

الكيمياء التناسقية Coordination Chemistry

المركبات التناسقية: - Coordination or Complexes Compounds

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

الفلزات الانتقالية Transition Elements

تشمل عناصر الركن d من الجدول الدوري الحديث أي الفلزات التي تحتوي على أوربتالات d الممتلئة جزئياً أي أنه هناك ثلاث سلاسل من الفلزات الانتقالية تبدأ السلسلة الأولى بفلز السكنديوم Sc وتنتهي بالزنك Zn ، وتبدأ السلسلة الثانية بفلز يتريوم Y وتنتهي بالكاديوم Cd ، وتبدأ الثالثة بفلز لانثيوم La وتنتهي بالزئبق Hg كما في الجدول الدوري التالي.

d Block and f Block Elements

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

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

d block elements

f block elements

Periodic table

Transition elements

Inner transition elements

الشكل الالكتروني للعناصر الانتقالية:- Electronic Configuration Of Transition Elements

عناصر المجاميع الرئيسية التي تسبق المجموعة الانتقالية لا يوجد لها إلكترونات في المدار d ولكن العناصر الانتقالية تحتوي على المدار d و s ففي السلسلة الانتقالية الأولى من Sc إلى Zn يمتلئ المدار d فقط ما عدا النحاس Cu و Cr حيث أن المدار s الخارجي لعناصر المستوى الفرعي d يكون في حالة طاقة أقل من طاقة المستوى الفرعي d للمستوى n-1 ونظراً لأن الذرات تميل لأن تكون أقل حالات الطاقة فيتم ملئ المدار s أولاً ولكن النحاس ($3d^{10}4s^1$) والكروم ($3d^5 4s^1$) فيتم ملئ المدار d أولاً لأنها الحالة الأكثر ثباتاً أي عند وجود خمسة أو عشرة إلكترونات في المدار d.

Table: Electronic Configuration of first row transition Metals**Table 23.1 Orbital Occupancy of the Period 4 Transition Metals**

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

الخواص الكيميائية للعناصر الانتقالية:-

تتميز العناصر الانتقالية بخواص تميزها عن بقية العناصر منها:

1. تكوينها حالات تأكسد مختلفة.
2. تكوينها أيونات و مركبات ملونة.
3. تكوينها مركبات ذات خواص بارامغناطيسية.
4. تكوينها المركبات المعقدة.

حالات التأكسد المختلفة:-

تتصف العناصر الانتقالية بتكوينها أيونات موجبة في حالات تأكسد مختلفة وذلك بسبب تقارب طاقة الكترونات اوريبتالات $(n-1)d$, ns , الأمر الذي يجعلها قادرة على المشاركة بعدد مختلف من الإلكترونات في التآصر الكيميائي واستقرار حالات التأكسد يعتمد على عوامل عديدة منها التركيب الالكتروني، نوع التآصر والكيمياء الفراغية، ويوضح الجدول ادناه حالات التأكسد المختلفة للعناصر الانتقالية.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
							1+	1+	
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	
	+4	+4	+4	+4	+4		+4		
		+5	+5	+5	+5				
			+6	+6	+6				
				+7					

loss of ns e-

Loss of ns and (n-1)d

ونلاحظ ظهور اتجاه معين خلال الدورة للعناصر الانتقالية:-

A. يزيد رقم التأكسد لكل أيون حتى الوصول للمغنيز Mn وبعدها تبدأ بالتناقص ويعود ذلك إلى زيادة التجاذب

بين الشحنة النووية المؤثرة والإلكترونات.

B. كلما زادت حالة التأكسد كلما قل ثبات العناصر الانتقالية خلال الدورة.

تهتم الكيمياء التناسقية بدراسة مركبات العناصر الفلزية. ويطلق عليها بالمعقدات الفلزية أو المركبات التناسقية أو المترابكات complexes وهي عبارة عن تجمعات ذرية ذات تركيب معقد لا يتفق مع النظريات التقليدية في التكافؤ. ومن أكثر المعقدات أهمية تلك التي توجد في الطبيعة مثل الكلوروفيل وهو معقد المغنسيوم وله أهمية بالغة في عملية التمثيل الغذائي للنباتات، والهيموجلوبين الذي فيه معقد الحديد وهو يعمل كحامل للأوكسجين في الدم. وتلعب المعقدات دورا حيويا في العمليات البيولوجية المختلفة الحيوانية والنباتية على حد سواء، وفي الكيمياء التحليلية. ولقد اسهمت دراستها في فهم الروابط في الكيمياء غير العضوية.

المركبات التناسقية:- هي المركبات الناتجة من اتحاد ذرتين، احدهما لها ميل لتهب مزدوج الكتروني وتسمى ليكاند.

الأخرى توفر اوربتالات (الحيز الذي يشغله الإلكترون) فارغة ليشغلها المزدوج الالكتروني وتسمى الفلز.

تعريف المركبات التناسقية (المعقدات أو المترابطات):

المعقد أو المركب التناسقي يتكون عندما يتحد عدد من الايونات أو الجزيئات المتعادلة اتحادا مباشرا مع الذرة الفلزية، بحيث يتعدى هذا العدد التكافؤ الاعتيادي (حالة التأكسد) لهذه الذرة. اذ يتكون المركب التناسقي من:

1. أيون فلزي موجب ويعتبر **الذرة المركزية**.
2. محاط بعدد من الأيونات السالبة أو بعدد من الجزيئات المتعادلة، بحيث يتعدى هذا العدد التكافؤ الاعتيادي. فكلوريد الفضة وهو ليس معقد يذوب في محلول الأمونيا مكونا الأيون $[Ag(NH_3)_2]^+$ يعتبر معقد لأن عدد المجاميع المتأصرة يتعدى حالة تأكسد الفضة وهي 1^+ ، وتوضع داخل قوسين [] ويمكن تسميتها **بكرة التناسق**.
3. يطلق على كل مجموعة من المجاميع التي تحيط الأيون الفلزي الموجب احاطة مباشرة اسم **الليكاند (ligand)**.
4. يطلق على عدد الليكاندات المرتبطة بالذرة المركزية **بعدد التناسق**.
5. تمتاز تلك الليكاندات بإمتلاكها أزواج الكترونية غير مرتبطة تستطيع أن تهبها لذرة الفلز المركزي لعمل رابطة تساهمية تناسقية، وتعرف بالتالي بالجزيئات الواهبة.
6. لا بد أن تمتلك ذرة الفلز المركزي مدارات خاوية في غلاف التكافؤ و تكون ملائمة لاستقبال هذه الأزواج الإلكترونية عن طريق تداخلها مع مدارات الليكاندات وأن تكون شحنة النواة الفعلية (المؤثرة) Effective nuclear charge عالية.
7. تعرف الرابطة بين الليكاند و الفلز المركزي **بالرابطة التناسقية**.
8. تحمل كرة التناسق شحنة تتعين بمقدار شحنة الفلز المركزي ومجموع الليكاندات المحيطة فقد تكون متعادلة او مشحونة بشحنة موجبة أو مشحونة بشحنة سالبة.
9. يمكن اعتبار المحاليل المائية للأملاح البسيطة معقدات، لأن الماء يعد ليكاندا لذا فمن غير الممكن وضع أيون فلز انتقالي في المحلول المائي دون أن يكون معقدا.

مثال: ملح كبريتات النحاس الأبيض في حالته الصلبة يعتبر ملح بسيط، وفي حالة إذابته في الماء يتكون المحلول الأزرق الرائق لكبريتات النحاس الثنائي وهو عبارة عن محلول لأيونات معقدة تحتوي على جزيئات ماء تترابط أو تتأصر تناسقيا و تحيط بالذرة المركزية (النحاس الثنائي):

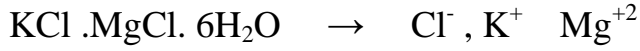


White

blue

تتوزع الليكاندات حول الذرة المركزية و تأخذ أوضاع فراغية هندسية محددة.

الملح المزدوج: وهو مركب إضافة مستقر يعطي عند إذابته في الماء الايونات المكونة له كافة.

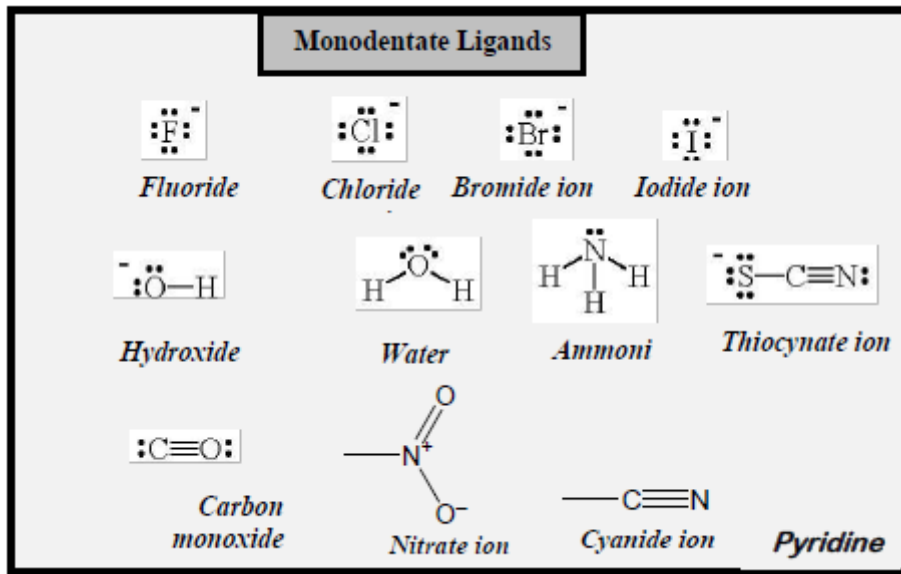


المركب التناسقي: وهو مركب اضافة مستقر ولكنه لايعطي كافة الايونات المكونة له عند ذوبانه في الماء

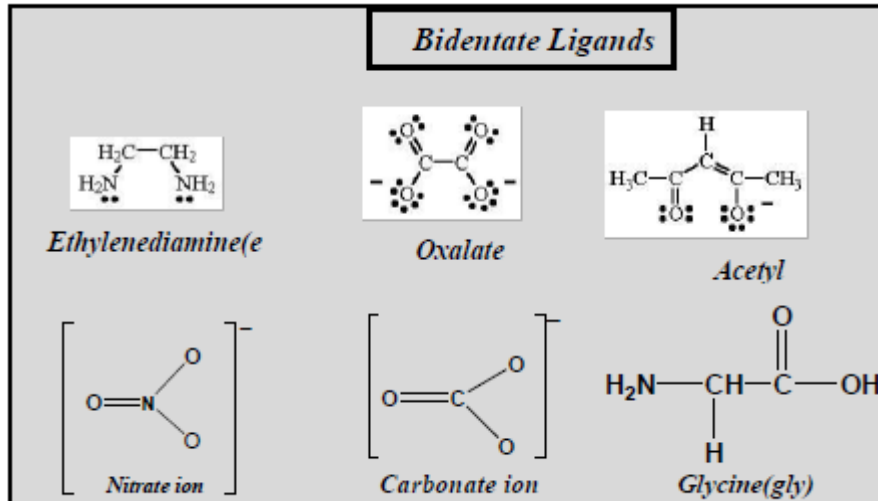


أنواع الليكاندات:- Type of Ligands

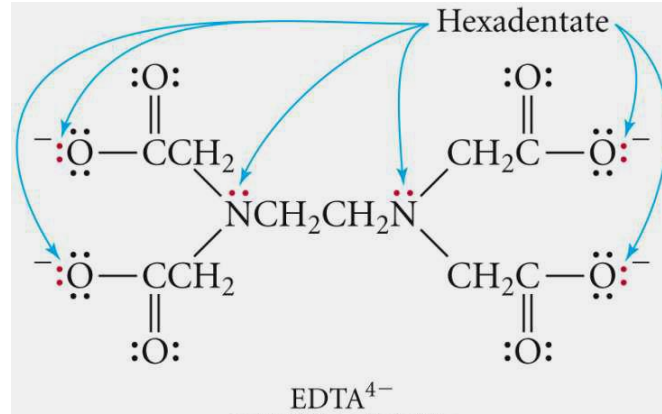
يمكن تعريف الليكاند بأنه أي ذرة أو أيون أو جزيء يستطيع أن يلعب دور المانح في تكوين أصرة تناسقية واحدة أو أكثر، وتقدم أغلب الليكاندات زوجا الكترونيا قابلا للارتباط بأصرة سكما مع الذرة المركزية، وهناك بعض الليكاندات التي تستخدم الكترونات π في الارتباط مثل C_2H_4 و C_6H_6 وتسمى الليكاندات التي تتضمن ذرة واحدة قابلة للارتباط مع الذرة المركزية للفلز **بالليكاندات احادية السن (monodentate ligands)** كما في الأمثلة التالية:



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

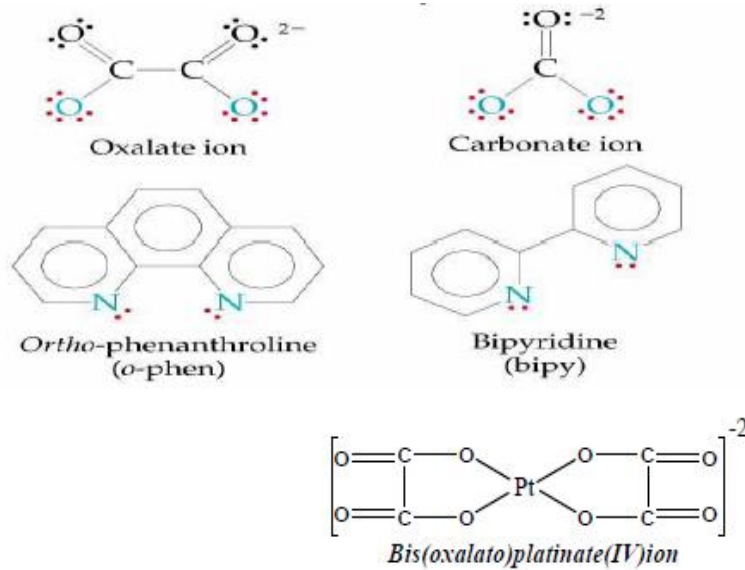


أما المجاميع التي تحتوي على ثلاثة أو أربعة وأحيانا أكثر من ذلك من الذرات القادرة على المساهمة في ترابط تناسقي التي تسمى **بالليكاندات متعددة السن (Multidentate Ligands)** وكمثال على ذلك ليكاند حامض الخليك اثيلين ثنائي الأمين (EDTA).

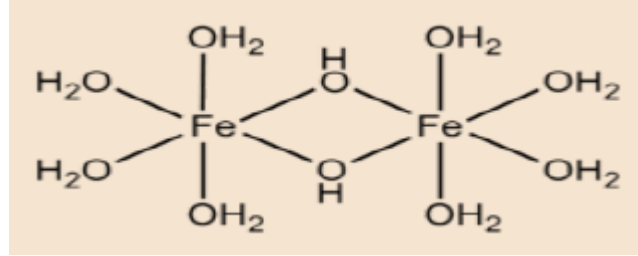


فالذرات الستة القادرة على الارتباط التناسقي التي يتضمنها الليكاند ترتبط بشدة بأيونات الفلزات، لذلك نجد إن لهذا الليكاند استعمالات كثيرة ومهمة جدا.

أما **الليكاندات الكليتيية (Chelating ligands)** فهي الليكاندات التي تحتوي على مجموعتين وظيفيتين أو أكثر قادرة على وهب زوج من الالكترونات التي قد تهبها مجاميع متناسقة قاعدية مثل مجموعة الامين NH_2 : أو مجموعات حامضية فقدت بروتوناتها ونذكر من هذه المجاميع $(-\text{COOH}, -\text{SO}_3\text{H}, -\text{NHO})$ ، بحيث ترتبط في موقعين أو أكثر في آن واحد مع نفس الأيون الفلزي مكونة حلقة أو أكثر، كما وتعد الليكاندات الثنائية ايسط وأشهر الليكاندات الكليتيية كما في الأمثلة التالية:



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



تعريف مهمة

حامض لويس: هو ذرة او جزيئة تمتلك اوربيتال فارغ قادر على اكتساب زوج الكتروني ويعتبر الفلز في المعقد التناسقي هو حامض لويس.

قاعدة لويس: ذرة او جزيئة تمتلك زوج الكتروني تستطيع ان تشارك به لتكوين الاصرة التناسقية وتعتبر الليكاندات هي قواعد لويس.

الاصرة التناسقية: هي الاصرة التي تنشأ بين ذرتين احدهما تمتلك زوج الكتروني قابل للمشاركة واخرى تمتلك اوربيتال فارغ لاستقبال الزوج الالكتروني.

الليكاند: جزيئة او ايون يرتبط بالذرة المركزية (الفلز) عن طريق اواصر تناسقية بحيث تهب الليكاندات المزدوجات الالكترونية للفلز المكون للمعقد التناسقي فقد يهب الليكاند مزدوج الكتروني واحد ويسمى احادي المخلب او مزدوجين ويسمى ثنائي المخلب او اكثر.

