

الماضرة الاولى

الكيمياء التناسقية

Coordination Chemistry

مقدمة إلى الكيمياء التناسقية :- Introduction of Coordination Chemistry

المركبات التناسقية: Coordination or Complexes Compounds

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

-الفلزات الانتقالية:- Transition Elements

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

d Block and f Block Elements

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

**INNER TRANSITION ELEMENTS
f block**

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

d block elements
 f block elements
 Periodic table
 Transition elements
 Inner transition elements

الشكل الإلكتروني للعناصر الانتقالية :- Of Transition Elements Configuration

Electronic

عناصر المجاميع الرئيسية التي تسبق المجموعة الانتقالية لا يوجد لها إلكترونات في المدار d ولكل العناصر الانتقالية تحتوي على المدار d و s ففي السلسلة الانتقالية الأولى من Zn Sc يمتلئ المدار d فقط ماعدا النحاس Cu و Cr حيث أن المدار s الخارجي لعناصر المستوى الفرعي d يكون في حالة طاقة أقل من طاقة المستوى الفرعي d للمستوى n-1 ونظراً لأن الذرات تميل لأن تكون أقل حالات الطاقة فيتم ملئ المدار s أولاً ولكن النحاس ($3d^{10}4s^1$) و الكروم ($3d^54s^1$) فيتم ملئ المدار d أولاً لأنها الحالة الأكثر ثباتاً أي عند وجود خمسة أو عشرة إلكترونات في المدار d .

Table: Electronic Configuration of first 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 الانتقالية :-

- تتميز العناصر الانتقالية بخواص تميزها عن بقية العناصر منها :-
- ❖ تكوينها حالات تأكسد مختلفة .
- ❖ تكوينها أيونات و مركبات ملونة .
- ❖ تكوينها مركبات ذات خواص بارامغناطيسية .
- ❖ تكوينها المركبات المعقدة .

١٩٤ حالات التأكسد المختلفة :-

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

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

loss of ns e-

Loss of ns and (n-1)d

ونلاحظ ظهور اتجاه معين خلال الدورة للعناصر الأنتقالية :-

- A. يزيد رقم التأكسد لكل أيون حتى الوصول للمغنيز Mn وبعدها تبدأ بالتناقص ويعود ذلك إلى زيادة التجاذب بين الشحنة النووية المؤثرة و الإلكترونات .
- B. كلما زادت حالة التأكسد كلما قل ثبات العناصر الأنتقالية خلال الدورة .

تهتم الكيمياء التناسقية بدراسة مركبات العناصر الفلزية.

و يُطلق عليها بالمعقدات الفلزية أو المركبات التناسقية أو المترابكات complexes . وهي عبارة عن تجمعات ذرية ذات تركيب معقد لا يتفق مع النظريات التقليدية في التكافؤ. و من أكثر المعقدات أهمية تلك التي توجد في الطبيعة مثل الكلوروفيل و هو معقد المغنسيوم و له أهمية بالغة في عملية التمثيل الغذائي للنباتات ، و الهيموجلوبين الذي فيه معقد الحديد و هو يعمل كحامل للأكسجين في الدم ص . و تلعب المعقدات دورا حيويا في العمليات البيولوجية المختلفة الحيوانية والنباتية على حد سواء، و في الكيمياء التحليلية . و لقد اسهمت دراستها في فهم الروابط في الكيمياء غير العضوية.

المركبات التناسقية :- هي المركبات الناتجة من اتحاد ذرتين :

احدهما :- لها ميل لتهدب مزدوج الكتروني وتسمى ليكاند.

الأخرى :- توفر اوربتالات(الحيز الذي يشغله الإلكترون) فارغة ليشغلها المزدوج

الالكتروني وتسمى الفلز.

تعريف المركبات التناسقية (المعقدات أو المترابطات):

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

إذا يتكون المركب التناسقي من :

1-أيون فلزي موجب ويعتبر الذرة المركزية

2-محاط بعدد من الأيونات السالبة أو بعدد من الجزيئات المتعادلة، بحيث يتعدى هذا العدد التكافؤ الاعتيادي . فكلوريد الفضة وهو ليس معقد يذوب في محلول الأمونيا مكونا الأيون $[Ag(NH_3)_2]^+$ يعتبر معقد لأن عدد المجاميع المتأصرة يتعدى حالة تأكسد الفضة و هي $1+$ ، وتوضع داخل قوسين [] و يمكن تسميتها بكرة التناسق.

3- يطلق على كل مجموعة من المجاميع التي تحيط الأيون الفلزي الموجب احاطة مباشرة اسم الليكاند (ligand) .

4- يطلق على عدد الليجانداات المرتبطة بالذرة المركزية بعدد التناسق.

5-تمتاز تلك الليجانداات بامتلاكها أزواج الكترونية غير مرتبطة تستطيع أن تهدبها ذرة الفلز المركزي لعمل رابطة تساهمية تناسقية، و تعرف بالتالي بالجزيئات الواهبة.

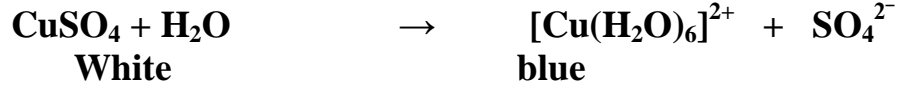
6- لا بد أن تمتلك ذرة الفلز المركزي مدارات خاوية في غلاف التكافؤ و تكون ملائمة لإستقبال هذه الأزواج الإلكترونية عن طريق تداخلها مع مدارات الليجانداات و أن تكون شحنة النواة الفعلية (المؤثرة) Effective nuclear charge عالية ،

7-تعرف الرابطة بين الليجاندا و الفلز المركزي بالرابطة التناسقية.

8-تحمل كرة التناسق شحنة تتعين بمقدار شحنة الفلز المركزي و مجموع الليكانداات المحيطة فقد تكون متعادلة او مشحونة بشحنة موجبة أو مشحونة بشحنة سالبة.

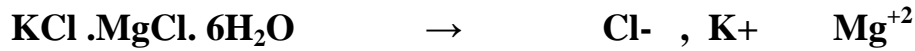
9-يمكن اعتبار المحاليل المائية للأملاح البسيطة معقدات، لأن الماء يعد ليكاندا لذا فمن غير الممكن وضع أيون فلز انتقالي في المحلول المائي دون أن يكون معقدا.

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



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

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



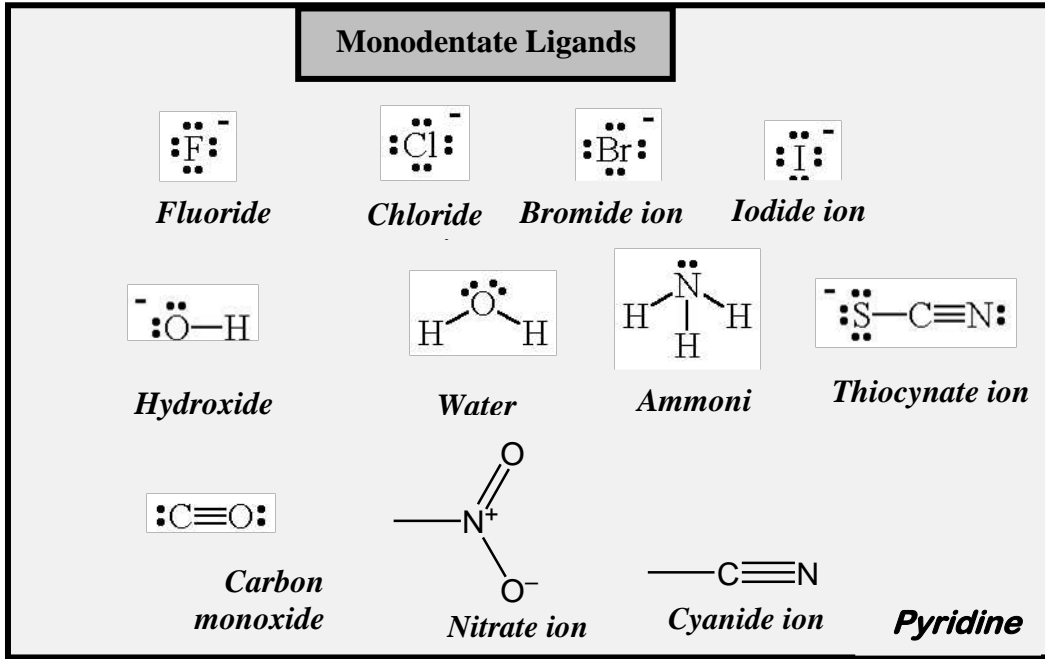
إذا المركب التناسقي: وهو مركب اضافة مستقر ولكنه لا يعطي كافة الايونات المكونة له عند ذوبانه في الماء



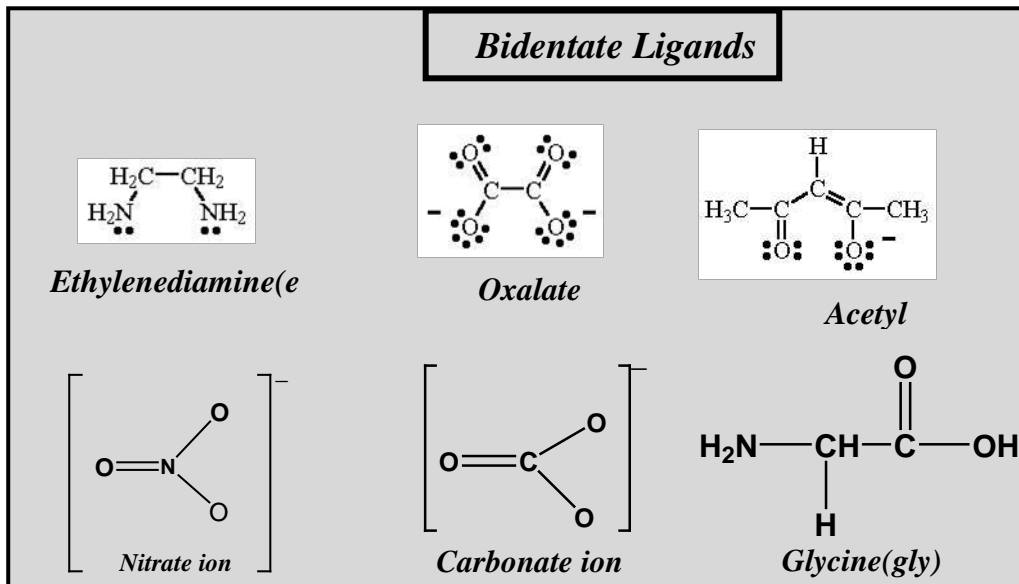
Type of Ligands

أنواع الليكاندات :-

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

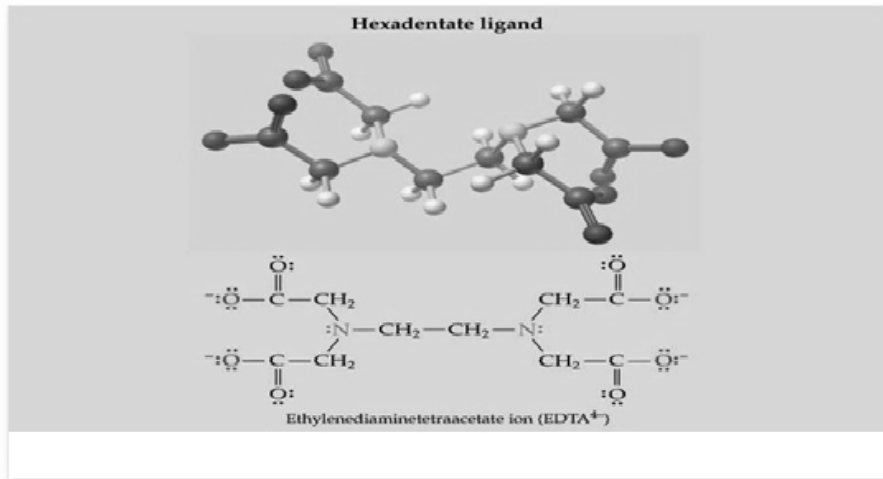


- وهناك العديد من الأيونات أو الجزيئات التي لها القدرة على الارتباط بأيون الفلز عبر أكثر من ذرة مساهمة واحدة أي إذا احتوت الجزيئة أو الأيون على ذرتين قادرتين على الارتباط بأيون الفلز المركزي بأنها ليكاندات ثنائية السن (**Bidentate ligands**) كما في الأمثلة التالية :



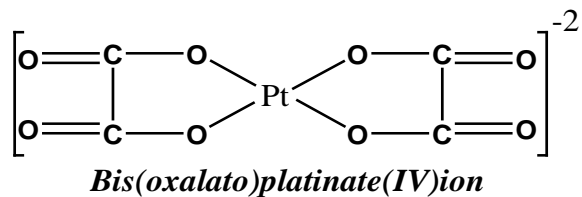
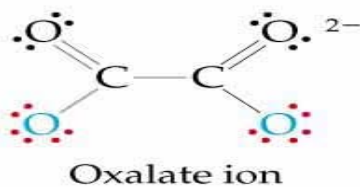
أما المجاميع التي تحتوي على ثلاثة أو أربعة و أحياناً أكثر من ذلك من الذرات القادرة على المساهمة في ترابط تناسقي التي تسمى بالليكاندات متعددة السن (**Multidentate Ligands**)

وكمثال على ذلك ليكاند حامص الخليك اثيلين ثنائي الأمين (EDTA).

