تقسم الكيمياء اللاعضوية الى :

كيمياء العناصر الممثلة

كيمياء العناصر الانتقالية

كيمياء المركبات العضوية الفلزية

كيمياء اللاعضوية الحياتية

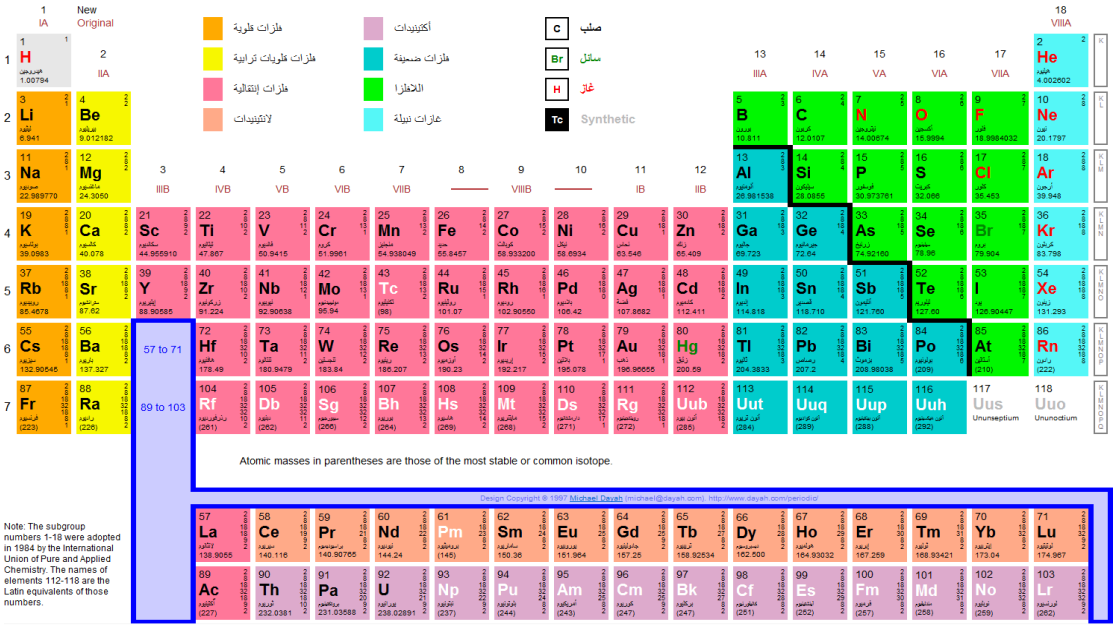
كيمياء اللاعضوية الفيزيائية

تطبيقاتها

- 1. صيدلانية اشعاعية
- - تشخيصية
- - علاجية
- 2. صيدلانية
- - علاج بكتريا
- - علاج فطريات
- - علاج سرطان ...استخدم العناصر المشعة وايصالها للكائنات.
- عوامل مساعدة في الصناعة.
- الاهمية العلمية البحثية 70% من مفردات بحوث دوريات اللاعضوية هي مركبات تناسقية.

فكرة عامة عن الجدول الدوري

الجدول الدوري للعناصر الكيميائية



العناصر الانتقالية :هي تلك العناصر التي يكون فيها الاغلفه الثانوية من نوع d او f (ممتلئ جزئيا) غير مشبع ويشمل التراتيب d^{9-1} ، f^{13-1} لذرة العنصر او لأحدى حالات الاكسدة المستقرة للعنصر. بعض العناصر تعتبر انتقالية لان في احد حالات الاكسدة الشائعة لها يكون اوربيتالات d ممتلئة جزئيا

ومن العناصر التي تعتبر انتقالية لان احدى حالات الاكسدة الشائعة لها يكون اوربيتال d ممتلئ جزئيا (حالة الفلز الحر) مثل فلزات العملة

Cu^{+2} , Ag^{+} , Au^{+3}

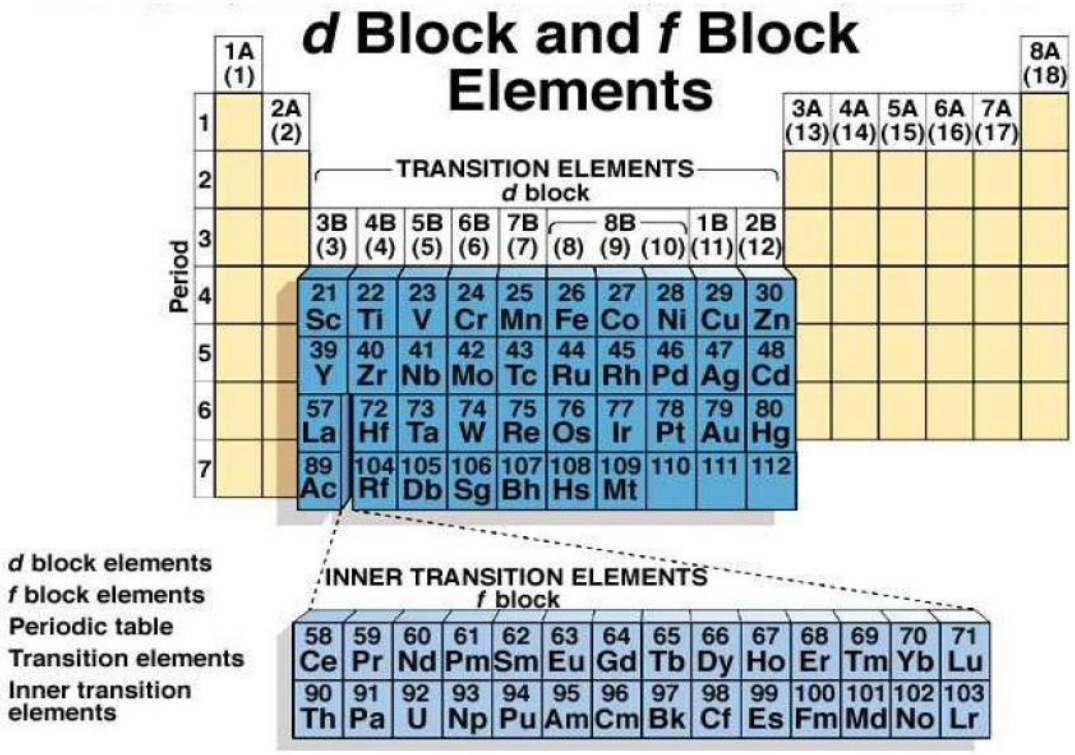
$3d^9$ $4d^9$ $5d^8$ •

كما ان سلوكها يشبه سلوك العناصر الانتقالية

عددها 56 من مجموع عناصر الجدول 118

الصفات العامة للعناصر الانتقالية

- عناصرها فلزية
- تكون سبائك
- صفاتها مغناطيسية (بارا, دايا)
- درجات انصهارها عالية
- لها قابلية توصيل كهربائية عالية
- صلده وقوية
- لها حالات تأكسد وتكافؤات متعددة في Pb, Sn لكن هي اكثر شيوعا في العناصر الانتقالية
- محاليلها المائية ملونة
- جميعها عناصر كهروموجبية Electropositive



تصنيف العناصر الانتقالية

تقسم الى :

أ/**العناصر الانتقالية الرئيسية** Main transition elements وتسمى كذألك

بـ (d-block) حيث تحتوي العناصر التي فيها الغلاف الثانوي nd غير ممتلئة تماما (ممتلئ جزئيا) ويقسم هذا الصنف الى :

السلسلة الانتقالية الاولى : وتبدأ بعنصر Sc ($3d^1 4s^2$) ثم العناصر التي تليها في الدورة الى النحاس (Cu^{+2}) ولا يدخل ضمن هذا التعريف Zn (لأنه وأيونه Zn^{+2} يحتوي على (d^{10})

- Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu تسعة عناصر

السلسة الانتقالية الثانية : وتبدأ ب yatirium (Y_{39}) $4d^1 5S^2$ وهي تسعة ايضا

- Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd and Ag_{47}

السلسلة الانتقالية الثالثة : وتبدأ بالهافانيوم Hf_{72} وترتيبه الالكتروني هو $5d^2 6S^2$

($5d^2$ وليس $5d^1$ لأنه الاخير في اللانثانات)

- Hf_{72} , Ta, w, Re, Os, Ir, Pt, Au_{79}

$_{19}K$ $[Ar]_{18}$ $4S^1$

$_{28}Ni$ $[Ar]_{18}$ $4S^2$ $3d^8$
ns (n-1)d

$_{46}Pd$ $[Kr]_{36}$ $5S^2$ $4d^8$
ns (n-1)d

$_{78}Pt$ $[Xe]_{54}$ $6S^2$ $4f^{14}$ $5d^8$
ns (n-2)f (n-1)d

d- block

$_{62}Sm$ $[Xe]_{54}$ $6S^2$ $4f^6$

f- block

$_{92}U \quad [Rn]_{86} \; 7S^2 \quad \underbrace{5f^3 \; 6d^1}$

لتقارب مستويات 5d مع 6S

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

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

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

اوربيتال d تام الامتلاء لذلك تعتبر عناصر غير انتقالية

اما عناصر العملة فتعتبر عناصر انتقالية

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

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

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

س/ لماذا لا يأتي العنصر $_{58}Ce$ بعد العنصر $_{57}La$ حيث يظهر العنصر $_{72}Hf$ ؟

وذلك لان الغلاف 4f يصبح اكثر استقرارا من 5d و في عناصر اللانثانات تدخل الالكترونات في 4f حيث يمتلئ كليا في عنصر $_{71}Lu$ والذي له الترتيب الالكتروني:

$Lu \; [Xe]^{54} \; 6S^2 \; 4f^{14} \; 5d^1$

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 للايون حيث ان الالكترونات الموجودة تتأثر 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 اوربيتالات **4f** في 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 تأثير 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**.

اللانثانات و الاكيتنات

حين نصل الى Ag^{47} (السلسلة الثانية) تأتي بعد مجموعة العناصر الممثلة (S, P)

Cd, In, Sn, Sb

حتى نصل الى Xe_{54} ثم في الدورة التي بعدها Cs , Ba حينها نصل الى La (Z=57)

بالترتيب الالكتروني $5d^1\ 6S^2$ بعده المفروض $5d^2\ 6S^2$ لكن ما يحصل هو ان وجود 4f الذي هو اقل طاقة من 5d واكثر استقرار منه فيبدأ امتلاء f ولأربعة عشر عنصرا وبعد امتلاء الاوربيتال f نرجع الى 5d وتسمى هذه مجموعة nS (n-1)d (n-2)f حيث وصلنا n=6 (6S) الى ان نصل من La الى Lu لوتيتيوم حيث له ترتيب الالكتروني $4f^{14}\ 5d^1\ 6s^2$

La_{57}, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Cd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yd and Lu_{71}

بنفس الطريقة تتكون سلسلة الاكتينات بعد السلسة الانتقالية الثالثة بعد عنصر الذهب Au حيث تأتي مجموعة S, p بعدها يأتي عنصر الاكتينيوم

- $_{89}Ac = 6d^{1}\ 7S^{2}$

وسبب اوربيتال 5f يأتي بعده الترتيب $(n-2f)5f^{1}\ 6d^{1}\ 7S^{2}$ المفروض ان تستمر كذألك 14 عنصر الى ان تمتلئ 5f لكن ما يحدث ان في هذا المستوي يبدأ التداخل ويصبح الفرق الطاقي بين 5f و 6d ليس كبيرا فيحدث عدم انتظام في ملئ الاوربيتالات للعناصر

لوراسنيوم $_{103}$Ac,Th,Pa,U,Np,Pu,Am,Cm,Br,Cf, Es, Fm, Md, No and Lr

الترتيب الالكتروني للعناصر الانتقالية

عادة يكون لها الترتيب الالكتروني التالي $(n-1)dx\ ns^{2}$ حيث

X=1-9 ولكون الفرق الطاقي بين الاوربيتالات قليل لذلك يمكن وجود صيغ اخرى للترتيب الالكتروني لوجود عاملين مهمين هما :

. طاقة الازدواج

. طاقة التبادل تكونه اكبر ما يمكن في النصف ممثلة لذلك اكثر استقراريه

من النقطتين اعلاه ينتج قوة دافعة لحركة الالكترونات

$Cr = [Ar]_{18}\ 3d^{5}\ 4S^{1}$ نصف ممتلئ

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

انصاف الأقطار الذرية الأيونية

في السلسلة الواحدة تتناقص انصاف الاقطار بزيادة العدد الذري بسبب ثبات البعد عن النواة وزيادة 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 n اكبر يزداد r الا عند الانتقال من n_5 الى n_6 بسبب ان الزيادة المتتابعة من زيادة n تختزل بواسطة الانكماش اللانثاني.

الانكماش اللانثاني Lanthanide contraction

يحدث الانكماش بسبب دخول الالكترونات في اوربيتال 4f ذ و القابلية الضعيفة على حجب الالكترونات (تتأثر الكترونات التكافؤ بالشحنة القوية للنواة لذألك تظهر انصاف اقطار السلسلة الثالثة متشابهة للسلسة الثانية في نفس الزمرة .

حالات الاكسدة Oxidation state

من الصفات المميزة للعناصر الانتقالية هو إظهارها لعدة حالات اكسدة اعتمادا على طبيعة العناصر المتصلة بالفلز حيث نلاحظ ان اعلاها هو عند اتحادها مع F, O لا نها الاعلى سالبيه كهربائية حيث يتم معادلة الشحنة العالية الموجبة للفلز بواسطة الـ F,O (تعادل كهربائي)

وتعتمد استقراريه اي حالة أكسدة على عدة عوامل مثل

- . الحجم 2. الترتيب الالكتروني 3. طاقة التمئيه 4. جهد التأين 5. انثالبي الشبكية
- توجد عناصر ممثلة لها حالات اكسدة متعددة (ممثلة من 0Sb, Sn و,Pb لكنها تبقى صفة مميزة للعناصر الانتقالية اكثر من غيرها .

الليكاند: **Ligand**

هو عبارة عن مجموعة من الآيونات السالبة او الجزيئات المتعادلة التي تحيط بالآيون المركزي (قاعدة لويس) في المركب التناسقي وتهب ازواج الكترونية للفلز وهو (حامض لويس) .

المعقدات: **complexes**

عبارة عن جزيئات حاوية على ذرة فلز مركزية او مجموعة ذرات مرتبطة بأجزاء (او) غير عضوية (الليكاندات)

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

عدد التناسق **Coordination number (C.N)**

وهو يمثل عدد الأواصر التناسقية او عدد الليكاندات داخل كرة التناسق (عدا حالة الليكاندات المتعددة المخالب) أو هو عدد المزدوجات الالكترونية التي يجذبها الفلز.

$[Fe(CN)_6]^{-3}$ $[Cr(en)_3]$

C.N=6

عدد التناسق يحدد (C.N)

حجم اليكاند

طبيعة اليكاند (عدد المخالب)

حجم الذرة المركزية (الفلز)

طبيعتها

حالة الأكسدة للفلز

شحنة المعقدة : **Complex charge**

تظهر على المعقد شحنة تكون محصلة لشحنة الفلز ومجموع لشحنات الليكاندات المحيطة به

$[Co(NH_3)_6]^{3+}Cl_3$, $K_2[PdCl_4]$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

انواع الليكاندات

يمكن ان تصنف حسب الشحنة الى

أ/ سالبة (anionic ligands) Cl^-, PF_6^-, $(BF_4)^-$, Br^-

ب/متعادلة وهي جزيئات تحمل زوج او اكثر من الالكترونات neutral ligands

يمكن ان تصنف الليكاندات حسب عدد الذرات المانحة (عدد السن) (عدد المخالب Chelate) الى

أ/احادية السن **(monodentate) ligand**

RCN, NO, OH, :NH_3, CN^-, SCN^-, H_2O

ب/ ليكاندات ثنائية السن (Didentate) ligand

تحتوي على ذرتين قادرتين على منح مزدوج الكتروني الى الفلز (الآيون المركزي الموجب) وتسمى عادة بالمركبات المخلبية الكيليتية Chelat Compound

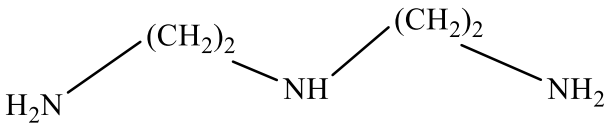
مثال :

:NH_2-CH_2-CH_2-NH_2: (ethylene diamine)

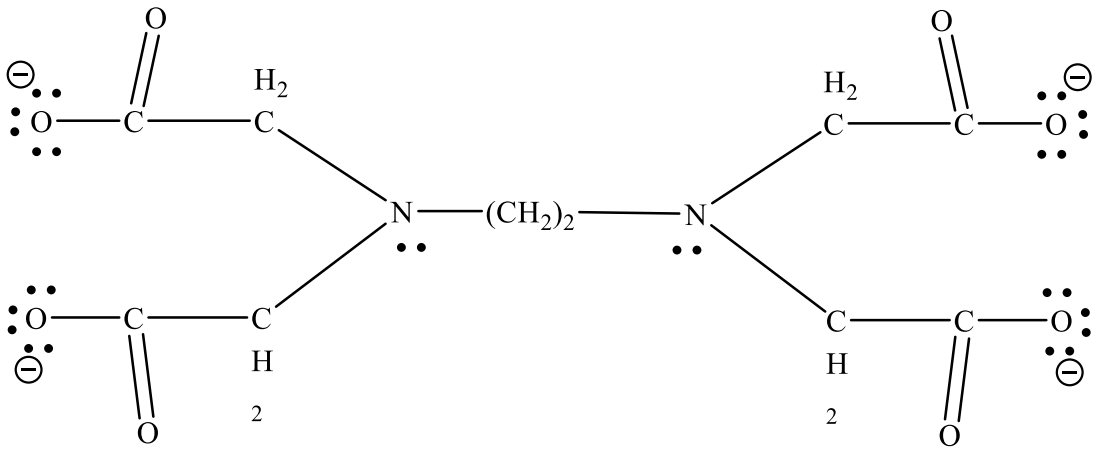
ليكاندات متعددة السن Polydentate ligands

هي كل جزيئة تحتوي على اكثر من ذرتين مانحتين للزوج الالكتروني مثال :

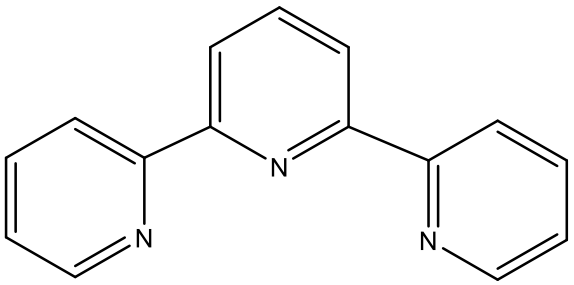
(three dentate atoms)



diethylenetriamine



(Six coordinating atoms) Ethylendiaminetetraacetate



Tridentate

Tripyridyl

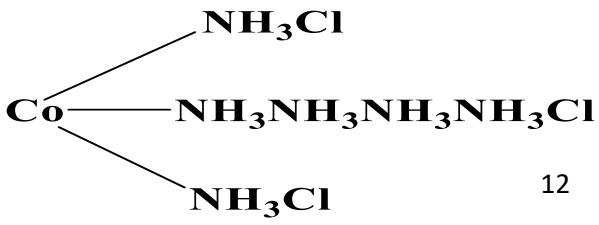
نظريات التآصر في المركبات التناسقية

نظرية السلسلة **Chain Theory**

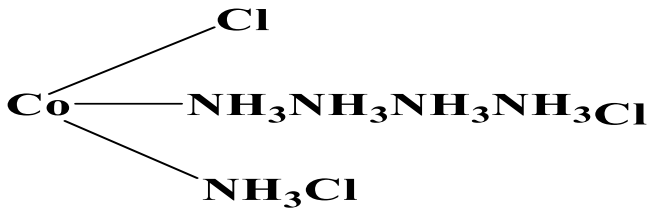
اعطى او افترض جور جنسن وبلو مستر ان بنية السلسلة التي كانت متبعة من قبل علماء الكيمياء العضوية في تفسير اشكال المعقدات سنة 1869 حيث اعطيت التفسيرات التالية لمعقدات الكوبلت (III).

