الكيمياء التناسقية

تقسم الكيمياء اللاعضوية الى:

١- كيمياء العناصر الممثلة
٢- كيمياء العناصر الانتقالية
٣- كيمياء المركبات العضوية الفلزية

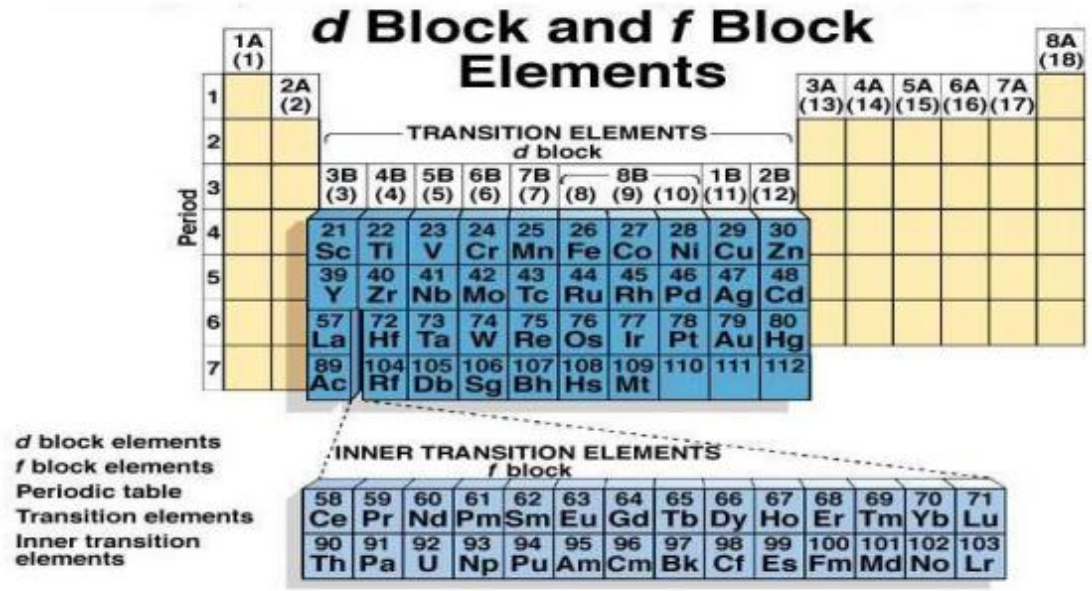
العناصر الانتقالية: هي العناصر التي تكون فيها اوربيتالات d او f مشغولة بالالكترونات ولكن غير ممتلئة سواء في الحالة الذرية او في اي حالة من حالات اكسدتها.

تصنيف العناصر الانتقالية
تقسم الى:

أ/العناصر الانتقالية الرئيسية Main transition elements وتسمى كذالك بـ (d-block) حيث تحتوي العناصر التي فيها الغلاف الثانوي nd غير ممتلئة تماما (ممتلئ جزئيا) ويقسم هذا الصنف الى ثلاث سلاسل من الفلزات الانتقالية تبدأ السلسة الأولى بفلز السكانديوم Sc وتنتهي بالزنك Zn .

وتبدأ السلسلة الثانية بفلز يتريوم Y وتنتهي بالكادميوم Cd.

اما السلسة الثالثة فتبدأ بفلز الهافانيوم Hf وتنتهي بالزئبق Hg كما في الجدول الدوري التالي:



ب/العناصر الانتقالية الداخلية Ineer transition elements

بزيادة العدد الذري يتابع فيها امتلاء تحت المستوى ٤f و ٥f الذي يتسع كل منهما لأربعة عشر إلكتروناً وعلى ذلك تتكون من سلسلتين أفقيتين تتكون كل منهما من أربعة عشر عنصراً وموقعهما مفصول عادة أسفل الجدول الدوري لأنّ خواصها لا تتفق مع خواص العناصر الانتقالية. وهاتان السلسلتان هما سلسلة اللانثانات وسلسلة الاكتينات.

سلسة اللانثانات:- تتكون من ١٤ عنصر أرضي نادر تبدأ من سيريوم إلى لوتيتسيوم في الجدول الدوري، بالأرقام الذرية من ٥٨ إلى ٧١، وبعض العلماء يضيف إليهم عنصر لانثانوم ٥٧ الذي يسبقهم في الجدول الدوري. وترجع تسمية سلسلة اللانثينيدات إلى عنصر اللانثانوم رغم أنه لا يوجد فيها (طبقا لبعض العلماء) وتتكون سلسلة اللانثينيدات من سلسلة عناصر متتالية يكون فيها المدار F ممتلئاً جزئياً أو كلياً بالإلكترونات، بينما تكون المدارات الخارجية فارغة.

سلسة الاكتينات:- بزيادة العدد الذري يتتابع فيها امتلاء تحت المستوى ٥f وهي تقع في الدورة السابعة بعد الأكتينيوم وتبدأ بالثوريوم وتنتهي بعنصر النوبليوم وتسمى الأكتينيدات أيضاً بالعناصر المشعة لأنّ جميعها يتميز بالنشاط الإشعاعي نتيجة لعدم ثبوت أنويتها ولا يوجد في الطبيعة من الأكتينيدات سوى عنصر الثوريوم والبروتواكتينيوم واليورانيوم أما بقية العناصر التي بعد اليورانيوم فهي عناصر مصنعة تم إنتاجها في المفاعلات النووية. و الاكتينات لها خواص تشبه لعناصر سلسة اللانثانات.

الصفات العامة للعناصر الانتقالية

تتميز العناصر الأنتقالية بخواص تميزها عن بقية العناصر منها :-

١. عناصر فلزية.
٢. تكون سبائك (st. steel).
٣. صفات مغناطيسية (بارا،دايا).
٤. درجات انصهارها عالية.
٥. قابلية توصيل كهربائية عالية.
٦. صلده وقوية.
٧. لها حالات تأكسد وتكافؤات متعددة كما في Pb, Sn لكن هي اكثر شيوعا في العناصر الانتقالية.
٨. محاليلها المائية ملونة d- d trans. (المختبر)
٩. جميعها عناصر كهروموجبية electropositive.
١٠. تكون المركبات المعقدة.

الشكل الالكتروني للعناصر الانتقالية

عناصر المجاميع الرئيسية التي تسبق المجموعة الأنتقالية لايوجد لها الكترونات في المدار d ولكن العناصر الأنتقالية تحتوي على المدار d و S ففي السلسلة

الأنتقالية الأولى من Sc الــ Zn يمتلئ المدار d فقط ماعدا النحاس Cu والكروم Cr حيث أن المدار S الخارجي لعناصر المستوى الفرعي d يكون في حالة طاقة أقل من طاقة المستوى الفرعي d للمستوى n-1 ونظراً لأن الذرات تميل لأن تكون أقل حالات الطاقة فيتم ملئ المدار S أولاً ولكن النحاس **($3d^{10}4S^1$)** و الكروم **($3d^5 4S^1$)** قيتم ملئ المدار d اولاً لأنها الحالة الأكثر ثباتاً أي عند وجود خمسة أو عشرة الكترونات في المدار d، والجدول التالي يوضح الترتيب الالكتروني لعناصر السلسلة الانتقالية الاولى.

الترتيب الالكتروني لعناصر السلسلة الانتقالية الاولى

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

- عناصر الـ Zn و Cd و Hg تعتبر عناصر غير انتقالية لان اوربيتال d تام الامتلاء

$$_{30}Zn \quad [Ar]_{18}\ 4S^2 \ \ 3d^{10}$$

$$_{48}Cd \quad [Kr]_{36}\ 5S^2 \ \ 4d^{10}$$

$$_{80}Hg \quad [Xe]_{54}\ 6S^2 \ \ 4f^{14} \ \ 5d^{10}$$

- اما عناصر العملة فتعتبر انتقالية

$$_{29}Cu \ [Ar]_{18}\ 4S^2 \ \ 3d^9 \longrightarrow 4S^1 \ \ 3d^{10}$$

$$_{47}Ag \quad [Kr]_{36}\ 5S^2 \ \ 4d^9 \longrightarrow 5S^1 \ \ 4d^{10}$$

$$_{79}Au \ [Xe]_{54}\ 6S^2 \ \ 4f^{14} \ \ 5d^9 \longrightarrow 6S^1 \ \ 4f^{14} \ \ 5d^{10}$$

- تتدرج خواص عناصر قطاع d ضمن السلسلة الواحدة بسبب زيادة العدد الذري .
- هنالك فرق بين الاصناف الثلاثة للعناصر الانتقالية d واللانثانات والاكتينات؟
- وذلك بسبب الترتيب الالكتروني لها ففي سلاسل قطاع d تكون اوربيتالات d قريبة جدا من السطح الخارجي للذرة او لايون حيث ان الالكترونات الموجودة تتاثر وتؤثر بالمحيط المتواجدة فيه ولهذا فان كثيرا من خواصها والذي يكون فيه d جزئي الامتلاء يكون حساسا بدرجة كبيرة بعدد وترتيب الالكترونات في d.

- اما عناصر اللانثانات فان اوربيتالات 4f تكون مغمورة بعمق في الذرة او الايون لذلك فان الالكترونات في اوربيتالات 4f تكون محجوبة عن المحيط بواسطة الالكترونات التي فوقها او خارجها لذلك فان تاثير الكترونات 4f في المحيط او تأثرها به يكون ضئيل جدا، لذلك فان كيمياء عناصر اللانثانات تكون متقاربة او متشابهة جدا بينما هنالك اختلاف كبير في الخواص الكيميائية لعناصر قطاع d.
- في العناصر الانتقالية الرئيسية d-blok تكون الاوربيتالات قريبة من السطح حسب الترتيب الالكتروني بحيث ان الالكترونات التي تحتلها تتأثر وتؤثر بشده على المحيط الخارجي لذالك تختلف الصفات الفيزيائية والكيميائية بزيادة العدد الذري على عكس اوربيتالات 4f في اللانثانات فتكون معزولة عن التأثيرات الخارجية للذرة بواسطة الكترونات 5S, 5P ، لذلك فأن هذه الالكترونات لاتشترك في كيمياء هذه العناصر، ولاتشترك ايضا في تكوين الاواصر. لذلك فان كيمياء اللانثانات تتشابة (رغم زيادة العدد الذري) من حيث الصفات الفيزيائية والكيميائية ، أما الاكتينات فسلوكها هو بين الأثنين والسبب ان اوربيتال 5f لا يكون محجوبا بصورة كاملة مثل مجموعة 4f كذلك هو ليس مكشوف مثل اوربيتالات مجموعة d.

انصاف الأقطار الذرية الأيونية

في السلسلة الواحدة تتناقص انصاف الاقطار(r) بزيادة العدد الذري بسبب

- ثبات البعد عن النواة
- زيادة شحنة النواة المؤثرة بزيادة الشحنة الموجبة
- وضعف حجب الكترون d حيث تحس الكترونات التكافؤ بقوة شحنة النواة وعادة النقصان في r يكون بسيطا.
- عند الانتقال في الزمرة الواحدة من n الى n اكبر يزداد r الا عند الانتقال من n5 الى n6 بسبب ان الزيادة المتاتية من زيادة n تختزل بواسطة الانكماش اللانثاني Lanthanid contraction يحدث الانكماش بسبب دخول الالكترونات في اوربيتال 4f ذ و القابلية الضعيفة على حجب الالكترونات (تتاثر الكترونات التكافؤ بالشحنة القوية للنواة لذالك تظهر انصاف اقطار السلسلة الثالثة متشابهة للسلسة الثانية في نفس الزمرة).

المركبات التناسقية **Coordination compounds** او المعقدات **Complexes** وهي المركبات الناتجة من اتحاد الذرة المركزية (الفلز) مع عدد من الليكندات بوساطة أواصر تناسقية.

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

قاعدة لويس Lewis base: ذرة او جزيئة تمتلك زوج الكتروني تستطيع ان تشارك به لتكوين الاصرة التناسقية وتعتبر الليكاند قاعدة لويس.

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

الذرة المركزية Metal : تمتاز المركبات التناسقية بوجود ذرة مركزية مستقبلة للمزدوجات الالكترونية، وعادة تكون فلزا يرتبط كيميائيا بالليكند بآصرة تناسقية .تسمى هذه الذرة المركزية بالايون المركزي بحيث تحمل هذة الذرة شحنة موجبة او سالبة او لا تحمل شحنة وتسمى هذة الشحنة بالتكافؤ الاولي. وحينما تظهر الشحنة على الذرة المركزية تسمى حينئذ بالايون المركزي.

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

عدد التناسق **Coordination number** : هو عدد الليكاندات المرتبطة بالذرة المركزية، ويعتمد على طبيعتة الليكاند (عدد المخالب)، حجم الذرة المركزية (الفلز)، طبيعتها، حالة الاكسدة للفلز.

الذرة المانحة **Donating atom** : هي ذرة (في جزيئة الليكاند) المتصلة مباشرة بالفلز.

كرة التناسق **Coordination Sphere**

عادة يحصر الليكاندات والفلز داخل قوسين في الصيغة العامة للمركب التناسقي وهو ما تطلق علية بكرة التناسق.

انواع الليكاندات **Types of ligands**

تقسم الليكاندات:

❖ **من حيث قوتها الى**

- ليكاندات قوية مثل الـ CN, CO, SCN
- ليكاندات ضعيفة مثل الـ H_2O, Cl, F

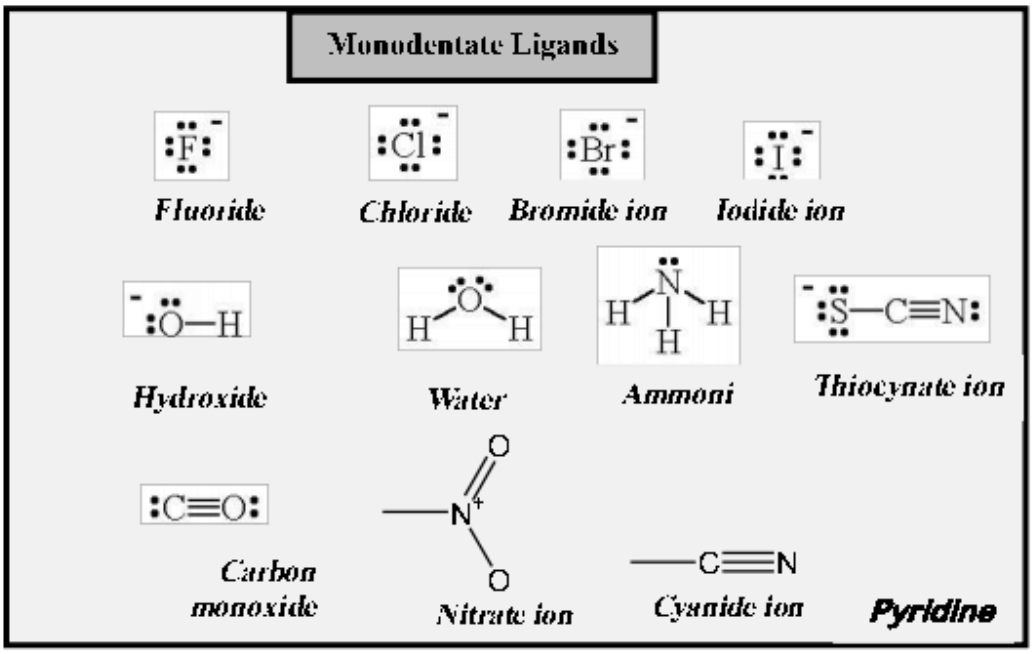
❖ **من حيث الشحنة التي يحملها الليكاند الى**

- ليكاندات سالبة الشحنة متل الـ Br^-, NO_2^-, OH^-
- ليكاندات موجبة الشحنة مثل الـ NO^+

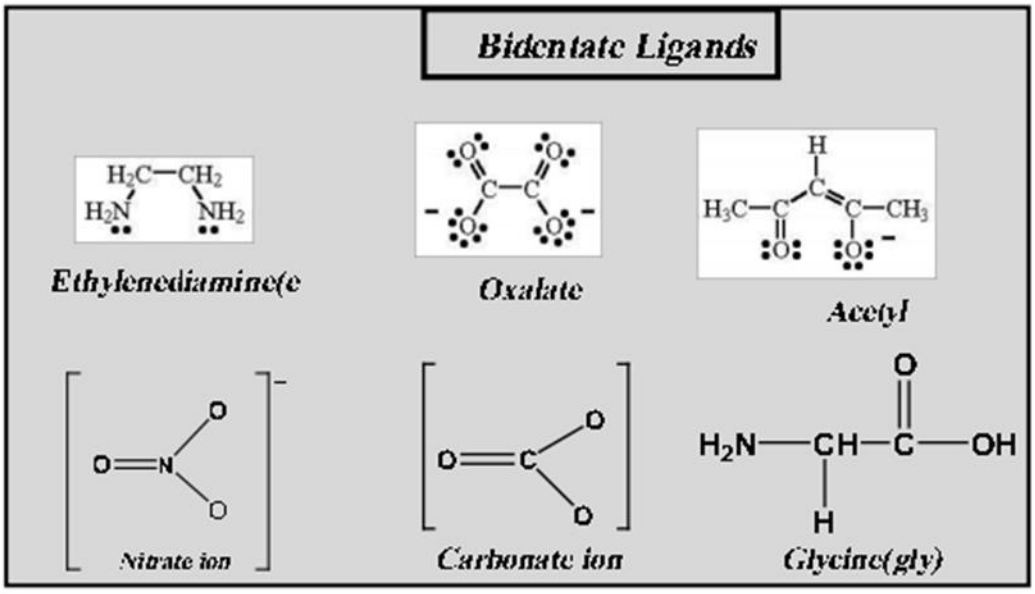
- ليكاندات متعادلة الشحنة مثل الـ NH_3, PPh_3

❖ **من حيث عدد ارتباطات الليكاند (عدد المخالب) بالذرة المركزية الى**

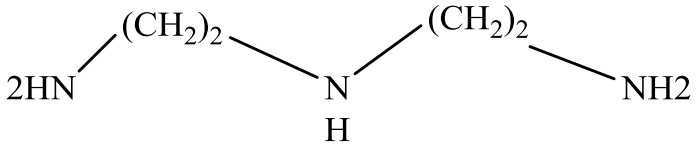
- الليكاندات احادية السن Monodentate Ligands: هي الليكاندات التي تتضمن ذرة واحدة قابلة للارتباط مع الذرة المركزية للفلزكما هو موضح بالامثلة التالية:



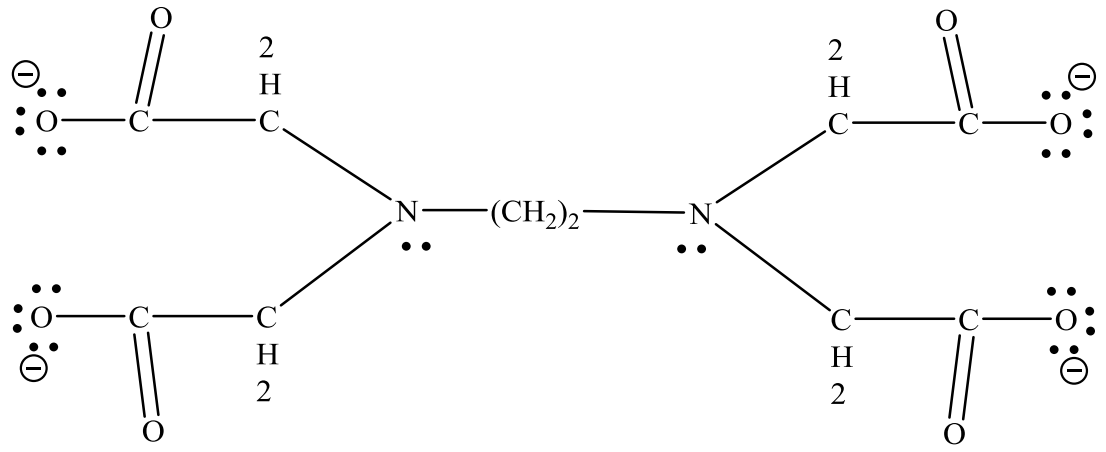
- الليكاندات ثنائية السن Bidentate Ligands: هي الأيونات أو الجزيئات التي لها القدرة على الأرتباط بأيون الفلز عبرأكثر من ذرة مساهمة واحدة أي أذا احتوت الجزيئة أو الأيون على ذرتين قادرتين على الارتباط بأيون الفلز المركزي، كما هومبين بالامثلة التالية:



- الليكاندات متعددة السن Multidentate Ligands : هي المجاميع التي تحتوي على ثلاثة أو أربعة و أحياناً أكثر من ذلك من الذرات القادرةعلى المساهمة في ترابط تناسقي، ومثال على هذا النوع ليكاند diethylenetriamine وهو ليكاند ثلاثي السن.



وليكاند (Ethylediamine tetraacetic acid) ومختصره EDTA وهو ليكاند سداسي السن



اعداد التناسق **Coordination Numbers**

تتروح اعداد التناسق للمعقدات التناسقية من(٩-٢) كما هو مبين:

- اذا كان عدد التناسق = ٢ فالشكل الهندسي المتوقع للمعقد اما خطي Linear او منحني Bent.
- اذا كان عدد التناسق = ٣ فالشكل الهندسي المتوقع للمعقد مثلث مستوي Trigonal planar.او الهرم المثلثي Trigonal pyramid او شكل حرف T T-shape
- اذا كان عدد التناسق = ٤ فالشكل الهندسي المتوقع للمعقد اما رباعي السطوح Tetrahedral او مربع مستوي Square planar.
- اذا كان عدد التناسق = ٥ فالشكل الهندسي المتوقع للمعقد اما هرم مربع القاعدة منتظم Regular square pyramid او ثنائي الهرم المثلثي المنتظم Regular trigonal bipyramid.
- اذا كان عدد التناسق = ٦ فالشكل الهندسي المتوقع للمعقد ثماني السطوح octahedral.
- اذا كان عدد التناسق = 7 فالشكل الهندسي المتوقع للمعقد اما المنشور الثلاثي الزوايا المغلق Capped trigonal prism او ثماني السطوح المغلق Capped octahedral او ثنائي الهرم الخماسي الاضلاع Pentagonal bipyramid
- اذا كان عدد التناسق = 8 فالشكل الهندسي المتوقع للمعقد اما المكعب Cube او الشكل ذو الاثنى عشر وجه Dodecahedron او منشور مربع منعكس Antiprizim
- اذا كان عدد التناسق = ٩ فالشكل الهندسي المتوقع للمعقد موشور مثلثي ذو الثلاث اوجه Three- face centred trigonal prism (D3h)

مثال/ جد تهجين الذرة المركزية والشكل الهندسي والصفة المغناطيسية وعدد التناسق للمعقد $[Fe(CN)6]^{-3}$ علما ان العدد الذري للحديد ٢٦.

الاجابة

اولا يجب ايجاد العدد التأكسدي لايون الحديد وبالطريقة التالية

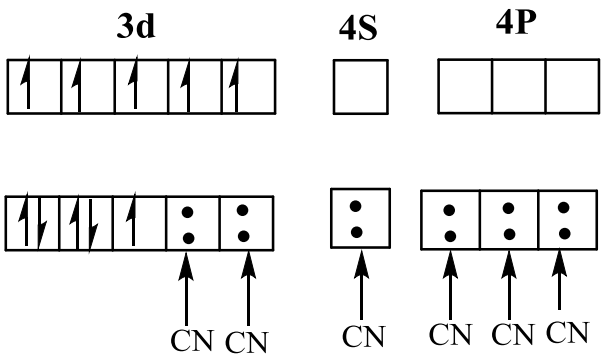
$$Fe + (-6) = -3 \rightarrow Fe = -3 + 6 = +3$$

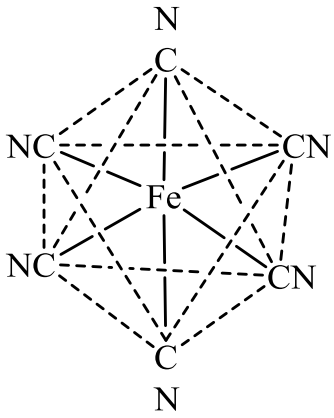
اذن العدد التأكسدي لايون الحديد هو ٣+

$[Fe(CN)_6]^{-3}$

$_{26}Fe = [Ar]_{18}\ 3d^6 4S^2$

$_{26}Fe^{+3} = [Ar]_{18}\ 3d^5$





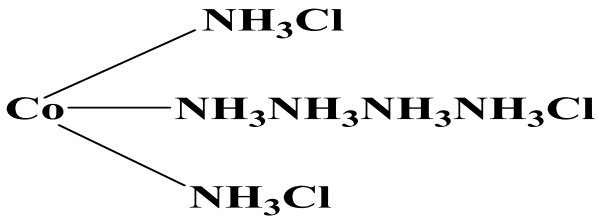
Octahedral sp^3d^2

اذن نستنتج ان تهجين ايون الحديد هو sp^3d^2 والشكل الهندسي المتوقع للمعقد هو ثماني السطوح منتظم والصفة المغناطيسية هي بارا مغناطيسية لوجود الكترون منفرد في الاوربيتال d وان عدد التناسق = ٦ ويساوي عدد الاواصر التناسقية التي تربط ليكاند الـ CN بالذرة المركزية الـ Fe.

