

الفصل الثالث عشر

المعقدات التناسقية Coordination Complexes

يتكون المعقد التناسقي من ذرة او ايون مركزي يرمز له M ، يحيط به مجموعة من المرتبطات يطلق عليها ليكاندات ويرمز لها L . الذرة او الايون المركزي غالبا ما تكون لاحد العناصر الانتقالية ، اما الليكاندات فقد تكون ايونات سالبة مثل Cl^- ، Br^- ، NO_2^- ، او جزيئات متعادلة مثل H_2O ، NH_3 ، CO وغيرها. هذه الليكاندات قد تكون من نوع واحد او تكون مختلفة . المعقد التناسقي قد يكون متعادل الشحنة الكهربائية مثل اي من المركبات الاخرى، او يكون على هيئـة ايونية (يحمل شحنة كهربائية). تحاول المعقدات التناسقية المحافظة على تراكيبها في حالتها الاعتيادية وفي المحاليل ، كذلك فأن الذرة او الايون المركزي يجب ان تكون له القدرة على الوجود تحت الظروف الكيميائية الاعتيادية، وان التفاعل بين الذرة او الايون المركزي والليكاندات ، لتكوين المعقد، يجب ان يكون له القدرة على الحدوث تحت الظروف الكيميائية المحيطة.

ان اول المعقدات التناسقية المكتشف هو ازرق بروسيا Prussian Blue الذي يتألف من ذرة حديد مركزية تحيط بها ليكاندات سيانيد وبوتاسيوم . وتم الحصول على هذا المعقد صدفة من قبل ص ناع الالوان في القرن الثامن عشر .

في عام ١٧٩٨ اكتشف تاسيرت Tassaert معقدات الامين للكوبلت الثلاثي Cobalt (III) ammines وكان هذا التاريخ هو بداية الكيمياء التناسقية. لاحظ تاسيرت تكون بلورات برنقالية في حالة ترك محاليل الامونيا لثاني كلوريد الكوبلت لمدة ليلة كاملة . المادة المتكونة تحمل الصيغة الجزيئية $CoCl_3 \cdot 6NH_3$. ولقد وجد ان المادة الجديدة تحمـل خواصا تختلف عن خواص مكوناتها، ولم يعط تاسيرت تفسيراً لما حدث ، الى ان تمكن العلماء بعد قرن من الزمان من تفسير الظاهرة. تمت دراسة وتحضير عددا كبيرا من المعقدات خلال تلك الفترة، كذلك ظهرت عدة نظريات تفسر خواص هذه المعقدات.

من المعقدات التي حضرت في بداية تطور الكيمياء التناسقية هي معقدات الامونيا ، حيث عرفت بالامينات الفلزية Metal Ammines، ومعقدات لليكاندات السيانيد CN^- والنترت NO_2^- والثايوسيانييد NCS^- والكلوريد Cl^- وغيرها. وقد سجلت ملاحظات كثيرة حول اللون المعقدات ، وقابلية محاليلها للتوصيل الكهربائي، واشكال الفا α وبيتا β للمعقد الواحد وغير ذلك من الخصائص . لذلك كان لابد من ظهور نظريات مناسبة تفسر كل هذه الحقائق، وفعلا ظهرت عدة نظريات الا انها فشلت جميعا ، الا نظرية واحدة هي نظرية فرنز، حيث ثبتت صحتها في تفسير خواص المعقدات التناسقية.

٢.١٣ نظرية فرنر Werner Theory

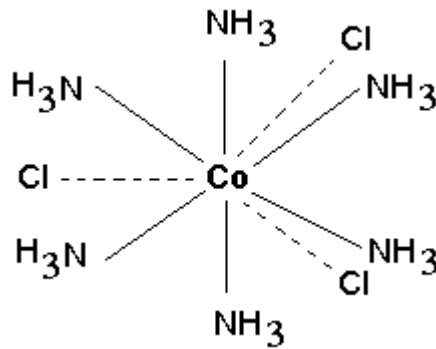
اقترح الفريد فرنر Alfred Werner عام ١٨٩٣ ملاحظات مهمة لتفسير سلوك المعقدات التناسقية يمكن تلخيصها بالنقاط الآتية:

١- يكون للعناصر في المعقدات التناسقية نوعان من التكافؤات: تكافؤ اولي Primary Valence يمثل حالة الاكسدة، وتكافؤ ثانوي Secondary Valence يمثل عدد التناسق.

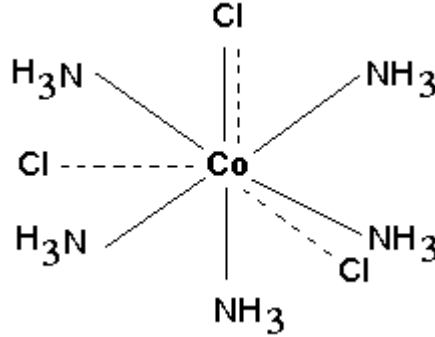
٢- يحاول كل عنصر اشباع التكافؤ الاولي بالايونات السالبة مثل Cl^- ، CN^- ، NO_2^- ، وغيرها، واشباع التكافؤ الثانوي بأيونات سالبة او جزيئات متعادلة مثل NH_3 ، H_2O ، CO وغيرها. وفي بعض الاحيان تقوم المجاميع السالبة بأشباع لكلا من التكافؤين الاولي والثانوي.

٣- يأخذ التكافؤ الثانوي اشكالا ثابتة في الفراغ مثل رباعي السطوح Tetrahedral لاربع تكافؤات، وثمانى السطوح Octahedral لستة تكافؤات، وغير ذلك من الاشكال.

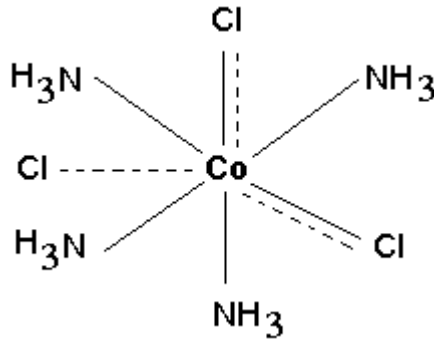
لتوضيح بعض الحقلق التجريبية بواسطة نظرية فرنر نتناول المعقد $CoCl_3.6NH_3$ ، حيث يكون للكوبلت حالة اكسدة (تكافؤ اولي) ٣. تعمل ايونات الكلور الثلاث على اشباع التكافؤ الاولي للكوبلت. اما العدد التناسقي (التكافؤ الثانوي) للكوبلت في هذا المعقد فيساوي ٦، وهو عدد جزيئات الامونيا الم مرتبطة بصورة مباشرة بذرة الكوبلت. عندما يرتبط الليكاند بصورة مباشرة مع الذرة الفلزية المركزية يقال بأنه يقع داخل الكرة التناسقية Coordination Sphere للفلز، وحيث ان الكوبلت محاط بسرت من جزيئات الامونيا، اي ان التكافؤ الثانوي مشبع، لذلك لا يمكن ان تدخل ايونات الكلور داخل الكرة التناسقية، وبذلك فهي غير مرتبطة به بقوة، وتمثل الرابطة بينه وبين الكوبلت بخط منقطع. اما الرابطة مع الامونيا فتمثل بخط صلب كما هو موضح في الشكل الآتي:



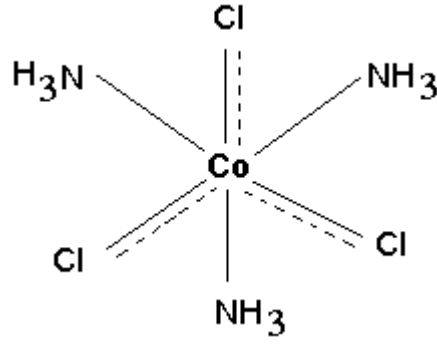
وحسب ذلك فإن هذا المعقد يأخذ الصيغة $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. عند معادلة هذا المعقد مع محلول نترات الفضة تترسب ايونات الكلور الثلاث بسهولة مكونة راسبا من كلوريد الفضة. اما المعقد الثاني $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ فقد مثله فرنر بلشكل التالي:



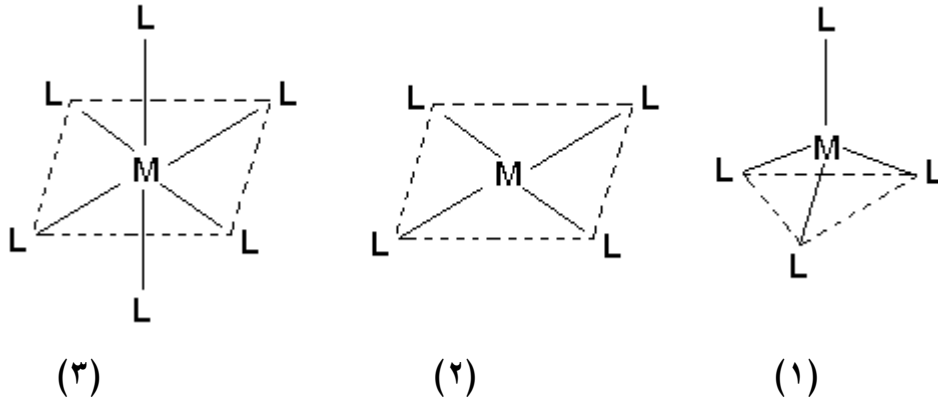
حيث يقوم احد ايونات الكلور بأشباع التكافؤ الاولي (عدد التأكسد)، والتكافؤ الثانوي (عدد التناسق). ويكون ايون الكلور هذا متصلا مع ذرة الكوبلت بصورة مباشرة ولا يترسب بسهولة عند اضافة محلول نترات الفضة، على عكس الايونين الاخرين اللذان يقعان خارج الكرة التناسقية ولا يرتب طان بصورة مباشرة مع ذرة الكوبلت. يأخذ هذا المعقد الصيغة $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. المعقد الثالث $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ موضح في الشكل التالي:



حيث يقوم اثنان من ايونات الكلور بأشباع كلا التكافؤين الاولي والثانوي. وعند اضافة محلول نترات الفضة لا يترسب هذان الايونان، ولكن يترسب فقط الايون الموجود خارج الكرة التناسقية، لذلك يأخذ هذا المعقد الصيغة $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$. اما المعقد الاخير $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ فيمكن تمثيله بالشكل:



حيث تقوم ايونات الكلور الثلاثة بأشباع كلا التكافؤين الاولي والثانوي . أن هذا المعقد لا يعطي راسبا ع ند معاملته مع محلول نترات الفضة، لذلك فإنه يجب ان يأخذ الصيغة $[Co (NH_3)_3Cl_3]$ ، وأنه لا يتأين. اما بالنسبة للتوجه الفراغي (الكيمياء الفراغية) Stereochemistry للممعقدات التناسقية، فلقد اثبت فرنر ان هذه المعقدات تأخذ اشكالا محددة في الفراغ عندما تكون في حالتها الصلبة وكذلك في المحاليل. حيث حصل على براهين تجريبية اوضح من خلالها ان اربعة من التكافؤات تترتب على شكل رباعي السطوح Tetrahedral او المربع المستوي Square Planar وان ستة تكافؤات تأخذ شكل ثماني السطوح Octahedral، حيث تبدو هذه التكافؤات محيطة بالايون المركزي (شكل ١٣-١).

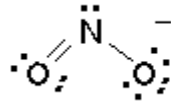


شكل ١٣-١ التوجه الفراغي لاربعة وستة تكافؤات حول الذرة المرمزية
١- رباعي السطوح ٢- مربع مستوي ٣- ثماني السطوح

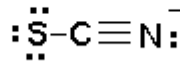
٣.١٣ انواع الليكاندات Types of Ligands

ان الليكاندات هي التي تجهز الكثافة الالكترونية للالصرة التساهمية التي تتكون مع الذرة المركزية ، لذلك فأنها عموما عبارة عن ذرات او جزيئات تحتوي على الكترونات غير مشاركة . عندما يهب الليكاند مزدوج

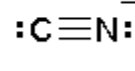
الكروني واحد لذرة الفلز يدعى ليكاند احادي السن Monodentate، مثل ليكاند الكلوريد Cl^- والامونيا NH_3 . بعض الليكاندات تحتوي على اكثر من جهة تناسقية كما هو موضح في الترتيبات الالكترونية لبعض الليكاندات:



نتريت



ثايوسيانيد



سيانيد

وفي الجدول ١٣-١ بعض انواع الليكاندات واسماؤها كما ترد في تسمية المعقدات التناسقية حيث يضاف الحروف (و) (O) في نهاية اسم الليكاند السالب.

جدول ١٣-١ بعض انواع الليكاندات واسماؤها

الليكاند	الاسم العربي	الاسم الانجليزي	الليكاند	الاسم العربي	الاسم الانجليزي
NH_4^+	امونيوم	Ammonium	CN^-	سيانو	Cyano
NO^+	نايتروسيل	Nitrosyl	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	اوكرالاتو	Oxalato
H_2O	اكو	Aqua	SCN^-	ثايوسيانيتو	Thiocyanato
NH_3	امونيا	Ammine	NCS^-	ايزوثايوسيانيتو	Isothiocyanato
CO	كاربونيل	Carbonyl	NO_2^-	نيثرو	Nitro
CH_3^-	مثيل	Methyl	NO_3^-	نتراتو	Nitrato
CH_3CH_2^-	اثيل	Ethyl	SO_3^{2-}	كبريتيتو	Sulfito
C_6H_5^-	فنيل	Phenyl	SO_4^{2-}	كبريتاتو	Sulfato
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	بيريدين	Pyridine	O^{2-}	اوكسو	Oxo
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	يوريا	Urea	O_2^{2-}	بيروكسو	Peroxo
F^-	فلورو	Fluoro	OH^-	هيدروكسو	Hydroxo
Cl^-	كلورو	Chloro	H^-	هيدريدو	Hydrido
Br^-	برومو	Bromo	CrO_4^{2-}	كروماتو	Chromato
CH_3COO^-	اسيتاتو	Acetato	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	ثنائي كروماتو	Dichromato

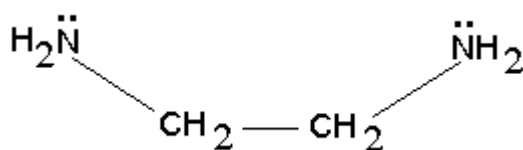
يمكن تقسيم الليكاندات الى ثلاثة اقسام هي :

- 1- الليكاندات متعددة السن Polydentate Ligands
- 2- الليكاندات الجسرية Bridging Ligands
- 3- التجمع الفلزي Metal Clusters

1- الليكاندات متعددة السن

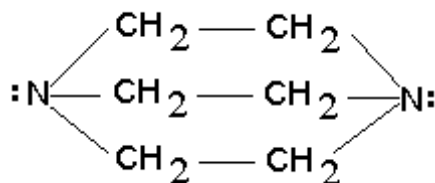
يطلق على الجهة التي تحتوي على الزوج الالكتر وني غير المشارك والتي ترتبط مع الذرة المركزية بالسن. لذلك فإن الليكاندات التي تحتوي على جهة تناسقية واحدة تسمى احادية السن كما اسلفنا . ولبعض الليكاندات ازواج الكترونية غير مشاركة عديدة وتكون لها القدرة على تكوين اكثر من رابطة تناسقية ، لذلك تسمى متعددة السن. ويوجد ليكاندات ثنائية السن وثلاثية ورباعية وخماسية وسداسية السن ، الا ان ثنائية السن هي الاكثر شيوعا.

تشمل الليكاندات الثنائية السن ثنائي الا مينات وثنائي الفوسفينات وغيرها . واذا كانت المزدوجات الالكترونية غير المشاركة الموجودة في الليكاند مفصولة عن بعضها بمسافة كافية لتكوين روابط مع نفس الذرة المركزية، سمي هذا الليكاند بالكلتي Chelating Ligand، ومثال على هذا النوع من الليكاندات هو الاثلين ثنائي امين (en) Ethylenediamine.



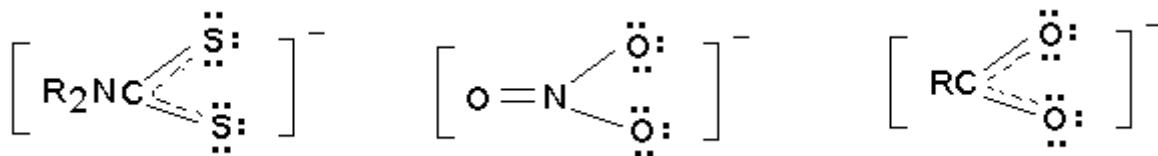
أثلين ثنائي امين

بالامكان وبسبب الشكل الهندسي للجزيئة، تكوين اصرتي فلز- نيتروجين مع نفس الذرة الفلزية مكونة بذلك حلقة خماسية . في حين نلاحظ في ليكاند ثلاثي اثلين ثنائي امين Triethylenediamine ان ذرتي النيتروجين في مجموعتي الامين تأخذ مواقع متعكسة، لذلك تتكون رابطتان تناسقيتان مع ذرتي فلز مختلفتين.



ثلاثي اثلين ثنائي امين

ان الحلقات الخماسية والسداسية المتكونة بواسطة الليكاندات الكليتيية ، تتشكل بسهولة ولا تكون متوترة . يمكن لليكاندات الكليتيية ان تكون حلقات رباعية ايضا، كما في ايون الكربوكسيلات Carboxylates والنترات Nitrate وثنائي ثايوكربامات Dithiocarbamates وغيرها.

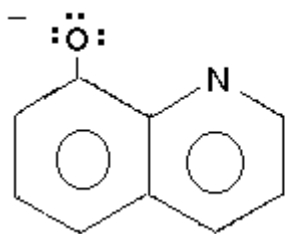


ثنائي ثايوكربمات

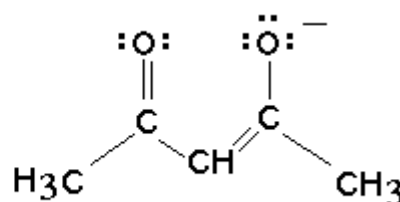
النترات

الكربوكسيلات

ان الليكاندات قد تكون مجاميع متعادلة او تحمل شحنة سالبة، ومنها ما يشبع تكافؤ اولي واحد وتكافؤ ثانوي واحد مثل استيل اسيتونيت Acetylacetonate و ٨- كوينولينوليت.

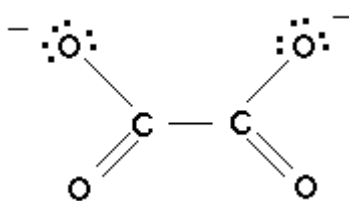


٨- كوينوليت



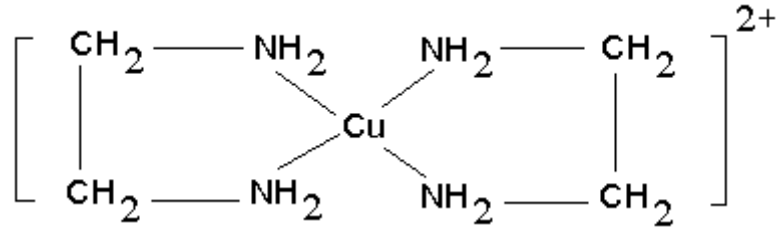
استيل اسيتونيت

او انها تشبع اثنين من التكافؤات الاولية واثنين من التكافؤات الثانوية مثل ايون الاوكزالات Oxalate.



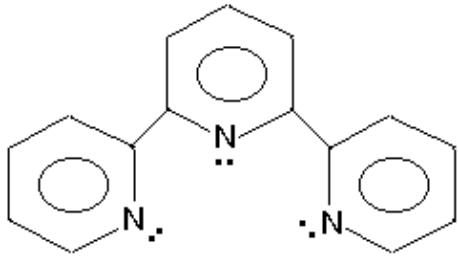
اوكزالات

قد ترتبط الذرة المركزية بعدة ذرات في ليكاندات متشابهة كما في جزيء اثلين ثنائي امين (en) مكونة المعقد المخلبي التالي:

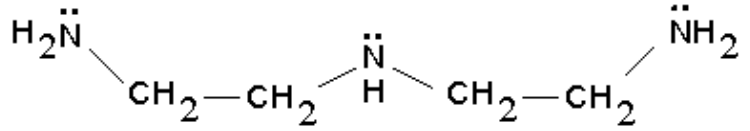


معقد نحاس - اثلين ثنائي امين

حيث تتكون حلقتان خماسيتان، والمعقد المتكون يكون اكثر ثباتا وذلك بسبب تكون روابط عدة لا بد من تكسيورها لتحلل المعقد. من المعقدات ثلاثية السن ثنائي اثلين ثلاثي امين Diethylenetriamine وثلاثي بيريديل Tripyridyl.

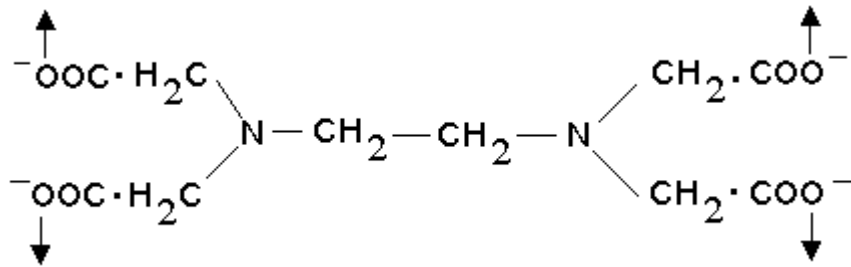


ثلاثي بيريديل



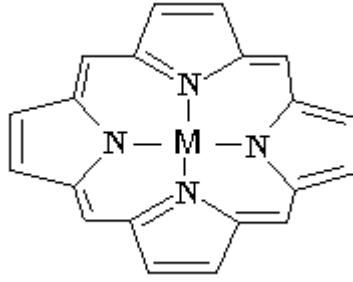
ثنائي اثلين ثلاثي امين

من المعقدات المخيلية الاخرى سداسية السن ثنائي اثلين ثنائي امين رباعي حامض الخليك (EDTA)، الذي يرتبط مع ذرة مركزية مثل الكالسيوم، من خلال اربعة ذرات اوكسجين وذرتي نيتروجين، مكونا خمسة حلقات. علما ان EDTA يستطيع ان يهيك كليكاند رباعي او خماسي السن.



EDTA

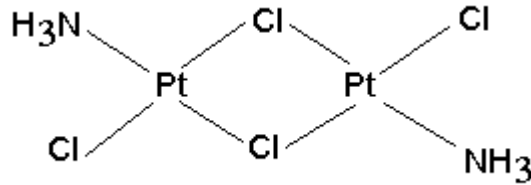
للمعقدات المخيلية اهمية بايولوجية مهمة، ومن الامثلة على ذلك الهيموجلوبين الذي يحتوي على معقد للحديد مع البورفيرين Porphyrin، والكلوروفيل الذي يحتوي على معقد للمغنيسيوم مع البورفيرين، حيث تمثل حلقة البورفيرين ليكاند رباعي السن.



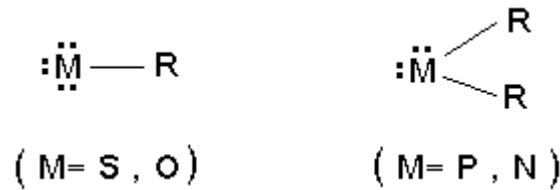
معقد فلز - بورفيرين

٢- الليكاندات الجسرية

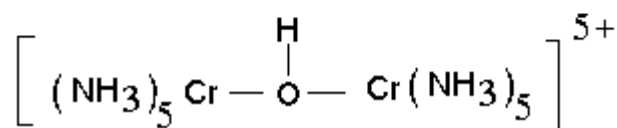
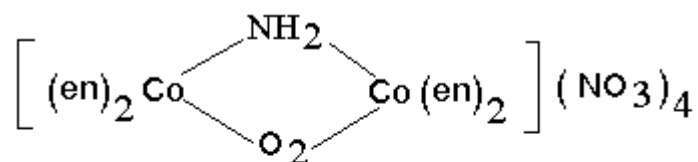
في بعض الاحيان تقوم الليكاندات الحاوية على مزدوجات الكترونية متعددة بالارتباط بذرات الفلز مكونة معقدات متعددة المركز Polynuclear Complexes. هذه الليكاندات، وهي كثيرة يمكن ان تعمل كجسور بين اجزاء المعقد التناسقي، مثل الايونات الاحادية الذرة كالهاليدات في مجموعات مثل $PtCl_2 \cdot NH_3$.



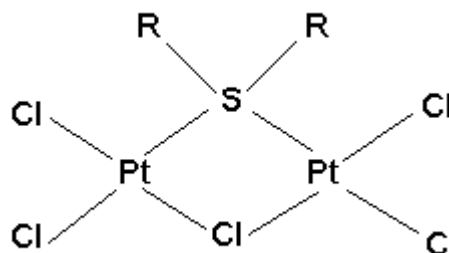
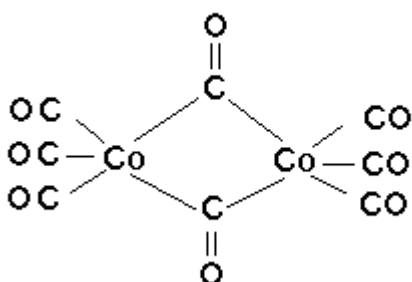
حيث تعمل كل ذرة كلور كجسر رابط بين ذرتي البلاتين المركزيتين. قد يكون الليكاند الجسري ايونا سالبا على هيئة ذرة منفردة، مثل الايونات السالبة لعناصر مجموعة النيتروجين، كالنيتروجين والفسفور، او مجموعة الاوكسجين، كالاوكسجين والكبريت.



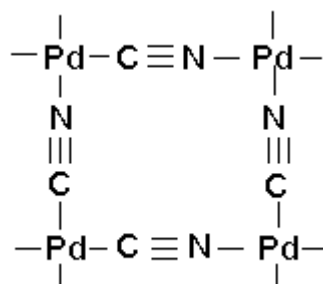
كذلك فإن ليكاندات مثل OH^- و NH_2^- يعمل فيها الاوكسجين والنيتروجين كجسور في المعقدات متعددة المركز، كما في معقدات مثل:



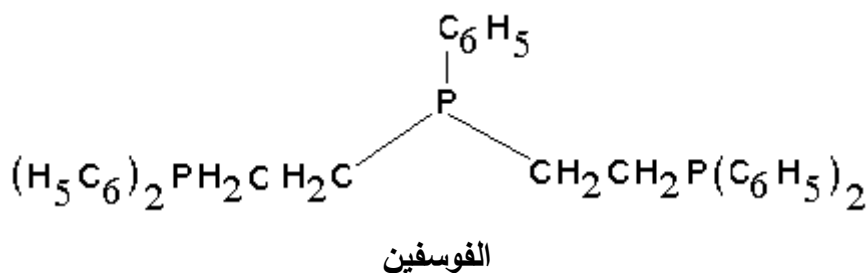
كذلك يمكن ان تعمل الليكاندات المتعادلة كمجاميع جسرية مثل الكبريت في R_2S والكربون في CO .