حيث افترض هذا العالم وجود ثلاث أواصر للكوبلت في معقداته .

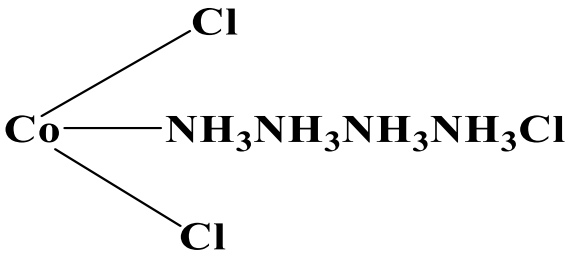
6NH. CoCl3



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

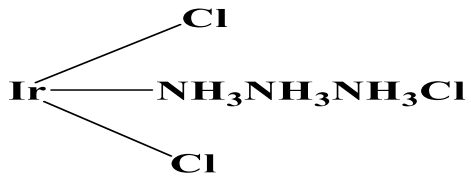


موصل للتيار الكهربائي وعند اضافة $AgNO_3$ فانه يرسب مولين من AgCl.



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

بينما 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

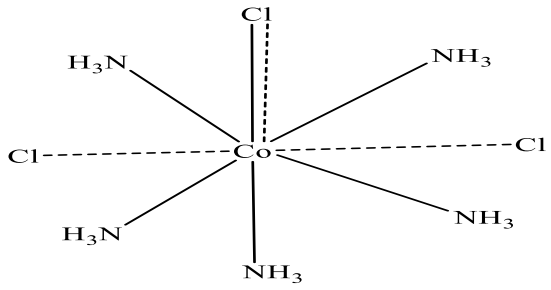
التكافؤ الاولي Primary valance يوصف بالخط المتقطع ويمثل حالة الاكسدة

التكافؤ الثانوي Secondary valance يوصف بالخط المتصل يمثل عدد التناسق

ب/يحاول كل عنصر اشباع كلا التكافؤيين

ج/يتجه التكافؤ الثانوي باتجاه محدد في الفراغ

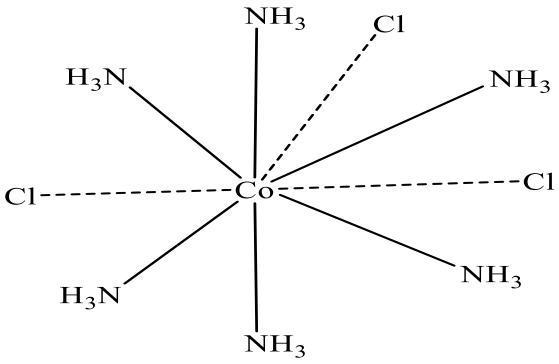
التطور في عدد التأكسد ، عدد التناسق . اشارة الى الاشكال في الفراغ .



$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

اثنان من الكلور غير متناسق

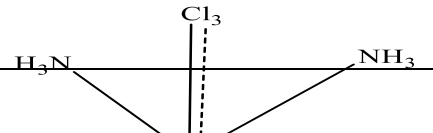
الكلور يشبع حالة الاكسدة وواحد من عدد التناسق ويرسب مولين.

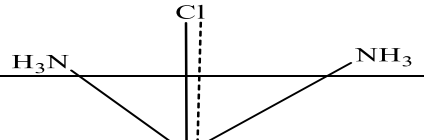


$[Co(NH_3)_6]Cl_3$

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

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





هذا المركب غير ايوني وغير موصل للتيار الكهربائي ولا يرسب AgCl

الكلور يشبع الاكسدة واثنان من التناسق ويرسب مول

فشل نظرية فيرنر

1. لم تستطع النظرية تفسير كل المعقدات والاشكال

2. عدم امكانية تشخيص بعض الأيزومرات العملية لأحد الاشكال لا يعني عدم وجودها ولكن قد يكون السبب عدم امكانية تشخيصها .

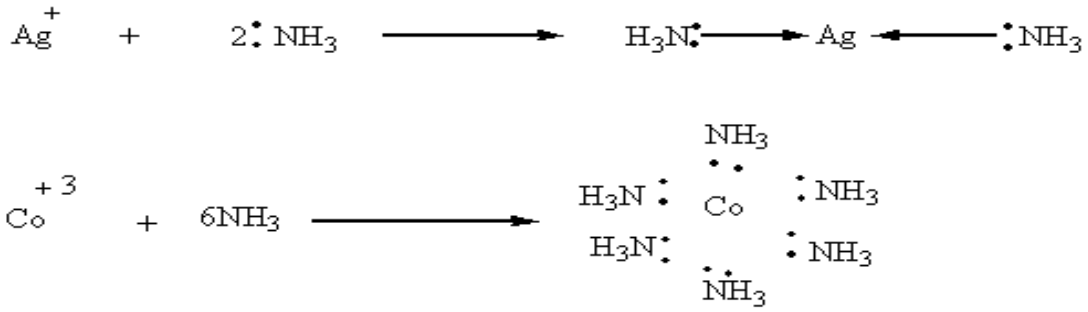
النظريات الثلاث الحديثة التي حاولت تفسير المركبات التناسقية ووصف طبيعة التأصر واشكال المركبات:

1. نظرية آصرة التكافؤ Valence bond Theory (V.B.T)
2. نظرية المجال البلوري Crystal field Theory (C.F.T)
3. نظرية الأوربيتال الجزيئي Molecular orbital Theory (M.O.T)

نظرية آصرة التكافؤ Valence Bond Theory V.B.T

قبل الدخول فيها يجب توضيح مفهومين اساسين:

مفهوم لويس للآصرة : بين لويس ان الآصرة هو اشتراك الكتروني بين ذرتين لتكوين الآصرة 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

ويطلق عليها بنظرية اصرة التكافؤ للمركبات التناسقية و 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 :

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

2. الاوربيتالات الفارغة هي التي تشترك في التهجين.

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

4. الاروبيتالات المهجنة تكون متكافئة في الطاقة.

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

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

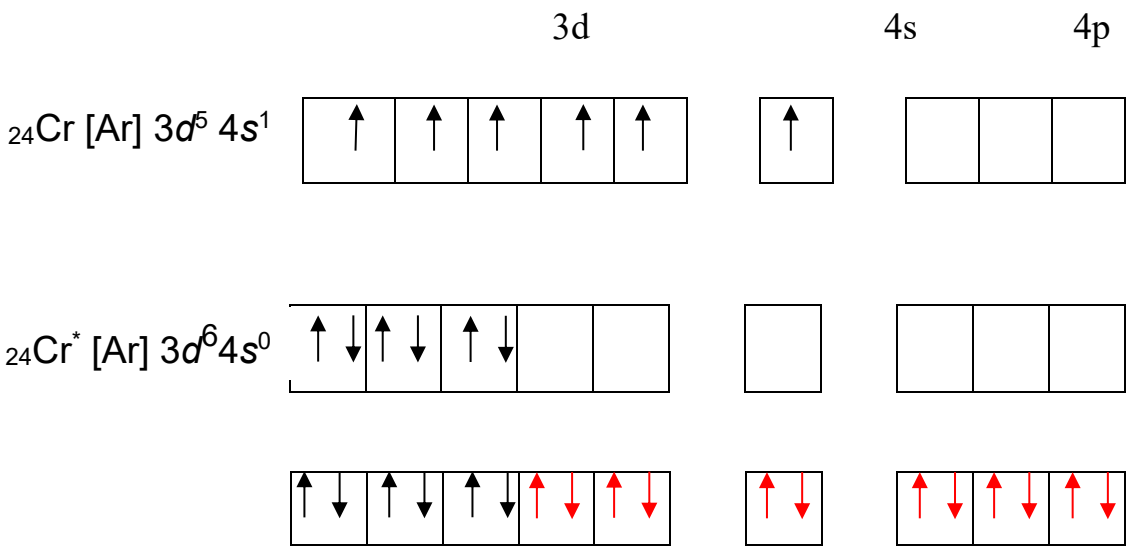
تفسير الـ V.B.T التناسق السداسي

$[Cr(CO)_6]$

ايجاد عدد التأكسد للكروم في المعقد

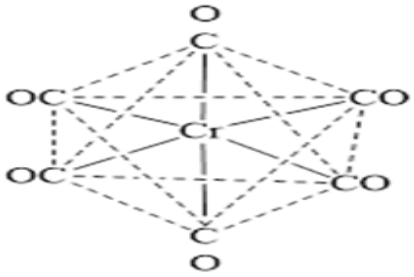
$Cr + (6*0) = 0 \rightarrow Cr = 0$

اذن المعقد متعادل



d^2sp^3

1. 12 الكترونا آتية من 6 ليكاندات.
2. نوع التهجين d^2sp^3 .
3. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه octahedral
4. الخواص المغناطيسية للمعقد دايا مغناطيسية .



o.h

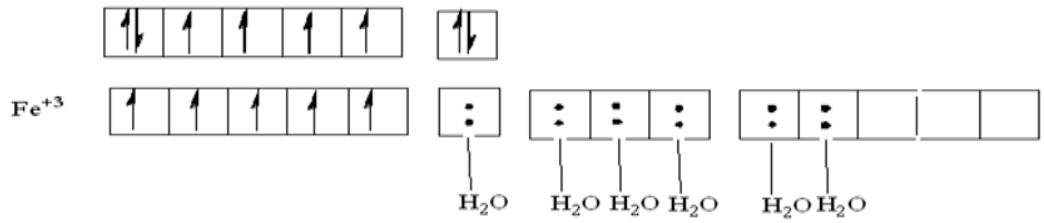
كما فسر باولنك المعقدات السداسية التناسق مثل d^5

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

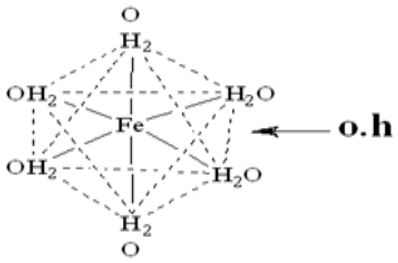
$Fe + (6*0) = +3 \rightarrow Fe = +3$

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

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



sp^3d^2



تهجين المعقد sp^3d^2

اربيتال d فيه يكون خارجي لانه معقد ذو برم عالي

الصفة المغناطيسية هي بارا مغناطيسية.

تفسير الـ V.B.T التناسق الخماسي

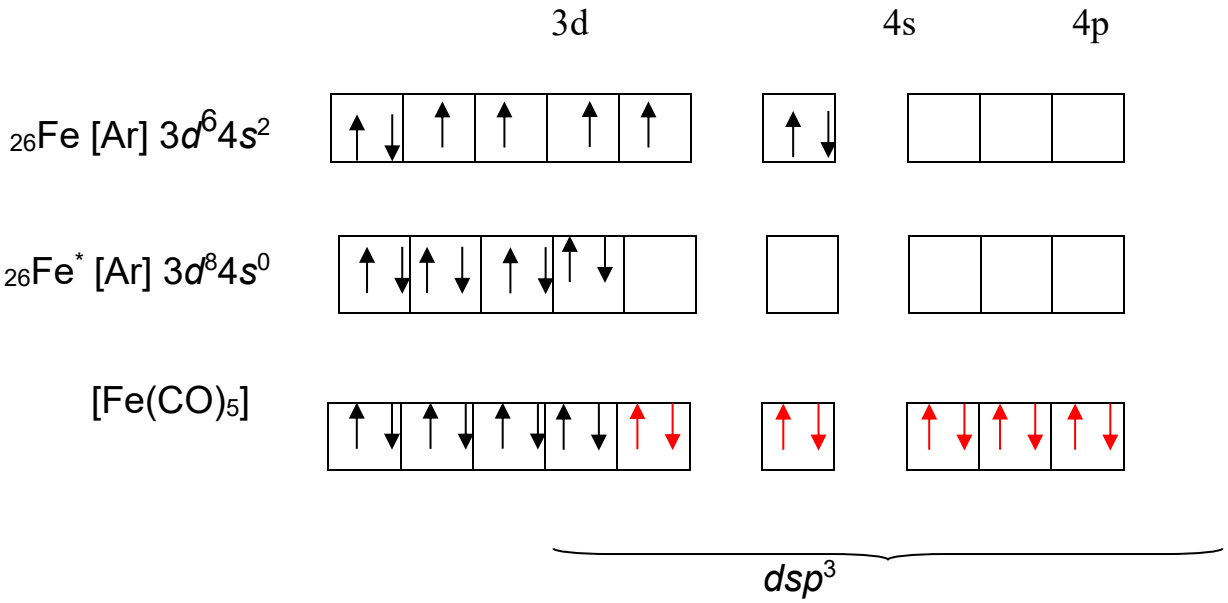
أ/التهجين dsp3 والشكل الهندسي ثنائي الهرم المثلثي

$[Fe(CO)_5]$

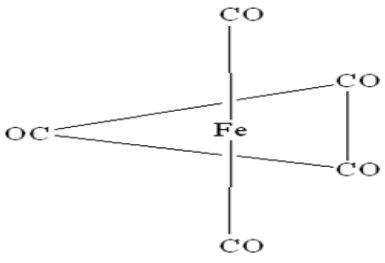
ايجاد عدد التأكسد للحديد في المعقد

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

اذن المعقد متعادل



1. 10 الكترونا آتية من 5 ليكاندات.
2. نوع التهجين dsp^3
3. الشكل الهندسي للمعقد ثنائي الهرم مثلثي القاعدة Trigonal Bipyramid
4. الخواص المغناطيسية للمعقد دايا مغناطيسية .



T.b.P

ب/التهجين sp3d والشكل الهندسي هرم مربع القاعدة

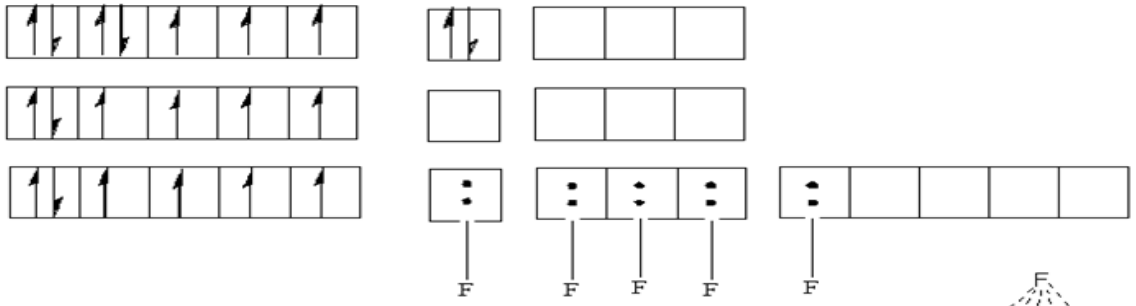
ايجاد عدد التأكسد للكوبلت في المعقد

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

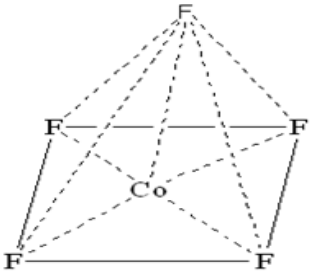
$[CoF_5]^{-2}$

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 SP^3 بارا مغناطيسي

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

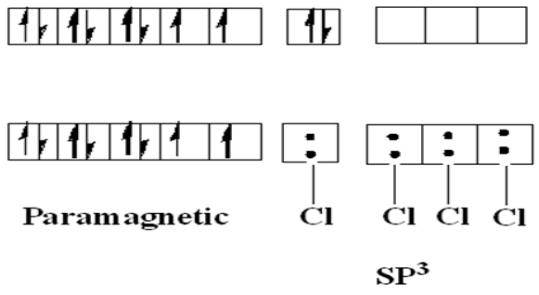
$[NiCl_4]^{-2}$

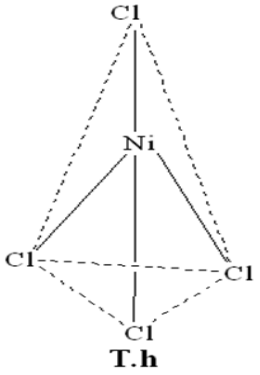
$Ni+(4*-1) = -2 \rightarrow Ni -4 = -2 \rightarrow Ni = -2+4 \rightarrow Ni = +2$

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

$[NiCl_4]^{-2}$

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





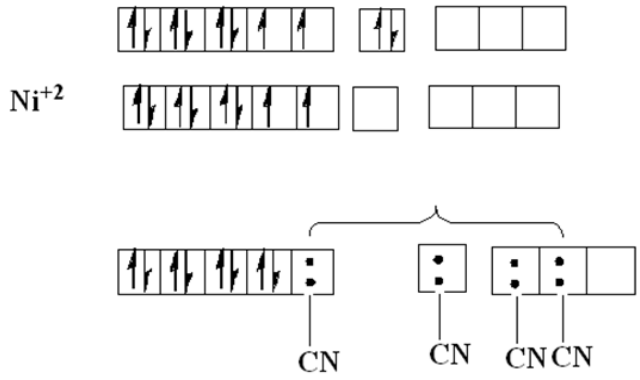
ب/مربع مستوي (S.P) dSp2 دايا مغناطيسي

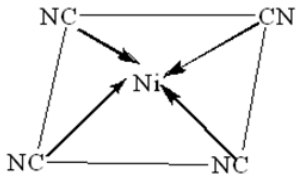
المفروض يتم تهجين 3p + s ليعطي sp^3 لكن هذا يعطي بارا و بما انه دايا لم يحدث هذا بل حدث ازدواج للمزدوجات الالكترونية.

