بِسْمِ ٱللَّهِ ٱلرَّحْمَٰنِ ٱلرَّحِيمِ

# الكيمياء التناسقية 1 Coordination Chemistry I

## المرحلة الثالثة

أ.م.د. قيس رزيك ابراهيم

قسم الكيمياء

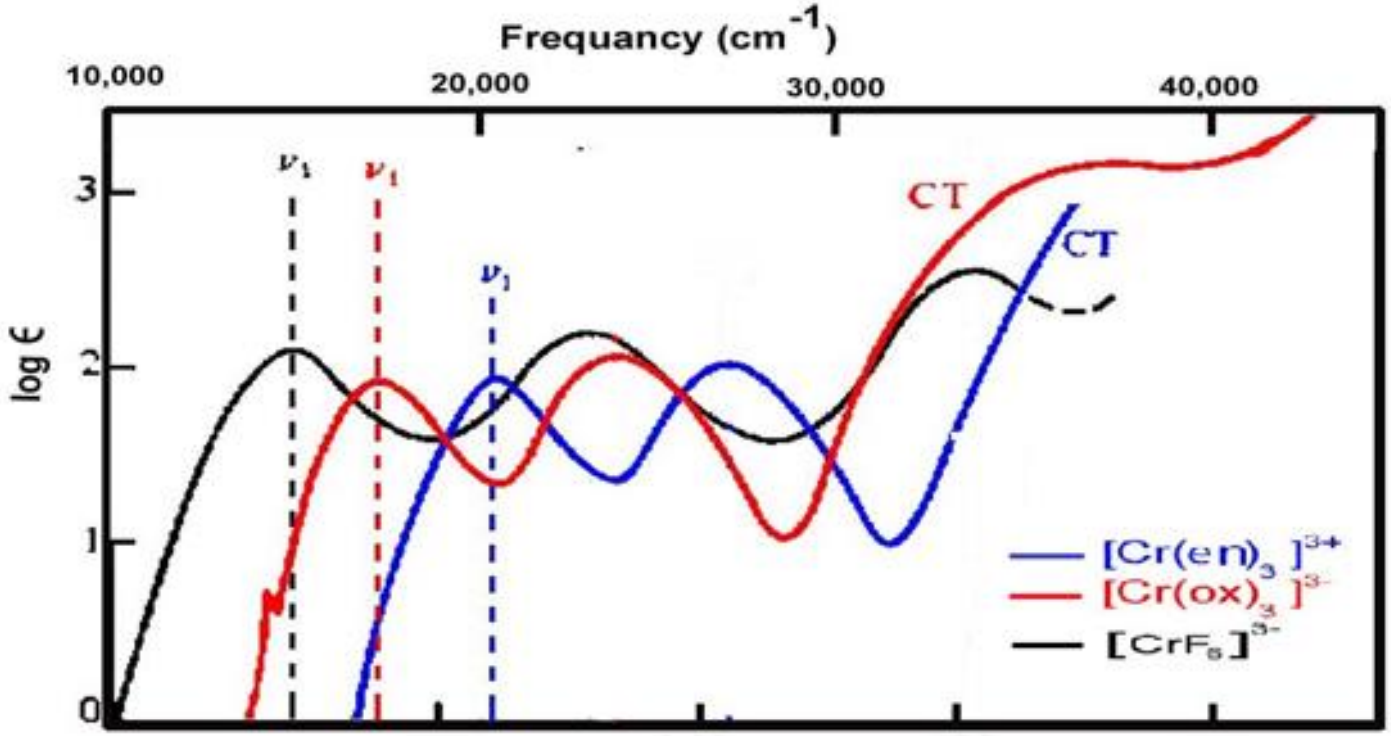
كلية العلوم – جامعة الانبار

المحاضرة التاسعة

## نظرية المجال البلوري – ثماني السطوح 2

## نوع الليكاند Type of Ligand

** تؤثر طبيعة الليكاند على قيمة $\Delta_o$ .....الشكل ادناه ، يمثل أطياف امتصاص الايون المعقد $[CrL_6]^{3+}$ حيث L هي $F^-$ , $ox^{2-}$ , en




