسب الفرضية الثالثة المتعلقة بالكيمياء الفراغية للمعقدات

الفلزية حيث فسرت النظرية التناسق لعدد من الصيغ التركيبية للمركبات التناسقية بصورة صحيحة ومن أهمها

تحديد بنية المركبات المعقدة ذات عدد التناسق السداسي

١٢- حسب نظرية فرند أستعمل فكرة تعدد الأشباه الجزيئية

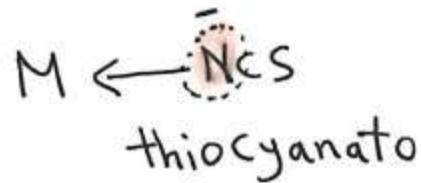
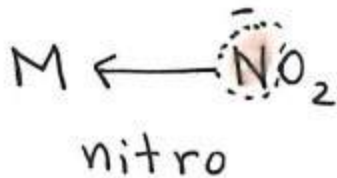
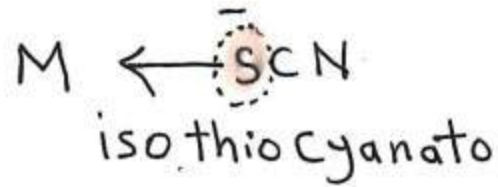
بنجاح ليبرهن على أن المعقدات سداسية التناسق بنية

ثمانين السطوح Octahedral وهذا ما تم قبل اكتشاف الأشعة

السيئية (X-ray)

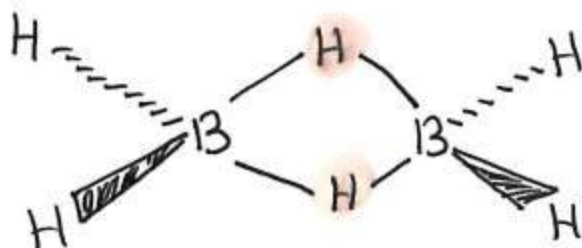
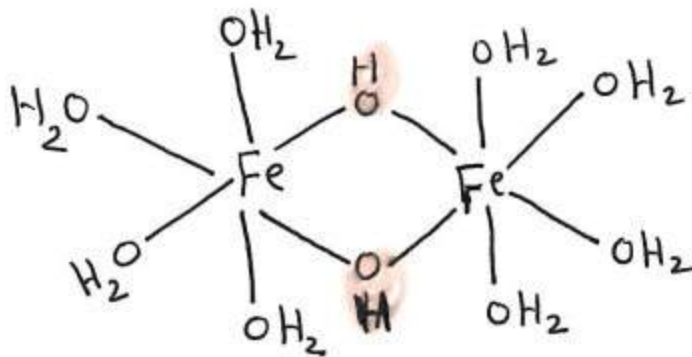
تسمية الليكاندات حسب طريقة ارتباطها بالذيون الغازي المركزي

الليكاندات هي :-  $\bar{NO}_2$  ،  $\bar{ONO}$  ،  $\bar{NCS}$  ،  $\bar{SCN}$

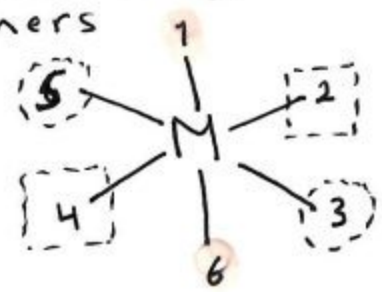


معقدات الليكاندات الجسرية :-

بعض الليكاندات يمكنها أن تقوم بدور الجسر مكونة مركبات ذات تركيب معقد ومتعدد المراكز، يحصل هذا عندما تشغل هذه الليكاندات في نفس التركيب مواقع تناسبية في ذرتين مركزيتين أو ثلاث ذرات وتسمى هذه الليكاندات بالليكاندات الجسرية (Bridge Ligands) ويمكن أن يكون الليكاند الجسري :- أحادي السن مثل الهاليدات أو يمكن أن تحوي هذه الليكاندات ذرة واحدة مانحة مثل  $\bar{OH}$  و  $\bar{NH}_2$  :-



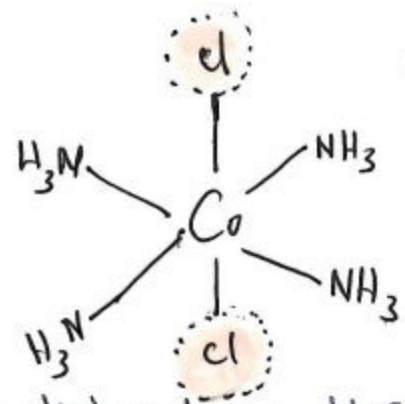
الأيونيرات الهندسية في المعقدات الثمانية السطوح octahedral isomers



الأرقام (1, 6)، (2, 4)، (3, 5)  
 تمثل مواقع الأيونيرات Trans  
 بقية المواقع تمثل أرقامها الأيونيرات Cis

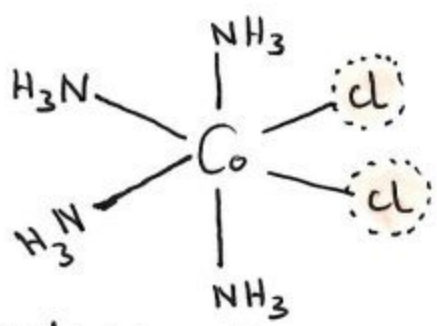
(oh) ثمانية السطوح

أمثلة:  $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$



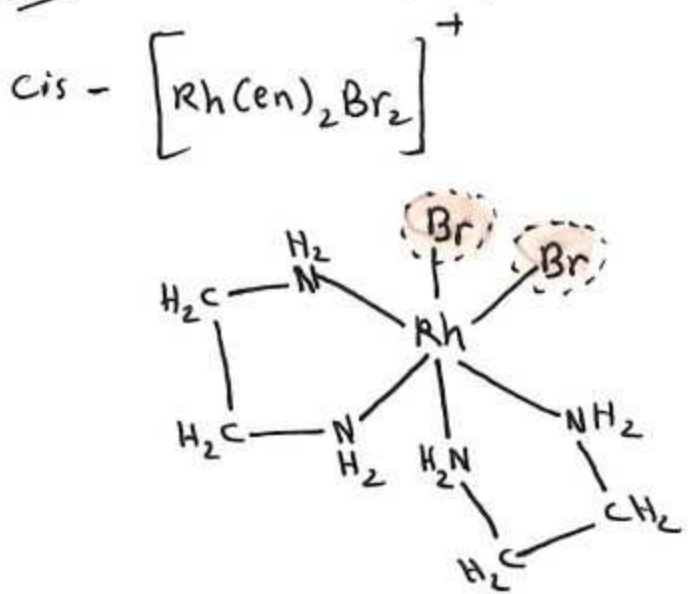
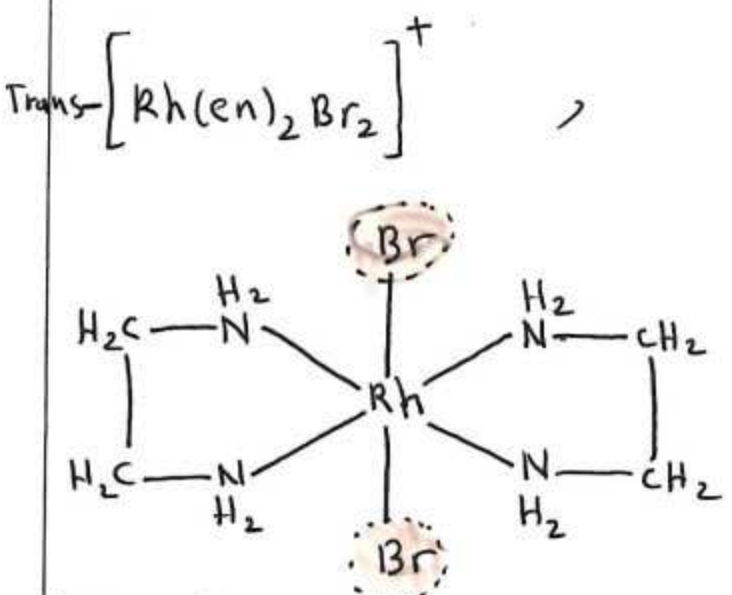
trans-tetraammine dichlorido cobalt (III)  
 (= = = = = (+1))

or- trans-dichlorido tetraammine cobalt (III)  
 ( = , = , = = (+1))



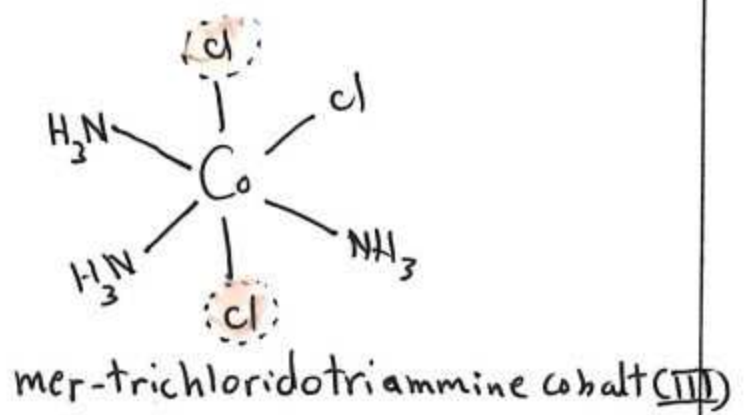
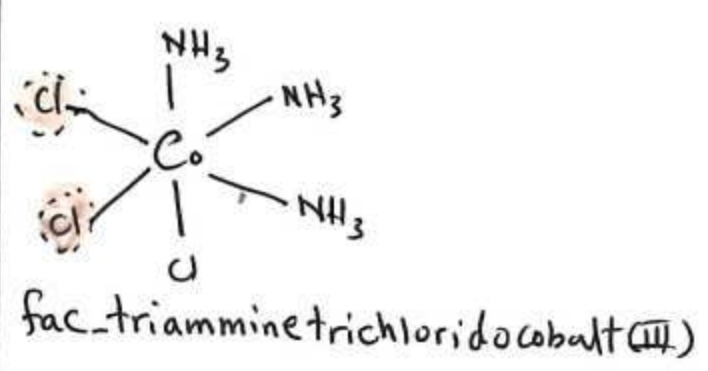
Cis-tetraammine dichlorido cobalt (III)  
 (= = = = = (+1))

Cis-dichlorido tetraammine cobalt (III)  
 (= = = = = (+1))



trans-dibromidobis(ethylenediamine)rhodium(III)  
(+1)

أعد التسمية باستخدام الأيزومر cis  
أيضاً يمكن إعادة تصنيف الأيزومرات الملهذسية من الثمان السطوح إلى  
P- وجن facial مختصر fac وقابلة cis  
B- قوري meridonal مختصر mer وقابلة Trans



⊙ الأيزومرية البصرية :- optical isomersim

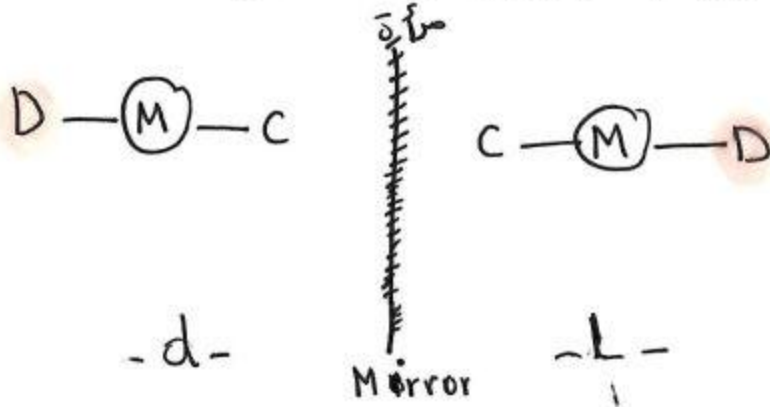
هي الأيزومرات التي لها القابلية على تدوير مستوى الضوء المستقطب نحو اليمين أو نحو اليسار وبذلك يكون الأيزومر بسبب هذه الخاصية فعال بصرياً (optically active).

ويوصف الأيزومرات بأنها أيزومرات بصرية عندما لا ينطبقان على بعضهما أي لا ينطبق الجسم على الصورة وذلك بسبب قابليتهما على تدوير مستوى الضوء المستقطب باتجاهين متعاكسين (أحدھا صورة مرآة للأخر).

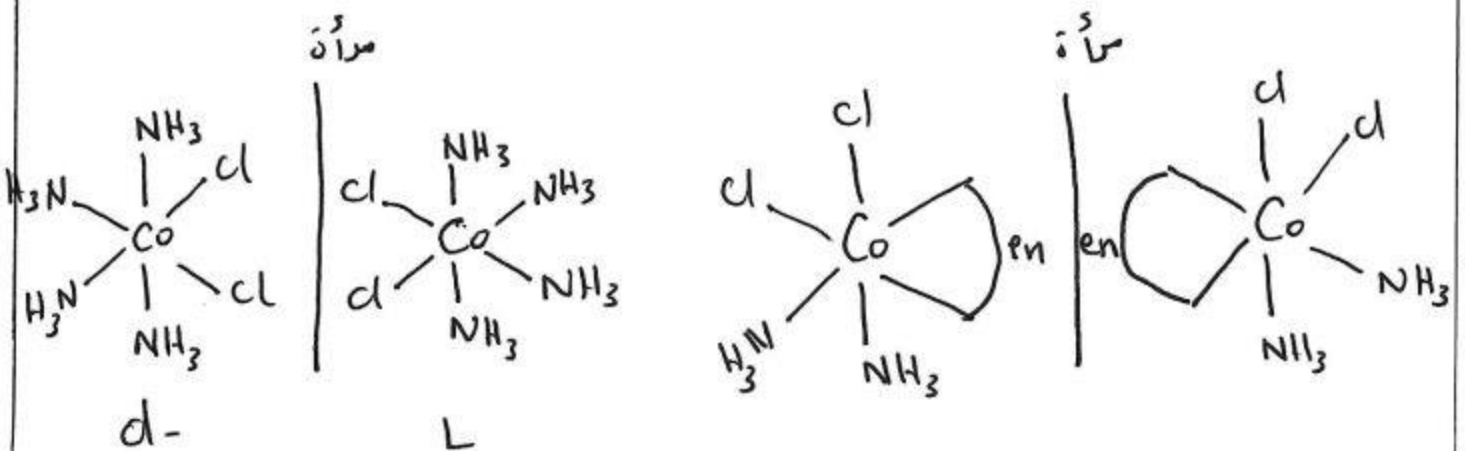
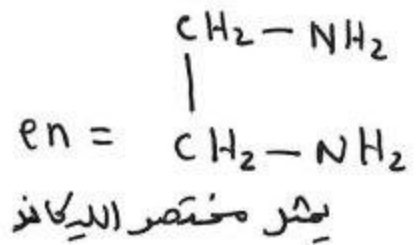
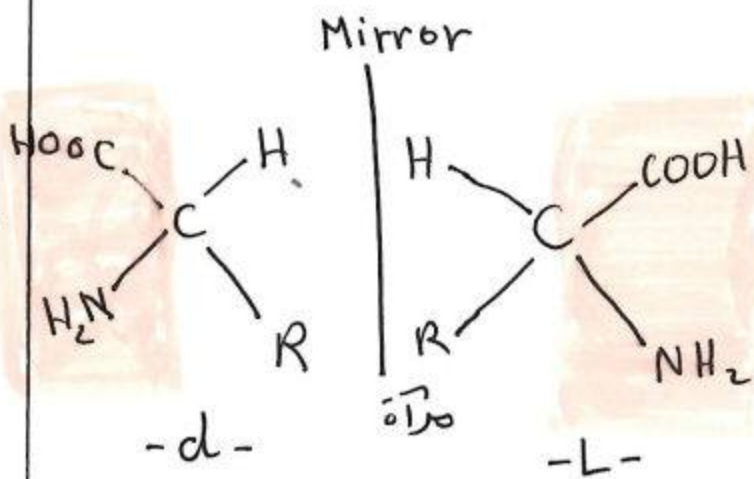
يدعى أحد الأيزومرين بـ dextro ويرمز له بالحرف (d-) ويصنّف أنه يكون يمين الدورات أو يمين الاستدارة.

الأخرى يدعى بـ Levo ويرمز له بالحرف (L-) ويصنّف أنه يكون يساري الدورات أو يساري الاستدارة.

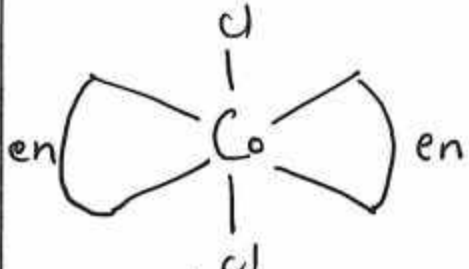
ويدعى كل من d- و L- بـ (enantiomers) ويقصد بها بالأشكال المتعاكسة وهي ذات مواصفات كيميائية وفيزيائية متطابقة.



توجد الأيزومرات البصرية بشكل واضح في الحوامض الأمينية :-



ملاحظة :- أن أحد الشروط الثلاثة حتى يكون المركب فعال بصرياً  
 optically active هو عدم وجود مركز تماثل في المركب وكما يلي :-

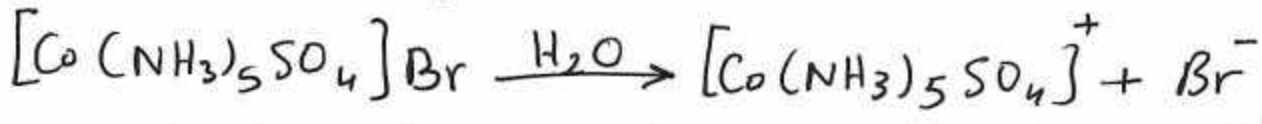
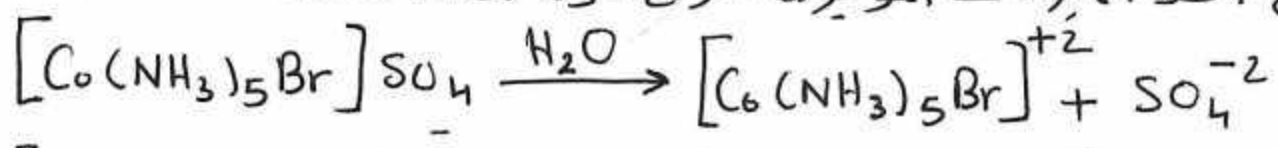


هذا المركب يمتلك  
 مركز تماثل لذلك  
 فهو غير فعال بصرياً

مع وضع مع الرسم أمكانية إعطاء إيزومرات بصرية من المعقدات الأتية .  
 $trans-[Ni(en)_2Br_2]$  و  $trans-[CoCl_2(NH_3)_4]^+$

٣) أنيزومرية التأيين Ionization isomerism

وهي الأيزومرات التي تعطي أيونات مختلفة في المحلول مع تغير لون المحلول  
 ويحصل هذا عندما يتبادل أحد الليكاندات الواقعة داخل التناسق  
 مع أحد الأيونات الموجودة خارج كرة التناسق .



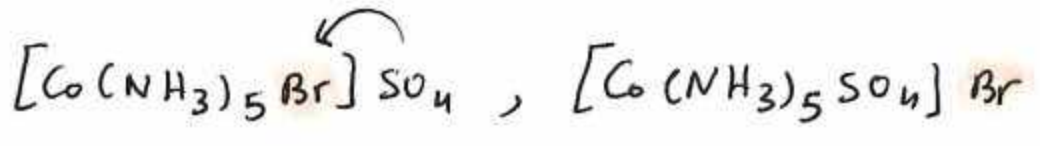
عند إضافة  $BaCl_2$  لمحلول المعقد يترسب  $BaSO_4$  دلالة على وجود  
 $SO_4^{-2}$  بشكل أيونات بالمعادلة الأولى

عند إضافة  $AgNO_3$  لمحلول المعقد يترسب  $AgBr$  دلالة على وجود أيونات  
 البروم  $Br^-$  بالمعادلة الثانية .

أو عند إذابة معقد  $[Pt^{IV}Cl_2(NH_3)_4]Br_2$  في الماء ينتج أيونات مختلفة

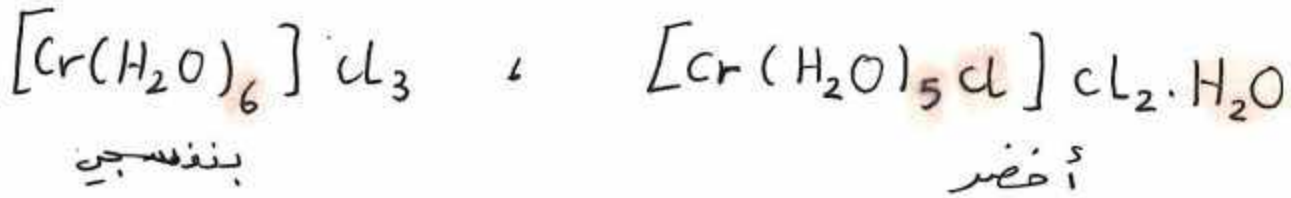


أو صيغ أخرى لتبادل الأيونات :-



④ **أيزومرية التميؤ hydrated isomerism:**

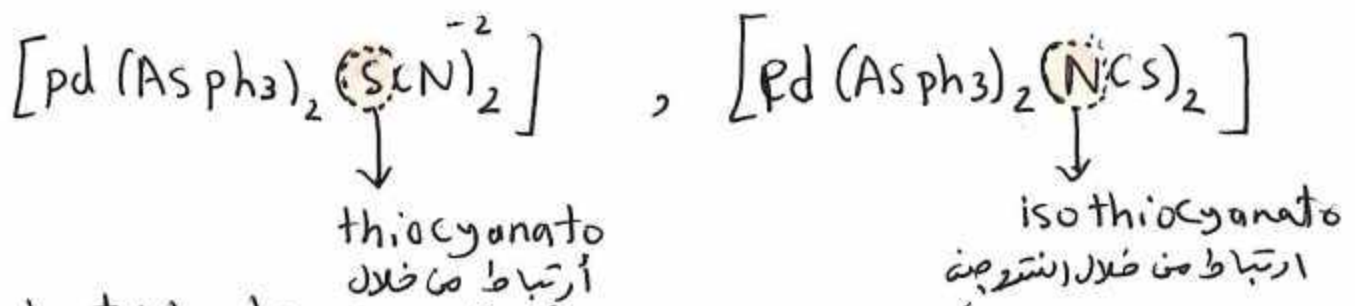
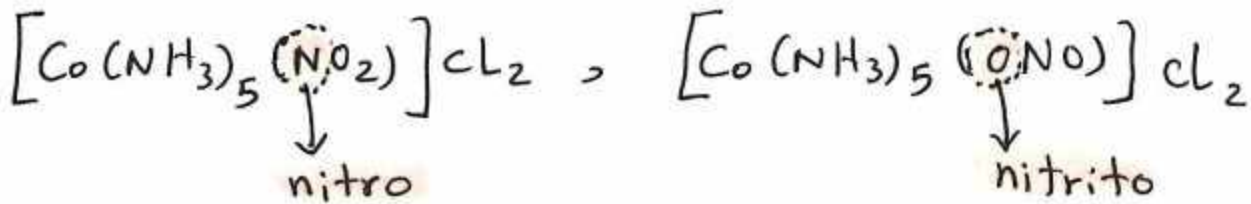
وهي الأيزومرات التي يتم فيها استبدال جزيئات الماء المناسبة بالجامع الأيونية السالبة الموجود خارج كرة التناسق [ ]



ويمكن التمييز بين المعقدتين من خلال تعيين نسبة الكلوريد المترتب بواسطة  $AgNO_3$  من الكلوريد الأيوني خارج التناسق هذاندي سوف ترسب فقط وليس الكلور المترتب بالكروم بأداسر تناسقية.

⑤ **أيزومرية الأرتباط Linkage isomerism.**

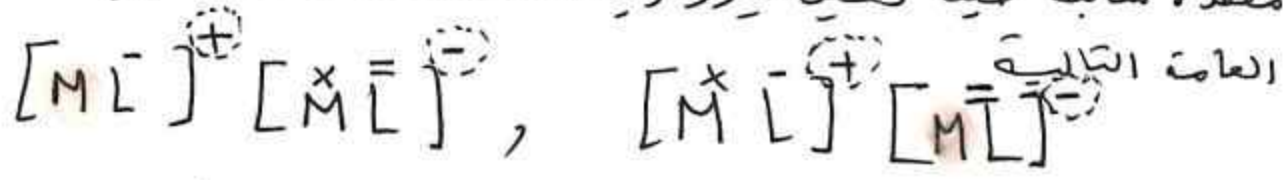
يظهر هذا النوع من الأيزومرية عندما يمتلك الليكاند أطاري السن أكثر من ذرة واحدة ويحصل هذا من بعض الليكاندات عندما يرتبط الليكاند بالفلز من خلال ذرة استرونية فيسمى بـ nitro أما إذا ارتبط الليكاند بالفلز من خلال ذرة الأوكسجين فيسمى بـ nitrito وهناك يوصف في المعقدتين الآتيتي بـ ONO



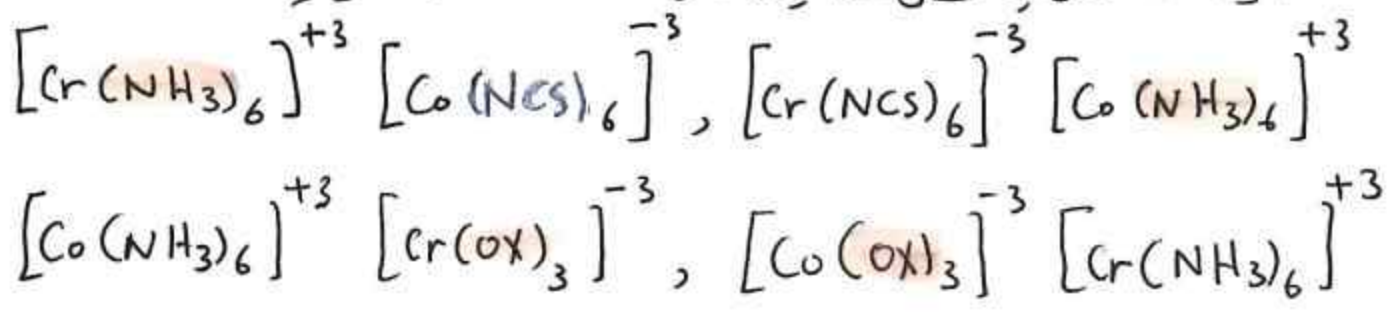
$AsPh_3 = \text{triphenylarsine}$  الكبريت



⑥ أيزومرية التناسق - coordination isomerism  
 يحصل من المركبات التي تحتوي على أيونات معقدة موجبة أو أيونات معقدة سالبة حيث تعطى أيزومرية التناسق ذات الصيغة العامة التالية

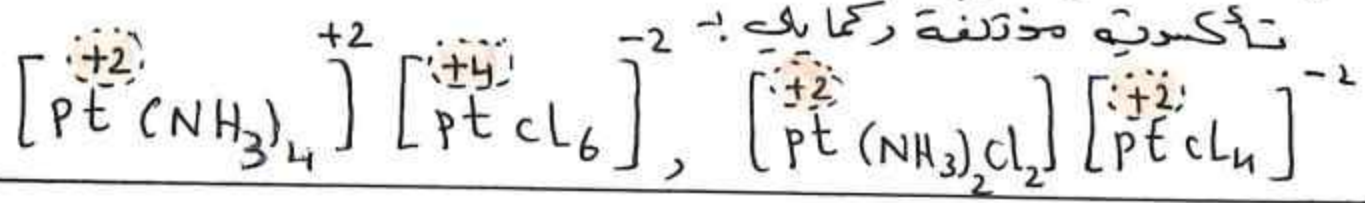


حيث يحصل تبادل في مواقع الليكاندات مع الأيونات الفرية فحصل عن أيزومرية التناسق وكما يلي



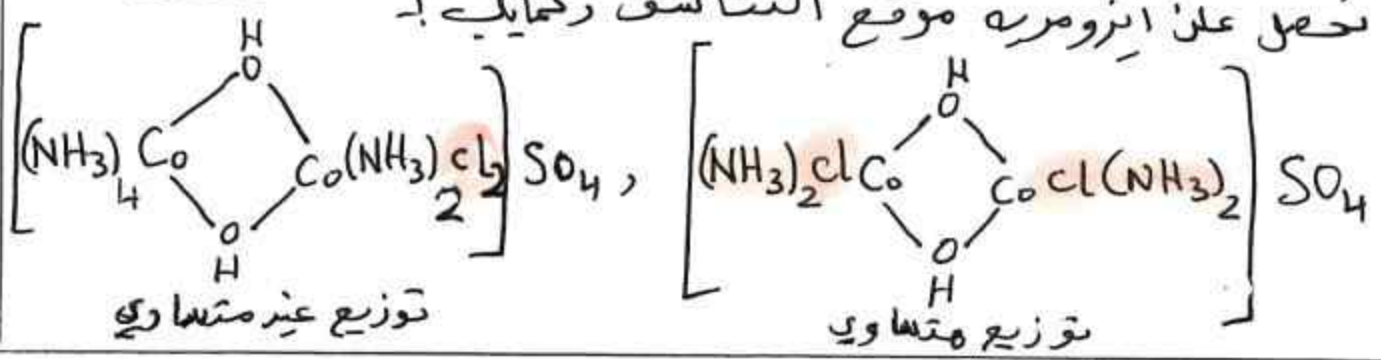
ملاحظة مهمة :-

يمكن حصول أيزومرية التناسق عندما يكون لدينا نفس الفلز لكن بحالة



⑦ أيزومرية موقع التناسق - Coordination position isomerism

يوجد هذا النوع من الأيزومرية في المعقدات الجسرية حيث يحصل بأن يكون توزيع الليكاندات على طرفي الجسر غير متساوي وفي حالة حصول تبادل في مواقع الليكاندات بصورة متساوية نحصل عن أيزومرية موقع التناسق وكما يلي :-



قاعدة العدد الذري الفعال (أو المؤثر)

## Effective Atomic Number Rule (EAN)

أفترض العالم سيدوريك أن استقرار الأيونات المعقدة يتوقف على تماثل ترتيبها الإلكتروني مع الترتيب الإلكتروني للغازات النبيلة .  
حيث يصبح الأيون المعقد مستقرًا إذا كان مجموع إلكترونات الأيون الغازي المركزي والإلكترونات الممنوعة من قبل الليكاندات يساوي إلى العدد الذري لأحد الغازات النبيلة .



ويطلق على هذه القاعدة بقاعدة العدد الذري الفعال (المؤثر) ويرمز لها بالرمز (EAN) أو قاعدة الـ 18e حيث يكون مجموع الإلكترونات الضالفة (d) + الإلكترونات الممنوعة من قبل الليكاندات = 18e  
عند تطبيق قاعدة (EAN) يجب معرفة نوع الليكاند المانح للإلكترونات إذا كان أحادي أو ثنائي السن وهكذا وكذلك معرفة عدد إلكترونات الأيون الغازي .

عدد الإلكترونات الممنوعة

نوع الليكاند

أحادي السن ← 2e

ثنائي السن ← 4e

ثلاثي السن ← 6e

رابعي السن ← 8e

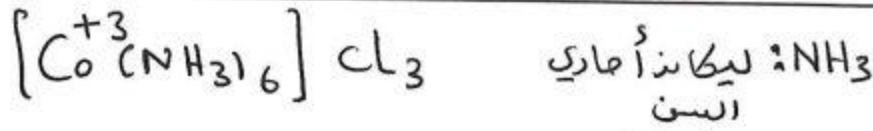
ملاحظة: كل أسرة تناسقية تعطي 2e

== تساهمية = 1e

الجدول التالي يوضح أنواع الليكاندات وعدد الالكترونات التي لها الممنوعة

عدد الالكترونات الممنوعة	نوع الليكاند
2e	$CO, CN^-, NO_3^-, H_2O, NH_3, SO_4^{2-}, NO_2^-$ $F^-, Cl^-, Br^-, I^-, OH^-, NCS^-, SCN^-, R_3P$ $Ph_3P, DMSO, Py, urea, thiurea, CO_3$ $, N^{3-}$
4e	$OX^{2-}, en, bipy, DMG, gly$ $NO_2^-, SO_4^{2-}$
3e	NO
2e	<p>كداصرة مزدوجة 2e <math>\text{&gt;C=C&lt;}</math>  الكنين</p> <p>كداصرة ثلاثية 2e <math>-C\equiv C-</math></p>
6e	dien
5e	$C_5H_5 = Cp$ <p>سايكلوبنتاديين  اذا كان متعادلا</p>
6e	$C_5H_5^- = Cp^-$ <p>سايكلوبنتاديين</p>
6e	$C_6H_6$ <p>البنزين</p>
1e	$H. , R. , CH_3-C(=O)-$ acetyl

سه هل تتبع المعقدات التالية قاعدة العدد الذري الفعال (EAN) أو هل هي مستقرة أم لا .



يمنح 2e

عند تطبيق قاعدة 18e

$Co^{+3} = 27 - 3e = 24e$

مجموع إلكترونات المعقد =

$6 NH_3 = 6 \times 2e = 12e$

إلكترونات d + إلكترونات الليكاند

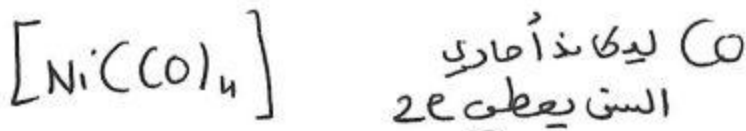
$36e = Kr$

$12e + 6e$

أذن المعقد أعلاه مستقر لأنه يتبع قاعدة EAN

$18e =$

∴ المعقد يتبع أيضاً قاعدة 18e



سه أصل الفول حسب قاعدة 18e

$Ni^0 = 28e$

$4(CO) = 4 \times 2 = 8e$

$36 = Kr$

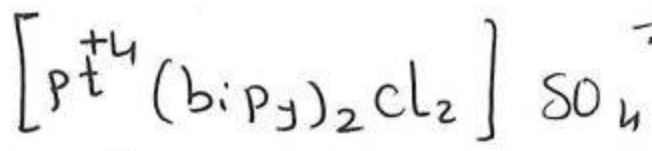
أذن المعقد يتبع قاعدة (EAN) وهو مستقر .



$Cr^{+3} = 24 - 3e = 21e$

$(ox)_3 = 4e \times 3 = 12e$

لا يمثل أي غاز نبيل 33e المعقد غير مستقر لأنه لا يتبع قاعدة (EAN)



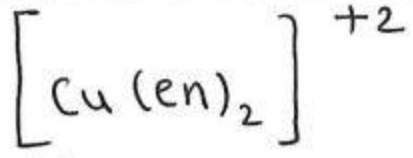
$Pt^{+4} = 78 - 4e = 74e$

$(bipy)_2 = 4e \times 2 = 8e$

$Cl_2 = 2e \times 2 = 4e$

86e = Rn

مستقر لأنه يتبع قاعدة (EAN)



en : ليكاند ثنائي السن

يصنع 4e

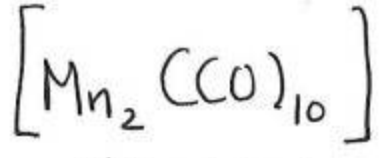
$Cu^{+2} = 29 - 2e = 27e$

$(en)_2 = 4e \times 2 = 8e$

35e المعقد غير مستقر لا يتبع

قاعدة (EAN)

أقل من 36 غاز نبيل Kr



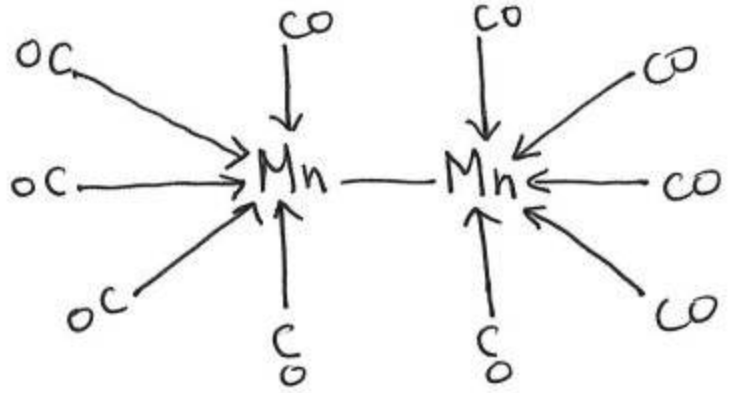
إذا كان العدد الذري فردي يكون المعقد رايزر

يوجد بشكل dimer

$Mn^0 = 25e$

$(CO)_5 = 2e \times 5 = 10e$

$Mn-Mn = 1e$   
36e  
إحدى نظرية



أيضاً يوجد معقدات بهيئة ترايمير Trimer أي ثلاثي السؤة

$Os = 76e$

$(CO)_4 = 2e \times 4 = 8e$

84e

وتتبع قاعدة EAN مثل  $[Os(CO)_4]$

لاستقرار غاز نبيل



$Os = 76e$

$(CO)_4 = 2e \times 4 = 8e$

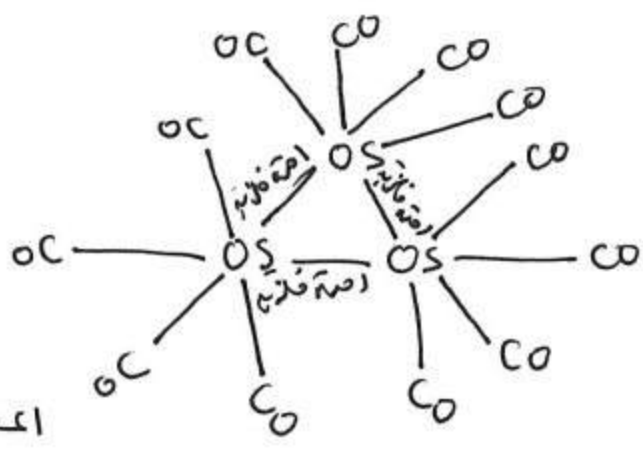
كدا حرة فلزية تعطي  
1e

$3(حرة فلزية) = 3e$

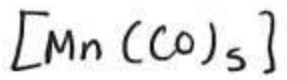
$86e = Rn$

العقد رتب مع قاعدة EAN ويكون

ثلاثي اسواء

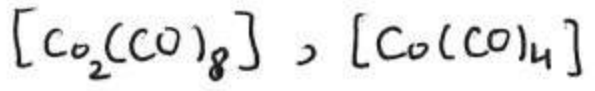


ملاحظة :- ان قاعدة EAN لا تنطبق على معقدات كربونيلات الفلزات الانتقالية والتي يكون فيها العدد الذري للفلز فردياً وقد وجد ان مثل هذه المعقدات توجد بهيئة ثنائي اسواء dimer مثل معقد المنغنيز



من اصب EAN د

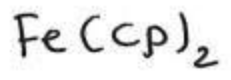
$Mn^0 = 25e$  عدد ذري



$(CO)_5 = 2e \times 5 = 10e$

35e

العقد يوجد  
بهية ثنائية اسواء  
دايمر

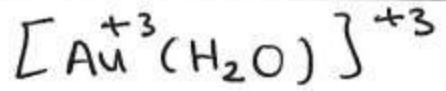


$Fe^{+2} = 26 - 2e = 24e$

$(Cp)^{-1}_2 = 6e \times 2 = 12e$

36

عقد مستقر رتب مع قاعدة EAN



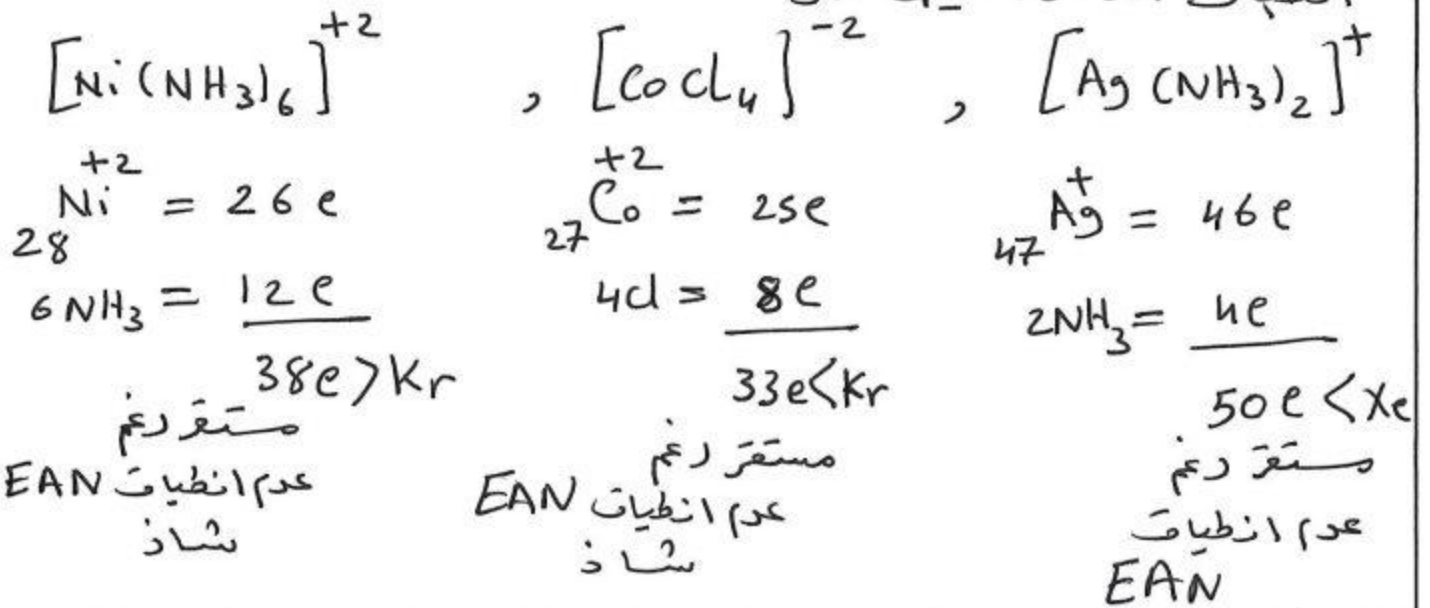
$Au^{+3} = 79 - 3 = 76e$

$(H_2O)_6 = 2e \times 6 = 12e$

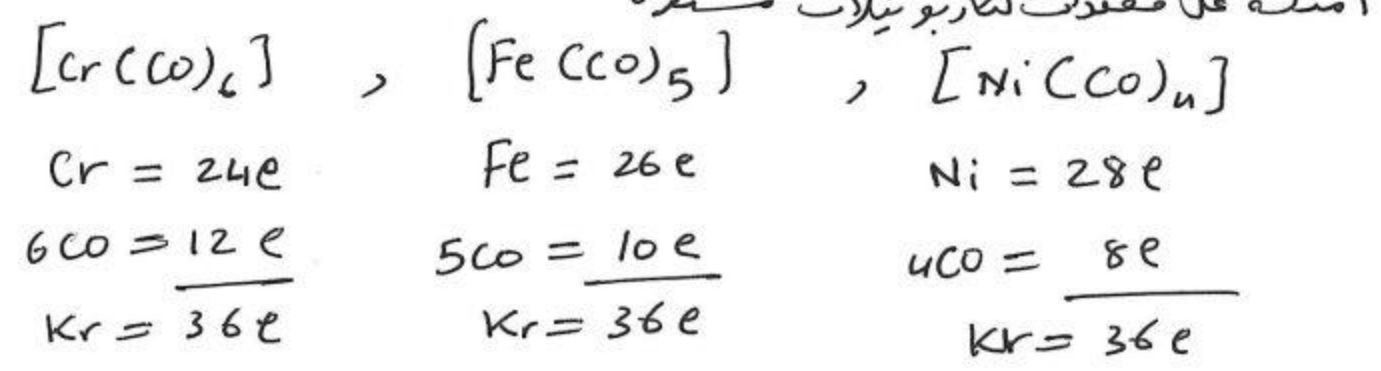
العدد الذري للفلز  $\neq 88e$   
تبييل

العقد لا يرب مع قاعدة EAN  
هو غير مستقر .

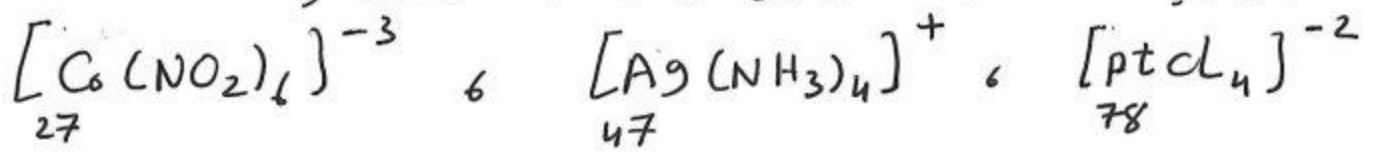
هناك بعض المعقدات تشذ عن هذه القاعدة وهي مستقرة رغم عدم أنظياف القاعدة عليها مثل



امثلة عن معقدات الكاربونيلات مستقرة



سواءً كان عدد انظياف EAN على كل من المعقدات الاتية





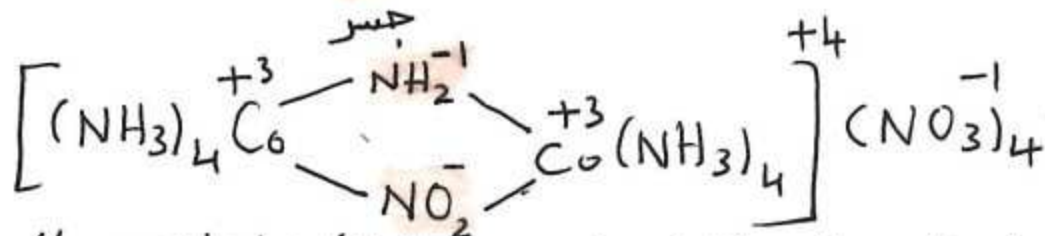
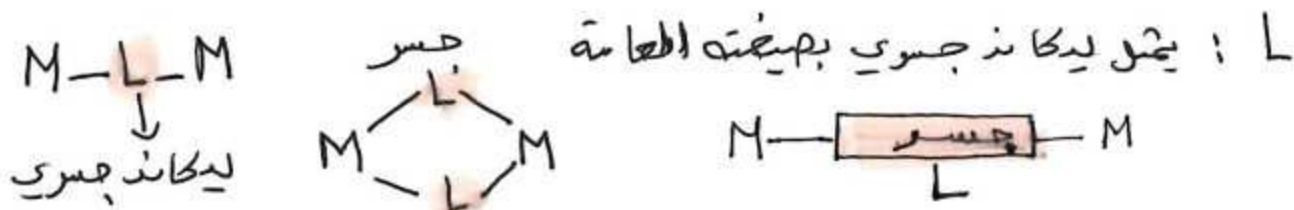
# Nomenclature of Bridge Complexes (تسميتها) :- تسمية الليكاندات الجسرية :-

يسبق اسم الليكاند الجسري بالحرف  $\mu$  قبل اسم (L) الليكاند الجسري.  
وعند وجود ليكاندات جسرية من نفس النوع فيسبق اسمه

**$\mu$  معناها ميو**

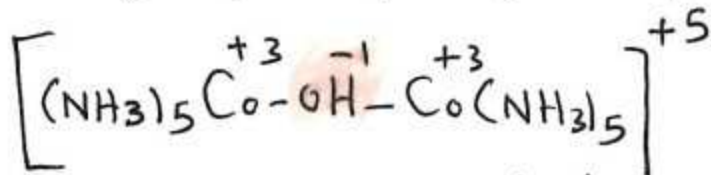
بالمقطع -di-  $\mu$  أي اثنين - $\mu$ -

أصلة :- الصيغة التركيبية لبعض الليكاندات الجسرية :-



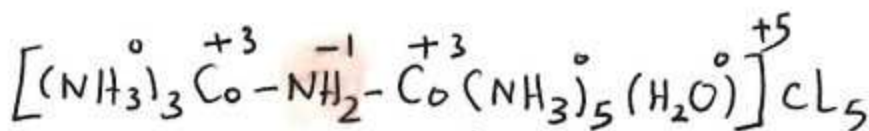
$\mu$ -amido bis(tetraammine)  $\mu$ -nitro dicobalt(III) nitrate  
= " " " " " " " " (+4)

tetranitrate



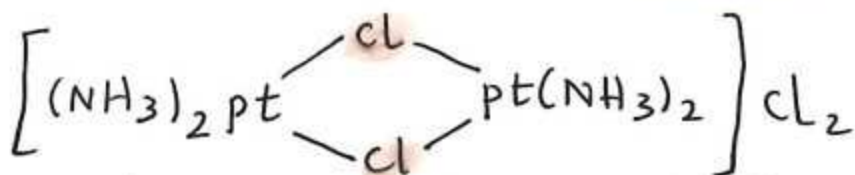
bis pentaammine- $\mu$ -hydroxido dicobalt(III)

(+5) عند صياغته المصعد الجسري

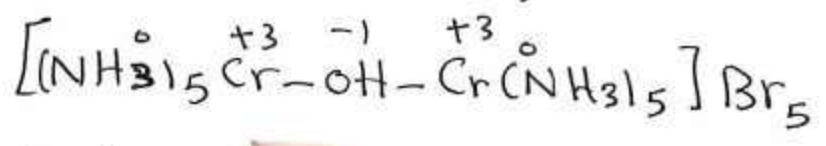


pentaammine cobalt(III)- $\mu$ -amido aqua pentaammine cobalt

(III) chloride



$\mu$ -dichloro bis-diammine platinum(II) chloride



$\mu$ -Hydroxo **deca**ammine dichromium (III) Bromide  
 أو  $\mu$ -Hydroxo **bis**(pentaamminechromium (III)) Bromide

ويُمكن الاستفادَة من أرقام بعض مجاميع الليكانات البسيطة لتسمية أسم الليكان حسب عددها ( عدد المجاميع الليكانية )

عدد المجاميع	تسمية الليكان البسيط
7	hepta سباعي
8	octa ثماني
9	nonin تساعي
10	deca عشاري
11	undeca حادي عشاري
12	dodeca اثنا عشاري

ويُمكن ان يتغير ترتيب الليكان اذا كان اسم الليكان بسيط أو اذا كان اسم الليكان طويلاً ( ليكان كبير ) وكما يلي :-

عدد المجاميع	عندما يكون الليكان بسيطاً	عندما يكون الليكان طويلاً
2	ثنائي	di
3	ثلاثي	tri
4	رباعي	tetra
5	خماسي	penta
6	سداسي	hexa

مُضادة على الليكانات الطويلة :-  
 أو الكبيرة

- (en)<sub>2</sub> bis ethylenediamine
- (dien)<sub>3</sub> tris diethylenetriamine
- (en)<sub>4</sub> tetraKis ethylenediamine



قبل الد حول في موضوع الايزومرات الهندسية :-

لا بد من اُ قد فكرة عن النتائج الفرضية الثالثة التي توصل اليها فرنز والمتعلقة بتركيب الفراغية للمعدلات الفلزية :-  
حيث فسرت نظرية فرنز عدداً من الصيغ التركيبية للمركبات التناسقية بصورتها صحيحة أهمها بنية المعدلات التناسقية ذات العدد التناسقي السداسي للأحطاء دراسة مقارنة بين النتائج السابقة والحالية .

وقبل أن يتم اكتشاف (الاشعة السينية X-ray) حيث كانت بنية الجزيئات تصين عن طريق المقارنة بين عدد الاشباه الجزيئية المعروفة والمحضرة عملياً والاشباه الجزيئية النظرية الممكنة لعدد من التراكيب المحتملة .

بأستخدام هذه الطريقة :- أمكن البرهنة أن بعض التراكيب لا يمكن أن تكون صحيحة .

كما أنها ساعدت في الحصول على أدلة لأستناد صيغ تراكيب معينة .

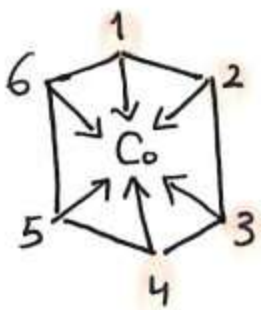
\* أستعمل فرنز فكرة تعدد الاشباه الجزيئية بنجاح ليبرهن على أن المعدلات سداسية التناسق ذات بنية ثمانية السطوح له عدة أشكال هندسية :-  
(Octahedral)

المسدس المنتظم hexagonal planar

الموشور المثلثي trigonal prisim

ثمانية السطوح octahedral

حيث أستخدم فرنز فكرة الاشباه الجزيئية (الاييزومرات النظرية) لتعيين بنية المعدل  $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$



9- شكل المسدس المنتظم hexagonal planar

وإذا تمثل الأرقام من 1 إلى 6 مواقع  $4NH_3$  و  $2Cl$

فاحتمالات مواقع  $2Cl$  هي

$(1, 2)$  ،  $(1, 3)$  ،  $(1, 4)$

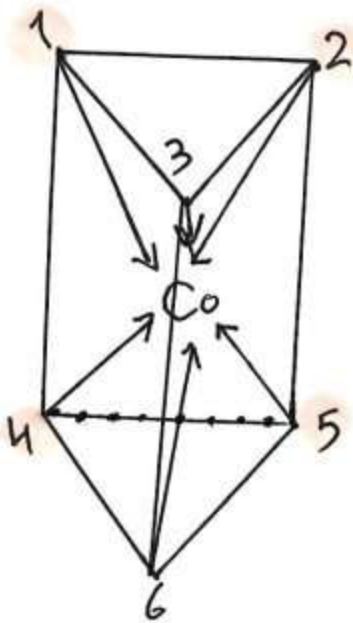
أي أن للمعدن ثلاث أيزومرات نظرية

ب- الوشور المثلثي trigonal prisim

أحتمالات مواقع  $2Cl$  وهي

$(1, 2)$  ،  $(1, 5)$  ،  $(1, 6)$

أي أن للمعدن ثلاث أيزومرات نظرية



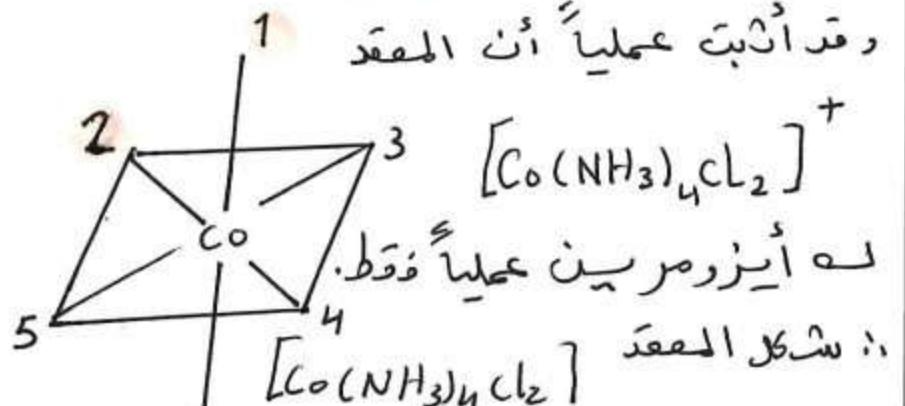
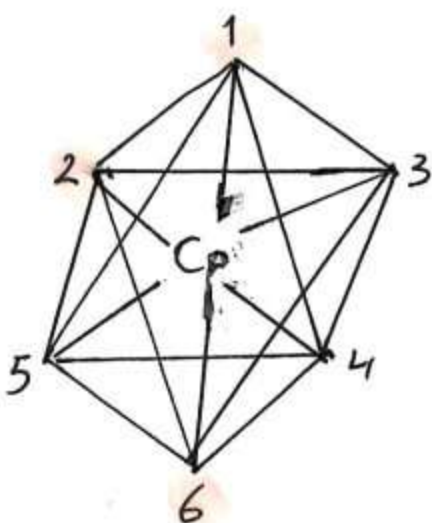
ج- ثمانية السطوح octahedral

هنا احتمالات مواقع  $2Cl$  هي :-

$(1, 2)$  ،  $(1, 6)$

أي أن للمعدن أيزومرين نظريين فقط

وقد أثبتت عملياً أن المعدن



هو ثمانية السطوح وليس المسدس 6 المستوي أو وشور مثلثي.