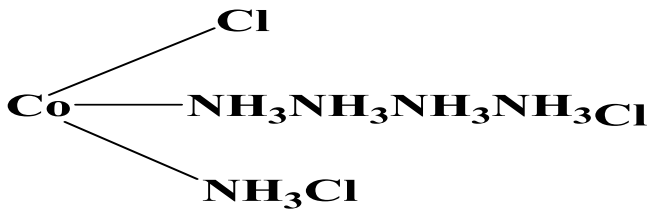
نظريات التآصر في المركبات التناسقية

نظرية السلسلة **Chain Theory**

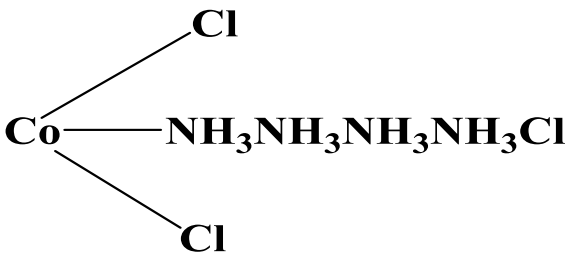
اعطى او افترض جورجنسن وبلومستر ان بنية السلسلة التي كانت متبعة من قبل علماء الكيمياء العضوية في تفسير اشكال المعقدات سنة ١٨٦٩ حيث اعطيت التفسيرات التالية لمعقدات الكوبلت (III).



موصل للتيار الكهربائي وعند اضافة $AgNO_3$ فانه يرسب ثلاث مولات من AgCl.

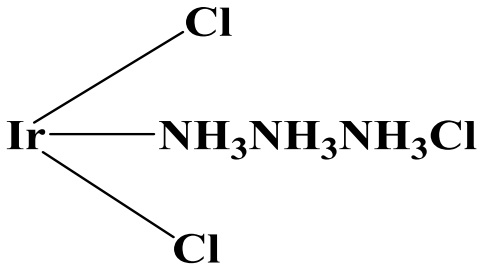


موصل للتيار الكهربائي وعند اضافة $AgNO_3$ فانه يرسب مولين من AgCl.



موصل للتيار الكهربائي وعند اضافة $AgNO_3$ فانه يرسب موال واحد من AgCl.

بيمنا هذا المعقد عند اضافة $AgNO_3$ فانه لم يحصل على راسب وكان من اسباب فشل النظرية.



نظرية التناسق لفيرنر **Weiner Coordination Theory**

لها ثلاث فرضيات:

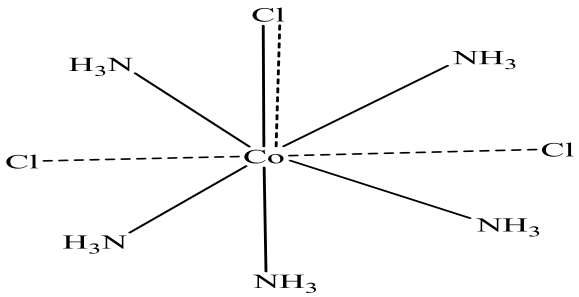
أ/ تظهر العناصر نوعان من التكافؤات التكافؤ الاولي primary valance يوصف بالخط المتقطع ويمثل حالة الاكسدة

التكافؤ الثانوي secondary valance يوصف بالخط المتصل يمثل عدد التناسق

ب/يحاول كل عنصر اشباع كلا التكافؤين

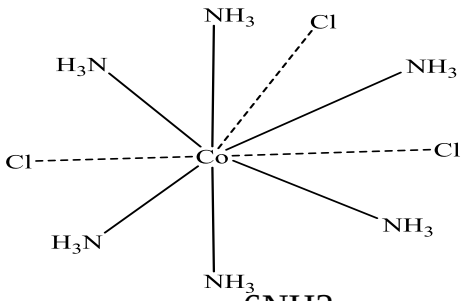
ج/يتجه التكافؤ الثانوي باتجاه محدد في الفراغ

التطور في عدد التاكسد ، عدد التناسق . اشارة الى الاشكال في الفراغ .



$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

اثنان من الكلور غير متناسق، الكلور يشبع حالة الاكسدة وواحد من عدد التناسق ويرسب مولين

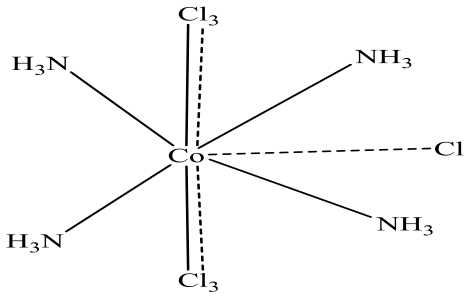


6NH3

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$

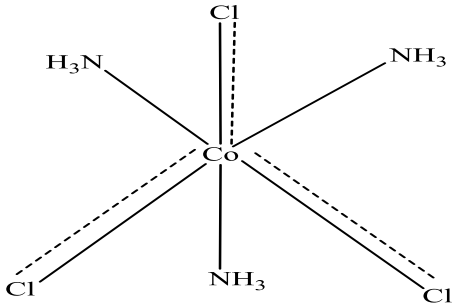
يشبع عدد التناسق، 3Cl يشبع حالةالاكسدة، يرسب ثلاث مولات من AgCl.

وهكذا امكن تفسير نظرية السلسلة التي كان بموجبها يرسب مول واحد(الواقع مع نظرية فيرنر)



$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$

الكلور يشبع الاكسدة واثنان من التناسق ويرسب مول



$[Co(NH_3)_3Cl_3]$

هذا المركب غير ايوني وغير موصل للتيار الكهربائي ولا يرسب AgCl

فشل نظرية فيرنر

١. لم تستطع النظرية تفسير كل المعقدات والاشكال

٢. عدم امكانية تشخيص بعض الايزومرات العملية لأحد الاشكال لا يعني عدم وجودها بل قد يكون السبب عدم امكانية تشخيصها .

*النظريات الثلاث الحديثة التي حاولت تفسير المركبات التناسقية ووصف طبيعة التأصر واشكال المركبات:

١. نظرية آصرة التكافؤ Valence bond Theory (V.B.T)

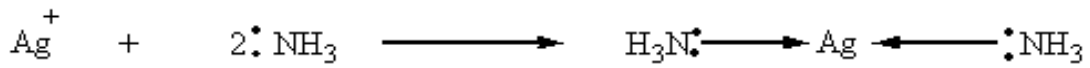
٢. نظرية المجال البلوري Crystal feild Theory (C.F.T)

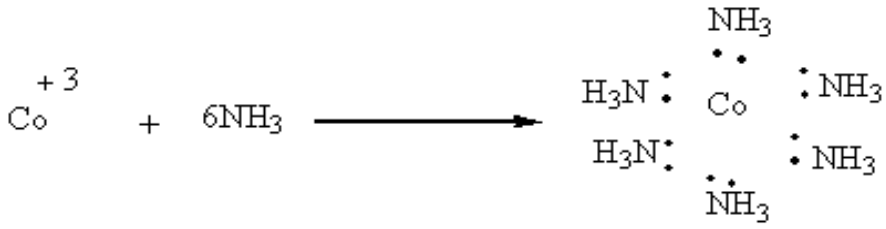
٣.نظرية الاوربيتال الجزيئي Molecular orbital Theory (M.O.T)

نظرية آصرة التكافؤ

قبل الدخول فيها يجب توضيح مفهومين اساسين:

*مفهوم لويس للآصرة : بين لويس ان الآصره هو اشتراك الكتروني ذرتين لتكوين الاصرة التساهمية (NH_3, CH_4) كما يمكن ان تقوم احد الذرتين بمنح المزدوج لوحدة مثل NH_3: والاخر يستقبل عندها تسمى الأصرة التناسقية وعندما تهب ذرة زوج الكتروني الى فلز يتكون معقد الفلز مع المركب .





* اعتبر لويس المانح قاعدة والمستقبل حامض وتكوين الاصرة هو تفاعل حامض وقاعدة

Lewis Acid, Lewis Base

- **نظرية اصرة التكافؤ.** **Valence Bond Theory V.B.T**

ويطلق عليها بنظرية اصرة التكافؤ للمركبات التناسقية ولقد طبق العالم باولنك هذه النظرية بنجاح على كثير من المركبات التناسقية. وتتكون المركبات المعقدة حسب هذه النظرية نتيجة التفاعل بين الليكاندات (التي تعتبر قواعد لويس) والفلز او الايون المركزي (الذي يعتبر حامض لويس) وتكوين اواصر تناسقية بين الليكاندات والايون المركزي او الذرة المركزية. وتشتمل هذه النظرية على الفرضيات التالية :

١.تهجين الاوربيتالات الذرية في الذرة المركزية للحصول على اوربيتالات جزيئية مهجنة.

٢. الاوربيتالات الفارغة هي التي تشترك في التهجين.

٣. تمنح أزواج الالكترونات من اوربتالات الليكاندات المناسبة إلى مدارات أيونات الفلز المهجنة و الفارغة في غلاف التكافؤ ، لتكوين روابط سيكما التساهمية.

٤. الاروبيتالات المهجنة تكون متكافئة في الطاقة.

٥. تتكون الجزيئات أو الأيونات المعقدة ذات الأشكال الهندسية المعينة تعتمد على نوع التهجين.

٦. تكون الرابطة التناسقية الناتجة رابطة تساهمية بين الليكاند و الفلز.

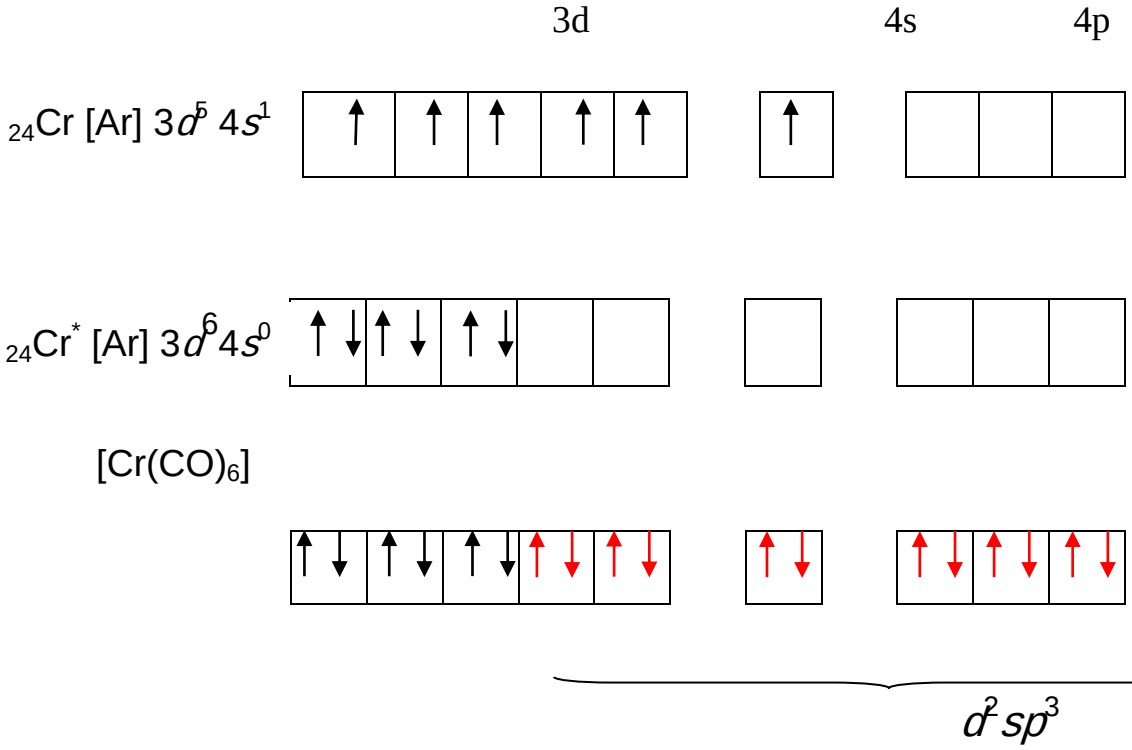
تفسير الـ V.B.T التناسق السداسي

$[Cr(CO)_6]$

ايجاد عدد التأكسد للكروم في المعقد

$$Cr + (6*0) = 0 \rightarrow Cr = 0$$

اذن المعقد متعادل

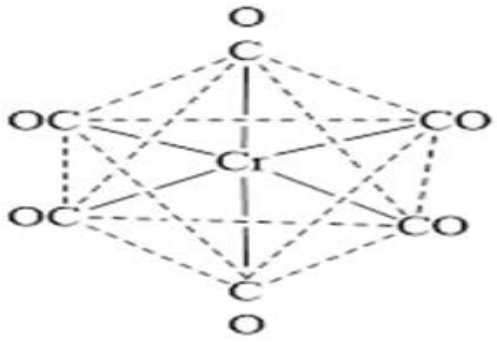


١. ١٢ الكترونا آتية من ٦ ليكاندات.

٢. نوع التهجين d^2sp^3 .

٣. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه octahedral .

٤. الخواص المغناطيسية للمعقد دايا مغناطيسية .



o.h

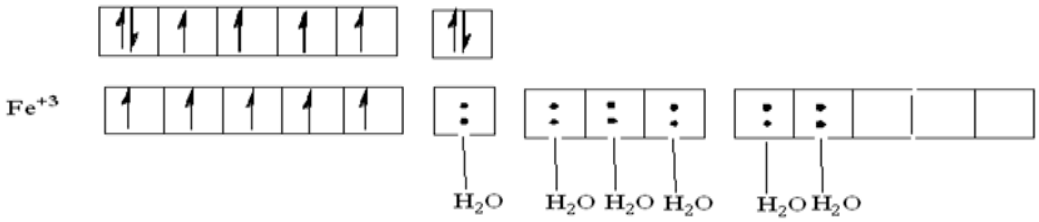
كما فسر باولنك المعقدات السداسية التناسق مثل d^5

عدد التأكسد للحديد في المعقد **$[Fe(H_2O)6]^{+3}$**

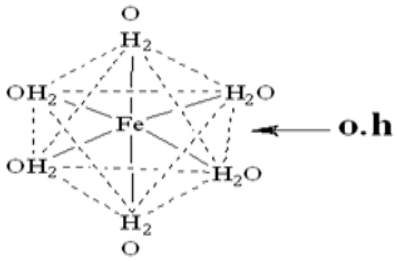
$Fe + (6*0) = +3 \rightarrow Fe = +3$

$[Fe(H_2O)_6]^{+3}$

$_{26}Fe = [Ar]_{18}\ 3d^6\ 4S^2$



sp^3d^2



تهجين المعقد sp3d2 واربيتال d فيه يكون خارجي لانه معقد ذو برم عالي والصفة المغناطيسية هي بارا مغناطيسية.

تفسير الـ V.B.T التناسق الخماسي

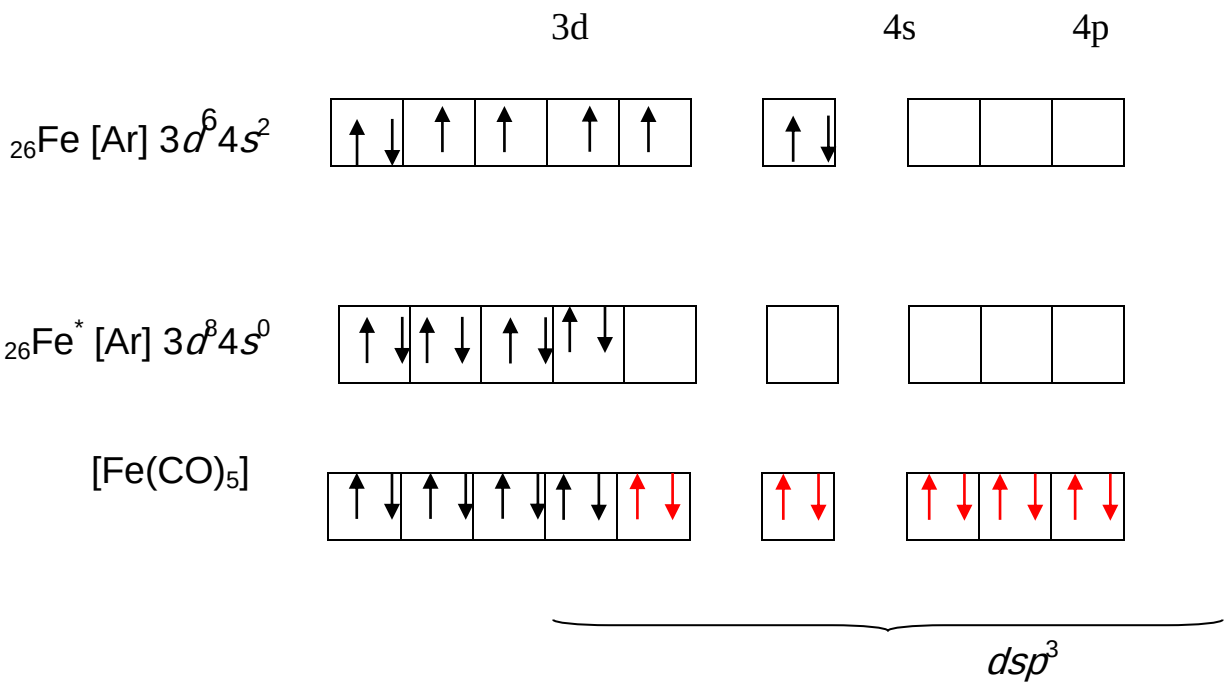
أ/التهجين dsp3 والشكل الهندسي ثنائي الهرم المثلثي

$[Fe(CO)_5]$

ايجاد عدد التأكسد للكروم في المعقد

$$Fe + (5*0) = 0 \rightarrow Fe = 0$$

اذن المعقد متعادل

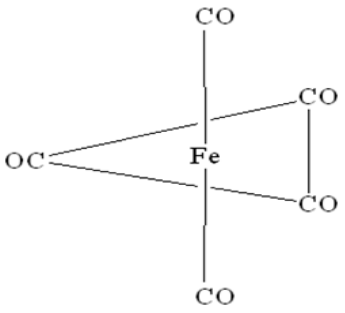


١. 10 الكترونا آتية من 5 ليكاندات.

٢. الشكل الهندسي للمعقد ثنائي الهرم مثلثي القاعدة Trigonal Bipyramid

٣. نوع التهجين dsp^3

٤ . الخواص المغناطيسية للمعقد دايا مغناطيسية



T.b.P

ب/التهجين sp3d والشكل الهندسي هرم مربع القاعدة

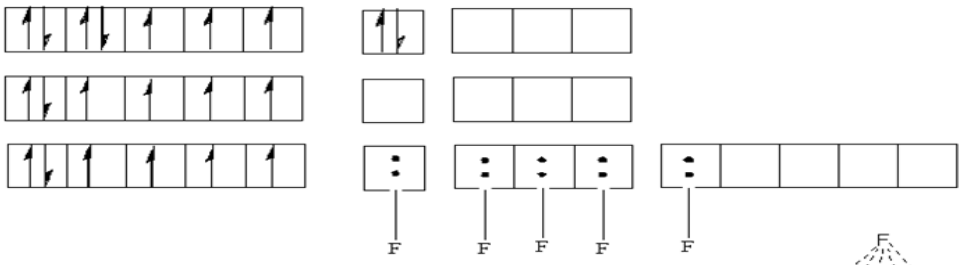
ايجاد عدد التأكسد للكروم في المعقد

$Co + (5*-1) = +2 \rightarrow Co - 5 \rightarrow +5-2 \rightarrow Co = +3$

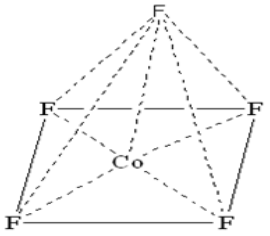
$[CoF_5]^{-2}$

Co^{+3}

$_{27}Co = [Ar]_{18}$ $3d^7$ $4S^2$ 4P



sp^3d



تفسير الـ V.B.T التناسق الرباعي

المعقدات رباعية التناسق d^8 مثل عناصر Pd , Pt, Ni

في هذه الحالة يمكن ان يكون احد شكلين:

أ / رباعي السطوح T.h SP3 بارا مغناطيسي

تحتاج الى اربعة اوربيتالات مهجنة (اربع أواصر) لذلك تتهجن اربعة اوربيتالات لتكون اربعة مهجنة

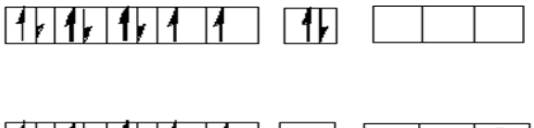
$[NiCl4]^{-2}$

$$Ni+(4*-1) = -2 \rightarrow Ni -4 = -2 \rightarrow Ni = -2+4 \rightarrow Ni = +2$$

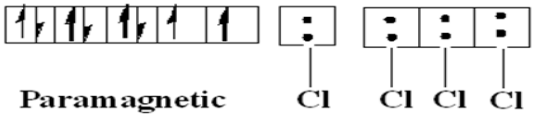
هنا استنتج باولنك من الصفة المغناطيسية انه لم يحدث ازدواج بل بقيت الالكترونات في d منفردين لذلك اقترح التهجين SP^3 دون اشتراك الاوربيتالات d وهذا يتفق مع واقع بارا

$[NiCl_4]^{-2}$

$_{28}Ni$ = $[Ar]_{18} 3d^8 4S^2$

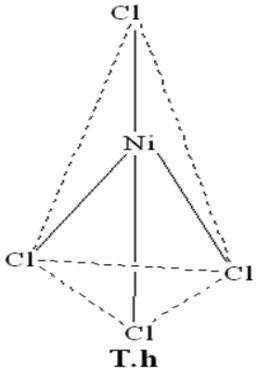


Ni^{+2}



Paramagnetic Cl Cl Cl Cl

SP^3



T.h

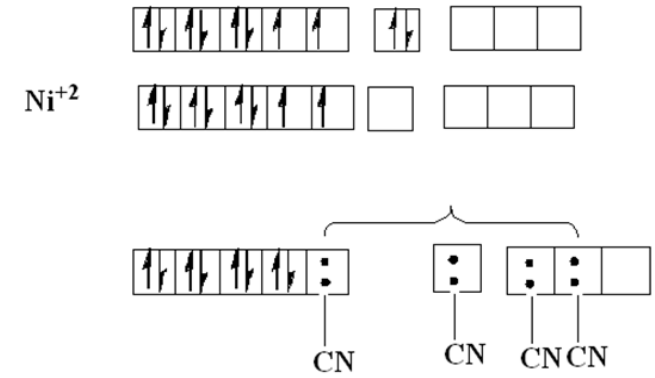
ب/مربع مستوي (S.P) dSp2 دايا مغناطيسي

المفروض يتم تهجين 3p + s ليعطي sp3 لكن هذا يعطي بارا و بما انه دايا لم يحدث هذا بل حدث ازدواج للمزدوجات الالكترونية.

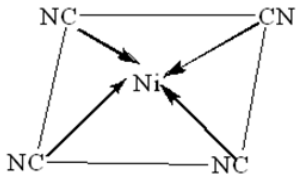
$Ni+(4*-1) = -2 \rightarrow Ni-4 = -2 \rightarrow Ni = -2+4 \rightarrow Ni = +2$

$[Ni(CN)_4]^{-2}$

$_{28}Ni = [Ar]_{18}\, 3d^8 4S^2$



dSP2



S.P

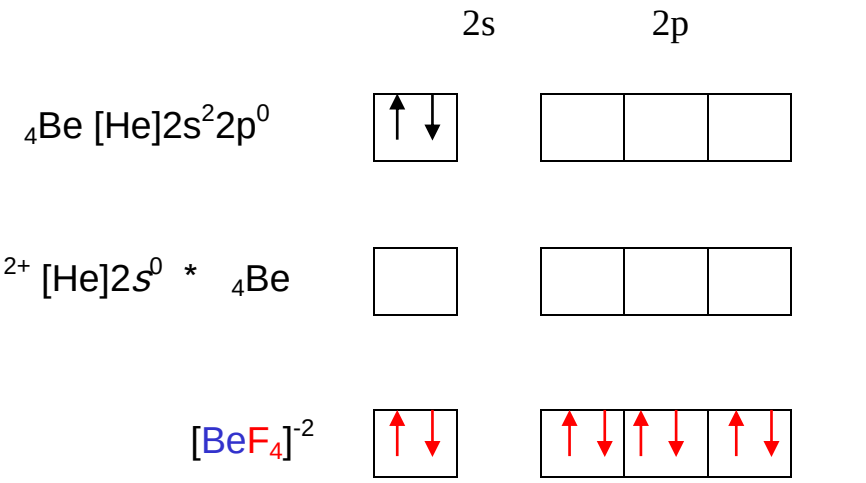
استنتج من الصفة المغناطيسية انه يحدث ازدواج الكتروني للالكترونين المنفردين في d لذالك اقترح التهجين **dsp2** والشكل الهندسي مربع مستوي. هنا ايضا نحتاج اربعة اوربيتالات مهجنة (اربعة اواصر) لكن بسبب كونه دايا مغناطيسي اقترح باولنك ازدواج الكترونات d واشتراك اوربيتال من d مع sواثنان من p ليعطي اربعة اوربيتالات مهجنة نوع dsp2.