** الطاقة اللازمة للانتقال الأول والذي يمثل هنا قيمة $\Delta_o$ .....في الايون المعقد $[CrF_6]^{3-}$تكون اقل قيمة لطاقة بينما في الايون المعقد $[Cr(en)_3]^{3+}$ أعلى قيمة لطاقة استقرار المجال البلوري

## نوع الليكاند Type of Ligand

** الايون الفلزي نفسه ... العدد التاكسدي نفسه 3+ والترتيب الكتروني نفسه $3d^3$ وعدد التناسق ستة لجميع الايونات المعقدة ،

** الشيء المتغير هو نوع الليكاند ... يمكن القول ان الاثلين ثنائي الأمين en يولد مجال بلوري اكبر من المجال الذي يولده ليكاند الاوكزالات ox ايون الفلور السالب $F^-$ ،

** رتبت الليكاندات حسب زيادة قوة المجال الذي تولده بشكل سلسة تسمى سلسلة الطيف الكيميائية أو السلسلة الطيفوكيميائية (spectrochemical series ) وكما في ادناه

**$< Br^- < S^{2-} < [SCN]^- < Cl^- < [NO_3]^- < F^- < [OH]^- < [ox]^{2-} < H_2O < [NCS]^- < CH_3CN < NH_3 < en < bipy < phen < [NO_2]^- < phosph < [CN]^- \approx CO$**

**زيادة المجال أو زيادة $\Delta_o$**

**phosph = phosphin , phen= 1-10 phenanathroline , bipy = bipyridine , en = ethelinediamine , ox= oxalate**

** سلسلة الطيف الكيميائية سلسلة تجريبية وليست لها قاعدة معينة

يتم مقارنة الترددات النسبية لحزم الامتصاص المرئي لمعقدين يحتويان على الايون المركزي نفسه مع ليكاندات مختلفة ، .....هذه السلسلة لا تنطبق بصورة شاملة على جميع المعقدات .

** وضعت سلسلة الطيف الكيميائية بشكل جدول ، واختير الماء كليكاند قياسي له عامل ليكاند $f$ مساوي إلى واحد

** وجد تجريبيا ان قيمة $f$ لباقي الليكاندات تتراوح بين 0.7 لايون $Br^-$ و 1.7 لايون $CN^-$

** للفلز المركزي عامل يسمى عامل الايون الفلزي $g$ ويعبر عن ميل الايون الفلزي لتكوين معقدات ذات برم واطىء

** العلاقة بين $f$ و $g$ وبين $\Delta_o$ موضحة ادناه ، تقاس قيمة $\Delta_o$ بوحدات الكيلو كاوس ( kK) وان كل كيلو كاوس يعادل 1000 سم$^{-1}$ ($1kK=1000cm^{-1}$) .

$$\Delta_o = f_{ligand} \times g_{ion} \quad \text{..... 4-3}$$

**عامل الليكاند**

| Ligands | $f_{ligand}$ | Ligands | $f_{ligand}$ | Ligands | $f_{ligand}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $Br^-$ | 0.72 | $CH_3COOH$ | 0.94 | $NH_2CH_2CO_2^-$ | 1.18 |
| $SCN^-$ | 0.73 | $C_2H_5OH$ | 0.97 | $CH_3CN$ | 1.22 |
| $Cl^-$ | 0.78 | $(CH_3)_2NCHO$ | 0.98 | $C_5H_5N$ | 1.23 |
| $N_3^-$ | 0.83 | $C_2O_4^{2-}$ | 0.99 | $NH_3$ | 1.25 |
| $(C_2H_5O)_2PS_2^-$ | 0.83 | $H_2O$ | 1.00 | $NH_2(CH_2)_2NH_2$ | 1.28 |
| $F^-$ | 0.9 | $NCS^-$ | 1.02 | $NH_2OH$ | 1.30 |
| $(C_2H_5)_2NCS_2^-$ | 0.9 | $CH_3C_6H_4NH_2$ | 1.15 | Dipy | 1.33 |
| $(CH_3)_2SO$ | 0.91 | $NC^-$ | 1.15 | Phen | 1.34 |
| $(NH_2)_2CO$ | 0.92 | $CH_3NH_2$ | 1.17 | $CN^-$ | 1.7 |