رسم الصيغ الكيميائية للمعدن التالية أسماؤها

- ① pentaamminecarbomatecobalt (III)
- ② tetraaquodichloridochromium (III) chloride
- ③ potassiumhexacyanoferrate (II)
- ④ potassiumpentachloronitridoosmate (VI)
- ⑤ triamminetrichloridocobalt (III)

أنواع الأيزومرات:

① الأيزومرات الهندسية: geometrical isomers

تسمية الأيزومرات الهندسية:

يسبق اسم الأيزومر الهندسي بأحد المصطلحات الآتية:

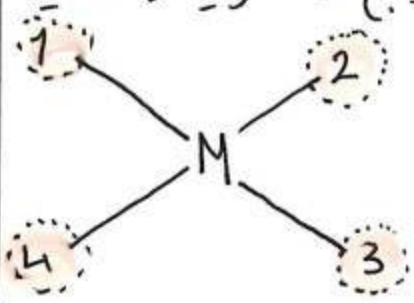
١ - Cis (إذا كانت المجموعتان متجاورتان)

٢ - Trans (إذا كانت المجموعتان متقابلتان)

٣ - fac (وجهي) . Cis = facial

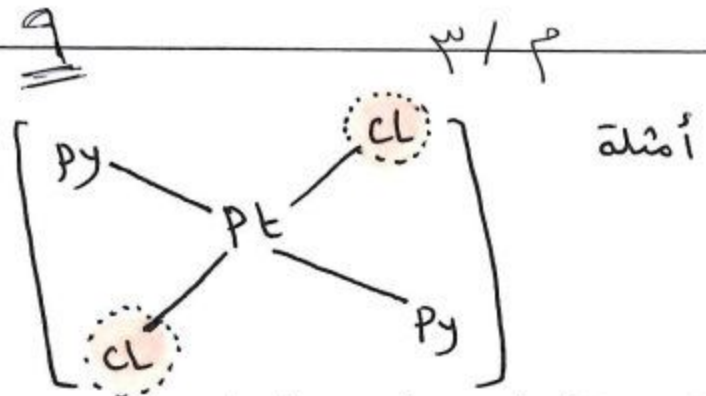
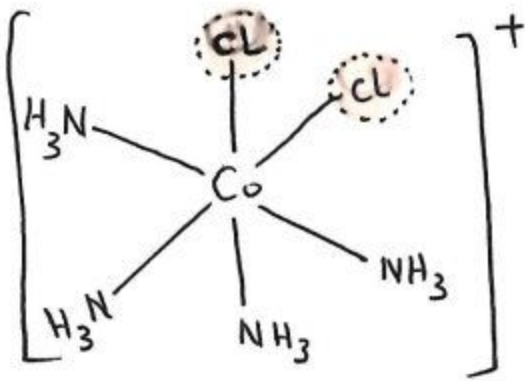
٤ - mer (محورية) . Trans = meridonal

وتظهر الأيزومرية الهندسية في معقدات المربع المسوي وثمانين السطوح.



أمثلة المواقع ( 3 و 1 ) 6 ( 4 و 2 )

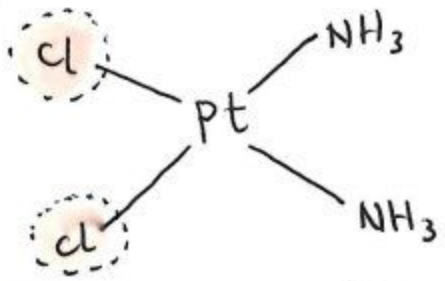
تمثل الأيزومرات الهندسية من نوع Trans



Trans-dichloridodipyridine platinum(II)

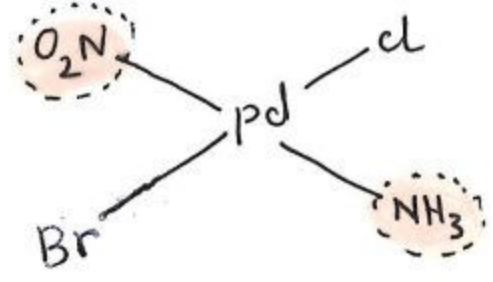
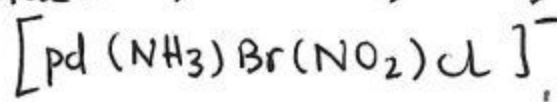
Cis-tetraamminedichlorido Cobalt(III)

fac - = = = = =



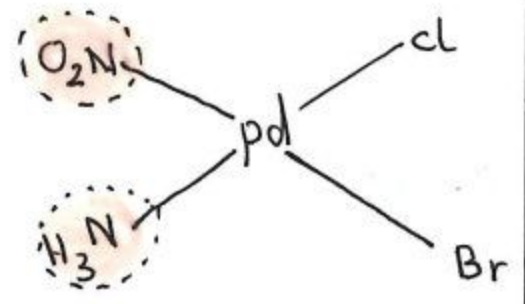
Cis-diamminedichlorido platinum(II)

fac - = = = = =



trans-ammine nitrobromidochlorido palladate (II)

mer -



Cis-ammine nitrobromidochlorido palladate (II)

$[Pt(gly)_2]$  وضع ترتيب الأيونات بعد

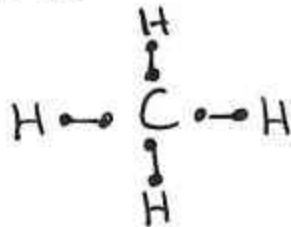
النظريات التي تفسر طبيعة التأخر في المعقدات :-

بعد البدء بشرح النظريات التي فسرت المركبات التناسقية ووصف طبيعة التأخر وأشكال المركبات :-

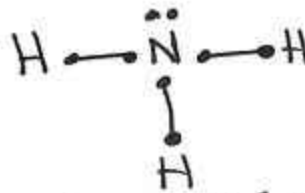
لا بد من توضع مضمّن :-

آصرة المزروج الألكتروني the electron pair Bond

فقد أقتراح لويس عام (١٩١٦) بأن الآصرة بين ذرتين A-B تكون عن طريق اشتراك كل ذرة بالإلكترون واحد وتسمى الآصرة بالآصرة الذساهمية .

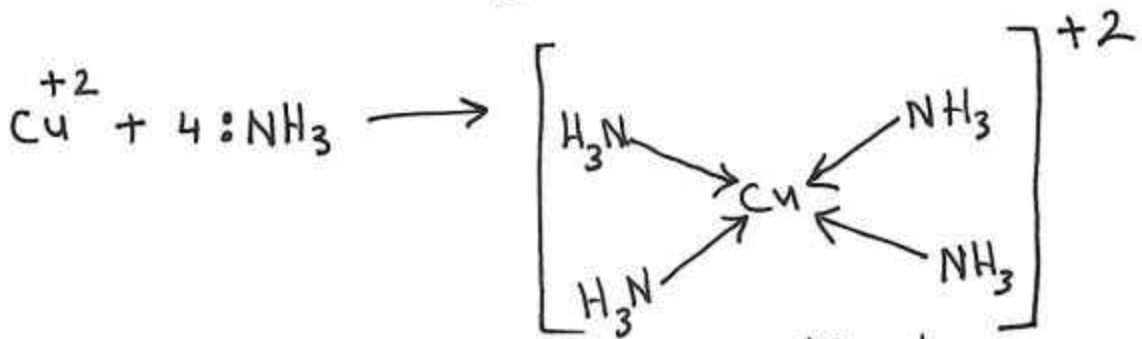
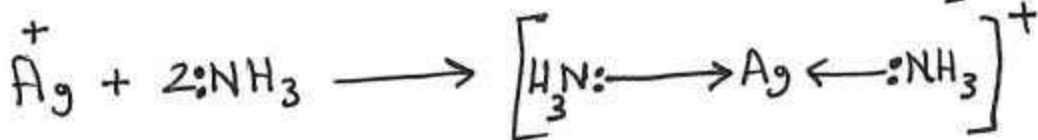


صيفة لويس



صيفة لويس للأمونيا

تذلل الصيفتان عن بعضهما بوجور المزروج الألكتروني الحر (غير مشترك) على ذرة السترويف لجزيئة الأمونيا لهذا المزج يسمح للأمونيا بالتفاعل مع الذرات الأخرى عن طريق المشاركة بزوجه الألكتروني وتكوين آصرة تناسقية .

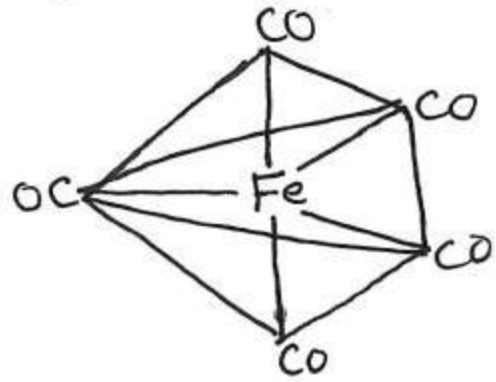


تسمى الأيونات  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ag}^+$  بحامض لويس (مستقبل acceptor تحتوي أوربیتال فارغ) بينما تدعى الأمونيا بمادة لويس (مانحة donor تحتوي على مزروج إلكتروني حر يمكن أن تشارك به) . حسب المعاداة العامة التالية

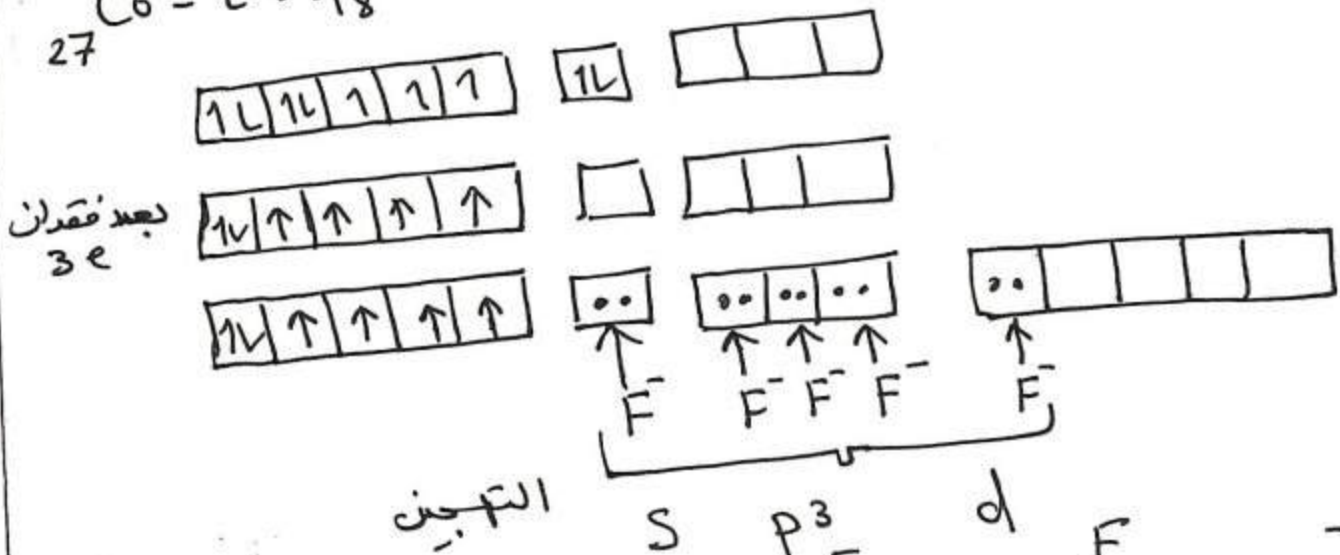
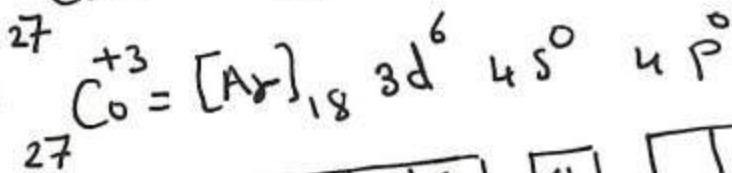
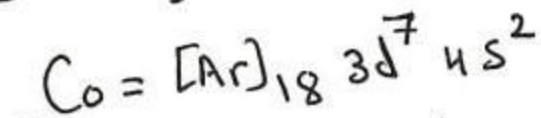




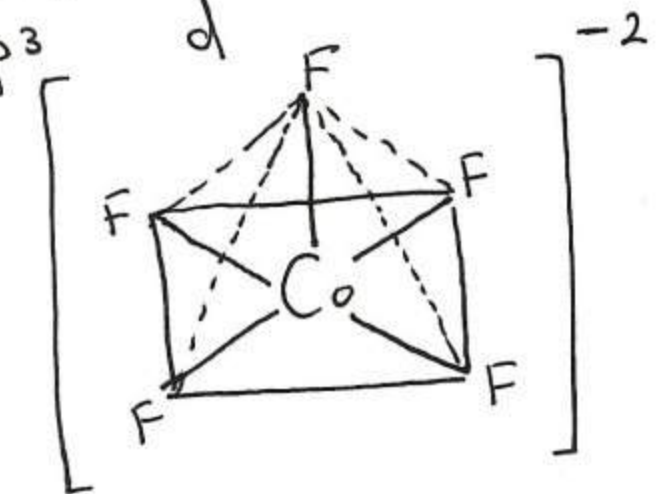
أما الشكل الهندسي فهو ثنائي الهرم المثلثي *Trigonal bipyramidal*



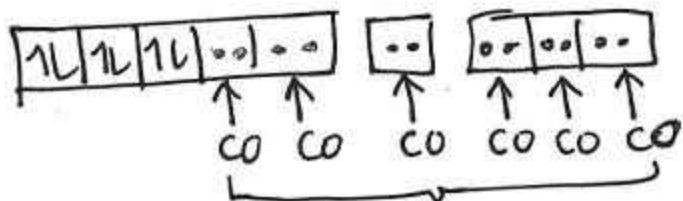
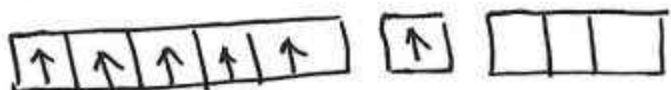
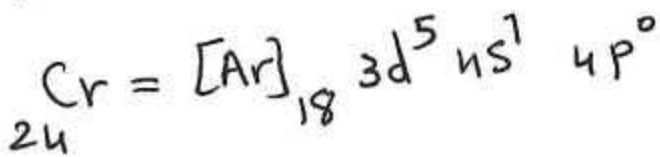
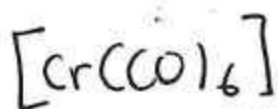
$[CoF_5]^{-2}$   $Co^{+3} \Rightarrow Co(+3) + 5(-1) = -2$  شحنة المعقد



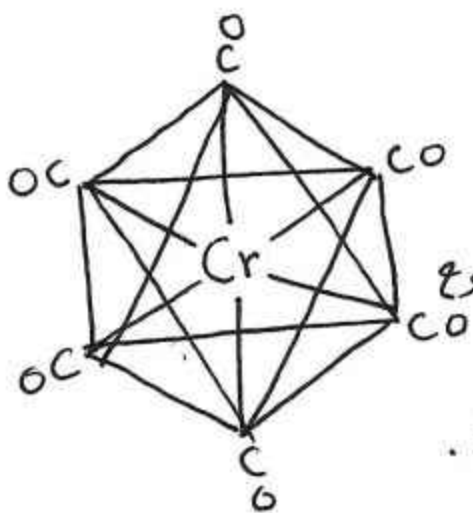
1. إلكترونات أجنبية من ه ليكاندات فلور
- اي كل دامة تعطى زوج إلكترونين
- اي تعطى ه أزواج إلكترونية إما
- أوربيتالات فارغة مكونة خمسة
- أوامر تناظرية
- الصفة المغناطيسية :- بارامغناطيسية



الشكل الهندسي :- هرم مربع القاعدة  
Square Pyramid



$d^2 s p^3$  التوزيع



الشكل الهندسي هو ثماني السطوح octahedral (oh)

الصفة المضاطبية :- دايا مضاطبية .  
أوربیتال d صا النوع الداخلي

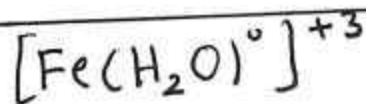
تفسير ال VBT للتناسق السداسي

خذ حالة التأكسد لكرم في المعقد  $Cr=0$  و لذلك المعقد يكون متعادلا لأنه مع ليكاند الكربونيل

$Cr + (6 \times 0) = 0$   
↓  
CO

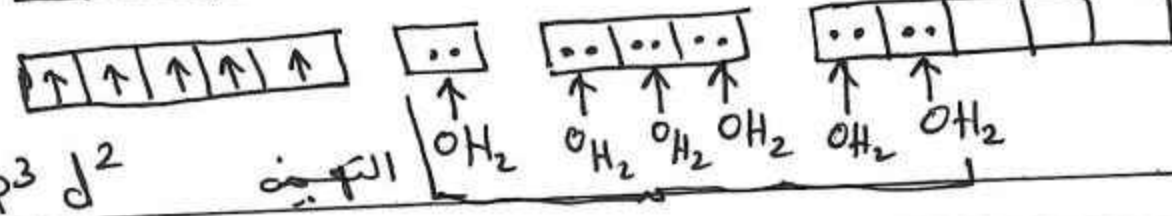
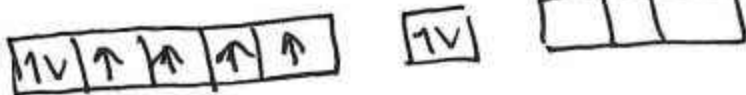
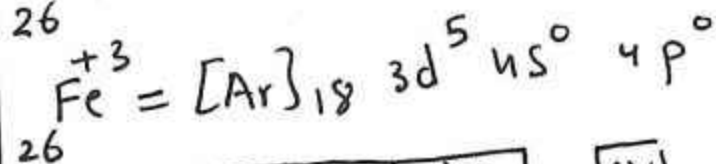
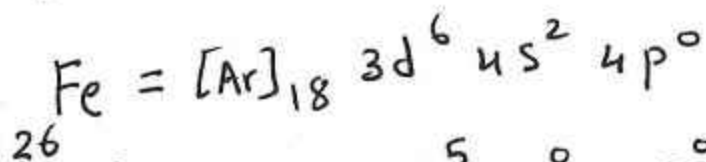
حيث ان CO ليكاند قوي ضاغط احادي السن

يكون ليكاند الكربونيل 6 أورامر تنافسية .  
12 الكترون أتيه من ك ليكانات كربونيل .



$Fe(+3) + 6 \times 0 = +3$   
↓  
 $H_2O$

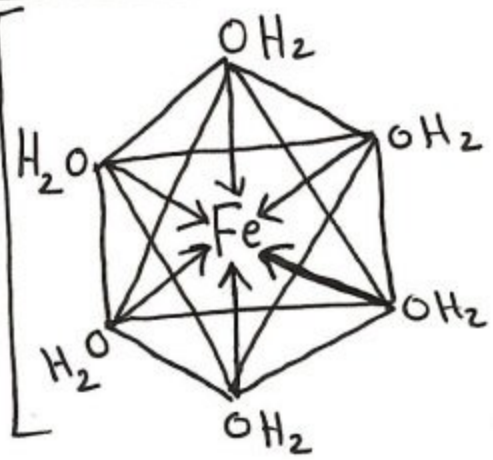
ليكاند الماء ليكاند ضعيف (غير ضاغط) أحادي السن . يكون لعدده أورامر تنافسية 6 الكترون



$sp^3 d^2$

التوزيع

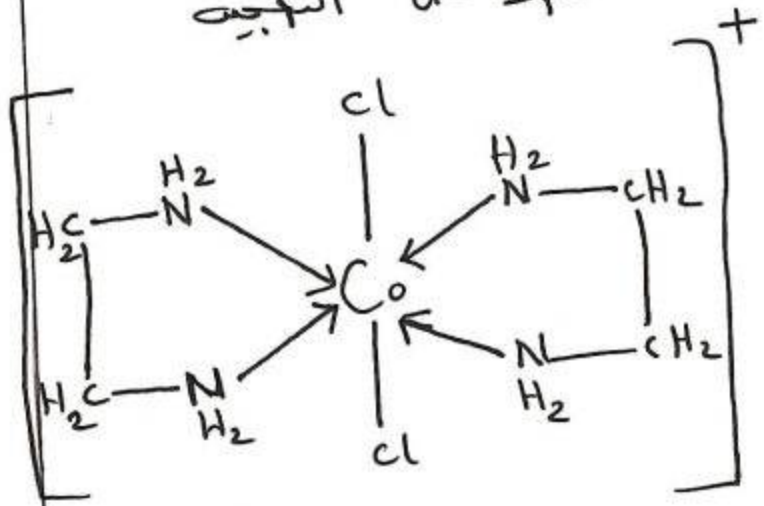
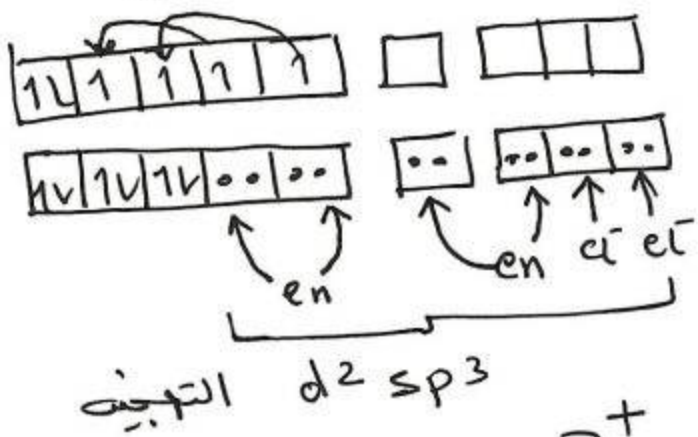
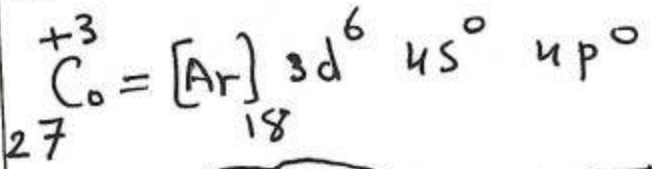
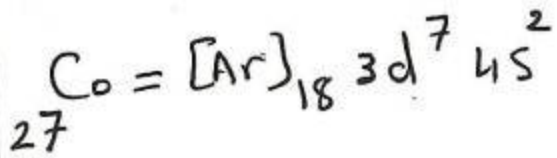
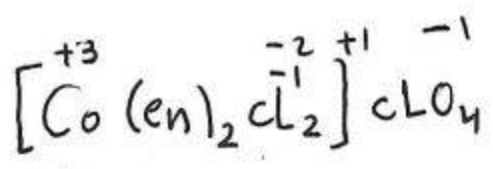
أتيه من 6 ليكانات ماء



نوع أوريثيال d من العقد هو خارجي .  
 الصفة المضاطيسية هي :- بارامغناطيسية  
 نوع البروم عالي (الكترانات منفردة)  
 الشكل الهندسي هو :- ثمان السطوح  
 octahedral (oh)

أوجد تاجية الذرة المركزية والصفة المضاطيسية لعقدتين  
 واجب ثم بين الشكل الهندسي المتوقع له ونوع أوريثيال d  
 العدد الذري للمنتز = 25

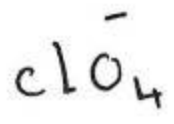
$[Mn(H_2O)_6]^{+2}$   
 $Na_4[Mn(CN)_6]$



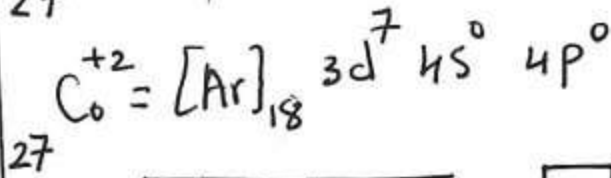
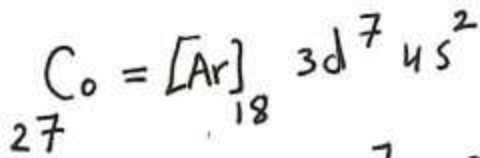
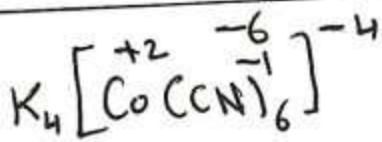
الأيون خارج المعقد لا يدخل بالتهجين  
 en ليكون ثنائي السن ضاغط  
 Cl ليكون ضعيف  
 الليكاند الضعيف لا يؤثر على المعقد  
 فقط الليكاند القوي يعد على  
 حفظ الأكترونات

الصفة المضاطيسية دايا مضاطيسية  
 نوع أوربيتال d :- داخلي  
 en يكون أربع اواصر تناسقية  
 Cl يكون اصرتين تناسقية

الشكل الهندسي :-  
 ثنائي السطوح  
 (oh)



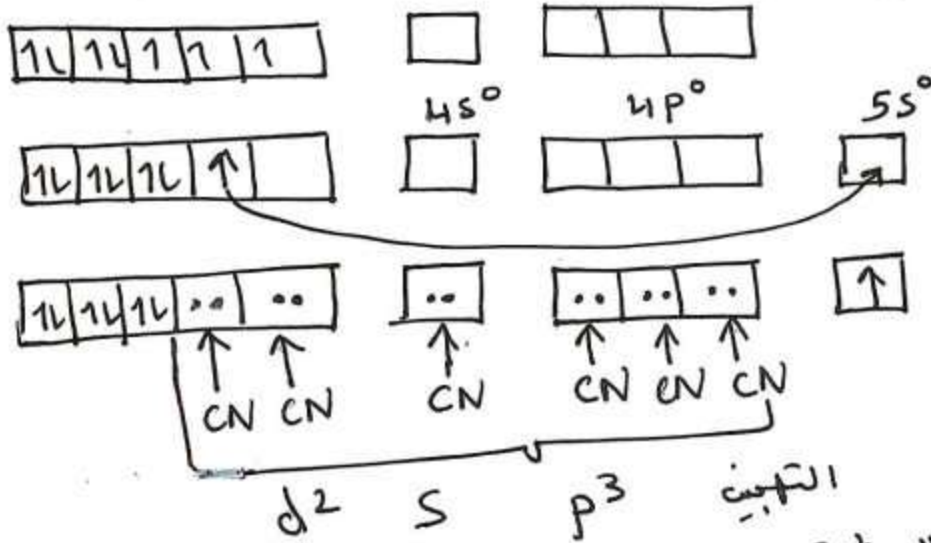
وه واجب  $[Co(en)_2Br_2]^+$  التهجين + الشكل الهندسي + الصفة المضاطيسية + نوع أوربيتال d



$$Co(+2) + 6(-1) = -4$$

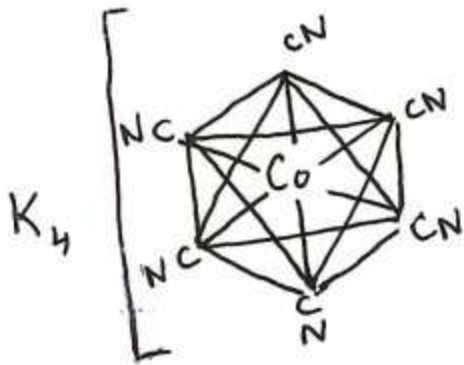
شحنة المعقد

CN ليكاذ ضاغظ قوي

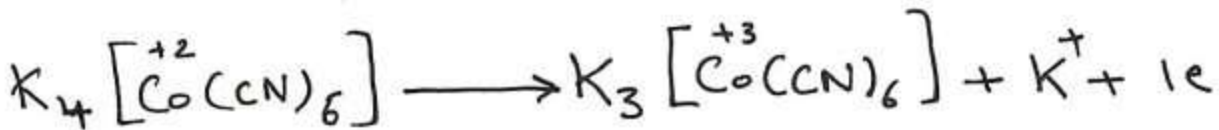


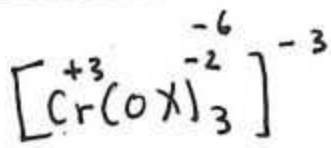
السعد الهندسي ثنائي الطرح

الصفة المضاطيسية -1 بارامضاطيسية para  
 أن وجود الألكترون الأضرفين أوربيتال (5s) يجعله بعيداً عن النواة لذلك يفقده بسهولة وهذا يفسر حصول تفاعل الاكسدة



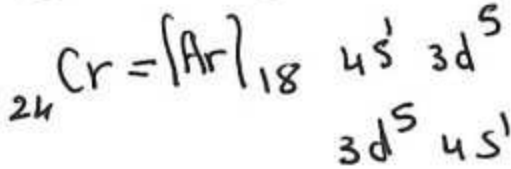
كذلك يفسر استقرار وثبات الأيون (Co<sup>+3</sup>) من المحاليل بوجود ليكاذ قوي ضاغظ وعدم استقراره وثبات مقدرات ال (Co<sup>+2</sup>) بوجود ليكاذ قوي، لذلك تحصل عملية الاكسدة بالصورة الآتية :-



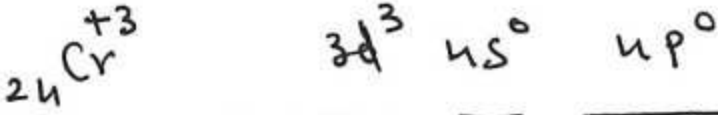


$$Cr(+3) + 3(-2) = -3$$

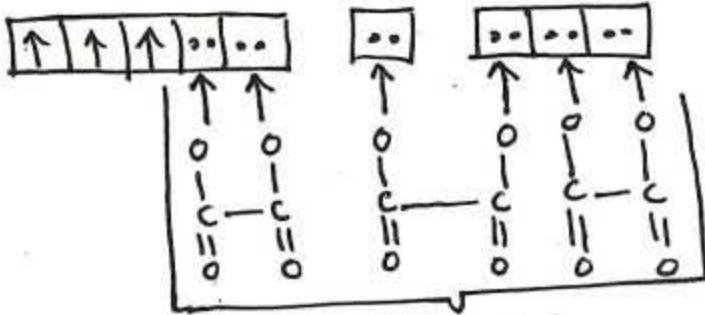
لحسنة المعقد  
OX



(ليكاند ضعيف غير ضاغط)  $(CO)_3^{-2}$   
ثلاثة أكسجين  
 $3 \times 2 = 6$



يكون 6 أوامر تناقضية

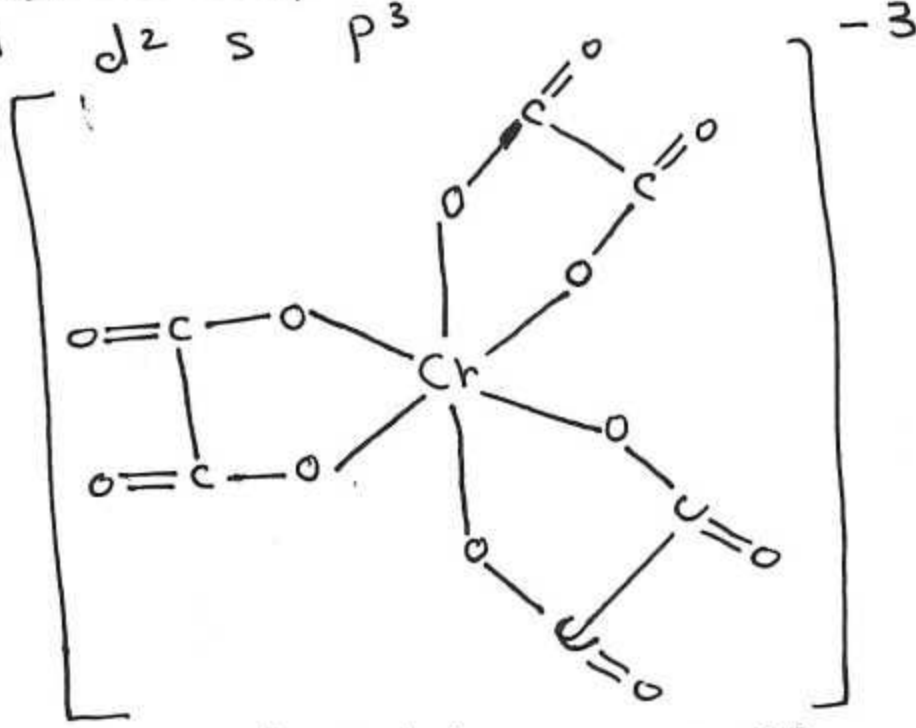


الصفة المغناطيسية

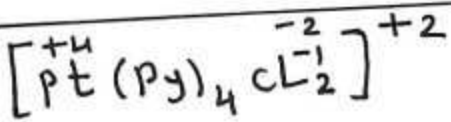
paramagnetic

نوع أوربيطال d في المعقد: داخلي

التنجين  $d^2 s p^3$

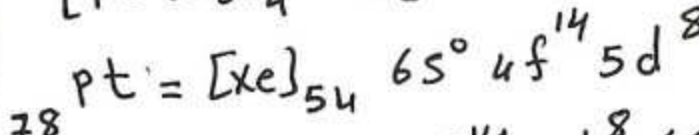


الشكل الهندسي: ثنائي السطوح

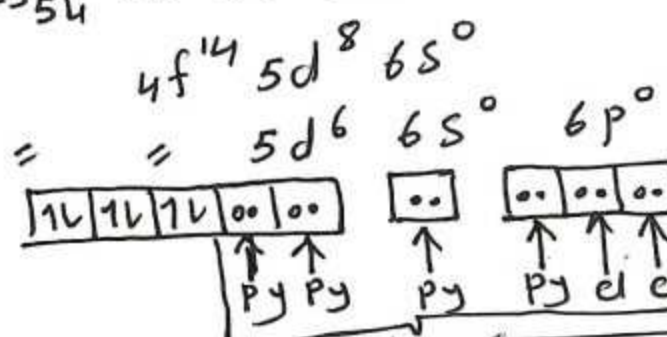
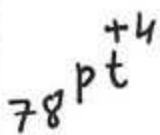


Cl ليكاند ضعيف أحادي السن (غير ضاغط)

Py ليكاند قوي أحادي السن (ضاغط)

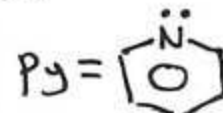


ال Pt يقع في السلسلة 5d



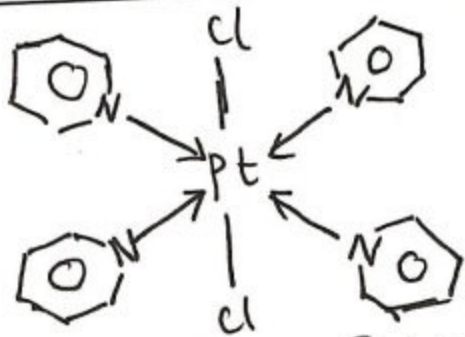
جميع الليكانات الموصولة

تصبح ضاغطة



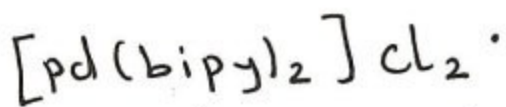
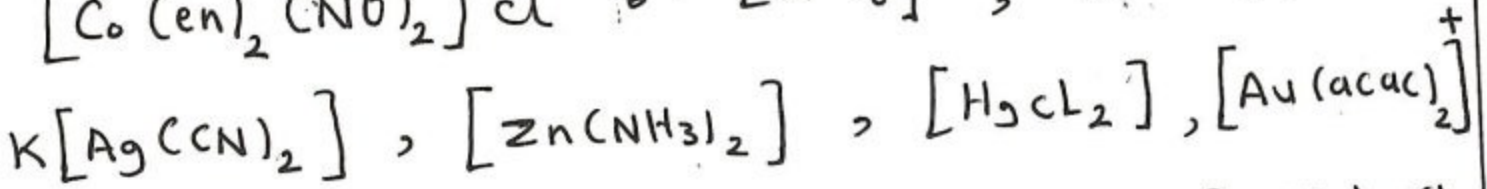
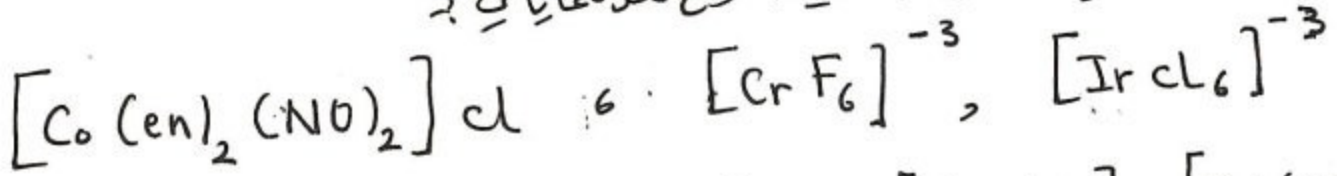
التنجين  $d^2 sp^3$

نوع أوربيطال d داخلي



الشكل الهندسي :- ثنائي السطح  
oh

واجب / أو جد تاجين الذرة المركزية ، الصفة المغناطيسية ، نوع أوريبيتال d ايتنا وجد في المعقدات ، والشكل الهندسي المتوقع لكلهما يأتي به



الاعداد الذرية :- Cr=24 ، Ir=77

Pd=46 ، Hg=80 ، Au=79 ، Co=27 ، Ag=47

### أسباب فشل ونجاح نظرية أصرة التكانر (VBT)

#### ١- أسباب نجاح نظرية ال VBT

- ١- نجحت النظرية في تفسير التأخر والتجهين في العديد من المركبات التناسقية
- ٢- ب- = = = = الأشكال الهندسية للمعقدات التناسقية
- ٣- د- = = = = الصفة المضاطيسية للمعقدات التناسقية
- ٤- تمكنت من التمييز بين شكلي الرباعي التناسق الرباعي السطوح والمربع المستوي باستخدام هيجتي البرم العاي والبرم الواطي .
- ٥- تمكنت من التمييز بين شكلي سداسي التناسق اي inner و outer اعتماداً على نوع أوربيتال ال داخلي أو خارجي .
- ٦- التعرف على معقدات ذات البرم العاي والتي يكون فيها ال ليكاند ضعيف غير ضاغط) مثل المعقدات الرباعية السطوح وشمانية السطوح وغيرها
- ٧- التعرف على معقدات ذات البرم الواطي والتي يكون فيها ال ليكاند قوي ضاغط) وتشغل المعقدات المربعة المستوية وشمانية السطوح .

#### ٢- أسباب فشل نظرية ال VBT

- ١- لم تنجح نظرية ال VBT في أيجار الشكل الهندسي لمعقد  $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$  الأزرق الضامق حيث وجدت أن شكله رباعي السطوح كما هو الحال في المعقد  $[Zn(NH_3)_4]^{+2}$  حيث أن انتقال ال من 3d إلى 4p ذي الطاقة الأعلى يجعل سهولة إزالته عن طريق أكسدة  $Cu^{+2}$  في المعقد إلى  $Cu^{+3}$  والتي تكون غير مستقرة وتجبر عوامل مؤكسدة قوية عكس أيونات الذهب  $Au^{+3}$  والتي تكون مستقرة في حين  $Au^{+2}$  غير معروف (راجع المحاضرة ٨ و ٩) .

ب- عجزت نظرية ال VBT عن تفسير التشوه الحامل من شكل ثنائي السطوح لمعقدات النحاس الثنائي  $Cu^{+2}$  ، كما عجزت عن بيان السبب من عدم تكون الشكل الثنائي السطوح المنتظم لمعقد  $Cu^{+2}$  إذ أن الشكل المتكون هو ثنائي السطوح المشوه .

د- أهملت النظرية الحالة المتليبية وهو سبب الألوان الزاهية لمعقدات العناصر الأنتقالية بعد امتصاصها الضوء المرئي وانتقال ال إلكترونات من الحالة المستقرة إلى الحالة المتليبية وهذا أدى براكيميا بين بالبحث عن نظرية ذات أبعاد أوسع لتفسير المعلومات المقدمة من قبل المركبات التناسقية من حيث الألوان وأشكال المعقدات المنتظمة والمشوهة والصفات المضاطيسية وغيرها .



المصعوبات التي واجهت نظرية VB :-  
 من المصعوبات التي ظهرت في نظرية أصره التكانو هي تجمع الشحنة السالبة على الايون الفلزي المركزي (M) نتيجة اكتسابه إلكترونات عند تناسقه مع الليكاند (L) وتكوين أواصر تناسقية .  
 مثل المعقد ذوالصيغة العامة  $[ML_6]^{+3}$

حيث سوف يكتسب الفلز (M) ستة إلكترونات أو ستة شحنات سالبة (إلكترون لكل آصرة تناسقية) وبما أن شحنة الفلز هي  $(M^{+3})$  لذلك تصعب الشحنة الكلية على الفلز مقدارها (-3)

$$+3 - 6 = -3$$

الشحنة الكلية =  $M - L$

لقد عالج باولند هذه الظاهرة وبين أن الفلز (M) لا يكتسب هذا المقدار الكبير من الشحنة السالبة (-3) ويتم ذلك بطريقتين هما :-

- 1- قاعدة التعادل الإلكتروني *Electronutrality principle*
- 2- الآصرة باي الرجوعية *π-Back bonding*

1- قاعدة التعادل الإلكتروني

تبين هذه القاعدة أن المعقد يصبح مستقرًا عندما تقترب الشحنة على الايون الفلزي (M) من الوضع المتعادل أي عندما تقترب من الصفر كما وجد باولند أن كل ذرة من ذرات الليكاند (L) تعطى مقدار من الشحنة السالبة أو الموجبة .

مثال

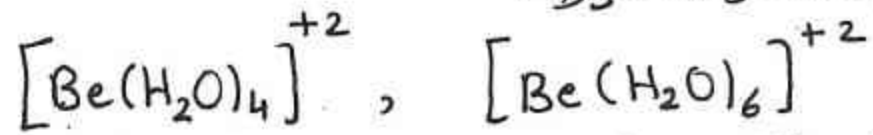
$$H_2O / H = +0.29$$

$$O = -0.06$$

$$NH_3 / H = +0.16$$

$$N = +0.2$$

أمثلة بين أي من المعقدتين أكثر استقرارًا .



$$Be + 8H + 4O = +2$$

$$Be + 8(+0.29) + 4(-0.06) = +2$$

$$Be = -0.08$$

أقرب إلى الصفر

$$Be + 12H + 6O = +2$$

$$Be + 12(+0.29) + 6(-0.06) = +2$$

$$Be = -1.12$$

19  
271  
وإذن المعقد  $[Be(H_2O)_4]^{+2}$  أكثر استقراراً.

٢- أهمية ياي الرجوعية  $\pi$ -Back Bonding

تحصل هذه الأهمية في معقدات الكربونيل (CO) والنتروزيل (NO) حيث يكون الغاز في معقدات ال (CO و NO) بحالة تأكسد واطمئة أي (صفر) أو أقل من الصفر فضلاً عن كون الذرات المتأمرة مع الغاز (M) تكون ذات سلبية كهربائية واطمئة أي (C ، N) حيث تكون M-CO و M-NO.

لذلك فإن الأهمية التناسقية سوف تزيد من الكثافة الإلكترونية على الغاز بدرجة عالية لذا نتوقع أن تكون هذه المعقدات غير مستقرة بسبب تجمع الشحنة السالبة على الغاز (M).

ولكن وجد أن مركبات CO ، NO على درجة عالية من الاستقرار. لقد عالج باولئك هذه الظاهرة بأقترانه لميكانيكية اللاموقعية الكثافة الإلكترونية على الغاز (Delocalization) والمقصود بها (عدم تمركز الكثافة الإلكترونية على الغاز).

ويظهر ذلك واضحاً في تكوين أهمية  $\pi$ -الرجوعية من الغاز M إلى CO. أن الكثافة الإلكترونية تستغل من  $M=Ni$  إلى ذرة ال C ثم إلى ذرة ال O من جزئية ال CO المعقد  $Ni(CO)_4$ .

أن عدم تمركز الإلكترونات على الغاز بعد تكوين الأهمية (٥) التناسقية يحدث عن طريق تداخل overlap أوربيتال ( $d\pi$ ) الهمثلي بالإنكترنات للغاز (Ni) مع أوربيتال (p) المضاد لتأمر ( $\pi^*$ ) لذرة الكربون في جزئية (CO) ، وهذا التداخل ينتج عنه تكوين أهمية  $\pi$  الرجوعية  $\pi$ -back bonding أو تدعياً المنح الرجوعي back donation أو المنح العكسي أي من ال Ni إلى (CO) ونتيجة لذلك تكون أهمية  $\pi$  الرجوعية فإن الأهمية بين الغاز (M) وذرة ال (C) لجزئية (CO) لها طبيعة مزدوجة وبهذا تزداد رتبة الأهمية بين (M و C) وتقل رتبة الأهمية بين ال (C و O) لجزئية CO فتصبح مزدوجة أيضاً بعد أن كانت ثلاثية.

وعليه وجد لويس أن الأصرة التناسقية هي ناتجة من التفاعل ما بين  
حامض لويس (المستقبل) وقاعدة لويس (المانح).

بالنسبة لنظريات الثلاثة التي فسرت المركبات التناسقية ووصفت  
لطيبتها التأخر مع أشكال المركبات وهي حسب التسلسل كالآتي:-

١- نظرية أصرة التكافؤ Valence bond Theory (VBT)

٢- نظرية المجال البلوري Crystal field Theory (CFT)

٣- نظرية الأوربيتال الجزيئي Molecular orbital Theory (MOT)

وإذا كنتم هذه النظريات على تفسير نوع أو طبيعة الأصرة التناسقية ما بينه  
الليكاند (الذرة المانحة) والأيون الفلز المركزي (الذرة المستقبلة) فلا هي  
أيونية أم تساهمية أم ذات صفة أيونية تساهمية.

① نظرية أصرة التكافؤ (VBT)

حيث طبق باولند هذه النظرية على المركبات التناسقية بنجاح كبير إذ  
تكون المركبات المعقدة ترتيباً التفاعل ما بين الليكاندات (قواعد لويس)  
والأيون الفلز المركزي (حامض لويس) مكونة أصرة تناسقية بينهما، كما  
أن هذه الأصرة ذات صفة تساهمية لقيمة (صفرية).

أما فرضيات نظرية أصرة التكافؤ (VBT) يمكن تلخيصها كالآتي:-

١- تهجين الأوربيتالات الذرية لذرة الفلز المركزي والحصول على أوربيتالات هجينة  
مهيئة.

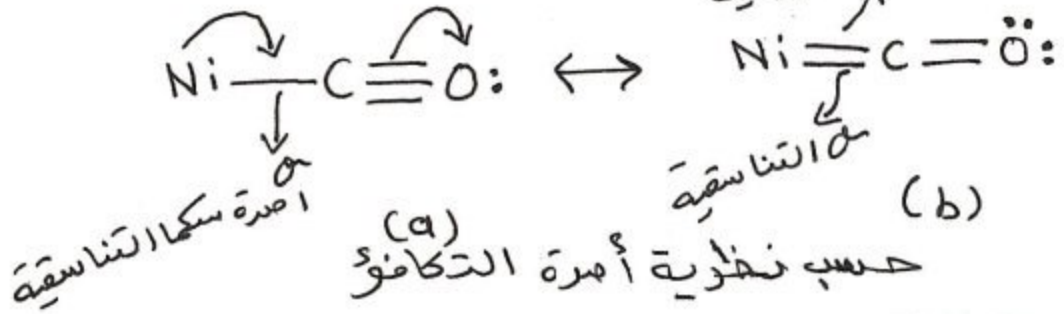
٢- الأوربيتالات الفارغة هي التي تشترك بالتهجين.

٣- يتم صنع أزواج الإلكترونات من أوربيتالات الليكاندات إلى أوربيتالات  
أيونات الفلز المهيئة والفارغة من غلاف التكافؤ مكونة روابط تساهمية  
التساهمية.

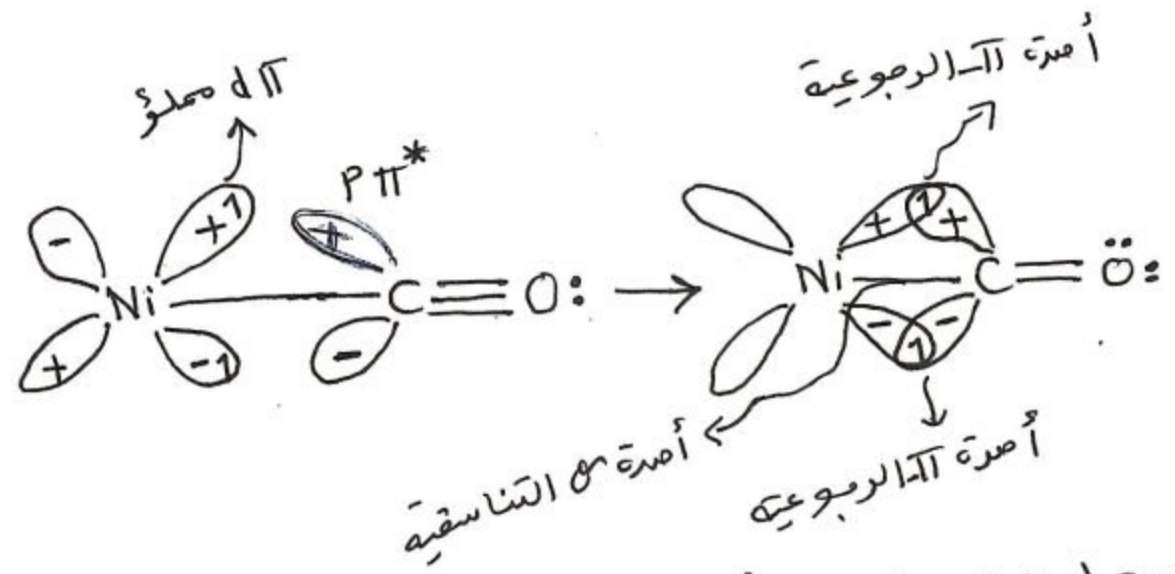
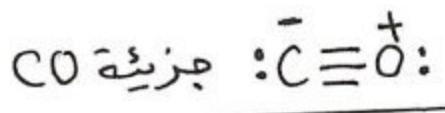
٤- الأوربيتالات المهيئة تكون متكافئة في الطاقة.

٥- تتكون معقدات ذات أشكال هندسية معينة تعتمد على نوع التهجين.

٦- الرابطة التناسقية المتكونة بين الليكاند والفلز هي رابطة تساهمية



التفسير



التداخل بين مثالان اصدرة  $\pi$ -الرجوعية

الرسم اعلاه يمثل التفسير (حسب الاوربيتيال الجزئية)

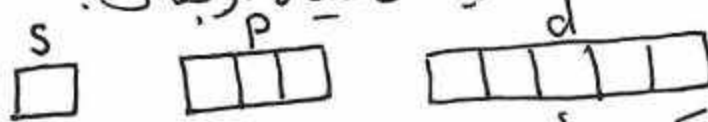
يمكن تلخيص نظرية أمبر، التكانو (VBT) بما يلي:

1- أيجاد تهجين الذرة المركزية (M)

2- معرفة الشكل الهندسي للمعقد اعتماداً على تهجين الذرة المركزية.

الشكل الهندسي للمعقد	التهجين	العدد التناسقي (C.N)
linear مستقيم	sp	2
trigonal planar مثلث مستوي	sp <sup>2</sup>	3
tetrahedral هرم رباعي السطوح	sp <sup>3</sup>	4
square planar مربع مستوي	dsp <sup>2</sup>	4
trigonal bipyramidal ثنائي الهرم المثلثي	dsp <sup>3</sup>	5
square pyramid هرم مربع	sp <sup>3</sup> d	5
octahedral ثمان السطوح	{ d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup> }	6
	{ sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup> }	6

3- يرض للأوربييتالات حسب هذه النظرية على هيئة مربعات.

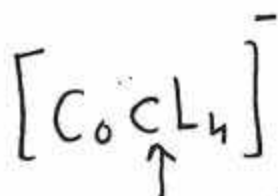


4- يجب معرفة حالة التأكسد للأيون الفلزي M

5- يجب معرفة نوع الليكاند إذا كان الليكاند ضاغط (مجال قوي) أو دليكاند غير ضاغط (مجال ضعيف).

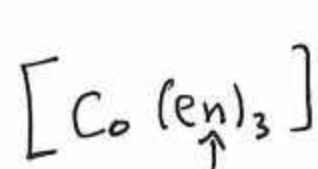
6- يجب توفير أوربييتالات فارغة بقدر العدد التناسقي للأيون الفلزي (M) في المعقد، من خلال معرفة نوع الليكاند المتصل به M إذا كانت

احادية السن (Monodentate) أو ثنائية السن (bidentate)



ليكاند احادي السن

عدد الاواصر التناسقية = 4



ليكاند ثنائي السن

$$2 \times 3 = 6$$

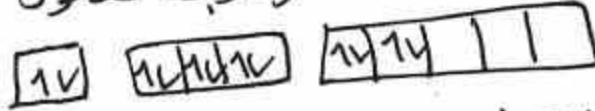
ستة اواصر تناسقية

توزيع الكرونيين

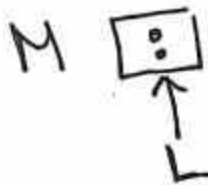
7- من خلال هذه النظرية يمكن التعرف على الصفة المغناطيسية فُعد وجود  
 إلكترونات منفردة في الاطراف التكافؤي الخارجي للمعدن نوع  
 $d(n-1) 5s$  لا يون الفلز  $M$  وعند وجود إلكترون منفرد واحد أو أكثر فإن  
 الصفة المغناطيسية تكون بارامغناطيسية Paramagnetic



وإذا وجد أن جميع الإلكترونات مزدوجة فتكون الصفة ديامغناطيسية  
 diamagnetic



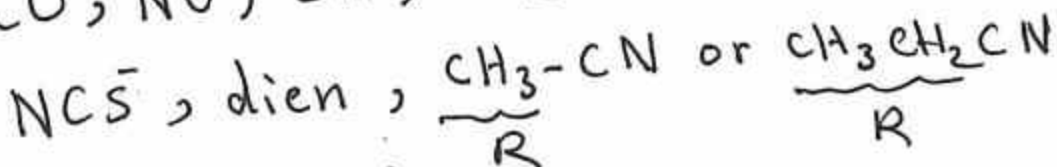
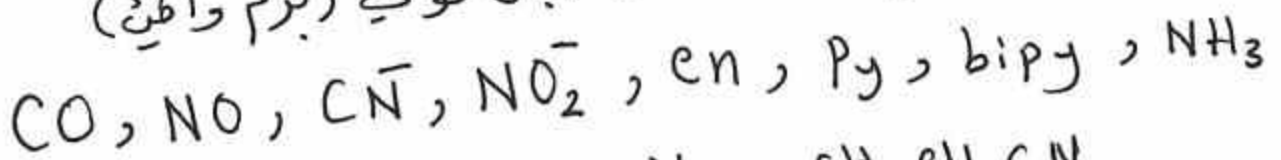
8- تتكون الأصرة التناسقية بين الليكاند (L) والأوربيتيال الفلز  
 للفلز (M) بالشكل الآتي:



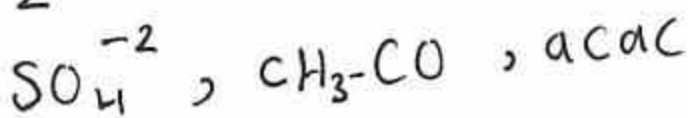
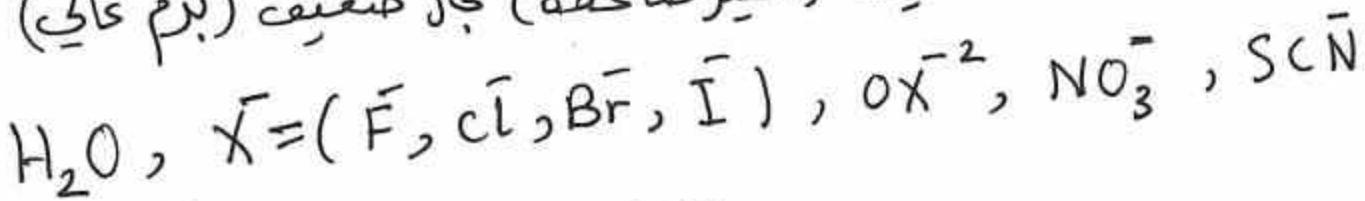
9- إذا كان رقم الطلاف المشترك في التهجين أقل من رقم الأوربيتيال  
 S فيدعى نوع أوربيتيال المشترك في المقعد بأنه من النوع  
 الداخلي مثل  $3d 4s$  أما إذا كان رقمه هو نفسه رقم S  
 فيدعى نوع أوربيتيال d في المقعد بأنه خارجي مثل  $4d 4s$

الليكاندات المستخدمة في نظرية VBT حسب قوتها تقسم إلى  
 نوعين:

1- الليكاندات القوية (ضاغطة) مجال قوي (برم واطين)  
 Low spin strong field



2- الليكاندات الضعيفة (الضراغطة) مجال ضعيف (برم عالي)  
 high spin weak field

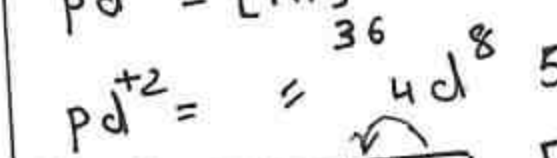
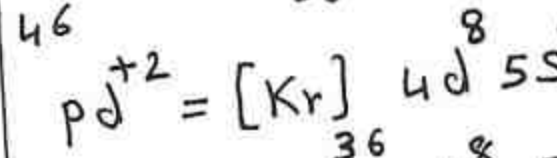
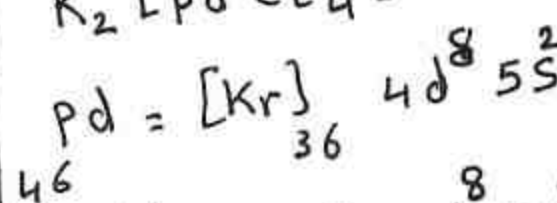
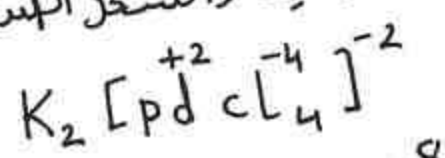


تؤثر قوة الليكاند كونه (ليكاند صاعظ) وإذا كان مع عناصر تقع ضمن السلسلة الانتقالية الأخرى احادية على غلات (3d) وتتأثر المعقدات بقوة المجال الليكاندي إذا كانت قوية أرضيئة أي الليكاندات تكون مع عناصر السلسلة الانتقالية الأخرى (3d) أما تعمل كليكاندات قوية صاعظة أو ليكاندات ضعيفة (غير صاعظة).