ولم تنطبق النظرية على العناصر الانتقالية فحسب فشمل حتى العناصر الممثلة كما في المعقد:

$[BeF_4]^{-2}$

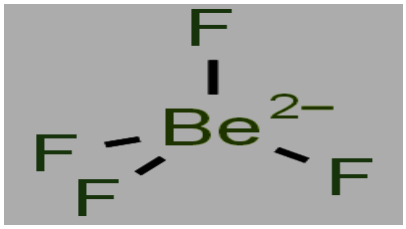
فكالمعتاد سنجد في البداية العدد التأكسدي للـ Be

Be +(4*-1) = -2 → Be -4 = -2 → Be = -2+4 → Be = +2



Tetrahedral

١. 8 الكترونا آتية من 4 ليكاندات.
٢. نوع التهجين sp^3 .
٣. الشكل الهندسي للمعقد رباعي السطوح Tetrahedral .
٤. الخواص المغناطيسية للمعقد دايا مغناطيسية



نجاح وفشل نظرية اصرة التكافؤ

نجحت النظرية في:

١. في تفسير التآصر للعديد من المركبات التناسقية وتفسير اشكالها وصفاتها المغناطيسية

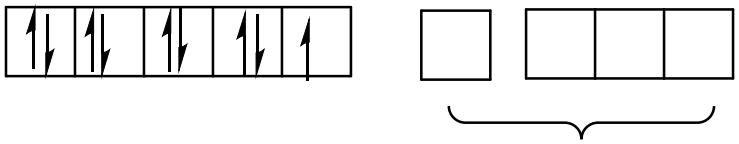
٢. خاصة تمكنت من التميز بين شكلي رباعي التناسق T.h , S.P باستخدام صيغتي البرم العالي والبرم الواطئ

٣. كذلك تمكنت من التميز بين شكلي سداسي التناسق outer , inner

لكنها فشلت في تفسير المركب $[Cu\ (NH_3)_4]^{+2}$ حيث افترضت الـ V.B.T ان الشكل هو T.h مشابة للمركب $[Zn(NH_3)_4]^{+2}$ والتهجين sp3

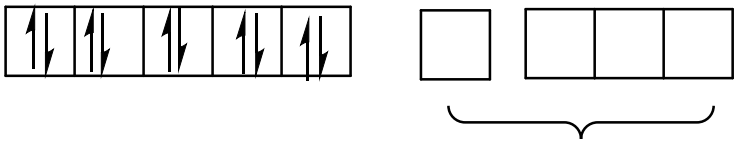
$[Cu(NH_3)_4]^{+2}$

$_{29}Cu^{+2} = [Ar]_{18} \quad 3d^9 \quad 4S^2 \quad 4P$



SP^3

$_{30}Zn^{+2} = [Ar]_{18} \quad 3d^{10} \quad 4S^2 \quad 4P$

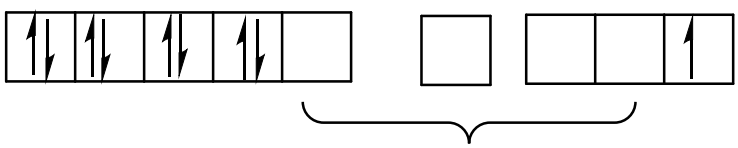


SP^3

الا ان دراسات الاشعة السينية وتقنيات اخرى اثبتت ان الشكل مربع مستوي اي ان التهجين يجب ان يكون dsp^2 اي يجب حدوث انتقال الى 4p

$[Cu(NH_3)_4]^{+2}$

$_{29}Cu^{+2} = [Ar]_{18} \quad 3d^9 \quad 4S^2 \quad 4P$



dSP^2

وحسب الصيغة الأخيرة يجب ان يكون المعقد $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ غير مستقر لوجود الكترون في اوربيتال عال ، ولكن الواقع عكس ذلك وهو مستقر وأكثر استقرار من Cu^{+3} والذي يمكن ان يتكون بعد فقدان الكترون من 4p الأخير .

*كذلك عجزت نظرية الـ V.B.T عن تفسير التشوه الحاصل في شكل ثماني السطوح لمعقدات النحاس الثنائي Cu^{+2}

*اهملت النظرية الحالة المتهيجة وهو سبب الالوان الزاهية لمعقدات العناصر الانتقالية بعد امتصاصها الضوء المرئي وانتقال الالكترونات من الحالة المستقرة الى الحالة المتهيجة .

قاعدة العدد الذري الفعال Effective atomic Number (EAN)

تنص هذه القاعدة على ان المعقد التناسقي يصبح مستقرا اذا كان مجموع الالكترونات الموجودة على الفلز والالكترونات الممنوحة من قبل الليكندات تساوي العدد الذري لأحد الغازات النبيلة **Rn(86)** او **Xe(54)** **Kr(36)** ويسمى المجموع الكلي للالكترونات على الذرة المركزية والممنوحة من الليكندات بالعدد الذري الفعال. وتنطبق هذه القاعدة على عدد لابأس به من المركبات المعقدة وخاصة الكاربونيلات، والامثلة التالية تبين بعض المركبات المستقرة والتي تنطبق عليها هذه القاعدة.

$[PtCl_6]^{-2}$

Pt^{+4} = 74 e

6 Cl = 12 e

86 e

Rn = 86

$[Ag(NH_3)_4]^{+}$

Ag^{+} = 46 e

4NH3 = 8 e

54 e

Xe = 54

$[Co(NO_2)_6]^{-3}$

Co^{+3} = 24 e

$6NO_2$ = 12 e

36 e

Kr = 36

*بالنسبة للكاربونيلات كانت هذه القاعدة ناجحه جدا كما هو مبين بالامثلة التالية:-

$[Ni(CO)_4]$

Ni = 28 e

4 CO = 8 e

36 e

Kr = 36

$[Fe(CO)_5]$

Fe = 26 e

5CO = 10 e

36 e

Kr = 36

$[Cr(CO)_6]$

Cr = 24 e

6CO = 12 e

36 e

Kr = 36

وان هذه القاعدة لايمكن ان تنطبق على الكاربونيلات التي تكون فيها العدد الذري للذرة المركزية فرديا. وقد وجد ان هذه المركبات لاتتواجد بشكل جزيئات احادية النواة وانما على شكل مزدوجات جزيئية (دايمرات) او متعددات جزيئية (بوليمرات) كما في معقدي الـ

$[Co_2(CO)_8]$ ، **$[Mn_2(CO)_{10}]$**

$[Co(CO)_4]_2$

Co = 27 e

Co-Co = 1 e

4CO = 8e

36 e

Kr = 36

$[Mn(CO)_5]_2$

Mn = 25 e

Mn-Mn = 1 e

5CO = 10 e

36 e

Kr = 36

*هناك بعض المعقدات تشذ عن هذه القاعدة وهي مستقرة رغم عدم انطباق القاعدة عليها مثل:-

$[Ni(NH_3)_6]^{+2}$

Ni^{+2} = 26 e

$6NH_3$ = 12 e

38 e > Kr

$[CoCl_4]^{-2}$

Co^{+2} = 25 e

4Cl = 8 e

33 e < Kr

$[Ag(NH_3)_2]^{+}$

Ag^{+} = 46 e

$2NH_3$ = 4 e

50 e < Xe

قواعد تسمية المركبات التناسقية

١. تسمية الأيون الموجب قبل الأيون السالب ($Na^{+}Cl^{-}$)

٢. عند تسمية الأيون المعقد نبدأ بالليكاند قبل الفلز

٣. عند تسمية الليكاند يضاف المقطع (O) الى جذر تسمية الأيون السالب (anion) مثل:

Hydroxide = hydroxo

Chlore = Chloro

Flour = Flouro

اما الليكاندات المتعادلة تستخدم اسمائها كما هي عدا الجزيئات

H_2O	NH_3 ,	CH_3NH_2 ,	CO ,	NO ,
aqua	ammine	methylamine	Corbonyl	Nitrosyl

٤. نستخدم المقاطع mono , di, tri , tetra , penta , hexa..... لأعطاء عدد جزيئات الليكاند.

لكن في حالة وجود هذا المقطع (di , tri,....) في تسمية الليكاند اصلا او في حالة الليكاندات المركبة عندها نستخدم المقطع bis, tris , ets, tetrakis.....

٥. يشار الى حالة الاكسدة للفلز (الأيون المركزي) بالأرقام الرومانية

(I, II, III, IV, V, VI, ……).

٦. عند وجود اكثر من ليكاند تكون اسبقية التسمية حسب الابجدية

alpha betical order

* في انظمة التسمية السابقة كان يسمى السالب، المتعادل، واخيرا الموجب وهذا لا يستخدم الان.

٧. عندما تكون شحنة الايون المعقد (كرة التناسق) سالبة عندها يضاف المقطع ate الى اسم الفلز، احيانا تستخدم الاسماء اللاتينية للفلز مثل :

Iron → Ferrate , gold → aurate , Copper → Coprate

Tin → stannate , Lead → Plumbate

الاشارة الى اسم الشبيه

Isomer = Cis , Trans, mer, fac , dextro (d) , levo (I).

أمثلة :

(ملاحظة) يجب حساب شحنة الفلز في البداية حتى يكتب مع الأسم

- **$[Co(NH_3)_5Cl\ ]\ Cl_2$**

pentaammine chloro cobalt (III) chloride

- **$K_3\ [Fe(CN)_6]^{-3}$**

potassium hexacyano ferrate (III)

- **$K_3[Cr(C_2O_4)_3]^{-3}$**

Potasium tris(oxalato) chromate (III)

- $[Pd(NH_3)_2(C_2H_3O_2)_2]$

Bis (acetato) diammine palladium (II)

واجب

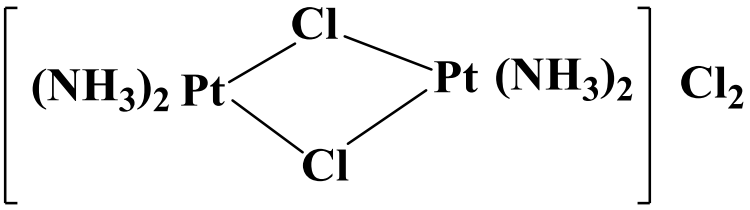
Triammine bromo platinum(II) chloride

Potassium hexa flouro Cobaltale (III)

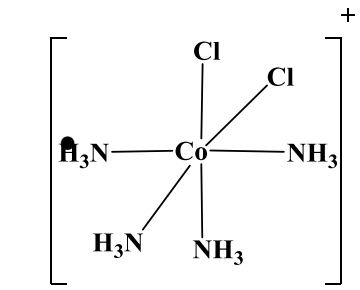
الليكاندات الجسرية : يسبق اسم الليكاند الجسري الحرف (μ-) وعند وجود عدد من الليكاند الجسري نفسه يسبق التسمية بمصطلح di

- $[(NH_3)_5Co\text{-}NH_2\text{-}Co(NH_3)_4(H_2O)]Cl_5$

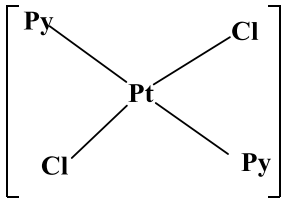
Pentaammine Cobalt (III)-μ-amido aqua tetra ammine Cobalt (III) chlorid

- 

μ-dichloro bis-(diammine platinum (II)) chloride



Cis-tetrammine dichloro Cobalt(III)



trans-dichloro dipyridineplatinum(II)

$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$
Triamminetrinitro Cobalt(III)

$K_3[Fe(CN)_5NO]$
Potassium pentacyanonitrosylferrate(II)

$[CuCl_2(CH_3NH_2)_3]$
dichlorotrimethylamine Cupper(II)

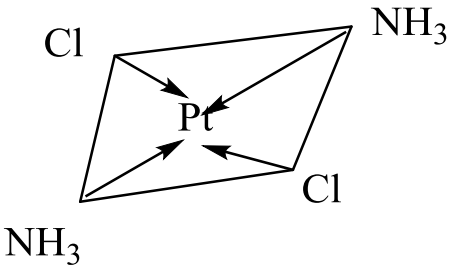
$[CrBr_2(H_2O)_2(NH_3)_2]NO_3$
diamminediaquadibromo Chromium(III)Nitrate

$[Cr(en)_2Cl_2]$

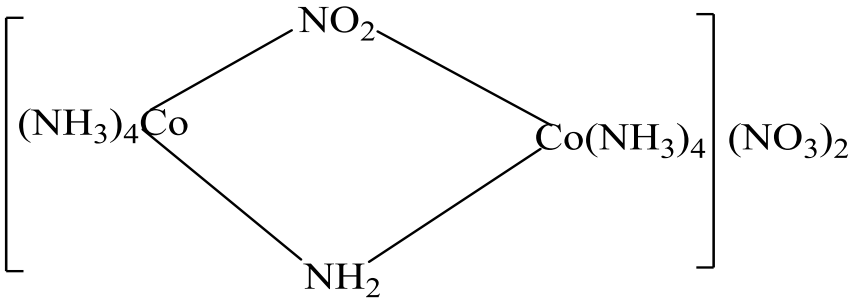
dichlorobisethylendiammine Chromium(III)ion

$NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_2(NO_2)_2]$

Ammonium diamminedinitrodiisothiocyanato Chromate(III)



Trans-diamminedichloro Platinum(II)



μ- amido- μ- nitro-octaammine dicobalt(II) Nitrate

μ- amido- μ- nitro bis(tetraammine cobalt(II) Nitrate

$[(NH_3)_5Cr\text{-}OH\text{-}Cr(NH_3)_5]Br_5$

μ- Hydroxodecaamminedichromium(III) Bromide

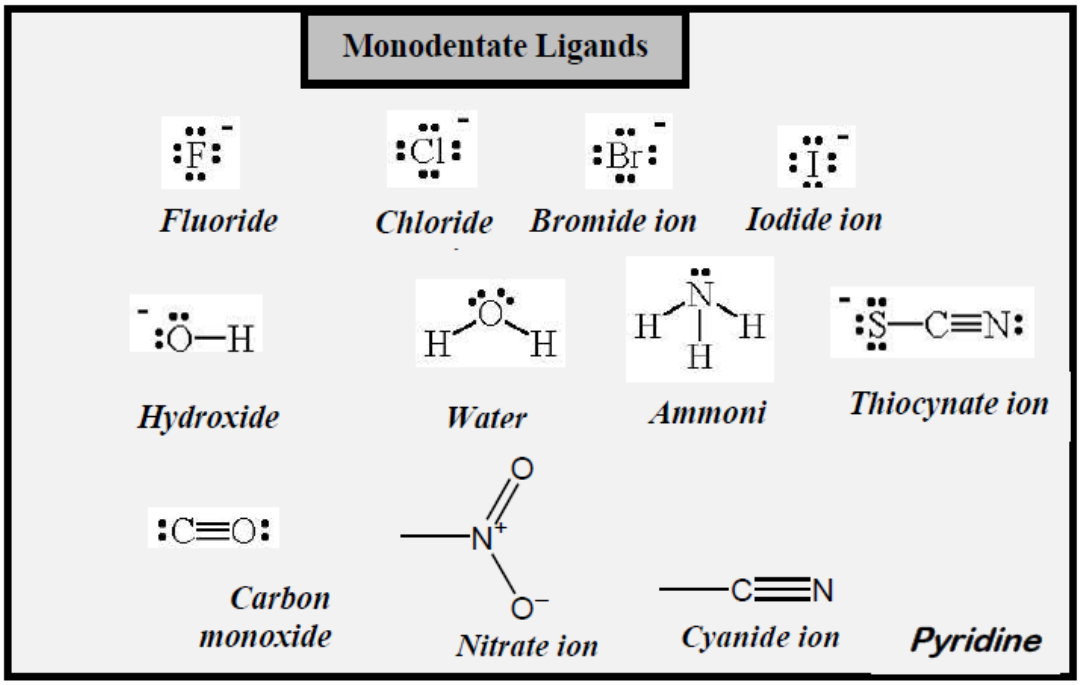
μ- Hydroxobis(pentaammineChromium(III)) Bromide

الليكاندات

أنواع الليكاندات Type of Ligands

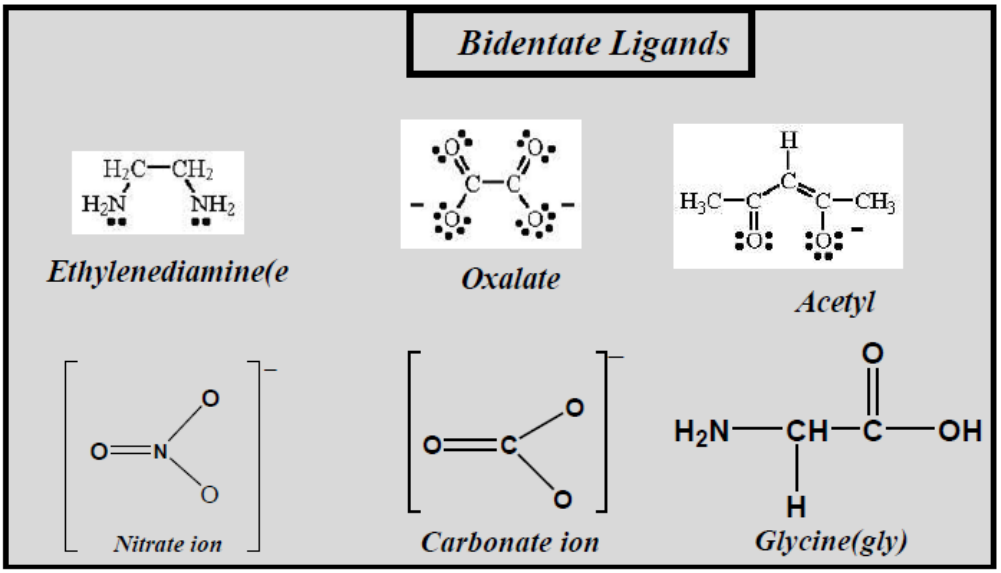
يمكن تعريف الليكاند بأنة أي ذرة أو أيون أو جزيء يستطيع أن يلعب دور المانح في تكوين آصر تناسقية واحدة أو أكثر ، وتقدم أغلب الليكاندات زوجا الكترونيا قابلا للارتباط بآصرة سكما مع الذرة المركزية ، وهناك بعض الليكاندات التي تستخدم الكتروناتπ في الارتباط مثل C_6H_6و C_2H_4 تسمى الليكاندات التي تتضمن ذرة واحدة قابلة للارتباط مع الذرة المركزية للفلز بالليكاندات احادية السن monodentate ligands .

كما في الأمثلة التالية-:

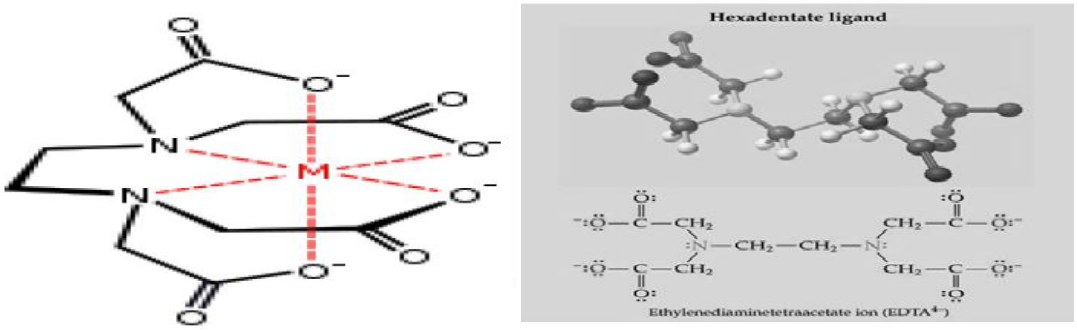


وهناك العديد من الأيونات أو الجزيئات التي لها القدرة على الأرتباط بأيون الفلز عبر أكثر من ذرة مساهمة واحدة أي أذا احتوت الجزيئة أو الأيون على ذرتين قادرتين على الارتباط بأيون الفلز المركزي بأنها ليكاندات ثنائية السن Bidentate ligands

كما في الأمثلة التالية:



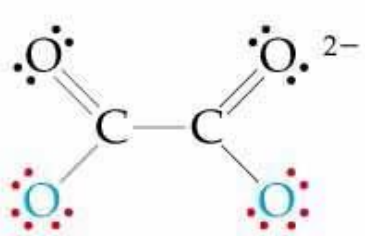
أما المجاميع التي تحتوي على ثلاثة أو أربعة و أحيانا أكثر من ذلك من الذرات القادرة على المساهمة في ترابط تناسقي التي تسمى بالليكاندات متعددة السن Multidentate ligands وكمثال على ذلك ليكاند حامض الخليك اثيلين ثنائي الأمين



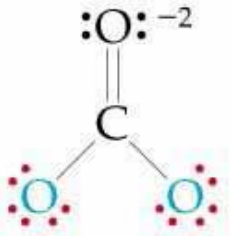
EDTA (Ethylediamine tetraacetic acid)

فالذرات الستة القادرة على الارتباط التناسقي التي يتضمنها الليكاند ترتبط بشدة بأيونات الفلزات ،لذلك نجد إن لهذا الليكاند استعمالات كثيرة ومهمة جدا. فهي الليكاندات التي تحتوي على (Chelating ligands)أما الليكاندات الكليتية مجموعتين وظيفيتين أوأكثر قادرة على وهب زوج من الالكترونات التي قد تهبها مجاميع متناسقة قاعدية مثل مجموعة الامين NH_2: أو مجموعات حامضية فقدت بروتوناتها ونذكر من هذه المجاميع

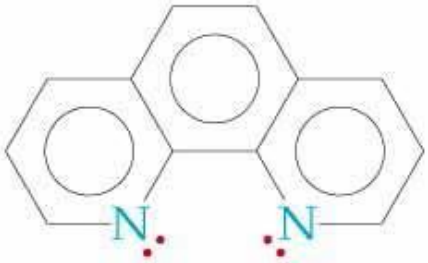
-COOH ,-SO_3H ,-NHO ، بحيث ترتبط في موقعين أو أكثر في آن واحد مع نفس الأيون الفلزي مكونة حلقة أو أكثر ، كما وتعد الليكاندات الثنائية ابسط وأشهر الليكاندات الكيليتية كما في الأمثلة التالية



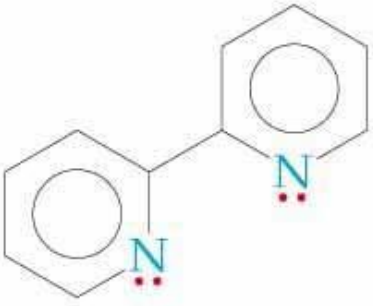
Oxalate ion



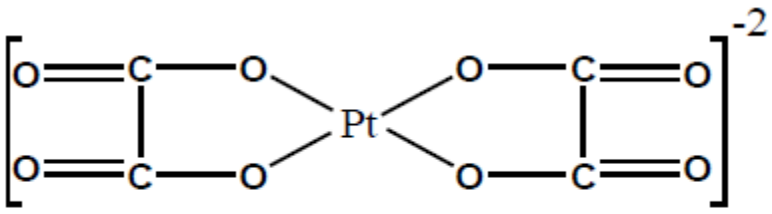
Carbonate ion



Ortho-phenanthroline
(*o*-phen)

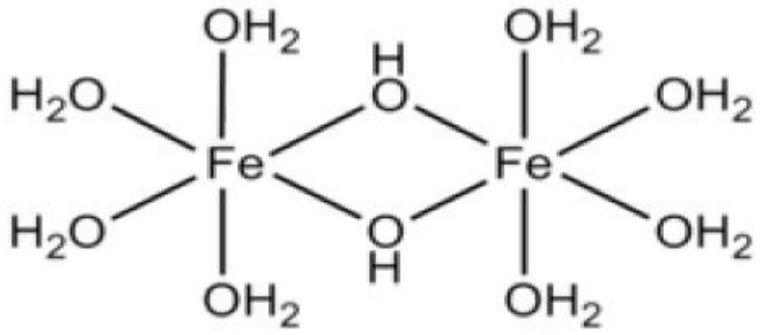


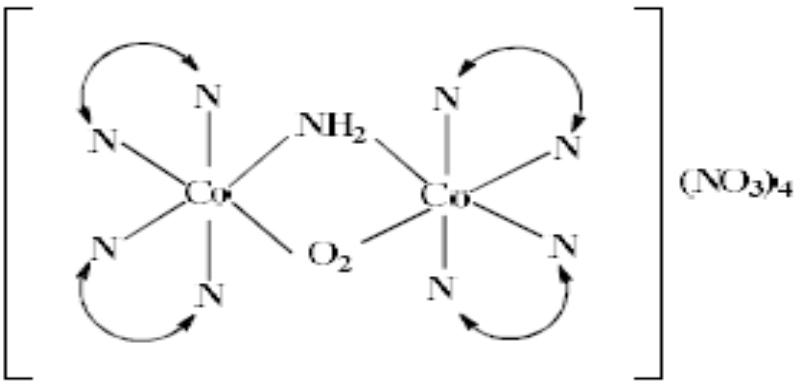
Bipyridine
(bipy)



Bis(oxalato)platinate(IV)ion

ولابد من الاشارة الى بعض اليكاندات التي يمكن أن تشغل في نفس التركيب مواقع تناسقية في ذرتين مركزيتين وربما في ثلاث ذرات ، أي يمكنها أن تقوم بدور الجسر لتعطي مركبات معقدة متعددة المركز ، وليكاندات كهذه تسمى باللليكاندات الجسرية Bridge ligands وفي كثير من الحالات يكون الليكاند الجسري أحادي السن مثل الهاليدات ، واللليكاندات الحاوية على ذرة واحدة مانحة مثل $NH^{-}2$ و OH^{-}





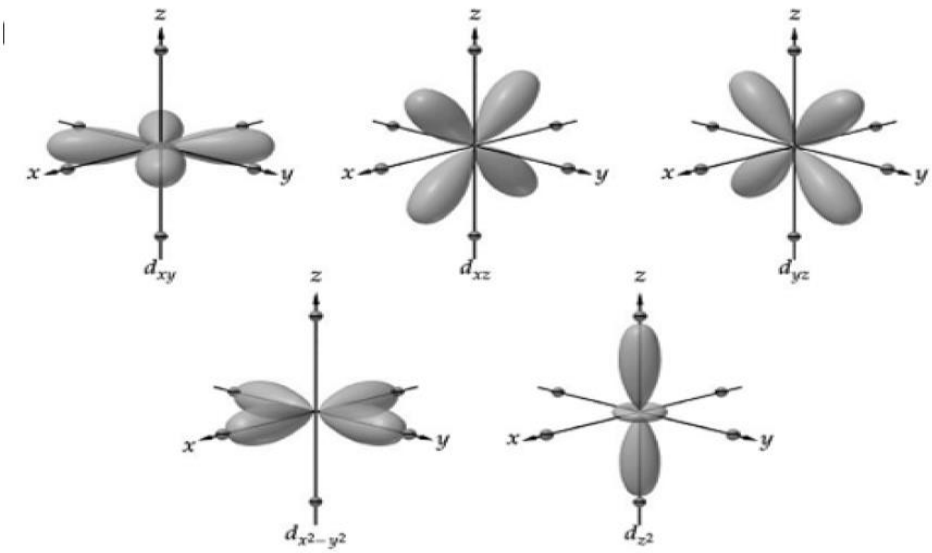
نظرية المجال البلوري Crystal Field Theory C.F.T

اول من استخدم النظرية هو العالم Bcethe عام ١٩٢٩ وكانت تستخدم من الفيزيائين قبل الكيميائين وكانت تستخدم coystal ion ثم بعد ذلك استخدمها العالم أوركل ونشرها Vleer هو اول من ادخل فكرة وجود الصفة التساهمية بالاضافة الى التأثير الالكتروستاتيكي.

