

جامعة المثنى

كلية التربية الأساسية

قسم العلوم

المادة: الكيمياء التناسقية

الفصل الدراسي: الأول

المرحلة: الثالثة / كيمياء

نوع الدراسة: صباحي/مساءني

تدريسي المادة: أ.م.د. حسنين جمهور جاسم

مقدمة عن المادة

الكيمياء التناسقية Coordination Chemistry هي فرع من الكيمياء اللاعضوية يدرس المركبات التي تتكون من ذرة أو أيون فلزي مركزي (غالباً من العناصر الانتقالية، مثل الحديد أو النحاس) ترتبط بروابط تناسقية مع جزيئات أو أيونات أخرى تُسمى "الليكاندات"، لتكوين ما يُعرف بالمعقدات التناسقية.

أولاً: مفردات المادة

الفردات النظرية:

- ❖ العناصر الانتقالية: موقعها في الجدول الدوري، صفاتها، تصنيفها، الترتيب الإلكتروني
- ❖ المعقدات التناسقية، الذرة المركزية، الليكاندات وأنواعها، اعداد التناسق
- ❖ النظريات الأولى التي تفسر كيفية التآصر في المركبات التناسقية (نظرية السلسلة ونظرية فرنر)
- ❖ تسمية المعقدات التناسقية
- ❖ الايزومرية في المركبات التناسقية
- ❖ قاعدة العدد الذري الفعال
- ❖ النظريات التي تفسر طبيعة التآصر في المعقدات التناسقية
- ❖ نظرية اصرة التكافؤ VBT
- ❖ اشكال المعقدات التناسقية
- ❖ الصفات المغناطيسية للمعقدات التناسقية
- ❖ نظرية المجال البلوري CFT
- ❖ طاقة انفصام المجال البلوري والعوامل المؤثرة عليها

- ❖ تحضير المعقدات التناسقية
- ❖ الصفات الطيفية للمعقدات التناسقية
- ❖ الايزومرات الترابطية
- ❖ الصفات الطيفية للمعقدات التناسقية

الفردات العملية:

- ❖ الايزومرات الهندسية
- ❖ تجربة تحضير معقد الكوبلت مع ليكاند ثنائي السن
- ❖ تجربة تحضير معقد الكوبلت مع ليكاند سداسي السن
- ❖ تجربة تحضير معقد الكوبلت مع الاستيل اسيتونيتو
- ❖ تجربة تحضير الايزومر سز ثنائي ماء ثنائي او كزالاتو كرومات (3) البوتاسيوم المائي
- ❖ تجربة تحضير الايزومر ترانس ثنائي ماء ثنائي او كزالاتو كرومات (3) البوتاسيوم المائي
- ❖ الايزومرات الترابطية

ثانيا: المصادر والمراجع

- ✓ الكيمياء اللاعضوية والتناسقية – تأليف الدكتور احسان عبد الغني والدكتور سعد عز الدين
- ✓ كتاب الكيمياء اللاعضوية – تأليف الدكتور نعمان النعيمي وجماعته.

ثالثا: اهداف المادة

تهدف هذه المادة الى دراسة العناصر الانتقالية، بما في ذلك موقعها في الجدول الدوري، وخصائصها، وتصنيفها، وتوزيعها الإلكتروني، والمعقدات التناسقية، والذرة المركزية، والليكاندات، وأنواعها. كما يتناول النظريات الأساسية التي تفسر التآصر في المعقدات التناسقية، مثل نظرية السلسلة ونظرية فيرنر، بالإضافة إلى تسمية المعقدات التناسقية. ايضا يشمل الايزومرية في المعقدات التناسقية، وقاعدة العدد الذري الفعال، والنظريات التي تفسر التآصر في المعقدات التناسقية مثل نظرية رابطة التكافؤ (VBT) ونظرية المجال البلوري (CFT) كما يتناول المقرر تحضير معقدات التنسيق وخصائصها الطيفية.



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الموصل



الكيمياء اللاعضوية والتناسقية

تأليف

الدكتور احسان عبد الغني مصطفي

استاذ مساعد

الدكتور سعد عز الدين الخنار

استاذ مساعد

العناصر الانتقالية والمعقدات

Transition Element and Complexes

تدعى مجموعة العناصر التي تقع ضمن الجدول الدوري بين المجموعات IIA و III A. بالعناصر الانتقالية ويعد العنصر انتقالياً اذا كان يحتوي على غلاف ثانوي d او f مملوء جزئياً اما في حالته الحرة او في احد مركباته وستتضمن مناقشتنا هذه عناصر المجموعة IIB (الزنك ، الكاديوم والزرنيق) التي توجد في اقصى يمين العناصر الانتقالية والتي تكمل كل منها سلسلة انتقالية (اي صفافاً) وذلك بملء اغلفتها الخارجية d بشكل كامل .

13 - 1 الخواص العامة General properties

تقسم العناصر الانتقالية الى قسمين :

- أ - عناصر المجموعة d- او العناصر الانتقالية الرئيسية (main transition elements) والتي تقع بين المجموعتين IIA و IIIA في الجدول الدوري
- ب - العناصر الانتقالية الداخلية (inner transition elements) المتكونة من صفين كل منهما يحتوي على اربعة عشر عنصراً وتقع مباشرة اسفل الجدول الدوري شكل 13 - 1

تتألف عناصر مجموعة d من ثلاثة صفوف تدعى بالسلاسل الانتقالية الاولى والثانية والثالثة .

IIA

IIIA

VIII

IB

IIB

عناصر مجموعة d

اللانثانيدات

الأكينيدات

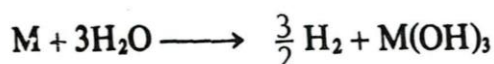
العناصر الانتقالية الداخلية

تشابه معظم عناصر مجموعة d- الانتقالية رأسياً في بعض الخواص الكيميائية والفيزيائية، لذلك فهي تقسم الى مجموعات يرمز اليها بمجموعات B. وتبدأ المجموعة IIIB الى اليسار من الجدول الدوري وتستمر حتى المجموعة VIIB وتليها مجموعة مكونة من تسعة عناصر وتدعى هذه المجموعة مجتمعة بالمجموعة VIII B، والى يمين هذه المجاميع، تقع المجموعتان IB و IIB

يصنع بخواص مختلفة متعددة وذلك بإدخال عناصر انتقالية كالكروم والكوبلت والنيكل مع الحديد في تركيبه ، وحتى النحاس فهو فلز طري في حالته النقية ، ويمكن جعله قوياً جداً بتكوين سبيكة منه مع البريليوم ، وتستعمل سبائك النحاس - البريليوم عوضاً عن الفولاذ في صناعة الأدوات والمعدات التي لاتصدر شرارات والتي تستخدم في الاجواء القابلة للانفجار .

وتتراوح درجات انصهار العناصر الانتقالية عبر مجال واسع فغالبيتها تنصهر عند درجات عالية ، لذا يستعمل التنكستن ، وهو فلز درجة انصهاره تقارب 3400°م ، في صناعة المصابيح الكهربائية وفي الناحية الأخرى نجد الزئبق ، وهو فلز سائل عند درجة حرارة الغرفة يستعمل في موازين الحرارة .

وتختلف الفعالية الكيميائية للعناصر في حالتها الحرة بشكل واسع فمعظمها يتفاعل مباشرة مع اللافلزات كالأوكسجين والهالوجينات مكونة الأكاسيد والهاليدات المقابلة . وفي الحقيقة فإن بعض العناصر الانتقالية يتأكسد بسهولة لدرجة أنها تتفاعل مع الماء منتجة الهيدروجين ، ويمكن ملاحظة ذلك مع عناصر السكندريوم (Sc) والايتريوم (Y) واللانثانوم (La) وعناصر اللانثانيدات (ذات الأعداد الذرية 58 -- 71) والتي لها جهد اختزال سلبي جداً تتفاعل بموجب المعادلة



كما وتبدي بعض العناصر الانتقالية مثل البلاتين والذهب مقاومة شديدة نحو التأكسد ، فهي لاتذوب في الحوامض البروتونية مثل HCl ولا في الحوامض المؤكسدة مثل HNO₃ مع أنها تذوب ببطء في الماء الملكي .

وتمتاز العناصر الانتقالية بخواص مشتركة مع بعضها البعض أهمها

- 1 - لها حالات تأكسد متعددة حيث تميل العناصر الانتقالية الى اظهار اكثر من حالة تأكسد واحدة مع بعض الحالات الشاذة القليلة .
- 2 - العديد من مركباتها يتصف بالصفات البارامغناطيسية حيث ان للعناصر الانتقالية اغلفة d او f ملوئة جزئياً في حالتها الحرة او في مركباتها ، فان ذرات الفلز غالباً ماتحتوي على الكترونات منفردة تميز هذه المواد بخاصية البارامغناطيسية .

- 3 - العديد من مركباتها ملونة
- 4 - لها ميل كبير لتكوين ايونات معقدة

ولا يعد الزنك والكاديوم والزنك في اغلب الاحيان عناصر انتقالية حقيقية لان اغلفتها الثانوية d مكملة . فكل منها غلاف تكافؤ يتكون من الكترونين فقط في مدار s ، وهكذا فان اعلى حالة تأكسد لها هي + 2 وفي الحقيقة يظهر كل من الزنك والكاديوم حالة التأكسد + 2 فقط عدا الصفر بينما نجد ان للزنك حالتين التأكسد + 1 و + 2

13 - 2 التطور في الكيمياء التناسقية

Development in Coordination Chemistry

ربما ان اكبر مساحة طورت في الكيمياء في العقود الاربعة الاخيرة هي الكيمياء التناسقية والتي طبقت خصوصاً على معقدات العناصر الانتقالية . ليس لتطورها السريع من الناحية العملية فقط ، ولكن لما كان لها من اسهام مجدد في تراكيب هذه المعقدات وفي الاشباه المتقدمة في تحديد التركيب والتأصر . وعلى الرغم من حصول تقدم كثير في هذا المجال ، الا انه لا يوجد ما يعادل عمل الفريد وارنر (Werner) في عام 1890 .

تلعب المعقدات دوراً مهماً ومتزايداً في الصناعة . من عوامل مقاومات للتآكل . ومعاملات التربة . الى المعاملات الطبية والتي اختبرت واكدت اهميتها في الحياة المعاصرة .

المعقدات البايولوجية المهمة مثل الكلوروفيل ، الهيموكلوبين وفيتامين (ب₁₂) - جميعها ذات تراكيب معقدة - تفترض او تتطلب من الكيميائيين ضرورة الشروع على الاقل في دراسة مبادئ الكيمياء التناسقية . مثل هذا الشرح هو الغرض لما سيأتي لاحقاً في الفصول القادمة .

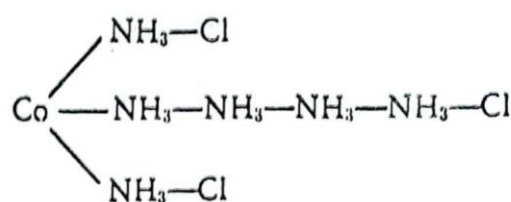
ان تكوين المعقدات في الحقيقة هي ظاهرة عامة ، ولكنها لوحظت خصوصاً في ايونات العناصر الانتقالية . يتكون كل معقد من ناتج تفاعل انواع من حوامض - قواعد لويس حيث ان احد الذرات الحاوية على اوربيتال خالٍ (عموماً فلز) تجذب زوجاً من الالكترونات من ذرة اخرى (عموماً لافلز) ، ولكي يحدث الارتباط نتيجة تفاعل كهذا ، يجب ان يكون الفلز حاوياً على اوربيتالات متماثلة ، متوفرة ، خالية ، وذات طاقة واطئة معتدلة . عموماً ، فان ايونات العناصر الانتقالية تلقي هذه المطالب جيداً ، فليس من العجيب ان تكون المعقدات مباشرة .

وحيث ان الاصرة التناسقية التساهمية ممكن ان تتكون بين مواد مؤهلة لان توجد بشكل مستقل مثل $HCl: BF_3$, $H_3N:NH_3$, $[CH_3-O-CH_3Ag(I)]$

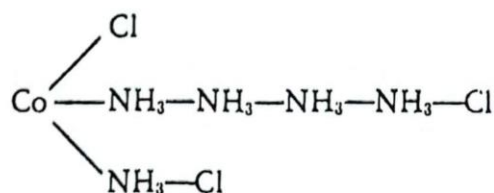
فنتائج التفاعل من الضروري ان يكون اكثر تعقيداً ، فاذا كان ناتج التفاعل ايون في محلول مثل $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ، فيدعى ايون معقد . الصنوف المتعادلة $[Co(NH_3)_6] Cl_3$ عموماً تدعى بالمركبات التناسقية ، المركبات المعقدة او ببساطة المعقدات . وكما اشرنا سابقاً فقد اصبحت دراسة المركبات التناسقية من المجالات الرئيسية للابحاث الكيميائية اللاعضوية لما تتميز به هذه المركبات من الوان غير اعتيادية وخواص مغناطيسية وبنيات وتفاعلات كيميائية متعددة .

ولقد لقيت دراسة معقدات الامين للكوبلت اهمية كبيرة وربما يعد اكتشاف كلوريد سداسي امين الكوبلت $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ (III) من قبل تاسيرت (Tassaert) في عام (1798) البداية الحقيقية للكيمياء التناسقية ولما لهذا المركب من صفات فريدة فقد اثار اهتماماً كبيراً وحفز البحوث في المجالات المشابهة . اذ كان من الضروري تفسير كيف يمكن للمركب $CoCl_3$ والامونيا وكلاهما مركبان مستقران ولهما تكافؤ مشبع ان يتحدا ليكونا مركب اخر مستقر ايضاً ، الا ان تفسير ذلك لم يتم الا بعد مرور قرن من الزمن . خلال ذلك مركبات عديدة حضرت ودرست خواص العديد منها وظهرت عدة نظريات لتفسير تكوين هذه المركبات الا ان مصيرها كان الاهمال لانها لم تتمكن من تفسير النتائج العملية . وقد كان لابد من ايجاد صيغة لتسمية تلك المركبات وقد اقترح ان تسمى باسماء مكتشفها ، فسمي المركب $PtCl_2 \cdot 2NH_3$ بملح مافنوس الاخضر (الصيغة الحالية للمركب $[Pt(NH_3)_4] (Pt Cl_4)$ والمركب $Cr(SCN)_3$. $NH_4SCN \cdot 2NH_3$ بملح رينيله (وصيفته الحالية $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ والمركب $Co(NO_2)_3 \cdot KNO_3 \cdot 2NH_3$ بملح اردمان (وصيفته الحالية $[K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ ، الا انه سرعان ماتبين بان هذه الطريقة في التسمية غير مقبولة الا ان بعض هذه الاسماء لازالت تستخدم في الوقت الحاضر .

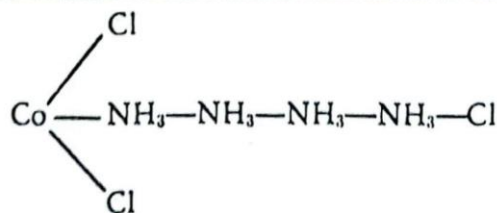
لقد كان لتطور النظرية البنائية للمركبات العضوية الاثر الواضح على تفكير الكيميائيين في وضع النظريات التي جاءت قبل وارنر لتفسير بنية المركبات المعقدة . وكانت احدها نظرية السلسلة Chain Theory بلومستراند . فقد تأثر بلومستراند بالمفهوم الذي عرف عن تتابع ذرات الكربون الواحدة تلو الاخرى في السلاسل الاليفاتية . ونظراً للاعتقاد السائد في ذلك الوقت عن وجود نوع واحد من التكافؤ فقد اقترح بلومستراند وجود ثلاثة اواصر للكوبلت (III) في معقداته ولهذا استعمل بنية تسلسلية لتفسير وجود جزيئات الامونيا الاضافية في المعقد $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ وكما يأتي :



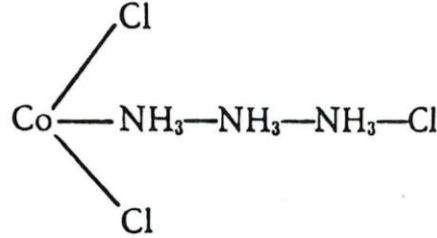
ولقد وجد بان ايونات الكلور تترسب جميعاً بشكل AgCl عند اضافة ايون الفضة لانها لاتتصل مباشرة بالذرة المركزية . وحسب هذه النظرية فان المركب $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ يتخذ الصيغة الاتية :



والتي توضح وجود ايون واحد من الكلوريد متصل مباشرة بالكوبلت والذي لا يترسب عند اضافة ايون الفضة . ويتخذ المركب $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ الصيغة



التي تتفق مع النتائج العملية والتي تؤكد وجود ايونين من الكوريد متصلين بقوة
اكثر من الايون الثالث
وبالمقارنة مع المركب $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ المبينة صيغته في ادناه :

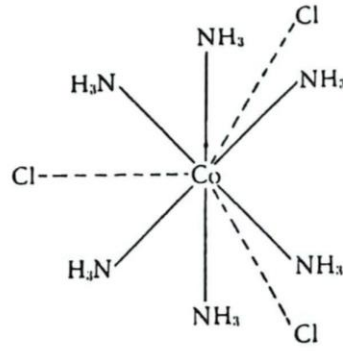


يمكن ان نتوقع بان سلوك ايونات الكلوريد تكون مشابهة لتلك التي في المركب
 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$. ولسوء الحظ لم يكن ممكناً تحضير هذا المركب الا انه امكن
تحضير مركب الايريديوم المشابه له $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ ولقد وجد بان مركب كهذا
لايعطي راسباً عند اضافة محلول نترات الفضة وهذا يبين ضعف نظرية السلسلة
حيث انها لم تستطيع ان تفسر كافة النتائج العملية .

13 - 2 - 1 نظرية وارنر التناسقية Werner's Coordination Theory

في عام 1893 استنبط وارنر نظريته التناسقية والتي اصبحت اساساً للنظريات
الحديثة بافتراض ان :

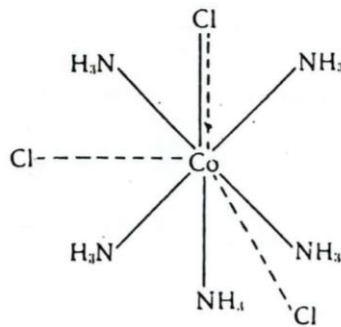
- 1 - كل فلز يمتلك نوعين من التكافؤ ، تكافؤ اولى متأين والذي يعرف بحالة
التأكسد وتكافؤ ثانوي غير متأين ويعرف بالعدد التناسقي
- 2 - تتشبع التكافؤات الاولى بالايونات السالبة اما التكافؤات الثانوية فتشبع
بالايونات السالبة او الجزيئات المتعادلة وبهذا فان كل فلز يحاول ان يشبع
كلا التكافؤين .
- 3 - تتجه التكافؤات الثانوية نحو مواقع ثابتة في الفراغ حول ايون الفلز المركزي .
فالمركب $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ يمتلك وحسب نظرية وارنر الصيغة :



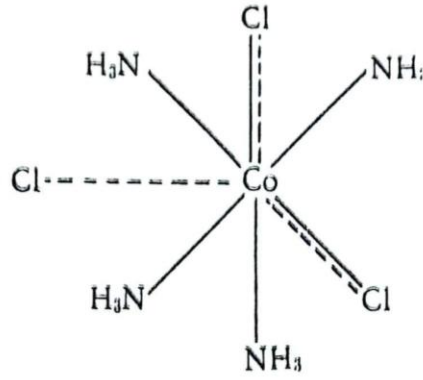
حيث ان ايونات الكلوريد الثلاث اشبعت التكافؤ الاولي وبهذا فحالة التأكسد للكوبلت هي ثلاثة اما جزيئات الامونيا الست فقد اشبعت التكافؤ الثانوي وبهذا فالعدد التناسقي للكوبلت هو ستة . وتسمى الجزيئات المتناسقة مع الفلز ، المتصلة به اتصالاً مباشراً بالليكاندات والتي عادة تقع ضمن الكرة التناسقية للفلز . وترتبط الليكاندات مع الفلز داخل الكرة التناسقية بأواصر تناسقية بينما ترتبط الايونات الواقعة خارج حيز التناسق بأواصر ايونية .

وهكذا فان محلول هذا المعقد يوصل تياراً كهربائياً يكافئ لوجود اربعة ايونات . وبإضافة نترات الفضة تترسب ايونات الكلوريد الحرة على شكل كلوريد الفضة (ثلاث مولات)

اما المركب $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ فقد مثله وارنر استناداً الى الفرضية الثانية

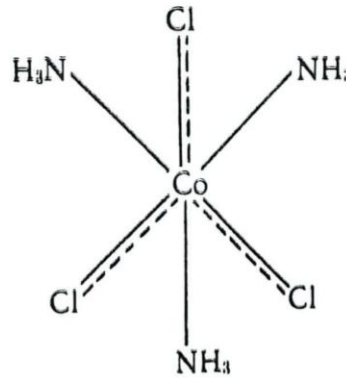


هنا نجد ان احد ايونات الكلوريد قامت باشباع كلا التكافؤين الاولي والثانوي لذا فايون الكلوريد هذا لا يترسب بسهولة عند اضافة نترات الفضة كونه اصبح مرتبطاً ارتباطاً قوياً مباشراً بذرة الكوبلت داخل الكرة التناسقية وان صيغة هذا المركب هي $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$. وهكذا فالمركب $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ يتمثل بالصيغة



وعند اذابة هذا المركب بالماء يبقى الايونان $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ و Cl^- في المحلول. وباضافة نترات الفضة يترسب ايون الكلوريد الحر بينما لا يمكن لايونات الكلوريد المتأصرة تناسقياً في الايون الموجب $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ ان يسلك سلوك ايون الكلوريد الحر.

اما المركب $CoCl_2 \cdot 3NH_3$ والذي يتمثل حسب هذه النظرية



فهو لا يعطي راسب عند اضافة نترات الفضة، اي بمعنى آخر ان المركب $[Co(NH_3)_3Cl_3]$ لا يتأين في المحلول.

وتعد الفرضية الثالثة غاية في الاهمية اذ انها تتعلق بالكيمياء الفراغية للمعقدات الفلزية، اذ يتوقع بواسطتها انواع مختلفة من الايسومرات وهي المركبات التي تمتلك نفس الصيغة الجزيئية ولكنها تختلف في صيغتها البنائية، وحيث ان العدد الكبير من المعقدات التي كانت معروفة في ذلك الوقت تمتلك العدد التناسقي ستة، برز سؤال مهم هو، كيف يمكن ان تترتب اليكاندات الست حول ايون الفلز

جامعة المثنى

كلية التربية الأساسية

قسم العلوم

المادة: الكيمياء التناسقية

الفصل الدراسي: الأول

المرحلة: الثالثة / كيمياء

نوع الدراسة: صباحي/مساءلي

تدريسي المادة: أ.م.د حسن بن جمهور جاسم

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الأولى

اولا: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

ما هي العناصر الانتقالية ؟ وما هي اقسامها؟

ثانيا: الواجب الاسبوعي

ما هي الخواص العامة للعناصر الانتقالية ؟

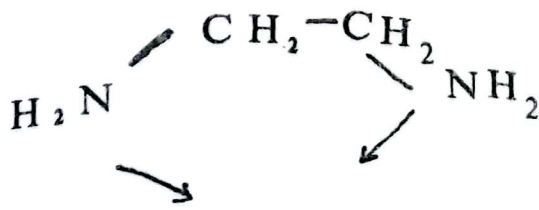
ما هي نظرية وارنر التناسقية ؟ وضحتها.

13 - 4 تصنيف وتسمية المركبات التناسقية

Classification and Nomenclature of coordination Compounds

لنجعل نقاشنا للمعقدات أكثر دلالة ، يجب أن نعرف عدد من المصطلحات .
العديد من هذه المصطلحات هي خصوصية للغة الكيمياء التناسقية .

- 1 - ليكاند : المجاميع المرتبطة بمركز ذرة الفلز أو الأيون في المعقد تسمى ليكاند
- 2 - الذرة المانحة : في الليكاند ، الذرة المتصلة مباشرة بالفلز تسمى بالذرة المانحة ، فالنيتروجين في $[Ag(NH_3)_2]^+$ هي الذرة المانحة لليكاند الأمونيا .
- 3 - الكرة التناسقية الأولية : عادة تحصر ما بين قوسين في الصيغة ، وتمثل أيون الفلز المركزي زائداً لليكاند المتصل به مباشرة .
- 4 - العدد التناسقي : العدد التناسقي هو عدد الأواصر التناسقية (أو عدد الليكاند في الكرة التناسقية الأولية) أو عدد الإلكترونات المزدوجة التي يجذبها الفلز لتكوين المعقد الأيوني . فالعدد التناسقي لـ $Ag(I)$ في $[Ag(NH_3)_2]^+$ هو (2) ، والعدد التناسقي للنحاس في $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ هو (4) ، في حين ان العدد التناسقي للحديد الثلاثي في $[Fe(CN)_6]^{3-}$ هو (6) . في كل هذه المعقدات ، العدد التناسقي هو نفس عدد الليكاندات المتصلة مباشرة بأيون الفلز ، ولكن ليس من الضروري ان تكون الحالة هكذا دائماً . فبعض الليكاندات مثل اثيلين ثنائي الأمين مزودة بزوجين من الإلكترونات لكل جزيئة (ليكاند ثنائي السن)



أذن فالعدد التناسقي للكوبلت في $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{3+}$ هو (6) بالرغم من وجود ثلاثة ليجاندات فقط متصلة بأيون الكوبلت المركزي. كذلك وغالباً ما نلاحظ بأن العدد التناسقي هو ضعف عدد التأكسد لأيون الفلز المركزي (لاحظ الأمثلة أعلاه). ولكن ليس من الضروري أن تكون الحالة هكذا، فمثلاً العدد التناسقي للحديد الثنائي في $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ هو (6) ولكن عدد التأكسد هو (+2)

5- ليجاند متعدد السن أو العامل الكليتي: عندما تتصل جزيئة بأكثر من موضع تناسقي بأيون الفلز المركزي لتكوين حلقة مغلقة فتدعى ليجاند متعدد السن أو عامل كليتي. المصطلحات المستعملة لليجاند متعدد السن هي ثنائية السن، ثلاثية السن، رباعية السن، الخ. تعتمد الليجاندات على عدد الذرات المانحة في الليجاند. ليجاند ثنائي السن مثل اثيلين ثنائي الأمين $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$ وبصورة مختصرة (en) الشائع جداً. وتدعى المعقدات المتكونة من ليجاندات كهذه والتي هي عامل كليتي يحيط بأيون الفلز أحياناً بالفزاز الكليتي.

6- المعقدات غير المستقرة والخاملة: المعقدات التي تستبدل الليجاندات بسرعة عموماً تدعى بالمعقدات غير المستقرة (المتغيرة)، بينما تلك التي تستبدل الليجاندات ببطء فتسمى المعقدات المستقرة أو الخاملة.

13- 4- 1 التسمية Nomenclature

نظراً للعدد الكبير والتراكيب المعقدة للمعقدات والتي من الممكن ان تنشأ، يجب أن يكون هنالك نظام ذا معنى في تسمية هذه المركبات حتى تناقش بشكل معقول. هذا النظام استنبط أصلاً من قبل وارنر ليصف وبدقة التراكيب الفريدة للمعقدات التي لاحظها. مع بعض التغييرات البسيطة لقواعد وارنر إلا انها لازالت تستخدم كأساس لنظام التسمية المستعمل هذه الأيام والذي أوصت باستخدامه هيئة التسمية للمركبات اللاعضوية في الاتحاد الدولي للكيمياء الصرفة والتطبيقية (IUPAC) وفيما يلي ملخصاً لهذه القواعد.

1 - يسمى الأيون السالب أولاً ثم يتبع بالأيون الموجب كما هو الحال في تسمية الأملاح البسيطة (مع ملاحظة ان التسمية في اللغة الانكليزية ، يسمى الأيون الموجب أولاً ثم يتبع بالأيون السالب)

كلوريد الصوديوم
NaCl sodium chloride

نترات سداسي أمين الكروم (III)
[Cr(NH₃)₆](NO₃)₃ hexaammine chromium (III) nitrate
سداسي كلورو بلاتينات (IV) البوتاسيوم
K₂[Pt Cl₆] potassium hexachloroplatinate (IV)

2 - في تسمية الكرة التناسقية ، سواءً كانت الجزيئة موجبة ، سالبة ، أو متعادلة ، فتسمى الليكاندات أولاً قبل الفلز المركزي .

3 - تنتهي أسماء الليكاندات السالبة بالحرف و (O-) ، وتسمى الليكاندات المتعادلة بأسم الجزيئة دون تغيير (عدا الماء فيسمى اكوا (aqua) و الأمونيا NH₃ بالأمين (ammine) باللغة الانكليزية يتكرر الحرف m مرتين عند التعبير عن NH₃ لتفرقها عن الأمينات الأخرى حيث تكتب بأستخدام حرف m واحد) .
أما الليكاندات الموجبة (والتي هي نادرة) فتنتهي بـ (-ium)

كلورو	Cl ⁻	Chloro
سيانو	CN ⁻	Cyano
خلاتو	CH ₃ COO ⁻	acetato
ثايو سياناتو	SCN ⁻	Thio cyanato
اثيلين ثنائي أمين	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	Ethylene diamine
ثلاثي فينيل فوسفين	(C ₆ H ₅) ₃ P	triphenyl phosphine
هايدرازينيوم	NH ₂ NH ₃ ⁺	hydrazinium

4 - تكتب أسماء الليكاندات في المعقد حسب الترتيب الآتي :

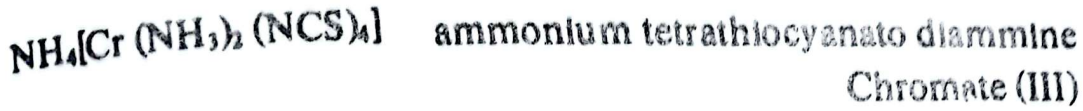
أ - السالبة

ب - الموجبة

ج - المتعادلة

من دون أي فاصلة ، وتترتب هذه الليكاندات حسب الزيادة في التعقيد . من ناحية ثانية ، وفي الوقت الحاضر تترتب هذه الليكاندات وبغض النظر عن الشحنة حسب الترتيب الابعدي

رباعي ثايوسياناتو ثنائي أمين كرومات (III) الأمونيوم

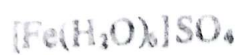


5 - تستعمل أدوات السبق ثنائي (di) ثلاثي (tri) ، رباعي (tetra) ، الخ .
قبل أسماء الليكاندات البسيطة مثل برومو ، نيترو ، اوكزالاتو ، عندما يوجد
أكثر من ليكاند من نفس النوع في داخل الكرة التناسقية . في حين تستخدم
أدوات السبق بس (bis) ، تريس (tris) ، تتراكس (tetrakis) الخ . قبل
أسماء الليكاندات المعقدة مثل اثيلين ثنائي أمين (en) ، واثيلين ثنائي أمين
رباعي حامض الخليك (EDTA) (وخاصة في حالة احتواء أسماء الليكاندات
أدوات السبق ثنائي وثلاثي الخ ، مثل ثلاثي الكيل الفوسفين)
ثلاثي اوكزالاتو الومينات (III) البوتاسيوم $\text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$
potassium trioxalato aluminate (III)



6 - يعبر عن حالة التأكسد للذرة المركزية بالأرقام الرومانية وتحصر ما بين قوسين
مباشرة بعد اسم الفلز . وعندما تكون حالة التأكسد سالبة توضع الإشارة (-)
قبل الرقم الروماني ، أما اذا كانت حالة التأكسد صفراً فيستعمل الرقم (0)
صفراً رباعي كاربونيل كوبلتات (I-) الصوديوم $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$
Sodium tetra Carbonyl Cobaltate (-I)
رباعي سيانونيكلات (0) البوتاسيوم $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$
potassium tetracyanonickelate (0)

7 - عندما تكون الكرة التناسقية أيونية سالبة فينتهي اسم الفلز المركزي بـ (ات)
(ate) وفي أكثر الأحوال تستعمل الأسماء اللاتينية للفلز ، أما في المعقدات
الأيونية الموجبة أو المعقدات المتعادلة فيبقى اسم الفلز المركزي دون أي تغيير .
سداسي سيانو حديدات (II) الكالسيوم $\text{Ca}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Calcium hexacyano ferrate (II)



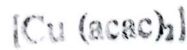
كبريتات سداسي اكوا حديد

hexaaqua iron (II) Sulphate



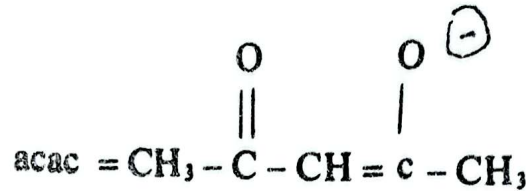
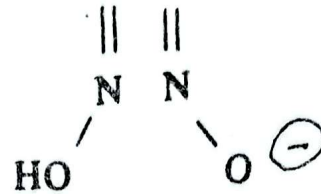
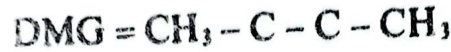
بس (ثنائي مثيل كلايكسيماتو) نيكل (II)

bis (dimethyl glyoximate) nickel (II)

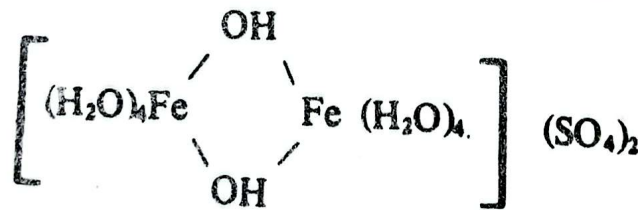


بس (استيل استيونيتو) نحاس (II)

bis (Acetyl acetanato) Copper (II)

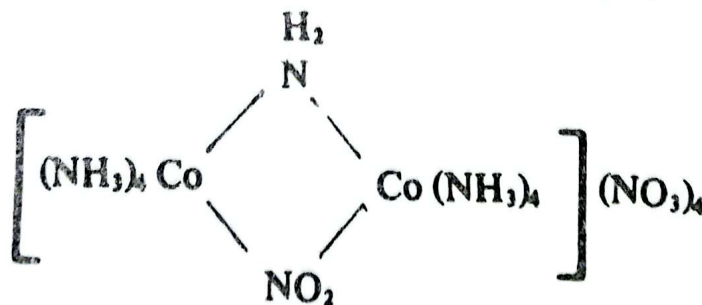


8 - للمجاميع الجسرية (التي تربط ذرتي فلز أو أكثر) يستخدم الحرف الاغريقي
ميو - μ - قبل اسم المجموعة الجسرية وتكرر كتابة هذا الحرف قبل اسم
مجموعة جسرية مختلفة يحويها المركب .



كبريتات ثماني اكوا - μ ثنائي هيدروكسو ثنائي الحديد (III)

Octa aquo - μ - dihydroxo diiron (III) sulphate



نترات ثمانية أمين - μ - اميدو - μ - نيترو ثنائي الكوبلت (III)
Octaammine - μ - amido - μ - nitro dicobalt (III) nitrate

9 - عندما يكون للليكاند أكثر من جانب للارتباط ، فلييان جانب الارتباط يكتب رمز العنصر المرتبط مباشرة بعد اسم المجموعة المرتبطة وعندما يكون ذلك ضرورياً .

سداسي ثايو سياناتو - S - بلاتينات (IV) الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2 [\text{Pt} (\text{SCN})_6]$
ammonium hexathio cyanato -S-platinate (IV)

سداسي ثايوسياناتو -N- كرومات (III) الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2 [\text{Cr} (\text{NCS})_6]$
ammonium hexathio cyanato -N- Chromate (III)

في تسمية بعض الجزيئات المعقدة في المركبات التناسقية يمكن استعمال اختصارات مبسطة ويوضح الجدول 13 - 4 بعض الاختصارات الشائعة .

