

الباب الثاني  
الخصائص الفيزيائية الكيميائية  
للمركبات التناسقية

obeikandi.com

## الباب الثاني

### الخصائص الفيزيائية الكيميائية للمركبات التناسقية

الأطاف :-

انتقالات d-d :-

فيما يلي نبين أولاً الإنتقالات الإلكترونية التي تحدث بين مدارات  $d$  لمعقدات ثمانية السطوح وأخرى رباعية السطوح . يشار إلى هذه الإنتقالات أحياناً بإنتقالات  $d-d$  أو إنتقالات المجال الليجاندي . وعندما تحدث مثل هذه الإنتقالات في معقدات تحتوي على مركز للتناظر . مثل المعقدات الثمانية السطوح المنتظمة تكون شدة حزم الامتصاص منخفضة . غير أنه يحدث على حزم امتصاص قوية نسبياً لإنتقالات  $d-d$  في معقدات تنقر إلى مركز للتناظر، مثل معقدات سز من نوع  $MA_4B_2$  والمعقدات الرباعية السطوح .

ويمكن توضيح شدة إنتقالات  $d-d$  في التحول من معقدات ثمانية السطوح إلى معقدات رباعية السطوح وذلك بإضافة مزيد من حامض الهيدروكلوريك المركز إلى محلول مائي لأحد أملاح الكوبلت الثنائي التكافؤ . ويلاحظ تغير اللون من أحمر شاحب للأيون  $Co(H_2O)^{2+}$  إلى أزرق كثيف للأيون  $CoCl_4^{2-}$  .

وننتصور معقداً ثماني السطوح تركيبه  $d^1$ ، يلاحظ له حزمة إمتصاص واحدة تتفق مع العملية  $t_{2g}^1 e_g^{*0} \rightarrow t_{2g}^0 e_g^{*1}$  . يمثل هذان الأنتقال برمزية مطيافية بواسطة الرمز  ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$  ، حيث البادئة العليا اليسرى تشير إلى

تعددية برم الحالتين وتعددية البرم هي  $2S+1$ ، حيث  $S$  تساوي البرم الكلي للحالة .

وفي حالة معقد رباعي السطوح تركيبه  $d^1$ ، الذي يمتلك مخططاً لمستويات الطاقة هو من حيث الجوهر معكوس مخطط مستويات الطاقة للمعقد  $d^1$  الثماني السطوح، تكون رمزية الانتقال هي  ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$  . ويعالج إنتقال المجال الليجاندي لمعقد تركيبه  $d^9$  بنفس طريقة معالجة معقد تركيبه  $d^1$  إذا ما أدرنا أن التركيب الإلكتروني  $d^9$  يتفق مع ثقب موجب في تركيب  $d^{10}$  الممتلئ .

أن السلوك الكهروستاتيكي لثقب معين هو معكوس سلوك الكترون واحد، وهكذا فبالنسبة لمعقد ثماني السطوح ذي التركيب الإلكتروني  $d^9$  نستعمل ببساطة معكوس مخطط مستويات الطاقة لمعقد ثماني السطوح تركيبه الإلكتروني  $d^1$  . والانتقال الإلكتروني في هذه الحالة هو  ${}^2Eg \rightarrow {}^2T_2g$  وهو نفس الانتقال الإلكتروني لمعقد  $d^1$  الرباعي السطوح، باستثناء استعمال اللاحقة  $g$  .

والإنتقال الإلكتروني لمعقد  $d^9$  الرباعي السطوح هو  ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$  . وعلى العموم، يتخذ معقد  $d^n$  الثماني السطوح حالات الكترونية مماثلة للحالات الإلكترونية  $d^{10-n}$  الرباعي السطوح، والعكس بالعكس .

وإذا عرض أيون فلز تركيبه  $d^5$  إلى مجال - ثماني السطوح أو رباعي السطوح - ضعيف بحيث لا يستطيع أن يسبب ازدواجاً الكترونياً، أي لكي يحتوي كل مدار  $d$  على الكترون واحد، يعد أيون الفلز من حيث الأساس ذا تناظر كروي، على غرار - أيون  $d^0$  أو  $d^{10}$  .

كما إن إزالة الكترون  $d$  واحداً من معقد كهذا، بغية تكوين المعقد  $d^4$  ذي المجال الضعيف، تعد ممانئة لإزالة أحد الإلكترونات من المعقد  $d^{10}$ ، وأن إضافة الكترون  $d$  واحداً، بغية تكوين المعقد  $d^6$  ذي المجال الضعيف، تعد ممانئة لإضافة الكترون واحد إلى أحد معقدات  $d^0$ .

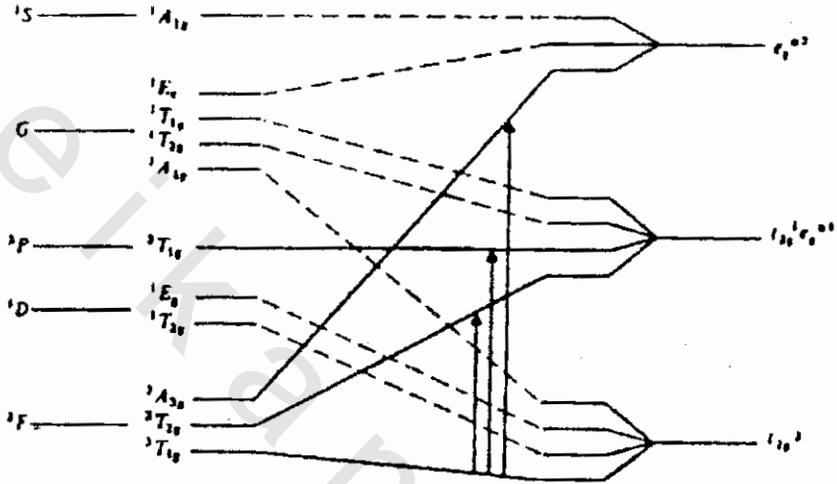
وهكذا فالمعقد  $d^6$  الثماني السطوح ذي المجال الضعيف يعاني الانتقال الإلكتروني  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$  بصورة ممانئة للانتقال الإلكتروني هو  ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$  الذي يعانیه معقد  $d^1$  الثماني السطوح . وعموماً، تتخذ معقدات  $d^{n+5}$  ذات المجال الضعيف إنتقالات ممانئة لتلك التي تتخذها معقدات  $d^n$  الممانئة .