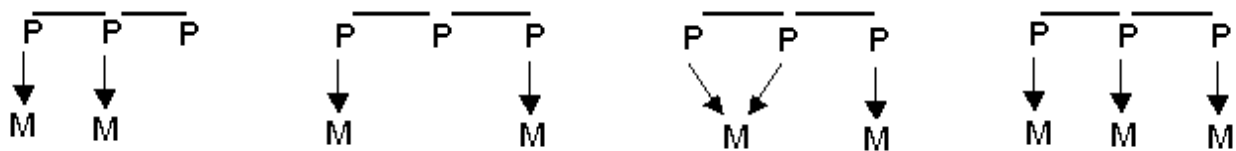


الليكاندات الحاوية على موقعين تناسقيين لها القدرة على تكوين معقدات متعددة المركز ، مثل السيانيدي في $\text{Pd}(\text{CN})_2$ حيث يتكون شكل مستمر يحتوي على الروابط $\text{Pd}-\text{C}$ و $\text{Pd}-\text{N}$.



ويكون الفوسفين Phosphine وهو ليكاند ثلاثي السن كما هو واضح من تركيبه ، معقدات ثنائية وثلاثية المركز.

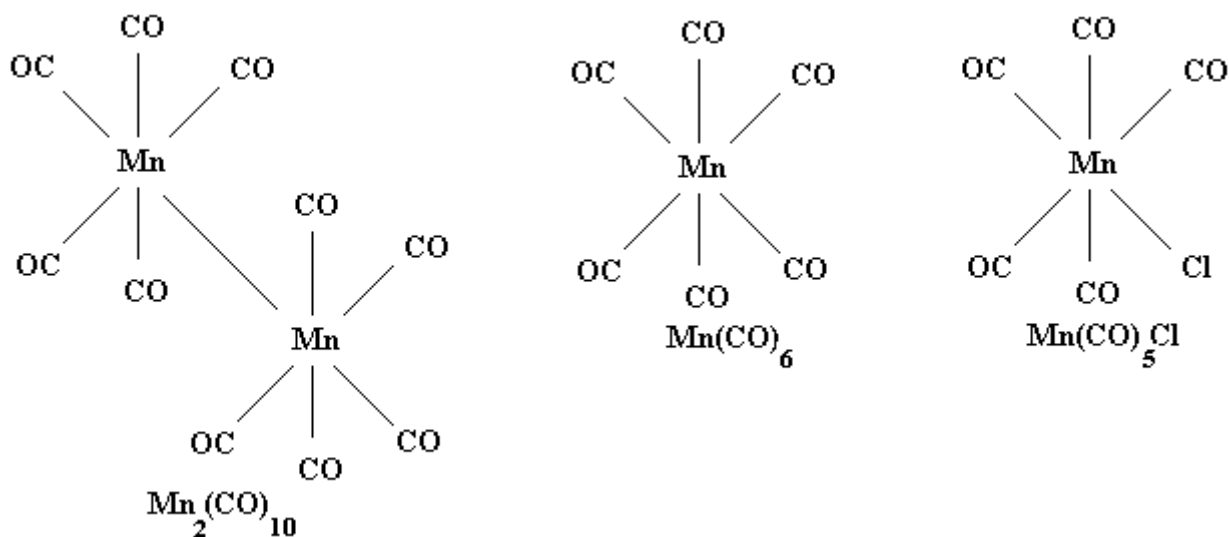




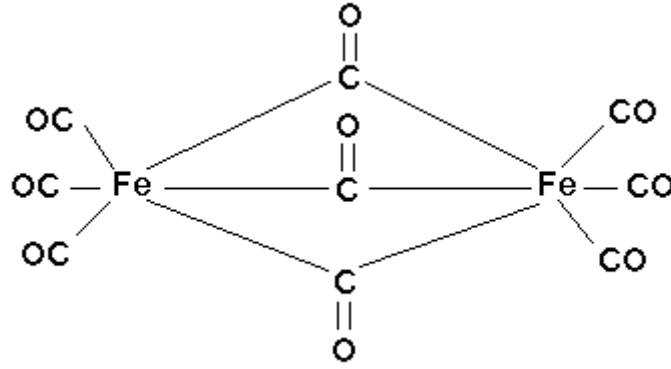
معقدات فوسفين ثنائية وثلاثية المركز

٣- التجمع الفلزي

ان ليكاندات التجمع الفلزي والتي تتمثل فيها المعقدات متعددة المركز المحتوية على رابطة فلز-فلز، تعد صنفا خاصا ومنفصلا من الليكاندات تكون فيها العناصر تكافؤات واطئة مستقرة. هذه المعقدات يمكن ان تعمل بشكل ليكاندات تجاه ذرات فلزية اخرى. فالمعقد $Mn(CO)_5Cl$ يعمل على ازالة مجموعة CO من المعقد $Mn(CO)_6$ فيتكون المعقد متعدد المركز $Mn_2(CO)_{10}$ الذي يحتوي على رابطة فلز-فلز مباشرة بدون مجاميع جسرية، تترتب فيه مجموعات CO بشكل ثماني السطوح حول كل ذرة من ذرات Mn.



ويمكن اعتبار المعقدات المحتوية على روابط فلز-فلز مرتبطة من خلال مجاميع جسرية ضمن معقدات التجمع الفلزي، كما في المعقد الاتي:

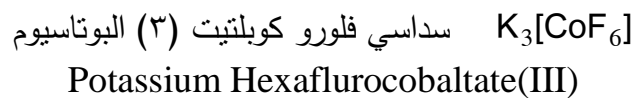
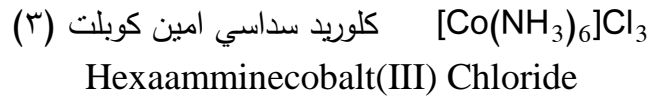


توجد ايضا معقدات ثلاثية المركز ضمن ليكاندات التجمع الفلزي مثل Nb_3Cl_8 و Re_3X_9 .

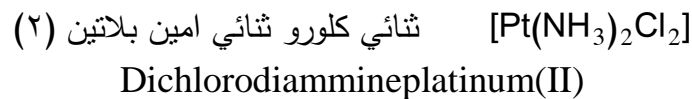
٣.١٣ تسمية المعقدات التناسقية Nomenclature of Coordination Complexes

لتسمية المعقدات التناسقية حسب قواعد الاتحاد العالمي للكيمياء الصرفة والتطبيقية IUPAC الذي وضع عام ١٩٥٧ نتبع الخطوات التالية:

١- اولاً يكتب اسم الايون الموجب ثم يتبع بأسم الايون السالب ، كما هو متبع في تسمية الاملاح الثنائية البسيطة. اما بالنسبة للتسمية باللغة العربية فيكتب اولاً الايون السالب متبوعاً بالايون الموجب، عكس التسمية بالانكليزية.

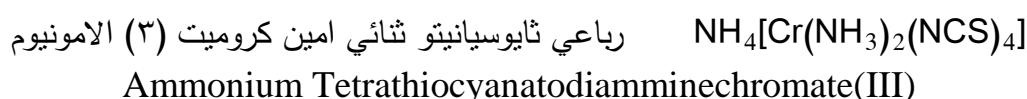
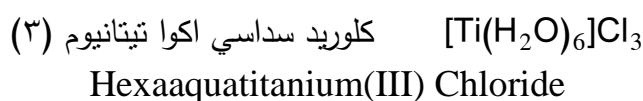
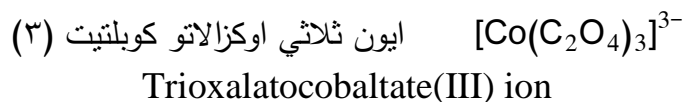


اما المعقدات غير الايونية او الجزيئية فتكتب على شكل كلمة واحدة.



٢- تنتهي اسماء الليكاندات السالبة بالحرف (و) (o)، مثل Cl^- كلورو chloro، CN^- سيانو cyano وهكذا، وكما هو موضح في جدول ١-١. في حين تبقى اسماء الليكاندات المتعادلة كما هي، مثل NH_3 امين

ammine ، CO كاربونيل ، carbonyl ، H₂O اكو aqua الخ. كما ان اغلب الليكاندات الاخرى تعطى الاسماء نفسها ولكن بأزالة الفواصل ، مثل (C₆H₅)₃P ثلاثي فوسفين triphenylphosphine . وتكتب اسماء الليكاندات السالبة ثم المتعادلة ثم الموجبة . وفي حالة وجود عدة ليكاندات من نوع واحد ترتب ابجديا .Alphabetically

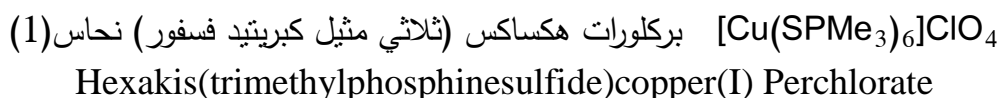
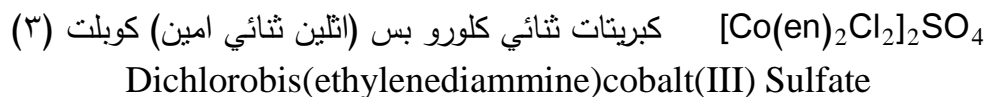
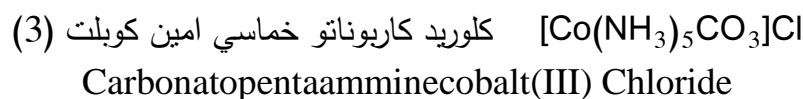


٣- تستخدم الاصطلاحات التالية للإشارة الى وجود اكثر من ليكاند:

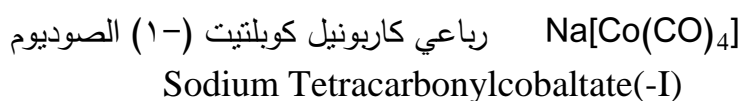
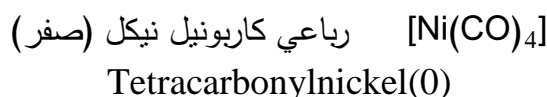
hepta	٧ سباعي	di	٢ ثنائي
octa	٨ ثماني	tri	٣ ثلاثي
nona	٩ تساعي	tetra	٤ رباعي
deca	١٠ عشاري	penta	٥ خماسي
undeca	١١ احدى عشر	hexa	٦ سداسي
dodeca	١٢ اثنا عشر		

في حين تستخدم الاصطلاحات الاتية قبل اسماء الليكاندات المعقدة التي تتكون من جزيئات او ايونات عضوية كبيرة ، او بعض الجزيئات اللاعضوية الكبيرة ، وبخاصة التي تحتوي على الاصطلاحات ثنائي ، ثلاثي الخ، مثل (اثلين ثنائي امين).

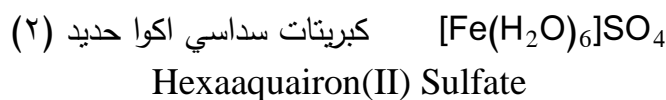
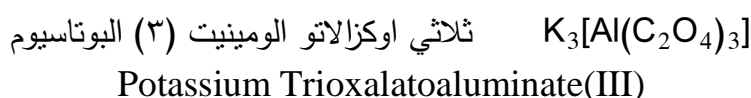
pentakis	٥ بنتاكس	bis	٢ بس
hexakis	٦ هكسكس	tris	٣ ترس
heptakis	٧ هبتاكس	tetraki	٤ تتراكس



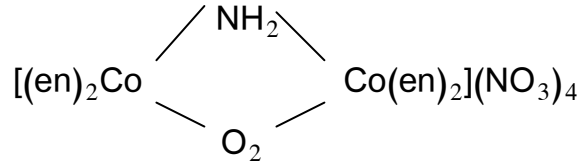
٤- تستخدم الارقام العددية لتمثل حالات الاكسدة للذرات او الايونات المركزية ، فتعطى مباشرة بين قوسين بعد اسم الذرة او الايون المركزي في المعقد . وتمثل حالة الاكسدة السالبة بوضع اشارة سالبة قبل الرقم العددي.



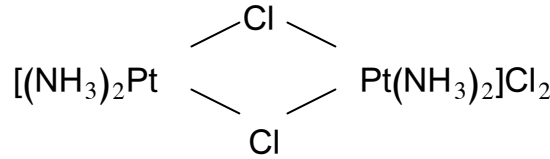
٥- لا يتغير اسم الذرة او الايون المركزي في المعقدات المتعادلة او الايونية الموجبة، في حين ينتهي اسم الذرة او الايون المركزي في المعقد الايوني السالب بالاحرف يت (ate).



٦- يشار الى المجموعة الجسرية بالرمز ميو μ بين خطين، وعند وجود مجموعتين جسريتين من نفس النوع يستعمل التعبير ثنائي di فيقال ثنائي μ -di وهكذا. واذا كانت الجزيئة متناظرة تكتب باسم مدمج.



نترات بس(اثلين ثنائي امين)كوبلت (٣) - μ - اميدو - μ - بيروكسو بس (اثلين ثنائي امين) كوبلت (٤)
Bis(ethylenediammine)cobalt(III)-μ-amido-μ-peroxobis(ethylenediammine)-
Cobalt(IV) Nitrate



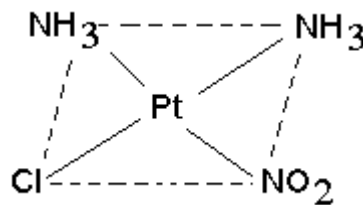
كلوريد ثنائي - μ - كلورو ثنائي (ثنائي امين بلاتين(٢))
Di- μ-chlorodi(diammineplatinum(II)) Chloride

٧- في الليكاندات الحاوية على اكثر من ذرة مانحة يمكنها الارتباط مع ذرة الفلز المركزية، يكتب رمز تلك الذرة بعد اسم الليكاند ويكون الرمز منفصلا بشارحة عن الاسم.

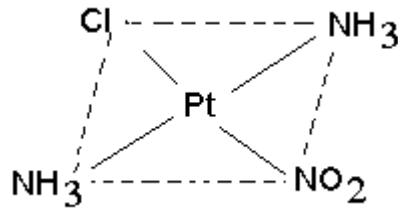
ثنائي ثايوسيانيتو-N- (ثنائي بيريدين) بلاديوم (٢) [(dipy)Pd(NCS)₂]
Dithiocyanato-N-(dipyridyl)palladium(II)

ثنائي ثايوسيانيتو - S - بس (ثلاثي فنيل ارسين) بلاديوم (٢) [(ph₃As)₂Pd(SCN)₂]
Dithiocyanato-S-bis(triphenylarsine)palladium(II)

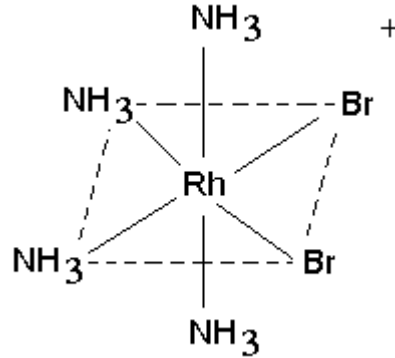
٨- حين الاشارة الى الايسومرات الهندسية Geometrical Isomers يستعمل الاصطلاحان Cis و Trans يليهما خط لتعيين مواقع الليكاندات فيما اذا كانت متجاورة (سز) او متقابلة (ترانز).



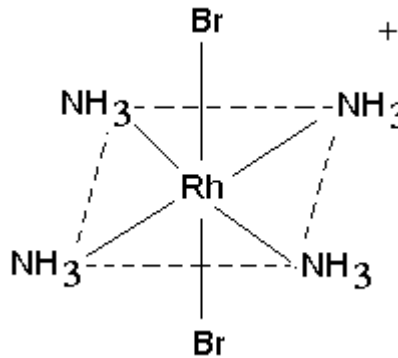
سز - كلورو نيترو ثنائي امين بلاتين (٢)
Cis-chloronitrodiammineplatinum(II)



ترانز - كلورو نيترو ثنائي امين بلاتين (٢)
Trans-chloronitrodiammineplatinum(II)

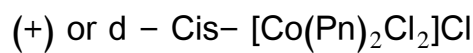


ايون سز - ثنائي برومو رباعي امين روديوم (٣)
Cis-dibromotetraamminerhodium(III) ion

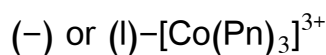


ايون ترانز - ثنائي برومو رباعي امين روديوم (٣)
Trans-dibromotetraamminerhodium(III) ion

اما عند الاشارة الى الايسومرات الضوئية Optical Isomers فيستخدم الاصطلاحان دكسترو (d) dextro و ليفو (l) (l) levo او الاشارتان (+) و (-) يليهما خط قبل اسم الايزومر.

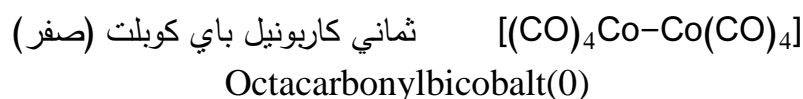


كلوريد (+) او (-) سز - ثنائي كلورو بس (بروبالين ثنائي امين) كوبلت (٣)
(+) or (d)-Cis-dichlorobis(propylenediamine)cobalt(III) Chloride

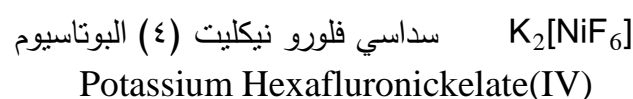
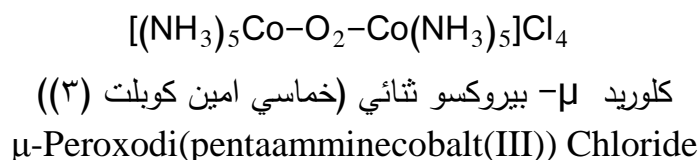
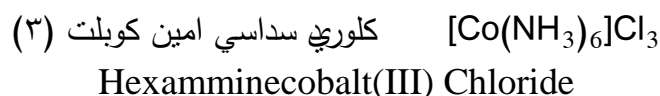
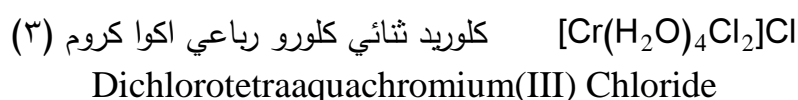
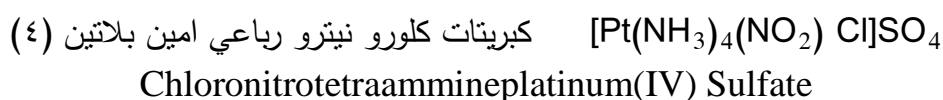


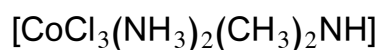
ايون (-) او (ل) - ترس (بروبالين ثنائي امين) كوبلت (٣)
(-) or (l)-Tris(propylenediammine)cobalt(III) ion

٩- في حالة ارتباط ذرتين او ايونين مركزيين، او في حالة ارتباط مجموعتي ليكاندات فيما بينهما يستخدم الرمز باي (bi) قبلهما.



تمرين : سم المعقدات الاتية :



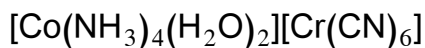


ثلاثي كلورو ثنائي امين (ثنائي مثيل امين) كوبلت (٣)
Trichlorodiammine(dimethylamine)cobalt(III)

كوريد ترس (اثلين ثنائي امين) كوبلت (٣) $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$
Tris(ethylenediammine)cobalt(III) Chloride

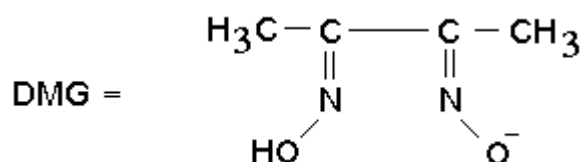
سداسي سيانو حديديت (٢) البوتاسيوم $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Potassium Hexacyanoferrate(II)

كوريد كاربوناتو خماسي امين كوبلت (٣) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]\text{Cl}$
Carbonatopentaamminecobalt(III) Chloride



سداسي سيانو كروميت (٣) ثنائي اكوا رباعي امين كوبلت (٣)
Diaquatetraamminecobalt(III) Hexacyanochromate(III)

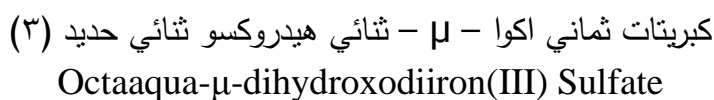
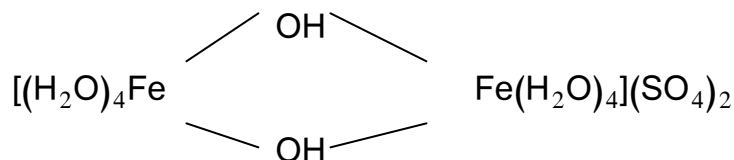
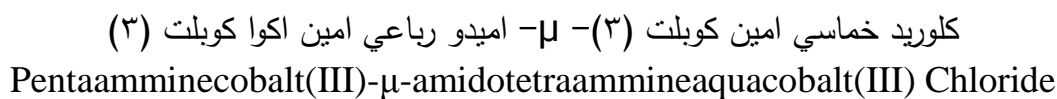
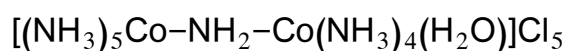
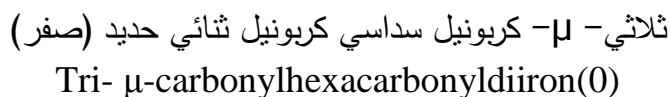
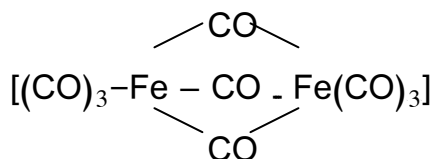
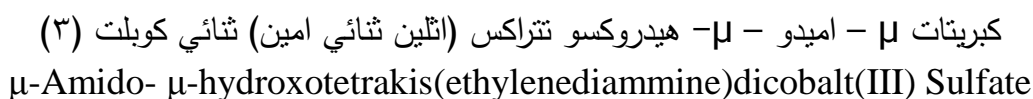
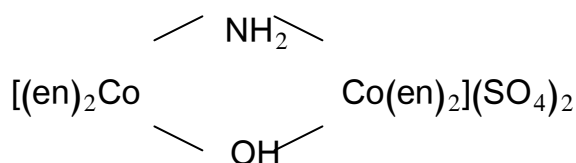
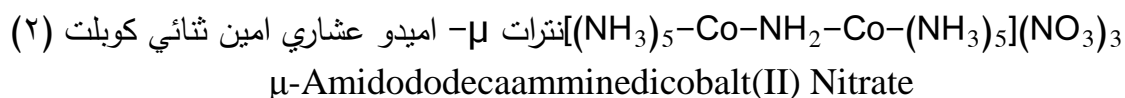
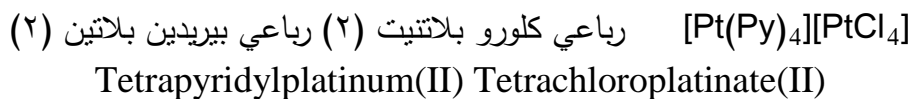
بس (ثنائي مثيل كلايوكزيميتو) نيكل (٢) $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$
Bis(dimethylglyoximato)nickel(II)

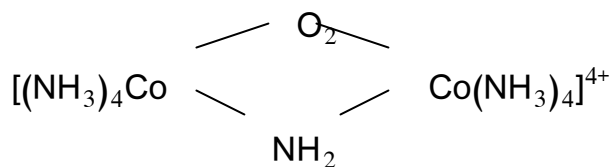


ايون كلورو خماسي امين كوبلت (٣) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$
Chloropentaamminecobalt(III) ion

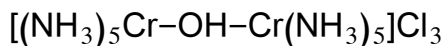
نترات كبريتتو رباعي امين كوبلت (٣) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]\text{NO}_3$
Sulfatotetraamminecobalt(III) Nitrate

ثلاثي نيترو ثلاثي امين كوبلت (٣) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$
Trinitrotriamminecobalt(III)





ايون رباعي امين كوبلت (٣) - μ - بيروكسو - μ - اميدو رباعي امين كوبلت (٤)
Tetraamminecobalt(III)-μ-peroxo-μ-amidotetraamminecobalt(IV) ion



كلوريد μ - هيدروكسو ثنائي (خماسي امين كروم (2))
μ-Hydroxodi(pentaamminechromium(III)) Chloride

٥.١٣ اعداد التناسق والبنى الهندسية Coordination Numbers and Geometries

يستعمل مصطلح عدد التناسق بصورة واسعة في توضيح تراكيب المعقدات والمركبات الفلزية. حيث انه من المهم معرفة عدد الليكاندات حول الذرة المركزية وكذلك ترتيبها الفراغي.

عدد التناسق ٢

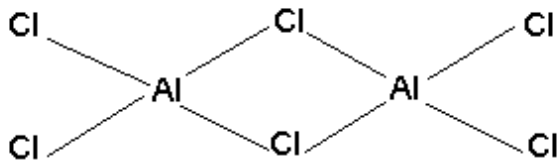
يعد هذا العدد التناسقي نادرا نسبيا، ويلاحظ بصورة كبيرة في معقدات ايونات d^{10} مثل حالة التأكسد +١ لعناصر مثل Cu، Ag، Au، وحالة التأكسد +٢ لـ Hg. مثل: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ، $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ، $[\text{CuCl}_2]^-$ ، $[\text{AgCl}_2]^-$ ، $[\text{AuCl}_2]^-$ ، $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ، $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ، $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$. تكون البنية الهندسية خطية (شكل ١٣-٢).



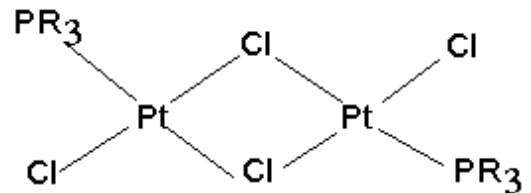
شكل ١٣-٢ الترتيب الخطي Linear

عدد التناسق ٣

يعد هذا العدد التناسقي نادرا ايضا، والمعقدات التي عرفت بأنها ثلاثية التناسق مثل AlCl_3 ، FeCl_3 و PtCl_2PR_3 اتضح بعد فحصها ان لها اعداد تناسق اعلى، حيث انها توجد على شكل مركبات ثنائية النواة تتم فيها المشاركة بليكاندين لكي يعطى كل كاتيون عددا تناسقيا ٤ كما هو واضح:

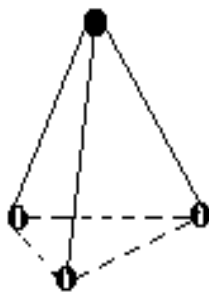


$AlCl_3$

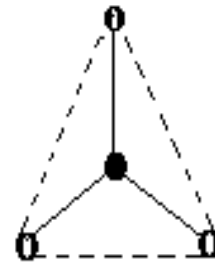


$PtCl_2PR_3$

البنية الهندسية لهذا العدد التناسقي هي المثلث المستوي والهرمي. من الامثلة على ذلك الايون HgI_3^- الذي له شكل المثلث المستوي، والايون $SnCl_3^-$ الذي له شكل هرمي (شكل ١٣-٣).