جامعة المثنى

كلية التربية الأساسية

قسم العلوم

المادة: الكيمياء التناسقية

الفصل الدراسي: الأول

المرحلة: الثالثة / كيمياء

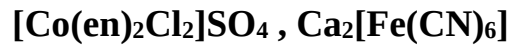
نوع الدراسة: صباحي/مساءلي

تدريسي المادة: أ.م.د. حسنين جمهور جاسم

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الثانية

اولا: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

ما هو الاسم العلمي حسب IUPAC للمعقدات التناسقية الاتية:



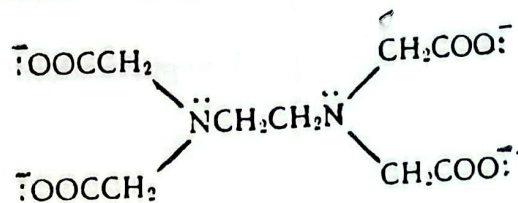
ثانيا: الواجب الاسبوعي

ما هو الاسم العلمي حسب IUPAC للمعقدات التناسقية الاتية:



يمكن تعريف الليكاند بأنه أي ذرة أو أيون أو جزئي يستطيع أن يلعب دور الشريك المانح في أصرة تناسقية واحدة أو أكثر. وتقدم أغلب الليكاندات زوجاً إلكترونياً قابل للارتباط بأصرة سيكماً مع ذرة المركزية، وهناك بعض الليكاندات التي تستخدم إلكترونات π في الارتباط مثل C_6H_6 و C_2H_4 وتسمى الليكاندات التي تتضمن ذرة واحدة قابلة للارتباط مع الذرة المركزية للفلز مثل الأيونات Cl^- ، F^- ، Br^- ، CN^- و جزيئات مثل NH_3 ، RNH_2 ،

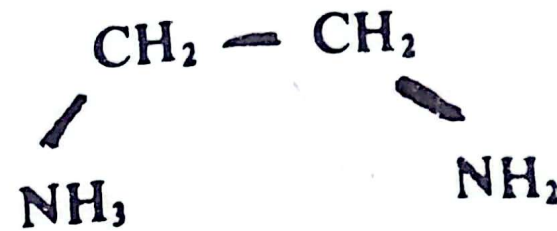
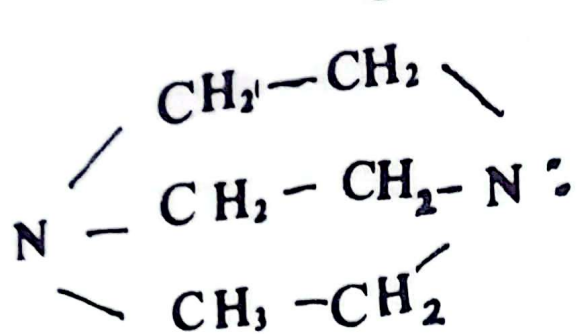
بيريدين، H_2O بالليكاندات احادية السن (monodentate ligands) كما وان هناك العديد من الأيونات أو الجزيئات التي لها القدرة على الارتباط بأيون الفلز عبر أكثر من ذرة مساهمة واحدة مكونة بذلك ترتيبات تتضمن أنواعاً مختلفة من الحلقات. فمثلاً يقال عن الجزيئات أو الأيونات مثل اثيلين ثنائي الأمين (en) وأيون الاوكزالات $(C_2O_4)^{2-}$ (OX) التي تحتوي على ذرتين قادرتين على الارتباط بأيون الفلز المركزي، بأنها مجاميع ثنائية السن (bidentate). وهناك مجاميع معقدة متعددة السن (polydentate) تحتوي على ثلاثة أو أربعة، وأحياناً حتى أكثر من ذلك من الذرات القادرة على المساهمة في ترابط تناسقي وكمثال على ذلك على المجاميع متعددة الارتباط، المركب رباعي حامض الخليك اثيلين ثنائي الأمين (EDTA)



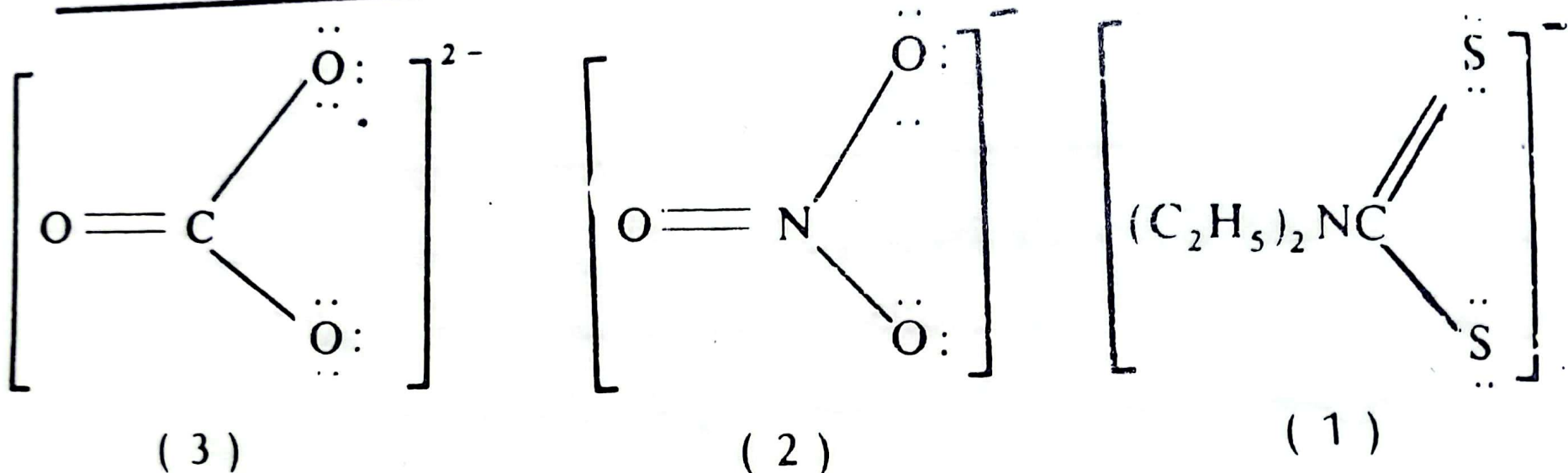
فالذرات الست القادرة على الارتباط التناسقي التي يتضمنها المركب تتعلق بشدة بأيونات الفلزات، لذلك نجد ان لهذا الليكاند استعمالات كثيرة ومهمة جداً، فقد يستخدم كترياق في معالجة التسمم بالرصاص، كما ويستعمل كمزيل لعسر الماء في بعض المنتجات مثل الشامبو كما يضاف الى الاطعمة لربط أيون الفلزات التي تحفز أكسدة وبالتالي فساد بعض المنتجات الغذائية.

ان الليكاندات التي ترتبط في موقعين أو أكثر في آن واحد مع نفس الأيون الفلزي مكونة حلقة أو أكثر تدعى بالليكاندات الكلتيية (Chelating ligand) والكلمة مأخوذة أصلاً من اللغة اليونانية. وهكذا فكل من الليكاندين التاليين أ و ب ثنائي

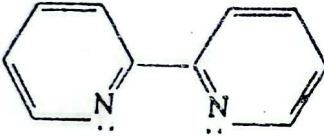
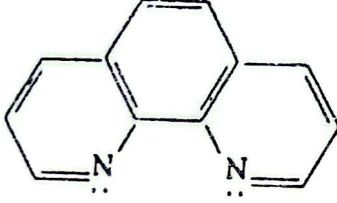
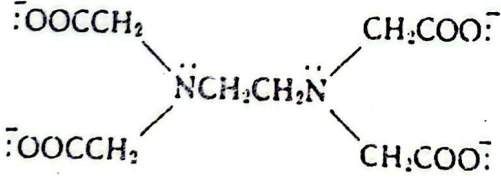
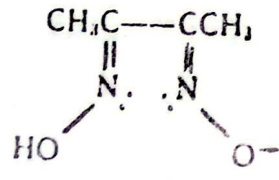
السن ولكن الليكاند (أ) اثيلين ثنائي الأمين هو الكلتي فقط



كما وتعد الأيونات NN - ثنائي اثيل ثايوكارباميت (1) وأيون النترات (2)
وأيون الكربونات (3) ليكاندات ثنائية السن



جدول 13 - 4 الرموز المستعملة لبعض الليكاندات الشائعة

الصيغة	اسم الليكاند	الرمز
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	اثيلين ثنائي امين ethylenediamine	
	بيريدين pyridine	py
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$	بروبلين ثنائي امين propylenediamine	pn
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	ثنائي مثيلين ثلاثي امين diethylenetriamine	dien
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	ثلاثي اثيلين رباعي امين triethylenetetramine	trien
	2,2' ثنائي بيريدين 2,2'-bipyridine	bipy
	10,1 فينانثرولين 1,10-phenanthroline	phen
	اثيلين ثنائي امين رباعي خلاتو ethylenediaminetetraacetate	EDTA
	ثنائي مثيل كلايكسيماتو dimethylglyoximate	DMG
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	كلايسيناتو glycinato	gly
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{O}^-)\text{CH}_3$	استيل استيناتو acetylacetonato	acac

The effective atomic number rule (EAN)

من أولى المحاولات لتفسير الترابط في المعقدات تلك التي قام بها سيدجويك (Sidgwick) الذي وسع نظرية الثماني للويس (G.N.Lewis) لتشمل المركبات التناسقية وعادة فإن الليكاندات تعد قواعد لويس التي تمنح الإلكترونات (عادة زوج من الإلكترونات لكل آصرة) للأيون الفلزي الذي يسلك سلوك حامض لويس . لقد افترض سيدجويك بأن الاستقرار ملازمة لتوزيع الغاز الخامل . ويسمى المجموع الكلي للإلكترونات على الذرة المركزية والليكاندات بالعدد الذري الفعال . وحين يكون هذا العدد يساوي 36 (Kr) ، 54 (Xe) أو 86 (Rn) ، نقول بأن المركب يتفق مع قاعدة العدد الذري الفعال . فمثلاً العدد الذري الفعال للـ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ هو

$$\begin{array}{r} Co = 27 e^- \\ \hline Co^{3+} = 24 e^- \end{array}$$

$$6NH_3 = 12 e^-$$

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} = 36 e^-$$

فالعدد الذري الفعال هنا يساوي 36 وهو يشابه الكريبتون . ولهذا فإن المركب يخضع قاعدة العدد الذري الفعال كذلك فالأيونات المعقدة $[PtCl_6]^{2-}$ و $[Ag(NH_3)_4]^+$ تتبع القاعدة وكما يلي

$$Ag = 47 e^-$$

$$Ag^+ = 46 e^-$$

$$4NH_3 = 8 e^-$$

$$[Ag(NH_3)_4]^+ = 54 e^-$$

مشابه للزنيون

$$Pt = 78 e^-$$

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

$$6Cl = 12 e^-$$

$$[PtCl_6]^{2-} = 86 e^-$$

مث به للرادون

كما لاحظنا فإن أيون الفضة يكون مع الأمونيا معقد الفضة الثابت $[Ag(NH_3)_2]^+$ (الذي يتبع قاعدة العدد الذري الفعال) إلا أنه أقل ثباتاً من المعقد الذي يحتوي على جزيئتين من الأمونيا $[Ag(NH_3)_2]^+$. وعند حساب العدد الذري الفعال للأخير نجد بأنه لا يتفق مع القاعدة حيث أن العدد الكلي للإلكترونات هنا هو 50 فقط . وهنالك معقدات أخرى لا تتبع القاعدة أيضاً وكما موضح في أدناه :

$$Cr = 24e^-$$

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

$$6NH_3 = 12e^-$$

$$[Cr(NH_3)_6]^{3+} = 33e^-$$

$$Ni = 28e^-$$

$$Ni^{2+} = 26e^-$$

$$6NH_3 = 12e^-$$

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+} = 38e^-$$

$$Co = 27e^-$$

$$Co^{2+} = 25e^-$$

$$4Cl = 8e^-$$

$$[CoCl_4]^{2-} = 33e^-$$

نتيجة للاستثناءات الكثيرة لهذه القاعدة نستنتج بأن أهمية هذه القاعدة تعد قليلة . إلا أنها كمقياس تقريبي فهي مفيدة في مجال محدد من الكيمياء التناسقية . فتكرر اتفاق المركبات العضوية الفلزية معها عال ، خاصة الكربونيلات الفلزية $(M(CO)_x)$

جامعة المثنى

كلية التربية الأساسية

قسم العلوم

المادة: الكيمياء التناسقية

الفصل الدراسي: الأول

المرحلة: الثالثة / كيمياء

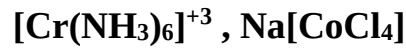
نوع الدراسة: صباحي/مساءلي

تدريسي المادة: أ.م.د. حسنين جمهور جاسم

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الثالثة

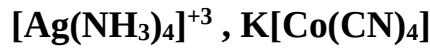
اولا: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

بين هل تتفق المقدرات التناسقية الآتية مع قاعدة العدد الذري الفعال EAN



ثانيا: الواجب الاسبوعي

بين هل تتفق المقدرات التناسقية الآتية مع قاعدة العدد الذري الفعال EAN

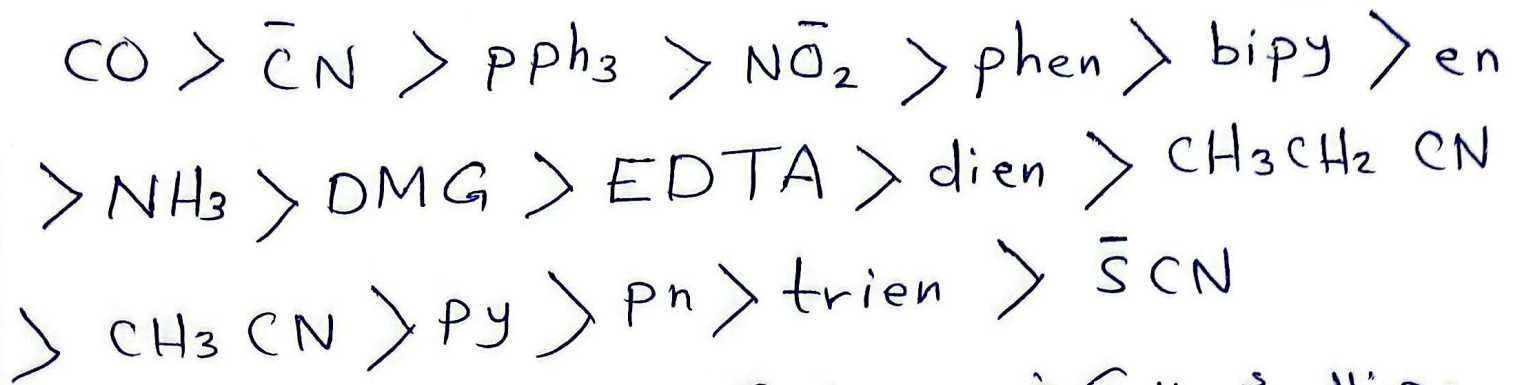


(1)

السلسلة الكيميائية الطيفية spectrochemical Series

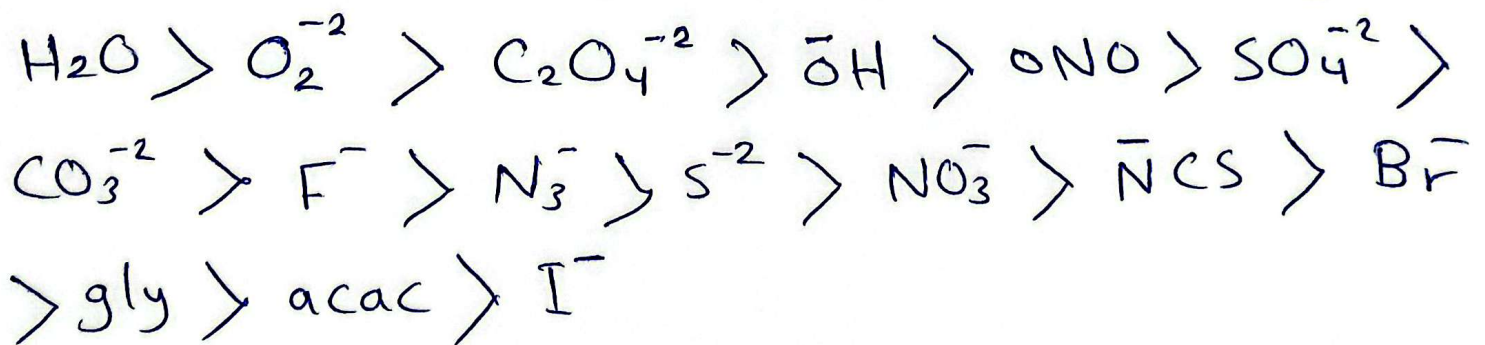
ويتم فيها ترتيب الليكاندات حسب قوة ارتباطها مع ايونات الفلزات الانتقالية. يتم تقسيم الليكاندات حسب قوتها الى

① ليكاندات قوية ضاغطة / والتي لها القدرة على ازدواج الالكترونات في المدار الاخير للفلز المركزي وتشمل :-



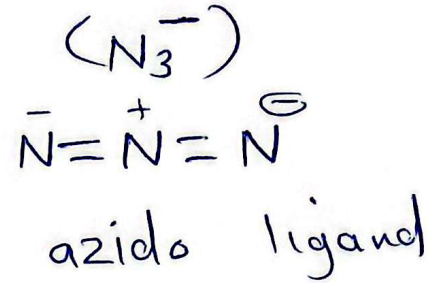
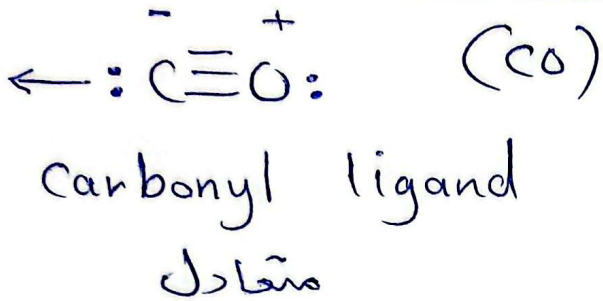
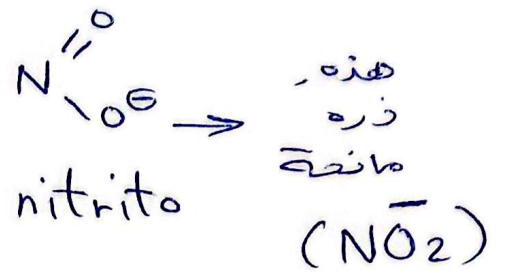
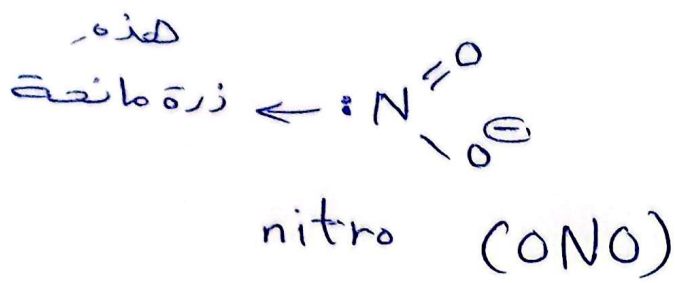
وهناك الكثير من الليكاندات القوية والتي اغلبها تكون الذرة المانحة فيها المشتركة.

② ليكاندات ضعيفة (غير ضاغطة) / والتي ليس لها القدرة على ازدواج الالكترونات في المدار الاخير للفلزات الانتقالية. وتشمل



وهناك الكثير من الليكاندات الضعيفة والتي تكون فيها الذرة المانحة غالباً اوكسجين او هالوجين.

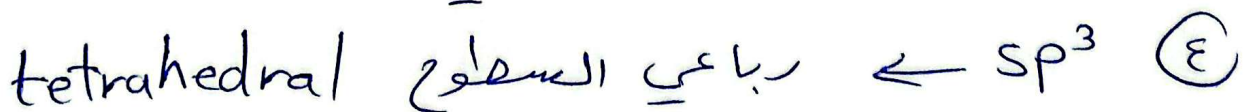
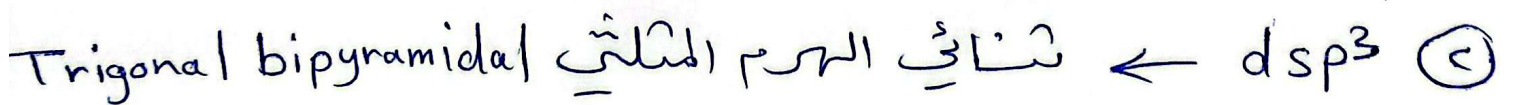
(2)



Valence bond theory نظرية آصرة التكافؤ
 (VBT)

تم تطوير كثير من المفاهيم الحديثة لنظرية VBT
 وتطبيقاتها على المركبات التناسقية من قبل باولنك
 وهي تساعد في معرفة نوع التهجين والشكل الهندسي
 للمعقدات التناسقية وكذلك صفاتها المغناطيسية.

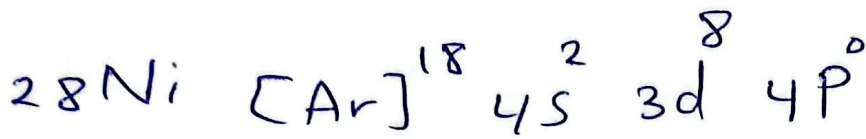
أنواع التهجين



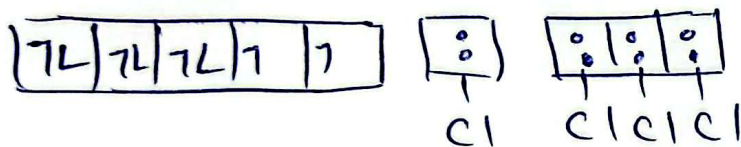
مثال / فسر حسب نظرية VBT كلا المعقدين: ③



الجواب /



① ليكاند Cl^- ليكاند ضعيف لا يزوج الإلكترونات d

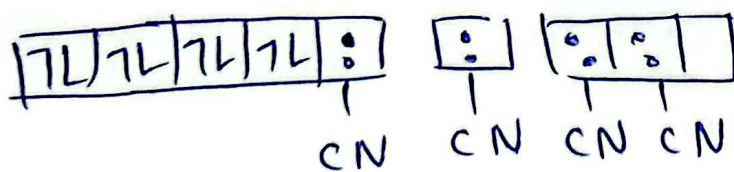


الترتيب: sp^3

الشكل الهندسي: رباعي السطوح

الصفات المغناطيسية: بارامغناطيسية

② CN^- ليكاند قوي يزوج الإلكترونات d

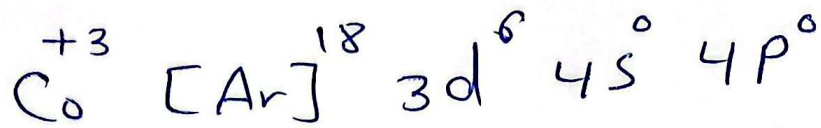
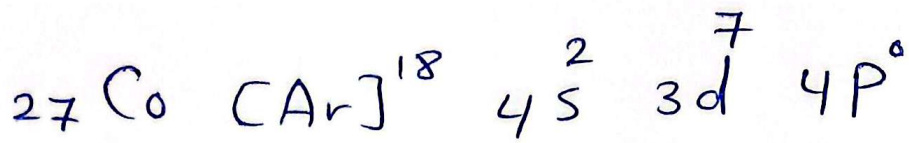


الترتيب: dsp^2

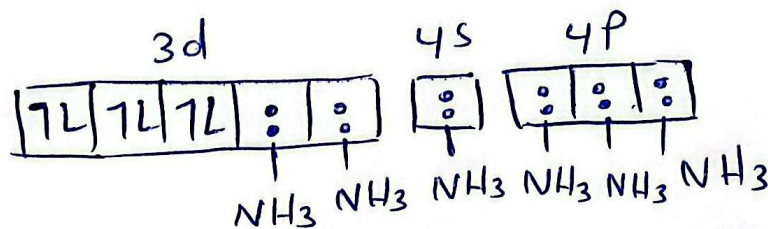
الشكل الهندسي: مربع مستوي

الصفات المغناطيسية: دايامغناطيسية

④ مثال / عسر المعقد التناسقي $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ و $K_3[CoF_6]$ حسب نظرية VBT .



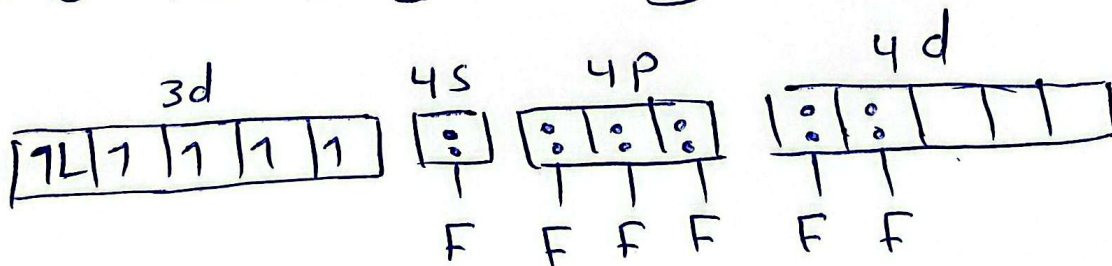
① لأن NH_3 ليكاند قوي يصبح الآتي :



التجهين : d^2sp^3

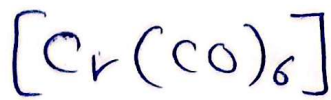
الشكل الهندسي : ثنائي السطوح
الصفات المغناطيسية : دايامغناطيسية

② لأن F^- ليكاند ضعيف لا يؤثر على الكروانات d



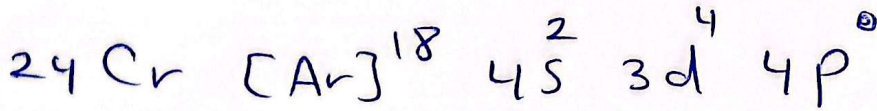
التجهين : d^2sp^3

الشكل الهندسي : ثنائي السطوح
الصفات المغناطيسية : بارامغناطيسية

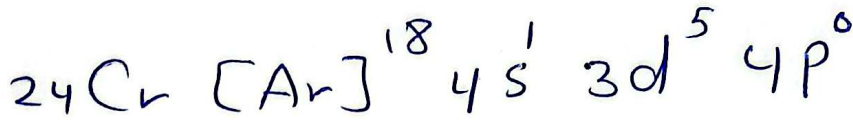


(5)

مثال /

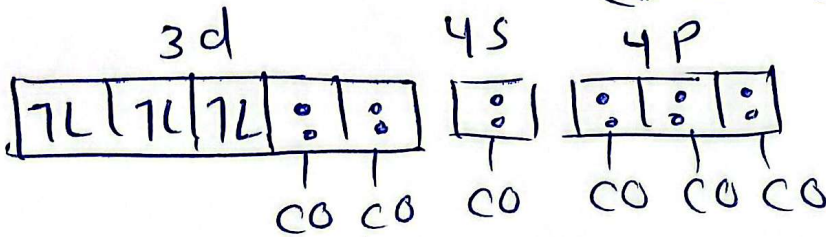


* حسب قاعدة هوند تكون الذرة أكثر استقراراً إذا كانت مشبعة أو نصف مشبعة وعليه



الكاربونيل ليكاند
يحتوي يزوج الإلكترونات

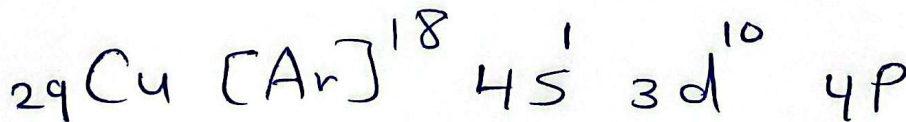
الخارجية للفلز المركزي فيصبح



التبجين : d^2sp^3

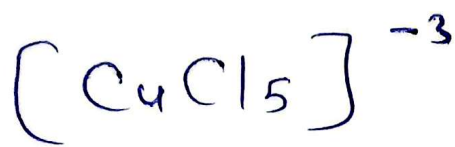
الشكل الهندسي : ثماني السطوح
الصفات المغناطيسية : دايا مغناطيسية

ملحظة / الترتيب الإلكتروني للنحاس يكون
بحالائي حسب قاعدة هوند



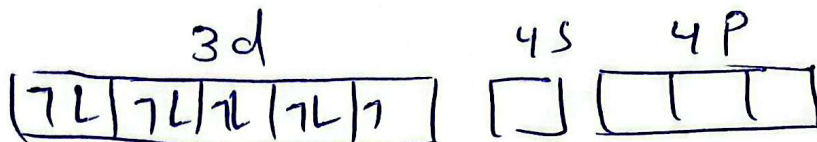
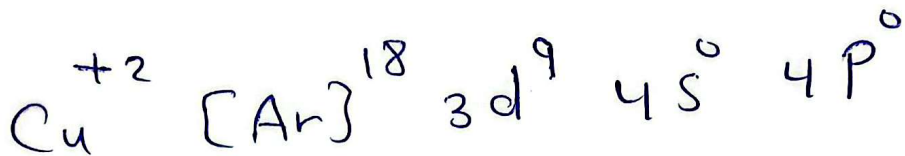
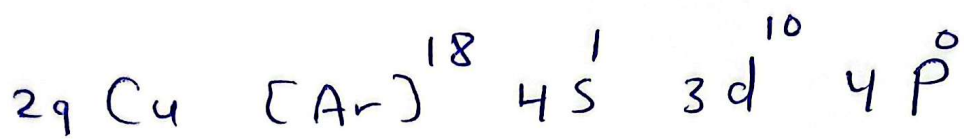
تجربيات / فسر حسب نظرية VBT المعقدات



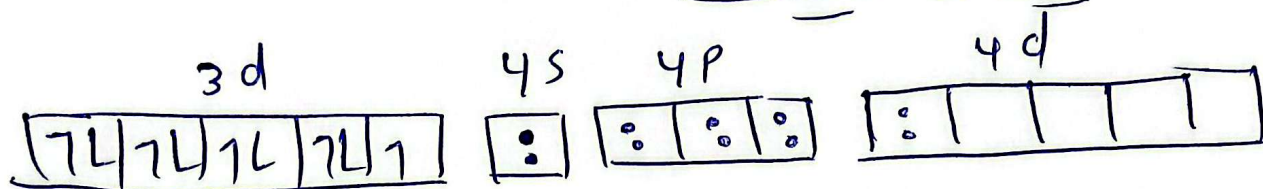


⑥

مثال /

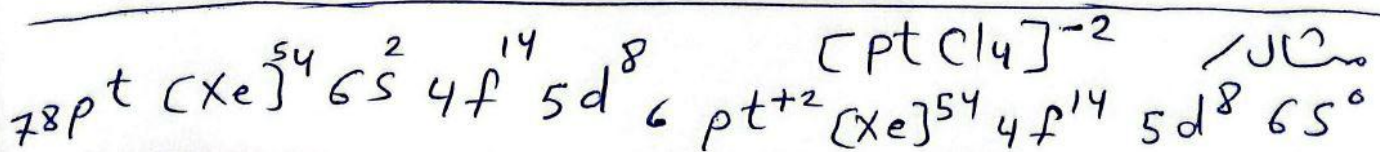
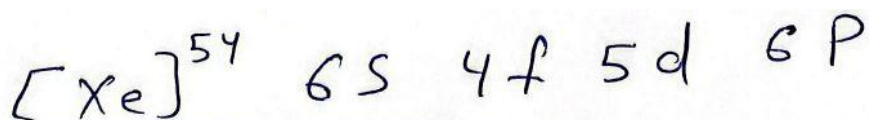
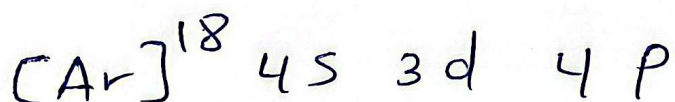


الكلور ليكاند ضعيف



التجبن : dsp^3

الشكل الهندسي : تetragonal planar
الصفات المغناطيسية : بارامغناطيسية



جامعة المثنى

كلية التربية الأساسية

قسم العلوم

المادة: الكيمياء التناسقية

الفصل الدراسي: الأول

المرحلة: الثالثة / كيمياء

نوع الدراسة: صباحي/مساءلي

تدريسي المادة: أ.م.د. حسنين جمهور جاسم

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الرابعة

اولا: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

فسر حسب نظرية آصرة التكافؤ VBT المعقدات التناسقية الآتية:



ثانيا: الواجب الاسبوعي

فسر حسب نظرية آصرة التكافؤ VBT المعقد التناسقي الآتي:



(7)

ذكرنا في الامثلة السابقة التي فسرناها حسب نظرية VBT بوجود أربعة أشكال هندسية للمعقدات التناسقية كونها الأكثر شيوعاً ، لكن هناك أشكال هندسية أخرى للجزيئات والمعقدات التناسقية وكما مبينة في الجدول الآتي :-

العدد التناسقي	التنسيق	الشكل الهندسي	مثال
2	sp	خطي linear	$[Ag(NH_3)_2]^+$
3	sp^2	مثلث مستوي Trigonal planar	$[HgI_3]^-$
4	sp^3	رباعي لسطوح	$Ni(CO)_4$
4	dsp^2	مربع مستوي	$[Ni(CN)_4]^{2-}$
5	dsp^3	ثنائي الهرم المثلثي	$[CuCl_5]^{3-}$
6	d^2sp^3	ثنائي السطوح	$[Co(NH_3)_6]^{+3}$
5	dsp^3	هرم مربعي square pyramidal	$[Ni(CN)_5]^{3-}$

نادر جداً

(8)

درسنا سابقاً بأن اوريبتالات d الخمسة كانت
 $(d_{xy}, d_{x^2-y^2}, d_{yz}, d_{xz}, d_{z^2})$
 عندما يكون التبعين dsp^3 ، سيكون ان يكون
 هذا ال d

ثنائي الهرم المثلي $dsp^3 \rightarrow d \rightarrow d_{z^2}$

هرم مربعي $dsp^3 \rightarrow d \rightarrow d_{x^2-y^2}$

ونظرية المجال البلوري (CFT) ستساعد على
 فهم والتمييز بين الاثنين .

من الأمثلة على المعقدات ذات الشكل

(هرم مربعي) هي $Vd(acac)_2$ وهي

معقدات نادرة جداً لذلك سنغتنم من

دراسة على ان عدد التناسق (5) هو

للكل ثنائي الهرم المثلي .

مثال / $[Ni(CO)_4]$ ، $[Fe(CO)_5]$
 واجب

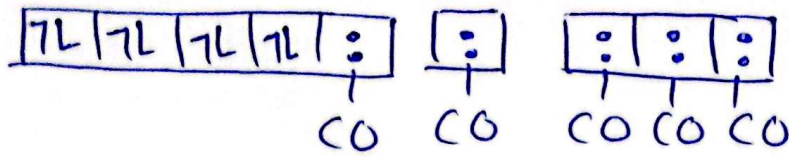
$^{26}Fe [Ar]^{18} 4s^2 3d^6 4p^0$

4s	4d	4p
74	741111	11

الكاربونيل CO ليكاذ قوي يعمل على ضغط الالكترونات

(9)

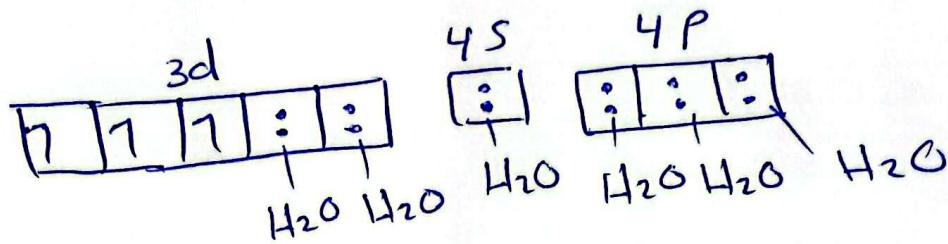
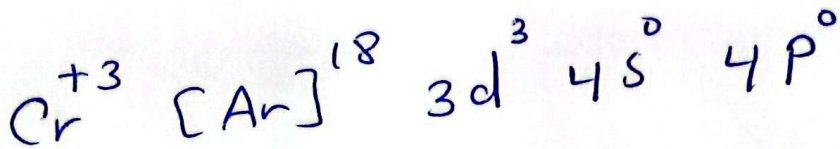
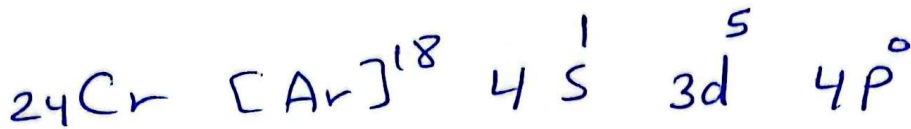
s و d في اوربیتال d وكما يلي :-



التهجين : dsp^3 ، الشكل الهندسي : ثنائي
الهدم المثلثي

الصفات : دايًا مغناطيسية .

مثال / فسر حسب نظرية VBT $[Cr(H_2O)_6]^{+3}$



الماء ليك اند ضعيف لا يزوع الالكترونات d

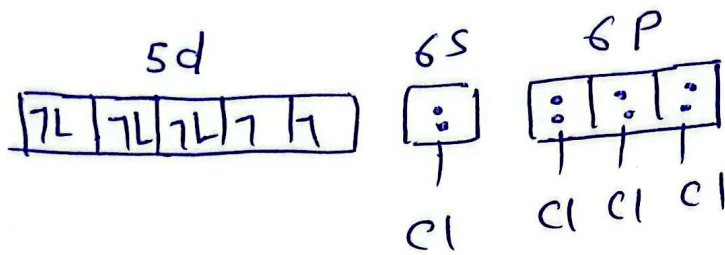
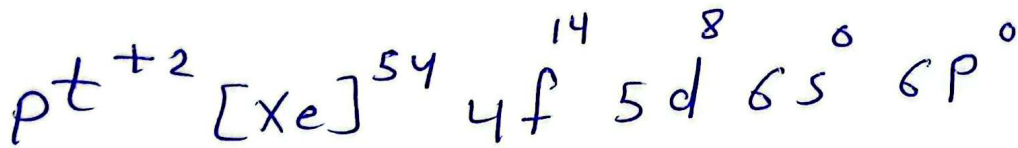
التهجين : d^2sp^3 ، الشكل : ثنائي السطوح

الصفات : بارًا مغناطيسية .



(10)

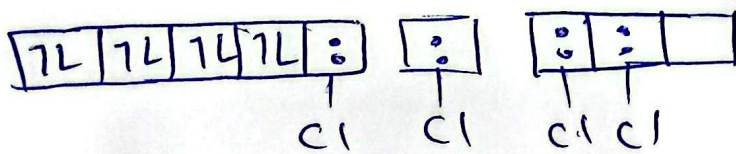
مثال / فسر حسب نظرية VBT



التهجين : sp^3 ، الشكل الهندسي : رباعي السطوح

الصفات : باراً مفناطية

الحل اعلاه كون الكلور ليكاذف هفيف فلا يضغط
الكثومات d ، ولكن ما يحدث هو العكس
والحل الصحيح يكون كالآتي :-



التهجين : dsp^2 / الشكل الهندسي مربع مسكوي

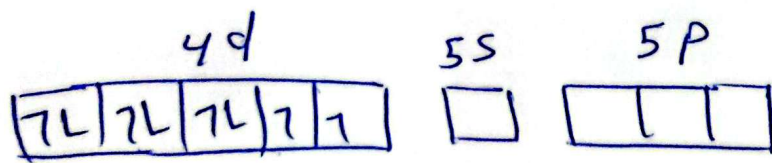
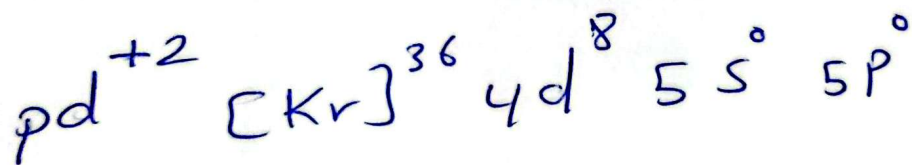
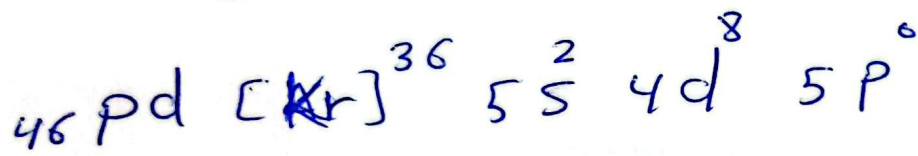
الصفات : دايا مفناطية

ملد صطة / عناصر السلسلتين الانتقاليتين الشائبة
والشائبة (التي تفتح 4d و 5d) فإن معقداتها
رباعية التناسق تكون ذات اشكال هندسية

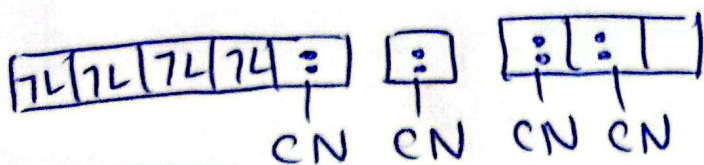
(11)

من نوع مربع مستوي (تهجين dsp^2) بغف النظر
عن كون الليكاند قوياً أو ضعيفاً ، والسبب هو
حجم الايون الكبير مقارنة بحجم الايون في
السلسلة الانتقالية الاولى . الحجم الكبير
لكل من الاوربيتالات $4d$ و $5d$ وسهولة
ازدواج الالكترونات فيها مقارنة بالحجم الصغير
لاوربيتال $3d$ في السلسلة الانتقالية الاولى .