أما السلسلة الانتقالية (4d و 5d) وتكون جميع الليكاندات صاعظة سواء كانت ليكاندات قوية أو ضعيفة بسببه كبير حجم الاغلفة 4d و 5d وأنتشارها بالفضاء بحيث يكون تنافرها مع المجال الليكاندي أقل ولا تحتاج اى ليكاندات صاعظة.

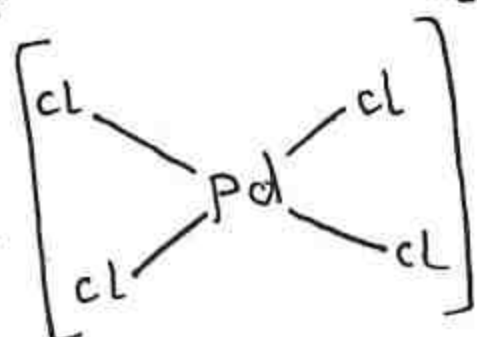
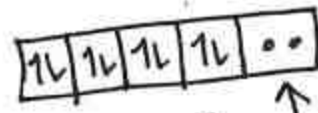
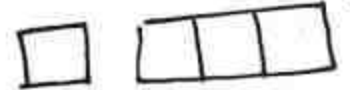
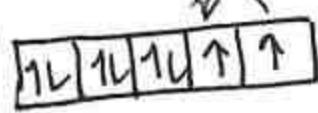
مثال  $C\bar{L}$  يعد كليكاند خفيف مع عنصر الزنك Ni لأنه من السلسلة (3d) من حين  $C\bar{L} = s$  قوي صاعظ مع عنصري  $pd$  و  $pt$  (4d و 5d)

امثلة متنوعة: (تفسير نظرية أمرة التكافؤ لتناسق الرباعي)   
 ما أوجد تاجين الايون الفلز المركزي والصفة المضاطيسية والشكل الهندسي المتوقع لكل من المعقدات التالية:



ليكاند خفيف لكنه هنا يصبح ليكاند صاعظ لان Pd يقع ضمن سلسة (4d) ومنه أن ارك ليكاند أحادي السن لذلك يحتاج فقط الى أربعة أربيتالات فارغة لتكوين 4 أورامر تناسقية.

بعد خيظ الألكترونات



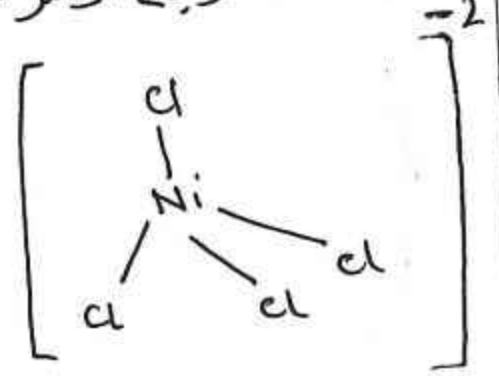
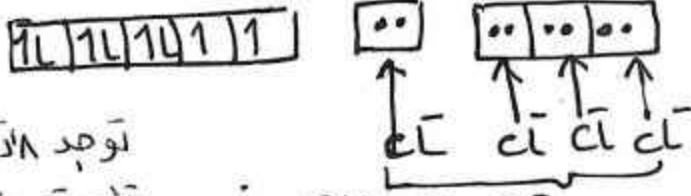
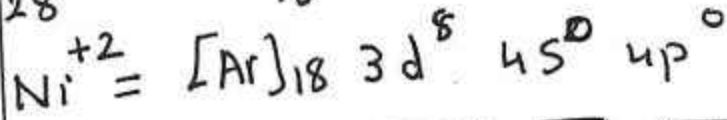
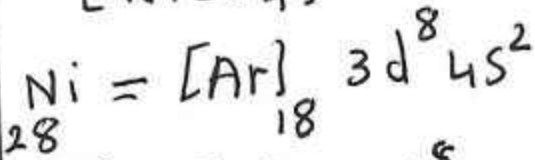
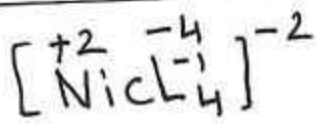
توجد 8 إلكترونات خاصة من ليكاندات  $Cl^-$

التجيين d s p<sup>2</sup>

المشكل الهندسي: مربع مستوي Square planar

أوربيتال d داخلي ، الصفة المضاطيسية: وايضا مضاطيسية

Cl ليكاند طفيفه اطارى السن  
لذلك نحتاج اى اربعة اوريبيتالات  
طارئة لتكوين اواصر تناسقية.

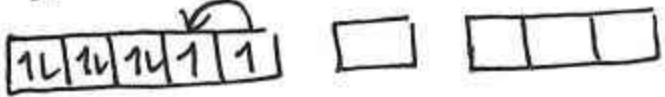
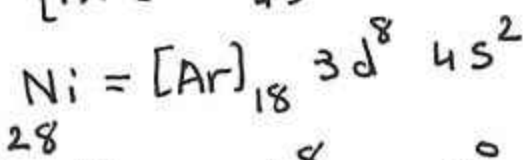
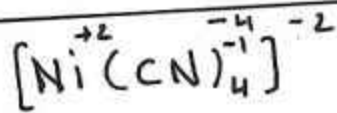


توجد الكورنات  
قارئة من اى ليكاند  
اى اربعة مزدوجات  
اكترونية

التجيب s p 3

(Td) tetrahedral

الشكل الهندسي ارباعي السطوح  
الصفة المغناطيسية هي بارامغناطيسية para

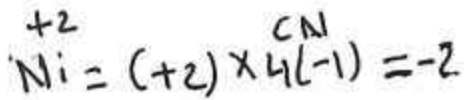


التجيب d s p 2

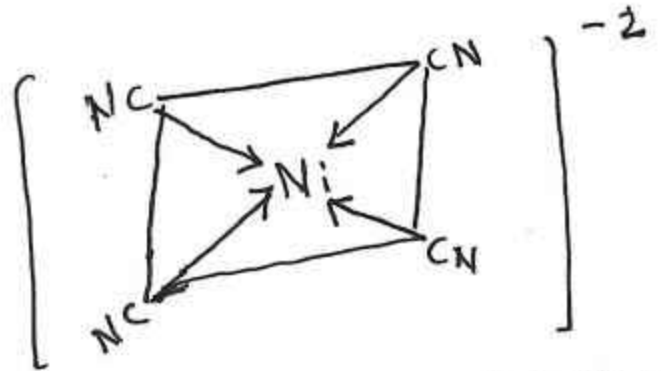
المفروضه التجيب s p 3 وله صفة بارامغناطيسية  
كن بسبب كون CN ليكاند ضابط  
لذا يحدث ازواج للألكترونات 3d<sup>8</sup>

ويصبح التجيب dsp<sup>2</sup>

والشكل الهندسي هو مربع مستوي  
وكما ان اكلالة اثنائية للمعدن

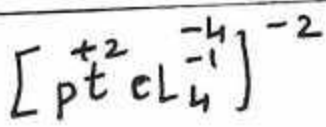


وتوجد الكورنات قارئة  
من اى ليكاندات اى  
اربعة مزدوجات اكترونية



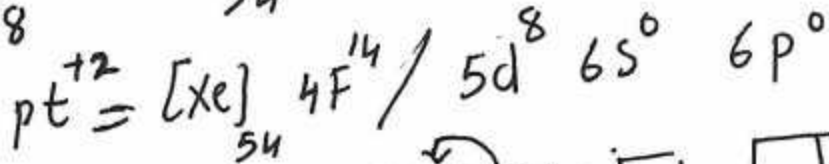
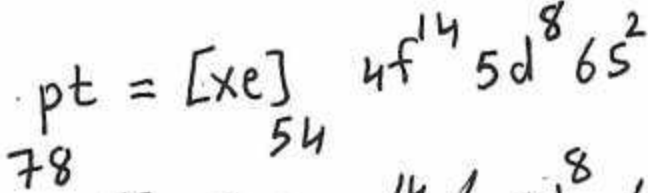
الشكل الهندسي ا مربع مستوي (D<sub>4h</sub>) square planar  
الصفة المغناطيسية هي بارامغناطيسية



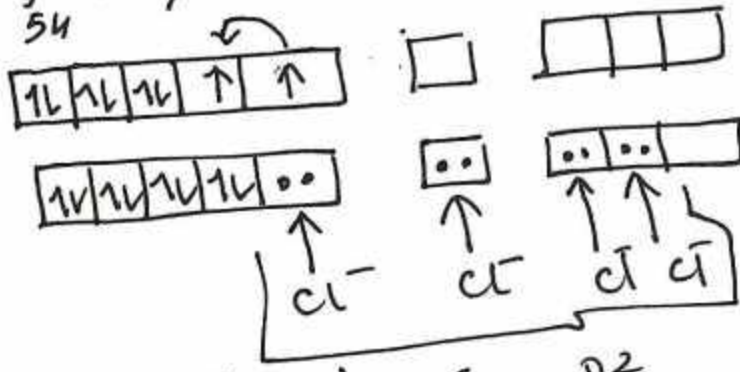


$$Pt(+2) + 4Cl = (+2) + 4(-1)$$

$$= -2 \text{ شحنة المعقد}$$

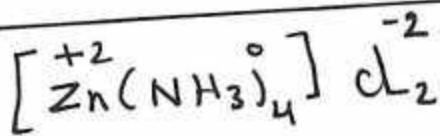


الشكل الهندسي هو



التوجيه d s p<sup>2</sup> square planar مربع مستوي

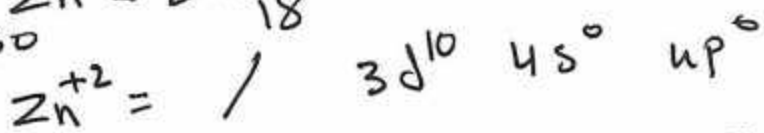
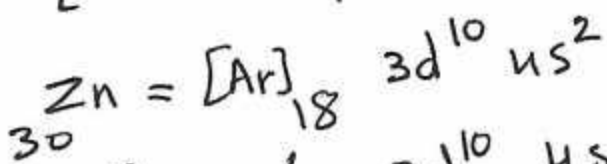
الصفة المضاطيسية هي :- داي مضاطيسية.



$$Zn(+2) + 4NH_3 = -2Cl$$

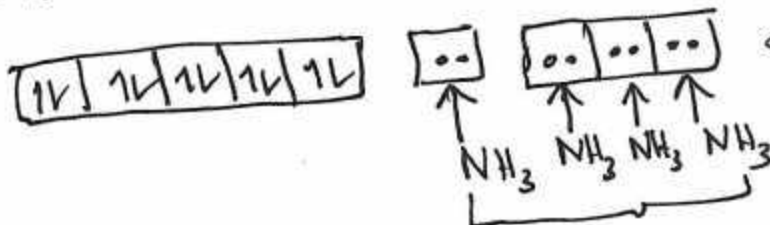
$$+2 + 0 = -2$$

$$2 - 2 = 0$$



الليكاند NH<sub>3</sub> ليكاند أحادي السن صاعظ

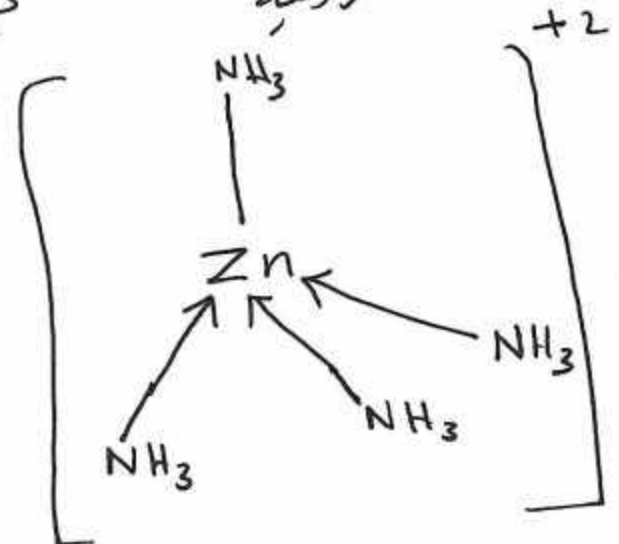
18 إلكترونات أنتية من 4 ليكاندات أسيوياً ولا أسيوياً تضع أربع مزدوجات إلكترونية



التوجيه sp<sup>3</sup>

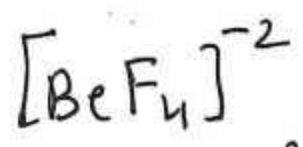
الصفة المضاطيسية هي داي مضاطيسية

أيون الكلور الخارجي من المعقد لا يبدل من التوجيه.

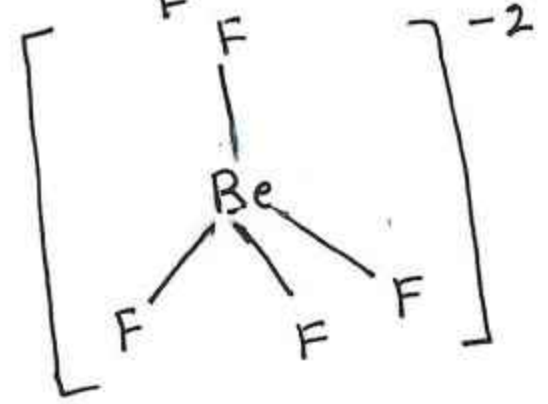
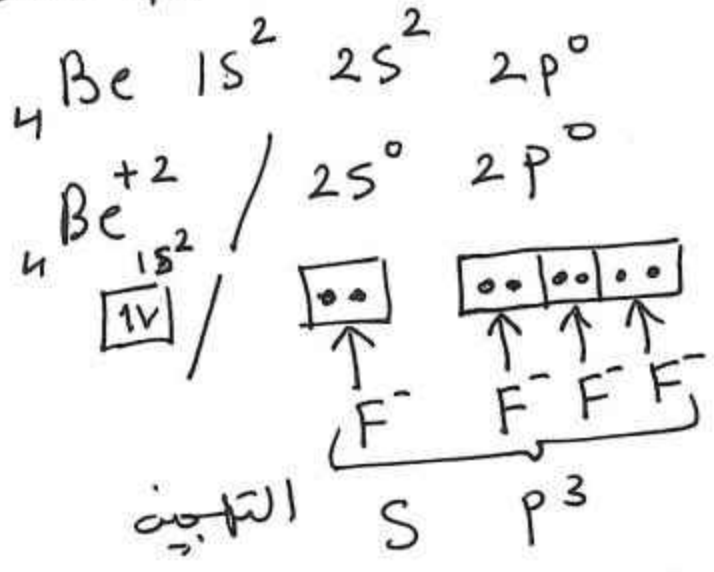


الشكل الهندسي هو رباعي السطوح (Td) tetrahedral

كذلك أمكن تطبيق هذه النظرية ليس فقط على العناصر الانتقالية  
 فحسب بل شملت حتى العناصر المشتملة كما في معقد البريليوم  
 مع ليكاند الفلورايد  $[BeF_4]^{-2}$

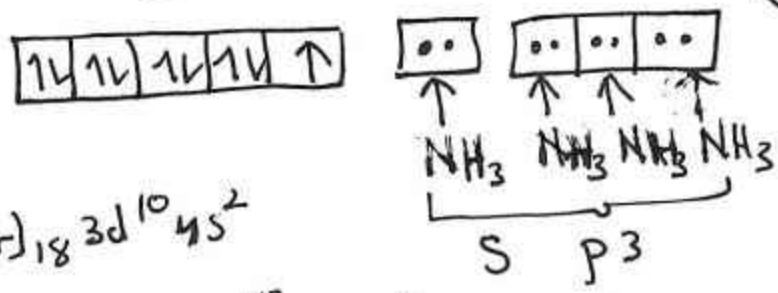
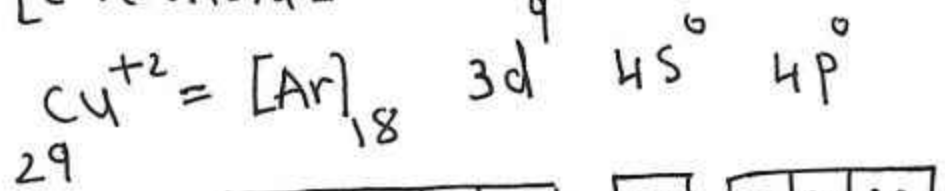
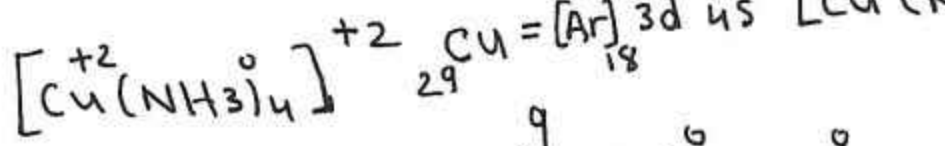


Be(+2) + 4(-1) = -2  
 الخفة المعقد

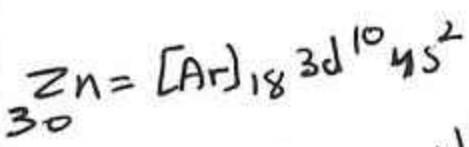


الشكل الهندسي: رابع السطوح  
 tetrahedral (Td)  
 الصفة المغناطيسية هي وايضا مغناطيسية.

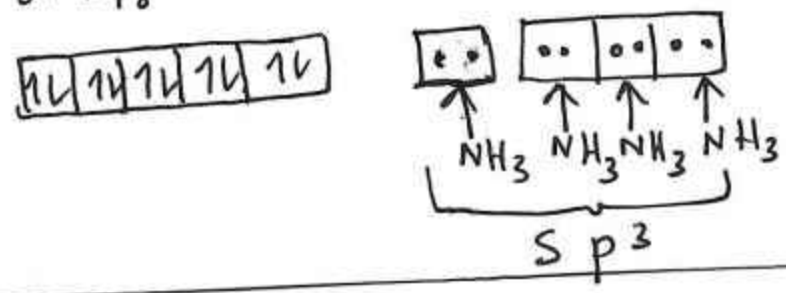
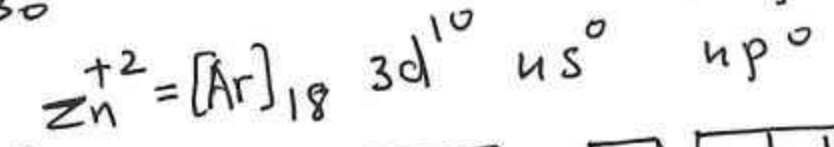
من هنا تمكنت نظرية أمرة التكمون (VBT) من تفسير الشكل الهندسي  
 للمعقد  $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$



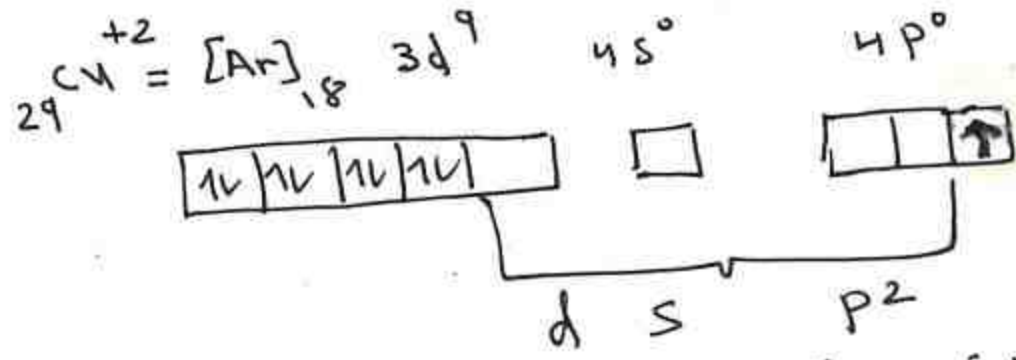
فتمكنت نظرية VBT  
 من تفسير المعقد  $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$   
 حيث افترفت ان  
 الشكل هو رابع  
 السطوح وهو مشابه



للمعقد  $[Zn(NH_3)_4]^{+2}$   
 والتوقع هو  $sp^3$



إلا أن دراسات الأشعة السينية X-ray أضافت أي تقنيات أخرى أثبتت أن شكل المعقد هو مربع مستوي square planar أي أن التهجين يجب أن يكون  $dsp^2$  وهذا يتطلب حدوث انتقال إلكترون من أوربيتال  $3d$  إلى أوربيتال  $4p$  وهذا لا يتفق ويتطلب طاقة عالية لا يمكن توفيرها

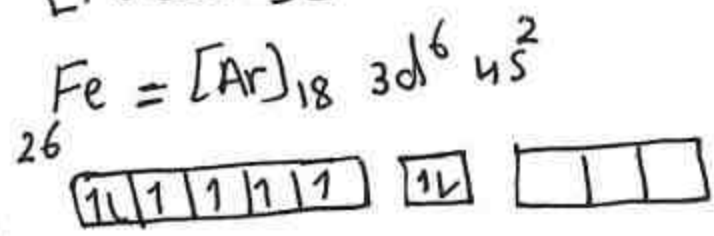


وحسب هذه الصيغة يجب أن يكون المعقد لوجود إلكترونين في أوربيتال  $4p$  ذو الطاقة العالية، لكن الواقع عكس ذلك وهو مستقر وأكثر استقراراً من  $Cu^{+3}$  والذي يمكن أن يتكون بعد فقدان إلكترونين من  $4p$  الأخير.

\* كذلك عجزت نظرية الـ VBT عن تفسير التشوه الحاصل في شكل ثنائي السطوح لمعقدات النحاس الثنائي  $Cu^{+2}$ .

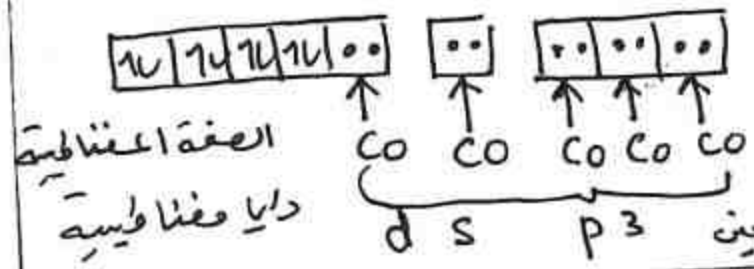
\* كذلك أهملت هذه النظرية الحالة المتهجبة والذي هو سبب الألوان الزاهية لمعقدات العناصر الانتقالية بعد امتصاصها الضوء المرئي وانتقال الإلكترونات من الحالة المستقرة إلى الحالة المتهجبة.

تفسير الـ VBT لتناسق الخماسي  $C.N = 5$



عندما يكون الليكاند CO الكربونيل فإن حالة التأكسد للحديد = 0 وينطبع ذلك على جميع كربونيلات العناصر.

ليكاند الكربونيل هو ليكاند صافط 11 إلكترونات أي من 5 ليكاندات كربونيل وكلاهما تسمح لزوج إلكترونين أي 10 أزواج إلكترونية



# Crystal Field Theory (CFT)

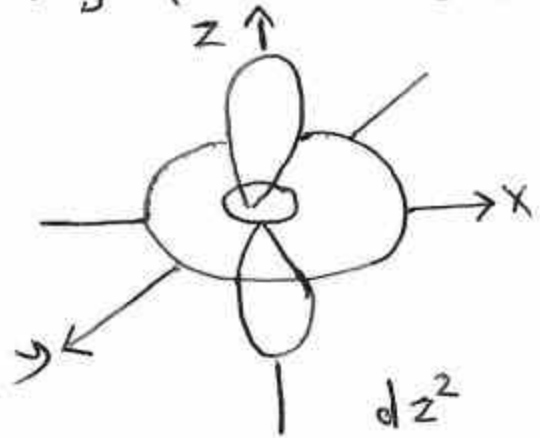
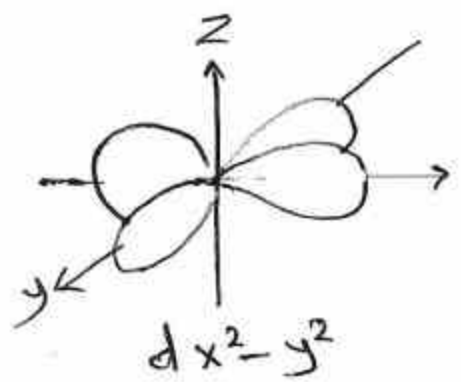
نظرية المجال البلوري

تم التوصل الى هذه النظرية من قبل العالمات بيث Bethe ومان فلك (Van Vleck) في الوقت الذي ظهرت فيه نظرية آصرة التكمافون (VBT) من قبل بولنك ، وقد استعملت هذه النظرية على نطاق واسع من قبل الفيزيائيين ولكنها بقيت غير معروفة للكيمياءيين حتى عام (1950) أساس هذه النظرية :-

تقتصر هذه النظرية على أن تكون المعقدات الفلزية هو عبارة عن تداخل الكترولستاتيك (تأثير أيوني) ما بين الذرة المركزية (وهي عبارة عن شحنة نقطية موجبة تحتوي على أوربيبتالات d الخمسة) في حين ان الليكانبات المحيطة بها (هي عبارة عن شحنة نقطية سالبة تنجذب نحو الشحنات الموجبة ويحدث بعدها التأخر) كما فسرت هذه النظرية الألوان والسلوك المغناطيس والطييف للمعقدات . وللتعرف على قوى التجاذب والتنافر المسؤولة عن تأثيرات المجال البلوري فمن الضروري معرفة العلاقات الهندسية لأوربيبتالات d . يحتوي الغلاف الثانوي (d) على خمسة أوربيبتالات حسب اتجاهات الفراغية ووقوعها على المحاور أو بين المحاور .

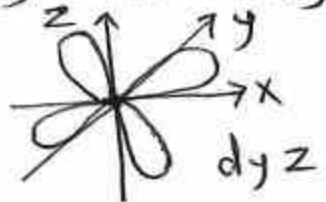
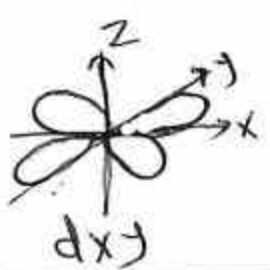
أ- الأوربيبتالات التي تقع على المحاور أي تخترق المحاور وهما الأوربيبتالين

$d_{z^2}$  ،  $d_{x^2-y^2}$  وتعدنا هذه بـ  $E_g$

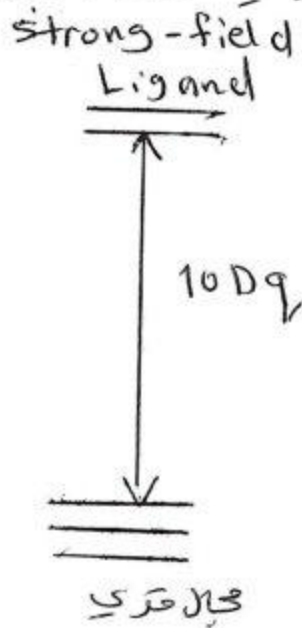
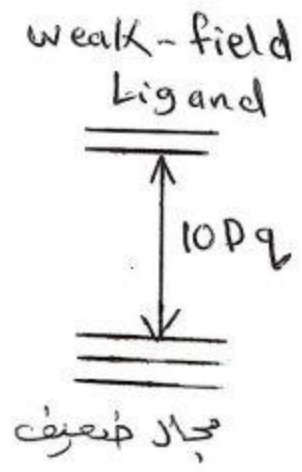


ب- الأوربيبتالات التي تقع ما بين المحاور وعددها ثلاثة أوربيبتالات

هي  $(d_{xy})$  ،  $d_{xz}$  ،  $d_{yz}$  وتعدنا بـ  $(T_{2g})$



ملاحظة :- في حالة المجال الضعيف تكون المسافة  $q$   $10Dq$  قصيرة  
 أما في حالة المجال القوي تكون المسافة  $q$   $10Dq$  طويلة  
 وهذا يدل على أن الانقسام صغير في حالة المجال الضعيف بينما يكون  
 الانقسام كبير في حالة المجال القوي



فستنتج بأن (مجال قوي)  $10Dq < 10Dq$  (مجال ضعيف)  
 واهم / أصعب CFSE طعقدين  $[Cr(CN)_6]^{-4}$  و  $[Cr(CH_2O)_6]^{+2}$

واهم / أكتب التوزيع الإلكتروني للأيونات  $d^2$  و  $d^3$  و  $d^4$  في مجال ليكاندي  
 لثمانية الأوجه (octahedral) قوي و ضعيف ، ثم أصعب طائفة  
 استقرار المجال البلوري CFSE .

ملاحظة عندما يكون high spin أي  $\Delta_o < P$   
 عندما يكون Low spin أي  $P < \Delta_o$

ومن المعروف أيضاً أن

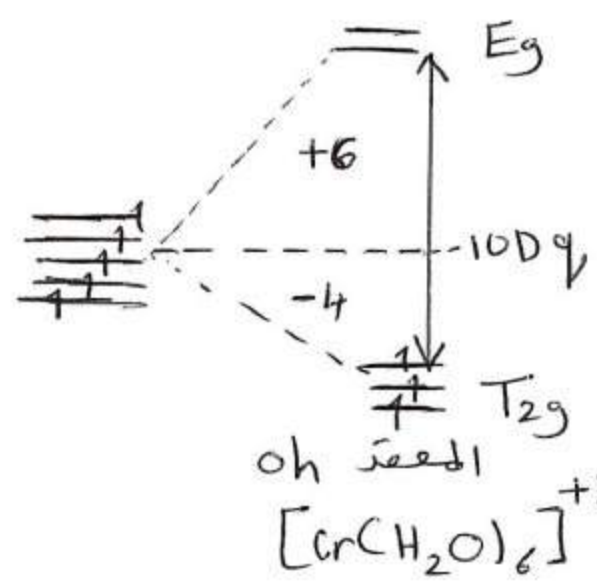
$$1 \text{ eV} = 23 \text{ K cal}$$

$$1 \text{ eV} = 8070 \text{ cm}^{-1}$$

$$1 \text{ K cal} = 350 \text{ cm}^{-1}$$

مثال أن قيمة  $10Dq$  أو  $\Delta_0$  للأيون  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$  هي  $17400 \text{ cm}^{-1}$   
 مما هي طاقة استقرار المجال البلوري لهذا الأيون  $\text{Cr}^{+3}$

الحل / :-  $\text{Cr}$  يقع ضمن سلسلة  $3d$   
 $\text{Cr} = [\text{Ar}]_{18} 3d^5 4s^1$   $3d$  ليكاند ضعيف  
 $\text{Cr}^{+3} = [\text{Ar}]_{18} 3d^3 4s^0$  المعقد ذو بدم عالي  
 high spin



$$\text{CFSE} = -4(3) + 6(0)$$

$$= -12Dq$$

الترتيب الأركندوني  $T_{2g}^3 E_g^0$

المعقد oh  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$

بما أنه  $10Dq = 17400$  فإن

$$Dq = \frac{17400}{10}$$

$$\text{CFSE} = 3(-4) = 12Dq$$

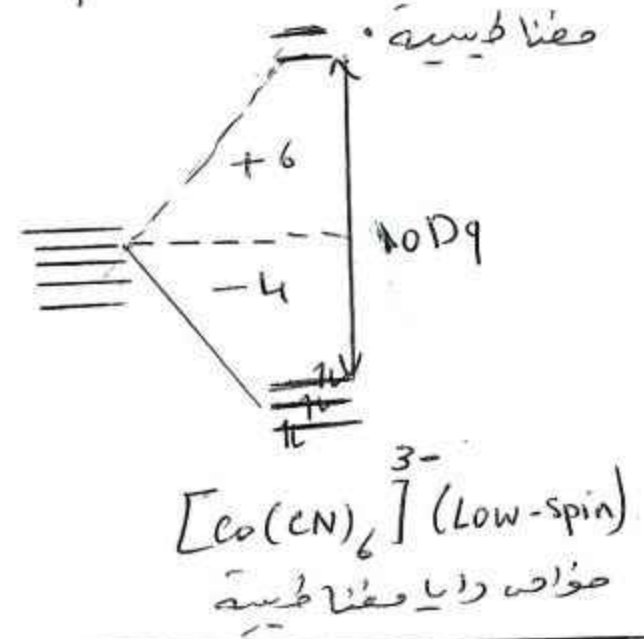
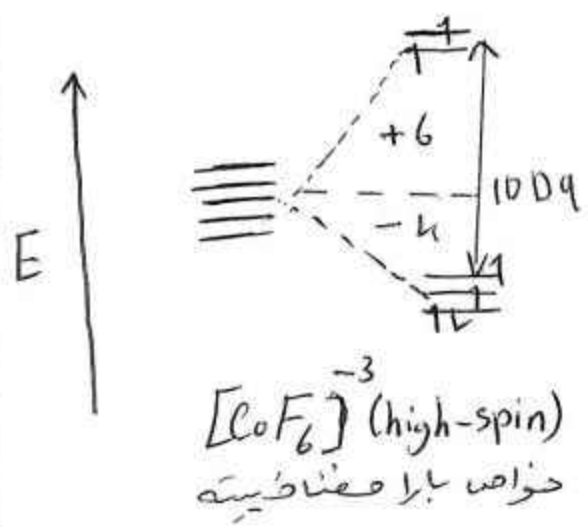
$$\text{CFSE} = -12 \times \frac{17400}{10} \Rightarrow -\frac{12}{10} \times 17400$$

$$= -20880 \text{ cm}^{-1}$$

طريقة ثانية للحل

الأيون  $\text{Cr}^{+3}$  له الترتيب الأركندوني  $T_{2g}^3 E_g^0$  وطاقة استقرار المجال البلوري بوحدة  
 $3x - 0.4\Delta_0 = 1.2\Delta_0 = \Delta_0$   
 $-1.2 \times 17400 = 20880 \text{ cm}^{-1}$  بوحدة هي  $\text{cm}^{-1}$

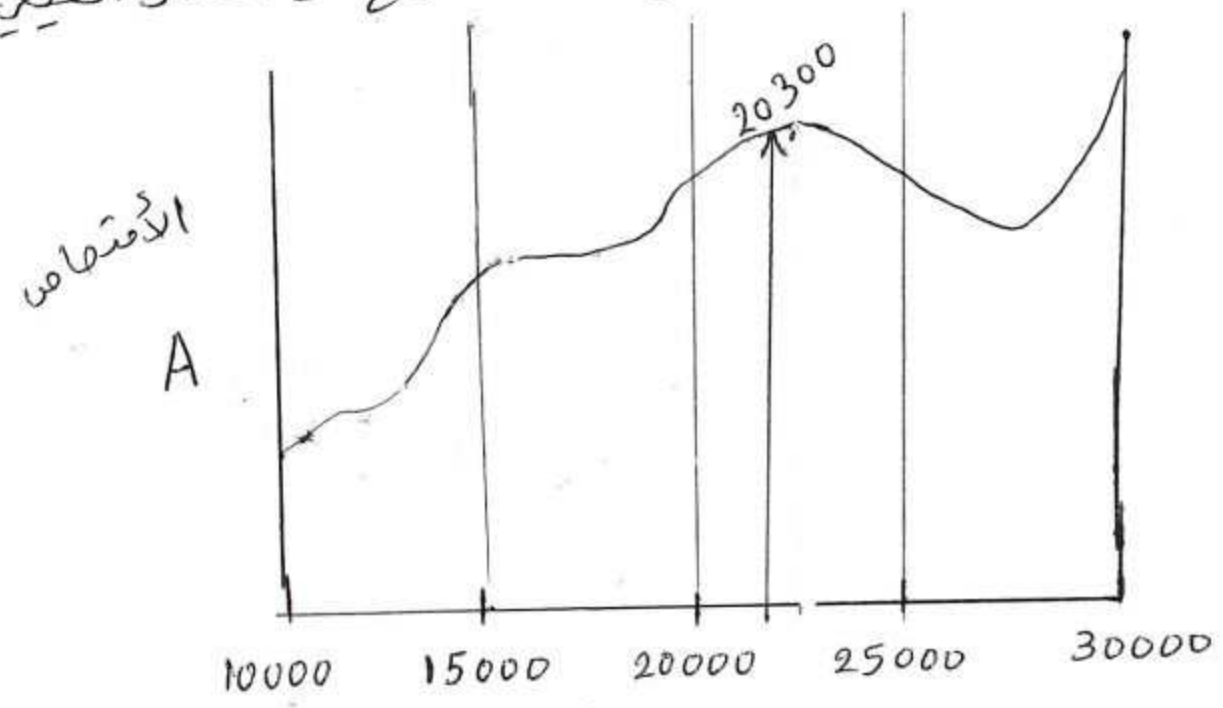
كما أن أنظمة المجال البلوري يمكن أن يعود إلى معرفة خواص المصنفاً فريسه لمعدّات عالية اليرم ومعدّات والطة اليرم ، فالمعدّات العالية اليرم ( high spin ) هي ذات خواص بارامغناطيسية من حيث أن المعدّات الواطئة اليرم ( Low spin ) تكون ذات خواص بارامغناطيسية



قياس  $10Dq$  :-

أن أعظم أنجاز لنظرية المجال البلوري CFT هو نجاحها في تفسير ألوان مركبات العناصر الانتقالية وذلك لأن الفرت في الطاقة بين المستوى الواطئ الطاقة ( $T_2$ ) والمستوى العالي ( $E_g$ ) والتمثل بـ  $10Dq$  لمعدّات العناصر الانتقالية يكون قليل نسبياً وبذلك فإنه من الممكن تهبج الالكترونات من المستوى ( $T_2$ ) إلى المستوى العالي ( $E_g$ ) وذلك بامتصاص الضوء المرئي وهذا هو سببه ظهور الألوان للمعدّات ، وبذلك نجحت نظرية ال ( CFT ) في تفسير ألوان المعدّات الغازية ، ولذلك يمكن معرفة قيمة  $10Dq$  بوحدة  $cm^{-1}$  وذلك عن طريق معرفة الطاقة اللازمة لذئقال الألكترون من  $T_2$  إلى  $E_g$  .

مثال أن المحلول المائي للأيون  $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$  يظهر اللون البنفسجي بسبب امتصاص الطاقة وانتقال الإلكترون من الحالة المستقرة ( $T_2$ ) أي الحالة المتثبية ( $E_g$ ) وقد وجد أن هذا الانتقال يعطي قمة امتصاص (absorption peak) عند  $20300\text{ cm}^{-1}$  في طيف امتصاص المعقد المذكور عند قياسه بجهاز الأشعة المرئية - فوق البنفسجية وكما موضح في الشكل الطيفي أدناه.



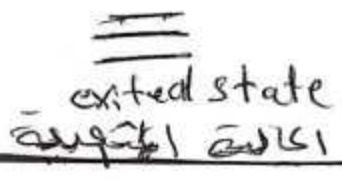
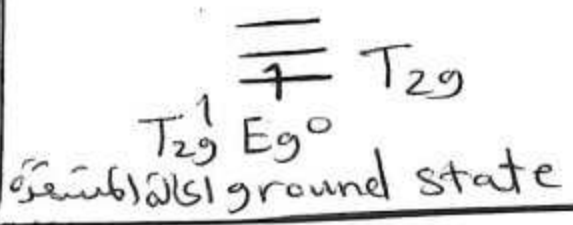
الشكل ١- يبين طيف الامتصاص للمعقد  $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$  ويمكن أن يصوت طيف الامتصاص على قسمين أو أكثر لحصول عدة انتقالات الكترونية - ويمكن تمثيل الانتقال الإلكتروني للمعقد  $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$  من الحالة المستقرة (ground state) أي

الحالة المتثبية (excited state) بالخط الآتي:

$$E_g \neq E_g$$

$$\xrightarrow{h\nu}$$

فوتونات



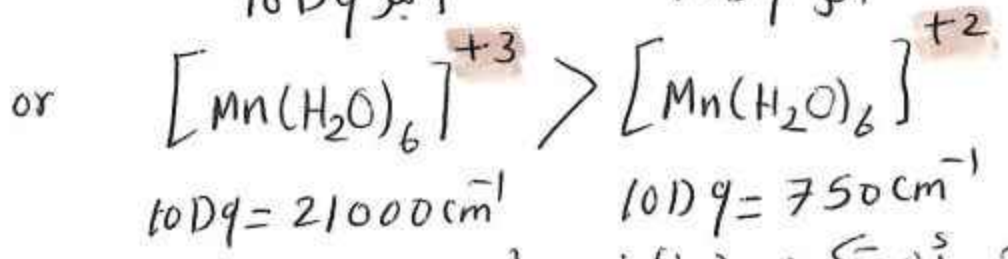
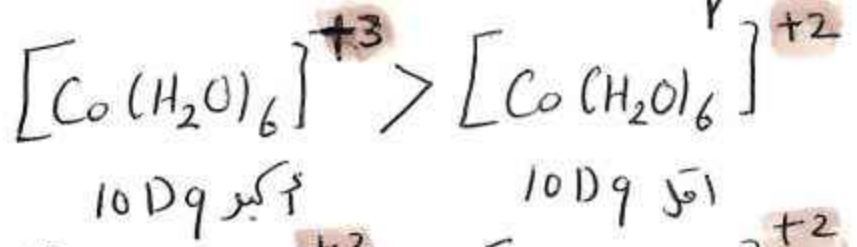


# العوامل المؤثرة على طاقة انقسام المجال البلوري 10Dq

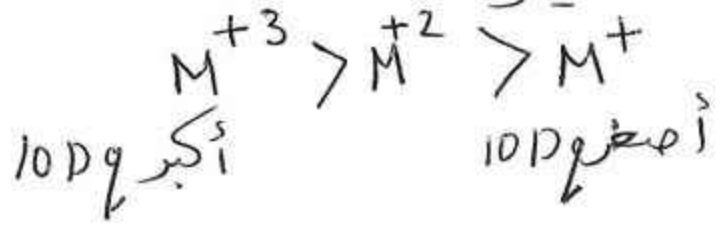
يتوقف مقدار (10Dq) على مجموعة من العوامل التي تؤثر على درجة انقسام أو انقسام أوربيبتالات (d) من قبل الليكاندات وهذه العوامل هي :-

## 1- الشحنة الايونية :- Ionic charge

أنت الشحنة الايونية على الفلز (M) تأثيراً مباشراً على قيمة (10Dq) فزيادة الشحنة الايونية لـ (M) تسحب الليكاندات (L) وتجعلها اقرب من أوربيبتالات (d) للفلز (M). مما يزيد من قوة التفاعل بين (L) وأوربيبتالات (d) وهذا ما يجعل هذه الأوربيبتالات أكثر تليجاً وبذلك تزداد درجة الانقسام بين (T<sub>2g</sub> و E<sub>g</sub>). وقد وجد أن التحيز من الشحنة الايونية للفلز من (+2) الى (+3) يؤدي لأن يحدث زيادة في 10Dq بمقدار 50%.



وعند المقارنة بحيث أن تكون (L) نفسها وعدد التماسق نفسه (M) نفسه لكن الشحنة مختلفة يكون



٤- نوع التناسف Type of coordinated

أن مقدار الانقسام في حالة المجال الثماني السطوح (oh) يكون أكثر من نصف الانقسام في حالة المعقد الرباعي السطوح (Td)

لبنفس الفلز (M) ونفس الليكاند (L) ويعود السبب في ذلك إلى -

١- أن وجود (4) ليكاندات في حالة رباعي السطوح بدلاً من (6) في حالة (oh) يؤدي إلى انخفاض في عدد المجاميع ولذلك يكون التناسف أقل بين الليكاندات الأربعة وأوربيترات (d) وبذلك يقل الانقسام وتقل (10Dq) في حالة (Td).

٢- تكون الليكاندات (L) في معقد (oh) بنفس المستوى (Eg) لهذا يكون التأثير كبير على أوربيترات (dx<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>, dz<sup>2</sup>) وقليل على أوربيترات (T<sub>2g</sub>).

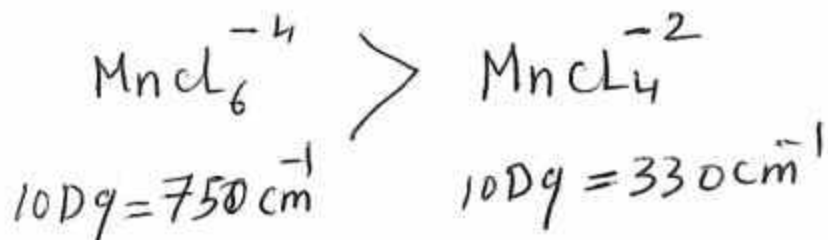
لذلك يزداد التناسف ويزداد مقدار 10Dq أما في رباعي السطوح (Td) فإن (L) لا تقع بنفس اتجاه الأوربيترات (Eg) أو (T<sub>2g</sub>) ولكنها قريبة من من (T<sub>2g</sub>) وبعبارة عن (Eg).

لذلك يكون التناسف قليل ومقدار الانقسام قليل أي تقل 10Dq في حالة (Td). وقد وجد أن العلاقة بين 10Dq لمعقد oh ومعقد (Td) تكون بالشكل التالي:

$$10Dq_{oh} = \frac{9}{4} 10Dq_{Td}$$

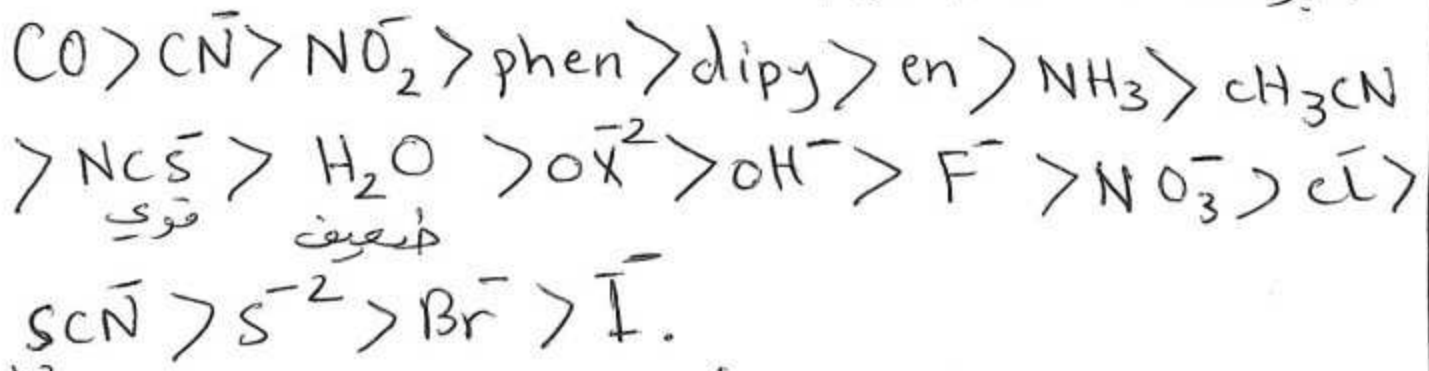
ثمانى السطوح                      رباعي السطوح

مثال ١

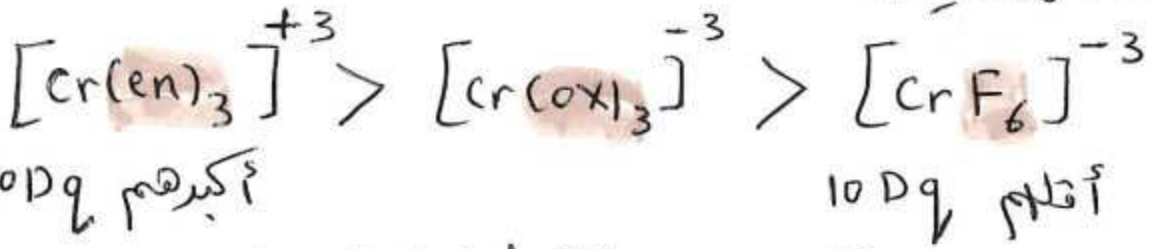


### ٣- طبيعة الليكاندات Nature of Ligands

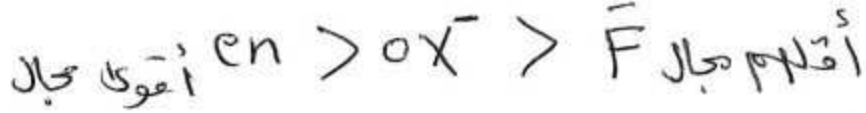
وتدعى بقوة المجال الليكاندي، إذ تؤثر طبيعة (L) على درجة انقسام أوربيبتالات (d) أي على قيمة 10Dq وهذا يعتمد على قوة الليكاند (L) وكما في التسلسل الآتي المتمثل بسلسلة الطيف الكيميائية والتي تبين ازديار قوة المجال الليكاندي لمجموعة من ال (L) :-



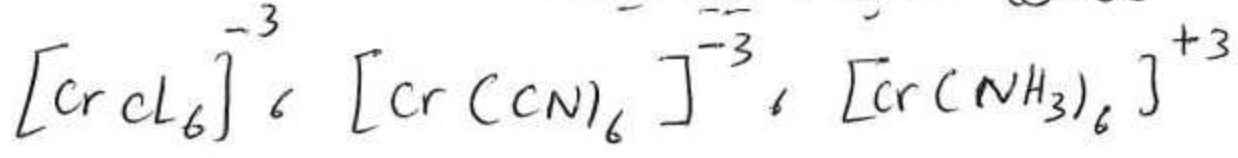
لذلك نلاحظ ازديار درجة الانقسام (10Dq) لمعدنات  $Cr^{+3}$   $CrL_6$  حسب التسلسل الآتي :-



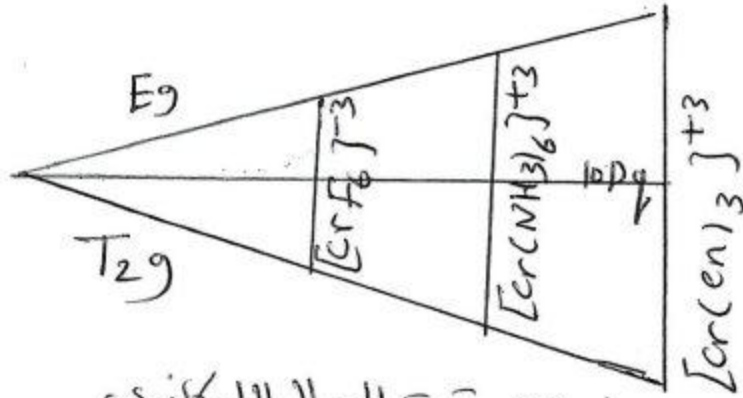
وذلك لان قوة L تكون حسب التسلسل الآتي :-



واضح / وضع اي المعقدات أكبر 10Dq حسب قوة الليكاند الواردة في سلسلة الطيف الكيميائية :-



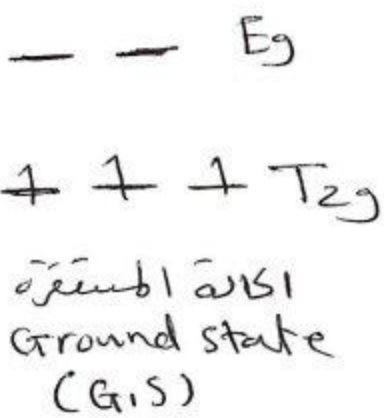
ويمكن تمثيل قوة المجال الليكازدي حسب زيادة قوتها وتأثيرها في مقدار طاقة الأقسام 10 Dq بالرسم الآتي :-



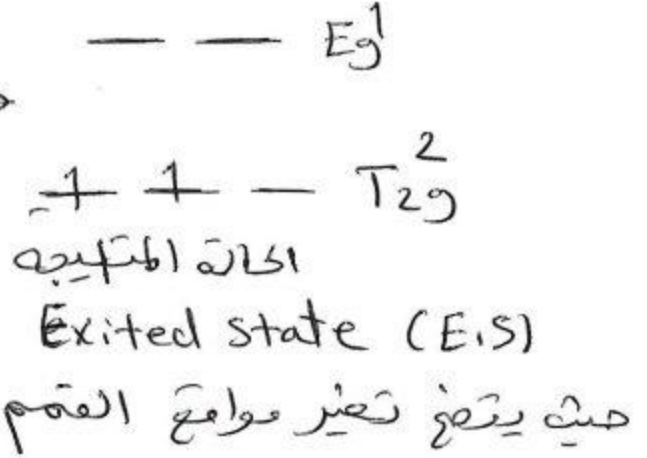
زيادة قوة المجال الليكازدي

أن تأثير قوة المجال الليكازدي يكون واضح من تغير مواقع قيم الأقسام في أطراف الأقسام لمعدلات  $cr^{+3}$  :-

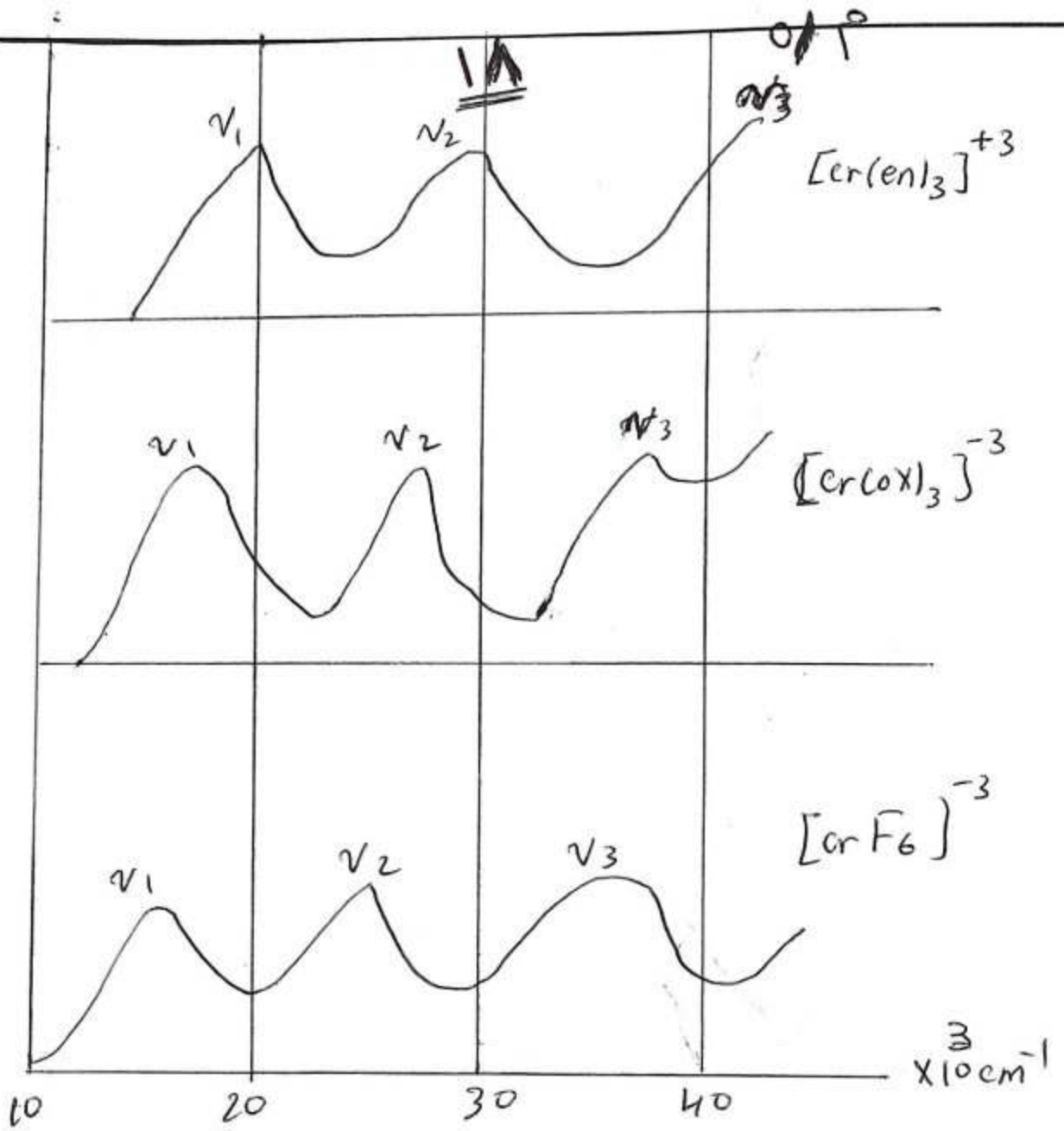
أن هذه القيم تحصل نتيجة الانتقال الإلكتروني  $E_g^0 T_{2g}^3 \rightarrow E_g^2 T_{2g}^1$  ،  $Cr(CN)_6^{-3}$  ،  $Cr(NH_3)_6^{+3}$  ،  $CrCl_6^{-3}$  والتي :-



مؤنونات →



A



أطياف الامتصاص لمجموعة من معقدات الـ  $[Cr^{3+}]$

٤- طبيعة الايون الفلز - Nature of Metal ion

بين مقدار انقسام المجال البلوري  $10 Dq$  يتأثر بطبيعة الفلز (M) ، إذ أن الفروق ليست كبيرة بين عناصر التسلسل الواحد مثل (3d) ولكن تكون الزيادة في  $10 Dq$  بين عناصر الزمرة الواحدة حسب التسلسل

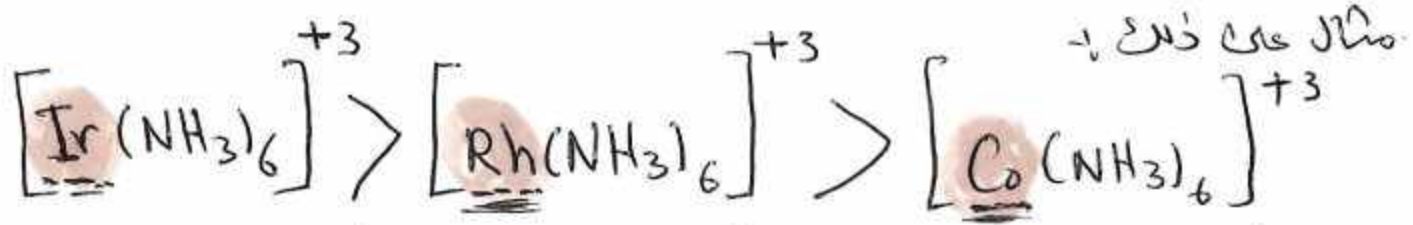
$$5d > 4d > 3d$$

ويعود السبب لأن أوربيبتالات (5d) تتبعها أوربيبتالات (4d) أكبرهم  $10 Dq$  أصغرهم  $10 Dq$  والتي تمتد أي مسافة أبعد من الفراغ أي أكثر سعة وانتشاراً من الفراغ ولذلك تتفاعل بشدة مع الـ d-orbitals أي من السهولة

أن تستوعب (2e) وبسهولة يمكنها أن تزوج (2e)، أما أوربيالات (3d) فإن سعة انتشاره في الفراغ (حجمه) قليلة لذلك لا تزوج فيه الكثرينات إلا إذا إضطرت لذلك وحسب قواعد هوند.