ولقد بينا فيما سبق أنظمة الالكترتون الواحد وأنظمة الالكترتون الواحد الوهمية **pseudo** . وفي مثل هذه الحالات لدينا انتقال مجال ليجاندي واحد فقط، ونلاحظ فيها حزمة مجال ليجاندي واحدة فقط . ويكون الموقف أكثر تعقيداً عندما نتصور أكثر من الكترون واحد .

وهنا نقول أن مخططات مستويات الطاقة السابقة هي مبسطة للغاية . وعموماً، هنالك بضع حالات الكترونية ممكنة تتفق مع توزيع معين لالكترونين أو أكثر في مدارات  $d$  . وتتشأ هذه الحالات بسبب ظهور أطراف معقدة نسبياً في بعض الحالات .

ومن حيث المقارنة، فإذا كان المجال الليجاندي للمعقد قوياً بحيث يجعل التأثيرات الداخلية المتبادلة للإلكترونات مهملة، فعند ذلك يلاحظ إنتقال  $d-d$  واحداً فقط، وعلى سبيل المثال  $t_{2g}^1 e_g^* \rightarrow t_{2g}^2 e_g^* 0$  . ومن الناحية الفعلية، بالطبع، تؤثر الإلكترونات ببعضها إلى درجة مرموقة، وأن مستوى الطاقة لكل ترتيب مدار جزئي ينقسم إلى رموز ( أو حالات ) مختلفة .

وإذا كنا قادرين على إنقاص قوة المجال الليجاندي تدريجياً من طاقة تتفق مع طاقة إحدى حالات الأيون الحر . وبذلك يمكن إيجاد علاقة بين حالات المعقد وحالات أيون الفلز الحر . يبين الشكل التالي مخطط العلاقة لحد معقدات  $d^2$  الثمانية السطوح .



( مخطط العلاقة لمعقد  $d^2$  الثماني السطوح )

ويجدر ملاحظة بعض سمات مخطط العلاقة . فنلاحظ انه مهما كان المجال قوياً أو ضعيفاً، فإن حالة السكون هي دائماً  ${}^3T_{1g}$  . والآن، إن أحد شروط المطيافية هو أن الإنتقال الذي يتضمن تبديلاً في التعددية يعد محضوراً وبذلك فما دامت حالة السكون المعقد هي حالة ثلاثية التعددية، فالإنتقالات المسموحة هي تلك التي تتضمن حالات أخرى ثلاثية التعددية فقط .

ونلاحظ في الشكل أن مستويات طاقة الحالات الثلاثية التعددية فقط مرسومة بخطوط غير متقطعة . والانتقالات المسموحة المشار إليها بسهام عمودية هي  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  و  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}$  و  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}$

يميز مستويًا  ${}^3T_{1g}$  المختلفان وذلك بالإشارة داخل قوسين إلى حالتَي الأيون الحر اللذين أُشتقاَ منهما .

وبقدر ما يقوم المستوى  ${}^3A_{2g}$  باجتياز المستوى  ${}^3T_{1g}(P)$  ، فإن الانتقال ذا الطاقة الأعلى لمعقد  $d^2$  الثماني السطوح يمكن أن يكون إما  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  أو  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$  وذلك اعتماداً على قيمة  $\Delta^\circ$  .

كما أن مخططاً للعلاقة من النوع المبين في الشكل السابق يمكن رسمه لكل تركيب الكتروني للسلسلة من  $d^1$  إلى  $d^9$  ولكلا الأيونات الثمانية السطوح والرباعية السطوح . غير أنه عندما يتطلب الأمر بيانات وصفية فقط فيما يخص الأنتقالات الطيفية المسموحة، يمكن تلخيص المعلومات الضرورية كما مبين في الجدول التالي .

ولقد أُشيد هذا الجدول بالاستفادة من مفهوم سلوك التقب، والتناظر الكروي لأيونات  $d^5$  في المجالات الضعيفة، وحقيقة أن أنقسام حالة أيون حر معين يقلب عند الإنتقال من مجال ثماني السطوح إلى مجال رباعي السطوح . ويدرج الجدول رموز حالة السكون ورموز جميع الحالات العليا التي لها نفس التعددية .

والحالات معطاة حسب تسلسل أزيداد الطاقة . تميز الحالات التي لها نفس رمز الحالة بالإشارة داخل الأقواس لحالات أيوناتها الحرة وطاقات حالات المجال الضعيف المشتقة من حالات سكون الأيونات الحرة معطاة داخل أقواس مربعة بوحدات  $\Delta$  نسبة لطاقات حالات سكون الأيونات الحرة .

ولكي نستعمل الجدول من الضروري فقط أن تعرف عدد الكترونات  $d$  . وما إذا كان المعقد ذا تناظر ثماني السطوح ( $O_h$ ) أو رباعي السطوح ( $T_d$ )، وفي حالة أيونات  $d^4, d^5, d^6, d^7$  الثمانية السطوح أن تعرف ما إذا كان المعقد ذا مجال ضعيف (برم عال) أو مجال قوي (برم منخفض) .

رموز حالات السكون والحالات العليا ذات التعددية المتشابهة لمعقدات ثمانية السطوح ورباعية السطوح

عدد الكترونات $d$	التناظر	قوة المجال	رموز الحالات
1, 6	$O_h$	Weak	$T_2[-^2/5\Delta], E[^3/5\Delta]$
4, 9	$T_d$		
2, 7	$O_h$	Weak	$T_1(F)[-^3/5\Delta], T_2[^1/5\Delta], A_2[^6/5\Delta]†$
3, 8	$T_d$		$, T_1(P)$
3, 8	$O_h$	Weak	$A_2[-^6/5\Delta], T_2[-^1/5\Delta], T_1(F)[^3/5\Delta]$
2, 7	$T_d$		$, T_1(P)$
4, 9	$O_h$	Weak	$E [-^3/5\Delta], T_2[^2/5\Delta]$
1, 6	$T_d$		
5	$O_h, T_d$	Weak	$^6A_1$
4	$O_h$	Strong	$^3T_{1g}, ^3E_g, ^3T_{2g}$
5	$O_h$	Strong	$^2T_{2g}, ^2T_{1g}, ^2A_{2g}, ^2E_g, ^2A_{1g}$
6	$O_h$	Strong	$^1A_{1g}, ^1T_{1g}, ^1T_{2g}, ^1E_g, ^1A_{2g}$
7	$O_h$	Strong	$^2E_g, ^2T_{1g}, ^2T_{2g}, ^2A_{1g}$

† إذا كانت  $\Delta$  كبيرة بما يكفي لهذه الحالة أن تكون أعلى حالة طاقة

واللاحقة  $g$  ( لكلمة  $gerade$  التي تعني كلمة " زوجي even " )  
يجب أن تضاف إلى رموز الحالة المعقدات الثمانية السطوح، وفي حالات  
حذف هذه اللاحقة يمكن استعمال نفس رموز الحالة لكلا المعقدات الثمانية  
السطوح والرابعة السطوح .