مثال / فسر حسب نظرية VBT $[Pd(CN)_4]^{-2}$



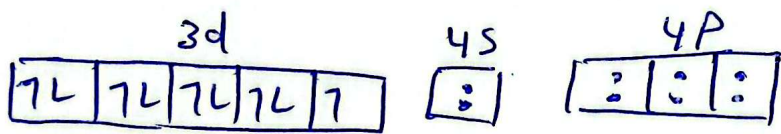
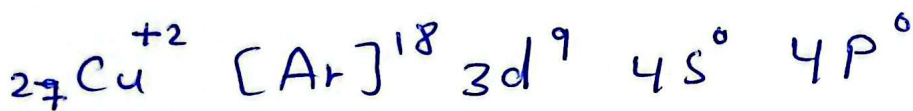
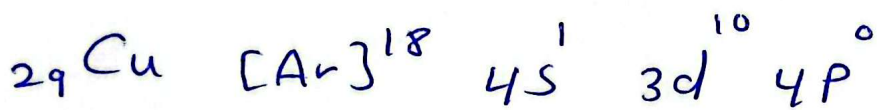
بغف النظر عن قوة الليكاند سوف تزوج
الالكترونات $4d$



التهجين : d^2sp^2 ، الشكل الهندسي : مربع مستوي
الصفات : دايا مغناطيسية .

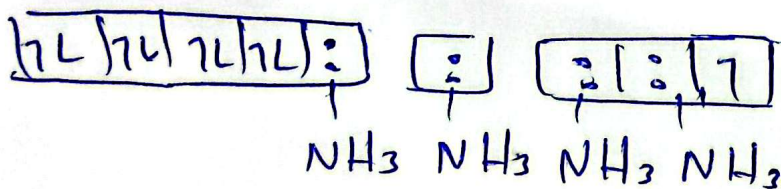
نقاط القوة والضعف في نظرية VBT

ساعدت نظرية VBT في تفسير الخواص البنيوية والمغناطيسية ومعرفة التبعين والشكل الهندسي للمعقدات التناسقية المختلفة ، مع ذلك فقد كان هناك ضعف في بعض المعقدات ، مثلاً المعقد $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$



التبعين sp^3 والشكل رباعي السطوح

إلا أن دراسات حيود الأشعة السينية X-ray أظهرت أن المعقد مربع مستوي ، وليس كما تكون البنية الإلكترونية



التبعين dsp^2 والشكل مربع مستوي

جامعة المثنى

كلية التربية الأساسية

قسم العلوم

المادة: الكيمياء التناسقية

الفصل الدراسي: الأول

المرحلة: الثالثة / كيمياء

نوع الدراسة: صباحي/مساءلي

تدريسي المادة: أ.م.د. حسنين جمهور جاسم

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الخامسة

اولا: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

فسر حسب نظرية آصرة التكافؤ VBT المعقد التناسقي الآتي:



ثانيا: الواجب الاسبوعي

فسر حسب نظرية آصرة التكافؤ VBT المعقد التناسقي الآتي:

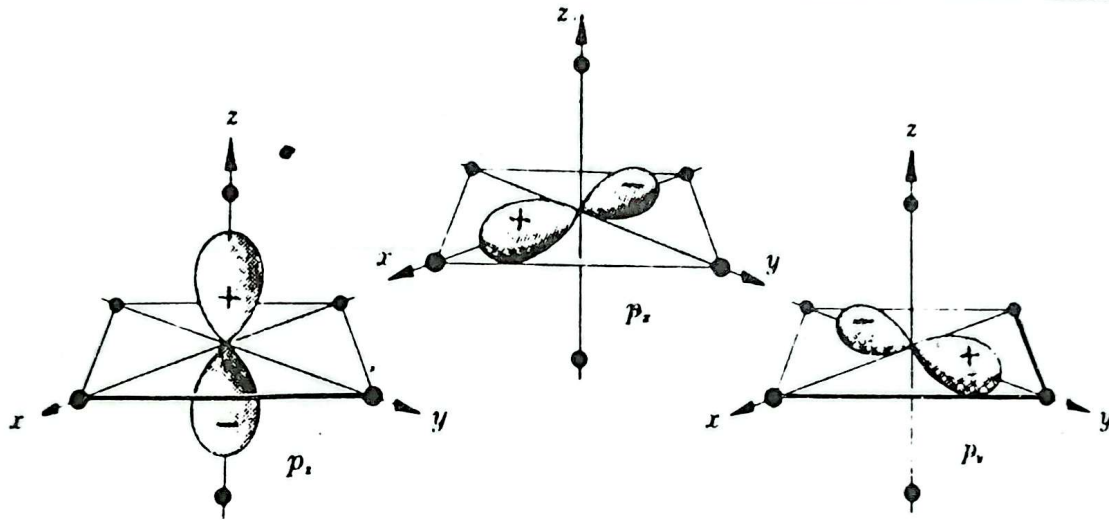


14 - 2 نظرية المجال البلوري (CFT) Crystal Field Theory

كان تطوير نظرية المجال البلوري على يد بيثي (Bethe) وغان ثليك (Van Vleck) متعاصراً مع فكرة أصرة التكافؤ لبولنك. ورغم أنها كانت مستخدمة من قبل الفيزيائيين إلى حد ما إلا أنها بقيت غير معروفة عند الكيميائيين حتى الخمسينيات وبقيت الكيمياء التناسقية لمدة طويلة تفسر حسب نظرية أصرة التكافؤ.

يعد المعقد وحسب نظرية المجال البلوري بأنه يتكون من أيون موجب مركزي محاط بعدد من الليكاندات السالبة أو القطبية مثل NH_3 . تنجذب بصورة الكترولستاتيكية نحو الأيون الموجب. ويحدث التآصر في المعقد نتيجة هذا التجاذب الالكترولستاتيكي ما بين نواة الأيون الموجب والكترونات الليكاند. وإن الالكترولونات الموجودة في الأيون الموجب تسلط قوى تنافر على الكترولونات الليكاند وسنتطرق هنا إلى تأثير قوى التنافر بصورة مفصلة.

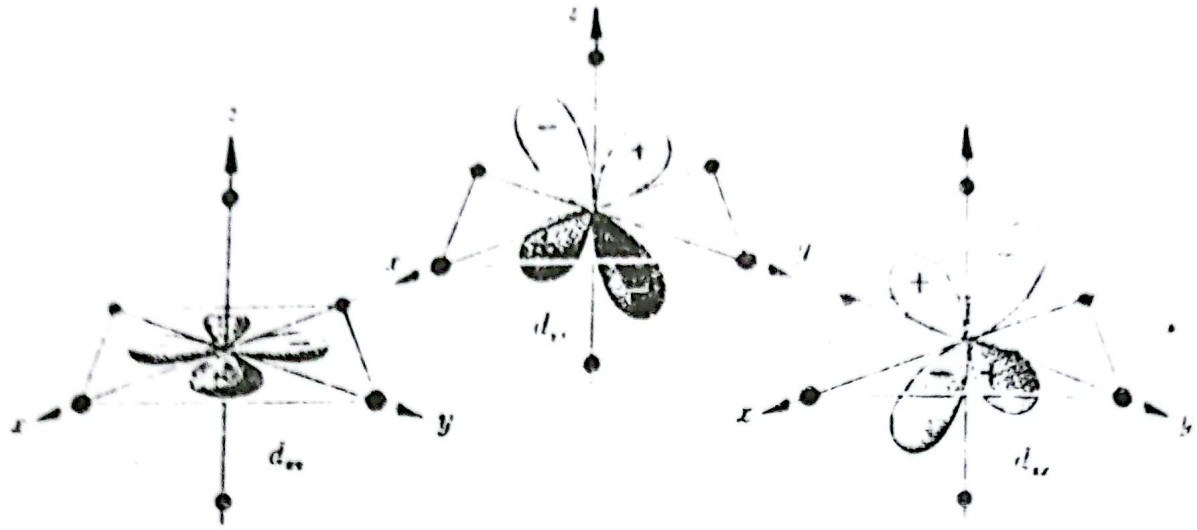
لنأخذ مثلاً معقد ثماني السطوح ولنسأل ماهو تأثير المجال البلوري على الكترون المفرد في ايون الفلز المركزي ؟ او بصورة مماثلة لنسأل ماهو تأثير المجال على ايون الفلز المركزي في حالة الايون الحر S ؟ ان تأثير المجال البلوري سيزيد من طاقة الكترون S (او الحالة S) . ولكن ولعدم وجود انحلال اوربيتالي . فلا يحدث اي انقسام للاوربيتالات . ولنسأل ايضاً ماهو تأثير المجال البلوري على الكترون P المفرد (او حالة P) لايون الفلز ؟ فكما هو موضح في شكل 1 - 14 فان جميع اوربيتالات P تتأثر بصورة متساوية بالمجال البلوري . ولهذا فانها تبدي تنافراً متشابهاً بغض النظر عن اشغال الكترون P لاي منهم . اي ان اوربيتالات P (او حالة P) تبقى منحلة ثلاثية في المجال البلوري لثماني السطوح :



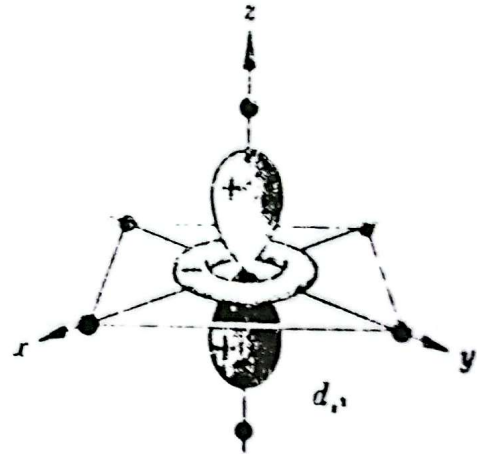
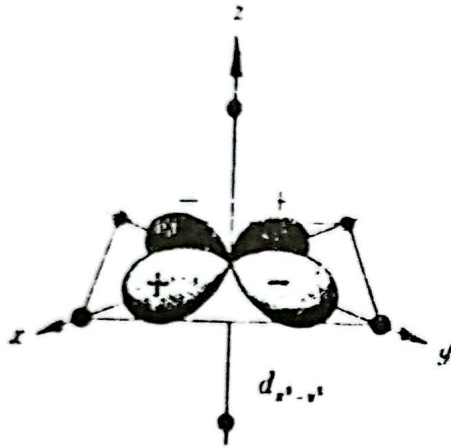
شكل 1 - 14 اشكال اوربيتالات P

اما في حالة الكترون d . المفرد (او حالة D) ولكي نفهم الافعال المتبادلة المسؤولة عن تأثير المجال البلوري بوضوح في الاوربيتالات d فيجب ان تكون لدينا صورة واضحة عن العلاقات الهندسية بين اوربيتالات d . وليس هنالك طريقة خاصة لتمثيل اوربيتالات d الخمسة . الا ان التمثيل المناسب هو كما مبين في الشكلين 2 - 14 و 3 - 14

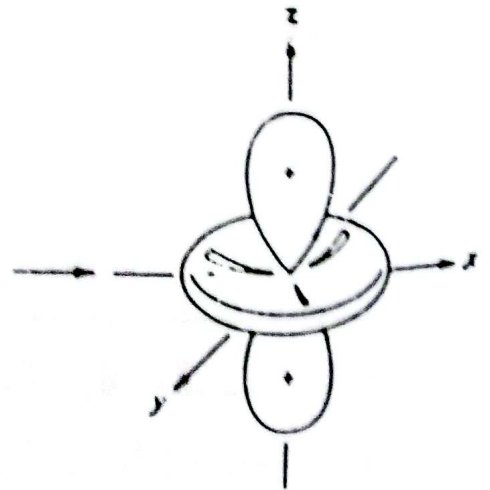
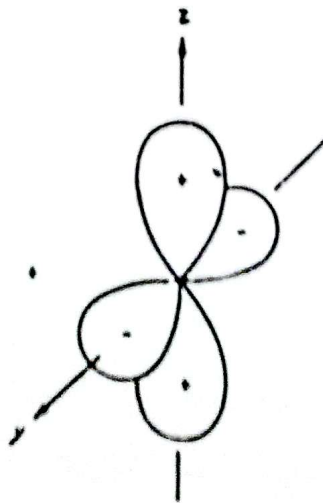
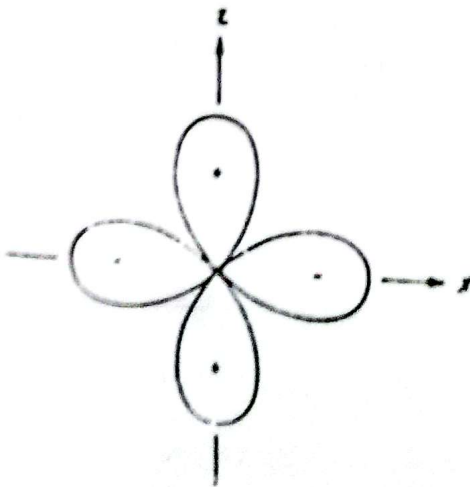
وبما ان هنالك ست دوال موجية يمكن كتابتها للاوربيتالات ذات الشكل الخاص ذي الاربعة فصوص (مثلاً d_{xy}) ونظراً لوجود خمسة اوربيتالات d لها وجود فيزيائي . فان الاربتال الخامس d_{z^2} يجب ان يكون ناتجاً من الاتحاد الخطي للاوربيتالين الاخيرين $d_{z^2-x^2}$ و $d_{z^2-y^2}$. لذا فليس للاوربيتالين الاخيرين وجود مستقل (لاحظ شكل 4 - 14) :



شکل 14 - 2 اوربیتالات dyz, dxz, dxy

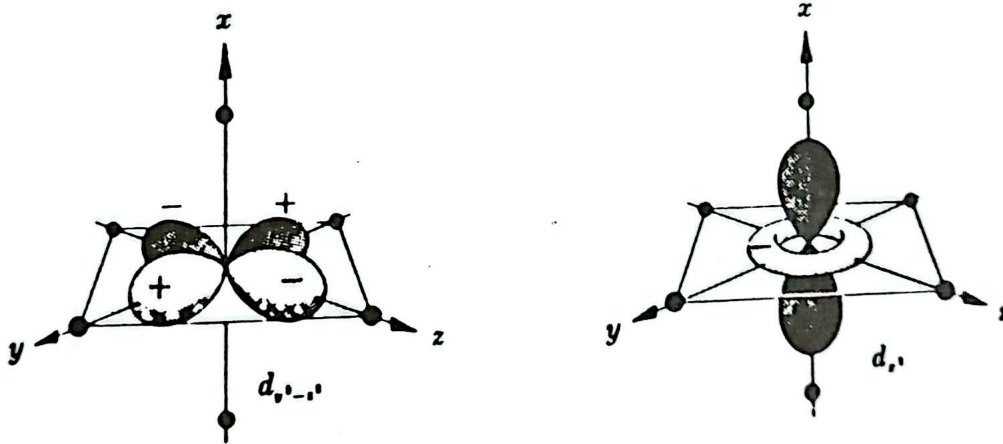


شکل 14 - 3 اوربیتالات dz^2, dx^2-y^2



شکل 14 - 4 تمثيل اوربیتال dz^2 کا اتحاد خطی لا اوربیتالات dx^2-y^2

نلاحظ ان اوربิทัล dz^2 يمتلك حجماً كبيراً من الكثافة الالكترونية مركزة على طول محور z كونه ناتجاً من اوربิทัลين يمتلكان كثافة الكترونية عالية على طول هذا المحور وبما ان احدى الدوال الموجبة مركزة على محور $(dz^2 - x^2)$ والثانية على المحور $y(dz^2 - y^2)$ ، لذا يمتلك الاوربิทัล dz^2 حلقة من الكثافة الالكترونية على سطح xy . ان اوربتيالات d الخمسة في مجال ثماني السطوح لاتشغل نفس الحيز بصورة متساوية ، حيث ان الاوربتيالات الثلاثة dxy و dxz و dyz تشغل مواقع متساوية نسبة الى مواقع الليكاندات (لاحظ شكل 14 - 2) ويمكن لهذه الاوربتيالات تغيير مواقعها نسبة للبعض الاخر بتغير تأثير الاحداثيات للنظام المتناسق . ان الاوربتيالين الآخرين $dx^2 - y^2$ و dz^2 غير متكافئين بالرغم من امتدادهم على طول احداثيات محاور التناسق (شكل 14 - 3) . ان تغيير تأثير الاحداثيات لا يغير من مواقع هذه الاوربتيالات نسبة للبعض الاخر وانما يولد نوعاً جديداً من الاوربتيالات . ولهذا بدءاً بالنظام المتناسق الموضح في شكل 14 - 3 فان تغيير المواقع $x \leftarrow z \leftarrow y \leftarrow x$ يعطينا شكل 14 - 5 والتي تؤثر اوربتيالات d نفسها الان بـ $dy^2 - z^2, dx^2$

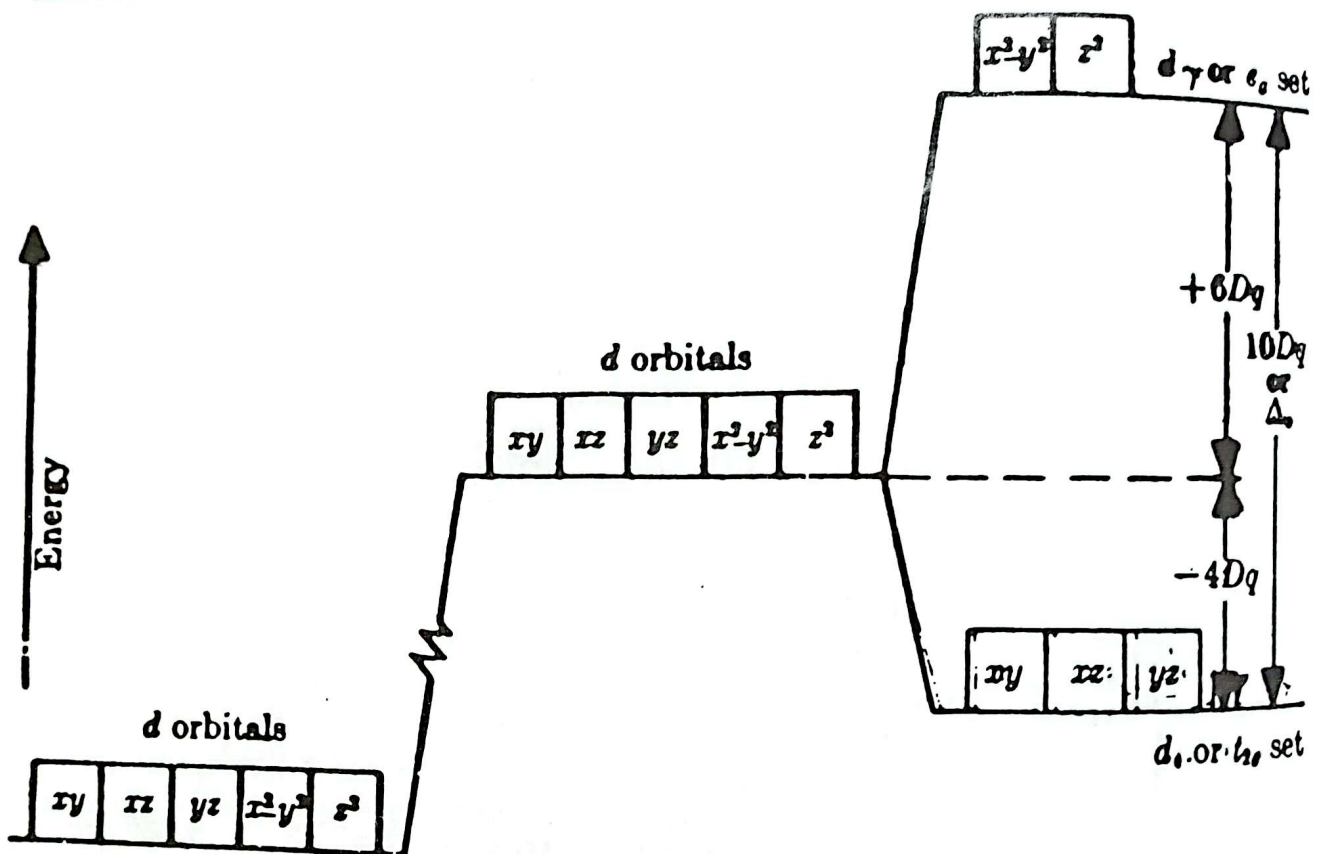


شكل 14 - 5 اوربتيالات $dx^2 - y^2, dz^2$

وعلى هذا الاساس يمكن ان نستنتج بان اوربتيالات d الخمسة (او حالة D) تنقسم الى مجموعتين ، مجموعة حاوية على اوربتيالات ثلاثة منحلة ، ومجموعة اخرى تحتوي على اوربتيالين منحلين .

اوضحنا ولحد الان ان مجاميع اوربتيالات d تنقسم الى مجاميع ثانوية بتأثير المجال البلوري لثمانى السطوح ولكننا لم نتطرق الى الطاقات النسبية للاوربتيالات بعد الانقسام . وفي نقاشنا لهذا الموضوع سنحدد انفسنا بالاوربتيالات فقط

لنفترض اوربتيالات d الموضحة في الاشكال 14 - 2 و 14 - 3 . ان مجموعة الاوربتيالات الاكثر استقراراً هي التي تعاني تنافراً اقلًا من الكترونات الليكاندات . وان مجموعة الاوربتيالات هذه تتمثل بالاوربتيالات $dx^2 - y^2$, dxz و dyz والتي تبقي الكترونات d بعيداً عن الكترونات الليكاند . وتمتلك هذه المجموعة التماثل T_{2g} وسنشير لهذا النوع من الاوربتيالات بالاوربتيالات t_{2g} او مجموعة t_{2g} . وبهذا فان مجموعة الاوربتيالات الاقل استقراراً تتمثل بالاوربتيالات eg او مجموعة eg والمكونة من dz^2 و $dx^2 - y^2$ (شكل 14 - 6) :



شكل 14 - 6 مخطط مستويات الطاقة يوضح انفصام اوربتيالات d الخمسة المنحلة في المجال الليكائدي لثمانى السطوح

بمعنى آخر، ان الالكترون الذي يشغل اوربتيالات eg يعاني تنافراً اكبر مما لو شغل اوربتيالات t_{2g} وذلك لان اوربتيالات eg مركزة باتجاه الشحنات السالبة للليكاند بينما اوربتيالات t_{2g} تكون ما بين هذه الشحنات.

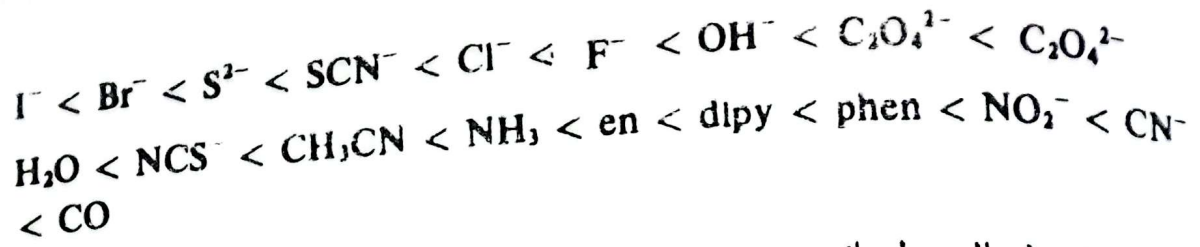
المسافة الفاصلة ما بين اوربتيالات t_2g و eg سنسميها Δ (البعض الاخر يفضل ان يرمز لها $10Dq$). ان القيمة التقريبية لـ $\Delta \simeq 10,000$ سم⁻¹

تعتمد سعة طاقة انفصام المجال البلوري (Δ) لمعقد ما بدرجة كبير على قدرة المجال الالكتروستاتيكي المؤثر بواسطة الليكاندات. ان دراسة الطيف الالكتروني لمعقدات الفلزات الانتقالية ساعدت على ايجاد معامل انفصام المجال البلوري Δ عملياً (سنشرح لاحقاً في الفصل 17 أطياف الامتصاص الالكترونية بشكل تفصيلي). اعتماداً على القيم التجريبية التي تم الحصول عليها (جدول 14 - 1). اصبح بالامكان وضع بعض النقاط العامة التي تأخذ بنظر الاعتبار العوامل المؤثرة على قيمة Δ ، وتصح معظم هذه العوامل لمعقدات البرم العالي وخاصة للايونات الفلزية في حالة اكسديتها الاعتيادية

جدول 14 - 1 بعض النقيم النموذجية (Δcm^{-1}) لمعقدات ثمانية السطوح

Metal ion	Ligands			
	6F^-	$6\text{H}_2\text{O}$	6NH_3	6CN^-
Ti^{3+}	17 500	20 100		
V^{3+}	16 100	18 500		23 400
Cr^{3+}	15 100	17 400	21 600	26 600
Fe^{3+}	14 000			35 000
Co^{3+}	13 000	19 100	22 900	34 800
Fe^{2+}		10 400		33 800
Co^{2+}		9 300	11 000	
Ni^{2+}		8 500	10 800	

١ - طبيعة الليكاند : ان طبيعة الليكاند المتصل بالذرة المركزية تؤثر على درجة الانفصام وهذا مبين في شكل 14 - 7 الذي يوضح اطياف CrL_6 ، ويلاحظ ان هنالك ذروتي امتصاص تمثلان امكانية حدوث انتقالين يختلفان بسعة التنافر الالكتروني في الحالة المثارة ويلاحظ ايضاً تزايداً مستمراً في موقع ذروات الامتصاص مرتبطاً بتغيير الليكاندات المرتبطة وحسب التسلسل $\text{F}^- \leftarrow \text{O} \leftarrow \text{N}$ تقابله زيادة في قيمة Δ وبصورة عامة واعتماداً على النتائج التجريبية، اصبح بالامكان ادراج الليكاندات مرتبة حسب الزيادة في قوة المجال الليكاندي الناتج في سلسلة تعرف بالسلسلة الطيفوكيمياوية (Spectrochemical Series)



2- الموقع في الجدول الدوري : من العوامل المؤثرة على طاقة انفصام المجال البلوري هو طبيعة الايون الفلزي .

فالاختلافات ضمن سلسلة انتقالية واحدة ليست كبيرة ، ولكن تحدث تغيرات ملموسة بين اعضاء مجموعة معينة عند الانتقال من $3d \leftarrow 4d \leftarrow 5d$. وتوضح الامثلة في ادناه بان قيمة Δ تزداد حوالي 50 % بالانتقال من C_0 الى Rh وكذلك تكون قيم Δ في معقدات Ir اكبر بحوالي 30 % من تلك في معقدات Rh

المعقدات d^n (سم⁻¹)

22,900 $3d$ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

34,100 $4d$ $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$

41,000 $5d$ $[Ir(NH_3)_6]^{3+}$

3- الشحنة الايونية : تزداد قيمة Δ بعمد حولي 50 % تقريباً كلما زادت الشحنة الايونية ، فمثلاً تتراوح قيمة Δ في المعقدات المائية الثنائية الموجبة بين 7500 سم⁻¹ - 12,500 سم⁻¹ وتتراوح قيمة Δ في المعقدات المائية الثلاثية الموجبة للسلة نفسها من 13,500 - 21,000 سم⁻¹

4- الكيمياء الفراغية : يعد الانفصام في مجال ثماني السطوح اقوى بما يزيد على مرتين تقريباً من الانفصام في مجال رباعي السطوح لنفس الفلز ونفس الليكاندات المتصلة ، فوجود اربع ليكاندات بدلاً من ست في ثماني السطوح يؤدي الى انخفاض في المجال بمقدار 33 % وذلك في حالة تساوي العوامل الاخرى ، كما وان الليكاندات في معقد رباعي السطوح تكون موجهة بصورة اقل كفاءة منها في معقد ثماني السطوح وكما سنوضح لاحقاً عند مناقشتنا لتأثير المجال البلوري لكلتا الحالتين حيث ان

$$10 Dq (\Delta) = \frac{4}{9} 10 Dq (\Delta)$$

ثمانى السطوح رباعى السطوح

جامعة المثنى

كلية التربية الأساسية

قسم العلوم

المادة: الكيمياء التناسقية

الفصل الدراسي: الأول

المرحلة: الثالثة / كيمياء

نوع الدراسة: صباحي/مساءني

تدريسي المادة: أ.م.د حسن بن جمهور جاسم

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة السادسة

اولا: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

ما هي طاقة انفصام المجال البلوري؟

ثانيا: الواجب الاسبوعي

ما هي العوامل التي تؤثر على طاقة انفصام المجال البلوري؟

ما هي سلسلة الطيفوكيمياوية

طاقة استقرار المجال البلوري (CFSE) Crystal field stabilization energy

أ- حالة المجال الضعيف (weak field case)

يحدد الاختلاف في الطاقة بين اوربتيالات t_{2g} و e_g كما وضعنا بمقدار $\Delta(10Dq)$ ويمكن اثباته بدلالة الشكل الهندسي لثمانى السطوح حيث ان اوربتيالات t_{2g} اقل طاقة من الحالة الافتراضية لاوربتيالات d الخمسة المنحلة بمقدار $4Dq$ ، وان اوربتيالات e_g تكون اعلى طاقة من الحالة الافتراضية لاوربتيالات المنحلة بمقدار $6Dq$

ففي معقدات ثمانى السطوح الحاوية على الكترول واحد في اوربتيالات d كما في المركب $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (Ti^{3+}) ، فان هذا الالكترول يفضل الدخول في الاوربتيالات واطئة الطاقة والمتمثلة هنا باوربتيالات t_{2g} ولهذا فان طاقة استقرار المجال البلوري (CFSE) لهذه الحالة $= -4Dq$. اما في حالة d^2 فان $CFSE = -8Dq$ ، وبالنسبة لـ d^3 فان $CFSE = 12Dq$. ويتبع توزيع الالكترولونات قاعدة هوند (Hund's Rule) اي ان الالكترولونات تبقى منفردة وتدخل في اوربتيالات تمتلك نفس الطاقة . في حالة d^3 يصبح مستوى t_{2g} نصف ممتليء وبذلك لا تتوفر اوربتيالات اخرى تمتلك نفس الطاقة ممكن ان تستوعب عدداً آخر من الالكترولونات بدون ازدواج . لذلك عند اضافة الكترولوناً آخر كما في حالة d^4 ، تبرز حالتان تعتمد على قوة المجال . ففي حالة المجال الضعيف تكون طاقة انفصام المجال البلوري E_s صغيرة مقارنة مع طاقة الازدواج E_p ($E_p > E_s$) ، لذا فان لالكترولون الرابع في حالة كهذه بفضل ان يدخل احد مستويات e_g بدلاً من ان يدفع الثمن بازدواجه في احد اوربتيالات t_{2g} وبذلك فانه يفقد مقدراً من الطاقة بدخوله مستوى e_g الاقل استقراراً . وتحسب طاقة استقرار المجال البلوري لهذه الحالة كما يأتي :

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

بهذا يمكن كتابة الترتيب الالكتروني لـ d^4 : $t_{2g}^3 e_g^1$. ويؤدي اضافة الالكترولون الخامس في حالة المجال الضعيف الى الترتيب الالكتروني $t_{2g}^3 e_g^2$ وتكون طاقة استقرار المجال البلوري لهذه الحالة صفراً . في هذه الحالة يكون اوربتيال d نصف ممتليء ويوازن وجود الكترولونين في مستوى e_g تماماً الاستقرار الناتج عن وجود ثلاثة الكترولونات في مستوى t_{2g} اي ان للمستوى الذي يمثل هذه الحالة ،

تمثل كروي . وبالطريقة نفسها يمكننا حساب طاقة استقرار المجال البلوري لبقية الحالات من $d^6 - d^{10}$ ويوضح الجدول 14 - 2 الترتيب الإلكتروني وطاقة استقرار المجال البلوري وعدد الإلكترونات المنفردة المتوقعة لكل توزيع

جدول 14 - 2 تأثيرات المجال البلوري للمجالات ثمانية السطوح القوية والضعيفة .

مجال ضعيف				مجال قوي			
d^n	التوزيع	غير المزدوجة	CFSE	d^n	التوزيع	غير المزدوجة	CFSE
d^1	t_{2g}^1	1	$-4Dq$	d^1	t_{2g}^1	1	$-4Dq$
d^2	t_{2g}^2	2	$-8Dq$	d^2	t_{2g}^2	2	$-8Dq$
d^3	t_{2g}^3	3	$-12Dq$	d^3	t_{2g}^3	3	$-12Dq$
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	$-6Dq$	d^4	t_{2g}^4	2	$-16Dq + P$
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	$0Dq$	d^5	t_{2g}^3	1	$-20Dq + 2P$
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	$-4Dq + P$	d^6	t_{2g}^6	0	$-24Dq + 3P$
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	$-8Dq + 2P$	d^7	$t_{2g}^6 e_g^1$	1	$-18Dq + 3P$
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$-12Dq + 3P$	d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$-12Dq + 3P$
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$-6Dq + 4P$	d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$-6Dq + 4P$
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0Dq + 5P$	d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0Dq + 5P$

ب - حالة المجال القوي Strong Field Case

عندما تكون طاقة انفصام المجال البلوري E_s اكبر من طاقة الازدواج E_p ($E_s > E_p$) فان الإلكترونات تفضل ان تزوج في مستويات طاقة واطئة (t_{2g}) من ان تنتقل الى مستويات طاقة عالية (e_g) وتعرف هذه الحالة بحالة المجال القوي .

في هذه الحالة تبقي الإلكترونات الثلاثة الاولى بصورة منفردة في اوربتيالات t_{2g} الواطئة المتساوية في الطاقة ، الا ان الإلكترون الرابع يزوج لكي يبقى في مستوى t_{2g} بدلاً من الانتقال الى مستوى الطاقة العالي (e_g) . وبهذا نتوقع زيادة في قيمة طاقة استقرار المجال البلوري نتيجة لدخول الإلكترون الرابع مستوى t_{2g} . فالترتيب الإلكتروني لحالة d^4 هو t_{2g}^4 وطاقة استقرار المجال البلوري $-16Dq + 1P = CFSE$ تكون d^5 . كذلك فان d^6 ذو الترتيب الإلكتروني t_{2g}^6 فان هذه الحالة هو t_{2g}^6 .

$$- 24 Dq + 3P = CFSE$$

ويدخل الالكترون السابع مستوى eg بسبب امتلاء اوربيتالات t_{2g} وبذلك تقل قيمة طاقة استقرار المجال البلوري الى $- 18Dq + 3P$ وتحسب كما يأتي :

$$CFSE = (6 \times - 4Dq) + 3P + (1 \times 6 Dq) = - 18 Dq + 3P$$

كذلك فان الالكترون الثامن ، التاسع والاخير ستدخل مستوى eg وبذلك يمكننا حساب طاقة استقرار المجال البلوري لهذه الحالات بطريقة مشابهة . ويوضح الجدول 14 - 2 مقارنة لقيم طاقة استقرار المجال البلوري وعدد الالكترونات المنفردة لهذه الحالة .