لهذا نرى أن معقدات عناصر السلسلة (4d و 5d) تكون ذات برم واطيئ. سواء كان L طييفة أم قوية.

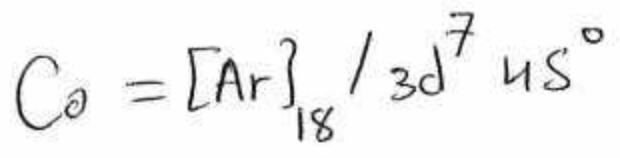
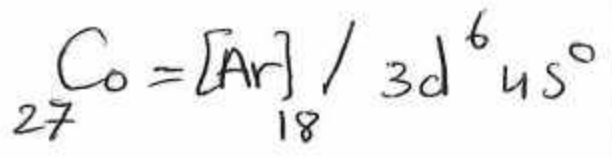
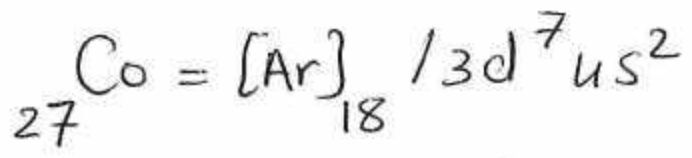
أما معقدات (3d) تكون ذات برم عالي مع (L) طييفة وذات برم واطيئ مع (L) قوية.



كما أن قيمة 10Dq السالبة تعتبر مقياس لأستقرارية المعقدات للفلز نفسه (M) وبأختلاف الحالة التأكسدية فقد وجد أنه كلما إزدادت القيمة السالبة لـ (10Dq) لمعقد إزدادت أستقراريته وكما يلي ↓



حيث أن H<sub>2</sub>O هوليكاند طييف (لذا يكون المعقد ذو برم عالي)



فرضيات نظرية المجال البلوري (CFT) للمعدن الثمانية السطوح  
1- الأيون الغازي الموجب الشحنة ( $M^+$ ) يقع في نقطة الأصل (أي يقع في الوسط).

2- تتحرك الليكاندات الستة ( $L$ ) في حالة المعدن الثمانية السطوح ( $Oh$ ) باتجاه المحاور ( $z, y, x$ ) فقط وكما موضح في

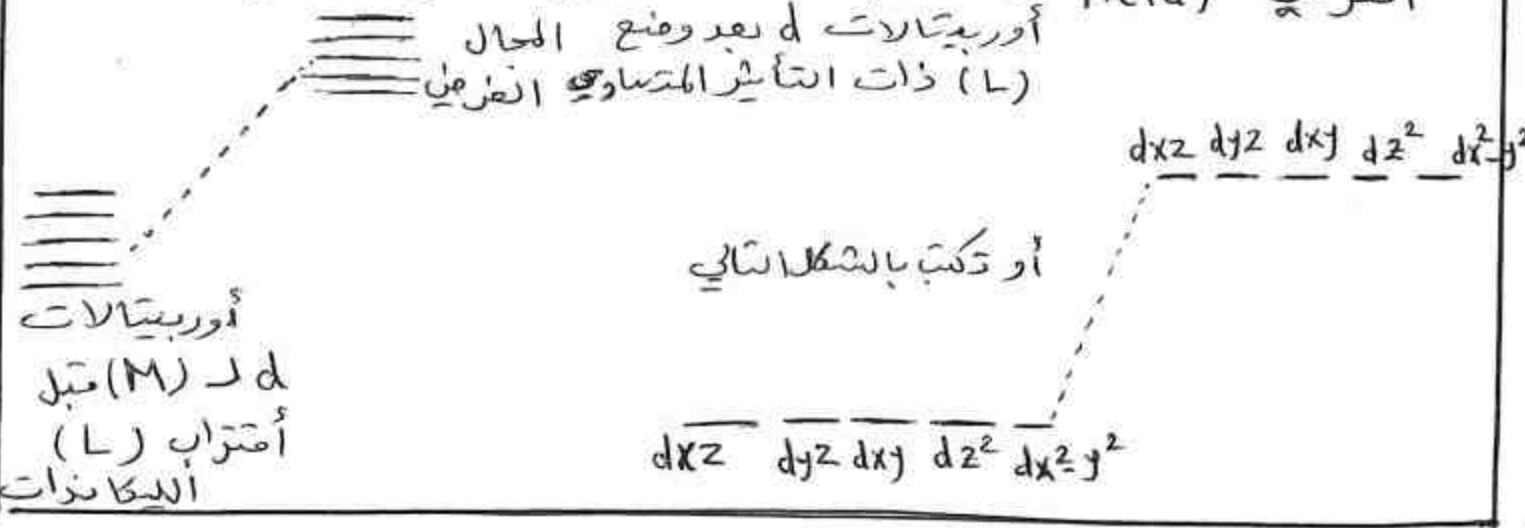


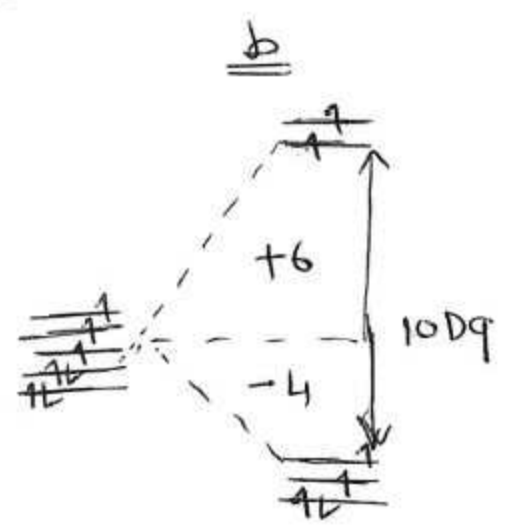
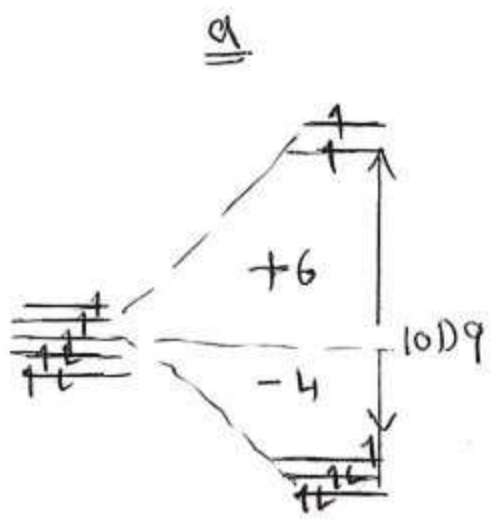
3- أن الأيون الغازي ( $M$ ) دائماً يكون موجب الشحنة وأن كان عدد تأكسده (موجب أو سالب) في حين أن الليكاندات دائماً تكون سالبة الشحنة حتى وإن كانت (متعادلة، موجبة أو سالبة).

4- يكون التأثير الألكتروستاتيكي هو التأثير الوحيد ما بين الغاز ( $M$ ) والليكاند ( $L$ ) مما يعطي وجود قوى تجاذب وتنافر بين ( $M$  و  $L$ ) أي أن طبيعة الأمرة التناسقية المتكونة بين الغاز والليكاند تكون أيونية صرفة (pure ionic bond).

5- قبل اقتراب الليكاندات الستة من الغاز ( $M$ ) تكون جميع أوربيبتالات ( $d$ ) الخمسة متساوية الطاقة أي (degenerate).

6- عند رفع شحنة سالبة ( $L$ ) متناظرة كروياً حول ال ( $M$ ) بحيث يكون تأثير الليكاندات الستة متساوي على جميع أوربيبتالات ( $d$ ) الخمسة للأيون ( $M$ ) يؤدي ذلك إلى أن ترتفع طاقة أوربيبتالات ( $d$ ) الخمسة بنفس المقدار نتيجة التنافر بين الشحنة السالبة ( $L$ ) والكاتيونات ( $d$ ) للغاز ( $M$ ) وتكوين مجال يسمى بالمجال الكروي الفرضي (Hypothetical spherical field) وكما موضح في:





$$CFSE = -4(5) + 6(2) + 2P$$

$$= -8Dq + 2P$$

أكثر استقراراً

$$CFSE = -4(4) + 6(2) + 1P$$

$$= -4Dq + 1P$$

أقل استقراراً

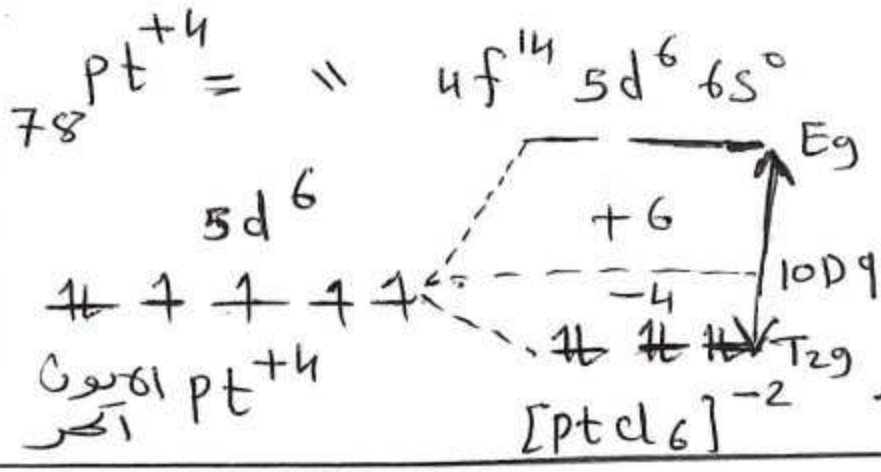
$a > b$   
 ∴ المعقد a أكثر استقراراً من b

مثال / بين أي من المعقدتين أكثر استقراراً ولماذا  $[Co(NH_3)_6]$  أو  $[Co(NH_3)_6]^{+2}$  لاقتضى استقرارية المعقدتين على صمد نظرية اعداد البلوري . العدد الذري = 27

مثال / ارسم مخطط انقسام أوربيتالات d للمعقد  $[PtCl_6]^{-2}$  حسب نظرية اعداد البلوري (CFT) علماً أن العدد الذري لـ Pt = 78 ثم اكتب طاقة استقرار المجال البلوري (CFSE)

$Pt = [Xe] / 6s^2 4f^{14} 5d^8$

$Pt^{+4} = [Xe] / 4f^{14} 5d^6 6s^0$



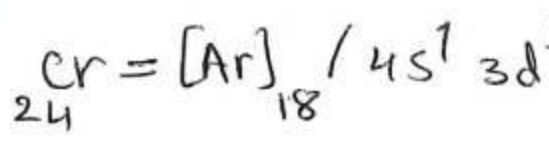
Cl ليكاند أحادي السن ضعيف المعقد  $oh$  فحان الطوع pt يقع في السلسلة  $5d$  ∴ المعقد ذو برم واطيف الترتيب الإلكتروني  $T_{2g}^6 E_g^0$



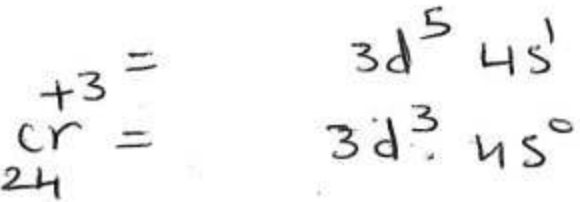
$$CFSE = 6(-4) + 3P$$

$$= -24Dq + 3P$$

س/ أرسم مستويات الطاقة حسب نظرية المجال البلوري (CFT) للمعقد  $Na_3[Cr(CO)_3]$  علماً أن العدد الذري لـ  $Cr = 24$



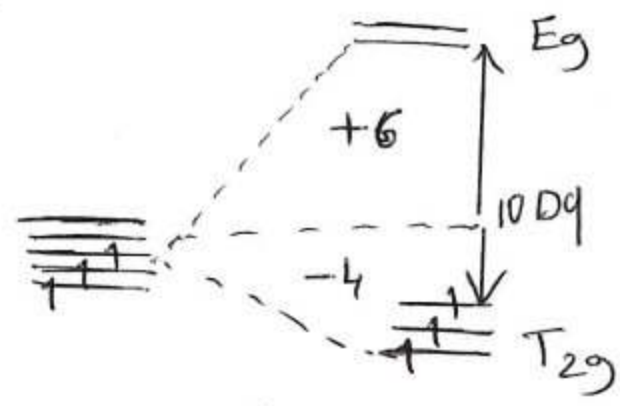
ثم أصيب طاقة استقرار المجال البلوري له  $5.0$   $eV$   $1/2$   $OH^-$  ليكافئ ثنائي البست وهو ليكافئ ضعيف



∴ المعقد هو معقد ثنائي السطوح

$OH^-$  ذو بزم عالي

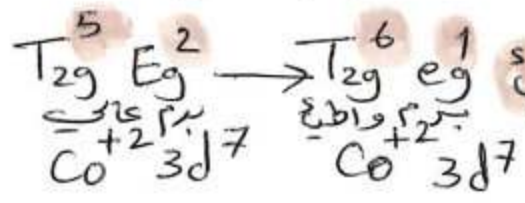
$Cr$  يقع ضمن السلسلة  $3d$



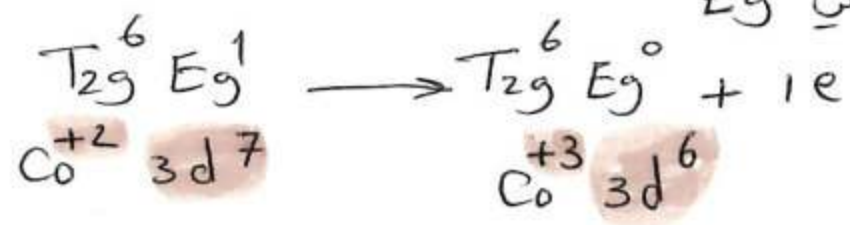
الترتيب الإلكتروني =  $T_{2g}^3 E_g^0$

$$CFSE = 3(-4)Dq = -12Dq$$

كذلك تورد أكسدة  $Co^{+2}$  إلى  $Co^{+3}$  التي تخبر من البزم العالي إلى البزم الواطئ حيث يتم ذلك في خطوتين:



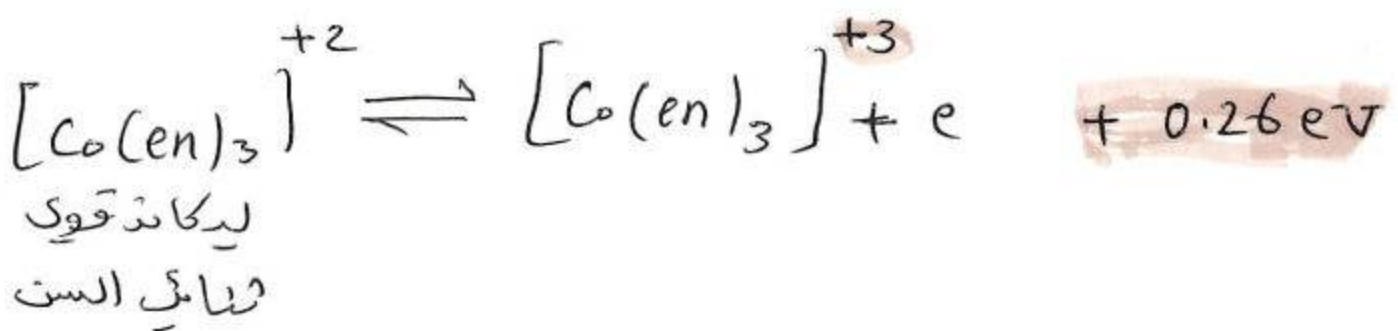
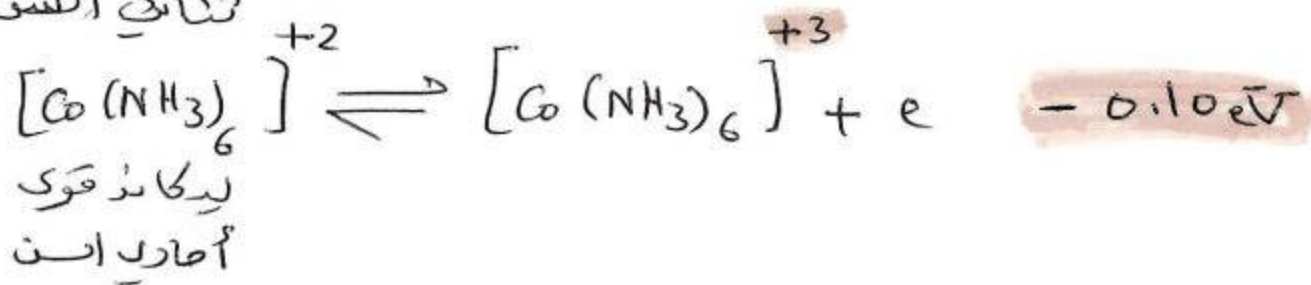
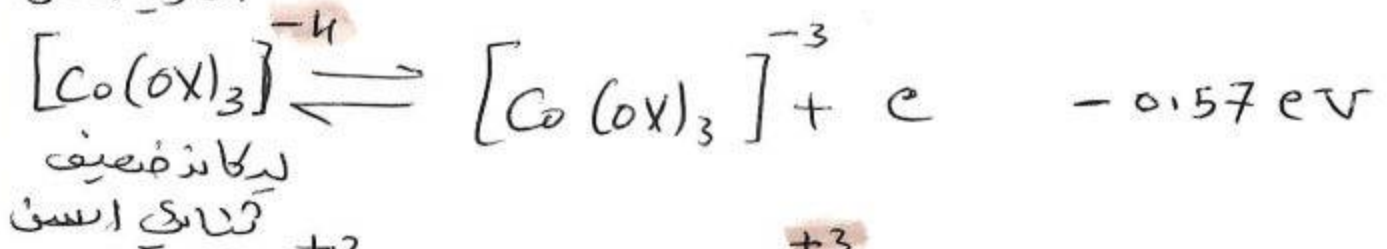
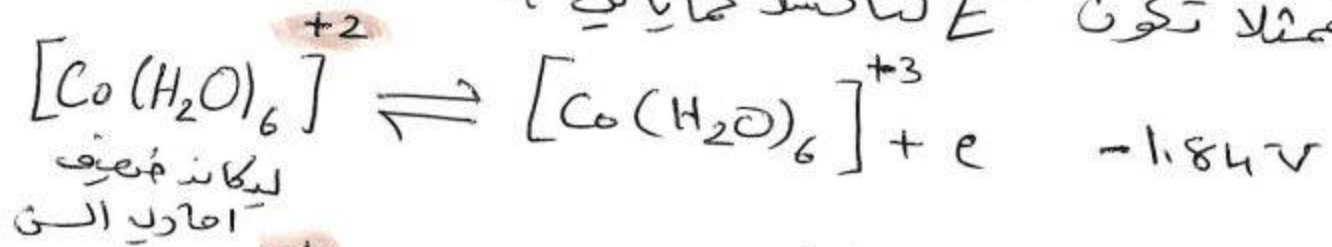
١- الانتقال من البزم العالي إلى البزم الواطئ



٢- فقدان الإلكترون الموجود في  $E_g$

توجد أدلة حول أهمية طاقّة استقرار المجال البلوري (CFSE) اعتماداً على ثباتية حالات تأكسدها معينة، ففي المحلول المائي يكون  $Co^{+3}$  غير ثابت ويختزل من قبل الماء مكوناً  $Co^{+2}$  إلا أنه إذا كانت في المحلول ليجانداً قوية فإن أيون  $Co^{+3}$  يكون ثابت تماماً، وفي الحقيقة يصبح في بعض الحالات منع التحويل التلقائي لـ  $Co^{+2}$  إلى  $Co^{+3}$ .

فمثلاً تكون  $E^{\circ}$  لتأكسدها كما يأتي :-

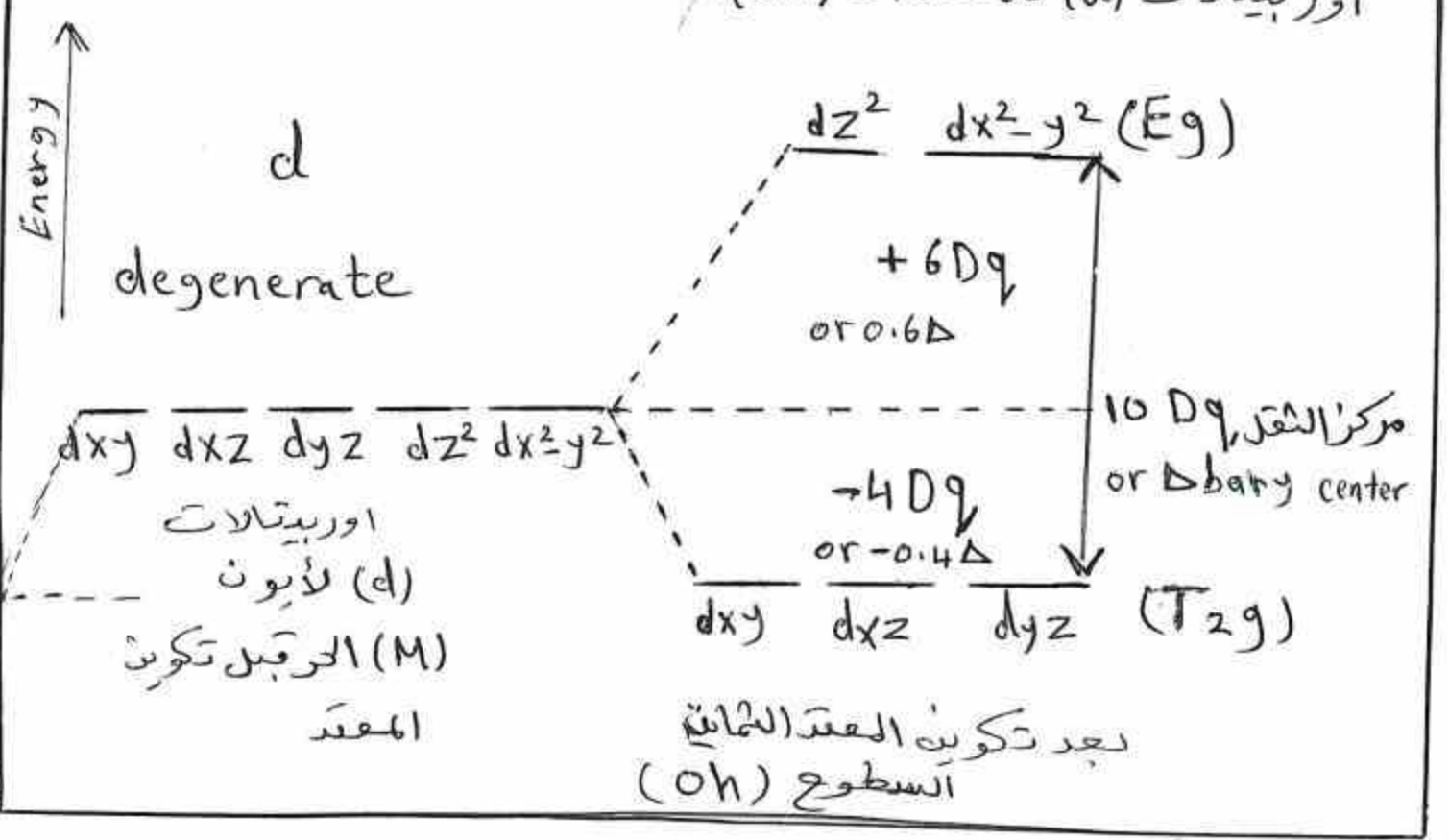


V- عند اقتراب الليكاندات الستة أكثر من الأيون الفلزي (M) يحصل ما يأتي لأوربيتالات (d) الخمسة في حالة المعقد الثماني السطوح (oh)

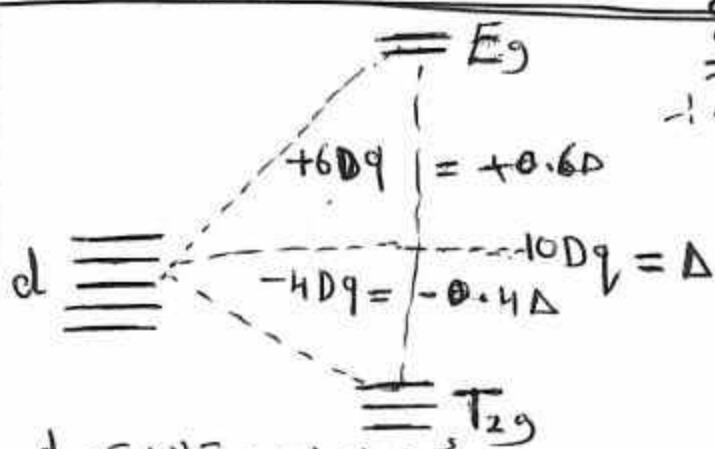
P- يكون التناظر شديد ما بين الليكاندات (L) الستة وأوربيتالات (d) للفلز (M) الواقعة على المحاور (  $dx^2-y^2$  ,  $dz^2$  )  $E_g$  لأن هذه الأوربيتالات متجهة مباشرة باتجاه (L) لذلك سوف ترتفع طاقة الأوربيتالين (  $dx^2-y^2$  و  $dz^2$  ) بالمقدار نفسه عن مركز الثقل (Bary center) وهذا المقدار يساوي (  $10Dq$  ).

B- أوربيتالات (  $T_{2g}$  ) وتشمل (  $dxz$  ,  $dyz$  ,  $dx^2-y^2$  ) وهذه تقع ما بين المحاور لذلك يكون التناظر أقل بينها وبين الليكاندات (L) الستة لأنها توجه ما بين المحاور وليس باتجاه L الستة ولهذا فإن طاقة هذه الأوربيتالات سوف تنخفض بالمقدار نفسه عن مركز الثقل بمقدار (  $4Dq$  ).

\* ملاحظة :- تمثل  $Dq$  وحدة طاقة وتقاس بـ  $eV$  ،  $Kcal$  ،  $cm^{-1}$  ويمكن تمثيل ما يحصل لأوربيتالات (d) الخمسة للأيون الفلزي (M) عند اقتراب الليكاندات (L) وتكوين المعقد ثماني السطوح (oh) بالخطوط الأتية والذي يسمى أنقسام (أنقسام) Splitting أوربيتالات (d) للمعقد (oh).

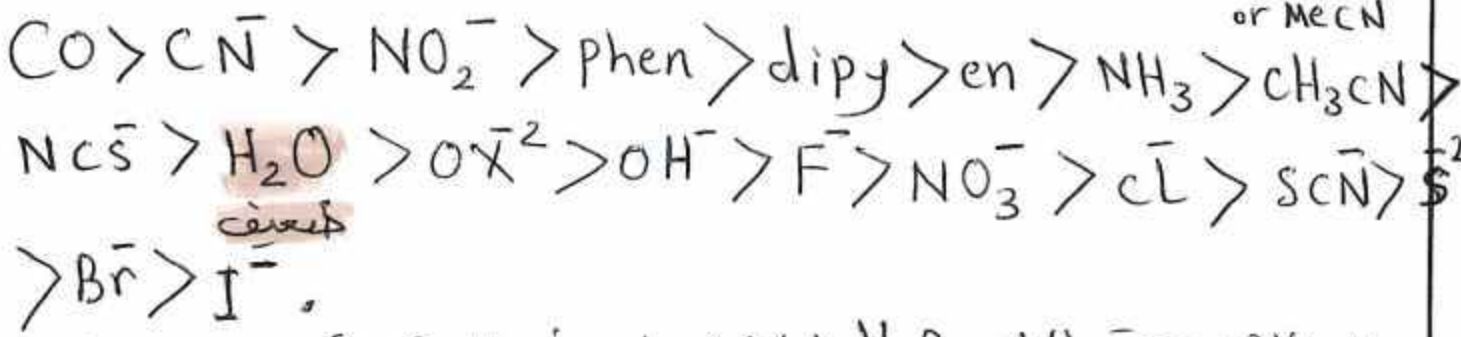


أو يكتب بالشكل الآتي :-



الشكل يُمثل انقسام اوربيبتالات d بعد تكوين المعقد ال (Oh) يطلق على المسافة بين المستوى العالي للطاقة (E<sub>g</sub>) والمستوى الواطيء للطاقة (T<sub>2g</sub>) بالمقدار 10Dq أو Δ أو CFSE وهذه المسافة تمثل طاقة وتقاس بـ eV / kcal و cm<sup>-1</sup> وتختلف هذه المسافة (الطاقة) من معقد ال (Oh) الى آخر. كما يمثل 10Dq الفرق في الطاقة بين المستوى (E<sub>g</sub>) والمستوى (T<sub>2g</sub>) وهذه الخاصية تدعى **انقسام أو انقسام المجال البلوري** وكما موضح بالأخط السابفة **10Dq Crystal field splitting**

ملاحظة :- عند تطبيقنا لهذه النظرية يجب معرفة الليكاندات القوية (مناغطة) والليكاندات الضعيفة (غير المناغطة) وحسب ترتيب الليكاندات المسمى بسلسلة الطيف الكيمائية Spectrochemical series



ملاحظة :- يعتبر الماء H<sub>2</sub>O ليكاند ضعيف لذلك فإن جميع الليكاندات (L) الواقعة على يمينه تكون ضعيفة (أي أضعف منه) حسب تسلسل سلسلة الطيف الكيمائية لهذه الليكاندات.

قياس مقدار طاقة استقرار المجال البلوري (CFSE) أو (10Dq)

Crystal field stabilization Energy

لقياس 10Dq أو ما نسميه بـ CFSE فهناك نوعين من المعقدات هما السطوح اعتماداً على المجال البلوري (قوة الليكاند) L

قوة

High Spin Complexes المعقدات اليرم العالي

Weak field complexes المعقدات المجال الضعيف

يتكون هذا النوع من المعقدات عندما يتعد (L) ضعيف مثل  $H_2O$  مع مثل أنتقالي من سلسلة 3d وهذا يعني أن الطاقة اللازمة لأزدواج الإلكترون تكون أكبر من طاقة 10Dq أي يستميع الإلكترون أن يرتفع إلى مستوى e<sub>g</sub> ولا يزدوج في المستوى  $t_{2g}$  وهذا يحصل من الإلكترون الرابع فأكثر.

ويرمز إلى طاقة الأزواج بالرمز (P) Pairing energy :

وهو يمثل الفرق بين طاقتي ترتيب اليرم العالي و ترتيب اليرم الواطن ويتكون من حدين هما :- 1- التناظر :- يحدث نتيجة إهبار إلكترونين على الأزواج في أوربيتال واحد وهذا يعتمد على حجم الأوربيتال لذلك تكون طاقة الأزواج في أوربيتالات 5d أقل مما هي عليه في أوربيتال 3d لأن حجم الأول أكبر من الثاني.

ب- التعداد في خاصية التبادل :-

وهنا يحصل عند وجود إلكترونات منفردة يبرم متوازي تحصل على الاستقرار عند الأزواج تقل خاصية التبادل لأن أحد الإلكترونات سيغير برمه ليزدوج في الأوربيتال نفسه مع إلكترون آخر. وأعظم فقدان لخاصية التبادل تحدث عند أزواج إلكترونات  $d^5$ .

عند الإلكترونات المنفردة

$$E_{ex} = \frac{n(n-1)}{2} K$$

ثابت

∴ تحصر حالة البرم العالي عندما  $10Dq < P$  أي ان الفرق بين  $e_g$  و  $t_2g$  قليل (أي المسافة  $10Dq$  قليلة).

- أي أنه :- أي إلكترون في المستوى  $t_2g$  طاقة مقدارها  $-4Dq$ .
  - أي إلكترون في المستوى  $e_g$  طاقة مقدارها  $+6Dq$ .
- وهناك عشرة احتمالات لمعدّات البرم العالي من  $d^1$  -  $d^{10}$

**d<sup>1</sup>**

المرتبة الألكترونية  $t_2g^1 e_g^0$

CFSE =  $-4(1) = -4Dq$

**d<sup>2</sup>**

المرتبة الألكترونية  $t_2g^2 e_g^0$

CFSE =  $-4(2) = -8Dq$

**d<sup>3</sup>**

المرتبة الألكترونية  $t_2g^3 e_g^0$

CFSE =  $-4(3) = -12Dq$

**d<sup>4</sup>**

المرتبة الألكترونية  $t_2g^3 e_g^1$

لا يزدود لان  $10Dq < P$

CFSE =  $-4(3) + 6(1) = -6Dq$

**d<sup>5</sup>**

المرتبة الألكترونية  $t_2g^3 e_g^2$

CFSE =  $-4(3) + 6(2) = 0Dq$

**d<sup>6</sup>**

المرتبة الألكترونية  $t_2g^4 e_g^2$

طاقة أزواج إلكترونات

CFSE =  $-4(4) + 6(2) + 1P = -4Dq + 1P$

**d<sup>7</sup>**

المرتبة الألكترونية  $t_2g^5 e_g^2$

CFSE =  $-4(5) + 6(2) + 2P = -8Dq + 2P$

**d<sup>8</sup>**

المرتبة الألكترونية  $t_2g^6 e_g^2$

CFSE =  $-4(6) + 6(2) + 3P = -12Dq + 3P$

**d<sup>9</sup>**

المرتبة الألكترونية  $t_2g^6 e_g^3$

CFSE =  $-4(6) + 6(3) + 4P = -6Dq + 4P$

**d<sup>10</sup>**

المرتبة الألكترونية  $t_2g^6 e_g^4$

CFSE =  $-4(6) + 6(4) + 5P = 0Dq + 5P$

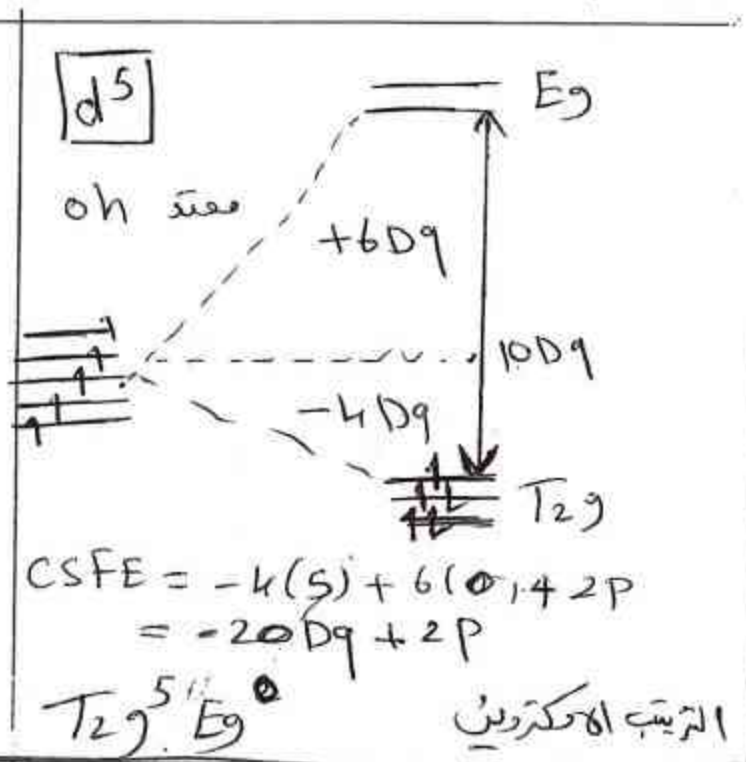
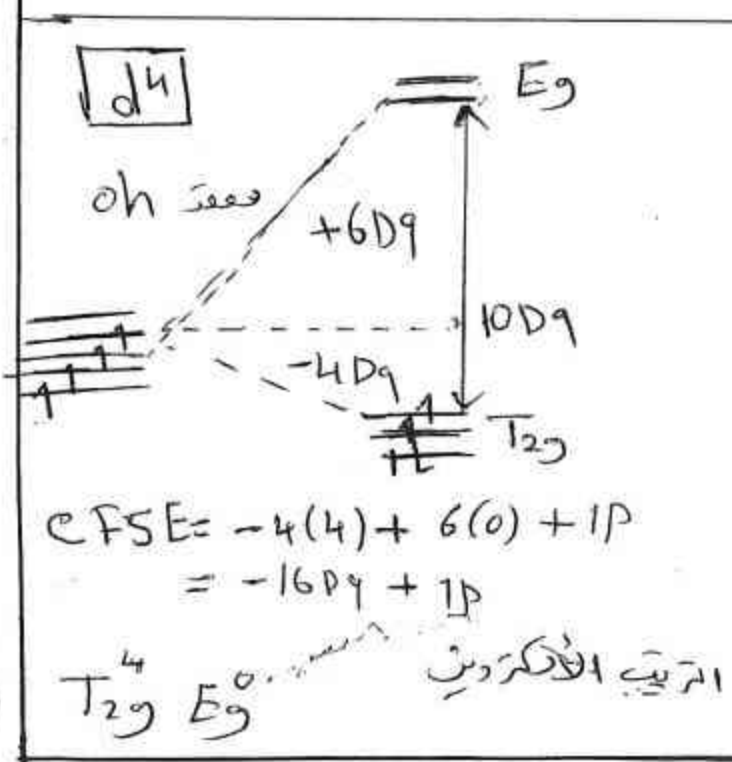
# Low spin complexes

# معقدات اليرم الواطي

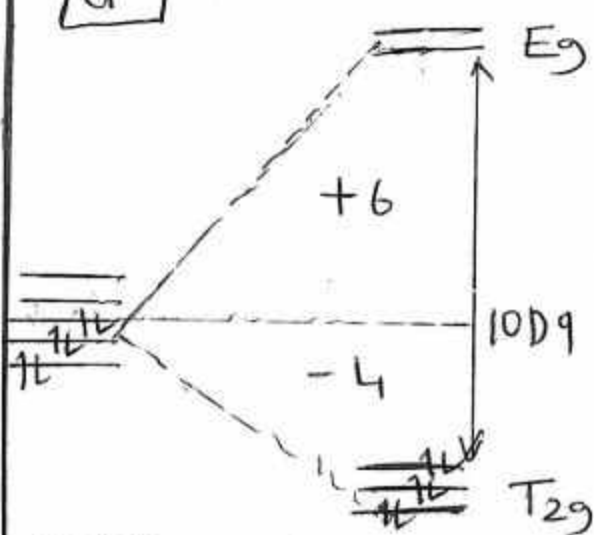
أو معقدات المجال القوي strong field complexes

يتكون هذا النوع من المعقدات عندما يتحد الليكاند (L) القوي مع فلز  
 أرتقالي من سلسلة (3d) أو يتحد (L) ضعيف أو قوي مع  
 فلز من سلسلة (4d أو 5d) الأنتقالية.  
 والمقصود بمعقدات أو حالة اليرم الواطي تعني أن الطاقة اللازمة  
 للأزواج (P) تكون أقل من طاقته (10Dq) هذا يعني أن الألكترون  
 يستطيع أن يزدوج من المستوى (Eg) ولا يستطيع أن يرتفع  
 إلى (Eg) وهذا يحصل من الألكترون الرابع وقت الألكترون السادس  
 أي تحدث حالة اليرم الواطي عندما  $10Dq > P$  أي أن المسافة  
 أو الفرق بين المستوي (Eg) والمستوي (T2g) كبير (أي أن  
 المسافة 10Dq عالية) -  
 وهناك احتمالات لمعقدات اليرم الواطي للأزظمة العشرة من

ملاحظة: - أن الأزظمة الألكترونية  $d^1, d^2, d^3, d^8, d^9, d^{10}$   
 لها نفس الأقسام من حالة اليرم الواطي والعالي  
 أما الأزظمة  $d^4, d^5, d^6, d^7$  فهي الخاصة باليرم الواطي كما في  
 الرسم التالي:-



$d^6$

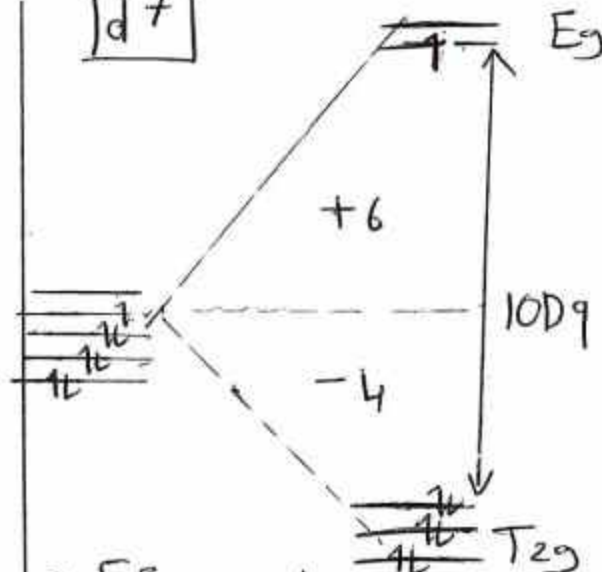


$$CFSE = -4(6) + 6(0) + 3P$$

$$= -24Dq + 3P$$

الترتيب الألكتروني  $T_{2g}^6 E_g^0$

$d^7$



$$CFSE = -4(6) + 6(1) + 3P$$

$$= -18Dq + 3P$$

الترتيب الألكتروني  $T_{2g}^6 E_g^1$

ملاحظة :- عند رسم خط بياني يبين قوة المجال الليكاندي والطاقة لحالات البرم العالي والواطي نلاحظ مايلي :-

١- بزيادة المجال تتزداد استقرارية جميع الترتيب الألكتروني من ( $d^9 - d^1$ ) ما عدا  $d^5$  في حالة المجال الضعيف ،

٢- أن ميل أو انحدار الطاقة يكون في حالة البرم الواطي أكثر

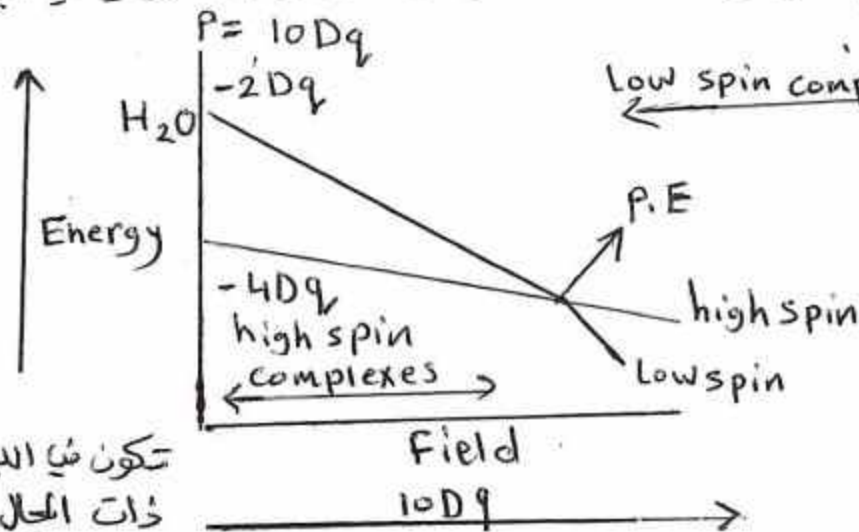
٣- وعند نقطة معينة يتقاطع الخطان ( في النقطة التي تمثل النقطة المقابلة لطاقة الأزدواج ) حيث تتسارن هذه النقطة طاقة المجال الضعيف والقوي

٤- البرم الواطي Low spin أي مجال ليكاندي قوي ( الشكل نحو اليمين ) .

البرم العالي High spin أي مجال ليكاندي ضعيف ( الشكل نحو اليسار ) .

٥- تقل طاقة المعقدات (تزداد الاستقرارية) كلما زاد المجال الليكاندي ،

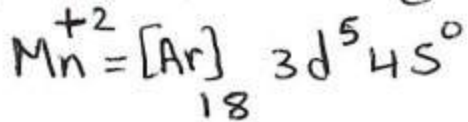
البرم :- في حالة البرم الواطي أعلى لأنه يمثل CFSE وهي في البرم الواطي تكون أعلى .



تكون في الليكاندات ذات المجال الضعيف



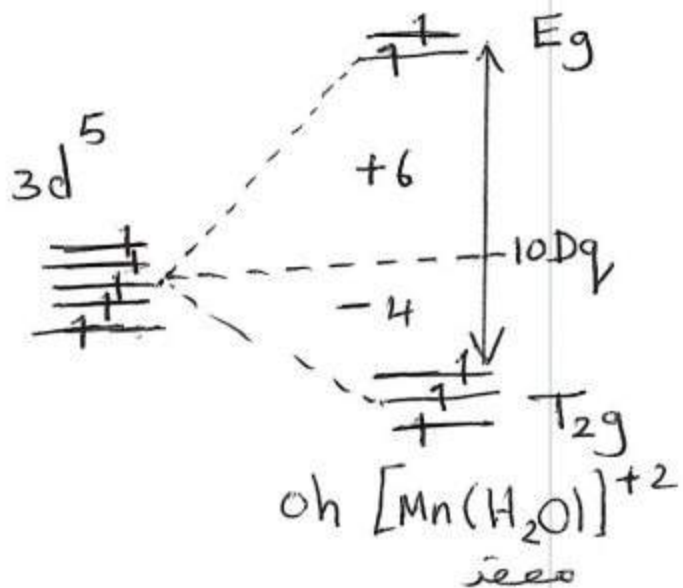
أمثلة: - المعقد  $[Mn(H_2O)_6]^{+2}$  الجانب السطوح  $oh$  أضعف (CFSE)



يقع العنصر Mn في سلسلة ال 3d

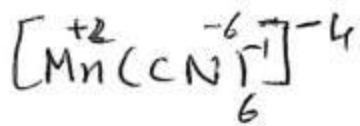
$H_2O$  ليكأنه ضعيف إذن المعقد ذو برم عالي (بحال ضعيف)

(المطلوب صاب طاقة استقرار المجال البلوري) (CFSE)



$$CFSE = -4(3) + 6(2) = 0Dq$$

الترتيب الإلكتروني  $T_{2g}^3 E_g^2$

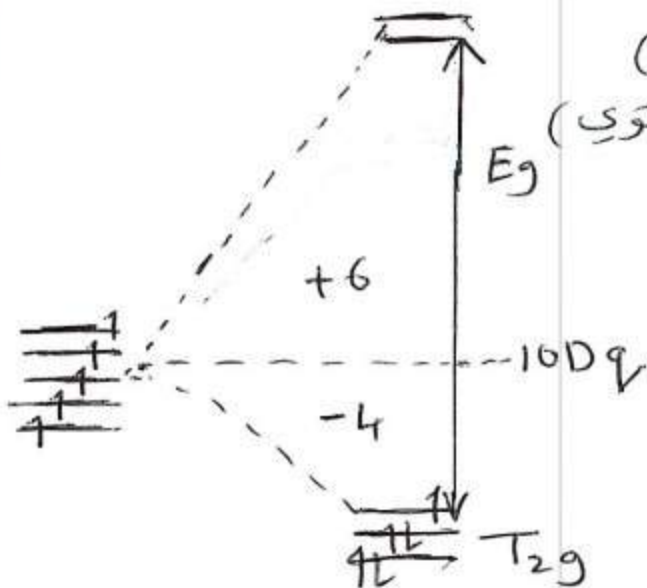


اصبه طاقة استقرار المجال البلوري CFSE للمعقد

يقع ال Mn ضمن سلسلة ال 3d

$CN^-$  ليكأنه قوي (مناغظ)

إذن المعقد ذو برم واطير (بحال قوي)

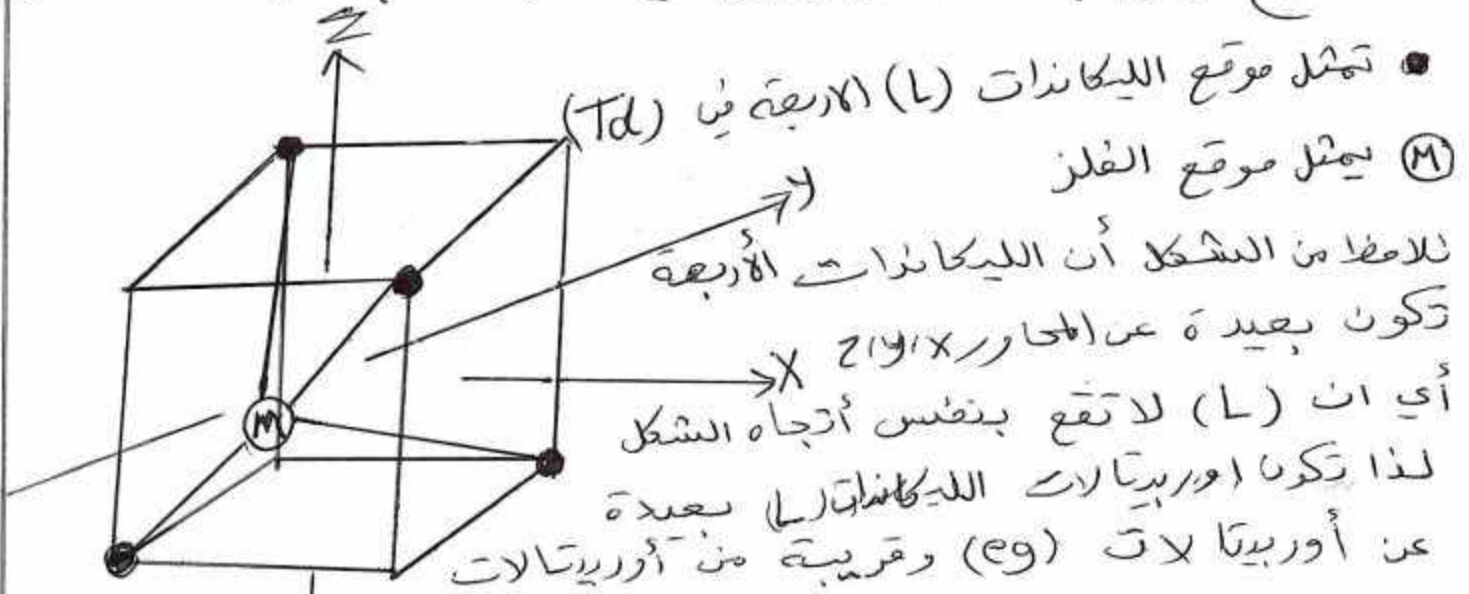


$$CFSE = 4(5) + 6(0) + 2p = -20Dq + 2p$$

الترتيب الإلكتروني  $T_{2g}^5 E_g^0$

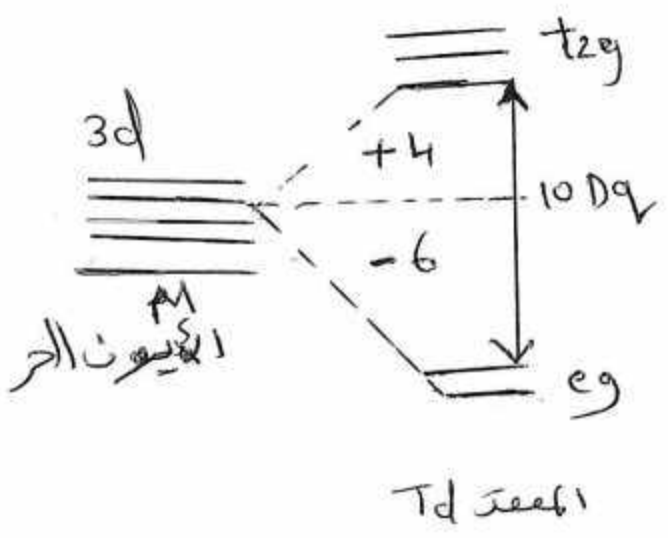
أقسام أوربيتالات d الخمسة في الشكل الرباعي السطوح Td :-

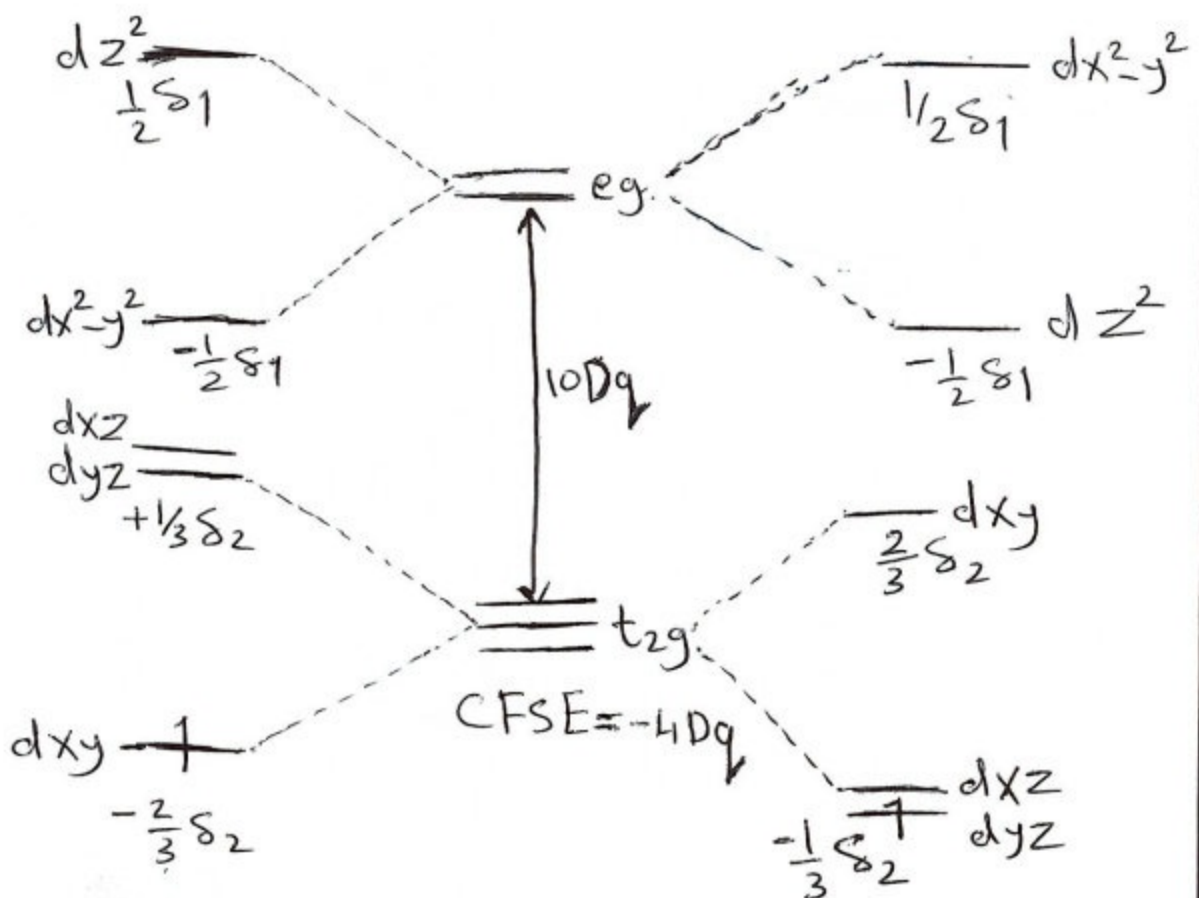
ان الترتيب الرباعي السطوح مرتبط تماماً بتناسق المكعب أو التناظر المكعب cubic symmetry لذا يجب أن نتصور الشكل الرباعي السطوح tetrahedral (Td) في داخل المكعب، (كجزء مشتق منه)



تمثل موقع الليكاندات (L) الأربعة في (Td) يمثل موقع الفلز (M) للاطلاع على الشكل أن الليكاندات الأربعة تكون بعيدة عن المحاور x, y, z أي ان (L) لا تقع بنفس اتجاه الشكل لذا تكون أوربيتالات الليكاندات بعيدة عن أوربيتالات (eg) وقريبة من أوربيتالات (t2g) ، لأن (eg) تقع على المحاور فيكون التناظر قليل بين (L) وبين (eg) لذلك تنخفض طاقة eg وتكون ذات طاقة واطنة بينما يكون التناظر شديد بين (L) وبين (t2g) وبذلك ترتفع طاقة (t2g) أي تكون ذات طاقة عالية .