ويجب الإشارة إلى تعددية الحالات بواسطة السابقة العليا من الجهة  
اليسرى . ومثالاً بسيطاً لاستعمال الجدول السابق وعنا نحدد الرمزية  
المطيافية لانتقال المجال الليجاندي الأقل طاقة للأيون  $Ni(H_2O)_6^{2+}$   
الثماني السطوح .

وبما أن المعقد يمثل أحد أنظمة  $d^8$  نحصل على رموز حالة السكون  
وحالة الإثارة الأولى وذلك من الصف الثالث للجدول . لهذا المعقد الكترونا  
منفردان يتفان مع تعددية مقدارها 3 وبذلك فالانتقال هو  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$   
ومن الرموز الموضوعية داخل أقواس مربعة .

ونرى أن حالة السكون تقع بمقدار  $6/5\Delta_0$  تحت طاقة الأيون الحر  
وأن حالة الإثارة الأولى تقع بمقدار  $1/5\Delta_0$  تحت طاقة الأيون الحر . وهكذا  
فطاقة الانتقال هي مقدار الفرق ويساوي  $\Delta_0$  .

#### انقسام المجال الليجاندي ، $\Delta_0$ :-

قبل أن نطبق معلومات الجدول السابق لبعض البيانات الطيفية  
الحقيقية، من الضروري أن نمتلك بعض الفهم للعوامل التي تحدد قيم  $\Delta_0$   
،  $\Delta_1$  ، والتعيميمات الآتية مستخلصة من بيانات طيفية كثيرة :

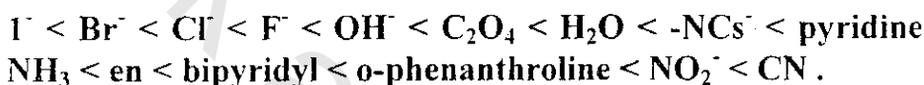
1 . لمعدقات السلسلة الانتقالية الأولى تتراوح قيم  $\Delta_0$  ما بين 7500  
إلى  $12500\text{Cm}^{-1}$  لأيونات  $+2$  وما بين 14,000 إلى  $25,000\text{Cm}^{-1}$   
لأيونات  $+3$  .

2 . لأيونات فلزات الطائفة نفسها وبالشحنة نفسها تزداد قيمة  $\Delta_0$  بمقدار 30 إلى 50% وذلك عند الانتقال من السلسلة الانتقالية الأولى إلى الثانية، ومن السلسلة الانتقالية الثانية إلى الثالثة .

3 . أشرنا توأ أنه إذا تساوى كل شيء، لدينا  $\Delta_0 \approx 9^4 \Delta_1$  .

4 . يمكن ترتيب الليجانندات في سلسلة حسب تسلسل قابلياتها لفصم مستويات مدارات **d**، أي حسب تسلسل قيم  $\Delta$  لمعقدات أيون فلزي معين . تدعى هذه السلسلة " السلسلة الطيفوكيميائية " .

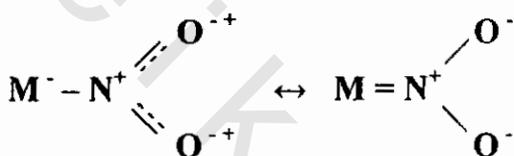
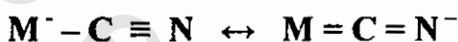
وهذه السلسلة لبعض الليجانندات الشائعة هي :



ويلاحظ تسلسل مختلف قليلاً لأيونات فلزية مختلفة، ولذلك يجب أن تستعمل هذه السلسلة بحذر .

وتشكل السلسلة الطيفوكيميائية دليلاً تجريبياً على هيمنة معالجة نظرية المدار الجزيئي للترابط في المعقدات مقارنة بمعالجة نظرية المجال البلوري الكهروستاتيكية . وعلى الرغم من أن تسلسل أيونات الهاليد  $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$  منطقي جداً فإن النظرية الكهروستاتيكية بمفردها لا تستطيع أن تفسر لماذا لا يعطي أيون  $F^-$  أقوى المجالات لجميع الليجانندات كما يتوقع له باعتبار صغر حجمه . ومن دون شك أن تنافرات  $\pi\pi\text{-d}\pi$  هي مسؤولة عن صغر قيم  $\Delta$  نسبياً للمعقدات الهاليدية . ليس للأمونيا والأمينات مدارات  $\pi$  ولذلك فهي تعطي قيم  $\Delta$  عالية نسبياً ولجزيئة الماء مدار  $\pi\pi$  واحداً فقط مقابل مدارين

من هذا النوع لأيون  $\text{OH}^-$ ، ونتيجة ذلك أن جزيئة الماء تعطي قيم ل  $\Delta$  أعلى مما يعطيها أيون  $\text{OH}^-$ . وقيم  $\Delta$  العالية جداً لأيوني  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$  تعزى، بالطبع، إلى الترابط الراجع  $\text{p}\pi\text{-d}\pi^*$  أن تمثيلات نظرية رابطة التكافؤ لترابط هذه الليجانندات مع أيونات فلزية محتوية على الكترونات d هي عبارة عن هجائن رنينية من النوع الآتي :