بعد ادخال فكرة التساهمية مع الالكتروستاتيكية سميت بنظرية المجال الليكاند وبذالك نجحت في تفسير الكثير من الصفات والخصائص للمعقدات

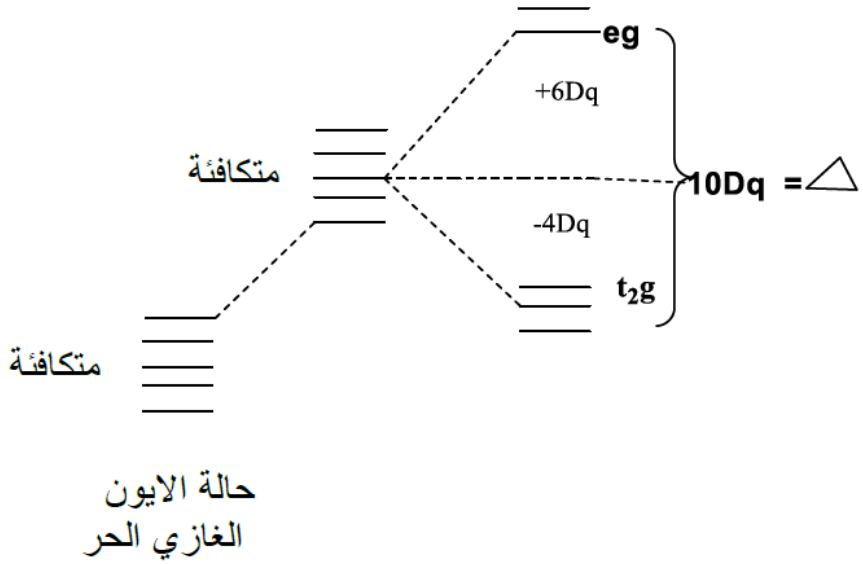
قبل دخول النظرية يجب معرفة فكرة عن اوربيتالات d حيث توجد خمسة مع dy^2-Z^2 لتكوين الاوربيتال dz^2 ويكون عبارة عن فصين على المحور z مع وجود حلقة من الكثافة الالكترونية حول المحور z في المستوى xy.

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



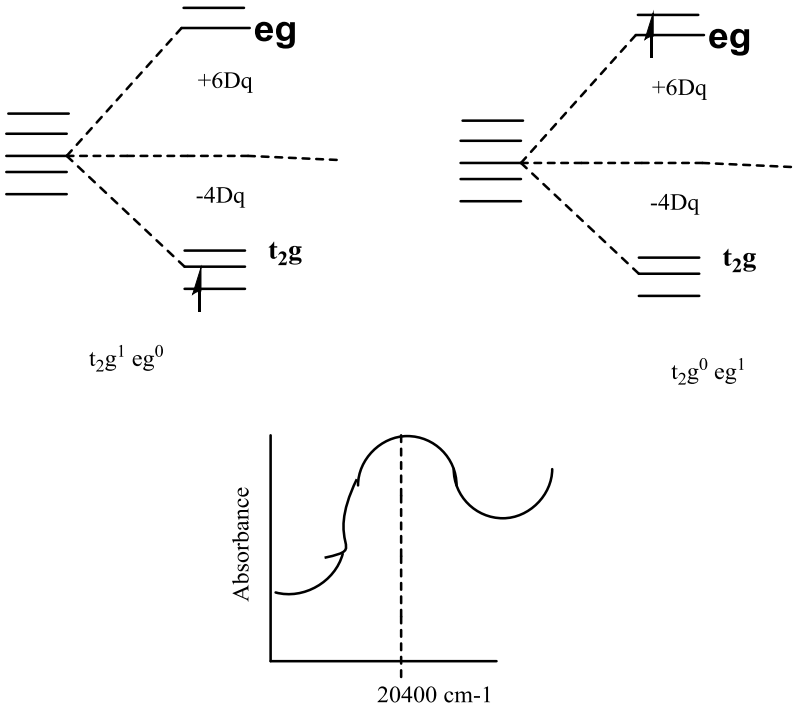
المبدأ الاساسي لتفسير C.F.T هو التأثير الالكتروستاتيكي وافتراض ان الليكاند و الفلز عبارة عن دقائق مشحونة وا لتآصر عبارة عن Electrostatrc intevaction بين فلز والليكاند حيث ان الاوربيتالات d الخمسة متساوية في الطاقة في حالة الأيون الحر الغازي ،أما لو اقتربت شحنة سالبة متناظرة كرويا حول الايون المركزي فأن تأثيرها يكون متساوي على الجميع وترتفع طاقة الاوربيتالات الخمسة بنفس الدرجة ، لكن الواقع هو ان اقتراب الليكاند لا يكون بشكل مجال كروي متناظر لكن يكون باشكال هندسية اخرى منتضمة مثل S.p,T.h, O.h..... الخ .

اقتراب الليكاند يكون بتجاه المحور (x, y, z) لذلك تتأثر الاوربيتالات الواقعة على المحاور اكثر من الاوربيتالات بين المحاور eg= dz^2, dy^2-Z^2 لان t_2g = dyz, dxy, dxz اوربيتالات t_2g تتأثر بشكل اقل فتتخفض طاقتها وترتفع طاقة الاوربيتال eg (الاوربيتالين بنفس الدرجة كذلك طاقة الاوربيتال الثلاثة بنفس الدرجة). ويطلق على السلسلة بين المستوين eg , t_2g, بال 10 Dq



قياس مقدار 10Dq

الطريقتين المستخدمتين لقياس مقدار loDg تكون مجموعة الطاقة اللازمة لانتقال الالكترون من t2g الى eg ابسط مثال هو آيون التيتانيوم الثلاثي Ti^{+3} والذي هو من نوع d^1 حيث يقع الالكترون الوحيد في مستوى t_2g وعند الانتقال الى المستوى eg سيمتص الطاقة يمكن قياس مقدارها ،حيث تتقابل شحنة امتصاص عند cm^{-1} 20 300 /1= العدد الموجي cm^{-1} ويظهر اللون البنفسجي نتيجة لهذا الامتصاص وهو اللون المتمم .



العوامل المؤثرة على قيمة 10Dq

العوامل التي تؤثر على درجة انقسام (Splitting) اوربيتالات d تؤثر بالنتيجة على قيمة l0Dq:

١. **الشحنة الآيونية Ionic charge :** حيث ان ازدياد شحنة الايون الفلزي الموجبة تؤدي الى سحب الليكاندات اكثر وجعلها اقرب الى اوربتالات d وباذلك يزداد التنافر بينهما مما يؤدي الى زيادة الانقسام زيادة l0Dq. فمثلا عند الانتقال من +٢ الى +٣ يؤدي الى زيادة l0Dq بمقدار ٥٠%.

٢. **نوع التناسق Coodination type :** مثلا قيمة l0Dq في الثماني السطوح هو تقريبا ضعف القيمة في حالة رباعي السطوح مع ثبات بقية العوامل ويرجع السبب الى عاملين:

أ/ **عدد الليكاندات** في T.h هو ٤ بينما ٦ في O.h العدد الاكبر لليكاندات يؤدي الى تنافر اكبر اكبر l0Dq

ب/ الليكاندات في حالة O.h تحت تأثير موجة اكبر من الـ T.h بسبب كون الليكاندات في حالة O.h بأتجاه المحور لذلك تتاثر dx^2-y^2, dz^2 ، وبشكل اقل dxy, dxz, dyz. بينما في T.h تكون الليكاندات غير متجهة الى اي من المحاور الثلاث وانما بين المحاور ولأتكون متقابلة مع اوربيتال على المحاور وحتى بين المحاور لا يمكن ان تكون متقابلة تماما

l0Dq T.h =4/9 l0Dq O.h

٣. طبيعة الليكاندات Nature of the ligands:

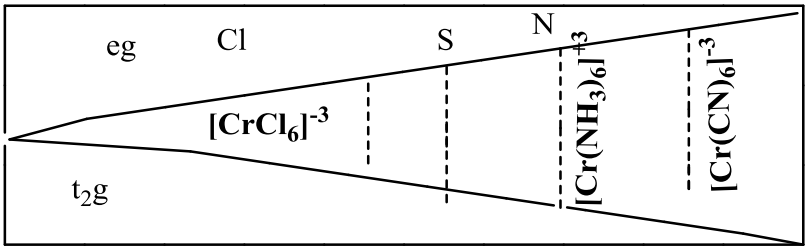
نلاحظ ان قيمة الـ l0Dq (الانقسام في اوربيتالات d) تتغير بتغير ذرات اتصال الليكاندات وحسب التسلسل التالي

اعلى -Cl-O-N-C S– اقل

وقد تم ترتيب قوة الليكاندات في جدول

سمي بسلسلة الطيف الكيميائي spectro chemical series

$CO>CN->phosph>NH_3>H_2O.NO_3->F>Cl->N_3->SCN->S_2->Br->I-$



نلاحظ ان بعض الليكاندات ذات الطبيعة الأيونية او ذات العزم القطبي العالي تقع في مؤخرة سلسة الطيف الكيميائي في حين تقع ليكاندات متعادلة مثل الامونيا في مقدمة السلسلة مما يعطي شك في تفسير نظرية C.F.T الذي يفترض التاثير الكهروستاتيكي البحت (الطبيعة الكهربائية) لليكاندات على الايون المركزي.

افترض جوركنسن جدولا لليكاندات اعتبر الماء كمرجع واعتبر عامل المجال الليكاندي له ضعيف في حين تتراوح بقية لليكاندات من ١,٧الى ٠,٧ وأعطى الرمز f لقوة الليكاند.

f(factor) (عدد الكم الاساسي =n)

٤. طبيعة الايون الفلزي Nature of the metallic

مقدار انقسام الاوربتالات d وبالتالي قيمة l0Dq تتغير حسب نوع الفلز خصوصا عند الانتقال في الزمرة الواحدة من اعلى الى الاسفل اقل انقسام 5d>4d>3d اعلى انقسام فعند الانتقال من الكروم الى Mo تزداد قيمة l0Dq بمقدار ٥٠% وكذالك عند الانتقال من ال Co الى Rh (روديوم) اما عند الانتقال الى Ir فتزداد 10Dq بنسبة ٢٥ % .

$$Co \xrightarrow{50\%} Rh \xrightarrow{25\%} Ir$$

ولذلك فأن اغلب معقدات العناصر الانتقالية للسلسلة الثانية والثالثة هي ذات برم واطي Low spin عند مقارنتها مع معقدات السلسلة الاولى حيث نلاحظ فيها معقدات برم عالي وبرم واطيء.

افترض جوركنسن عامل يحدد قوة الأيون الفلزي لتكوين المعقدات ذات برم واطئ سماه بالعامل (g factor) لمجموعة من الايونات الفلزية

افترض القانون التالي لحساب قيمة l0Dq:

$$l0Dq=F_{(ligand)} \times g_{(ion)}$$

طاقة الازدواج Pairing energy

١. هو الفرق بين طاقتي ترتب البرم العالي وترتب البرم الوطيء وتتكون من حدين:

أ/التنافر : الذي يحدث نتيجة اجبار الإلكترونين على الازدواج في اوربيتال واحد وهو لذلك يعتمد حجم الاوربيتال ولذلك تكون طاقة الازدواج في اوربيتالات 5d اقل مما هي علية في اوربيتال 3d لان حجم الاول اكبر من الثاني.

ب/الفقدان في خاصية التبادل : وهي الخاصية الناتجة من وجود الكترونات منفردة ببرم متوازي تعمل على الاستقرار وعند الازدواج تقل خاصية التبادل لان احد الالكترونات سيغير برمه ليزدوج في الاوربيتال نفسه مع الكترون اخر . واعظم فقدان لخاصية التبادل تحدث عند ازواج للكترونات d^5.

no. of odd electrons

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

constant

وعند رسم خط بياني يبين قوة المجال الليكاندي والطاقة لحالتي البرم العالي والواطي نلاحظ انه:

١.بزيادة المجال ستزداد استقرارية جميع التراتيب الالكترونية من (d^1-d^9) ماعدا d5 في حالة المجال الضعيف

٢. ويمكن ملاحظة ان ميل او انحدار الطاقة يكون في حالة البرم الواطي اكثر

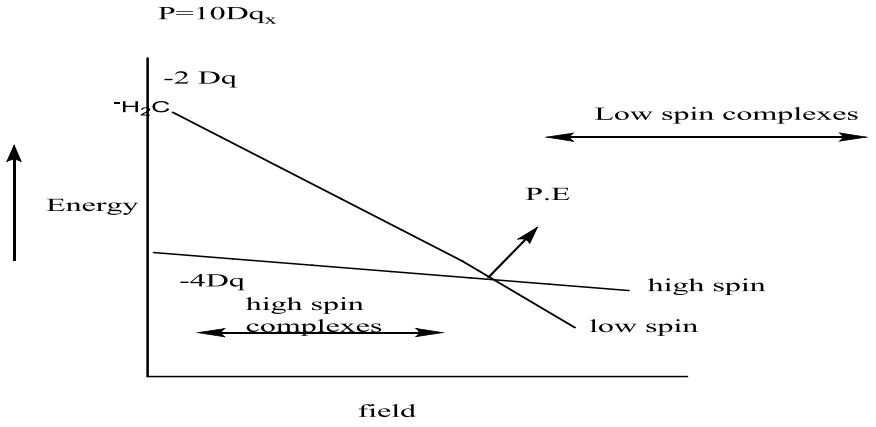
٣.وعند نقطة معينة يتقاطع الخطان (وهي النقطة المقابلة لطاقة الازدواج) حيث تتساوى في هذه النقطة طاقة المجال الضعيف والقوي.

٤. Low spin تكون في الليكاندات ذات المجال القوي (يمين الشكل)،

High spin المجال الضعيف (يسار الشكل)

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

البرم في حالة البرم الواطي اعلى لانه يمثل C.F.S.E وهي في الواطئ أعلى

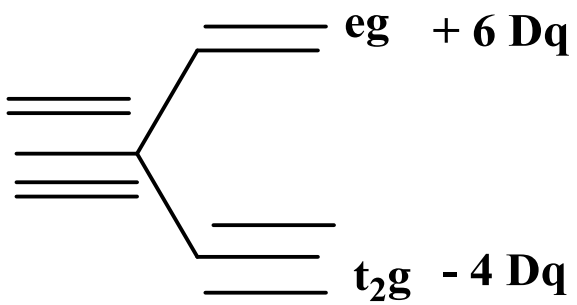


تكون في الليكاندات ذات المجال الضعيف

المجال البلوري للمعقدات ثمانية السطوح

حساب طاقة استقرار المجال البلوري الضعيف (البرم العالي) C. F. S. E

O.h

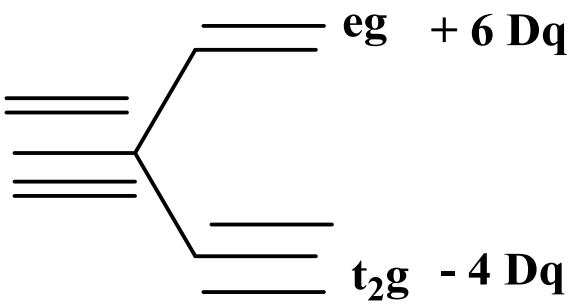


10 Dq < P

d^1	C. F. S. E = - 4 Dq
d^2	= - 8 Dq
d^3	= - 12 Dq
d^4	= - 12 Dq+ 6 Dq = - 6 Dq
d^5	= - 12 Dq+ 12 Dq = zero
d^6	= - 16 Dq + 12 Dq + P = - 4Dq+ P
d^7	= - 20 Dq+ 12 Dq + 2 P = -8 Dq + 2 P
d^8	= -24 Dq + 12 Dq + 3 P = - 12 Dq + 3 P
d^9	= - 24 Dq + 18 Dq + 4 P = - 6 Dq + 4 P

طاقة استقرار المجال البلوري / المجال القوي (البرم الواطئ) :O.h
من d^1-d^3 تشبه حالة المجال الضعيف

10 Dq > P



d^4 $=4 \times (-4\ Dq) + P = -16\ Dq + P$

d^5 $=5 \times (-4\ Dq) + 2\ P = -20\ Dq + 2\ P$

d^6 $=6 \times (-4\ Dq) + 3\ P = -24\ Dq + 3\ P$

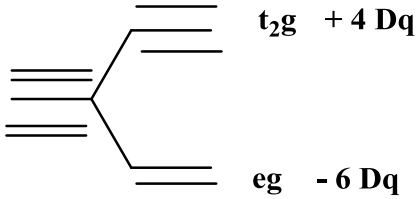
d^7 $=6 \times (-4\ Dq) + 6\ Dq + 3\ P = -18\ Dq + 3\ P$

d^8 $=6 \times (-4\ Dq) + 12\ Dq + 3\ P = -12\ Dq + 3\ P$

d^9 $=6 \times (-4\ Dq) + 18\ Dq + 4\ P = -6\ Dq + 4\ P$

انفصام الاوربيتالات وطاقة استقرار المجال البلوري في حالة التناظر رباعي السطوح يمثل رباعي السطوح (T.h) تناسق المكعب ،حيث يكون اقتراب الليكاندات بحيث لاتتجه الى اي من الاوربتالات d الخمسة لكنها اقرب الى اتجاه الاوربتالات t_2g الثلاث (التي تتجه الى حافات المكعب) اكثر من اوربتالي eg المتجه الى مركز اواصر المكعب لذلك ترتفع طاقة اوربيتالات t_2g وبالمقابل تنخفض طاقة اوربيتالات eg وينطبق قاعدة مركز الثقل مركز يكون انخفاضه eg بمقدار 6Dq - (لكل اوربتال) وارتفاع t_2g ، 4Dq + لكل اوربيتال عموما.

10 Dq T.h = 1/2 10 Dq O.h



p = Pairing energy

10Dq اقل من p

في معقد رباعي السطوح تكون طاقة الازدواج اكبر من 10 Dq(قليلة 10 Dq) لذلك تكون مركباتها عادة برم عالي مثلا d4:

d^4 $eg^2\ t_2g^2$ C.F.S.E = 2× (- 6 Dq) + 2 (+4 Dq) = - 4 Dq

d^5 $eg^2\ t_2g^3$ C.F.S.E = 2× (- 6 Dq) + 3 (+4 Dq) = Zero

نلاحظ وجود حالات الاستقرار العالي مثل -20 Dq , -16Dq T.h مقارنة بالـ O.h

قيمة 10 Dq الحسابية (الرقمية) اقل في T.h نتيجة التأثير غير المباشر لليكاندات على الاوربيتالات.

ادلة استقرار المجال البلوري

هناك عدة ادلة مثل قياسات طاقة الشبكة البلورية lattic energy

وانثالبي hydration enthalpy وانصاف أقطار ايونات العناصر الانتقالية لكن يركز هنا على استقرارية ايون الكوبلت الثلاثي في المعقدات. حيث يلاحظ عدم استقرار ايون الكوبلت الثلاثي في المحاليل المائية واختزاله إلى الأيون الثنائي

$$Co^{+3} \rightarrow Co^{+2}$$

وذلك لان طاقة التأين الثالثة للكوبلت عالية جدا (مما يجعله Co^{+3} قلقا) حيث يكون عملية ايقاف الاختزال ضعيف جدا.

*لكن الحال يختلف في حالة وجود ليكاندات ذات مجال قوي يحدث العكس اي يصبح ال Co^{+3} اكثر استقرارا من الـ Co^{+2} بحيث يصبح ايقاف عملية الاكسدة صعبا.

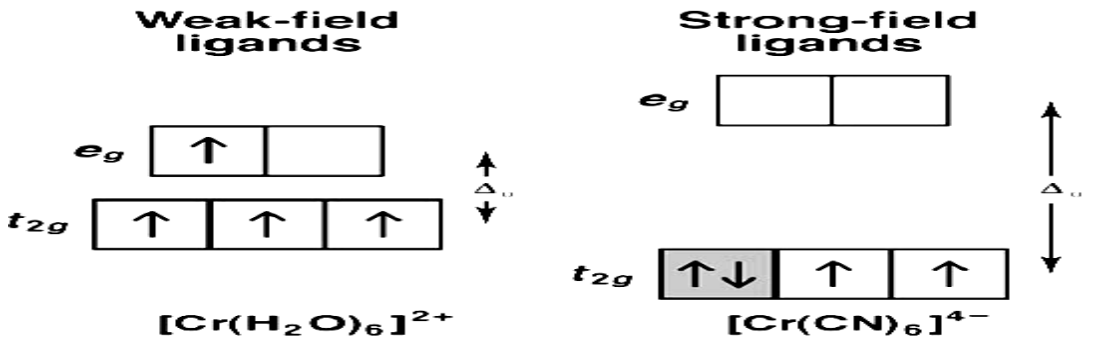
$$Co^{+3} \rightarrow Co^{+2}$$

يعتقد ان عملية الاكسدة تجري بخطوتين

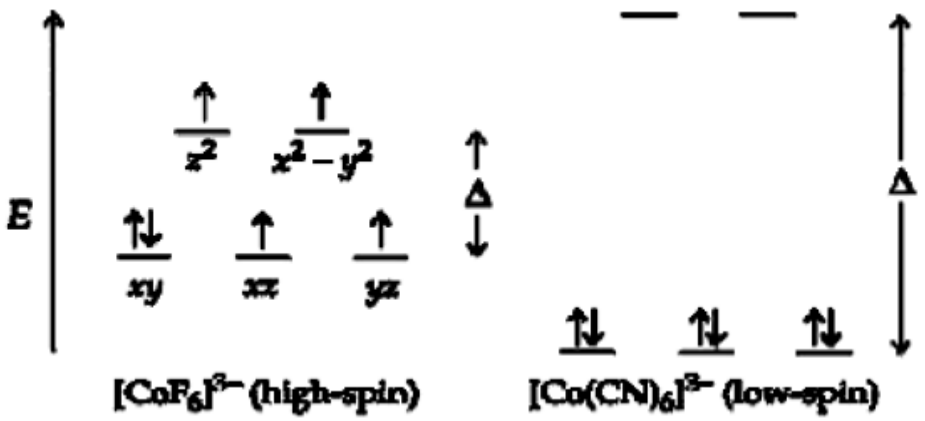
$$t_2g^5\, eg^2 \xrightarrow{-8\ Dq} t_2g^6\, eg^1 \xrightarrow{-18\ Dq} t_2g\, eg^0 \quad (-24\ Dq)$$

دفع طاقته إزالة الإلكترون (عملية ماصة للحرارة) من طاقة استقرار المجال البلوري .

يتم دفع طاقة الازدواج التحول من البرم العالي إلى البرم الواطي



إن انفصام المجال البلوري يقود الى معرفة الخواص المغناطيسية(معقدات عالية البرم و معقدات الواطئة البرم).
المعقدات العالية البرم(high spin) هي ذات خواص بارامغناطيسية و المعقدات الواطئة البرم (low spin) ذات خواص دايامغناطيسية .



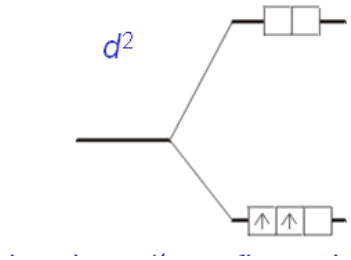
الواجب البيتي

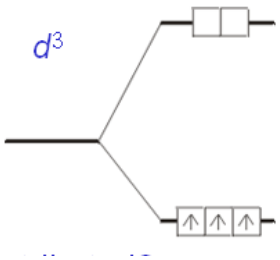
اكتب التوزيع الالكتروني للأيونات d^2 , d^3 , d^4 في مجال ليكاندي ثماني الأوجه (octahedral)

قوي وضعيف

ثم أحسب طاقة استقرار المجال البلوري CFSE ؟

التوزيع الالكتروني للأيونات d^2 , d^3 , d^4 في مجال ليكاندي ثماني الأوجه قوي و ضعيف ، حساب طاقة استقرار المجال البلوري CFSE



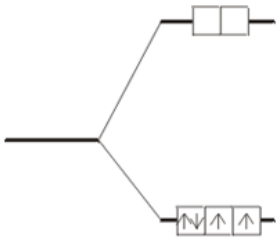


d^2 : $(t_{2g})^2(e_g)^0$

CFSE =2 * –4Dq = -8 Dq

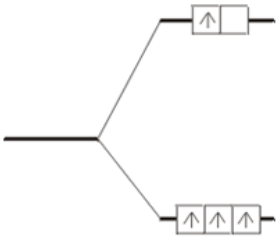
d^3 : $(t_{2g})^3(e_g)^0$

CFSE =3 * –4 Dq = -12 Dq



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

CFSE =4 *–4Dq +p = -16 Dq +p



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

CFSE =3 *–4 Dq +6Dq = -6 Dq

تاثير جان تيلر jahn- Teller effects

اثبت العالمان جان وتيلر نظرية في تفسير بنية المعقدات وهي :اعتبار أي نظام جزيئي غير خطي وغير مستقر، اذا يحدث له تشوه (distortion) يعمل على خفض تماثله وانفصام الحالة الالكترونية.