لذلك نأخذ مخطط مستويات الطاقة لأقسام أوربيتالات (d) للشكل الرباعي السطوح عكس الانقسام للشكل الثاني السطوح وكما في الشكل الآتي :-





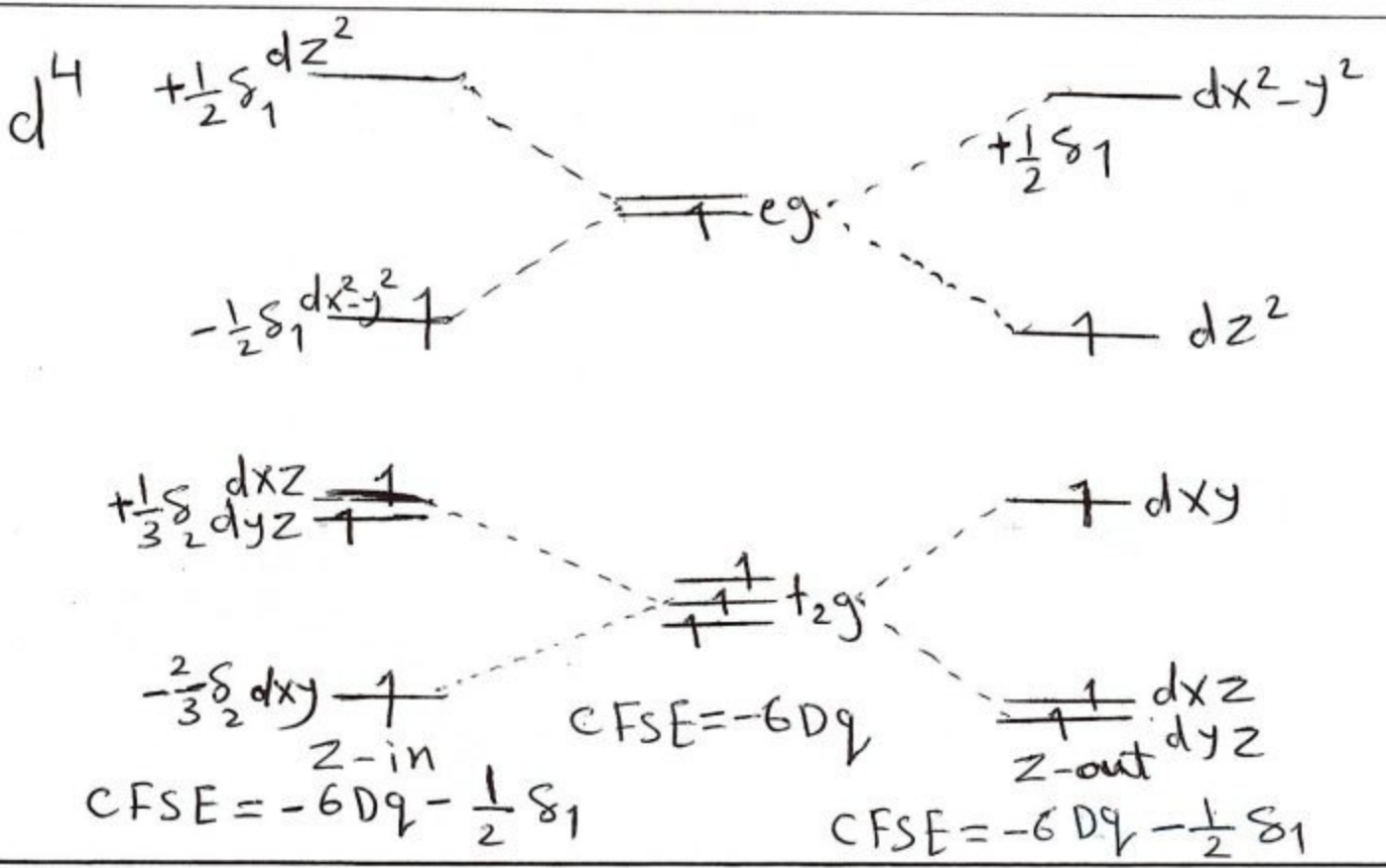
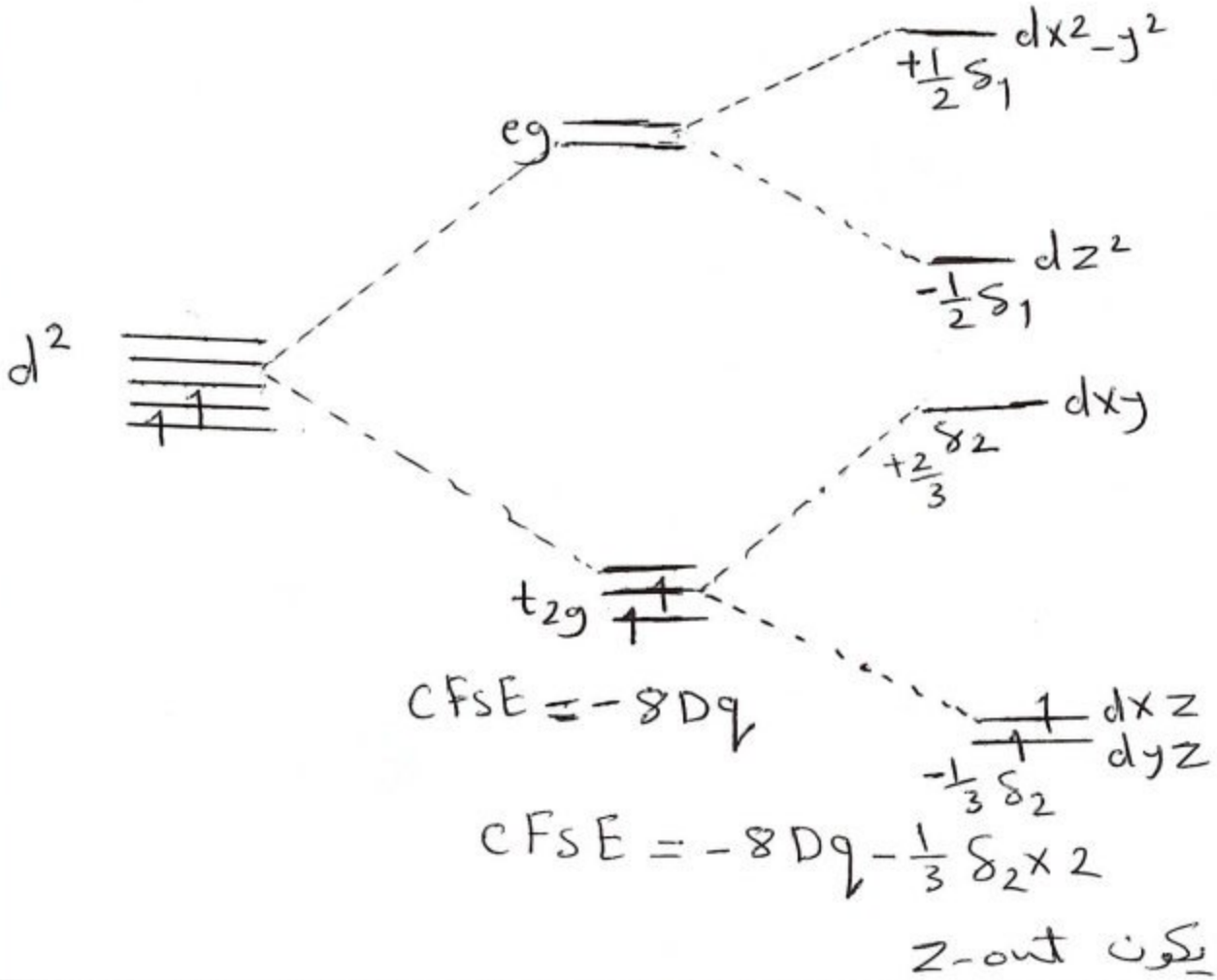
$CFSE = -4Dq - \frac{2}{3}\delta_2$

Z-in

$CFSE = -4Dq - \frac{1}{3}\delta_2$

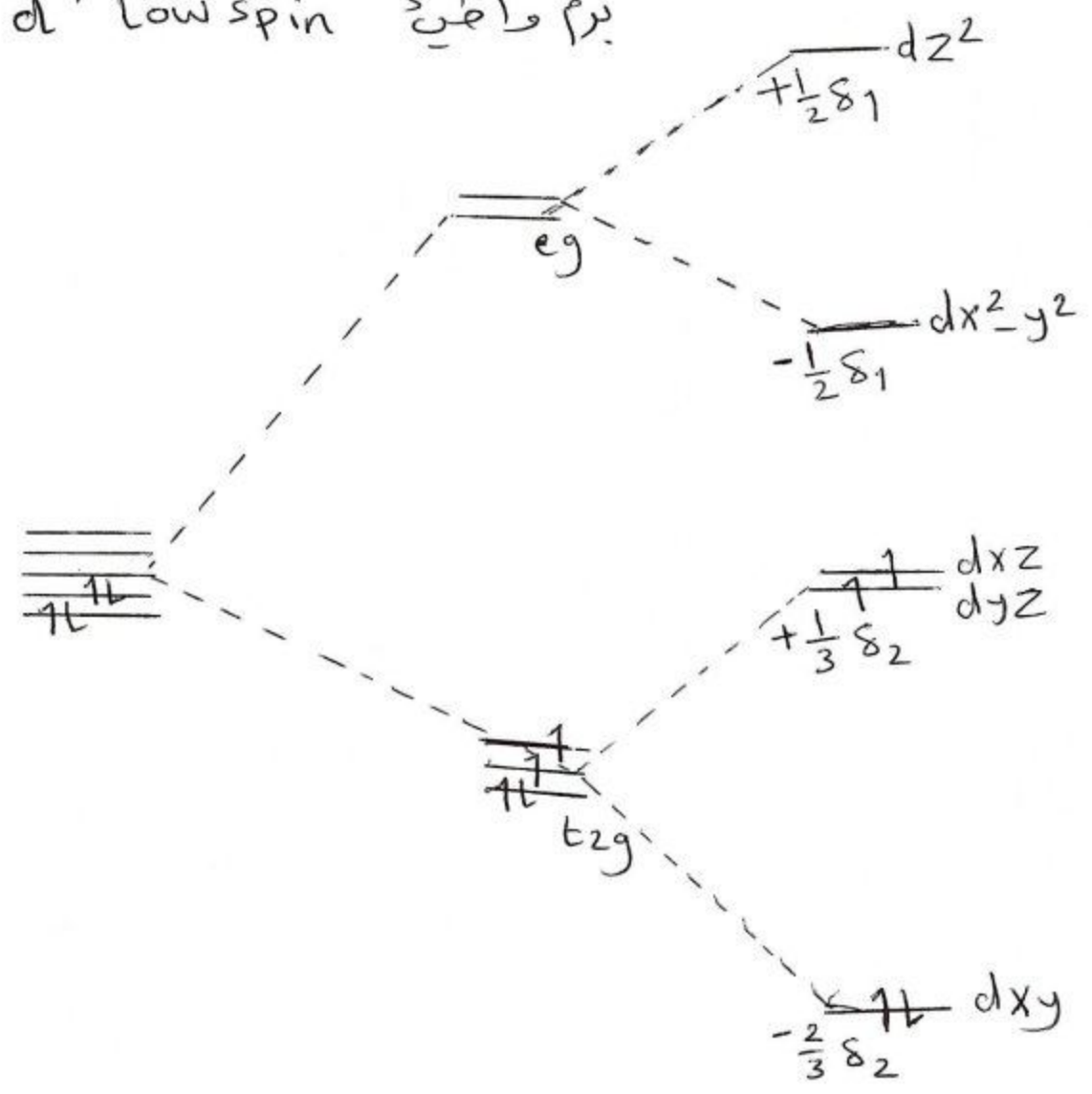
Z-out

لذلك يكون  $d$  مشوه من نوع Z-in



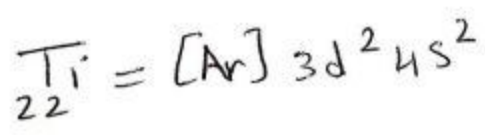
المشكل السابق مشوه ولكن لا يمكن تحديد نوع التشوه نظرياً، لأن الزيادة في طاقة استقرار المجال البلوري تكون ثابتة.

برم واطين low spin  $d^4$

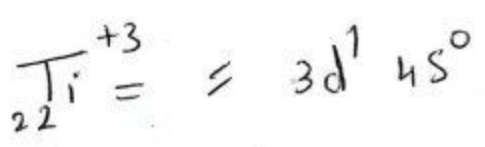


$$CFSE = -16Dq + 1P - \frac{2}{3} \times 2\delta_2 + \frac{1}{3} \delta_2 \times 2$$

مثال 1- الأيون المصفد  $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$



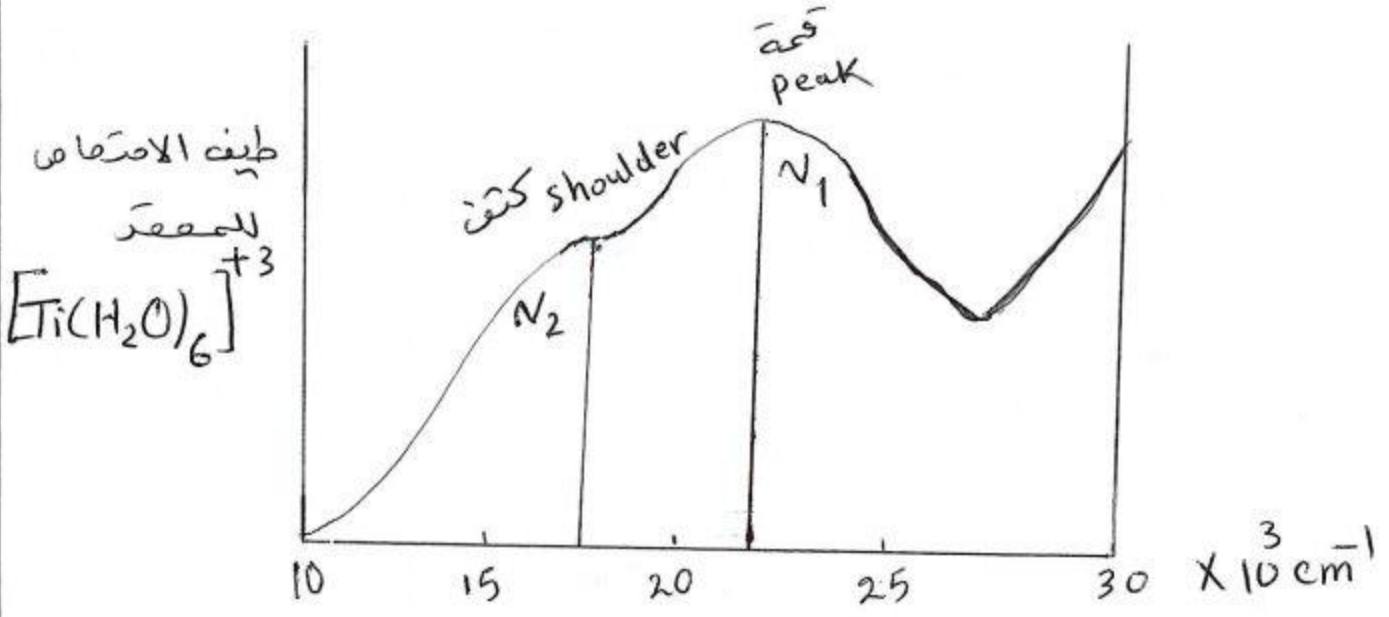
--- eg



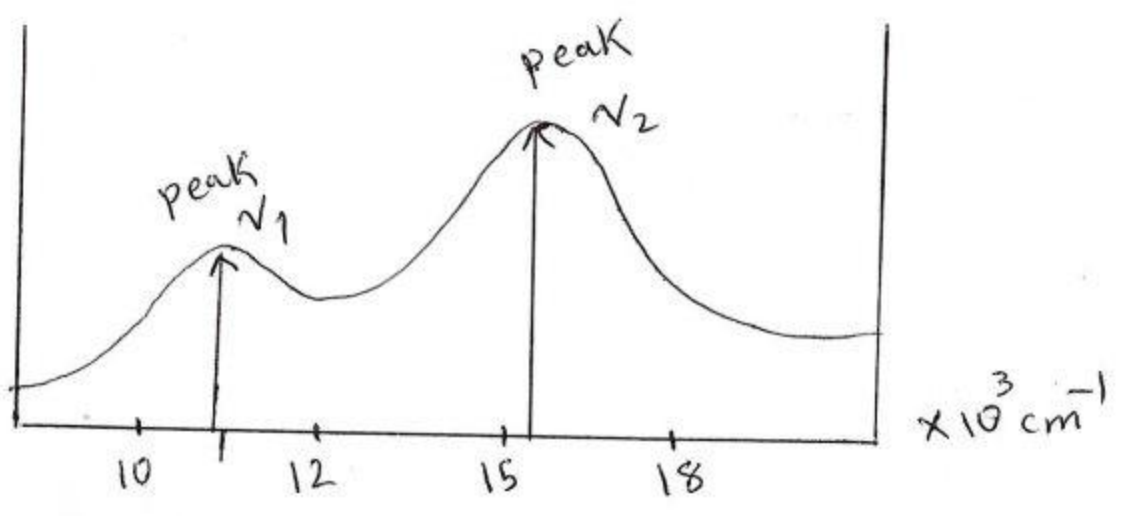
+ --- t2g

يصل تشوه لأن له التوزيع الإلكتروني  $d^1$  وترتيب  $t_{2g}^1 e_g^0$  حيث يظهر هذا التشوه رافضاً في طيف الامتصاص في المنطقة المرئية - فوق البنفسجية (UV-Vis) فبدلاً من ظهور قمة امتصاص واحدة في

طيف امتصاص المعقد المذكور فإن المعقد يظهر كتغاي مع هذه القيمة ناتج  
 عن الأذقسام من أوربيدالات و e بسبب التكتوه لذلك يظهر  
 انتقال الكترون من  $t_2$  الى  $(x^2-y^2)$  والأخر من  $t_2$  الى  $(\frac{x^2}{2})$   
 بسبب الأذقسام وكما موضح في الشكل الآتي للطيف :-



مثال :- أظهر طيف امتصاص المعقد  $[CoF_6]^{-3}$  والذي له التوزيع  
 الالكترون  $d^6$  ذوالبرم العالي قمتين مميزتين بسبب تأثير  
 جات-تيلر



الشكل ١- طيف الامتصاص للمعقد  $[CoF_6]^{-3}$

وتكون جميع معقدات  $Cu^{+2}$  ثمانية السطوح مشوهة بسبب تأثير جان - تيلر حيث أن له التوزيع الإلكتروني  $d^9$  ويكون نوع  $z-out$

الشكل رباعي السطوح المشوه :- *distorted tetrahedral*

يحدث التشوه في رباعي السطوح  $Td$  لسببين هاهنا:-

1- اختلاف الليكاندات  $L$

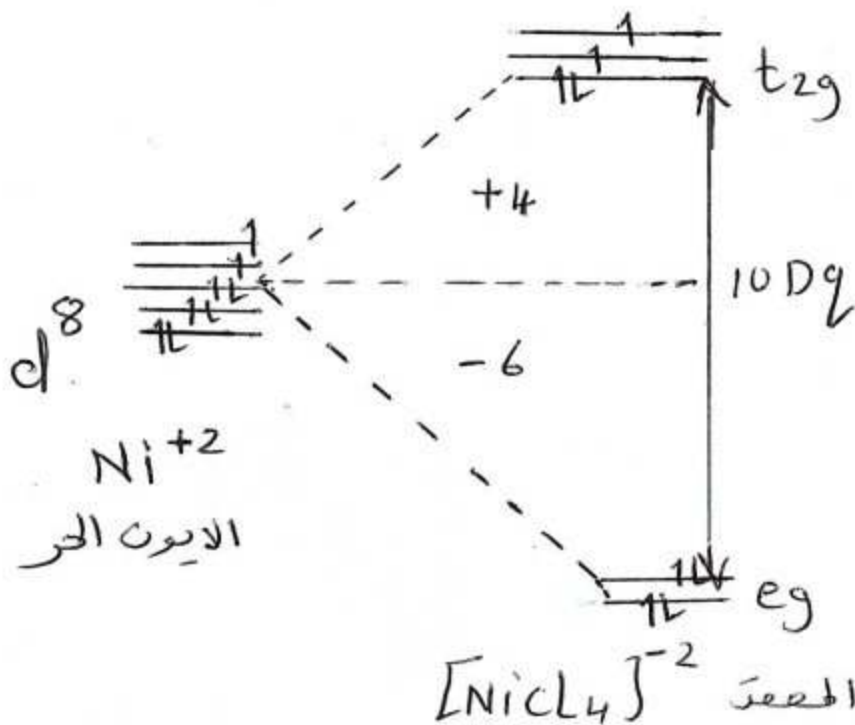
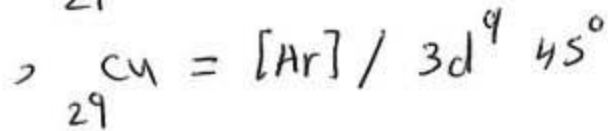
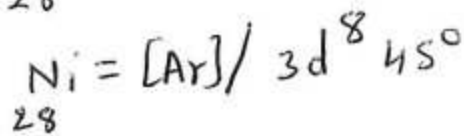
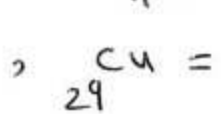
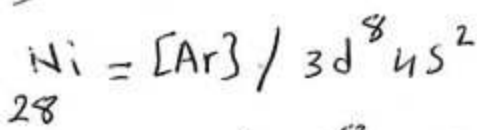
2- الأمثلة الجزئية  $L$  و  $T_2$  : حيث أن أوربيبتالات  $t_2$  في المعقد تتأثر بالليكاندات  $L$  أكثر من أوربيبتالات  $e_g$  لهذا السبب نتوقع حصول التشوه في الترتيب الإلكتروني الآتية:-

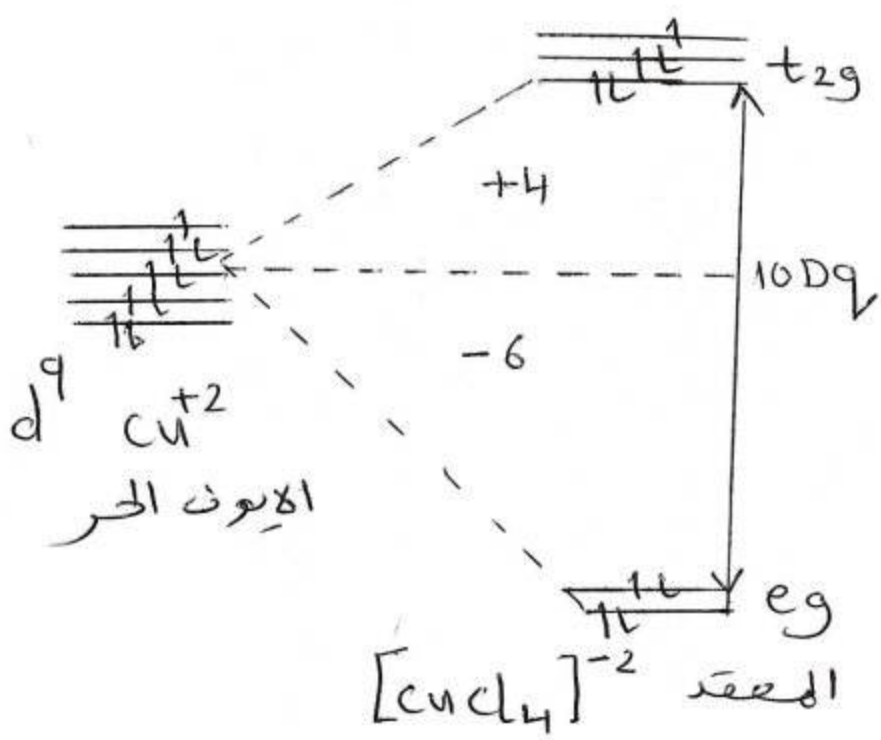
$d^3, d^4, d^8, d^9$

أي الترتيب الإلكتروني ذات اليم العالي *high spin* (أي مجال ضعيف)

في رباعي السطوح وهي  $t_2^5 e_g^4$ ,  $t_2^4 e_g^4$ ,  $t_2^2 e_g^2$  و  $t_2^1 e_g^2$

أمثلة:-  $[CuCl_4]^{-2}$  و  $[NiCl_4]^{-2}$  بين أي معقد بين مشوه أم لا ؟

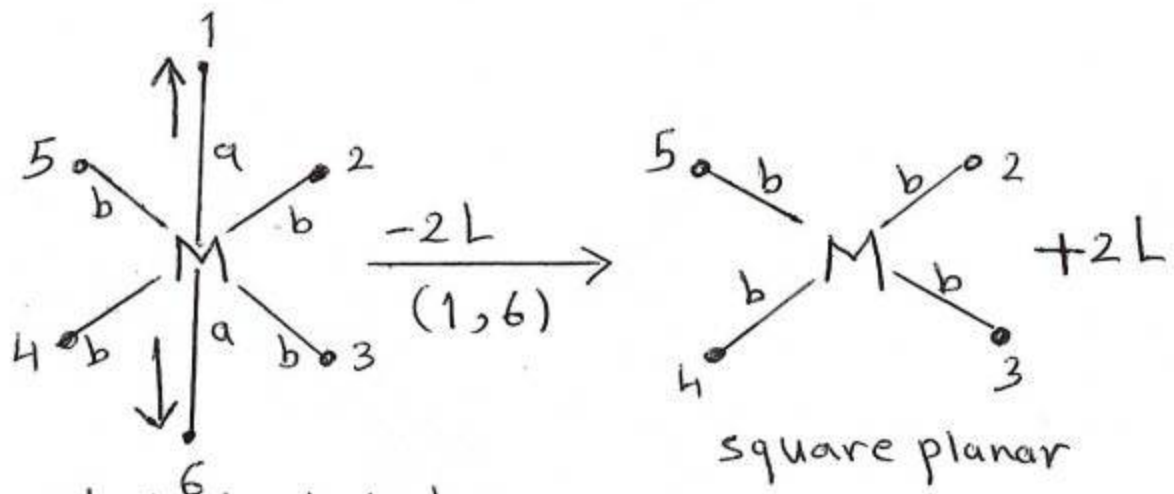




في الحالتين لا يحصل تشوه للمعقد رباعي السطوح عندما  $e_g$  يكون مملوءاً جزئياً وذلك لأن المستوي  $e_g$  بعيد عن الليكاندات L

أقسام أوربيبتالات d في المربع المستوي :-

يتولد المربع المستوي من الشكل الثماني السطوح المشوه ، فإذا أستمر التشوه في الشكل الثماني السطوح (من نوع z-out) بحيث تنزاع الليكاندات على طول المحور z في الموقعين (1 6) التي مالا نهاية (إزالتها) يتم الحصول على الشكل المربع المستوي .

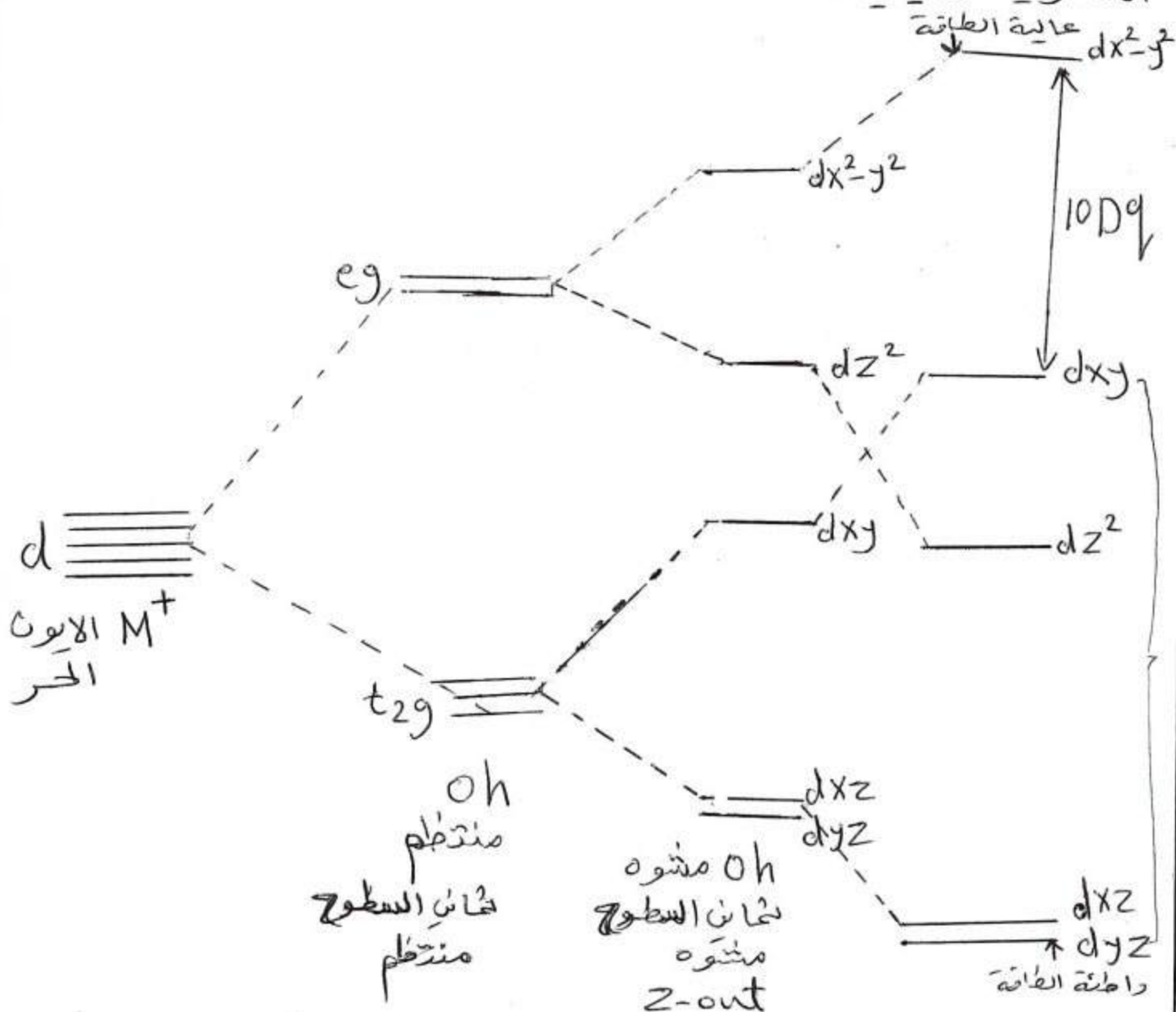


z-out distorted Oh



لهذا السبب حسب نظرية المجال البلوري (CFT) لا تعتبر المعقدات المربعة المستوية نوعاً جديداً من المعقدات بل تعتبر حالة خاصة للتشوه الاقصر لثمانى السطوح من النوع Z-out وكما في الشكل الاتي :-

الشكل التالي :- يمثل انقسام (أنقسام) أوربيبتالات (d) في المربع المستوي كما يلي :-



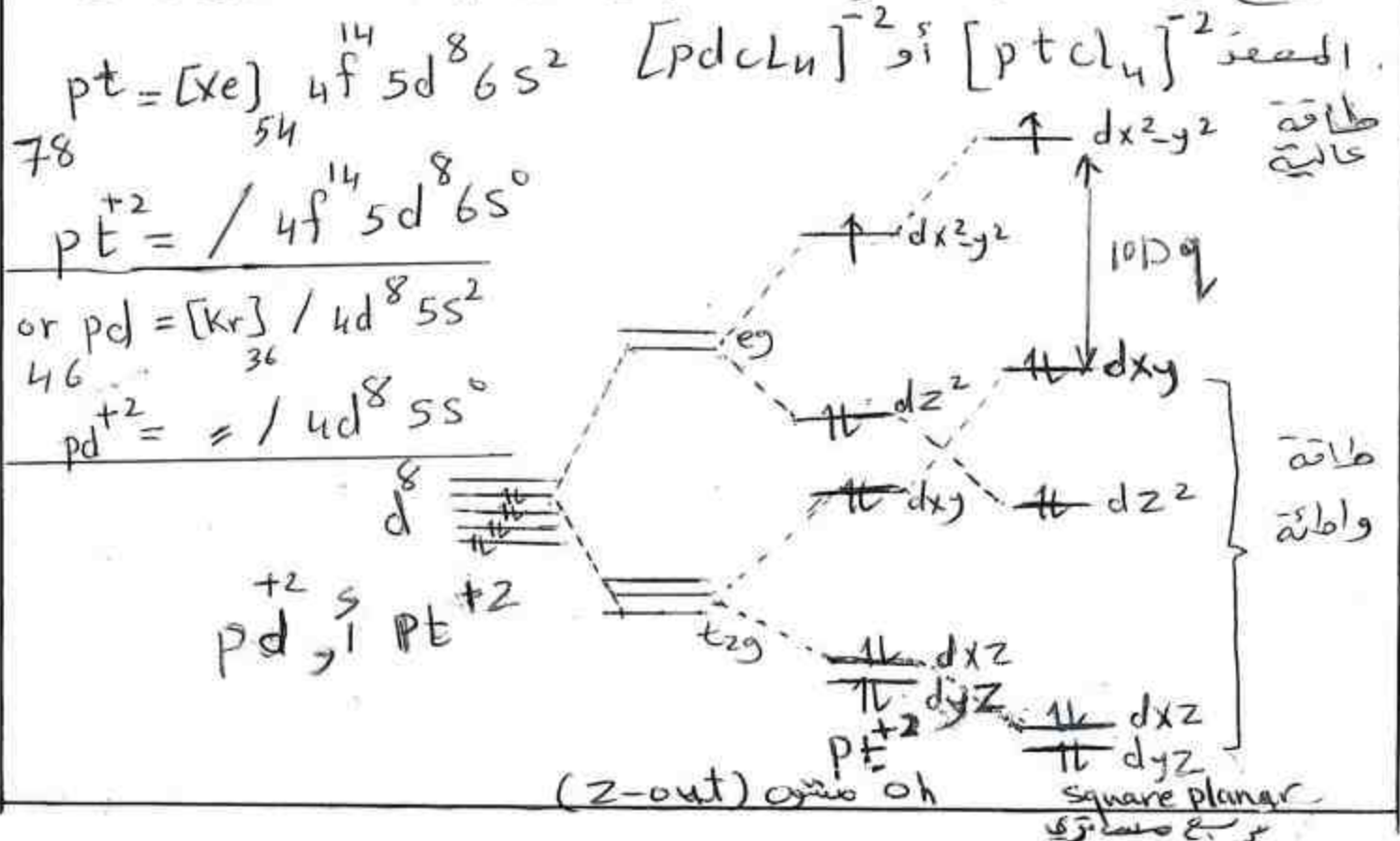
ملاحظاً أن طاقة  $dx^2-y^2$  عالية جداً في المربع المستوي لذلك يكون طارح دائماً حيث أن أي إلكترون يدخل فيه يفقد بسهولة وتكون جميع الأيونات من نوع  $(d^8)$  واطئة البرم ذات عدد التناسق (4) مربع مستوي مثل  $Ni^{+2}$ ,  $Au^{+3}$ ,  $Pd^{+2}$ ,  $Pt^{+2}$

Square Planar مربع مستوي

لذلك فان أيونات الفلزات الأنتقالية ذات الترتيب الألكتروني  $d^8$  تتعد مع L (الليكاندات) الواقعة في مقدمة سلسلة الطيف الكيمائية وهي (CO و  $CN^-$ ) لتكوين معقدات مربعة مستوية وتؤدي هذا الاتحاد الى معقدات يرمز واطرف تحلل فيها الألكترونيات الأوربيتالات الواطئة الطاقة  $d_{xy}$  ،  $d_{x^2-y^2}$  ،  $d_{z^2}$  ،  $d_{xz}$  ،  $d_{yz}$  بينما يبقى الأوربيتالات  $d_{x^2-y^2}$  فارغ - وكلما كانت قوة المجال الليكاندي عالية كلما ارتفعت طاقته  $d_{x^2-y^2}$  يقابل هذا انخفاض في طاقة الأوربيتالات الواطئة الطاقة الأربعة وهي  $d_{xy}$  ،  $d_{xz}$  ،  $d_{yz}$  ،  $d_{z^2}$  حسب قاعدة حفظ مركز الطاقة وهذا يؤدي بالمعقد بأن يزداد ثباتاً .

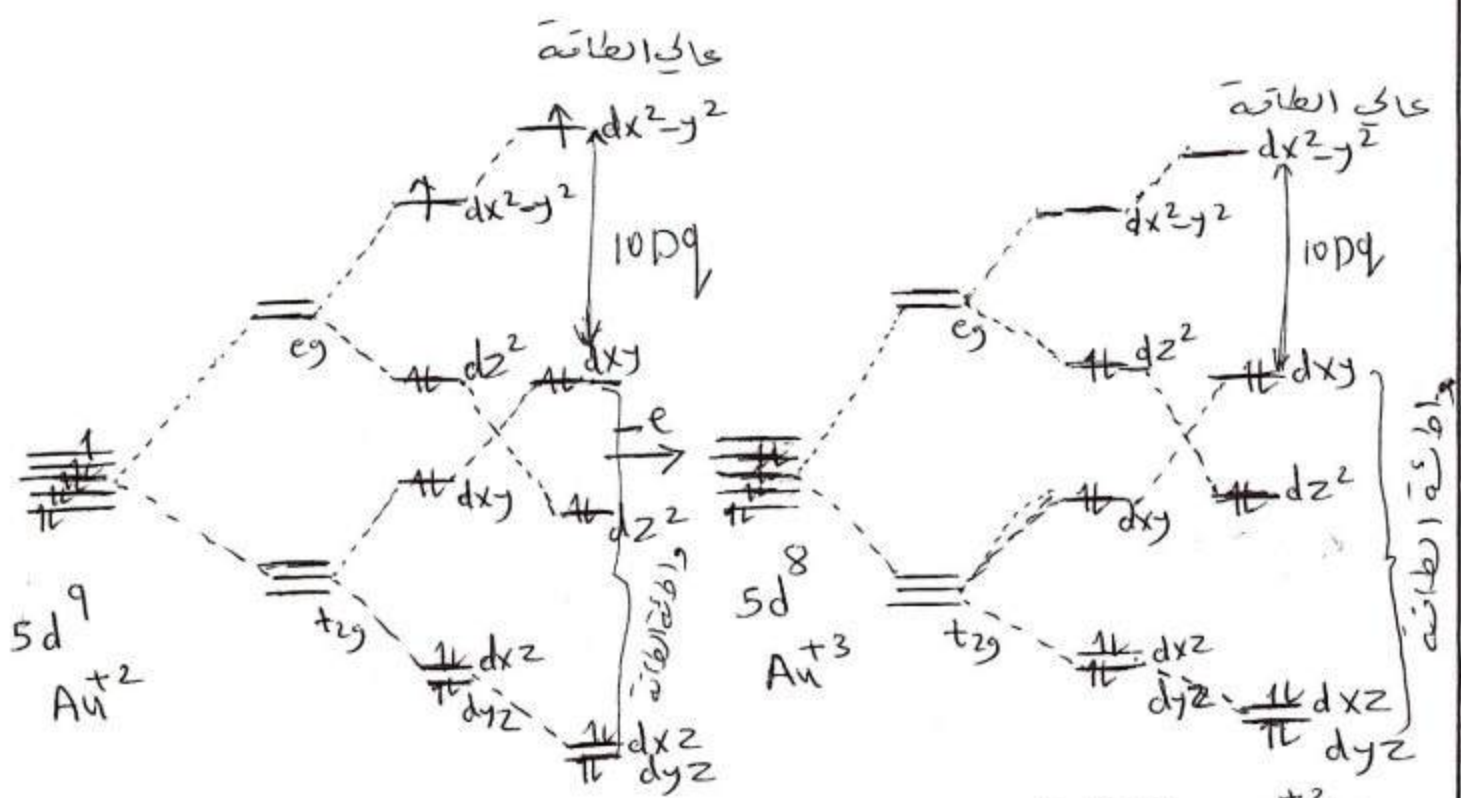
أن الارتقال من المستوى ذي الطاقة الدنيا  $d_{xy}$  إلى  $d_{x^2-y^2}$  يمثل  $10Dq$  من الأمثلة على المعقدات ذات الشكل الهندسي المربع المستوي كالتالي:-  
 $[Ni(CN)_4]^{-2}$  ،  $[PdCl_4]^{-2}$  ،  $[AuCl_4]^{-}$  ،  $[Pt(NH_3)_4]^{+2}$   
 حيث أن جميع هذه المعقدات لها الترتيب الألكتروني  $d^8$  .

وفي السلسلة الأنتقالية الأخرى (3d) تستطيع الليكانات L ذات المجال القوي (الضاخلة) مثل  $CN^-$  أن تكون معقدات مربعة مستوية، أما العناصر الثقيلة فلها ميل أكبر لتكوين معقدات مربعة مستوية تتابع ليكانات L ضعيفة مثل الهاليدات  $X^-$  أمثلة على ذلك



كما أن نظرية المجال البلوري تعطين تفسيراً حول كون معقدات  $(Cu^{+2})$  بخانة السطوح مشوهة  $\uparrow z_{out}$  وكذلك تفسيراً حول وجود وثباته الأيون  $Au^{+3}$  و  $Cu^{+2}$  وعدم وجود أدخبات الأيون  $Au^{+2}$  أو  $Cu^{+3}$ .

لذا فإن الأيون  $Cu^{+3}$  غير مستقر (أو غير موجود)  
 الأيون  $Au^{+3}$  مستقر (موجود) ويكون مربع مسطوي  
 كذلك الأيون  $Au^{+2}$  غير مستقر (غير موجود)  
 الأيون  $Cu^{+2}$  مستقر (موجود) ويكون مربع مسطوي  
 لذلك فإن الألكترون من المستوى  $d_{x^2-y^2}$  يفقد بسهولة.



معقد  $Au^{+2}$  (عند ثابت) غير مستقر  
 $5d^9$  في المربع المسطوي

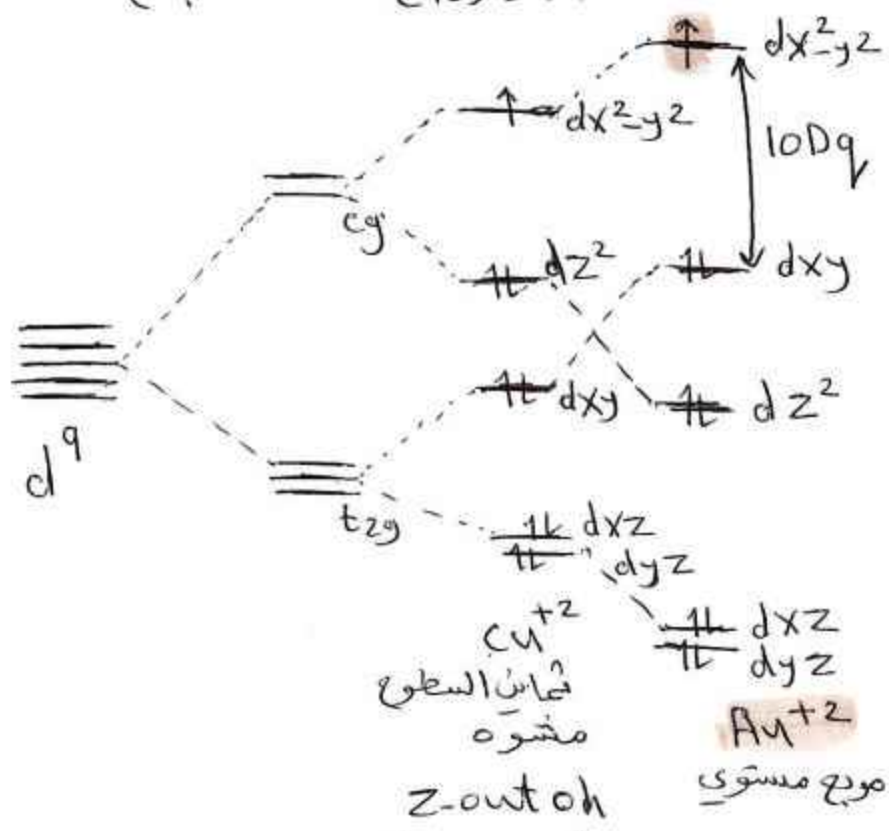
معقد  $Au^{+3}$  (مستقر) ثابت  
 في المربع المسطوي

أما الشكل التالي فإنه يوضح مقارنة طابقت الأيون  $Cu^{+2}$  في المعقد  
 الثاني السطوح المشوه من نوع  $Z-out$  والأيون  $Au^{+2}$  للمربع  
 المستوي لتوضيح عدم ثباتية الأيون  $Au^{+2}$  وثبات الأيون  
 $Cu^{+2}$ .

لذلك تحصل عملية تأكسد (كما في المخطط السابق) لأيون  $Au^{+2}$  والذي  
 يفقد إلكترونه بسهولة ليعطي الأيون  $Au^{+3}$  الأكثر ثباتاً في المربع  
 المستوي.



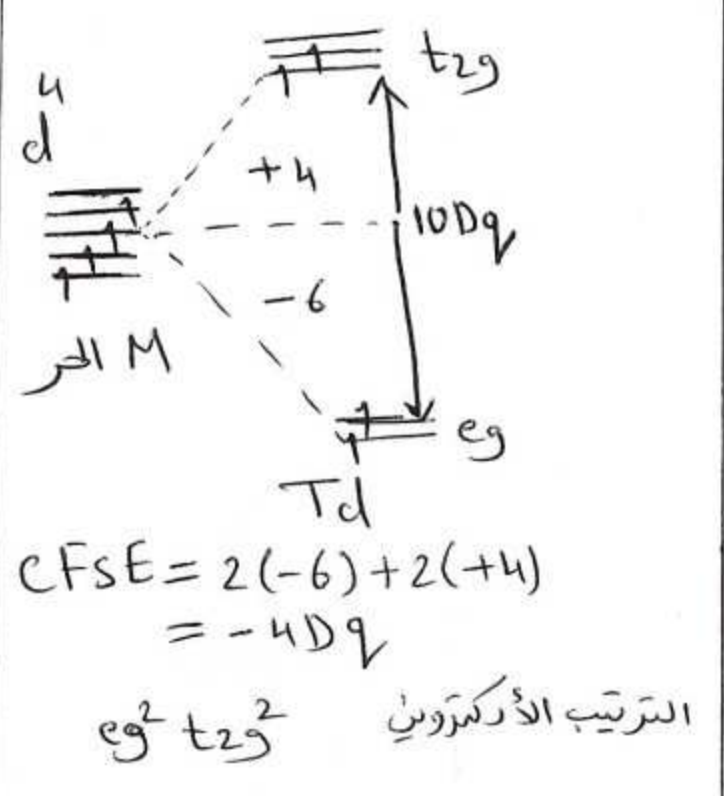
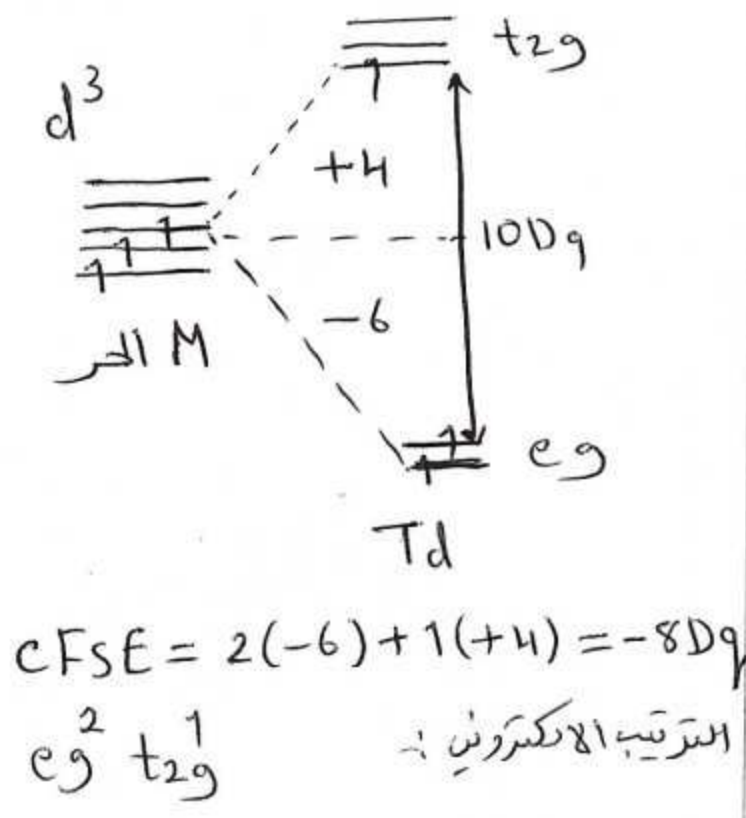
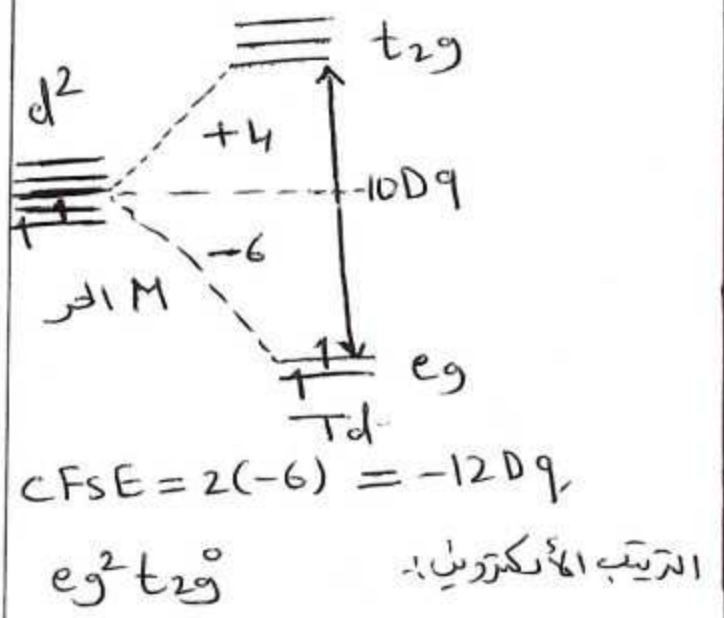
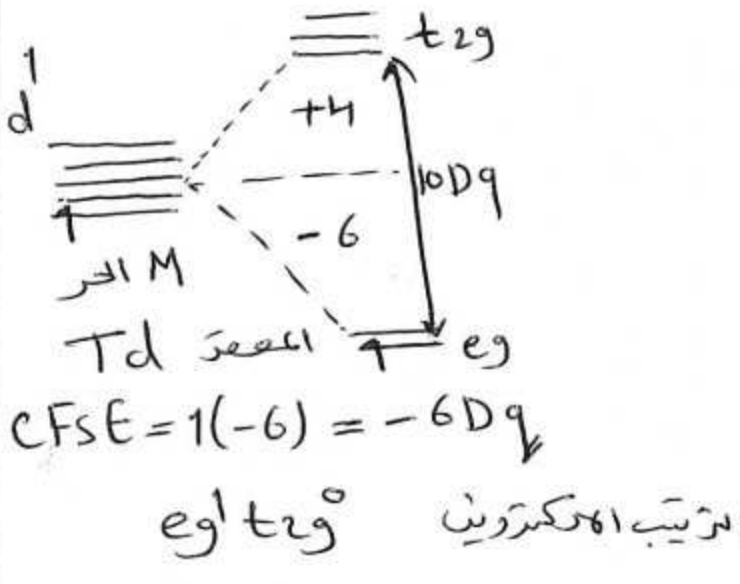
يفقد بسهولة (راجع المخطط السابق)



التفسير: يوجد الأيون  $Cu^{+2}$  غالباً على هيئة معقدات ثمانية السطوح  
 مشوهة ( $Z-out$ ) وبما أن الذهب يوجد على الأغلب بشكل  
 أيون  $Au^{+3}$ ، وبما أن الذهب يقع ضمن السلسلة الانتقالية  
 الثالثة أي الـ  $5d$  لذلك تنقسم أوربيتالات  $d$  بمقدار ٨٠٪  
 أكثر من أنقسام أوربيتالات  $3d$  للنحاس لذلك نأخذ معقد  $Au^{+2}$   
 بالترتيب  $5d^9$  يعاني تشوهاً كبيراً حيث يحتل فيه الإلكترون

التاسع الأوربيتال ( $dx^2-y^2$ ) العالي الطاقة والذي ترتفع طاقته  
 بمقدار كبير يفوق طاقة ( $dx^2-y^2$ ) لمعقد  $Cu^{+2}$  المشوه وبذلك فإن  
 تأين الألكترون التاسع في  $dx^2-y^2$  لـ ( $Au^{+2}$ ) أسهل من تأين

ملاحظة: تكون جميع معقدات الرباعية السطوح في مجال ضعيف فقط أي البروم يكون عالي وذلك بسبب عدم تأثير الليكاندات مباشرة على أي من أوربيتالات d كما أن الليكاندات الأربعة (L) تسطع مجال أقل مما تسطع الليكاندات في حالة المعقدات السداسية السطوح Oh octahedral. وفيما يلي الأنظمة الإلكترونية العشرة للمعقدات الرباعية td حسب المخططات الآتية:



الألكترون التاسع من  $d^2-y^2$  لـ  $Cu^{+2}$  ونَتَبَعَهُ لَدُنْكَ فَاِنَّ  $Au^{+2}$  يتأكسد ذاتياً الى  $Au^{+3}$  (لاحظ المخطط التالي).