**عامل الفلز المركزي**

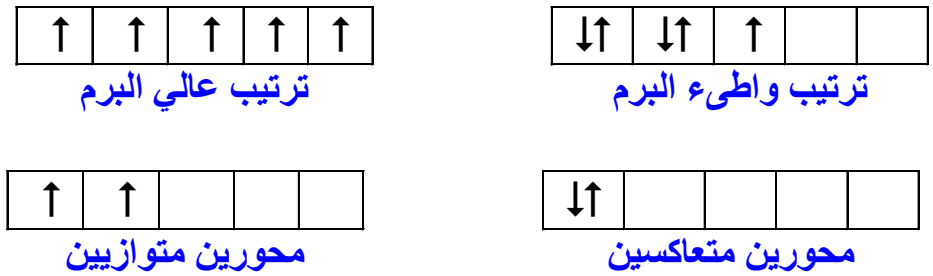
| Ions | $g$ (kK) | Ions | $g$ (kK) | Ions | $g$ (kK) |
|---|---|---|---|---|---|
| Mn(II) | 8.0 | Fe(III) | 14.0 | Mo(III) | 24.6 |
| Ni(II) | 8.7 | Cr(III) | 17.4 | Rh(III) | 27.0 |
| Co(II) | 9.0 | Co(III) | 18.2 | Tc(IV) | 30 |
| Fe(II) | 10 | Ru(II) | 20 | Ir(III) | 32 |
| V(II) | 12.0 | Mn(IV) | 23 | Pt(IV) | 36 |

## طاقة الازدواج Pairing Energy

طاقة الازدواج هي الفرق بالطاقة مابين الترتيب العالي للبرم والترتيب الواطىء للبرم ... عاملين يحددهما:

1- طاقة التنافر $P_{coul}$ ..... التنافر الذي يحصل بين إلكترونين ( شحنتين سالبتين ) يحتلان نفس الاوربتال

يعتمد هذا العامل حجم اوربتالات المدار الثانوي d
تزدوج الالكترونات في اوربتالات 5d بسهولة اكبر من ازدواجها في اوربتالات 3d لكبر حجم اوربتالات 5d.



2- طاقة التبادل $P_{ex}$ وتعني الفقدان في طاقة التبادل الذي يحدث عندما يضطر إلكترونان متوازيا المحور على اتخاذ محورين متعاكسين. يعبر عن الطاقة الكلية للازدواج $P_T$

$$P_T = P_{ex} + P_{coul}$$

| $d^n$ | Ions | $P_{coul}$ | $P_{ex}$ | $P_T$ | $d^n$ | Ions | $P_{coul}$ | $P_{ex}$ | $P_T$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d^4$ | $Cr^{2+}$ | 5950 | 14475 | 20425 | $d^6$ | $Mn^{+}$ | 6145 | 8410 | 14563 |
| $d^4$ | $Mn^{3+}$ | 7350 | 17865 | 25215 | $d^6$ | $Fe^{2+}$ | 7460 | 11690 | 19150 |
| $d^5$ | $Cr^{+}$ | 5625 | 12062 | 17687 | $d^6$ | $Co^{3+}$ | 9450 | 14175 | 23625 |
| $d^5$ | $Mn^{2+}$ | 7610 | 16215 | 23825 | $d^7$ | $Fe^{+}$ | 7350 | 10330 | 17680 |
| $d^5$ | $Fe^{3+}$ | 10050 | 19825 | 29875 | $d^7$ | $Co^{2+}$ | 8400 | 12400 | 20800 |