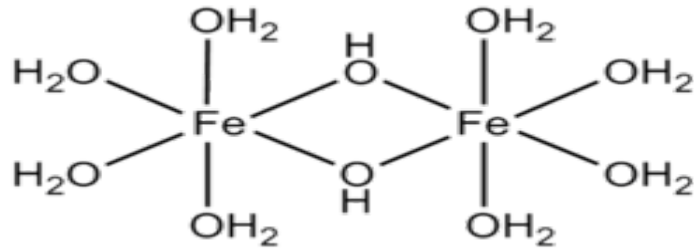


EDTA (Ethylenediamine tetraacetic acid) bounded Co^{+3} by six donors in

فالذرات الستة القادرة على الارتباط التناسقي التي يتضمنها الليكاند ترتبط بشدة بأيونات الفلزات ، لذلك نجد إن لهذا الليكاند استعمالات كثيرة ومهمة جداً. أما الليكاندات الكليتيية (Chelating ligands) فهي الليكاندات التي تحتوي على مجموعتين وظيفيتين أو أكثر قادرة على وهب زوج من الالكترونات التي قد تهبها مجاميع متناسقة قاعدية مثل مجموعة الامين NH_2 : أو مجموعات حامضية فقدت بروتوناتها ونذكر من هذه المجاميع ($-COOH$, $-SO_3H$, $-NHO$) ، بحيث ترتبط في موقعين أو أكثر في آن واحد مع نفس الأيون الفلزي مكونة حلقة أو أكثر ، كما تعد الليكاندات الثنائية ابسط وأشهر الليكاندات الكليتيية كما في الأمثلة التالية :



-ولابد من الاشارة الى بعض اليكائنات 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 ، وليكائنات كهذه تسمى باليكائنات الجسرية (Bridge ligands)، وفي كثير من الحالات يكون الليكاند الجسري أحادي السن مثل الهاليدات ، والليكاندات الحاوية على ذرة واحدة مانحة مثل OH^- و NH_2^- كما في الأمثلة التالية:



ما هي اهم النظريات التي فسرت تكوين المعقدات وما هي النظرية

الاكثر قبولا

الجواب – 1

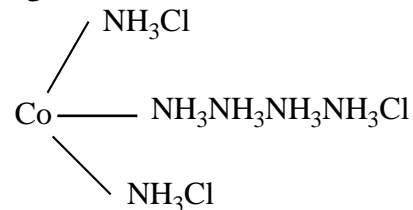
نظرية السلسلة (اقترحت ان المعقدات هي مركبات ترتبط بنفس طريقة ارتباط السلاسل الكربونية في المركبات العضوية . وان الفلز المكون للمعقد لا يمتلك سوى تكافؤ واحد . ونظرا لان هذه النظرية لم تستطع تفسير كافة الخواص للمعقدات لذلك كان مصيرها الفشل وعدم القبول)

*** نظريات تفسير المركبات التناسقية***

أولا- نظرية السلسلة chain theory

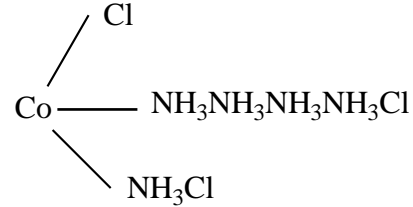
اكتشفت هذه النظرية من قبل العالم بولستراند عام (1864 م) وطورت من قبل تلميذه جور جنسن حيث افترض هذا العالم وجود ثلاث أوامر للكوبلت في معقداته وقال إن هذا الكلام يطبق على جميع معقدات المركبات التناسقية تمكن هذا العالم من تحضير مجموعة من المركبات لتطبيق نظريته عليها وهذه المركبات هي:-

المركب الأول هو $(\text{CoCl}_3\text{6NH}_3)$ وعند تطبيق نظرية السلسلة على المعقد



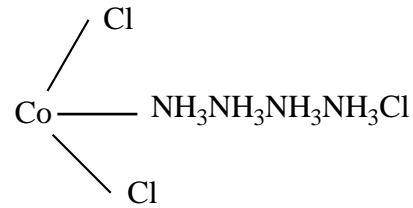
وقال العالم بولستراند إن وجود ثلاث ذرات كلور بعيدة عن ذرة الكوبلت المركزية يمكن ترسيبها بإضافة عامل مرسب مثل $(AgNO_3)$ حيث يتكون ثلاث مولات من الراسب $(AgCl)$.

المركب الثاني هو $(CoCl_3 \cdot 5NH_3)$ وعند تطبيق نظرية السلسلة على المعقد



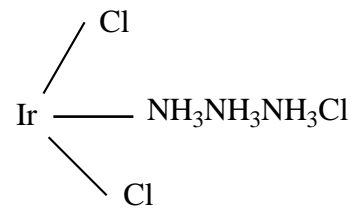
في هذا المعقد وحسب تفسير بولستراند وجود ذرتين من الكلور بعيدة عن الذرة المركزية وبالتالي فإن كمية الراسب تكون أقل أي مولين من $(AgCl)$

المركب الثالث هو $(CoCl_3 \cdot 4NH_3)$ وعند تطبيق نظرية السلسلة على المعقد



في هذا المعقد وحسب تفسير بولستراند وجود ذرة واحدة من الكلور بعيدة عن الذرة المركزية وبالتالي فإن كمية الراسب تكون أقل أي مول واحد من $(AgCl)$.

المركب الأخير الذي حضره بولستراند هو $(IrCl_3 \cdot 3NH_3)$ وعندما فسره حسب نظرية السلسلة كان شكل المعقد هو



المفروض وحسب تفسير بولستراند ان يتكون راسب باعتبار وجود ذرة كلور واحدة بعيدة عن الفلز لكن بولستراند لم يحصل على راسب وبالتالي لم تتمكن هذه النظرية من تفسير هذا المعقد

وهذا هو سبب فشل نظرية السلسلة .

ثانيا- نظرية فيرنر Werner theory

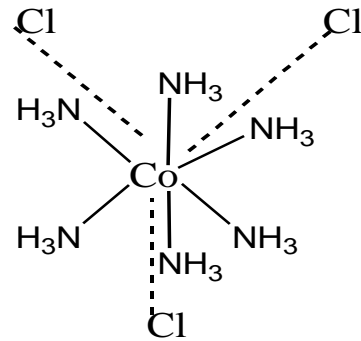
اكتشفت هذه النظرية من قبل العالم فيرنر عام (1950 م) وافترض هذا العالم ثلاث افتراضات

(وهي النظرية الاكثر قبولا لتفسيرها خواص المعقدات بصورة دقيقة حيث افترضت)
أ - تمتلك أكثر العناصر نوعين من التكافؤ، تكافؤ أولي متأين يمثل بخط منقطع----)
(---والذي يعرف بحالة التأكسد وتكافؤ ثانوي غير متأين يمثل بخط متصل ويعرف بالعدد التناسقي

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

بايونات سالبة أما التكافؤات الثانوية فتتشبع بايونات سالبة أو جزيئات متعادلة.
ج- تتجه التكافؤات الثانوية نحو مواقع ثابتة في الفراغ تدعى بالمجال التناسقي حول ايون الفلز المركزي

وهذا هو أساس الكيمياء الفراغية للمعقدات الفلزية.



حسب تفسير فيرنر فان التكافؤ الأولي هو 3 لوجود ثلاث ذرات كلور والتكافؤ الثانوي هو 6 لوجود ستة جزيئات متعادلة

- الآن على الطلاب تطبيق نظرية فيرنر على المعقدات التي حضرها فيرنر والتميز بينها من عيوب هذه النظرية أنها لم تناقش
- أ- ألوان المعقدات .
 - ب - التشوه الحاصل في أشكال المعقدات.
 - ج - الخواص المغناطيسية للمعقدات

أسئلة :-

- 1- عرف : الليكاند ، الفلز، المركب ألتناسقي ، اللاوربييتال
- 2- طبق نظرية السلسلة وفيرنر على المعقد ($NiCl_5 NH_3$) وقارن بين التفسيرين ؟
- 3- ماهو سبب فشل نظرية السلسلة وفيرنر؟
- 4- استنبط شكل المعقد ($CoCl_3NH_3$).
- 5- اعطي مثال للكند احادي السن وثنائي السن وممتعدد السن

العاصرة الثانية

طريقة كتابة المعقد

- 1- يتكون المعقد من الذرة المركزية المتمثلة بالفلز والتي تحمل التكافؤ الاولي (عدد التاكسد للفلز(موجب او سالب او متعادل أي صفر))
- 2- تحيط بالفلز مجموعة من الليكاندات (المشحونة او المتعادلة) وترتبط هذه الليكاندات بالفلز باواصر تناسقية مكونة مجال يعرف بمجال التناسق
- 3- تحصر المجموعة المتكونة من الفلز والليكاندات بقوسي المجموعة [] وتسمى بالمعقد التناسقي
- 4- يحمل المعقد التناسقي شحنة اذا كانت محصلة الشحنة للفلز والليكاندات اكبر او اقل من الصفر ويسمى (الايون المعقد)
- 5- اما اذا كانت محصلة الشحنة للمعقد = صفر فهذا يعني ان المعقد لا يتاين بالماء ويسمى (المعقد المتعادل)
- 6- المركب التناسقي اما ان يكون متكون من (ايون معقد موجب وايون سالب بسيط) او (ايون معقد سالب وايون موجب بسيط)
- 7-الايون السالب او الموجب البسيط يقع خارج كرة التناسق

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

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

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

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

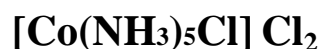
الايون المركزي: تمتاز المركبات التناسقية بوجود ذرة مركزية مستقبلة للمزدوجات الالكترونية، وعادة تكون فلزا يرتبط كيميائيا بالليكند بأصرة تناسقية. تسمى هذه الذرة المركزية بالايون المركزي بحيث تحمل هذه الذرة شحنة موجبة او سالبة او لا تحمل شحنة وتسمى هذه الشحنة بالتكافؤ الاولي. وحينما تظهر الشحنة على الذرة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

المعقد التناسقي : وهو المركب الناتج من اتحاد الذرة المركزية (الفلز) مع عدد من الليكاندات بوساطة أو اصر تناسقية.

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

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

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



$$X + 5(0) + (-1) + 2(-1) = 0$$
$$CO^{+3} \quad X + 0 -1 -3 = 0 \quad X = +3$$

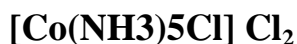
مثال جد شحنة الذرة المركزية للمعقد $[Cr(en)(NH_3)_2I_2]^+$

عندما يعطي معقد ايني نلاحظ الشحنة على المعقد لانها تمثل محصلة الشحنة وفي مثالنا محصلة الشحنة = +1



$$X + 0 + 2(0) + 2(-1) = +1$$
$$Cr^{+3} \quad X + 0 -2 = +1 \quad X = +3$$

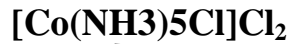
عدد التناسق: عدد الجزيئات او الايونات المرتبطة بالذرة المركزية مضروبا في عدد المخالب التي يملكها الليكاند او عدد الاواصر التي ترتبط بالذرة المركزية مباشرة ويمكن حسابها بشكل عام من عدد الازواج الالكترونية المحيطة بالذرة المركزية والتي يمكن تمثيلها بخط مستقيم بين الذرة المركزية ومخالب الليكاندات



عدد التناسق = مجموع الجزيئات او الايونات داخل مجال التناسق = $5 + 1 = 6$

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

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



للمعقد

المجال التناسقي (المجال الداخلي)

المجال الخارجي (مجال التآين)

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

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



الشحنة التي يحملها الايون المعقد = -4

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



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

قاعدة العدد الذري الفعال 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 (86) Rn او (54) Xe او (36) Kr ويسمى المجموع الكلي للالكترونات على الذرة المركزية والممنوحة من الليكاندات بالعدد الذري الفعال.

العدد الذري الفعال = الالكترونات المركزية + الالكترونات الممنوحة من الليكاندات

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

الجواب نحسب تاكسد palladium (الذرة المركزية) $X + 6(0) = +4$

اذا تاكسد البلاديوم = +4

العدد الذري ل palladium = 46 وحيث ان حالة التأكسد موجبة (+4) اذا معناة ان

العنصر فقد اربعة الالكترونات

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

ترتبط بالذرة المركزية ستة ليكاندات (NH3) كل ليكاند يمنح زوج من الالكترونات اذا

$$\text{عدد الالكترونات الالكترونات الممنوحة} = 12e = 6 \times 2$$

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

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

الجواب: نحسب حالة تأكسد النيكل $X = +2$
 العدد الذري للنيكل = 28

$$\text{عدد الالكترونات الذرة المركزية} = \text{العدد الذري} - \text{عدد التأكسد} = 28 - 2 = 26 e$$

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

$$\text{عدد الالكترونات التي تهبها الليكاندات} = 12 e = 3 \times 4$$

عدد الالكترونات المحيطة بالذرة المركزية = عدد الالكترونات الذرة المركزية + عدد الالكترونات الممنوحة من الليكاندات

$$38 e = 12 + 26 =$$

غاز نبيل

ولقد وجد أن هذه النظرية يمكن تطبيقها على عدد لا بأس به من المعقدات الأمثلة التالية توضح ذلك :

$$1 - [\text{Ni}(\text{CO})_4]^- \text{ لل } \text{Ni}^0 \text{ عدد ذري } 28 \text{ الكترون}$$

أربعة مجموعات CO تعطي 8 الكترونات لذرة النيكل
 المجموع $36e$ (Kr)

$$2 - [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} \text{ لأيون } \text{Co}^{+3} \text{ عدد ذري } 24 = 27 - 3$$

ست مجموعات NO_2 تعطي 12 الكترونات
 المجموع $24 + 12 = 36$ (Kr)

$$3 - [\text{Fe}(\text{NO}_2)_6]^{4-} \text{ لل } \text{Fe}^{+2} \text{ عدد ذري } 24 = 26 - 2$$

ست مجموعات NO_2 تعطي 12
 المجموع $12 + 24 = 36$ (Kr)

$$4 - [\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+ \text{ لأيون } \text{Ag}^+ \text{ عدد ذري } 46 = 47 - 1$$