وبالنسبة للمعادن الربعية المستوية تتفق نظريتا VBT و CFT في تخصيص إلكترونات  $d^8$  عبر الرابطة وهي  $dx^2, dyz, dxz, dxy$  واستخدام الأوربيبتال  $d^2-y^2$  بأسلوب مختلف كجزء من تهجين  $dsp^2$  حسب نظرية VBT ولكنه خارج وموجه نحونا حسب نظرية CFT

تصور نظرية المجال البلوري أو النقص من نظرية الـ CFT (نقاط الضعف)

1- أن افتراض الصورة المشحونة هو افتراض مبسط جداً أي أن الفلز  $(M^+)$  والليكاند  $(L^-)$  ويكون التأثير الوحيد بينهما هو التأثير الألكتروستاتيكي

2- خسرت نظرية CFT أنقسام أوربيبتالات  $(d)$  بسبب التأثيرات الألكتروستاتيكية وأن التأثير التناسقي أيوني وليس تساهمي أو يكون ذو صفة أيونية صرفة.

3- أن الفرض الألكتروستاتيكي لسلسلة الطيف الكيميائية هي تفسيرات ضعيفة لأنه لو حظ ان الليكاندات التي تسلط أمونك مجال مثل  $(CO)$  الكربونيلات التي تقع في مقدمة السلسلة وهي غير مشحونة من حين أن التصور الألكتروستاتيكي يعطي الليكاندات المشحونة والصغيرة الحجم  $L^-$  والواقعة في نهاية السلسلة مثل  $I^-, F^-, OH^-$  كما أن  $OH^-$  يقع أدنى من  $H_2O$  المتبادل كذلك  $NH_3$  أمونك من الماء رغم أن قطبيه الأوربياً أقل من قطبيه الماء، كما أن الليكاندات المشحونة تعطي انقساماً كبيراً في المجال البلوري أي أن قيمة  $(10Dq)$  أعلى، هذه النتائج تدعونا الى الشك في الافتراض الاساسي (النقطي الساكن المشحون) بأن التأثيرات بين  $M^+$  والـ  $L^-$  هي ذات طبيعة كهربائية ساكنة صرفة (نظرية النقطة المشحونة).

4- النظرية تأخذ بنظر الاعتبار أوربيبتالات  $d$  للفلز دون الأهمقام بالأوربيبتالات الأخرى للفلز مثل  $Pz, Py, Px, S$  وكذلك أوربيبتالات  $d$  لليكاند لذلك لا تقرر حدوث التأخر الرجوعي

مقارنة بين نظريتي ال VBT و ال CFT

١- معقدات ثمانية السطوح ذات أوربيتال d- داخل inner من ال VBT تقابلها معقدات ذات البرم الداخلي (الارتدواج) في نظرية ال CFT. والمعقدات ذات d- خارج outer حسب نظرية ال VBT تقابلها معقدات ذات البرم العالي في نظرية ال CFT.

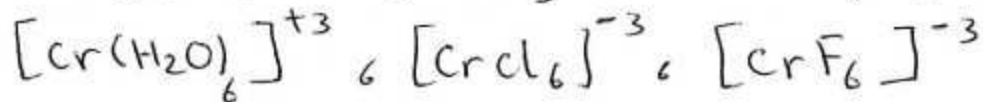
٢- أن فكرة التصعيد (promotion) أي انتقال إلكترون من أوربيتال d إلى أوربيتال أعلى طاقة.

$d \rightarrow s$  غير موجود في نظرية ال CFT

من حين يكون موجود في نظرية ال VBT

٣- التأخر بين ال M الغلز والليكاند L حسب نظرية ال VBT هو تساهمي بحيث حيث يتم منح الألكترونات من الليكاند إلى أوربيتالات d المجاورة للغلز بينما حسب نظرية ال CFT تعتبر التأخر هو أيوني بحيث (electrostatic) ولا يوجد منح الألكترونات من L إلى M.

مثال/ رتب المعقدات الآتية حسب تسلسل أروبار قيمة  $\Delta_0$  :-



ع. ١١ من ملاحظة تسلسل السلسلة الطيف الكيميائية نجد أن المجال الليكاندي يقع حسب التسلسل  $Cl^- > F^- > H_2O$  وبذلك فإن قيمة  $\Delta_0$  المعطاة في هذا المثال تتبع نفس التسلسل.

CFSE = 2(-6) + 3(+4) = 0Dq

الترتيب الأكثر ترتيباً:  $e_g^2 t_{2g}^3$

CFSE = 3(-6) + 3(+4) + 1P = -6Dq + 1P

الترتيب الأكثر ترتيباً:  $t_{2g}^4 e_g^2$

CFSE = 4(-6) + 3(+4) + 2P = -12Dq + 2P

الترتيب الأكثر ترتيباً:  $e_g^4 t_{2g}^3$

CFSE = 4(-6) + 4(+4) + 3P = -8Dq + 3P

الترتيب الأكثر ترتيباً:  $e_g^4 t_{2g}^4$

CFSE = 4(-6) + 5(+4) + 4P = -4Dq + 4P

الترتيب الأكثر ترتيباً:  $e_g^4 t_{2g}^5$

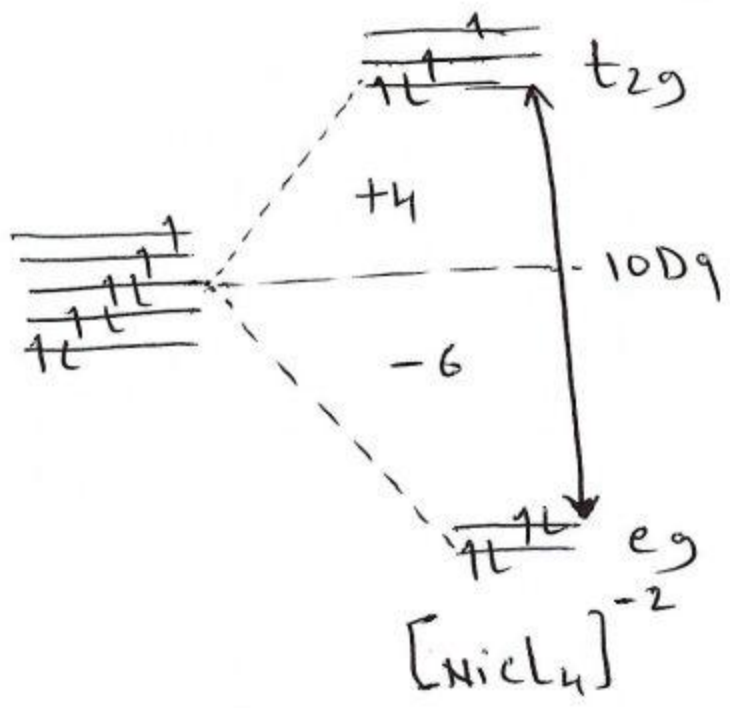
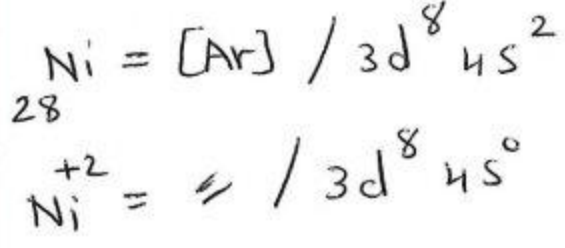
CFSE = 4(-6) + 6(+4) + 5P = 0Dq + 5P

الترتيب الأكثر ترتيباً:  $e_g^4 t_{2g}^6$



سأرسم مخطط انقسام أوربيات d من المعقد  $[NiCl_4]^{-2}$  حسب نظرية المجال البلوري CFT ثم احسب طاقة الاستقرار المجال البلوري CFSE على ان العدد الذري ل Ni = 28

نلاحظ ان  $Cl^-$  هو ليكاند أحادي السن ضعيف  
 Ni يقع ضمن السلسلة 3d الأولى  
 لذلك يكون المعقد رباعي السطوح  $Td$



الترتيب الإلكتروني :-  
 $e_g^4 t_{2g}^4$

$$CFSE = 4(-6) + 4(+4) + 3P$$

$$= -8 Dq + 3P$$

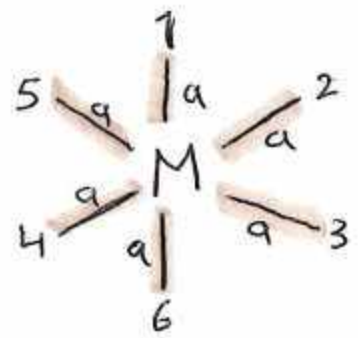
واضح ان ارسم مخططا يبين مستويات الطاقة للمعقد  $[CoCl_4]^{-}$  حسب نظرية المجال البلوري CFT واحسب مقدار CFSE لهذا المعقد على ان العدد الذري ل Co = 27

تأثيرات تيبلر أو الشكل الثماني السطوح المشوهة: distorted octahedral (Jahn-Teller effect)

يحدث هذا التأثير أو التشوه إذا تحركت الليكاندات على طول المحور Z (الموقع 661) وبأتباه الأيون الغزوي أو بعيداً عنه حيث ينتج ما يسمى بالمعقد المشوه رباعياً ويحدث مثل هذا التشوه بسبب تأثيرات جان - تيبلر Jahn-Teller effects :-

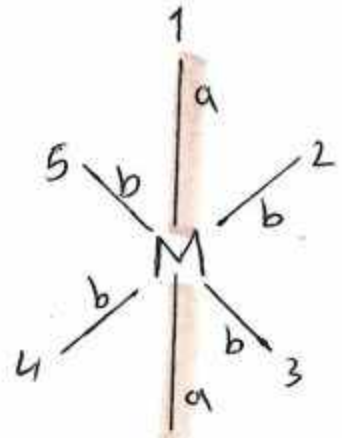
وتنص نظرية جان تيبلر على :-  
وجوب حدوث التشوه في الجزيئات اللاخطية وفي الحالة الأكثر شيوعاً المتساوية الطاقة وبذلك يذفض السطح حول الأيون المركزي ويختل توزيع الطاقة .

حيث أن الشكل الثماني السطوح المنتظم يشتمل على 6 رؤس على ثمانية مثلثات متساوية الطاقة الأصلية وذلك بسبب تساوي أطوال الأضلاع التساسقية الستة (9) وكما موضح

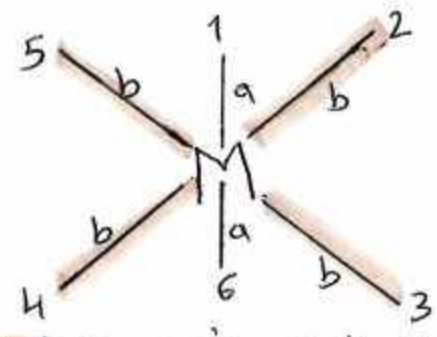


$a =$  يمثل طول الأضلاع التساسقية

أما الشكل الثماني السطوح المشوهة :- فإنه يحتوي على ثمانية مثلثات متساوية الساقين وذلك لأختلاف أطوال الأضلاع التساسقية الستة (9 و b وتمثلان : أطوال الأضلاع التساسقية)



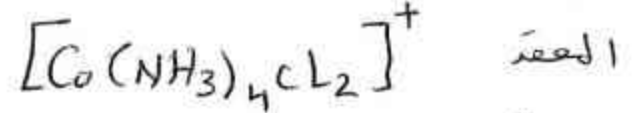
ثمانى السطوح مشوهة  $a > b$  (بلورة أكبرية)



ثمانى السطوح مشوهة  $b > a$  (بلورة مفلطحة)

يدعى الشكل الثماني السطوح المشوه بالهرم المربعي (tetragonal symmetry) أسباب حدوث التشوه -

1- عند وجود ليكاندات مختلفة في المعقد ؛ وهذا يسبب في اختلاف تأثير المجال الليكاندي ويكون التشوه قليل جداً أو قليل . مثال على ذلك



حيث أن طول الاصرة Co-Cl لا تساوي طول الاصرة Co-N وذلك لان الليكاند NH3 ذو تأثير اقوى (اي ليكاند قوي) من الليكاند Cl والذي يكون (ليكاند ضعيف) أي أن Cl يسلط مجال ضعيف لذلك يكون المعقد مشوهاً ، ونتيجة لذلك فلأن :-



2- عندما يكون الترتيب الألكتروني في المستوي (eg) أو (t2g) جزئياً الامتلاء وهذا يشمل الترتيب الألكتروني الآتية :-

(high spin) برم عاكس . . .  $d^1, d^2, d^4, d^6, d^7, d^9$  ليكاند ضعيف  
(low spin) برم واطين . . . . .  $d^4, d^5, d^7$  ليكاند قوي

أذن يرجع حدوث التشوه حسب مفهوم **جانت-تيلر** الذي يوصف على :-

\* رجوب حدوث التشوه في الجزيئات اللاخطية أي في الحالة الألكترونية المتساوية الطاقة وبذلك ينخفض التناظر حول الأيون المركزي و يدخل توزيع الطاقة .

وهذا يعني :- أن المستويين — ، — متساويين في الطاقة كذلك  $\uparrow$  ،  $\uparrow$  وكذلك المستويين  $\uparrow\downarrow$  ،  $\uparrow\downarrow$  متساويين بالطاقة لكن المستويين — ،  $\uparrow$  أو المستويين  $\uparrow$  ،  $\uparrow\downarrow$  يكونان مختلفين بالطاقة لأن الأول يكون أحدهما خالي من الألكترون والاخر يحتوي اكترون واحد وفي الثاني أحدهما يحتوي على اكترون منفرد والاخر زوج اكترون لذلك يكونان مختلفان بالطاقة .

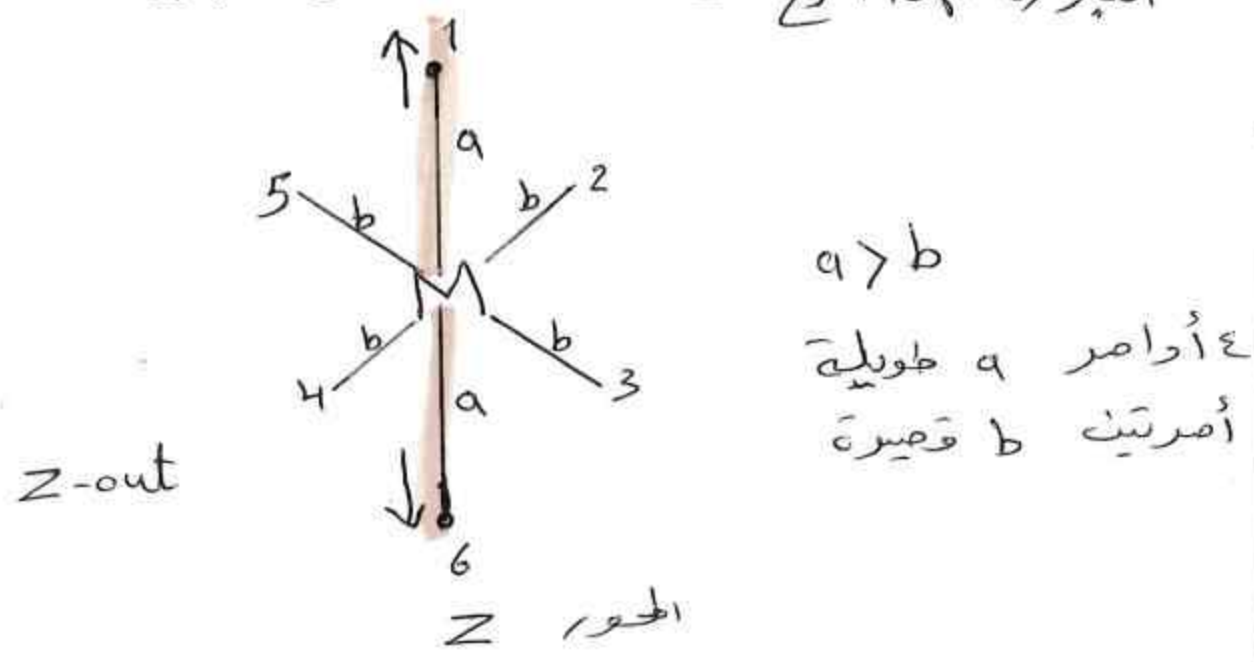
والآن يمكن أن نوضح كيف يحصل التشوه :-

عندما تتوفر الأسباب أعلاه يحصل التشوه نتيجة لحركة الليكاندات في الموقع (١) والموقع (٦) أما باتجاه الأيون المركزي (M) أربعيداً عن الأيون المركزي (M) ، وعلى هذا الأساس يكون التشوه على نوعين هما :-

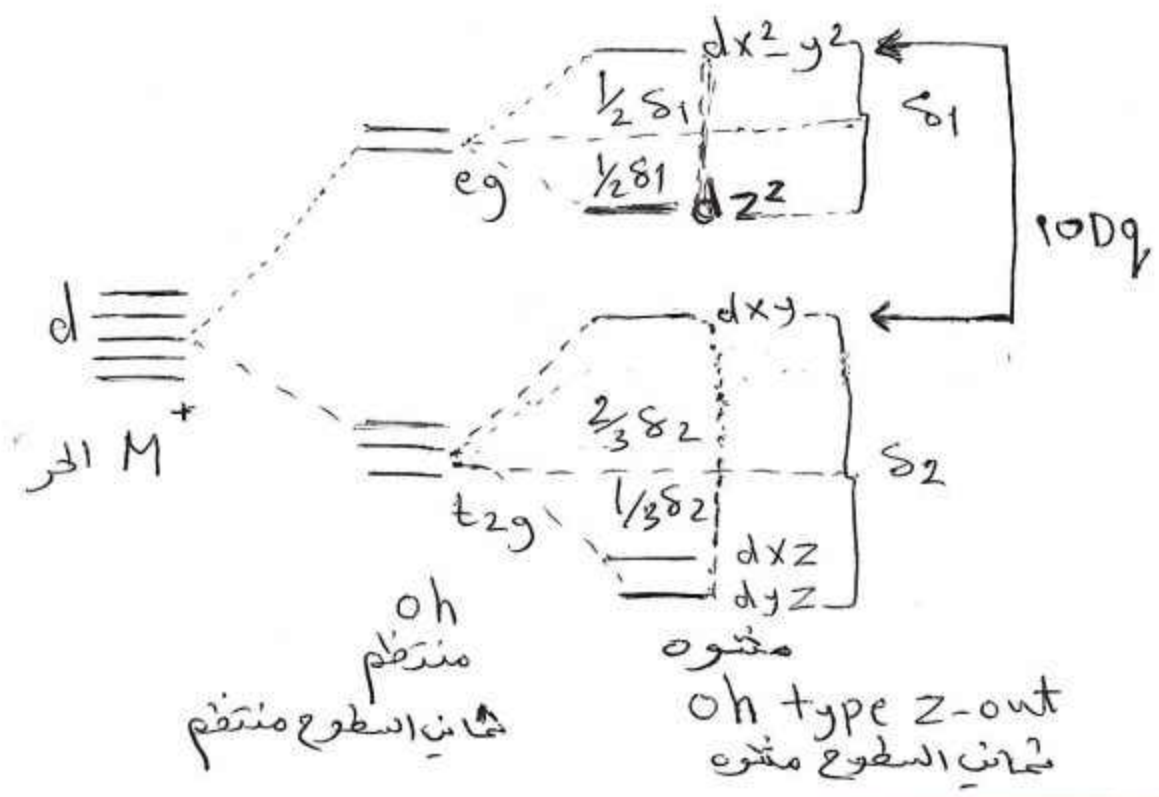
١- تشوه من نوع z-out :- وهذا يحصل نتيجة حركة الليكاندات (١،٦) بعيداً عن الأيون المركزي (M) على أصدار أو طول المحور z ونتيجة لهذا الأبعاد يتفاعل الليكاندات (١،٦) بدرجة أقل مع الأوربيبتالات التي لها مكون z وتتشكل  $d_{z^2}$  ،  $d_{xz}$  ،  $d_{yz}$  ، لذلك تكسب هذه الأوربيبتالات ثباتاً وتحتفظ طاقتها ولحفظ مركز الشغل ترتفع طاقة الأوربيبتالات  $d_{xy}$  ،  $d_{x^2-y^2}$  التي لا تحتوي z بالمقدار نفسه الذي انخفضت به الأوربيبتالات  $d_{z^2}$  ،  $d_{xz}$  ،  $d_{yz}$  وهذا يعني أن الانقسام في الأوربيبتالات  $(e_g)$  يكون أكبر نوعاً ما من الانقسام في الأوربيبتالات  $(t_{2g})$  وإن كل من الانقسامين  $\delta_1$  ،  $\delta_2$  أصغر من  $10Dq$ .

ونتيجة لحركة الليكاندات ١،٦ بعيداً عن الأيون M تطول الأضراس (M-١) ، (M-٦) وتصبح أطول من الأضراس (M-٢) ، (M-٣) ، (M-٤) ، (M-٥) ، ولذلك تدعى هذه الحالة بتشوه الاستطالة

elongated distortion حيث تكون طول الأضراس التناسقية (٩) أطول من الأضراس التناسقية (٦) وعلى هذا الأساس تكون البلورة لهذا النوع من المعقدات المشوهة أكبرية.

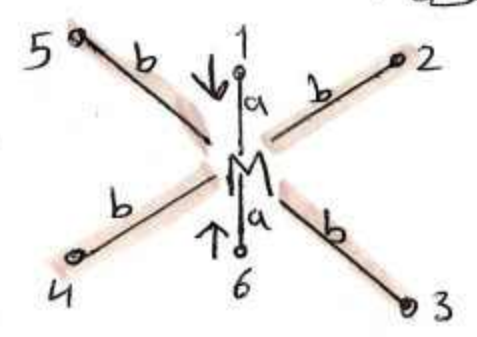


أما أوربيبتالات (d) الخمسة فيكون أنقسامها من الشكل التالي السطوح المشوه من نوع z-out وكما يلي -



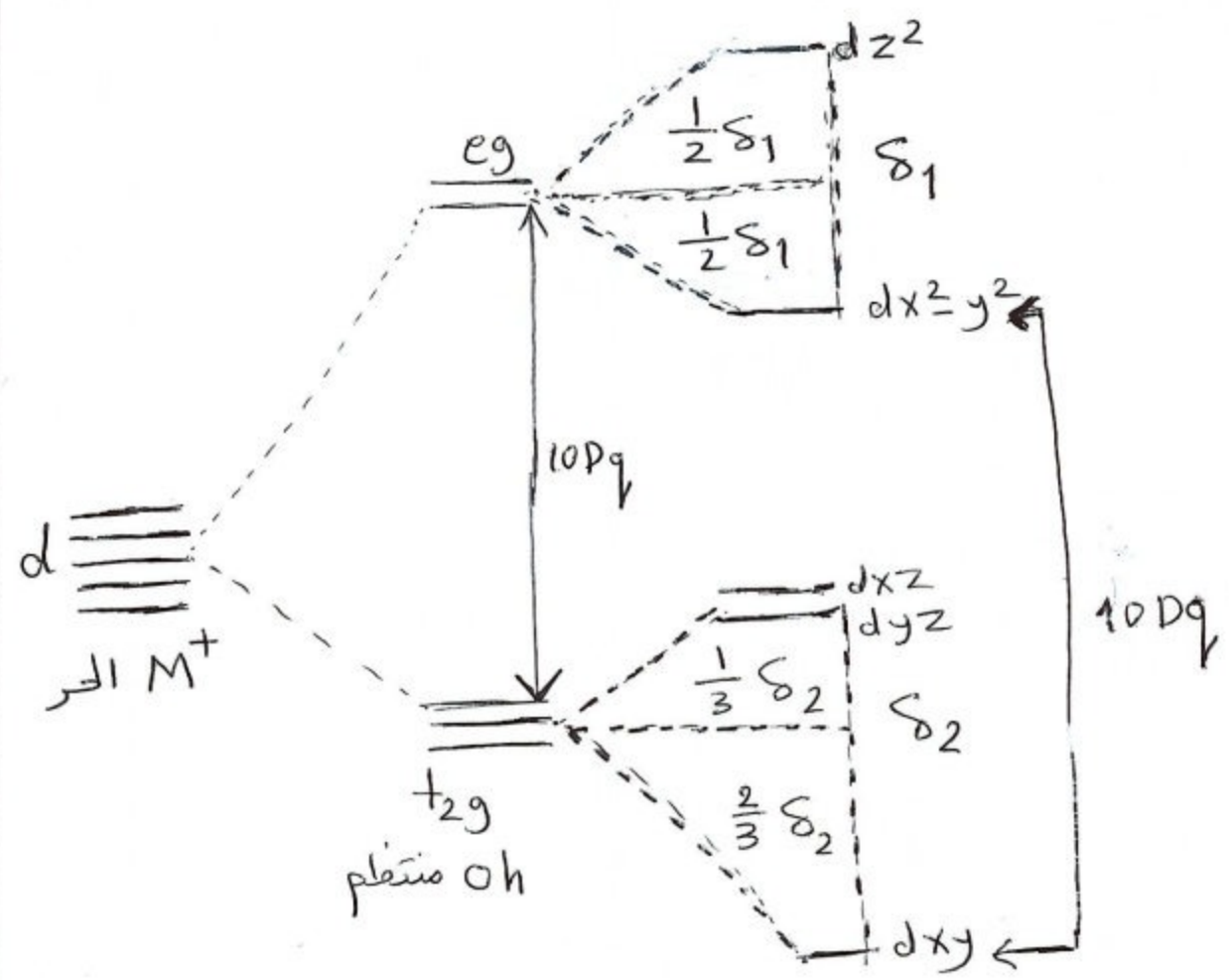
**ج - تشوه من نوع z-in**

يُحصل نتيجة لحركة الديكانتات (661) باتجاه الأيون المركزي (M)، على طول المحور z، ونتيجة لهذا الاقتراب وتكتسب الأوربيبتالات  $dx^2-y^2$  و  $dxy$  ثباتاً ولذلك تنخفض طاقتها، وحفظ مركز اللقد ترتفع طاقة الأوربيبتالات التي تحوي على z بالمقدار نفسه الذي انخفضت به الأوربيبتالات  $dx^2-y^2$  و  $dxy$ . وهذا يسبب لأن تقصر الأضلاع (M-1) و (M-6) وتصبح أقصر من الأضلاع الأربعة (M-2)، (M-3)، (M-4)، و (M-5) وتعدّل هذه الحالة بالتشوه الانضغاطي Compressed distortion وتكون طول الأضلاع التساوية (a) أقصر من طول الأضلاع التساوية (b) وبذلك تكون بلورة هذا المعقد مغلطحة.



أضلاع a قصيرة  
 و أضلاع b طويلة  
 $b > a$

الرسم يوضح :- انقسامات أوربيٲالات d من ثنائى السطوح المشوه من نوع z-in .



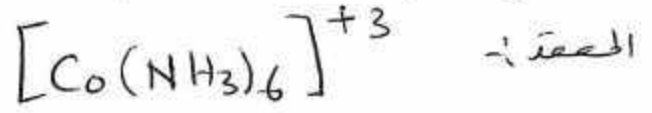
oh مشوه  
z-in  
ثنائى السطوح مشوه

وفيما يلي ترتيب لتشوه z-out و z-in وحساب CFSE لنظام اكترونى من نوع  $d^1$  .

الخواص المغناطيسية ١- Magnetic properties

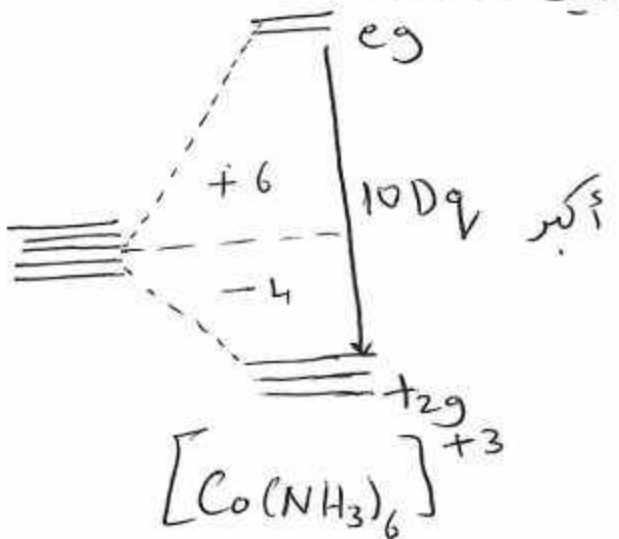
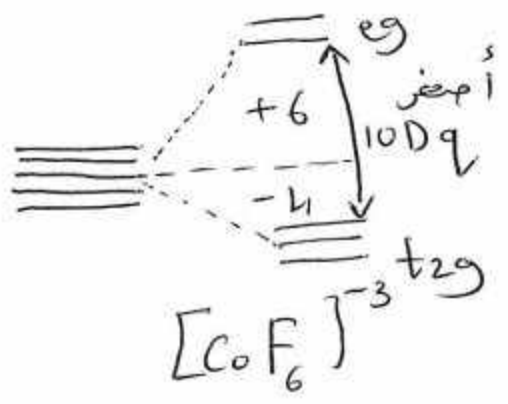
تتملك المواد خواص مغناطيسية عموماً إذا امتلكت **الكترونات منفردة** والتي **تجذب** نحو المجال المغناطيسي وتدعى هذه **المواد بارامغناطيسية** في حين **المواد التي تكون الكتروناتها مزدوجة** أي التي لا تجذب وتدعى هذه **المواد بالديامغناطيسية**.

لذلك تسمى المعقدات التي تزدهج فيها **الالكترونات** (الكترونات الايون الفلزي المركزي) ولا تجذب نحو المجال المغناطيسي بأنها **معقدات ذات اليرم الواضي** (Low spin complexes (LSC) مثال عليها:-



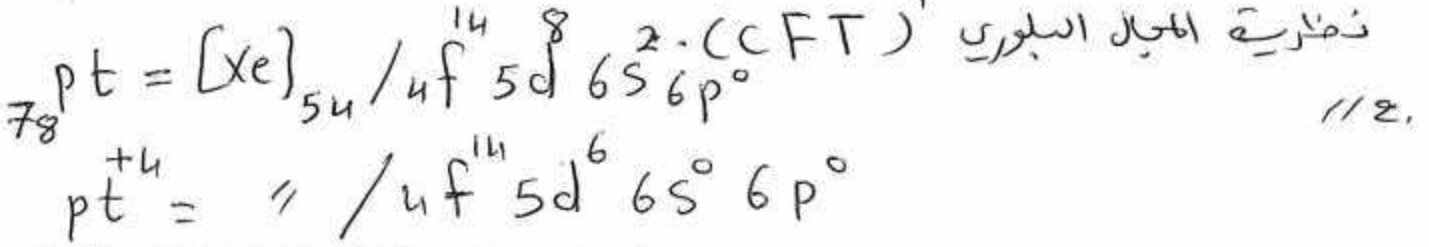
أما المعقدات التي تحتوي على **الكترونات مفردة** فتسمى **بمعقدات ذات اليرم العالي** (high spin complexes (HISC).

تكون طاقة القسام المجال البلوري  $10Dq$  أكبر من **معقدات ذات اليرم الواضي** من  $10Dq$  للمعقدات ذات اليرم العالي عندما يكون **الأيون الفلزي المركزي** بالحالتين نفسه.



تجارب حلولة ١-

سه أرسم مخطط انقسام أوربيترات (d) لمعقد  $[PtCl_6]^{-2}$  حسب



١٠ - وفقاً للتماثل الأوربييتالي سوف يكون للأيون الفلزي المركزي

تسعة أوربييتالات لكل منها تماثل مناسب لها وهي كما يلي:

- ٩١g (١) ،  $t_{1u}$  (3) ،  $e_g$  (2) ،  $t_{2g}$  (3)
- أوربييتال ثلاثة أوربييتالات أوربييتال ثلاثة أوربييتالات

أما أوربييتالات الليكاند فتشمل ستة أوربييتالات والتي لها رموز التماثل  $91g$  (١) ،  $e_g$  (2) ،  $t_{1u}$  (3) حيث يمكن أن تكون هذه الأوربييتالات ذرية أو جزيئية .

استأصير من المعقد ثمانية السطوح حسب نظرية الأوربييتال الجزيئي (MOT) .

تحتوي المعقدات التساسقية الثمانية السطوح ( $Oh$ ) على ستة أوأصرتناقية من نوع  $e_g$  فقط أي أنها لا تكون أوأصرتناقية  $t_{2g}$  .

ويتألف غلاف التكافؤ للأيون الفلزي المركزي (M) من أوربييتالات  $d$  الخمسة ( $e_g, t_{2g}$ ) وأوربييتال  $s$  ( $91g$ ) وأوربييتالات  $p$  الثلاثة ( $t_{1u}$ ) أوربييتالات الفلز هذه أما تقع ضمن السلسلة الانتقالية الأولى وهي  $3d, 4s, 4p$  .

أما الذرة الواحدة فهي تمثل (أوربييتالات الليكاند  $6L$ ) الستة المتكافئة إذ تساهم بأوربييتال ذري أرهجيئي يعقد تأصير تناسقي من نوع  $e_g$  مع الفلز  $M$  . ويعبر عن أوربييتالات الليكاند الستة بالاتحاد الخطي للأوربييتالات الذرية

(LCAO) وهي  $91g, e_g, t_{1u}$  حيث أن هذه الأوربييتالات تتداخل

مع أوربييتالات الفلز (M) وهي  $t_{2g}, e_g, t_{1u}, 91g$  بطريقة (LCAO) مع الأوربييتالات التي تمتلك نفس التناظر (التماثل) لكل من الفلز والليكاند  $M$  و  $L$  لتعطي أوربييتال جزيئي تأصيري وأوربييتال جزيئي تفضي استأصير .

- حيث يتحد أوربييتال  $L$  ( $91g$ ) مع أوربييتال  $L$  ( $M$ ) ذو التماثل نفسه أي  $91g$  أيضاً لتكوين الأوربييتال الجزيئي استأصيري من نوع  $e_g$  ذو التماثل  $91g$  وأوربييتال جزيئي



فَقِيضَةُ التَّأَمَّرِ مِنْ نَوْعِ \* $\psi$  هِيَ ذُو التَّمَائِلِ \* $A_1$ .

- يَتَّحِدُ كَمَا أُورْبِيْتَالِ مِنْ نَوْعِ  $P$  لِلأَيُونِ الْفَلْزِيِّ (ثَلَاثَةُ أُورْبِيْتَالَاتٍ  $P_x, P_y, P_z$  لَهَا التَّمَائِلُ  $t_{1u}$ ) مَعَ مَجْمُوعَةِ أُورْبِيْتَالَاتِ  $(L)$  الَّتِي لَهَا التَّمَائِلُ  $t_{1u}$  نَفْسَهُ أَيْضًا لِتَكُونِ ثَلَاثَةَ أُورْبِيْتَالَاتٍ جُزِيئِيَّةٍ مِنْ نَوْعِ  $\psi$  ذَاكَ التَّمَائِلِ  $T_{1u}$  وَثَلَاثَةَ أُورْبِيْتَالَاتٍ جُزِيئِيَّةٍ نَقِيضَةٍ التَّأَمَّرِ مِنْ نَوْعِ \* $\psi$  ذُو التَّمَائِلِ \* $T_{1u}$ .

- كَذَلِكَ يَتَّحِدُ الْأُورْبِيْتَالَاتِ  $d_{z^2}$  وَ  $d_{x^2-y^2}$  وَ  $d_{xy}$  لِلأَيُونِ الْفَلْزِيِّ اللَّذَاتِ لَهَا التَّمَائِلُ  $e_g$  مَجْمُوعَةِ اللَّيْكَانْدِ (بِ) لِتَكُونِ أُورْبِيْتَالِيَّاتٍ جُزِيئِيَّةً تَرَابِطِيَّةً مِنْ نَوْعِ  $\psi$  ذُو التَّمَائِلِ  $E_g$  وَأُورْبِيْتَالِيَّاتٍ جُزِيئِيَّةً نَقِيضَةً التَّرَابُطِ مِنْ نَوْعِ \* $\psi$  ذُو التَّمَائِلِ \* $E_g$ .

- لَيْسَ لِأُورْبِيْتَالَاتِ الْفَلْزِ  $d_{xz}, d_{xy}, d_{yz}$  ذَاتِ التَّمَائِلِ  $t_{2g}$  مَحْصَلَةٌ تَدَاخُلٍ مَعَ أُورْبِيْتَالَاتِ اللَّيْكَانْدِ بِسَبَبِ عَدَمِ دُمُورِ مَا يَمِثِلُهُ فِي مَجْمُوعَةِ  $(L)$  أَي لَاقْتِقَارِهِ لِلتَّنَاقُظِ أَرْتَمَائِلِ  $t_{2g}$  لِلْيَكَاذِ لِذَلِكَ نَأْنِ الْأُورْبِيْتَالَاتِ الثَّلَاثَةَ لِدِ  $(M)$  تُعْطَى أُورْبِيْتَالَاتٍ جُزِيئِيَّةً غَيْرَ تَأَمَّرِيَّةٍ - non-bonding Molecular orbitals

- وَيُمْكِنُ أَعْتِبَارُ أَنَّ التَّدَاخُلَ أَوْ (الِاتِّحَادَ) الَّذِي يَصْطَرِحُ فِي الْأُورْبِيْتَالَاتِ الَّتِي لَهَا التَّمَائِلُ نَفْسَهُ نَاتِجٌ عَنِ اتِّحَادِيَّةِ:  
١- اتِّحَادِ أُورْبِيْتَالَاتِ  $M$  وَ  $L$  الْمُتَمَائِلَةِ بِأَعْلَى تَدَاخُلٍ مُوجِبٍ لِتَعْطِيِ أُورْبِيْتَالَاتٍ جُزِيئِيَّةٍ تَأَمَّرِيَّةٍ (تَرَابِطِيَّةٍ) مِنْ نَوْعِ  $\psi$

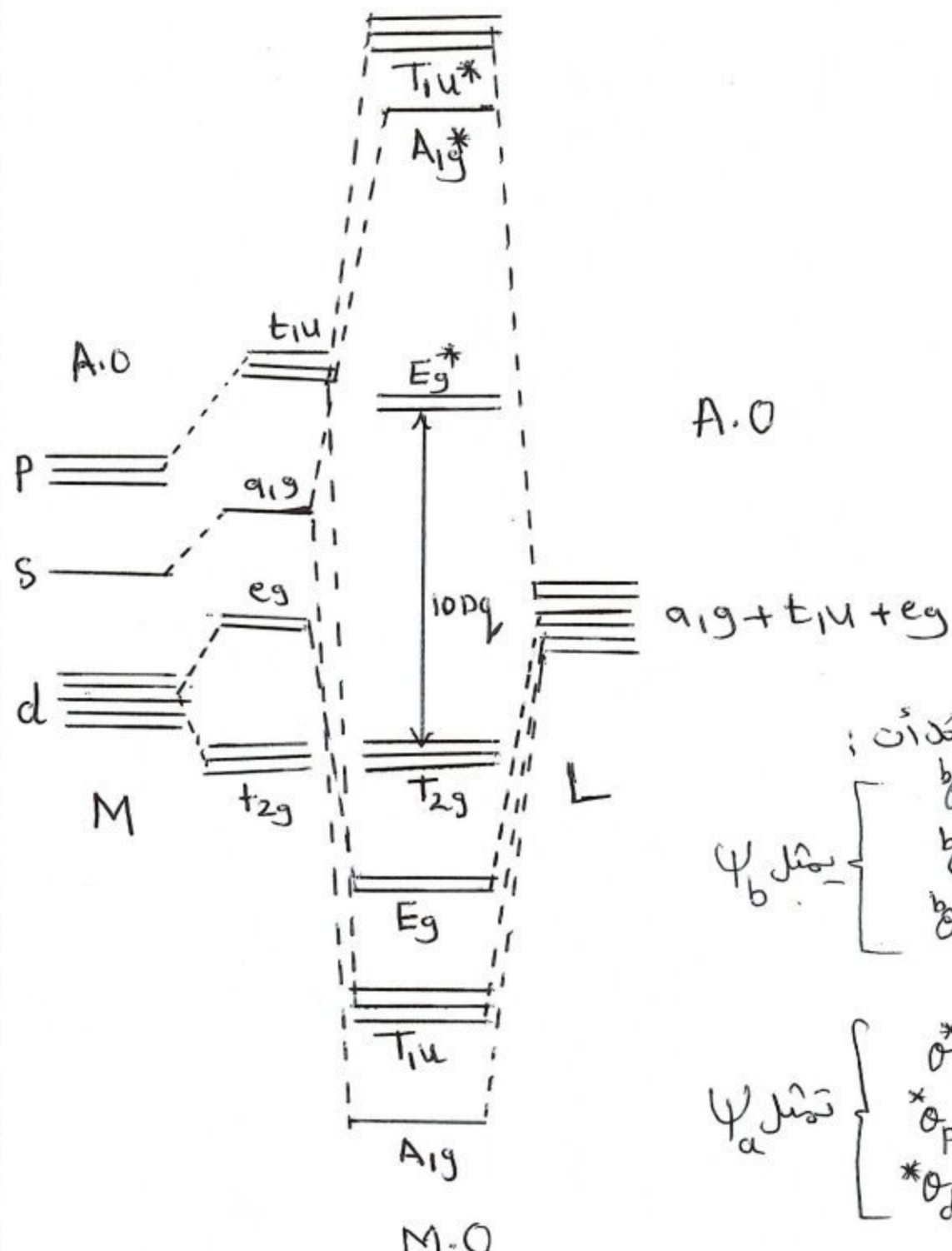
أَوْ  $\psi_b$   
ب- اتِّحَادِ أُورْبِيْتَالَاتِ  $M$  وَ  $L$  الْمُتَمَائِلَةِ بِأَعْلَى تَدَاخُلٍ سَالِبٍ لِتَعْطِيِ أُورْبِيْتَالَاتٍ جُزِيئِيَّةٍ نَقِيضَةٍ لِتَأَمَّرِ (لِتَرَابُطِ)  $\psi$

نَوْعِ \* $\psi_a$  وَ  $\psi_b$ .  
وَيُبَيِّنُ الشَّكْلَ الْآتِيَّ (ص ١٣) مَخْطُوطَ مَسْتَوِيَّاتِ الطَّاقَةِ حَسَبِ نُظْمِيَّةِ الْأُورْبِيْتَالِ الْجُزِيئِيِّ ( $M \text{ or } T$ ) لِصَقْدِ ثَمَانِيِ السُّطُوحِ النَّاتِجِ عَنِ أَعْتِبَارِ جَمِيعِ التَّدَاخُلَاتِ بَيْنَ  $M$  وَ  $L$  هِيَ مِنْ نَوْعِ سَكَمَالِ التَّنَاسُفِيَّةِ

ويلاحظ من الشكل :-

- أن الأوربيبتالات الجزيئية (أوربيبتالات المعدن)  $T_{1u}$  ،  $A_{1g}$  هي أوطاء الأوربيبتالات الجزيئية طاقة.
- وأن الأوربيبتالات الجزيئية (أوربيبتالات المعدن) المضادة للتأخر  $A_{1g}^*$  و  $T_{1u}^*$  هي الأعلى طاقة.
- كما أن الأوربيبتالات الجزيئية  $E_g$  ، و  $E_g^*$  للمعدن هي ناتجة عن تداخل أوربيبتالات  $e_g$  لـ  $M$  و  $a_{1g}$  و  $e_g$  لـ  $L$  لذا فإنها تزداد عن مركز المعدن قليلاً لتداخلها الضعيف.
- أما أوربيبتالات  $t_{2g}$  لـ  $M$  والمناسبة لتكون تأخر  $T_{2g}$  دون سكا  $t_{2g}$  فلا يتغير طاقتها لأن الـ  $L$  لا يمتلك أوربيبتالات  $t_{2g}$  لتكون تأخر  $T_{2g}$  لذلك تبقى طاقة  $t_{2g}$  كما هي دون تغير وتعتبر أوربيبتالات  $T_{2g}$  للمعدن لا تأخرية  $\sqrt{10} Dq$  (تداخل = صفر)
- بصورة عامة من المخطط من هذا النوع :-  
 إذا كان الأوربيبتال الجزيئي أقرب طاقة أي أحد الأوربيبتالات الذرية المكونة له أكثر من الأوربيبتال الثاني فإنه يمتلك صفات الأوربيبتال الذري الأول أكثر من صفات الأوربيبتال الذري الثاني وعلى هذا الأساس (الشكل ٣) تمتلك الأوربيبتالات الجزيئية من التأخرية الستة للمعدن هي  $A_{1g}$  ،  $T_{1u}$  و  $E_g$  صفات أوربيبتالات  $L$  أكثر من صفات أوربيبتالات  $M$  ولهذا تكون الألكترونات التي تشغل هذه الأوربيبتالات الستة هي إلكترونات  $L$  ( $12e^-$ ) من حين تمتلك الألكترونات التي تشغل  $A_{1g}^*$  ،  $T_{1u}^*$  ، و  $E_g^*$  صفات  $M$  - أما إلكترونات  $T_{2g}$  فإنها إلكترونات بقية من حالة عدم امتلاك الـ  $L$  (أوربيبتالات من نوع  $T_{2g}$  وهي  $T_{2g}$ ).
- عند توزيع الألكترونات في الأوربيبتالات الجزيئية يجب الأخذ بنظر الاعتبار المجال الضعيف أم المجال القوي.

M.O  
oh complex  
معدن ثنائي السطوح



للاضمان الشدات ;  
 $\psi_b$  يمثل  $\left\{ \begin{array}{l} a_{1g} \\ t_{1u} \\ e_g \end{array} \right.$

وأن  
 $\psi_a$  تمثل  $\left\{ \begin{array}{l} a_{1g}^* \\ t_{1u}^* \\ e_g^* \end{array} \right.$

حفظ مستويات الطاقة (للتأخر من فقط)  
 لمعدن ثنائي السطوح حسب نظرية المدارات الجزيئية MOT.

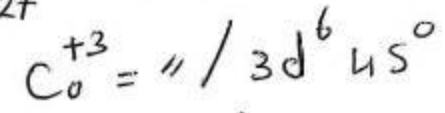
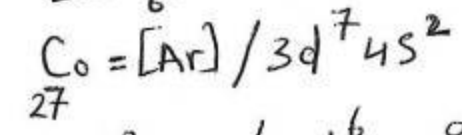
مثال :-

رسم الخط

مستويات الطاقة حسب

نظرية الاوربييتال الجزيئي

(MOT) للمعدن  $[CoF_6]^{-3}$

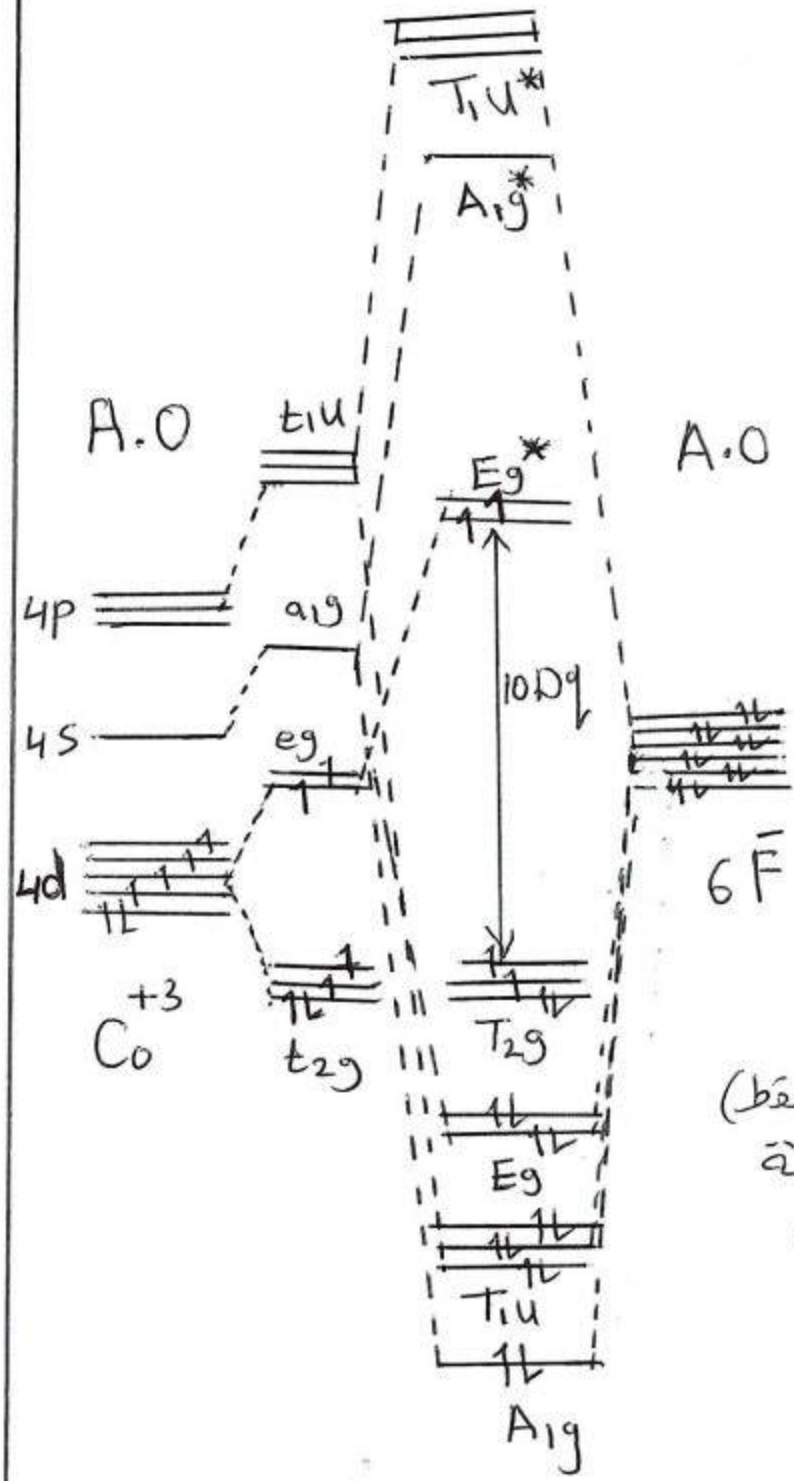


$6\bar{F} = 6 \times 2e = 12e$  ليكند ضعيف

تجيب المعدن  $sp^3d^2$

ثمانى السطوح oh

M.O  
المعدن oh ثمانى السطوح



$a_{1g} + t_{1u} + e_g$

$6\bar{F}$

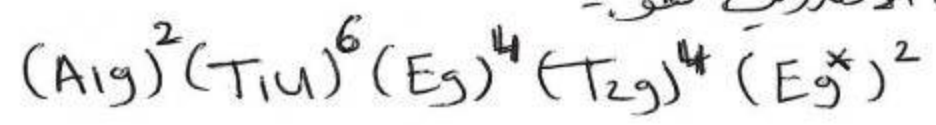
خطوط مستويات الطاقة (تأهول نقط)

لمعدن ثمانى السطوح حسب نظرية

الأوربييتال الجزيئي MOT

للمعدن  $[CoF_6]^{-3}$

الترتيب الاكتر من هو :-



المعقد هو Oh ثنائي السطوح

أرسم مخطط مستويات الطاقة حسب نظرية

الأوربيتيال الجزيئي (MOT)

للمعقد  $[Co(NH_3)_6]^{+3}$

$Co = [Ar] 3d^7 4s^2$  // ع.