** اذا كانت قيمة $P_T$ اكبر من قيمة $\Delta_o$ .... انفلاق اوربتالات d يكون ضعيف فتصعد الالكترونات إلى المستوي $e_g$ بعد امتلاء اوربتالات المستوي $t_{2g}$ بالكترونات منفردة

** تسمى هذه الحالة بحالة البرم العالي high spin أو حالة المجال الضعيف weak field

** إذا كانت قيمة $P_T$ اصغر من قيمة $\Delta_o$ فان انفلاق اوربتالات d يكون كبير فتزدوج الالكترونات إلى المستوي $t_{2g}$ قبل صعودها إلى اوربتالات المستوي $e_g$ بالكترونات منفردة

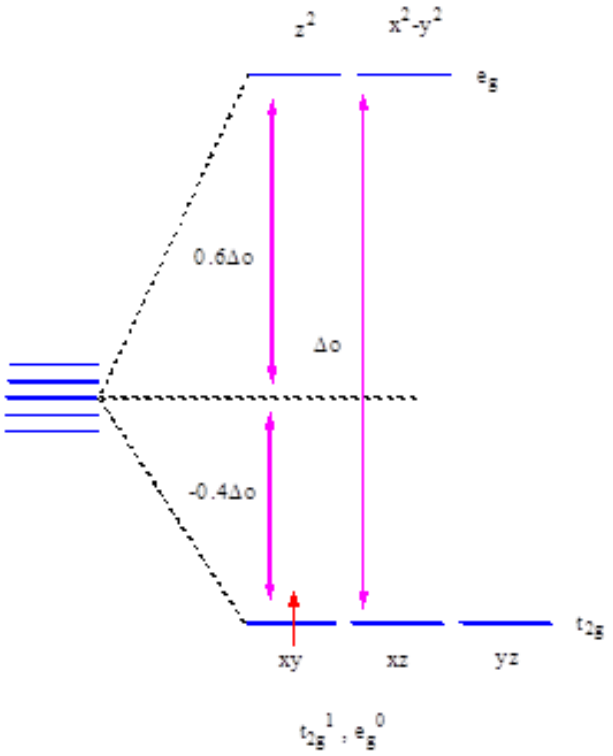
** تسمى هذه الحالة بحالة البرم الواطىء low spin أو حالة المجال القوي strong field .

**High spin or weak field $\Delta_o < PT$**

**low spin or strong field $\Delta_o > PT$**

# طاقة استقرار المجال البلوري Crystal Field Stabilization Energy (CFSE)

لنضام $d^1$ يكون الترتيب الالكتروني في الحالة المستقرة $t_{2g}^1 e_g^0$






** هذا النضام يؤدي إلى خفض طاقة المجال البلوري إلى $-0.4\Delta_o$

** يدعى هذا الانخفاظ بطاقة استقرار المجال البلوري **(CFSE)** ،

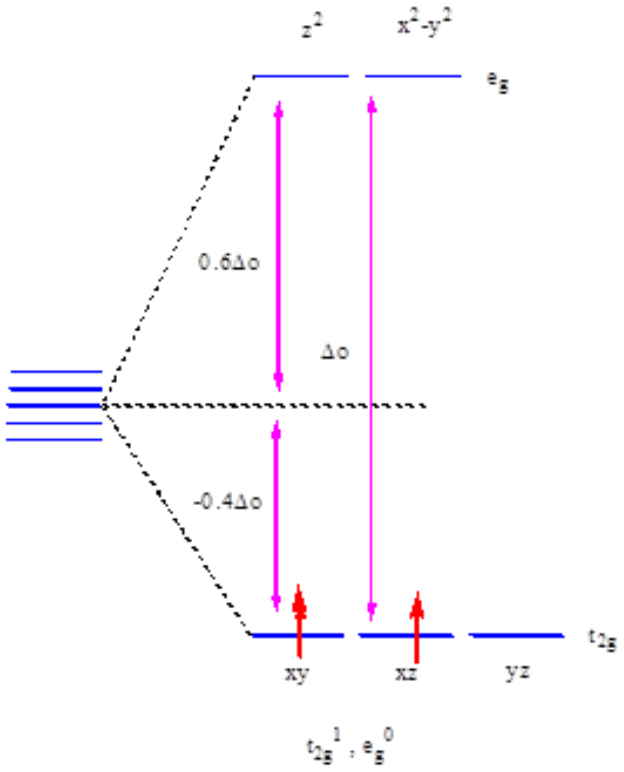
** تحسب (CFSE) لأي نظام الكتروني من خلال المعادلة