ب

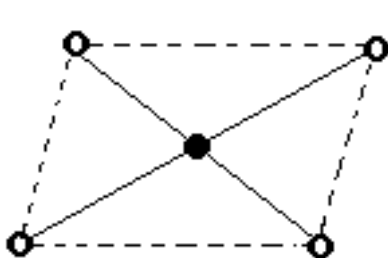


أ

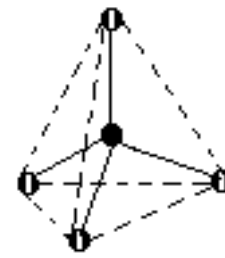
شكل ١٣-٣ ترتيب أ- المثلث مستوي Planar Triangular ب- الهرمي Pyramidal

عدد التناسق ٤

يعد هذا العدد التناسقي من ا ه م الاعداد التناسقية بعد العدد ٦، وله بنيتان هندسيتان هما رباعي السطوح والمربع المستوي الموضحة في الشكل. المعقدات رباعية السطوح هي الاكثر شيوعا (على الرغم من انها قليلة نسبيا في عناصر السلسلتين الثانية والثالثة)، وتلاحظ في كاتايونات الفلزات الانتقالية وغير الانتقالية ايضا. من الامثلة على المعقدات رباعية السطوح $[FeCl_4]^-$ ، $[CoBr_4]^{2-}$ ، $[ReO_4]^-$ ، $[Li(H_2O)_4]^+$ ، $[BeF_4]^{2-}$ ، $[BF_4]^-$ ، $[AlCl_4]$ ، MnO_4^- ، CrO_4^{2-} ، VO_4^{3-} وغيرها. اما معقدات المربع المستوي فتلاحظ في ايونات d^8 ، مثل $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ، $[PtCl_4]^{2-}$ ، $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ ، $[PdCl_4]^{2-}$ ، $[AuF_4]^-$ (شكل ١٣-٤).



ب



أ

شكل ١٣-٤ ترتيب أ- رباعي السطوح Tetrahedral ب- المربع مستوي Square Planar

عدد التناسق ٥

هذا العدد اقل شيوعا من عددي التناسق ٤ و ٦. وهو من الاعداد التناسقية المهمة، وله تركيبان هندسيان

هما ثنائي الهرم المثلي والهرم المربعي. وعلى الرغم من ان الشكلين يبدوان مختلفان كثيرا عن بعضهما الا انهما لا يختلفان من حيث الطاقة، ويمكن تحويل احدهما الى الاخر بأجراء تغييرات صغيرة في زوايا الاصرة. لذلك نلاحظ ان معقدات خماسية التناسق عديدة، تمتلك اشكالا وسطا بين هذين الشكلين. وهذا يعني ان الليكاندات لا تبقى ثابتة في مواقعها، لكنها تستبدل هذه المواقع بسرعة. فمثلا المعقد $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ الذي يكون ملحا بلوريا واحدا، يلاحظ فيه كلا التركيبين ثنائي الهرم المثلي والهرم المربعي. المعقدات $[\text{CdCl}_5]^{3-}$ و $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ لها بنية ثنائي الهرم المثلي، اما المعقد $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ فعادة ما يأخذ بنية الهرم المربعي (شكل ١٣-٥).



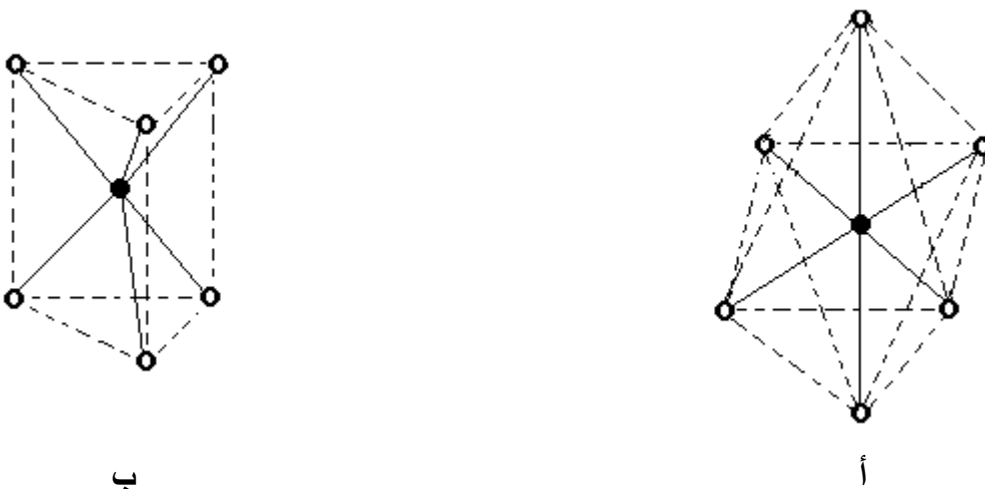
شكل ١٣-٥ ترتيب أ- ثنائي الهرم المثلي Trigonal Bipyramid

ب- الهرم المربعي Square Pyramid

عدد التناسق ٦

يمثل هذا العدد اهم واكثر اعداد التناسق شيوعا، لان معظم الكاتايونات لها المقدرة على تكوين معقدات سداسية التناسق. البنية الهندسية هي ثماني السطوح، وهو شكل كبير التناظر، حيث ان الروابط M-L الستة والليكاندات كلها متكافئة في الشكل المنتظم. قد تحرف بنية ثماني السطوح احيانا اما بواسطة تأثيرات الكترونية في ايون الفلز او بواسطة قوى في الجزيئات المحيطة. فالانحراف الرباعي Tetragonal Distortion يحدث عندما يحصل انضغاط او اطالة احد محاور L-M-L، نسبة الى المحورين الاخرين. اما الانحراف المعيني Rombic Distortion فيحصل عندما لم تعد المحاور متساوية. ويحصل الانحراف الثلاثي Trigonal Distortion عند حدوث انضغاط او اطالة على احد المحاور الواصلة بين مركزي وجهين مثلثيين متقابلين. المعقدات التي لها بنية ثماني السطوح كثيرة منها: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ، $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ، $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ ، $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$.

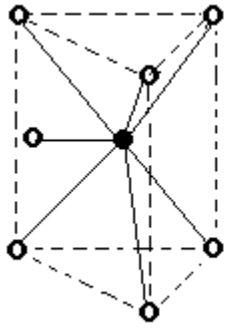
فضلا الى بنية ثماني السطوح هنالك ايضا الموشوري المثلي Trigonal Prismatic الذي له صلة بثمانى السطوح. فأذا ادير احد الوجوه المثلية لثمانى السطوح بزواية 60° نسبة الى الوجه المقابل، يتكون الموشور المثلي. الا ان تركيب ثماني السطوح اكثر استقرارا بسبب كون الليكاندات في ثماني السطوح بعيدة عن بعضها اكثر من الموشور، كذلك فإنه في اغلب الحالات يستطيع ايون الفلز ان يكون روابط اقوى مع ليكاندات تركيب ثماني السطوح. الحالات التي يتكون فيها تركيب الموشور المثلي قليلة، فمثلا تتفاعل ست ذرات كيريت مع بعضها لتعطي هذا التركيب كما في MoS_2 ، كذلك يلاحظ في معقدات مثل ترس (سز-١،٢- ثنائي فنيل ايثين -٢،١- ثنائي ثايوليتو) رينيوم $[Re(S_2C_2Ph_2)_3]$ ، ومعقد $[Mo(S_2C_2Ph_2)_3]$ ، ومعقد $[W(CH_3)_6]$.



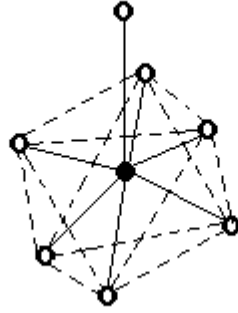
شكل ١٣-٧ ترتيب أ- ثماني السطوح Octahedral ب- الموشوري المثلي Trigonal Prismatic

عدد التناسق ٧

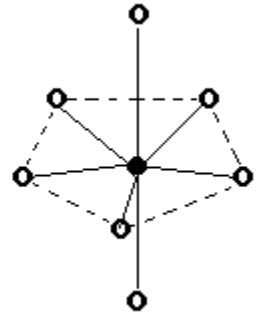
عدد التناسق ٧ ليس نادرا ويمكن ان يلاحظ لبعض الكاتايونات الكبيرة، وهنالك ثلاثة اشكال هي ثنائي الهرم الخمسي Pentagonal Bipyramid، ثماني السطوح مغطى Capped Octahedral وموشور مثلي مغطى Capped Trigonal Prism. الاختلافات بين هذه الاشكال الثلاثة بسيطة، الا ان المركبات المتكونة يكون لها تركيب تحيد قليلا عن الاشكال المثالية. المعقدات $[V(CN)_7]^{4-}$ ، $[ZrF_7]^{3-}$ ، $[NbF_7]^{3-}$ ، $[TaF_7]^{2-}$ ، هي امثلة على ثنائي الهرم الخمسي، المعقد $[Mn(trenpy)]^{2+}$ مثال على ثماني السطوح المغطى، (trenpy) $(C_5H_4NCH=NCH_2CH_2)_3 = [NbF_7]^{2-}$ مثال على الموشور الثلاثي المغطى (شكل ١٣-٨).



ج



ب

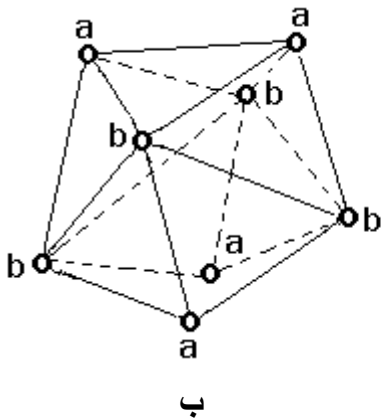


أ

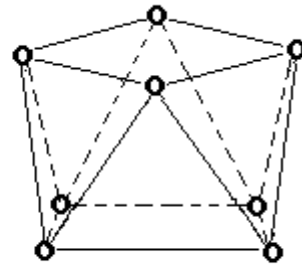
شكل ١٣-٨ ترتيب أ- ثنائي الهرم الخمسي Pentagonal Bipyramid ب- ثماني السطوح مغطي Capped Trigonal Prism ج- موشور ثلاثي مغطي Capped Octahedral

عدد التناسق ٨

هنالك عددا لا بأس به من المعقدات ذات التناسق الثماني، الا ان هذا العدد التناسقي لا يعد شائعا، ويوجد عدد قليل نسبيا من المعقدات ثمانية السطوح لعناصر السلسلة الانتقالية الاولى. عناصر اللانثانات والاكثانات هي التي تأخذ هذا العدد التناسقي عادة، كما يعتبر هذا العدد شائعا لعناصر الزركونيوم والنايوبيوم والت انتلوم والموليبدنيوم والتنجستن. وهنالك ثلاث بنى هندسية مهمة هي المكعب Cube، معاكس الموشور المربع Square Antiprism واثنا عشر السطوح Dodecahedron. شكل المكعب يكون اقل الاشكال الثلاثة تفضيلا ويوجد في معقدات الفلور لعناصر الاكثانات مثل $Na_3[PaF_8]$ و $Na_3[UF_8]$. معاكس الموشور المربع يوجد في معقدات مثل $[Zr(acac)_4]$ ، $Na_3[TaF_8]$ ، $K_2[ReF_8]$. اما اثنا عشر السطوح فيوجد في $Na_4[Zr(C_2O_4)_4].3H_2O$ و $K_4[Mo(CN)_8].2H_2O$. لاحظ انه في تركيب اثنا عشر السطوح هنالك نوعان من المواقع a و b (شكل ١٣-٩).



ب

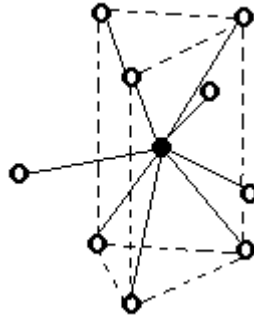


أ

شكل ١٣-٩ ترتيب أ- معكوس موشور مربع Square Antiprism ب- اثنا عشر السطوح Dodecahedron

اعداد التناسق العليا

ان البنى الهندسية المعروفة لاعداد التناسق اعلى من ٨ قليلة. فللتناسق التساعي يوجد شكل الموشور المثلثي ثلاثي الغطاء (شكل ١٣-١٠)، الموجود في معقدات $[ReH_9]^{2-}$ و $[TcH_9]^{2-}$ وكذلك معقدات مثل $[Ln(H_2O)_9]^{3+}$ حيث $Ln =$ عناصر اللانثانات الاولى. اعداد التناسق ١٠ و ١١ و ١٢ توجد في عناصر اللانثانات والاكثانات ، فعدد التناسق ١٠ له اشكال منها ثنائي الهرم المثلثي المزدوج، اما عدد التناسق ١٢ فله شكل عشروني الوجوه Icosahedron الذي يوجد في $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ و $[Th(NO_3)_6]^{2-}$.



شكل ١٣-١٠ ترتيب الموشور المثلثي ثلاثي الغطاء Tricapped Trigonal prism

٦.١٣ الايسومرية في معقدات العنصر الانتقالية

Isomerism in Transition Metal Complexes

ان المركبات التي لها الصيغة الكيميائية نفسها ولكنها تختلف في التوزيع التركيبي تسمى ايسومرات. ومن اهم اسباب كون الكيمياء التناسقية معقدة ، هو وجود طرق كثيرة تنشأ بها الايسومرات . تقسم الايسومرية في المعقدات التناسقية الى:

١- الايسومرية التركيبية Structural Isomerism

وتقسم الى :

أ - ايسومرية التآين Ionisation Isomerism

ب - ايسومرية التناسق Coordination Isomerism

ج - ايسومرية التميؤ Hydrate Isomerism

د - ايسومرية الترابط Linkage Isomerism

هـ- ايسومرية البلمرة Polymerisation Isomerism

٢- الایسومرية الفراغية Stereo Isomerism

وتقسم الى :

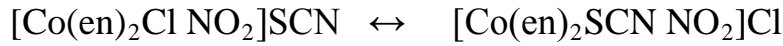
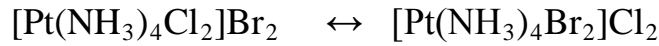
أ - الایسومرية الهندسية Geometrical Isomerism

ب - الایسومرية الضوئية Optical Isomerism

١- الایسومرية التركيبية

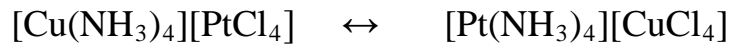
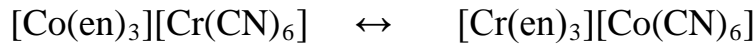
أ- ايسومرية التآين

ايسومرات التآين عبارة عن معقدات لها التركيب نفسه لكنها تختلف في انها تعطي ايونات مختلفة في المحلول. وسبب حدوث ذلك يعود الى قدرة الايونات السالبة على ان تعمل بشكل لي كاندات واشباع المواقع التناسقية، فضلا الى المحافظة على التعادل الكهربائي.



ب- ايسومرية التناسق

توجد هذه الایسومرية في المعقدات التي يكون فيها كل من الايون الموجب والسالب على شكل معقد يحتوي على ذرة فلز ترتبط به انواع مختلفة من الليكاندات.



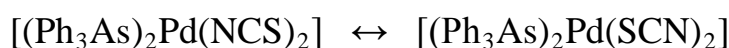
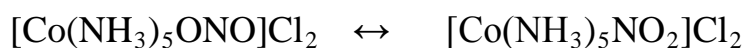
ج- ايسومرية التميؤ

في ايسومرية التميؤ فأن جزيئات الماء يمكن ان تتبادل مواقعها بين المعقد وباقي اجزاء المركب. فمثلا يوجد للمعقد $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ثلاث ايسومرات معروفة هي:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	بنفسجي	كلوريد سداسي اكوا كروم (٣)
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	اخضر مزرق	كلوريد كلورو خماسي اكوا كروم (٣) احادي الماء
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	اخضر	كلوريد ثنائي كلورو رباعي اكوا كروم (٣) ثنائي الماء

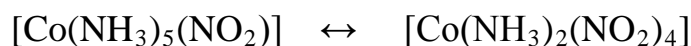
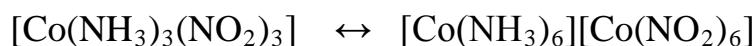
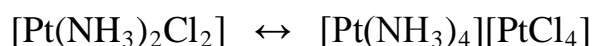
د- ايسومرية الترابط

بعض الليكاندات مثل NO_2^- و SCN^- يمكن ان ترتبط مع الفلز بأكثر من طريقة . فمثلا NO_2^- يمكن ان يرتبط من خلال ذرة الاوكسجين ويسمى nitro ، كذلك يمكن ان يرتبط من خلال ذرة الاوكسجين ويسمى nitrito . ذلك لان كلا ذرتي النيتروجين والاكسجين تحتوي على الكترونات غير مشاركة . كذلك الحال بالنسبة للايون SCN^- الذي يمكن ان يرتبط من خلال ذرة الكبريت او ذرة الكربون .



هـ- ايسومرية البلمرة

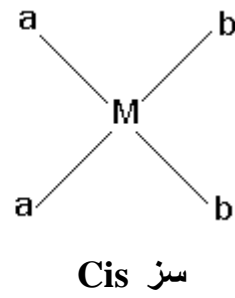
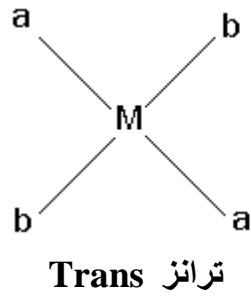
ان ايسومرية البلمرة ليست ايسومرية حقيقية ، فهي توجد في معقدات لها الصيغة الاولى نفسها لكنها تختلف في اوزانها الجزيئية . وتمثل الاختلافات بين الايسومرات اختلافا في ترتيب الليكاندات .



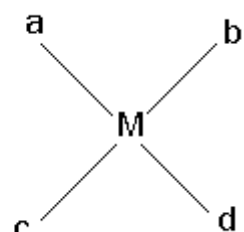
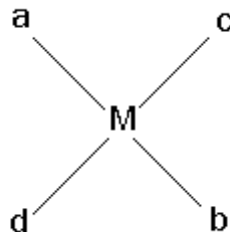
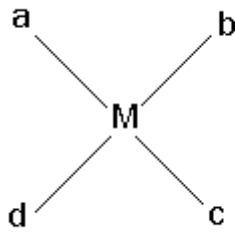
٢- الايسومرية الفراغية

أ- الايسومرية الهندسية

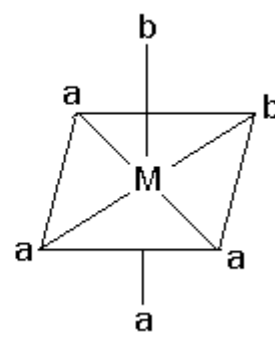
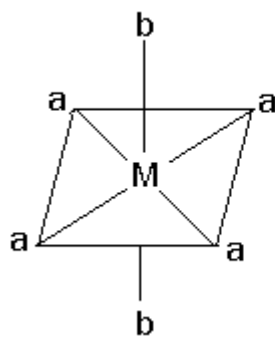
ان الايسومرات الهندسية لها التركيب العام نفسه ولكنها تختلف في طريقة ترتيب الليكاندات . فللتناسق الرباعي السطوح فإن الاصناف Ma_4 ، Ma_2b_2 ، Mabcd تتواجد بهيئة هندسية واحدة فقط ، اما في تناسق المربع المستوي فإن الاصناف Ma_2b_2 يمكن ان تتواجد على هيئة سز Cis و ترانز Trans ، كما في معقدات مثل $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.



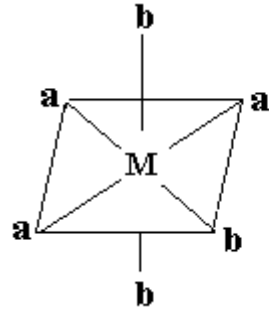
كذلك فإن الصنف $Mabcd$ للمربع المستوي يوجد بثلاث هيئات ، كما في المعقد $[Pt(NH_3)(NH_2OH)(NO_2)(py)]NO_2$.



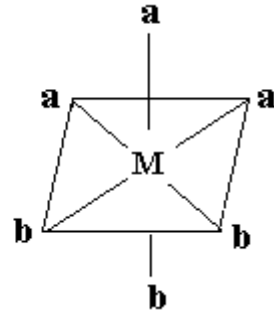
اما للتناسق ثماني السطوح فإنه يوجد هنالك اح تملات متعددة لوجود الايسومرات . فالاصناف Ma_6 او Ma_5b يمكن ان تتواجد على هيئة واحدة فقط، اما معقدات Ma_4b_2 فيمكن ان تتواجد على هيئة سز وترانز، وتحصل مثل هذه الايسومرية في معقدات مثل $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$.



اما في معقدات Ma_3b_3 فإن الليكاندات الثلاثة المتشابهة اما ان تتواجد عند اركان وجه واحد من ثماني السطوح ويسمى المعقد في هذه الحالة وجهي Facial Isomer، او ان الليكاندات الثلاثة المتشابهة تحل مواقع بحيث يكون اثنان منها متعاكسان (بشكل ترانز لبعضهما)، ويسمى المعقد زوالي Meridional Isomer. من الامثلة على هذا النوع من الايسومرية، المعقدات $[Pt(NH_3)_3Cl_3]^+$ و $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$.



زوالي Meridional



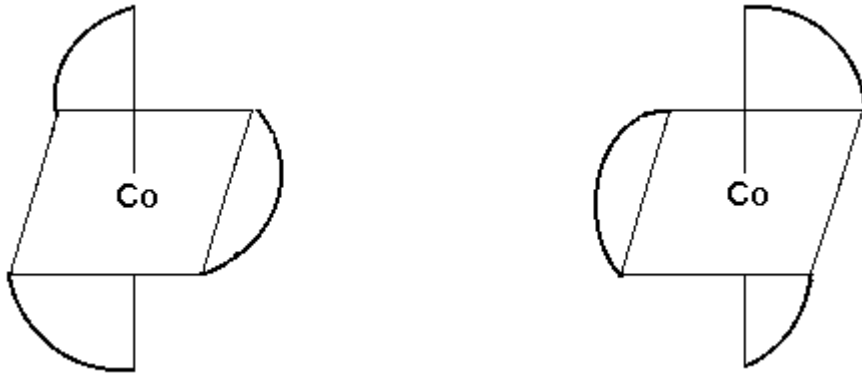
وجهي Facial

ب- الايسومرية الضوئية

ان الضوء الاعتيادي يتذبذب في كل الاتجاهات عموديا على اتجاه سيره ، ولكن عند امرار هذا الضوء خلال موشر فإن الضوء الخارج يتذبذب باتجاه واحد . هذا الضوء المتذبذب باتجاه واحد يسمى الضوء المستقطب، الذي عند مروره في محلول او مادة نشطة ضوئيا فإن مستوى الاستقطاب (المستوى الذي يتذبذب فيه الضوء) يتغير بمقدار يعتمد على الطول الموجي للضوء، تركيز المادة الفعالة ضوئيا لكل وحدة طول للممر الضوئي، درجة الحرارة، المحلول، واخيرا طبيعة المادة الفعالة ضوئيا . فإذا كانت تلك العوامل ثابتة فإن التدوير او التدويرات المتأثرة بالندين الضوئيين تكون متساوية.

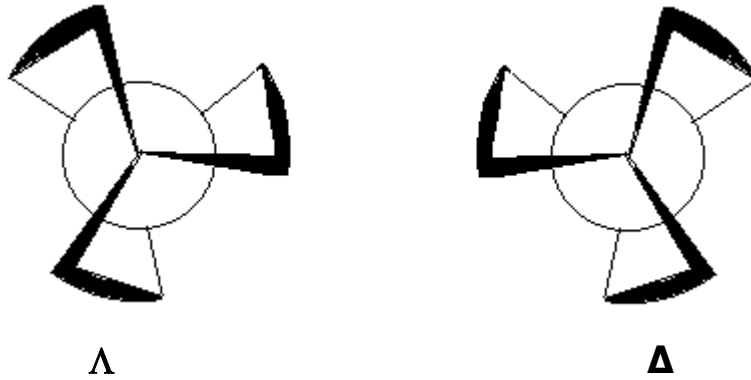
الايسومرات الضوئية جزيئات تشكل صوراً مرآتية لبعضها البعض بحيث لا يمكن ان تتطابق فوقيا. ولانها لا تتطابق فوقيا فهي ليست متطابقة او متماثلة على الرغم من تماثلها في كل شيء حتى المسافات الداخلية والزوايا. كذلك فإن الايسومرات الضوئية تتفاعل بصورة متماثلة مالم تكن المواد المفاعلة هي ايضا احد ايسومري زوج ضوئي . والجزيئات التي توصف بكونها ايسومرات ضوئية تدعى اندادا بصرية Enantiomers، وكل منهما يدير مستوى استقطاب الضوء المستقطب ولكن في اتجاهين متعاكسين . الند البصري الذي يدير مستوى استقطاب الضوء الى اليمين يشار اليه بعلامة (+)، او الحرف دلتا Δ او كلمة dextro، والند الذي يدير المستوى الى اليسار يشار اليه بعلامة (-)، او الحرف لدا Λ او كلمة laevo.

من الامثلة البسيطة على الايسومرية الضوئية في معقدات العناصر الانتقالية الايون $[Co(en)_3]^{3+}$ الذي له الندان البصريان الموضحان في الشكل ١٣-١١.



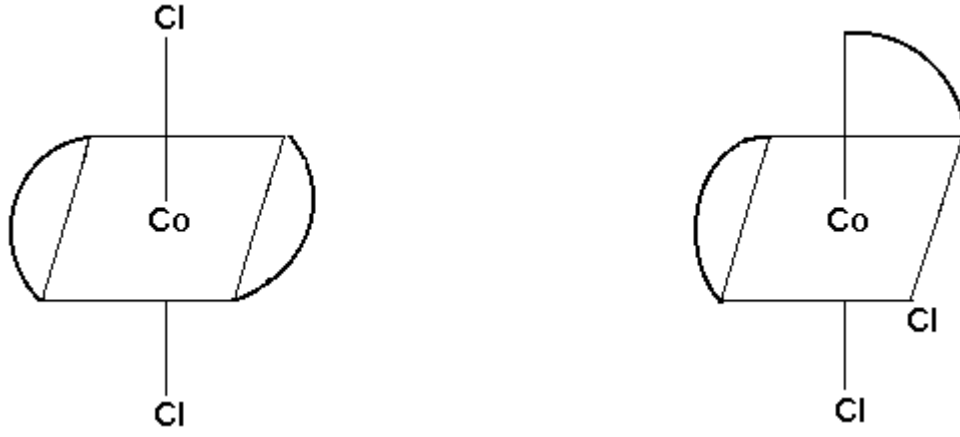
شكل ١١-١٣ الندان البصريان للايون $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

هنالك طريقة واحدة لرؤية هذا المعقد ثلاثي الكليتيية وهي النظر عموديا على زوج واحد من الوجوه المثلثية المتقابلة لثنائي السطوح، حيث يبدو الجزيء حلزونيا ويكون لي الحلزون متعاكسا في الحالتين وكما هو واضح من الشكل ١٢-١٣.