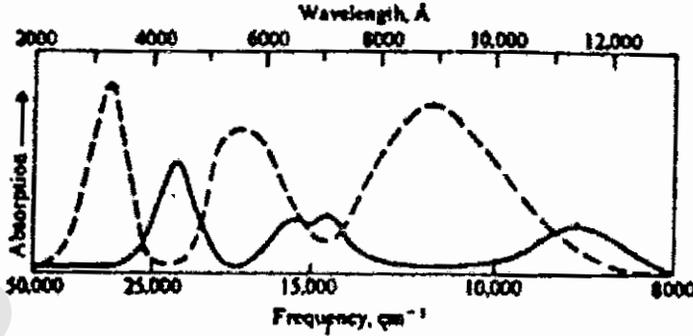


ولقد بين جورجسن Jrgensen أنه يمكن تقدير قيم  $\Delta_0$  بصورة تقريبية وذلك من العلاقة التجريبية  $\Delta_0 = fg$  حيث f عبارة عن وسيط مميز لليجانند و g عبارة عن وسيط مميز للفلز وهذه العلاقة مفيدة في بعض الأوقات حين لا تتوفر البيانات الطيفية التجريبية . وبعض قيم f, g معطاة في الجدول التالي :

قيم g, f لغرض تقدير  $^{\circ}\Delta^{+}$

الليجاند	f	أيون الفلز	$g \times 10^{-3}, Cu^{-1}$
$Br^{-}$	0.72	$Mn^{2+}$	8.0
$Cl^{-}$	0.78	$Ni^{2+}$	8.7
$POCl_3$	0.82	$Co^{2+}$	9
$N_3^{-}$	0.83	$V^{2+}$	12.0
$F^{-}$	0.9	$Fe^{3+}$	14.0
$(CH_3)_2SO$	0.91	$Cu^{3+}$	15.7
$(CH_3)_2CO$	0.92	$Cr^{3+}$	17.4
$C_2H_5OH$	0.97	$Co^{3+}$	18.2
$C_2O_4^{2-}$	0.99	$Ru^{2+}$	20
$H_2O$	1.00	$Ag^{3+}$	20.4
$-NCS^{-}$	1.02	$Ni^{4+}$	22
$CH_3CN$	1.22	$Mn^{4+}$	24
$C_5H_5N$	1.23	$Mo^{3+}$	24.6
$NH_3$	1.25	$Rh^{3+}$	27.0
$-SO_3^{2-}$	1.3	$Pd^{3+}$	29
$-NO_2^{-}$	~1.4	$Te^{4+}$	31
$-CN^{-}$	~1.7	$Ir^{3+}$	32
		$Pt^{4+}$	36

## حسابات طيفية :



طيفاً امتصاص أيون  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  ( الخط غير المتقطع ) وأيون  
 $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$  (الخط المتقطع) . ألوان المنطقة المرئية  
 للطفيل مشار عليها في أعلى الشكل )

نري في الشكل السابق طيفي إمتصاص الأيونين المعقدين  
 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  ،  $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$  . يمتلك طيف  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  حزمتين رئيسيتين في  
 المنطقة المرئية ونافاذة Window في المنطقة الخضراء (حوالي  $5500\text{\AA}$ ) ،  
 وهكذا فهذا المعقد أخضر اللون .

ولطفيل أيون  $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$  حزمة واحدة في المنطقة المرئية  
 ونافتان في المنطقتين الزرقاء والحمراء، وهكذا فهذا المعقد أرجواني  
 اللون . ولكل من هذين الطيفين ثلاث حزم، كما يتوقع لمعقدات  $d^8$  الثماني  
 السطوح . تقع حزم  $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$  عند ترددات اعلى من حزم  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$   
 وذلك وفقاً للسلسلة الطيفوكيميائية .

وعلى أساس الجدول السابق تخصص الحزمة ذات التردد الأقل في  
 كل طيف إلى الانتقال التالي  ${}^3\text{T}_{2g} \rightarrow {}^3\text{A}_{2g}$  ، والحزمة ذات التردد المتوسط

إلى الانتقال التالي  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$  . والحزمة ذات التردد الأعلى إلى  
الانتقال التالي  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  .

ويمكن التأكد من مصداقية هذه التخصيصات بواسطة حسابات  
بسيطة . إذ نرى من الجدول السابق أن طاقة الانتقال  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$   
هي عبارة عن  $\Delta_0$  وأن طاقة الانتقال  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$  يجب أن  
تكون  $9/5\Delta_0$  .

وهكذا فبضرب تردد الحزمة الأولى بالمقدار  $9/5$  نستطيع  
الحصول على قيمة محسوبة لتردد الحزمة الثانية . ومما سبق يمكن أن  
نرى أيضاً أن طاقة الانتقال الثالث يجب أن تساوي  $6/5\Delta_0$  زائداً طاقة  
حالة  ${}^3T_{1g}$  المشتقة من الحالة  ${}^3P$  لأيون الحر . حيث أن حالة  $P$  لا تنقسم  
بواسطة مجال ثماني السطوح .

وتقريباً أولاً يمكن أن نفترض أن طاقة  ${}^3T_{1g}(P)$  هي نفس  
طاقة حالة  ${}^3P$  لأيون  $Ni^{2+}$  الحر . وهذه الطاقة هي  $15500\text{Cm}^{-1}$  ،  
وبذلك نحسب للانتقال  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  طاقة مقدارها  $15500\text{Cm}^{-1}$   
 $+ 6/5\Delta_0$  . والترددات التجريبية للحزم الثلاث والقيم المحسوبة  
للحزمتين الثانية والثالثة معطاة في الجدول التالي لأيوني  $Ni(H_2O)_6^{2+}$  ،  
 $Ni(en)_2^{2+}$  . كليهما .

وعلى الرغم من أن الاتفاق بين القيم التجريبية والقيم  
المحسوبة ليس تقريبياً وحسب وإنما مناسب أيضاً لتأكيد التخصيصات  
كما بالجدول التالي :

بيانات طيفية لأيوني  $\text{Ni(en)}_3^{2+}$ ,  $\text{Ni(H}_2\text{O)}_6^{2+}$  . طاقات الانتقال مقيسة بوحدة عدد الموجة

الانتقال	$\text{Ni(H}_2\text{O)}_6^{2+}$		$\text{Ni(en)}_3^{2+}$	
	التجريبي	المحسوب	التجريبي	المحسوب
${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$	9000	.....	11.000	.....
${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$	14.000	16.200	18.500	19.800
${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$	25.000	26.300	30.000	28.700

ولأيون  $\text{Co(H}_2\text{O)}_6^{2+}$  حزمًا إمتصاص عند  $19,000\text{Cm}^{-1}$ ,  $8350$  وخصصتا للأنتقالين  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$  و  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$  على التوالي . وعلى أساس هذا التخصيص يجب أن يكون للحزمة ذات الطاقة الأعلى تردد مقداره  $20,900\text{Cm}^{-1} = 3/4(8350) + 14,600$  تقريباً، وهذا التردد يتفق جيداً مع القيمة الفعلية .