$$(CFSE) = [n_1 \times (-0.4\Delta_o)] + [n_2 \times 0.6\Delta_o)]$$

(حيث يمثل $n_1$ عدد الالكترونات في المستوي $t_{2g}$ ويمثل $n_2$ عدد الالكترونات في المستوي $e_g$




نظام $d^2$ في الحالة المستقرة



**$(CFSE) = [2 \times (-0.4\Delta_o)] = -0.8\Delta_o$**

الترتيب الالكتروني

$t_{2g}^{2} e_g^{0}$

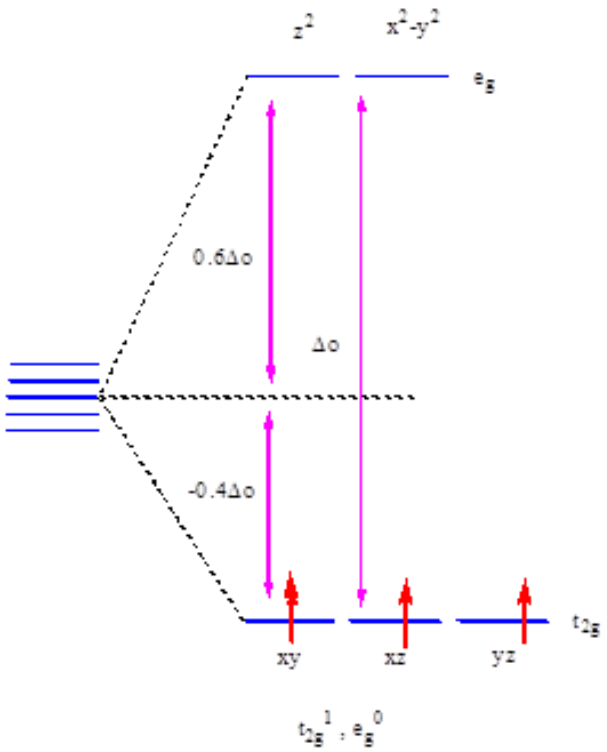
تكون (CFSE) مساوية إلى $-0.8\Delta_o$

نظام $d^3$ في الحالة المستقرة

الترتيب الالكتروني $t_{2g}^{3}\, e_g^{0}$

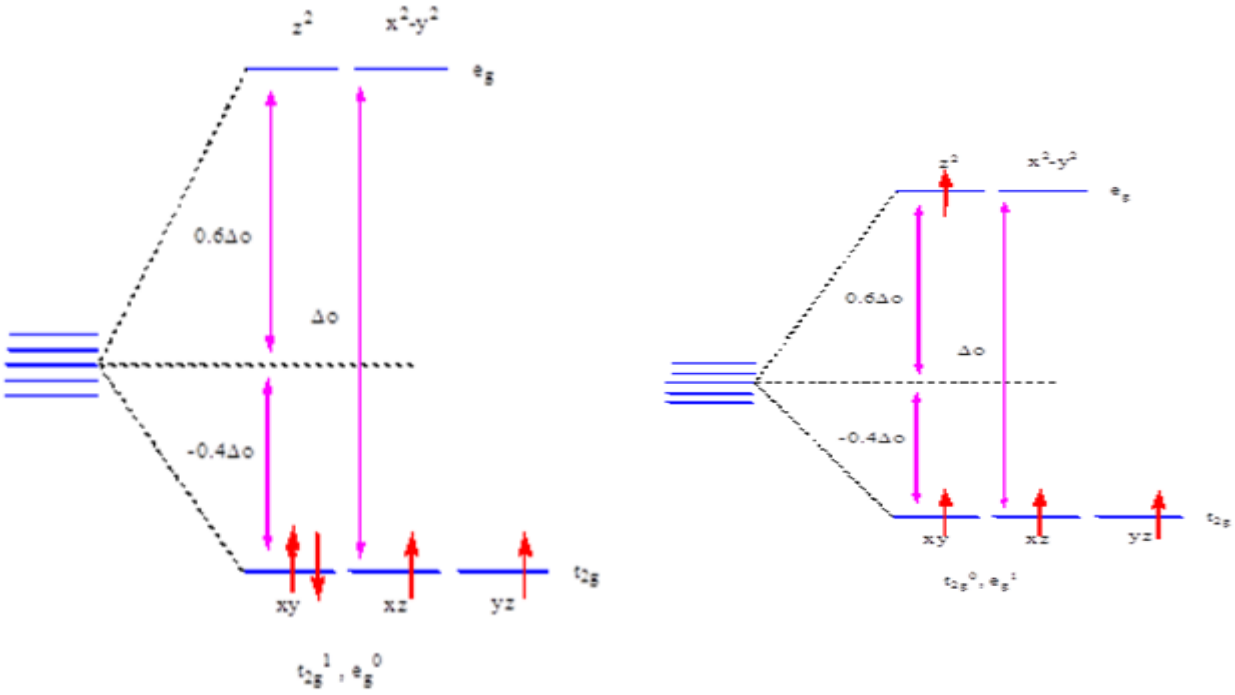