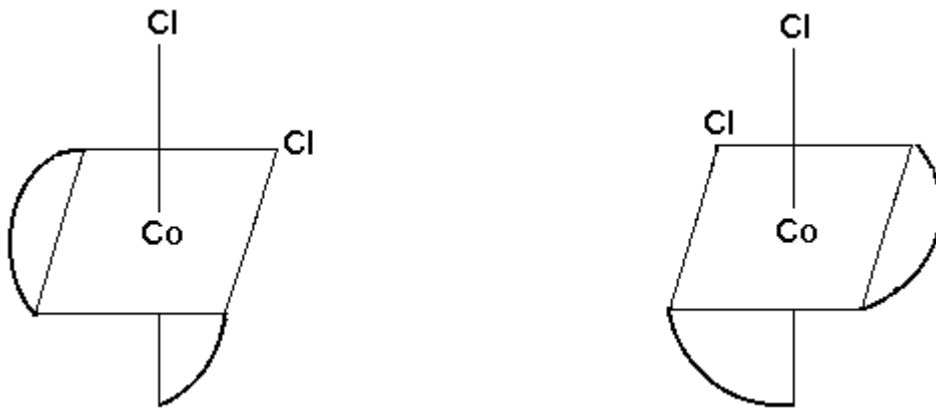


شكل ١٢-١٣ شكلا المعقد $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ و Δ و Λ يبينان تحديد التركيبين المطلقين استنادا الى لي الحلزون

المعقد $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ يمكن ان يوجد بشكل Cis و Trans كما في الشكل ١٣-١٣. نلاحظ ان الشكل Trans له مركز تناظر وعدة مستويات تناظر لذلك فهو ليس نشط ضوئيا. اما الشكل Cis فيكون نشطا ضوئيا ويتواجد في صورة (+) d و (-) l، كما هو واضح في الشكل ١٣-١٤.

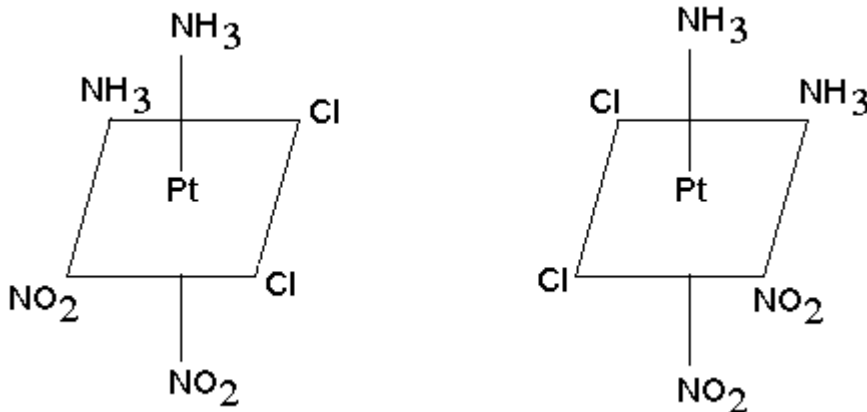


شكل ١٣-١٣ ايسومرات Cis و Trans للايون $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$



شكل ١٣-١٤ الندان البصريان d و l لايون $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ Cis

يوجد كثير من المعقدات الحاوية على ليكاندات ثنائية السن في معقدات ثماني السطوح التي تبدي فعالية ضوئية مثل $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ ، $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$ و $[\text{Pt}(\text{S}_5)_3]^{2-}$. ويمكن ان توجد الايسومرية الضوئية ايضا في احد اشكال الايسومرات الهندسية، كما في المعقد $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]$ (شكل ١٣-١٥).



شكل ١٣-١٥ الايسومرية الضوئية في احد الايسومرات الهندسية للمعقد $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]$

Bonding in Transition Metal Complexes

هنالك ثلاثة نظريات ناقشت الترابط في المعقدات التناسقية من حيث وصف هذا الترابط وتفسيره ، بالإضافة الى التطرق الى الخواص المختلفة للمعقدات، وهذه النظريات هي:

- ١- نظرية رابطة التكافؤ Valence Bond Theory VBT
- ٢- نظرية المجال البلوري Crystal Field Theory CFT
- ٣- نظرية المدار الجزيئي Molecular Orbital Theory MOT

١.٧.١٣ نظرية رابطة التكافؤ Valence Bond Theory (VBT)

أستخدمت نظرية رابطة التكافؤ للمركبات التناسقية من قبل بولنك Pauling عام ١٩٣٠. وتستند النظرية على فكرة ان المدارات في المعقد تترتب بدلالة الذرة المركزية ، حيث تتم بينها عملية تهجين Hybridization وتتكون مدارات جديدة. ان الذرة المركزية وحسب نظرية رابطة التكافؤ، يجب ان توفر عددا من المدارات لتكوين الروابط التساهمية (من النوع سكما) بالتفاعل مع مدارات الليكاندات، وعدد هذه المدارات يكون بقدر العدد التناسقي. ان روابط سكما المتكونة تأتي الكترونيات من مدارات سكما المملوءة في الليكاندات. فالليكاند يجب ان يكون حاويا على الاقل مزدوجا الكترونيا واحدا غير مشاركا. ان مدارات الفلز هي مدارات مهجنة ناتجة من التداخل بين مدارات s، p و d وكما هو واضح من الجدول ١٣-٢. الرابطة الناتجة تبدو وكأنها رابطة تساهمية تحتوي على قدر معين من الاستقطاب.

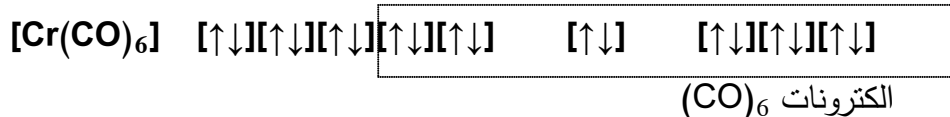
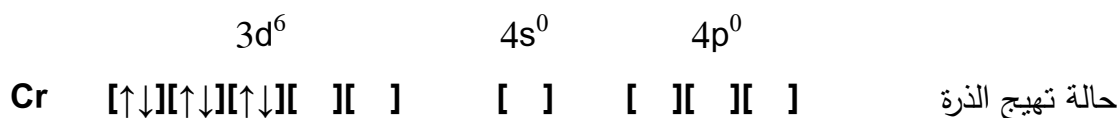
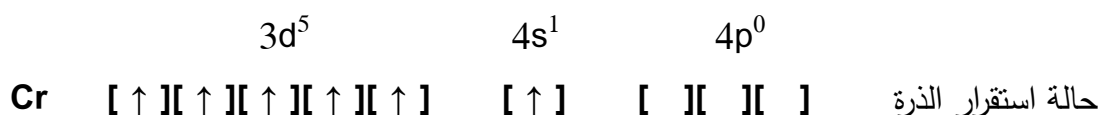
فضلا الى روابط سكما فهناك امكانية لتكوين روابط باي عند توفر مدارات d مناسبة في ذرة الفلز جاهزة للتداخل مع مدارات باي في الليكاند. واذا كان المنح الالكتروني في معقد باي من الفلز فأن ذلك يعمل على انتشار الشحنة على كل المعقد مما يؤدي الى تقوية رابطة سكما. اما اذا كان المنح الالكتروني من الليكاند الى الفلز فأن ذلك يعمل على اضعاف رابطة سكما، لكنه يعمل على زيادة الترابط الكلي.

جدول ١٣-٢ مدارات سكما المهجنة وأشكالها الهندسية

العدد التناسقي	المدارات المهجنة	الشكل الهندسي	مثال
٢	p_z, s	خطي	$[Ag(NH_3)_2]^+$
٣	p_y, p_x, s	مثلث مستوي	$[HgI_3]^-$
٤	sp^3	رباعي السطوح	$Ni(CO)_4$
٤	$d_{yz}, d_{xz}, d_{xy}, s$	رباعي السطوح	MnO_4^-
٤	$p_y, p_x, s, d_{x^2-y^2}$	مربع مستوي	$[Ni(CN)_4]^{2-}$
٥	p^3, s, d_z^2	ثنائي الهرم المثلثي	$[CuCl_5]^{3-}$
٥	$p^3, s, d_{x^2-y^2}$	هرم مربعي	$[Ni(CN)_5]^{3-}$
٦	$p^3, s, d_{x^2-y^2}, d_z^2$	ثمانى السطوح	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$
٦	p^3, s, d_{yz}, d_{xy} او s, d^5	موشوري مثلثي	$[Mo(S_2C_2Ph_2)_3]$

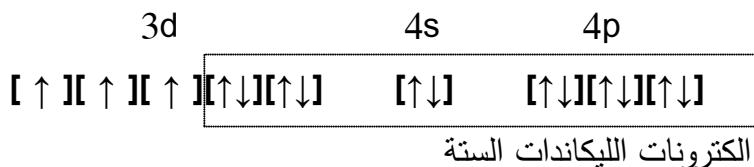
ولغرض توضيح الترابط لتكوين المعقدات طبقا لهذه النظرية نستعرض الامثلة التالية:

المعقد $[Cr(CO)_6]$



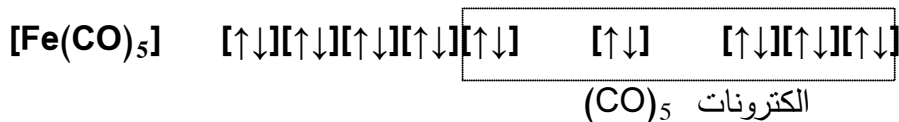
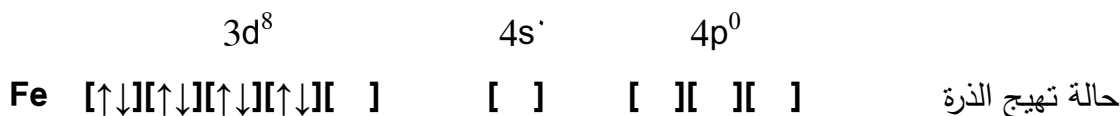
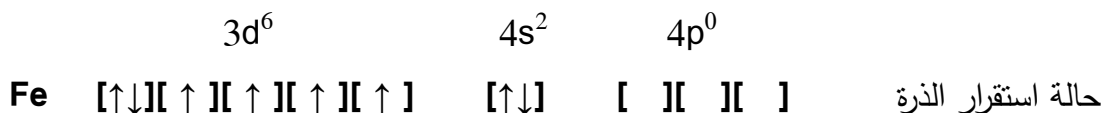
تهجين d^2sp^3 ، الشكل ثمانى السطوح Octahedral

اما معقدات ايون الكروم Cr^{3+} ثمانية السطوح، حيث يكون الترتيب الالكتروني d^3 ، فإن الالكترونات الثلاثة تشغل ثلاثة مدارات فرعية من d وهي $3d_{xy}$ ، $3d_{yz}$ و $3d_{xz}$ التي تكون مداراتها واقعة بين الليكاندات. اما الازواج الستة من الالكترونات الليكاندات فتشغل المدارات $3d_{z^2}$ ، $3d_{x^2-y^2}$ ، $4s$ ، $4p_x$ ، $4p_y$ ، $4p_z$ كمايلي:



وهذا الشكل يمثل كل معقدات الكروم Cr^{3+} ثمانية السطوح، حيث تبقى الالكترونات الثلاثة منفردة.

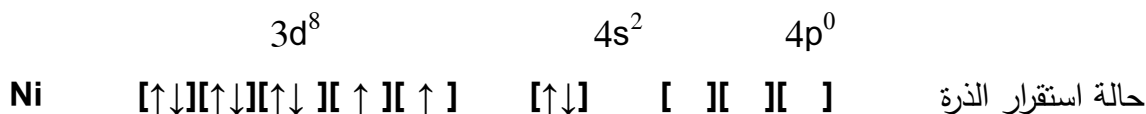
المعقد $[Fe(CO)_5]$

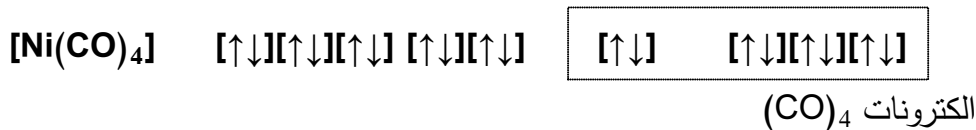
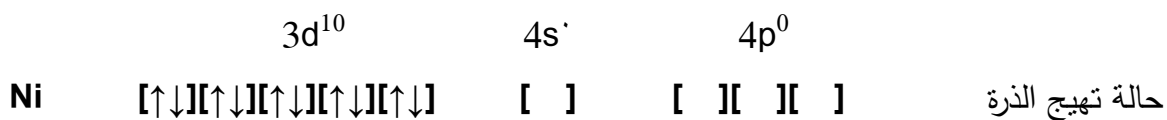


تهجين dsp^3 ، الشكل ثنائي الهرم المثلي Trigonal Bipyramidal

اما بالنسبة لمعالجة نظرية رابطة التكافؤ لمعقدات النيكل فهي كالآتي:

المعقد $[Ni(CO)_4]$

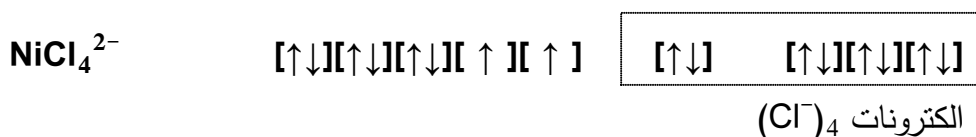
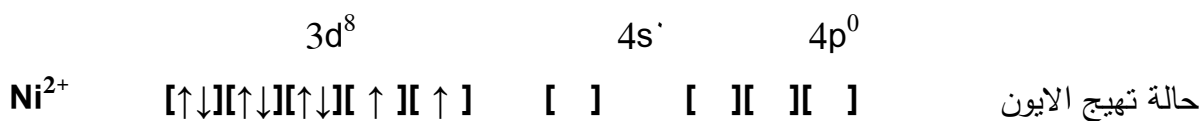
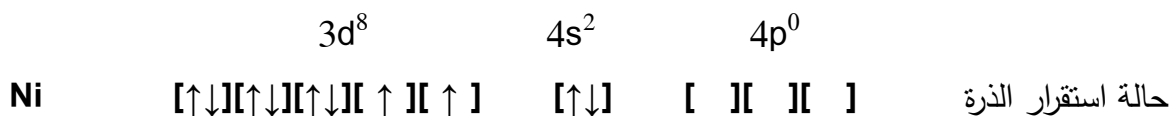




تهجين sp^3 ، شكل رباعي السطوح Tetrahedral

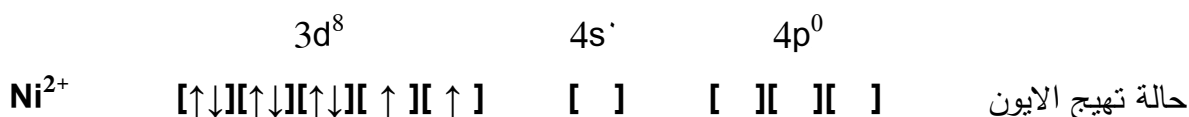
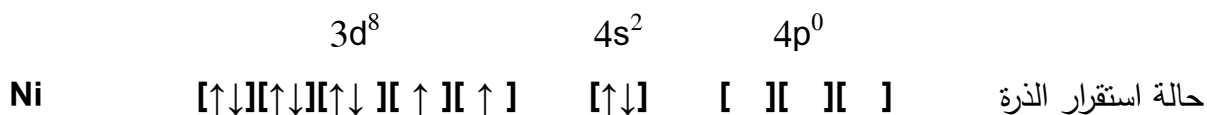
اما ايون Ni^{2+} الذي هو d^8 فتكون معقداته الرباعية السطوح والثمانية السطوح بارامغناطيسية . Paramagnetic

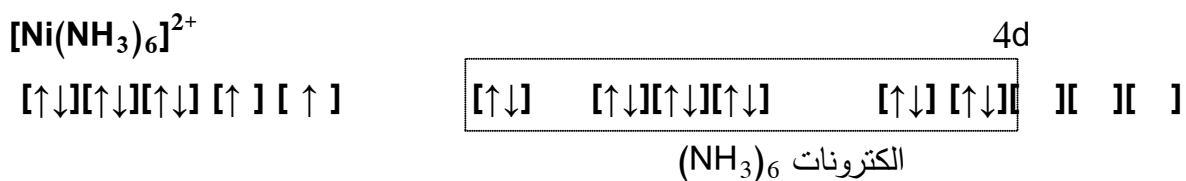
المعقد $NiCl_4^{2-}$



تهجين sp^3 ، الشكل رباعي السطوح Tetrahedral

المعقد $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$

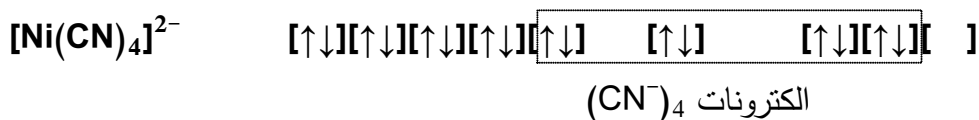
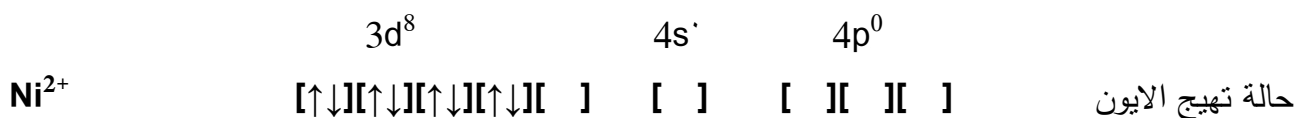




تهجين sp^3d^2 ، الشكل ثماني السطوح Octahedral

اما الحالات التي توجد فيها معقدات Ni^{2+} بشكل مربع مستوي ، فهي في معقدات مثل $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ وتكون دايامغناطيسية Diamagnetic.

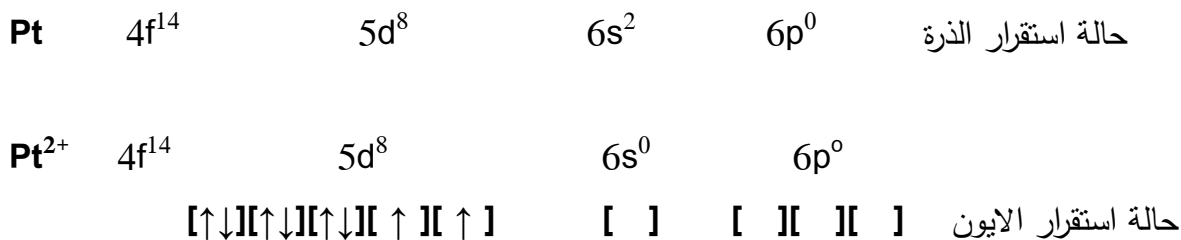
المعقد $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

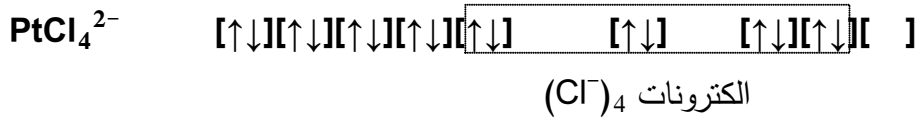
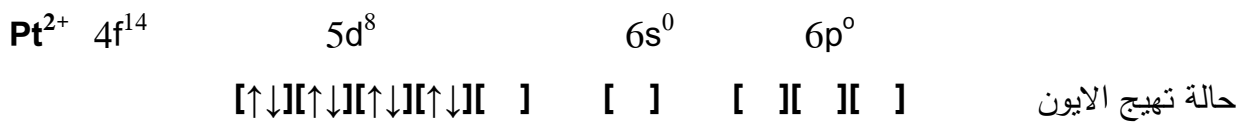


تهجين dsp^2 ، الشكل مربع مستوي Square Planar

من الممكن معرفة الشكل الهندسي لمعقدات مثل d^8 من خلال معرفة الحساسية المغناطيسية Magnetic Susceptibility، فالمعقدات البلوالمغناطيسية تكون رباعية السطوح ، والدايامغناطيسية تكون ذات شكل مربع مستوي . كذلك فإن ايونات d^8 الاخرى مثل Pd^{2+} و Pt^{2+} رباعية التناسق تأخذ شكل الم ربع المستوي وتكون دايامغناطيسية.

المعقد PtCl_4^{2-}

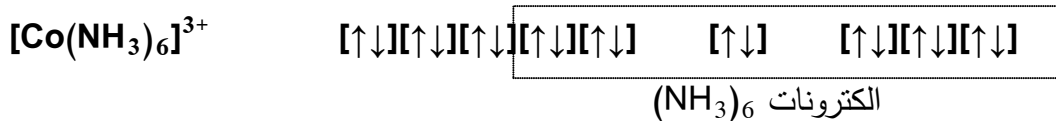
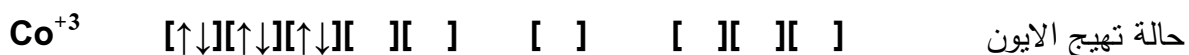
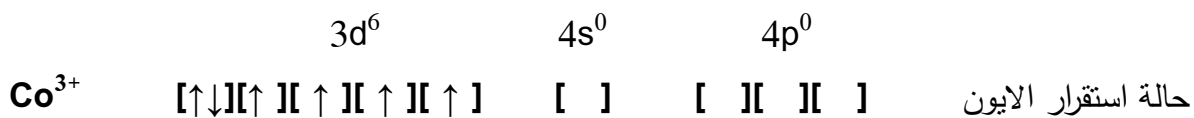
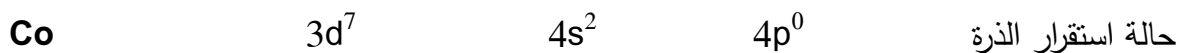




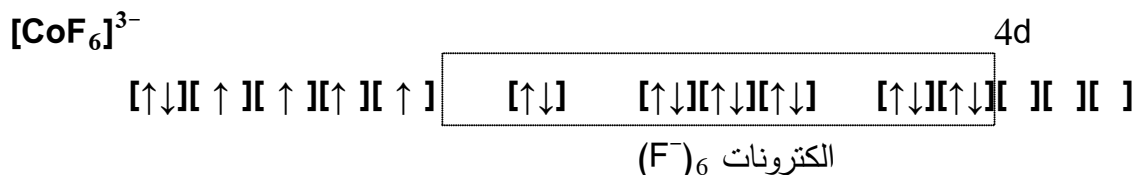
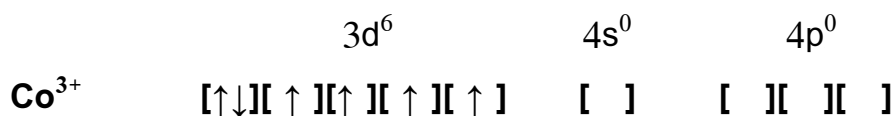
تهجين dsp^2 ، الشكل مربع مستوي Square Planar

معقدات الكوبلت Co^{3+} d^6 تسلك السلوك نفسه الذي تسلكه ايونات النيكل Ni^{2+} من حيث وجود حالتين من المعقدات، البارامغناطيسية والدايامغناطيسية. فعند ارتباط Co^{3+} مع ليكاندات امين مثلا، تزدوج الالكترونات الكوبلت الستة في ثلاثة مدارات فرعية $3d$ ، وتأتي ستة ازواج من الالكترونات NH_3 ، يدخل زوجان في $3d$ وزوج في $4s$ وثلاثة ازواج في $4p$. اما عند ارتباط Co^{3+} مع ستة ليكاندات فلور، فإن الالكترونات الكوبلت تشغل مدار $3d$ منفردة، ويصبح هنالك اربعة الالكترونات منفردة وزوج واحد. تأتي ازواج الالكترونات الفلور الستة، حيث يدخل زوج في $4s$ وثلاثة ازواج في $4p$ وزوجان في $4d$ الخارجي. ان وجود مثل هذه المعقدات التي تبقى فيها الالكترونات دون ازدواج وتبدو وكأنها تشذ عن القاعدة، اكد حاجة نظرية رابطة التكافؤ الى بعض التعديل.

المعقد $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

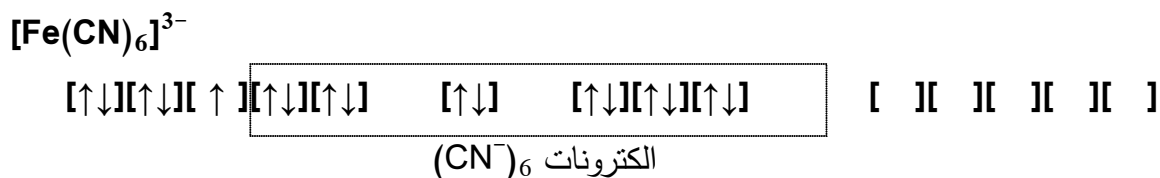
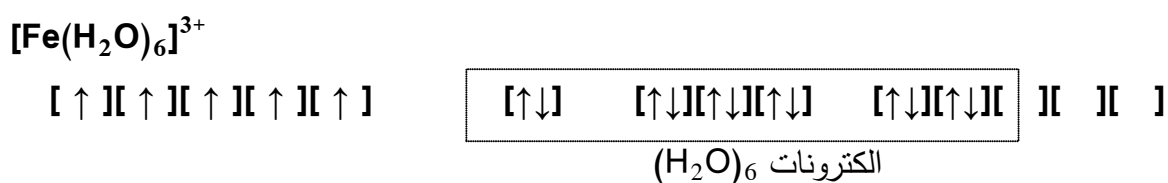
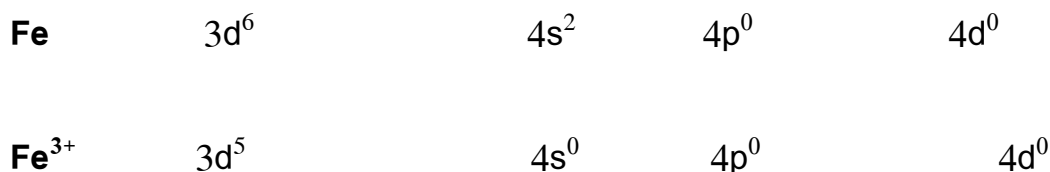


تهجين d^2sp^3 ، شكل ثماني السطوح Octahedral



تهجين sp^3d^2 ، شكل ثماني السطوح Octahedral

يطلق على معقدات مثل $[\text{CoF}_6]^{3-}$ البارامغناطيسية التي استعمل فيها مدار $4d$ الخارجي، بمعقدات المدار الخارجي Outer Orbital Complexes، اما المعقدات الدايمغناطيسية التي لم يستخدم فيها مدار d الخارجي في الترابط فيطلق عليها معقدات المدار الداخلي Inner Orbital Complexes. ويمكن توضيح ذلك بأستخدام معقدين لايون Fe^{3+} احدهما يحتوي على ليكاندات ماء والاخر سيانيد.