أربعة مجموعات NH_3 تعطي 8

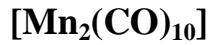
$$\text{(Xe)} \quad 46 + 8 = 54 \text{ المجموع}$$

$$78 - 4 = 74 = \text{عدد الكترولونات } \text{Pt}^{+4} [\text{Pt Cl}_6]^{-2} - 5$$

ستة مجموعات Cl تمنح 12 الكترولون

$$\text{(Rn)} \quad \underline{86 \text{ المجموع}}$$

وتنطبق هذه النظرية على جميع الكاربونيلات التي يكون فيها للذرة المركزية عدد ذري فردي . وجد ان مثل هذه المعقدات لا توجد بشكل مزدوجات جزئية مثل



$$\text{Mn} = 25$$

العدد الذري لكل ذرة = 25 + الكترولون قادم من الذرة المجاورة

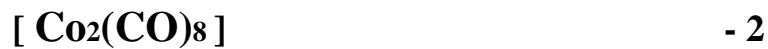
$$\text{Mn-Mn} = 1e$$

$$5\text{CO} = 5 \times 2 = 10 \quad \underline{10 e = 2 \times 5} \quad \text{كل ذرة ترتبط بها خمسة ليكاندات تعطي}$$

$$25 + 1 + 10 = 36$$

المجموع

إذا كل ذرة تتحقق فيها قاعدة العدد الذري الفعال



العدد الذري للذرة المركزية

$$\text{Co} = 27e$$

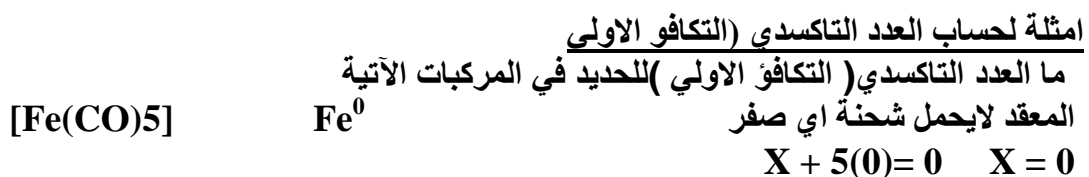
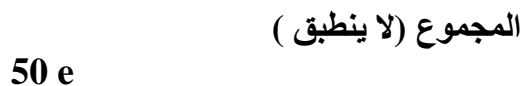
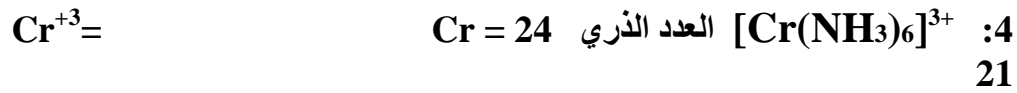
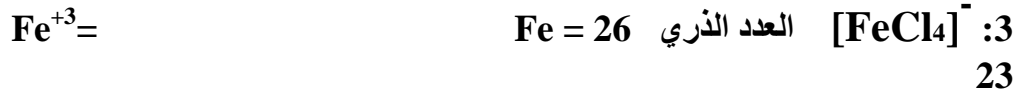
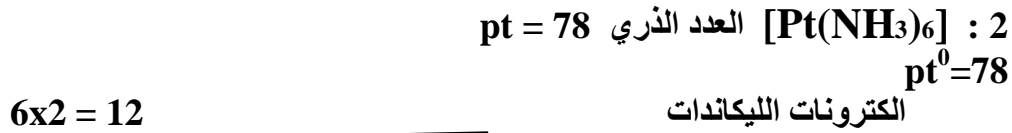
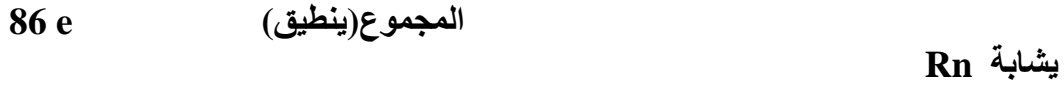
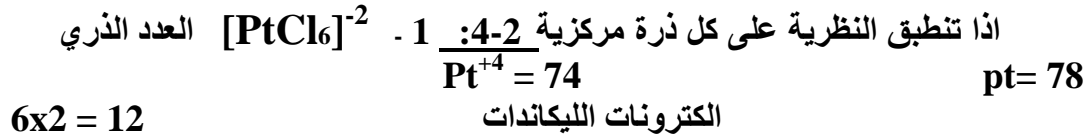
$$\text{Co} - \text{Co} = 1 e \quad \text{كل ذرة ياتيها الكترولون من الذرة المجاورة}$$

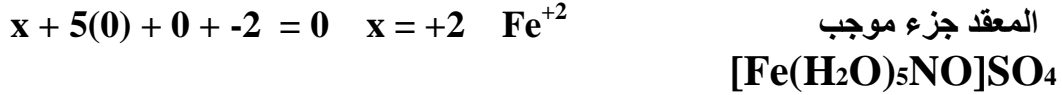
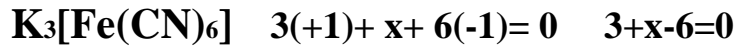
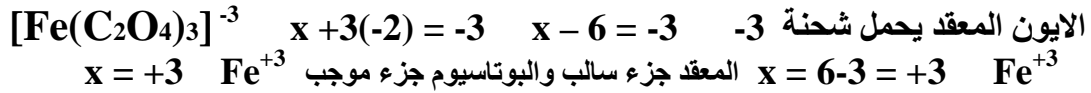
$$4\text{Co} = \underline{\hspace{2cm}} \quad \text{كل ذرة ترتبط بها اربعة ليكاندات تهب ثمانية الكترولونات}$$

$$4 \times 2 = 8$$

$$27 + 1 + 8 = 36$$

المجموع





الخواص المغناطيسية للمعقدات Magnetic properties:

لعبت الخواص المغناطيسية للمعقدات دورا مهما في تفسير نظريات التآصر (تكوين المركبات الكيميائية).

☒ فتظهر حالتان نتيجة اختلاف وضع الالكترونات :

1. الكترن غير مزدوج (مفرد) (↑) : و ينشأ عنه خواص بارامغناطيسي paramagnetic .

و تتجاذب المواد البارامغناطيسية مع المجال المغناطيسي الخارجي المسلط ، وتتنظم في اتجاهه ، و يكون لها بالتالي أثر كبير ، فيكون لها القدرة على المغنطة . و يعتمد مقدار هذا الجذب على عدد الالكترونات المنفردة الموجودة في الذرة .

2. الكترن مزدوج (↑↓) : و ينشأ عنه خواص دايامغناطيس diamagnetic ، قيمة الدايامغناطيسية ضئيلة ، من السهل قياس البارامغناطيسية في المختبر ويعبر عنه:

(بدلالة العزم المغناطيسي المؤثر μ) ، و وحدته بورماجنيٽون $B.M.$

☒ قانون العزم المغناطيسي :

○ حيث : $n =$ عدد الالكترونات المنفردة

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

حيث تكمن أهمية العزم المغناطيسي في:

أنه يعطي معلومات مهمة عن عدد الإلكترونات المفردة في الذرات و المدارات المشغولة في الفلز المركزي. و في بعض الحالات يوضح تركيب المعقدات و يحدد الشكل الهندسي لها.

○ العزم المغناطيسي للمعقدات الدايا مغناطيسي = صفر لأنها لا تحتوي الكثرونات مفردة .

$$\mu = 0$$

○ العزم المغناطيسي للمعقدات البارامغناطيسي لها قيمة تتحدد بعدد الالكترونات المفردة.

فَعدَما تكون :

B.M. 1.73 = μ فإن , n = 1	→	$\mu = \sqrt{1(1+2)} = 1.73 \text{ B.M}$
B.M. 2.83 = μ فإن , n = 2	→	$\mu = \sqrt{2(2+2)} = 2.83 \text{ B.M}$
B.M. 3.87 = μ فإن , n = 3	→	$\mu = \sqrt{3(3+2)} = 3.87 \text{ B.M}$

هذا بارامغناطيسي

الماضرة الثالثة

قواعد تسمية المركبات التناسقية

1- عند تسمية مركب ايوني باللغة العربية يسمى الايون السالب أولاً ثم يتبع بالايون الموجب، كما هو الحال في تسمية الأملاح البسيطة (مع ملاحظة عند التسمية باللغة الانكليزية يسمى الايون الموجب أولاً ثم يتبع بالايون السالب.)

2- في المركبات التناسقية، تسمى الليكاندات أولاً ثم الفلز وفي حالة وجود أكثر من ليكاند متشابه الشحنة فإنها تذكر في التسمية حسب الترتيب الأبجدي، ويراعى في كرة التناسق تسمية الليكاندات السالبة ثم لليكاندات المتعادلة ثم الموجبة

مثال $[CoClCNNO_2(NH_3)_3]$

ChloroCyanoNitroTriammineCobalt(III)

3- تنتهي الليكاندات السالبة بالحرف و وباللغة الانكليزية بالحرف (o) بينما تسمى الليكاندات المتعادلة باسم الجزيئة دون تغيير عدا الماء فيسمى اكو aqua والامونيا بالأمين و ammine حيث يتكرر الحرف m مرتين عند التعبير عن الامونيا لتفريقها عن الأميئات الأخرى حيث تكتب باستخدام حرف m واحد. أما الليكاندات الموجبة فتنتهي بالمقطع (ium يوم)

4- تستعمل البادئات ثنائي (di) وثلاثي (tri) ورباعي (tetra) الخ قبل أسماء الليكاندات البسيطة مثل برومو ونايترو وغيرها عندما يوجد أكثر من ليكاند من نفس النوع في المعقد، في حين تستخدم البادئات بس (bis) و تريس (tris) قبل أسماء الليكاندات المعقدة مثل اثلين ثنائي أمين والذي يرمز له (en) واثيلين ثنائي أمين رباعي حامض الخليك والذي يرمز له (EDTA)

5- يعبر عن حالة التأكسد للذرة المركزية بالأرقام الرومانية وتحصر بين قوسين مباشرة بعد اسم الفلز. وعندما تكون حالة التأكسد سالبة توضع الإشارة (-) قبل الرقم الروماني، بينما عندما تكون حالة التأكسد مساوية صفرأ فيستعمل الرقم 0

6 - عندما يكون المعقد ايونا سالبا ينتهي اسم الفلز المركزي ب (ات) ate وفي أكثر الأحيان تستعمل الأسماء اللاتينية للفلز (مثلاً الحديد فيرم والصوديوم نتروم والرصاص بليم .. الخ .) أما في المعقدات الأيونية الموجبة أو المتعادلة فيبقى اسم الفلز المركزي دون أي تغيير .

امثلة تطبيقية :

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

الليكاندات المتعادلة (احادية المخلب)

- 1

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

2

-الليكاندات المتعادلة (ثنائية المخلب)

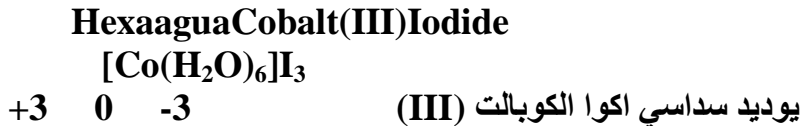
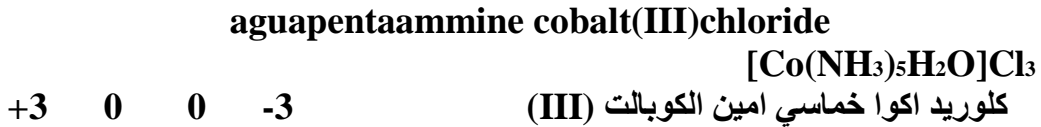
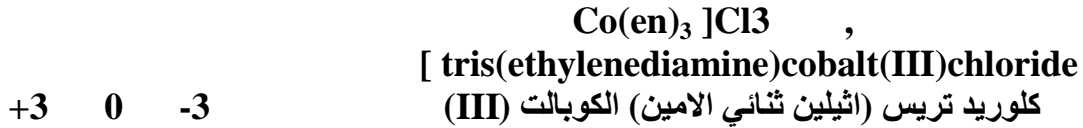
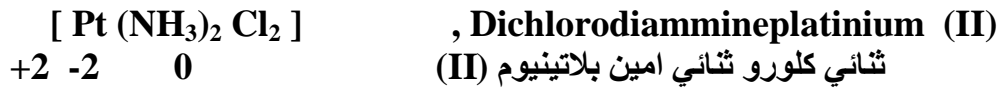
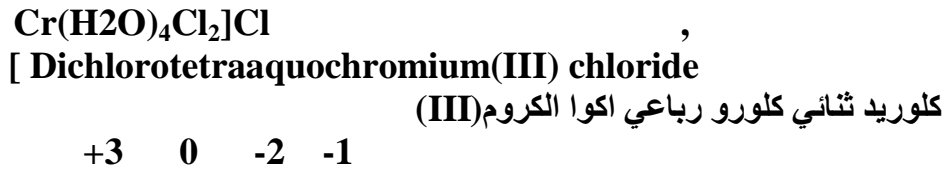
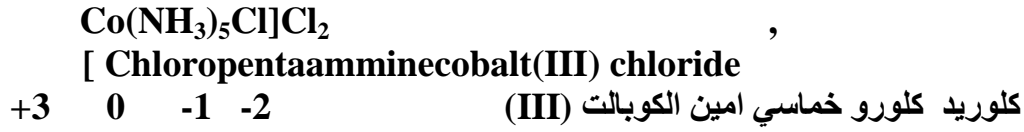
NH ₂ NH ₂ (Hydrazen)	CH ₃ COCH ₂ COCH ₃ (Acetylacetonate)	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂ ethylenediamine () (en)
هيدرازين	استيل اسيتونيت	اثيلين ثنائي الامين
NH ₂ CH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ NH ₂ (diethylenetriamine)(en)	ethylenediaminetetraacetat (o (EDTA) متعدد المخلب	C ₅ H ₄ N-C ₅ H ₄ N (dipyridyl)
ثنائي اثيلين ثلاثي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

الليكاندات السالبة

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

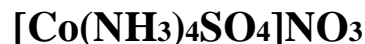
	اوکزاليت		
--	----------	--	--

امثلة تطبيقية



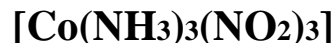
سداسي سيانو نيكلات (II) البوتاسيوم

SulfatoTetraammineCobalt(III)nitrate



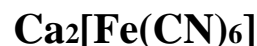
نترات سولفاتو رباعي امين الكوبالت (III)

TriNitrotriammineCobalt(III)



ثلاثي نيترو ثلاثي امين الكوبالت (III)

CalciumHexaCyanoFerate(II)



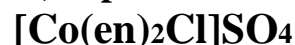
سداسي سيانو فيرات (II) الكالسيوم

TetrathioCyanatoDiammineChroumate(III) Amounum



رباعي ثايوسياناتو ثنائي امين كرومات (III) الامونيوم

Chlorobis(ethylenediamine) Cobalt(III)sulphate



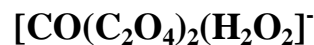
كبريتات كلورو بس(اثيلين ثنائي امين) الكوبالت (III)

ChloronitroTetraamminePlatin (IV)Sulphate



كبريتات كلورو نايترو رباعي امين بلاتين (IV)

DiOxalatoDiaguaCobalt(III)Ion



ايون ثنائي اوكسالاتو ثنائي اكوا الكوبالت

DiIodoDiamminebis(EthyleneDiamine)Chromum(III)Ion



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

Tetrakis(triethylamine)cobalt(II)Ion.