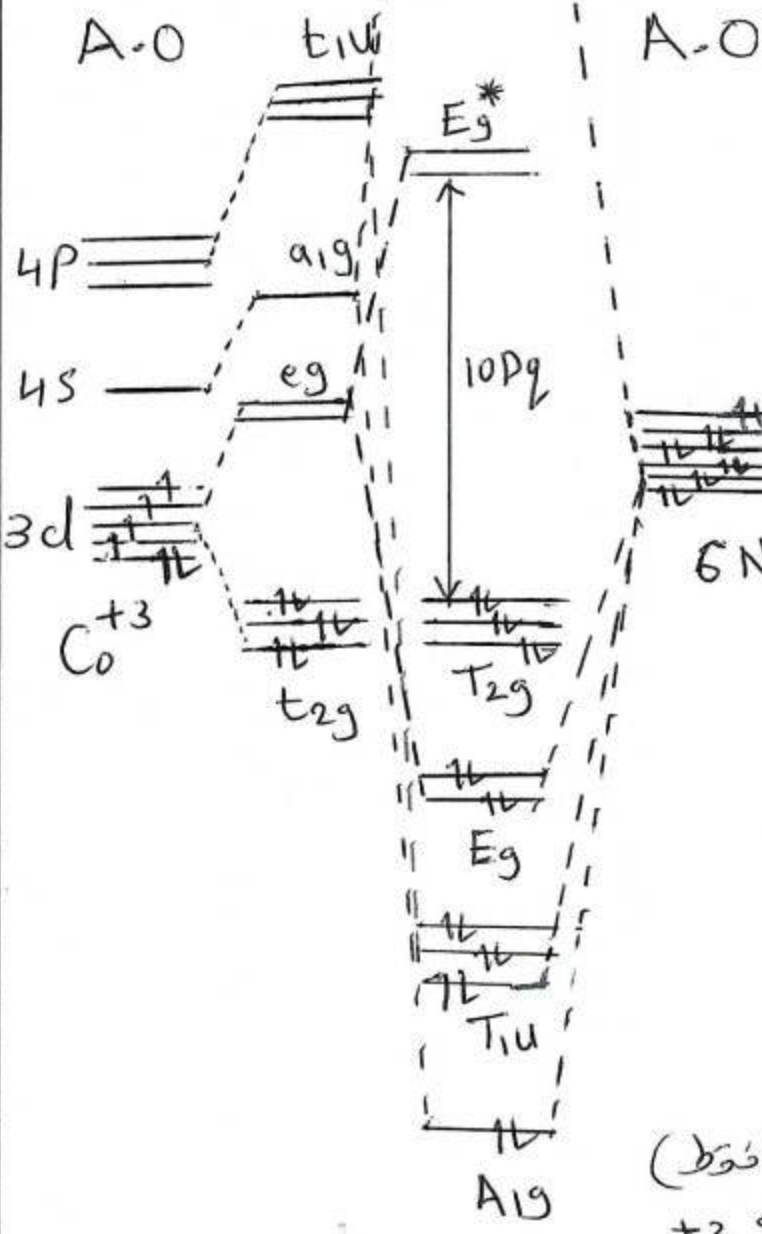
$Co^{+3} = [Ar] 3d^6 4s^0$

$6:NH_3 = 6 \times 2e = 12e$

$NH_3$  ليكاند تربي (صانخط)

المعقد ثنائي السطوح Oh

التلحين  $d^2 sp^3$



$a_{1g} + t_{1u} + e_g$

$6NH_3$

مخطط مستويات الطاقة (تأثير فوط)

لمعقد ثنائي السطوح حسب نظرية  $+3$

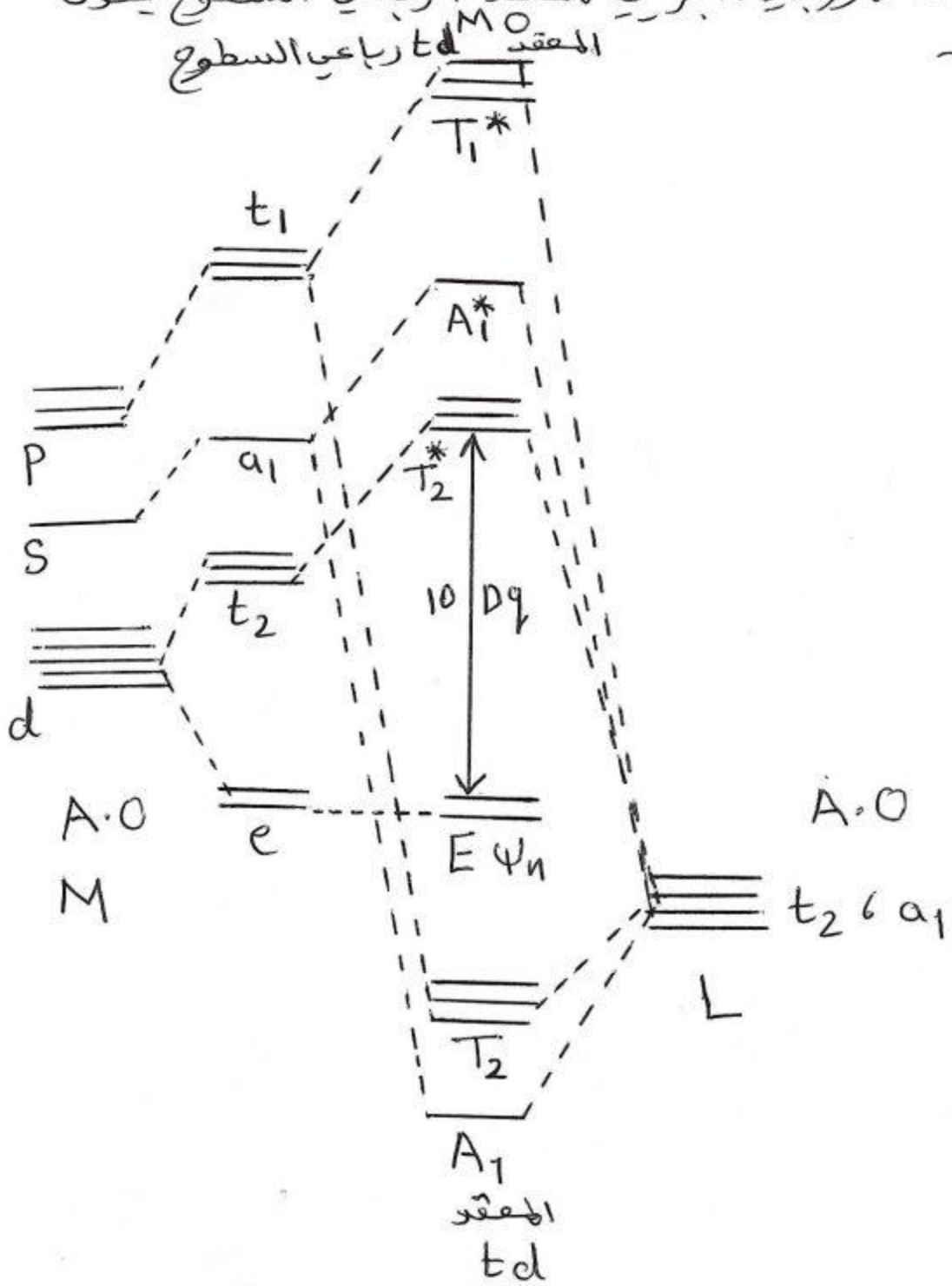
الأوربيتيال الجزيئي (MOT) للمعقد  $[Co(NH_3)_6]$

الترتيب الإلكتروني للمعقد هو

$$(A_{1g})^2 (T_{1u})^6 (E_g)^4 (T_{2g})^6$$

شرح انتاج من المعقدات الرباعية السطوح حسب مخطط ذفوية  
الأوربيديتال الجزئيين (MO).

أن مخطط مستويات الطاقة للأوربيديتالات الجزئية والتي تتأثر أوربيديتالات  
d على الغاز مشابه لما تم الحصول عليه حسب نظرية المجال البلوري (CFT)  
وعليه فإن مخطط الأوربيديتال الجزئيين للمعقد الرباعي السطوح يكون  
بالشكل الآتي :-



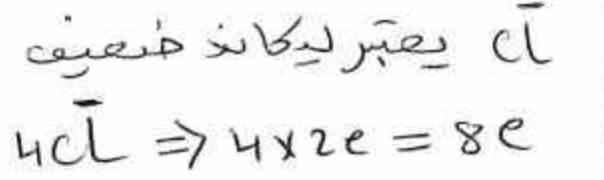
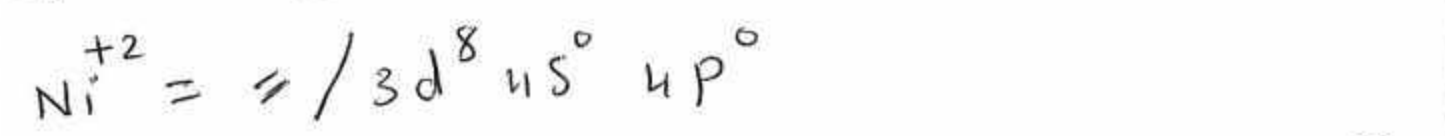
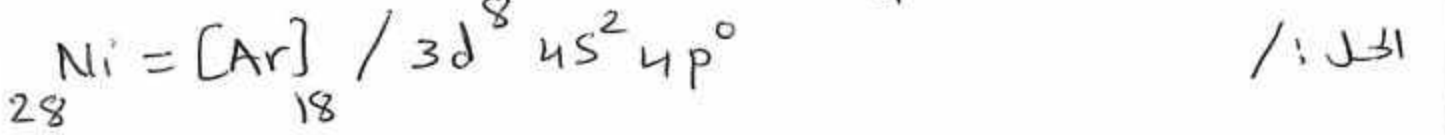
مخطط الأوربيديتال الجزئيين للمعقد رباعي السطوح (تأثير فقط)

إن الأوربييتال الوحيد الذي يستخدم للتأخر فقط من أوربييتالات  
 الفلز هو أوربييتال s (a<sub>1</sub>) أما أوربييتالات t<sub>2</sub> (dyz, dxz, dxy)  
 وكذلك t<sub>1</sub> (p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub>, p<sub>z</sub>) فإنها تستعمل للتأخر (مع سكما)  
 و (π باي)، أما أوربييتالات d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> ، d<sub>z<sup>2</sup></sub> وهي (e) فإنها  
 تستعمل للتأخر π فقط .

ونلاحظ من الشكل السابق (هنا) إن أوربييتالات الجزيئية ذات  
 الطاقة الأوطأ هي أوربييتالات a<sub>1</sub> ، t<sub>2</sub> وهذه تتسع إلى (4)  
 أزواج من الألكترونات التي تهيأ الليكانات الأربعة .  
 ويلاحظ أيضاً إن أوربييتالي E (d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> ، d<sub>z<sup>2</sup></sub>) هي غير أصريين  
 وأوربييتالات t<sub>2</sub>\* المشتقة من أوربييتالات dxy ، dxz ، dyz  
 هي أوربييتالات مضادة للتأخر .

\* يتم وضع إلكترونات d للفلز لهذا المخطط لمعدلات الرباعية السطوع  
 في أوربييتالات E و t<sub>2</sub>\* وفروق الطاقة بين هذين  
 الأوربييتالين يكون قليل ولهذا السبب يلاحظ ترتيب البرم  
 العالي فقط في المعدلات رباعية السطوع t<sub>2</sub>d

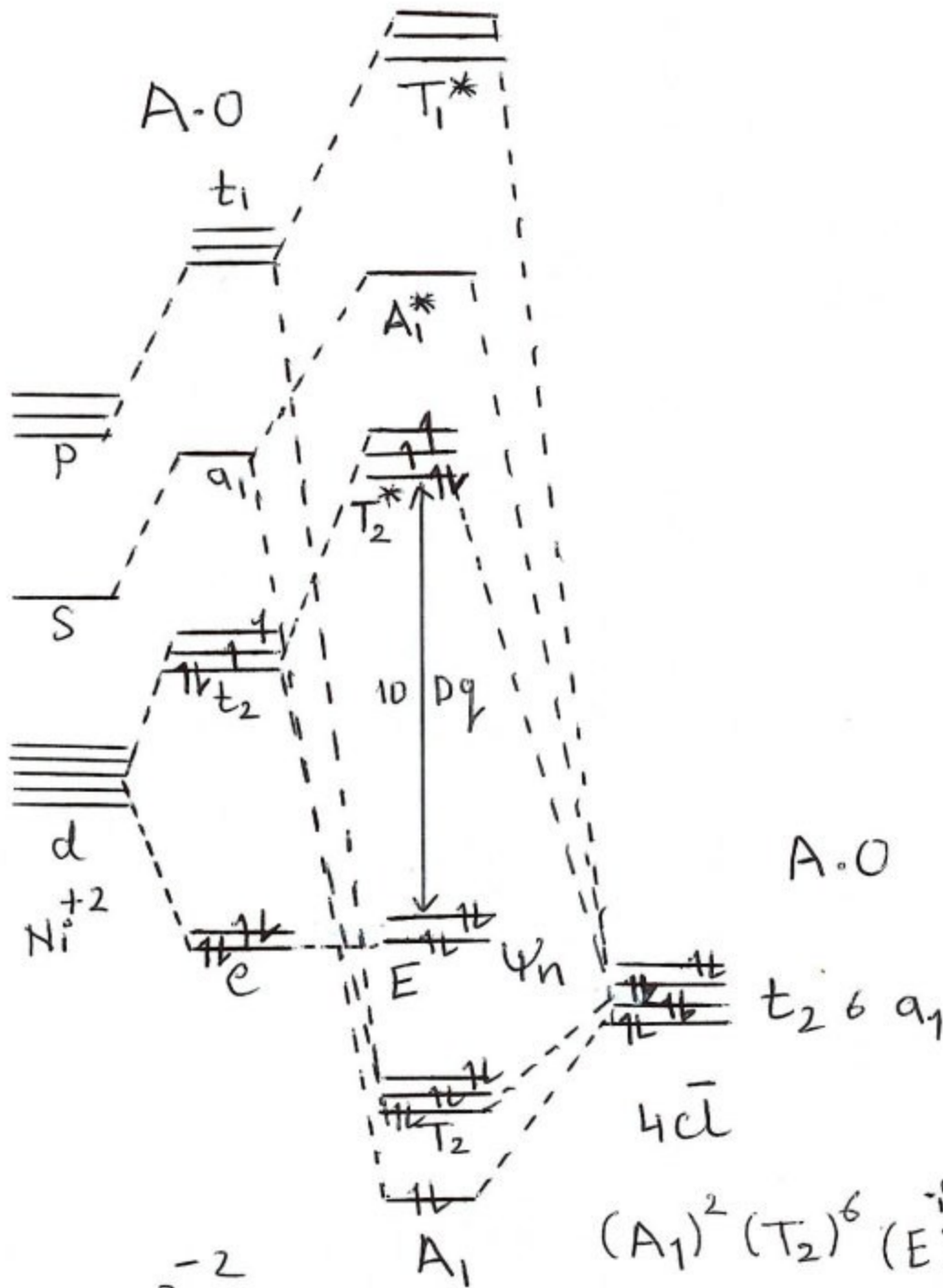
١٤ / أرسم مخطط مستويات الطاقة حسب نظرية الأوربييتال الجزيئي  
 (MOT) للمعدن [NiCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> علماً أن العدد الذري لـ Ni = 28



المعدن هو رباعي السطوع (Td)

MO

للمعقد الرباعي السطوح  $T_d$



A.O

الترتيب الألكتروني:  $(A_1)^2 (T_2)^6 (E)^4 (T_2^*)^4$

$[NiCl_4]^{-2}$

مخطط الأوربيتال الجزيئي للمعقد رباعي السطوح  
(تأخر  $\sigma$  سكما فقط)



أرسم مخطط مستويات الطاقة حسب نظرية الأوربييتال الجزيئي  
 (MOT) للمعدن  $[FeCl_4]^-$  علماً أن العدد الذري لـ  $Fe = 26$

MO للمعدن  $t_2$

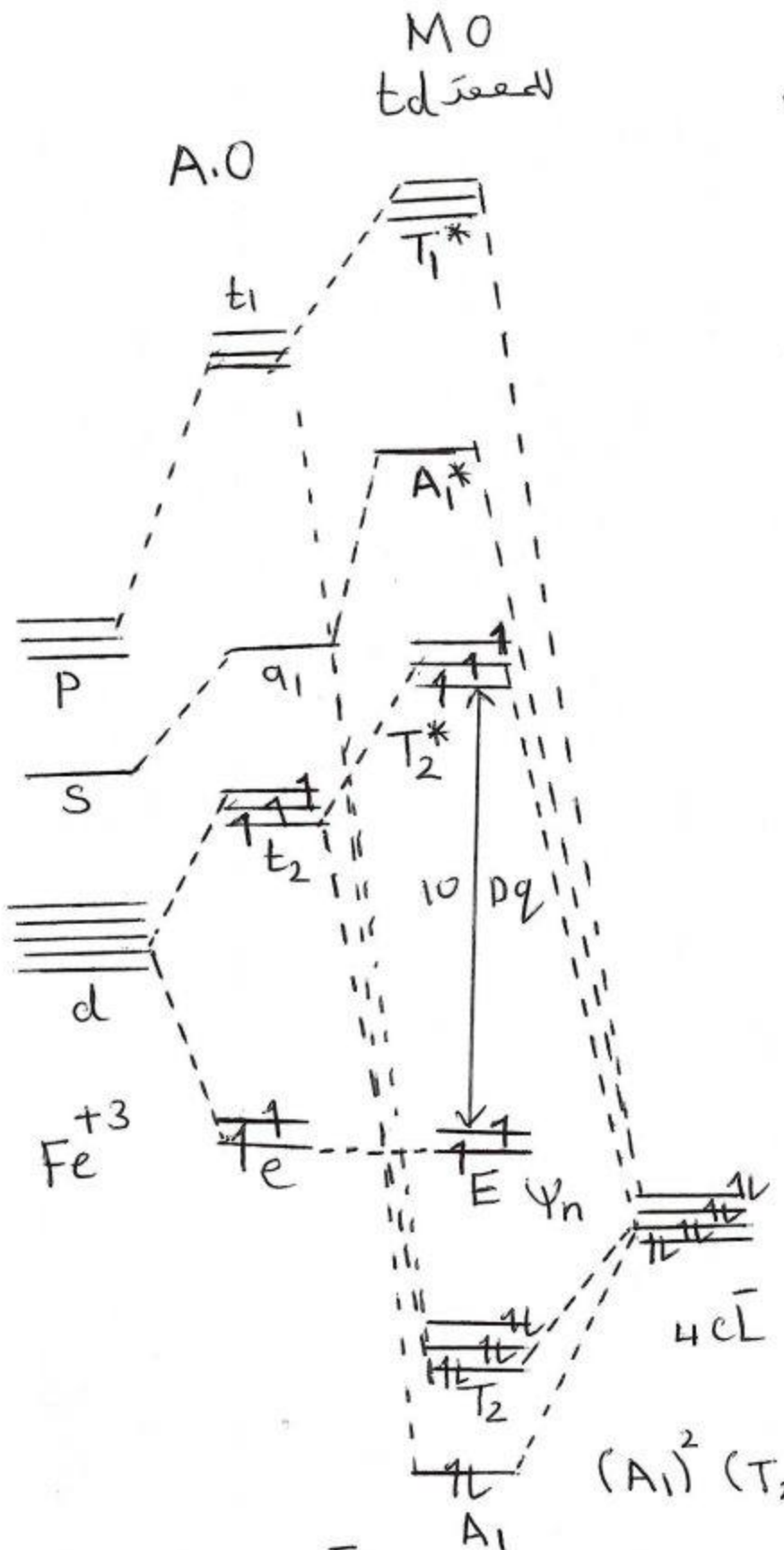
$Fe = [Ar] / 3d^6 4s^2$

$Fe^{+3} = // / 3d^5 4s^0$

Cl يعتبر ليكاند ضعيف

$4Cl = 4 \times 2e = 8e$

المعدن رباعي السطوح  $t_2$



A.O

$t_2 < a_1$

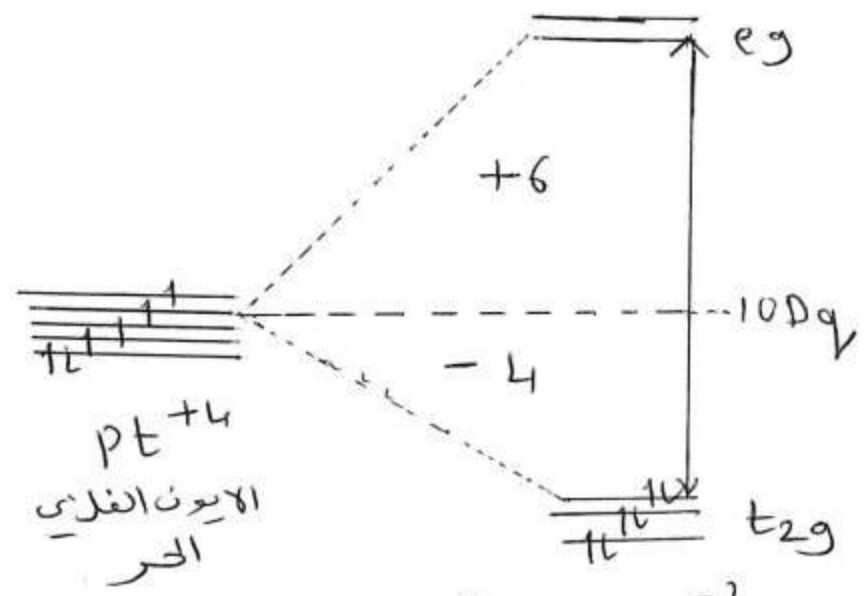
$4Cl$

الترتيب الإلكتروني:

$(A_1)^2 (T_2)^6 (E)^2 (T_2^*)^3$

مخطط الأوربييتال الجزيئي للمعدن رباعي السطوح  $[FeCl_4]^-$   
 (تأمر فقط)

Cl هو ليكاند ضعيف ، أما ال Pt فيقع ضمن السلسلة الانتقالية الثالثة 5d وفيها تنضغط الالكترونات أي يصبح فيها ليكاند ال Cl ليكاند ضاغط ويكون المعقد ذو بدم low spin .  
 وتنجين الايون الغازي المركزي هيب .  
 هو ثنائي السطوح octahedral (oh) والعشك الهندسي  $d^2sp^3$  .



CFSE =  $-4(6)Dq + 6(0) + 3P$   
 $= -24Dq + 3P$

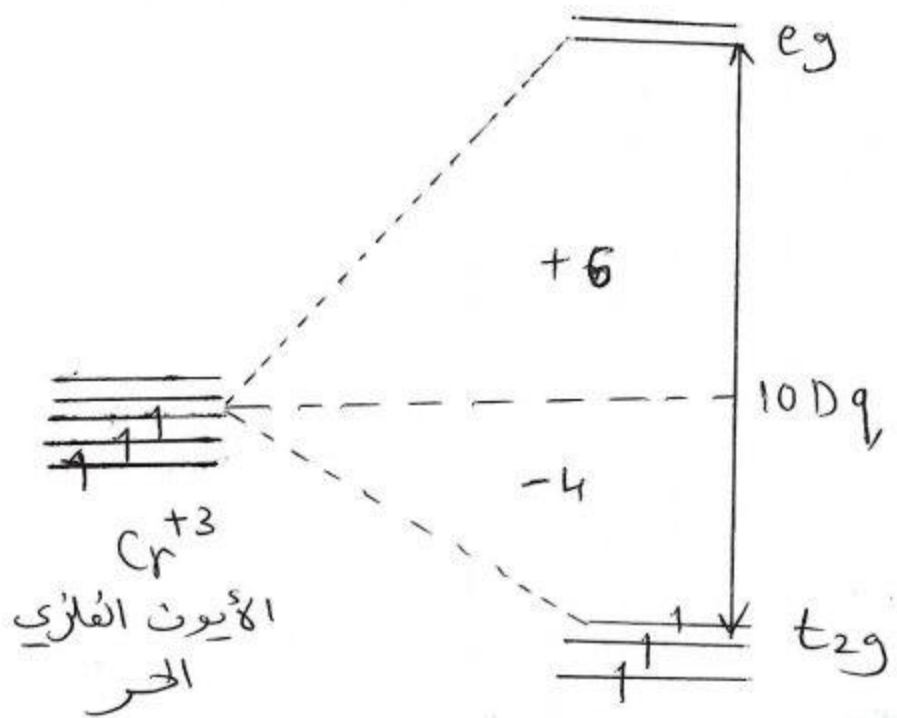
الترتيب الالكتروني:  $t_{2g}^6 e_g^0$

أرسم مستويات الطاقة للمعقد  $Na_3[Cr(CO)_3]$  بتظرية المجال البلوري (CFT).

ع // الليكاند CO الأوكزالات هو ليكاند ضعيف ثنائي السن bidentate Cr فلز الكروميوم يقع ضمن السلسلة الانتقالية الأولى 3d لذلك تبقى الالكترونات في المعقد منفردة وبذلك يكون المعقد ذو بدم هاي high spin وتنجينه  $d^2sp^3$  والعشك الهندسي للمعقد هو ثنائي السطوح .

ملاحظة ١- حسب نظرية الأوربييتال الجزيئي (MOT) يمكننا  
الحصول على الشكل الرباعي السطوح ( $td$ ) وذلك عندما يكون  
عدد التناسق  $= 4$  وكذلك  $L$  يكون ليكاند خفيف  
وأن الترتيب الإلكتروني للنزهر  $M = d^5 - d^{10}$   
وكذلك عندما يكون  $L$  ليكاند قوي وأن  $M$  له  
تكون مساوية أي  $d^9$  و  $d^{10}$ .

\* يلاحظ من المخطط في  $A_1$  أن  $T_2$  يمثل تأخر  $\sigma$   
سكما في حين  $T_2^*$  و  $A_1^*$  و  $T_1^*$  تمثل  $\sigma^*$ .



$$CFSE = -4(3)Dq + 6(0)$$

$$= -12Dq$$

$t_{2g}^3 e_g^0$

الترتيب الأكثر ترتيباً :-

ج- نظرية الأوربييتال الجزيئية (MOT) Molecular orbital theory

تأخذ هذه النظرية بظنر الاعتبار الصفة الأيونية والصفة التساهمية للأصدة التناسقية بين الأيون الفلزي المركزي (M) والليكانات (L) لذلك فنظرية (MOT) تفسر التأصير التناسقي بين الفلز والليكاند وكما يلي :-

- 1- يحصل التأصير بين ال (M) وال (L) نتيجة التداخل ما بين أوربييتالات الأيون الفلزي (M) وأوربييتالات الليكاند (L) وذلك لتكوين أوربييتالات هجينة أكبر حجماً حيث يمكن للألكترونات

الحركة فيها بحرية أكثر. أن الأوربيبتالات الجزيئية المذكورة متشابهة  
أي الأوربيبتالات الذرية للذرات.

وإذا تتكون الأوربيبتالات الجزيئية بطريقة الاتحاد الخطي للأوربيبتالات  
الذرية (Linear Combination of Atomic Orbitals) (LCAO) وفيها يحصر عملية جمع و طرح للأجزاء المتداخلة من الأوربيبتالات  
الذرية.

٢- تتداخل الأوربيبتالات الذرية للذرات (M) والأوربيبتالات الذرية أو  
الهجينة للذرات (L) حيث يتكون ثلاثة أنواع من الأوربيبتالات  
الجزيئية :-

١- أوربيبتال جزيئي ترابطي (تأصري)  $\psi_b$  bonding

bonding Molecular orbital (b.M.O)

ويشمل تأصير من  $\sigma$  و  $\pi$ .

وهذا النوع من الأوربيبتالات ينتج عن عملية جمع الأوربيبتالين الذريين  
لذلك فإن الأوربيبتال الجزيئي الترابطي ( $\psi_b$ ) يتقطن المكان المحفور  
بين نواتي الذرتين وتكون طاقته أوطأ من طاقة الأوربيبتالين  
الذريين اللذين تكون ذرية جمعهما الأوربيبتال الجزيئي الترابطي

من نوع  $\psi_b$ .

٢- أوربيبتال جزيئي مضاد للترابط (مضاد للتأصير)  $\psi_a$

anti bonding Molecular orbital (a.B.M.O)

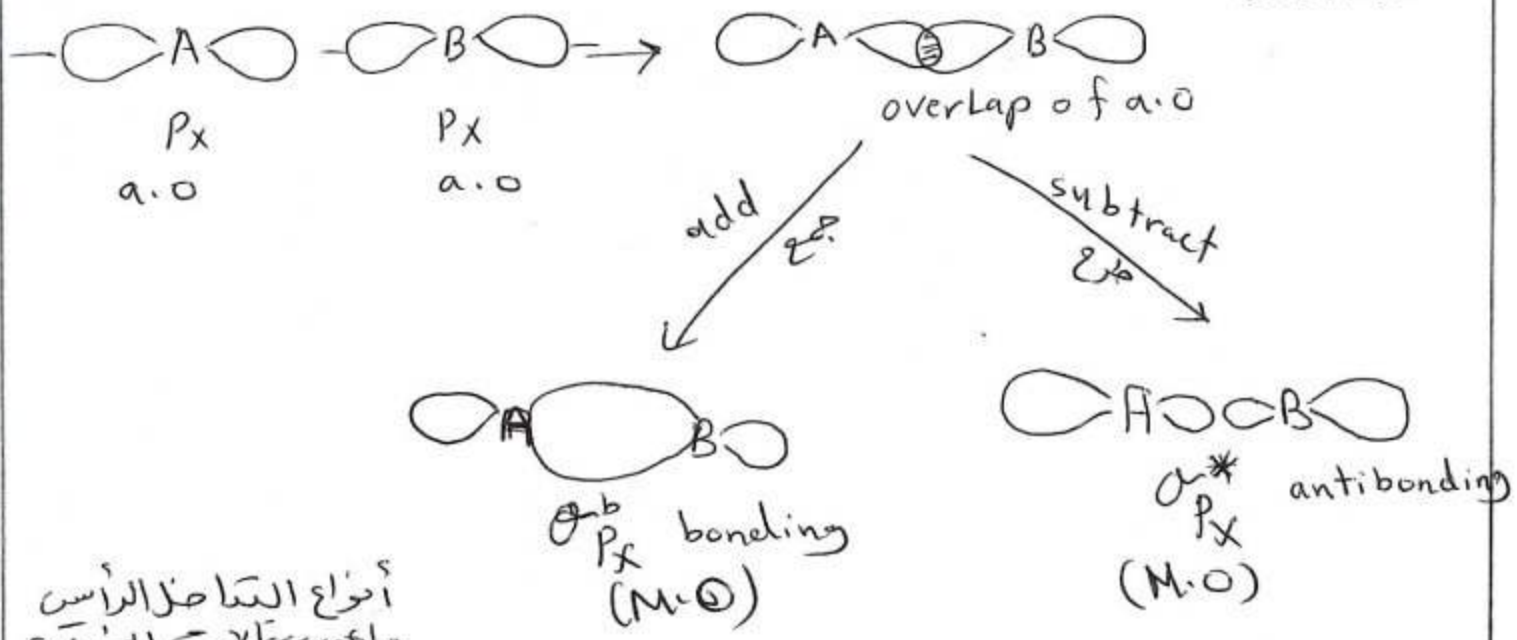
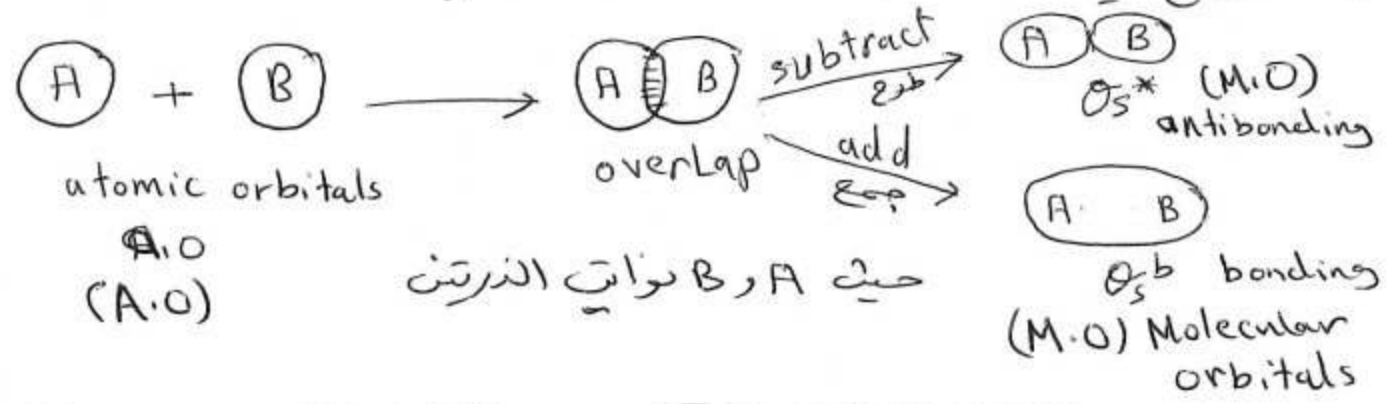
ويشمل  $\sigma^*$  و  $\pi^*$

وهذا النوع من الأوربيبتالات ينتج عن عملية طرح الأوربيبتالين  
الذريين ولذلك فإنه لا يتقطن المكان المحفور بين النواتين  
ولذلك يدعى الأوربيبتال بالأوربيبتال الجزيئي المضاد لتأصير من نوع  
 $\psi_a$  والذي تكون طاقته أعلى من طاقة الأوربيبتالين

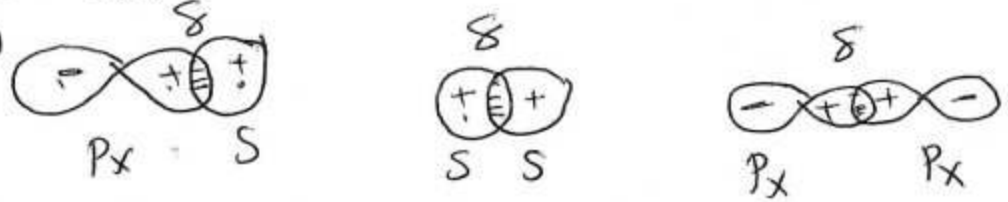
الذريين اللذين تكون منهما  $\psi_a$ .

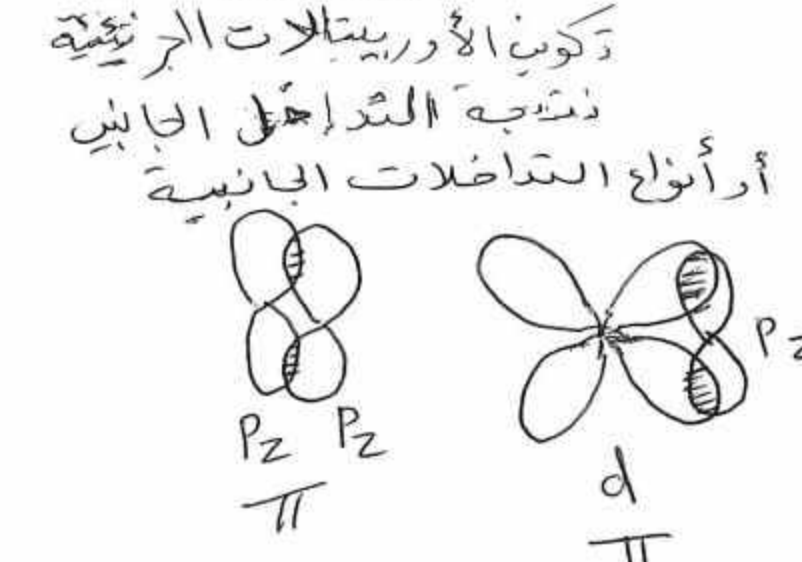
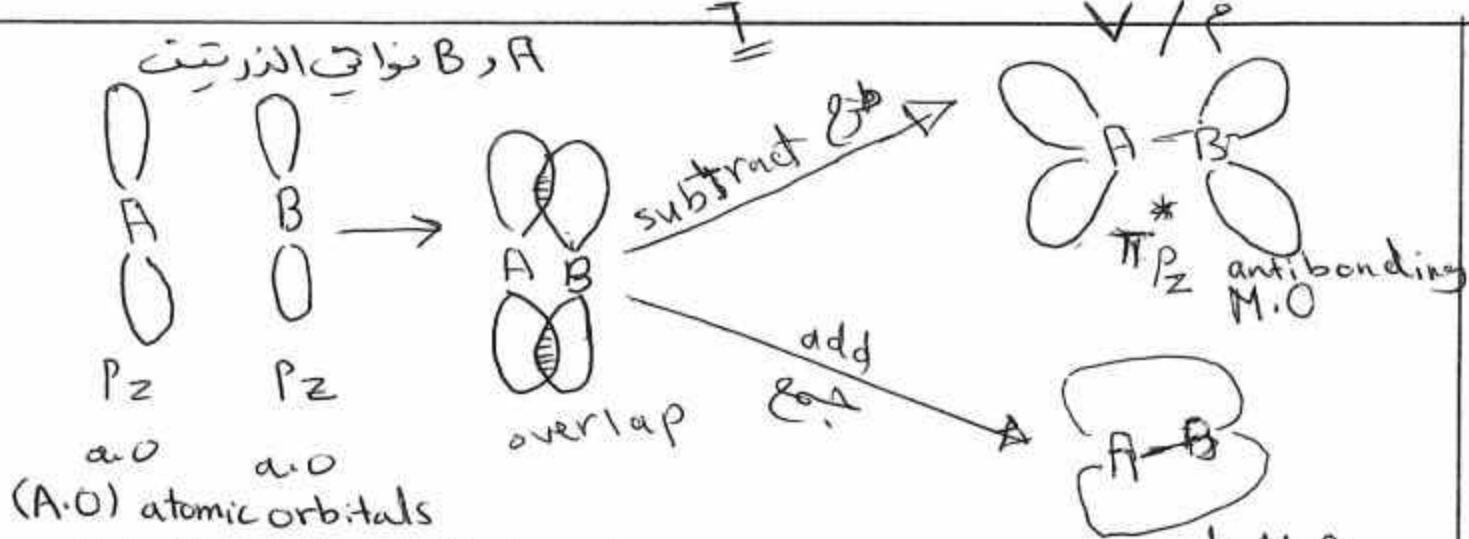
3- أوربييتال جزيئي لاترابطين (لاتأهري)  $\psi_n$   
**non bonding Molecular Orbitals (n.b.m.o)**

3- التداخل الرأسى للأوربييتالات الذرية يكون أوربييتال جزيئي تأهري  $\psi_b$  من نوع سكما ( $\sigma$ ) بينما التداخل الجانبي تؤدي الى تكوين أوربييتال جزيئي تأهري  $\psi_b$  من نوع باي  $\pi$ .  
 وكما موضح من مخططات التداخلات الآتية :-

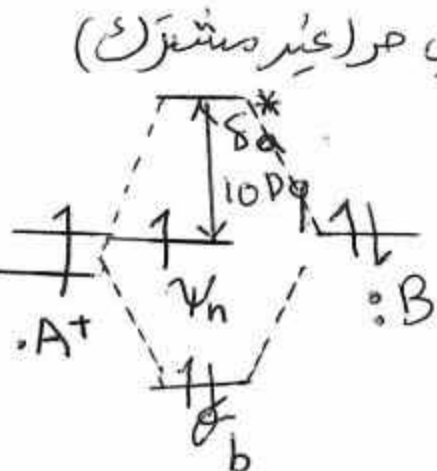


أنواع التداخل الرأسى  
 وأوربييتالات الجزيئية  
 الناتجة



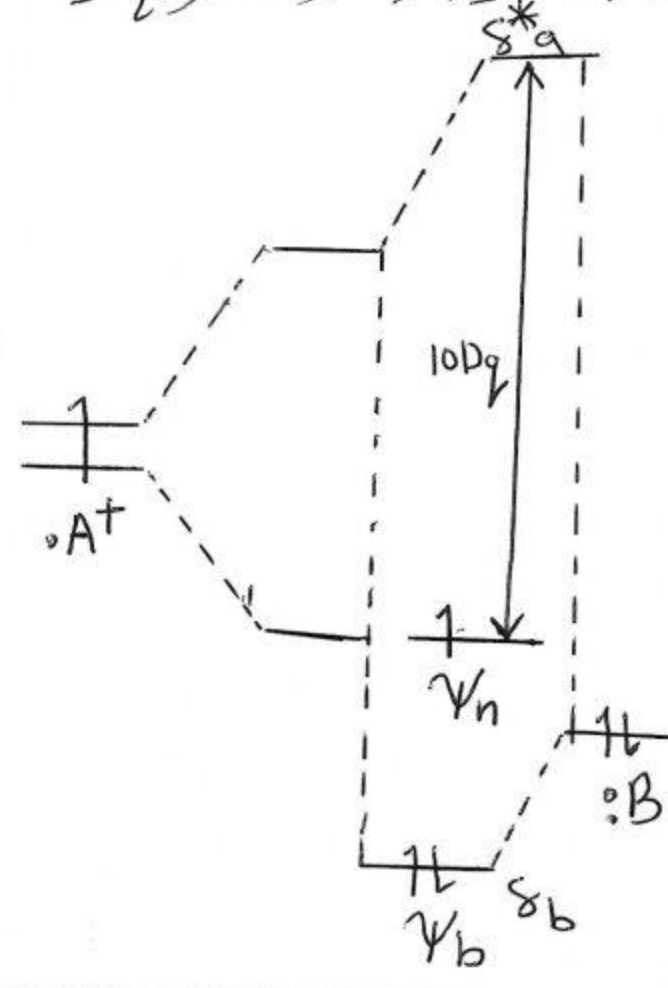


صفة الأصرة حسب ال MOT :-  
 عند وجود نوعين مختلفين من الذرات مثل  $A$  ،  $B$  نتوقع أن تكون طاقات الأوربيبتالات الذرية مختلفة أيضاً ، على سبيل المثال تكون  $s$  مختلفة الطاقة للذرتين  $A$  ،  $B$  .  
 يمثل الايون الفلزي الذرة  $A$  التي تكون بشكل  $(A^+)$  .  
 يمثل الليكاند الذرة  $B$  التي تكون بالشكل  $(:B)$  .  
 يمثل  $A^+$  . حامض لويس الذي يمتلك أوربيبتالين ذريين والكزوت واحد .



يمثل  $B$  : قاعدة لويس تمتلك زوج إلكترونين (مراعي مشترك) عند اقتراب  $B$  من  $A^+$  . يحصل ما يأتي :-  
 1- تتداخل الأوربيبتالات الذرية لكلا من  $A^+$  و  $B$  بحيث يكون لهما الكهرسالبية نفسها وتكون الأصرة المتكونة ذات صفة تساهمية .  
 كما موضح في الشكل التالي :-

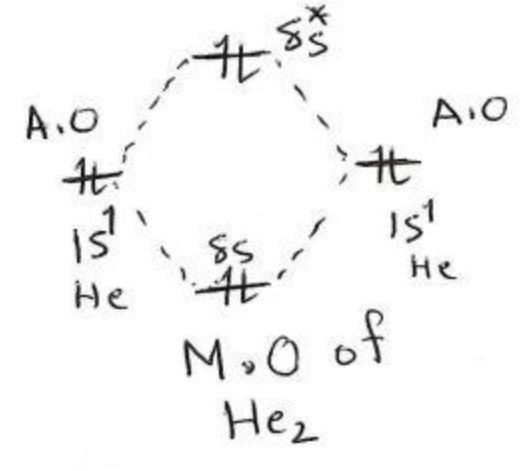
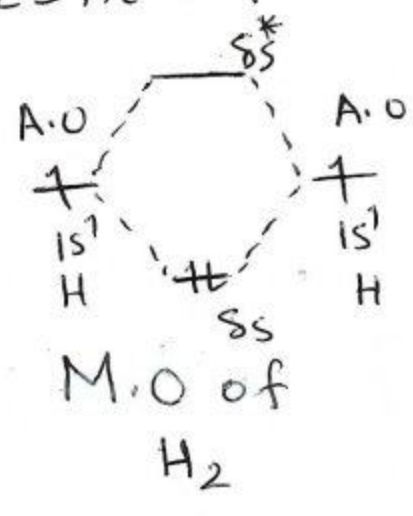
٢- عند تداخل الأوربييتالات الذرية لتكامل من  $A^+$  و  $B$ ؛ شرط أن تكون  
 كهرباسائيه ( $B$ ) أكبر بكثير من كهرباسائيه ( $A^+$ ) وبذلك  
 تصبح طبيعة الأمارة المتكوّنة بينهما أيونية وكما موضح في  
 الشكل أدناه:-



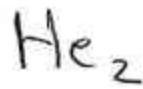
M.O of AB molecular  
 الأوربييتال الجزيئية لـ AB

تقاربت:-

٣- حسب نظرية الأوربييتال الجزيئية  $MO_T$  لماذا توجد جزيئة  $H_2$  في حين  
 لا توجد جزيئة  $He_2$ . علماً أن العدد الذري  $H=1$  و  $He=2$







$$\text{Bond order} = \frac{\sigma_s^* - \sigma_s}{2}$$

(B.O)

$$\text{Bond order} = \frac{\sigma_s^* - \sigma_s}{2}$$

(B.O)

$$= \frac{2 - 0}{2} = 1$$

الترتيب الإلكتروني = 1

$$= \frac{2 - 2}{2} = 0$$

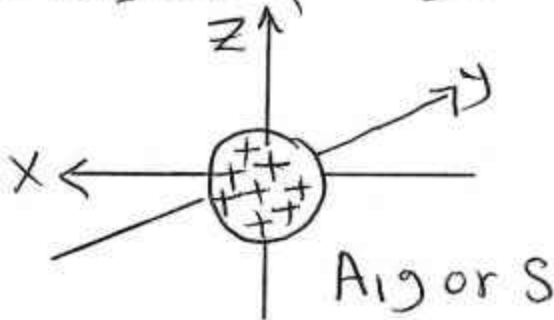
الترتيب الإلكتروني = 0

∴ لا توجد جزيئة  $He_2$  لأن رتبة الاصرة فيها هي صفر بينما توجد جزيئة  $H_2$  لأنه رتبة الاصرة فيها هي 1 أي توجد آصرة واحدة.

### التمثل الأوربييتالي orbital symmetry

وتشمل أوربييتالات الفلز المركزي وهي :-

1- الأوربييتال (s) الكروي الشكل وهو أوربييتال متماثل **gerade** ويرمز له بالرمز (g) وهو أوربييتال أحادي متماثل يرمز له بالرمز  $A_{1g}$  وتكون أشارة حالة الموجة فيه موجبة + دائماً وفي النظام الجزيئي يرمز له بالرمز



$$S = A_{1g}$$

2- الأوربييتال (p) ويتكون من فصين أحدهما له دالة موجبة + صرصة

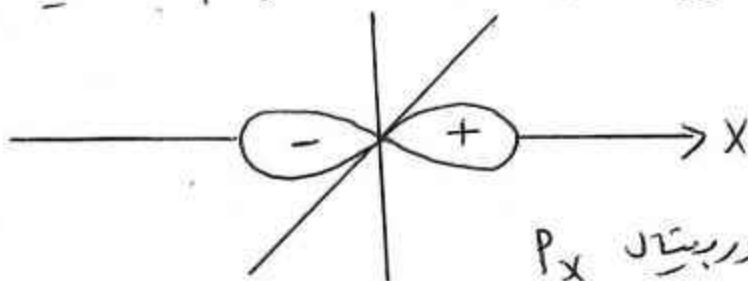
والأخر له دالة موجبة - سالبة لذلك فهو غير متماثل **ungerade** ويرمز له بالرمز  $A_u$  ، يتكون أوربييتال (p) من ثلاثة أوربييتالات

وهي  $P_x$  و  $P_y$  و  $P_z$  أي أن له ثلاثة أوربييتالات متكافئة

بإستثناء اختلاف اتجاهها الفراغية لذا يرمز له بالرمز (t) أي

triplet (ثلاثي) وبذلك يكون رمزه (t, u) وفي النظام

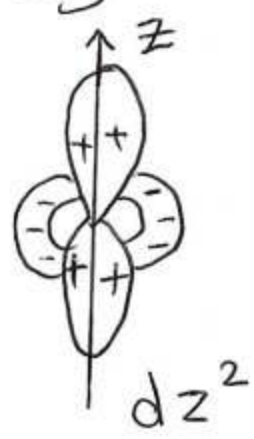
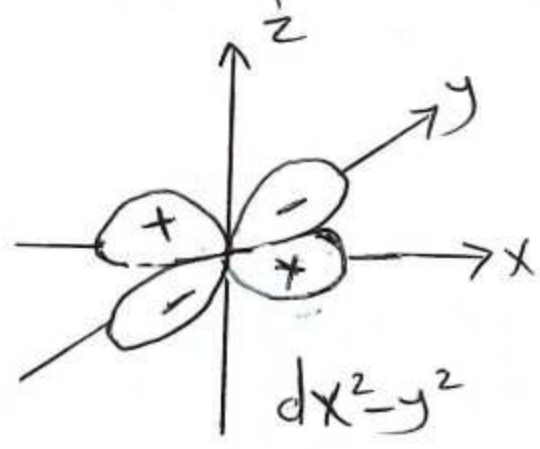
$$T_{1u}$$



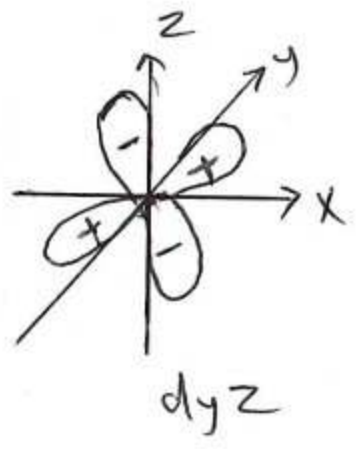
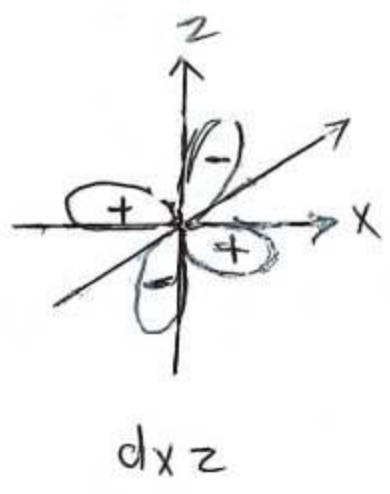
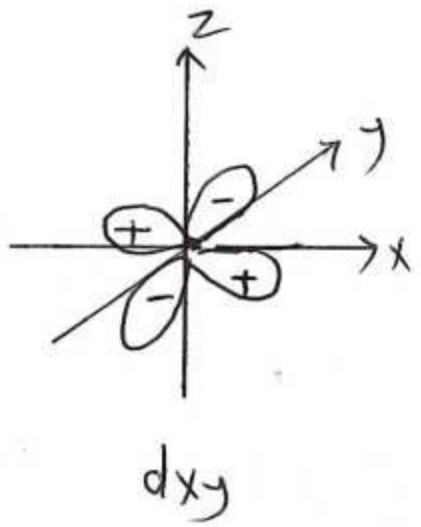
$$T_{1u} = P$$

3- الأوربييتال (d) ويتكون من أربعة فصوص وهو أوربييتال معاكس و لأن إشارة دالة الموجة لكل فصوص متعاقبات تكون نفسها أما + أو - يتكون أوربييتال (d) من خمسة أوربييتالات هي كالاتي:

1- الأوربييتالات التي تقع على المحاور وتشمل  $dx^2 - y^2$  و  $dz^2$  وتدعى بـ  $E_g$  أي أربع من الأوربييتالات المتكافئة باستثناء اختلاف اتجاهها في الفراغ وفي النظام الجزيئي يرمز لها بالرمز  $E_g$  وكميات:-



2- الأوربييتالات التي تقع ما بين المحاور وتشمل  $dxz$  و  $dyz$  و  $dxy$  وتدعى بـ  $T_2g$  أي مجموعة من ثلاثة أوربييتالات متكافئة باستثناء اختلاف اتجاهها في الفراغ وفي النظام الجزيئي يرمز لها بالرمز  $T_2g$ .



أستقرارية المعقدات :-

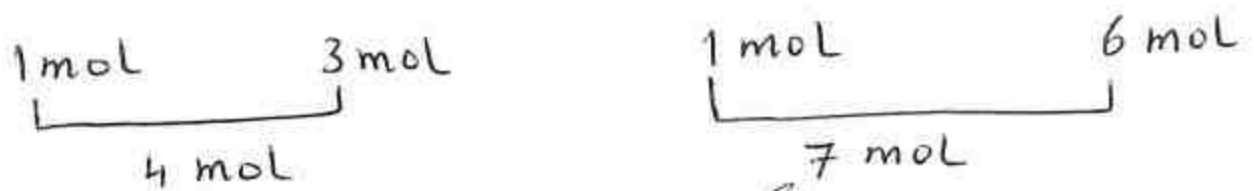
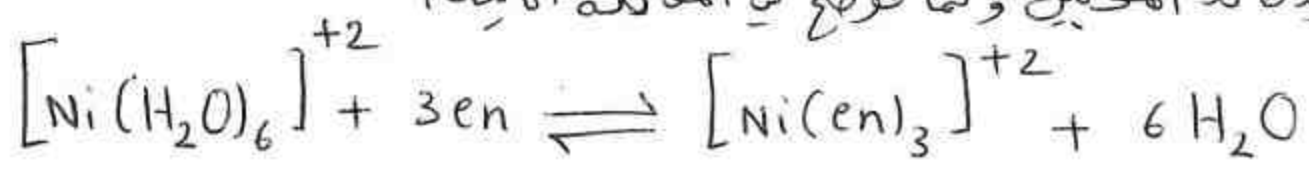
أن أول فكرة لدراسة أستقرارية المركبات أي نهاية القرن التاسع عشر عندما أستطاع كل من الكيمائي الدنماركي جورج جنسن (Jorgensen) والسويدي ألفريد وينر (Alfred Werner) وأخرين من تطوير العديد من المركبات المستقرة أطلق عليها المركبات التناسقية. وفي عام (١٨٩١) أقتراح وينر نظريته التناسقية لتفسير ظاهرة أتحار هزئيات مشبهة لتكوين طيسن بالمعقدات الجزيئية (Molecular complexes) وتبع ذلك عام (١٩٠٧) أسهام الكيمائي سيدكويك (Sidgwick) في تطبيع نظريته لويين لتأخر الأكترون على الكيمياء التناسقية إذ شددت هذه النظرية على أهمية المزيئات الأكترونية الحرة في تأخر الذرات وتكوين الأصرة التناسقية.

**أن الأستقرار** :- هو كمية الترابط التي تحدث في المحاليل التي تحتوي على أكثر من صنف في حالة توازن ، وكلما يزداد الترابط بين هذه الأصناف تزداد الأستقرارية والثبات للمعقد الناتج وقد تم استعمال عدة طرق لحساب ثوابت الأستقرارية للمعقدات من خلال :- الطرق الطيفية (لدراسة الأتزانزات اركيميائية بالمحلول) والجهودية بالأضائة إلى الطريقة الجهدية المعقدة في الدراسة الحالية.

تعتمد أستقرارية المعقدات على طبيعة الذرة المركزية والديكاند ووجود الطرف المتاح لزوج الأكترون (الديكاند) والطرف المستقبل (الفلز) ، حيث يتوض في الطرف المستقبل أوربيتال فارغ من الأيون الفلزي لأستقبال الزوج الأكتروني.

أن العديد من المعقدات تكون نسبياً مركبات غير فعالة وتبقى بدون تغير خلال سلسلة من العمليات اركيميائية والفيزيائية وغالباً ما يمكن عزلها كمركبات مستقرة صلبة أو سائلة ، من حيث أن معقدات أخرى يكون تواجدتها بشكل مرحلة أوتقالية ، وقد يكون تواجدتها في المحاليل فقط وتكون فعالة جداً وتتحول بسهولة إلى هزئيات أخرى

الليكاند المخلين وكما نوضح في المعادلة الآتية:-



حيث أن ΔS للتوايح أكبر من ΔS للمتفاعلات لأن حركة (7) جزيئات تسبب ΔS أكبر من حركة 4 جزيئات لذلك يكون التغير في الانتروبيا موجب .

**5- التأثير الفراغي Steric effect**

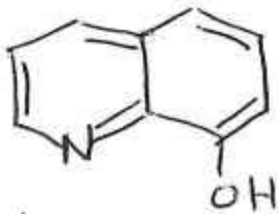
عند مرور مجموعة كبيرة فضحة تكون مرتبطة أرتيرية من الذرة المانحة للألكترونات في ليكاند معين تؤدي هذه المجموعة الى تباعد جزيئات الليكاند المتحدرة أو المرتبطة بالأيون الفلز عن بعضها البعض لأسباب هندسية فراغية مما يؤدي الى ضعف أرتباط الليكاند بالفلز وهذا يؤدي الى ضعف استقرار المعقد أو عدم تكوينه بتاتا .