المعقد الاول يحتوي على الكترونات منفردة اكثر لذلك يسمى عالي البرم وه و ايوني لعدم امتزاج الكترونات ليكاندات الماء والكترونات الحديد في مدار 3d. اما المعقد الثاني فيحتوي على الكترون منفرد واحد وتمتزج فيه الكترونات ليكاندات السيانيد والكترونات الحديد في مدار 3d.

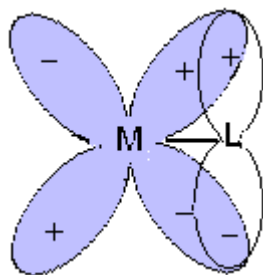
High Spin \equiv Ionic \equiv Outer Orbital $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Low Spin \equiv Covalent \equiv Inner Orbital $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

ترابط باي π Bonding

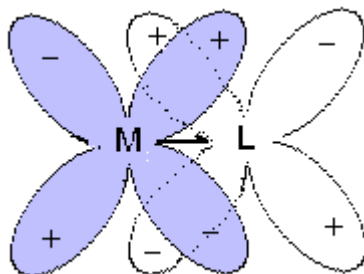
ان ترابط π يعد مهما في المعقدات الفلزية حيث تتكون بواسطته معقدات مستقرة تحتوي على روابط فلز - ليكاند من نوع π . يصنف هذا الترابط الى اصناف عدة ، اعتمادا على الجهة التي تمنح الزوج الالكتروني لترابط باي، فيها اذا كان من الفلز او الليكاند ، كذلك على نوع المدارات المانحة للمزدوج الالكتروني والمدارات المستقبلية له، وهذه الاصناف هي:

1- $M(d\pi) \rightarrow L(p\pi)$ منح الالكترونات من مدارات d في ذرة الفلز الى مدارات p الفارغة في الليكاند.



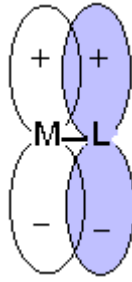
M = العناصر الانتقالية الاخيرة في حالات اكسدة واطئة
RNC, CN^- , NO_2^- , CO = L

2- $M(d\pi) \rightarrow L(d\pi)$ منح الالكترونات من مدارات d في ذرة الفلز الى مدارات d الفارغة في ذرة الليكاند.



M = العناصر الانتقالية الاخيرة في حالات اكسدة واطئة
 SR_2 , PR_3 , PF_3 = L

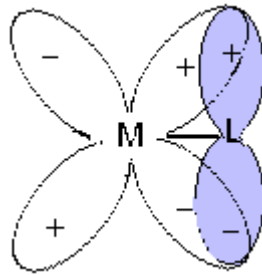
٣- $L(p\pi) \rightarrow M(p\pi)$ منح الالكترونات من مدارات p في ذرة الليكاند الى مدارات p الفارغة في ذرة الفلز، وهو نادر.



Be ، B = M

NH_2^- ، F^- ، O^{2-} = L

٤- $L(p\pi) \rightarrow M(d\pi)$ منح الالكترونات من مدارات p في ذرة الليكاند الى مدارات d الفارغة في ذرة الفلز.



M = العناصر الانتقالية الاولى في حالات اكسدة عالية

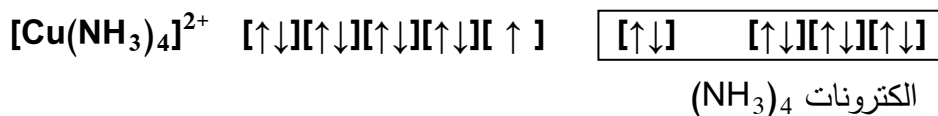
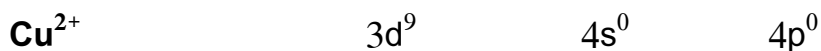
NH_2^- ، NH^{2-} ، N^{3-} ، F^- ، O^{2-} = L

نقاط القوة والضعف في نظرية رابطة التكافؤ

Points of Strength and Weakness in Valence Bond Theory

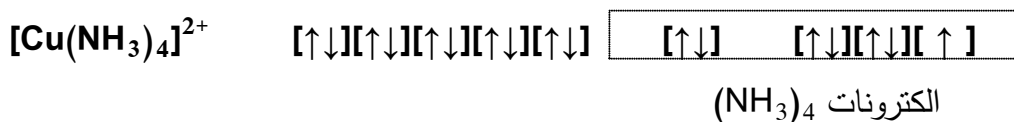
لقد ساعدت نظرية رابطة التكافؤ لبولنك كثيرا في تفسير الكيمياء التناسقية بصورة شاملة تقريبا. فقد اثبتت النظرية قوتها وقدرتها في تفسير الخواص البنائية والمغناطيسية للمعقدات المختلفة. لكن مع ذلك فقد كان هنالك ضعف في النظرية يكمن في عدم مقدرتها تحديد نوعية المعقد رباعي التناسق في كونه رباعي السطوح ام مربعا مستويا. كذلك فشلت النظرية في تحديد نوعية المعقد ثماني السطوح فيما اذا كان عالي ام واطى البرم. وكمثال عن ضعف النظرية نتناول المعقد $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ، حيث يكون لايون النحاس ترتيب d^9 . حسب النظرية يكون الترابط في المعقد كالتالي:

Cu $3d^{10}$ $4s^1$ $4p^0$



تهجين sp^3 ، شكل رباعي السطوح Tetrahedral

الا ان دراسات حيود الاشعة السينية X-ray diffraction اظهرت ان المعقد مربع مستوي ، لذلك يجب اقتراح بنية الكترونية جديدة وكالاتي:



تهجين dsp^2 ، شكل مربع مستوي Square Planar

حيث ينتقل الالكترون من مدار 3d الى 4p. وهذا يمكن ان يدفع للاعتقاد ان تأصر dsp^2 افضل من sp^3 ، لان الاول يمكن ان يوفر الطاقة اللازمة لانتقال الالكترون المنفرد. ولكن اذا كان هذا هو السبب فلماذا لم تتوفر مثل هذه الطاقة لازدواج الالكترونات في معقدات Ni^{+2} المشابهة، التي وجد قسم منها بارامغناطيسية ؟ كذلك فأن هنالك بعض التناقضات الاخرى تخص هذه النقطة. فشلت النظرية ايضا في توضيح بعض الاشكال الهندسية وبخاصة ثماني السطوح المنحرف Distorted Octahedral. ومن نقاط ضعف النظرية ايضا اهمالها حالات التهيج التي تحدث فيها الانتقالات الالكترونية، والتي يعزى اليها سبب كون معظم المعقدات ملونة . كل هذه الاسباب دعت الى نشوء نظريات اخرى.

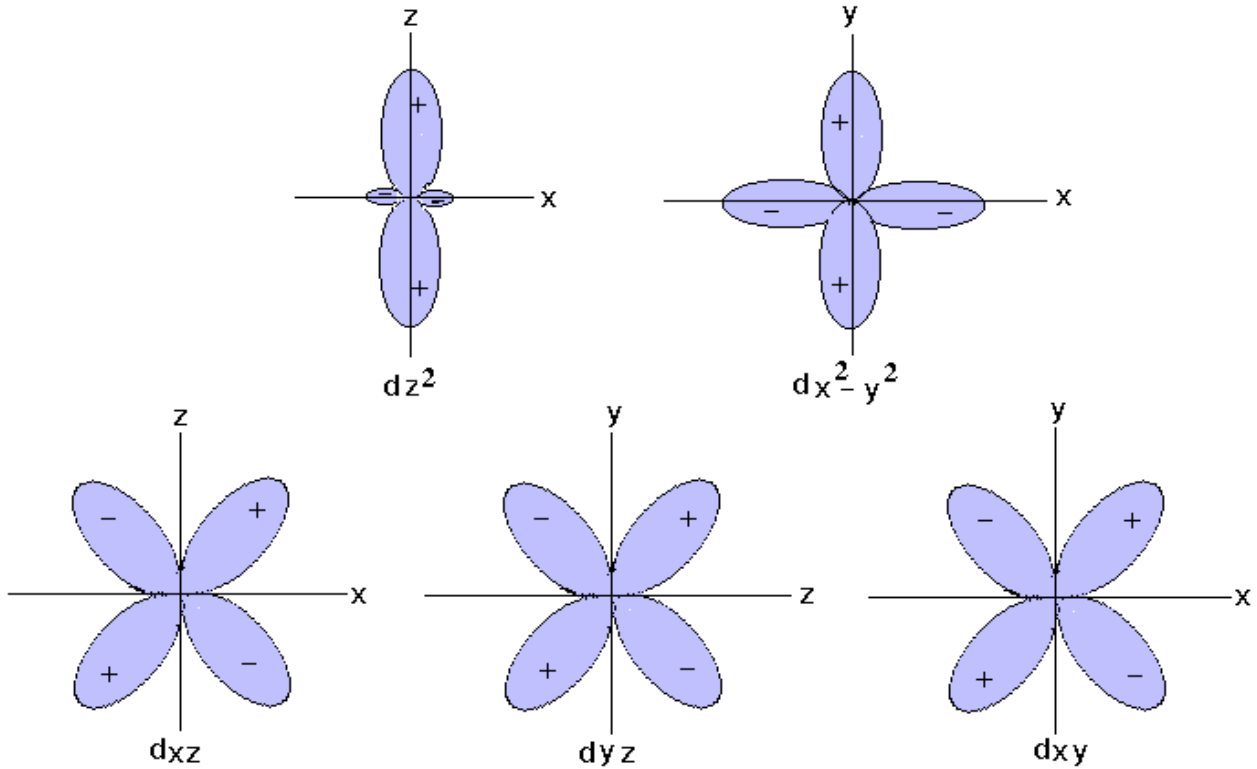
٢٠٧.١٣ نظرية المجال البلوري Crystal Field Theory (CFT)

على الرغم من ان نظرية المجال البلوري نشأت من قبل بيث Bethe وفان فليك van Vleck، بنفس الوقت الذي نشأت فيه نظرية رابطة التكافؤ لبولنك ، الا ان تطبيقاتها جاءت متأخرة ، ولم تعرف بصورة جيدة للكيميائيين حتى عام ١٩٥٠.

تفترض النظرية بأن الترابط الايوني النقي هو التداخل الوحيد بين الذرة ا لمركزية والليكاندات المحيطة بها. فهي تتعامل مع مدارات والكترونات ذرة الفلز المركزية فقط، ولا تعير اهتماما لالكترونات الليكاندات، سوى انها قادرة على خلق مجال كهربائي . وتعتبر النظرية ان الليكاندات نقاط مشحونة، وهذا الاعتبار ليس صحيحا

تماما، لان ذرات الليكاندات ليست نقاطا كما تفترض النظرية ، الا انه مع ذلك تعد النظرية مفيدة لقدرتها على تفسير الكثير من صفات المعقدات التناسقية.

من اجل فهم التداخلات المتكثونة نتيجة تأثير المجال البلوري، فمن الضروري بداية معرفة اشكال مدارات d الهندسية. حيث توجد ستة دوال موجية لمدارات d، الا ان هناك خمسة مدارات فرعية d فقط موضحة في الشكل ١٣-١٦، هي d_{z^2} ، $d_{x^2-y^2}$ ، d_{yz} ، d_{xz} ، d_{xy} . ان مدار d_{z^2} ناشئ عن الاتحاد الخطي لمداري $d_{z^2-x^2}$ و $d_{z^2-y^2}$ ، وهو يأخذ معدلا لخواص هذين المدارين الذين يمتلكان كثافة الكترونية عالية مركزة على المحور z.



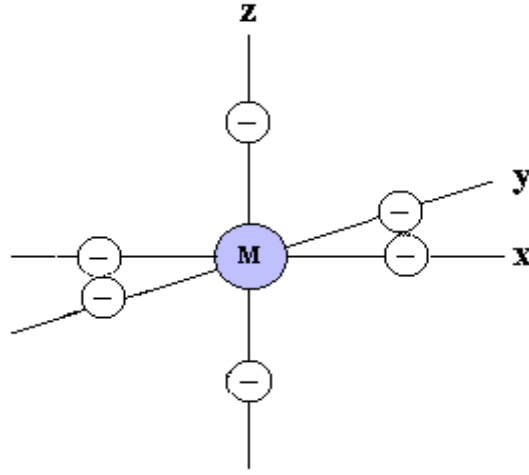
شكل ١٣-١٦ رسم تخطيطي يوضح اشكال مدارات d الفرعية الخمسة

انشطار مدار d بواسطة المجال الالكتروستاتيكي

Splitting of d Orbital by Electrostatic Field

١- الانشطار في مجال ثماني السطوح Octahedral

لو اخذنا بنظر الاعتبار ذرة مركزية M محاطة بستة ليكاندات على المحاور x، y و z، فان هذه الليكاندات والتي تمثل نقاطا مشحونة، تحتل مواقع على زوايا ثماني السطوح وكما هو واضح من الشكل ١٣-١٧.



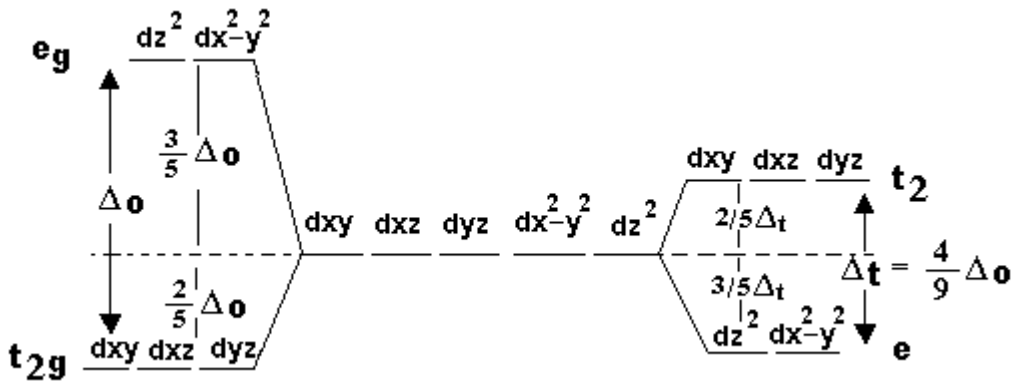
شكل ١٣-١٧ ترتيب الشحنات السالبة الست بشكل ثماني السطوح حول الذرة المركزية

لو فرضنا ان كل مدار d فرعي يحتوي على الكترون واحد فسوف يكون هنالك زيادة في طاقة هذه المدارات عند اقتراب الليكاندات من الذرة المركزية. ان مدارات d_z^2 و $d_{x^2-y^2}$ تتواجه مباشرة مع شحنات الليكاندات ، لذلك ترتفع بالطاقة اكثر من مدارات d_{xy} ، d_{xz} و d_{yz} التي تتركز فصوصها بين الاحداثيات (بين الليكاندات). يشار الى مدارات d_z^2 و $d_{x^2-y^2}$ بالرمز e_g ، ويشار الى مدارات d_{xy} ، d_{xz} و d_{yz} بالرمز t_{2g} . ان e تعني ان هنالك مداران، و t ثلاثة مدارات، متساوية بالطاقة، g تعني gerade متناظر. فاذا كانت دالة الموجة متناظرة اي لها نفس الاشارة عند المسافة نفسها في الاتجاه المعاكس من مركز التناظر، فيقال لهذا المدار عنه متناظر gerade (g). اما اذا كانت دالة الموجة تتغير اشارتها عند قلبها حول المركز فيقال لهذا المدار غير متناظر ungerade (u). لذلك فان مدارات s و d gerade، اما مدار p فهو ungerade.

ففي حالة ثماني السطوح اي وجود ستة ليكاندات و التي افترض على انها نقاط مشحونة ، تعطي مجالا كرويا ممتاثلا، ترتفع طاقة مدارات d الخمسة جميعا بكمية من الطاقة كبيرة نسبيا بسبب تنافر الايون المركزي مع شحنات الليكاندات السالبة. ان المجال الليكاندي الناتج تنتشر بسببه مدارات d الى مجموعتين، المجموعة الاولى عالية الطاقة وتتكون من مدارين e_g ، والمجموعة الثانية واطنة الطاقة وتتكون من ثلاثة مدارات t_{2g} . يرمز للطاقة الفاصلة بين المجموعتين Δ_o ، ويمثل الحرف o ثماني السطوح Octahedral. ان كل مدارات t_{2g} تتخفف بالطاقة بمقدار $0.4 \Delta_o$ ، وترتفع طاقة مدارات e_g بمقدار $0.6 \Delta_o$ ، نسبة الى المركز (شكل ١٣-١٨).

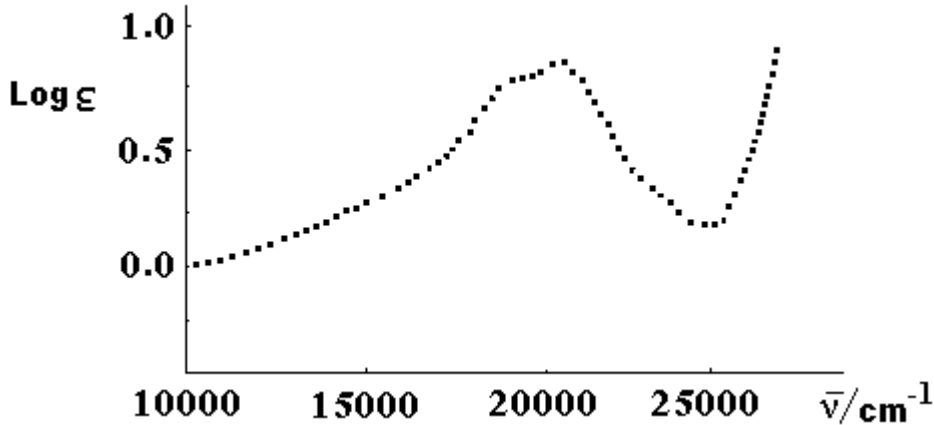
في معقد ثماني السطوح يحتوي على خمسة الكترونات كل واحد في مدار من مدارات d الخمسة (ايون d^5 عالي البرم)، من الواضح ان الطاقة الكلية لمدارات d تكون نفسها كما لو كانت في مجال كهربائي كروي. اما في معقدات d^1 مثل المعقد $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ ، فان الالكترون الوحيد في مدار d يدخل احد المدارات الفرعية واطنة الطاقة t_{2g} ، وبذلك يكون المعقد اكثر استقرارا بمقدار $0.4 \Delta_o$ من الحالة الافتراضية. اي ان الكترون d

والمعقد الكلي يمتلك طاقة اقل نتيجة لوضع الالكترون في مدارات t_{2g} التي تكون بعيدة عن الليكاندات . ان الكمية $0.4 \Delta_o$ تسمى طاقة استقرار المجال البلوري (Crystal Field Stabilization Energy (CFSE).



شكل ١٣-١٨ انشطار مدارات d الخمسة في مجال ليكاندي ثماني السطوح

ان مقدار فرق الطاقة Δ_o بين مستويات t_{2g} و e_g يمكن قياسه من طيف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية للمعقد $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. فايون Ti^{3+} يحتوي على الكترون واحد في t_{2g} وعند امتصاصه للضوء، فإن هذا الالكترون ينتقل من مستوى t_{2g} الى e_g ويعطي طيفا كما هو واضح في الشكل ١٣-١٩ هنالك حزمة ضيقة مفردة عند 20400 cm^{-1} تعود الى تغير في الطاقة نتيجة لانتقال الكترون ، مقداره 244 kJ mol^{-1} (وهو يمثل Δ_o ، حيث ان كل $1 \text{ kJ mol}^{-1} = 83.7 \text{ cm}^{-1}$). ان المعقد بنفسجي اللون لان قيمة الامتصاص القصوى في المنطقة الخضراء من الطيف المرئي.



شكل ١٣-١٩ طيف الامتصاص المرئي وفوق البنفسجي للمعقد $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

لمعقدات d^2 و d^3 حيث يكون هنالك الكترونان وثلاثة الكترونات في مدارات t_{2g} ، تكون طاقة استقرار المجال البلوري $0.8 \Delta_o$ و $1.2 \Delta_o$ على التوالي. اما في معقد d^4 فيكون هنالك احتمالان ، اما ان يدخل الالكترون الرابع احد مدارات e_g وتكون طاقة استقرار المجال البلوري في هذه الحالة $1.2 \Delta_o - 0.6 \Delta_o =$

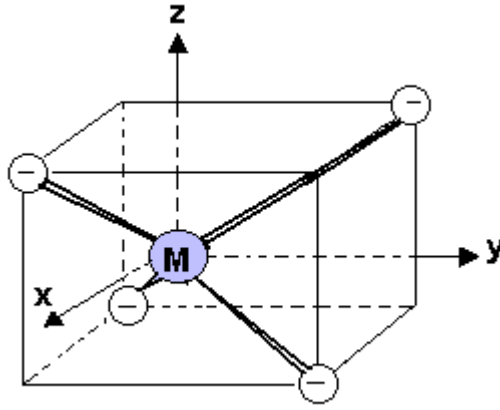
$\Delta_o = 0.6$ ، او ان يزدوج مع احد الكترونات t_{2g} وتكون طاقة الاستقرار $\Delta_o = 1.6$. وفي الجدول ١٣-٣ طاقات استقرار المجال البلوري للايونات الفلزية في معقدات ثماني السطوح.

جدول ١٣-٣ طاقات استقرار المجال البلوري للايونات الفلزية في معقدات ثماني السطوح

Δ_o	eg	t_{2g}	Δ_o	eg	t_{2g}	الكترونات الفلز
			0.4		↑	1
			0.8		↑ ↑	2
			1.2		↑ ↑ ↑	3
1.6		↑ ↑ ↓↑	0.6	↑	↑ ↑ ↑	4
2		↑ ↓↑ ↓↑	zero	↑ ↑	↑ ↑ ↑	5
2.4		↓↑ ↓↑ ↓↑	0.4	↑ ↑	↑ ↑ ↓↑	6
1.8	↑	↓↑ ↓↑ ↓↑	0.8	↑ ↑	↑ ↓↑ ↓↑	7
			1.2	↑ ↑	↓↑ ↓↑ ↓↑	8
			0.6	↑ ↓↑	↓↑ ↓↑ ↓↑	9
			zero	↓↑ ↓↑	↓↑ ↓↑ ↓↑	10

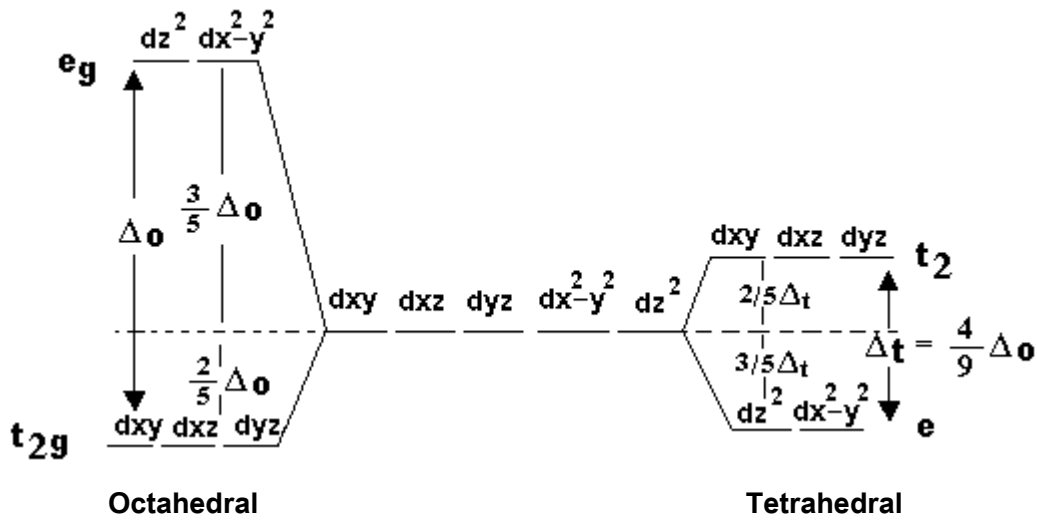
2- الانشطار في مجال رباعي السطوح Tetrahedral

في معقدات رباعية السطوح يكون هنالك اربع شحنات محيطة بالايون الفلزى موجودة على زوايا رباعي السطوح كما هو واضح في الشكل ١٣-٢٠. في هذه الحالة لا يوجد اي من مدارات d الخمسة موجهة بصورة مضبوطة نحو الليكاندات، لكن مدارات d_{xy} ، d_{xz} و d_{yz} تقترب منها لذلك تكون اقل استقرارا من مداري d_z^2 و $d_{x^2-y^2}$ ، واذا كان الايون الموجب والايونات السالبة، وكذلك المسافة بين الايون الموجب والايونات السالبة متساوية في حالتها ثماني ورباعي السطوح، فإن $\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_o$ ، اي ان قدرة انشطار المجال البلوري لمعقد رباعي السطوح هي نصف ما عليه لثمانى السطوح تقريبا. في هذه الحالة فأن مدارات t_{2g} تكون عالية الطاقة ومدارات e_g واطنة الطاقة، والفرق بين الطاقتين هو Δ_t طاقة انشطار المجال البلوري لرباعي السطوح Tetrahedral.



شكل ١٣-٢٠ ترتيب الشحنات السالبة الاربع حول الايون الموجب في رباعي السطوح

تكون مدارات t_{2g} اعلى طاقة بمقدار $0.4 \Delta_t$ من الحالة الافتراضية، ومدارات e_g اوطأ طاقة بمقدار $0.6 \Delta_t$ من الحالة الافتراضية، اي ان انشطار المدارات في حالة ربا عي السطوح يكون عكس ثماني السطوح ، ومسافة الانشطار بين المدارات هي النصف، وكما هو موضح في الشكل ١٣-٢١. يرمز للمدارات الثلاثة العليا بالرمز t_2 والسفلى بالرمز e ، ولان الشكل رباعي السطوح ليس فيه مركز تناظر فقد اسقط الحرف g من الرمز.