ونجد أن تردد الحزمة  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$  يقدر بحوالي  $18,800\text{Cm}^{-1} = 9/4(8350)$  . ويعتقد أن هذه الحزمة ضعيفة وانها محجوبة بواسطة الحزمة  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$  القوية نسبياً وعند نفس التردد تقريباً.

وعند دراسة المعقد  $\text{CoCl}_4^{2-}$  الرباعي السطوح . على الرغم من أننا مما سبق نتوقع له ثلاثة إنتقالات، إلا أننا نلاحظ إنتقالين فقط، وهما عند  $15,000\text{Cm}^{-1}$ ,  $6300$  . وسنحاول ان نخصص هذه الإنتقالات بمقارنة ترددها مع الترددات المقدرة للأنتقالات الثلاثة المسموحة .

ومن البيانات الموجودة لأيون  $\text{Co(H}_2\text{O)}_6^{2+}$  نقدر قيمة  $\Delta o$  لتساوي  $\Delta o = 5/4(8350) = 10,400\text{Cm}^{-1}$  . وبما أن أيون الكلوريد يعطي مجالاً

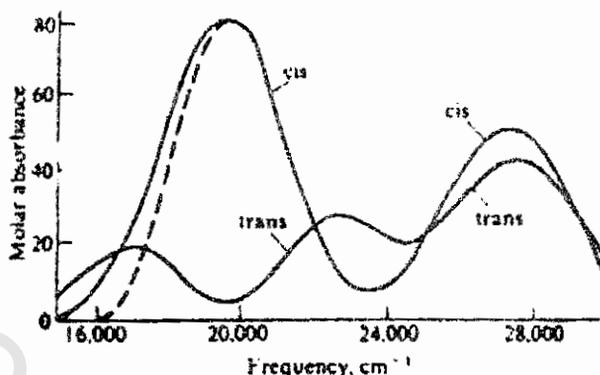
ليجانداً تقدر قوته بمقدار 0.78 من قوة المجال الليجاندي لجزيئة الماء  
 وبما أن  $\Delta_1 \approx 4/9 \Delta_0$  ، نخمن ،  $\Delta_1$  ،  $\Delta$  لأيون  $\text{CoCl}_2^{2-}$  لتساوي  
 $0.78(4/9)10,400 = 3600\text{Cm}^{-1}$  .

وباستعمال بيانات الجدولين بعض البيانات السابقة نقدر ترددات  
 مقدارها  $6500, 3600, 18,900\text{Cm}^{-1}$  للأنقالات  ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$  و  
 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F})$  و  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$  على التوالي . ويبدو من المعقول أن  
 نخصص الحزمتين الملاحظتين في طبق الأيون للأنقالتين الأخيرين، وأن  
 نفترض بأن الحزمة المخمنة عند  $3600\text{Cm}^{-1}$  وهي في المنطقة تحت  
 الحمراء لم يتسن ملاحظتها بسبب كون هذه المنطقة الطيفية عند هذه  
 الظروف غير ملائمة .

كما أن جميع معقدات الكوبلت الثلاثي التكافؤ تقريباً هي معقدات  
 ثمانية السطوح ذات مجال قوي . ويلاحظ لها عموماً أنتقالان من حالة  
 السكون  ${}^1\text{A}_{1g}$  إلى الحالتين  ${}^1\text{T}_{1g}$ ،  ${}^1\text{T}_{2g}$  والانتقالات إلى الحالتين  ${}^1\text{E}_g$ ،  ${}^1\text{A}_{2g}$   
 طاقتها عالية جداً ولا يمكن ملاحظتها عموماً .

في معقد للكوبلت الثلاثي التكافؤ من نوع  $\text{CoA}_4\text{B}_2$  يكون التناظر  
 فيه منخفضاً وأن الحزمة التي تعزى للأنتقال  ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$  تنقسم  
 إلى مكونتين . ويعد إنقسام حزمة المعقد ترانس - ضعف إنقسام المعقد  
 سس - تقريباً .

وبما أن المعقد سس - يفتقر إلى مركز للتناظر فإن حزمة تكون  
 أكثر شدة من حزم المعقد ترانس - المماثل . وأن طيفي المعقدين  
 سس - وترانس  $\text{Co}(\text{en})_2\text{F}_2^+$  المبينين في الشكل التالي يوضحان  
 هذه التأثيرات كما يلي .



طيفاً أنتقال المعقدين سز - وترانز  $\text{Co(en)}_2\text{F}_2^+$

ونجد أن أنقسام حزمة  ${}^1\text{T}_{1g} \rightarrow {}^1\text{A}_{1g}$  واضح جداً في طيف المعقد ترانس ويستدل عليه فقط بواسطة تناظر الحزمة في طيف المعقد سس - المنحنى المتقطع يبين الشكل المحتمل للمكون ذي التردد العالي للحزمة المنفصمة في الأيسومر سس .

ونري أن أحد التقريبات ذات التبريد الضعيف هو الافتراض بأن قيم خرق الطاقة للأيون الحر بين حالة سكون أيون الفلز وحالة الاثارة  $P$  ذات التعددية المماثلة، يمكن استعمالها في الحسابات الخاصة بالمعقدات . وقد تم تبين أن التنافرات الداخلية المتبادلة في المعقدات هي أصغر مما عليه في الأيونات الحرة .

وتعزى التنافرات المتناقصة إلى تمدد للمدارات خلال تأثيرات فلز - ليجاند المتبادلة وبالتالي على الأزدباد الناتج في المسافة بين الالكترونات . ويمكن إختزال فروق الطاقة بين

الحالات المختلفة لأيون معين بمقدار يصل إلى حوالي 40% في معقد لذلك الأيون .