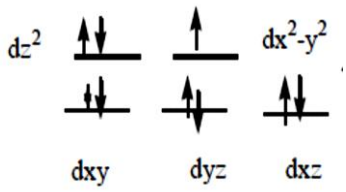
اذا كان هناك(مدارات متساوية في الطاقة degenerate ولكن كان هناك عدد غير متساوي من الإلكترونات) يحدث خلل في توزيع المدارات بحيث الذي يحوي عدد اقل من الالكترونات يرتفع في الطاقة والمدار الذي يحوي عدد اكبر من الالكترونات ينخفض في الطاقة.

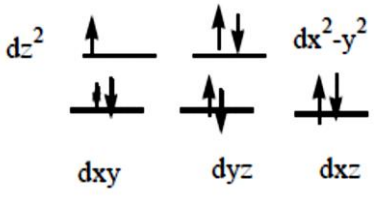
التشوه الرباعي في المعقدات ثمانية السطوح

لتوضيح ذلك نأخذ مثال أيون النحاس الثنائي المحتوي علي التركيب الالكتروني (d^9) وتتوزع الالكترونات بالصيغة $(t_2g)^6\ (eg)^3$ وحيث ان مستويات eg متساوية في الطاقة فاننا لا نعلم أي من اوربيتالات eg سوف تكون ممتلئة بالالكترونات المزدوجه وايهما يحتوي علي الالكترون المفرد وعليه يكون التوزيع الالكتروني ل eg باحتمالين :

(A) $(d_{z2})^2(d_{x2-y2})^1$ (B) $(d_{z2})^1(d_{x2-y2})^2$

$[Cu(H_2O)_6]^{+2}$

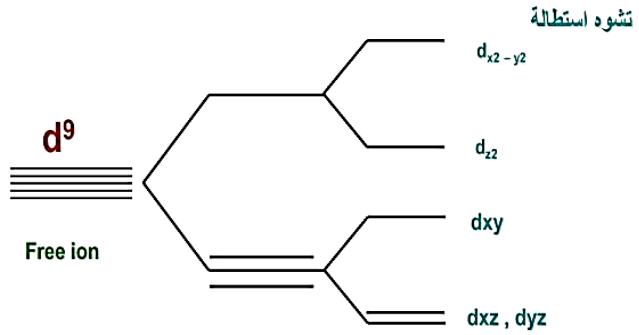


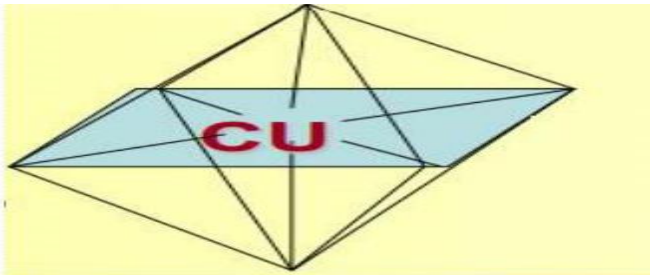


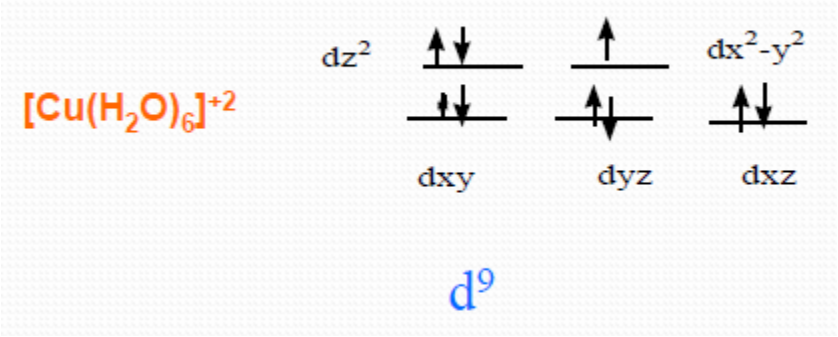
-في الحالة A نجد أن الليجندات الموجودة علي طول محور z ستعاني تنافرا اكثر من الليجندات الموجوده علي طول المحاور x, y بسبب أختلاف عدد الالكترونات في الاوربيتالات وبناءا علي ذلك تكون المسافة بين الفلز و اليجاند الموجود في اتجاه محور

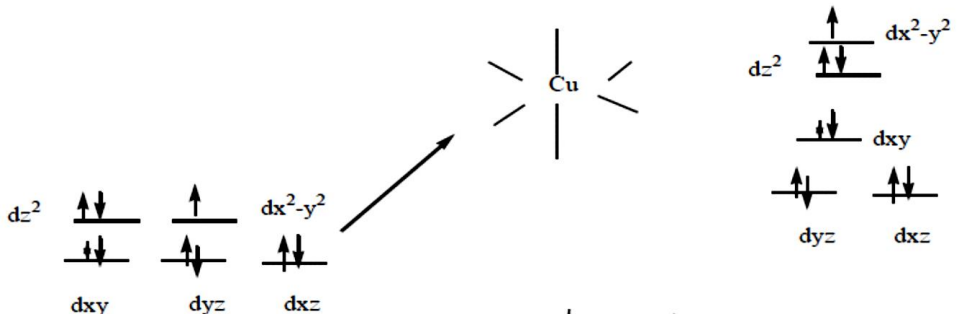
x, y اقصر من المسافة بين الفلز و الليجاند الموجود في اتجاه محور z ويعني ذلك وجود أربعة روابط قصيرة في مستوي xy ورابطتين طويلتين على امتداد المحور z, وهذا يمثل شكل ثماني السطوح المتطاول (elongated octahedral)

في هذه الحاله تزداد طاقة المدار d_{x2-y2} الذي يحتوي الكترونا واحدا ، و بالتالّ تزداد طاقة المدار d_{xy} في حين ان المدار d_{z2} الذي يحتوي الكترونيّن تنخفض طاقته، و بالتالّي تنخفض طاقة المدارّات d_{zy} , d_{xz}



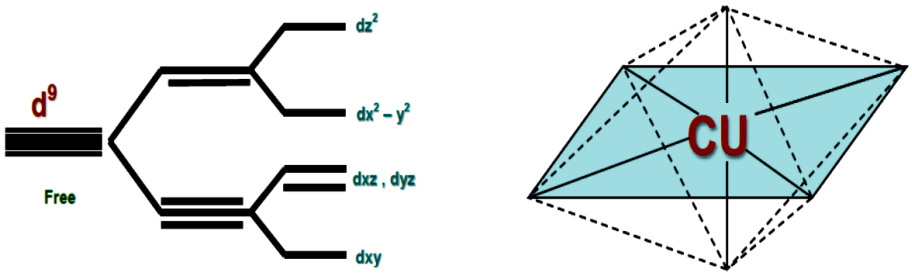




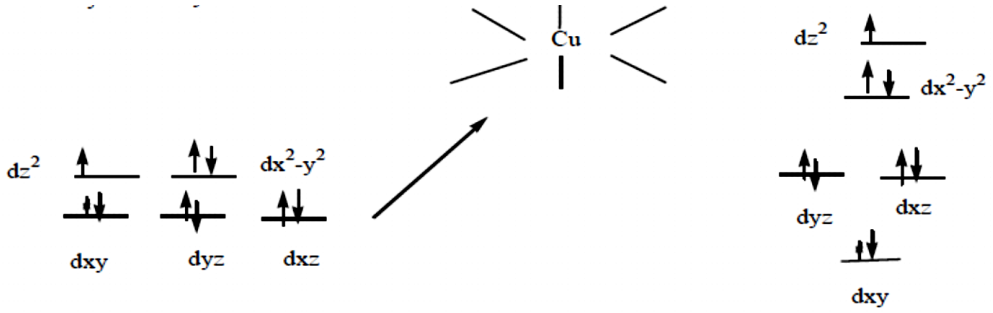


Z out

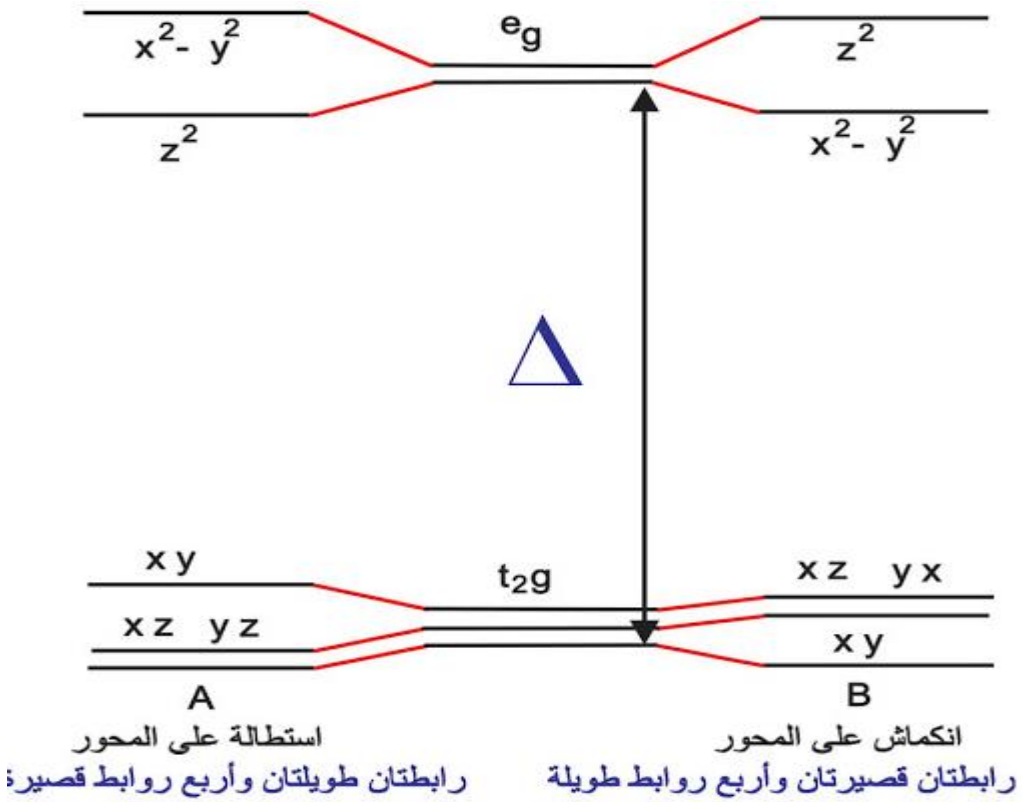
و قد تظهر حالة أخرى في حالة تواجد الإلكترونين في مدار $d_{x^2-y^2}$ ، في حين أن الإليكترون المتبقي يشغل المدار d_{z^2} ، و على هذا فإن الليكاندات الموجودة في إتجاهات +x , -x , +y , -y ؛ سوف تتنافر بقوة أكبر من الليكاندات الأخرى ؛ مما يؤدي الى تكوين التشوه ، مع وجود أربع اواصر طويلة و اصرتان قصيرة (و يسمى تشوه انكماش) **Compressed** ؛ فتزداد طاقة المدار d_{z^2} ، و بالتالي تزداد طاقة المدارين d_{zy}, d_{xz} ، و تنخفض طاقة المدار $d_{x^2-y^2}$ ، و بالتالي تنخفض طاقة المدار d_{xy}



الجسم الثماني المضغوط



Z in



Z out **Z in**

يمثل شكل ثماني السطوح منحرف distorted ، وإطالة

الأواصر إلى مالا نهاية يؤدي إلى تكوين الشكل الرباعي المربع المستوي square planer.

و تنص نظرية جان تيلر على :"أن المعقدات التي لها شكل غير خطي ، و التي لها مجموعة من المدارات غير المتساوية الامتلاء (إما t_{2g} ، أو e_g) سوف يحدث بها تشوه"

يحدث التشوه في حالات

التشكيل الإلكتروني	نوع البرم	توزيع الإلكترونات في مجموعة المدارات	التشوه
d1	–	$t_{2g}^{1} \quad eg^{0}$	ضعيف
d2	–	$t_{2g}^{2} \quad eg^{0}$	ضعيف
d4	منخفض البرم	$t_{2g}^{4} \quad eg^{0}$	ضعيف
d4	عالي البرم	$t_{2g}^{3} \quad eg^{1}$	قوي
d5	منخفض البرم	$t_{2g}^{5} \quad eg^{0}$	ضعيف
d6	عالي البرم	$t_{2g}^{4} \quad eg^{2}$	ضعيف
d7	عالي البرم	$t_{2g}^{5} \quad eg^{2}$	ضعيف
d7	منخفض البرم	$t_{2g}^{6} \quad eg^{1}$	قوي
d9	–	$t_{2g}^{6} \quad eg^{3}$	قوي

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

كمثال لو اخذنا $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ ايون Ti^{+3} الذي هو من نوع d^1 حيث التوزيع الالكتروني

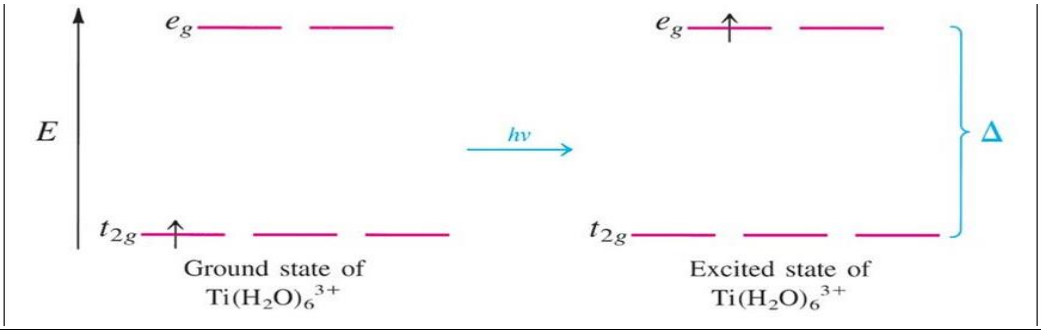
$t_2g^1\ eg^0$

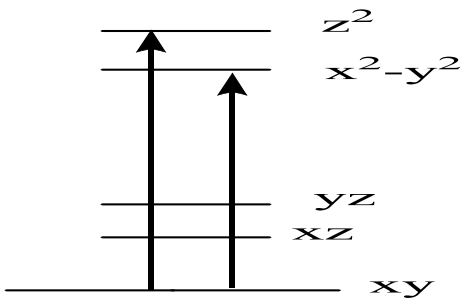
ودخول الالكترون الى اي من الاوربيتالات الثلاثة معناه فرق في طاقة المستويات الثلاثة وحدوث تشوه (اوربيتالات اقل طاقة) وهنا دخول الالكترون الى الترتيب الـ z-in يجعله اكثر استقرار و ضعف طاقة استقرار Z-out

في حالة -2/3 Z-in < -1/3 Z-out

بمقدار الضعف

طاقة استقرار المجال البلوري في حالة التشوه اعلى بمقدار S_1 2/3- عن المنتظم لذلك نختار التشوه بأتجاه Z-in في حالة d^1. لو نلاحظ المستوى eg في حالة (Ti^{+3}) d^1 هنا لا تشوه لأنه فارغ ولكن هذا في حالة المستقرة أما في حالة التهيج فان الالكترون ينتقل من t_2g الى eg يمكن وجود احتمالية اما $x^2 - y^2$ اوطأ او z^2 عالي الطاقة ولذلك يظهر لنا في طيف UVقمتان او قمة وكتف (shoulder).





الواجب البيتي

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

١.إرسم إنقسام اوربتالات (d)

٢. إحسب مقدار CFSE

حساب طاقة استقرار المجال البلوري CFSE

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

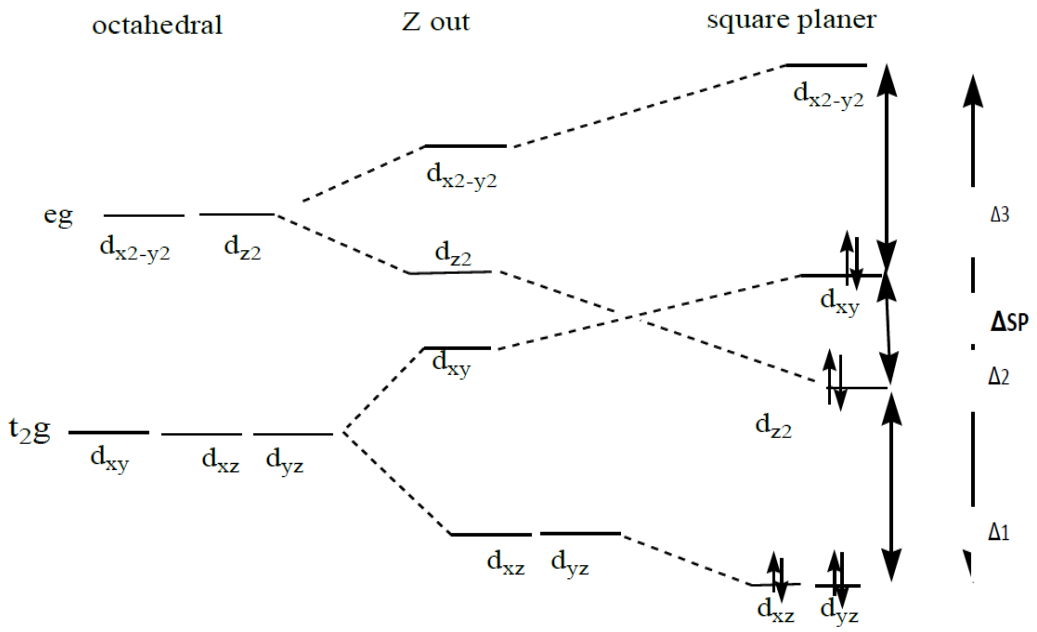
CFSE =3 * –4 Dq = -12 Dq

- $I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < CH_3CN < NH_3 < en < bipy < phen < NO_2^- < PPh_3 < CN^- < CO$

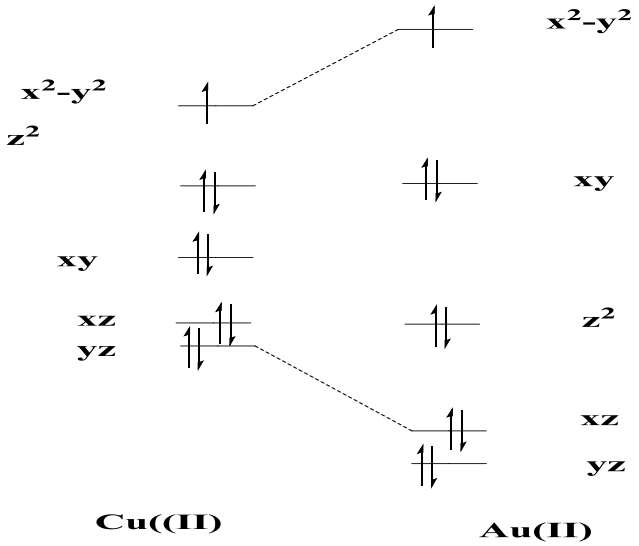
الجواب: من ملاحظة السلسلة الطيفوكيميائية نجد أن المجال الليكاندي يقع حسب التسلسل $H_2O > F^- > Cl^-$ وبذلك فأن قيمة Δ_0 المعطاة في هذا المثال تتبع نفس التسلسل .

$$[Cr(H_2O)_6]^{+3} > [CrF_6]^{-3} > [CrCl_6]^{-3}$$

المربع المستوي تعتبر نظرية المجال البلوري ان المربع المستوي هو تشوه للـ O.h الى حد ما لا نهاية على المحور Z.



تكون عادة في فلزات نوع d^8 خاصة اذا ارتبطت مع ليكاندات في مقدمة السلسلة الطيفية خاصة البرم الواطيء وتحتل الالكترونات الاوربيتالات dz^2, dxz, dyz, dxy اما dx^2-y^2 فسيبقى فارغا لطاقته العالية، معقدات Au(III), Rh(I), Pd(II)، Pt(II) سوف يكون لها شكل المربع المستوي، ومن الامثلة على تكون معقدات مربعة مستوية واطئة البرم التي لها الترتيب الالكتروني d^8 هي $PtCl_4^{-2}$, $[Pt(NH_3)_4]^{+2}$, $PdCl_4^{-2}$, $[Ni(CN)_4]^{-2}$. السلسلة الانتقالية الاولى تكون هذا النوع مع الليكاندات القوية، اما الـ Pt, Pd فانها تتكون حتى مع الليكاندات الضعيفة مثل Cl وهنا يتشابه تفسير C.F.T مع V.B.T حيث في الـ V.B.T يتهجن الاوربيتال dx^2-y^2 ليكون dsp^2 وتدخل الالكترونات في اوربيتالات d الاربعة الأخرى، هنا ايضا dx^2-y^2 فارغ. الاختلاف انه في V.B.T تعتبرها dx^2-y^2 مشترك في التأصر لانه يشترك في التهجين عكس C.F.T تعتبرها مضادة للتآصر. كذلك في V.B.T فان المربع المستوي يكون واطيء البرم ، اما C.F.T فانها تسمح للبرم العالي ايضا اذا كان طاقة الازدواج اكبر من طاقة الانفصام على الرغم من عدم ملاحظة مركبات برم عالي بشكل مربع مستوي.



غير مستقر ويتاكسد الى Au مربع مستوي مستقر O.h مشوه

نقاط ضعف نظرية C.F.T:

١. النظرية تاخذ بنظر الاعتبار اوربيتالات d للفلز دون الاهتمام بالاوربيتالات الاخرى للفلز مثل S, Px, Py, Pz وكذلك اوربيتالات باي لليكاند. لذلك لا تقر حدوث التاصر الرجوعي.

٢. تعتبر التاصر بين الفلز والليكاند هو ارتباط ايوني بحت ولا تهتم للجزء التساهمي من التاصر (فرضية النقطة المشحونة).

٣. كنتيجة للنقطة السابقة فشلت في تفسير ترتيب بعض الليكاندات في سلسلة الطيف الكيميائية مثل CO مقدمة السلسلة رغم انه غير مشحون وحتى قطبيته قليلة

مقارنة بين V. B.T و C.F.T الكيميائية :

١. معقدات ثماني السطوح inner في الـ V.B.T تقابلها معقدات البرم الواطيء (الازدواج) في C.F.T ، والمعقدات outer تقابلها معقدات البرم العالي في C.F.T .
٢. فكرة الـ (Promotion) انتقال الكترون من اوربيتال الى اوربيتال اعلى طاقة:

d ⟶ s غير موجودة في C.F.T

موجودة في V.B.T

٣. التاصر بين M ,L في V.B.T هو تساهمي بحت ويتم منح الالكترونات من الليكاند الى اوربيتالات d المجاورة للفلز بينما C.F.T تعتبر التاصر هو ايوني بحت (electrostatic) ولا يوجد منح الكترونات من L الى M .

الواجب البيتي

التوزيع الالكتروني ل d^5 في معقد رباعي السطوح T.h ، و حساب طاقة استقرار المجال البلوري CFSE.

نظرية الاوربيتال الجزيئي M.O.T Molecular orbital Theory

على الرغم من ان نظرية C.F.T زودتنا بمعلومات وتفسيرات جيدة عن المعقدات لكنها مع ذلك تعاني من نقاط ضعف مثلا فرضية (موديل) النقطة المشحونة ((الدقيقة المشحونة)) هو تبسيط كبير للموضوع فهناك العديد من الادله العملية وشبه النظرية تقف بالضد من هذه الفرضية ((التأصر أيوني ، الانفصام هو كهروستاتيكي صرف)) . وكمثال فشل موديل النقطة المشحونة في تفسير سلسلة الطيف الكيميائي هو وجود CO في مقدمة السلسلة رغم كونه غير مشحون وذو عزم قطبي قليل. تشارك الاوربيتالات بين الليكاند والفلز ادلة على وجود صفة تساهمية اضافة الى الايونية ((التداخل)) . من الناحية النظرية فقد وجد من مقارنة الدالة الموجبة النصف قطرية للفلز ولذرة الليكاند لوحظ وجود نوع التداخل (الآصرة التساهمية) بينهما .

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

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

تداخل أوربيتالات الفلز و الليكاند التي تمتلك الخواص المتماثلة تداخلا خطيا (تآصر محوري) لتكوين

أوربيتالات الترابط σ التساهمية (bonding molecular orbital).