قيمة (CFSE) مساوية إلى $-1.2\Delta_o$

$$(CFSE)= [3 \text{ x } (-0.4\Delta_o) ] = -1.2\Delta_o$$



** تمتلك الترتيبات الالكترونية للأنظمة من $d^4$ إلى $d^7$ احتمالين للتوزيع الالكتروني حسب قوة المجال البلوري ....حالة المجال القوي والمجال الضعيف

** نظام $d^4$ حالتين للترتيب الالكتروني .... حالة المجال الضعيف يكون الترتيب الالكتروني $t_{2g}^3 e_g^1$ وتكون (CFSE) مساوية إلى $-0.6\Delta_o$




$\Delta_o > P_T$

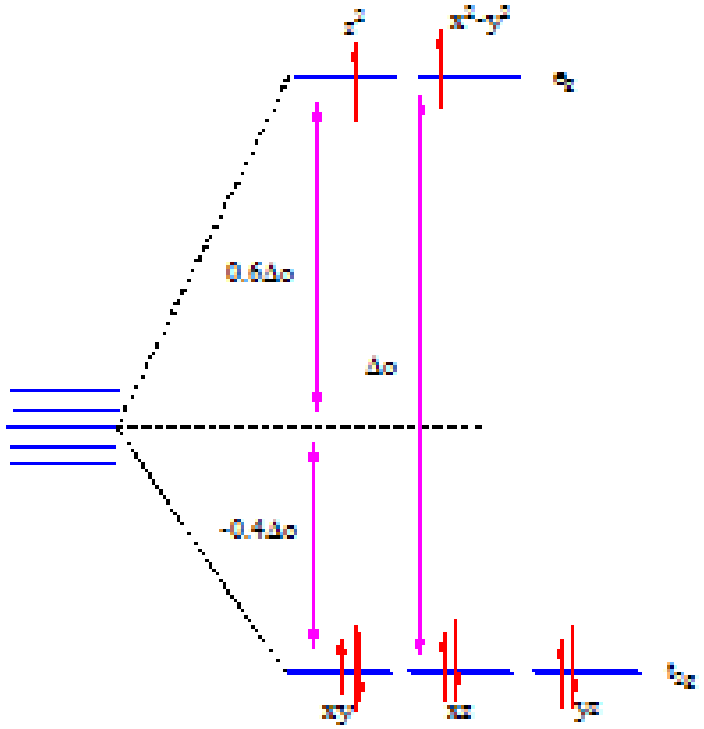
$(CFSE) = [4 \times (-0.4\Delta_o)] = -1.6\Delta_o + P_T$