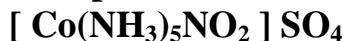
ايون تتركس (اثيلين امين) الكوبالت (II)

tris(dimthyldiamine)manganese(II) Chloride



كلوريد تريس(ثنائي مثيل ثنائي امين) المنغنيز (II)

Nitropentaamminecobalt (II) sulphate



كبريتات نايترو خماسي امين الكوبالت

Bis(dimethyl glyoximato) nickel(II)



بس (ثنائي مثيل كلايكوسيماتو النيكل

Hexaaquatitanium(III)chloride



كلوريد سداسي اكوا التيتانيوم

Tris(ethylenediamine)cobalt(III)ion

[Co(en)₃]³⁺

ايون ترييس (اثلين ثنائي الامين)الكوبالت(III)

[ZnCl₅]⁻³

Pentachlorozink(III)ion

خماسي كلوريد الزنك(III)

Tris(ethylenediamine)Platinum(IV)bromide

[pt(en)₃]Br₄

بروميد ترييس (اثلين ثنائي الامين) البلاتين(IV)

Potassium TetraChloroCuprate(II)

K₂[CuCl₄]

رباعي كلورو نحاسات (II) البوتاسيوم

[Fe(CO)₅]

pentacarbonyliron(0)

خماسي كاربونيل الحديد (0)

K₄[Fe(CN)₆]

potassiumhexacyanoferrate(II)

سداسي سيان وفيرات البوتاسيوم

Tetraammineplatinume(II) tetrachloroplatinate(II)

[Pt(NH₃)₄][PtCl₄]

رباعي كلورو بلاتينات رباعي امين البلاتين

المعاصرة الرابعة

نظريات التآصر في المركبات التناسقية

Bonding Theories in coordination compounds

لقد كانت نظرية السلسلة ونظرية التناسق لفرنر لتفسير بنية المعقدات التناسقية مقدمة بسيطة لفهم التآصر في المركبات التناسقية، تلى ذلك توسعا واهتماما كبيرين نتج عنهما نظريات تستعمل في الوقت الحاضر لوصف طبيعة التآصر في المعقدات التناسقية هي

1. نظرية رابطة التكافؤ. Valence Bond Theory.
2. نظرية المجال البلوري. Crystal Field Theory.
3. نظرية الأوربتال الجزيئي. Molecular Orbital Theory.
4. نظرية المجال الليجاندلي. Ligand Field Theory.

نظرية اصرة التكافؤ VBT

ويعد تكوين المعقد حسب هذه النظرية تفاعلا بين قاعدة لويس (الليكند) وحامض لويس (الفلز) مع تكوين اصرة تناسقية بين الليكند والفلز. وترتبط هذه النظرية بالتهجين والشكل الهندسي للذرة المركزية حيث تمثل هذه النظرية اوربتالات الفلز بمربعات (أو في بعض الاحيان دوائر) لبيان توزيع الكترولونات الغلاف الخارجي للفلز والالكترولونات الممنوحة من الليكندات. ولا بد من التعرض الى ان الليكاندات التي ترتبط بالذرة المركزية تختلف من حيث القوة فالليكاندات القوية تضغط على الالكترولونات المنفردة لترغمها على الازدواج والجدول التالي يوضح تصنيف قوة الليكاندات

أولاً: نظرية رابطة التكافؤ: تشتمل هذه النظرية على الفرضيات التالية:

- 1) تهجين الاوربتالات الذرية في الذرة المركزية ، و نحصل بذلك على عدد من الاوربتالات الجزيئية المهجنة مساويا لعددها .
- 2) تتكون المدارات المهجنة الاتجاهية على ذرة الفلز من تهجين مدارات s, p, d
- 3) لم تحدد النظرية أشكال مدارات الليجاندا إلا أنها فرضت كونها مدارات تآصرية من نوع سيجما مملوءة بالالكترولونات .

- (4) تُمنح أزواج الإلكترونات من اوربتالات الليجاندات المناسبة إلى مدارات أيونات الفلز المهجنة و الفارغة في غلاف التكافؤ ، لتكوين روابط سيجما التساهمية .
- (5) تتكون الجزيئات أو الأيونات المعقدة ذات الأشكال الهندسية المعينة التي تعتمد على نوع التهجين .
- (6) تظهر الرابطة التناسقية الناتجة بأنها رابطة تساهمية بين الليجاند و الفلز. و تمثل هذه النظرية المدارات الموجودة على الفلز بمربعات أو دوائر لغرض توزيع الإلكترونات الموجودة في الذرة أو الأيون المركزي و الإلكترونات الآتية من الليجاندات المتفاعلة في هذه الاوربتالات.

ليكنادات ضعيفة	ليكنادات قوية
I- يوديد	CN- سيانيد
Br- بروميد	NH ₃ اموني
Cl- كلوريد	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂ اثلين ثنائي امين
F ⁻ فلوريد	NO ₂ ⁻ نترت
OH ⁻ هيدروكسيد	CO كاربونيل
H ₂ O ماء	C ₅ H ₅ N بيريدين

ملاحظات

- 1- يمكن تخمين الشكل الهندسي للذرة المركزية من خلال التهجين بالشكل التالي
- SP: الشكل خطي Linear وعدد التناسق في المعقد = 2
- SP²: اما مثلث مستو او هرم ثلاثي القاعدة Trigonal planar وعدد التناسق = 3
- SP³: رباعي الوجة tetrahedral وعدد التناسق = 4
- dsp² مربع مستو squair plener عدد التناسق = 4
- Dsp³ مثلث ثنائي الهرم Trigonal bipyramidal عدد التناسق = 5
- d³sp³ ثماني السطوح Octahedral عدد التناسق = 6
- 2-يمكن التوصل من خلال قيمة الزخم الزاوي الى نوع التهجين كما سياتي في الامثلة لاحقا

3- من خلال قيمة الزخم الزاوي يمكن معرفة فيما اذا كان المعقد دايا او بارا مغناطيسي فاذا كانت قيمة الزخم الزاوي = صفر فالمعقد دايا مغناطيسي اما اذا كانت قيمة الزخم الزاوي اكبر من صفر فالمعقد بارا مغناطيسي

العنصر	التوزيع الإلكتروني	المجموعة
Sc ₂₁	[Ar] ¹⁸ 4s ² 3d ¹	3 B
Ti ₂₂	[Ar] ¹⁸ 4s ² 3d ²	4 B
V ₂₃	[Ar] ¹⁸ 4s ² 3d ³	5 B
Cr ₂₄	[Ar] ¹⁸ 4s ¹ 3d ⁵	6 B
Mn ₂₅	[Ar] ¹⁸ 4s ² 3d ⁵	7 B
Fe ₂₆	[Ar] ¹⁸ 4s ² 3d ⁶	8 B
Co ₂₇	[Ar] ¹⁸ 4s ² 3d ⁷	
Ni ₂₈	[Ar] ¹⁸ 4s ² 3d ⁸	
Cu ₂₉	[Ar] ¹⁸ 4s ¹ 3d ¹⁰	1 B
Zn ₃₀	[Ar] ¹⁸ 4s ² 3d ¹⁰	2 B

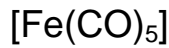
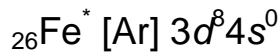
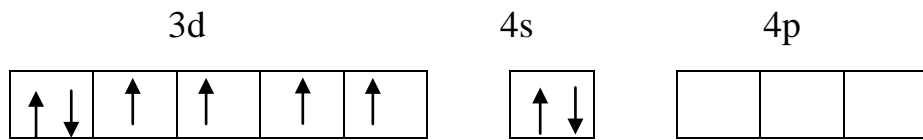
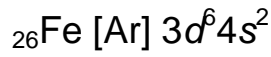
(جدول يلخص أنواع التهجين المختلفة والأشكال الهندسية التي تنتج عنه)

المدارات المهجنة	التهجين	الهندسي		
0	S			
1	p			
2	Sp	خطي		



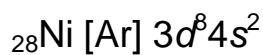
1. 12 الكترونا آتية من 6 ليجاندات.
2. نوع التهجين d^2sp^3 .
3. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه octahedral .
4. الخواص المغناطيسية للمعقد دايا مغناطيسية .

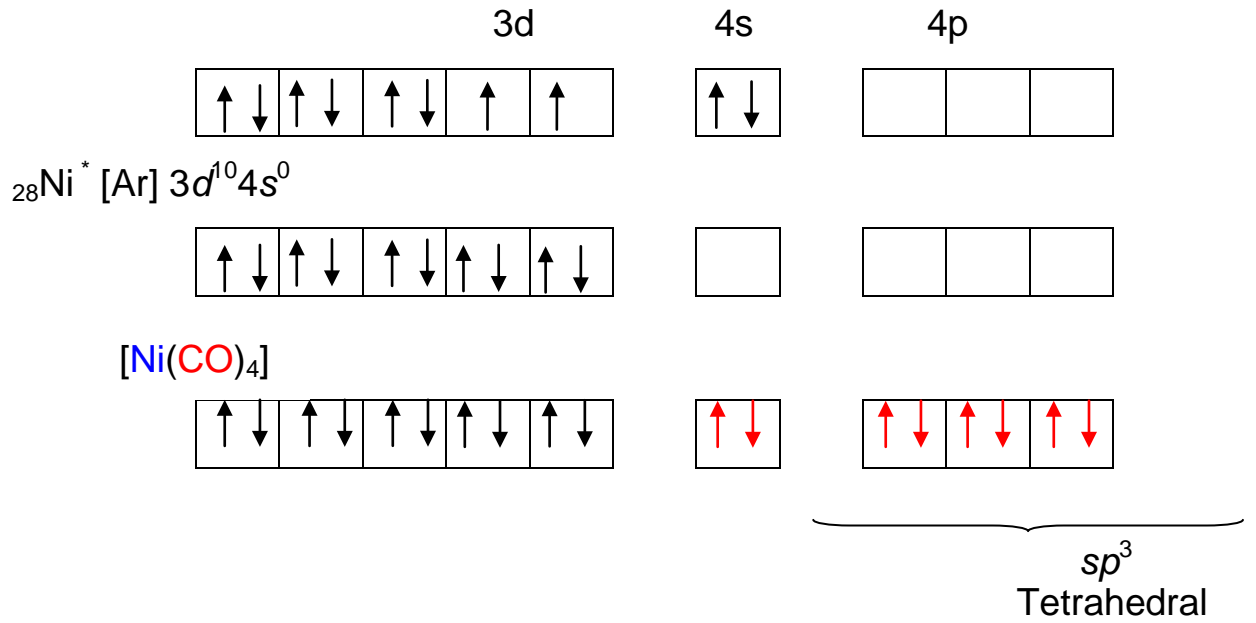
Example 2: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$



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

Example 3: $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$





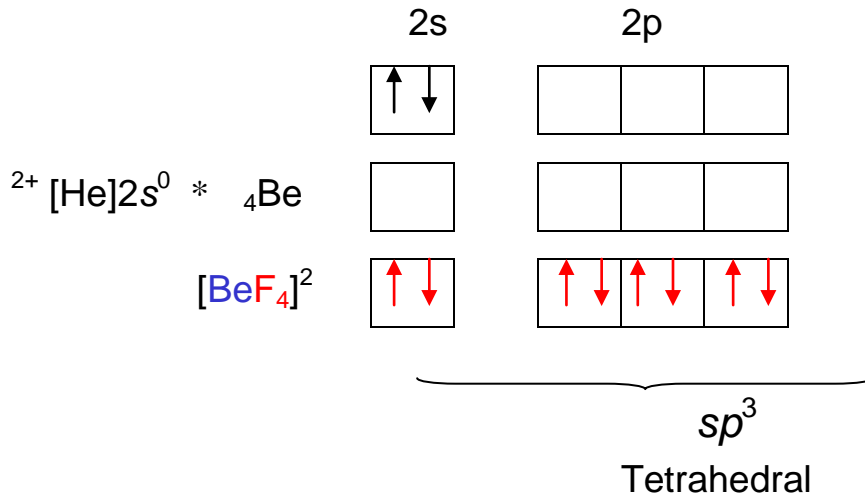
1. 8 الكترونا آتية من 4 ليجاندات.
2. نوع التهجين sp^3 .
3. الشكل الهندسي للمعقد رباعي السطوح Tetrahedral.
4. الخواص المغناطيسية للمعقد دايا مغناطيسية

II طُبقت بصورة واسعة مع المركبات الفلزية في حالات الأكسدة أعلى من الصفر:

مثل الأيونات الفلزية Cu^+ ، Zn^{2+} ، Ga^{3+} ، أ، الفلزات من الدورة الثانية Ag^+ ، Cd^{2+} و التي يكون لها الترتيب الالكتروني $nd^{10}(n+1)s^0$ أ، الفلزات التي لها الترتيب الالكتروني $1s^2$ مثل Li^+ ، Be^{2+} ، B^{3+} .