التأصر σ في المعقدات الثمانية السطوح:-

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

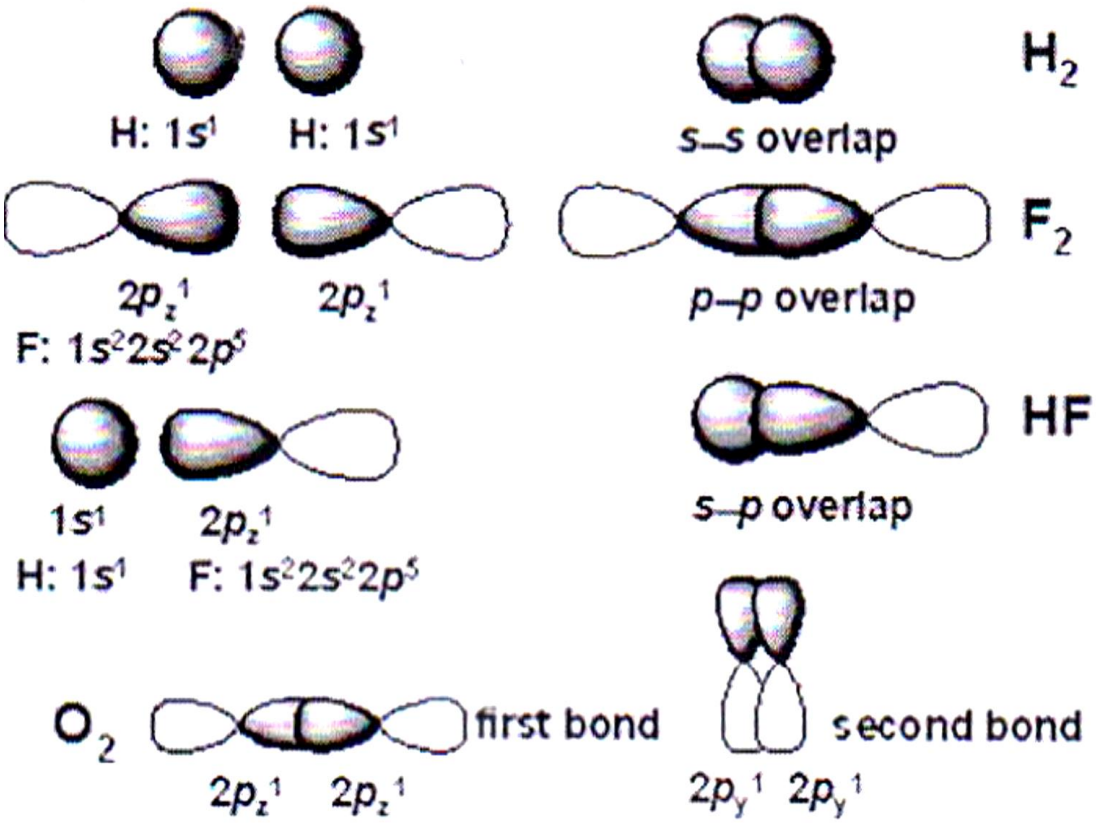
فإننا نجد أن مدارات غلاف تكافؤ الفلز الانتقالي في السلسلة الأولى هي: 4p 4s 3d و هي تسعة مدارات ؛ و من بينها نجد أن ستاً منها فقط لها فصوص تتجه نحو أركان ثماني السطوح (على طول الرابطة M-L) و هي مدارات ذرية مناسبة لتكوين روابط من نوع سيجما و هي كالتالي $4p_z$, $4p_y$, $4p_x$, $4s$, $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$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

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

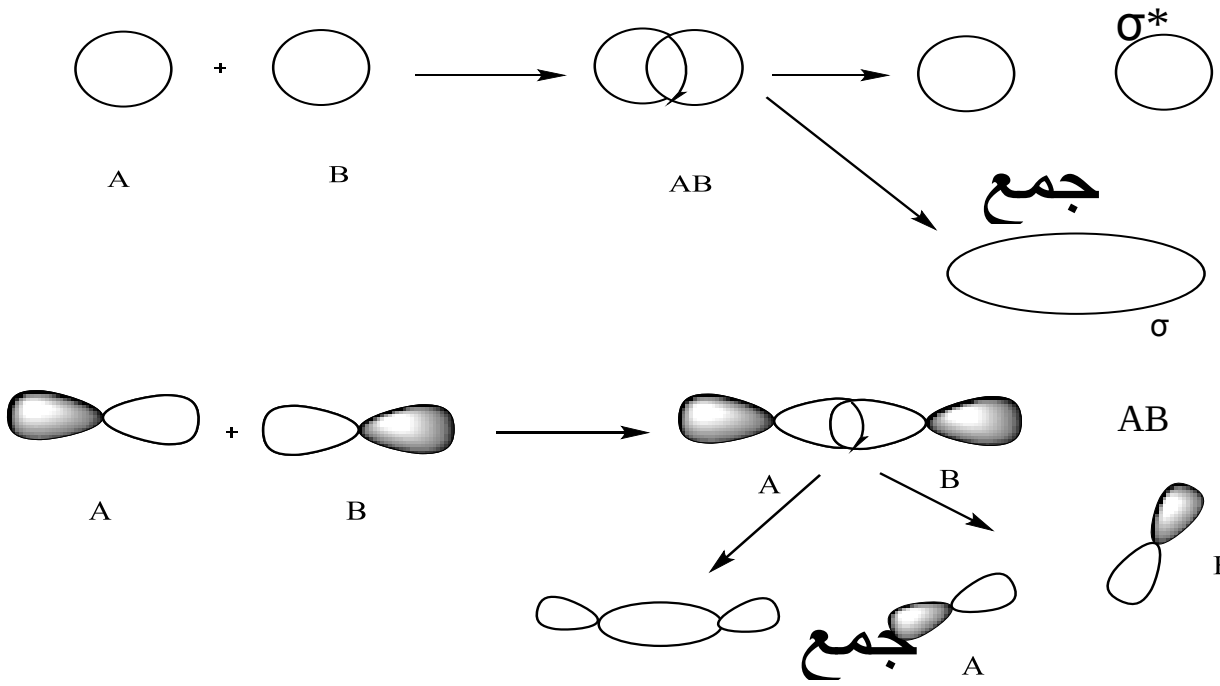
أما الأوربيتالات الثلاثة الأخرى و هي $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{zy}$ (t_{2g}) فإن فصوصها تقع بين الإحداثيات الديكارتية x,y,z و بالتالي فهي لا تناسب من حيث شكلها الترابط سيكما لذلك فأنها تعد غير آصرية (non-bonding).

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

أشكال الاتحاد الخطي للمدارات الذرية

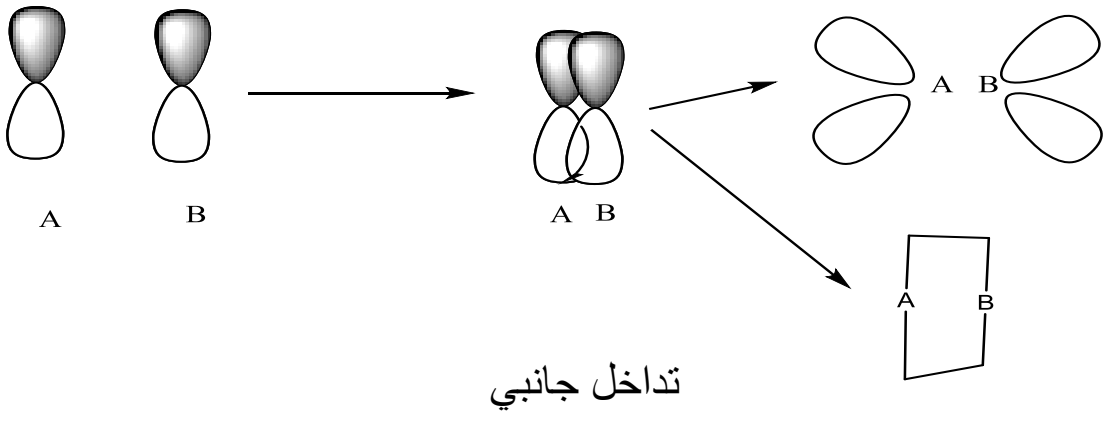


- يمكن كتابة معادلات مشابهة لـ 4S, 4P (b_1u, a_1g)



σ_P σ^*_P

π^*_P

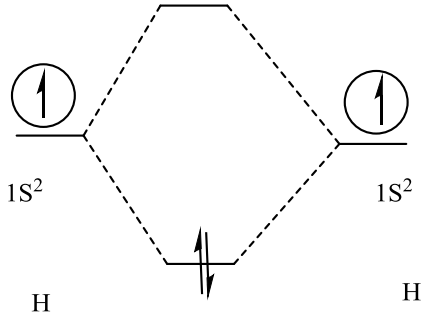


تداخل جانبي

π_P

س/ هل توجد اصرة H_2؟ ولماذا؟

σ^*s



σs

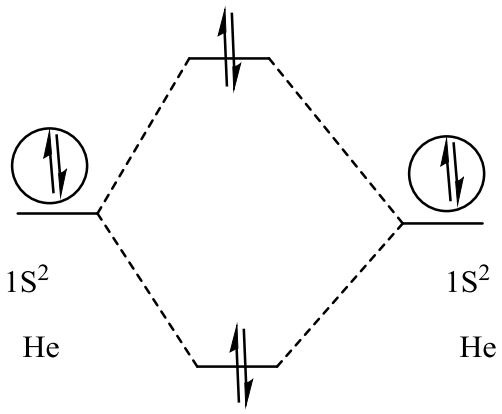
$$\text{bond order} = \frac{2-0}{2}$$

$$=1$$

H-H

س/ هل توجد اصرة He_2؟ ولماذا؟

σ^*s



σs

$$\text{bond order} = \frac{2-2}{2}$$

$$=0$$

He-He

تداخل اوربيتالات 4s ، 4p للفلز مع اوربيتالات الليكاند افضل من اوربيتالات d لذلك تكون طاقة الاوربيتالات الجزيئية الناتجة منها ذات طاقة اوطأ من (الاوربيتال الجزيئي الناتج من تداخل اوربيتال d): 4S اوطأ من 4P وافضل تداخل منه، t_1u^*, a_1g^*.

اوربيتالي eg تتداخل بشكل اقل ما يعني طاقة اعلى من t_1u

اوربيتالات t_2g لا تتداخل لذلك لايتأثر موقعها (في انظمة تحتوي على تأصر سكما σ فقط ولا وجود لترابط من نوع باي π .

تتوزع الالكترونات على الاوربيتالات الجزيئية الناتجة من الاوطأ الى الاعلى طاقة (12 e من الليكاندات + 6 الكترونات من الفلز)

معطية الترتيب الالكتروني التالي:

$$a_1g^2 \quad t_1u^6 \quad eg^4 \quad t_2g^6$$

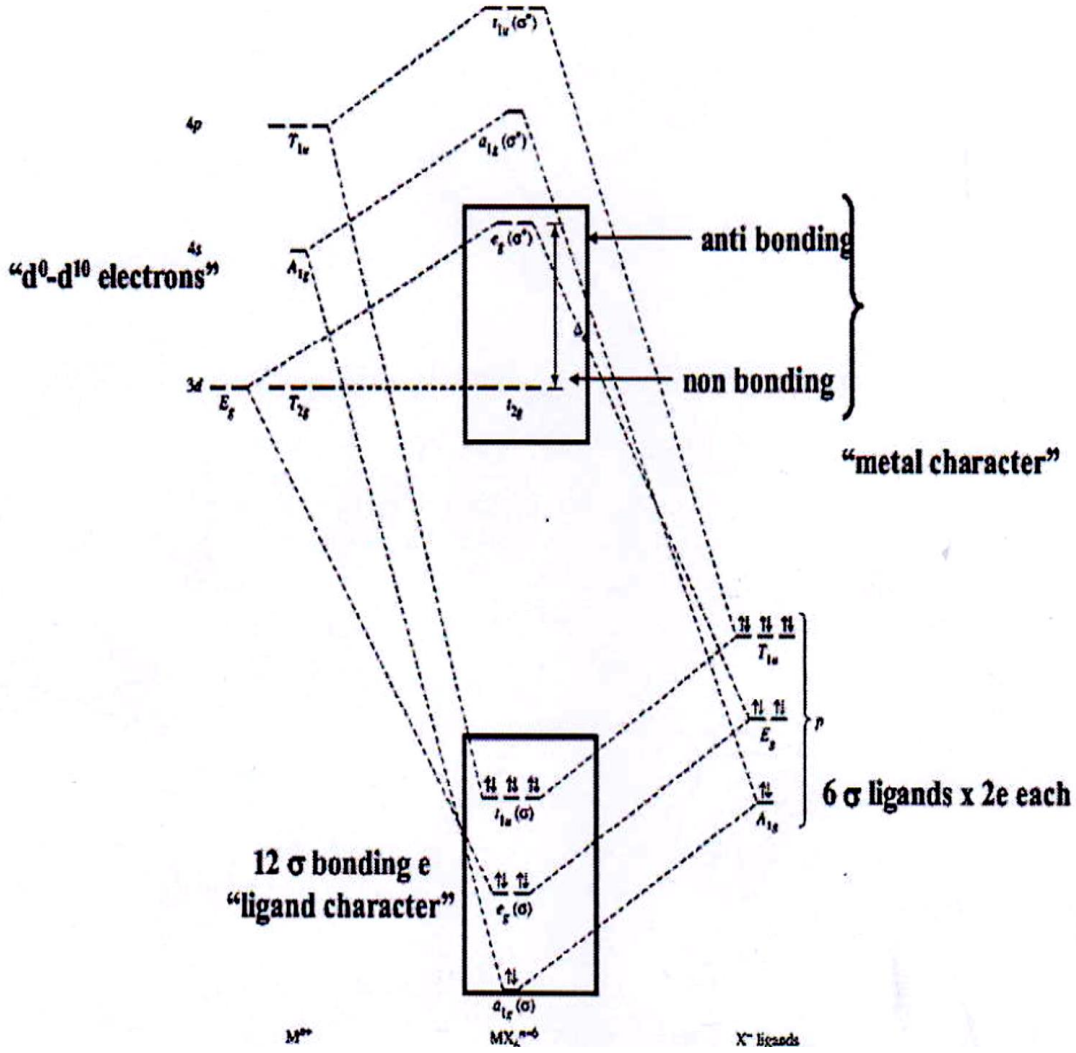
نلاحظ من الترتيب الالكتروني السابق انه دايامغناطيسي بسبب الفرق الطاقي الكبير بين eg^* t_2g^6, ، اما في حالة كون الفرق اقل كما هو الحال في $[CoF_6]^{-3}$ سيكون هناك الترتيب الكتروني التالي :

$$a_1g^2 \quad t_1u^6 \quad eg^4 \qquad t_2g^4 \quad eg^{2*}$$

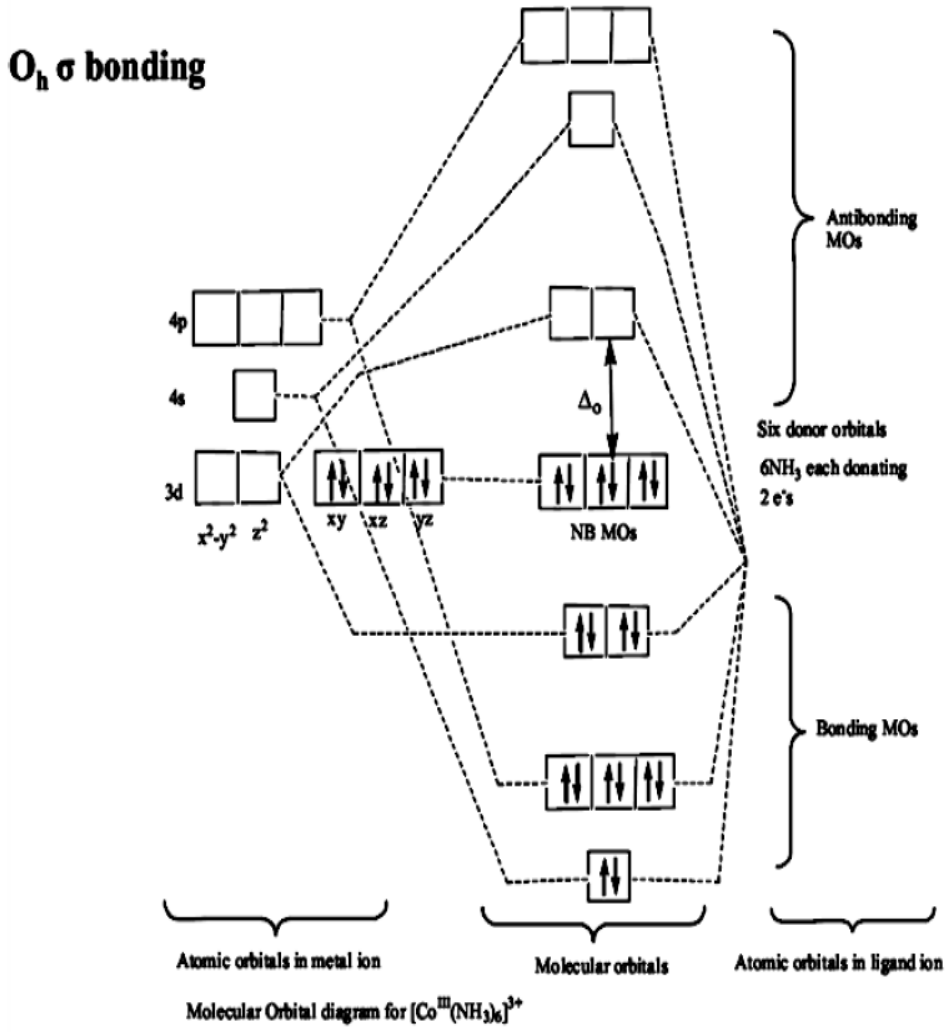
تفترض نظرية الأوربيتالات الجزيئية بصورة عامة أن للأوربيتالات الجزيئية الرابطة (bonding molecular orbital) لها طاقة أوطأ من طاقة الاوربيتالات التي أسهمت في تكوينها و المعاكسة للارتباط (antibonding molecular orbital)لها طاقة اعلى من طاقة الاوربيتالات التي أسهمت في تكوينها ، إما الاوربيتالات غير الاصرية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

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

B- أما الكترونات ايون الفلز الخاصة به فتشغل الاوربيتالات غير الاصرية (t_2g) وإذا اقتضى الأمر يملأ الاوربيتالين (eg*) .كما في المثال التالي :

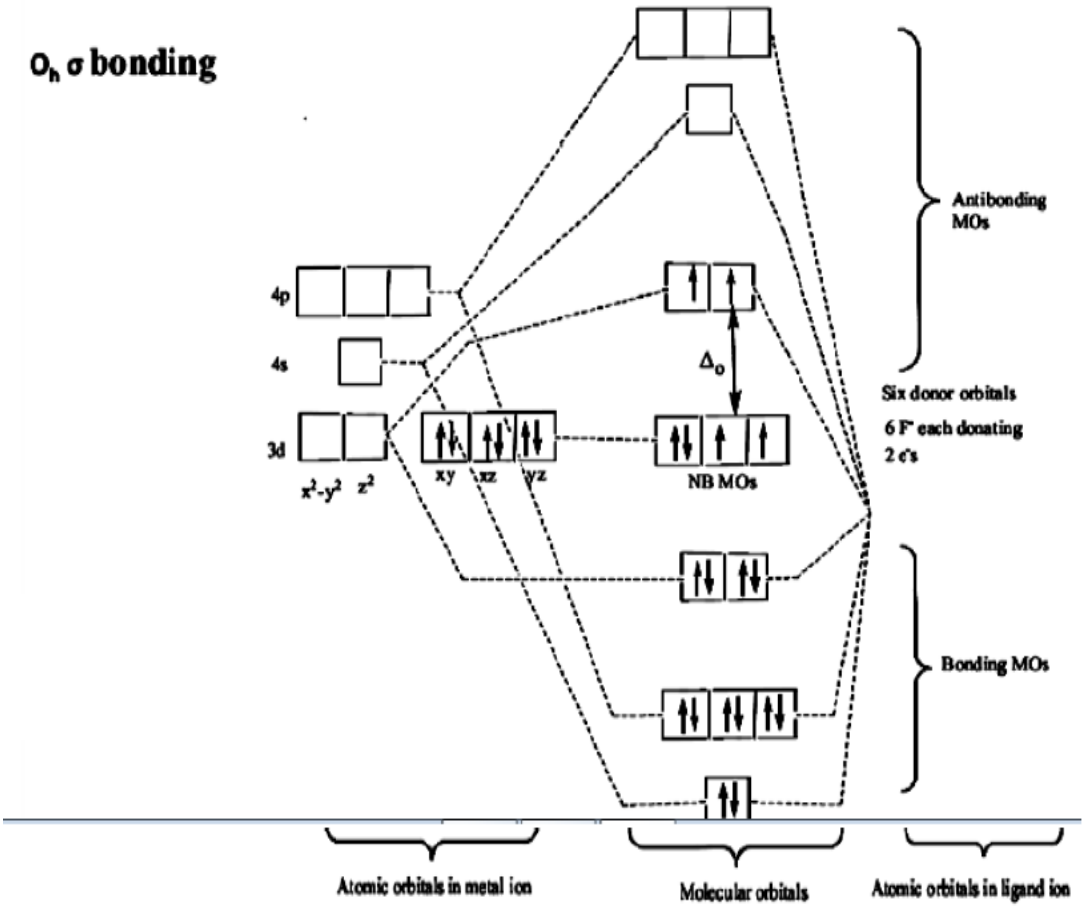


مخطط مستويات طاقة الاوربيتالات الجزيئية في $[Co(NH_3)_6]^{3+}$



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

مخطط مستويات طاقة الاوربيتالات الجزيئية في $[CoF_6]^{-3}$



مثـــــال: باستخدام نظرية الاوربيتال الجزيئي ، أكتب التوزيع الالكتروني لمعقد $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. ثم أذكر لماذا يعتبر بارامغناطيسي و بنفسجي اللون .

$Ti : [Ar]3d^2 4s^2$

$Ti^{3+} : [Ar]3d^1$

$[Ti(H_2O)_6]^{3+}: (a_{1g})^2(t_{1u})^6(e_g)^4(t_{2g})^1(e_g^*)^0$

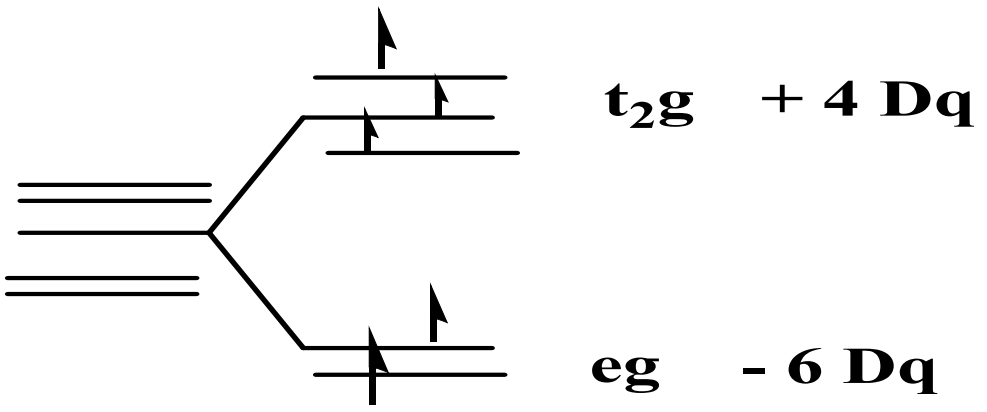
من فحص التركيب الالكتروني نجد أن المعقد يحتوي على الكترون واحد منفرد ؛ فيكون بارا مغناطيسي . و اللون البنفسجي للمعقد نتيجة الانتقال الإلكتروني $t_{2g} \rightarrow e_g^*$ حيث أن طاقة هذا الانتقال تقع في منطقة الضوء المرئي.

الواجب البيتي

التوزيع الالكتروني ل d^5 في معقد رباعي السطوح **T.h ، و حساب طاقة استقرار المجال البلوري CFSE**.

في معقد رباعي السطوح تكون طاقة الازدواج اكبر من 10 Dq(قليلة 10 Dq) لذلك تكون مركباتها عادة برم عالي

d^5 $eg^2\ t_2g^3$ C.F.S.E = 2× (- 6 Dq) + 3 (+4 Dq) = Zero

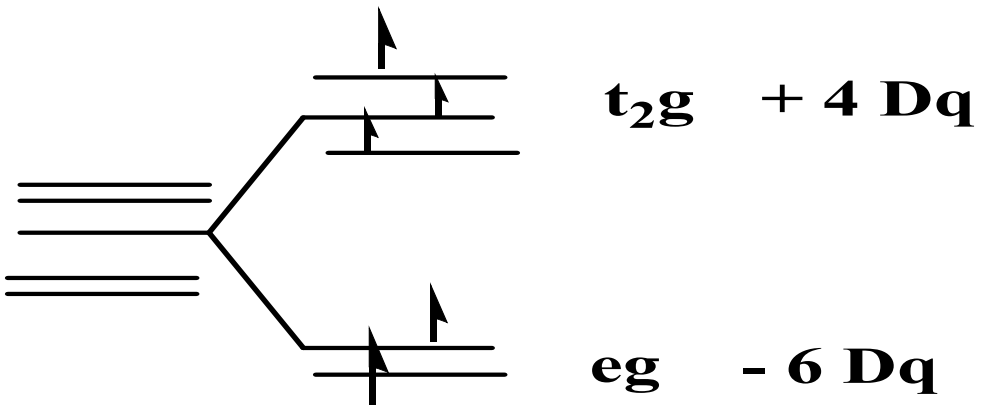


الواجب البيتي

التوزيع الالكتروني ل d^5 في معقد رباعي السطوح **T.h ، و حساب طاقة استقرار المجال البلوري CFSE**.

في معقد رباعي السطوح تكون طاقة الازدواج اكبر من 10 Dq(قليلة 10 Dq) لذلك تكون مركباتها عادة برم عالي

d^5 $eg^2\ t_2g^3$ C.F.S.E = 2× (- 6 Dq) + 3 (+4 Dq) = Zero



- هناك ليكاندات مانحة لآصرة سكما σ فقط مثل NH_3

- هناك ليكاندات مانحة لآصرة سكما σ و آصرة باي π مثل الليكاندات الضعيفة (التي تمتلك الكترونات في اوربيتالات غير تاصرية وهي اوربيتالات P مثل $O^{2-}, CO_3^{2-}, F^-, Cl^-, Br^-, OH^-$.

هناك ليكاندات مانحة لآصرة سكما σ و مستقبل لـ π و مثالها CO , CN- , phen , bipy (التي تمتلك اوربيتالات جزيئية π شاغرة) .

Pi bonding تأصر باي

لا حظنا في نظرية الـ V.B.T كيف ان π-bonding أو التأصر الرجوعي يعمل على الأستقرار في المعقدات.