$\Delta_o < P_T$

$(CFSE) = [3 \times (-0.4\Delta_o)] + [1 \times (0.6\Delta_o)] = -0.6\Delta_o$

حالة المجال القوي يكون الترتيب الالكتروني $t_{2g}^{4} e_{g}^{0}$
تكون (CFSE) مساوية إلى $-1.6\Delta_o$

اما الترتيبات الالكترونية $d^8$ إلى $d^{10}$ فتتساوى فيها حالة المجال القوي والضعيف ويكون هنالك احتمال واحد للتوزيع الالكتروني



| $d^n$ | مجال ضعيف – برم عالي | | | مجال قوي – برم واطيء | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | الترتيب الالكتروني | | CFSE | الترتيب الالكتروني | | CFSE |
| | $t_{2g}$ | $e_g$ | | $t_{2g}$ | $e_g$ | |
| $d^1$ | ↑ | | $-0.4\Delta_o$ | ↑ | | $-0.4\Delta_o$ |
| $d^2$ | ↑ ↑ | | $-0.8\Delta_o$ | ↑ ↑ | | $-0.8\Delta_o$ |
| $d^3$ | ↑ ↑ ↑ | | $-1.2\Delta_o$ | ↑ ↑ ↑ | | $-1.2\Delta_o$ |
| $d^4$ | ↑ ↑ ↑ | ↑ | $-0.6\Delta_o$ | ↓↑ ↑ ↑ | | $-1.6\Delta_o + P_T$ |
| $d^5$ | ↑ ↑ ↑ | ↑ ↑ | $0$ | ↓↑ ↓↑ ↑ | | $-2.0\Delta_o + 2P_T$ |
| $d^6$ | ↓↑ ↑ ↑ | ↑ ↑ | $-0.4\Delta_o + P_T$ | ↓↑ ↓↑ ↓↑ | | $-2.4\Delta_o + 3P_T$ |
| $d^7$ | ↓↑ ↓↑ ↑ | ↑ ↑ | $-0.8\Delta_o + 2P_T$ | ↓↑ ↓↑ ↓↑ | ↑ | $-1.8\Delta_o + 3P_T$ |
| $d^8$ | ↓↑ ↓↑ ↓↑ | ↑ ↑ | $-1.2\Delta_o + 3P_T$ | ↓↑ ↓↑ ↓↑ | ↑ ↑ | $-1.2\Delta_o + 3P_T$ |
| $d^9$ | ↓↑ ↓↑ ↓↑ | ↓↑ ↑ | $-0.6\Delta_o + 4P_T$ | ↓↑ ↓↑ ↓↑ | ↓↑ ↑ | $-0.6\Delta_o + 4P_T$ |
| $d^{10}$ | ↓↑ ↓↑ ↓↑ | ↓↑ ↓↑ | $0 + 5P_T$ | ↓↑ ↓↑ ↓↑ | ↓↑ ↓↑ | $0 + 5P_T$ |

## امثلة

$[CoF_6]^{3-}$ مجال ضعيف شحنة الفلز 3+

$[CoF_6]^{2-}$ مجال قوي شحنة الفلز 4+ وتكون $\Delta_o$ اكبر من السابق

$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ قيمة $\Delta_o$ اكبر من الايون المعقد ادناه بسبب عدد التناسق