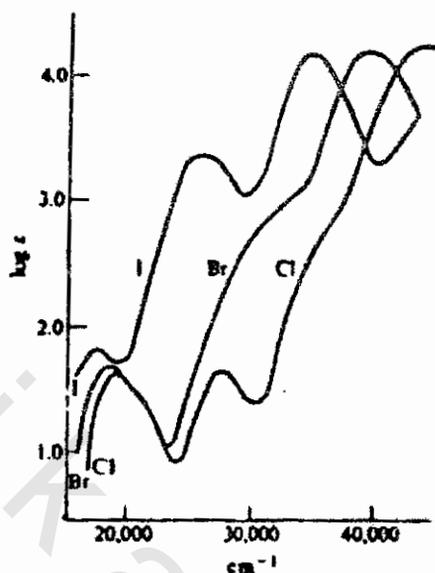
وثمة تقريب ضعيف آخر تمثل بأهمال تأثيرات التناظر بين الحالات ذات التناظر المتشابهة . فعلى سبيل المثال، في معقدات  $d^8$  الثمانية السطوح، تؤثر الحالتان  ${}^3T_{1g}(P)$ ,  ${}^3T_{1g}(F)$  ببعضهما بطريقة ما تؤمن ازدياد فاصل الطاقة بينهما .

### أطياف نقل الشحنة :-

يسمى الانتقال الإلكتروني الحاصل بين مدارات تتركز على نرتين مختلفتين، انتقال نقل الشحنة، وتكون حزمة الأمتصاص عادة قوية جداً . ومثل هذه الحزم جلية غالباً في أطياف المعقدات التي تحتوي ليجانداها على الكترولونات في مدارات  $\pi$  .

وثمة مخطط لمستويات الطاقة لمعقد من هذا النوع مبين في الشكل التالي يعطي طيفاً المعقدين  ${}^{2-}RuCl_6$  ,  ${}^{2-}IrBr_6$  وهما من معقدات  $d^4$  ,  $d^5$  على التوالي ويحتوي علي مجموعتين من الحزم خصصتا إلى أنتقالات من مدارات  $\pi$  الرابطة الضعيفة الموجودة على الليجانداة إلى مدارات  $e_g^*$  ,  $t_{2g}^*$  نقيضة الترابط الموجودة على ذرة الفلز .

وفي معقد  ${}^{3-}IrBr_6$  وهو أحد معقدات  $d^6$  تكون مدارات  $t_{2g}^*$  مختلفة ونلاحظ فيه الأنتقالات إلى مدارات  $e_g^*$  فقط في معقدات هالوجينو خماسي أمونيا من نوع  $Co(NH_3)_5X^{2+}$ ، نلاحظ حزماً قوية لنقل الشحنة في المنطقة فوق البنفسجية .



أطياف أيونات  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}$ ، حيث X تمثل ذرة هالوجين .

وكما هو مبين في الشكل السابق تظهر هذه الحزم عند ترددات متناقصة باستمرار عند الذهاب من معقد الكلورو إلى معقد البرمو ثم إلى معقد الأيودو، وكما يتوقع من اتجاه تغير جهود إختزال هذه الهالوجينات . وفي الواقع إن حزم نقل الشحنة في المعقد  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}^{2+}$  تحجب إلى درجة كبيرة أنتقالات d-d الضعف منها .

### البارامغناطيسية :-

#### أ- العزم المغناطيسي :-

عندما تعرض مادة على مجال مغناطيسي H تستحث فيها مغناطيسية I تسمى نسبة I/H بحساسية الحجم ويرمز لها بالحرف K، ويمكن قياسها

بطرق تقنية مختلفة، بما فيها طريقة ميزان كيوي Gouy، وطريقة فازاداي، وطريقة nmr. وتعزى حساسية الحجم إلى الحساسية الجرامية  $\chi$  والحساسية المولارية  $\chi_M$  أي أن :

$$\chi = \frac{k}{d} \quad , \quad \chi_M = \frac{kM}{d}$$

حيث  $M, d$  هما الكثافة والوزن الجزيئي للمادة على التوالي .  
وبالنسبة لمادة بارامغناطيسية تعد الكميات  $X_M, X, K$  كميات موجبة .  
ويحسب العزم المغناطيسي الفعال  $\mu_{eff}$  كما يلي :

$$\mu_{eff} = 2.83 \sqrt{\chi_M T}$$

حيث  $T$  هي درجة الحرارة المطلقة، والكمية الثابتة  $2.83$  هي مزيج لكميات ثابتة رئيسية مختلفة . وبالنسبة لأغلب المركبات البارامغناطيسية، تعد  $\mu_{eff}$  من الناحية العملية نفس العزم المغناطيسي الحقيقي  $\mu$ ، غير أنه تلاحظ فروق صغيرة بين هاتين الكميتين في بعض الحالات .

وكم أهمية  $\mu_{eff}$  أو  $\mu$  في كيمياء الفلزات الانتقالية في حقيقة أن العزم المغناطيسي لأغلب المركبات قابل للحساب نظرياً من المعرفة المتولدة عن التركيب ونوع التأصر .

وتغير قيم العزم المغناطيسي المحسوب أحياناً وبصورة مرموقة عند حصول تغير في التركيب المفترض أو تغير في نوع الترابط . وفي هذه الحالات تعد مقارنة القيم التجريبية للعزم المغناطيسي الفعال  $\mu_{eff}$  مع قيم  $\mu$  المحسوبة ذات أهمية كبيرة في تشخيص المركبات .

ووجد عزم المغناطيسي لمعقد فلز إنتقالي هو مزيج لعزمي البرم والمدار وفي كثير من المعقدات يقوم المجال الليجاندي بصورة كاملة تقريباً

بإطفاء الاسهام المداري، وهنا يمكن حساب العزم المغناطيسي بواسطة

$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)} \quad \text{صيغة البرم - فقط الآتية :}$$

حيث  $S$  تمثل البرم الكلي للمعقد . وبما أن  $S$  في حالة السكون تساوي

نصف عدد الالكترونات  $n$  المنفردة، يمكن أن نكتب :

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

وعند النظر إلى قيم  $\mu_{\text{eff}}$  التجريبية لبعض المعقدات الثمانية السطوح

المختلفة من السلسلة الإنتقالية الأولي، وكذلك قيم  $\mu$  المحسوبة من صيغة

البرم - فقط . تسهل لنا هذه البيانات التمييز بسهولة بين معقدات المجال

القوي ومعقدات المجال الضعيف .