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

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

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





S.P

dSP^2

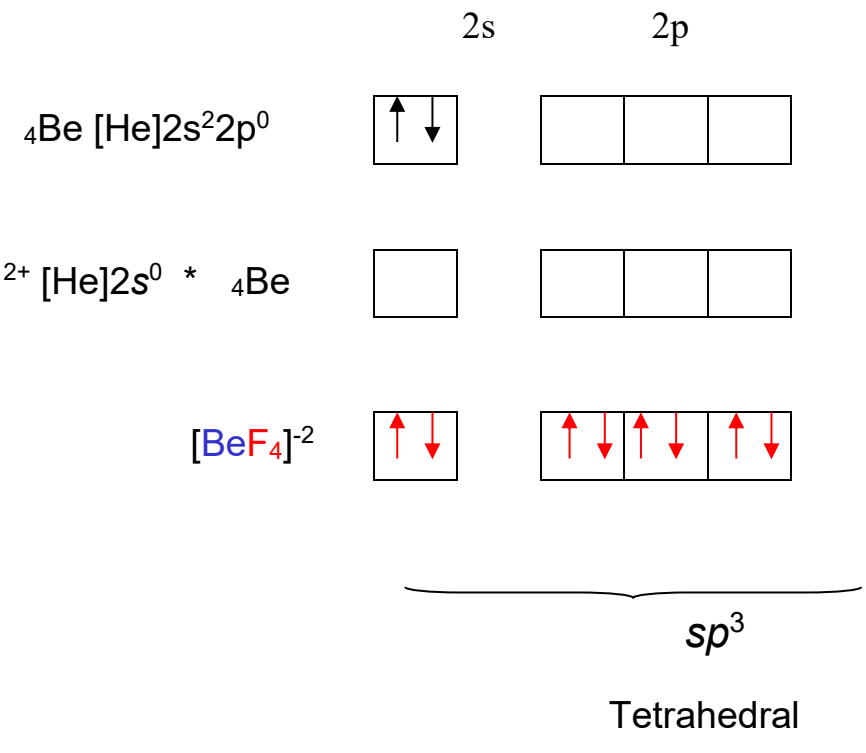
استنتج من الصفة المغناطيسية انه يحدث ازدواج الكتروني للالكترونين المنفردين في d لذالك اقترح التهجين **dsp^2** والشكل الهندسي مربع مستوي. هنا ايضا نحتاج اربعة اوربيتالات مهجنة (اربعة اواصر) لكن بسبب كونه دايا مغناطيسي اقترح باولنك ازدواج الكترونات d واشتراك اوربيتال من d مع s واثنان من p ليعطي اربعة اوربيتالات مهجنة نوع dsp^2.

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

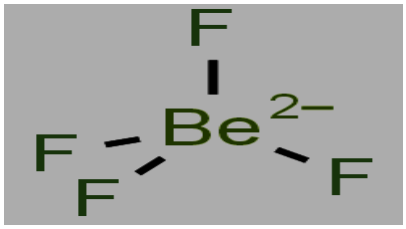
$[BeF_4]^{-2}$

فكالمعتاد سنجد في البداية العدد التأكسدي للـ Be

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



1. 8 الكترونا آتية من 4 ليكاندات.
2. نوع التهجين sp^3 .
3. الشكل الهندسي للمعقد رباعي السطوح Tetrahedral .
4. الخواص المغناطيسية للمعقد دايا مغناطيسية



نجاح وفشل نظرية اصرة التكافؤ

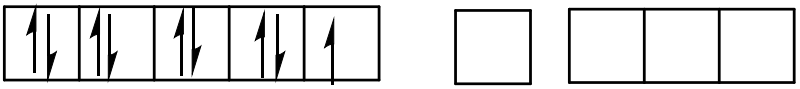
نجحت النظرية في :

1. في تفسير التآصر للعديد من المركبات التناسقية وتفسير اشكالها وصفاتها المغناطيسية
2. خاصة تمكنت من التميز بين شكلي رباعي التناسق T.h , S.P باستخدام صيغتي البرم العالي والبرم الواطئ
3. 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 sp^3

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

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



SP^3

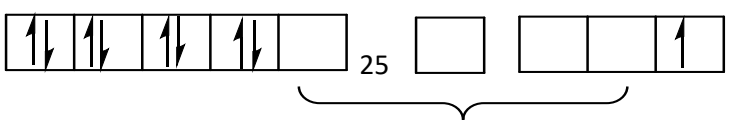
$_{30}Zn^{+2}$ = $[Ar]_{18}$ $3d^{10}$ $4S^2$ $4P$

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

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

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



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 .

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 SP^3 بارا مغناطيسي

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

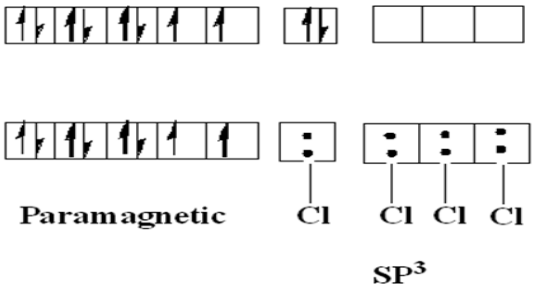
$[NiCl4]^{-2}$

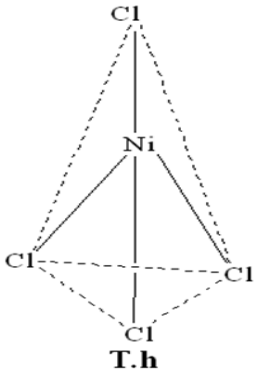
$$Ni+(4*-1) = -2 \rightarrow Ni -4 = -2 \rightarrow Ni = -2+4 \rightarrow Ni = +2$$

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

$[NiCl_4]^{-2}$

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





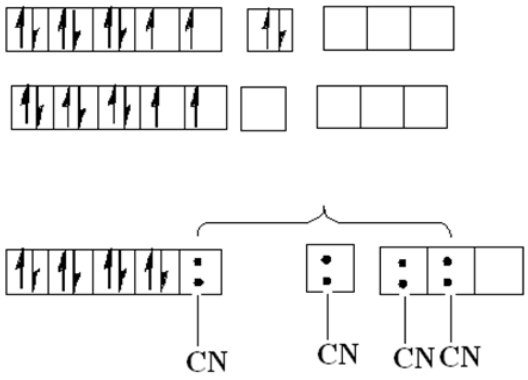
ب/مربع مستوي (S.P) dSp2 دايا مغناطيسي

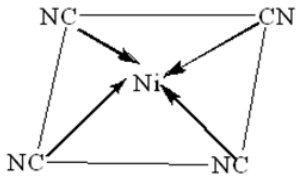
المفروض يتم تهجين $3p + s$ ليعطي sp^3 لكن هذا يعطي بارا و بما انه دايا لم يحدث هذا بل حدث ازدواج للمزدوجات الالكترونية.

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

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

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





S.P

dSP^2

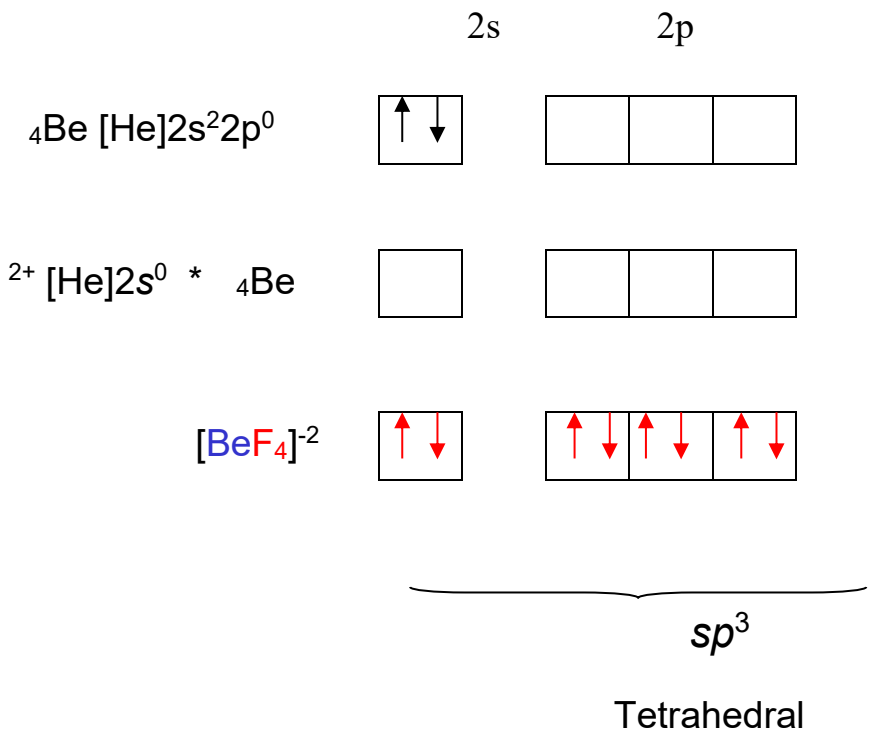
استنتج من الصفة المغناطيسية انه يحدث ازدواج الكتروني للالكترونين المنفردين في d لذالك اقترح التهجين **dsp^2** والشكل الهندسي مربع مستوي. هنا ايضا نحتاج اربعة اوربيتالات مهجنة (اربعة اواصر) لكن بسبب كونه دايا مغناطيسي اقترح باولنك ازدواج الكترونات d واشتراك اوربيتال من d مع s واثنان من p ليعطي اربعة اوربيتالات مهجنة نوع dsp^2.

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

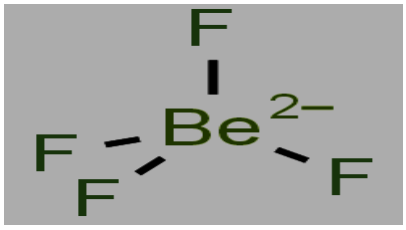
$[BeF_4]^{-2}$

فكالمعتاد سنجد في البداية العدد التأكسدي للـ Be

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



1. 8 الكترونا آتية من 4 ليكاندات.
2. نوع التهجين sp^3 .
3. الشكل الهندسي للمعقد رباعي السطوح Tetrahedral .
4. الخواص المغناطيسية للمعقد دايا مغناطيسية



نجاح وفشل نظرية اصرة التكافؤ

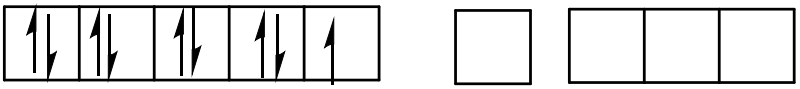
نجحت النظرية في :

1. في تفسير التآصر للعديد من المركبات التناسقية وتفسير اشكالها وصفاتها المغناطيسية
2. خاصة تمكنت من التميز بين شكلي رباعي التناسق T.h , S.P باستخدام صيغتي البرم العالي والبرم الواطئ
3. 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 sp^3

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

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



SP^3

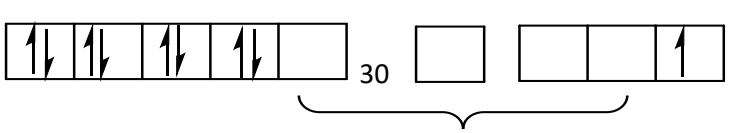
$_{30}Zn^{+2} = [Ar]_{18}\ \ 3d^{10}\ \ \ \ 4S^2\ \ \ \ 4P$

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

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

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



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 الليكاندات تساوي العدد الذري لأحد الغازات النبيلة **Rn(86)** او **Xe(54)** **Kr(36)** ويسمى المجموع الكلي للإلكترونات على الذرة المركزية والممنوحة من الليكاندات 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

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

$[Co(CO)_4]_2$

Co = 27 e
Co-Co = 1 e
4CO = 8e

36 e

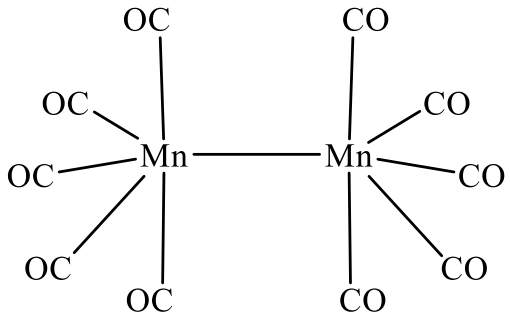
Kr = 36

$[Mn(CO)_5]_2$

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

1. تسمية الأيون الموجب قبل الأيون السالب $(Na^{+}Cl^{-})$
2. عند تسمية الأيون المعقد نبدأ بالليكاند قبل الفلز
3. 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

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

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

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

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

(I, II, III, IV, V, VI, ……).

6. 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.

7. 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

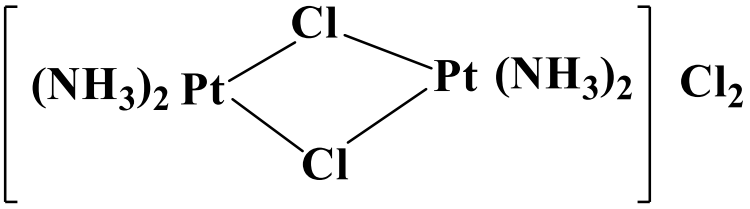
Triammine bromo platinum(II) chloride

Potassium hexa flouro Cobaltale (III)

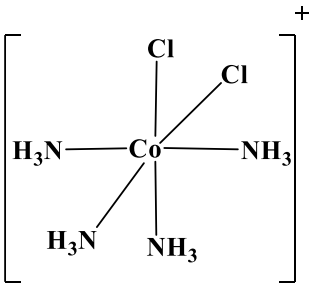
الليكاندات الجسرية : يسبق اسم الليكاند الجسري الحرف (μ-) وعند وجود عدد من الليكاند الجسري نفسه يسبق التسمية بمصطلح di

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

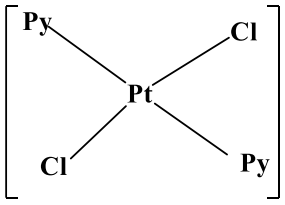
Pentaammine Cobalt (III)-μ-amido aqua tetra ammine Cobalt (III) chlorid

- 

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)

$[CrBr_2(H_2O)_2(NH_3)_2]NO_3$

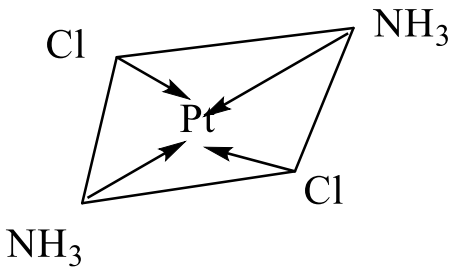
diamminediaquadibromo Chromium(III)Nitrate

$[Cr(en)_2Cl_2]^+$

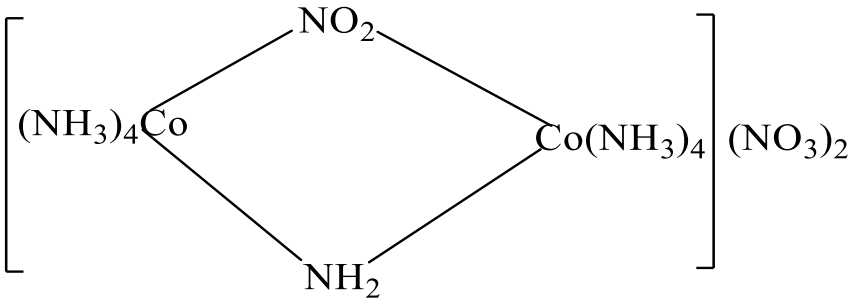
dichlorobisethylendiammine Chromium(III)ion

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

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

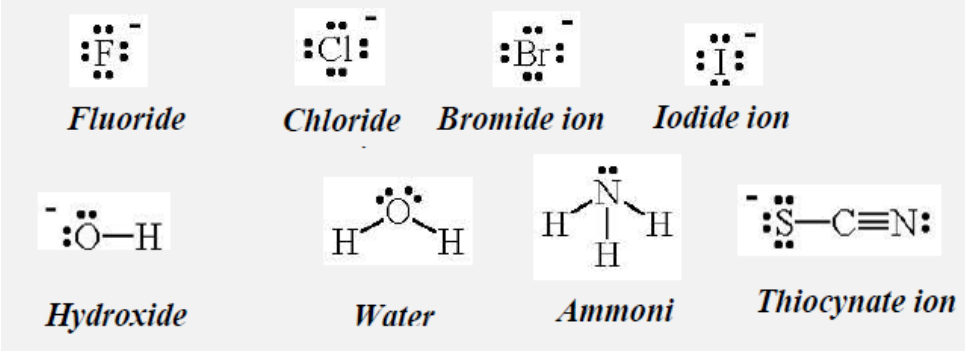
μ- Hydroxobis(pentaammineChromium(III)) Bromide

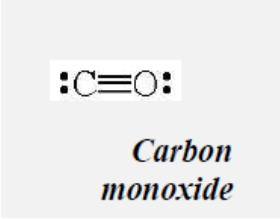
الليكاندات

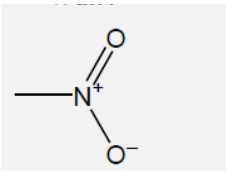
أنواع الليكاندات **Type of Ligands**

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 باللليكاندات احادية السن monodentate ligands

كما في الأمثلة التالية:

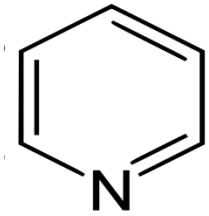






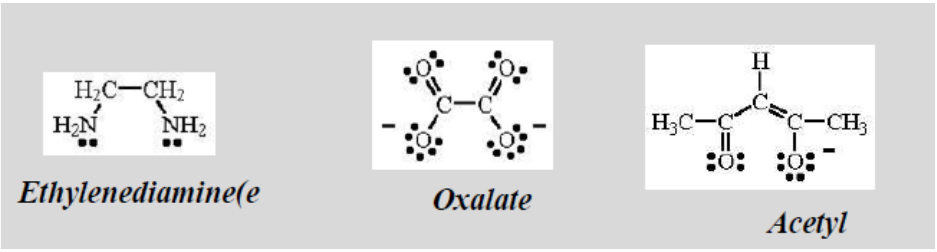
nitrite ion

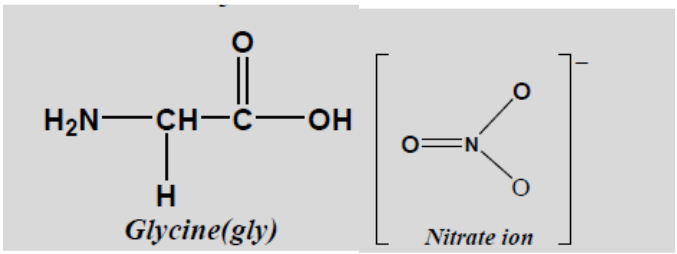
Pyridine



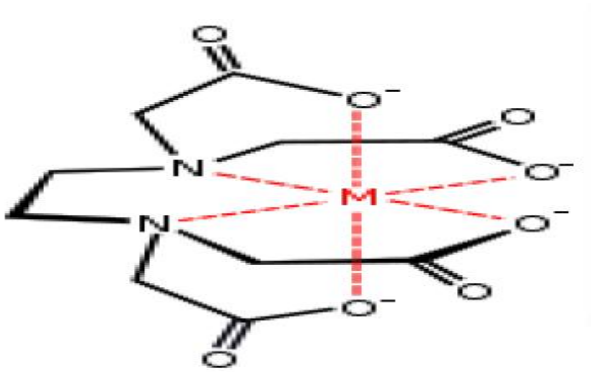
وهناك العديد من الأيونات أو الجزيئات التي لها القدرة على الأرتباط بأيون الفلز عبر أكثر من ذرة مساهمة واحدة أي أذا احتوت الجزيئة أو الأيون على ذرتين قادرتين على الارتباط بأيون الفلز المركزي بأنها ليكاندات ثنائية السن Bidentate ligands

كما في الأمثلة التالية:





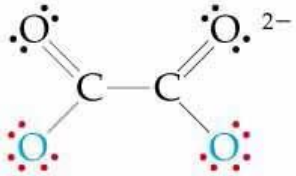
أما المجاميع التي تحتوي على ثلاثة أو أربعة و أحيانا أكثر من ذلك من الذرات القادرة على المساهمة في ترابط تناسقي التي تسمى بالليكاندات متعددة السن Multidentate ligands وكمثال على ذلك ليكاند حامض الخليك اثيلين ثنائي الأمين



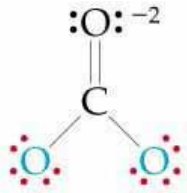
EDTA (Ethylediamine tetraacetic acid)

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)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

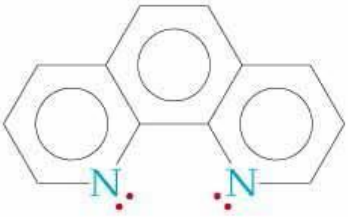
^-COOH ,$^-SO_3H$,^-NHO ، بحيث ترتبط في موقعين أو أكثر في آن واحد مع نفس الأيون الفلزي مكونة حلقة أو أكثر ، كما وتعد الليكاندات الثنائية ابسط وأشهر الليكاندات الكيليتية كما في الأمثلة التالية



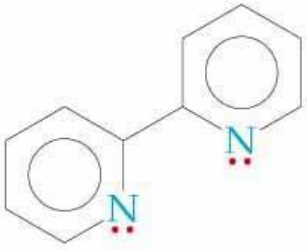
Oxalate ion



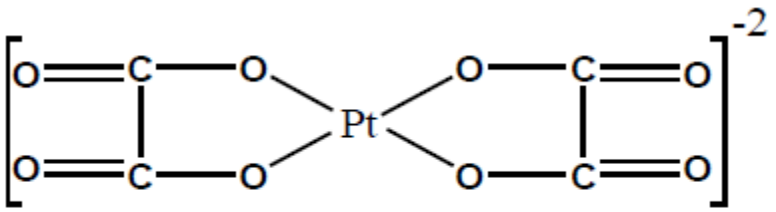
Carbonate ion



Ortho-phenanthroline
(*o*-phen)

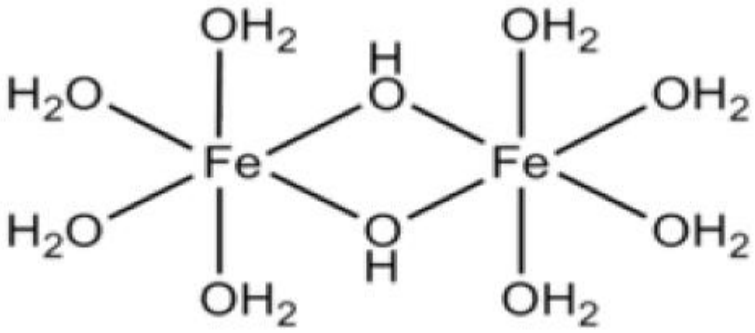


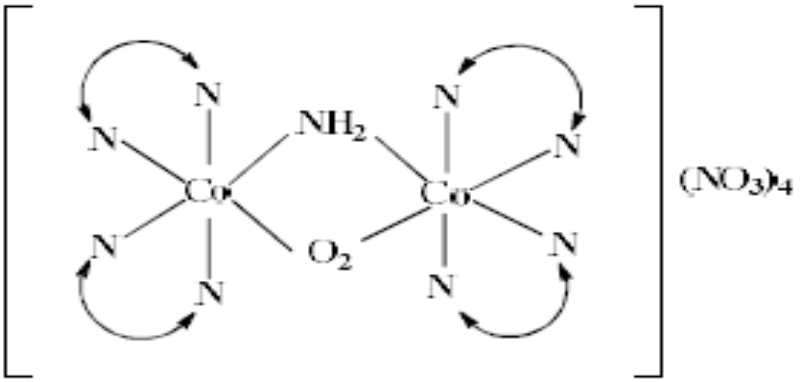
Bipyridine
(bipy)



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 باليكاندات الجسرية Bridge ligands وفي كثير من الحالات يكون الليكاند الجسري أحادي السن مثل الهاليدات , واليكاندات الحاوية على ذرة واحدة مانحة مثل NH_2^- و OH^-

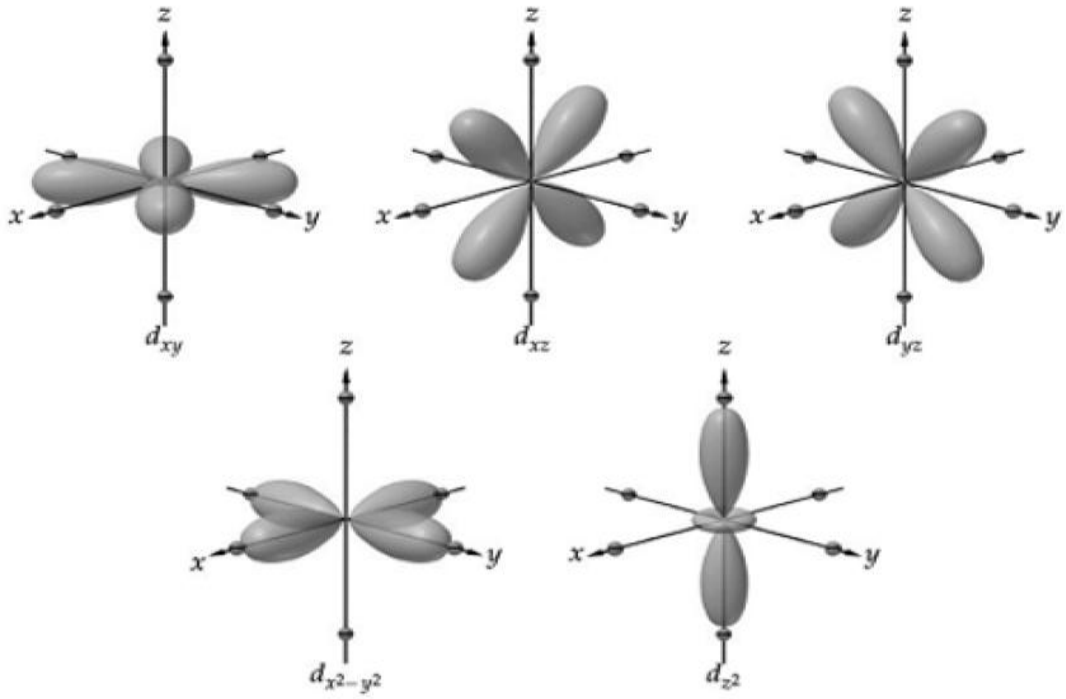




نظرية المجال البلوري **Crystal Field Theory C.F.T**

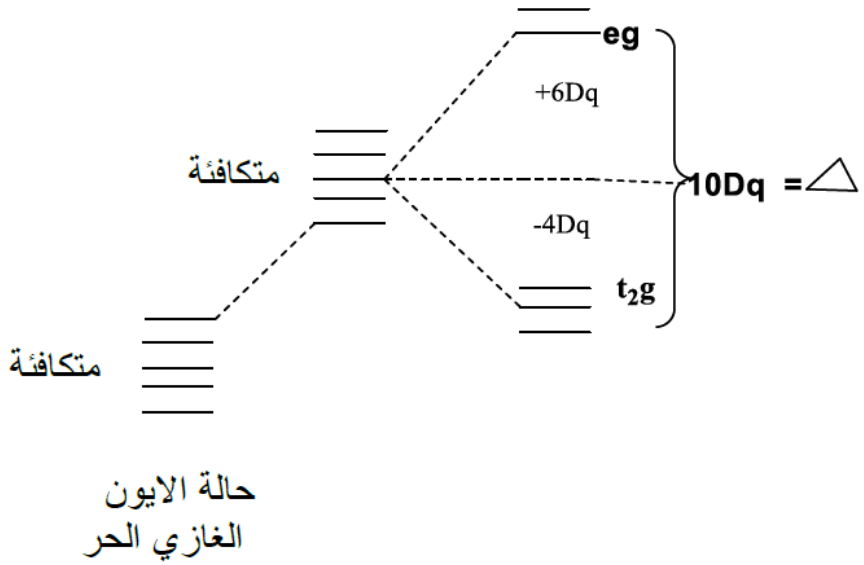
اول من استخدم النظرية هو العالم Bcethe عام 1929 وكانت تستخدم من الفيزيائين قبل الكيميائين ثم بعد ذلك استخدمها العالم أوركل ونشرها Vleer وهو اول من ادخل فكرة وجود الصفة التساهمية بالاضافة الى التأثير الالكتروستاتيكي . بعد ادخال فكرة التساهمية مع الالكتروستاتيكية سميت بنظرية المجال الليكاند وبذألك نجحت في تفسير الكثير من الصفات والخصائص للمعقدات.قبل دخول النظرية يجب معرفة فكرة عن اوربيتالات d حيث توجد خمسة

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



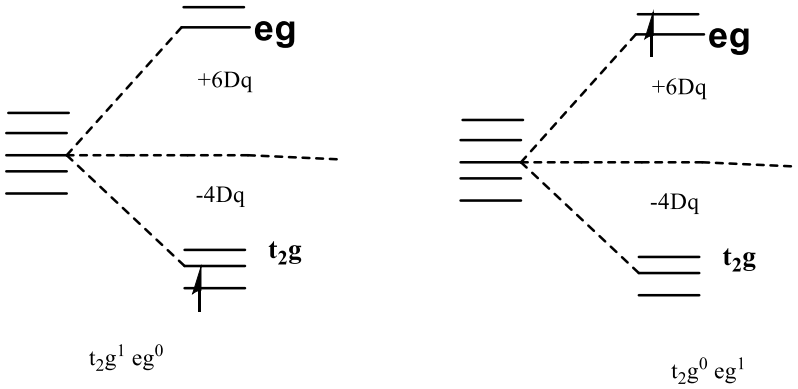
المبدأ الاساسي لتفسير C.F.T هو التأثير الالكتروستاتيكي وافتراض ان الليكاند و الفلز عبارة عن دقائق مشحونة و التآصر عبارة عن Electrostatrc intevaction بين فلز والليكاند حيث ان الاوربيتالات d الخمسة متساوية في الطاقة في حالة الأيون الحر الغازي ,أما لو اقتربت شحنة سالبة متناظرة كرويا حول الايون المركزي فأن 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 منتظمة مثل T.h, S.p, O.h..... الخ .

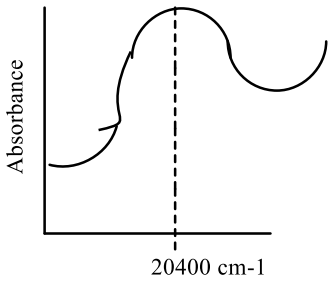
اقتراب الليكاند يكون بتجاه المحور (x, y, z) لذلك تتأثر الاوربيتالات الواقعة على المحاور t_2g = dyz, dxy, dxz اكثر من الاوربيتالات بين المحاور eg= dz^2, dy^2-Z^2 لان اوربيتالات t_2g تتأثر بشكل اقل فتنخفض طاقتها وترتفع طاقة الاوربيتال eg (الاوربيتالين بنفس الدرجة كذلك طاقة الاوربيتال الثلاثة بنفس الدرجة).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



قياس مقدار 10Dq

الطريقتين المستخدمتين لقياس مقدار **10Dq** تكون مجموعة الطاقة اللازمة لانتقال الالكترون من t_2g 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 $20\ 300cm^{-1}$ =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:

1. **الشحنة الأيونية 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 +2 الى +3 يؤدي الى زيادة l0Dq بمقدار 50%.

2. **نوع التناسق Coordination 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 4 بينما 6 في O.h العدد الاكبر لليكاندات يؤدي الى تنافر اكبر l0Dq اكبر

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

3. طبيعة الليكاندات Nature of the ligands:

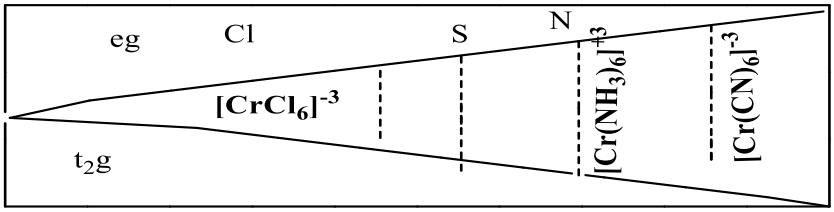
نلاحظ ان قيمة الـ l0Dq (الانقسام في اوربيتالات d) تتغير بتغير ذرات اتصال الليكاندات وحسب التسلسل التالي

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 1.7الى 0.7 وأعطى الرمز f لقوة الليكاند.

f(factor) (عدد الكم الاساسي =n)

4. 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 3d<4d>5d اعلى انقسام فعند الانتقال من الكروم الى Mo تزداد قيمة l0Dq بمقدار 50% وكذالك عند الانتقال من ال Co الى Rh (روديوم) اما عند الانتقال الى Ir فتزداد 10Dq بنسبة 25 % .

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

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

1. 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:

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

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

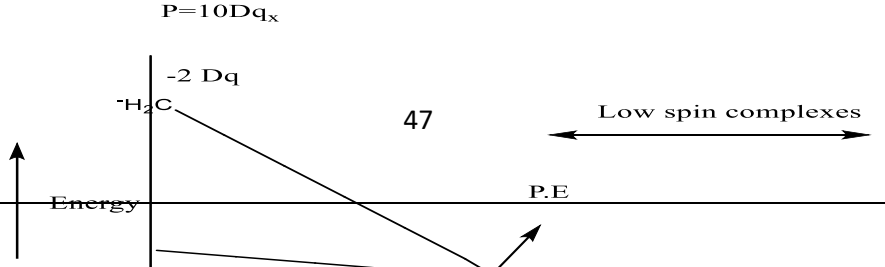
3.وعند نقطة معينة يتقاطع الخطان (وهي النقطة المقابلة لطاقة الازدواج) حيث تتساوى في هذه النقطة طاقة المجال الضعيف والقوي.

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

High spin المجال الضعيف (يسار الشكل)

5. 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



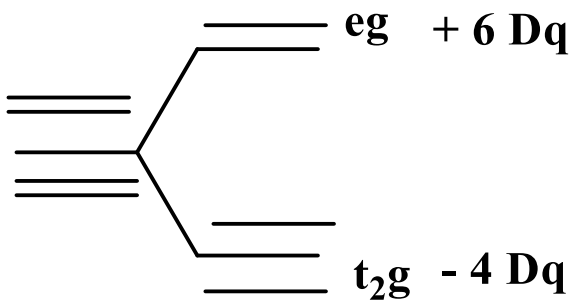
تكون في الليكاندات ذات

المجال الضعيف

المجال البلوري للمعقدات ثمانية السطوح

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

O.h

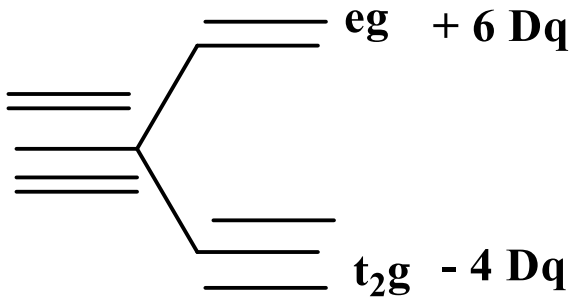


10 Dq < P

d^1 C. F. S. E = - 4 Dq

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

10 Dq > P



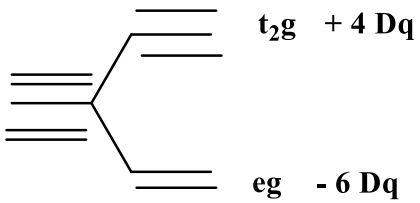
d^4 $=4 \times (- 4\ Dq) + P = - 16\ Dq + P$

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

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

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

p اقل من 10Dq

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 Dq 20- , 16Dq- T.h مقارنة بالـ O.h

قيمة Dq 10 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.