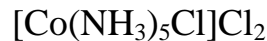
الايون المركزي: تمتاز المركبات التناسقية بوجود ذرة مركزية مستقبلية للمزدوجات الالكترونية، وعادة تكون فلزا يرتبط كيميائيا بالليكاند بأصرة تناسقية. تسمى هذه الذرة المركزية بالايون المركزي بحيث تحمل هذه الذرة شحنة موجبة او سالبة او لاتحمل شحنة وتسمى هذه الشحنة بالتكافؤ الاولي.

المعقد التناسقي: وهو المركب الناتج من اتحاد الذرة المركزية (الفلز) مع عدد من الليكاندات بواسطة اواصر تناسقية.

عدد التاكسد: هو الشحنة التي يحملها الفلز في المعقد التناسقي وقد تكون سالبة او موجبة او تكون صفرا .

مثال/ جد شحنة الذرة المركزية للمعقد $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

عندما يعطي معقد يتكون من شقيه السالب والموجب (أي ليس ايون) فان محصلة الشحنة الكلية = صفر كما في مثالنا اعلاه

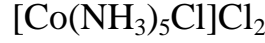


$$X + 5(0) + (-1) + 2(-1) = 0$$

$$X + 0 - 1 - 2 = 0 \quad X = +3$$

اذا تأكسد الكوبالت هو CO^{+3}

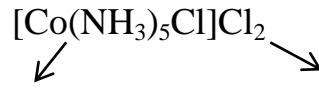
عدد التناسق: عدد الجزيئات او الايونات المرتبطة بالذرة المركزية مضروباً في عدد المخالب التي يملكها الليكاند او عدد الاواصر التي ترتبط بالذرة المركزية مباشرة ويمكن حسابها بشكل عام من عدد الازواج الالكترونية المحيطة بالذرة المركزية والتي يمكن تمثيلها بخط مستقيم بين الذرة المركزية ومخالب الليكاندات



$$\text{عدد التناسق} = \text{مجموع الجزيئات او الايونات داخل مجال التناسق} = 5 + 1 = 6$$

ملاحظة: كل ذرة مركزية في المعقد التناسقي تحمل نوعين من التكافؤ الاول يمثل الشحنة التي تظهر على الذرة المركزية وقد تكون موجبة او سالبة او صفر والثاني هو عدد الارتباطات الناتجة من ارتباط المخالب لليكاندات مع الذرة المركزية (الفلز).

مجال التناسق: يعبر عن المركب المعقد جزئياً بحيث تكون ذرة الفلز المركزية والليكاندات المتصلة به داخل اقواس مربعة [] تدعى هذه الاقواس بالمجال التناسقي أو المجال الداخلي بينما يطلق على الجزء الذي يكتب خارج هذه الاقواس المربعة بمجال التأين أو المجال الخارجي للمعقد.

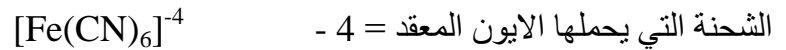


المجال التناسقي (المجال الداخلي)

المجال الخارجي (مجال التأين)

الايون المعقد: هو عبارة عن ذرة او ايون مركزي تحيط به مجموعة من الليكاندات بحيث تظهر على مجال التناسق شحنة موجبة او سالبة تمثل محصلة الشحنة الكلية بين الفلز والليكاندات.

يحمل السيانيد شحنة 1 - تضرب لسته ليكاندات = 6 - بينما الحديد يحمل شحنة = 2+ وبالتالي فان المحصلة = -4 = 2+ - 6 =



المعقد المتعادل: هو المعقد الناتج من ارتباط الذرة او الايون المركزي مع مجموعة من الليكاندات المحيطة بحيث تكون محصلة الشحنة النهائية في مجال التناسق = صفر.



$$\text{محصلة الشحنة الكلية للمعقد} = 0 \quad (+2) + 0 + 2(-1) = 0$$

تسمية المركبات التناسقية

1. عند تسمية مركب أيوني باللغة العربية يسمى الأيون السالب أولاً ثم يتبع بالأيون الموجب، كما هو الحال في تسمية الأملاح البسيطة (مع ملاحظة عند التسمية باللغة الانكليزية يسمى الأيون الموجب أولاً ثم يتبع بالأيون السالب).
2. في المركبات التناسقية، تسمى الليكاندات أولاً ثم الفلز وفي حالة وجود أكثر من ليكاند متشابه الشحنة فإنها تذكر في التسمية حسب الترتيب الأبجدي، ويراعى في كرة التناسق تسمية الليكاندات السالبة ثم لليكاندات المتعادلة ثم الموجبة
مثل: $[CoClCNNO_2(NH_3)_3]$
ChloroCyanoNitroTriammineCobalt(III)
3. تنتهي الليكاندات السالبة بالحرف (و) وباللغة الانكليزية بالحرف (o) بينما تسمى الليكاندات المتعادلة باسم الجزيئة دون تغيير عدا الماء فيسمى اكو aqua والامونيا بالأمين ammine حيث يتكرر الحرف m مرتين عند التعبير عن الامونيا لتفريقها عن الأمينات الأخرى حيث تكتب باستخدام حرف m واحد. أما الليكاندات الموجبة فتنتهي بالمقطع (يوم ium).
4. تستعمل البادئات ثنائي (di) وثلاثي (tri) ورباعي (tetra) الخ قبل اسماء الليكاندات البسيطة مثل برومو ونايترو وغيرها عندما يوجد أكثر من ليكاند من نفس النوع في المعقد، في حين تستخدم البادئات بس (bis) وتريس (tris) قبل أسماء الليكاندات المعقدة مثل اثلين ثنائي أمين والذي يرمز له (en) واثيلين ثنائي أمين رباعي حامض الخليك والذي يرمز له (EDTA).
5. يعبر عن حالة التأكسد للذرة المركزية بالأرقام الرومانية وتحصر بين قوسين مباشرة بعد اسم الفلز. وعندما تكون حالة التأكسد سالبة توضع الإشارة (-) قبل الرقم الروماني، بينما عندما تكون حالة التأكسد مساوية صفراً فيستعمل الرقم (0).
6. عندما يكون المعقد أيوناً سالباً ينتهي اسم الفلز المركزي بـ (ate) وفي أكثر الأحيان تستعمل الأسماء اللاتينية للفلز (مثلاً الحديد فيرم والصوديوم نتروم.. الخ) أما في المعقدات الأيونية الموجبة أو المتعادلة فيبقى اسم الفلز المركزي دون أي تغيير.

قبل الشروع في امثلة التسمية لا بد من حفظ اسماء الليكاندات التالية:

1- الليكاندات المتعادلة (احادية المخلب)

H ₂ O اكوا (aqua)	NO نتروسيل (nitrosyl)
NH ₃ امين (ammine)	C ₅ H ₅ N بيريدين (pyridine)
CO كاربونيل (carbonyl)	CH ₃ NH ₂ اثيل امين (ethylamine)

2- الليكاندات المتعادلة (ثنائية المخلب)

NH ₂ NH ₂	(Hydrazen)	هيدرازين
CH ₃ COCH ₂ COCH ₃	(Acetylacetonate)	استيل اسيتونيت
NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	(ethylenediamine) (en)	اثيلين ثنائي الامين
NH ₂ CH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ NH ₂	(diethylenetriamine)(en)	ثنائي اثيلين ثلاثي الامين
EDTA	(ethylenediaminetetraacetato)	اثيلين ثنائي امين رباعي اسيتاتو
C ₅ H ₄ N-C ₅ H ₄ N	(dipyridyl)	ثنائي بيريديل

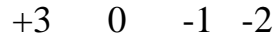
3- الليكاندات السالبة

Cl ⁻ كلورو (chloro)	Br ⁻ برومو (bromo)	F ⁻ فلورو (fluoro)	I ⁻ ايودو (iodo)
-ONO ⁻ نترينو (nitrito)	CN ⁻ سيانو (cyano)	OH ⁻ هيدروكسو (hydroxo)	SO ₄ ⁻² سولفاتو (sulfato)
NO ⁻³ نتراتو (nitrato)	SO ₃ ⁻² سولفيتو (sulfite)	N ⁻³ ازيدو (azido)	O ⁻² اوكسو (oxo)
SCN ثايوسياناتو (thiocyanato)	C ₂ O ₄ ⁻² اوكزالاتو (oxalato)	CO ₃ ⁻² كاربوناتو (carbonato)	NH ⁻² اميدو (amido)

امثلة تطبيقية:



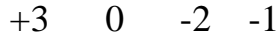
Chloro pentaammine cobalt (III) chloride



كلوريد كلورو خماسي امين الكوبالت (III)



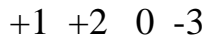
Dichloro tetraaqua chromium(III) chloride



كلوريد ثنائي كلورو رباعي اكو الكروم (III)



Potassium trichloro ammine platinate(II)



ثلاثي كلورو امين بلاتينات (II) البوتاسيوم



Dichloro diammine platinum(II)



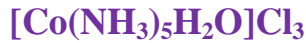
ثنائي كلورو ثنائي امين بلاتينيوم (II)



tris(ethylenediamine) cobalt(III) chloride



كلوريد تريس (اثيلين ثنائي الامين) الكوبالت (III)



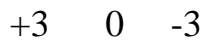
aqua pentaammine cobalt(III) chloride



كلوريد اكو خماسي امين الكوبالت (III)



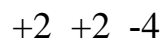
Hexaaqua Cobalt(III) Iodide



يوديد سداسي اكو الكوبالت (III)



Potassium tetraChloro Palatinate(II)



رباعي كلوريد بلاتينات (II) البوتاسيوم



Ammonium tetrathioCyanato diammine Chromate(III)

رباعي ثايوسياناتو ثنائي امين كرومات (III) الامونيوم



Pentachloro zinc(II) ion

خماسي كلوريد الزنك (II)



Chloro bis(ethylenediamine) Cobalt (III) sulphate

كبريتات كلورو بس (اثيلين ثنائي امين) الكوبلت(III)



Chloro nitro tetraammine Platin(IV) Sulphate

كبريتات كلورو نايترو رباعي امين بلاتين (IV)



Bisoxalato diaqua Cobalt(III) Ion

ايون ثنائي اوكزالاتو ثنائي اكوا الكوبالت



DiIodo diammine (ethylenediamine) Chromium(III) Ion

ايون ثنائي ايودو ثنائي امين (اثيلين ثنائي امين) الكروم (III)



tris(ethylenediamine) manganese(II) Chloride

كلوريد تريس (اثيلين ثنائي امين) المنغنيز(II)



Nitro pentaammine Cobalt(II) sulphate

كبريتات نايترو خماسي امين الكوبالت

نظريات تفسير المركبات التناسقية

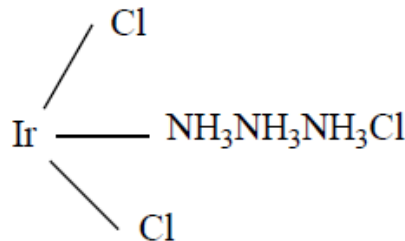
اولا: نظرية السلسلة (Chain Theory):-

اكتشفت هذه النظرية من قبل العالم بولستراند عام (1864 م) وطورت من قبل تلميذه جور جنسن حيث افترض هذا العالم وجود ثلاث أواصر للكوبلت في معقداته وقال إن هذا الكلام يطبق على جميع معقدات المركبات التناسقية تمكن هذا العالم من تحضير مجموعة من المركبات لتطبيق نظريته عليها من هذه المركبات هي:

Compound	Chain Structure	Number of Cl precipices ions
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$		3
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$		2
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$		1

فلقد وجد أن أيونات الكلوريد Cl^- غير المتصلة اتصالا مباشرا بالذرة المركزية تترسب بشكل AgCl عند إضافة زيادة من محلول نترات الفضة بحيث تتخذ الصيغ المبينة أعلاه.

المركب الأخير الذي حضره بولستراند هو $(\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3)$ وعندما فسره حسب نظرية السلسلة كان شكل المعقد هو



المفروض وحسب تفسير بولستراند ان يتكون راسب باعتبار وجود ذرة كلور واحدة بعيدة عن الفلز لكن بولستراند لم يحصل على راسب وبالتالي لم تتمكن هذه النظرية من تفسير هذا المعقد. وهذا هو سبب فشل نظرية السلسلة.

ثانيا: نظرية فرنر التناسقية (Werner`s Coordination Theory):-

اكتشفت هذه النظرية من قبل العالم فيرنر عام (1950 م) وافترض هذا العالم ثلاث افتراضات:

(وهي النظرية الاكثر قبولا لتفسيرها خواص المعقدات بصورة دقيقة حيث افترضت)

أ - تمتلك أكثر العناصر نوعين من التكافؤ هما:

1- التكافؤ الاولي (Primary valance) متأين يمثل بخط منقطع ---- والذي يعرف بحالة التأكسد.

2- التكافؤ الثانوي (Secondary valance) غير متأين يمثل بخط متصل — ويعرف بالعدد التناسقي.

ب- يحاول كل عنصر عند اشتراكه في تكوين مركب معقد إشباع كلا التكافؤين، حيث تنتسب التكافؤات

الأولية بأيونات سالبة أما التكافؤات الثانوية فتنتسب بأيونات سالبة أو جزيئات متعادلة.

ج - تتجه التكافؤات الثانوية نحو مواقع ثابتة في الفراغ تدعى بالمجال التناسقي حول ايون الفلز المركزي

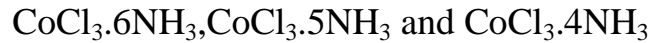
وهذا هو أساس الكيمياء الفراغية للمعقدات الفلزية.

التكافؤ الاولي هو حصيله تأين الفلز الى الحالة الموجبة (اي فقدان الكترولونات) والذي يستوجب معادلته بأيون

سالب، اما الثانوي والذي يساوي العدد التناسقي والذي يتم معادلته بالليكاندات والممثلة بالمجاميع السالبة او

المتعادلة. كل فلز يتجه لمعادلة كلا التكافؤين حيث تتجه التكافؤات الثانوية نحو مواقع ثابتة في الفراغ حول

ايون الفلز المركزي، فالمعقدات التالية:



هناك ثلاث حالات تكافؤ اولي للكوبلت وهي الاحادي والثنائي والثلاثي، ففي حالة المعقد $\text{CoCl}_3.6\text{NH}_3$

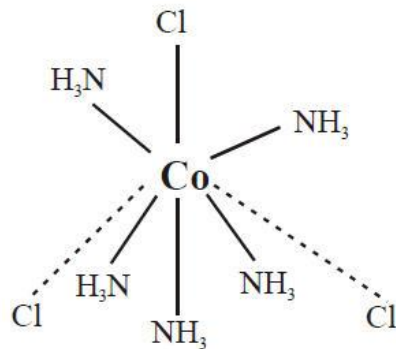
تكون الحالة التأكسدية للكوبلت هي +3.

والمركب: $\text{CoCl}_3.5\text{NH}_3$

ويكتب في الكيمياء التناسقية بالصيغة التالية: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

وهذا يعني الحالة التأكسدية للكوبلت هي +3، اما في داخل الكرة التناسقية فهناك 6 ليكاندات خمسة منها

امونيا NH_3 وليكاند واحد عبارة عن Cl^- وكما مبين في الشكل التالي:



كذلك يمكن الاستدلال على بقية الحالات التأكسدية للكوبلت بنفس الطريقة. عندما يكون التكافؤ الثانوي (العدد

التناسقي) يساوي 6 فان الشكل الهندسي للمعقد يدعى Octahedral

مثل المعقدات: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ and $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$
 وعندما يكون 4 فان الشكل الهندسي اما ان يكون Tetrahedral مثل المعقد $[\text{NiCl}_4]^{-2}$
 او ان يكون square planar مثل المعقد $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{-2}$

من عيوب هذه النظرية أنها لم تناقش الآتي:

1. ألوان المعقدات.
2. التشوه الحاصل في أشكال المعقدات.
3. الخواص المغناطيسية للمعقدات

س/ ماهو التكافؤ الاولي والثانوي للمعقد $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ؟

قاعدة العدد الذري الفعال (EAN – Effective Atomic Number):

في حالة تكوين المعقد بين ايون الفلز والليكاندات، فان المعقد يكون مستقرا اذا كانت حصيلة مجموع الالكترونات المشاركة من الفلز (او الايون) والمزدوجات الالكترونية الممنوحة للفلز من قبل الليكاندات مساويا لعدد الالكترونات نفسها الموجودة على الغاز الخامل التالي

He: 2

Ne: 10

Ar: 18

Kr: 36

Xe: 54

Rn: 86

العدد الذري الفعال = الكترونات الذرة المركزية + الالكترونات الممنوحة من الليكاندات

س/ بين هل تنطبق قاعدة العدد الذري الفعال على المركب $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_6]^{+4}$

ج/ نحسب تأكسد palladium (الذرة المركزية) $X + 6(0) = +4$

اذا تأكسد البلاديوم = 4 +

العدد الذري لـ palladium = 46 وحيث ان حالة التأكسد موجبة (+4) اذا معناه ان العنصر فقد اربعة الكترونات

عدد الالكترونات المتبقية على palladium $42e = 4 - 46 =$

ترتبط بالذرة المركزية ستة ليكاندات (NH_3) كل ليكاند يمنح زوج من الالكترونات اذا عدد الالكترونات

الالكترونات الممنوحة $12e = 6 \times 2$

العدد الذري الفعال = الكترونات الذرة المركزية + الالكترونات الممنوحة من الليكاندات = $54e = 42 + 12$

وهنا العدد الذري يشابة Xe(54) اذا تنطبق عليه قاعدة العدد الذري الفعال

س/ بين هل تنطبق قاعدة العدد الذري الفعال على المركب $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{+2}$

ج/ نحسب حالة تأكسد النيكل = $X = +2$ $X + 3(0) = +2$

العدد الذري للنيكل = 28

عدد الكترولونات الذرة المركزية = العدد الذري - عدد التأكسد = $26 e = 28 - 2$

الليكاند (en) هو ثنائي المخلب اي ان كل ليكاند يهب زوجين من الالكترولونات ولذلك ثلاث ليكاندات منه تهب

عدد الالكترولونات التي تهبها الليكاندات = $12 e = 3 \times 4$

عدد الالكترولونات المحيطة بالذرة المركزية = عدد الكترولونات الذرة المركزية + عدد الالكترولونات الممنوحة

من الليكاندات = $38 e = 12 + 26$ وبالتالي لا تنطبق قاعدة العدد الذري لانها لم تماثل اي غاز نبيل.

