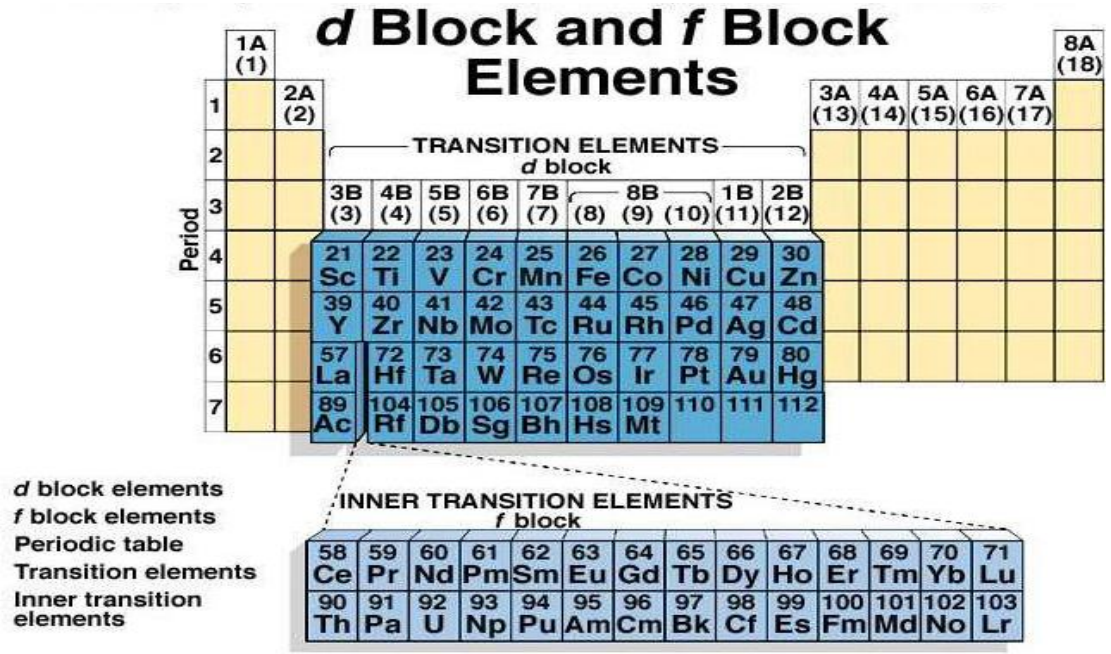
مقدمة إلى الكيمياءالتناسقية *Part(1):Introduction of Coordination Chemistry*

المركبات التناسقية Coordination or Complexes Compounds

يمكن ان تكون الكيمياء التناسقية هي كيمياء العناصر الانتقالية لأن المركبات التناسقية هي التي تحتوي على ايون أو ذرة فلز مركزية محاطة بعدد من الايونات (اللكياندات) وايون الفلز المركزي المتمثل بالفلزات الانتقالية أي عناصر الركن d او f التي تكون ذات خصائص مغناطيسية وطيقية مختلفة

الفلزات الانتقالية Transition Elements

يحمل مصطلح فلز انتقالي تفسيرا قديما يتمثل بالانتقال بين العناصر الممثلة ذات الكهروموجبية العالية جدا (عناصر الركن S) والعناصر الممثلة ذات الكهروموجبية الواطئة جدا (عناصر الركن P) ، اما التفسير الحديث فيستعمل بشكل اوسع ليشمل عناصر الركن d من الجدول الدوري الحديث اي الفلزات التي تحتوي على اوربيتالات d الممثلة جزئيا اي انه هناك ثلاث سلاسل من الفلزات الانتقالية تبدأ السلسة الاولى بفلز السكانديوم Sc وتنتهي بالزنك Zn ، وتبدأ السلسلة الثانية بفلز يتريوم Y وتنتهي بالكادميوم Cd ، وتبدأ الثالثة بفلز لانثيوم La وتنتهي بالزئبق Hg كما في الجدول الدوري التالي



الشكل الالكتروني للعناصر الانتقالية

Electronic Configuration Of Transition Elements

عناصر المجاميع الرئيسية التي تسبق المجموعة الانتقالية لايوجد لها الكترونات في المدار d ولكن العناصر الانتقالية تحتوي على المدار d و S ففي السلسة الانتقالية الاولى من ال Sc الى Zn يمتلئ المدار d فقط ما عدا النحاس Cu و Cr حيث ان المدار S الخارجي لعناصر المستوى الفرعي d يكون في حالة طاقة اقل من طاقة المستوى الفرعي d للمستوى n– 1 ونظرا لان الذرات تميل لان تكون اقل حالات الطاقة فيتم ملئ المدار S أولا ولكن النحاس ($3d^{10}4S^1$) والكروم ($3d^5 4S^1$) فيتم ملئ المدار d اولا لنها الحالة الاكثر ثباتا اي عند وجود خمسة او عشرة الكترونات في المدار d

Table: Electronic Configuration of first raw transition Metals

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

الخواص الكيميائية للعناصر الأنتقالية

تتميز العناصر الأنتقالية بخواص تميزها عن بقية العناصر منها–:

١ – تكوينها حالات تأكسد مختلفة

٢ – تكوينها أيونات و مركبات ملونة

٣- تكوينها مركبات ذات خواص بارا مغناطيسية

٤- تكوينها المركبات المعقدة

حالات التأكسد المختلفة

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

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

loss of ns e-

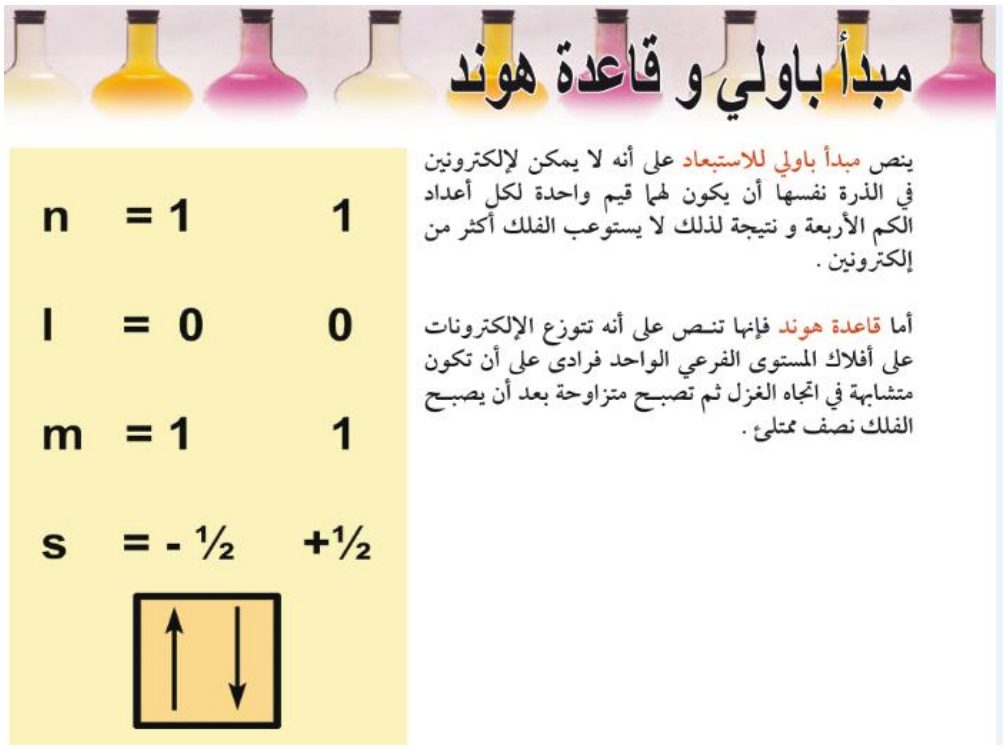
Loss of ns and (n-1)d e-

ونلاحظ ظهور اتجاه معين خلال الدورة للعناصر الأنتقالية

- يزيد رقم التأكسد لكل أيون حتى الوصول للمنغنيز Mn وبعدها تبدأ بالتناقص ويعود ذلك إلى زيادة التجاذب بين الشحنة النووية البروتونات المؤثرة و الإلكترونات.
- كلما زادت حالة التأكسد كلما قل ثبات العناصر الأنتقالية خلال الدورة .
- تميل العناصر ذات حالات التأكسد العالية لتكون عوامل مؤكسدة جيدة بينما تميل العناصر ذات حالات التأكسد المنخفضة لأن تكون عوامل مؤكسدة أكثر عند الانتقال خلال الدورة.
- الأيونات بحالة التأكسد الثنائية (2 +) خلال الدورة تكون عوامل مختزلة قوية وتصبح أكثر ثباتا عند الانتقال من عنصر لآخر

تكوين أيونات ومركبات ملونة

أن أوربتالات d الخمسة للأيون الحر (الحالة الغازية) للفلز الانتقالي تكون ذات طاقة متشابهة أي انها متساوية الانحلال **degenerate** والإلكترونات تترتب فيها حسب قاعدة باولي **Pauli Principle**



وتتأثر هذه الأوربيتالات بالمجال الكهرومغناطيسي حيث يكون الفلز وعند حالة تأكسد معينة العديد من الألوان الناتجة عن امتصاص ترددات مختلفة عند اصطدامه بالمادة ، وتتبدل ألوان المركبات المعقدة بتبدل حالة التأكسد للفلز بما ينسجم وتغير عدد إلكترونات d و الجدول يبين التبدلات اللونية المعتمدة على حالة تأكسد الفلز .

Oxidation state / Elements	+2	3+	4+	5+	6+	7+
V	V^{+2}	V^{+3}	VO^{+2}	VO^{+2}		
	violet	yellow	blue	yellow		
Cr	Cr^{+2}	Cr^{+3}			CrO_4^{-2}	
	blue	green			yellow	
Mn	Mn^{+2}	Mn^{+3}		MnO^{-3}	MnO_4	

	pink	red		blue	green	
Fe	Fe^{+2}	Fe^{+3}				
	green	purple				

وعند دراسة المعقدات بصورة موسعة سنرى أن أستبدل أحدى الليكاندات في مركب معقد بليكاند آخر أقوى مجالا يؤدي الى زيادة فاصل الطاقة بين أوربتالات d المنحلة وبهذا ينحرف الضوء الممتص من منطقة إلى أخرى وهو سبب اختلاف ألوان معقدات الفلزات بحالة تأكسد معينة كما في التفاعلات التالية:

1- $[Cu(H_2O)_4]^{+2} \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{+2} \longrightarrow [Cu(CN)_4]^{-2}$

Colorless *Deep blue* *Colorless*

2- $[Cr(H_2O)_6]^{+3} \longrightarrow [Cr(H_2O)_3(NH_3)_3]^{+3} \longrightarrow [Cr(NH_3)_6]^{+3}$

Violit *Red* *Yellow*