أمثلة:





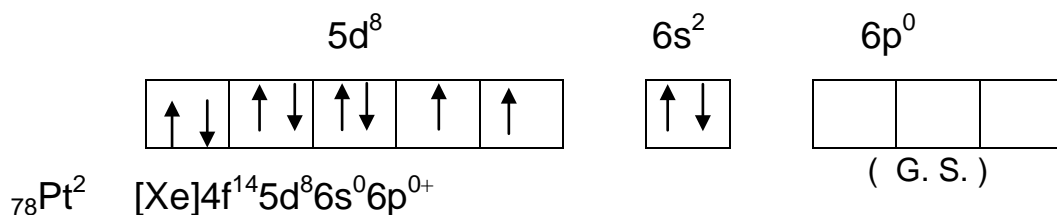
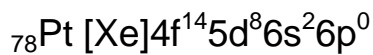
If complex is diamagnetic

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

III في حالة الأيونات ذات الترتيب الالكتروني d^8 :

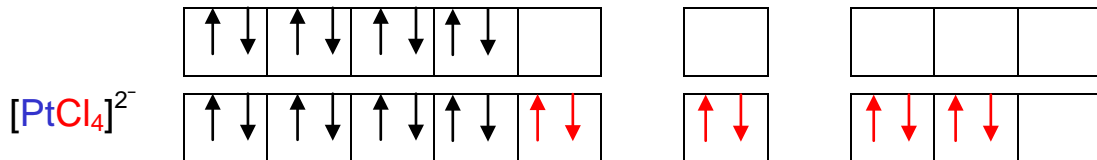
أولاً: المعقدات التي لها العزم المغناطيسي $\mu = 0$ ، يكون شكلها الهندسي دايا مغناطيسي diamagnetic ، فتأخذ شكل المربع المستوي square planar ، و تظهر مع الأيونات Pt^{2+} ، Pd^{2+} ، و أحيانا أيون Ni^{2+} حيث تعمل الليجاندات على ازدواج الالكترونين المنفردين فيكون التهجين كما يلي:

1Example : $[PtCl_4]^{2-}$





(Ex. State)⁺⁺Pt²

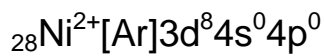
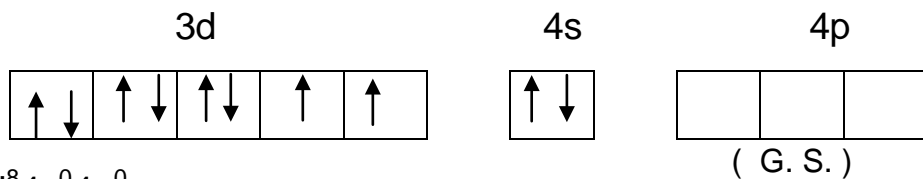


dsp^2

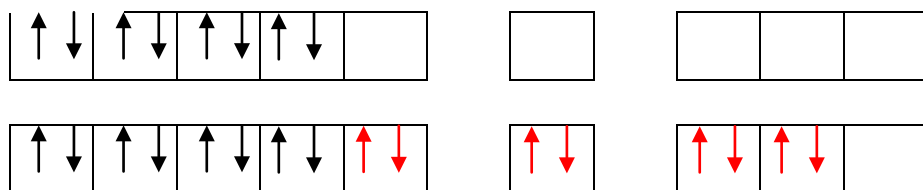
square planar

1. 8 الكترونا آتية من 4 ليجاندات.
2. نوع التهجين dsp^2 .
3. الشكل الهندسي للمعقد مربع مستو square planar.
4. الخواص المغناطيسية للمعقد دايا مغناطيسية.
5. نوع الليجاند : يعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز (مجال قوي).

Example 2: $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$



(Ex. State)⁺⁺Ni²



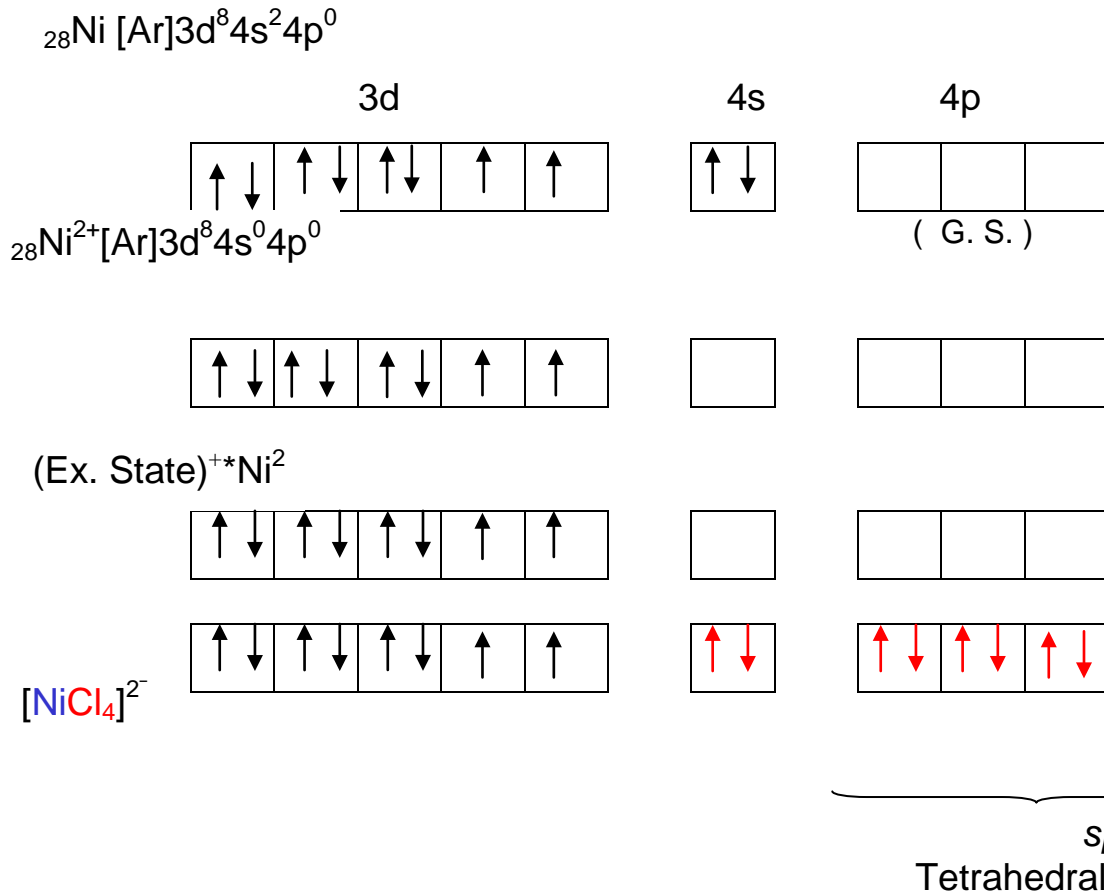
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

dsp^2
square planar

1. 8 الكترونا آتية من 4 ليجاندات.
2. نوع التهجين dsp^2 .
3. الشكل الهندسي للمعقد مربع مستو square planar.
4. الخواص المغناطيسية للمعقد diamagnetic.
5. نوع الليجاند : يعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز (مجال قوي).

ثانياً: المعقدات التي لها العزم المغناطيسي $\mu < 0$ ، فيكون الشكل الهندسي لها بارامغناطيسي paraamagnetic ، فتأخذ شكل رباعي السطوح tetrahedral ، وتظهر حالة استقرار عالية مع أيونات Ni^{2+} حيث يعمل الكلور كليجاند ضعيف مع أيون النيكل (مجال ضعيف) فلا تزدوج الالكترونات ، ويكون التهجين كما يلي:

Example 1: $[NiCl_4]^{2-}$



If complex is paramagnetic

1. 8 الكترونا آتية من 4 ليجاندات.
2. نوع التهجين sp^3 .
3. الشكل الهندسي للمعقد رباعي الأوجه tetrahedral
4. الخواص المغناطيسية للمعقد paramagnetic
5. نوع الليجاند : لا يعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز (مجال ضعيف).

الماضرة الخامسة

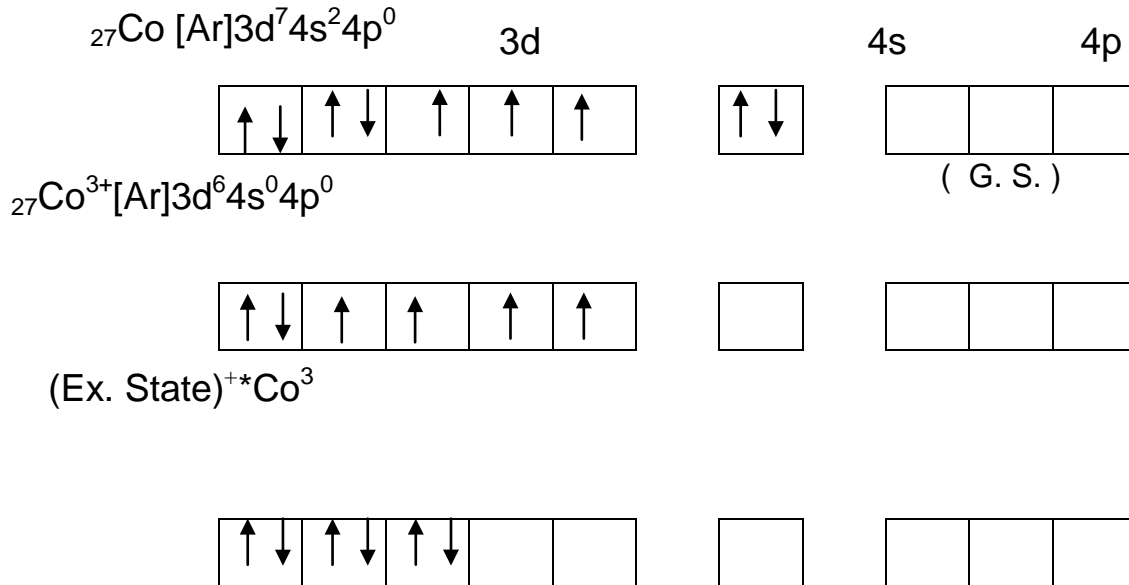
IV: في حالة الأيونات ذات الترتيب الالكترون d^6 :

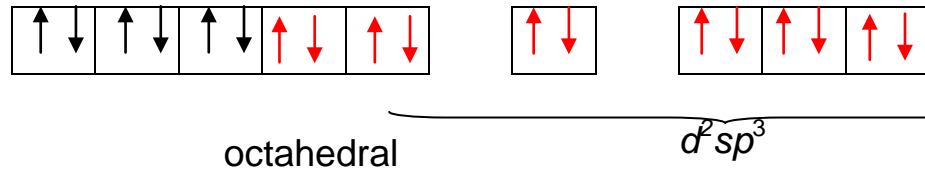
اقترحت نظرية رابطة التكافؤ احتمالين للمركبات المعقدة سداسية التناسق التي تحتوي على أيون ترتيبه الالكتروني d^6 .

أولاً: معقدات تساهمية دايا مغناطيسية أو معقدات المدار الداخلي (inner orbital complexes) عندما تكون الليجانادات قوية مثل NH_3 .
مثل أيونات Fe^{2+} ، Co^{3+} و التي لمعقداتها خصائص دايا مغناطيسية .