ف نجد علي سبيل المثال، يعد  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$  أحد معقدات

$d^4$  ذات المجال الضعيف، حيث  $\mu_{\text{eff}} = 4.8$  ، في حين

بعده  $[\text{Cr}(\text{dipy})_3]\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  أحد معقدات  $d^4$  ذات المجال القوي،

حيث  $\mu_{\text{eff}} = 3.3$  .

وثمة أزواج مماثلة لمعقدات ذات مجال ضعيف وأخرى ذات

مجال قوي على التوالي، هي معقدات  $d^5$   $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$

حيث  $(\mu_{\text{eff}} = 5.9)$  ،  $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  حيث  $(\mu_{\text{eff}} = 2.2)$ ،

ومعقدات  $d^7$   $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$  حيث

$(\mu = 5.1)$  ،  $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  حيث  $(\mu_{\text{eff}} = 1.8)$  .

ومعقد  $d^6$  ذو المجال الضعيف  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$

حيث  $(\mu_{\text{eff}} = 5.5)$  يمكن مقارنته مع المعقد  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

ذي المجال القوي .

وفي حالة المعقد الثماني السطوح المنتظم هنالك الكترونان منفردان . غير أن في حالة التشويه القوي أو المعقد الرباعي المستوي لدينا محصلة برم مقدارها صفر . وفي الواقع إن جميع معقدات  $d^8$  الرباعية المستوية هي ذات صفات دايامغناطيسية ما لم تمتلك الليجانادات الكترونات منفردة .

وفي المعقدات الرباعية السطوح تعد حالات البرم العالي والبرم المنخفض ممكنة على الخصوص للتركيب الالكترونية  $d^3, d^4, d^5, d^6$  ولكن بسبب صغر قيمة  $\Delta_0$  لم تعرف معقدات رباعية السطوح ذات برم واطئ .

#### ب- العزم الزاوي المداري :

إن حوالي نصف القيم التجريبية للعزم المغناطيسي الفعال ( $\mu_{eff}$ ) تعد قريبة من القيم النظرية للعزم المغناطيسي ( $\mu$ ) المحسوبة من صيغة البرم - فقط . غير أن قيم  $\mu_{eff}$  المتبقية تختلف بصورة ملحوظة عن القيم النظرية البسيطة . ويعزى الشذوذ عموماً على الأخطاء غير التام للعزم المغناطيسي المداري من قبل المجال الليجاندي .

وإذا أريد للألكترون عزم زاوي مداري وجب عليه أن يكون قادراً على الدوران حول إحداثي معين . وبذلك يجب أن يتوفر مدار إضافة الى المدار المحتوي على الالكترون، الذي يمتلك الخصائص الآتية . وهي انه يجب أن يكون له نفس شكل وطاقة المدار المحتوية على الالكترون .

ويجب أن لا يتطابق فوقياً مع المدار المحتوي على الالكترون وذلك بواسطة الدوران الاحداثي . وأخيراً، لا يستطيع أن يحتوي على

الالكترون له نفس برم الالكترون الأول . حيث تلبي هذه الشروط متى ما  
أحتوي أي مدارين من مدارات  $t_2$  أو  $t_{2g}$  ( $dyz, dxz, dxy$ ) على الكترون  
واحد أو ثلاثة الكترونات .

وبذلك سيبقى العزم الزاوي المداري غير مطلقاً لمعقد فلزي يحتوي  
على 1,2,4 أو 5 الكترونات في مدارات  $t_2$  أو  $t_{2g}$  بما يتفق مع حالات  
السكون  $T_{1g}, T_2, T_1$  أو  $T_{2g}$  .

ولغرض تقدير قيم  $\mu$  لمعقدات لم يطفأ عزمها الزاوي  
المداري، ويمكن استعمال القيم الموجودة في الجداول . وهذه عبارة  
عن قيم نظرية محسوبة من وسائط **parameters** الأيون الحر،  
وعلى المرء أن لا يتوقع اتفاق هذه القيم مع القيم التجريبية للمعقدات  
الأفضل من  $\pm 0.2$  .

ولقد وجد شذوذ اصغر لكنه مرموق بين  $\mu_{eff}$  والعزم المحسوبة  
بصيغة البرم - فقط وذلك لمعقدات حالات سكونها  $E_g, E, A_{2g}, A_2$  . ينشأ  
هذا الشذوذ بواسطة العزم الزاوي الذي يقدم إلى حالة السكون بواسطة امتزاج  
حالات T الأعلى . وبينت النظرية أن العزم المغناطيسي لمعقد من ها النوع  
يمكن حسابه من العلاقة التي تمثل البرم فقط .

وقيم  $\lambda$  المناسبة لأيونات فلزية في بيئة ثمانية السطوح وبيئة رباعية  
السطوح معطاة في الجدول التالي :

قيم  $\lambda$  لبعض الأيونات الفلزية

أيون الفلز	التناظر	حالة السكون	,Cum <sup>-1</sup>
V <sup>4+</sup>	T <sub>d</sub>	<sup>2</sup> E	500
V <sup>2+</sup>	O <sub>h</sub>	<sup>4</sup> A <sub>2g</sub>	228
Cr <sup>3+</sup>	O <sub>h</sub>	<sup>4</sup> A <sub>2g</sub>	368
Cr <sup>2+</sup>	O <sub>h</sub>	<sup>5</sup> E <sub>g</sub>	116
Mn <sup>4+</sup>	O <sub>h</sub>	<sup>4</sup> A <sub>2g</sub>	552
Mn <sup>3+</sup>	O <sub>h</sub>	<sup>5</sup> E <sub>g</sub>	178
Fe <sup>2+</sup>	T <sub>d</sub>	<sup>5</sup> E	-200
Co <sup>2+</sup>	T <sub>d</sub>	<sup>4</sup> A <sub>2</sub>	-688
Co <sup>2+</sup>	O <sub>h</sub>	<sup>2</sup> E <sub>g</sub>	-1030
Ni <sup>2+</sup>	O <sub>h</sub>	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub>	-1260
Cu <sup>2+</sup>	O <sub>h</sub>	<sup>2</sup> E <sub>g</sub>	-1660