امثلة اخرى:

1. $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{-3}$

Co=27

$\text{Co}^{+3} = 24 e$

$6\text{NO}_2^- = 12 e$

$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{-3} = 36 e (\text{Kr})$

2. $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

Fe = 26 e

$5\text{CO} = 10 e$

$[\text{Fe}(\text{CO})_5] = 36 e (\text{Kr})$

3- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+$

Ag=47

$\text{Ag}^+ = 46 e$

$4\text{NH}_3 = 8 e$

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+ = 54 e (\text{Xe})$

وعلى الرغم ان هذه القاعدة يمكن تطبيقها على عدد كبير من المعقدات الا ان هناك معقدات كثيرة لا تنطبق عليها هذه القاعدة ومن الامثلة على تلك المعقدات:



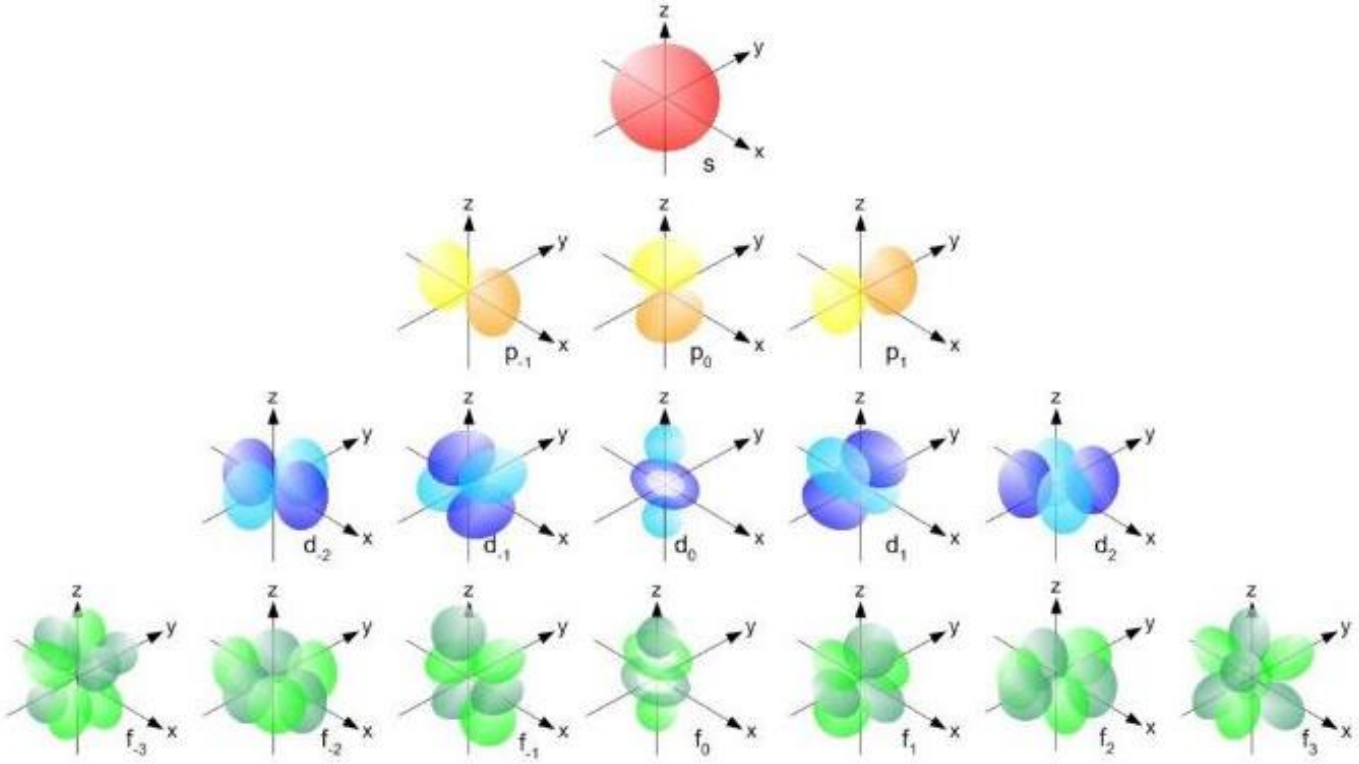
لذلك لا تعتبر هذه القاعدة ذات قيمة كبيرة في تفسير ارتباط كثير من المعقدات ولهذا اعتبرت ضعيفة الى حد

ما.

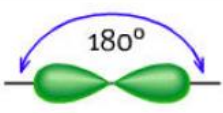
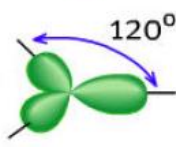
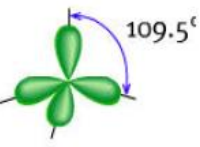
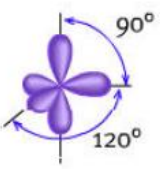
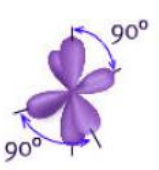
التهجين hybridization:-

فكرة التهجين في الكيمياء تعتمد على مزج العديد من الاوربيتالات الذرية المختلفة في اشكالها وطاقتها للحصول على نسق متشابه من الاوربيتالات ذات اشكال وطاقات متشابهة وتكون ملائمة للأواصر الكيميائية الناتجة من نظرية اصرة التكافؤ.

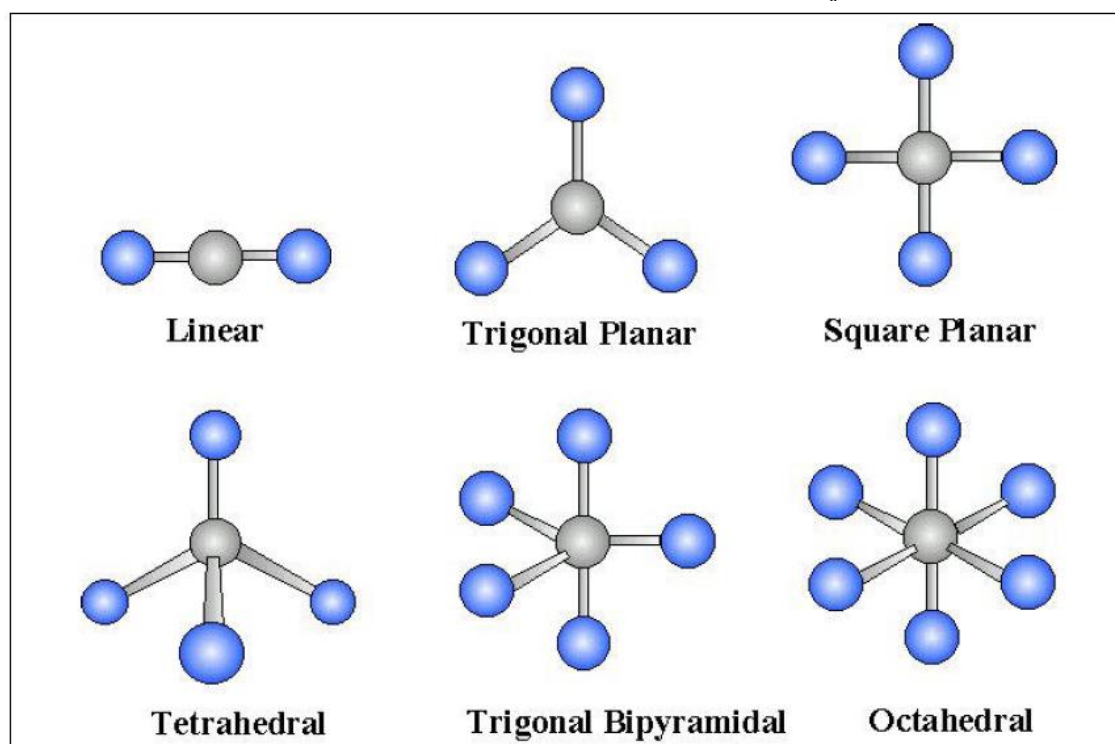
لاحظ اشكال الاوربيتالات الذرية s, p, d في الشكل التالي كيف هي مختلفة:



وفي حالة التهجين تندمج الاشكال لتكون بنسق واحد وكما مبين ادناه:

Pure atomic orbitals of central atom	Hybridization of the central atom	Number of hybrid orbitals	Shape of hybrid orbitals
s,p	sp	2	Linear 
s,p,p	sp ²	3	Trigonal Planar 
s,p,p,p	sp ³	4	Tetrahedral 
s,p,p,p,d	sp ³ d	5	Trigonal Bipyramidal 
s,p,p,p,d,d	sp ³ d ²	6	Octahedral 

وتكون اشكالها الهندسية كما يلي:



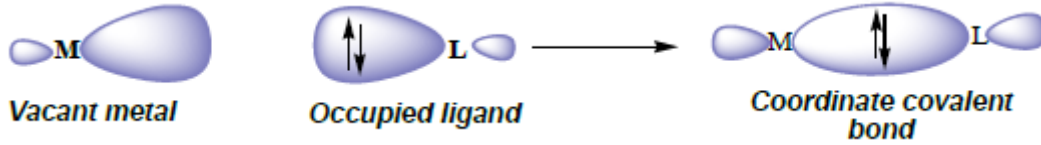
نظريات التآصر في المركبات التناسقية

Bonding Theories in coordination compounds

1. نظرية اصرة التكافؤ Valence Bond Theory
2. نظرية المجال البلوري Crystal Field Theory
3. نظرية الاوربيتال الجزيئي Molecular Orbital Theory
4. نظرية المجال الليكاندي Ligand Field Theory

نظرية اصرة التكافؤ Valence Bond Theory

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



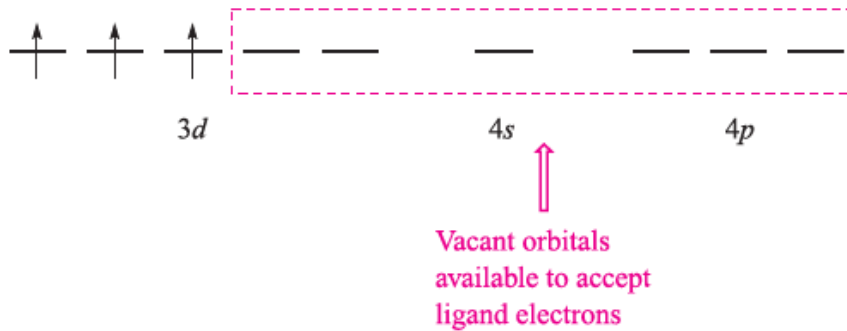
وتحدد اعداد التناسق والبني الهندسية بشكل كبير بواسطة الأوربيتالات الجاهزة للتآصر، الأوربيتالات الهجينة الشائعة التي نتعامل معها في المركبات التناسقية مبينة في الجدول التالي:

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

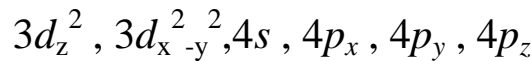
5	sp^3d	Trigonal bipyramidal	$[TaF_5], [CuCl_5]^{-3}$
6	sp^3d^2 (nd orbitals are involved – outer orbital complex or high spin or spin free complex)	Octahedral	$[Co(NH_3)_6]^{+3}, [PtCl_6]^{-2}, [Cr(H_2O)_6]^{+3}$
6	d^2sp^3 ((n-1) d orbitals are involved –inner orbital or low spin or spin paired complex)	Octahedral	$[Co(CN)_6]^{-3}$

ويعد تكوين المعقد من وجهة نظر أصرة التكافؤ تفاعلا بين قاعدة لويس (ليكاند) وحامض لويس (فلز او ايون فلز) مع تكوين أصرة تساهمية تناسقية ويمكن تمثيل أوربيتالات الفلز بشكل مربعات أو دوائر لبيان توزيع الكترونات الفلز والليكاند، ويعد اسلوب تطبيق أصرة التكافؤ ناجحا على كثير من المركبات التناسقية.

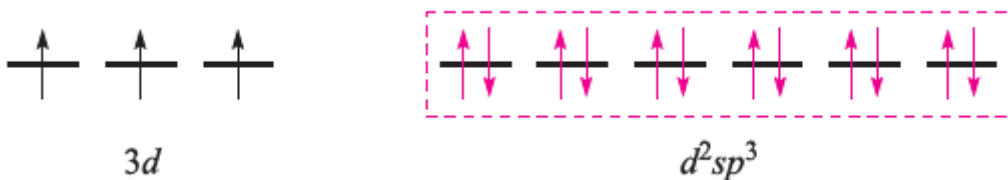
الفكرة الاساسية في هذه النظرية هو حصول عملية تهجين الاوربيتالات الذرية الفارغة للفلز (او الايون) بينما تبقى الاوربيتالات المشغولة بالالكترونات كما هي بدون تهجين، ولتوضيح ذلك لاحظ الشكل ادناه:



يفترض وجود ثلاث الكترونات في اوربيتالات ايون فلز معين، وهذه الاوربيتالات هي $3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}$ ولايحصل فيها تهجين، اما بقية الاوربيتالات فيكون التهجين مرتبط بالشكل الهندسي للمعقد، فان كان octahedral فيحتاج فيحتاج الى ستة اوربيتالات فارغة مهجنة متساوية الطاقة، اي الاوربيتالات حسب التسلسل:

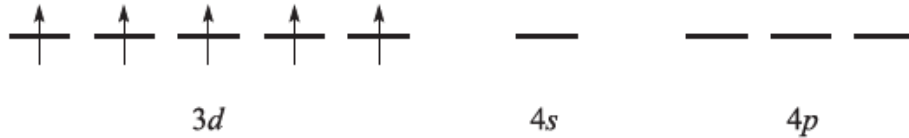


في حالة ارتباط الليكاندات مع الفلز بالنمط octahedral, تتهجن اوربيتالات الفلز d^2sp^3 كما مبين في الشكل ادناه:

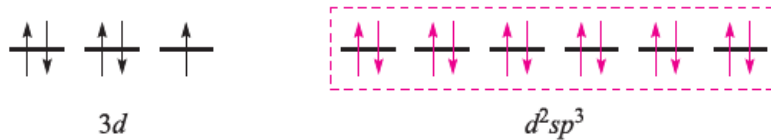


وهذا الشكل ينطبق على معقدات الكروم الثلاثي (Cr(III)) (العدد الذري للكروم 24 وعندما يفقد 3 إلكترونات، اثنان من 4s وإلكترون واحد من 3d، بحيث يشغل أوربيتالات 3d ثلاث إلكترونات).

في معقدات الحديد الثلاثي من النمط octahedral (العدد الذري للحديد 26 والحديد الثلاثي يعني فقدان 2 إلكترون من 4s وإلكترون واحد من 3d وبالتالي تشغل خمسة إلكترونات الغلاف 3d)، هناك نوعين من التوزيع الإلكتروني، فاما ان يكون واطيء البرم (Low spin) او يكون عالي البرم (High spin) وبهذا ستترب الإلكترونات لايون الحديد الثلاثي الحر كما مبين في الشكل:

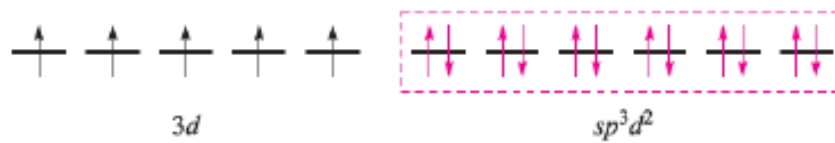


من الامثلة على معقدات هذا النوع $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ حيث الترتيب الإلكتروني هو (Low spin octahedral) باعتبار ان في حالة CN^- يحصل التهجين بالنمط d^2sp^3 في حالة تكوين المعقد وبالشكل التالي:



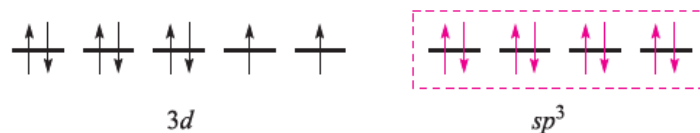
لاحظ الشكل اعلاه فان التهجين يشمل اوربيتال عدد 2 من غلاف 3d.