حيث ان $3p, 2p, 1p$ تمثل عدد المزدوجات الالكترونية

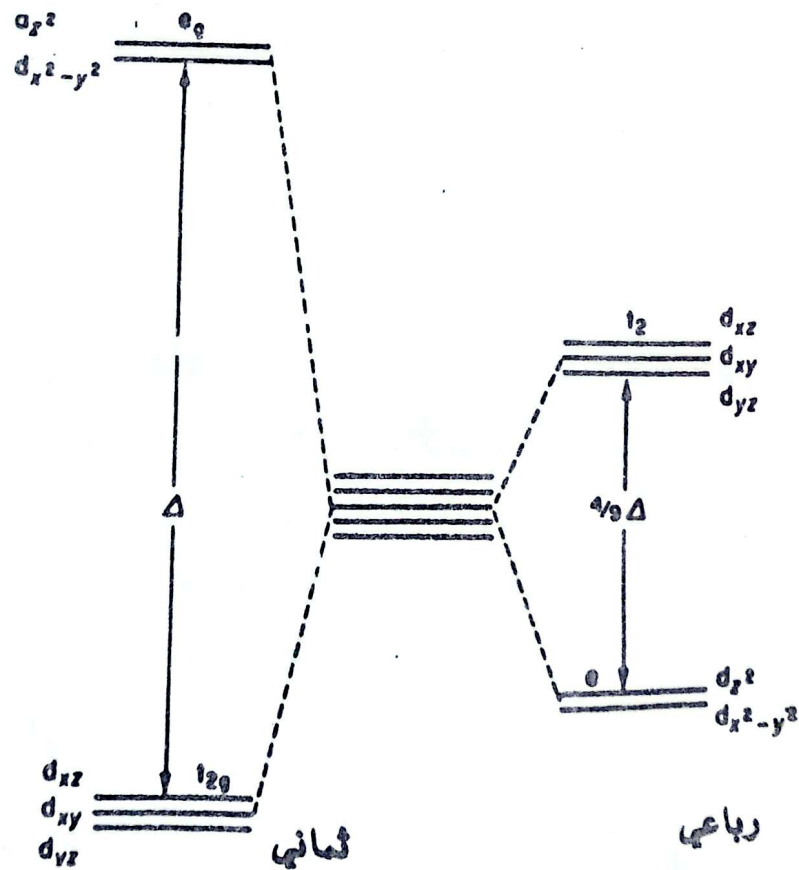
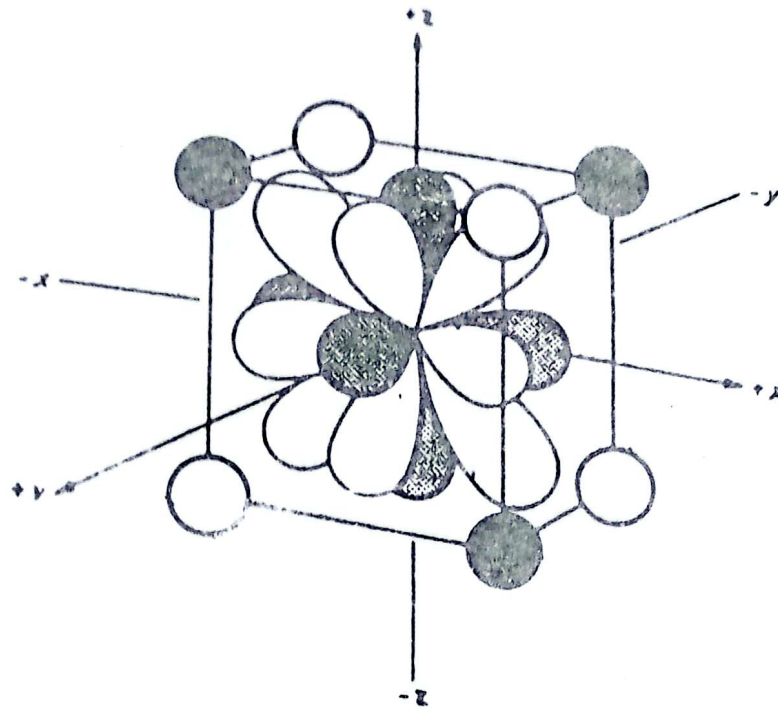
تأثيرات المجال البلوري لتماثل رباعي السطوح

Crystal field effects For Tetrahedral Symmetry

ان احد الاشكال الهندسية التي تتخذها المعقدات ذات التناسق الرباعي هو شكل رباعي السطوح ولهذا الشكل علاقة بالتناسق المكعبي ، حيث تقترب اربعة من الليكاندات فقط نحو ذرة الفلز المركزية شاغلة زوايا متقابلة من الوجهين العلوي والسفلي للمعكب (شكل 14 - 8) :

في هذا الترتيب تكون الليكاندات اقرب لاوربيتالات t_{2g} المتجهة نحو خطوط التقاء الواجه (حافات المعكب) منها لاوربيتالات eg المتجهة نحو مراكز اوجه المعكب ولكنها لاتقع مباشرة على اي منها وبهذا فان اوربيتالات t_{2g} سوف تعاني تنافراً اشد مما تعانيه اوربيتالات eg وبالتالي سترتفع الطاقة لمستويات t_{2g} بمقدار $4Dq$ من الحالة الافتراضية وتنخفض بالنسبة لمستويات eg بمقدار $6Dq$ من الحالة الافتراضية على عكس ما هو عليه في حالة ثماني السطوح .

كما اشرنا اعلاه لعدم وقوع اي من الليكاندات مباشرة على اوربيتالات d ، ولوجود عدد اقل من الليكاندات مقارنة لما يحتويه تماثل ثماني السطوح فان طاقة الانقسام في حالة رباعي السطوح تكون اقل مما هي عليه في حالة ثماني السطوح . فاذا كان الايون الفلزي والليكاندات متشابهة والمسافة الفاصلة مابين الايون الموجب



شكل 14 - 8 مجموعة كاملة من اوربيتالات d والليكاندات في مجال رباعي السطوح
رباعي السطوح ثنائي السطوح

والايون السالب متساوية في كل من رباعي السطوح وثمانى السطوح فان

$$\Delta t = \frac{4}{9} \Delta o$$

في Δo تمثل ثمانى السطوح Octahedral

في Δt تمثل رباعي السطوح Tetrahedral

في الجزيئات الحقيقية لا يكون معامل التحويل $\frac{4}{9}$ مضبوطاً ولكنه يعد تقريب جيد للتحويل من نوع الى اخر .

فكما تبين اعلاه فان طاقة انفصام المجال البلوري لثمانى رباعي السطوح يبلغ حوالي نصف ما هو عليه في حالة ثمانى السطوح لذا فان حالة المجال الضعيف فقط هي التي تتمثل في معقدات رباعي السطوح حيث تكون طاقة الازدواج E_p اكبر من طاقة الفصل E_s وهذا يبسط كثيراً معالجة التوزيعات الالكترونية وحساب طاقة استقرار المجال البلوري حيث ان الالكترونات تدخل في اوربيتالات d الخمسة بشكل منفرد اولاً الى ان يفرض الالكترون السادس الازدواج ، فمثلاً التوزيع الالكتروني لحالة d^4 هي $eg^2t_2g^2$ وطاقة استقرار المجال البلوري تساوي $-4Dq$ -

$$CFSE = (2 \times -6Dq) + (2 \times 4Dq) = -4Dq$$

ويمكن حساب طاقة استقرار المجال البلوري لجميع حالات d وبنفس الطريقة . ويوضح جدول 14 - 3 عدد الالكترونات المنفردة وقيم طاقات استقرار المجال البلوري $d^1 - d^{10}$ وبما ان معقدات رباعي السطوح لا تكون واطئة البرم باي حال من الاحوال ، حيث لم يسجل ولحد الان هذا النوع من المعقدات وكما هو ملاحظ من جدول 14 - 3 فان طاقات استقرار المجال البلوري العالية $16Dq - 24Dq$ - المتكونة في معقدات ثمانى السطوح واطئة البرم لا تلاحظ هنا .

من خلال مقارنة قيم طاقة استقرار المجال البلوري لمعقدات رباعي السطوح ومعقدات ثمانى السطوح (البرم العالي) والموضحة في شكل 14 - 9 للانظمة من d^0 الى d^{10} يتوضح لدينا بان مجال ثمانى السطوح يعد مفضلاً للانظمة d^1 و d^8 كما في الكروم (III) والنيكل (II) ، حيث يظهران تفضيلاً استثنائياً لثمانى السطوح ، وفي الحقيقة فان معقدات الكروم (III) رباعية السطوح غير شائعة او معروفة .

جدول 14 - 3 تأثيرات المجال البلوري للمجالات رباعية السطوح الضعيفة.

طاقة استقرار المجال البلوري (CFSE)	عدد الإلكترونات المنفردة	التوزيع	d^n
- 6 Dq	1	eg^1	d^1
- 12 Dq	2	eg^2	d^2
- 8 Dq	3	$eg^1 t_2g^2$	d^3
- 4 Dq	4	$eg^2 t_2g^2$	d^4
0 Dq	5	$eg^2 t_2g^3$	d^5
- 6 Dq + 1 P	4	t_2g^4	d^6
- 12 Dq + 2 P	3	$eg^1 t_2g^3$	d^7
- 8 Dq + 3 P	2	$eg^2 t_2g^2$	d^8
- 4 Dq + 4 P	1	$eg^3 t_2g^1$	d^9
0 Dq + 5 P	0	$eg^4 t_2g^0$	d^{10}

كذلك يظهر النظامان d^9 و d^8 ميلاً كبيراً لتكوين معقدات ثمانية السطوح مشوهة كما في المنغنيز (III) والنحاس (II). أما بالنسبة للأيونات d^1, d^2, d^3 و d^7 ففضل أن تكون معقدات رباعية السطوح أكثر من معقدات ثمانية السطوح.

وهكذا وخلافاً للكروم (III) فان الفناديوم (II) يكون معقدات رباعية السطوح $(I, Br, Cl = X) V X_4^-$ كما وان الكوبلت (II) يكون أيضاً عدداً كبيراً من معقدات رباعية السطوح مع ليكاندات متعادلة وكذلك مع أيونات سالبة. أما بقية الانظمة d^4, d^9 (عالي البرم) و d^{10} فليس هنالك تأثير للإلكترونات d على الكيمياء الفراغية حيث ان طاقة استقرار المجال البلوري لهذه الحالات صفر.

جامعة المثنى

كلية التربية الأساسية

قسم العلوم

المادة: الكيمياء التناسقية

الفصل الدراسي: الأول

المرحلة: الثالثة / كيمياء

نوع الدراسة: صباحي/مساءلي

تدريسي المادة: أ.م.د حسن بن جمهور جاسم

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة السابعة

اولا: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

في نظرية المجال البلوري وضح تأثير المجال القوي والمجال الضعيف مع ذكر امثلة.

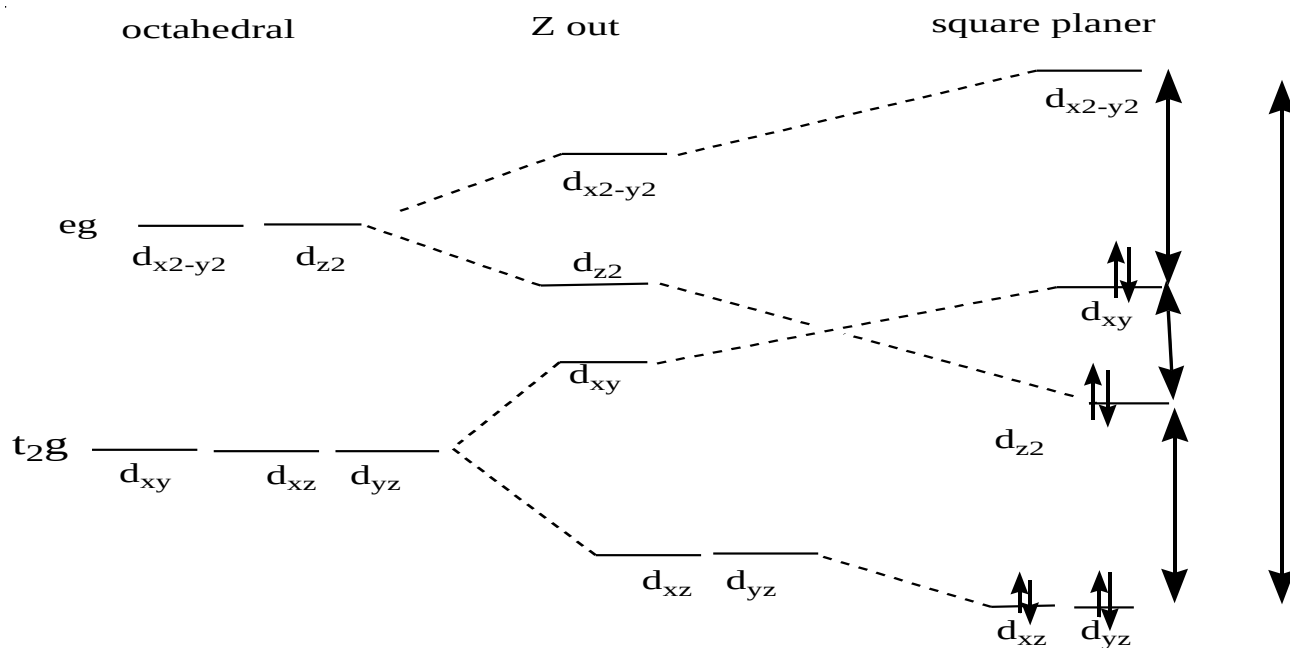
ثانيا: الواجب الاسبوعي

في نظرية المجال البلوري وضح تأثير البرم العالي والبرم الواطئ مع ذكر امثلة.

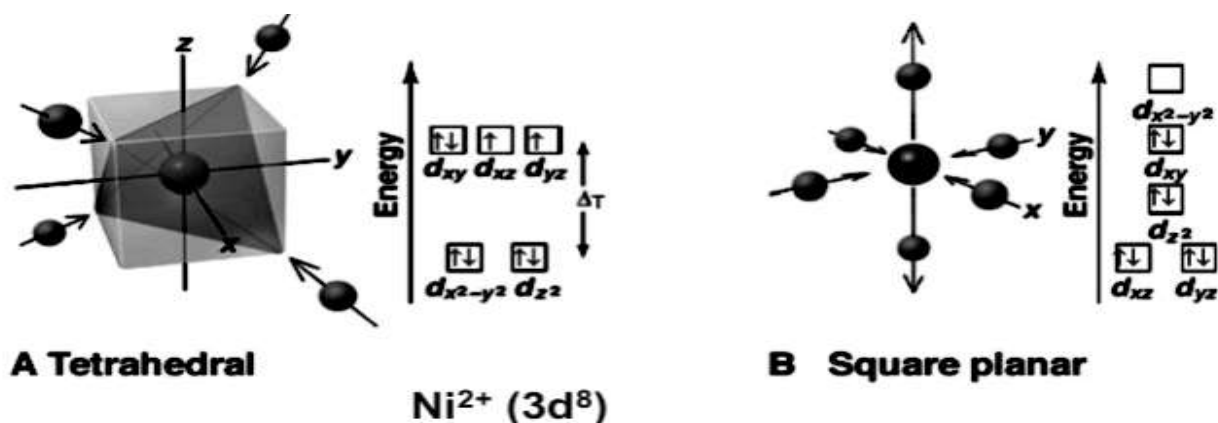
المربع المستوي Square planar

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 للاوربیتال d_{z^2} وانخفاض طاقات اوربیتال d_{yz}, d_{xz} .

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 ولكنها تعتبرها حالة خاصة للتشوه الأقصى لثماني السطوح. كما يوضح الشكل أدناه هذه العلاقة فالأيونات 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 الاوربیتال $d_{x^2-y^2}, d_{yz}, d_{xz}, d_{xy}, d_{z^2}$ وببقى الاوربیتال $d_{x^2-y^2}$ العالي الطاقة فارغاً.



ترتفع طاقة اوربیتال $d_{x^2-y^2}$ بزيادة المجال المؤثر, حيث أن هذا الاوربیتال 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 انفصام المجال البلوري لمعقدات المربع المستوي تساوي $\Delta_{sp} = 1\Delta + 2\Delta + 3\Delta > \Delta_0$

معقدات ثمانية السطوح المشوهة Distorted Octahedral complexes

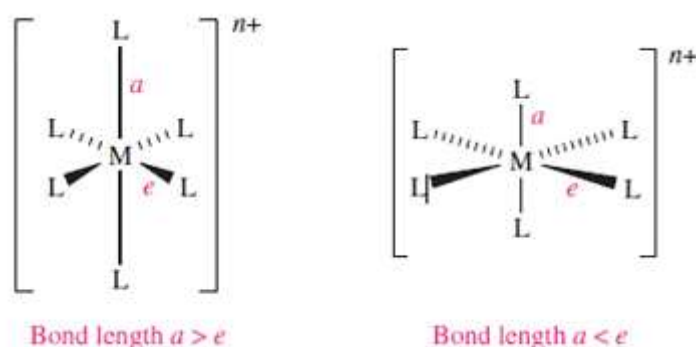
تشوه جان- تيلر (Jahn-Teller Distortion)

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

** أحد أنواع التشوه لثماني السطوح هو التشوه الرباعي Tetragonal distortion يحصل هذا التشوه عند وجود ليكاندين على طول محور z يختلفان ببعدهما من الأيون المركزي عن بقية الليكاندات.

** عند ابتعاد الليكاندين على طول محور z عن الفلز المركزي أكثر من بقية الليكاندات وتسمى هذه الحالة تشوه بالاستطالة elongation أو Zout

** وعند اقتراب ليكاندين على طول محور z من الفلز المركزي أكثر من بقية الليكاندات وتسمى هذه الحالة تشوه بالانضغاط compressing أو Zin ، هذا ما يعرف بتشوه جان - تيلر.



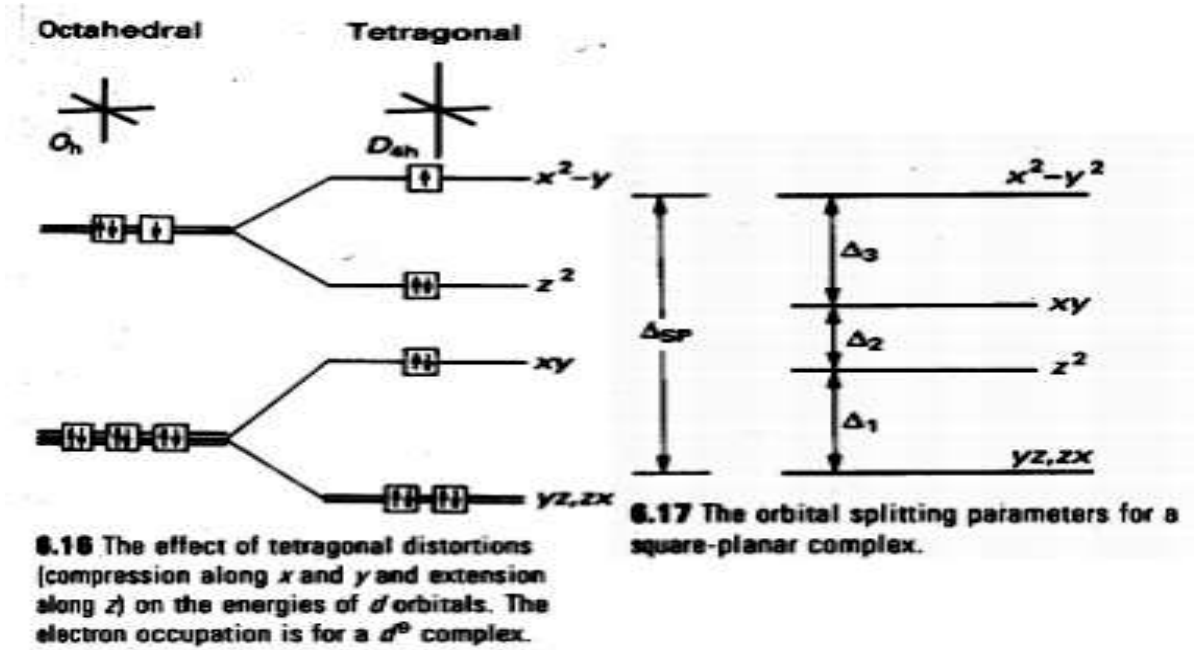
** يحصل التشوه في ثماني السطوح عندما يكون الترتيب الالكتروني غير متكافئ في المستوي t_{2g} أو المستوي e_g فتميل أوربيتالات الغلاف الثانوي d للانقسام مرة أخرى لإزالة عدم التكافئ هذا.

** بذلك تكون الأنظمة الالكترونية d^1, d^2, d^4, d^7, d^9 و d^5 (مجال قوي) و d^6 (مجال ضعيف) مشوهة وتعاني من تأثير جان-تيلر.

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

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

ففي الصيغة (A) أوربيتال ($d_{x^2-y^2}$) يكون غير ممتلئ، فإن الليكاندات في المستوي xy تنجذب نحو نواة النحاس بشدة أقوى من انجذاب الليكاندات الموجودة على امتداد إحداثي Z ، ونتيجة لهذا التجاذب غير المتكافئ تكون المسافة بين فلز- ليكاند في المستوي XY اقصر من المسافة بين فلز- ليكاند على المحور Z ويعني ذلك وجود أربعة أواصر قصيرة في مستوي XY واصلتين 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.

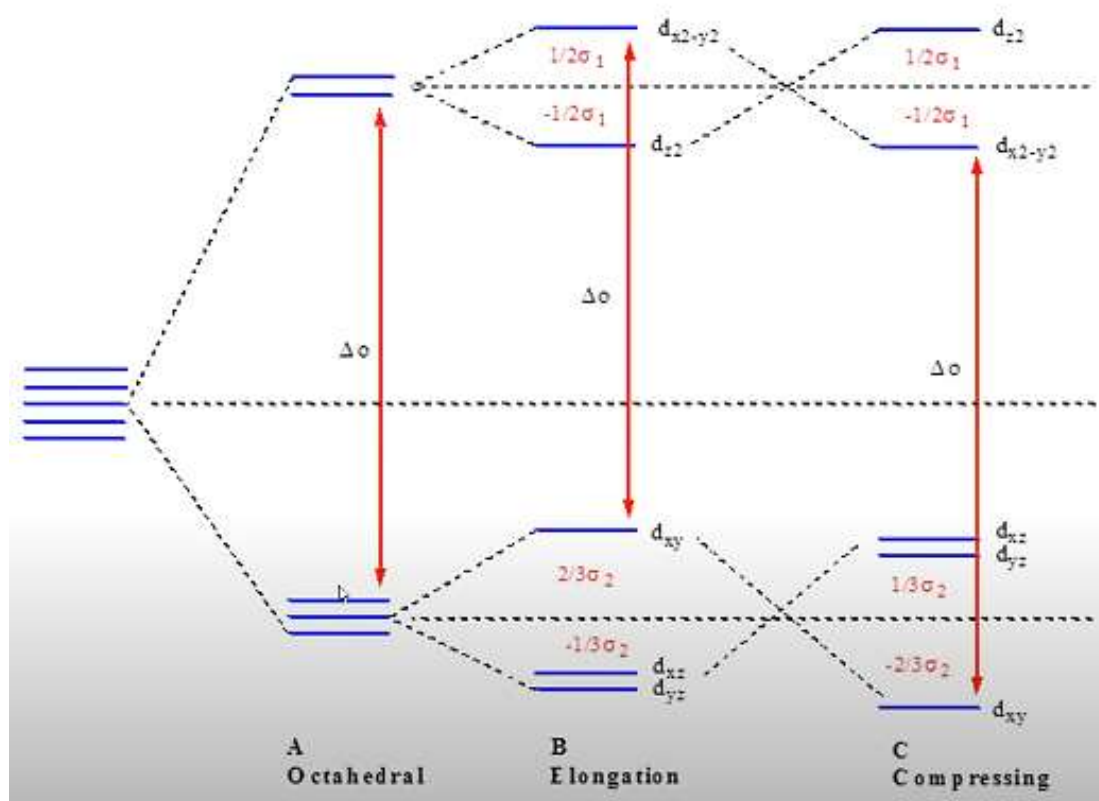


مخطط انقسام اوربيتالات d لثماني السطوح المشوه

d splitting diagram in distorted octahedral

في حالة الاستطالة: ابتعاد ليكاندي على طول محور Z سوف يؤثر ذلك على جميع الاوربتالات المشتركة Z في تكوينها وهي اوربيتالات (d_{z^2}, d_{xz}, d_{yz}) فتتخفض طاقاتها وتزداد استقراريتها شكل (B)،

في حالة الانضغاط: اقتراب ليكاندي على طول محور Z سيؤثر ذلك على اور بتالات (d_{z^2}, d_{xz}, d_{yz}) فترتفع طاقاتها وتزداد استقراريتها شكل (C).



حيث يظهر الترتيب المماثل في مركبات الايونات الاتية:

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

ولو 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 الالكترونية التالية:

Electronic configuration	t_{2g} e_g	Nature of ligand field	Examples
d^0		Strong or weak	$Ti^{IV}O_2$, $[Ti^{IV}F_6]^{2-}$
d^3	$(t_{2g})^3 (e_g)$	Strong or weak	$[Cr^{III}(oxalate)_3]^{3-}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$
d^5	$(t_{2g})^3 (e_g)^2$	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 اوربيتالات (t_2g) يكون اقل أهمية ويسبب انحرافاً اصغر بكثير من الانحراف الذي يعزى للترتيب غير المتناظر في اوربتالي (eg) وذلك لأن اوربيتالات (t_2g) اقل تأثراً بالليكاندات المحيطة من اوربيتالي (eg) والتركيب غير المتماثل لاوربيتالات (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.

جامعة المثنى

كلية التربية الأساسية

قسم العلوم

المادة: الكيمياء التناسقية

الفصل الدراسي: الأول

المرحلة: الثالثة / كيمياء

نوع الدراسة: صباحي/مساءلي

تدريسي المادة: أ.م.د. حسنين جمهور جاسم

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الثامنة

اولا: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

ما هو تشوه جان- تيلر؟

ثانيا: الواجب الاسبوعي

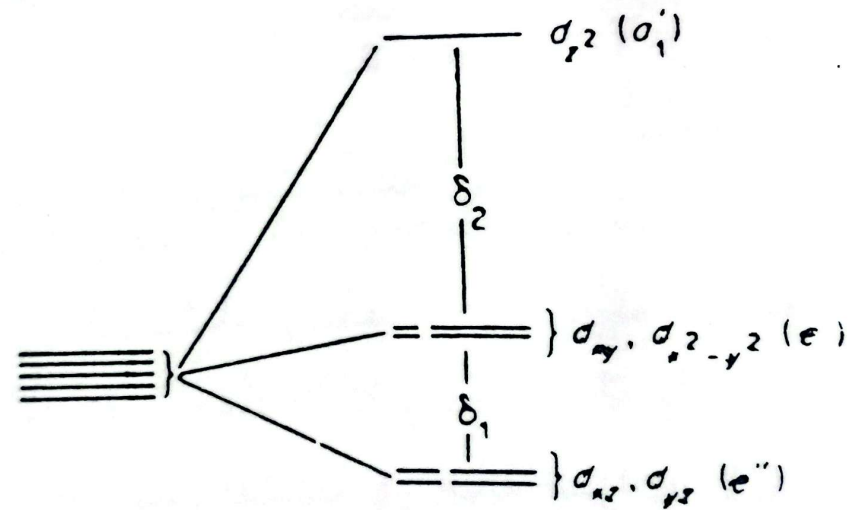
ما هو تشوه الانضغاط وتشوه الاستطالة؟ وضح مع ذكر امثلة.

تأثيرات المجال البلوري لتماثل ثنائي الهرم المثلثي

Crystal field effects for Trigonal bipyramidal symmetry

تنقسم اوربيتالات d في ثنائي الهرم المثلثي نتيجة لتأثير المجال البلوري الى ثلاثة مجاميع . المجموعة الاولى تحتوي على اوربيتال dz^2 والمجموعة الثانية تحتوي على الاوربيتالات dxy و $dx^2 - y^2$. اما المجموعة الثالثة فتحتوي على الاوربيتالات dxz و dyz ويكون كل زوج من الاوربيتالات في المجموعتين الاخيرتين متكافئاً . وتقع فصوص الاوربيتال dz^2 مباشرة على الليكاند وبذلك فان هذا الاوربيتال يعاني تنافراً كبيراً اشد مما تعانيه بقية الاوربيتالات وبهذا يكون الالكترون في هذا الاوربيتال غير مستقراً . اما فصوص الاوربيتالات dxz و dyz فتقع بين الليكاندات . وبذلك يصبحان مستقرين نسبياً . اما الاوربيتالات dxy و

dx^2-y^2 فانها تكون بعيدة عن الليكاندات العمودية حول المحور Z الا انها قريبة من الليكاندات المستوية ، ولهذا فان الالكترون في اي من هذين الاوربيتالين يكون اكثر استقراراً مما لو كان في اوربيتال dz^2 ، لكنه يبقى اقل استقراراً من الالكترون في اوربيتال dxz او dyz . وعندما تكون الليكاندات العمودية والمستوية متشابهة ، عندها يمكن ان نمثل نموذج انفصام اوربيتال d كما مبين في شكل 11 - 14

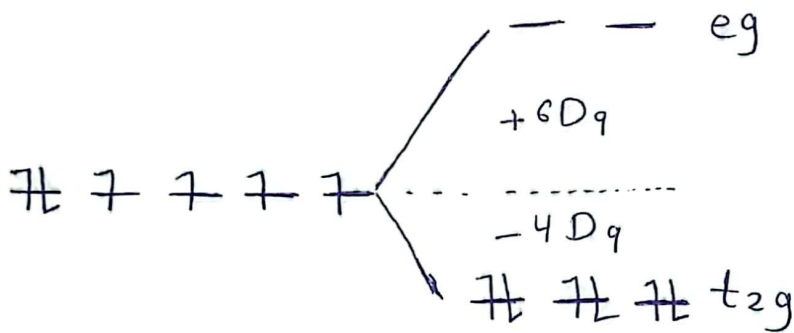
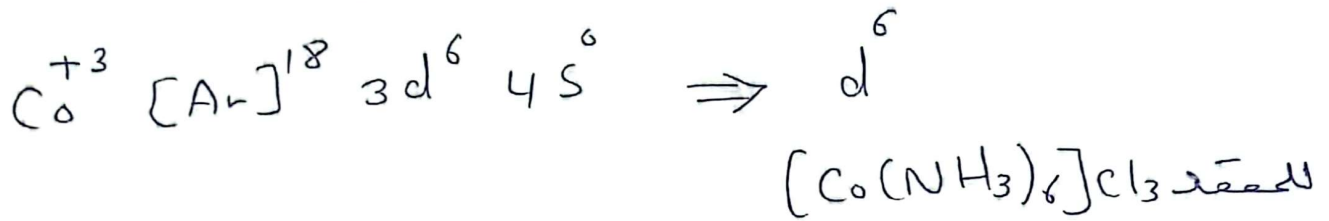


شكل 11 - 14 مخطط انفصام اوربيتالات d في المجال البلوري لتنائي الهرم المثلي

(٣)

مثال / اكتب التوزيع الإلكتروني لأيون الفلز المركزي في المعقدين $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ و $K_3[CoF_6]$ مع حساب طاقة استقرار المجال البلوري لكل معقد CFSE. علماً ان العدد الذري للكويلت = 27

الحل / $27Co [Ar] 4s^2 3d^7$

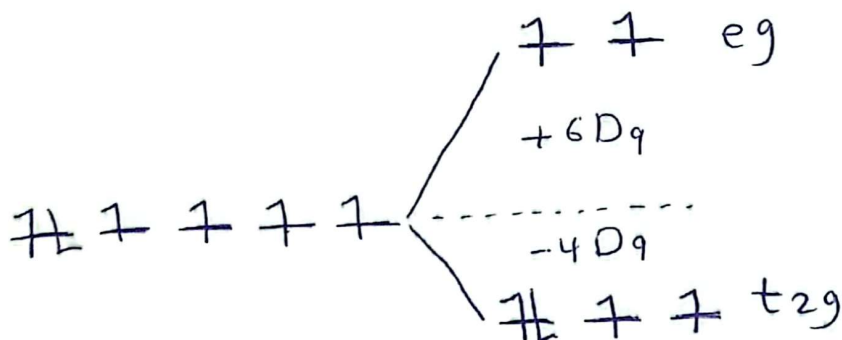


التوزيع الإلكتروني $d^6: (t_{2g})^6 (e_g)^0$

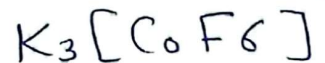
لان ليكاند (NH_3) قوي فيزوج الإلكترونات لينتج معقد

بم حاطة

$$CFSE = 6 \times -4Dq + 3P = -24Dq + 3P$$



اما المعقد



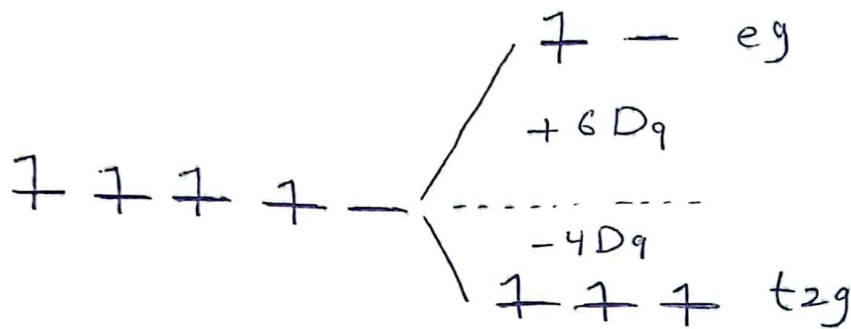
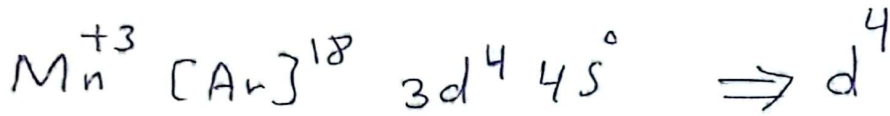
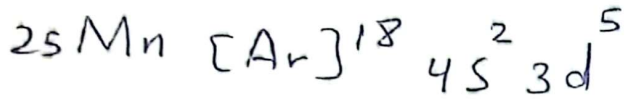
الفلور ليكاند ضعيف فينتج معقد بم عالي

$d^6: (t_{2g})^4 (e_g)^2$

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

(٤)

مثال / حسب نظرية CFT احسب طاقة استقرار المجال البلوري للمعقد $[Mn(H_2O)_6]^{+3}$ اذا كانت قيمة Δ تساوي 2100 cm^{-1} . العدد الذري للمنتعز 25.



الماء ليكاند
ضعيف

$$\begin{aligned}
 CFSE &= (3 \times -4Dq) + (1 \times 6Dq) \\
 &= -12Dq + 6Dq = -6Dq
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 CFSE &= -6 \times 2100 \text{ cm}^{-1} \\
 &= -12600 \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

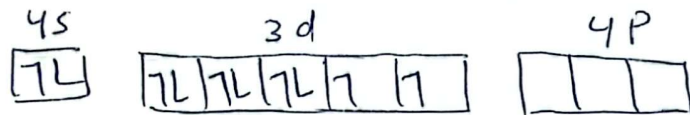
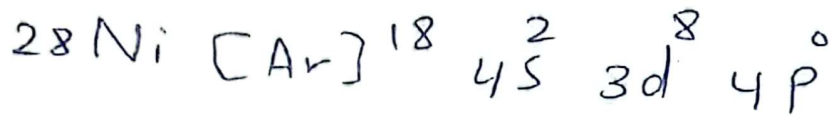
مثال / اذا كانت قيمة Δ للأيون $[Cr(H_2O)_6]^{+3}$ تساوي 17400 cm^{-1} ما هي طاقة استقرار المجال البلوري. العدد الذري للكروم 24.

مثال / ما هو الشكل الهندسي والتجهين للمعقد

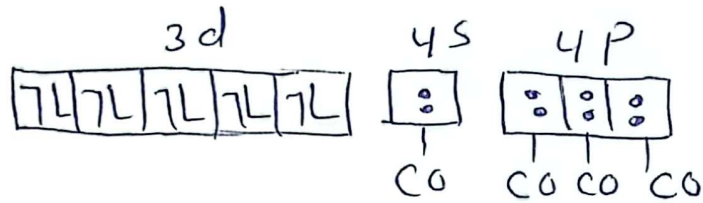
$[Ni(CO)_4]$ ؟ احسب طاقة استقرار المجال

البلوري CFSE ، علماً ان العدد الذري للشكل 28

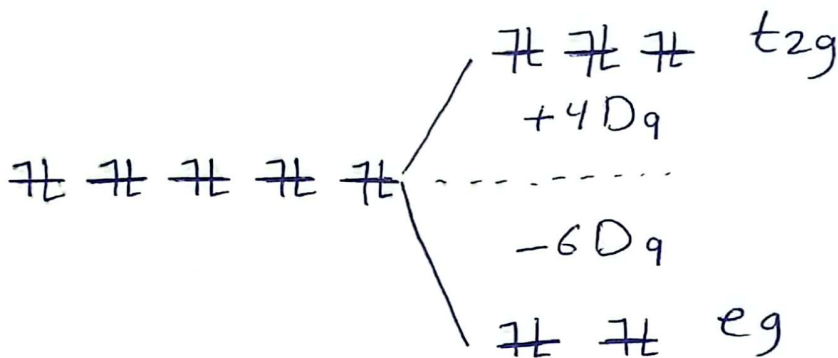
٥



الكاربونيل CO لبيكاند قوي يزوج الإلكترونات



التهجين sp^3 والشكل الهندسي : رباعي السطوح



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

$$= -24Dq + 24Dq + 5P$$

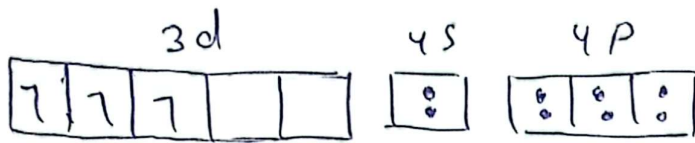
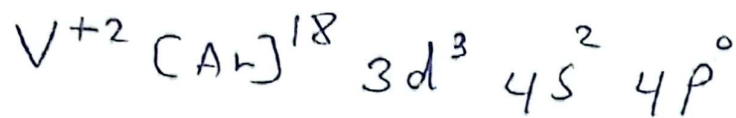
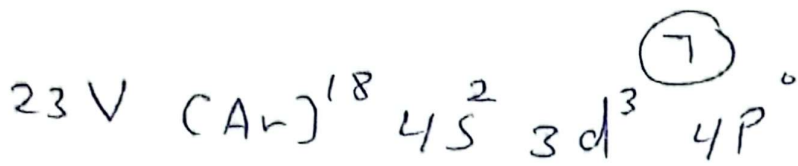
$$= 0Dq + 5P$$

مثال / حسب نظريتي VBT و CFT ما هو

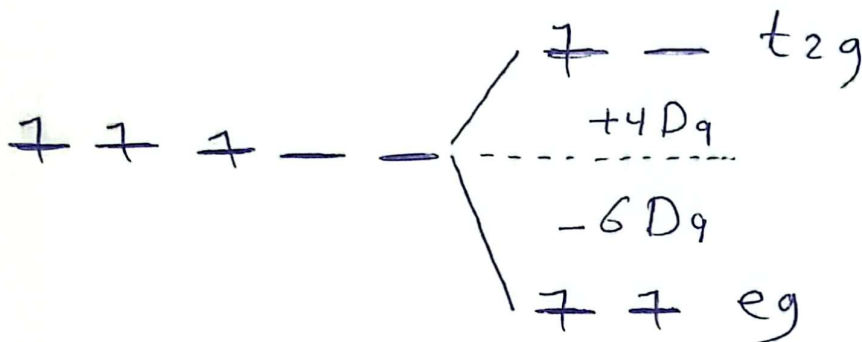
التهجين والشكل الهندسي للمقد $[\text{VCl}_4]^{-2}$

علما ان العدد الذري للفناديوم (23) احسب ايضا

طاقة استقرار المجال البلوري .