مثال :- تكوين معقدات ال Cu<sup>+2</sup> مع 2-methyl-8-hydroxyquinoline أقل استقراراً من معقدات ال Cu<sup>+2</sup> مع 8-hydroxyquinoline أو مع

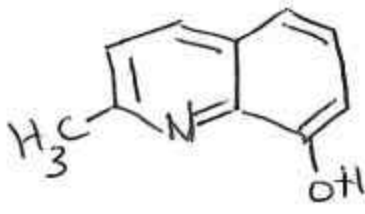
4-methyl-8-hydroxyquinoline

حيث تسبب مجموعة الميثيل في الموقع (2) إعاقة فراغية وذلك لأرتباط النحاس بالذرة المانحة في الكوينولين وهي (N) ويعطي الجدول الآتي قيم ثابت الاستقرار لعدد من معقدات الفلزات مع 8-hydroxyquinoline وبعض مشتقاته حيث نلاحظ النقصان الحاصل في قيم ثوابت الاستقرار مع الليكاند 2-methyl-8-hydroxyquinoline وذلك يعود الى صعوبة تكوين حلقة مغلقة مغلقة نتيجة إعاقة الفراغية steric hindrance التي تسببها مجموعة الميثيل (CH<sub>3</sub>) أما مجموعة الميثيل في الموقع (4) في الليكاند 4-methyl-8-hydroxyquinoline فإنها لا تؤثر على أرتباط الفلز بذرة ال (O, N) لأنها بعيدة عن ذرة ال (N) ولهذا يسلك هذا الليكاند سلوك ليكاند غير معوض

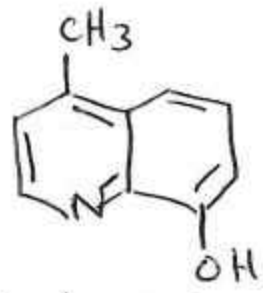
	<u>Ni</u>	<u>Co</u>	<u>Mn</u>	<u>L(8-hydroxyquinoline)</u>
الرقم لوازم الاستقرار	21.4	19.7	15.5	CH <sub>3</sub> بدون
	17.8	18.5	14.0	2-CH <sub>3</sub>
	22.3	20.0	15.5	4-CH <sub>3</sub>



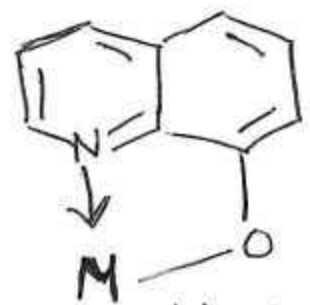
8-hydroxyquinoline



2-methyl-8-hydroxyquinoline



4-methyl-8-hydroxyquinoline



ارتباط الفلز

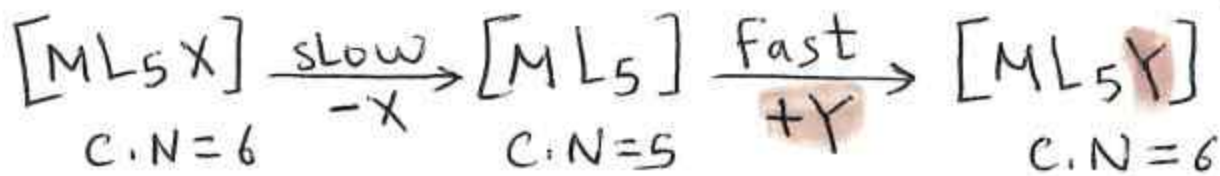
**Mechanism of substitution Reaction** ميكانيكية تفاعلات الأبدال

تقسم تفاعلات المركبات التناسقية الى نوعين واسعين هما  
 1- تفاعلات الأبدال ، 2- تفاعلات الأكسدة - اختزال  
 وفي كل نوع من هذه الأنواع توجد مسالك ميكانيكية متعددة -  
 أنواع ميكانيكية تفاعلات الأبدال

**SN1 ميكانيكية**

وتعني أحلال نيكيلوفيلي أحادي الجزيئية  
 Mono Molecular Nucleophilic Substitution  
 أو تدعى بميكانيكية التفكك  
 Dissociation Mechanism  
 من هذه الميكانيكية يتفكك المعقد سداسي التناسق (6) بخطوة  
 بطيئة slow (تعيين سرعة التفاعل) مولداً معقداً وسطياً

محفزاً والذي يتحد مع الليكاند الجديد  $Y$  بذطوة سريعة لتكوين المعقد الجديد.



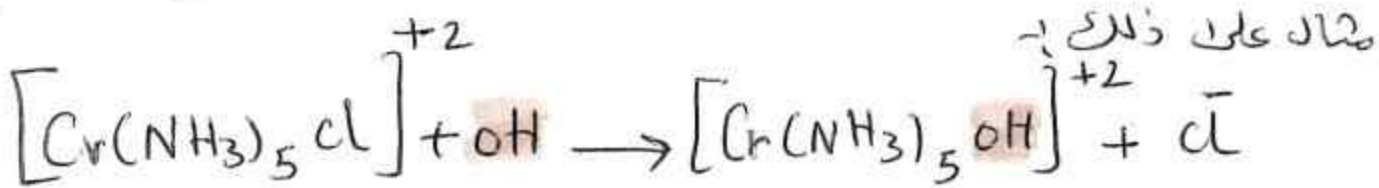
المعقد المتفاعل                      المركب الوسيط

١. سرعة التفاعل تتناسب طردياً مع تركيز المعقد المتفاعل فقط ولا تعتمد على تركيز الليكاند  $Y$ .

$$\text{Rate} = k [ML_5X]$$

ويدعى التفاعل **نيكلوفيلي**؛ لأن الليكاند القادم  $Y$  يبحث عن مركز موجب الشحنة  $(M^+)$ .

ونلاحظ من التفاعل؛ أن العدد التناسقي للمركب الوسيط يقل بمقدار واحد عن العدد التناسقي في كل من المارة المتفاعلة والمارة الناتجة.



### Bimolecular Nucleophilic substitution **SN2** - عديكانيكية

وتسمى أحلال نيكلوفيل ثنائي الجزيئية.

Substitution Mechanism

أرتدعى بعديكانيكية الاحلال

حيث يتفاعل المعقد سداسي التناسق **بذطوة بطيئة** (تحدد سرعة التفاعل) مع الليكاند الجديد  $(Y)$  مولداً معقداً وسطيّاً (عدد تناسقيه 7) ثم يفقد هذا المركب الوسيط الليكاند  $(X)$  بذطوة سريعة مكوناً المعقد الجديد الناتج **كحالي**.



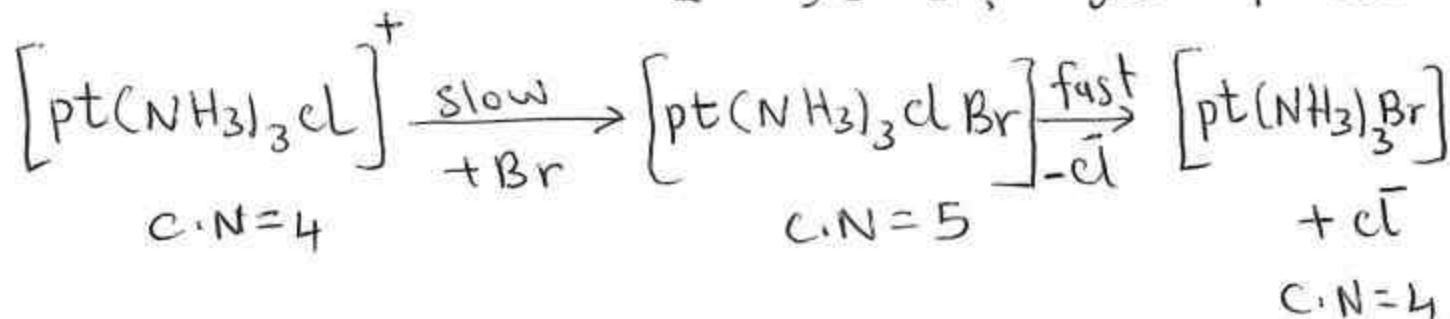
المعقد المتفاعل

المعقد الوسيط

المعقد الناتج



أما المعقدات التي يكون فيها العدد التناسقي أقل من (6) فتحصل تفاعلاتها ميكانيكية SN<sub>2</sub> مثل تفاعلات الربيع المستوى، إذ درست تفاعلات الأحلال لمعقدات الـ (Pt<sup>2+</sup>) المربعة المستوية حيث بينت الأدلة على أنها تحصل حسب ميكانيكية الـ SN<sub>2</sub>.

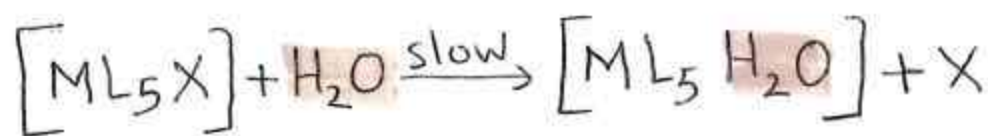


و يحصل التفاعل أعلاه في الوسط المائي.

\* يمكن أن تحصل تفاعلات الاستبدال ميكانيكية غير الـ (SN<sub>2</sub>، SN<sub>1</sub>) وقد وجد نوعان من الميكانيكية هما:-

١- ميكانيكية القاعدة القوية (أشترك المذيب H<sub>2</sub>O في الميكانيكية) يحصل التفاعل بميكانيكية أشترك المذيب وذلك للأسباب الآتية:-

- ١- تجري تفاعلات استبدال الليكاند في الماء
- ٢- جزئية الماء H<sub>2</sub>O تمثل الليكاند الذي يمكنه أن يتناسق مع الفلز.
- ٣- وجود الماء في محلول التفاعل بتركيز يفوق تركيز أي نوع آخر.



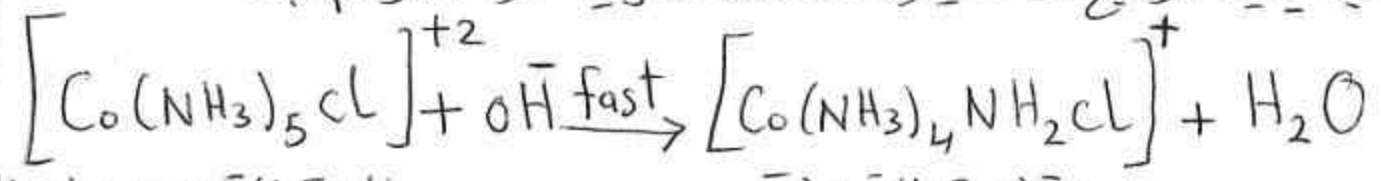
٢- ميكانيكية القاعدة القوية Conjugate Base Mechanism

في هذه الميكانيكية ينتزع بروتون H<sup>+</sup> من المعقد المتفاعل بعملية سريعة مولداً القاعدة القوية للمعقد المتفاعل والتي تتفاعل تفاعلاً تفككاً ببطء بطيئة مكونة معقداً وسطياً والذي يتفاعل بدوره ببطء سريعة مكوناً المعقد الجديد.

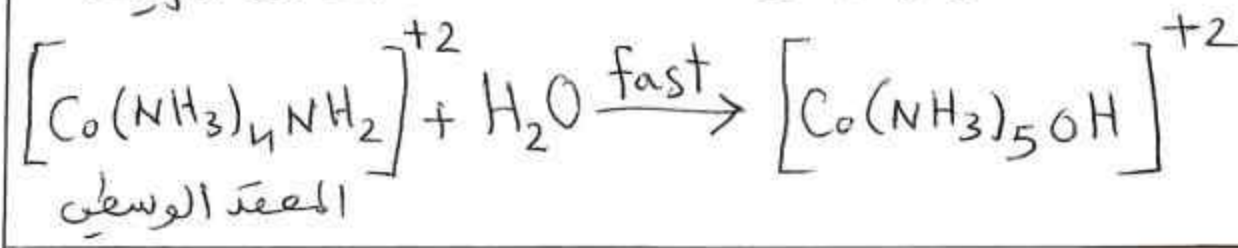
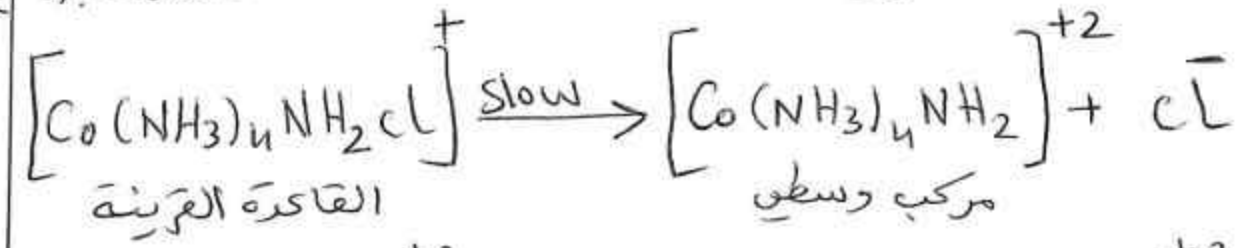




وفيما يلي توضيح لميكانيكية القاعدة القرينية أو خطواتها:-



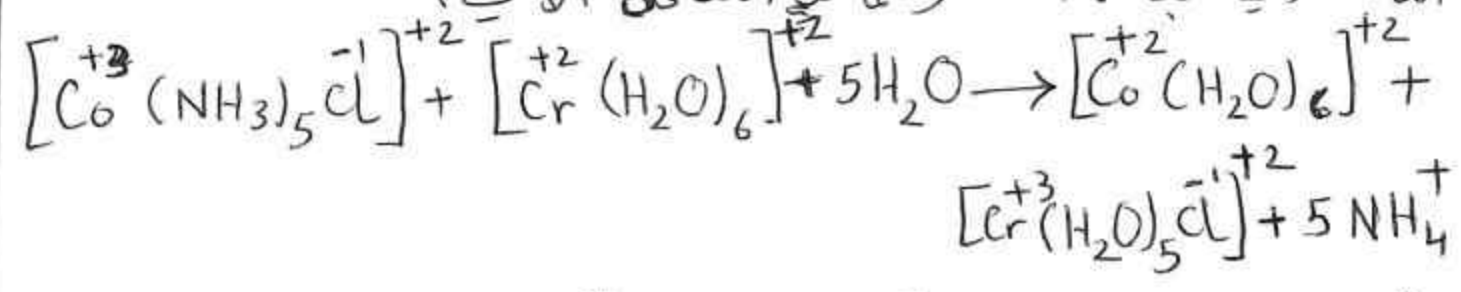
المعقد المتفكك (ما قبل القرينية)



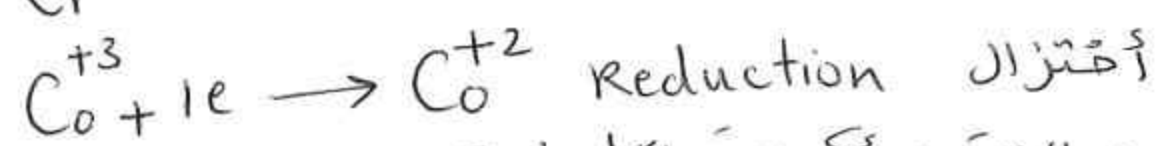
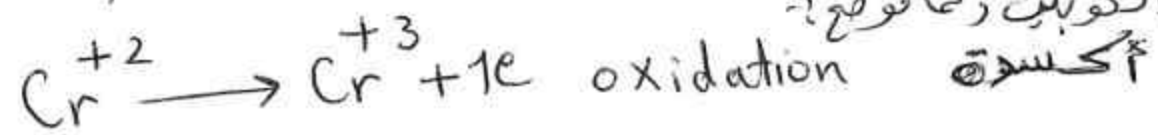
ميكانيكية تفاعلات الأكسدة - الاختزال

Mechanisms for Redox Reactions

تفاعلات الأكسدة - الاختزال :- هي تلك التفاعلات التي تتغير فيها الحالة التأكسدية لبعض العناصر كما في التفاعل الآتي :-



أن الذي يحصل في هذا التفاعل هو عملية أكسدة لعنصر الكروميوم واختزال لعنصر الكوبلت كما نوضح :-



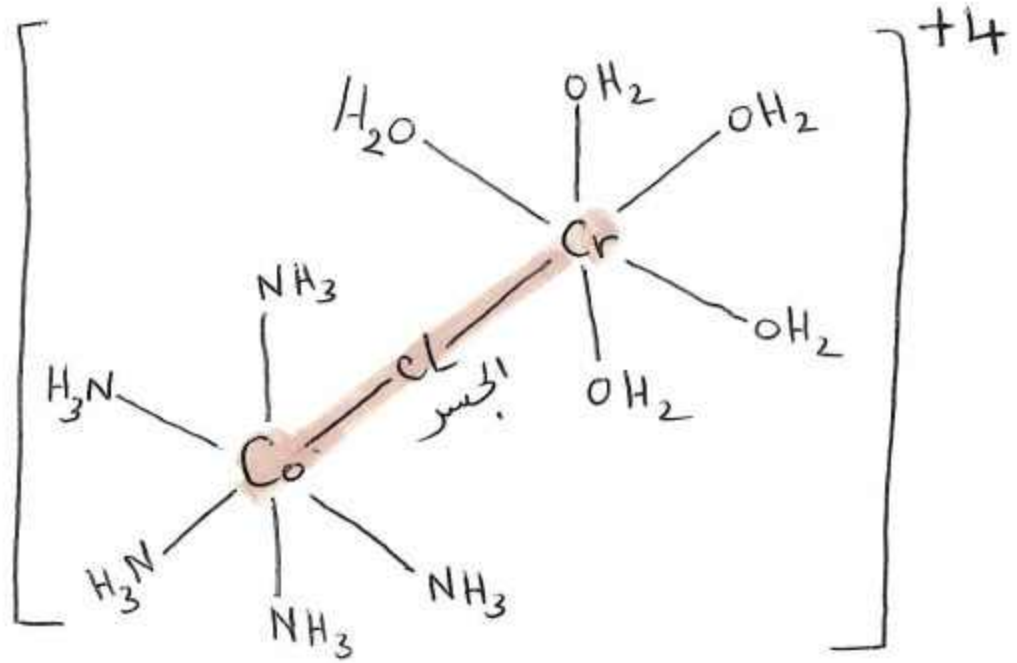
أن التغير في الحالة التأكسدية لكل من الكروميوم والكوبلت يتضمن انتقال الإلكترون من  $Cr^{+2}$  إلى  $Co^{+3}$  وهذا يتم توضيح انتقال الإلكترونات تحتاج إلى ميكانيكية توضح كيفية حصول انتقال للإلكترون الناتج من عملية التأكسدة أي  $Co^{+3}$  ليتحول إلى  $Co^{+2}$  فهناك ميكانيكيتين مقترحتين لهذا الانتقال :-

١- ميكانيكية المعقد المنشط (الكرة الخارجية) :-  
 outer-sphere activated complex

وهي هذه الميكانيكية :-  
 فإن الإلكترون (1e) يقفز من مركب الكروميوم الى مركب الكوبالت .

٢- ميكانيكية المعقد المنشط الجسري أو الانتقال الذري :-  
 Bridged activated complex or Atomic transfer

في هذه الميكانيكية فإن المؤكسد والمختزل يتصلان ببعضهما عن طريق  
 جزيئة جسرية ذرة أو أيون جسري يمكن للإلكترون (1e) أن يعبر  
 بواسطته وفي هذا التفاعل يتكون المعقد المنشط الجسري الآتي :-



أن جسور الكلور  $Co^{+3} - Cl^- - Cr^{+2}$  يعمل كطريق للانتقال للإلكترون (1e) من  $Cr^{+2}$  الى  $Co^{+3}$  أكثر من جورة سلك نحاس يربط بين قطبين  
 أن أيون  $Cr^{+3}$  المتكون نتيجة انتقال الإلكترون (1e) من  $Cr^{+2}$  الى  
 أي  $Co^{+3}$  يجذب أيون الكلور أقوى بكثير مما يفعل  $Co^{+2}$   
 ولذلك يصبح (Cl-) جزء من معقد  $Cr^{+3}$  .





## ٣- تفاعلات الأحلان بغياب المذيب

أن التفاعل المباشر بين الملح اللامائي والليكاند السائل يستعمل لتحضير المعقدات الفلزية، وفي معظم الأحيان يقوم الليكاند السائل والموجود بكمية كبيرة بدور المذيب لحديث التفاعل كما في تحضير معقدات الأمونيا الفلزية حيث يضاف ملح الفلز إلى سائل الأمونيا ومن ثم التبخير حتى الجفاف وتجري عملية التبخير في درجة حرارة الغرفة لأن الأمونيا سائل يغلي عند  $(-35^{\circ}\text{C})$ .

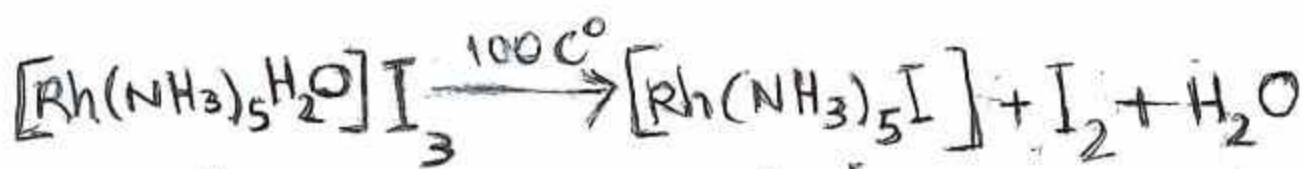


أصفر

بمفسجين

## ٤- التفكك الحراري للمعقدات الصلبة

إذا بعد التفكك الحراري من تفاعلات الاستبدال في الحالة الصلبة فالزيادة في درجة الحرارة تؤدي إلى فقدان ليكاندات التناسق وتصل ملها الأيونات خارج المعقد كما في التفاعل الآتي:

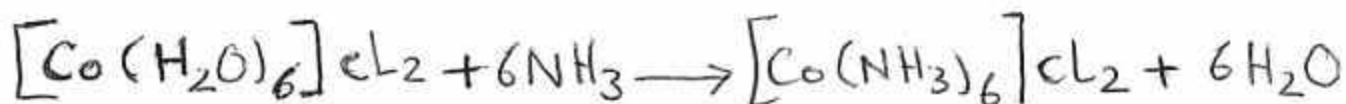


عديم اللون

أصفر

## ٥- تفاعلات الأكسدة-الاختزال

وهذه التفاعلات كثيراً ما تكون مصاحبة لعمليات تحضير المعقدات الفلزية، لقد تم تحضير مئات من معقدات ال  $(\text{Co}^{+3})$  باستخدام أملاح ال  $(\text{Co}^{+2})$  حيث يحصل هذا التفاعل أولاً:



ثم يحصل التفاعل الآتي:-

أن كد الفلزات لها القابلية على تكوين معقدات وأن عددًا تكوّن هذه المعقدات وطبيعتها يعتمد بصورة كبيرة على التركيب الألكتروني للفلز.

قد تكون هذه المعقدات متعادلة أو تحمل أيوناً موجباً أو تحمل سلبية وتعتمد بذلك على طبيعة الشحنة التي يحملها الأيون المركزي، والليكاندات المتصلة به. ويطلق على عدد النقاط التي يتصل بها الأيون المركزي مع الليكاند بالمعد التسانقي، ومن الممكن أن تتغير هذه الأعداد من (٢ - ١٢) وعادة ما تكون (٦) ومع التطور العلمي والتكنولوجي وتطور الأجهزة المخبرية توسع هذا النوع من البحث العلمي ليقتل دراسات أكثر تفصيلاً لهذا النوع من المعقدات مثل مركبة الاستقرار الديناميكي الحراري وميكانيكية تفاعل هذا النوع من المعقدات

بما أن معرفة ثوابت الاستقرار لنظام معين يوفر معلومات هامة عن تكوين أي نوع من المعقدات لذلك النظام ويحدد قوة المعقد والظروف الملائمة لتكوينه من خلال حساب تركيز التوازن أو قياس طاقته صنف محدد مما يساعد في تفسير صحيح من خصائصه النظرية التركيبية كما يستخرج من تعيين طاقة كيمس الحرة ( $\Delta G^\circ$ ) وهذه الأخيرة تشير لك اتجاه سير التفاعل ويتم عن طريقها حساب قيم  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$ .

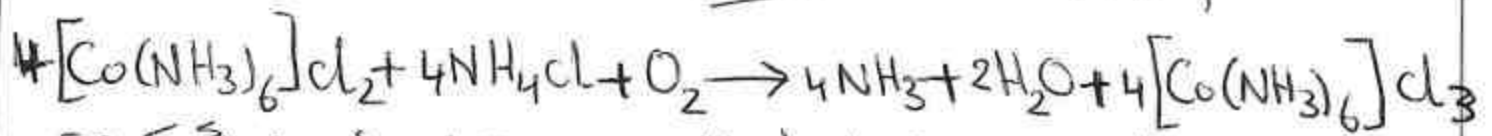
كما أن العوامل التي قد تؤثر على عمليّة تكوين المعقدات هي زوجية الليكاند (المعقدات الثلاثية) وتؤثر على استقراريتها مثل التركيب الألكتروني لذرة المركزية وعدد التسانق لهذه الذرة وطبيعة الذرة المتاخمة من الليكاندات والتأثير المتبادل لليكاندات من المعقد هو زوج الليكاند والترتيب الهندسي له وقابليته على الاتزان مع المحلول وفيما يلي نذكر بنقاط وخطوط حساب ثوابت استقرارية للمعقدات المتكوّنة من (الفلزات والادوية).

١- الطريقة الطيفية (spectrophotometric method)

٢- طريقة التسحيطات الجهدية (potentiometric method)

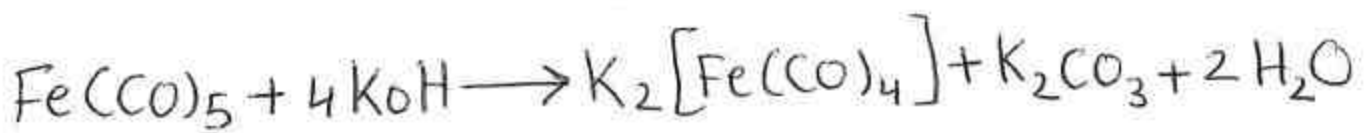
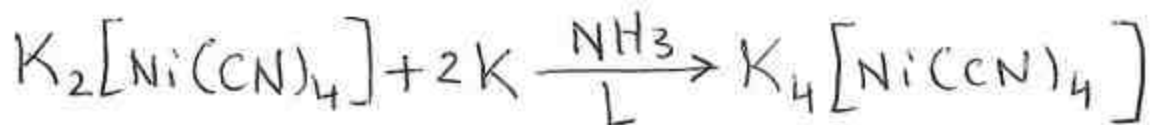
٣- العناصر الفلزية وأهميتها من النظام البيولوجي

(metals and their importance in the biological systems)



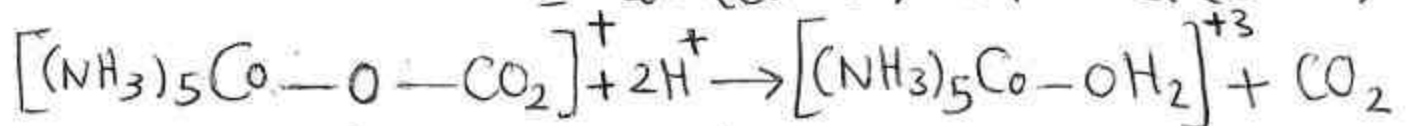
وبالرغم من أن ( $\text{O}_2$ ) الهواء الجوي يستنضم أحياناً كثيرة للحصول على معقدات ال ( $\text{Co}^{+3}$ ) إلا أنه من الممكن استخدام عوامل مؤكسدة أخرى لهذا الغرض مثل  $\text{H}_2\text{O}_2$ . أما برمنجنات البوتاسيوم وثنائي كرومات البوتاسيوم فتكون غير ملائمة لأنها تدخل في تفاعل التفاعل أيونات فلزية من الصعب فصلها عن المعقد المطلوب.

أما طريقة الاختزال فتكون أقل انتشاراً من طريقة الأكسدة والسبب يعود إلى أن الهوكبات الناتجة من عملية الاختزال غالباً ما تكون حساسة جداً للأكسدة بحيث يجب فصلها في محيط خامل خالي من الرطوبة و  $\text{O}_2$ .



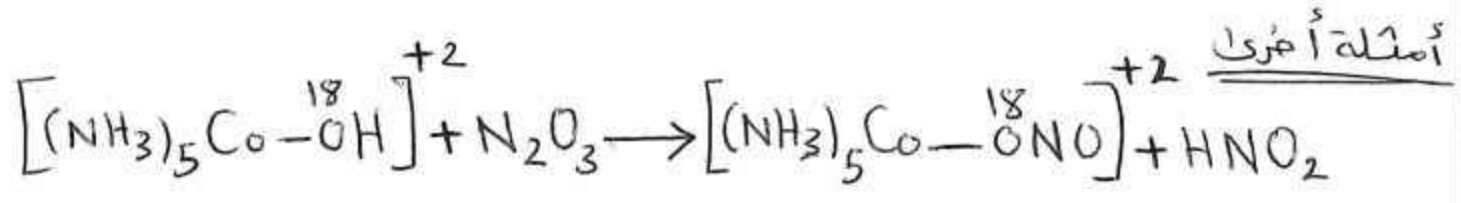
٦- تفاعلات الأملال التي تجري بدون انفصام أصرة حلز - ليكاند.

من الممكن تكوين بعض المعقدات الغازية بدون انفصام أصرة حلز - ليكاند. فعند الحصول على أملاح الأيون  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^+$  من المعقد  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]^+$  يتحرر ( $\text{CO}_2$ ) نتيجة لانفصام الأصرة ( $\text{C}-\text{O}$ ) بينما تبقى ( $\text{Co}-\text{O}$ ) كما هي.



ولأظهار هذه الحقيقة بوضوح أجري التفاعل باستخدام الماء الموسوم ( $\text{H}_2\text{O}^{18}$ ) كحذيب ويدعى Labeled water وقد تبين عدم اشتراك هذا الماء في التفاعل حيث أثبتت كلاً الناتج

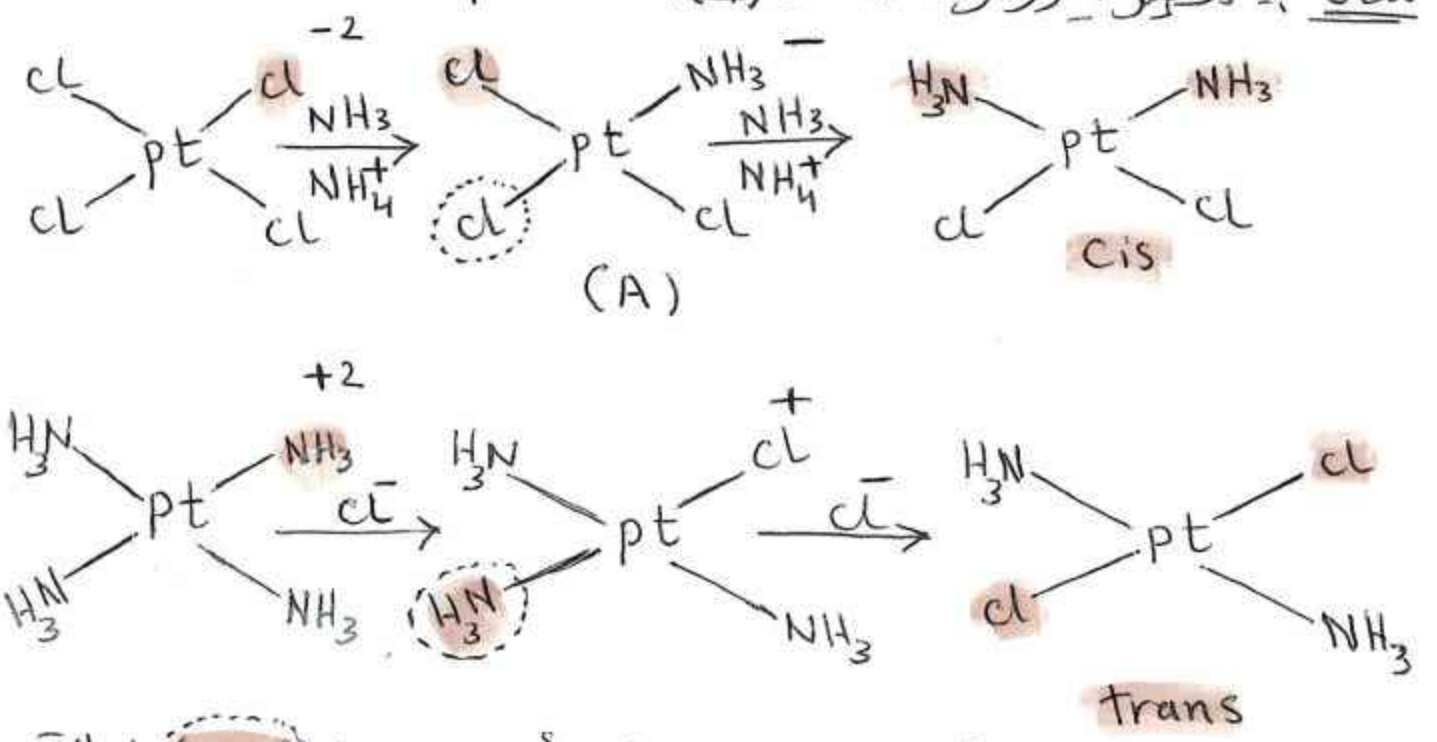
في المعادلة السابقة يحتوي الأوكسجين الأعتياري (O) أي أن الأوكسجين في المواد الناتجة أتت من المواد المتفاعلة.



**v - المفعول الترانس - The Trans effect**

بعض الليكاندات تستطيع أستبدال مجموعات المعقد التي تقابلها في المربع المستوي (موقع ترانس) ويقال أن هذه الليكاندات أي تسهل حركة المجموعات المعروضة في الموقع ترانس أنها ذات مفعول ترانس.

مثال :- تدوير أنزورصرات المعقد dichlorodiammine platinum (II)

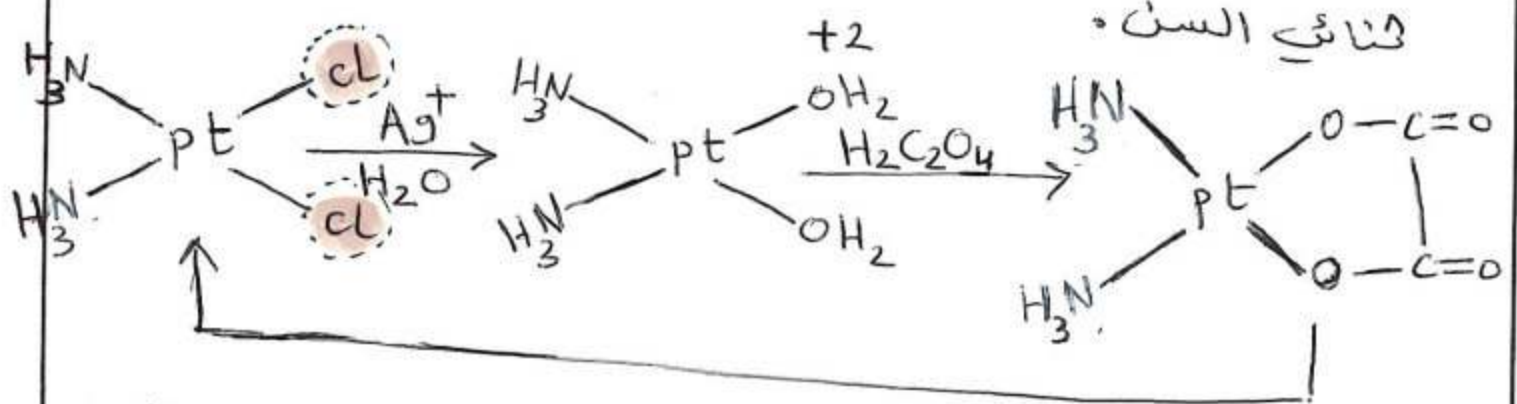


نرى أن (Cl) في المركب (B) يستطيع أن يستبدل (NH3) في الموقع (trans) أمامه ب (Cl) لذلك يقال أن (Cl) ذو مفعول ترانس. بينما (NH3) في المركب (A) لا يستطيع أستبدال (Cl) أمامه في الموقع ترانس ب (NH3).

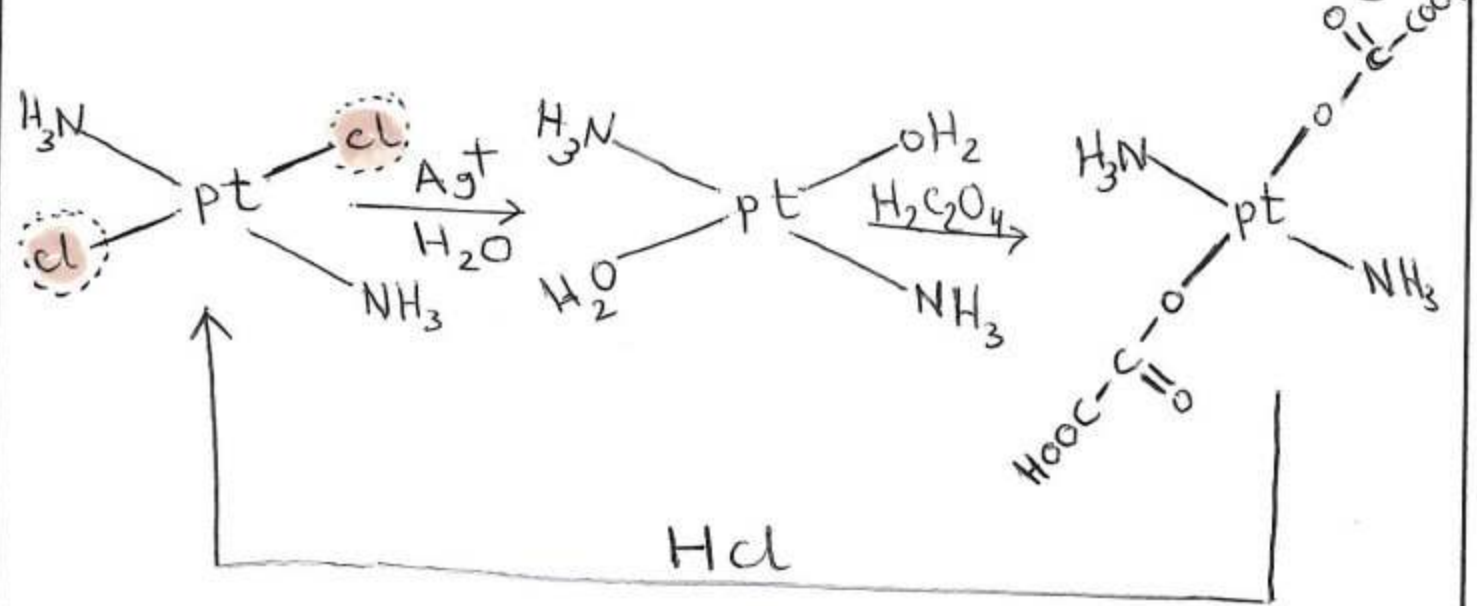


في كثير من المحاولات للحصول على المواد الأيزوميرية يتكون خليط من هذه الأيزومرات (Cis و trans) ، ولفصل هذين الأيزومرين يستخدم أيون الأوكزالات وذلك بإضافة حامض الأوكزاليك ( $H_2C_2O_4$ ) الى الخليط حيث يتفاعل ( $C_2O_4^{-2}$ ) مع الأيزومرين (Cis و trans) وبالشكل الآتي:

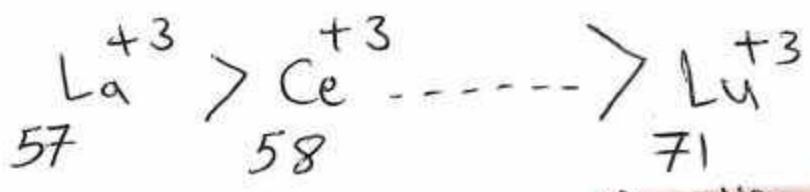
٩- الأيزومر Cis يعطي معقدًا واحدًا يحتوي ( $C_2O_4^{-2}$ ) بجفتة ليكون ثنائي السن.



١٠- الأيزومر trans يعطي معقدًا واحدًا فيه أيونين من أيونات الأوكزالات يسلك كلاهما سلوكًا ليكون أحادي السن.

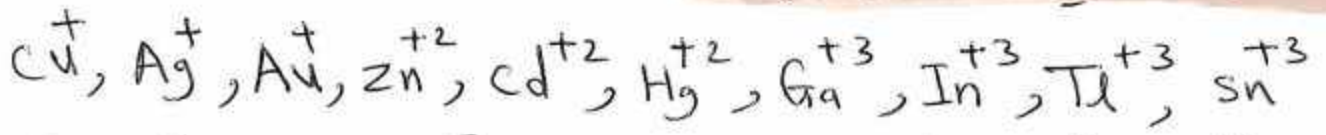




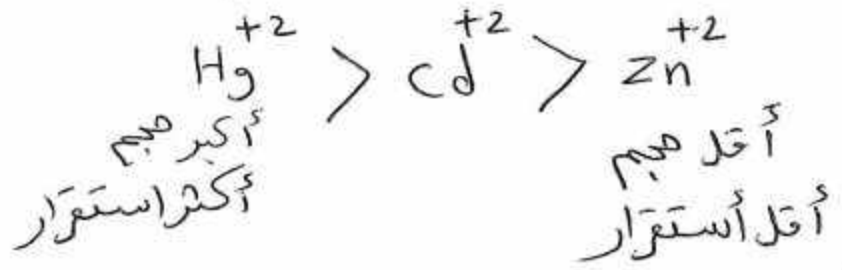


رَكْمَاتِيَّةٌ :-

٢- الفلزات التي تمتلك (d<sup>10</sup>) مثل :-

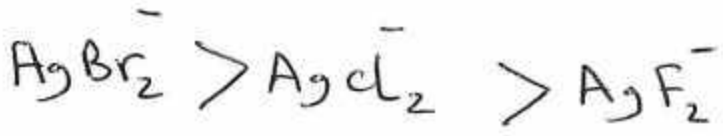


هذه الفلزات تكون معقدات مع الهاليدات (X<sup>-</sup>) ، NH<sub>3</sub> ، CN<sup>-</sup> ، وتزداد أَسْتِقْرَارِيَّةَ المعقدات طُبْعَ الزَّمْرَةِ الواحدة بِأَزْدِيَادٍ هِجْمَ الأَيُونِ (M)



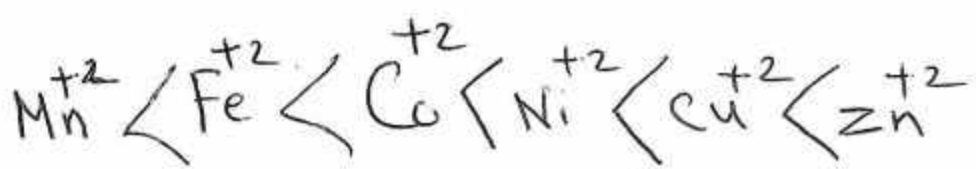
هِيَجَمُ الفلزات مع ليكاند (Cl<sup>-</sup>)

كذلك تزداد الأستقرارية بنقصان السالبية الكهربية لذرة الليكاند (L) لذلك لا بد من اعتراض أن الأواصر بين الفلز والليكاند أواصر تساهمية وليس أيونية رَكْمَاتِيَّةٌ :-



### ٣- أيونات الفلزات الانتقالية :-

من خلال دراسة أَسْتِقْرَارِيَّةَ معقدات الفلزات الانتقالية M<sup>+2</sup> مع ما يقارب (80) ليكاند تكون مبدئياً تكون الذرة المانحة في الليكاند من نوع (O ، N) ، فأن أَسْتِقْرَارَ المعقدات لأيونات السلسلة الانتقالية الأولى (3d) هي M<sup>II</sup> ← Zn<sup>II</sup> تتغير وفق الرتيب الآتي :-

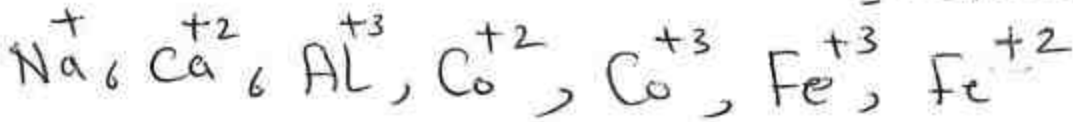


وتعرف هذه السلسلة بسلسلة أرفنك وليامز (Irving Williams) وعندها يظهر الفلز الانتقالي تكافؤات مختلفة مع الليكاند نفسه



٥- تصنيف بيرسون (فلزات الصنف A وفلزات الصنف B)

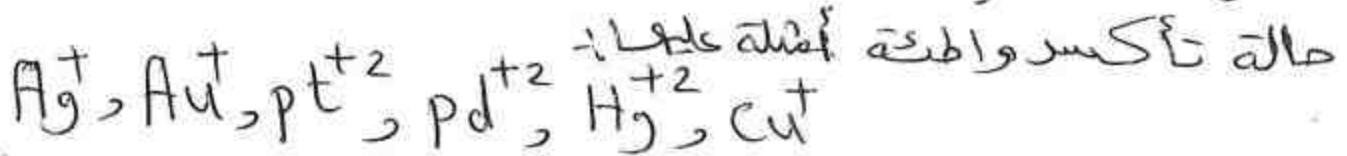
٢- الصنف A :- وتسمى بالعناصر الصلبة أو العوامن القاسية Hard acid وتشمل الفلزات الأكثر إيجابية ولها ترتيب أكثرين  $d^7 \rightarrow d^9$  وتشمل فلزات العناصر القلوية (IA) وعناصر الأثرية القلوية (IIA) وعناصر السلسلة الانتقالية الأولى من حالة الأكسدة العالية.



وجميع اللانثانات  $La^{+3}$ ,  $Ce^{+3}$  وغيرها.

كما ان فلزات الصنف A تكون معقدات مستقرة جداً مع ليكاندات تكون فيها الذرة المانحة هي (N, O) لذلك تسمى هذه الليكاندات بالقواعد القوية: (Hard Base).

٣- الصنف B :- وتسمى بالعناصر اللينة (soft acid) وتشمل الفلزات الأقل إيجابية ولها ترتيب أكثرين  $d^8$  و  $d^{10}$  وتشمل الفلزات الثقيلة وعناصر سلسلة (3d) عندما تكون من



وتكون معقدات مستقرة جداً مع ليكاندات تكون فيها الذرة المانحة (As, P, S) لذلك تسمى هذه الليكاندات بالقواعد اللينة Soft Base والأوليغندات تصنف ضمن هذا الصنف من القواعد.

٦- طبيعة الليكاندات وتشمل العوامل الاتية :-

١- طبيعة ذرة الليكاند :-

تعتمد الذرات التي ترتبط مباشرة بالفلز (M) لتكوين المعقد الى العناصر التي لها كهروسالبية عالية أي تقع من الجهة اليمنى من الجدول الدوري.



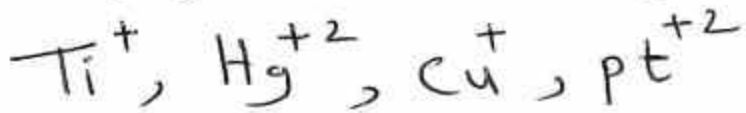
ولقد من هذه الذرات وانما وجدت من طبيعة أو أيون يكون أميرة تناسق مع الفلز (M)

لقد وجد أن استقرار الذرات المماثلة مع الهالوجينات أو استقرار المعقدات المتكونة من اتحادها مع الفلز M يكون حسب الترتيب الآتي :-



مع M نفسه مثل  $Mn^{+2}$  أقلهم استقراراً أكثرها استقراراً

ويصعب هذا التسلسل معكوساً في حالة الفلزات الآتية (صنف B)



فيكون تسلسل الاستقرارية كالاتي :-



أقلهم استقراراً أكثرهم استقراراً

٢- قاعدة الـ ليكاند :-

كلما أزدادت قاعدة الـ ليكاند أزداد ميل الـ ليكاند الى تكوين معقدات

أقل استقرار مع فلزات الصنف A ،

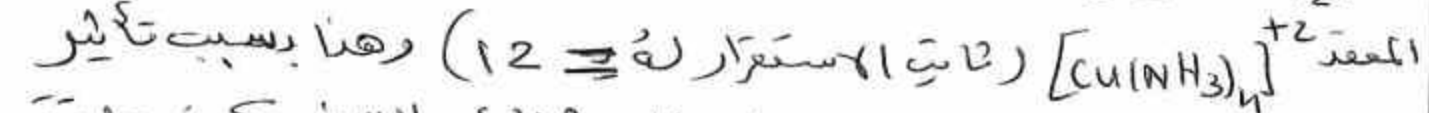
فوعندما يظهر الـ ليكاند صفات قاعدة نسبية اي الماء فانه يكون

معقدات مستقرة مثل معقدات الأمينات مع الفلز ،

فمثلاً معقد  $[Co(en)_3]^{+3}$  أكثر استقراراً من  $[Co(CH_2O)_6]^{+3}$

٣- الصفة المخليبية (الكلايبيّة) أو تأثير التخلّب :- chelation effect

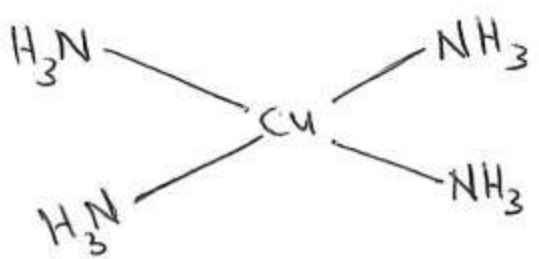
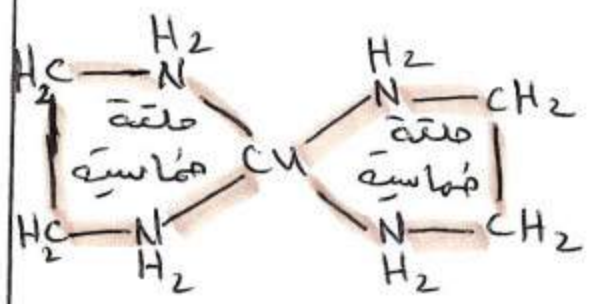
عند تكوين حلقة كلايبيّة (مخليبيّة) يكون ثابت استقرار المعقد أكبر من ثابت استقرار المعقد مع ليكاند مماثل غير مخليبي وعلى هذا الاساس يكون المعقد :-



المعقد  $[Cu(en)_2]^{+2}$  (ثابت الاستقرار له = 20) وهذا بسبب تأثير

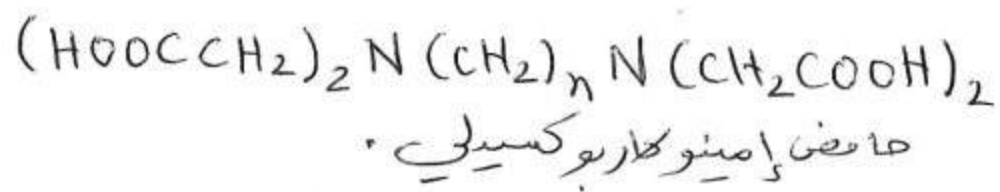
المخلّب حيث أن (en) ليكاند مخليبي ثنائي السن يكون حلقة

مماسيه مع  $Cu^{+2}$  النحاس بينما  $(NH_3)$  ليكاند أحادي السن لا يكون حلقة وكما يلي :-



ويكون الليكاند EDTA معقدات كاليه الاستقرار لأنه يكون عدة  
 حلقات خماسية أو سداسية .

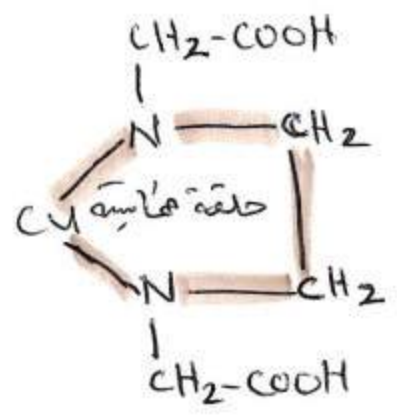
والجدول الآتي :- يبين العلاقة بين حجم الحلقة المتكونة وبين ثابت  
 استقرار المعقد المتكون من أنحار  $Cu^{+2}$  والليكاند ذو الصيغة العامة



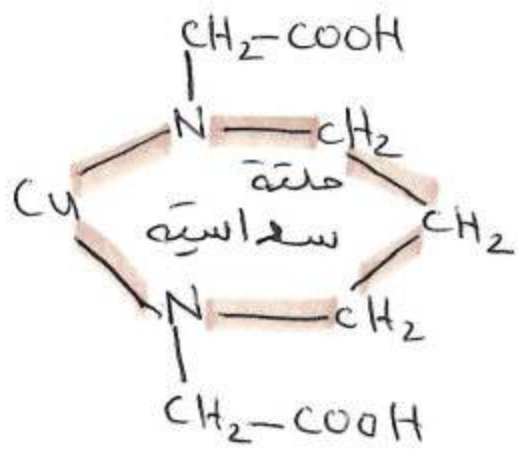
<u>n</u>	<u>حجم الحلقة</u>	<u>ثابت الاستقرار</u>
2	5 (حلقة خماسية)	10.7
3	6 (حلقة سداسية)	7.1
4	7 (حلقة سباعية)	5.1
5	8 (حلقة ثمانية)	4.6

ويلاحظ من الجدول أعلاه أنه :- يحصر نقصان في ثابت استقرار المعقد  
 كلما زاد حجم الحلقة أي يصبح المعقد أقل استقراراً حيث أن n  
 تمثل عدد مجاميع  $CH_2$  .  
 أمثلة :-

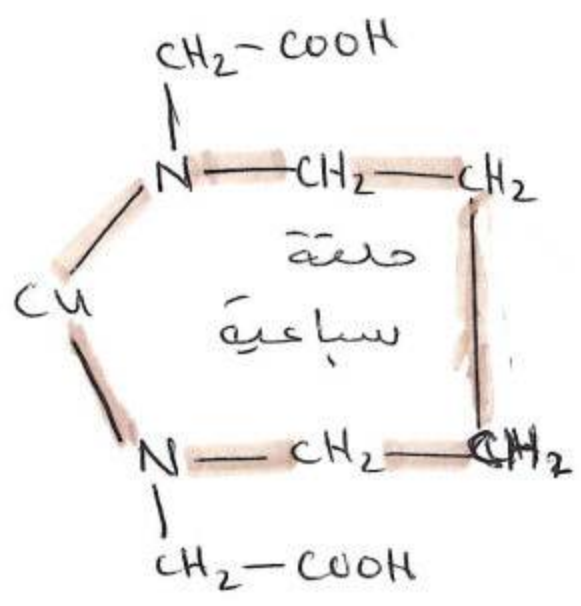
n = 2



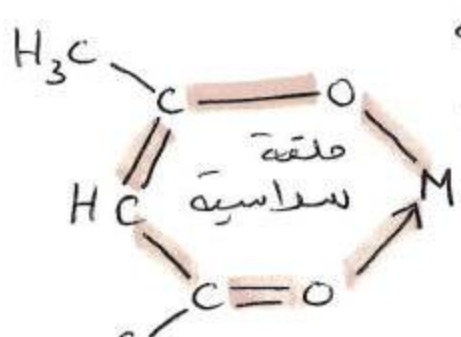
n = 3



n = 4



أما في حالة الـ ligand الذي يصوي على نظام أوامر متبادلة فتكون الحلقة السراسية أكثر استقراراً من الحلقة الخماسية ويعود السبب في ذلك إلى نوع الرزونات الأورماتي الذي يصحح ممكنات في حالة وجود عدد زوجي من الذرات وغير ممكنات في حالة وجود أعداد فردية منها، مثال على ذلك :- الـ ligand acetyl acetonato



إن سبب الظاهرة المخفية من الناحية الترموديناميكية هو التغير في الانتروبيا فعند اتحاد أيون فلز M متعدد مع محلوله مع ليكاند مخلب تتراف مزيئات المذيب الموجودة في الكرة التناسقية coordination sphere للأيون الفلزي M لتقليل H<sub>3</sub>C محالاً مزيئات

التناسقية coordination sphere للأيون الفلزي M لتقليل H<sub>3</sub>C محالاً مزيئات