في حالة high-spin octahedral مثل المعقد $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ، تشغل أوربيتالات 3d خمسة إلكترونات بشكل منفرد وفي هذه الحالة يشمل التهجين أوربيتالات عدد 2 من 4d (وليس من 3d كما في المثال السابق) وكما في الشكل التالي:

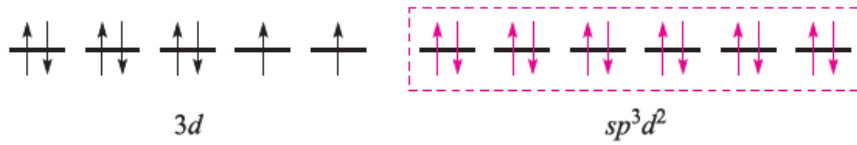


في معقدات النيكل الثنائي فهناك ثلاث أنماط للتناسق فاما ان يكون بارامغناطيسي (paramagnetic) وتكون الاشكال في هذه الحالة octahedral + tetrahedral، أو ان يكون ديامغناطيسي (diamagnetic)، وبهذا يكون نمط التناسق square planer.

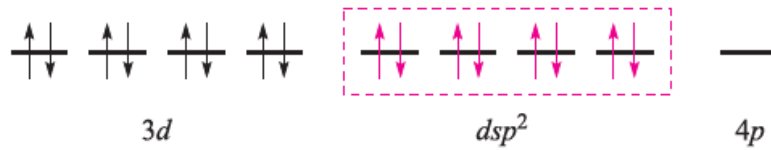
في حالة معقدات النيكل tetrahedral يكون التهجين sp^3 وهناك إلكترونات عدد 2 منفردة (بارا) كما في الشكل التالي:



وفي octahedral يكون الترتيب الالكتروني للفلز بنفس الطريقة السابقة ولكن يختلف بالتهجين حيث يكون sp^3d^2 ويكون بارا ايضا وكما في الشكل:



اما في حالة square planner فيكون دايمغناطيسي والتهجين dsp^2 ويكون البرم نوع Low spin وحسب الشكل التالي:



في حالة السلسلة الانتقالية الاولى، عندما تدخل المزدوجات الالكترونية في الليكاندات الى الاوربيتالات الفارغة في 3d فتدعى inner orbital complexes وتكون معقدات تساهمية ويكون البرم واطيء اي عدد الالكترونات المنفردة تكون قليلة، وعندما يكون المنح باتجاه 4d فتكون هذه المعقدات ايونية وتسمى outer orbital complexes ويكون البرم عالي اي عدد الالكترونات المنفردة عالي. ويمكن الربط بين هذه المفاهيم كما يلي:

- **High-spin complex = ionic complex = outer orbital complex**
- **Low-spin complex = covalent complex = inner orbital complex**

Exercise-1: give an example of octahedral outer orbital complexes.

Answer :



وذلك لان الفلور ليكاند ضعيف ولايستطيع الضغط باتجاه ازدواج الالكترونات.



في هذه الحالة ليس للليكاند اثر في عملية ازدواج الالكترونات من عدمها وانما حتمية الترتيب الالكتروني تفرض ذلك.

Exercise-2: give an example of octahedral covalent complexes.

Answer :



باعتبار ان CN ليكاند قوي يضغط باتجاه ازدواج الالكترونات



ليس لليكاند اثر في هذه الحالة وانما حتمية الترتيب الالكتروني تفرض ذلك.

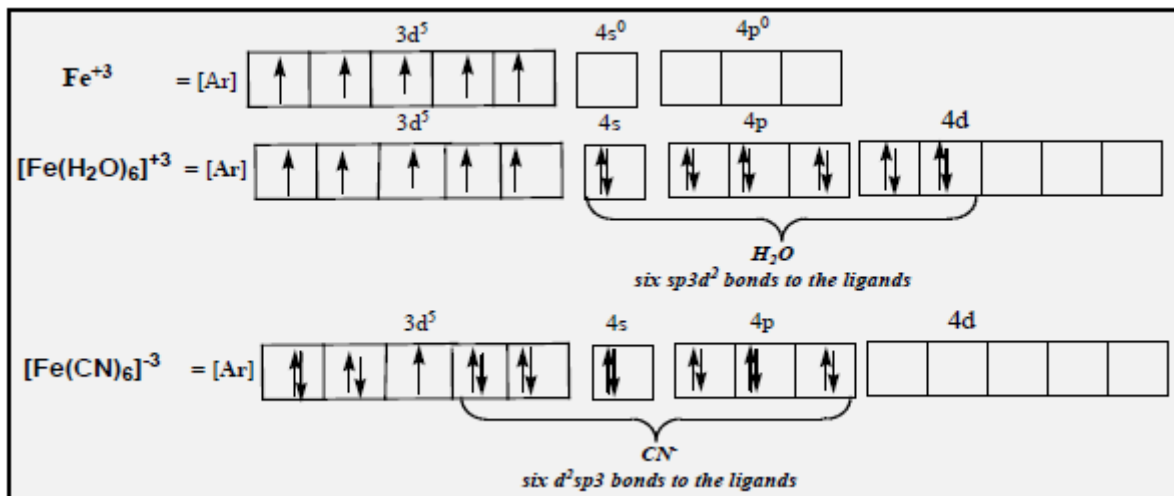
Home work: rewrite the following sentences if there is any wrong:

- a- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ is tetrahedral complex and represents inner orbital complex.
 b- $[\text{FeF}_6]^{-3}$ is low spin complex and represents inner orbital complex.
 c- Hybridization of $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ is dsp^2 .

القياسات المغناطيسية وعدد الالكترونات المنفردة:

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

في حالة الايونات الفلزية التي تمتلك عددا فرديا من الكترونات d كما في Fe^{+3} الذي سيتصف بالخواص البارامغناطيسية في جميع الأحوال بغض النظر عن تأثير الليكاند، وبهذه الحالة فأن معرفة الخواص المغناطيسية مفيدة فمثلا يحتوي الايون البارامغناطيسي $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ على خمس الكترونات منفردة بينما يحتوي الايون البارامغناطيسي $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ على إلكترون منفرد واحد ويمكن تمثيل هذه المعقدات كما يأتي:

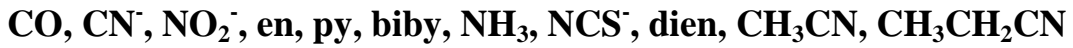


عوامل نجاح وفشل نظرية VBT

نجحت هذه النظرية في تفسير طريقة الربط في المعقدات التناسقية وكذلك في تحديد الصفات المغناطيسية للمعقدات وعلى مدى محدود وكذلك الشكل الهندسي للمعقد. اما عوامل الفشل فان هذه النظرية لم تتمكن من تفسير الاطياف الالكترونية للمعقدات والتي لها الاهمية البالغة في اشتقاق العديد من الخصائص، اضافة الى انها لم تستطيع تفسير حالات low spin و high spin او الفرق بينهما.

ملاحظة مهمة: امثلة على الليكاندات القوية والليكاندات الضعيفة

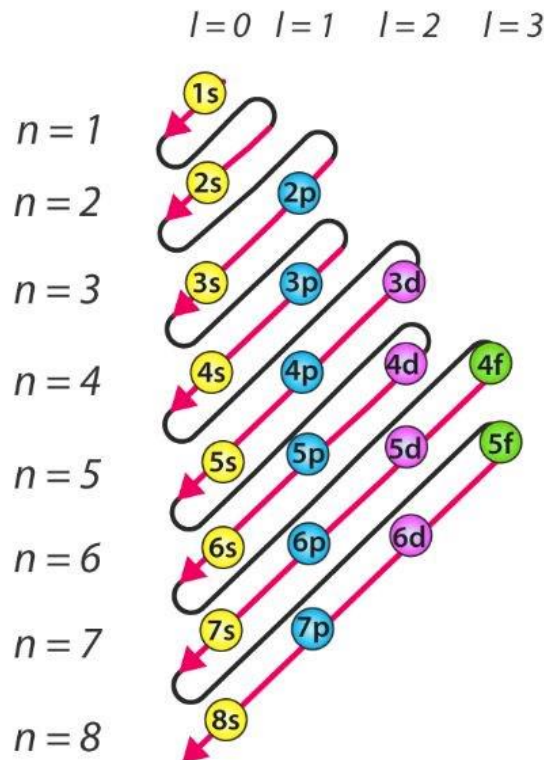
1. **ليكاندات قوية (ضاغطة)** لها القدرة على ازدواج الالكترونات في المدار الاخير للفلز المركزي وتشمل:



2. **ليكاندات ضعيفة (غير ضاغطة)** ليس لها القدرة على ازدواج الالكترونات المنفردة في المدار الاخير للفلز المركزي وتشمل:

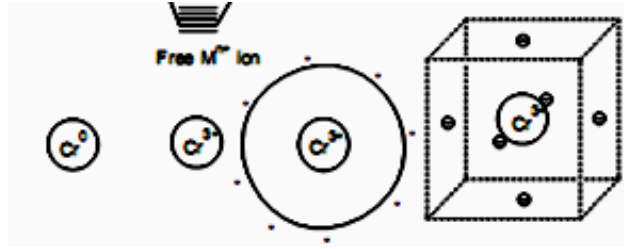


للتذكير: لاحظ مخطط Aufbau (يساعدك هذا المخطط على كيفية توزيع الالكترونات وبالتالي معرفة التهجين للمركبات التناسقية).

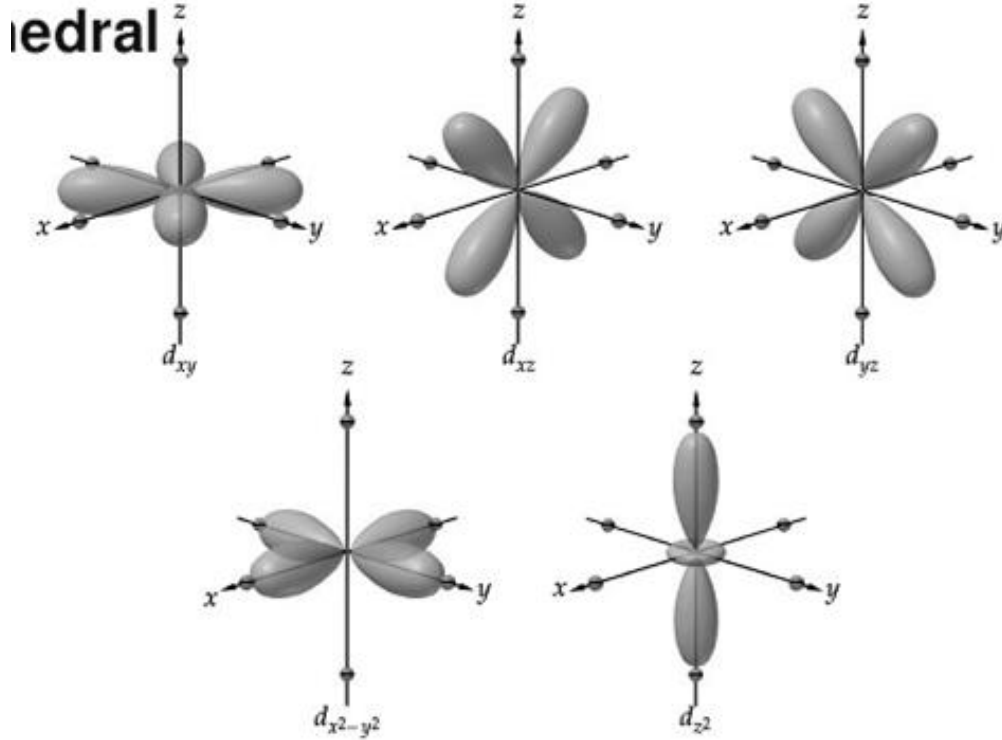


نظرية المجال البلوري (C.F.T) Crystal Field Theory

تفترض هذه النظرية على ان المعقدات الفلزية عبارة عن تداخل الكتروستاتيكي (تأصر ايوني) بين الذرة المركزية (تعتبر كشحنة نقطية موجبة تحتوي على اوربيبتالات d الخمسة) والليكاندات المحيطة بها (كشحنة نقطية سالبة تنجذب نحو الشحنات الموجبة ويحدث التأصر)، وقد فسرت هذه النظرية الالوان والسلوك المغناطيسي والطيفي للمعقدات.



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

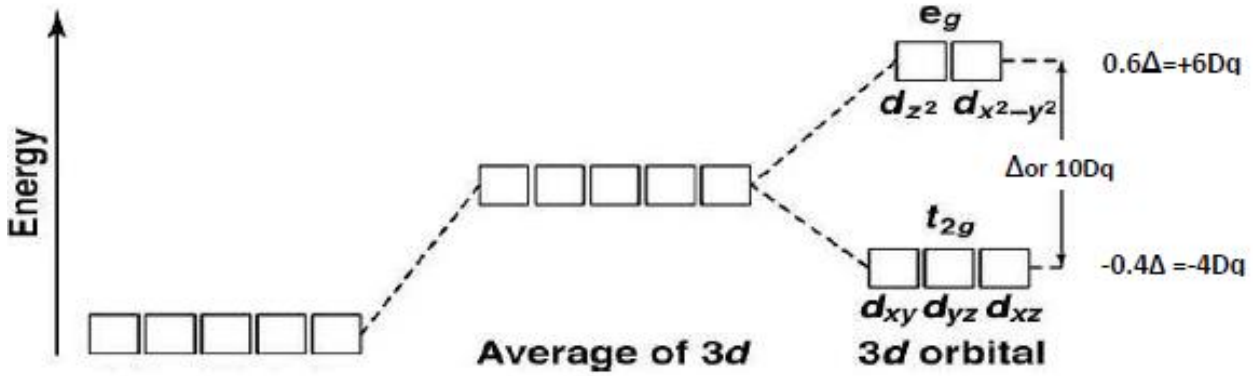


من خلال تمثيل اوربيبتالات d الخمسة نلاحظ أن اوربيبتالات d_{yz}, d_{xy}, d_{xz} تقع ما بين المحاور، أما اوربيبتالي $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} تقع كثافتها الالكترونية على المحاور لذلك عند اقتراب الليكاندات من اوربيبتالات d الخمسة نتوقع حصول انفصام $splitting$ أو انحلال والتأثير الدقيق لهذه الظاهرة على طاقات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

تأثير المجال البلوري للمعقدات الثمانية السطوح

splitting of d orbitals in octahedral complexes

لنأخذ ذرة مركزية M محاطة بست نقاط مشحونة المتمثلة بالليكاندات وبسبب التداخل الإلكترونياتيكي على الاحداثيات X, Y, Z لذا فإن الإلكترونات تكتسب استقرارا نسبيا في الاوربيتالات d_{yz}, d_{xy}, d_{xz} والتي يطلق عليها (t_{2g}) لأن فصوصها تتجه ما بين الاحداثيات ويحصل عكس ذلك لأوربيتالي d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$ الذين يتجهان مباشرة نحو الشحنات السالبة ويطلق عليها بأوربيتالي (e_g).

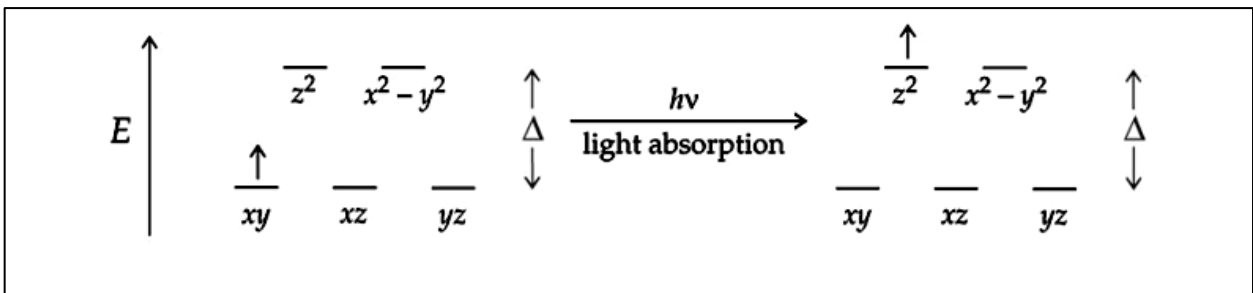
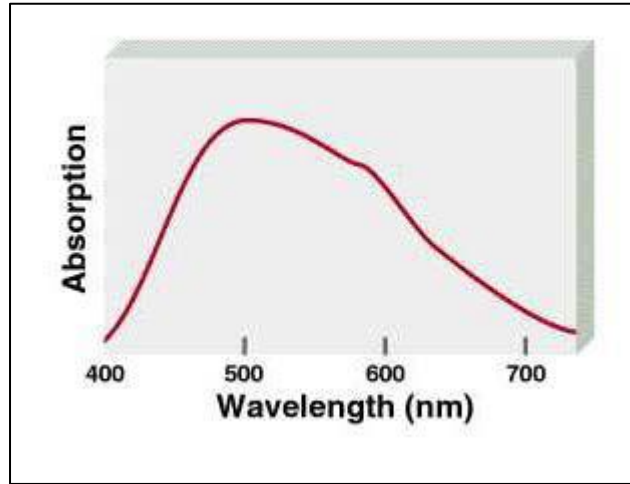


نلاحظ أن طاقة اوربيتالي e_g ترتفع (1.5 مرة) بقدر انخفاض طاقة اوربيتال t_{2g} ويطلق على المسافة التي تفصل بين مدارات المستوى (e_g) ومدارات المستوى (t_{2g}) بالكمية ($10 Dq$) او (Δ_0) مهما كان مقدارها. وبتغيير قيمته من معقد لآخر معتمده على نوع الليكاندات ونوع الأيون الفلزي وشحنته ونصف قطره.