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

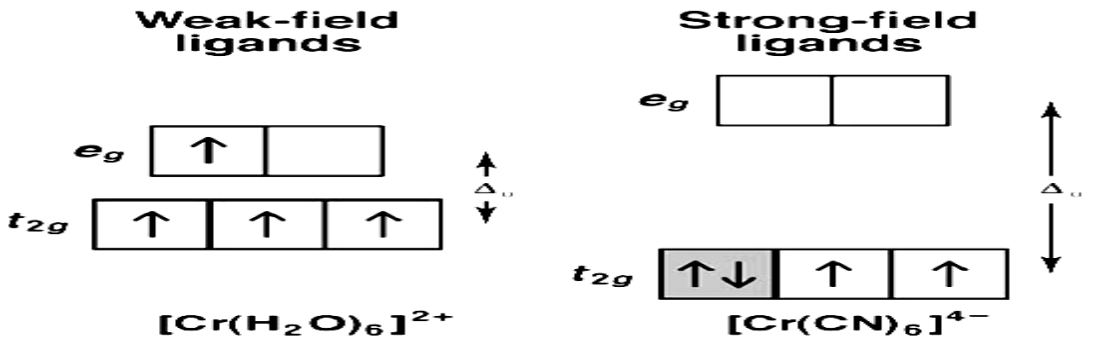
يعتقد ان عملية الاكسدة تجري بخطوتين

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

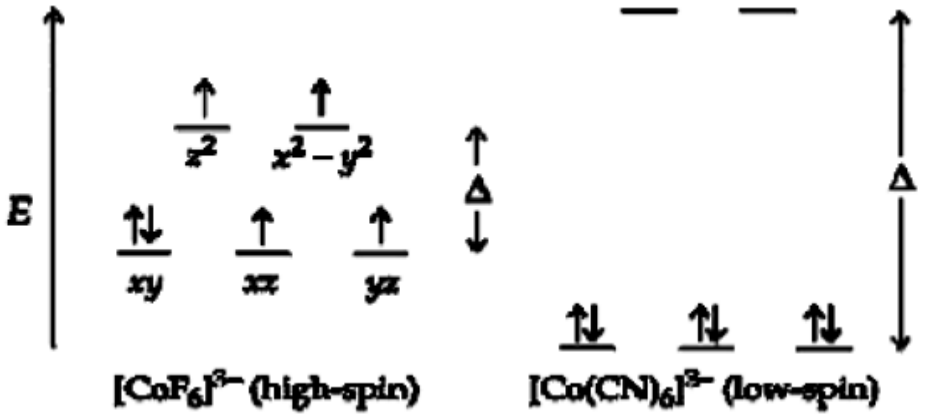
دفع طاقته إزالة الإلكترون (عملية ماصة للحرارة)

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 .



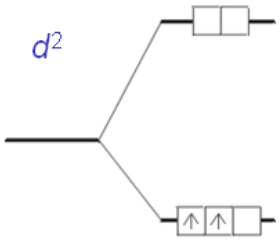
الواجب البيتي

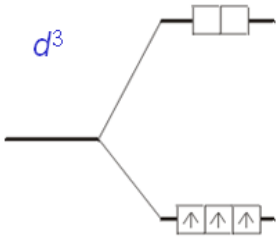
اكتب التوزيع الالكتروني للأيونات d^2 , d^3 , d^4 في مجال ليكاندي ثماني الأوجه (octahedral)

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



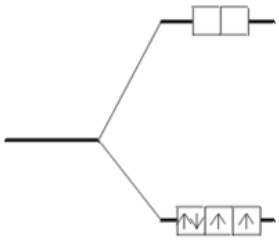


d^2 : $(t_{2g})^2(e_g)^0$

CFSE =2 * –4Dq = -8 Dq

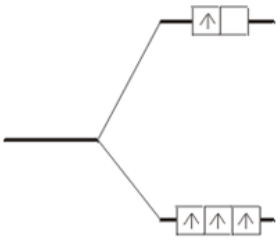
d^3 : $(t_{2g})^3(e_g)^0$

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

jahn- Teller effects تاثير جان تيلر

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 :

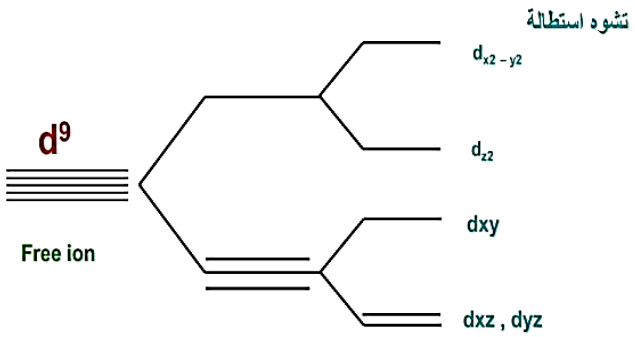
(A) $(d_{z2})^2(d_{x2-y2})^1$ (B) $(d_{z2})^1(d_{x2-y2})^2$

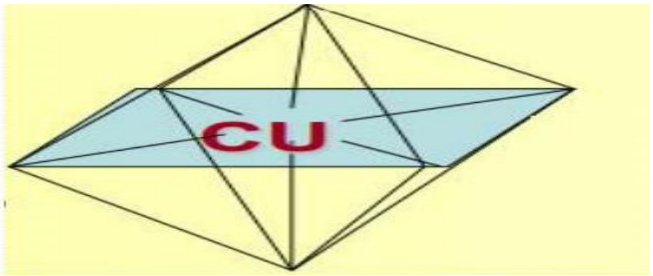
$[Cu(H_2O)_6]^{+2}$

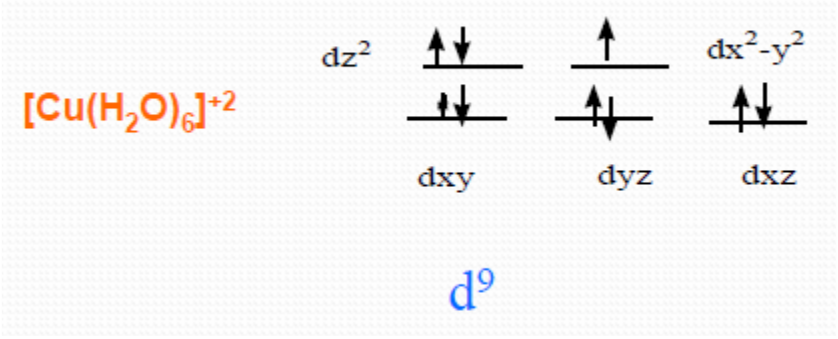
-في الحالة A نجد أن الليجندات الموجودة علي طول محور z ستعاني تنافرا اكثر من الليجندات الموجوده علي طول المحاور x, y بسبب أختلاف عدد الالكترونات في الاوربيتالات وبناءا علي ذلك تكون المسافة بين الفلز و اليجاند الموجود في اتجاه محور

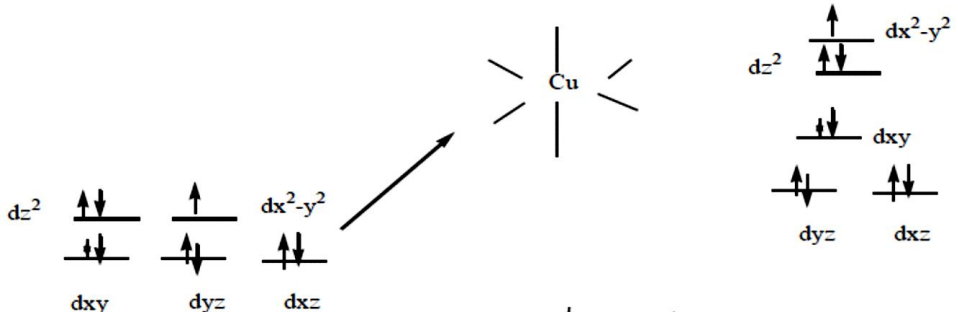
x, y أقصر من المسافة بين الفلز و اليجاند الموجود في اتجاه محور z ويعني ذلك وجود أربعة روابط قصيرة في مستوي xy ورابطتين طويلتين على امتداد المحور z, وهذا يمثل شكل ثماني السطوح المتطاول (elongated octahedral)

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}


تشوه استطالة
d_{x2-y2}
d_{z2}
dxy
dxz , dyz
d^9
Free ion

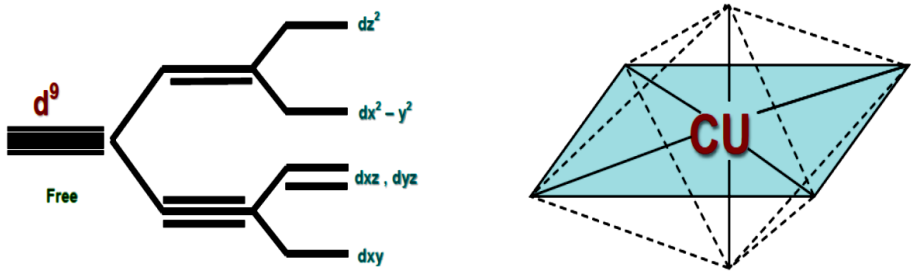

CU


$[Cu(H_2O)_6]^{+2}$
dz^2
dx^2-y^2
dxy
dyz
dxz
d^9

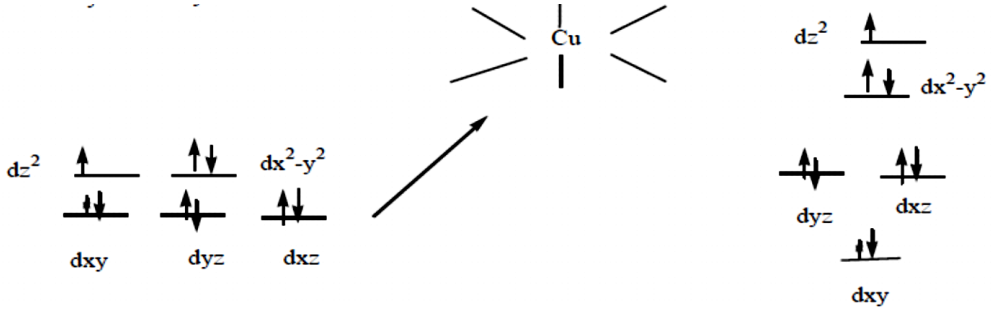


Z out

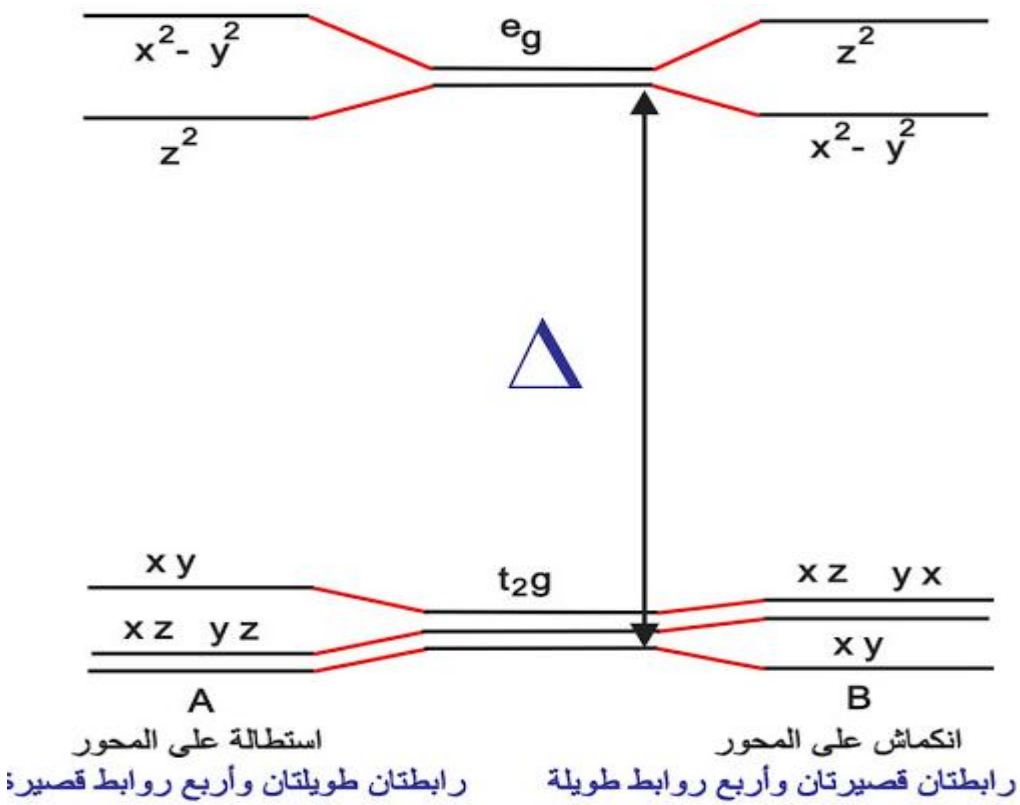
و قد تظهر حالة أخرى في حالة تواجد الإلكترونين في مدار $d_{x^2-y^2}$ ، في حين أن الإليكترون المتبقي يشغل المدار d_{z^2} ، و على هذا فإن الليكاندات الموجودة في إتجاهات +x , -x , +y , -y ؛ سوف تتنافر بقوة أكبر من الليكاندات الأخرى ؛ مما يؤدي الى تكوين التشوه ، مع وجود أربع اواصر طويلة و اصرتان قصيرة (و 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	–	$t_{2g}^{1}\ eg^{0}$	ضعيف
d2	–	$t_{2g}^{2}\ eg^{0}$	ضعيف
d4	منخفض البرم	$t_{2g}^{4}\ eg^{0}$	ضعيف
d4	عالي البرم	$t_{2g}^{3}\ eg^{1}$	قوي
d5	منخفض البرم	$t_{2g}^{5}\ eg^{0}$	ضعيف
d6	عالي البرم	$t_{2g}^{4}\ eg^{2}$	ضعيف
d7	عالي البرم	$t_{2g}^{5}\ eg^{2}$	ضعيف
d7	منخفض البرم	$t_{2g}^{6}\ eg^{1}$	قوي
d9	–	$t_{2g}^{6}\ eg^{3}$	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

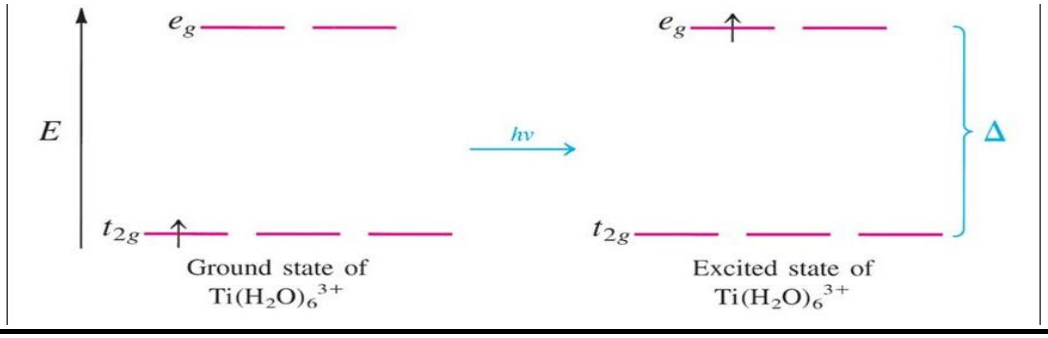
$t_2g^1\ eg^0$

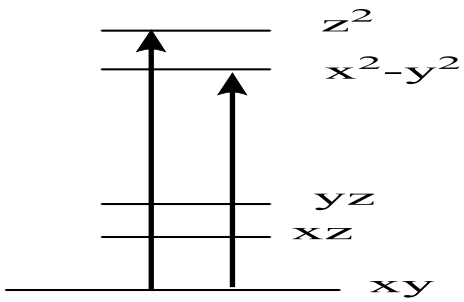
ودخول الالكترون الى اي من الاوربيتالات الثلاثة معناه فرق في طاقة المستويات الثلاثة وحدوث تشوه (اوربيتالات اقل طاقة) وهنا دخول الالكترون الى الترتيب الـ z-in يجعله اكثر استقرار و ضعف طاقة استقرار Z-out

في حالة -2/3 Z-in < -1/3 Z-out

بمقدار الضعف

طاقة استقرار المجال البلوري في حالة التشوه اعلى بمقدار -2/3 S_1 عن المنتظم لذلك نختار التشوه بأتجاه Z-in في حالة d^1. لو نلاحظ المستوى eg في حالة d^1 (Ti^{+3}) 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).



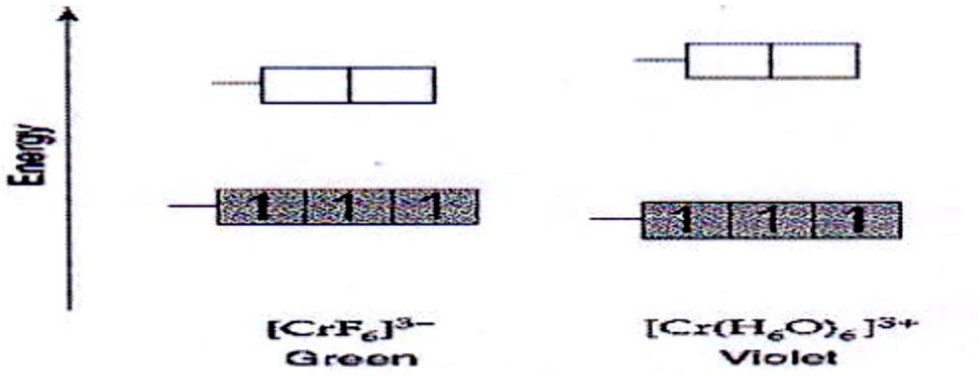


الواجب البيتي

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

1.إرسم إنقسام اوربتالات (d)

2. إحسب مقدار CFSE



حساب طاقة استقرار المجال البلوري CFSE

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

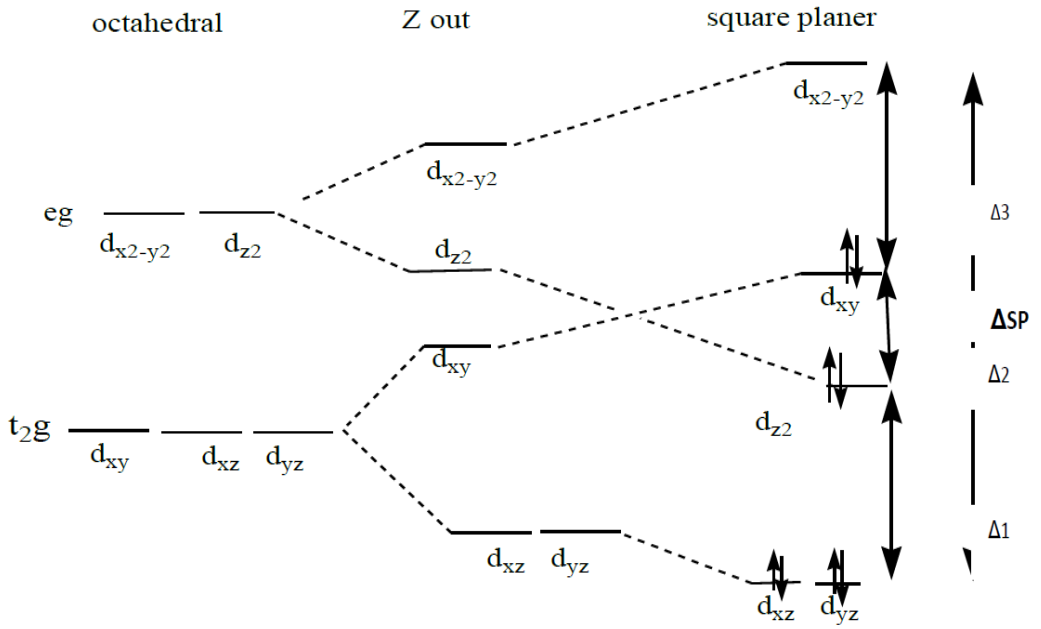
CFSE =3 * –4 Dq = -12 Dq

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

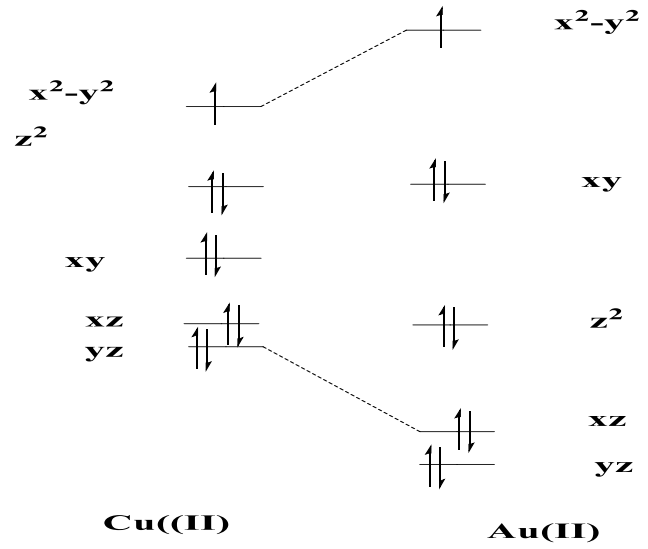
الجواب: من ملاحظة السلسلة الطيفوكيميائية نجد أن المجال الليكاندي يقع حسب التسلسل $H_2O > F^- > Cl^-$ وبذلك فأن قيمة Δ_0 المعطاة في هذا المثال تتبع نفس التسلسل .