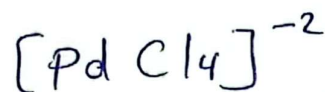
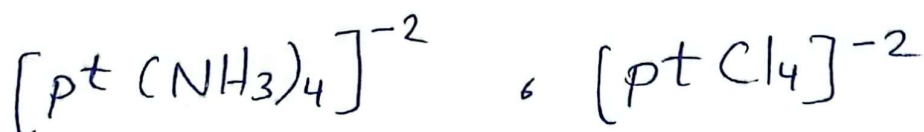
التنجين sp^3 ، الشكل الهندسي : رباعي المستوى



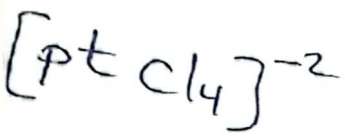
$$\begin{aligned} CFSE &= (2 \times -6Dq) + 1 \times 4Dq \\ &= -12Dq + 4Dq \\ &= -8Dq \end{aligned}$$

س / ماهي العوامل المؤثرة في طاقة انقسام المجال البلوري .

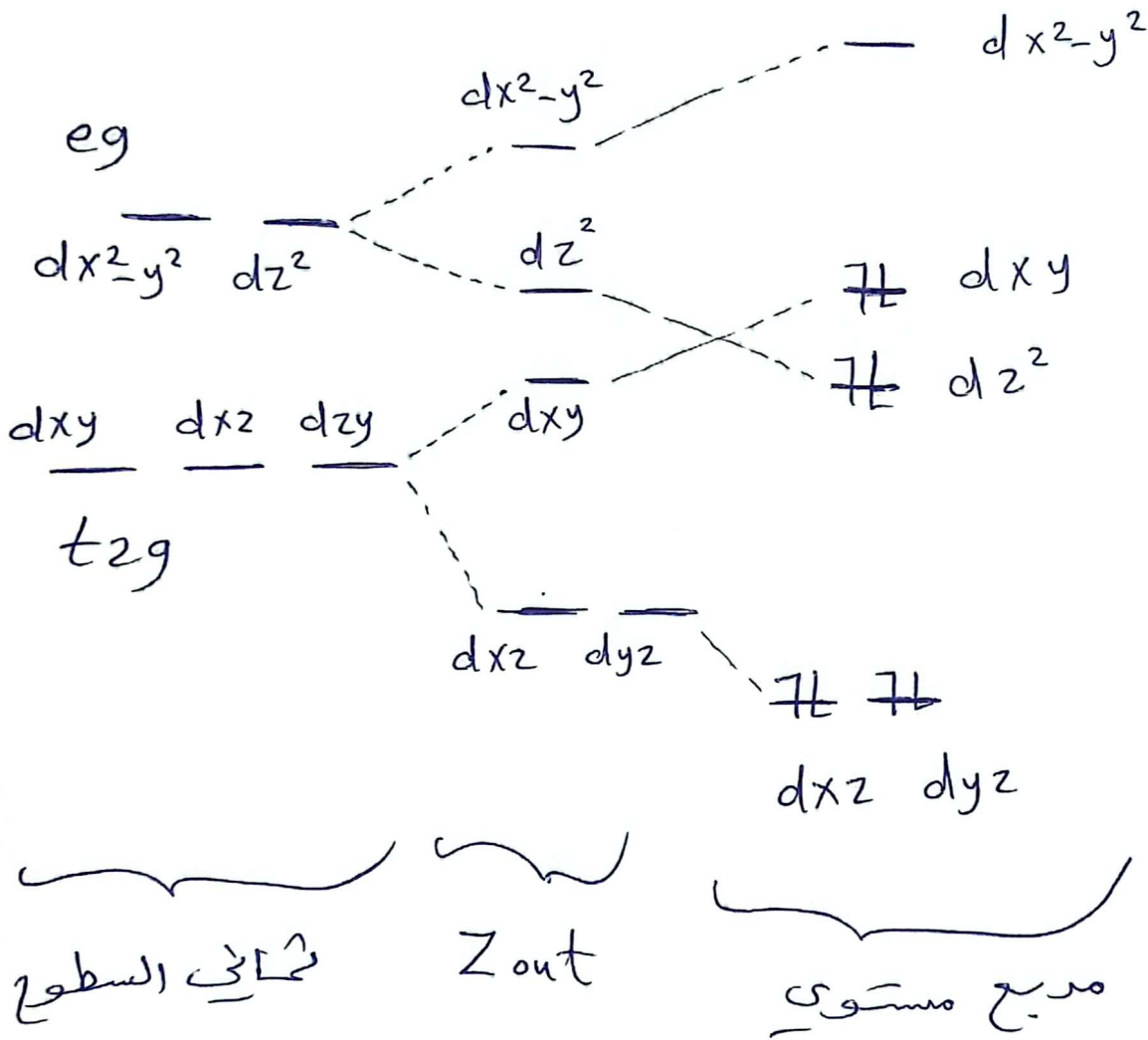
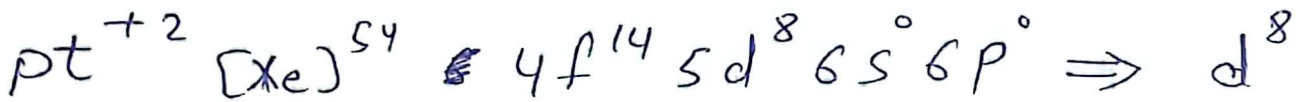
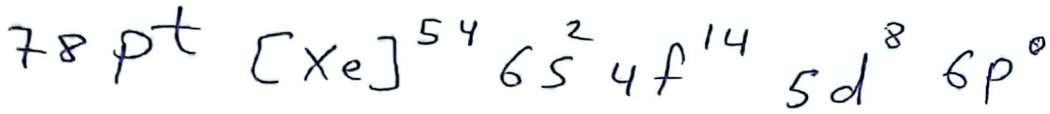
أمثلة / بعض المعقدات ذات الشكل المربع المستوي (dsp^3) مثل



(V)



مثال / اكتب التوزيع الإلكتروني للمقد
وحسب نظرية CFT . العدد الذري للبلاطين 78

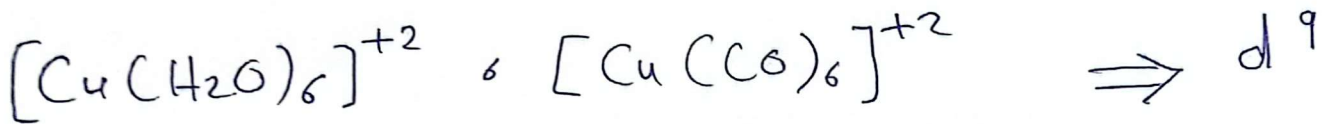
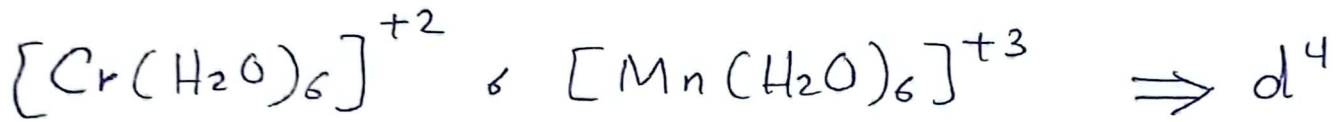


س / ما هو تسويه (جان - تيلر) ؟ وما انواره ؟

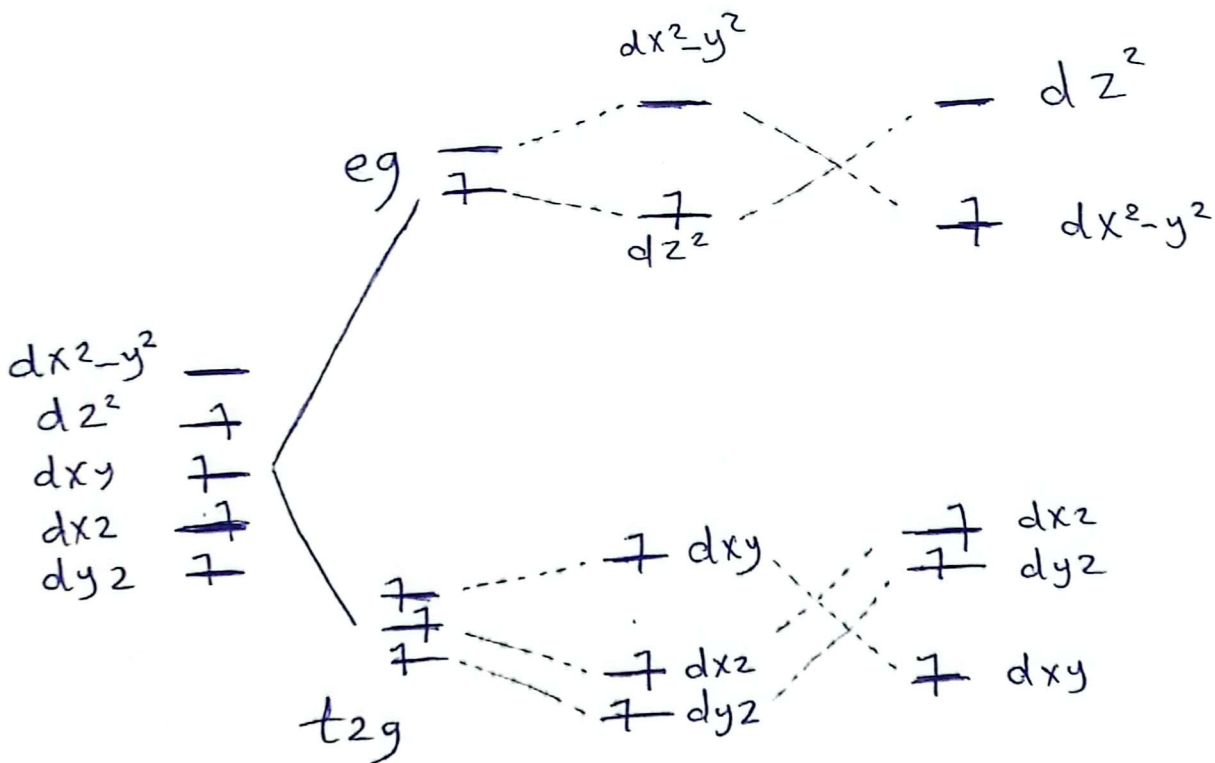
وضع ذلك

(٨)

ملاحظة / يحدث تشوه جات تيلر في المعقدات ثمانية السطوح (تشوه من نوع الاستطالة) عندما يكون ترتيب الكروانات d غير متماثل (تحديدًا الكروانات eg) وذلك لأن الليكاندات لا تتناظر بشكل متساوي ومن امثلة هذه المعقدات :



مثال / هل يحدث تشوه جات تيلر في $[Cr(H_2O)_6]^{+2}$ ؟
 $Cr^{+2} \rightarrow d^4$



الانخفاض الاستطالة

نعم يحدث تشوه في المعقد لأن الكروانات eg غير متماثلة

جامعة المثنى

كلية التربية الأساسية

قسم العلوم

المادة: الكيمياء التناسقية

الفصل الدراسي: الأول

المرحلة: الثالثة / كيمياء

نوع الدراسة: صباحي/مساءلي

تدريسي المادة: أ.م.د. حسنين جمهور جاسم

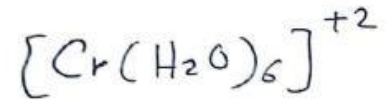
الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة التاسعة

اولا: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

متى يحدث تشوه الاستطالة في المعقدات ثمانية السطوح؟

ثانيا: الواجب الاسبوعي

وضح بالتفصيل هل يحدث تشوه جان تيلر في المعقد الآتي:



المحاضرة العاشرة / طرق تحضير المركبات التناسقية

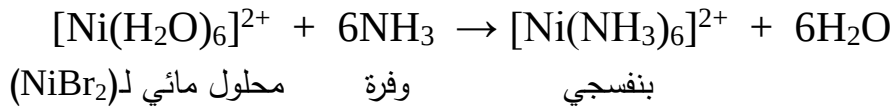
إنَّ أهم جزء في الكيمياء هو دائماً تحضير المركبات؛ وهناك طرق عديدة لتحضير معقدات الفلز، إلا أنَّ أهم خطوة للحصول على المركب المرغوب وبمنتج جيد هي إيجاد التفاعلات الملائمة وعزل الناتج المرغوب به عن مزيج المواد المتفاعلة. ومن أهم هذه الطرق:-

أولاً: تفاعلات الإحلال (الاستبدال) في المحاليل المائية:

وهي من الطرق الشائعة في تحضير معقدات الفلز، وتكون على نوعين:-

1- استبدال تام لجزيئات الماء:

على سبيل المثال: إذا أضفنا محلولاً مائياً من بروميد النيكل NiBr_2 إلى وفرة من محلول الأمونيا المركز، فإنه يتكون أيون سداسي أمين النيكل (II) الذي يترسب كملح بلوري بنفسجي مع أيونات البروميد، ويحدث استبدال تام:



2- استبدال غير تام لجزيئات الماء:

فأيون النحاس المائي $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ لا يحدث فيه استبدالاً تاماً لجزيئات الماء بالأمونيا في محلول الأمونيا المركز:



الا أن معقدات سداسي أمينات النحاس (II) مثل $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ يمكن تحضيرها باستعمال املاح النحاس مع سائل الأمونيا.

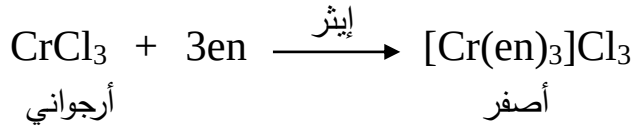
ثانياً: تفاعلات الإحلال (الاستبدال) في المحاليل العضوية:

التفاعلات التي تم إجراؤها في مذيبات غير الماء لم تستغل بصورة واسعة لتحضير المركبات المعقدة إلا حديثاً. وهناك سببان رئيسيان لضرورة استعمال المذيبات اللامائية في التحضير، هما:-

(أ) ألفة أيون الفلز واسعة نحو الماء.

(ب) عدم ذوبان أغلب الليكاندات في الماء.

ومن الأيونات الفلزية الشائعة التي لها الفة نحو الماء قليلة وهي تكوّن أواصر قوية بين الفلز وأوكسجين الماء مثال عليها: Al^{+3} , Fe^{+2} , Cr^{+3} . استخدم ملح الكروم اللامائي ومذيب عضوي فإنّ التفاعل سينتج الأيون ثلاثي اثيلين ثاني أمين الكروم (III) الأيوني:-



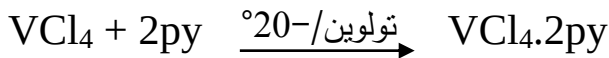
ثالثا: تفاعلات الإحلال (الاستبدال) بدون مذيب (تفاعل مباشر):

في هذه الطريقة تحضر المعقدات بعيدا عن الماء كمذيب. تقوم هذه الطريقة على التفاعل المباشر بين الجزيئات المحتوية على الذرة الواهبة للإلكترونات والجزيئات المحتوية على الفلز أو الذرة المستقبلة للإلكترونات. وهذه تشمل:

(1) مزج الكاشفين في حالة غازية مثال:

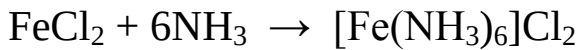


(2) مزج كاشفين تم اذابتهما في مذيب عضوي خامل ومن امثلتها:



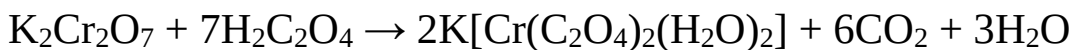
(3) مزج كاشفين أحدهما سائل والآخر صلب:

يوجد العديد من معقدات الأمونيا لا يمكن تحضيرها في الماء بسبب ترسب الهيدروكسيدات الفلزية فمثلا كلوريد الحديد(II) يولد الهيدروكسيد مع محلول الأمونيا المائي أما إضافة سائل الأمونيا على كلوريد الحديد(II) عند درجة الحرارة الاعتيادية ينتج عنه تكون السداسي أمين:-



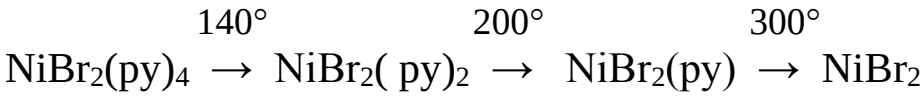
رابعا: تفاعلات الأكسدة والاختزال:

فيما تقدم استخدمنا أمثلة لم تتغير فيها حالة تأكسد الفلز خلال عملية التحضير، الا أنه يوجد العديد من الليكاندات باستطاعتها أن تعمل بوصفها عوامل مختزلة، ومن أمثلتها: في تحضير ايسومرات سيز و ترانس ثنائي أوكزالاتو ثنائي مائيات كرومات (III) البوتاسيوم يختزل ثنائي كرومات البوتاسيوم بحامض الاوكزاليك:-



خامسا: تحضير المعقدات بالتفكك الحراري:

تتفكك معقدات عديدة بالحرارة معطية معقدات أخرى صلبة ومواد طيارة بصورة تدريجية وعند ضبط درجات الحرارة فإنه يمكننا أن نحصل على معقدات جديدة ربما من الصعب تحضيرها بطرق أخرى. مثال:



العوامل المؤثرة في تكوين المركبات المعقدة:

يتأثر تكوين الايونات المعقدة بعدد من العوامل الكيميائية والفيزيائية مثل الحرارة والضغط، وطبيعة الايون الفلزي والليكاند، وفيما يلي شرح لبعض هذه العوامل:

(1) تأثير الحرارة والضغط:

تلفظ بعض الايونات المعقدة بعض الليكاندات الطيارة عند تعريضها الى درجات حرارة عالية، فيزول الماء مثلا من الايونات المعقدة المائية كما في $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ وتفقد الامونيا من المعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ عند تسخينه، بالرغم من كونها لا تتأثر بالاحماض القوية.

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \xrightarrow{175^\circ\text{C}} [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 + \text{NH}_3$$

وللضغط نفس تأثير الحرارة في تكوين المركبات المعقدة.

(2) تأثير الايون المركزي:

يظهر تاثير هذا العامل في معقدات الفلزات الانتقالية ويشمل:-

أ- حجم الايون:

اتضح من دراسة استقرار المعقدات المتكونة بين الأيونات المستقرة ثنائية التكافؤ للسلسلة الانتقالية الأولى (أي من المنغنيز فصاعدا) و بين ما يربو على 90 ليكاند ترتبط بالفلز بواسطة ذرة الاوكسيجين أو النتروجين، إن استقرار معقدات هذه الايونات يتغير كالاتي مهما كان الليكاند:-

$$\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$$

وتعرف هذه العلاقة باسم واضعيها ايرفنجك - وليام (Irving - William) .

ب- شحنة الايون:

إن الايونات التي لها نفس الحجم ولكنها مختلفة في الشحنة، فالتى لها شحنة اعلى ستكون مركبات معقدة اكثر استقرارا. فمعقدات الكوبلت (III) اكثر استقرارا من معقدات الكوبلت (II)، كما ان ايون سادس سيانو حديدات (III) اكثر استقرارا من ايون سادس سيانو حديدات (II).

ومن هذا يتضح أنَّ الايونات الفلزية المركزية التي لها شحنة اكبر ونصف قطر اصغر تعطي معقدات ثابتة، ذلك ان الايون المركزي الصغير يجعل مكونات المركب المعقد اكثر اقترابا من بعضها البعض بالمقارنة مع الايونات الكبيرة.

(3) تأثير الليكاندات:

إنَّ هناك بعض الصفات التي يختص بها الليكاند يكون لها شأن في اظهار تأثيره على ثبات المعقدات ومن اهمها:
أ- حجم وشحنة الليكاند:

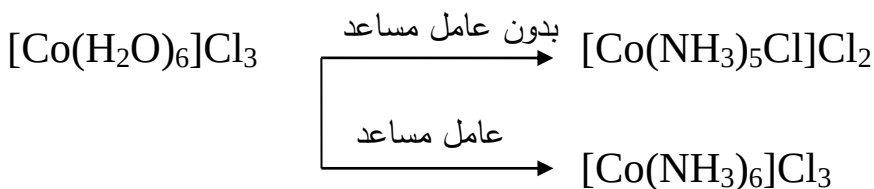
إنَّ الليكاندات التي يكون لها شحنة اعلى وحجم اصغر ستكون معقدات اكثر ثباتا. فايون الفلوريد (F^-)، مثلا يكوّن مركبات معقدة اكثر ثباتا مما يكون ايون الكلوريد (Cl^-) الاكبر حجما.
ب- الصفة القاعدية:

يزداد ثبات المركبات المعقدة كلما ازدادت قاعدية الليكاند، والقاعدية بصورة عامة تعتمد على هبة الالكترونات.
ج- مقدار تكوين حلقات كلابية:

عندما يتاصر الايون الفلزي مع جزيئات او ايونات تمتاز بتعدد مواقع اتصالها، فانها تكون معقدات حلقيه. وان ثبات المعقدات الفلزية يزداد تبعا لذلك، وبعبارة اخرى فان تكوين الحلقة الكلابية يزيد من ثبات المعقد بالنسبة للمعقدات التي لا يحتمل ان تكون حلقات كلابية منها، ايون ثنائي (الاثلين ثاني امين) نحاس (II) هو اكثر ثباتا من ايون رابع امين نحاس (II).

(4) تأثير القوة الحامضية:

يزداد ثبات المعقدات الفلزية بصورة عامة مع نقصان تركيز ايون الهيدروجين أي بزيادة الـ pH.
(5) العوامل المساعدة: من المعروف ان العوامل المساعدة تؤثر في سرعة التفاعل الا ان تأثيرها بالنسبة للمركبات المعقدة قد يتجاوز ذلك في بعض الاحيان حيث تؤدي الى تغيير نواتج التفاعلات، فمثلا:



(6) الاعاقة الفراغية

الليكاندات الكبيرة الحجم تكون مركبات معقدة اقل ثباتا من المعقدات التي تكون فيها الليكاندات اصغر حجما، فمعقد الاثلين ثنائي امين $NH_2CH_2CH_2NH_2$ مثلا هو اكثر ثباتا من معقد رابع مثيل اثيلين امين $(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$ لنفس الفلز الانتقالي.

جامعة المثنى

كلية التربية الأساسية

قسم العلوم

المادة: الكيمياء التناسقية

الفصل الدراسي: الأول

المرحلة: الثالثة / كيمياء

نوع الدراسة: صباحي/مساءلي

تدريسي المادة: أ.م.د. حسنين جمهور جاسم

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة العاشرة

اولا: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

وضح طرق تحضير المركبات التناسقية.

ثانيا: الواجب الاسبوعي

ما العوامل المؤثرة في تكوين المركبات المعقدة؟ وضحها.

Isomerism in Transition Metal Complexes

ان المركبات التي لها الصيغة الكيميائية نفسها ولكنها تختلف في التوزيع التركيبي تسمى ايسومرات. ومن اهم اسباب كون الكيمياء التناسقية معقدة ، هو وجود طرق كثيرة تنشأ بها الايسومرات . تقسم الايسومرية في المعقدات التناسقية الى:

هـ- ايسومرية البلمرة Polymerisation Isomerism

١- الايسومرية التركيبية Structural Isomerism

وتقسم الى :

٢- الايسومرية الفراغية Stereo Isomerism

أ - ايسومرية التأين Ionisation Isomerism

وتقسم الى :

ب - ايسومرية التناسق Coordination Isomerism

أ - ايسومرية الهندسية Geometrical Isomerism

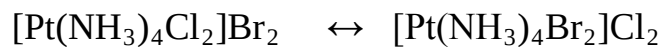
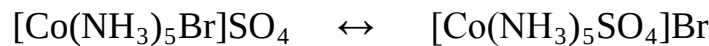
ج - ايسومرية التميؤ Hydrate Isomerism

ب - ايسومرية الضوئية Optical Isomerism

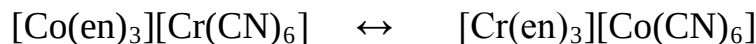
د - ايسومرية الترابط Linkage Isomerism

أ - ايسومرية التأين

ايسومرات التأين عبارة عن معقدات لها التركيب نفسه لكنها تختلف في انها تعطي ايونات مختلفة في المحلول. وسبب حدوث ذلك يعود الى قدرة الايونات السالبة على ان تعمل بشكل لي كاندات واشباع المواقع التناسقية، فضلا الى المحافظة على التعادل الكهربائي.

**ب - ايسومرية التناسق**

توجد هذه الايسومرية في المعقدات التي يكون فيها كل من الايون الموجب والسالب على شكل معقد يحتوي على ذرة فلز ترتبط به انواع مختلفة من الليكاندات.

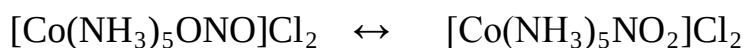
**ج - ايسومرية التميؤ**

في ايسومرية التميؤ فإن جزيئات الماء يمكن ان تتبادل مواقعها بين المعقد وباقي اجزاء المركب. فمثلا يوجد للمعقد $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ثلاث ايسومرات معروفة هي:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	بنفسجي	كلوريد سداسي اكوا كروم (٣)
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	اخضر مزرق	كلوريد كلورو خماسي اكوا كروم (٣) احادي الماء
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	اخضر	كلوريد ثنائي كلورو رباعي اكوا كروم (٣) ثنائي الماء

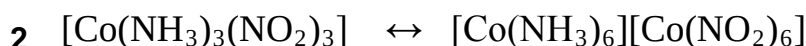
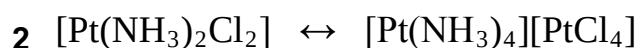
د- ايسومرية الترابط

بعض الليكاندات مثل NO_2^- و SCN^- يمكن ان ترتبط مع الفلز بأكثر من طريقة . فمثلا NO_2^- يمكن ان يرتبط من خلال ذرة الاوكسجين ويسمى nitro ، كذلك يمكن ان يرتبط من خلال ذرة النيتروجين ويسمى في هذه الحالة nitrito . ذلك لان كلا ذرتي النيتروجين والاكسجين تحتوي على الكترونات غير مشاركة . كذلك الحال بالنسبة للايون SCN^- الذي يمكن ان يرتبط من خلال ذرة الكبريت او ذرة الكربون .



هـ- ايسومرية البلمرة

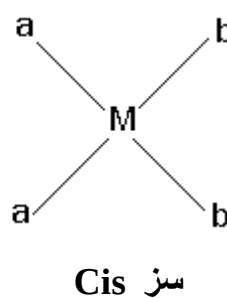
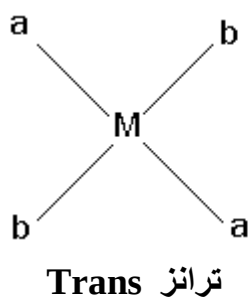
ان ايسومرية البلمرة ليست ايسومرية حقيقية ، فهي توجد في معقدات لها الصيغة الاولى نفسها لكنها تختلف في اوزانها الجزيئية . وتمثل الاختلافات بين الايسومرات اختلافا في ترتيب الليكاندات .



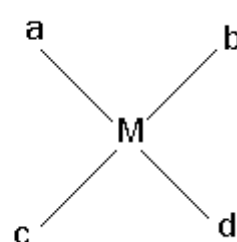
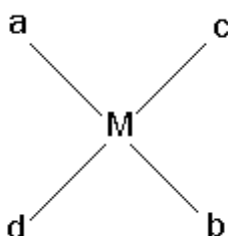
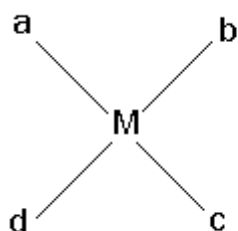
٢- الايسومرية الفراغية

أ- الايسومرية الهندسية

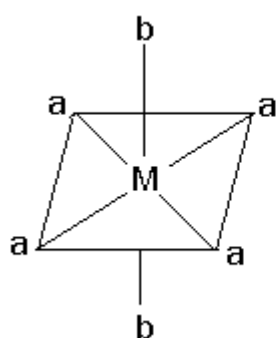
ان الايسومرات الهندسية لها التركيب العام نفسه ولكنها تختلف في طريقة ترتيب الليكاندات . فللتناسق الرباعي السطوح فإن الاصناف Ma_4 ، Ma_2b_2 ، Mabcd تتواجد بهيئة هندسية واحدة فقط ، اما في تناسق المربع المستوي فإن الاصناف Ma_2b_2 يمكن ان تتواجد على هيئة سز Cis و ترانز Trans ، كما في معقدات مثل $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.



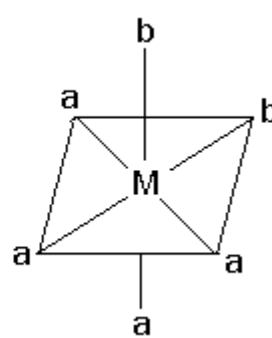
كذلك فإن الصنف Ma_2bcd للمربع المستوي يوجد بثلاث هيئات ، كما في المعقد $[Pt(NH_3)(NH_2OH)(NO_2)(py)]NO_2$.



اما للتناسق ثماني السطوح فإنه يوجد هنالك اح تملات متعددة لوجود الايسومرات . فالاصناف Ma_6 او Ma_5b يملكن ان تتواجد على هيئة واحدة فقط، اما معقدات Ma_4b_2 فيمكن ان تتواجد على هيئة سز وترانز، وتحصل مثل هذه الايسومرية في معقدات مثل $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$.

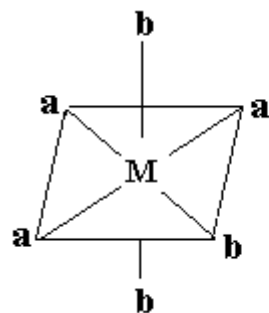


ترانز Trans

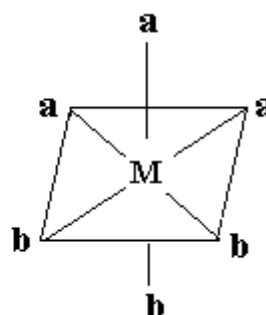


سز Cis

اما في معقدات Ma_3b_3 فإن الليكاندات الثلاثة المتشابهة اما ان تتواجد عند اركان وجه واحد من ثماني السطوح ويسمى المعقد في هذه الحالة وجهي Facial Isomer، او ان الليكاندات الثلاثة المتشابهة تحتل مواقع بحيث يكون اثنان منها متعاكسان (بشكل ترانز لبعضهما)، ويسمى المعقد زوالي Meridional Isomer. من الامثلة على هذا النوع من الايسومرية، المعقدات $[Pt(NH_3)_3I_3]^+$ و $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$.



زوالي Meridional



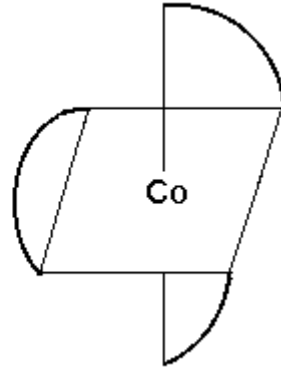
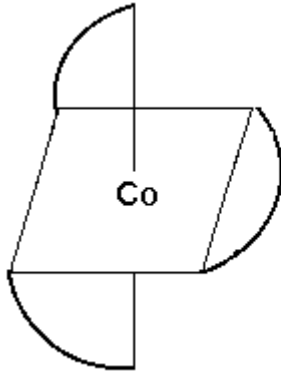
وجهي Facial

ب- الايسومرية الضوئية

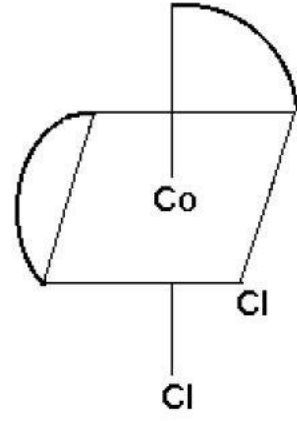
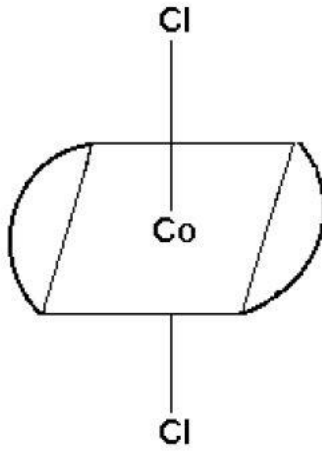
ان الضوء الاعتيادي يتذبذب في كل الاتجاهات عموديا على اتجاه سيره ، ولكن عند امرار هذا الضوء خلال موشر فإن الضوء الخارج يتذبذب باتجاه واحد . هذا الضوء المتذبذب باتجاه واحد يسمى الضوء المستقطب، الذي عند مروره في محلول او مادة نشطة ضوئيا فإن مستوى الاستقطاب (المستوى الذي يتذبذب فيه الضوء) يتغير بمقدار يعتمد على الطول الموجي للضوء، تركيز المادة الفعالة ضوئيا لكل وحدة طول للممر الضوئي، درجة الحرارة، المحلول، واخيرا طبيعة المادة الفعالة ضوئيا . فإذا كانت تلك العوامل ثابتة فإن التدوير او التدويرات المتأثرة بالندين الضوئيين تكون متساوية.

الايسومرات الضوئية جزيئات تشكل صورا مرآتية لبعضها البعض بحيث لا يمكن ان تتطابق فوقيا. ولانها لا تتطابق فوقيا فهي ليست متطابقة او متماثلة على الرغم من تماثلها في كل شيء حتى المسافات الداخلية والزوايا. كذلك فإن الايسومرات الضوئية تتفاعل بصورة متماثلة مالم تكن المواد المفاعلة هي ايضا احد ايسومري زوج ضوئي . والجزيئات التي توصف بكونها ايسومرات ضوئية تدعى اندادا بصرية Enantiomers، وكل منهما يدير مستوى استقطاب الضوء المستقطب ولكن في اتجاهين متعاكسين . الند البصري الذي يدير مستوى استقطاب الضوء الى اليمين يشار اليه بعلامة (+)، او الحرف دلتا Δ او كلمة dextro، والند الذي يدير المستوى الى اليسار يشار اليه بعلامة (-)، او الحرف لمدا Λ او كلمة laevo.

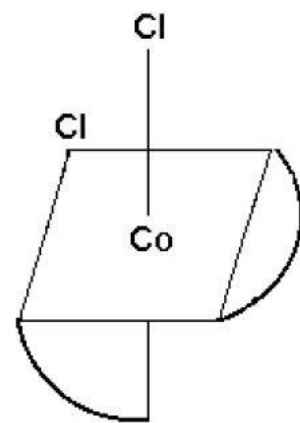
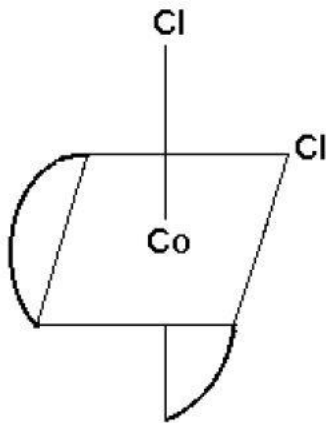
من الامثلة البسيطة على الايسومرية الضوئية في معقدات العناصر الانتقالية الايون $[Co(en)_3]^{3+}$ الذي له الفدان البصريان الموضحان في الشكل ١٣-١١.



المعقد $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ يمكن ان يوجد بشكل Cis و Trans كما في الشكل ١٣-١٣. نلاحظ ان الشكل Trans له مركز تناظر وعدة مستويات تناظر لذلك فهو ليس نشط ضوئيا. اما الشكل Cis فيكون نشطا ضوئيا ويتواجد في صورة (+) d و (-) l، كما هو واضح في الشكل ١٣-١٤.



شكل ١٣-١٣ ايسومرات Cis و Trans للأيون $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$



شكل ١٣-١٤ الندان البصريان d و l لأيون Cis $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$

يوجد كثير من المعقدات الحاوية على ليكاندات ثنائية السن في معقدات ثمانية السطوح التي تبدي فعالية ضوئية مثل $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ ، $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$ و $[\text{Pt}(\text{S}_5)_3]^{2-}$. ويمكن ان توجد الايسومرية الضوئية ايضا

جامعة المثنى

كلية التربية الأساسية

قسم العلوم

المادة: الكيمياء التناسقية

الفصل الدراسي: الأول

المرحلة: الثالثة / كيمياء

نوع الدراسة: صباحي/مساءلي

تدريسي المادة: أ.م.د. حسنين جمهور جاسم

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الحادية عشر

اولا: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

ما هي ايزومرات الترابط ؟ وضحها مع ذكر مثال.

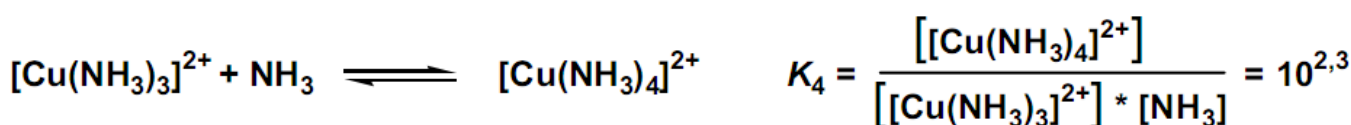
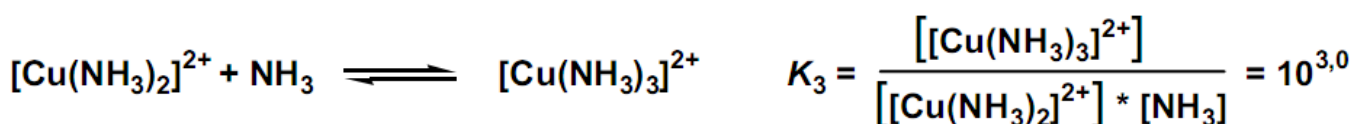
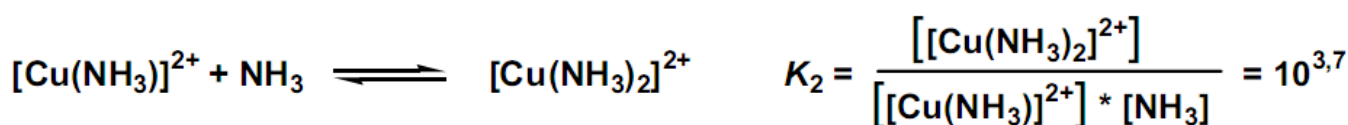
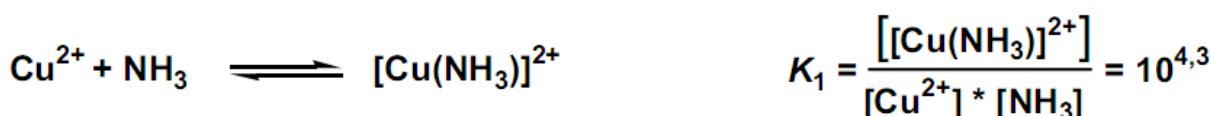
ثانيا: الواجب الاسبوعي

ما هي ايزومرات البلمرة ؟ وضحها مع ذكر مثال.