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

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

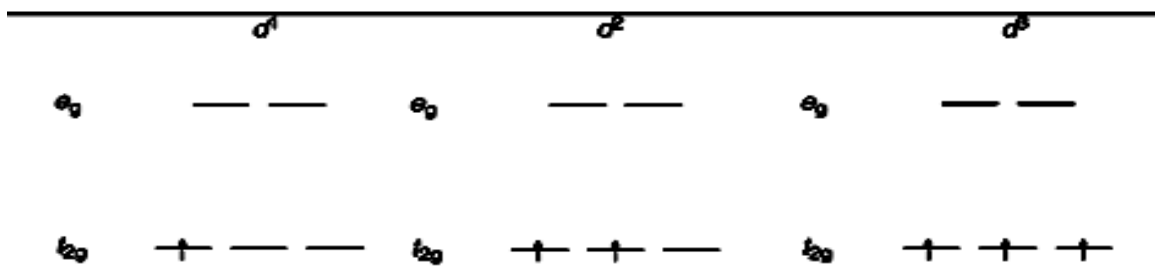
ففي حالة المعقد $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})]^{+3}$ فإن أيون التيتانيوم (Ti^{+3}) وتركيبه الإلكتروني (d^1) الذي يحتل فيه الإلكترونون المستوى الأقل في الطاقة المستوى (t_{2g}), فنجد أن عملية انتقال الإلكترون من الحالة المستقرة الى الحالة المثارة. حيث يتحول لون المحلول ايون التيتانيوم (Ti^{+3}) للبنفسجي نتيجة لامتصاص طاقة ضوئية لكي ينتقل هذا الإلكترون الوحيد من اوربيتالات t_{2g} الى e_g ويعطي طيف هذا المعقد حزمة امتصاص عند 20.400 سم^{-1} (500 nm) التي تمثل قيمة Δ_0 كما ممثل بالشكل.



تميل الإلكترونات في حالة السكون إلى إشغال أوربيتالات t_{2g} قبل أوربيتالي e_g وهذا الملئ التدريجي يعطي استقرارية تضاف إلى استقرارية الأيون الحر وهذه الطاقة الإضافية تدعى طاقة استقرار المجال البلوري (Crystal field Stabilization Energy), وتحسب الطاقة الكلية لأستقرارية المجال البلوري من المعادلة:

$$CFSE = -0.4 \Delta_0 n_{t_{2g}} + 0.6 \Delta_0 n_{e_g}$$

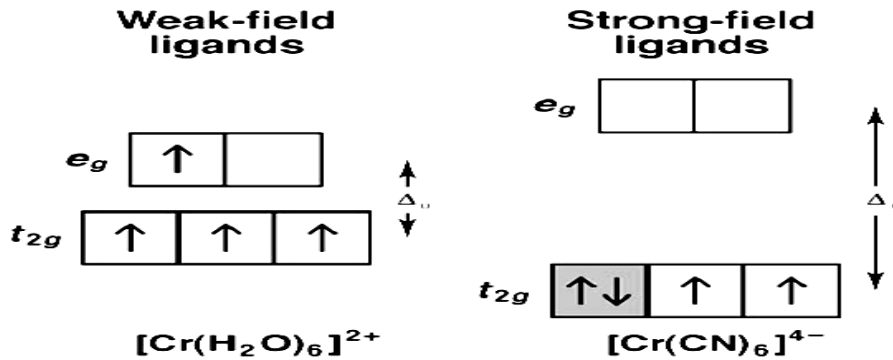
حيث $n_{t_{2g}}$, n_{e_g} هي عدد الإلكترونات التي تشغل المدارين e_g , t_{2g} على التوالي.



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

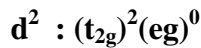
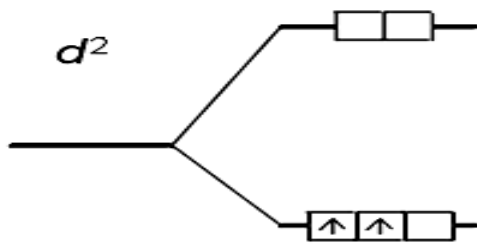
وللترتيب الالكتروني d^4 يظهر احتمالان لهذه الحالة هي حالة :-

(1) المجال الضعيف (weak field): حيث الفرق بين طاقة المستويين (eg), (t_{2g}) صغير اذا ماقورنت بطاقة الازدواج الالكتروني : Electron pairing energy (p) وهي الطاقة اللازمة لازدواج الكترونان في مدار واحد، فإذا كانت كبيرة فالإلكترون الرابع سيدخل أحد المدارات الموجودة في المستوى (eg) بدلاً من أن يزدوج في المدارات (t_{2g}). وتكون طاقة الاستقرار للمجال الضعيف هي $(3x - 4Dq + 6Dq = -6Dq)$ ويكون التوزيع الالكتروني $d^4 = (t_{2g}^3 eg^1)$. ويمكن حساب طاقة استقرار المجال البلوري للتراكيب من (d⁵) إلى (d⁷) في حالة المجال الضعيف بنفس الطريقة.

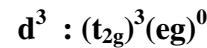
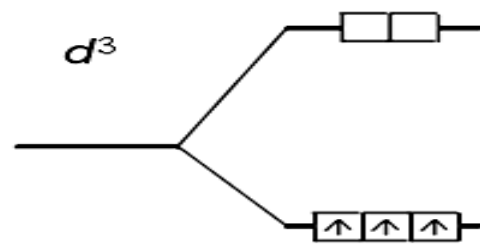


(2) حالة المجال القوي (strong field): حيث الفرق بين طاقة المستويين كبيرة بحيث تكون الطاقة اللازمة لانتقال الإلكترون إلى إحدى مدارات eg أعلى من طاقة الازدواج ($\Delta_0 > P$) لهذا الإلكترون يزدوج بدلاً من الانتقال إلى أوربيتال eg.

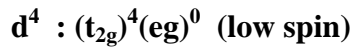
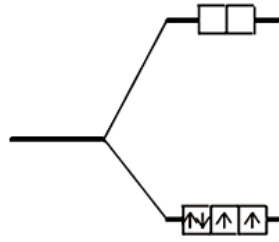
أمثلة: اكتب التوزيع الالكتروني للأيونات d^2 , d^3 , d^4 في مجال ليكائدي ثماني الأوجه (octahedral) قوي وضعيف، ثم أحسب طاقة استقرار المجال البلوري CFSE ؟



$$CFSE = 2 \times -0.4\Delta_0 = -0.8 \Delta_0$$

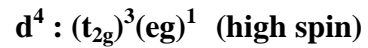
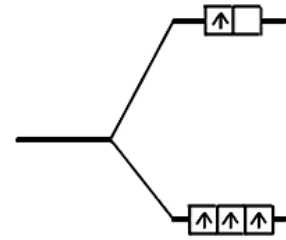


$$CFSE = 3 \times -0.4\Delta_0 = -1.2 \Delta_0$$



$$CFSE = 4 \times -0.4\Delta_0 + p = -1.6\Delta_0 + p$$

$$\Delta_0 > p$$



$$CFSE = 3 \times -0.4\Delta_0 + 1 \times 0.6 = -0.6\Delta_0$$

$$\Delta_0 < p$$

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

Weak Field				Strong Field			
d	configrution	Unpaired electrons	CFSE	d	configrution	Unpaired electron	CFSE
d^1	$t_{2g}^1 eg^0$	1	$-0.4 \Delta_0$	d^1	$t_{2g}^1 eg^0$	1	$-0.4 \Delta_0$
d^2	$t_{2g}^2 eg^0$	2	$-0.8 \Delta_0$	d^2	$t_{2g}^2 eg^0$	2	$-0.8 \Delta_0$
d^3	$t_{2g}^3 eg^0$	3	$-1.2 \Delta_0$	d^3	$t_{2g}^3 eg^0$	3	$-1.2 \Delta_0$
d^4	$t_{2g}^3 eg^1$	4	$-0.6\Delta_0$	d^4	$t_{2g}^4 eg^0$	2	$-1.6\Delta_0 + p$
d^5	$t_{2g}^3 eg^2$	5	$0\Delta_0$	d^5	$t_{2g}^5 eg^0$	1	$-2\Delta_0 + 2p$
d^6	$t_{2g}^4 eg^2$	4	$-0.4\Delta_0 + p$	d^6	$t_{2g}^6 eg^0$	0	$-2.4\Delta_0 + 3p$
d^7	$t_{2g}^5 eg^2$	3	$-0.8\Delta_0 + 2p$	d^7	$t_{2g}^6 eg^1$	1	$-1.8\Delta_0 + 3p$
d^8	$t_{2g}^6 eg^2$	2	$-1.2\Delta_0 + 3p$	d^8	$t_{2g}^6 eg^2$	2	$-1.2\Delta_0 + 4p$
d^9	$t_{2g}^6 eg^3$	1	$-0.6\Delta_0 + 4p$	d^9	$t_{2g}^6 eg^3$	1	$-0.6\Delta_0 + 4p$
d^{10}	$t_{2g}^6 eg^4$	0	$-0\Delta_0 + 5p$	d^{10}	$t_{2g}^6 eg^4$	0	$-0\Delta_0 + 5p$

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

مثال:- أن قيمة Δ_0 للأيون $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ تساوي 17400 cm^{-1} ، ماهي طاقة استقرار المجال البلوري لهذا الأيون؟

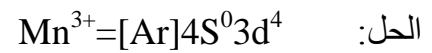
الحل: أيون Cr^{3+} يتخذ التركيب الإلكتروني $(t_2g)^3$ وطاقة استقرار المجال البلوري بوحدة Δ_0 هي:

$$3x - 0.4\Delta_0 = -1.2\Delta_0$$

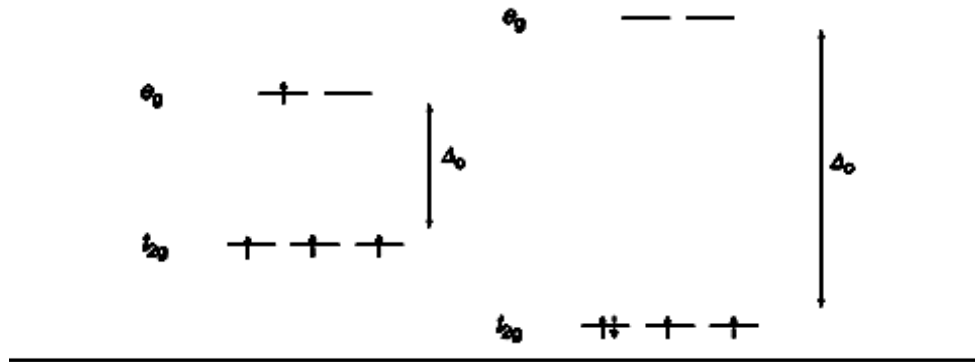
$$-1.2 \times 17400 = -20880 \text{ cm}^{-1}$$

وطاقة (CFSE) بوحدة cm^{-1} هي:

مثال :- لديك القيم $\Delta_0 = 2100 \text{ cm}^{-1}$, $P = 28000 \text{ cm}^{-1}$. للمعدن $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ بين هل المعدن عالي اليرم (High spin) ام واطئ اليرم (Low spin) ؟



تتوزع d^4 كما يلي



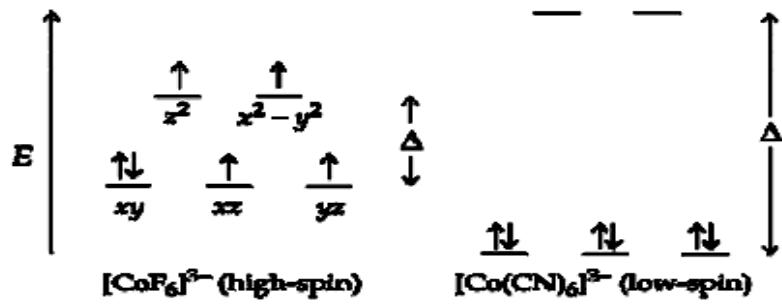
High Spin Weak field CFSE= $-6Dq$ $= -6 \times 2100 = -12600 \text{ cm}^{-1}$	Low Spin Strong field CFSE = $-16Dq + p$ $= -16 \times 2100 + 28000 = -5600 \text{ cm}^{-1}$
--	---

لا يوجد ازدواج للإلكترونات لان الفرق بين طاقة المجال القوي والضعيف مساوية الى (-7000 cm^{-1}) . أي أن المعدن يفضل التواجد بحالة اليرم العالي.

نستنتج من الملاحظات والجدول أعلاه أن:

- إن انفصام المجال البلوري يقود الى معرفة الخواص المغناطيسية (معدنات عالية اليرم ومعدنات واطئة اليرم).
- المعدنات العالية اليرم (high spin) هي ذات خواص بارامغناطيسية والمعدنات الواطئة اليرم (low spin) ذات خواص ديامغناطيسية.

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



تأثير المجال الليكاندي للمعقدات الرباعية السطوح:-

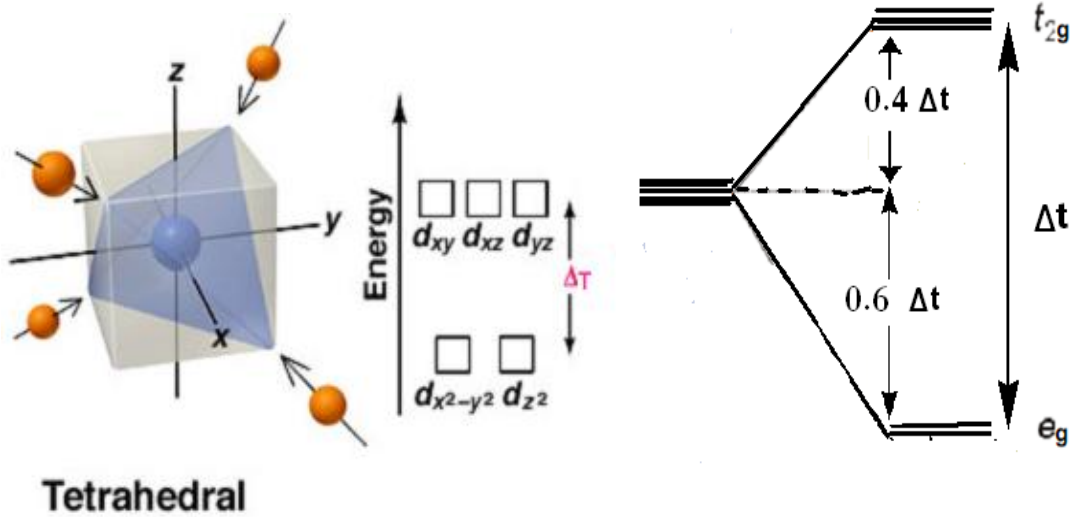
Splitting of d Orbitals in Tetrahedral Complexes

أحد الأشكال الهندسية التي تتخذها المعقدات ذات التناسق الرباعي هو شكل رباعي السطوح وفي هذا الترتيب تكون الليكاندات اقرب لاوربيبتالات t_{2g} منها لاوربيبتالات e_g وبذلك فإن اوربيبتالات t_{2g} سوف تعاني تنافراً اشد مما تعانيه اوربيبتالات e_g وبالتالي سترتفع الطاقة لاوربيبتالات t_{2g} على عكس ما هو عليه في حالة ثماني السطوح. ولكن لوجود عدد أقل من الليكاندات لذلك فإن طاقة الانقسام في حالة رباعي السطوح تكون اقل مما هو عليه في حالة ثماني السطوح للأسباب التالية:

أولاً: نظراً لوجود أربعة ليكاندات بدلاً من ستة.