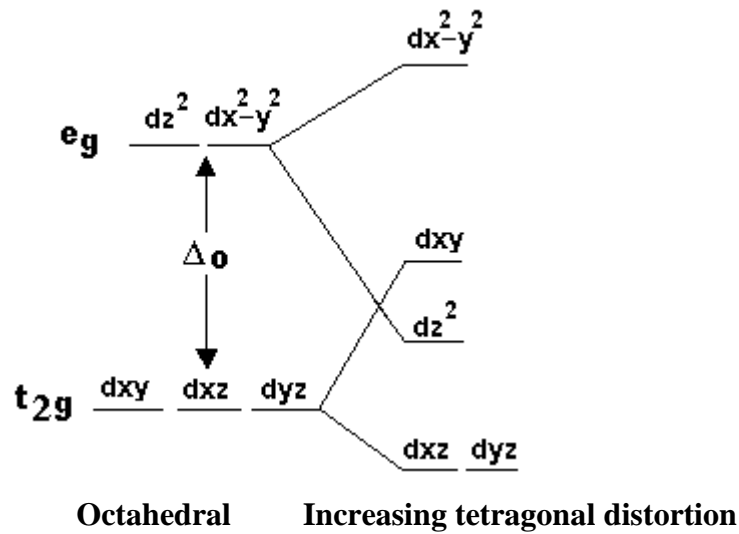
شكل ١٣-٢١ مخطط انشطار المجال البلوري في مجال رباعي وثمانى السطوح

3- الانشطار في مجال ثماني السطوح المنحرف Distorted Octahedral

والمربع المستوي Square Planar

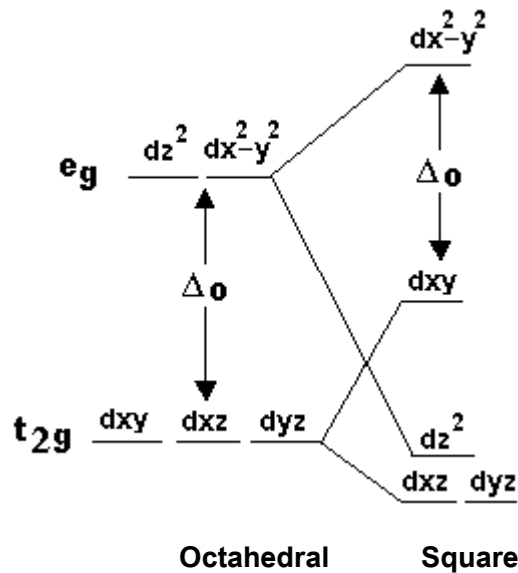
عند سحب اثنين من الليكاندات في مواقع ترانز على المحور z ، في ثماني السطوح، بحيث يصبح هذان الليكاندان ابعد عن الذرة المركزية من الليكاندات الاخرى ، في هذه الحالة يصبح مدار d_z^2 اكثر استقرارا من مدار d_{xy} ، ويبقى مداري d_{yz} و d_{xz} متكافئين ويصبحان اكثر استقرارا من مدار d_{xy} .

في هذه الحالة يصبح مخطط الطاقة لانحراف قليل، رباعي الجوانب، في بنية ثماني السطوح، لثما هو موضح في الشكل ١٣-٢٢.



شكل ١٣ - ٢٢ مخطط انشطار المجال البلوري لمجال ثماني السطوح منحرف

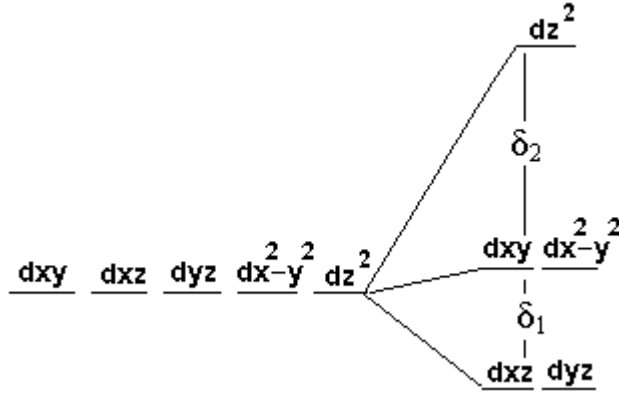
اما لو اصبح الانحراف كبيرا بحيث ينخفض مدار d_z^2 كثيرا عن مدار d_{xy} ، او عندما يزال الليكاندان المتقابلان (ترانز) كليا، ليتكون معقد رباعي التناسق له بنية المربع المستوي، كما يحصل في ايونات الكوبلت والنيكل والنحاس الثنائية الموجبة، وايضا في بعض المعقدات الاخرى مثل $PtCl_4^{2-}$ ، يتكون المخطط الموضح في الشكل ١٣-٢٣، الذي ينطبق على الهرم المربعي ايضا.



شكل ١٣ - ٢٣ مخطط انشطار المجال البلوري لمجال المربع المستوي

٤- الانشطار في مجال ثنائي الهرم المثلثي Trigonal Bipyramid

في ثنائي الهرم المثلثي يتخذ مخطط الانشطار الشكل ١٣-٢٤. جميع فصوص مدار d_z^2 تكون في منطقة الليكاند لذلك يكون غير مستقر. اما مدارات d_{yz} و d_{xz} فتقع فصوصها جميعا بين المدارات، لذلك يصبحان مستقرين نسبيا. اما مدارات d_{xy} و $d_{x^2-y^2}$ فتكون بعيدة عن الليكاندات المحورية وقريبة من الليكاندات الاستوائية، لذلك تكون اكثر استقرارا من d_z^2 وقل استقرارا من مدارات d_{yz} و d_{xz} . وقد ظهر من القيم التجريبية لبعض المركبات ان δ_2 اكبر مرتين الى ثلاث مرات من δ_1 .



شكل ١٣-٢٤ مخطط انشطار المجال البلوري لمجال ثنائي الهرم المثلثي

في الشكل ١٣-٢٥ مخططات انشطار المجال البلوري لمجالات مختلفة.

طاقة انشطار المجال البلوري Δ Crystal Field Splitting Energy

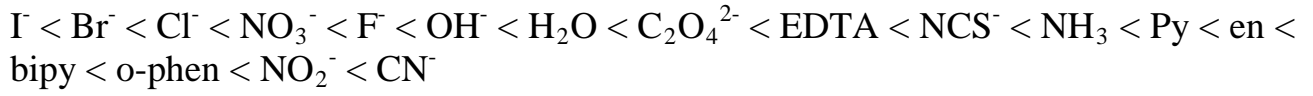
ان طاقة انشطار المجال البلوري Δ لمعقد ما، تعتمد على قدرة المجال الالكتروستاتيكي المتكون من قبل الليكاندات. واعتمادا على القيم التجريبية المستحصل عليها من دراسة عدد كبير من المعقدات لـ Δ_0 وبخاصة معقدات البرم العاليي للايونات الفلزية في حالات اكسدتها الاعتيادية، يمكن وضع النقاط الآتية:

١- ان قيمة Δ_0 تزداد بنسبة ٣٠ - ٥٠% لمعقدات $3d^n$ الى $4d^n$ ، وبالنسبة نفسها تقريبا لمعقدات $4d^n$ الى $5d^n$.

٢- ان قيمة Δ_0 تكون ٤٠ - ٨٠% اكبر لمعقدات الايونات الثلاثية الموجبة منها لمعقدات الايونات الثنائية الموجبة.

٣- يكون تغير قيم Δ_0 بين ٨٠٠٠ - 14000cm^{-1} تقريبا لمعظم معقدات $3d^n$ للايونات الثنائية الموجبة.

٤ - لطبيعة الليكاندات تأثير على درجة انشطار المجال البلوري، ويمكن ترتيب هذه الليكاندات حسب قوة المجال الليكاندي، في سلسلة تسمى السلسلة الطيفوكيمياوية Spectrochemical Series وكالاتي:



$\underline{dx^2-y^2}$				1.2
				1.1
				1
		$\underline{dx^2-y^2}$		0.9
				0.8
	$\underline{dz^2}$			0.7
			$\underline{dz^2} \quad \underline{dx^2-y^2}$	0.6
				0.5
				0.4
				0.3
\underline{dxy}				0.2
		$\underline{dz^2}$		0.1
				0
	$\underline{dxy} \quad \underline{dx^2-y^2}$	\underline{dxy}		0.1-
				0.2-
	$\underline{dxz} \quad \underline{dyz}$			0.3-
$\underline{dz^2}$			$\underline{dxy} \quad \underline{dxz} \quad \underline{dyz}$	0.4-
$\underline{dxz} \quad \underline{dyz}$		$\underline{dxz} \quad \underline{dyz}$		0.5-
مربع مستوي	ثنائي الهرم المثلي	هرم مربعي	ثمانى السطوح	

شكل ١٣-٢٥ مخطط انشطار المجال البلوري لمجالات مختلفة

ان التسلسل اعلاه لا ينطبق بصورة شاملة على جميع المعقدات ، ويجب ان نأخذ بالاعتبار ان السلسلة تنطبق على حالات الاكسدة الشائعة ، وذلك لان تداخل فلز- ليكاند تختلف طبيعته في حالات الاكسدة غير الاعتيادية. كما ان ترتيب السلسلة قد ينقلب في الليكاندات المتجاورة حتى في حالات الاكسدة الاعتيادية للفلزات. ولقد وجد ان قيمة Δ_t تكون $40\% - 50\%$ من قيمة Δ_o في المعقدات ذات المكونات المتشابهة . وهذه القيم متطابقة مع القيم النظرية التي ذكرت سابقا للتداخلات الالكتروستاتيكية النقية والتي هي $\Delta_o = 4/9 \Delta_t$. وفي الجدول ١٣-٤ بعض قيم Δ_o و Δ_t في المعقدات المائية لايونات الفلزات الموجبة في السلسلة الانتقالية الاولى.

جدول ١٣-٤ قيم Δ_o و Δ_t للمعقدات المائية لايونات فلزات السلسلة الانتقالية الاولى

Δ_t Cm ⁻¹	Δ_o Cm ⁻¹	التوزيع الالكتروني في رباعي السطوح	التوزيع الالكتروني في ثماني السطوح	الايون	عدد الالكترونات
9000	20400	e^1	t_{2g}^1	Ti ³⁺	1
8400	18000	e^2	t_{2g}^2	V ³⁺	2
7800	17600	$e^2 t_2^1$	t_{2g}^3	Cr ³⁺	3
9300	21000	$e^2 t_2^2$	$t_{2g}^3 e_g^1$	Mn ³⁺	4
3300	7500	$e^2 t_2^3$	$t_{2g}^3 e_g^2$	Mn ²⁺	5
4400	10000	$e^3 t_2^3$	$t_{2g}^4 e_g^2$	Fe ²⁺	6
4400	10000	$e^4 t_2^3$	$t_{2g}^5 e_g^2$	Co ²⁺	7
3800	8600	$e^4 t_2^4$	$t_{2g}^6 e_g^2$	Ni ²⁺	8
5800	13000	$e^4 t_2^5$	$t_{2g}^6 e_g^3$	Cu ²⁺	9
zero	Zero	$e^4 t_2^6$	$t_{2g}^6 e_g^4$	Zn ²⁺	10

الخواص المغناطيسية للمعقدات Magnetic Properties of Complexes

ان مصدر الحساسية المغناطيسية هو النواة والالكترونات ، وبما ان التأثير المغناطيسي الناتج من النواة يعد صغيرا جدا اذا ما قورن بالتأثير المغناطيسي للالكترونات الذي يكون 10^{-3} مرة اكبر، لذلك لا يكون له

تأثير واضح على الخواص المغناطيسية التي تهمنا في هذا الموضوع . علما ان للصفات المغناطيسية النووية اهمية في دراسة طيف الرنين النووي المغناطيسي NMR.

ان الالكترون وحسب الميكانيك الموجي عبارة عن كرة صغيرة ذات شحنة سالبة، وهو يلف حول محوره وكذلك يلف في المدار الذي يوجد فيه، حول النواة. ينتج من حركة الالكترون حول محوره، ما يسمى بعزم البرم Spin Moment، وينتج من الحركة في المدار، العزم المداري Orbital moment. ان العزوم البارامغناطيسية Paramagnetic Moments هي ناتج دمج العزمين السابقين . ويعبر عن هذه العزوم بوحدات مغناطون بور كالاتي:

$$B_M = \beta = eh/4\pi^2mc = 9.27 \times 10^{-21} \text{ erg/gauss}$$

حيث e شحنة الالكترون، h ثابت بلانك Planck's Constant، c سرعة الضوء، B_M مغناطون بور Bohr Magneton.

ان العلاقة بين عدد الالكترونات غير المزدوجة والصفات المغناطيسية، علاقة واضحة وقوية، وان لطريقة توزيع هذه الالكترونات تأثير بي ن على الصفات المغناطيسية للمعدن . ويمكن تقسيم السلوك المغناطيسي الى الانواع الاتية:

١- الدايمغناطيسية Diamagnetism

هي خاصية تمتلكها الذرات جميعا، بغض النظر عن النوع الاخر من السلوك المغناطيسي الذي تمتلكه، وتلاحظ حين تكون جم يع الالكترونات في المادة مزدوجة . تظهر هذه الخاصية نتيجة التداخل بين المجال المغناطيسي المستعمل والمجال المغناطيسي المستحدث، في المدارات كاملة الالكترونات ، وتعمل فقط عند تطبيق مجال مغناطيسي خارجي . ان المجال المستحدث من الضروري ان يكون معاكسا للمجال المستعمل . ينتج عن الدايمغناطيسية والتي هي كمية سالبة، حركة المادة المغناطيسية بعيدا عن المجال المستعمل لغرض التقليل من التداخل. ان الدايمغناطيسية تكون دالة لمعدل مربع نصف القطر للاكترونات، لذلك فأن الزيادة في حجم الذرة او الايون (زيادة عدد الالكترونات)، تعمل على زيادة الحساسية الدايمغناطيسية. ليس لدرجة الحرارة او المجال المغناطيسي المستعمل اي تأثير على الدايمغناطيسية. ان تأثير الدايمغناطيسية يكون ١٠ - ١٠٠ اقل من تأثير البارامغناطيسية.

٢- البارامغناطيسية Paramagnetism

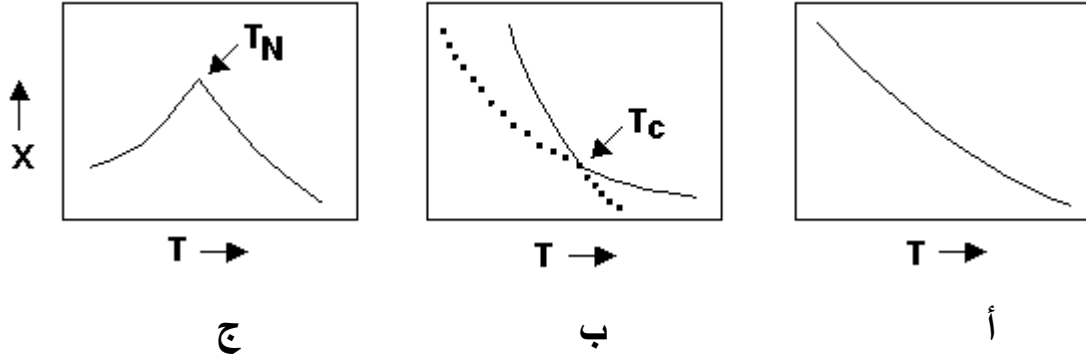
ان خاصية البارامغناطيسية تلاحظ في جميع المواد التي تحتوي على الكترون منفرد واحد او اكثر . حيث تمتلك مثل هذه المواد عزما مغناطيسيا دائما ناتجا من العزوم الزاوية البرمية والم دارية لهذه الالكترونات المنفردة، والتي قد تكون في مدار s, p, d أو f. عندما توضع المادة البارامغناطيسية تحت تأثير مجال

مغناطيسي خارجي، تترتب المغناطيسية الدائمة المنفردة باتجاه المجال المغناطيسي الخارجي نفسه وتتجذب اليه، وتنتج حساسية مغناطيسية موجبة . هذه المغناطيسية لا تعتمد على الم جال المغناطيسي الخارجي المستعمل ، وتعتمد على درجة الحرارة. ان الحرارة تعمل على تغيير اتجاه المزدوجات القطبية المغناطيسية وبذلك يتضائل تأثير المجال المغناطيسي مع درجة الحرارة، وهذا واضح من قانون كيوري Curie Law : $X = C/T$ حيث C ثابت كيوري، T درجة الحرارة المطلقة.

٣- الفيرومغناطيسية ومضاد الفيرومغناطيسية

Ferromagnetism and Antiferromagnetism

ان الفيرومغناطيسية ومضاد الفيرومغناطيسية سلوك تظهره بعض المواد يكون اعتماد السلوك المغناطيسي فيها على درجة الحرارة معقدا . الشكل ١٣-٢٦ يمثل اعتماد الحساسية المغناطيسية على درجة الحرارة للانواع الثلاثة من المغناطيسية، البارامغناطيسية والفيرومغناطيسية ومضاد الفيرومغناطيسية.

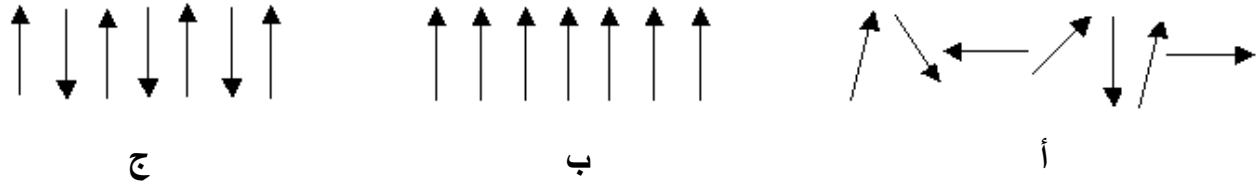


شكل ١٣-٢٦ اشكال تخطيطية توضح اعتماد الحساسية على درجة الحرارة في
أ- البارامغناطيسية ب- الفيرومغناطيسية ج- مضاد الفيرومغناطيسية

نلاحظ ان المنحني في الشكل أ هو منحني تقريبي لقانون كيوري ، اما في الشكل ب فنلاحظ تغير السلوك المغناطيسي عند درجة حرارة كيوري Curie Temperature T_c . فوق هذه الدرجة تتبع المادة قانون كيوري، اي انها بارامغناطيسية بسيطة ، اما تحت هذه الدرجة فتتغير الخواص المغناطيسية ب صورة مختلفة مع درجة الحرارة، كذلك تصبح هذه الخواص معتمدة على قوة المجال المغناطيسي الخارجي المستعمل . في الشكل ج ، الذي يمثل مضاد الفيرومغناطيسية، نلاحظ ان هنالك درجة حرارة مميزة ايضا، تسمى درجة حرارة نيل Neel T_N Temperature . فوق هذه الدرجة تسلك المادة سلوك البارامغناطيسية الاعتيادية، لكن تحت درجة T_N ، فأن الحساسية المغناطيسية تنخفض مع التناقص في درجة الحرارة.

ان الاختلافات في السلوك المغناطيسي تحت T_c و T_N تعود الى التداخلات الايونية ذات القدرة المساوية تقريبا للطاقات الحرارية عند T_c و T_N . هذه التداخلات تدريجيا تصبح اكبر من الطاقات الحرارية بأنخفاض درجة الحرارة اكثر . ففي حالة الفيرومغناطيسية فأن العزوم المغناطيسية الايونية المنفصلة تصطف

بصورة متوازنة بحيث يقوي احدها الاخر، كما هو موضح في الشكل ١٣-٢٧. اما فوق درجة كيروري فأن الطاقات الحرارية تعمل على تشتيت مثل هذا الترتيب. في حالة مضاد الفيرومغناطيسية فأن العزوم المغناطيسية تصطف بحيث يمحي احدهما الاخر، اي انها تصطف بصورة متعاكسة، وبذلك تختفي الحساسية المغناطيسية. اما فوق درجة نيل فأن التهيح الحراري يعمل على منع مثل هذه الحالة.



شكل ١٣-٢٧ طريقة اصطفاف العزوم المغناطيسية في حالة أ- البارامغناطيسية
ب- الفيرومغناطيسية ج- مضاد الفيرومغناطيسية

الخواص المغناطيسية حسب نظرية المجال البلوري

Magnetic Properties According to Crystal Field Theory

ان وجود الالكترونات المنفردة في المعقدات التناسقية هو الذي يعطي ل هذه المعقدات صفاته المغناطيسية. وحسب قاعدة هوند Hund's Rule فأن الالكترونات تفضل اشغال المدارات بصورة منفردة، اما عند الازدواج فيجب بذل طاقة لحصول ذلك. عند وجود مدارين في جزيئة تفصل بينهما طاقة مقدارها ΔE ، وعند اشغال هذين المدارين بالكترونين بحيث يكون كل الكترون في مدار (الشكل ١٣-٢٨)، يكون مقدار الطاقة:

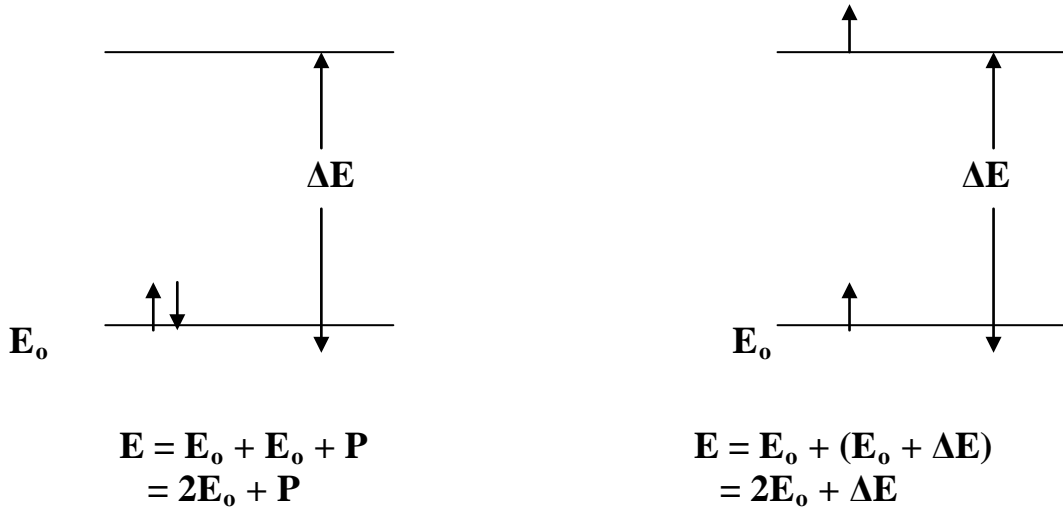
$$E = 2E_0 + \Delta E$$

حيث ان E_0 طاقة الالكترون. اما عند دخول الالكترونين في المدار واطى الطاقة، يزدوج برمهما الالكتروني وتكون الطاقة الكلية:

$$E = 2E_0 + P$$

حيث ان P هي طاقة الازدواج الالكتروني في المدار نفسه.

تكون طاقة الاستقرار لمثل هذا النظام معتمدة على قيمة ΔE فيما اذا كانت اكبر او اقل من P . فإذا كانت طاقة الانشطار ΔE اقل من طاقة الازدواج الالكتروني P ، تكون حالة الانفراد هي الحالة الاكثر استقرارا، اما اذا كانت ΔE اكبر من P ، فتكون حالة الازدواج هي الحالة الاكثر استقرارا.

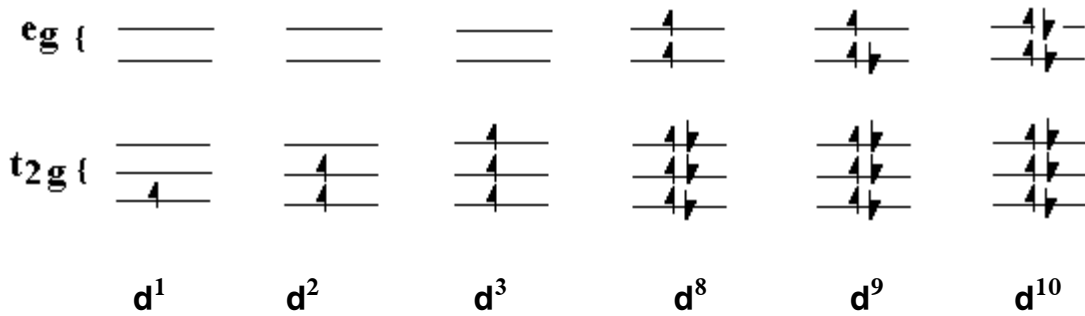


شكل ١٣-٢٨ طريقة التوزيع الالكتروني في مداريين افتواضيين

ويمكن تطبيق الشرح السابق على المعقدات التناسقية لمختلف الاشكال الهندسية وكالاتي:

١- معقدات ثماني السطوح Octahedral Complexes

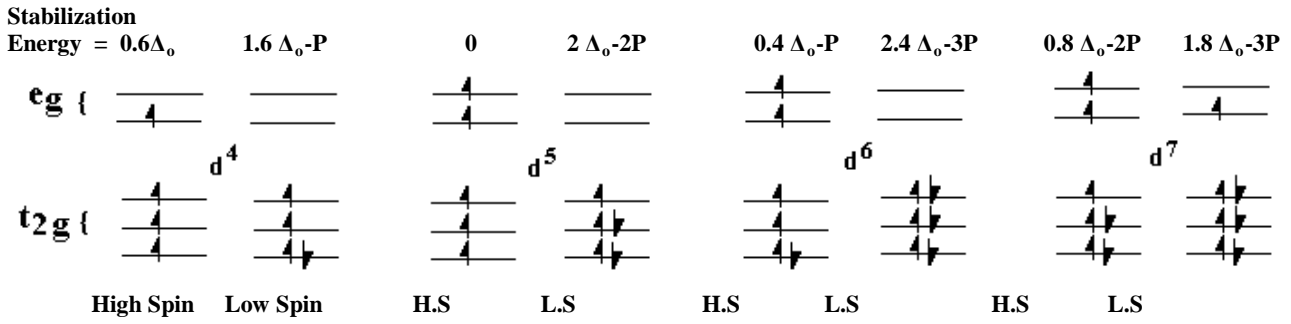
بالامكان توضيح التوزيعات الالكترونية لمعقدات ثماني السطوح لترتيب d^1, d^2, d^3, d^8, d^9 و d^{10} بواسطة الشكل ١٣-٢٩. حيث تدخل الالكترونات في هذه الترتيبات الالكترونية بطريقة واحدة، بغض النظر عن قوة المجال البلوري.



شكل ١٣-٢٩ التوزيع الالكتروني لترتيب d^1, d^2, d^3, d^8, d^9 و d^{10}

في معقدات ثماني السطوح

اما ترتيبات d^4, d^5, d^6 و d^7 ، فيكون لها طريقتان لتوزيع الالكترونات تعتمد على قيم Δ_0 و P وكما هو واضح من الشكل ١٣-٣٠.