١.تعادل الشحنة

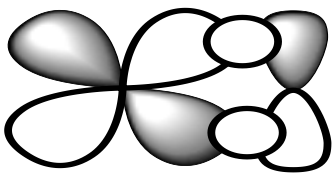
٢.التأصر الرجوعي

حيث يمكن لثلاث انواع من اوربيتالات الليكاندات التأصر مع اوربيتالات d للفلز:

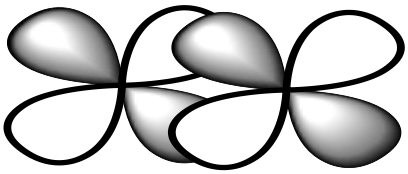
A/ اوربتال P يكون عمودي على المحور للأصرة سكما σ

B/ اوربيتال d يقع في مستوى اوربيتالات الفلز

C/ اوربيتال نوع π* يقع في مستوى اوربيتالات الفلز



A



B

محور الاصرة σ

C

يمكن للفلز ان يستعمل اما اوربيتالات:

1/ (3d) t_2g

2/ (4p) t_1u لعمل π -bonding

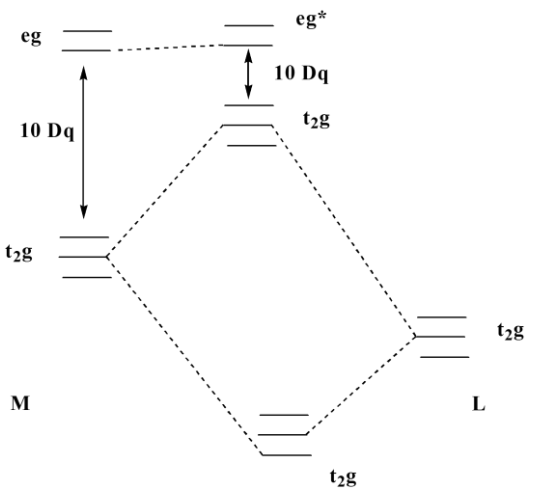
لكن الاوربيتالات 4p تكون متجهه لليكاندات وتستخدم للدخول في تكوين اواصر سكما σ قوية و اوربيتالات t_2g المتجهة بين المحاور لا تدخل في تكوين أوصر سكما σ و يمكنها الدخول في تكوين π–bond مع اوربيتالات لها تماثل t_2g من الليكاند.

في تناسق الـ O.h مثل $[CoF_6]^{-3}$ فأن الاوربيتالات الجزيئية نظام سكما σ تبقى كما هي (المخطط السابق)، لكن اوربيتالات t_2g ستتأثر مع أوربيتالات t_2g من LGO مثلا اوربيتالات 2p للفلورين.

لان الفلورين اكثر سالبية كهربائية من الفلز Co لذلك اوربيتالات 2p للفلورين تكتب في مستوى طاقي اوطأ من اوربيتالات 3d وبذلك ستكون أواصر π باي الارتباطية مشابهة (تحتوي صفات اكثر) من اوربيتالات 2p للفلورين اكثر من الفلز.

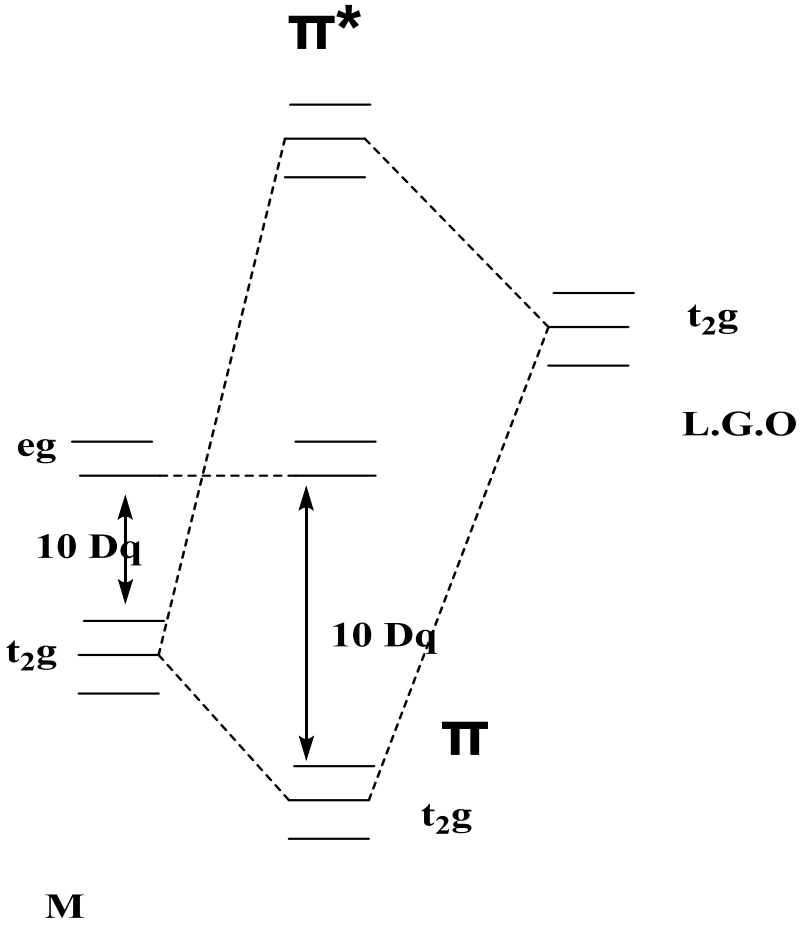
وعلى العكس لاوربيتالات π^* فأنها ستحمل من صفات t_2g للفلز اكثر من اوربيتالات الفلورين والكترونات الفلورين ستدخل اوربيتالات π باي والكترونات t_2g من الكوبلت ستدخل اوربيتالات π^* في مستوى اعلى مما لو كانت بدون اوربيتالات π باي .

لان المستوى eg لم يتأثر بالـ π-bonding لذلك فان قيمة الـ 10 Dq ستنخفض (ارتفاع t_2g وبقاء eg ثابت) نتيجة التأصر باي وهذا ما يفسر موقع الفلورين في سلسلة الطيف الكيميائي وعدم قدرتها على عمل انفصام كبير في الـ 10 Dq حسب نظرية C.F.T.



في انظمة أخرى مثل R_3P أو CO، R_3S فأن الذرة المانحة أو المتناسق (S.P) تمتلك اوربيتال 3d والذي يمكن استلام الكثافة الكترونية من الفلز (بالإضافة الى ارتباط الذرة المانحة بالفلز عن طريق اصرة سكما σ باستخدام اوربيتال SP^3 مشابه للامونيا (NH_3).

ولان الساليبية الكهربائية لها اقل من الفلز (عكس الفلورين) فأن L.G.O لليكاند ستكون في موقع اعلى من t_2g للفلز ويكون المخطط كما هو مبين:



هنا زادت قيمة 10 Dq

ولكون ارتفاع t_2g (d فارغ) لليكاند وهو فارغ عكس انخفاض t_2g للفلز الذي يحمل الالكترونات فأنه رغم تعاكس تأثيرهما فانه سيكون هناك فرق طاقي يعمل على الاستقرار وهو ما كان يطلق عليه في الـ V.B.T بالتأصر الرجوعي back bonding والذي يعمل على الاستقرار وزيادة رتبة الآصرة .

يحدث هنا نوع من التوازن في حركة الالكترونات من L الى M بواسطة سكما bond

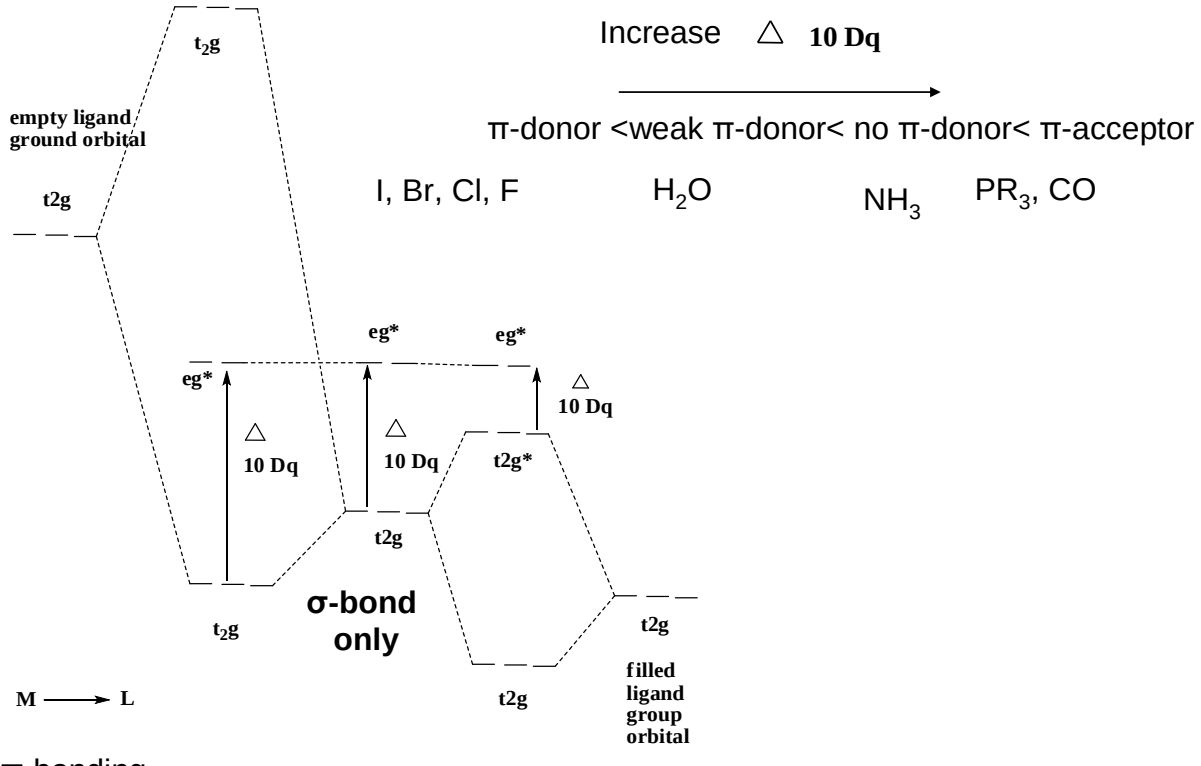
يقابله حركة الالكترونات من الفلز عبر التاصر π لليكاند

(اوربيتالات d لليكاند).

نلاحظ ان الليكاندات مثل NO, CO, CN (الليكاندات الحاوية على اوربيتال جزيئي من نوع π* يعمل على زيادة الـ 10 Dq (المخطط اعلاه).

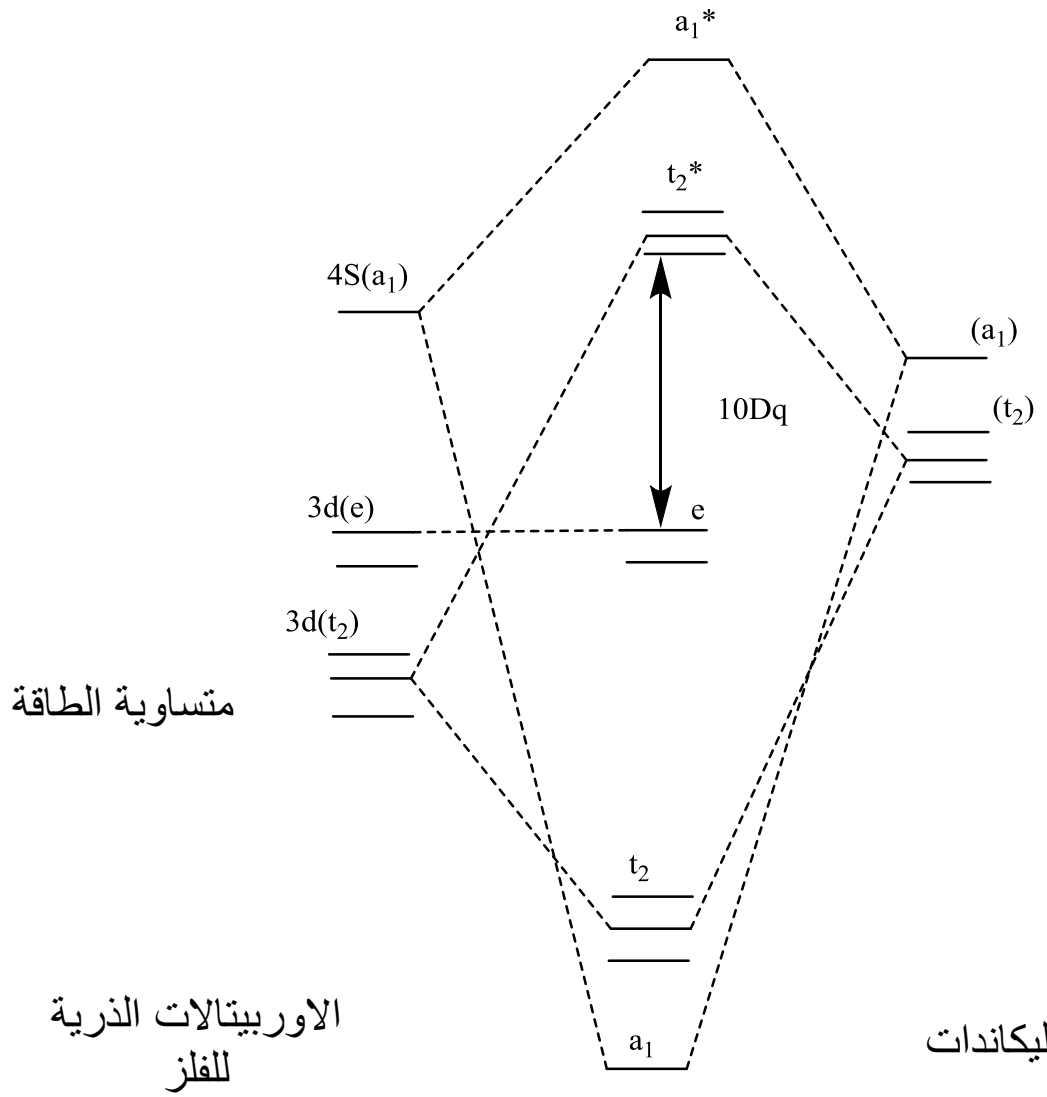
في الـ π-bonding تعتبر اوربيتالات P في الفلورين قاعدة لويس (مملوء e) بينما P, S هي حوامض لويس لا متلاكها اوربيتال d فارغ

Br, Cl تعتبر وسط تتأثر بألأثنان p ممتلئ d فارغ.



π-bonding

π-accepter ligand



الاوربيتالات الجزيئية

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

بينما يبقىH_2O و الليكاندات التي لا ترتبط بروابط من نوع بايπ و تكون روابط من نوعσ فقط في منتصف السلسلة .

كيف تفسر حقيقة أزدياد Δ_o حسب تسلسل كتابة المركبات الآتية

$$[Cr(Cl)_6]^{3-} \quad < \quad [Cr(NH_3)_6]^{3-} \quad < [Cr(CN)_6]^{3-}$$

برغم الشحنة السالبة للأيون Cl^{-1} نلاحظ Δ_o لهذا الايون اصغر من Δ_o لجزيئة NH_3 وذلك بسبب تأثيرات التنافر بين الكترونات Pπ لايون Cl^{-1} والكترونات dπ لايون Cr^{3+} ، Δ_o لايون السيانيد CN^{-1} كبيرة جداً وذلك بسبب التآصر الراجع CN ⟵ Cr ان الكثافة الالكترونية في اوربيتال dπ لايون Cr^{+3} تنحرف نحو اوربيتال π* النقيض التآصر في ايون CN^{-1} وهذا التأثير يزيد من استقرارية اوربيتالات dπ فيجعل Δ_o كبيرة.

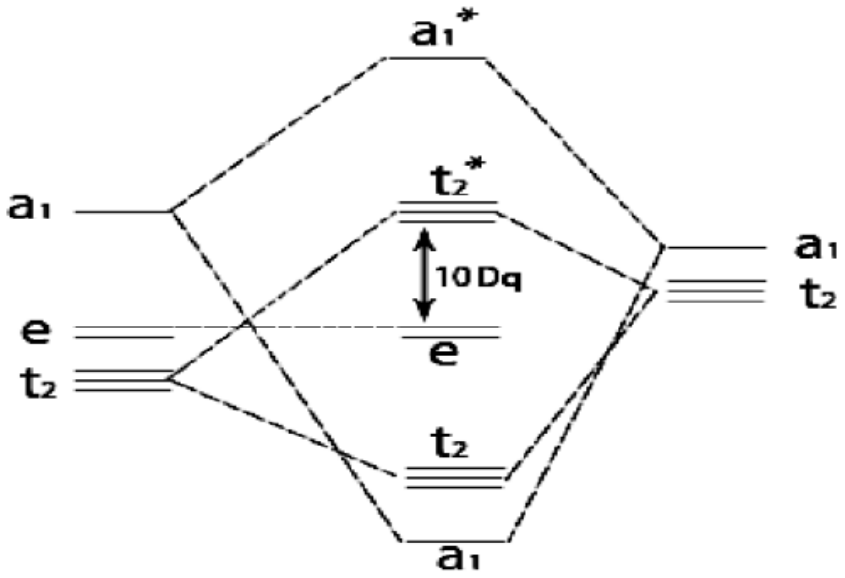
تطبيق النظرية على معقد رباعي السطوح (tetrahedral) :

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

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

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

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



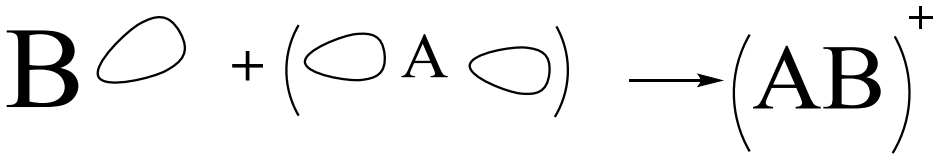
مخطط مستوى طاقة المعقد ML_4 الشكل الرباعي الاوجه

الملاحظات حول الشكل :

- الاوربيتالات الجزيئية ذات الطاقة الاوطأ هي اوربيتالات t_2g , a1g التي تتسع لاربعة مزدوجات الكترونية التي يهبها الليكاند .
- اوربيتالات eg هي اوربيتالات غير تآصرية .
- توضع الكترونات d للفلز في اوربيتالات eg و t_2g^* وفرق الطاقة بين هذه الاوربيتالات صغير ولهذا يلاحظ تركيب البرم العالي لأغلب المعقدات الرباعية السطوح .

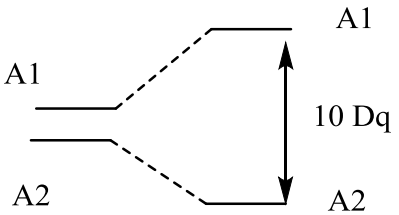
مقارنة بين نظرية C.F.T والـ M.O.T حول التأصر

ناخذ ابسط نظام محتمل قاعدة لويس B تحتوي على اوربيتال واحد فيه مزدوج الكتروني يمكن منحه، وحامض لويس (آيون فلزي) A^+ يحتوي على اوربيتال sp يمكن ان يشتركا في التأصر فيه الكترون منفرد



في حالة كون A معزول عن B يكون اوربتالي sp غير منحله، ولكن عند اقتراب الليكاند (زوج الكتروني) سينقسمان الى اوربيتال واطيء الطاقة واخر عالي الطاقة A_1, A_2، وتفسير C.F.T ان الالكترون المنفرد سيكون في A_2 الاقل (الأقل تأثرا) بالليكاند والانتقال من A_2 الى A_1 يمثل 10 Dq

C.F.T modul



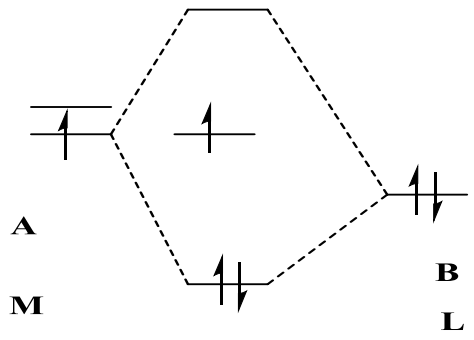
الاوربيتال الاقل تاثرا اقل طاقة A

لكن نظرية الـ M.O.T تظهر في البداية مختلفة لكن في النهاية تعطي نفس النتيجة، عند اقتراب B فأن اوربيتال A المقابل له سيتداخل معه ويمتزجان ليعطيا نوعين من الاوربيتالات تأصري ومضاد للتأصر (bonding , anti bonding)

$_b = A_1 + B$

$_a = A_1 - B$

والاوربيتال الاخر A_2 الموجود في الجهة المقابلة لـ B سوف لن يتداخل ولذلك لن يتأثر وتبقى طاقته كما هي، اوربيتال لا تأصري non bonding ويكون التوزيع الامثل (من ناحية الطاقة) للالكترونات كما يلي:



Ψ_b

ويمكن استنتاج النقاط التالية من التفسيرين:

١. الالكترون المنفرد سيحتل الاوربيتال من A الذي يتحد بعيدا عن B الغير متداخل الاقل تأثرا

٢. اعطاء طاقة مقدارها 10Dq سيرفع الالكترون الى الاوربيتال المواجه لـ B الاعلى طاقة الاكثر تأثرا

٣. عند وجود الالكترون في الاوربيتال المواجه لـ B سيعمل على عدم استقرار النظام

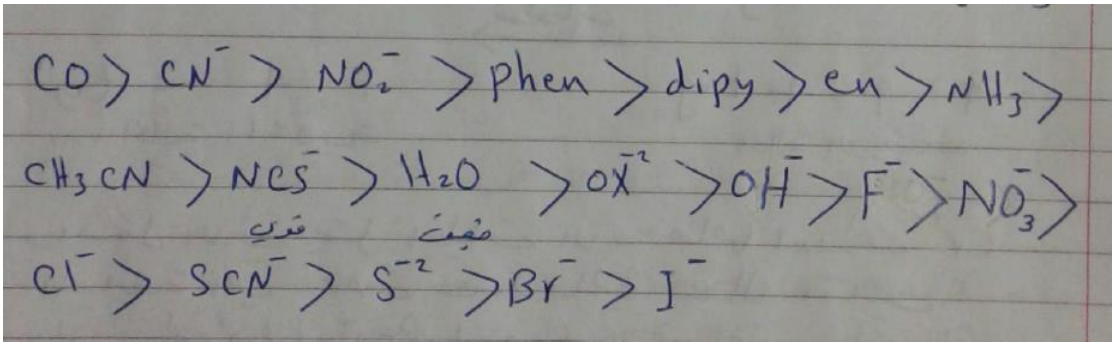
٤. قيمة طاقة ال 10 Dq ستكون متناسبة مع التأثير بين B, A.

تفترض الـ C.F.T عدم وجود تأصر تساهمي ولهذا طاقة الالكترون على B يجب ان يكون اوطأ بكثير عن طاقة الكترون A.

الواجب البيتي

كيف تفسر نظرية الاوربيتال الجزيئي موقعي Cl و NO_2^- في سلسلة الطيفو كيميائية؟

- $I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < CH_3CN < NH_3 < en < bipy < phen < NO_2^- < PPh_3 < CN^- < CO$



Isomerism in coordination Compounds

الأشباه (التشابه) في المركبات التناسقية

الأشباه (isomers) هي مركبات لها نفس الصيغة الجزيئية لكنها تختلف بترتيب الذرات ولذلك لها صفات مختلفة .

هناك نوعان رئيسيان من الأيزومرات :

أ/ الايزومرات البنائية او التركيبية **Structural Isomerism**

ب/الأشباه المجسمة او الفراغية **Stereo-isomers**

أ/الايزومرات البنائية او التركيبية **Structural Isomerism**

ويقصد بها الأيزومرات التي تختلف في كيفية ارتباط الذرات مع بعضها البعض أو تأصرها مع بعضها البعض وهي عدة انواع منها :

ايزومرات التأين **Ionization isomerism**

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

$[Co\ (NH_3)_5Br]\ SO_4$ أحمر بنفسجي الشبيه الأيوني له

$[Co\ (NH_3)_5SO_4]Br$ أحمر.

$[Pt(NH_3)_3Cl]Br$ و $[Pt\ (NH_3)_3Br]Cl$

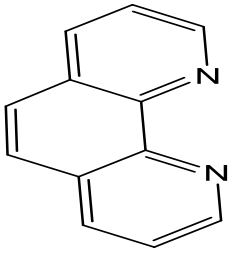
ايزومرات التناسق **Coordination isomerism**

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

$[Cr(NH_3)_6]^{3+}[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$

$[Ni(Phen)_3)]^{2+}[Co(SCN)_4]^{2-}$, $[Co(Phen)_3]^{2+}[Ni(SCN)_4]^{2-}$

1,10-phenanthroline

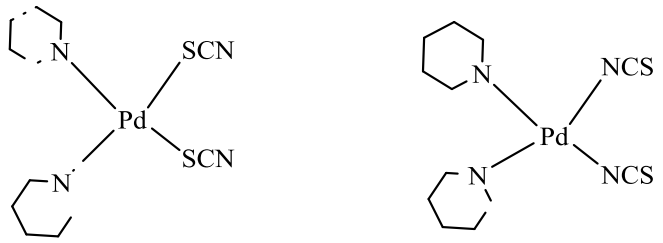


آيزومرات الارتباط **Linkage isomerism**

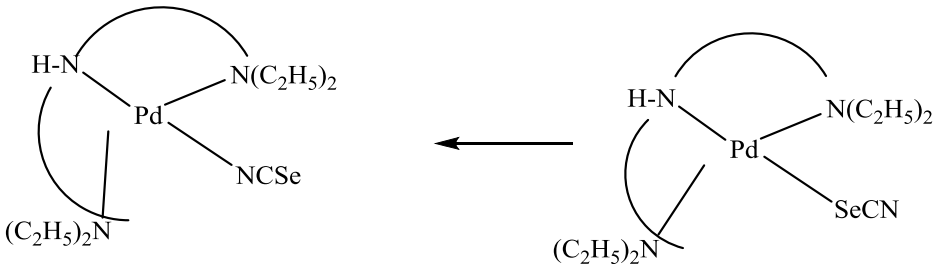
تحتوي بعض الليكاندات على أكثر من ذرة يمكن لها أن تشارك بزوج من الإلكترونات، مثال: أيون NO_2^- ، إذ أن كلا من ذرة النيتروجين و الأوكسجين يمكن لها أن تشارك بزوج من الإلكترونات. فإذا أرتبطت من خلال ذرة النيتروجين فيسمى نايترو nitro أو أن ترتبط من خلال ذرة الأوكسجين فيسمى نايتريتو nitrito ، كما في ايزومري المعقد النايترو $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ لارتباطه من خلال ذرة النيتروجين (حيث تهب للذرة المركزية زوج الإلكترونات من خلال ذرة النيتروجين). و المعقد النايتريتو $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$ لارتباطه من خلال ذرة الأوكسجين (حيث تهب للذرة المركزية زوج الإلكترونات من خلال ذرة الأكسجين). و يمكن توقع هذا النوع من التآصر مع ليكاندات أخرى، مثل SCN^- حيث يرتبط من خلال ذرة الكبريت فيسمى ثايوسياناتو thiocyanato أو من خلال ذرة النيتروجين فيسمى ايزوثيوسياناتو isothiocyanato .