ثانياً: أن أوربيبتالات d لا تتكيف بصورة جيدة مع التناظر الرباعي السطوح، وهكذا فإن الانقسام في رباعي الأوجه Δ_t سوف يساوي تقريبا 4/9 الانقسام الموجود في ثماني الأوجه Δ_o ، وذلك عند ثبات بقية

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



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

ويلاحظ في المعقدات الرباعية السطوح إن أعلى استقرارية يضيفها المجال الليكاندي هي في نظامي d^2, d^7 (high spin) ولهذا السبب يتخذ نظام d^2 أو d^7 الشكل المنتظم لرباعي السطوح. الجدول التالي يوضح قيمة (CFSE) للتشكيل (d^n):-

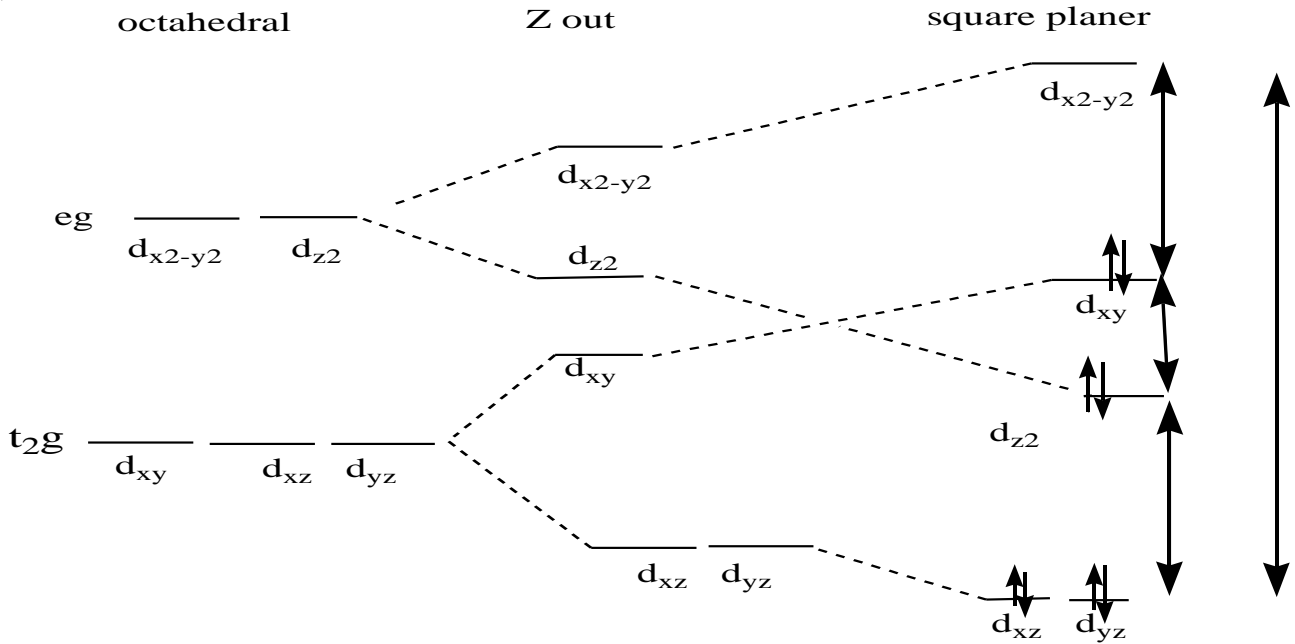
d^n	High spin (HS)	Low spin (LS)	Tetrahedral Complexes (High spin only)
	Octahedral Complexes	Octahedral Complexes	
d^1	-0.4	-0.4	-0.6
d^2	-0.8	-0.8	-1.2
d^3	-1.2	-1.2	-0.8
d^4	-0.6	-1.6	-0.4
d^5	0	-2.0	0
d^6	-0.4	-2.4	-0.6
d^7	-0.8	-1.8	-1.2
d^8	-1.2	-1.2	-0.8
d^9	-0.6	-0.6	-0.4
d^{10}	0	0	0

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

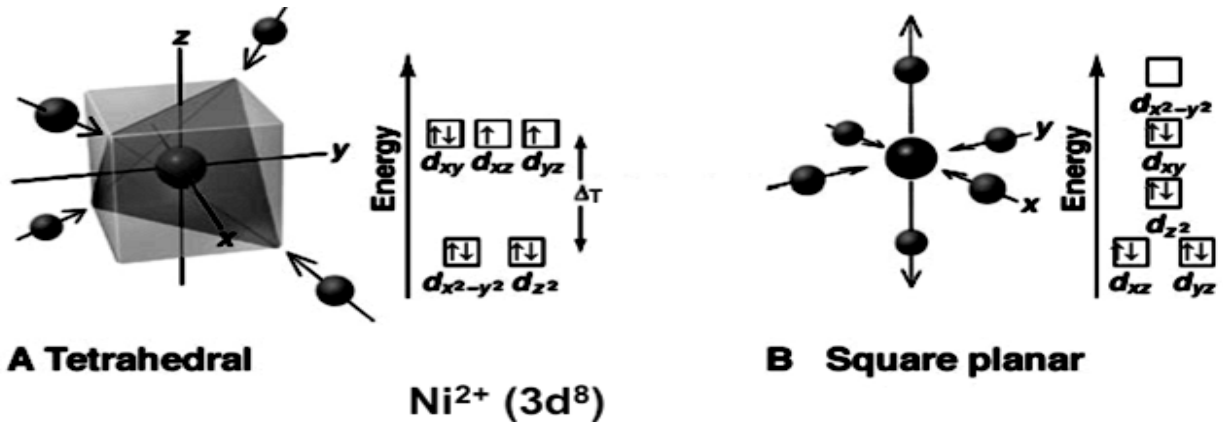
المربع المستوي Square planar

الترتيب المربع المستوي يمكن ان يشتق من معقد Octahedral وذلك بحذف ليكاندين بوضع الترانس, في حالة حذف الليكاندات على المحور Z ينتج عنه استقرار كبير للاوربيتال dz^2 وانخفاض طاقات اوربيتالات dyz, dxz .

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



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



طاقة انقسام المجال البلوري لمعقدات المربع المستوي تساوي $\Delta_{sp} = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 > \Delta_o$

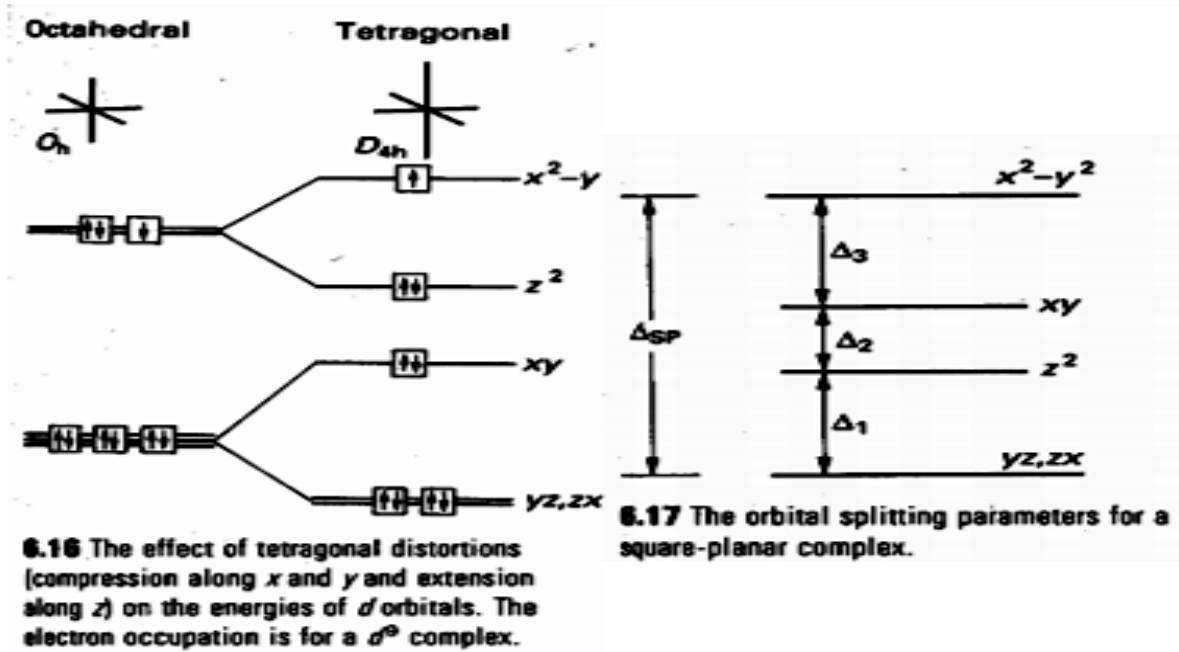
التشوه الرباعي في المعقدات ثمانية السطوح (تشوه جان- تيلر):

التشوه يقصد به تحول الشكل الفراغي للمعقد الثماني السطوح المنتظم المتناظر إلى شكل ثنائي الهرم المربعي الأقل تناظراً بتحريك الليكاندات في وضع ترانس. الشكل الثماني السطوح هو المفضل بالنسبة إلى ايون فلزي موجب محاط بست شحنات سالبة لكن إذا اختلف التوزيع لهذه الشحنات بسبب الترتيب الالكتروني غير المتماثل لبعض ايونات الفلزات فيصبح الشكل الثماني غير مستقر ونظرية جان - تيلر تعالج هذه التغيرات.

لتوضيح ذلك نأخذ مثال أيون النحاس الثنائي (d^9) وتتوزع الإلكترونات بالصيغة $(eg)^3 (t_2g)^6$ فيكون التوزيع باحتمالين:



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



حيث يظهر الترتيب المماثل في مركبات الايونات الاتية:

Electronic configuration	t_2g eg	Examples
high spin d^4	$(t_2g)^3 (eg)^1$	Cr(II), Mn(III)
low spin d^7	$(t_2g)^6 (eg)^1$	Co(II), Ni(III)
d^9	$(t_2g)^6 (eg)^3$	Cu(II), Ag(II)

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

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

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

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

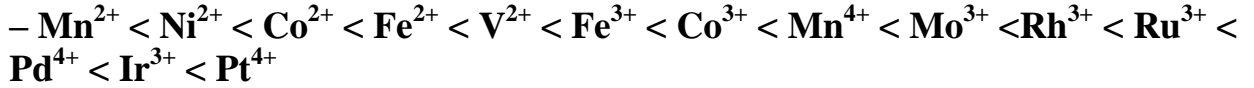
Electronic Configuration	t_{2g} eg	Nature of Spin
d^1	$(t_{2g})^1 (eg)$	High spin
d^2	$(t_{2g})^2 (eg)$	High spin
d^4	$(t_{2g})^4 (eg)$	Low spin
d^5	$(t_{2g})^5 (eg)$	Low spin
d^6	$(t_{2g})^4 (eg)^2$	High spin
d^7	$(t_{2g})^5 (eg)^2$	High spin

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

العوامل المؤثرة على قيمة Δ_0 :

a- حالة الأكسدة لأيون الفلز:

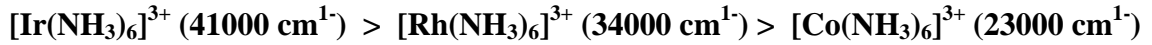
تزداد قيمة Δ_0 كلما زاد عدد تأكسد الفلز وصغر نصف قطره، وعلى هذا فإن قيمة Δ_0 للمعقدات المحتوية على M^{3+} تكون ذات قيمة مضاعفة تقريبا للقيمة الموجودة في حالة المعقدات المحتوية على M^{2+} ، كما يتضح من السلسلة الآتية:



زيادة الشحنة على الأيون الفلزي يقلل حجم الأيون الفلزي ويؤدي ذلك الى جذب الليكاندات أكثر وجعلها أقرب من مدارات d للفلز، مما يزيد من قوة التنافر بين الليكاندات والمدارات أكثر، ويجعل المدارات أكثر تهيجا وتزداد بالتالي درجة انقسام مدارات d.

b- طبيعة الأيون الفلزي:

لا تتغير قيمة Δ_0 كثيرا بين أيونات السلسلة الواحدة التي لها حالة تأكسد واحدة. بينما تزداد قيمة Δ_0 كلما اتجهنا أسفل المجموعة في العناصر الانتقالية كما يلي:



بحيث يكون الاختلاف فقط في رقم الغلاف الرئيسي. نلاحظ أن الليكاند يكون قريب من المدار 5d لأنه أكبر من 4d و 3d، فيصبح تأثيره أكبر عليه مما يؤدي إلى قوة تنافر أعلى مع 5d وقيمة Δ_0 تصبح أكبر.

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

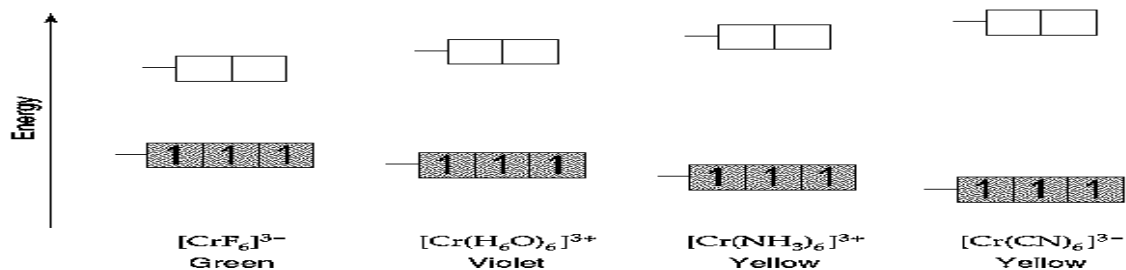
c- الشكل الهندسي للمعقد:

قيمة انقسام المجال البلوري في معقدات رباعي السطوح تساوي $\Delta_t = 4/9 \Delta_0$ ، فيكون بالتالي قيمة Δ_0 في رباعي السطوح أقل من ثماني السطوح لنفس الفلز ونفس الليكاندات المتصلة، فوجود أربع ليكاندات بدلاً من ستة في المعقدات الثمانية السطوح يؤدي إلى انخفاض في المجال البلوري في حالة تساوي العوامل الأخرى.

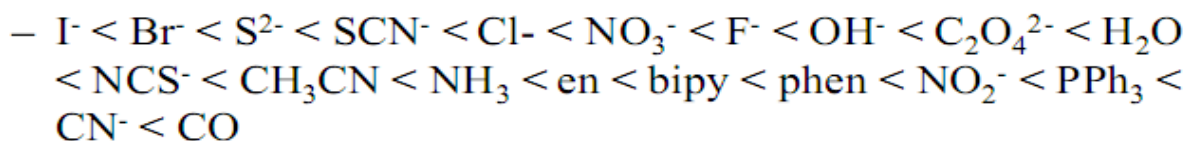
d- طبيعة الليكاندات:

تؤثر طبيعة الليكاندات على درجة انقسام مدارات d وبالتالي على قيم Δ_0 وتظهر بوضوح في أطيف الامتصاص. وبدراسة الطيف الإلكتروني لسلسلة كاملة من معقدات الفلز الانتقالي ساعدت على إيجاد طاقة

الانقسام Δ_0 عملياً، و يُجد أن قيمة Δ_0 لأي أيون فلزي انتقالي تختلف حسب الليكاند المتصل بالفلز، كما يتضح في المثال التالي:



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



→ Increased Δ , Strong Field

والجدول أدناه يبين قيم انقسام المجال البلوري Δ_0 لبعض المعقدات الفلزية الثمانية السطوح:

Table 6.5 Ligand field splitting parameters Δ_0 of ML_6 complexes*

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

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

مثال/ رتب المعقدات الاتية حسب تسلسل أزدیاد قيمة Δ_0 : $[\text{CrF}_6]^{3-}$, $[\text{CrCl}_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

الجواب/ من ملاحظة السلسلة الطيفوكيميائية نجد أن المجال الليكاندي يقع حسب التسلسل $\text{H}_2\text{O} > \text{F}^- > \text{Cl}^-$ وبذلك فإن قيمة Δ_0 المعطاة في هذا المثال تتبع نفس التسلسل.

محاسن وعيوب نظرية المجال البلوري:

- قدرتها على إعطاء نتائج جيدة في تفسير تكون المركبات التناسقية.
 - قدرتها على تفسير أطياف الامتصاص.
 - قدرتها على تفسير تكون المعقدات البارامغناطيسية والدايامغناطيسية.
 - أوجدت السلسلة الطيفوكيميائية التي استطاعت أن توضح الليكاندات القوية والضعيفة؛ ولكنها لم تستطع تفسير هذه السلسلة بناء على المعلومات القياسية المعنادة مثل (السالبية الكهربائية، الحجم، الاستقطاب، العزم القطبي) فمن المفترض بناء على فرضية النظرية أن تكون الليكاندات السالبة الشحنة أكثر قدرة على إحداث انفصام المدارات d بسبب التنافر الناشئ مع إلكترونات ذرة العنصر الانتقالي كما في ليكاند ايون الفلوريد.
 - موقع خطأ النظرية يعود إلى عدم اهتمامها بالتأثيرات التساهمية.
- وبالتالي فإن الفرضية الالكتروستاتيكية المستخدمة في هذه النظرية واعتبار الليكاند كنقاط مشحونة تؤثر على أوربيتالات d للذرة المركزية وتؤدي إلى انقسامها فقط؛ ولا تمتزج أوربيتالاتها مع أوربيتالات الليكاند ولا تشترك إلكتروناتها في حدوث الأصرة والتي اعتبرتها هذه النظرية بأنها رابطة أيونية لا يتطابق مع حالات كثيرة؛ نظرا لكون الليكاندات تمتلك أوربيتالات إلكترونات وحجوما مختلفة مقارنة مع الذرات الفلزية تتداخل مع مدارات الفلز، أدى كل ذلك إلى ظهور نظرية المدار الجزيئي.