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

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:

1. 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.
2. تعتبر التاصر بين الفلز والليكاند هو ارتباط ايوني بحت ولا تهتم للجزء التساهمي من التاصر (فرضية النقطة المشحونة).
3. 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 :

1. 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 .
2. فكرة الـ (Promotion) انتقال الكترون من اوربيتال الى اوربيتال اعلى طاقة:

s ⟶ d غير موجودة في C.F.T

موجودة في V.B.T

3. 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 Molecular orbital Theory M.O.T

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).

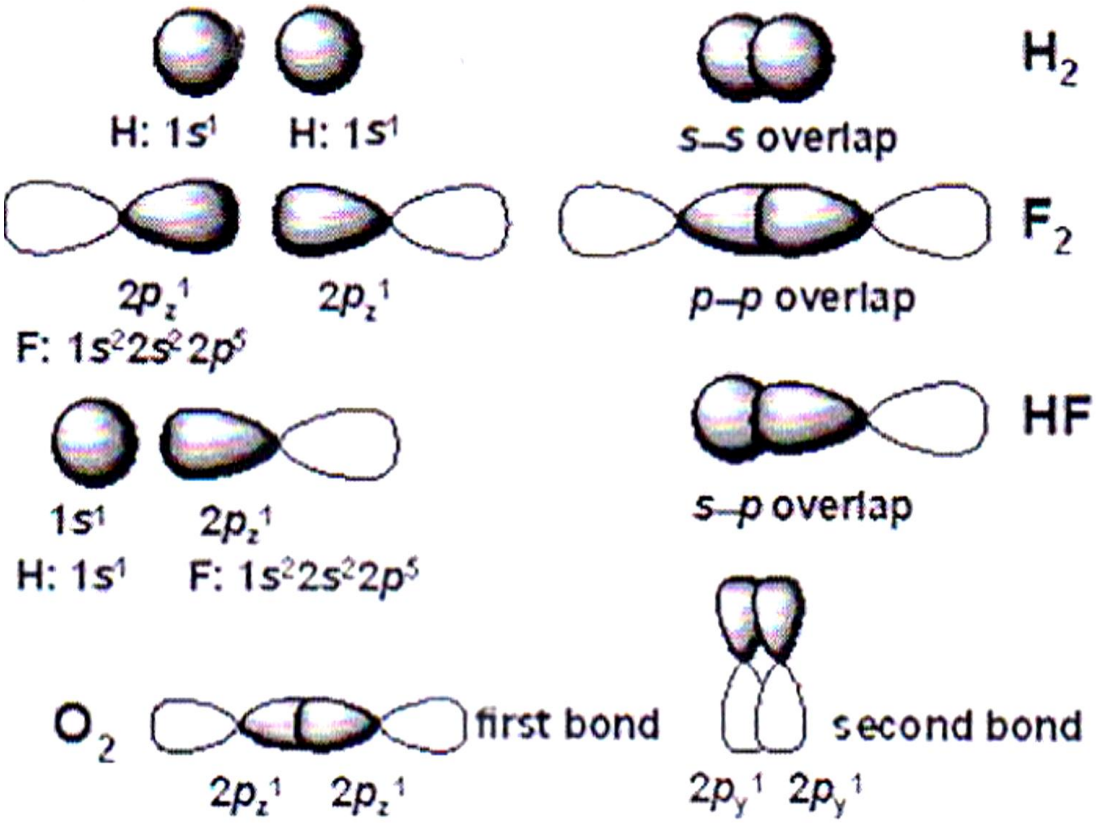
فإننا نجد أن مدارات غلاف تكافؤ الفلز الانتقالي في السلسلة الأولى هي: 4p 4s 3d و هي تسعة مدارات ؛ و من بينها نجد أن ستاً منها فقط لها فصوص تتجه نحو أركان ثماني السطوح (على طول الرابطة M-L) و هي مدارات ذرية مناسبة لتكوين روابط من نوع سيجما و هي كالتالي $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$,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

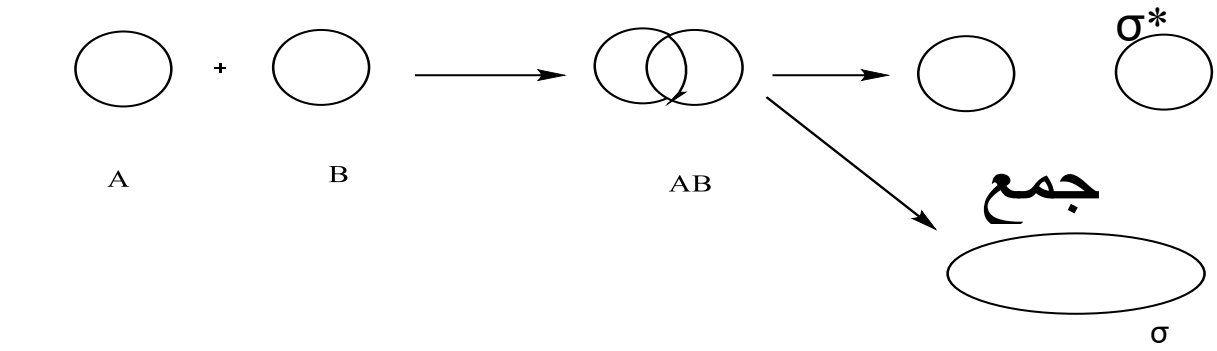
أما الأوربيتالات الثلاثة الأخرى و هي $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{zy}$ (t_{2g}) فإن فصوصها تقع بين الإحداثيات الديكارتية x,y,z و بالتالي فهي لا تناسب من حيث شكلها الترابط سيكما لذلك فأنها تعد غير آصرية (non-bonding).

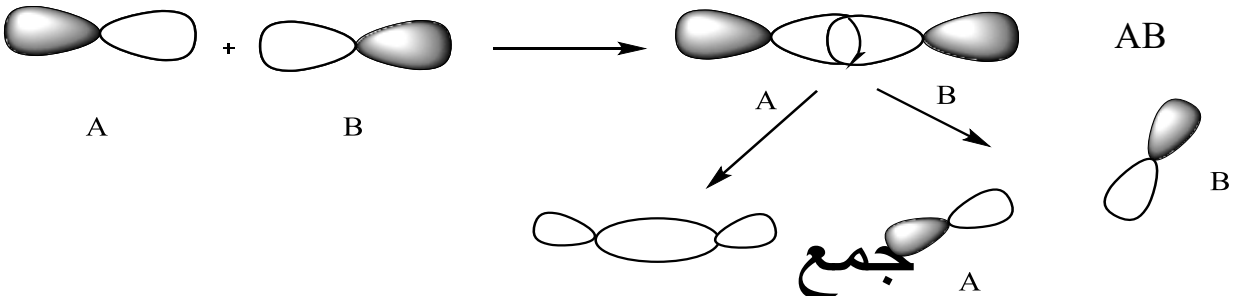
أما مدارات غلاف تكافؤ الليكاندات فهي تتركب غالبا في معظم الليكاندات من مدارات s , p , d و تعطي مدارات ذات تماثل مماثل لمدارات الفلز لتكوين روابط σ .

أشكال الاتحاد الخطي للمدارات الذرية



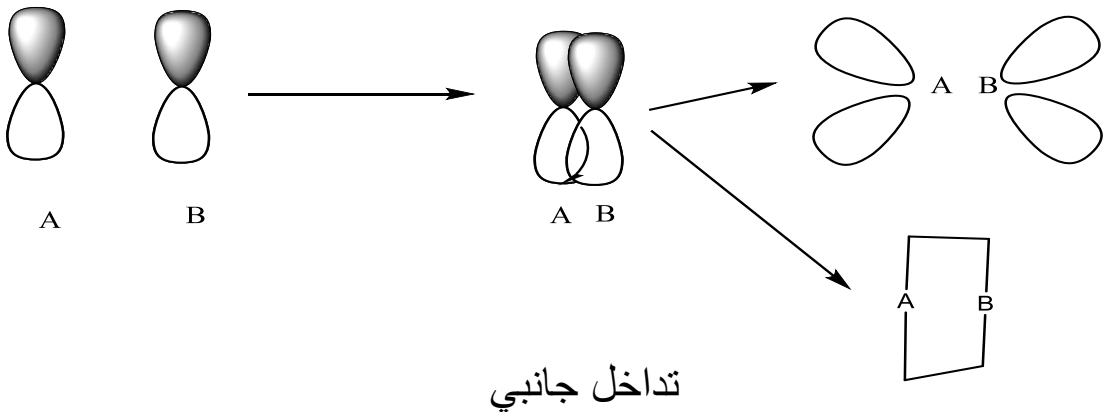
- يمكن كتابة معادلات مشابهة لـ (b_1u, a_1g) 4S, 4P





σ_P σ^*_P

π^*_P

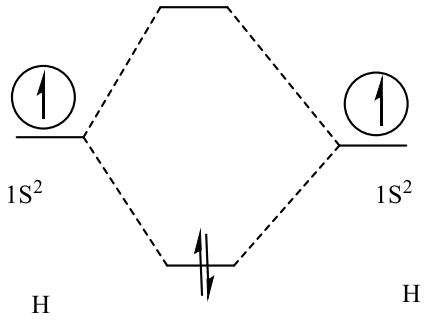


تداخل جانبي

π_P

س/ هل توجد اصرة H_2؟ ولماذا؟

σ^*s



σs

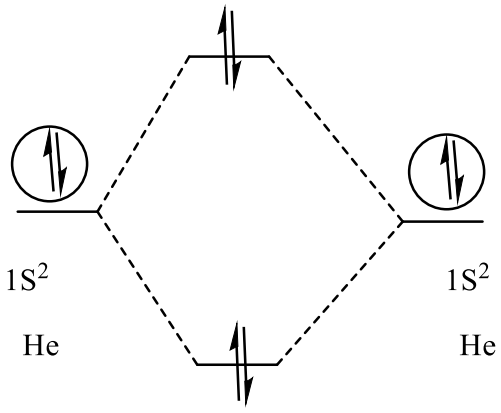
$$\text{bond order} = \frac{2-0}{2}$$

$$=1$$

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:

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

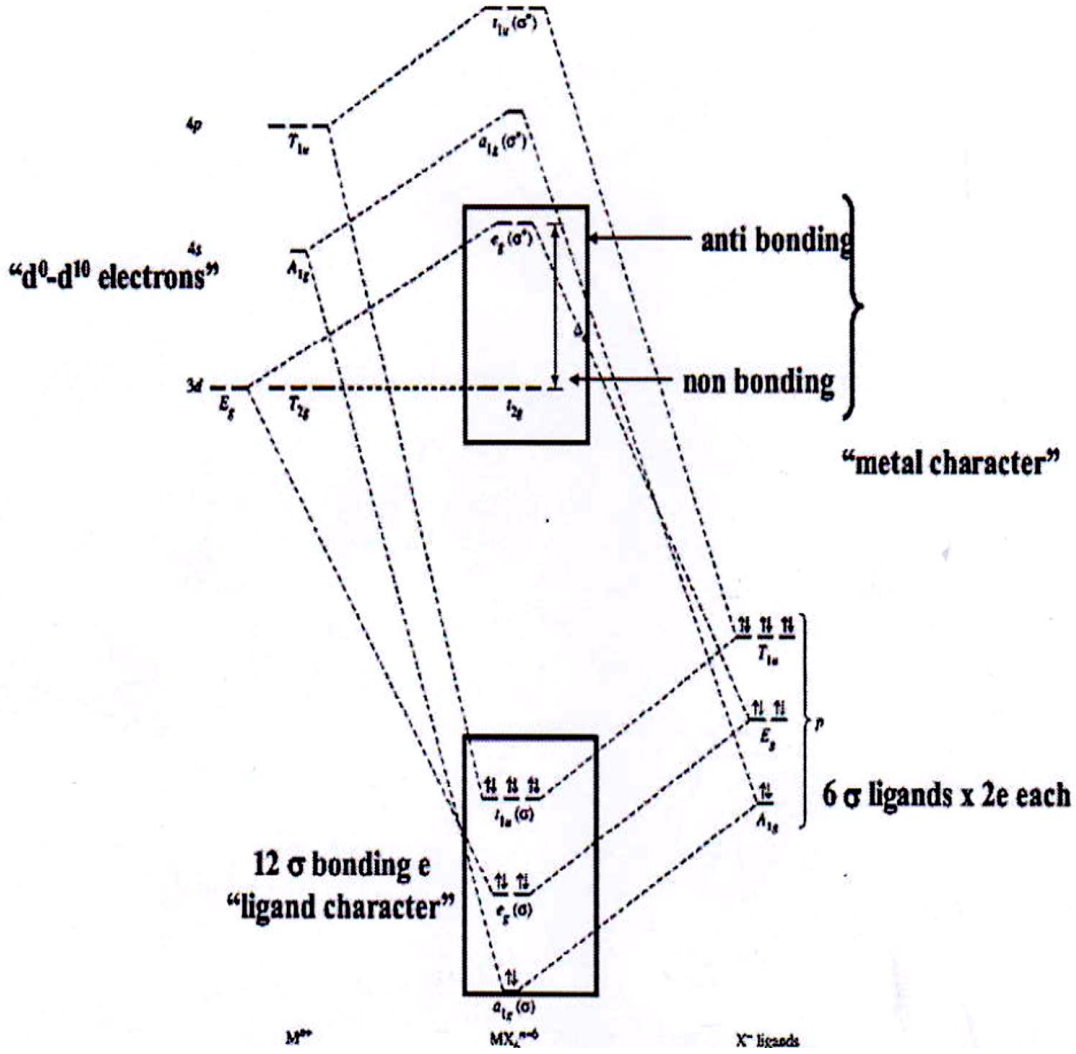
نلاحظ من الترتيب الالكتروني السابق انه دايامغناطيسي بسبب الفرق الطاقي الكبير بين eg^* ,t_2g^6 ، اما في حالة كون الفرق اقل كما هو الحال في $[CoF_6]^{-3}$ سيكون هناك الترتيب الكتروني التالي :

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

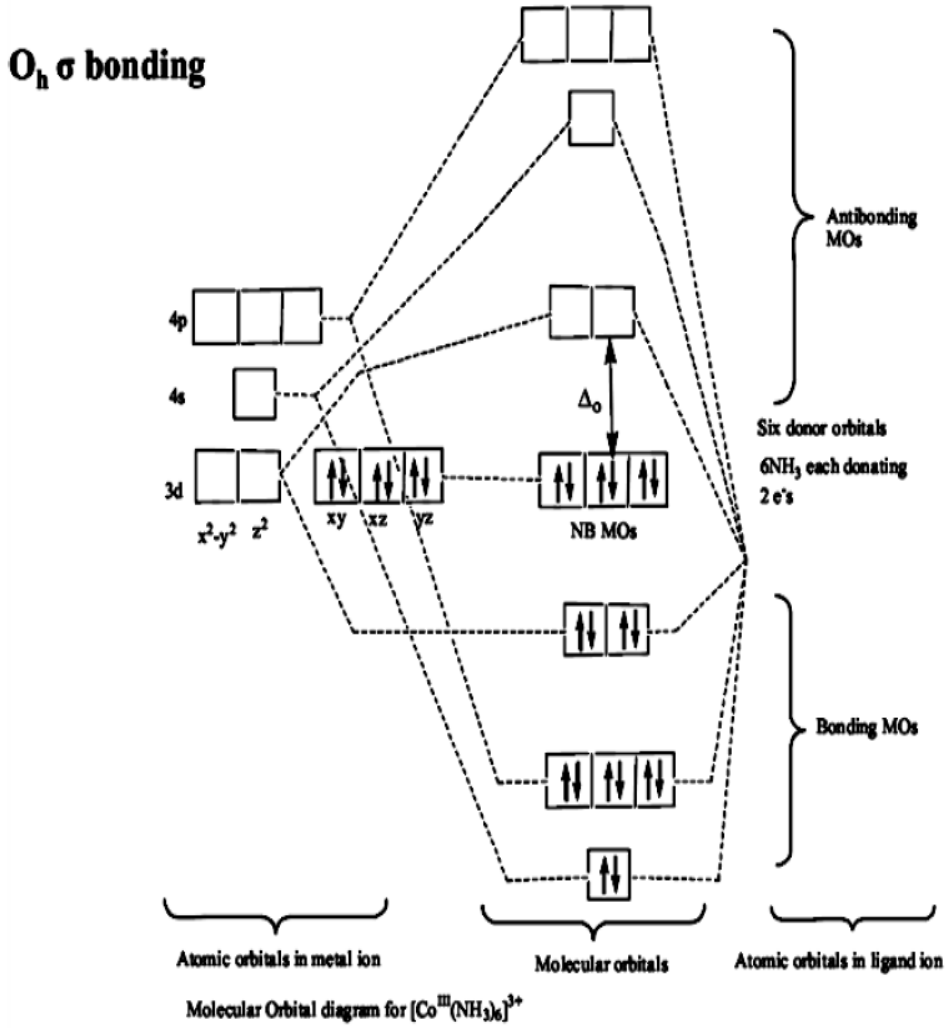
تفترض نظرية الأوربيتالات الجزيئية بصورة عامة أن للأوربيتالات الجزيئية الرابطة (bonding molecular orbital) لها طاقة أوطأ من طاقة الاوربيتالات التي أسهمت في تكوينها و المعاكسة للارتباط (molecular orbital antibonding)لها طاقة اعلى من طاقة الاوربيتالات التي أسهمت في تكوينها ، إما الاوربيتالات غير الاصرية 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.