$[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$, $[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$

nitrito nitro



thiocyanato isothiocyanato



ايزومرات التبلمر **Polymerization isomerism**

هذا النوع يشمل أيزومرات لها نفس الصيغة empirical formula لكنها تختلف في وزنها الجزيئي ((مضاعفات الوزن الجزيئي)

مثال:

$[Pt(NH_3)_4]\,[PtCl_4]$ ، $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

ايزومرات التميؤ **Hydrated isomerism**

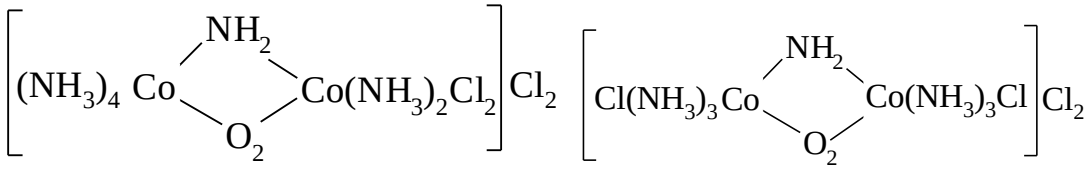
هذا الايزومر حالة خاصة من ايزومرات التأين و يكون أحد الليكاندات الماء مثال:

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ بنفسجي ، $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2H_2O$ أخضر، $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl(H_2O)_2$ أخضر.

و يمكن تعيين نسبة أيون الكلوريد الذي سيترسب بواسطة نترات الفضة.

ايزومرات المجموعة الوظيفية **Function group isomerism**

ينشأ هذا النوع في المعقدات عديدة الأنوية، حيث يتم تبادل الليكاندات بين ذرات الفلز الموجودة، مثال:



كما وان الليكاندات التي تمتلك صفات ايزومرية تعكس هذه الصفات على المعقدات المكونه لها.

ب/الأشباه المجسمة او الفراغية **Stereo-isomers**

الاشباه المجسمة (التشابه الجزيئي) في هذا النوع يكون الارتباط او الاواصر هي نفسها في الاشباه لكنها تختلف في ترتيب الذرات في الفراغ

Different spatial arrangement

ويشمل هذا النوع :

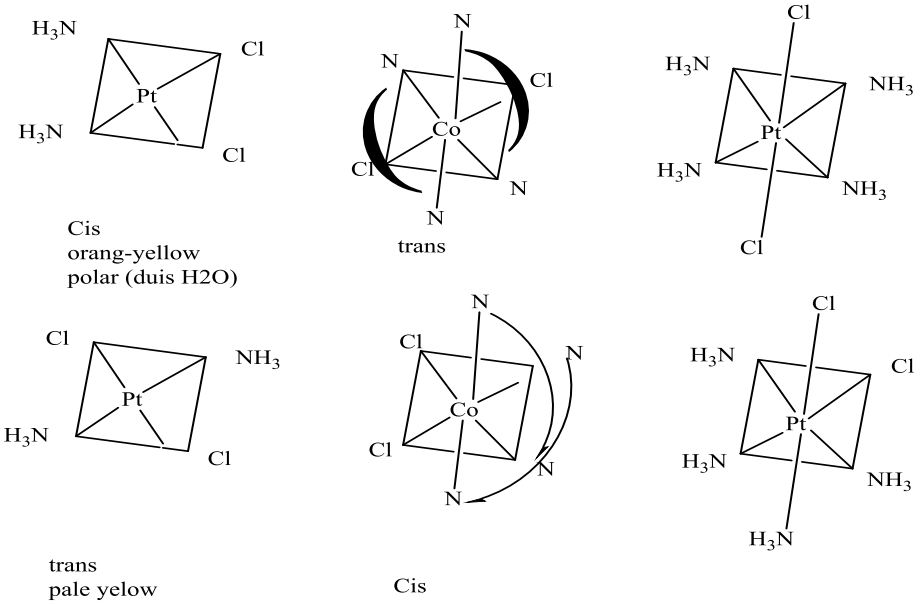
التشابه الهندسي **Geometrical isomerism**

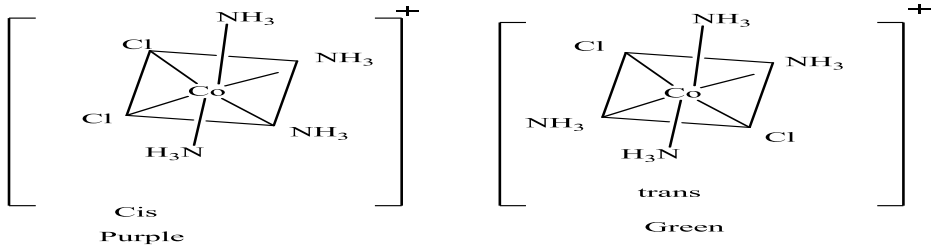
ويسمى ايضا تشابه الـ cis, trans وهنا يكون للذرات نفس الارتباط لكن بأتجاه مختلف في الفراغ حول آصرة او حلقة صلدة

Bond or rigid ring

لا تستطيع المعقدات ذات اعداد التناسق2 ,3 ومعقدات T.h لا تعطي هذا النوع من الاشباه. حيث هناك مركبات بهذه الصيغة

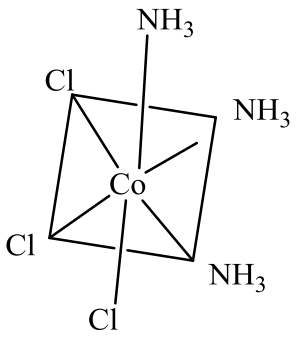
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$



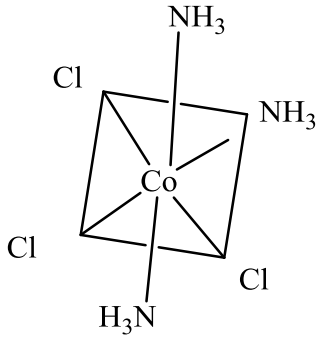


احدهما مقابل للاخر عبر المحور

التشابه الوجهي المحوري Facial, Meridian isomerism



Facial



meridian

التشابه البصري **Optical isomerism**

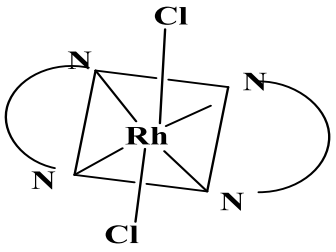
وهي الاشباه التي تعاكس بعضها في تدوير الضوء المستقطب

وتشمل المركبات التي تكون احدها صورة للاخر في المراة، مثال اصابع اليد.

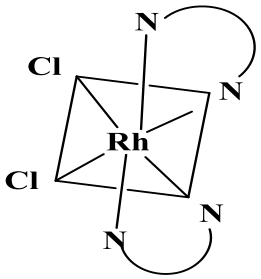
شرط احتواء المركب على مركز كيرالي Chairal center لحدوث هذه الظاهرة وتسمى هذه الاشباه بالـ(enantiomers)

Dextro rotary –d- تدوير الضوء المستقطب نحو اليمين	Levo rotary –L- تدوير الضوء المستقطب نحو اليسار

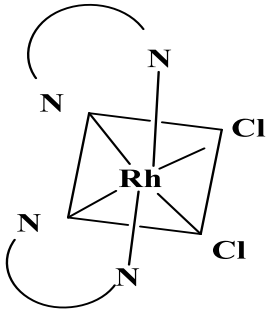
- الخليط المتساوي من النوعين نسميه racimic mixture الخليط الراسيمي والذي لا يدور الضوء المستقطب.
- ليس كل مركب له شبيه هندسي يجب ان يكون له شبيه بصري.



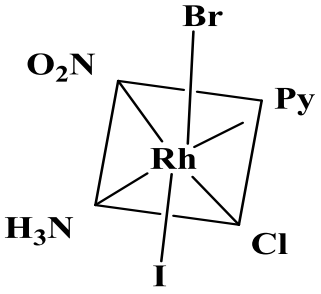
trans $[Rh(en)_2Cl_2]$



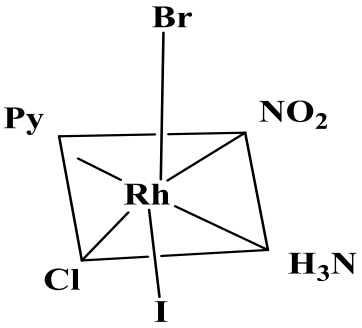
levo (cis)



dextro (cis)



levo



dextro

الواحب البيتي

بحث عن الايزومرات وانواعها ؟

تفاعلات المركبات المعقدة **Reactions of complex compounds**

وتنقسم الى نوعين من التفاعلات الرئيسية :

أ/ تفاعلات ازاحة وتبادل الليكاند

ب/ تفاعلات انتقال الالكترون

تفاعلات ازاحة وتبادل الليكاند **Ligand displacement and exchange reactions**

وهي عملية تبادل ليكاند او اكثر من معقد في احد تفاعلاته في المحلول المائي مع ليكاند من نوع اخر.

وقد يكون هذا التبادل سريعا عندها يسمى المعقد سريع الاستبدال labile

وعندما يكون الاستبدال بطيئا يسمى المعقد بالخامل inert

سرعة التفاعل الاستبدالي ليس له علاقه باستقرار المعقد لذلك يجب التفريق بين كون المعقد labile وكونه مستقرا او غير مستقر

$$[Co(NH_3)_6]^{+3} + 6\ H_3O^+ \rightleftharpoons [Co(H_2O)_6]^{+3} + 6NH_4^+$$

المفروض غير مستقر بسبب قيمة K العالية

$$K=10^{25}$$

الا انه يمكن تواجد هذا المعقد $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ في المحيط الحامضي

بينما المعقد $[Ni(CN)_4]$ الذي هو مستقر جدا الا ان سرعة استبدال ايون السيانيد بالـ CN نوع ^{14}C كبير جدا.

- وقد اقترح العالم (tanb) التمييز بين المعقدات Labile و inert من خلال
- القدرة على قياس سرعة الاستبدال بالطرق الحركية الاعتيادية مثل خلط المحاليل
- (محاليل الاستبدال) ثم متابعتها عن طريق احد الصفات الفيزيائية
- (شدة الامتصاص، PH ، فقدان الغاز).
- اما الـ labile (ضعيف الارتباط) فهي تفاعلات استبدال سريعة لدرجة لا يمكن متابعتها بالطرق السابقة، إلا بالطرق الحديثة مثل
- flow system (نظام جريان السوائل او أجهزة الكترونية سريعة).

ان اغلب معقدات عناصر السلسلة الاولى سريعة الاستبدال عدا (Co^{III}, Co^{II})

ميكانيكية الاستبدال: تجري تفاعلات الاستبدال بأحد الميكانيكيتين التاليتين:

SN^1 : تشمل هذه الميكانيكية تفكك المعقد بخطوة بطيئة (R.D.S) معطية مركبا وسطيا محفزا الذي يتحد بدوره مع الليكاند القادم بخطوة ثانية سريعة ليعطي المعقد الجديد :

$$[L_5MX]^{n+} \xrightarrow[\text{slow}]{-X} X^- + \underset{\text{intermedrate}}{[L_5M]^{(n+1)+}} \xrightarrow[\text{fast}]{+Y^-} [L_5MY]^{n+}$$

1 **2**

C.N = 6 **C.N = 5** **C.N = 6**

وفي مثل هذه الميكانيكية تعتمد سرعة التفاعل على تركيز الايون المعقد ويتناسب طرديا معه دون الاعتماد على تركيز Y . $[L_5MX]^n$

$$\mathbf{Rate = K\,[L_5MX]^{n+}}$$

ويطلق على هذا النوع SN^1 . Unimolecular neucleophilic substitution

SN^2 : في هذا النوع تكون الخطوة البطيئة (R.D.S) وهي الخطوة الاولى لتضمن تفاعل المعقد (C.N=6) مع الليكاند القادم Y^- مكونا معقد وسطي محفز (C.N=7) الذي بدوره يفقد X (ليكاند مغادر جيد) بخطوة سريعة مكونا المعقد:

$$[L_5MX]^{n+} \xrightarrow[\substack{\text{slow}\\ \text{R.D.S}}]{Y^-} \left[L_5M\begin{matrix}X\\ \diagup\\ \diagdown\\ Y\end{matrix}\right]^{(n-1)+} \xrightarrow[\text{fast}]{-X^-} [L_5MY]^{n+} + X$$

ولانه R.D.S تعتمد على جزيئتين هما **المعقد والـ Y^- يطلق على هذا النوع** **Bimolecular nucleophilic substitution** استبدال باحث عن النواة ثنائي الجزيئة.

$$\mathbf{Rate = K\,[L_5MX]^{n+}\ [\,Y^-\,]}$$

- لا يمكن العزل الكامل بين هاتين الميكانيكيتين او تحديد كامل على انه SN^1 او SN^2

ولكن يمكن تحديد ذلك من خلال بعض الملاحظات العملية :

١. وجود الماء كوسط في اغلب هذه التفاعلات ولكونه يمكن ان يسلك كليكاند بسبب :$\ddot{O}$: فان التفاعل قد يجري بالشكل التالي :

$$[L_5MX]^{n+} + H_2O \xrightarrow{slow} [L_5M(H_2O)]^{(n+1)+} + X^-$$

$$[L_5M(H_2O)]^{(n+1)+} + y^- \xrightarrow{fast} [L_5My]^{n+} + H_2O$$

والمعادلة الاخيرة لا يمكن فيها الاستنتاج بسهولة على كون التناسق SN^1 او SN^2 لانه في الخطوة R.D.S مادتين SN^2 لكن الماء ليس هو المادة المتعادلة (المغادر والقادم).

٢. تكوين Ion Pair المزدوج الايوني : قد يحدث اتحاد بين المعقد الأيوني (المشحون) مع الليكاند القادم (المشحون ايضا) ويكونان المزدوج الايوني .

$$[L_5MX]^{n+} + y^{n-} \rightleftharpoons [L_5MX]^{n+}[Y^-]^{n-}$$

$$Rate = K K^- [L_5MX][Y] = K^= [L_5MX][\bar{\bar{Y}}]$$

وهنا ايضا لا يمكن الحكم على نوع الميكانيكية رغم كونه يشبه معادلة SN^2 لوجود تركيزين في قانون السرعة لان المزدوج قد يغير مادة واحدة.

تكوين القاعدة القرينة **Conjugate base formation**

عند وجود ايون الهيدروكسيد OH^- يمكن ان يسلك احد سلوكين:

أ. يرتبط كليكاند ليعطي معقد وسطي ويدخل في معادلة السرعة ويكون التفاعل S_N^2 .

ب. وجوده في المعادلة فقط لانتزاع بروتون (H^+) من المعقد بخطوة سريعة ليعطي القاعدة القرينة والتي تتفاعل بدورها حسب استبدال S_N^1 .

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + OH^- \longrightarrow [Co(NH_3)_4(NH_2)Cl]^+ + H_2O$$

$$[Co(NH_3)_4(NH_2)Cl]^+ \xrightarrow[R.D.S]{+ y^- + H^+} [Co(NH_3)_5Y]^{2+} + Cl^-$$

SN^1 C. B

استبدال جزيئة الماء: اتحاد الليكاند مع الفلز في تفاعل تكوين المعقد يتم عادة بخطوة وسطية تتضمن استبدال جزيئات الماء المرتبطة مع الفلز بجزيئات الليكاند وهو تفاعل سريع عادة عدا حالتي:

$$[Rh(H_2O)_6]^{3+}, \quad [Cr(H_2O)_6]^{+3}$$

تزداد سرعة الاستبدال هنا عادة بزيادة حجم الايون ويفسر هذا بضعف الاصرة كلما كبر حجم الايون (زيادة المسافة تقلل الجذب) Zn^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} (زمرة واحدة). عادة لا تتغير سرعة التفاعل لفلز معين بتغير الليكاند الا بحدود معينة (ضيقة).

تفاعلات ازاحة الليكاند من مركبات لها تناسق O.h

- يتضمن هذا التفاعل في البداية (التحلل المائي للمعقد) خاصة ان اغلب هذه التفاعلات يجري في وسط مائي ، حيث يتم في البداية ازاحة جزيئة ماء لليكاند المزاح X ، ثم في الخطوة الثانية تزاح جزيئة الماء بواسطة الليكاند المزيح y :

سرعة التحلل المائي تعتمد على الـ PH وحسب المعادلة :

$$\mathbf{Rate = K_A\ [L_5MX]\ [H] + K_B\ [L_5MX]\ [\overline{OH}]}$$

KA, KB = Rate constant in acidic and basic medium

التفاعل في الوسط القاعدي اسرع بكثير

- لا يمكن استنتاج كون التفاعل S_N^1 او S_N^2 من المعادلة السابقة لكن اغلب تفاعلات الاستبدال للـ O.h هي S_N^1 ويمكن وجود ادلة على السير بميكانيكية S_N^1 او S_N^2 مثلا معقدات الكوبلت (III) يسير بميكانيكية S_N^1CB .

تفاعل ازاحة الليكاند من معقدات Sq.P

مثلا معقدات Pt الرباعية لها المعادلة العامة :

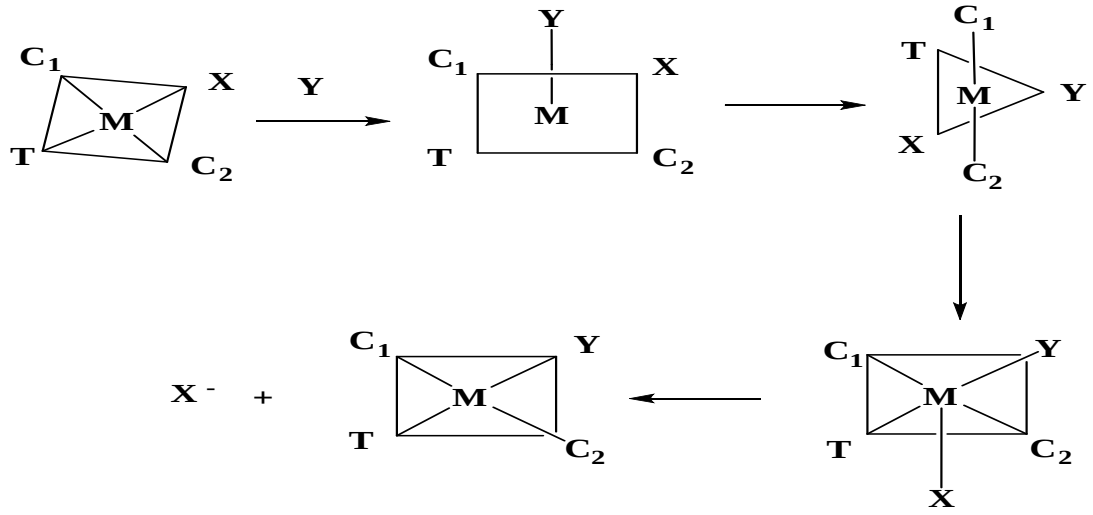
$$\mathbf{PtL_nCl_{4-n} + y \rightleftharpoons PtL_nCl_{3-n}Y + Cl^-}$$

ويمكن كتابة معادلة السرعة بالشكل التالي:

$$\mathbf{Rate = K\ [PtLnCl4\text{-}n] + K^-\ [PtL_nCl_{4-n}]\ [Y]}$$

S_N^1 هذا الجزء يشير الى انه S_N^2

أي بخطوتين احدهما R.D.S قد تكون خطوة استبدال احد ذرات الكلور بجزيئة ماء (سريعة) استبدال جزيئة الماء بـ Y



من سمات هذا المخطط ان المعقد Cis ينتج معقد Cis اما المعقد Trans ينتج معقد Trans . وعادة ما تجري تفاعلات الاستبدال في المعقدات التي لها شكل مربع مستوي حسب S_N^2 وخاصة للايونات: Au^{III}, Ir, Pd^{II}, Ni^{II}

تاثير الترانس **The Trans Effect**

تخص تفاعلات الاستبدال لمعقدات لها شكل مربع مستوي

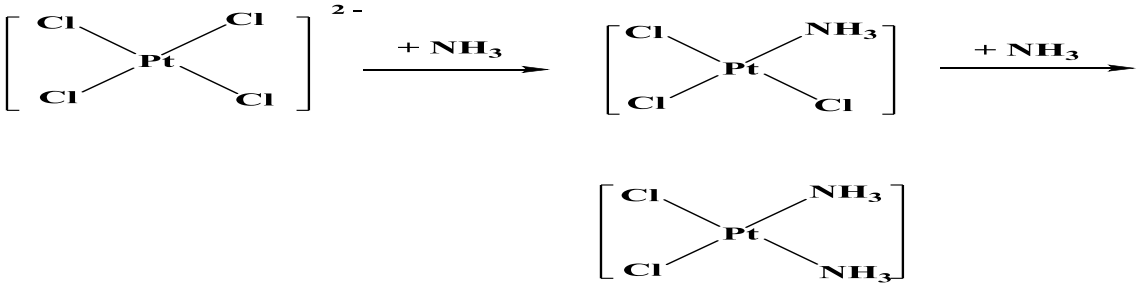
مثال تفاعل البلاتين السابق الذكر:

$$[PtLX_3]^- + y^- \longrightarrow [PtLX_2Y]^- + X^-$$

- يحتمل احد الناتجين Y في الموقع Cis او في الموقع Trans وهذا يعتمد على نوع الليكاند L والتي تصنف حسب قابليتها على التوجيه الى الموقع Trans وكما هو مبين:

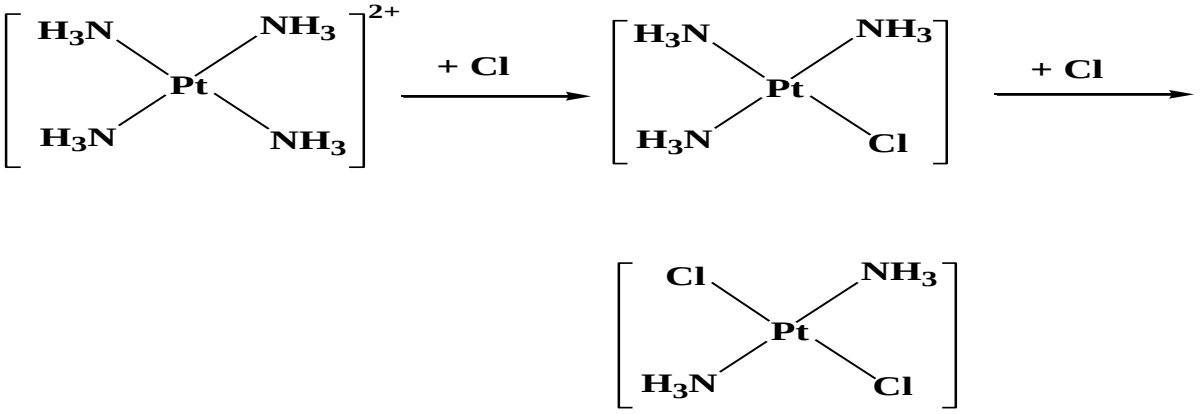
$$NO_2^-, I^-, SCN^- > Cl^-, Br^- > NH_3, OH^-, H_2O, CO, CN^-, C_2H_4 > PR_3, H^- > CH_3^-, Sc(NH_2)_2 > C_6H_5^-$$

يتم استخدام هذه الخاصية في تحضير المعقدات Cis و Trans



Cis

هنا الخطوة الاولى توجه الـ (Cl) الامونيا الى الموقع ترانس نسبة لها في الخطوة الثانية توجه Cl الى الترانس لها لانها اقوى من NH_3 للترانس لها وبذلك نحصل على الناتج Cis .



trans

هنا الخطوة الاولى NH_3 توجه Cl للترانس لها. الخطوة الثانية Cl اقوى من NH_3 فيوجه للترانس بالنسبة له وليس NH_3 فيكون الناتج trans .

- ظاهرة الترانس تقيس قابلية الليكاند وتحكمه في سرعة استبدال في الموقع ترانس نسبة اليه وهو واضح انه ظاهرة حركية kinetic وهي تعتمد على مقدار طاقة التنشيط
- activation energy وحالة الركود ground state وبالتالي اي تغيير في احدهما سيؤثر على التوجيه trans لذلك تعتمد على نظريتان في تفسير ظاهرة trans

١. نظرية الاستقطاب Polarization energy

٢. نظرية ازدياد استقرار المعقد المنشط