نظرية الاوربيتال الجزيئي للمعقدات Molecular Orbital Theory (M.O.T)

إن نظرية الاوربيتال الجزيئي تعطي وصفا أكثر دقة للترابط الكيميائي في معقدات العناصر الانتقالية. في هذه النظرية ننشئ سلسلة من مدارات جزيئية (وهي التي تمثل مدارات المعقد) وذلك باستخدام طريقة الاتحاد الخطي للمدارات من مدارات ذرية على أيون الفلز والليكاندات (Linear Combination of Atomic Orbitals LCAO)

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

بدايةً يتم شرح تداخل أوربيتالات الفلز والليكاند التي تمتلك الخواص المتماثلة تداخلا خطيا (تأصر محوري) لتكوين أوربيتالات الترابط σ التساهمية (bonding molecular orbital).

التأصر σ في المعقدات الثمانية السطوح:-

فإذا اعتبرنا معقد ثماني السطوح ML_6 (Octahedral) وافترضنا بأن ترابط σ سيكما هو المهم فقط (حيث يحدث التداخل بين مدارات التكافؤ الخارجي).

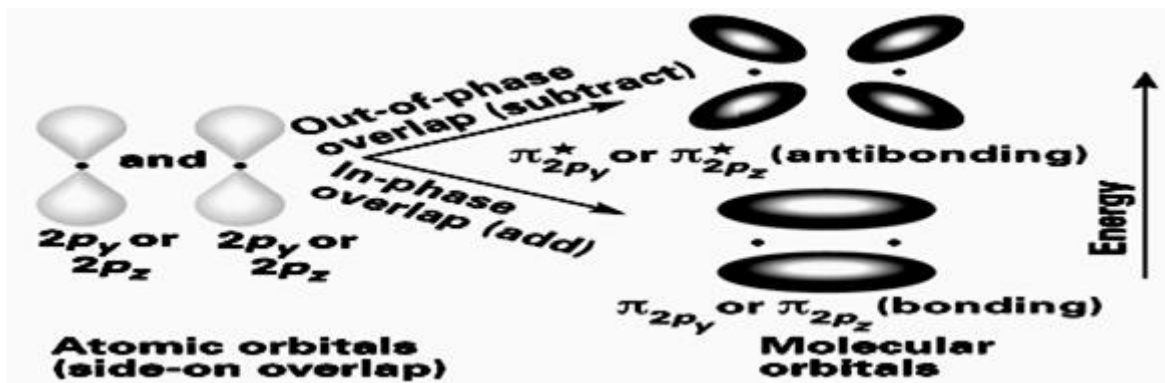
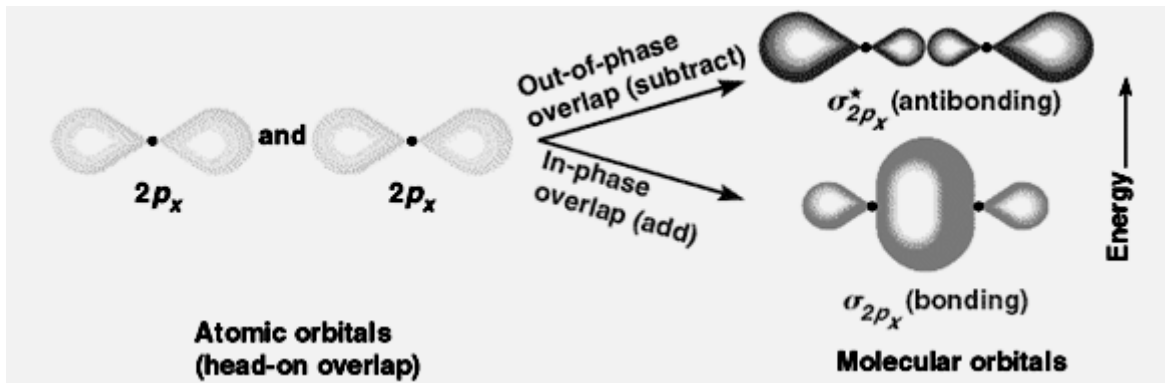
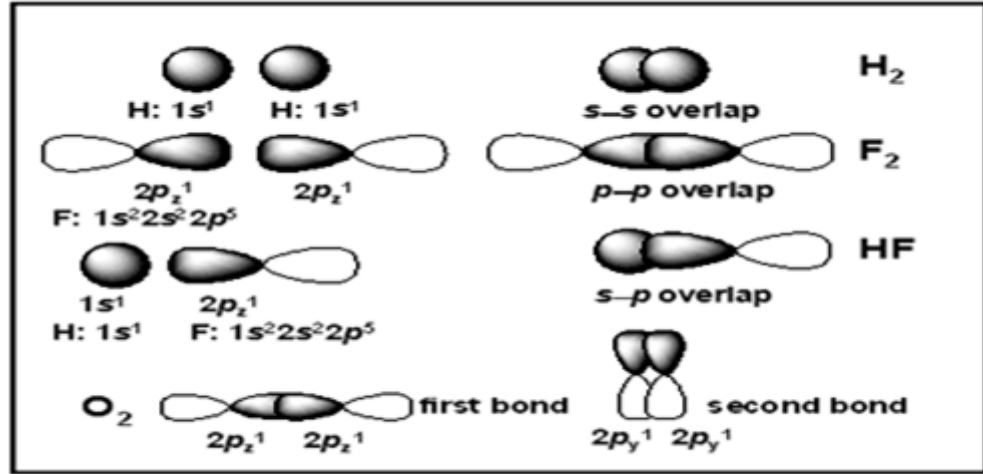
فإننا نجد أن مدارات غلاف تكافؤ الفلز الانتقالي في السلسلة الأولى هي: $3d, 4s, 4p$ وهي تسعة مدارات؛ ومن بينها نجد أن ستة منها فقط لها فصوص تتجه نحو أركان ثماني السطوح (على طول الرابطة M-L) وهي مدارات ذرية مناسبة لتكوين روابط من نوع سيكما وهي كالتالي: $3d_z^2, 4s, 4p_x, 4p_y, 4p_z$ حيث يرمز لها حسب نظرية المجموعة (Group Theory) على التوالي $3d_{x^2-y^2}$

الاوربيتال الجزيئي	الاوربيتال الذري
t_{1u}	$(4p_z, 4p_y, 4p_x)$
a_{1g}	$(4s)$
e_g	$(3d_z^2, 3d_{x^2-y^2})$
t_{2g}	(d_{xy}, d_{xz}, d_{zy})

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

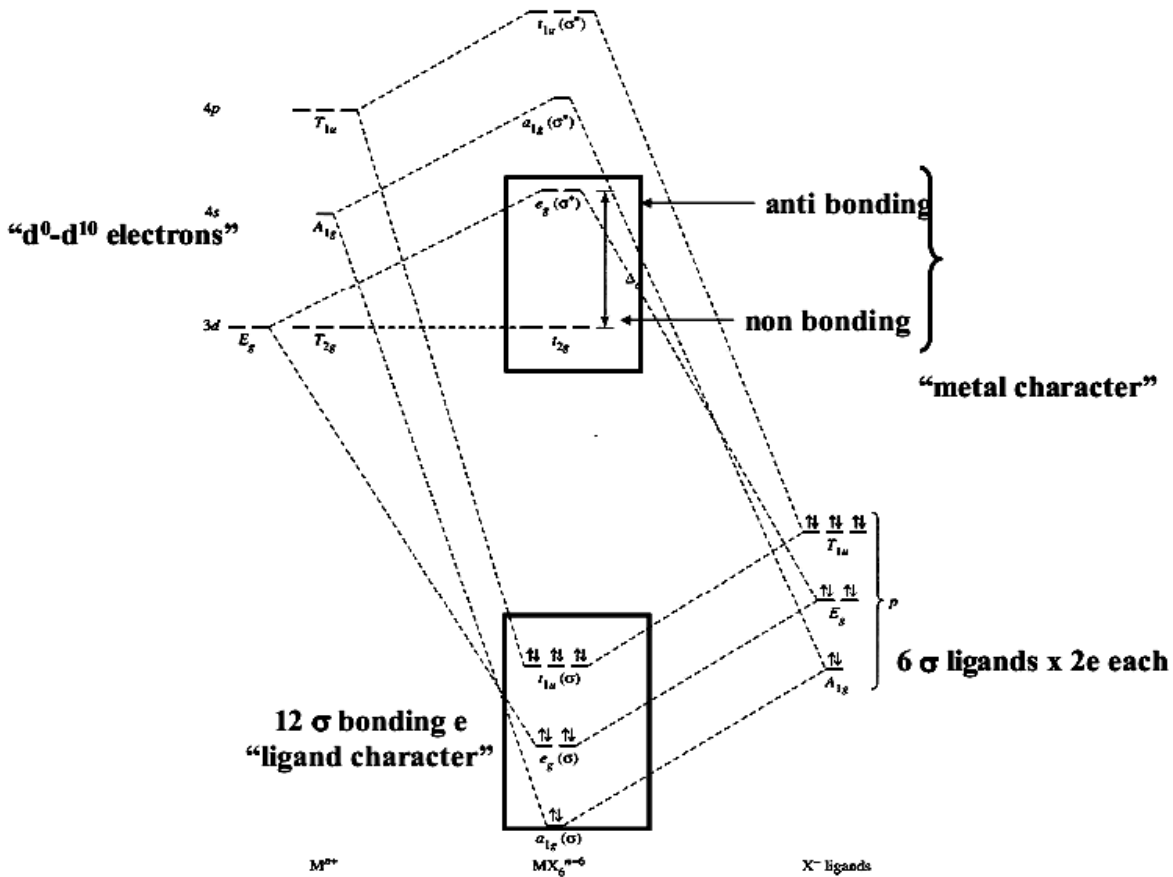
أما مدارات غلاف تكافؤ الليكاندات فهي تتركب غالباً في معظم الليكاندات من مدارات s, p, d وتعطي مدارات ذات تماثل مماثل لمدارات الفلز لتكوين روابط σ .

وفيما يلي أشكال الاتحاد الخطي للمدارات الذرية:



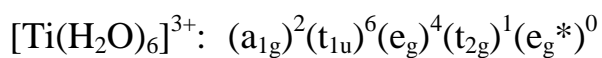
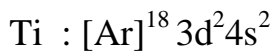
تفترض نظرية الأوربيتالات الجزيئية بصورة عامة أن للأوربيتالات الجزيئية الرابطة (bonding molecular orbital) لها طاقة أوطأ من طاقة الأوربيتالات التي أسهمت في تكوينها والمعاكسة للارتباط (antibonding molecular orbital) لها طاقة أعلى من طاقة الأوربيتالات التي أسهمت في تكوينها، إما الأوربيتالات غير التآصيرية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

- A. تملأ الاوربيبتالات التآصيرية (وهي e_g, t_{1u}, a_{1g}) باثني عشر إلكترون (الكترونات الليكاندات الستة) لتكوين الأواصر سكما في المعقدات الثمانية السطوح.
- B. أما الكترونات ايون الفلز الخاصة به فتشغل الاوربيبتالات غير التآصيرية (t_{2g}) وإذا اقتضى الأمر يملأ الاوربيبتالين (e_g^*) كما في المثال التالي:



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

الحل:



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

مخطط الاوربيتال الجزيئي MOT للمعقدات السداسية التناسقية:-

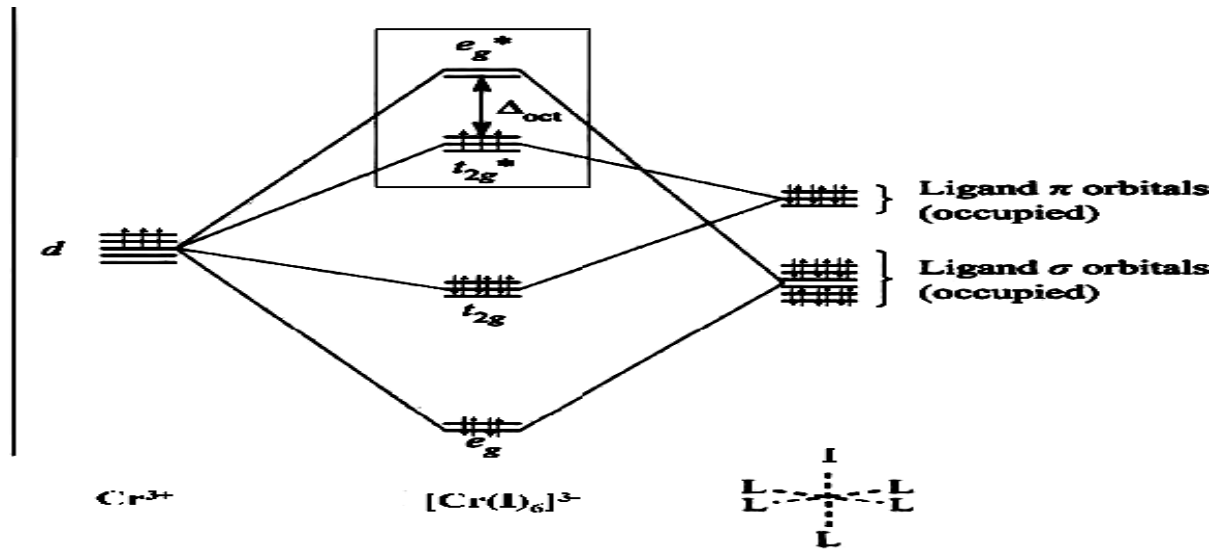
يجب معرفة انواع الليكاندات من حيث تكوين الأواصر:-

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

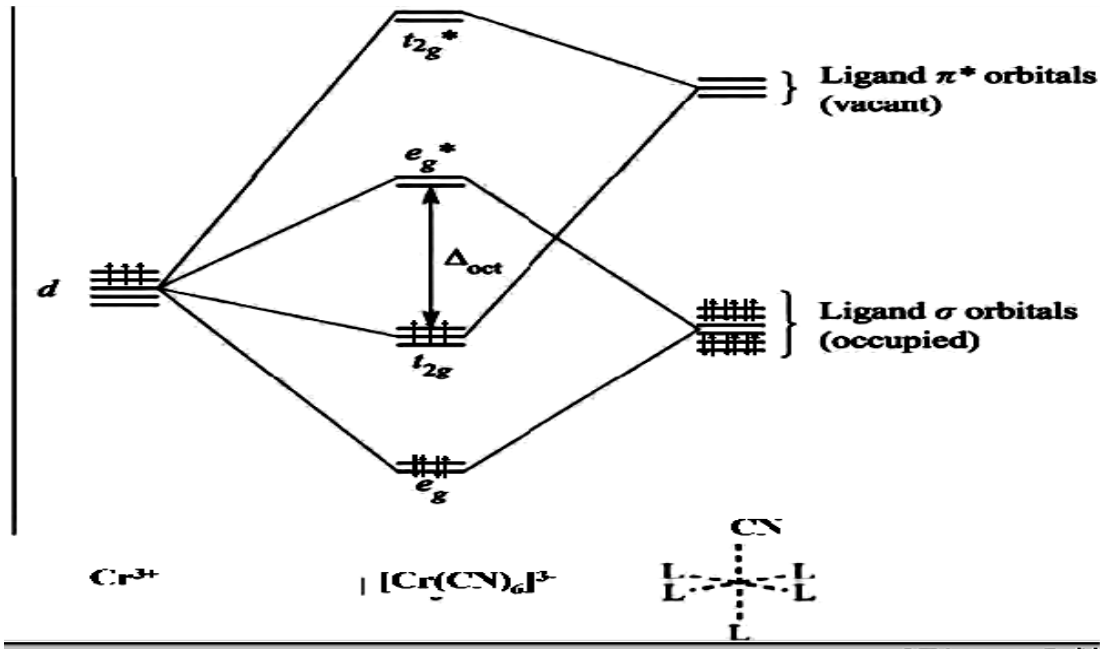
مخطط مستوى طاقة المعقد المحتوي على روابط باي π :

تتكون الرابطة باي π بين ايون الفلز والليكاندات في معقد نتيجة التداخل بين اوربيتالات الايون الفلزي t_{2g} الثلاثة (المتجهة بفصوصها بين المحاور) وبين أحد أوربيتالات الليكاندات القادرة على تكوين روابط باي π :

- الحالة الأولى: تكوين روابط من النوع باي π نتيجة تداخل مدار الفلز من النوع t_{2g} مع اوربيتالات p من اوربيتالات الليكاند الممتلئة بالالكترونات (وينتج عنها انتقال الشحنة من النوع $d_{\pi^*} \rightarrow p$ أو $M \rightarrow L$). وتحدث عندما تكون مدارات الليكاند ذات التماثل π ممتلئة بالالكترونات وواطنة في طاقتها وهذه تتمثل في مدارات p الممتلئة على أيونات F^- ، Cl^- وناتج هذا التأثير يجعل Δ_0 صغيرة، لذا فهي تعد ليكاندات ذات مجال ضعيف كما في $[MnCl_6]^{4-}$ و $[CrI_6]^{3-}$.