حيث حضر فيرنر معقدات الكوبلت الثلاثية و كانت جميعها دايا مغناطيسية ، و أستطاع باولنك تفسير نوع التآصر و الأشكال الهندسية و نوع التهجين لهذه المعقدات استنادا الى نظرية رابطة التكافؤ كما يلي:

Example 1: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$



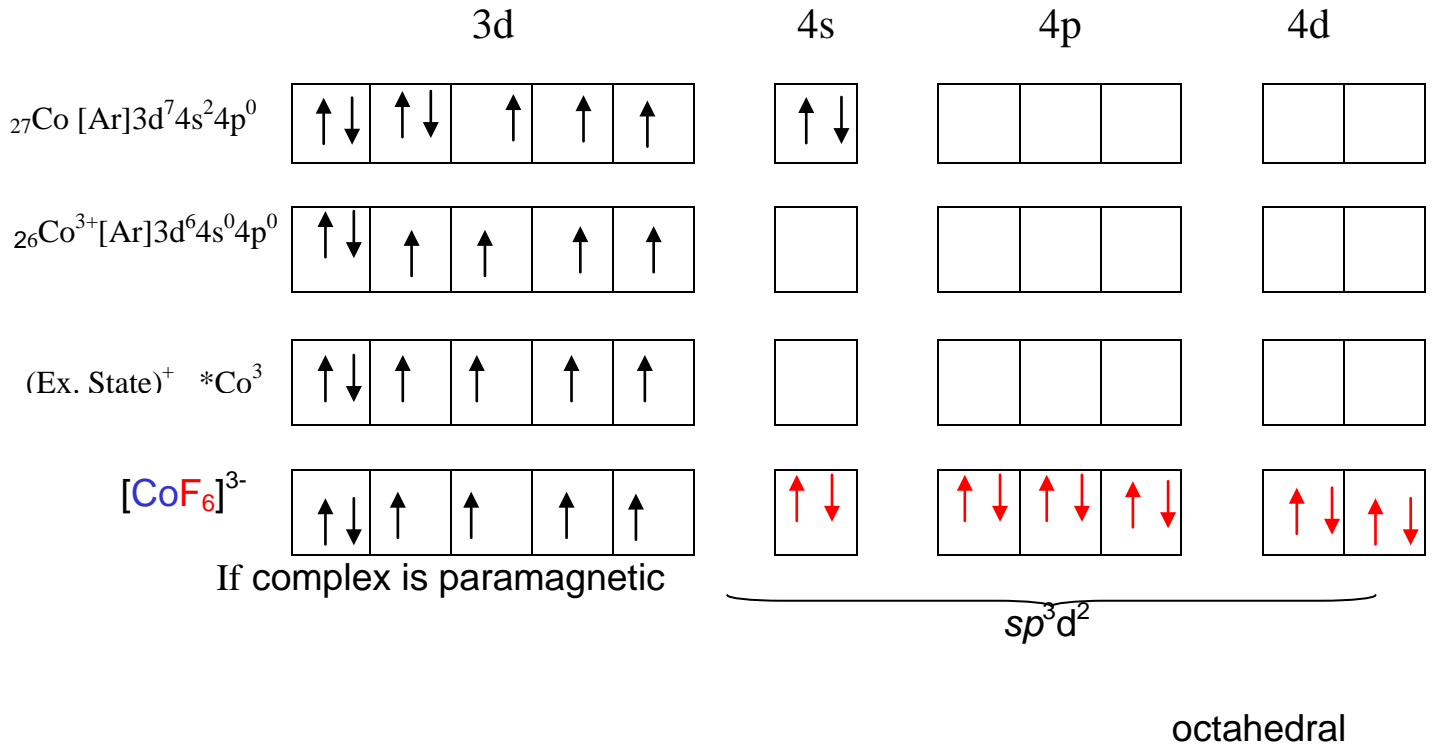


1. 12 الكرونا آتية من 6 ليجاندات.
2. نوع التهجين d^2sp^3 ، (معقد داخلي)
3. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه octahedral
4. الخواص المغناطيسية للمعقد diamagnetic ، $\mu=0$
5. نوع الليجاند : يعمل على ازدواج الالكترنين في الفلز (مجال قوي).
6. تسمى بمعقدات الأوربتالات الداخلية أو بالمعقدات التساهمية و ذلك بسبب فرضية استعمال المدار 3d الداخلية ، و الذي له عدد الكم الاساسي للاوربتال d أقل بواحد عن عدد الكم الاساسي لاوربتالات s,p .

ثانياً: معقدات أيونية بارامغناطيسية أو معقدات المدار الخارجي (outer orbital complexes)

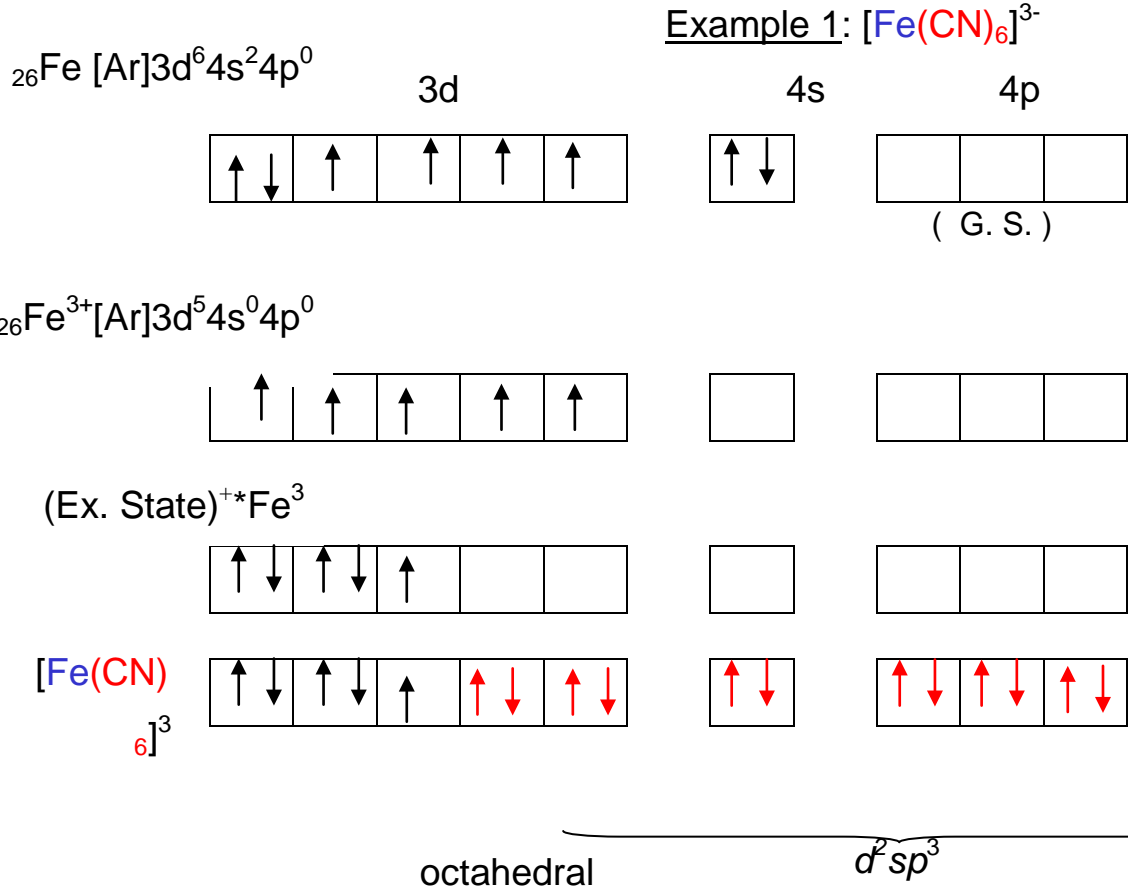
عندما تكون الليجاندات ضعيفة . حيث أمكن فيما بعد تحضير معقدات بارامغناطيسية مع أيون الكوبلت الثلاثي ذي الترتيب d^6 خصوصاً مع الليجاندات الضعيفة مثل الأيون F^- في المعقد $[CoF_6]$ الذي يحتوي أربعة الكترونات منفردة ، حيث تملأ مدارات d الداخلية . و قد برهن بذلك على حاجة النظرية إلى بعض التعديل ، و قد كانت أحد الاقتراحات بأن أيون الفلور يوجد بشكل أيونات الفلوريد و لذلك لا يحتاج إلى أن يشغل مدارات 3d في الكوبلت (اقتراح غير منطقي) ، و قد قدم باولنك اقتراحاً لتفسير هذا التعارض و هو الأقرب إلى الحقيقة (كما سنرى لاحقاً من نظرية M.O.T) حيث قال بإمكانية ارتباط الفلور من خلال مدارات 4d الخارجية بدلاً من 3d ، و بذلك يكون التهجين في هذه الحالة $4s4p^34d^2$ و يمتلك تماثلاً متشابهاً مع تهجين $3d^24s4p^3$

3: $[\text{CoF}_6]^{3-}$ Example



1. 12 الكترونا آتية من 6 ليجاندات.
2. نوع التهجين sp^3d^2 .
3. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه octahedral
4. الخواص المغناطيسية للمعقد paramagnetic ، $\mu > 0$
5. نوع الليجاند: لا يعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز (مجال ضعيف).
6. تسمى بمعقدات الأوربتالات الخارجية أو بالمعقدات الأيونية و ذلك بسبب فرضية استعمال المدار 4d الخارجي ، ، و الذي يستعمل فيه الاوربتال d الذي له نفس عدد الكم الاساسي لاوربتالات s,p .

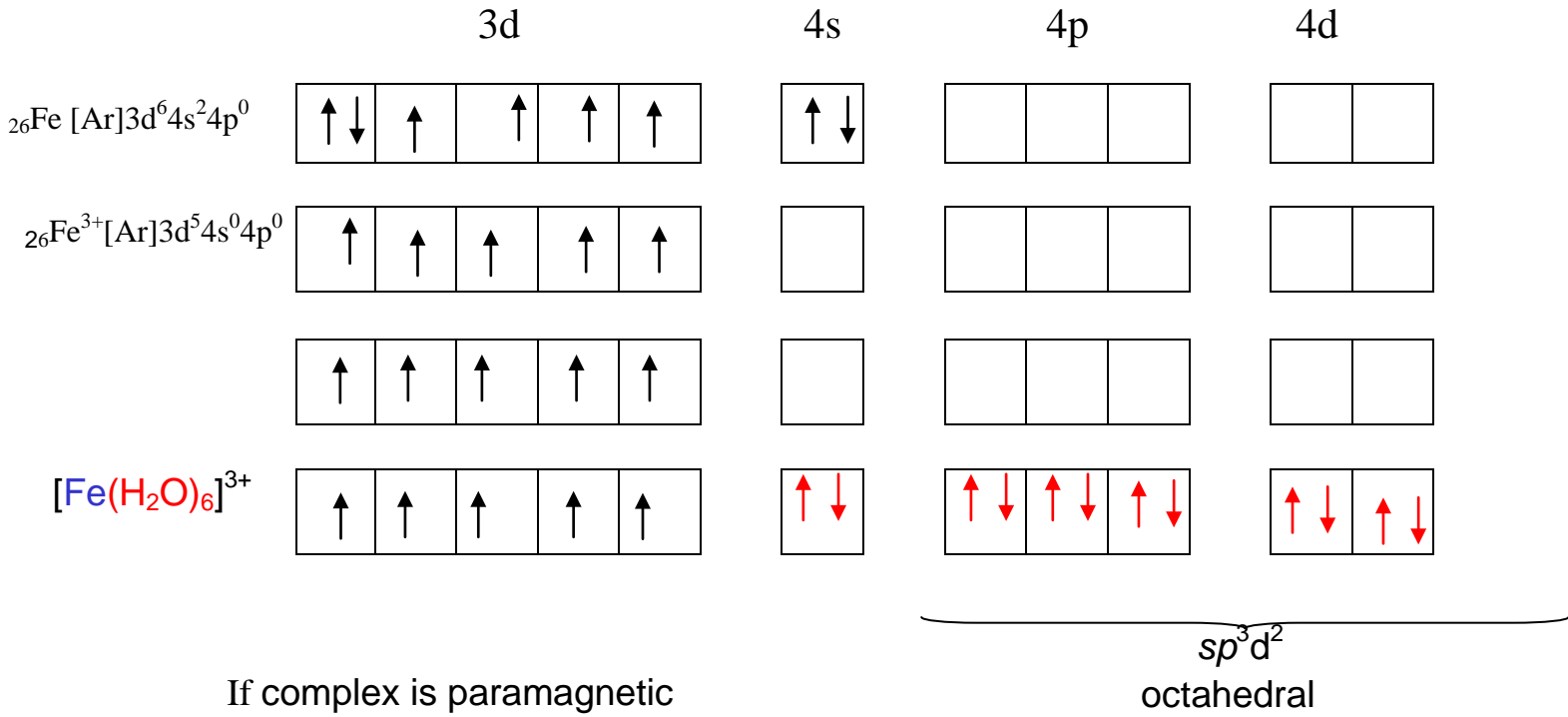
V- في حالة الأيونات ذات الترتيب الالكترون d^5 :



If complex is diamagnetic

1. 12 الكترونا آتية من 6 ليجاندات.
2. نوع التهجين $d^2 sp^3$ ، (معقد داخلي)
3. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه octahedral
4. الخواص المغناطيسية للمعقد paramagnetic ، $\mu > 0$
5. نوع الليجاند : يعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز (مجال قوي).
6. تسمى بمعقدات الأوربتالات الداخلية أو بالمعقدات التساهمية و ذلك بسبب فرضية استعمال المدار 3d الداخلية ، و الذي له عدد الكم الاساسي لاوربتال d أقل بواحد عن عدد الكم الاساسي لاوربتالات s,p .

2: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ Example



1. 12 الكترونا آتية من 6 ليجاندات.
2. نوع التهجين sp^3d^2 .
3. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه octahedral
4. الخواص المغناطيسية للمعقد paramagnetic ، $\mu > 0$
5. نوع الليجاند: لا يعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز (مجال ضعيف).
6. تسمى بمعقدات الأوربتالات الخارجية أو بالمعقدات الأيونية و ذلك بسبب فرضية استعمال المدار 4d الخارجي ، ، و الذي يستعمل فيه الاوربتال d الذي له نفس عدد الكم الاساسي لاوربتالات s,p .

قاعدة التعادل الإلكتروني والناقص الخفسي (الرجوسي)

ان احدى الصعوبات الظاهرة في نظرية اصرة التكافؤ هي تجمع الشحنة السالبة على الفلز المركزي نتيجة لاكتساب الكترونات عند تناسقه مع جزيئات الليكندات الواهبة للالكترونات . ففي حالة المركبات المعقدة للايون في حالة الامسدة (2) من النوع $[ML_6]^{2+}$ تشترك اللكندات الستة مع الايون المركزي باثني عشر الكترون ولما كانت هذه الالكترونات اتية من اللكندات فقط تتولد شحنة شكلية سالبة (Formal negative charge) على الايون او الفلز المركزي مقدارها (-6) والتي تتعادل دزئيا من قبل شحنة الايون الموجبة (+2) ولهذا فيجب ان تكون الشحنة على الفلز المركزي تساوي (-4) لقد عالج بولنك هذه الناحية وتبين ان الفلز المركزي سوف لا يكتسب شحنة سالبة بهذا المقدار للسبب التالي :

ان اللكندات الواهبة للالكترونات هي ذرات ذات كهروسالبية عالية مثل الهالوجينات والنتروجين (في الامونيا) والاكسجين في (الماء) ولهذا فان اشتراك الالكترونات بين اللكندات والايون المركزي لا يكون متساويا . وقد اقترح بولنك بما يسمى قاعدة التعادل الالكتروني التي تبين : ان المركب المعقد يصبح مستقرا عندما تقترب الشحنة على الايون المركزي من وضع التعادل .