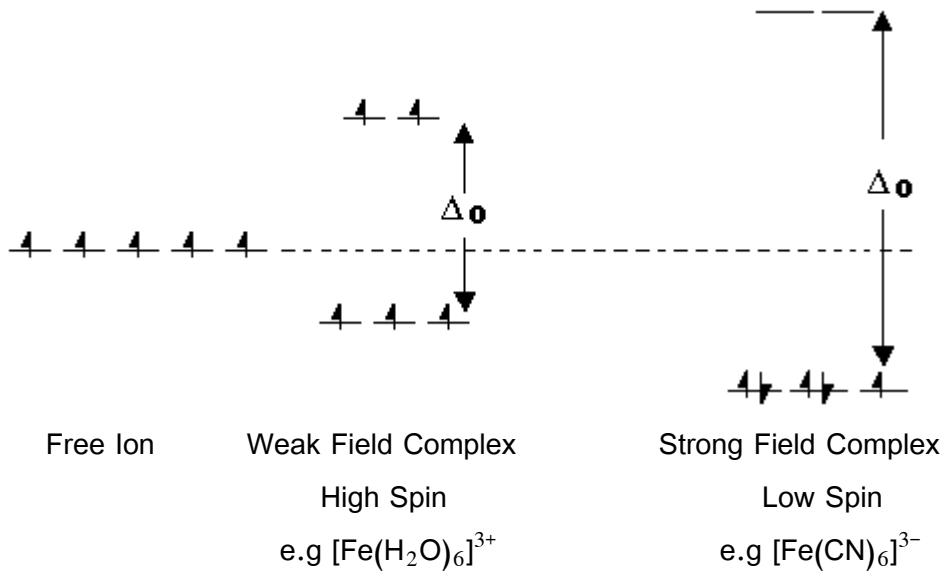


شكل ١٣-٣٠ التوزيع الالكتروني لترتيب d^4 ، d^5 ، d^6 و d^7 في معقدات ثماني السطوح

فإذا كانت $P > \Delta_o$ فإن الالكترونات تحاول اشغال مدارات e_g ، وذلك لان مسافة الانشطار تكون قليلة ويكون المعقد عالي البرم. اما اذا كانت $P < \Delta_o$ فإن الالكترونات سوف تزدوج في مدارات t_{2g} قدر الامكان، ويكون المعقد واطئ البرم.

ان المعقدات التي تكون فيها $P > \Delta_o$ ، اي عندما تكون مسافة الانشطار قليلة، وهذه يحدث عندما يكون الليكاند ضعيف، تسمى معقدات المجال الضعيف Weak Field Complexes ويكون عالية البرم. والمعقدات التي تكون فيها $P < \Delta_o$ ، اي عندما تكون مسافة الانشطار كبيرة، حيث تمتلئ فيها مدارات t_{2g} قبل دخول اي الكترون الى مدارات e_g ، وهذا يحدث عندما يكون الليكاند قويا، تسمى معقدات المجال القوي Strong Field Complexes.

المعقد $[Fe(CN)_6]^{3-}$ يحتوي على ايون السيانيد والذي هو ليكاند قوي يقع في الجهة عالية ا لطاقة من السلسلة الطيفوكيميائية، يكون مع الحديد معقدا واطئ البرم. اما المعقد $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ فيحتوي على ليكاند الهاء الذي هو اقل قوة من السيانيد، لذلك فالمعقد عالي البرم، وكما هو واضح من الشكل ١٣-٣١.



شكل ١٣-٣١ اشغال مدارات d في معقدات المجال القوي والضعيف

٢- معقدات رباعي السطوح Tetrahedral Complexes

بما ان Δ_t تقريبا نصف Δ_o لذلك فأن معقدات رباعي السطوح تكون جميعها عالية البرم، بغض النظر عن قوة المجال البلوري وذلك لان حالة البرم الواطئ تحتاج ان تكون Δ_t اكبر من P . ان الطاقة اللازمة لارتقاء الالكترن من e الى t_2 اقل من الطاقة اللازمة لارتقاء الالكترن من t_{2g} الى e_g ، لذلك فأن المعقدات رباعية السطوح وثمانية السطوح المتشابهة في المكونات لها الوان مختلفة.

٣- معقدات ثماني السطوح المنحرف والمربع المستوي

Distorted Octahedral and Square Planar Complexes

ان حالة المربع المستوي يمكن ان تعامل على انها حالة محددة من تشوه يان-تيلر Jahn-Teller Distortion لثماني السطوح، وكما تم توضيحه سابقا. فلو سحب اثنان من الليكاندات على طول المحور Z فأن طاقة مدار d_z^2 تنخفض تحت مستوى مدار d_{xy} ، وتزداد طاقة مدار $d_{x^2-y^2}$. فإذا كانت مسافة الانشطار بين مداري d_{xy} و $d_{x^2-y^2}$ كبيرة، وكان هنالك الكترونان في نظام ما، فأن هذين الالكترنين يدخلان م دار d_{xy} ، ويبقى $d_{x^2-y^2}$ فارغا. يحدث هذا لمعقدات d^8 مثل معقدات Ni^{2+} المستوية، التي تكون دايامغناطيسية، مثل $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ، كذلك لمعقدات Pd^{2+} و Pt^{2+} مثل $[PdCl_4]^{2-}$ و $[PtCl_4]^{2-}$. اما معقدات d^7 كما في ايون مثل Co^{2+} ، فتحدث فيها حالة البرم الواطئ بالكترون منفرد واحد.

٤- معقدات ثنائي الهرم المثلي Trigonal Bipyramidal Complexes

بالعودة الى الشكل في صفحة ٥٨ يتضح ان δ_1 صغيرة مقارنة مع Δ_t ، و δ_2 كبيرة مقارنة مع Δ_o ، لذلك تكون معقدات d^2 عالية البرم، اما معقدات d^3 و d^4 فمن المحتمل ان تكون عالية البرم، وذلك لانه لا نتوقع ان تكون δ_1 اكبر من طاقة الازدواج البرمي. اما معقدات $d^5 - d^8$ فقد تأخذ حالة البرم العالي او الواطئ اعتمادا على قيمة δ_2 .

٥- معقدات الهرم المربع Square Pyramid Complexes

بأستخدام مخطط مشابه لذلك المستخدم لمجال المربع المستوي والذي ينطبق على الهرم المربعي ايضا، يتبين ان الانشطارين الكبيرين يؤديان الى حالة ازدواج البرم، وهكذا تكون معقدات d^2 و d^3 ذات برم عالي دائما، وتأخذ الانظمة توزيعات البرم العالي او الواطئ اعتمادا على سعة الانشطارات.

تقاطع برم عالي - برم واطئ High Spin - Low Spin Interchange

يحدث في بعض الاحيان ان تتساوى سعة الانشطار Δ مع طاقة الازدواج P ، بحيث يكون لكلا حالتي البرم العالي والواطئ الطاقة نفسها تقريبا. لوحظت مثل هذه الحالات في معقدات الحديد الثلاثي الموجب التي

تحتوي على ليكاندات ثنائي ثايو كاربامات Dithiocarbamate، مثل $[Fe(dtc)_3]$. يكون التوزيع الإلكتروني لحالة البرم العالي والبرم الواطيء $(t_{2g}^3 e_g^2)$ و (t_{2g}^5) على التوالي. في درجات الحرارة الواطئة تكون حالة (t_{2g}^5) هي السائفة، ومع الزيادة في درجة الحرارة فأن الالكترونات تبدأ بأشغال مدارات e_g لبعض الجزيئات وليس جميعها.

تحدث هذه الظاهرة ايضا في ترتيب d^6 حيث توجد حالتى $(t_{2g}^4 e_g^2)$ ، (t_{2g}^6) ، وذلك في معقدات Fe^{2+} مثل $[Fe(Phen)_2(NCS)_2]$ ، والمعقدات المائية لايون Co^{3+} . كذلك توجد الظاهرة في بعض معقدات d^7 ، حيث توجد حالتى $(t_{2g}^5 e_g^2)$ و $(t_{2g}^6 e_g^1)$.

اطياف الامتصاص الالكترونية Electronic Absorption Spectra

ان معقدات العناصر الانتقالية معظمها ملونة، وذلك لقدرتها على امتصاص الطاقة في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية وتحت الحمراء من الطيف. تحدث الانتقالات الالكترونية بين مدارات d الفرعية واطئة الطاقة الى المدارات عالية الطاقة، بواسطة امتصاص الضوء المرئي، وهذا هو سبب ظهور هذه المعقدات بألوان مختلفة. ولتوضيح عملية الانتقال الالكتروني نبدأ بالمعقد $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. يكون لايون التيتانيوم الثلاثي الموجب ترتيب d^1 ، حيث يوجد الالكترون الوحيد في احد مدارات t_{2g} ، وعند تعرض المعقد الى اشعة ضوئية، يمتص كما من الطاقة تعمل على تهيج الالكترون وارتقائه الى مدارات e_g ، وينتج عن ذلك حزمة امتصاص وكما لاحظناها في الشكل ١٣-١٩. ان حزمة الامتصاص هذه مسؤولة عن اللون البنفسجي للايون، وتدل على ان Δ_0 تساوي ٢٠٤٠٠ سم^{-١} تقريبا. وبما ان كل ٨٣.٧ سم^{-١} تساوي كيلو جول واحد، هذا يعني ان طاقة الانشطار تساوي ٢٤٤ كيلو جول لكل مول تقريبا. من الشكل السابق نلاحظ ان حزمة الامتصاص لايون $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ ضعيفة، ويعود السبب في ذلك الى ان الانتقال الالكتروني من مدار مركزي التماثل الى مدار اخر مركزي التماثل ايضا يكون غير مسموحا حسب قواعد الاختيار لميكانيك الكم.

تأثير انشطار مدار d على الشكل الهندسي The Effect of d Orbital Splitting on Geometry

فضلا الى التأثيرات الالكتروستاتيكية لليكاندات المتسببة في انشطار مدارات d ، هنالك تأثيرات اخرى منها:

١- انصاف الاقطار الايونية Ionic Radii

لنتناول تأثير انشطار مدار d على تغيرات انصاف الاقطار الايونية مع العدد الذري في مجموعة ايونات لها الشحنة نفسها، في محيط ثماني السطوح. عندما تكون مدارات d غير مشغولة بالكترونات او مشغولة بصورة متساوية، كما في ايونات Ca^{2+} ، Mn^{2+} و Zn^{2+} ، التي لها التوزيع الالكتروني $t_{2g}^0 e_g^0$ ، $t_{2g}^3 e_g^2$ و $t_{2g}^6 e_g^4$ على التوالي، في هذه الحالة تتوزع الكثافة الالكترونية لالكترونات d بشكل كروي حول ذرة الفلز. وبسبب الحجب غير الكامل بين الكترونات d عن الشحنة النووية، يحدث نقصان ثابت في انصاف الاقطار الايونية.

ان ايون Ti^{2+} له ترتيب t_{2g}^2 حيث تكون الشحنة السالبة لاللكتروني d موجودة في مناطق في الفراغ بعيدة عن محاور اصرة فلز-ليكاند. ان مدارات t_{2g} موجهة بين الليكاندات ، والامتلاء غير الكامل لها يكون قليل التأثير على الشكل الهندسي. لذلك فأن حجب الالكترونين بين ايون الفلز والليكاند قليلا جدا، فتتجذب ذرات الليكاندات بدرجة اكبر مما لو كانت الكترونات مدار d موزعة بشكل كروي. هذا يتسبب في ان يكون نصف قطر الايون الفلزي اصغر من الحالة الافتراضية، والتي هي توزيع الكترونات d بشكل كروي حول الايون الفلزي. يلاحظ هذا التأثير بشكل اكبر في ايون V^{2+} وذلك بسبب وجود ثلاثة الكترونات تسبب حجب اقل بين الايون الفلزي والليكاند، مما لو كانت الالكترونات الثلاثة موزعة كرويا. وفي حالة الايونين Cr^{2+} و Mn^{2+} اللذين لهما الترتيب $t_{2g}^3 e_g^1$ و $t_{2g}^3 e_g^2$ على التوالي ، تدخل الالكترونات الجديدة في مدارات موجودة بين الايون الفلزي والليكاندات، حيث تعمل الكترونات e_g على احداث حجب اكبر ، بواسطة الالكترونات الموزعة كرويا ، لينتج تأثيرا كبيرا في زيادة انصاف الاقطار الايونية . يلاحظ مثل هذا الترتيب في النصف الثاني من السلسلة ايضا ، حيث تضاف الالكترونات الثلاثة الاولى الى الترتيب الكروي $t_{2g}^3 e_g^2$ لايون Mn^{2+} وتدخل مدارات t_{2g} التي تكون فيها قوة الحجب واطنة ، لذلك تتناقص انصاف الاقطار بشكل سريع . ابتداء من ايون Ni^{2+} الذي له الترتيب $t_{2g}^6 e_g^2$ الى ايوني Cu^{2+} و Zn^{2+} ، تضاف الالكترونات الى مدارات e_g ذات قوة الحجب العالية ، وبذلك تتوقف انصاف الاقطار الايونية عن التناقص مرة ثانية . يتوقع حدوث مثل هذه التأثيرات في الايونات الثلاثية الموجبة، وفي ايونات السلاسل الانتقالية الاخرى.

٢- تأثير يان - تيلر Jahn - Teller Effect

اكد يان وتيلر عام ١٩٣٧ ان اي نظام جزيئي غير خطي لحالة الكترونية منحلة، غير مستقر، اذ يحدث له انحراف من نوع ما، يعمل على خفض تماثله . كمثال على ذلك ايون Cu^{2+} الذي يقع في مركز ثماني السطوح مثلا، فحسب النظرية لا يبقى شكل ثماني السطوح منتظما بل يحدث له انحراف بطريقة ما ، يمكن تفسيره بفرض ان احد مداري e_g وليكن $d_{x^2-y^2}$ ، يشغل بالكترونين، ويشغل مدار d_{z^2} بالكترون واحد. ان ذلك يعني ان حجب الشحنات السالبة الاربع في المستوي xy في اتجاه الايون الموجب، اكبر من حجب الشحنتين السالبتين على المحور z، لذلك يجذب الليكاندان الاخيران الكثر من الليكاندات الاربعة الاخرى. واذا اشغل مدار d_{z^2} بزوج من الالكترونات ومدار $d_{x^2-y^2}$ بالكترون واحد، فأن الليكاندات الاربعة في المستوي xy تتجذب الى الايون الموجب بصورة اكثر من انجذاب الليكاندين الاخرين على المحور z. تقود مثل هذه الاعتبارات الى بعض الحقائق منها، ان النظرية افترضت حدوث الانحراف ولم تعطي اي معلومات عن الطبيعة الهندسية لهذا الانحراف، ولا عن حساباته المفصلة، وغير ذلك من المعلومات.

ان تأثير يان-تيلر ينطبق على الحالات المتهيجة ايضا فضلا الى حالات الاستقرار ، حيث يكون التأثير في هذه الحالة معقدا بسبب قصر عمر الحالة المتهيجة.

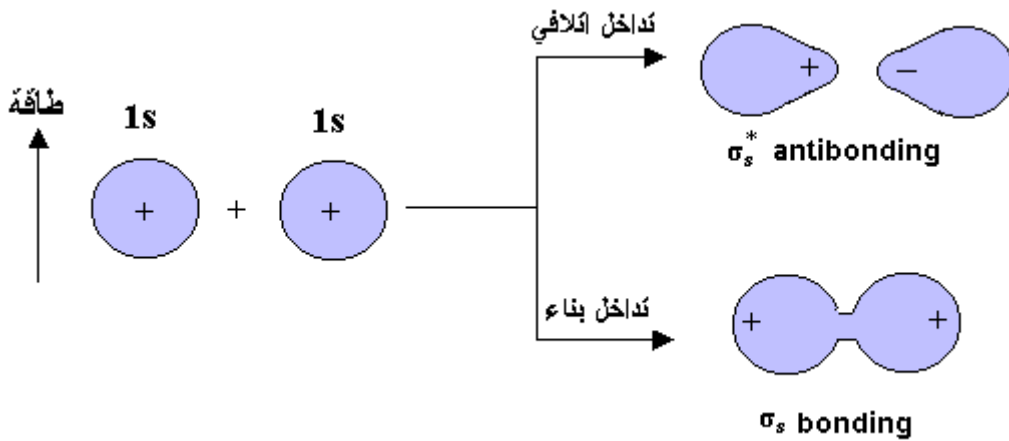
نظرية المجال البلوري المصححة Adjusted Crystal Field Theory

لقد كان واضح من خلال دراسة نظرية المجال البلوري ، ان حدوث التداخل بين الايون الفلزّي وذرات الليكاندات بالطريقة الالكتروستاتيكية النقية غير صحيح تماما . لذلك فقد طورت النظرية لتأخذ بنظر الاعتبار وجود نوع من التداخل المعتدل، فأطلق عليها اسم نظرية المجال البلوري المصححة او نظرية المجال الليكاندي. وعندما تكون كمية التداخل كبيرة ، مثلما يحدث للفلزات في حالات اكسدتها الاعتيادية ، ينبغي استخدام نظرية المدار الجزيئي.

٣.٧.١٣ نظرية المدار الجزيئي Molecular Orbital Theory (MOT)

تفترض نظرية المدار الجزيئي حدوث تداخل للمدارات الذرية، بالاضافة الى الوضعية الالكتروستاتيكية. وهي تتعامل مع التوزيع الالكتروني في الجزيئات بنفس الطريقة التي تعاملت بها النظريات الذرية الحديثة الاخرى. ان المدارات الجزيئية تشغل مواقع في الفراغ تكون احتمالية وجود الالكترون فيها عالية. وبسبب صعوبة حساب المدارات الجزيئية، فأن التقريب الاعتيادي هو اتباع طريقة الاتحاد الخطي للمدارات الذرية . فالمدارات الجزيئية تتشابه مع المدارات الذرية المتكونة منها، ومن الشكل المعروف للمدار الذري يمكن وضع شكل تقريبي للمدار الجزيئي.

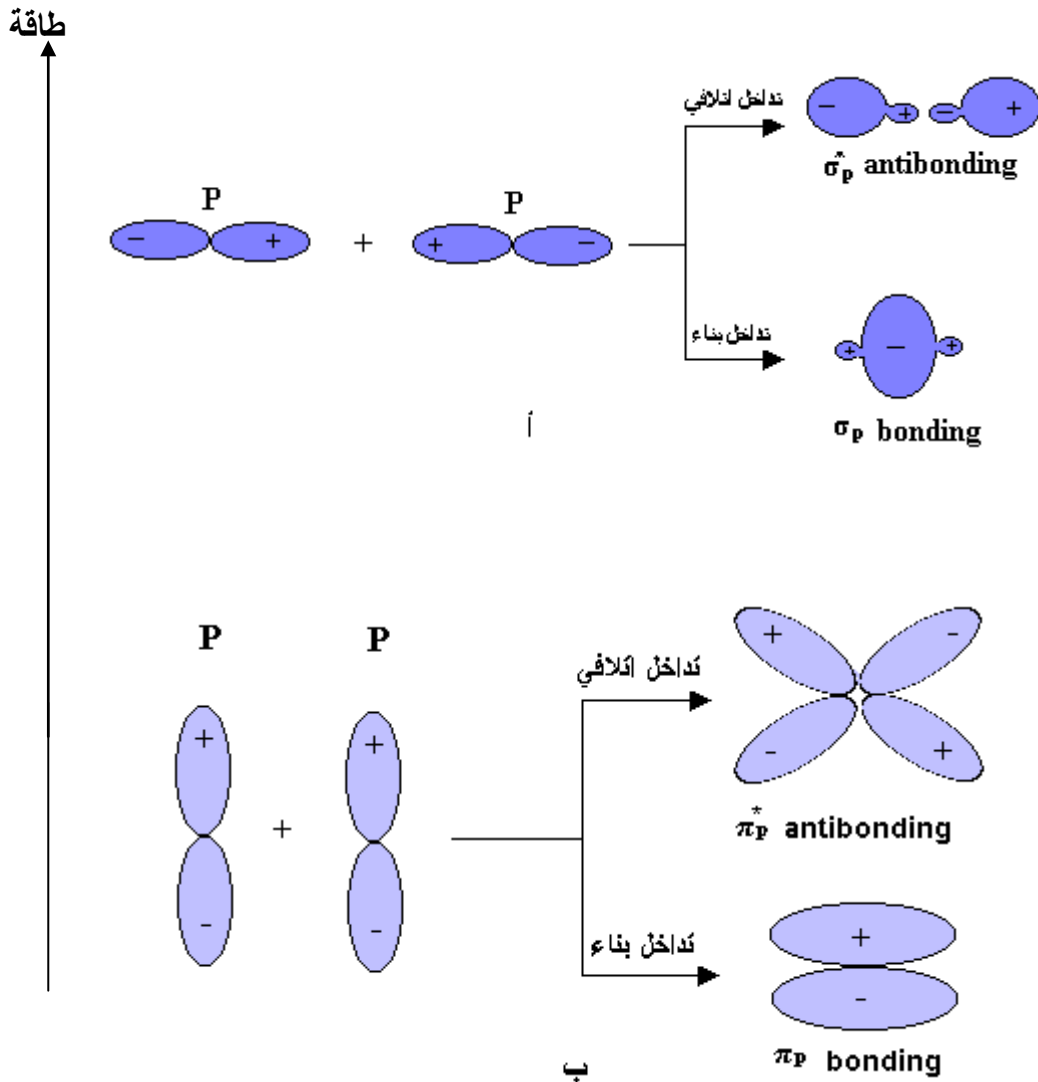
كما اوضحنا في موضوع سابق ، انه عند اتحاد مداريين ذريين من نوع s خطيا نحصل على مداريين جزيئيين من نوع س كما في الشكل ١٣-٣٢.



شكل ١٣-٣٢ تكون مدارات جزيئية بواسطة الاتحاد الخطي لمدارات s الذرية

احد المداريين الجزيئيين ناتج عن التداخل الاتلافي للمدارات الذرية (طرح المدارات)، والآخر ناتج عن التداخل البناء للمدارات الذرية (اضافة المدارات). ان المدار الجزيئي الناتج عن اضافة مداري s الذريين يشغل المنطقة في الفراغ بين النواتين ، لذلك يسمى المدار الجزيئي الارتباطي Bonding Molecular Orbital، ويرمز له

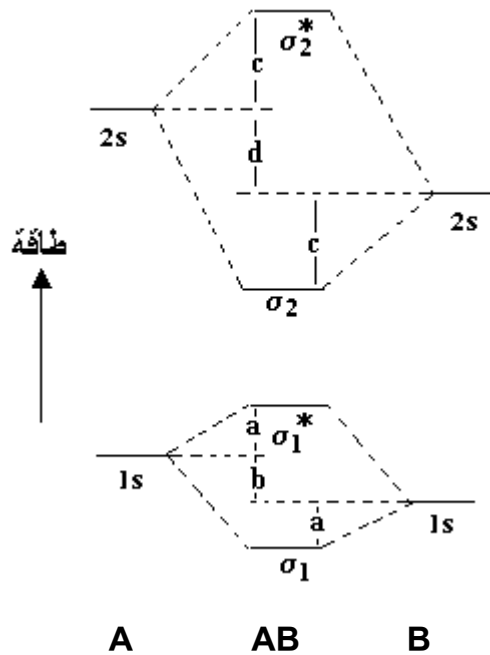
σ_s ، ويكون اوطأ طاقة من المدارات الذرية . والمدار الجزيئي الناتج عن طرح مداري s الذريين لا يشتمل على المنطقة في الفراغ بين النواتين، ويسمى المدار الجزيئي مضاد للارتباط Antibonding Molecular Orbital ، ويرمز له σ_s^* ، ويكون اعلى طاقة من المدارات الذرية . اما اتحاد مدارات p الذرية فيعطي مدارات جزيئية من نوع سكما وباي . فالاتحاد الرأسي لمدارات p يعطي مدارات من نوع سكما ارتباطية ومضادة للارتباط ، اما الاتحاد الجانبي فيعطي مدارات من نوع باي ارتباطية ومضادة للارتباط ايضا وكما في الشكل ١٣-٣٣ .



شكل ١٣-٣٣ تكون مدارات جزيئية بواسطة الاتحاد الخطي لمدارات p الذرية
أ - الاتحاد الرأسي ب - الاتحاد الجانبي

لو تصورنا وجود جزيئة مثل AB، لها عدد غير محدود من المدارات الجزيئية عالية الطاقة، ونفس العدد غير المحدود من المدارات الذرية عالية الطاقة في الذرتين A و B، لكن المدارات الاكثر اهمية هي المدارات واطئة الطاقة التي تستقر فيها الالكترونات. وبما ان الجزيئة تتكون من نوعين مختلفين من الذرات ، لذلك فأن

طاقة المدارات الذرية مختلفة ايضا، اي ان لمدارات 1s لكل من ذرة A و ذرة B طاقات مختلفة وكما هو مبين في الشكل ١٣-٣٤ والذي يوضح مخطط طاقة المدارات الجزيئية.



شكل ١٣-٣٤ مخطط مستوى طاقة المدار الجزيئي لجزيئة AB

ان العنصر الاكثر سالبية تكون مداراته الذرية اوطأ طاقة ، ويمثل الاختلاف بالطاقة بين المداريين الذريين b و d مقياسا لكمية الخاصية الايونية في الاصرة . فكلما زاد الاخ تلاف بين طاقة المداريين الذريين، ازدادت الخاصية الايونية في الرابطة . ان المدار الجزيئي σ_1 له طاقة قريبة من طاقة المدار الذري 1s في ذرة B، وذلك يعني تشابه هذا المدار الجزيئي مع المدار الذري 1s في ذرة B اكثر من تشابهه مع المدار الذري 1s في ذرة A. فأذا ساهم كل من ذرة A و B بالكترون واحد في المدار الجزيئي σ_1 ، يعني ذلك انتقال الكتروني للشحنة من ذرة A الى ذرة B. يتضح من الشكل ان a اصغر من c وذلك لعدم امتداد مدار 1s للذرتين بصورة كافية في الفراغ ليسمح بالتداخل الكبير بينهما . بينما يتداخل مداري 2s بدرجة اكبر ، لان امتداده في الفراغ ابعد.

مخطط مستوى طاقة المدار الجزيئي للمعقدات التناسقية

ان مخطط مستوى طاقة المدار الجزيئي للمعقدات اكثر تعقيدا من تلك التي للجزيئات ثنائية الذرة البسيطة، لذلك فإن اول خطوة ينبغي اجراؤها هو معرفة المدارات المتداخلة . لمعقد ثماني السطوح يجب اخذ النقاط التالية في نظر الاعتبار:

١- هنالك تسعة مدارات في غلاف تكافؤ الفلز، ستة منها مناسبة لتكوين روابط سكما σ هي d_z^2 ، $d_{x^2-y^2}$ ، s ، p_x ، p_y و p_z . وثلاثة مناسبة لتكوين روابط باي π هي d_{xy} ، d_{xz} و d_{yz} .

٢- يجب ان يمتلك كل من الليكاندات الستة مدار واحد من نوع سكما، تتخذ هذه المدارات فيما بينها لتعطي ستة مدارات تماثلية تتداخل بصورة فعالة مع مدار معين من المدارات الستة المناسبة لترايط سكما في الايون الفلزي. حيث يتحد كل مدار فلزي مع مدار ليكاندي له تماثل مناسب ليعطي مدارا جزيئيا ارتباطيا واخر مضادا للارتباط.