- الحالة الثانية: تكوين روابط من النوع باي π نتيجة تداخل مدار الفلز من النوع t_{2g} مع نفس النوع من مدارات الليكاند أو مع مدارات مضادة للربط π^* من مدارات الليكاند (وينتج عنها انتقال الشحنة من النوع $M \rightarrow L$ أو $d\pi \rightarrow p\pi$ أو $d\pi \rightarrow p\pi^*$).
- وتحدث عندما تكون مدارات الليكاند ذات التماثل π فارغة وعالية الطاقة ومن أمثلتها تلك الليكاندات التي تحتوي ذرات الفوسفور والكبريت والزرنيخ الواهبة لإلكترونات σ وتمتلك مدارات فارغة من d_L وسالبيتها الكهربائية ضعيفة، أو كانت مداراتها π^* خالية من الإلكترونات ويشمل هذا النوع من الليكاندات تلك التي تحتوي على روابط مضاعفة مثل CN^- , CO والإيثيلين فهذه تمتلك مدارات جزيئية ومضادة للربط وفارغة π^*_L ويكون لها طاقة أعلى من طاقات كل من مدارات الليكاندات والمدارات الفلزية. وتدعى مثل هذه الليكاندات بليكاندات مستقبلات π (π acceptor ligands)؛ وتكون المحصلة الكلية لهذا التأثير هو زيادة قيمة Δ_0 كما في الشكل التالي $[Cr(CN)_6]^{3-}$. وهذه تسبب انفصاما كبيرا بين $t_{2g}(\pi), e_g^*$ في المدارات الجزيئية للمعقد، لذا فهي تعد لبيكاندات ذات مجال قوي وتوضع في أول السلسلة الطيفوكيميائية، كما نلاحظ أن معقدات الكربونيلات عديمة اللون بسبب ابتعاد الامتصاص الإلكتروني عن منطقة طيف الأشعة المرئية إلى منطقة طيف الأشعة فوق البنفسجية.



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

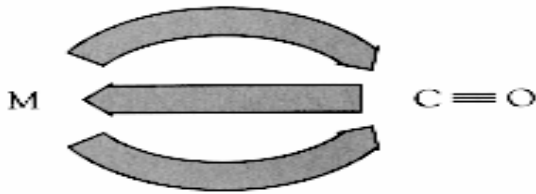


Figure 18.32 A depiction of the synergistic effect in the bonding of carbon monoxide to a low oxidation state metal ion.

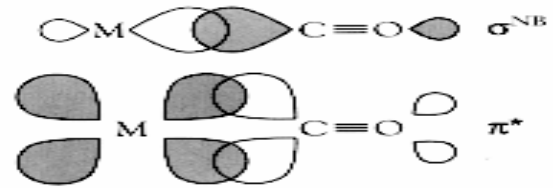
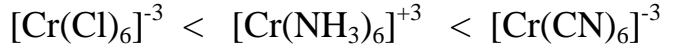


Figure 18.31 The interaction of the HOMO, σ^{NB} , and the LUMO, π^* , of carbon monoxide with the appropriate d orbitals of a transition metal ion. The filled orbitals are shaded.

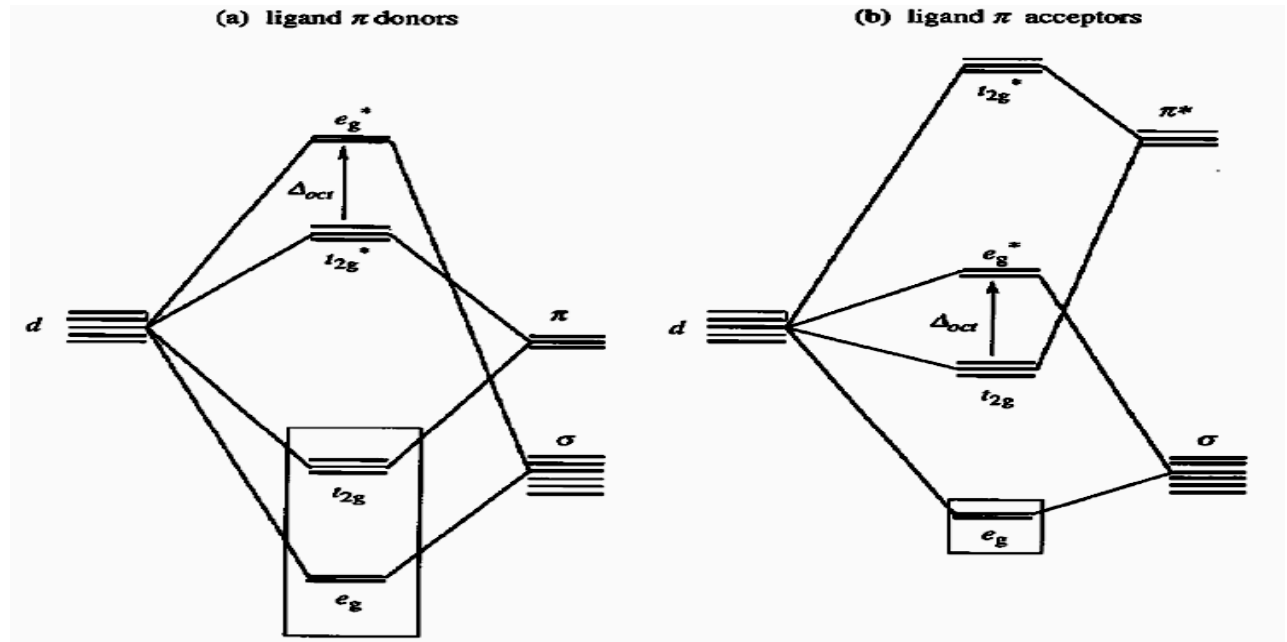
من الدراسة السابقة نجد أن تداخل الفلز مع الليكاند بروابط من النوع π تستطيع أن تفسر السلسلة الطيفوكيميائية، حيث تستطيع تفسير قوة CO , CN^- وتواجدها في أول السلسلة وضعف الهالوجينات وتواجدها في نهاية السلسلة، حيث أن ترابط π قد يزيد أو يقلل من قوة المجال البلوري.

بينما يبقى H_2O والليكاندات التي لا ترتبط بروابط من نوع باي π وتكون روابط من نوع σ فقط في منتصف السلسلة.

مثال/ كيف تفسر حقيقة أزيد Δ_0 حسب تسلسل كتابة المركبات الآتية:



برغم الشحنة السالبة لأيون Cl^{-1} نلاحظ Δ_0 لهذا الايون اصغر من Δ_0 لجزيئة NH_3 وذلك بسبب تأثيرات التنافر بين الكترونات $P\pi$ لأيون Cl^{-1} والكترونات $d\pi$ لأيون Cr^{3+} , Δ_0 لأيون السيانيد CN^{-1} كبيرة جداً وذلك بسبب التآصر الراجع $\text{Cr} \rightarrow \text{CN}$ ان الكثافة الالكترونية في اوربيتال $d\pi$ لأيون Cr^{+3} تتحرف نحو اوربيتال π^* النقيض التآصر في ايون CN^{-1} وهذا التأثير يزيد من استقرارية اوربيتالات $d\pi$ فيجعل Δ_0 كبيرة.



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

ان ايون السيانيد في المركب الاول يمتلك اوربيتال π شاغراً مماثل لاوربيتال الحديد الممتلئ (اوربيتال t_{2g}) لكنه ذو طاقة اعلى. يمتلك ايون الفلوريد في المركب الثاني اوربيتالات غير تآصرية ممتلئة ذات تناظر مشابه لكنها ذات طاقة اوطأ من اوربيتالات الحديد.

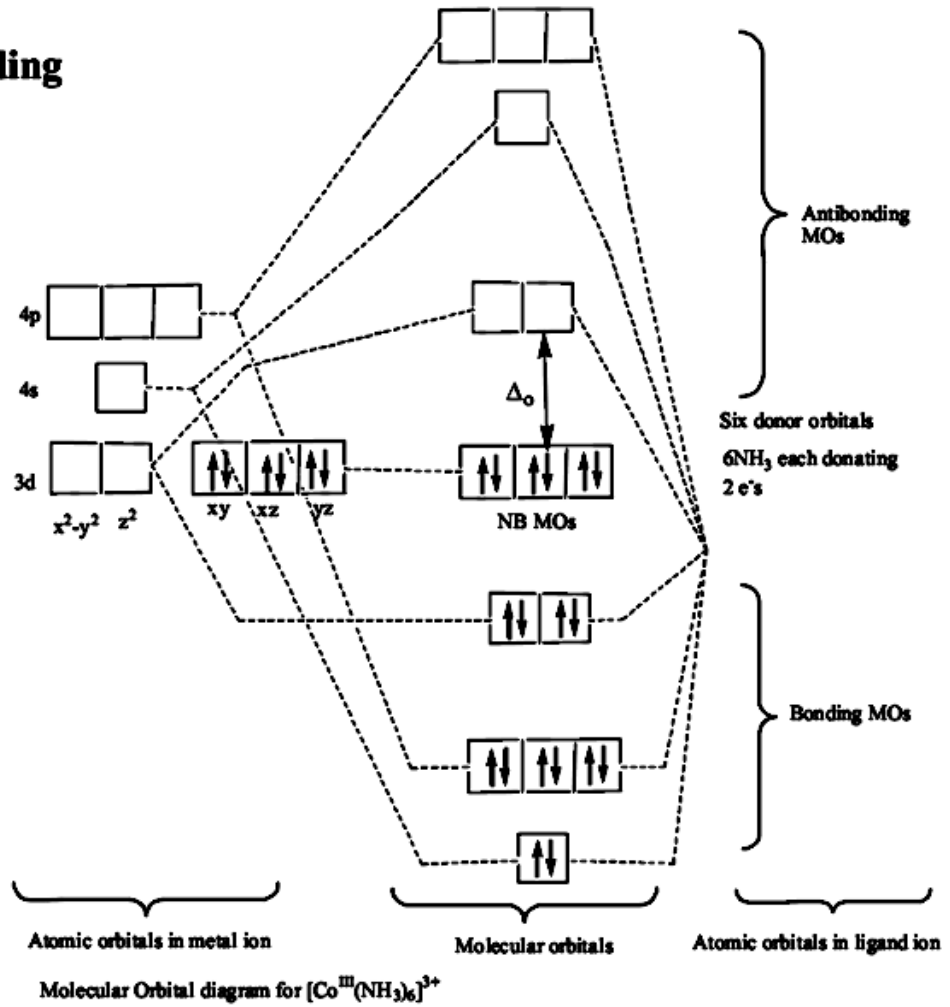
تمرين/ أرسم مخططين لمستويات الطاقة ببيان كيفية حصول هذه التأثيرات.

مثال/ قارن Δ_0 لمعقدي لأيون d^6 يحتوي الاول على ايون OH^- ويحتوي الثاني على جزيئة PH_3 .

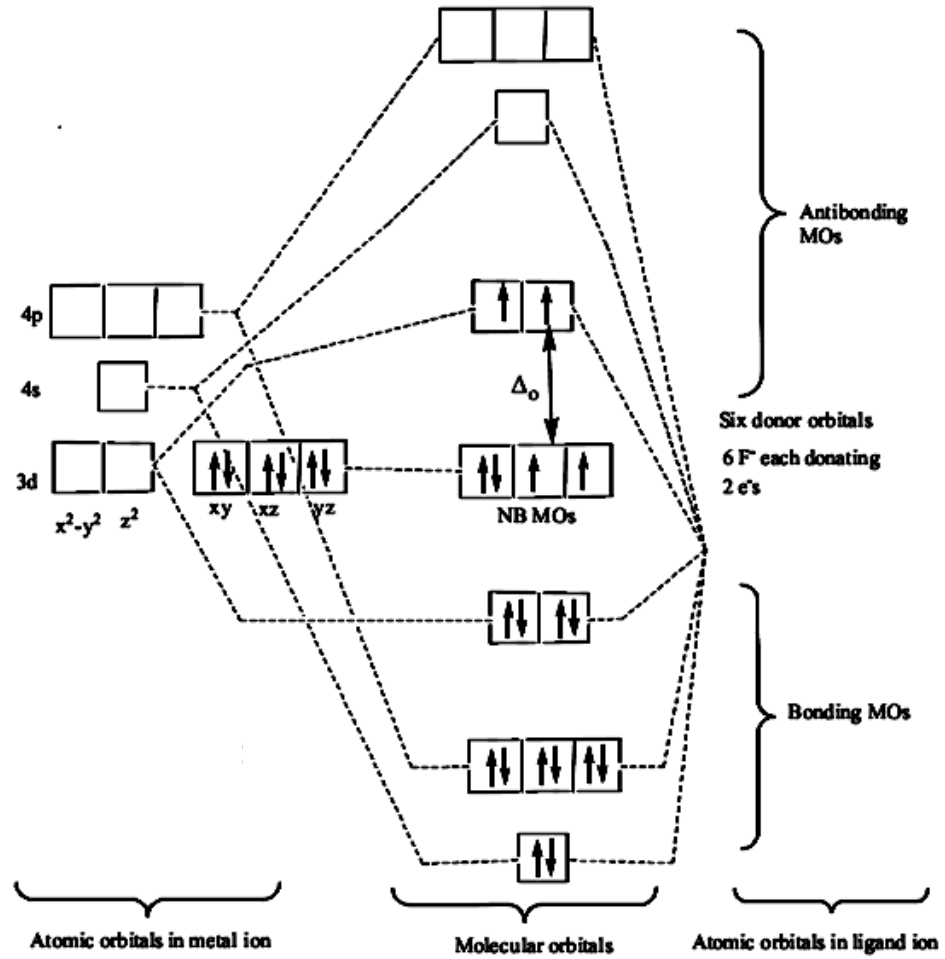
تحتوي اوربيتالات t_{2g} في هذا الايون على ستة الكترونات, المعقد الذي يحتوي على ايون OH^- يحتوي على اوربيتالات π ممتلئة ويعطي مع ايون الفلز التآصر $\text{OH}^- \leftarrow M$ وهذا التأثير يعمل على زيادة الكثافة الالكترونية في ايون الفلز ويقلل من استقرارية اوربيتالات t_{2g} فتصبح Δ_0 صغيرة.

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

O_h σ bonding



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

O_h σ bondingمخطط مستويات طاقة الاوربيبتالات الجزيئية في $[CoF_6]^{3-}$

تطبيق النظرية على معقد رباعي السطوح (tetrahedral):

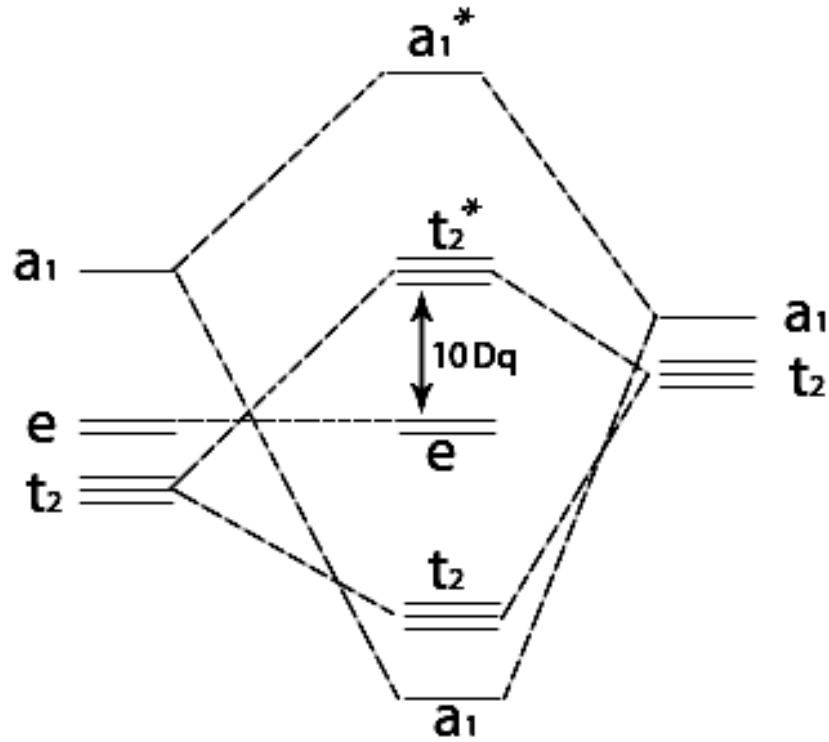
إذا اعتبرنا معقد رباعي السطوح ML_4 وافترضنا بأن ترابط σ هو المهم فقط.

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

$$4s(a_{1g}), 3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz} (t_{2g})$$

أما الأوربيبتالات $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$ (e_g) فهما يستعملان للتأصر π فقط.

ولرسم مخطط الاوربيبتالات الجزيئية المتضمن التأصر σ فقط نستعمل الاوربيبتالات الفلزية اعلاه مع الاوربيبتالات σ الخاصة بالليكاند كما مبين أدناه:



مخطط مستوى طاقة المعقد ML_4 للشكل الرباعي الأوجه

الملاحظات حول الشكل:

- الاوربيبتالات الجزيئية ذات الطاقة الاوطأ هي اوربيبتالات a_{1g} , t_{2g} التي تتسع لأربعة مزدوجات الكترونية التي يهبها الليكاند.
- اوربيبتالات e_g هي اوربيبتالات غير تأصيرية.
- توضع الكترولونات d للفلز في اوربيبتالات e_g و t_{2g}^* وفرق الطاقة بين هذه الاوربيبتالات صغير ولهذا يلاحظ تركيب البرم العالي لأغلب المعقدات الرباعية السطوح.