وقد قام بولنك ومشاركوه بحسابات شبه كمية تبين وجود علاقة بين قابلية استقرار المركبات التناسقية والشحنة على الذرة المركزية وقد بينت هذه الحسابات ان تجمع شحنات سالبة زائدة على الفلز قد تجعل المركب المعقد غير مستقر كما وجد بولنك ان كل ذرة من اللكندات المتفاعلة تعطي مقدارا من الشحنة السالبة او الموجبة يعتمد على طبيعة اللكندات وكهروسالبية الذرات المشتركة في هذه اللكندات .

ففي حالة الماء (H_2O) تعطي ذرة الاوكسجين شحنة مقدارها (-0.06) وذرة الهيدروجين شحنة مقدارها (+0.29) وفي حالة الامونيا تعطي ذرة النتروجين شحنة مقدارها (+0.2) وذرة الهيدروجين شحنة مقدارها (+0.16) . فلمقارنة درجة استقرار مركب معقد باخر يكون المركب اكثر استقرارا اذا كانت الشحنة الشكلية على الايون المركزي اقل سالبية .

ففي المركبين المعقدين $[Be(H_2O)_6]^{2+}$, $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ تكون الشحنة الشكلية السالبة على ذرة Be في الايون $[Be(H_2O)_6]^{2+}$ تساوي -1.12 ويكون ذلك كما يلي :

$$+2 = 6 \times (-0.06) + 12 \times 0.29 + 0.29 + X$$

$$+2 = 0.36 + 3.84 + X$$

$$X = -1.12$$

اما في حالة الايون $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ فتكون الشحنة الشكلية السالبة -0.08 حيث

$$+2 = 4(-0.06) + 8 \times 0.29 + X$$

$$+2 = -0.24 + 3.32 + x = -0.08$$

وبهذا يكون الايون المعقد $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ اكثر استقرار من الايون المعقد $[Be(H_2O)_6]^{2+}$ لان الشحنة الشكلية السالبة على الايون المركزي اقل مما في الاخير .

نرى مما تقدم ان اربع جزيئات من الماء يمكن ان تعادل تقريبا شحنة البريليوم ولكن ست جزيئات من الماء تعطيه كثافة الكترونية اكثر من اللازم .

ان الشحنة الشكلية السالبة تؤدي الى عدم استقرار الايون $[Be(H_2O)_6]^{2+}$ وينفس الطريقة نرى ان ست جزيئات من الماء في $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ تعطي اذرة الالمنيوم شحنة متعادلة تقريبا مع العلم ان ستة جزيئات من الامونيا تعطي شحنة شكلية سالبة ولهذا يكون الايون $[Al(NH_3)_6]^{3+}$ اقل من الايون $[Al(H_2O)_6]^{3+}$

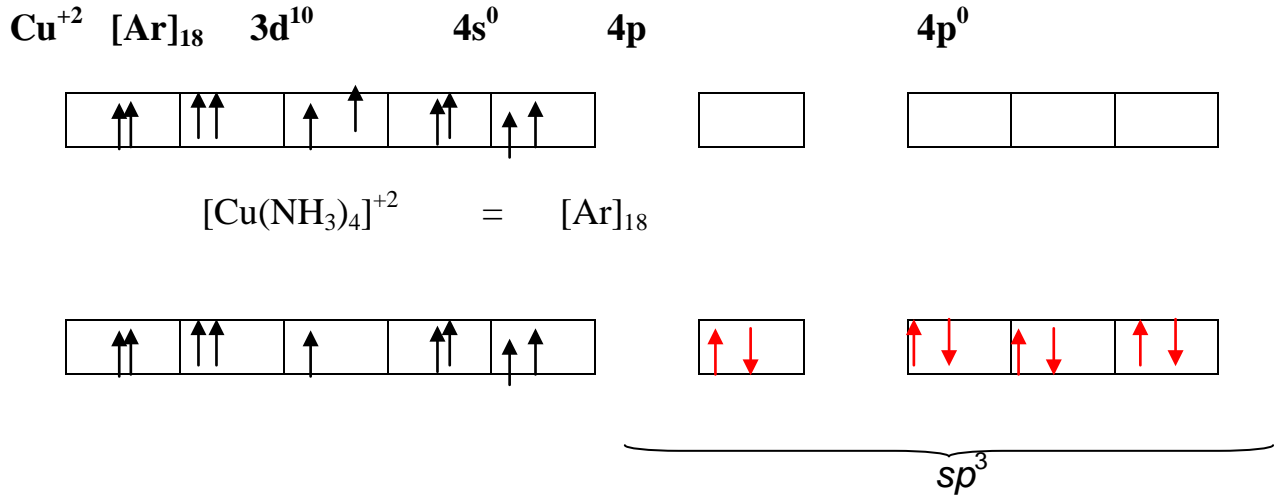
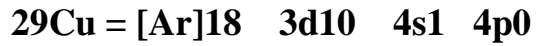
ان ذرة الأوكسجين في الماء تعطي شحنة (-0.06) وذرة الهيدروجين في الماء تعطي شحنة ($+0.29$) وذرة النتروجين في الامونيا تعطي شحنة ($+0.2$) والهيدروجين شحنة $+0.16$

نجاح وفشل اصرة التكافؤ

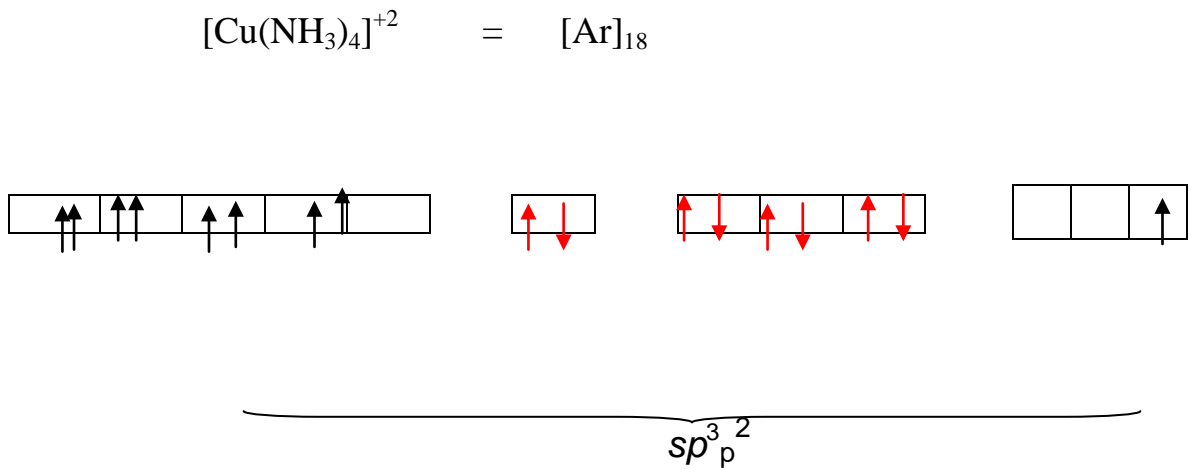
استعملت نظرية اصرة التكافؤ لمدة عشرين سنة لتفسير التاصر في المركبات التناسقية وذلك سهولتها في تفسير الصفات التركيبية والمغناطيسية للمعقدات واشكالها

نقاط الضعف في نظرية اصرة التكافؤ

- 1- افتقارها لوسيلة ظاهرية للتنبؤ بشكل المعقد الرباعي التناسق (شكل رباعي السطوح او شكل المربع المستوي)
مثل لايون المعقد $[Cu(NH_3)_4]^{-4}$ شكل رباعي السطوح كما مبين ادناه:



الا ان الدراسات الخاصة بالاشعة السينية تبين ان جزيئات الامونيا الاربع تترتب على شكل مربع مستوي حول ايون النحاس Cu^{+2} مما يفرض تهجينه dsp^2 وقد افترض بولنك الترتيب الالكتروني التالي :



انتقال الالكترون من الاوربيتل 3d الى 4p

2- ان النظرية عجزت عن بيان السبب في عدم تكون شكل ثماني السطوح في حالة ايون النحاس

3- ابرزت ضعف في نظرية اصرة التكافؤ هو تركها الكلي للحالة المثيجه وهذه تبين الالوان الزاهية عند الانتقال من مستوى الى مستوى

4- لم تتمكن النظرية من تفسير الخواص البارامغناطيسية للمعقدات بتغير درجة الحرارة

الماضرة السادسة

نظرية المجال البلوري

نظرية المجال البلوري: هي نظرية إلكتروستاتيكية تفترض أن التآصر (الترابط) في معقد ما : " هو نتيجة تجاذب الكترولستاتيكي نقي بين أيون الفلز المركزي الموجب و الليجندات المحيطة بها كنقاط مشحونة " ، فيكون الترابط أيوني نقي .

❖ أنواع المدار d : (مدارات d الخمسة ليست متماثلة)

1. مدارات t_{2g} و التي توجه فيها فصوص المدار d بين المحاور (x, y, z) .
و هي : $(d_{x-y}, d_{x-z}, d_{y-z})$
▪ حيث تدل الرموز على مايلي:
(t triplet degenerate أي ثلاثة مدارات متساوية في الطاقة ، بين المحاور بزواوية 45°

(g grade متماثل حول مركز المحاور.

(2 غير متماثل حول المستوى .

2. مدارات e_g و فيها توجه الفصوص على طول المحاور.

و هي : $(d_{x^2-y^2}, d_z^2)$

▪ حيث تدل الرموز على مايلي:

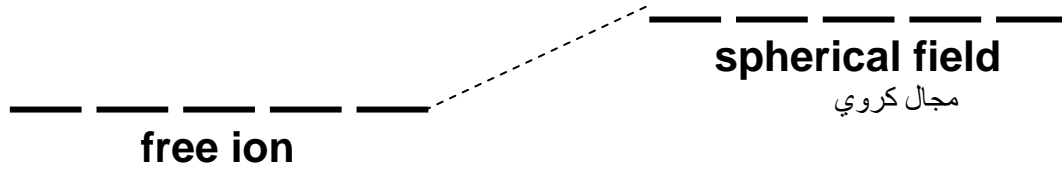
(e doublet degenerate أي مدارين متساويين في الطاقة.

(g grade متماثل حول مركز المحاور.

❖ وتعتمد النظرية على الافتراض الآتي :

1. تعامل الليجندات كأنها شحنات متركزة .
 2. لا يوجد تداخل بين مدارات الفلز و مدارات الليجندات .
 3. التداخل الوحيد بين أيون الفلز و الليجاند هو تجاذب و تنافر الكترولستاتيكي نقي ، فيكون الترابط بين الفلز و الليجاند أيوني نقي ، (Ionic Interaction)
- ❖ نفترض أن هذا الأيون الفلزي قد تم وضعه في مركز كرة مشحون بشحنة سالبة ، فإن قيمة طاقة المدارات الخمس سترتفع نظرا للتنافر الموجود بين المجال الكروي سالب

الشحنة و الالكترونات الموجودة على الفلز، و لكن تبقى مدارات d الخمس أيضا متساوية الطاقة و لكن عند مستوى أعلى من حالة الأيون الحر.

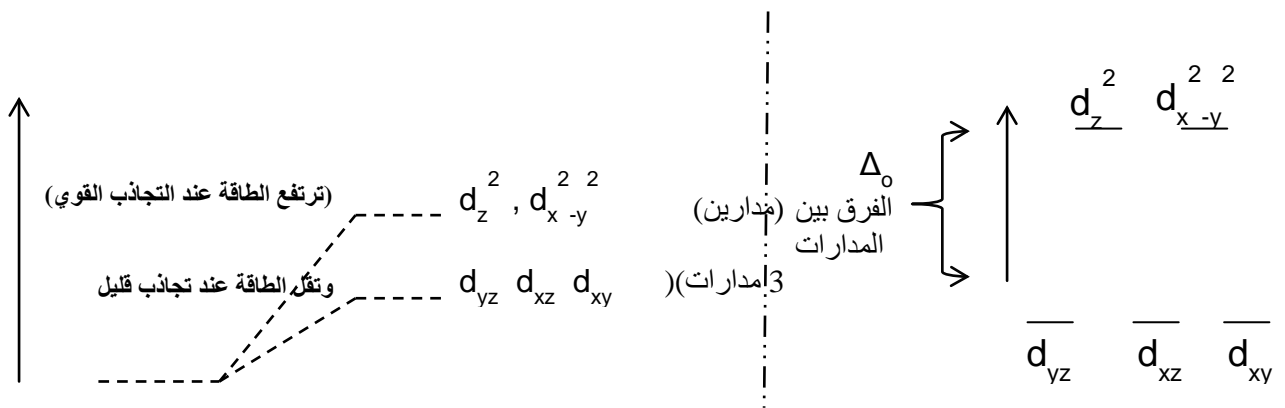


☒ أولاً: تأثير المجال البلوري في متراكبات ثمانية الأوجه: (عدد التاسق 6)

في المتراكبات ثمانية الأوجه، فإن الفلز سوف يكون في مركز ثماني الأوجه، و سوف تكون الليجانادات الستة عند أركان هذا الشكل، و لو وضع هذا الشكل في مكعب، نجد أن الفلز يقع في مركز المكعب، و تقع الليجانادات في مركز الأسطح الستة لهذا المكعب.