$[Fe(H_2O)_4]^{2+}$

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

$[Ir(NH_3)_6]^{3+}$ قيمة $\Delta_o$ اكبر من السا بق بسبب نوع الفلز ( المعقدين مجال قوي)

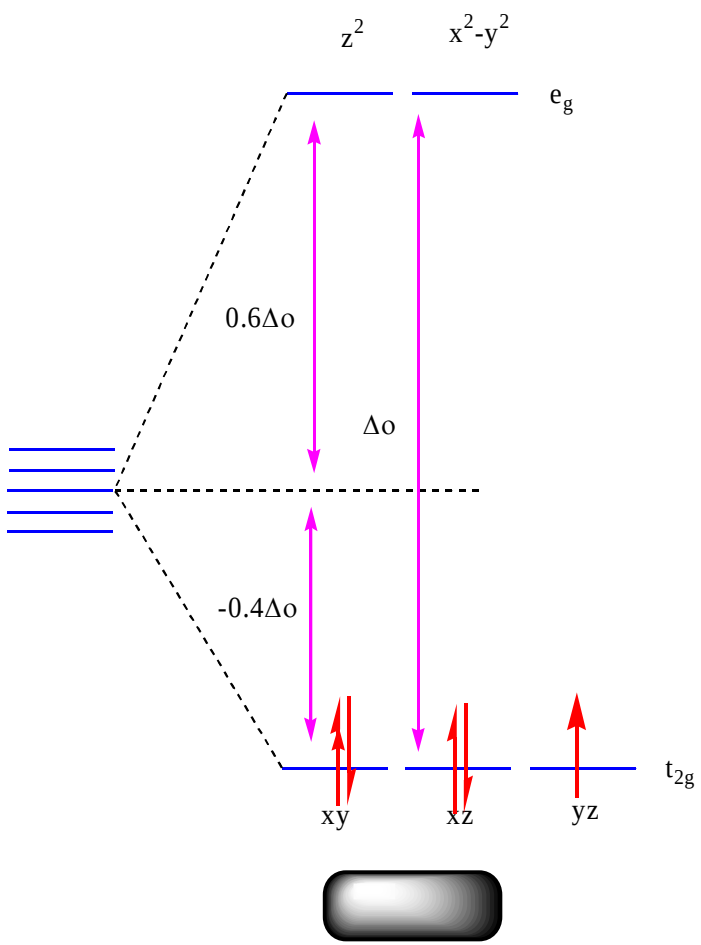
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ مجال قوي $\Delta_o$ اكبر من التالي

$[CoF_6]^{3-}$ مجال ضعيف

مثال : ارسم مخطط انفصام اوبتالات d للايون المعقد $[Fe(CN)_6]^{3-}$

اكتب الترتيب الالكتروني ، الصفات المغناطيسية

احسب قيمة CFSC




$T2g^5, eg^0$

بارا مغناطيسية

$CFSE = 5(-0.4\ \Delta_o) + 2Pt = -2\ \Delta_o + 2pt$

$\Delta_o$ طاقة انفصام المجال البلوري

CFSE طاقة استقرار المجال البلوي

واذا كان المطلوب حساب قيمة CFSE بوحدات الطاقة سم-1 ..... نقوم بالتعويض عن قيمة $\Delta_o$ و pt في المعادلة اعلاه ...

# المصادر


1- عصام جرجيس سلومي " **الكيمياء التناسقية** " جامعة الموصل 1980

2 - نعمان سعد الدين: نظير عريان : كريم عبد الامير: عبد الفتاح توفيق : كاظم هاشم و سعاد عبد النور " **الكيمياء اللاعضوية العناصر الانتقالية – مباديء التناسقية**" جامعة بغداد 1980

1- Catherine E. Housecroft and Alan G. Sharpe ; " ***Inorganic Chemistry*** " ; 3rd edition 2008 ; Pearson Prentice Hall.

2- Shriver and Atkins ; " ***Inorganic Chemistry*** " ; 6th edition 2014 ; W. H. Freeman and Company.


شكرا لاصغائكم