٣- اذا امتلك الليكاند مدارات من نوع باي، تتحد فيما بينها ايضا وتعطي مدارات تماثلية تتداخل بشكل فعال مع مدارات باي في الايون الفلزي، وينتج عن ذلك مدارات جزيئية ارتباطية واخرى مضادة للارتباط.

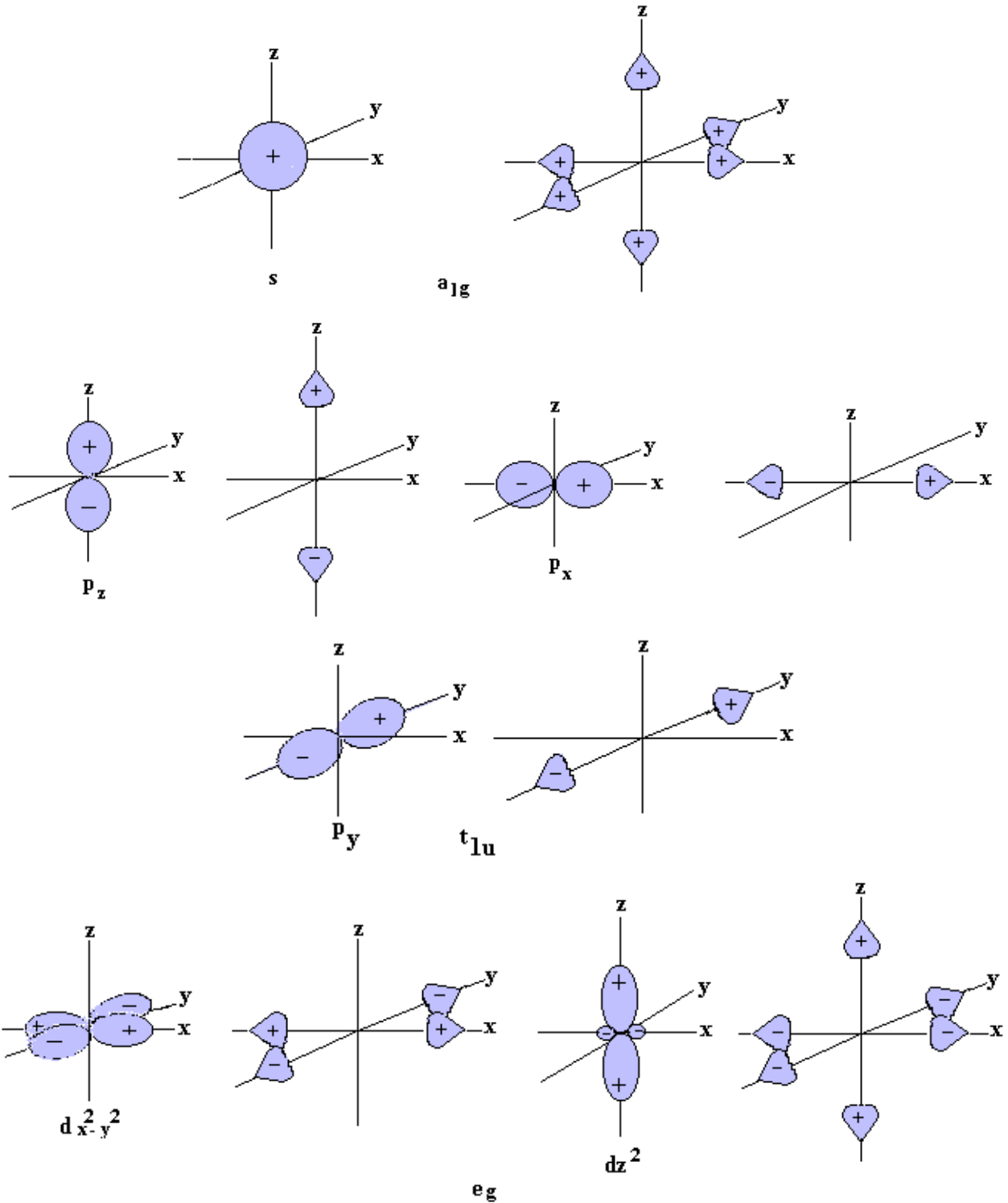
معقدات سكما σ لا تحتوي على تأصر باي π

يتم الاتحاد بين ستة مدارات من مدارات الليكاند مع ستة مدارات ذات تماثل مناسب في ذرة الفلز لتكوين معقد ثماني السطوح، واشكال هذه المدارات موضحة في الشكل ١٣-٣٥.

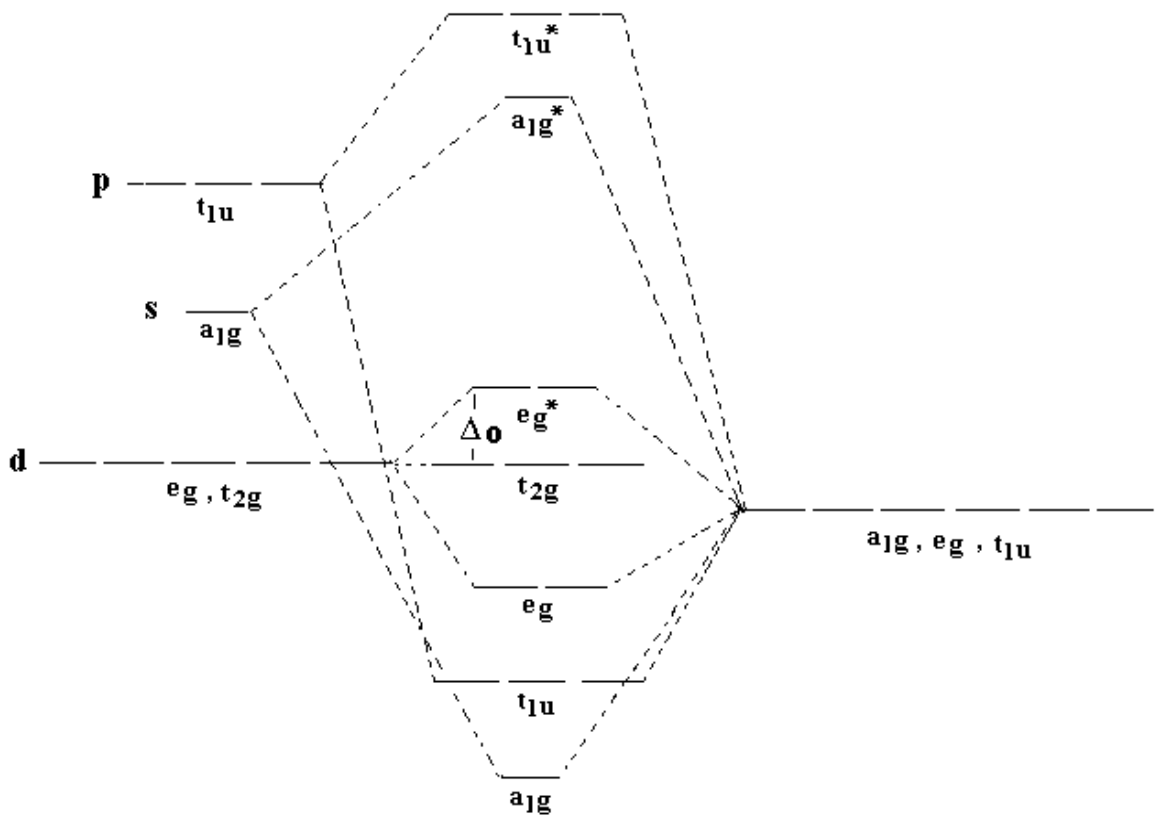
يحصل التداخل بين كل مدارين ويتكون مدار جزيئي ارتباطي واخر مضاد للارتباط. ان المدارات الجزيئية تمتلك الطاقة نفسها وتكون متكافئة باستثناء الاختلاف في اتجاهاتها في الفراغ. ويبين الشكل ١٣-٣٦ مخطط مستوى طاقة المدارات الجزيئية في معقد ثماني السطوح، لايون فلزي وستة من الليكاندات لا تمتلك مدارات π .

ان التداخل بين مدارات s و p للذرة الفلزية مع مدارات الليكاندات يكون كبيرا، لذلك نلاحظ ان هنالك تباينا كبيرا بالطاقة بين مدارات a_{1g} و a_{1g}^* الناتجة، وكذلك بين t_{1u} و t_{1u}^* . اما مدارات e_g و e_g^* فيكون انشطارها قليلا وذلك بسبب التداخل القليل بين مدارات $d_{x^2-y^2}$ و d_z^2 للذرة الفلز ومدارات الليكاندات. فكلما كان التداخل كبيرا كان انشطار المدارات كبيرا، وكان الترابط التساهمي اقوى. في الانظمة التي لا تحتوي على ترابط π فان مدارات t_{2g} للايون الفلزي والتي هي d_{xy} ، d_{xz} و d_{yz} تكون غير ارتباطية ويكون لها طاقة الايون الفلزي نفسها. فالليكاندات هنا لا تمتلك مدارات π التي يمكن ان تتداخل مع مدارات t_{2g} للايون الفلزي. ان الفرق بالطاقة بين المدارات الجزيئية t_{2g} و e_g^* يطابق Δ_o في نظرية المجال البلوري. ان المدارات الجزيئية تكون اقرب طاقة الى احد المدارات الذرية المكونة لها اكثر من المدار الثاني، لذلك فهي تمتلك صفات المدار الاقرب لها اكثر من صفات المدار الاخر. ان مدارات سكما الجزيئية الارتباطية الستة، ثلاثة t_{1u} وواحد a_{1g} واثنان e_g تمتلك صفات مدارات الليكاند اكثر من امتلاكها صفات مدارات الفلز، لذلك تكون الالكترونات التي تشغل هذه المدارات بالدرجة الاولى الكترونات الليكاندات، وهكذا فانها تشارك بدرجة معينة في صفات الايون الفلزي، في حين تمتلك الالكترونات التي تشغل المدارات الجزيئية مضادة الارتباط صفات الايون الفلزي بالدرجة الاولى،

وان مدارات e_g^* تمتلك صفات مدار d للفلز مع بعض صفات الليكاند، وليس هذا ما تم التوصل اليه في نظرية المجال البلوري، التي افترضت الترابط الايوني النقي، ولكنه يطابق ما تم التوصل اليه في نظرية المجال البلوري المصححة، حيث سمح بعض الشيء بتداخل المدارات.



شكل ١٣-٣٥ مدارات سكما الستة في ذرة الفلز ومدارات الليكاندات التماثلية المناسبة للتداخل معها



مدارات الفلز

المدارات الجزيئية

مدارات الليكاند

شكل ١٣-٣٦ مخطط مستوى طاقة المدارات الجزيئية في معقد ثماني السطوح

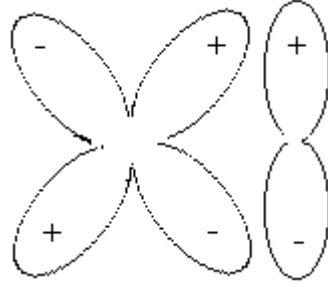
يحتوي على روابط سكما فقط

الايون $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ م عقد واطئ البرم كما لاحظنا سابقا، يحتوي على ١٨ الكترون، ستة من Co^{3+} و ١٢ الكترون من الليكاندات . هذه الالكترونات تدخل المدارات الجزيئية التسعة a_{1g}, t_{1u}, e_g و t_{2g} . اما بالنسبة لمعقد $[CoF_6]^{3-}$ العالي البرم، فهناك اربعة الكترونات في مدارات t_{2g} واثنان في e_g^* ، اي ان هنالك اربعة الكترونات منفردة. وفيما اذا كان المعقد عالي او واطئ البرم، يعتمد على قيمة الانشطار بين مدارات t_{2g} و e_g^* ، اي على قيمة Δ_0 مقارنة مع طاقة الازدواج . ان معالجة نظرية المدار الجزيئي لهذا الموضوع يعطي النتيجة نفسها التي اعطتها نظرية المجال البلوري، على الرغم من ان النظرية الاخيرة تركز على الجزء المركزي في الشكل السابق، اي على مدارات t_{2g} و e_g^* . اما نظرية رابطة التكافؤ وكما لاحظنا ، فتركز على الجزء السفلي من الشكل، اي على مدارات a_{1g}, t_{1u} و e_g . لذلك نلاحظ ان نظرية المدار الجزيئي تشتمل على كلا النظريتين، رابطة التكافؤ والمجال البلوري.

معقدات سكما σ تحتوي على ترابط باي π

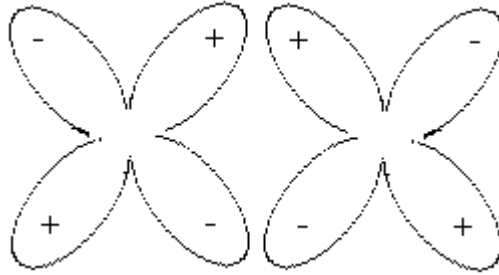
في حالة احتواء الليكاندات على مدارات π مملوءة او غير مملوءة، فلا بد من اخذ تداخلاتها مع مدارات t_{2g} للايون الفلزي والتي يكون لها التماثل نفسه، بنظر الاعتبار. هذه المدارات التي تكون روابط π هي:

١- مدار p عمودي على محور رابطة سكما، مثل ايون هاليد (شكل ١٣-٣٧).



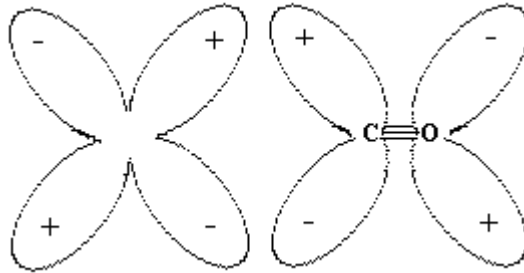
شكل ١٣-٣٧ ترابط π بين مدارات d للفلز ومدارات p لليكاند

٢- مدار d يقع في المستوى الذي يشتمل على ذرة الفلز، مثل ليكاند الفوسفين (شكل ١٣-٣٨).



شكل ١٣-٣٨ ترابط π بين مدارات d للفلز ومدارات d لليكاند

٣- مدار π^* يقع في المستوى الذي يشتمل على ذرة الفلز، مثل ليكاند اول اوكسيد الكربون (شكل ١٣-٣٩).



شكل ١٣-٣٩ شكل ترابط π بين مدارات d للفلز ومدارات π^* لليكاند

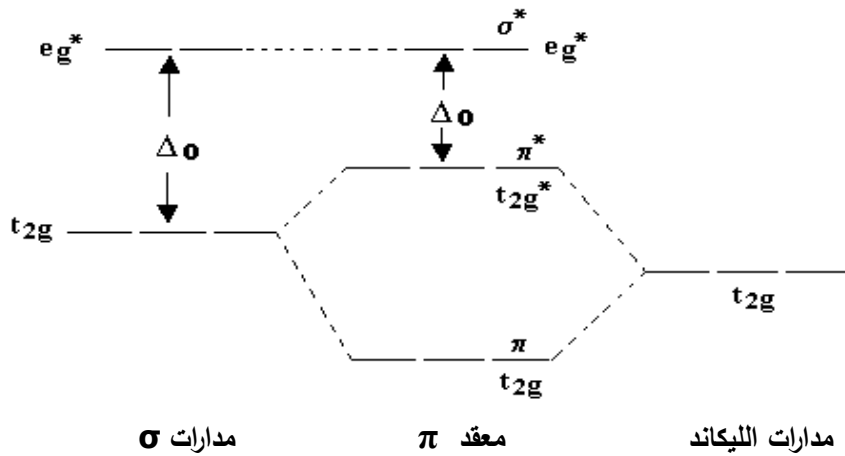
معقدات سكما σ تحتوي على ترابط باي π والليكاند اكثر سالبية من ذرة الفلز

اذا كان الليكاند المكون لرابطة π اكثر سالبية من ذرة الفلز، مثل ايون هاليد يستخدم مدار p مملؤ لترابط

π ، كما في حالة المعقد $[CoF_6]^{3-}$ ، يحصل التداخل مع مدارات t_{2g} للفلز والمدارات المماثلة لها في ذرة الليكاند، والتي هي مدارات 2p للفلور. ان مدارات 2p للفلور تقع عند طاقة اوطأ من مدارات 3d للفلز. في هذه الحالة فأن مدار π الجزيئي الارتباطي يتشابه مع مدارات الفلور اكثر من تشابهه مع مدارات الفلز. ويتشابه مدار π^* الجزيئي مضاد الارتباط مع مدارات الفلز (شكل ١٣-٤٠).

ان مدارات 2p في الفلور مملؤة لذلك فأن الكترولونات تنتقل الى مدارات π الجزيئية الارتباطية، في حين

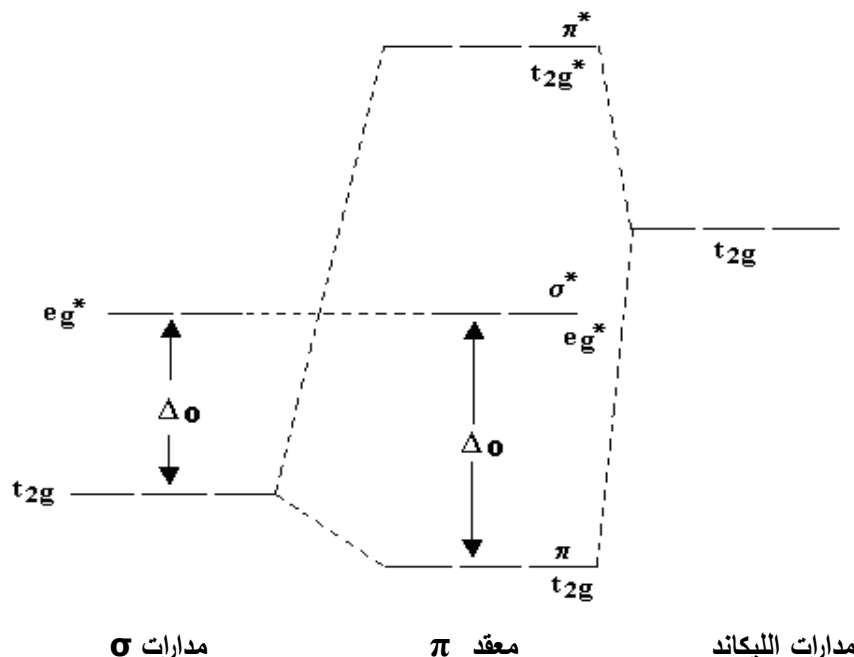
تنتقل الكترولونات t_{2g} للكوبلت، الى المدارات الجزيئية مضادة الارتباط π^* . ان مستوى مدارات e_g^* لا يتأثر بتداخلات π لذلك نقل قيمة Δ_0 نتيجة لهذا الترابط.



شكل ١٣-٤ مخطط مستوى طاقة يوضح تفاعل مدارات t_{2g} للفلز مع مدارات ليكاند مملوءة وأوطأ طاقة مؤديا الى تناقص Δ_o

معقدات سكما تحتوي على ترابط باي π والليكاند اقل سالبية من ذرة الفلز

عندما تكون مدارات الليكاند اعلى طاقة من مدارات t_{2g} الفلزية (مثل ليكاندات الفوسفين او اول اوكسيد الكربون تستخدم مدارات d او π^* فارغة للترابط)، فإن مخطط الطاقة يكون كما هو موضح في الشكل ١٣-٤١. في هذه الحالة فإن ذرة الفسفور (كذلك ذرة الكبريت في لي كاند R_2S) تمتلك مدارات 3d فارغة من الالكترونات وتستطيع ان تستلم الكثافة الالكترونية من ذرة الفلز. حيث ان لها سالبية كهربائية واطئة مقارنة مع الذرة الفلزية الموجبة الشحنة، ولهذا تقع مدارات t_{2g} التماثلية التابعة لها عند طاقة اعلى من مدارات الذرة الفلزية. وبالرغم من انخفاض طاقة مدارات t_{2g} وارتفاع طاقة مدارات t_{2g}^* بنفس الحالة السابقة، الا ان كون مدارات الليكاندات خالية من الالكترونات، يسمح لمدارات t_{2g}^* بالارتفاع بدون خسارة في الطاقة مع استقرار مدارات t_{2g} الارتباطية. ان ترابط π من هذا النوع يعمل على استقرار المعدد وذلك بزيادة طاقة الرابطة. بالاضافة الى ذلك تتمركز مدارات π الجزيئية الارتباطية t_{2g} على كل من الفلز والليكاند، على عكس تمركز الكترونات t_{2g} الفلزية في حالة عدم وجود ترابط π ، اذ تنتقل الكثافة الالكترونية من ذرة الفلز. ولا يحدث ذلك في حالة المعقدات التي تكون فيها الذرة الفلزية في حالة اكسدة عالية، ذلك لانها تحمل شحنة موجبة جزئية. اما الذرات الفلزية في حالات الاكسدة الواطئة فتزاح عنها الكثافة الالكترونية المتجمعة عليها خلال تكوين روابط سكما، عن طريق تكوين روابط باي. وبذلك يعمل كل من ترابط باي وسكما على مساعدة بعضهما، فكلما كانت الكثافة الالكترونية المنتقلة من ذرة الفلز الى الليكاند في ترابط باي كبيرة ازدادت قابلية الفلز على اكتساب الالكترونات من الليكاندات عن طريق ترابط سكما. اي انه كلما كان ترابط سكما يزيح كثافة الكترونية اكبر من الليكاندات، تزداد قابلية هذه الليكاندات لاكتساب الكثافة الالكترونية من الفلز عن طريق ترابط باي، وبذلك يعمل كلا الترابطان على تقوية بعضهما.



شكل ١٣-١؛ مخطط مستوى طاقة يوضح تفاعل مدارات t_{2g} للفلز مع مدارات ليكاند فارغة وأعلى طاقة مؤديا الى زيادة Δ_o

من ملاحظة الشكل السابق يبدو ان Δ_o قد اصبحت اكبر عما عنه في حالة غياب ترابط باي، وان eg^* اصبحت فوق م ن اعلى مدار ارتباطي بصورة كبيرة ، ولذلك فأن امكانية ارتقاء الالكترونات اليه تكون قليلة . ولهذا السبب فأن المعقدات ثمانية السطوح المشتملة على ليكاندات ترابط π من هذا النوع (مستقبلات π)، تكون واطئة البرم. كذلك لا نتوقع وجود معقدات ثمانية السطوح مشتملة على ليكاندات مستقبلية π يحصل فيها اشغال لمدارات eg^* ، وذلك في حالة احتواء الفلز او الايون على الكثر من ستة الكترونات d (مثل معقدات الكربونيل او السيانيد او الفوسفين ثمانية السطوح)، للترتيبات الالكترونية d^7 ، d^8 ، d^9 و d^{10} .

ان ترابط π في حالة وجود ليكاندات تحتوي على ذرات مثل الفسفور والكبريت ، يقدم توضيحا لليكاندات ذات المجال البلوري القوي ، ويثبت عدم صحة التفسير الالكتروستاتيكي النقي الذي اعطته نظرية المجال البلوري. ان الليكاندات القوية مثل ايون النتريت وايون السيانيد وكذلك اول اوكسيد الكربون والليكاندات الحاوية على ذرات فسفور ، تمتلك موقعها في السلسلة بسبب قدرتها على تكوين روابط باي كما لاحظنا اعلا هـ حيث ترتفع قيمة Δ_o بالنسبة لقيمتها في حالة نظام سكما فقط.

هنالك بعض الليكاندات لها القابلية على تفاعل باي بأكثر من طريقة ، مثل Cl^- ، Br^- و I^- ، حيث انها تشبه ايون الفلور في امتلاكها مدارات p مملوءة، لكنها تختلف عنه بأحتوائها على مدارات d فارغة. وليس هناك طريقة مفصلة في الوقت الحاضر لاجاد مجموعة من مدارات t_{2g} التماثلية (مدارات p او d الفارغة) التي يمكن ان تتداخل بقوة اكبر مع مدارات t_{2g} لذرة الفلز . ان وجود الهاليدات في المنطقة ال ضعيفة من السلسلة الطيفوكيمياوية، يشير الى كون مدارات p تتداخل بدرجة اكثر اهمية من تداخل مدارات d.

اسئلة الفصل الاول

- ١- ماهو المعقد التناسقي؟
- ٢- ماهي الملاحظات التي توصل اليها العالم فرنر في تفسير المعقدات التناسقية؟
- ٣- ارسم الترتيب الالكتروني للليكاندات التالية: NO_2^- , SCN^- , CN^- ؟
- ٤- عدد انواع الليكاندات مع ذكر مثال لكل نوع؟
- ٥- ما هو الليكاند الكليتي Chelating Ligand؟
- ٦- ارسم التركيب الالكتروني ل EDTA وبين كيف يكون هذا الليكاند سداسي السن.
- ٧- ماهو الليكاند الجسري ولماذا سمي بالجسري؟
- ٨- ارسم البنية الهندسية للمعقدات التالية : $[FeCl_4]^-$, $[HgI_3]^-$, $[Au(CN)_2]^{3-}$, $[Cu(H_2O)_6]^{3+}$, $[Ni(CN)_5]^{3-}$ ؟
- ٩- عدد انواع الايسومرية مع ذكر مثال لكل نوع.
- ١٠- بماذا تختلف ايسومرية البلمرة عن الانواع الاخرى؟
- ١١- بين بمثال كيف يمكن ان توجد الايسومرية الضوئية في احد اشكال الايسومرية الهندسية .
- ١٢- على ماذا تستند فكرة نظرية اصرة التكافؤ؟
- ١٣- استنادا الى نظرية اصرة تكافؤ بين ما هو الشكل الهندسي ونوع التهجين في المعقدات التالية:
 $[NiCl_4]^{2-}$, $[Ni(CO)_4]$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$
- ١٤- باستخدام المعقدين $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe((CN)_6)]^{3-}$ بين ما هو الفرق بين المعقد عالي البرم وواطئ البرم، والمعقد الايوني والتساهمي و معقد المدار الخارجي والداخلي؟
- ١٥- باستخدام المعقد $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ بين احد نقاط ضعف نظرية اصرة التكافؤ.
- ١٦- ارسم مخطط انشطار المجال البلوري في مجال رباعي وثمانى السطوح.
- ١٧- رتب الليكاندات التالية حسب قوة المجال الليكاندي لها: NO_3^- , I^- , Cl^- , $C_2O_4^{2-}$, NH_3 , NCS^- , CN^-
- ١٨- ما الفرق بين البارامغناطيسية والدايامغناطيسية؟
- ١٩- ارسم الترتيبات الالكترونية المحتملة لمعقدات d^7 , d^6 , d^5 , d^4 في معقدات ثمانى السطوح، واحسب طاقة الاستقرار لكل منها.
- ٢٠- ارسم مخطط مستوى طاقة المدارات الجزيئية في معقد ثمانى السطوح يحتوي على روابط سكما فقط.