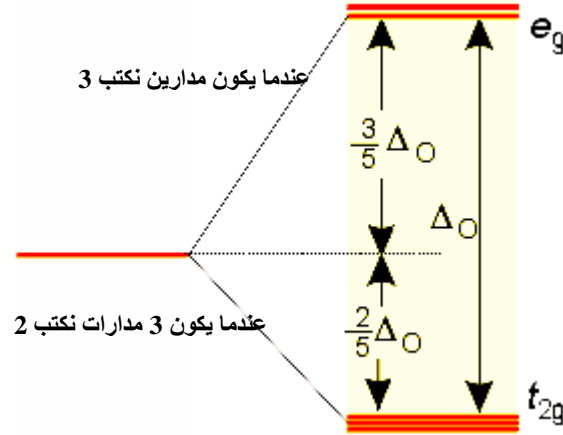
• فإن المدار d سوف ينقسم إلى مجموعتين ذات طاقة:

1. مجموعة المدارات $e_g (d_z^2, d_{x^2-y^2})$ ذات الطاقة العالية.
و هما مداران وتكون مواجهة لليجانادات. و يكون ارتفاع كل مدار بمقدار $+0.6 \Delta_0$.
2. مجموعة المدارات $t_{2g} (d_{yz}, d_{xz}, d_{xy})$ ذات الطاقة المنخفضة.
و هي ثلاث مدارات تقع بين الليجانادات. و يكون انخفاض كل مدار بمقدار $-0.4 \Delta_0$.



$\Delta_0 =$ هي طاقة المجال البلوري وحدتها نفس وحدة الطاقة الجول و الكالوري

و فيما يلي مخطط مستويات الطاقة للمدارات d في المجال ثمانى الأوجه



❖ **طاقة استقرار المجال البلوري ثمانى الأوجه** : و هي طاقة الإستقرار التي يستفيد بها

المعقد نتيجة وضع المدارات d في مجال بلوري ما بالنسبة للمجال الكروي. و هو المجموع الجبري لطاقات جميع الالكترونات في المدارات الخمس d في ذلك المجال. و يرمز لها بالرمز (CFSE)

• حساب طاقة الاستقرار المجال البلوري : فيكون المستوى t_{2g} أكثر استقرارا لأنه أقل طاقة .

و تعطى الطاقة الكلية لثبات المجال البلوري من المعادلة :

$$CFSE(O_n) = (-0.4 x + 0.6 y) \Delta_o + nP$$

(x, y ← عدد الالكترونات ، n ← عدد أزواج الالكترونات ، P ← طاقة تكوين زوج من الالكترون)

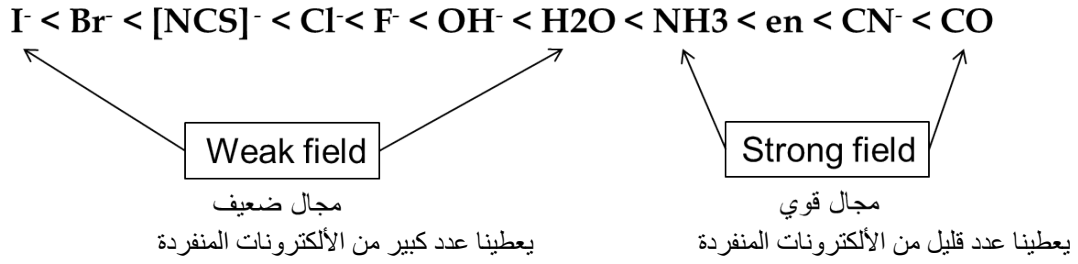
❖ **طاقة الازدواج الالكتروني (p)** : هي الطاقة اللازمة لازدواج الالكترونان في مدار واحد ،

فإذا كانت كبيرة ، فإن الالكترون يفضل أن يقفز إلى مدار أعلى في الطاقة .

1. فإذا كان $p > \Delta_o$ يكون المجال قوي (high spin)

2. أما إذا كان $p < \Delta_o$ يكون المجال ضعيف (low spin)





❖ العوامل المؤثرة على قيمة Δ_0 : يتأثر بنوع الليجند و الذرة المركزية** .

** ذرة الفلز المركزية ذات حالة تأكسد منخفضة ، و هذا يقلل من قيمة Δ_0 .



س / قارني المجال بين $[FeF_6]$ و $[Fe(CN)_6]^{3-}$ هل هو قوي أو ضعيف

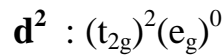
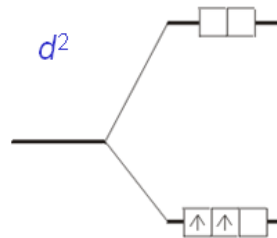
؟

$[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow$ مجال قوي و عدد الألكترونات قليل .

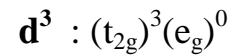
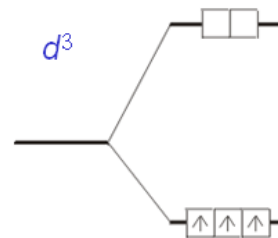
$[FeF_6] \rightarrow$ مجال ضعيف و عدد الألكترونات كبير .

أمثلة: اكتب التوزيع الإلكتروني للأيونات d^2 , d^3 , d^4 في مجال ليجندي ثماني الأوجه

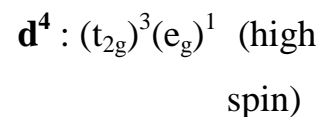
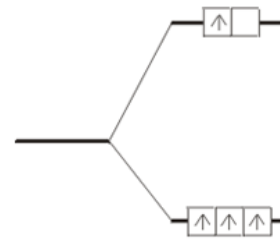
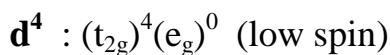
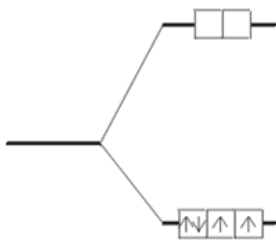
(أوكتاهيدرالي) قوي و ضعيف ، ثم أحسبي طاقة استقرار المجال البلوري CFSE



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



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



$$CFSE = 4 * -0.4\Delta_o + p = -1.6\Delta_o + p$$

$$\Delta_o > p$$

$$\Delta_o < p$$

طاقة الازدواج < طاقة استقرار المجال البلوري

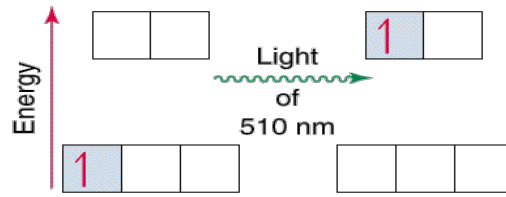
طاقة استقرار المجال البلوري

$$CFSE = 3 * -0.4\Delta_o + 1 * +0.6 = -0.6\Delta_o$$

$$+0.6 = -0.6\Delta_o$$

■ أستطاعت نظرية المجال البلوري أن تعطي تفسير مقنع و واضح لظهور الألوان في مترابكات الفلزات الانتقالية. حيث بينت العلاقة بين ألوان المعقدات المتعددة و الواسعة النطاق و الفلز الأيوني .

وذلك بتحول الألكترون المنفرد من المجموعة t2g إلى مجموعة eg ثم يعود و عند عودته يطلق موجة

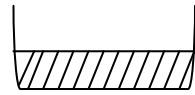


(II) النحاس

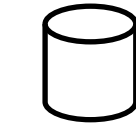
في معقد رباعي أمين

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ لدينا لونه أزرق ماهو اللون الممتص إذا ؟

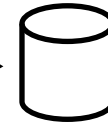
400 nm 800nm



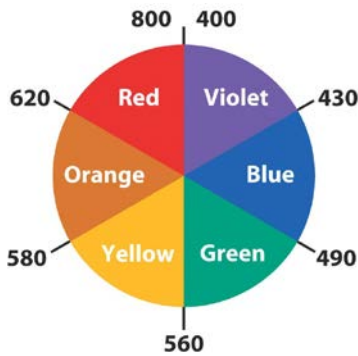
ضوء أبيض
(ضوء النهار)



لون أزرق



اللون الممتص هو ؟ ؟



عندما نمرر اللون الأبيض عبر كأس يحتوي على المعقد المذكور فإن

اللون الممتص هو اعتماداً على دائرة الألوان هو يرتقالي .

توضيح :

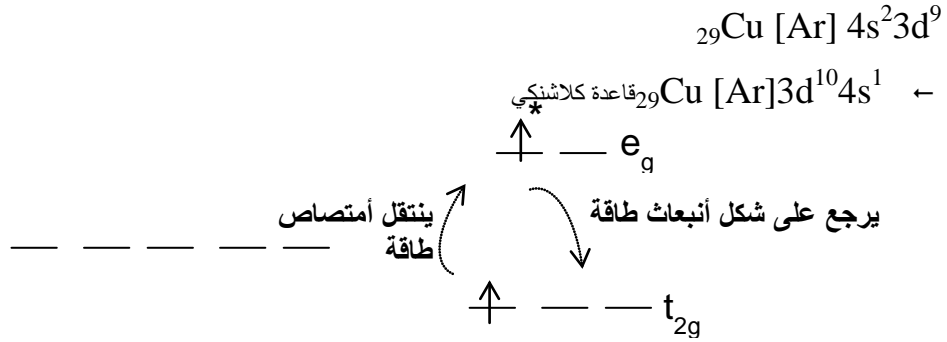
اللون المرئي أحمر إذا اللون الممتص هو أخضر .

اللون المرئي أصفر إذا اللون الممتص هو بنفسجي .

اللون المرئي أزرق إذا اللون الممتص هو برتقالي .

■ ماهو سبب وجود اللون في المعقدات العناصر الانتقالية ؟

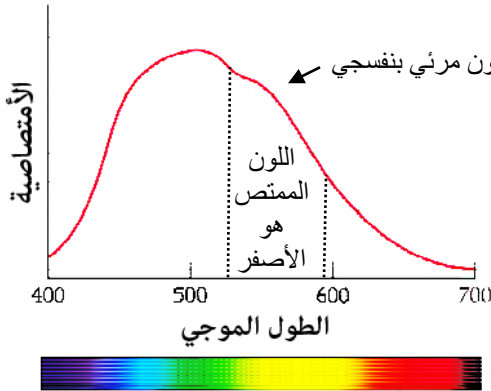
بسبب انتقال الألكترونات في مدار d ، تنتقل الألكترونات من المدار الأسفل إلى المدار الأعلى



$$\Delta E = E(e_g) - E(t_{2g}) = h\nu$$

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc \left(\frac{1}{\lambda} \right) = hc\bar{\nu}$$

↑ سرعة الضوء
↑ فرق الطاقة
↑ ثابت بلانك
↑ التردد
↑ طول الموجة

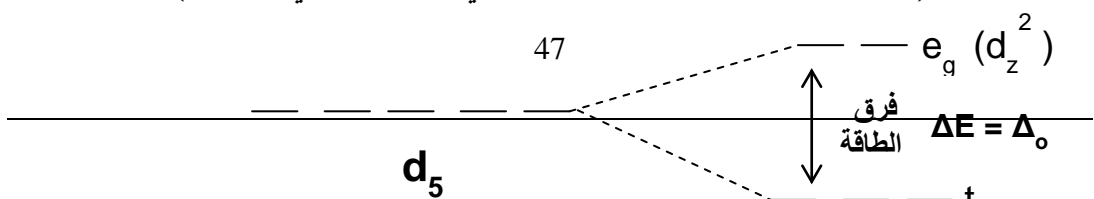


(لونه بنفسجي)

ثانيا: تأثير المجال البلوري في متراكبات رباعية الأوجه (عدد التاسق 4) :

- ماهو سبب أنقسام المدارات إلى (t_{2g} و e_g) ؟ لان التجاذب الألكتروستاتيكي مختلف بين نقطتين بحيث : أن المدار d_z^2 و المدار $d_{x^2-y^2}$ في تجاذب قوي مع الليجاند ، و المدار d_{xy} و d_{xz} و d_{yz} تجاذب ضعيف مع الليجاند في المجال ذو ثماني الأوجه .

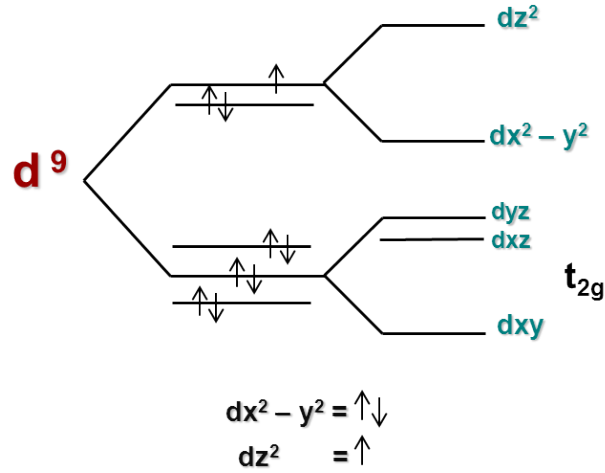
(مخطط مستويات الطاقة للمدارات في المجال ثماني الأوجه)



تأثير جان - تيلر

▪ متى نحصل على شكل oh المنتظم؟

نحصل عليه عندما يكون [d0-d3-d5-d6-d8-d10] وما عدا ذلك يكون الشكل غير منتظم . تظهر ظاهرة Jhan Teller عندما يكون هناك اختلاف في توزيع الإلكترونات في eg ($dx^2 - y^2$, dz^2) أي يوجد الكترون مفرد ، ووجود ألكترون مفرد يدل على أنه من الممكن أن يكون النحاس شكليين (حنا ندرس شكل واحد فقط) .



الجسم الثماني المتطاوول

و قد تظهر حالة أخرى في حالة تواجد الإلكترونين في مدار $d_{x^2-y^2}$ ، في حين أن الإلكترون المتبقي يشغل المدار d_z^2 ، و على هذا فإن الليجاندات الموجودة في إتجاهات $+x$, $-x$, $+y$, $-y$ ؛ سوف تتنافر بقوة أكبر من الليجاندات الأخرى ؛ مما يؤدي الى تكوين التشوه ، مع وجود أربع روابط طويلة و رابطتان 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