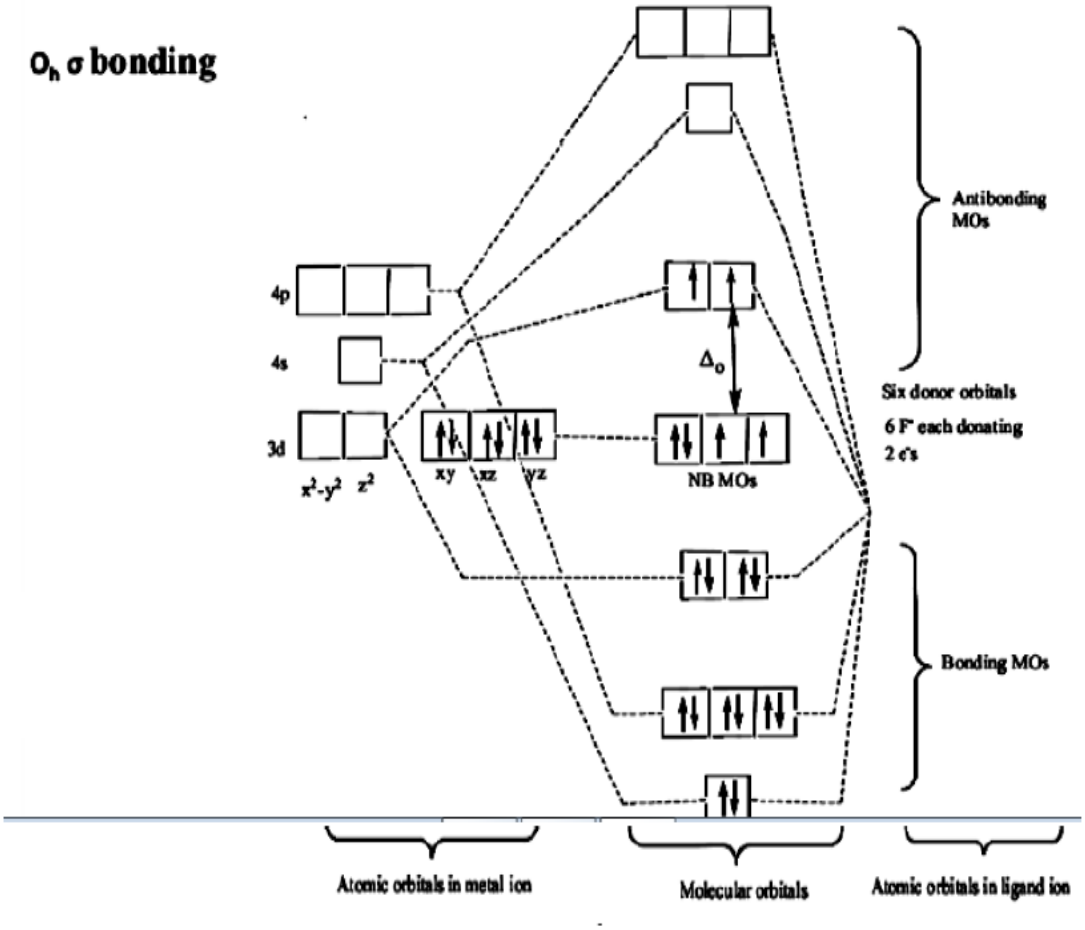
B- أما الكترونات ايون الفلز الخاصة به فتشغل الاوربيتالات غير الاصرية (t_2g) وإذا اقتضى الأمر يملأ الاوربيتالين (eg*) .كما في المثال التالي :



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



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

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

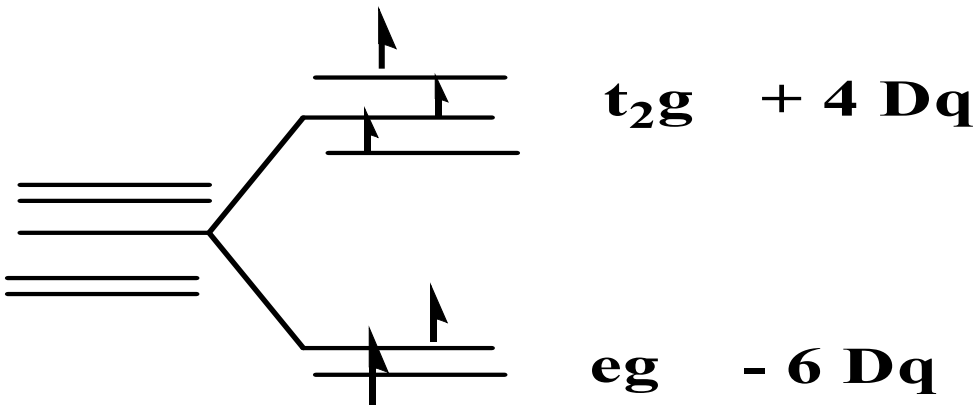
من فحص التركيب الالكتروني نجد أن المعقد يحتوي على الكترون واحد منفرد ؛ فيكون بارا مغناطيسي . و اللون البنفسجي للمعقد نتيجة الانتقال الإلكتروني $t_{2g} \rightarrow e_g^*$ حيث أن طاقة هذا الانتقال تقع في منطقة الضوء المرئي.

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

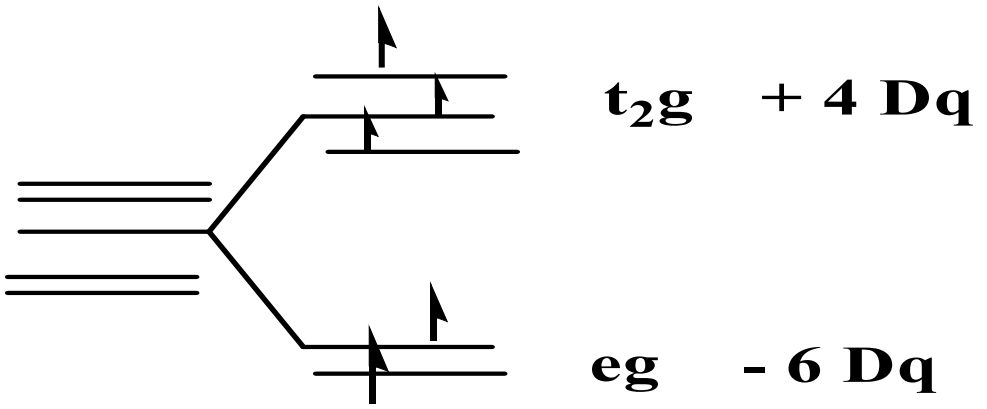


الواجب البيتي

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 , OH^-, Br^-, Cl^-, F^-, CO_3^{2-}, O^{2-}.**

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.

1.تعادل الشحنة

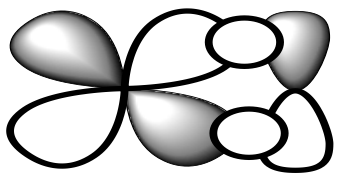
2.التأصر الرجوعي

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

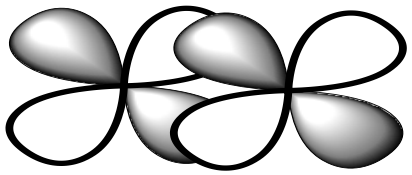
A/ اوربتال P يكون عمودي على المحور للأصرة سكما σ

B/ اوربيتال d يقع في مستوى اوربيتالات الفلز

C/ اوربيتال نوع π* يقع في مستوى اوربيتالات الفلز

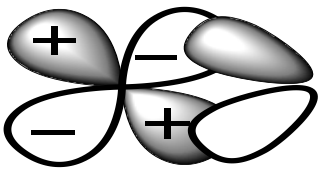


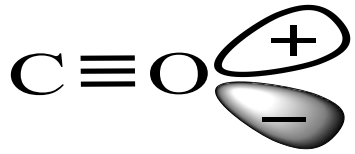
A



B

محور الاصرة σ





C

يمكن للفلز ان يستعمل اما اوربيتالات:

1/ t_2g (3d)

2/ t_1u (4p) لعمل π -bonding

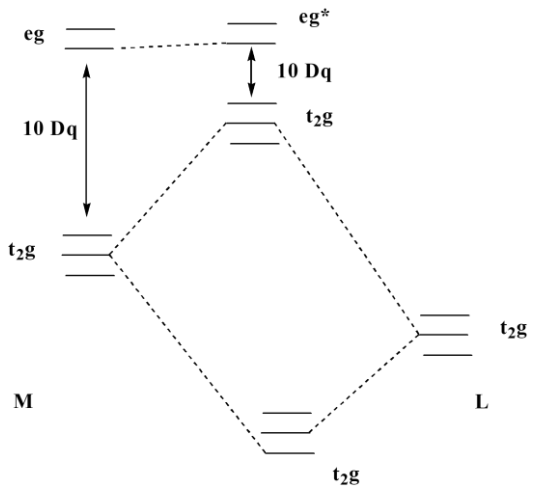
لكن الاوربيتالات 4p تكون متجهه لليكاندات وتستخدم للدخول في تكوين اواصر سكما σ قوية و اوربيتالات t_2g المتجهة بين المحاور لا تدخل في تكوين أوصر سكما σ و يمكنها الدخول في تكوين π–bond مع اوربيتالات لها تماثل t_2g من الليكاند.

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.

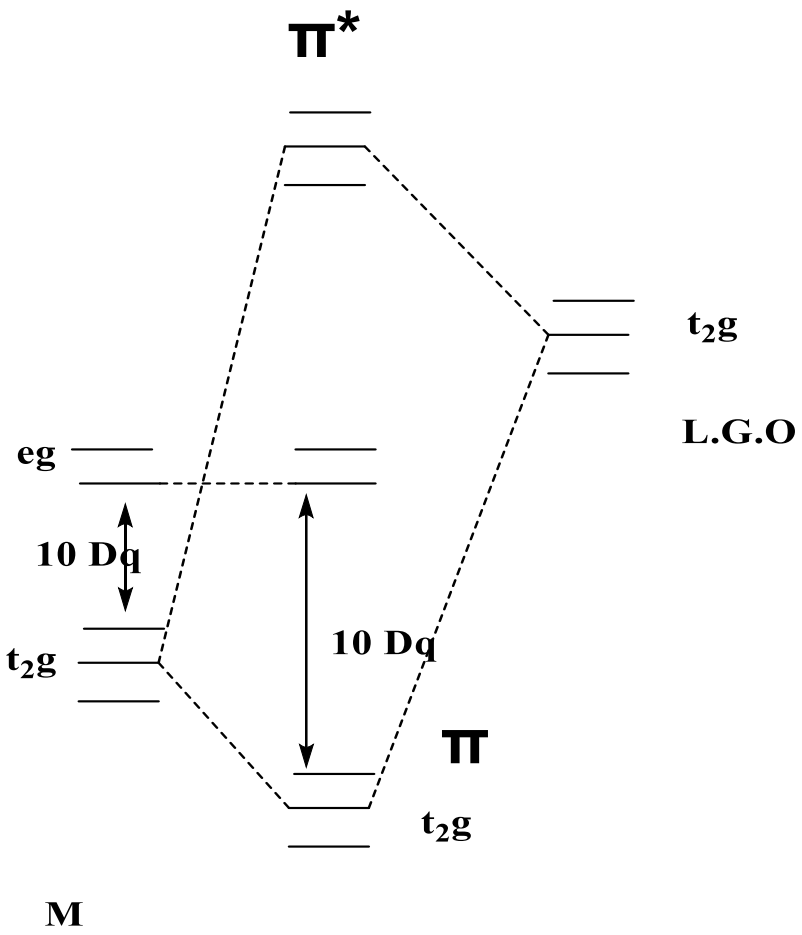
وعلى العكس لاوربيتالات π* فأنها ستحمل من صفات t_2g للفلز اكثر من اوربيتالات الفلورين والكترونات الفلورين ستدخل اوربيتالات π باي والكترونات t_2g من الكوبلت ستدخل اوربيتالات π* في مستوى اعلى مما لو كانت بدون اوربيتالات π باي .

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 طافي 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

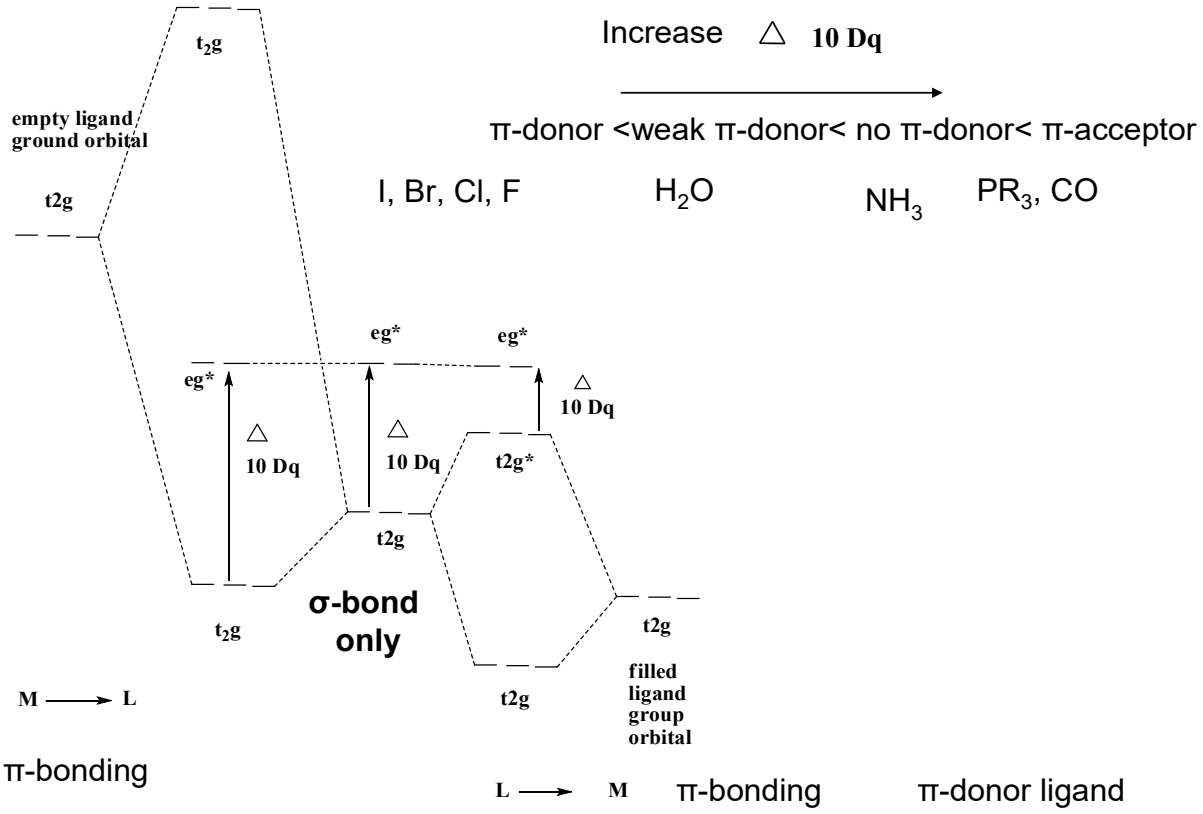
يقابله حركة الالكترونات من الفلز عبر التاصر π لليكاند

(اوربيتالات d لليكاند).

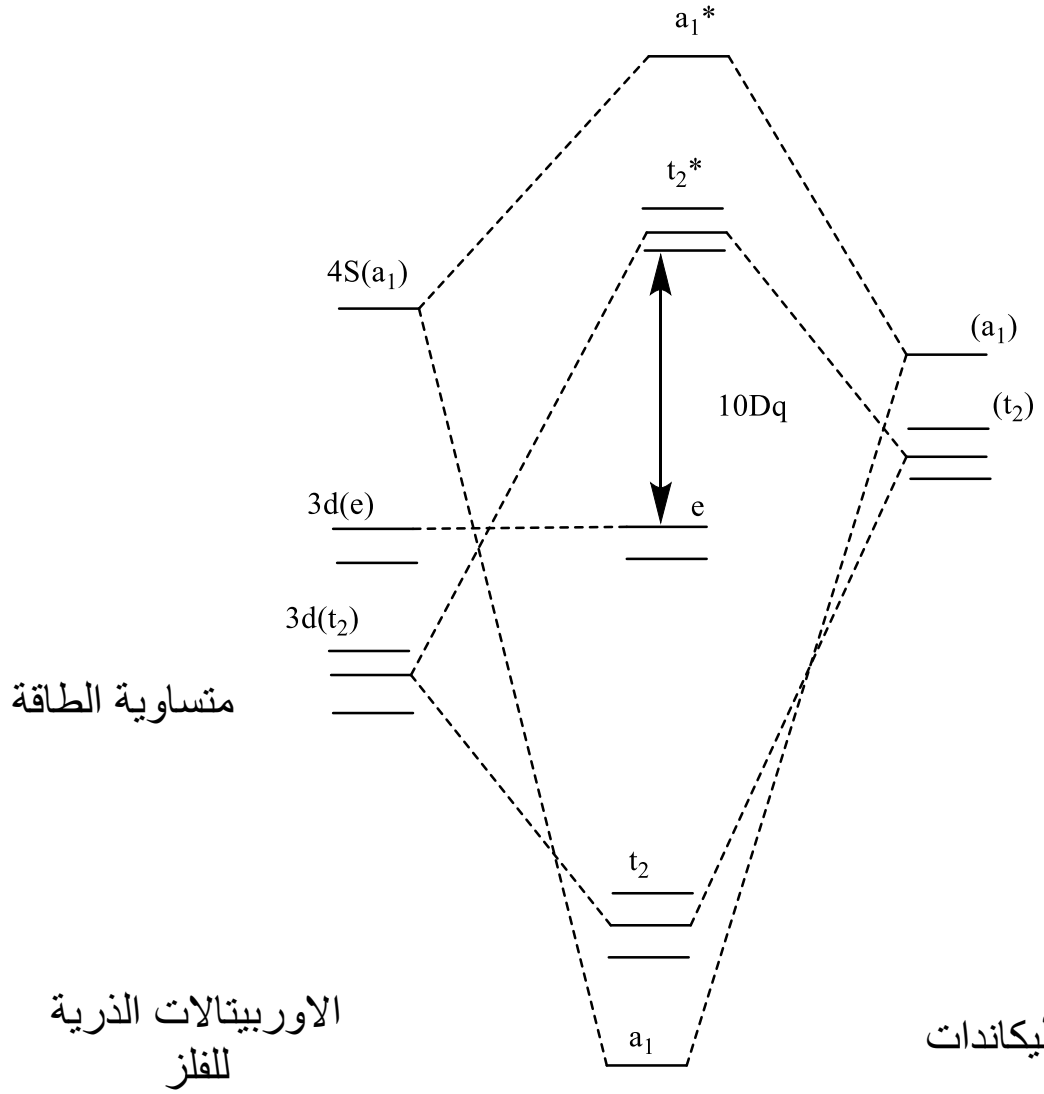
نلاحظ ان الليكاندات مثل NO, CO, CN (الليكاندات الحاوية على اوربيتال جزيئي من نوع π* يعمل على زيادة الـ 10 Dq (المخطط اعلاه).