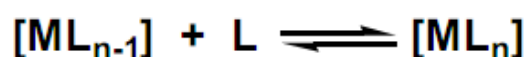
ما هي ايزومرات التميؤ ؟ وضحها مع ذكر مثال.

استقرارية الأيونات المعقدة في المحلول

شغلت الكيمياء الفراغية (stereochemistry) للمركبات التناسقية اهتمام الباحثين لسنين عديدة ، إلا أن الاهتمام الشديد للحصول على معقدات ثابتة و مستقرة حراريا للاستفادة منها في شتى أنواع الصناعة جذب انتباه الباحثين حديثا .ولفهم كيمياء محاليل الفلزات يجب مع أن نعرف طبيعة و استقرارية المعقدات التي تكونها الايونات الفلزية مع المذيب و مع الليكاندات الموجودة في المحلول .أن إضافة المواد المكونة للمعقدات (Complexing agent) إلى الماء يولد مركبات معقدة ثابتة و ذائبة لايونات الفلزات ، وعند إضافة الامونيا إلى محلول ملح النحاس الثنائي يحدث تفاعل سريع تحل فيه جزيئات الامونيا محل جزيئات الماء المتناسقة مع الايون الفلزي وعلى الرغم من إن ناتج التفاعل يرمز له بالصيغة $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ ففي الواقع تتكون عدة نواتج متنوعة و الكمية النسبية لكل نوع يعتمد على تراكيز ايون النحاسيك و الامونيا

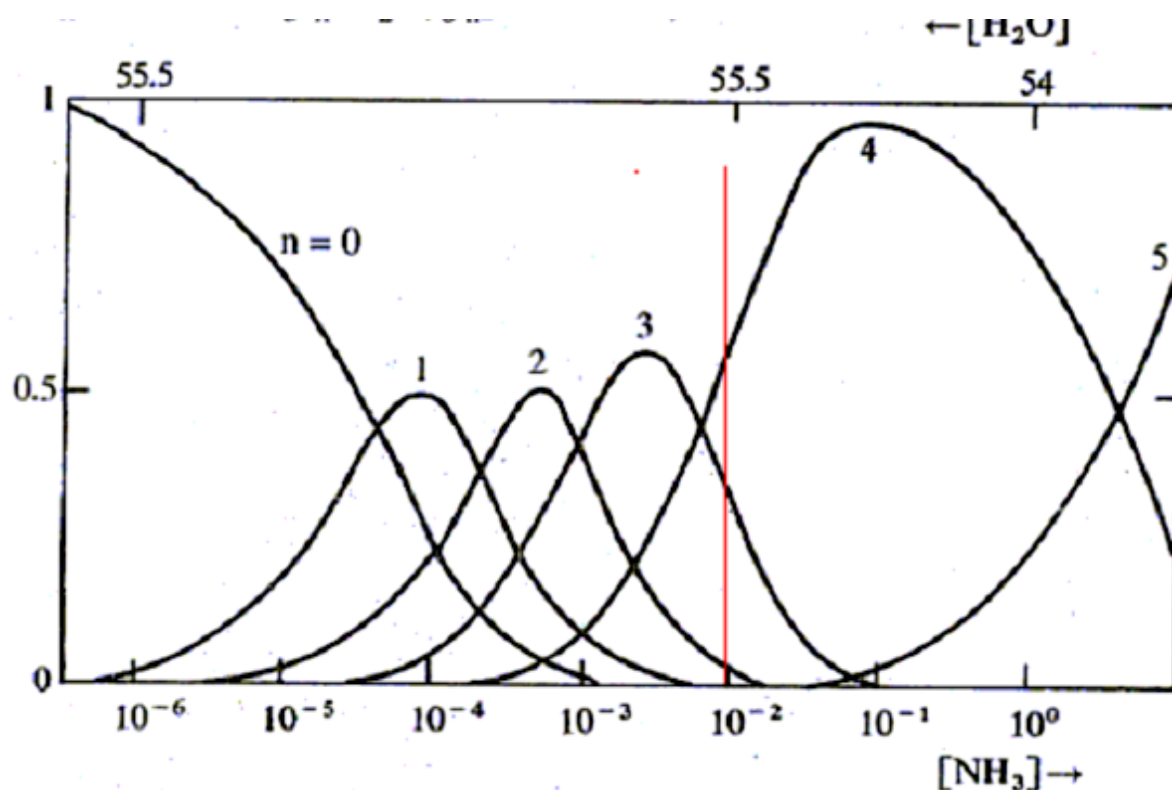


أن المعلومات التي تجمعت لمثل هذه الدراسات يمكن إن يعبر عنها بثوابت الاستقرارية (Stability Constants) ولقد وجد أن حاصل ضرب تراكيز المواد الناتجة لخليط تفاعل موجود في حالة التوازن و في درجة حرارة معينة مقسمة على حاصل ضرب تراكيز المواد المتفاعلة يساوي كمية ثابتة ، وان ثوابت التوازن K_1, K_2, K_3, K_4 تسمى ثوابت الاستقرارية التدريجي (Stepwise Stability Constants).



$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}] * [L]}$$

وتمثل (n) أقصى عدد تناسق لأيون الفلز M مع الليكاند L ويبين الشكل أدناه العلاقة بين النسب المئوية لكل نوع من أنواع امونيات النحاس الثنائي في المحلول مقابل تركيز الامونيا الحرة غير المتحددة و يشير الرسم البياني الى أن المعقد $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ مهم جداً و ذلك لأنه هو المسيطر في المحلول .



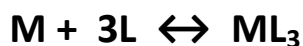
• هناك طريقة أخرى للتعبير عن ثوابت التوازن و هي كالتالي:



$$B_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$



$$B_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$



$$B_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3}$$



$$B_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

و تسمى $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots$ بثوابت التكوين الكلي (ثوابت الاستقرار الكلية).

. و تسمى β_n محصلة ثوابت الاستقرارية أو التكوين.

مما سبق فإنه من الواضح أن هناك علاقة بين β و k و بالتالي فإنه عموما يكون :

$$B_n = K_1 K_2 K_3 \dots K_n$$

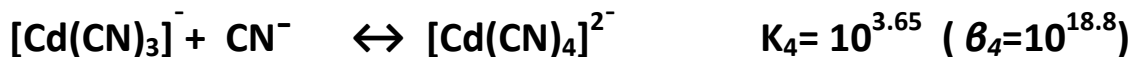
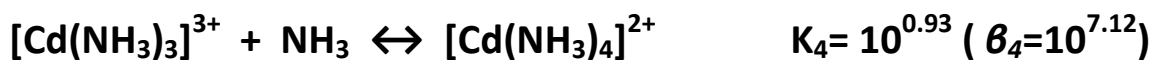
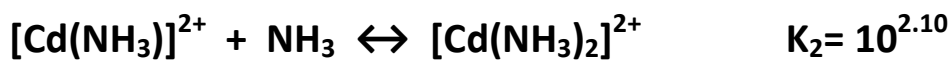
و هكذا فإن :

ثابت التكوين الكلي لتكوين المعقد (ثابت الاستقرار الثيرموديناميكي الكلي) = حاصل ضرب ثوابت

التكوين التدريجي

إن التعيين الدقيق لثوابت الاستقرار المتكونة في المحلول موضوع بالغ الأهمية ، فكثير من طرق الفصل و التحليل الكيميائي إضافة إلى المحاولة للوصول إلى مركبات ثابتة لاستخدامها في شتى المجالات الصناعية و الدوائية، تستند إلى معرفة دقيقة لثوابت استقرار المعقدات المتكونة في المحلول.

نلاحظ أنه باستثناءات قليلة فإن قيم K_i على وجه العموم تقل في التفاعل التدريجي للفلز M مع الليكاند L . وهذا يمكن توضيحه من قيم K_i لتكوين معقدات $Cd^{II}-NH_3$ حيث الليكاند L متعادلة و معقدات $Cd^{II}-CN^-$ حيث الليكاند L سالبة الشحنة.



و القيم الكبيرة لثوابت الاستقرار للمعقد تشير إلى أن تركيز المعقد هو أكبر بكثير من تركيز المكونات التي يتكون منها المعقد عند التوازن. و تسجل عادة ثوابت الاستقرار في صورة لوغاريتم.

و ثابت الاستقرار الكلي في حدود 10^4 أو أكبر يشير عادة إلى تكوين المعقد الثابت من الناحية الترموديناميكية. و عندما تكون ثوابت الاستقرار واطنة أو سالبة القيمة فإنها تشير إلى تكون المعقد بتركيز قليل جدا أو عدم تكونه ، مثال: تكوين $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]$ فإن قيمة $\log K_5$ هي -0.5 تقريبا.

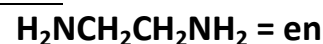
و أما القيم العددية لهذه الثوابت وكقاعدة عامة و ليس إطلاقا تترتب حسب الترتيب:

$$K_1 > K_2 > K_3 > K_4 > K_n$$

حيث يزداد تركيز النواتج كلما تقدمت خطوات التفاعل ، فتقل بالتالي قيمة ثابت التكوين (نظرا لأن تركيز المواد الداخلة في التفاعل أيضا كبير) .

جدول ٦-١: اعتماد ثوابت الاستقرار التدريجي ($\log_{10}K_n$ ؛ تدرج مولي) على عدد المرتبطات (n) لأنظمة نموذجية (عند ٢٩٨.٢ ك)

أيون الفلز / المرتبط	F ⁻ / Al ³⁺	NH ₃ / Co ²⁺	NCS ⁻ / Cr ³⁺	Cl ⁻ / Pd ²⁺	en / Fe ²⁺
$\log_{10}K_1$	6.1	2.1	3	1.2	4.3
$\log_{10}K_2$	5	1.6	1.7	0.5	3.3
$\log_{10}K_3$	3.9	1.1	1	-0.3	2
$\log_{10}K_4$	2.7	0.7	0.3	-1.3	
$\log_{10}K_5$	1.6	0.2	-0.7		
$\log_{10}K_6$	0.5	-0.6	-1.3		



ماذا يعني الاستقرار من ناحية الديناميكا الحرارية .

لابد من توضيح ماذا يعني علم الديناميكا الحرارية ؟

بشكل مختصر " فإن علم الديناميكا الحرارية يبنى فقط فيما إذا كان تغير كيميائي معين قابلاً للحدوث أم لا دون أن يبين سرعة حدوث هذا التغير".

فيستطيع الكيميائي استنتاج فيما إذا كان تفاعل ما ممكن الحدوث عند ظروف معينة أم لا. و علاوة على ذلك يمكن أن يستنتج الكيميائي فيما إذا كان مركب معين ثابتاً عند ظروف معينة أم لا..

هناك علاقة تربط بين التغير في الطاقة الحرة القياسية ΔG° و ثابت التوازن K

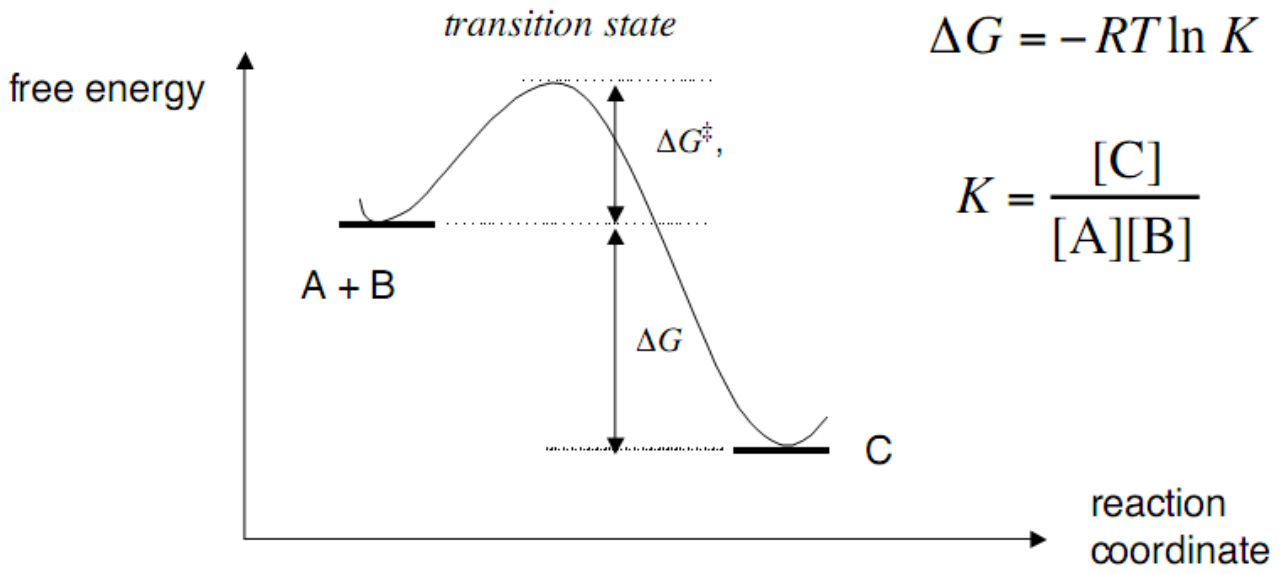
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln \beta$$

لذا عند دراسة تكوين المركبات المعقدة هناك نوعان من الاستقرار هما:

١- الاستقرارية الترموداينميكية **Thermodynamic stability**: وهي عبارة عن مقياس مدى تكون مركب معين أو مدى تحوله الى مركب اخر عند ظروف معينة و في حالة التوازن ، ويعني تهتم بثوابت التكوين للمعقدات و طاقات اصرة فلز- ليكاند وغيرها.

٢- الاستقرارية الحركية **Kinetic stability** : يشير هذا النوع من الاستقرارية إلى سرعة بلوغ حالة التوازن اثناء تكون مركب معين او تحوله الى مركب اخر ، ويعني إنها تهتم بمعدل سرعة التفاعلات الكيميائية و ميكانيكية التفاعلات الكيميائية .



مثال: في احدى التجارب التي أجريت على تفاعل $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ مع محلول الامونيا عند درجة حرارة 30 مئوية تم الحصول ثوابت الاستقرارية المتعاقبة التالية (بدلالة اللوغاريتم):

$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$	$\log K_5$	$\log K_6$
2.67	2.12	1.61	1.07	0.63	-0.09

١- لماذا تتناقص قيم K_n المتعاقبة . ٢- ما هو مدلول القيمة السالبة لثابت التكوين K_6 .

٢- ما قيمة ثابت التكوين الكلي B ٤- ما هي الفصائل الأيونية المشمولة بالتوازن الذي يصاحب K_4 و K_3

٥- ما مقدار التبدل في الطاقة الحرة القياسي للتفاعل : $\text{Ni}^{2+} + 4\text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

الجواب: ١- أسهام كل من العوامل الإحصائية و الفراغية (الخاصة بالإعاقة) في تغيرات الانتروبي و هذه التغيرات هي السبب الرئيسي في تغير قيم K_n المتعاقبة .

جامعة المثنى

كلية التربية الأساسية

قسم العلوم

المادة: الكيمياء التناسقية

الفصل الدراسي: الأول

المرحلة: الثالثة / كيمياء

نوع الدراسة: صباحي/مساءلي

تدريسي المادة: أ.م.د. حسنين جمهور جاسم

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الثانية عشر

اولا: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

ما هو ثابت التكوين الكلي لتكوين للمعقد التناسقي؟

ثانيا: الواجب الاسبوعي

عند دراسة تكوين المركبات المعقدة هناك نوعان من الاستقرارية ما هما؟

٢- المعقد $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{+2}$ هو المحبذ ثرموديناميكياً على المعقد $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$.

٣- قيمة $B = 8.01$.

٤- التوازن الذي يصاحب K_3 هو : $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{+2} + \text{NH}_3 \longleftrightarrow [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{+2} + \text{H}_2\text{O}$

التوازن الذي يصاحب K_4 هو : $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{+2} + \text{NH}_3 \longleftrightarrow [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{+2} + \text{H}_2\text{O}$

٥- $\Delta G^\circ = -RT \ln \beta_4 = -2.303 \times 1.987 \times 7.47 = -10.36 \text{ Kcal mol}^{-1}$

العوامل المؤثرة في استقرار المعقدات:

تتحكم عدة عوامل في استقرار معقد يتكون من ايون فلزي و ليكاند معينين.

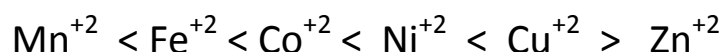
أولاً : صفات الفلز.

استقرارية المعقدات التي تكونها الفلزات المختلفة تخضع لاتجاهات معينة التي تشمل تأثيرات حجم الايون الفلزي و شحنته فمثلاً ١- ففي حالة الايونات الفلزية ذات الشحنة المتساوية و الحجم المختلف يلاحظ أن الايونات ذات الحجم الأصغر تولد مجالاً كهربائياً اكبر وبالتالي فهي تكون مركبات أكثر استقراراً ، كما الايونات التالية:

BeOH^+	MgOH^+	CaOH^+	SrOH^+	BaOH^+	ازدياد حجم الايون الفلزي
→	→	→	→	→	نقصان استقرارية المعقدات
→	→	→	→	→	نقصان قيم K

٢- أما في حالة الايونات ذات الحجم المتساوي تقريباً و الشحنات المختلفة ، فلايون ذو الشحنة الأكبر يسلط مجالاً أكبر و بالتالي تكون مركبات أكثر استقراراً.

أذن نسبة الشحنة إلى نصف القطر علاقة مهمة في تقرير استقرارية المركبات المعقدة ، لنأخذ على سبيل المثال ايونات M^{2+} للسلسلة الانتقالي الأولى (نصف القطر يقل عبر السلسلة) و بهذا فإن النسبة [شحنة \ نصف القطر] تزداد عبر السلسلة وبالتالي تزداد استقرارية المركبات المعقدة الناتجة ، و يعرف هذا الترتيب بسلسلة ايرفك - و ليامس (Irving – Williams) .



وقد أتضح ذلك من دراسة استقرار المعقدات المتكونة بين الأيونات المستقرة ثنائية التكافؤ (أي من المنغيز فصاعداً) و بين ما يربو على ٩٠ ليكاند ترتبط بالفلز بواسطة ذرة الاوكسجين أو النتروجين، إن استقرار معقدات هذه الايونات يتغير كما في أعلاه مهما كان نوع الليكاند.

٣- تأثير المجال البلوري: (Crystal field effect)

تلعب طاقة الاستقرار للمجال البلوري (CFSE) دوراً مهماً في استقرارية معقدات الفلزات الانتقالية ويظهر أنها المسؤولة عن النظام الطبيعي لاستقرارية معقدات السلسلة الانتقالية الأولى .

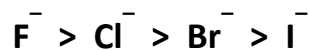
ثانياً : خواص الليكاند:

١. طبيعة ذرة الليكاند :

تعود الذرات التي ترتبط مباشرة بأيونات الفلزات في معقداتها إلى العناصر التي لها كهروسالبية عالية أي التي تقع في الجهة اليمنى من الجدول الدوري وهي:



و لكل من هذه الذرات إن وجدت في جريئة أو أيون ليكاند، قابلية التناسق مع أيون فلز. و لقد وجد في حالة الهالوجينات، أن استقرار المعقدات المتكونة من اتحاد الهاليد و غالبية الفلزات يتبع التسلسل التالي:



و يصبح هذا التسلسل معكوساً في حالة بعض الفلزات التي تشمل :



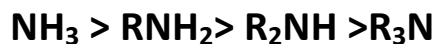
ولقد تم تصنيف الفلزات وفقاً لخصائص التقبل للمزدوج الالكتروني من قبل الليكاند إلى ثلاثة أصناف : الصنف a و الصنف b و صنف وسطي مابين الاثنين (مبدأ بيرسون) كما في الجدول التالي :

الصنف a (hard acid)	الصنف الوسطي	الصنف b (soft acid)
$Ca^{+2}, U^{4+}, Th^{4+}, Zr^{4+}, Sc^{3+}, Be^{2+}$	Fe^{+2}, Co^{+2}	Hg^{2+}, Ag^{+}
$Co^{+3}, Ti^{+4}, Y^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Sn^{4+}$	Ni^{+2}, Cu^{+2}	$(Pt^{2+}, Pd^{2+})^c$
$Al^{+3}, Mn^{+2}, Ac^{3+}, Ce^{3+}, La^{3+}, Mg^{2+}$	Zn^{+2}, Pb^{+2}	Cu^{+}, Au^{+}, Pt^{+4}

- فلزات الصنف a (الفلزات ذات الكهروموجبية العالية) تكون معقدات مستقرة مع ليكاندات تعود ذراتها

الواهبة الى الدورة الثانية من الجدول الدوري (F, O, N) وألفة هذه الفلزات لهذا النوع من الليكاندات

يتناسب مع الصفات القاعدية لليكاند ، فتزداد استقرارية المعقدات بازدياد قاعدية الليكاند ، فمثلاً تتناقص قاعدية الليكاندات الآتية و كذلك استقرارية المعقدات التي تكونها :

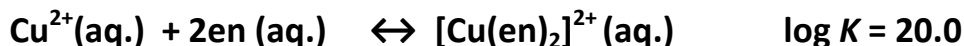
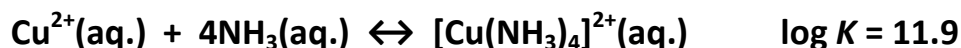


- بينما فلزات الصنف b تكون معقدات أكثر استقراراً مع ليكاندات تعود ذراتها الواهبة إلى الدورة الثالثة أو الدورات اللاحقة في الجدول الدوري .

٢. القدرة على تكوين الكلابيات (chelation):

المعقد الكلتي هو ذلك المعقد الذي يكون فيه الفلز متأصراً مع ليكاندات ثنائية السن (أو أكثر) في نظام حلقي.

و يشير مصطلح " التأثير الكلتي" إلى الاستقرارية العالية للمعقد الكلتي (بحيث يكون معها حلقات سداسية أو خماسية الذرات) بالمقارنة إلى استقرارية المعقد المتأصراً فيه الفلز مع نفس العدد و النوع من ليكاندات أحادية السن. مثال لذلك: اعتبر ثوابت الاستقرار الكلي لتكوين المعقدات الآتية:



و كلما ازداد عدد الحلقات الكيليتية يصبح المركب المعقد أكثر استقراراً ، حيث يصاحب هذا تغير موجب في الانتروبي.

و لفهم هذا التأثير فإننا لابد أن نلجأ إلى العلاقات الترموديناميكية الآتية:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln \beta$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

و هكذا نستطيع أن نلاحظ أن ثابت الاستقرار الكلي لتكوين المعقد يعتمد على الطاقة الحرة القياسية ΔG° التي هي محصلة تغيرات الانثالبي و الانتروبي في عملية تكوين المعقد.

مثال:

نعتبر على سبيل المثال قيم ΔG° ، ΔH° ، ΔS° للتفاعلين الآتيين:



$\Delta H^\circ (\text{kJmol}^{-1})$	$\Delta S^\circ (\text{Jmol}^{-1}\text{deg}^{-1})$	$-T\Delta S^\circ (\text{kJmol}^{-1})$	$\Delta G^\circ (\text{kJmol}^{-1})$
-57.3	-67.3	20.1	-37.2
-56.5	+14.1	-4.2	-60.7

في هذا المثال نجد أن التغير في الانتالبي القياسي ΔH° لكل من تكون واحد مول من المعقد الأول (غير الكليتي) و المعقد الثاني (الكليتي) يكون متساوي في حدود الخطأ التجريبي. و بالتالي فإن الإستقرارية العالية للمعقد الثاني (ΔG°) أكثر سالبية و بالتالي $\log \beta$ أعلى و تكمن في التغير في الانتروبي ΔS° حيث أن تكوين المعقد الكليتي يصاحبه تغير موجب في الانتروبي (أي زيادة الانتروبي) مما يجعل الحد الانتروبي $-T\Delta S^\circ$ سالب القيمة ، بينما تكوين المعقد اللاكليتي يصاحبه نقصان في الانتروبي فيقال أن المعقد الكليتي أكثر استقرارية من المعقد اللاكليتي المحتوي على نفس نوع و عدد الذرات الواهبة بسبب التأثير الكليتي الذي هو نتيجة الزيادة في قيمة الانتروبي المصاحب لتكوين المعقد الكليتي.

مثال آخر : في تفاعل استبدال ليكاند ثنائي السن بليكاند أحادي السن مثل :



عند التوازن نجد أن التفاعل قد أتجه إلى تكوين المعقد الكليتي $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ على حساب المعقد اللاكليتي الأقل استقرارية حيث أن ثابت الإستقرار لهذا التفاعل عالي . و هذا أيضا بسبب التأثير الكليتي الذي هو نتيجة زيادة الانتروبي المصاحب لهذا التفاعل . فرغم أن هذا التفاعل صاحبه تغير في الانتالبي

$\Delta H^\circ = -12.1 \text{ kJmol}^{-1}$ مقدارا مؤثر في قيمة ΔG° السالبة و بالتالي $\log K$ العالية .

كما أن تكون المعقدات المخلبية أكثر استقرارا، إذا كانت تحتوي على روابط أحادية و ثنائية متتالية، و تتمركز الكثافة الالكترونية من النوع π و تنتشر فوق كل الحلقات ، و هذا يسبب استقرارية أكثر تعرف بالرنين، و من أمثلة ذلك الاستيل اسيتون مع الفلزات .

و هكذا نستطيع أن نلاحظ أن ثابت الاستقرار الكلي لتكوين المعقد يعتمد على التغيرات الكبيرة في الانتروبي في عملية تكوين المعقد.

ميكانيكية تفاعلات المركبات المعقدة :-

Mechanisms of reactions of complex compounds:

الميكانيكية (مسار التفاعل) وهو الطريق الذي تسلكه الذرات و الايونات في تفاعلها مع بعضها البعض بنظام معين للحصول على الجزيء في صورته الأخيرة .

إن تفاعلات التعويض (الإحلال) التي أجريت على معقدات الفلزات الانتقالية هي من أكثر التفاعلات التي تمت دراستها من الناحيتين الحركية و الميكانيكية ، و المركبات التي تمت دراستها بصورة شاملة هي المعقدات ثمانية السطوح.

تصنف المعقدات التي يتم تفاعل الإحلال فيها بسرعة بأنها معقدات فعالة labile أي إن معدل سرعة هذه التفاعلات سريع جداً (عمر النصف له يكون أقل من دقيقة $t_{1/2}$) ، أما المعقدات التي تحصل فيها تفاعلات التعويض بصورة بطيئة جداً فتصنف بكونها خاملة inert (عمر النصف له يكون أكبر من دقيقة) ، يجب عدم المزج بين استعمال مصطلح مستقر و مصطلح خامل (stable, inert) و مصطلح غير مستقر و مصطلح فعال (instable , labile) فوفقاً للمفهوم الثرمودانيمكي يفضل استعمال مصطلحي (مستقر و غير مستقر) ، ووفقاً للمفهوم الحركي يفضل استعمال مصطلحي (خامل و فعال) .

لقد أشار توب Taube إلى وجود علاقة مهمة بين التركيب الإلكتروني و معدل سرعة التفاعلات الكيميائية لمعقدات الاوربييتال الداخلي وتصنف المعقدات سداسية التناسق استناداً إلى عدد الكترونات d الموجودة في الذرة المركزية للمعقد و كما يلي :

المعقدات الفعالة (Labile Complexes):

- ❖ جميع المعقدات التي تكون فيها ذرة الفلز المركزي تحوي على الكترونات d في اوربييتالات eg (وهي dz^2, dx^2-y^2) والأمثلة مبينة في جدول التركيب الإلكتروني .
- ❖ و أيضاً تكون المعقدات فعالة إذا احتوت اوربييتالات t_{2g} على أقل من ثلاثة الكترونات في اوربييتالات d .

المعقدات الخاملة (Inert Complexes) :

- ❖ وتشمل معقدات d^3 الثمانية السطوح يضاف لها المعقدات d^4 , d^5 , d^6 ذات البرم الواطئ بمعنى آخر احتواء اوربييتالات t_{2g} على الكترونات أما بصورة جزئية أو مكتملة .

جدول التركيب الإلكتروني لمعقدات الاوربیتال الداخلي الخاملة و الفعالة

التركيب الإلكتروني	الايون الفلزي المركزي (المعقدات الفعالة)
$t_2g^0 eg^0$	Sc(III) , Ti(IV) , Zr(IV) , Hf(IV) , Ce(IV) , Th(IV) , Nb(V) , Mo(IV), Ca(II)
$t_2g^1 eg^0$	Ti(III) , V(IV) , Mo(V) , W(V) , Re(VI)
$t_2g^2 eg^0$	Ti(II) , V(III) , Nb(III) , Ta(III) , W(IV) , Re(V), Ru(VI)
التركيب الإلكتروني	الايون الفلزي المركزي (المعقدات الخاملة)
$t_2g^3 eg^0$	V(II) , Cr(III) , Mo(III) , W(III) , Mn(IV) , Re(IV)
$t_2g^4 eg^0$	$Cr(CN)_6^{4-}$, $Mn(CN)_6^{3-}$, Re(III) , Ru(IV) , Os(IV)
$t_2g^5 eg^0$	$Mn(CN)_6^{4-}$, Re(II) , $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(Phen)_3^{3+}$, Ru(III)
$t_2g^6 eg^0$	$Fe(CN)_6^{4-}$, $Fe(phen)_3^{2+}$, Ru(II) , Co(III)(except CoF_6^{3-}), Rh(III)

و يتضح أهمية هذا التصنيف من التمييز الواضح بين معقد فعال و آخر خامل لنفس ايون الفلز في حالتي تأكسد مختلفتين ونحن نعرف أن الاستقرارية تزداد بزيادة حالة التأكسد للفلز ، ولكن نجد ان ايوني Mo^{+3} و W^{+3} ضمن المعقدات الخاملة و ايونات حالات التأكسد الأعلى ، Mo^{+4} , Mo^{+5} , Mo^{+6} , W^{+4} , W^{+5} , W^{+6} ضمن المعقدات الفعالة ، و يمكن تفسير إذا علمنا أن معدل سرعة تفاعل التعويض يعتمد على توفير اوربیتال شاغر لاستقبال المجموعة المهاجمة كما سيوضح في ميكانيكية تفاعلات الإحلال أدناه .

ميكانيكية تفاعلات الإحلال (Mechanisms of Substitution Reactions) :

بالنسبة لتفاعلات الإحلال يوجد نوعان أساسيان من الميكانيكية : طرق التفكك و طرق الإحلال ، وبشكل عام نستطيع أن نبين هذين النوعين من الميكانيكية في تفاعل الإحلال لثمانى السطوح .

❖ ميكانيكية التفكك (SN^1) و تعني أحلال نيكليوفيلي أحادي الجزيء ، ويسمى التفاعل نيكليوفيلي لأن الليكاند القادم يبحث عن مركز موجب الشحنة و هو ايون الفلز وتتضمن هذه الميكانيكية عملية تحلل أحادية الجزيئة (تمثل الخطوة المقررة لمعدل سرعة التفاعل) مؤدية الى تكوين معقد وسطي أو حالة انتقال ذات تناسق خماسي و يلي هذه الخطوة تفاعل سريع بين المعقد الوسيط و المجموعة المهاجمة . ويتم فيها الاستبدال حسب المعادلات التالية :

جامعة المثنى

كلية التربية الأساسية

قسم العلوم

المادة: الكيمياء التناسقية

الفصل الدراسي: الأول

المرحلة: الثالثة / كيمياء

نوع الدراسة: صباحي/مساءلي

تدريسي المادة: أ.م.د. حسنين جمهور جاسم

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الثالثة عشر

اولا: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

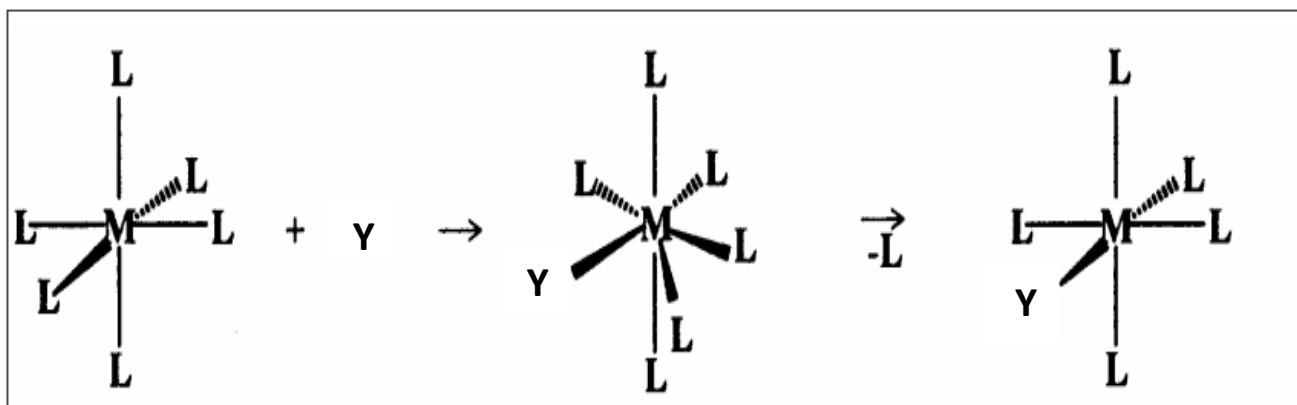
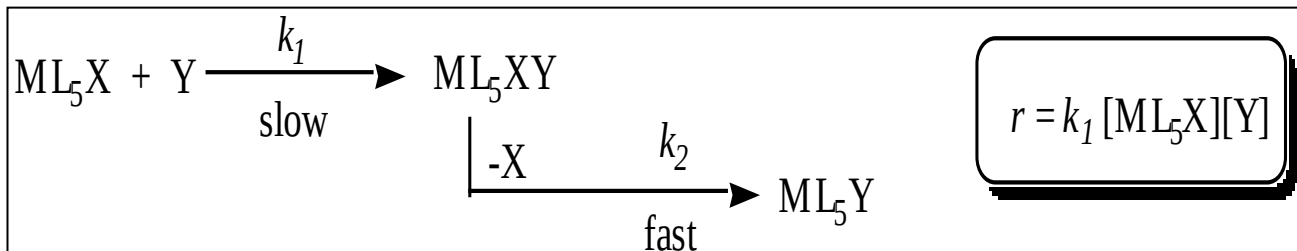
ما هي العوامل المؤثرة في استقرار المعقدات التناسقية؟

ثانيا: الواجب الاسبوعي

كيف بين توب Taube وجود علاقة مهمة بين التركيب الالكتروني و معدل سرعة التفاعلات الكيميائية إلى عدد

الالكترونات d الموجودة في الذرة لمعقدات الاوربييتال الداخلي في المعقدات سداسية التناسق ؟ وضح ذلك.

الايون الفلزّي الذي لا يتوفّر فيه هذا الاوربيتال الشاغر لاستقبال المجموعة المهاجمة لا يحبذ التفاعل وفق ميكانيزمة SN2 التي تتمثل بتكوين أصرة إضافية في الخطوة البطيئة المحددة للسرعة و يليها مرحلة التفكك السريعة كما في التمثيل التالي :

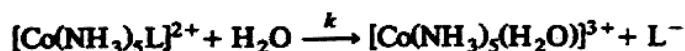


تكوين مركب وسطي سباعي التناسق

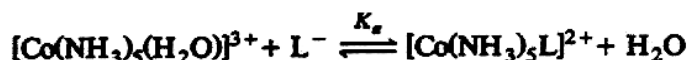
مثال : ناقش الجدول الاتي الذي يمثل ثوابت السرعة لمعقدات penta ammine ligand cobalt(III) وثوابت K_a لمعقد penta ammine aqua cobalt(III) .

	L	k, s^{-1}	K_a, M^{-1}	
Slowest rate of reaction	NCS^-	5.0×10^{-10}	470	Strongest M—L bonds
	F^-	8.6×10^{-8}	20	
	H_2PO_4^-	2.6×10^{-7}	7.4	
	Cl^-	1.7×10^{-6}	1.25	
	Br^-	6.3×10^{-6}	0.37	
	I^-	8.3×10^{-6}	0.16	
Fastest rate of reaction	NO_3^-	2.7×10^{-5}	0.077	Weakest M—L bonds

The rate constants k refer to the following aquation reactions:



The equilibrium constants K_a refer to the following anation reactions:

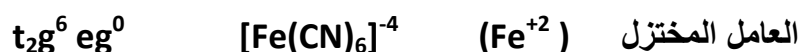


The slowest rates of aquation correspond to the largest equilibrium constants for anation.