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-accepter ligand



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

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

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

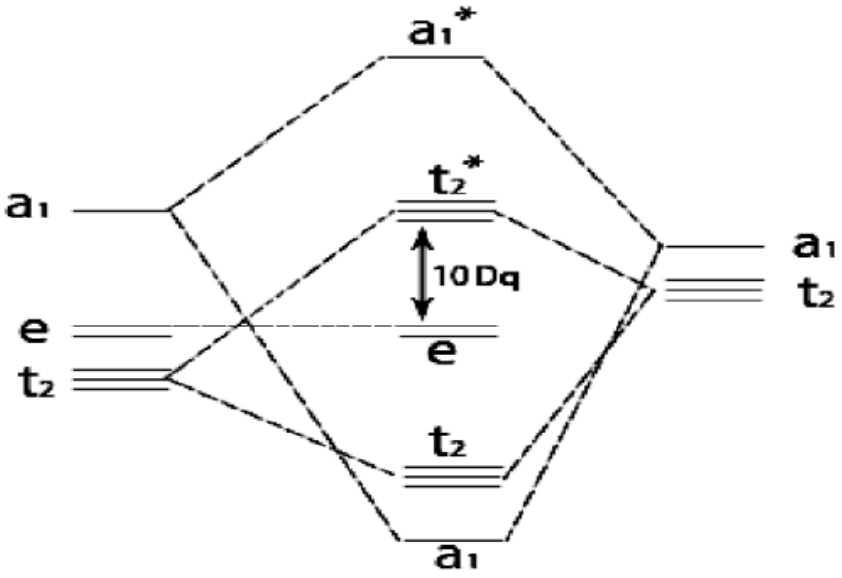
تطبيق النظرية على معقد رباعي السطوح (tetrahedral) :

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



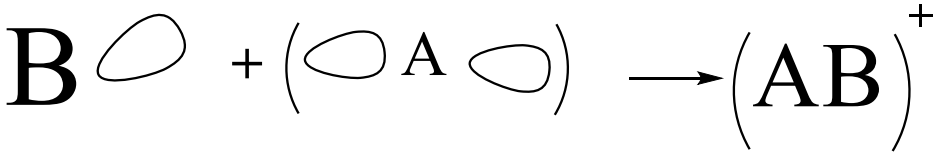
مخطط مستوى طاقة المعقد ML_6 الشكل الرباعي الاوجه

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 .

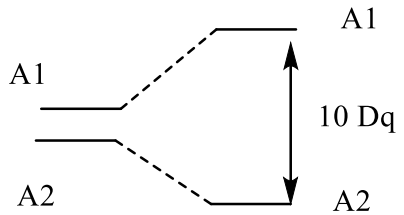
مقارنة بين نظرية C.F.T والـ M.O.T حول التأصر

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



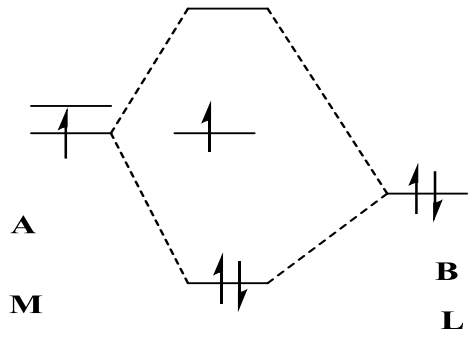
الاوربيتال الاقل تاثرا اقل طاقة A

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:



$$\Psi_b$$

ويمكن استنتاج النقاط التالية من التفسيرين:

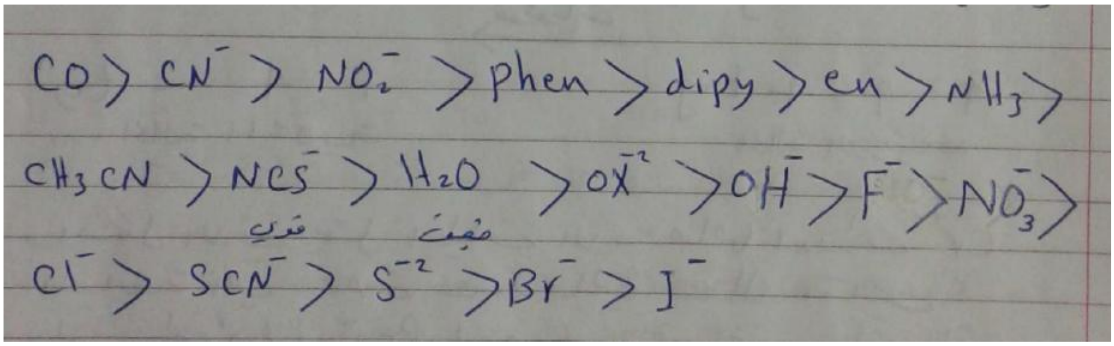
1. الالكترون المنفرد سيحتل الاوربيتال من A الذي يتحد بعيدا عن B الغير متداخل الاقل تأثرا
2. اعطاء طاقة مقدارها 10Dq سيرفع الالكترون الى الاوربيتال المواجه لـ B الاعلى طاقة الاكثر تأثرا
3. عند وجود الالكترون في الاوربيتال المواجه لـ B سيعمل على عدم استقرار النظام
4. قيمة طاقة ال 10 Dq ستكون متناسبة مع 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 $[Pt\ (NH_3)_3Br]Cl$

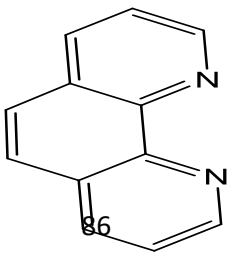
ايزومرات التناسق **Coordination isomerism**

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



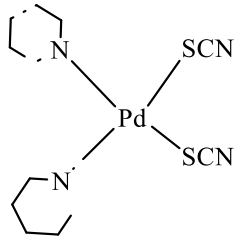
آيزومرات الارتباط Linkage isomerism

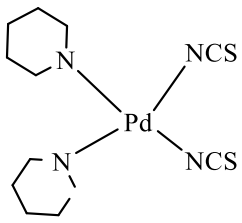
تحتوي بعض الليكاندات على أكثر من ذرة يمكن لها أن تشارك بزوج من الإلكترونات، مثال: أيون NO_2^- ، إذ أن كلا من ذرة النيتروجين و الأوكسجين يمكن لها أن تشارك بزوج من الإلكترونات. فإذا أرتبطت من خلال ذرة النيتروجين فيسمى نايترو nitro أو أن ترتبط من خلال ذرة الأوكسجين فيسمى نايتريتو nitrito ، كما في ايزومري 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 .

red O : ⟶ N ⟶ yellow brown

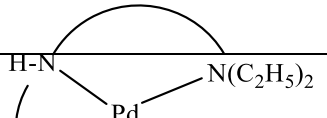
$[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$, $[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$

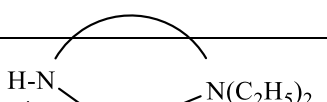
nitrito nitro





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**

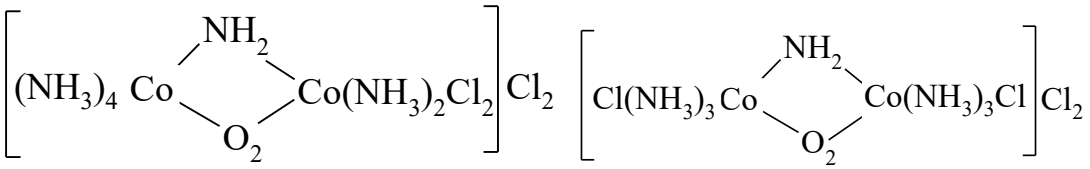
هذا الايزومر حالة خاصة من ايزومرات التأين و يكون أحد الليكاندات الماء مثال:

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ 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 :

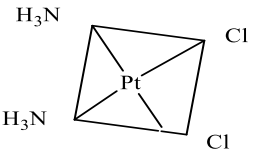
التشابه الهندسي **Geometrical isomerism**

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

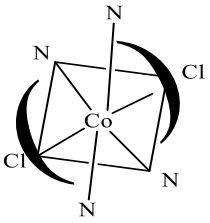
Bond or rigid ring

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

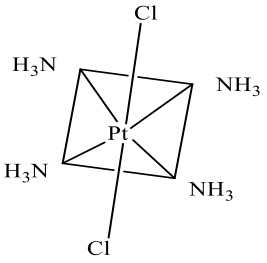
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

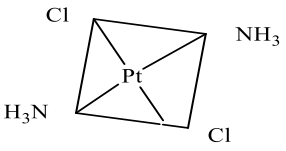


Cis
orang-yellow
polar (duis H2O)

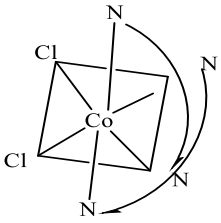


trans

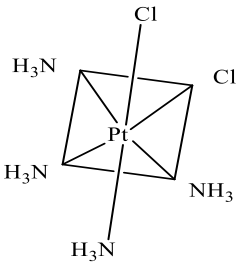


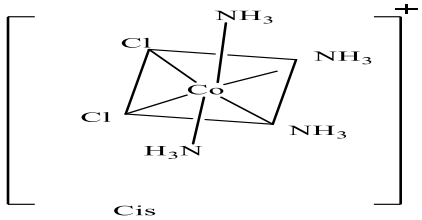


trans
pale yelow

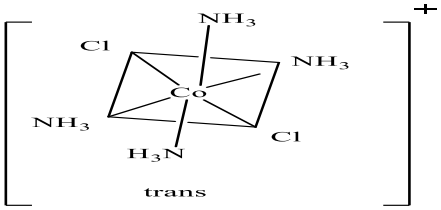


Cis





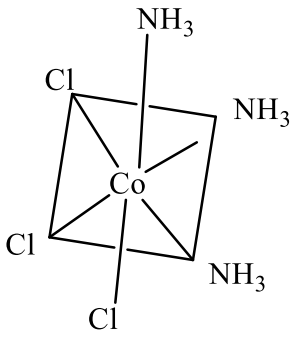
Cis
Purple



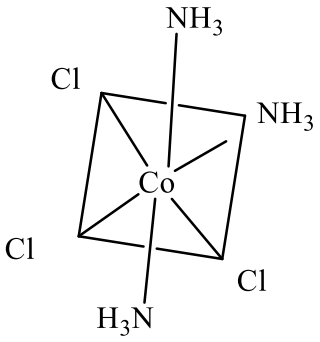
trans
Green

احدهما مقابل للاخر عبر المحور

التشابه الوجهي المحوري Facial, Meridian isomerism



Facial



meridian

التشابه البصري **Optical isomerism**

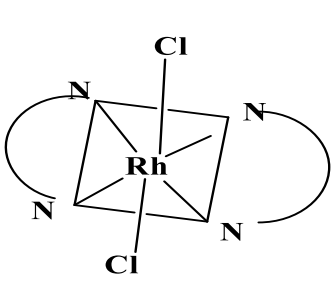
وهي الاشباه التي تعاكس بعضها في تدوير الضوء المستقطب

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

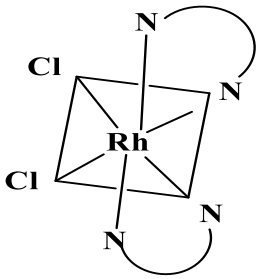
شرط احتواء المركب على مركز كيرالي Chairal center لحدوث هذه الظاهرة وتسمى هذه الاشباه بالـ(enantiomers)

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

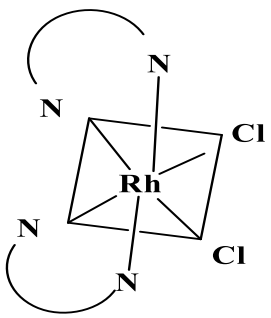
- الخليط المتساوي من النوعين نسميه racimic mixture الخليط الراسيمي والذي لا يدور الضوء المستقطب.
- ليس كل مركب له شبيه هندسي يجب ان يكون له شبيه بصري.



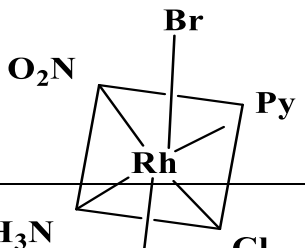
trans $[Rh(en)_2Cl_2]$

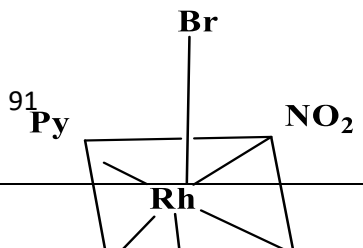


levo (cis)



dextro (cis)





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

$$K_{eq}=10^{25}$$

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 :

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

intermedrate

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 . $[L_5MX]^n$

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

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:

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

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 :

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

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

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

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).

2. 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:

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

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 :

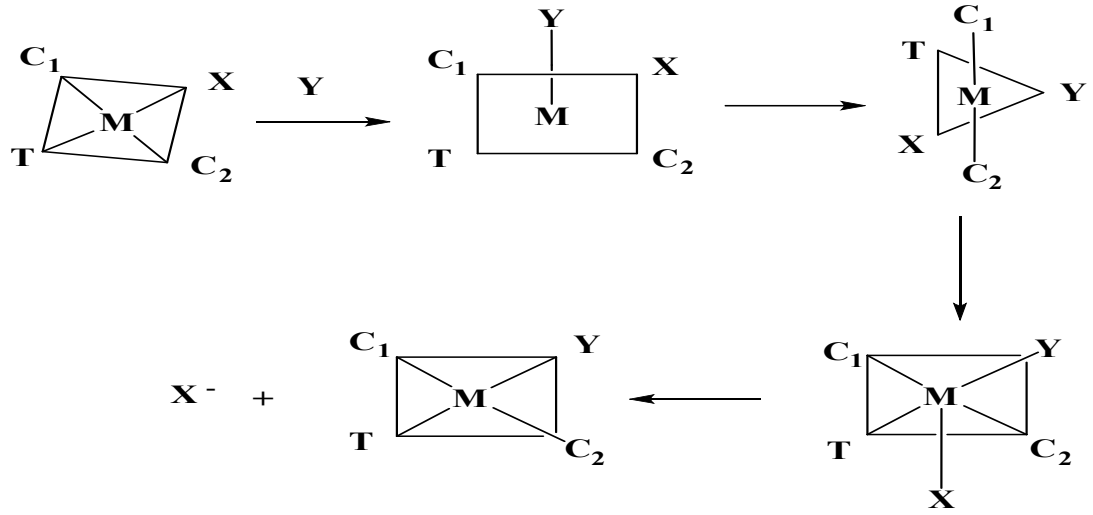
$$PtL_nCl_{4-n} + y \rightleftharpoons PtL_nCl_{3-n}Y + Cl^-$$

ويمكن كتابة معادلة السرعة بالشكل التالي:

$$\textbf{Rate} = \textbf{K}\ [\textbf{PtLnCl4-n}] + \textbf{K}^{-}\ [\textbf{PtL}_{\textbf{n}}\textbf{Cl}_{\textbf{4-n}}]\ [\textbf{Y}]$$

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

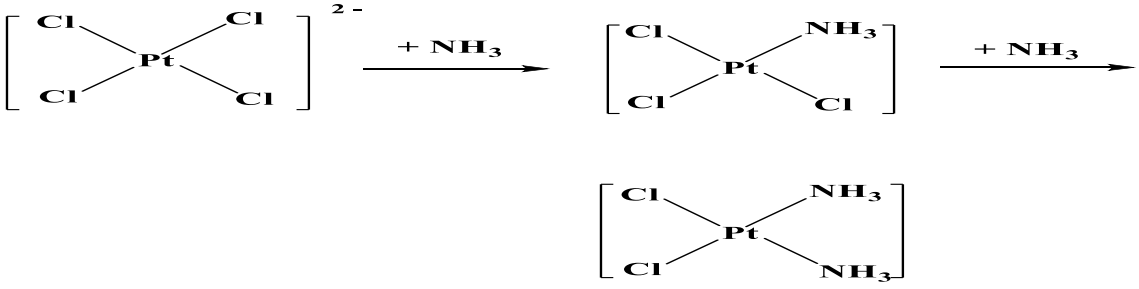
مثال تفاعل البلاتين السابق الذكر:

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

- 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:

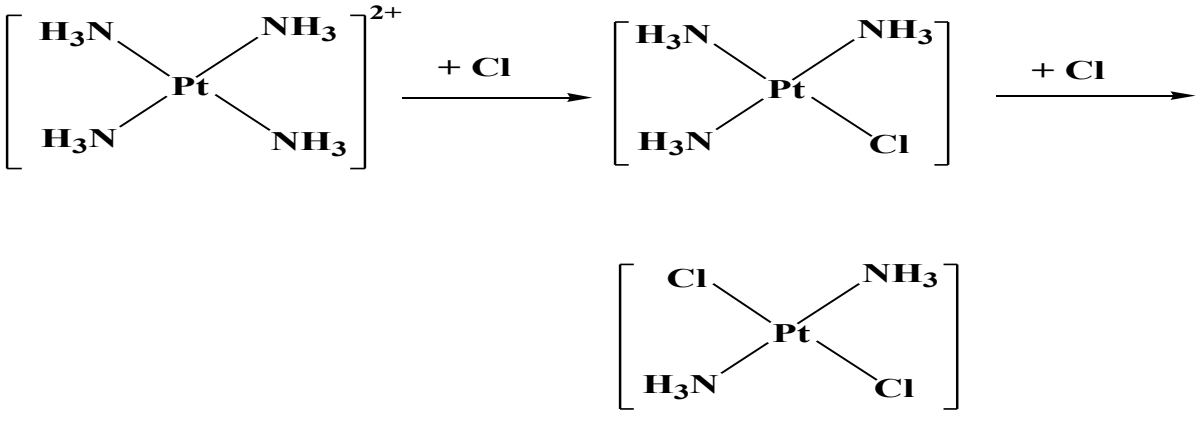
$$NO_2^-, I^-, SCN^- > Cl^-, Br^- > NH_3, OH^-, H_2O, CO, CN^-, C_2H_4 > PR_3, H^- > CH_3^-, Sc(NH_2)_2 > C_6H_5^-$$

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

1. نظرية الاستقطاب Polarization energy

2. نظرية ازدياد استقرار المعقد المنشط