ميكانيكية تفاعلات تأكسد و الاختزال:

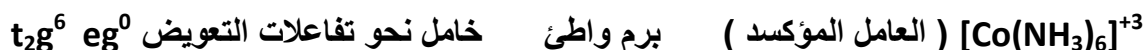
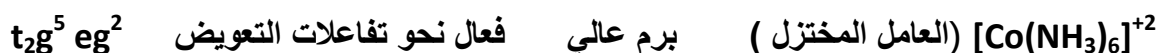
تفاعلات التأكسد و الاختزال هي إحدى تفاعلات المركبات التناسقية و التي تتضمن انتقال الالكترونات مباشرة من العامل المختزل الى العامل المؤكسد ، أو يتضمن انتقال ذرة أو مجموعة من الذرات و لكل تفاعل ظروفه الخاصة ، و ايسر أنواع تفاعلات تأكسد – اختزال يتضمن فقط انتقال الالكترونات بين $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ مثلاً و $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ أو بين MnO_4^- و MnO_4^{2-} ، و يجب معرفة الكيفية التي تم فيها انتقال الالكترونات من خلال الميكانيكية التي تظهر مسلكين اساسيين محتملين :

- تفاعلات خارج كرة التناسق (Outer-Sphere reaction)
- تكون تفاعلات التبادل الالكتروني سريعة بين المركبين $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ و $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ وتتصف هذه المركبات بكونها ذات بنى هندسية متشابهة و أطوال الأصرة فيها متساوية تقريباً و ذات برم واطئ و خاملة نحو تفاعلات التعويض



العامل المؤكسد $(\text{Fe}^{+3}) \quad [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \quad t_2g^5 eg^0$ وتتطلب هذه التفاعلات كمية من طاقة التنشيط لغرض التغلب على التنافر الكهروستاتيكي الناشئ من الشحنات المتشابهة .

وتكون تفاعلات التبادل الالكتروني بطيئة نسبياً بين المركبين $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ و $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ ، فأحد المركبين المتفاعلين ذا برم واطئ (العامل المؤكسد) و الآخر ذو برم واطئ (العامل المختزل) وأطوال الأواصر مختلفة .

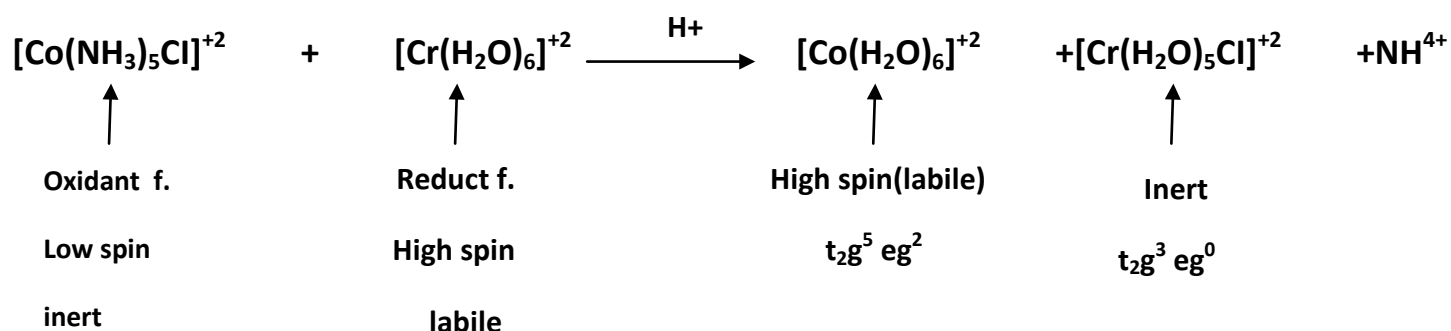


وتتطلب طاقة تنشيط عالية بالإضافة إلى التنافر الكهروستاتيكي و لجعل الأواصر متساوية و كذلك لإعادة الترتيب الالكتروني . ويمكن إن تحصل هذه التفاعلات بين مركبين لفلزين مختلفين أو بين مركبين مختلفين لنفس الفلز ، وهذه التفاعلات سريعة جداً و تتطلب طاقة تنشيط واطئة نسبياً ، كما في $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ و $[\text{IrCl}_6]^{2-}$.



■ تفاعلات داخل كرة التناسق : (Inner Sphere Reaction)

يتضمن بعض تفاعلات التأكسد و الاختزال ذرة أو مجموعة من الذرات مشتركة بين العامل المؤكسد و العامل المختزل يحصل من خلالها انتقال الالكترونات و تقوم هذه الذرات بتكوين جسر بين العامل المختزل و العامل المؤكسد يسهل انتقال الالكترونات ، وينبغي أن يكون العامل المختزل فعالاً labile و العامل المؤكسد خاملاً inert كما في التفاعل التالي:



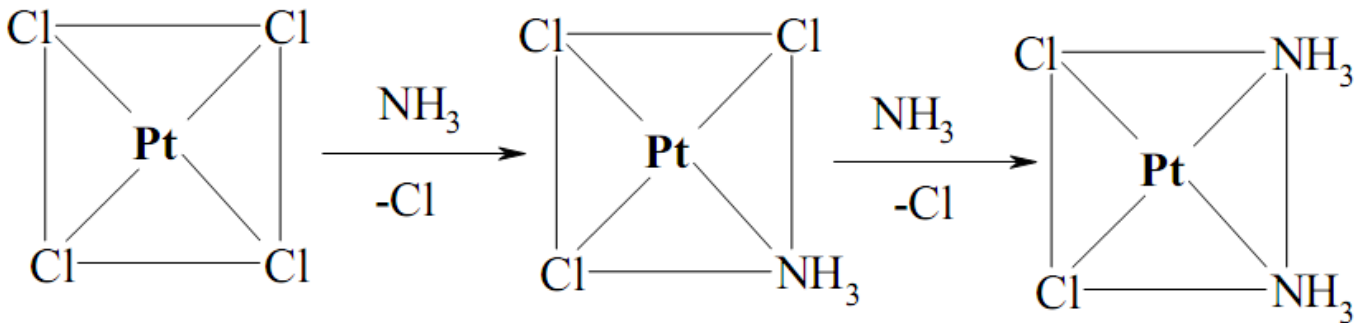
أن ايون الكلوريد الذي يتصل بالكروم كان متصلاً بالكوبلت و قد انتقل إلى الكروم من خلال حالة الانتقال التي يشكل ايون الكلوريد فيها جسراً بين ايوني الفلزين $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{Cl}-\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{+4}$ و أثناء عملية الانتقال يقوم الجسر بأكسدة الكروم من $\text{Cr}^{+3} \longrightarrow \text{Cr}^{+2}$ و اختزال $\text{Co}^{+3} \longrightarrow \text{Co}^{+2}$.

تفاعلات التعويض في معقدات المربع المستوي :-

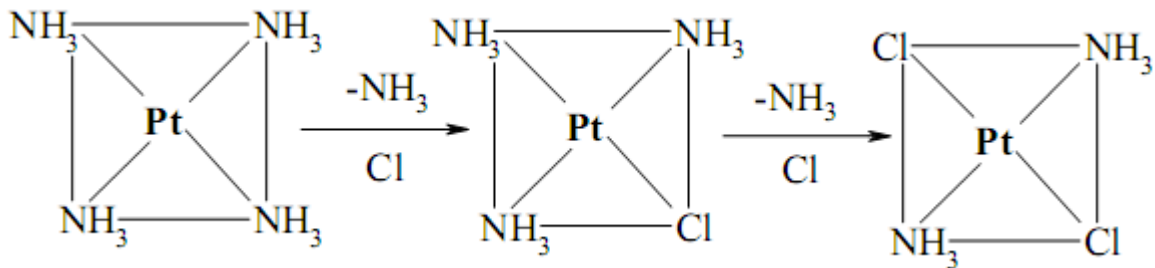
تزداد فرص التآصر بين المذيب و الايون المركزي ذلك بسبب كون ذرة الفلز المركزي قابلة للتفاعل في موقع من مواقع مستوي جزيئة المعقد . ولكي نخمن نوع الميكانيكية اللازمة لحدوث هذا النوع من تفاعلات التعويض في معقدات المربع المستوي يمكن القول انها ليست ميكانيكية SN1 لانها تتطلب مركباً وسطياً ثلاثي التناسق.

وعادة مايتم دراسة هذه التفاعلات بواسطة (تأثير ترانس trans effect) ويشير هذا المفهوم الى ان ليكاندات معينة تجعل من السهل ازالة المجاميع (الليكاندات) المقابلة لها في موقع ترانس في معقد المربع المستوي . و المعقدات التي تتفاعل بهذه الطريقة تحتوي عادة على ذرة مركزية ذات مجال عالي ، و تحتوي على مجموعة متناسقة تدفع الالكترونات نحو الذرة المركزية وهذه المجموعة تعد اكثر فعالية (اسهل استبدالاً) من الجزيئات المتعادلة مثل جزيئة H2O وتتمثل هذه المجموعة (ببعض الايونات السالبة) و افضل مثال على هذا النوع من ايونات الذرة المركزية هو ايني Pd(II),Pt(II).

في تفاعلات تحضير ايزومرات المعقد ثنائي كلورو ثنائي امين بلاتين (II) نلاحظ مايلي :

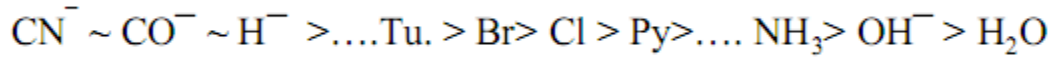


حيث ان ايون الكلوريد اكثر قدرة على التأثير الترانسي من NH3 (اكثر فعالية ، أكثر استبدالاً باتجاه الموقع ترانس) فجزيئة NH3 في الخطوة الثانية لايمكن ان تكون في الموقع trans لجزيئة NH3 الاخرى و بالتالي يتكون الايزومر cis ، اما الايزومر trans فإنه يحضر عن طريق تفاعل المعقد $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ مع ايون الكلوريد و كتالي :



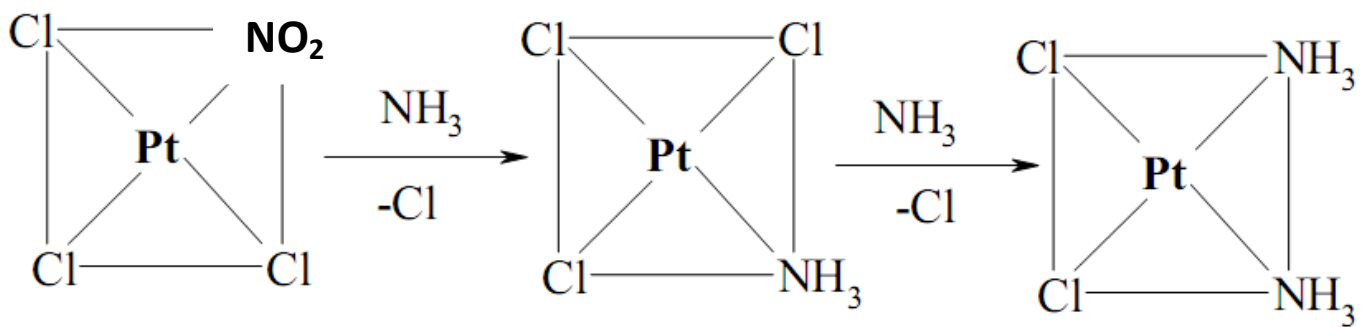
يحدث استبدال في الخطوة الثانية بجزيئة NH3 في الموقع ترانس لايون الكلوريد الاعلى قدرة على التوجيه الترانسي بايون كلوريد اخر و بالتالي يتكون الايزومر trans.

ويمكن ترتيب الليكاندات حسب قابليتها لتوجيه الليكاندات المهاجمة الى الموقع ترانس(قدرتها على تسهيل استبدال الليكاند المقابل لها في الموقع بليكاند اخر (-Y):



وتسمى سلسلة ليكاند التوجيه المضاد (ligand directing series).

وبنفس الطريقة و باستخدام خاصية التأثير الترانسي تحضر الايزومرات الثلاث للمعقد [pt(py)NH₃NO₂Cl] ويعتمد نجاح هذه الطريقة على اختلاف قوة التأثير الترانسي لليكاندات



جامعة المثنى

كلية التربية الأساسية

قسم العلوم

المادة: الكيمياء التناسقية

الفصل الدراسي: الأول

المرحلة: الثالثة / كيمياء

نوع الدراسة: صباحي/مساءلي

تدريسي المادة: أ.م.د. حسنين جمهور جاسم

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الرابعة عشر

اولا: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

ما المقصود بتفاعلات خارج كرة التناسق؟

ثانيا: الواجب الاسبوعي

ما هي سلسلة ليكاند التوجيه المضاد؟

Isomerism in Transition Metal Complexes

ان المركبات التي لها الصيغة الكيميائية نفسها ولكنها تختلف في التوزيع التركيبي تسمى ايسومرات. ومن اهم اسباب كون الكيمياء التناسقية معقدة ، هو وجود طرق كثيرة تنشأ بها الايسومرات . تقسم الايسومرية في المعقدات التناسقية الى:

هـ- ايسومرية البلمرة Polymerisation Isomerism

١- الايسومرية التركيبية Structural Isomerism

وتقسم الى :

٢- الايسومرية الفراغية Stereo Isomerism

أ - ايسومرية التأين Ionisation Isomerism

وتقسم الى :

ب - ايسومرية التناسق Coordination Isomerism

أ - ايسومرية الهندسية Geometrical Isomerism

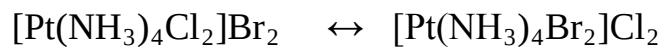
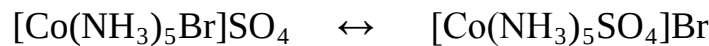
ج - ايسومرية التميؤ Hydrate Isomerism

ب - ايسومرية الضوئية Optical Isomerism

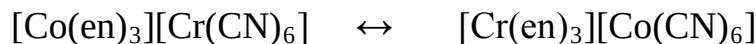
د - ايسومرية الترابط Linkage Isomerism

أ- ايسومرية التأين

ايسومرات التأين عبارة عن معقدات لها التركيب نفسه لكنها تختلف في انها تعطي ايونات مختلفة في المحلول. وسبب حدوث ذلك يعود الى قدرة الايونات السالبة على ان تعمل بشكل لي كاندات واشباع المواقع التناسقية، فضلا الى المحافظة على التعادل الكهربائي.

**ب- ايسومرية التناسق**

توجد هذه الايسومرية في المعقدات التي يكون فيها كل من الايون الموجب والسالب على شكل معقد يحتوي على ذرة فلز ترتبط به انواع مختلفة من الليكاندات.

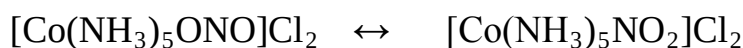
**ج- ايسومرية التميؤ**

في ايسومرية التميؤ فإن جزيئات الماء يمكن ان تتبادل مواقعها بين المعقد وباقي اجزاء المركب. فمثلا يوجد للمعقد $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ثلاث ايسومرات معروفة هي:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	بنفسجي	كلوريد سداسي اكوا كروم (٣)
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	اخضر مزرق	كلوريد كلورو خماسي اكوا كروم (٣) احادي الماء
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	اخضر	كلوريد ثنائي كلورو رباعي اكوا كروم (٣) ثنائي الماء

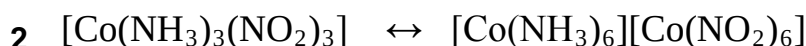
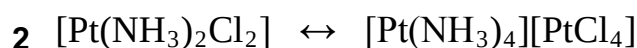
د - ايسومرية الترابط

بعض الليكاندات مثل NO_2^- و SCN^- يمكن ان ترتبط مع الفلز بأكثر من طريقة . فمثلا NO_2^- يمكن ان يرتبط من خلال ذرة النيتروجين ويسمى في هذه الحالة nitro ، كذلك يمكن ان يرتبط من خلال ذرة الاوكسجين ويسمى nitrito . ذلك لان كلا ذرتي النيتروجين والاكسجين تحتوي على الكترونات غير مشاركة . كذلك الحال بالنسبة للايون SCN^- الذي يمكن ان يرتبط من خلال ذرة الكبريت او ذرة الكربون .



هـ - ايسومرية البلمرة

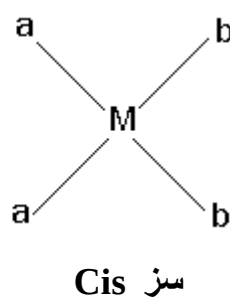
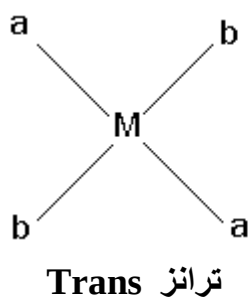
ان ايسومرية البلمرة ليست ايسومرية حقيقية ، فهي توجد في معقدات لها الصيغة الاولى نفسها لكنها تختلف في اوزانها الجزيئية . وتمثل الاختلافات بين الايسومرات اختلافا في ترتيب الليكاندات .



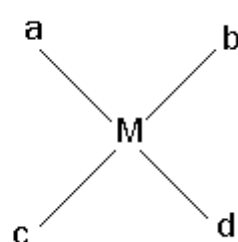
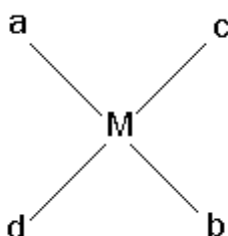
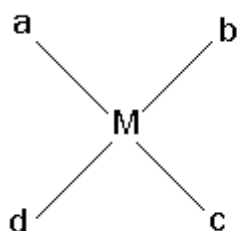
٢ - الايسومرية الفراغية

أ - الايسومرية الهندسية

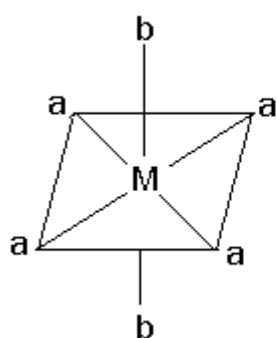
ان الايسومرات الهندسية لها التركيب العام نفسه ولكنها تختلف في طريقة ترتيب الليكاندات . فللتناسق الرباعي السطوح فإن الاصناف Ma_4 ، Ma_2b_2 ، Mabcd تتواجد بهيئة هندسية واحدة فقط ، اما في تناسق المربع المستوي فإن الاصناف Ma_2b_2 يمكن ان تتواجد على هيئة سز Cis و ترانز Trans ، كما في معقدات مثل $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.



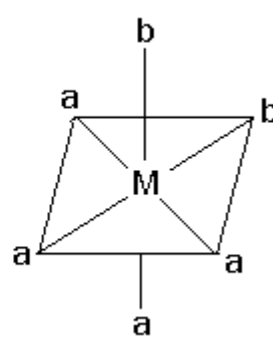
كذلك فإن الصنف Ma_2bcd للمربع المستوي يوجد بثلاث هيئات ، كما في المعقد $[Pt(NH_3)(NH_2OH)(NO_2)(py)]NO_2$.



اما للتناسق ثماني السطوح فإنه يوجد هنالك اح تملات متعددة لوجود الايسومرات . فالاصناف Ma_6 او Ma_5b يملكن ان تتواجد على هيئة واحدة فقط، اما معقدات Ma_4b_2 فيمكن ان تتواجد على هيئة سز وترانز، وتحصل مثل هذه الايسومرية في معقدات مثل $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$.

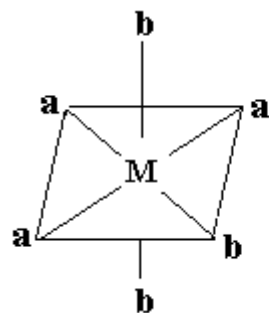


ترانز Trans

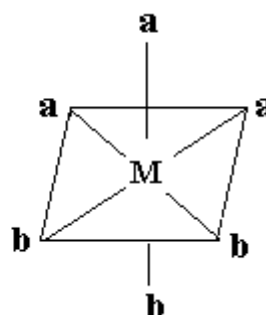


سز Cis

اما في معقدات Ma_3b_3 فإن الليكاندات الثلاثة المتشابهة اما ان تتواجد عند اركان وجه واحد من ثماني السطوح ويسمى المعقد في هذه الحالة وجهي Facial Isomer، او ان الليكاندات الثلاثة المتشابهة تحتل مواقع بحيث يكون اثنان منها متعاكسان (بشكل ترانز لبعضهما)، ويسمى المعقد زوالي Meridional Isomer. من الامثلة على هذا النوع من الايسومرية، المعقدات $[Pt(NH_3)_3I_3]^+$ و $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$.



زوالي Meridional



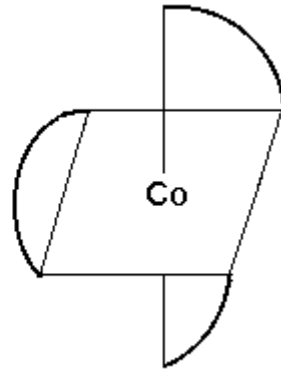
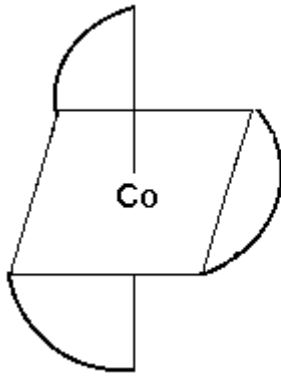
وجهي Facial

ب- الايسومرية الضوئية

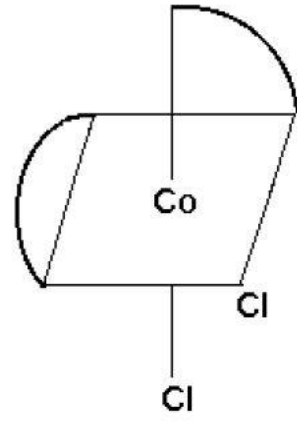
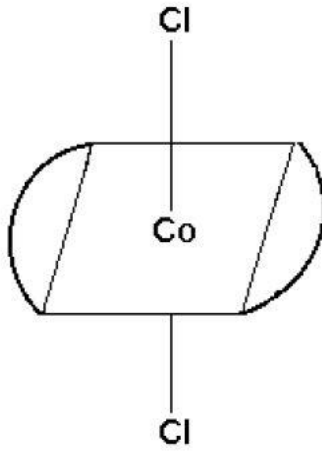
ان الضوء الاعتيادي يتذبذب في كل الاتجاهات عموديا على اتجاه سيره ، ولكن عند امرار هذا الضوء خلال موشر فإن الضوء الخارج يتذبذب باتجاه واحد . هذا الضوء المتذبذب باتجاه واحد يسمى الضوء المستقطب، الذي عند مروره في محلول او مادة نشطة ضوئيا فإن مستوى الاستقطاب (المستوى الذي يتذبذب فيه الضوء) يتغير بمقدار يعتمد على الطول الموجي للضوء، تركيز المادة الفعالة ضوئيا لكل وحدة طول للممر الضوئي، درجة الحرارة، المحلول، واخيرا طبيعة المادة الفعالة ضوئيا . فإذا كانت تلك العوامل ثابتة فإن التدوير او التدويرات المتأثرة بالندين الضوئيين تكون متساوية.

الايسومرات الضوئية جزيئات تشكل صورا مرآتية لبعضها البعض بحيث لا يمكن ان تتطابق فوقيا. ولانها لا تتطابق فوقيا فهي ليست متطابقة او متماثلة على الرغم من تماثلها في كل شيء حتى المسافات الداخلية والزوايا. كذلك فإن الايسومرات الضوئية تتفاعل بصورة متماثلة مالم تكن المواد المفاعلة هي ايضا احد ايسومري زوج ضوئي . والجزيئات التي توصف بكونها ايسومرات ضوئية تدعى اندادا بصرية Enantiomers، وكل منهما يدير مستوى استقطاب الضوء المستقطب ولكن في اتجاهين متعاكسين . الند البصري الذي يدير مستوى استقطاب الضوء الى اليمين يشار اليه بعلامة (+)، او الحرف دلتا Δ او كلمة dextro، والند الذي يدير المستوى الى اليسار يشار اليه بعلامة (-)، او الحرف لمدا Λ او كلمة laevo.

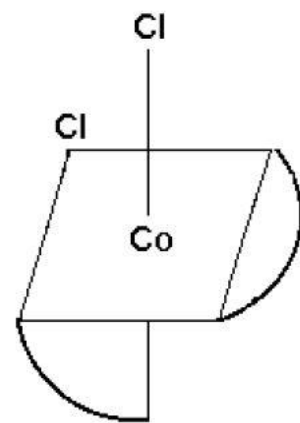
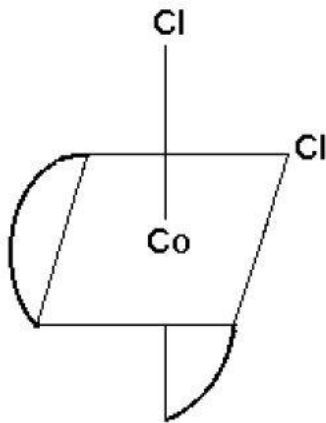
من الامثلة البسيطة على الايسومرية الضوئية في معقدات العناصر الانتقالية الايون $[Co(en)_3]^{3+}$ الذي له الفدان البصريان الموضحان في الشكل ١٣-١١.



المعقد $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ يمكن ان يوجد بشكل Cis و Trans كما في الشكل ١٣-١٣. نلاحظ ان الشكل Trans له مركز تناظر وعدة مستويات تناظر لذلك فهو ليس نشط ضوئيا. اما الشكل Cis فيكون نشطا ضوئيا ويتواجد في صورة (+) d و (-) l، كما هو واضح في الشكل ١٣-١٤.



شكل ١٣-١٣ ايسومرات Cis و Trans للأيون $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$



شكل ١٣-١٤ الندان البصريان d و l لأيون Cis $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$

يوجد كثير من المعقدات الحاوية على ليكاندات ثنائية السن في معقدات ثمانية السطوح التي تبدي فعالية ضوئية مثل $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ ، $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$ و $[\text{Pt}(\text{S}_5)_3]^{2-}$. ويمكن ان توجد الايسومرية الضوئية ايضا

جامعة المثنى

كلية التربية الأساسية

قسم العلوم

المادة: الكيمياء التناسقية

الفصل الدراسي: الأول

المرحلة: الثالثة / كيمياء

نوع الدراسة: صباحي/مساءلي

تدريسي المادة: أ.م.د حسن بن جمهور جاسم

الواجب اليومي والاسبوعي للتجربة الأولى

اولا: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

ما هي الازومرات الهندسية ؟ وما هي انواعها؟

ثانيا: الواجب الاسبوعي

ما هي الازومرات الضوئية ؟

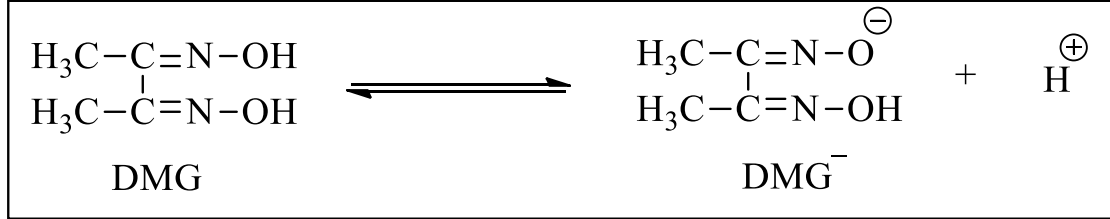
التجربة الأولى / تحضير معقد الكوبلت او النيكل مع ليكاند ثنائي السن

تحضير المعقد المتعادل Ni(DMG)_2

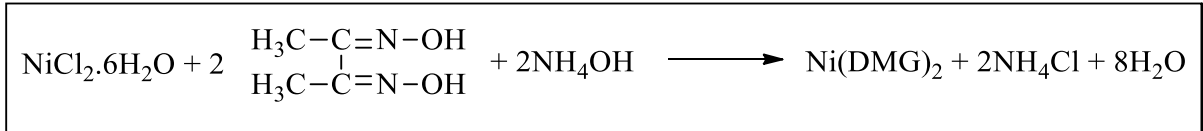
Bis – dimethylglyoximatonickel(II)

بس – ثنائي مثيل كلايوكسيميتو نيكل (II)

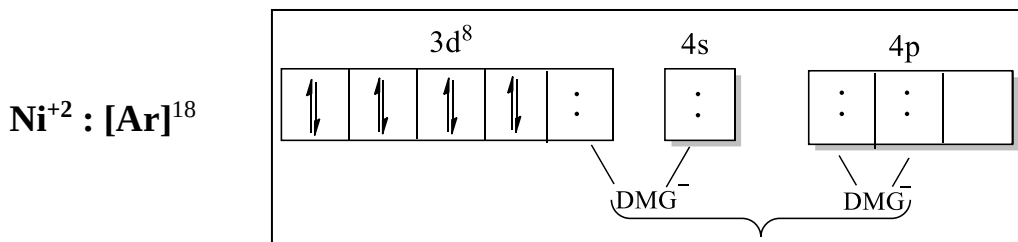
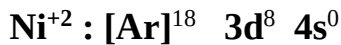
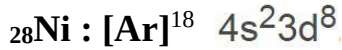
يعد الكاشف داي مثيل كلايوكسيم من المرسبات العضوية وهو حامض ضعيف ويكتب بالصيغة المختصرة DMG وهو قليل الذوبان بالماء ويعطي ايونا واحدا من الهيدروجين عند تأينه.



يستخدم المحلول الكحولي لهذا الكاشف لترسيب النيكل كيميا، والنيكل يترسب عند اتحاده مع جزئيتين من الداي مثيل كلايوكسيم محررا ايونين من الهيدروجين، حيث يتعادلان مع زيادة من هيدروكسيد الامونيوم.



والمعقد المتكون راسب احمر قليل الذوبان جدا في الماء ولكنه يذوب في الحوامض المعدنية المخففة.



dsp^2
داخلي
دايا مغناطيسي
مربع مستوي

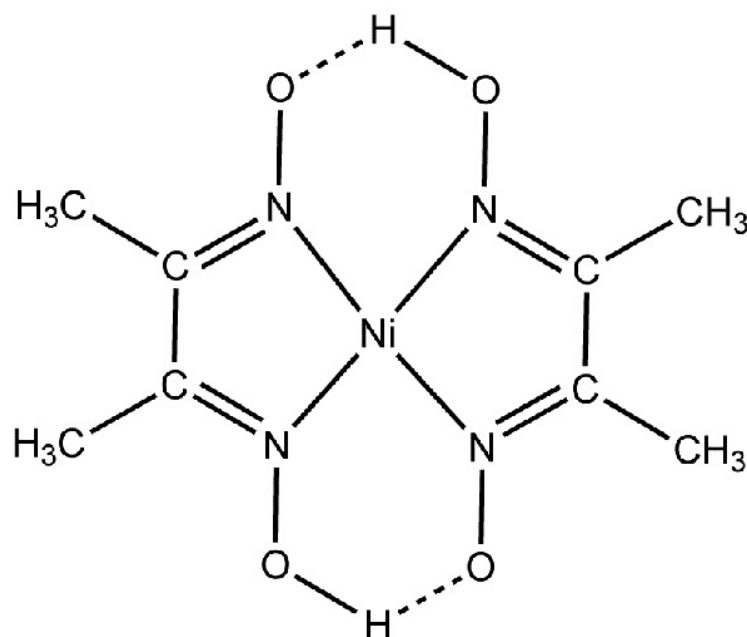
التهجين:
اوربیتال d:
الصفة المغناطيسية:
الشكل الهندسي:

المواد الكيميائية المستخدمة:

- 1- كلوريد النيكل المائي $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 2- المحلول الكحولي لداي مثيل كلايوكسيم 1% DMG
- 3- الامونيا المركزة NH_3

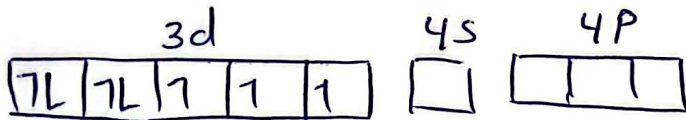
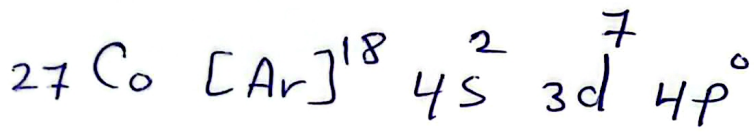
طريقة العمل:

- 1- اذب 0.3 غم من كلوريد النيكل في 10 مل من الماء المقطر ثم اضع اليه 1 مل من الامونيا المركزة.
- 2- اضع تدريجيا 2 مل من محلول 1% من داي مثيل كلايوكسيم الى المحلول السابق الى ان تظهر البلورات الحمراء, تأكد من تمام الترسيب بإضافة عدة قطرات اخرى من DMG
- 3- اترك الراسب ليستقر لمدة نصف ساعة.
- 4- رشح ثم جفف ثم زن الراسب.

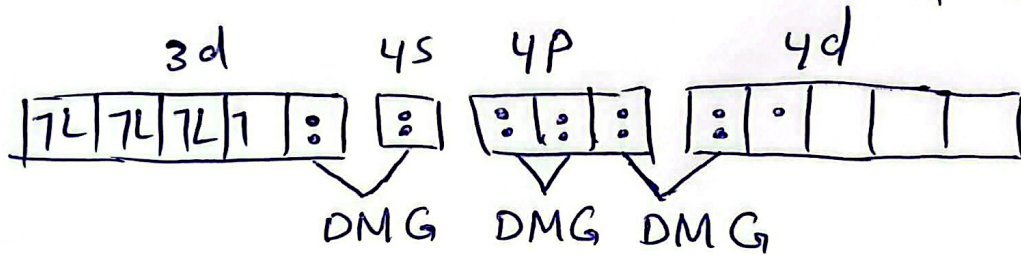
Ni(DMG)₂

(3)

يرتبط ليكاند DMG ايضاً مع Co^{+2} ليكون المعقد
 $[\text{Co}(\text{DMG})_3]^+$



ليكاند DMG ليكاند قوي يعمل على ازدياد الكثرية
 الغلاف d



التجهين d^2sp^3 ، ثنائي السطوح ، بارامغناطيسية

س / ما لون المعقد الناتج من تفاعل ليكاند
 DMG مع Co^{+2} و Ni^{+2}

س / اي المعقدين $[\text{Co}(\text{DMG})_3]^+$ و $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]^+$
 اكثر استقراراً حسب قاعدة العدد الذري
 الفعال (EAN) ؟

جامعة المثنى

كلية التربية الأساسية

قسم العلوم

المادة: الكيمياء التناسقية

الفصل الدراسي: الأول

المرحلة: الثالثة / كيمياء

نوع الدراسة: صباحي/مساءلي

تدريسي المادة: أ.م.د. حسنين جمهور جاسم

الواجب اليومي والاسبوعي للتجربة الثانية

اولا: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

س / ما لون المعقد الناتج من تفاعل ليكاث
DMG مع Co^{+2} و Ni^{+2}

ثانيا: الواجب الاسبوعي

س / اي المعقدين $[Co(DMG)_3]^-$ و $[Ni(DMG)_2]$
اكثر استقراراً حسب قاعدة العدد الذري
الفعال (EAN) ؟

تُحفَظ معقد الكوبلت مع ليكاند سداسي السن
الكوبلت احد فلزات السلسلة الانتقالية الاولى
، يملك الحالات التأكسدية $(+1, +2, +3, +4, +5)$ وتزداد استقرارية الايون مع نقصان
العدد التأكسدي.

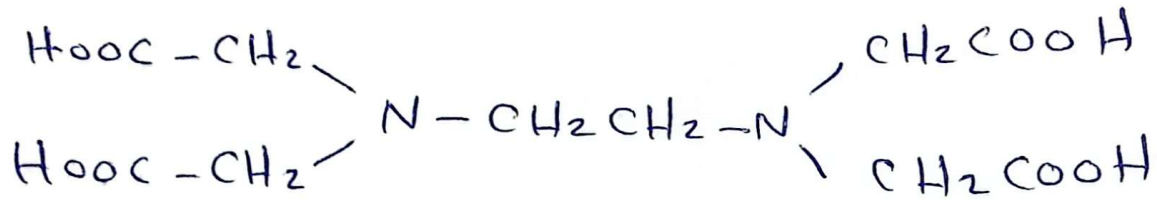
الكوبلت (II) (Co^{+2}) له اهمية بايولوجية حيث
يكون معقدات مع ليكاندات π -bonding كما
في فيتامين B12.

ايون الكوبلت الثنائي Co^{+2} مثل كلوريد الكوبلت
يذوب في الماء ويكون ايون $[Co(H_2O)_6]^{+2}$ له
لون وردي-احمر وهو ثنائي السهلوع.

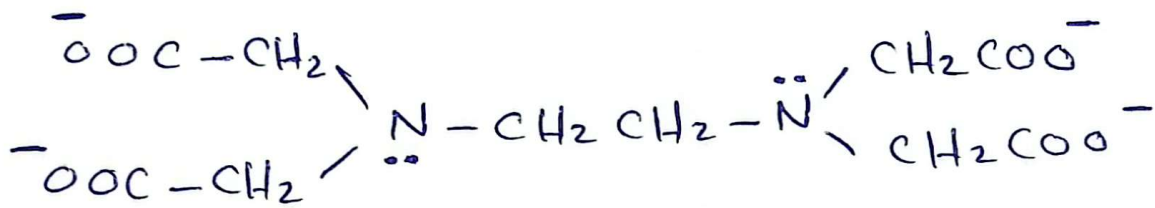
يتحول ايون Co^{+2} في المحلول بسهولة الى Co^{+3}
بوجود ليكاندات قوية مثل NH_3 ، CN^- حيث
تتبط هذه الليكاندات عن طريق النيتروجين
، ويسهل اكسدة الكوبلت بوجود اوكسجين الهواء
او H_2O_2 ليتحول الى Co^{+3} الاكثر استقراراً
بوجود الليكاندات القوية.

ليكاند (EDTA) هو ليكاند سداسي وهو عامل
ايكيلين ثنائي امين رباعي الهستيك ، وهو مادة

حلبة بيضاء قليلة الذوبان في الماء، يتركب التركيب الآتي:



إضافة هيدروكسيد الصوديوم NaOH إلى EDTA يجعله ذائب في الماء



ليكان سداسي

استخدامات EDTA الصناعية

- ١- يضاف إلى بعض الأطعمة كمادة حافظة أو مثبتة
- ٢- في صناعة النسيج يمنع EDTA شوائب أيونات المعادن من تغيير اللون المنتج المصبوغة.
- ٣- في صناعة الورق يعمل على ~~تفتت~~ منع أيونات المعادن مثل Mn^{+2} من قدرتها على تحفيز عدم تناقص H_2O_2 المستخدم في التبييض التالي من الكلور.
- ٤- في صناعة الصابون والمنظفات من أجل تقليل عسرة المياه وذلك لقدرته EDTA على أمسال أيونات Ca^{+2} و Mg^{+2} .

٥- يُستخدم في صناعة الاسمنت لتحديد الجير الحر والمغنيسيوم الحر في الاسمنت والكلنكر.

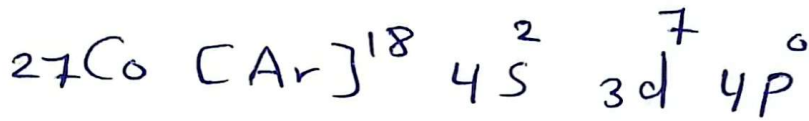
٦- في الطب يُستخدم املاح EDTA لحلاج التسهم بالزئبق والرصاص

٧- يُستخدم EDTA كمادة مانعة للتخثر في عينات الدم.

٨- في طب الاسنان تستخدم معاليل EDTA لاثالة الحطام غير العضوي وتليين قنوات الجذر اثناء حشوة الاسنان

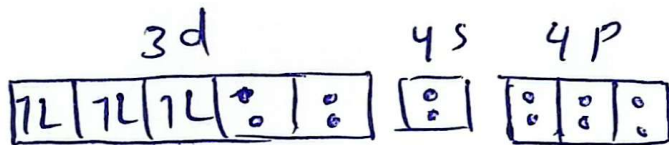
المعقد المحضر $Na [Co(EDTA)]^{-1}$

حيث يعمل ليكازد EDTA على اكسدة Co^{+2} الى Co^{+3}



٤٤ EDTA ليكازد قوي

يعمل على ضغط الالكترونات



EDTA⁺⁴

التجهين : d^2sp^3 / الشكل الهندسي : ثنائي المسطوح
الصفات : دايا مفنا هيسية .

جامعة المثنى

كلية التربية الأساسية

قسم العلوم

المادة: الكيمياء التناسقية

الفصل الدراسي: الأول

المرحلة: الثالثة / كيمياء

نوع الدراسة: صباحي/مساءلي

تدريسي المادة: أ.م.د. حسنين جمهور جاسم

الواجب اليومي والاسبوعي للتجربة الثالثة

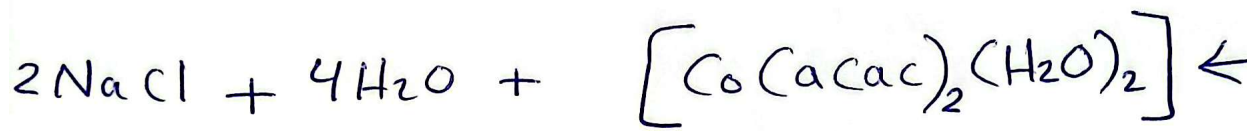
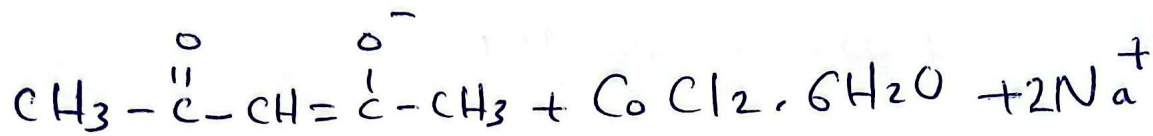
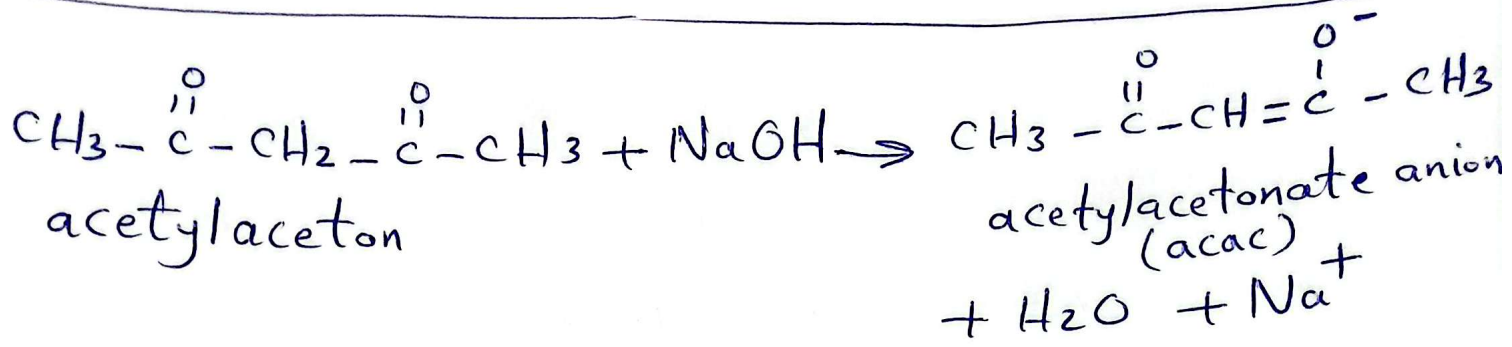
اولا: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

اكتب التركيب الكيميائي لليكاند EDTA .

ثانيا: الواجب الاسبوعي

ما هي الاستخدامات الصناعية لليكاند EDTA؟

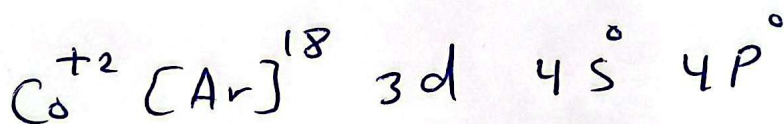
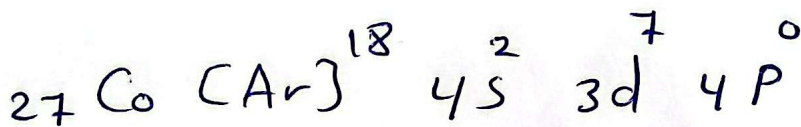
تخصير معقد الكوبالت مع الاستينوئيتو



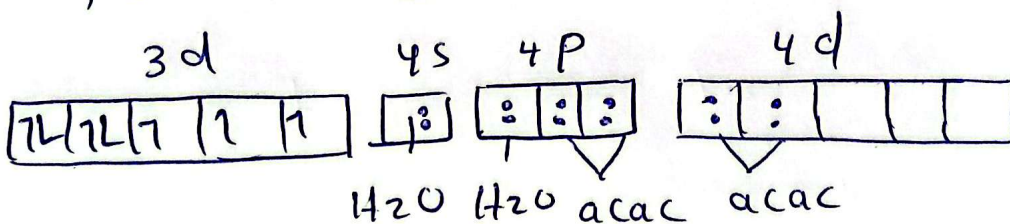
بس استينوئيتو ثنائي

اكو كوبالت (II)

(معقد متعادل)



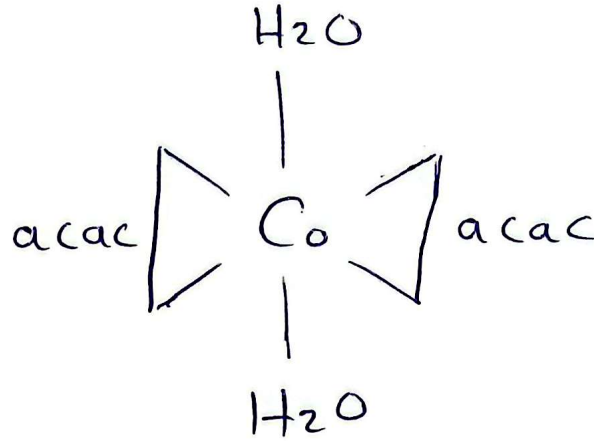
ليكاند (acac) والماء ليكاندات ضعيفة لا تزوج الإلكترونات



التنجين : sp^3d^2

الشكل الهندسي : ثنائي السطوح

الصفات : بارامغناطيسية .



طريقة العمل

- ١- اضعف (٠.٢ g) من acac ببطل مع التحريك المستمر الى محلول NaOH مع التسخين لدرجة 45°C
- ٢- نضيف المحلول المتكون الى محلول كلوريد الكوبالت الناتج من اذابة (٠.١ g) من $CaCl_2$ في (١٥ ml) من الماء .
- ٣- يتكون المعقد ذو اللون البرتقالي - الاحمر بعد ملئ وعاء تسخينه ببطل .

س / ما فائدة اضافة هيدروكسيد الصوديوم الى محلول الاستيل اسيتون ؟ مع ذكر المعادلة .

جامعة المثنى

كلية التربية الأساسية

قسم العلوم

المادة: الكيمياء التناسقية

الفصل الدراسي: الأول

المرحلة: الثالثة / كيمياء

نوع الدراسة: صباحي/مساءلي

تدريسي المادة: أ.م.د. حسنين جمهور جاسم

الواجب اليومي والاسبوعي للتجربة الرابعة

اولا: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

اكتب التركيب الكيميائي لليكاند acac .

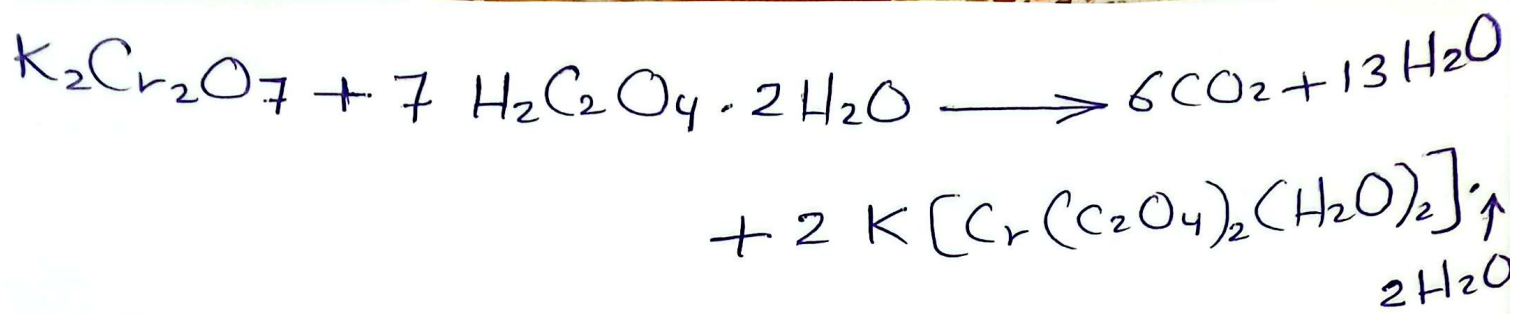
ثانيا: الواجب الاسبوعي

اكتب معادلة تحضير المعقد التناسقي للكوبلت مع لليكاند acac .

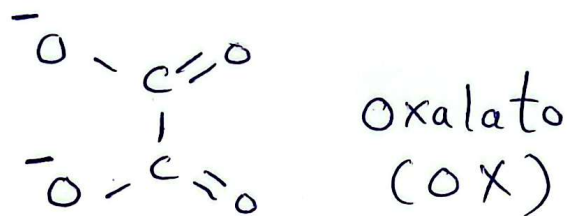
التجربة الخامسة / تحضير اليزومر سز
يس او كزالاتو ثنائي اكو كرومات (III) البوتاسيوم لمائي
$$K [Cr (C_2O_4)_2 (H_2O)_2] \cdot 2H_2O$$

الكروم فلز صلب ابيض وهش وپراق وشديد
المقاومة للتآكل ، ولهذا السبب يستعمل كطبقة رقيقة
مقاومة فوق الفولاذ . كما يتم ايضا ترسيب طبقات
رقيقة من الكروم على الاشياء المصنوعة من
النحاس الاصفر والبرونز بواسطة الطلاء الكهربائي
لا تمراض التزيين والزخرفة والتجديد كيميائيا .
الكروم غير فعال في درجات الحرارة الاعتيادية
ولكن عند التسخين يتحد مع الهالوجينات
والكبريت والكاربون والنيستروجين وهو قابل
للذوبان في حامض HCl المخفف وحامض
HNO₃ المضعف .

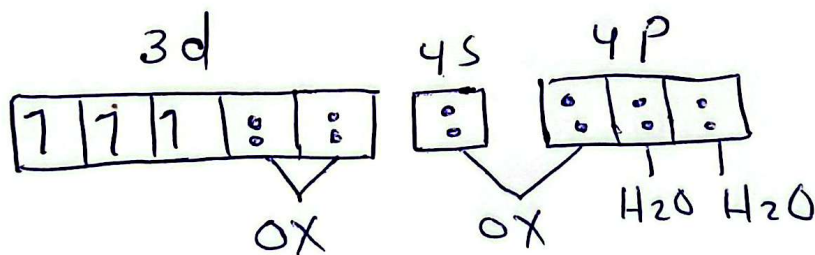
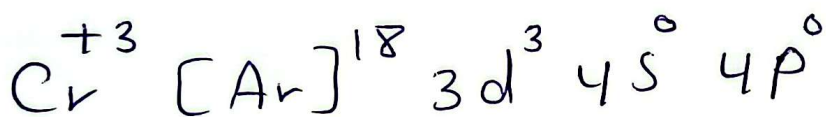
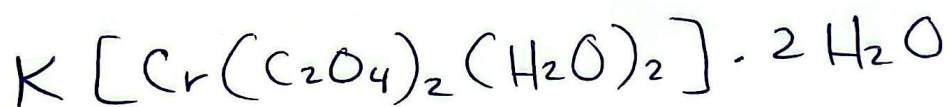
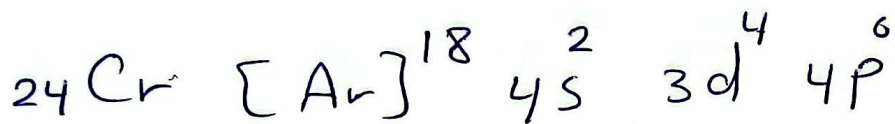
للكروم حالات تأكسدية متعددة الا ان 3+ و 6+
هي الحالات التأكسدية الاكثر استقرارا .
تتميز حالة التأكسد 2+ باللون الازرق في
المحاليل المائية وتتأكسد بسهولة الى 3+ ليتغير
لون المحلول الى البتفنجي $[Cr(H_2O)_6]^{+3}$.



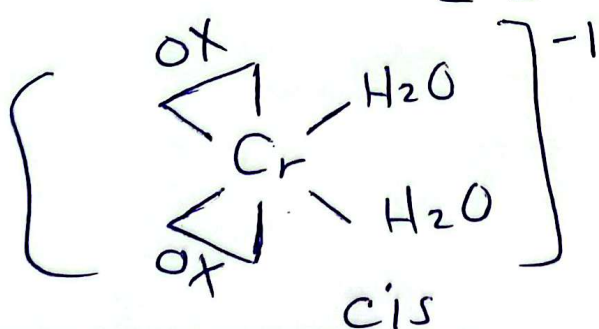
ملحظة / $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ليكاند ثنائي السن (او كزالاتو) ليكاند ضعيف.



حسب نظرية VBT



التنجين: d^2sp^3 / الشكل: ثنائي السطوح
الصفات: بارامغناطيسية.



(2)

طريقة العمل

- ١- اخلط بجذر (0.39) من ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ مع (19) من حامض الاوكتراليك بعد سحق كل من المادتين على حدة ، ثم تسحق بعد خلطهما مرة اخرى .
- ٢- ضع ٣ قطرات من الماء في جفنة خزفية جافة ثم اضع الخليط السابق الى هذه الجفنة على شكل كومة ثم غطي الجفنة بغطاء سادة .
- ٣- ضع الجفنة على مسخن حراري (ثار هادئة) ليبدأ تفاعل شديد ويصبح الخليط على شكل سائل كثيف ، يسخن الى قرب الجفاف .
- ٤- اضع (3 ml) من كحول الايثانول الى الجفنة وهي حارة ، ثم اخلط المزيج بواسطة محرك زجاجي .
- ٥- رشح واجمع الراسب ثم جففه في الهواء .

المناقشة

١- ما سبب تغطية الجفنة الخزفية بغطاء سادة ؟

٢- ما سبب اضافة كحول الايثانول ؟

جامعة المثنى

كلية التربية الأساسية

قسم العلوم

المادة: الكيمياء التناسقية

الفصل الدراسي: الأول

المرحلة: الثالثة / كيمياء

نوع الدراسة: صباحي/مساءلي

تدريسي المادة: أ.م.د. حسنين جمهور جاسم

الواجب اليومي والاسبوعي للتجربة الخامسة

اولا: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

كيف يمكن تحضير الايزومر سز ثنائي ماء ثنائي او كزالاتو كرومات (3) البوتاسيوم المائي؟ وضح ذلك.

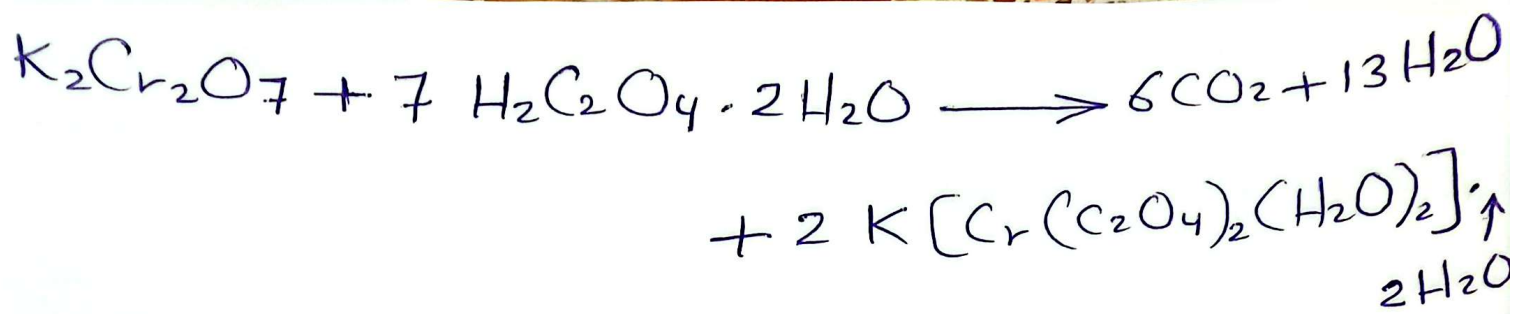
ثانيا: الواجب الاسبوعي

فسر المعقد سز ثنائي ماء ثنائي او كزالاتو كرومات (3) البوتاسيوم المائي حسب نظرية VBT .

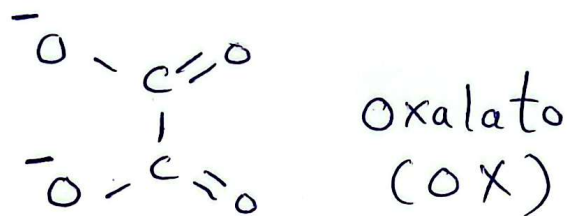
التجربة الخامسة / تحضير اليزومر سز
يس او كزالاتو ثنائي اكو كرومات (III) البوتاسيوم لمائي
$$K [Cr (C_2O_4)_2 (H_2O)_2] \cdot 2H_2O$$

الكروم فلز صلب ابيض وهش وپراق وشديد
المقاومة للتآكل ، ولهذا السبب يستعمل كطبقة رقيقة
مقاومة خوق الفولاذ . كما يتم ايضا ترسيب طبقات
رقيقة من الكروم على الاشياء المصنوعة من
النحاس الاصفر والبرونز بواسطة الطلاء الكهربائي
لاغراض التزيين والزخرفة والتجديد كيميائياً .
الكروم غير فعال في درجات الحرارة الاعتيادية
ولكن عند التسخين يتحد مع الهالوجينات
والكبريت والكاربون والنيستروجين وهو قابل
للذوبان في حامض HCl المخفف وحامض
HNO₃ المضعف .

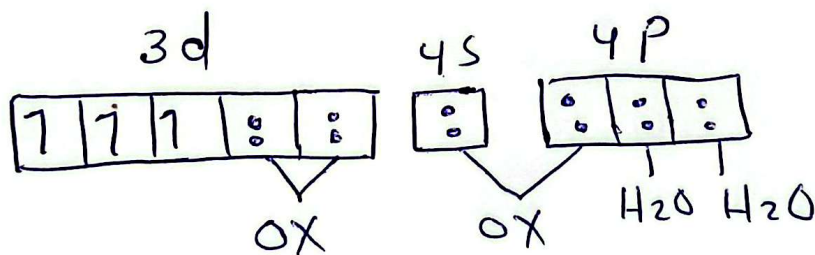
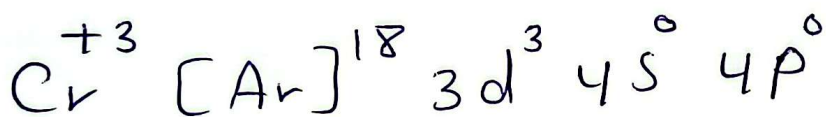
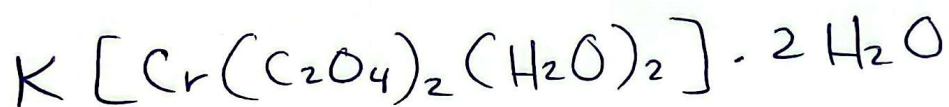
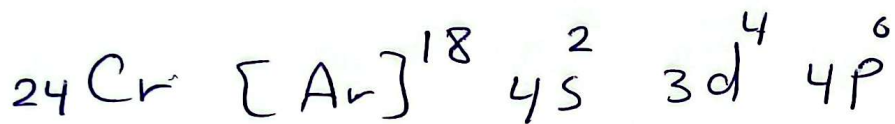
للكروم حالات تأكسدية متعددة الا ان 3+ و 6+
هي الحالات التأكسدية الاكثر استقراراً .
تتميز حالة التأكسد 2+ باللون الازرق في
المحاليل المائية وتتأكسد بسهولة الى 3+ ليتغير
لون المحلول الى البتفنجي $[Cr(H_2O)_6]^{+3}$.



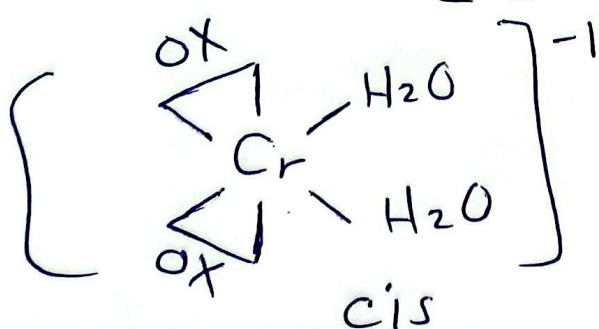
ملحظة / $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ليكاند ثنائي السن (او كزالاتو) ليكاند ضعيف.



حسب نظرية VBT



التنجين: d^2sp^3 / الشكل: ثنائي السطوح
الصفات: بارامغناطيسية.



(2)

طريقة العمل

- ١- اخلط بجذر (0.39) من ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ مع (19) من حامض الاوكتراليك بعد سحق كل من المادتين على حدة ، ثم تسحق بعد خلطهما مرة اخرى .
- ٢- ضع ٣ قطرات من الماء في جفنة خزفية جافة ثم اضع الخليط السابق الى هذه الجفنة على شكل كومة ثم غطي الجفنة بغطاء سادة .
- ٣- ضع الجفنة على مسخن حراري (ثار هادئة) ليبدأ تفاعل شديد ويصبح الخليط على شكل سائل كثيف ، يسخن الى قرب الجفاف .
- ٤- اضع (3 ml) من كحول الايثانول الى الجفنة وهي حارة ، ثم اخلط المزيج بواسطة محرك زجاجي .
- ٥- رشح واجمع الراسب ثم جففه في الهواء .

المناقشة

١- ما سبب تغطية الجفنة الخزفية بغطاء سادة ؟

٢- ما سبب اضافة كحول الايثانول ؟

جامعة المثنى

كلية التربية الأساسية

قسم العلوم

المادة: الكيمياء التناسقية

الفصل الدراسي: الأول

المرحلة: الثالثة / كيمياء

نوع الدراسة: صباحي/مساءلي

تدريسي المادة: أ.م.د حسن بن جمهور جاسم

الواجب اليومي والاسبوعي للتجربة السادسة

اولا: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

كيف يمكن تحضير الايزومر ترانس ثنائي ماء ثنائي او كزالاتو كرومات (3) البوتاسيوم المائي؟ وضح ذلك.

ثانيا: الواجب الاسبوعي

فسر المعقد ترانس ثنائي ماء ثنائي او كزالاتو كرومات (3) البوتاسيوم المائي حسب نظرية VBT .

Isomerism in Transition Metal Complexes

ان المركبات التي لها الصيغة الكيميائية نفسها ولكنها تختلف في التوزيع التركيبي تسمى ايسومرات. ومن اهم اسباب كون الكيمياء التناسقية معقدة ، هو وجود طرق كثيرة تنشأ بها الايسومرات . تقسم الايسومرية في المعقدات التناسقية الى:

هـ- ايسومرية البلمرة Polymerisation Isomerism

١- الايسومرية التركيبية Structural Isomerism

وتقسم الى :

٢- الايسومرية الفراغية Stereo Isomerism

أ - ايسومرية التأين Ionisation Isomerism

وتقسم الى :

ب - ايسومرية التناسق Coordination Isomerism

أ - ايسومرية الهندسية Geometrical Isomerism

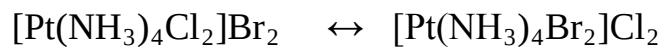
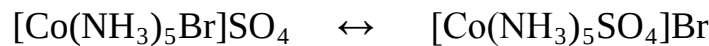
ج - ايسومرية التميؤ Hydrate Isomerism

ب - ايسومرية الضوئية Optical Isomerism

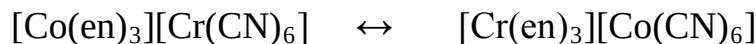
د - ايسومرية الترابط Linkage Isomerism

أ - ايسومرية التأين

ايسومرات التأين عبارة عن معقدات لها التركيب نفسه لكنها تختلف في انها تعطي ايونات مختلفة في المحلول. وسبب حدوث ذلك يعود الى قدرة الايونات السالبة على ان تعمل بشكل لي كاندات واشباع المواقع التناسقية، فضلا الى المحافظة على التعادل الكهربائي.

**ب - ايسومرية التناسق**

توجد هذه الايسومرية في المعقدات التي يكون فيها كل من الايون الموجب والسالب على شكل معقد يحتوي على ذرة فلز ترتبط به انواع مختلفة من الليكاندات.

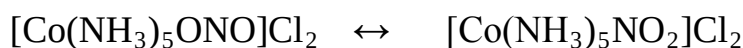
**ج - ايسومرية التميؤ**

في ايسومرية التميؤ فإن جزيئات الماء يمكن ان تتبادل مواقعها بين المعقد وباقي اجزاء المركب. فمثلا يوجد للمعقد $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ثلاث ايسومرات معروفة هي:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	بنفسجي	كلوريد سداسي اكوا كروم (٣)
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	اخضر مزرق	كلوريد كلورو خماسي اكوا كروم (٣) احادي الماء
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	اخضر	كلوريد ثنائي كلورو رباعي اكوا كروم (٣) ثنائي الماء

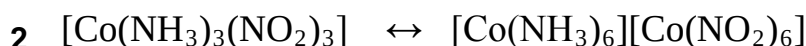
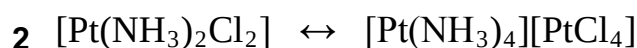
د - ايسومرية الترابط

بعض الليكاندات مثل NO_2^- و SCN^- يمكن ان ترتبط مع الفلز بأكثر من طريقة . فمثلا NO_2^- يمكن ان يرتبط من خلال ذرة النيتروجين ويسمى في هذه الحالة nitro ، كذلك يمكن ان يرتبط من خلال ذرة الاوكسجين ويسمى nitrito . ذلك لان كلا ذرتي النيتروجين والاكسجين تحتوي على الكترونات غير مشاركة . كذلك الحال بالنسبة للايون SCN^- الذي يمكن ان يرتبط من خلال ذرة الكبريت او ذرة الكربون .



هـ - ايسومرية البلمرة

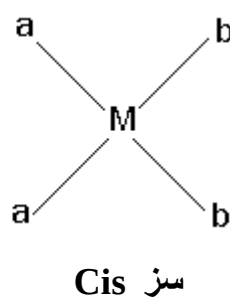
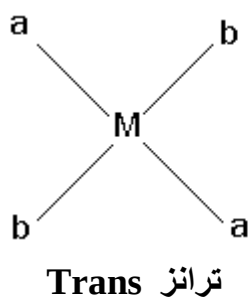
ان ايسومرية البلمرة ليست ايسومرية حقيقية ، فهي توجد في معقدات لها الصيغة الاولى نفسها لكنها تختلف في اوزانها الجزيئية . وتمثل الاختلافات بين الايسومرات اختلافا في ترتيب الليكاندات .



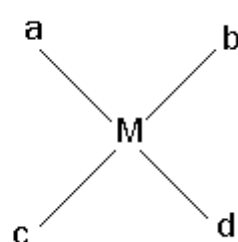
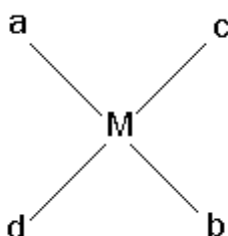
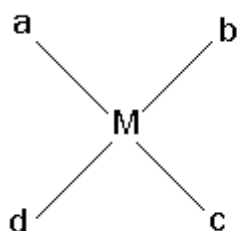
٢ - الايسومرية الفراغية

أ - الايسومرية الهندسية

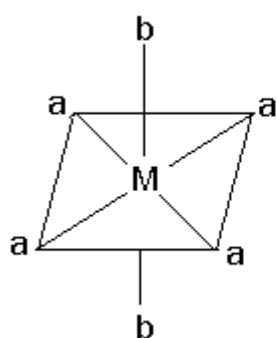
ان الايسومرات الهندسية لها التركيب العام نفسه ولكنها تختلف في طريقة ترتيب الليكاندات . فللتناسق الرباعي السطوح فإن الاصناف Ma_4 ، Ma_2b_2 ، Mabcd تتواجد بهيئة هندسية واحدة فقط ، اما في تناسق المربع المستوي فإن الاصناف Ma_2b_2 يمكن ان تتواجد على هيئة سز Cis و ترانز Trans ، كما في معقدات مثل $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.



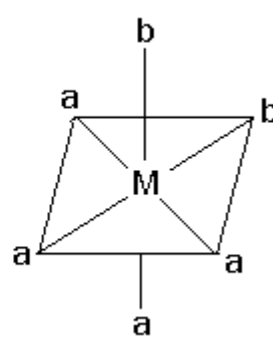
كذلك فإن الصنف Ma_2bcd للمربع المستوي يوجد بثلاث هيئات ، كما في المعقد $[Pt(NH_3)(NH_2OH)(NO_2)(py)]NO_2$.



اما للتناسق ثماني السطوح فإنه يوجد هنالك اح تملات متعددة لوجود الايسومرات . فالاصناف Ma_6 او Ma_5b يملكن ان تتواجد على هيئة واحدة فقط، اما معقدات Ma_4b_2 فيمكن ان تتواجد على هيئة سز وترانز، وتحصل مثل هذه الايسومرية في معقدات مثل $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$.

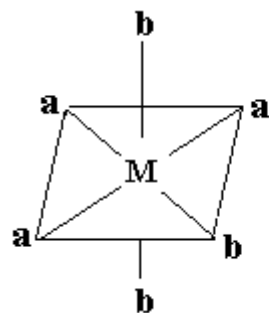


ترانز Trans

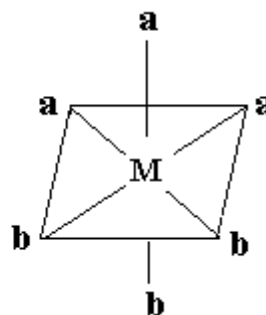


سز Cis

اما في معقدات Ma_3b_3 فإن الليكاندات الثلاثة المتشابهة اما ان تتواجد عند اركان وجه واحد من ثماني السطوح ويسمى المعقد في هذه الحالة وجهي Facial Isomer، او ان الليكاندات الثلاثة المتشابهة تحتل مواقع بحيث يكون اثنان منها متعاكسان (بشكل ترانز لبعضهما)، ويسمى المعقد زوالي Meridional Isomer. من الامثلة على هذا النوع من الايسومرية، المعقدات $[Pt(NH_3)_3I_3]^+$ و $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$.



زوالي Meridional



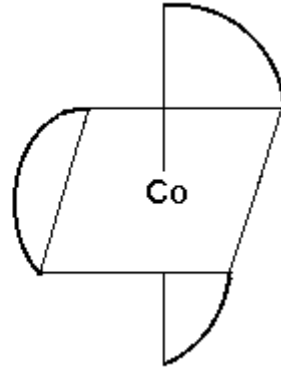
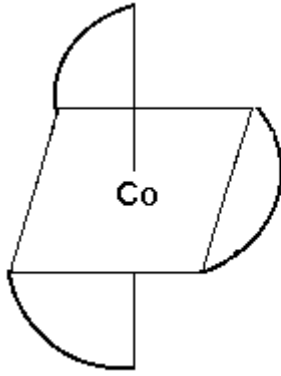
وجهي Facial

ب- الايسومرية الضوئية

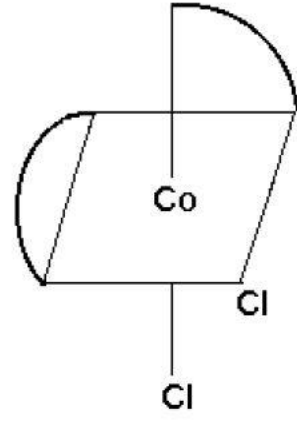
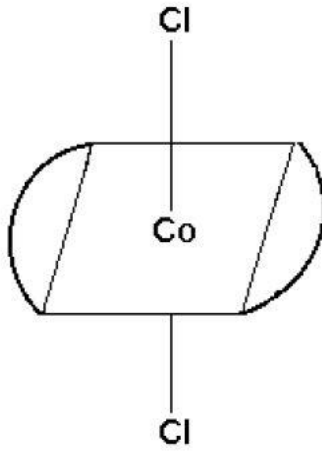
ان الضوء الاعتيادي يتذبذب في كل الاتجاهات عموديا على اتجاه سيره ، ولكن عند امرار هذا الضوء خلال موشر فإن الضوء الخارج يتذبذب باتجاه واحد . هذا الضوء المتذبذب باتجاه واحد يسمى الضوء المستقطب، الذي عند مروره في محلول او مادة نشطة ضوئيا فإن مستوى الاستقطاب (المستوى الذي يتذبذب فيه الضوء) يتغير بمقدار يعتمد على الطول الموجي للضوء، تركيز المادة الفعالة ضوئيا لكل وحدة طول للممر الضوئي، درجة الحرارة، المحلول، واخيرا طبيعة المادة الفعالة ضوئيا . فإذا كانت تلك العوامل ثابتة فإن التدوير او التدويرات المتأثرة بالندين الضوئيين تكون متساوية.

الايسومرات الضوئية جزيئات تشكل صورا مرآتية لبعضها البعض بحيث لا يمكن ان تتطابق فوقيا. ولانها لا تتطابق فوقيا فهي ليست متطابقة او متماثلة على الرغم من تماثلها في كل شيء حتى المسافات الداخلية والزوايا. كذلك فإن الايسومرات الضوئية تتفاعل بصورة متماثلة مالم تكن المواد المفاعلة هي ايضا احد ايسومري زوج ضوئي . والجزيئات التي توصف بكونها ايسومرات ضوئية تدعى اندادا بصرية Enantiomers، وكل منهما يدير مستوى استقطاب الضوء المستقطب ولكن في اتجاهين متعاكسين . الند البصري الذي يدير مستوى استقطاب الضوء الى اليمين يشار اليه بعلامة (+)، او الحرف دلتا Δ او كلمة dextro، والند الذي يدير المستوى الى اليسار يشار اليه بعلامة (-)، او الحرف لمدا Λ او كلمة laevo.

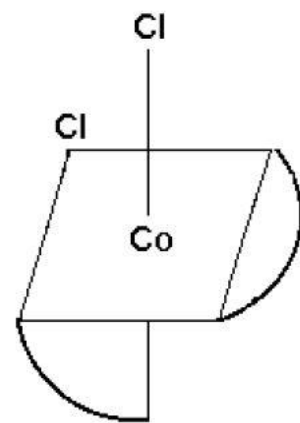
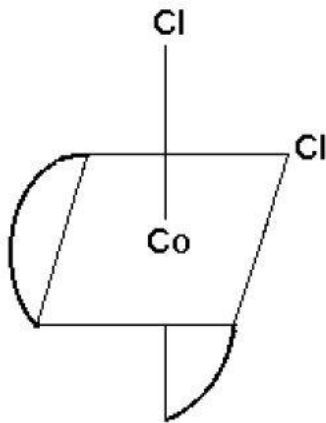
من الامثلة البسيطة على الايسومرية الضوئية في معقدات العناصر الانتقالية الايون $[Co(en)_3]^{3+}$ الذي له الفدان البصريان الموضحان في الشكل ١٣-١١.



المعقد $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ يمكن ان يوجد بشكل Cis و Trans كما في الشكل ١٣-١٣. نلاحظ ان الشكل Trans له مركز تناظر وعدة مستويات تناظر لذلك فهو ليس نشط ضوئيا. اما الشكل Cis فيكون نشطا ضوئيا ويتواجد في صورة (+) d و (-) l، كما هو واضح في الشكل ١٣-١٤.



شكل ١٣-١٣ ايسومرات Cis و Trans للأيون $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$



شكل ١٣-١٤ الندان البصريان d و l لأيون Cis $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$

يوجد كثير من المعقدات الحاوية على ليكاندات ثنائية السن في معقدات ثمانية السطوح التي تبدي فعالية ضوئية مثل $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ ، $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$ و $[\text{Pt}(\text{S}_5)_3]^{2-}$. ويمكن ان توجد الايسومرية الضوئية ايضا

جامعة المثنى

كلية التربية الأساسية

قسم العلوم

المادة: الكيمياء التناسقية

الفصل الدراسي: الأول

المرحلة: الثالثة / كيمياء

نوع الدراسة: صباحي/مساءلي

تدريسي المادة: أ.م.د. حسنين جمهور جاسم

الواجب اليومي والاسبوعي للتجربة السابعة

اولا: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

ما هي الايزومرات الترابطية ؟ اذكر مثال عليها؟

ثانيا: الواجب الاسبوعي

ما هي الايزومرات الضوئية ؟