ويمكن إستعمال البيانات المغناطيسية لتحديد نوع الترابط في معقدات الكوبلت الثنائي التكافؤ . حيث ان لمعقدات الكوبلت الثنائي التكافؤ الرباعية السطوح عزوم مغناطيسية عند درجة حرارة الغرفة تتراوح ما بين 4.40 إلى 4.88 . فعلى سبيل المثال، إن  $\mu_{\text{eff}}$  للمعقد  $\text{CoCl}_4^{2-}$  يساوي 4.59 . ويمكن أن نبين أن هذه القيمة معقولة وذلك باستعمال المعادلة التالية :

$$\mu = \left( 1 + \frac{688}{3600} \right) (3.88) = 4.61$$

ولمعقدات الكوبلت الثنائي التكافؤ كالمعقد  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$  عزوم مغناطيسية عند درجة حرارة الغرفة تتراوح ما بين 5.0 إلى 5.1 بأتفاق جيد مع القيمة 5.1 . يبدو أن معقدات

الكوبلت التكافؤ ذات المجال القوي نادرة جداً . ومع ذلك فقد سجل للمعدن  
 $K_2Pb[Co(NO_2)_6]$  عزم مغناطيسي فعال مقداره 1.8 باتفاق جيد مع القيمة  
المقدرة بأستعمال المعادلة .

$$\mu = \left( 1 + \frac{1030}{12.600} \right) (3.88) = 4.61$$

### انحرافات يان - تيللر :-

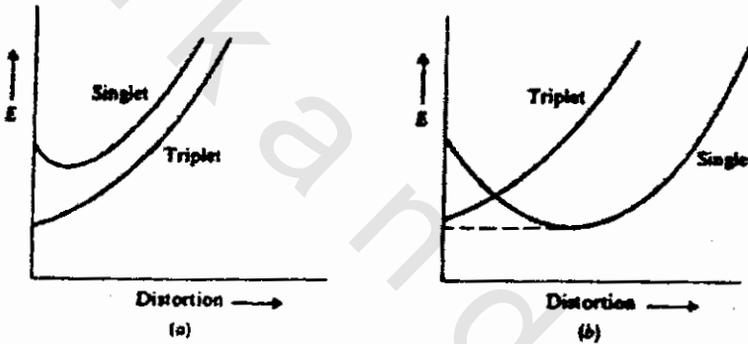
إن البيئة الثمانية السطوح المنتظمة هي البيئة الأكثر استقراراً وذلك  
بالنسبة لأيون فلزي ذي تناظر كروي محاط بست ليكاندات . وبالنسبة  
لأيونات فلزية ذات تركيب الكتروني أي لالكترونات  $d$  غير متناظر كروياً،  
لا يعد التركيب الثماني السطوح المنتظم هو الأكثر استقراراً .

يمكن التعبير عن هذا الموقف بطريقة عامة وفعالة بواسطة نظرية  
يان - تيللر . وهي إن أية جزيئة غير خطية موجودة بحالة الكترونية منحلة  
degenerate يجب ان تعاني انحرافاً لغرض إزالة الإنحلال وخفض الطاقة .  
فمثلاً ، تصور أحد معقدات  $d^4$  ذات البرم العالي في بيئة ثمانية السطوح  
المنتظمة يكون الالكترون في  $e_g^*$  ذا انحلال ثنائي، فهو يمكن أن يشغل أيضاً  
من المدارين  $d_z^2$  أو  $d_{x^2-y^2}$  . غير أنه إذا عانى هذا المعقد انحرافاً رباعياً،  
ينقسم مداراً  $e_g^*$  ويستطيع الالكترون في هذه الحالة ان يشغل أقل هذين  
المدارين فقط .

ويتوقع نفس النمط من الانحراف لمعقدات  $d^9$ ،  $d^7$  . ولقد وجدت أمثلة  
لانحرافات يان - تيللر لمعقدات سداسية التناسق في  $MnF_3$ ،  $CrF_2$   
أي التركيب الالكتروني  $d^4$  و  $NaNiO_2$  أي التركيب الالكتروني  $d^7$   
برم منخفض وفي بعض مركبات النحاس الثنائي التكافؤ مثل  $CuCl_2$

و  $\text{CuF}_2$  أي التركيب الالكتروني  $d^9$  كما . إن أيون الفلز في كل من هذه الحالات محاط بستة أنيونات عند رؤوس شكل ثماني السطوح ذي إطالة رباعية .

وتعد معقدات التركيب الالكتروني  $d^8$  حالة خاصة . وعموماً أن هذه المعقدات هي إما ثمانية السطوح منتظمة أي تحتوي على الكترونيين منفردين، أو رباعية مستوية ذات صفات دايامغناطيسية . يمكن رؤية سبب أفقار معقدات  $d^8$  الثمانية السطوح على أطالة رباعية صغيرة أو متوسطة وذلك بالرجوع إلى الشكل التالي:



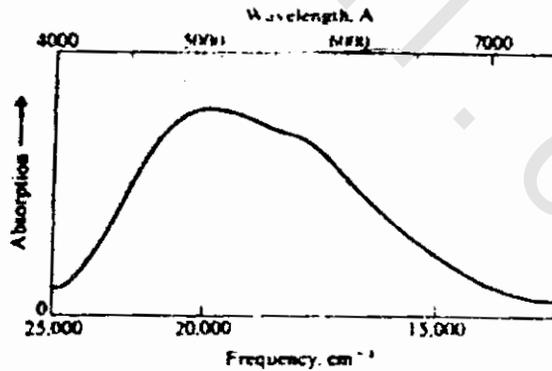
منحنيات الطاقة الكامنة وهي تبين ( أ ) ثبات معقدات  $d^8$  الثمانية السطوح المنتظمة ذات البرم العالي . ( ب ) ثبات معقدات  $d^8$  ضد ذات البرم المنخفض ذات الانحراف العالي ( معقدات رباعية مستوية ) .

كما أن مخطط الطاقة الكامنة هو إما أن يكون شبيهاً بالمخطط المبين في الشكل السابق أو شبيهاً بالمخطط المبين في الشكل السابق (ب) . وفي كلتا الحالتين تعد الحالة أكثر استقراراً بكثير من الحالة الاحادية في المعقد الثماني السطوح غير المنحرف .

ونجد في الشكل السابق ( أ ) لا توجد درجة من الانحراف تجعل المعقد أكثر استقراراً من المعقد ذي الحالة الثلاثية غير المنحرف . اما الشكل (ب) يلزم انحراف رباعي كبير لكي يجعل الحالة الاحادية مستقرة نسبة إلى الحالة الثلاثية غير المنحرفة .

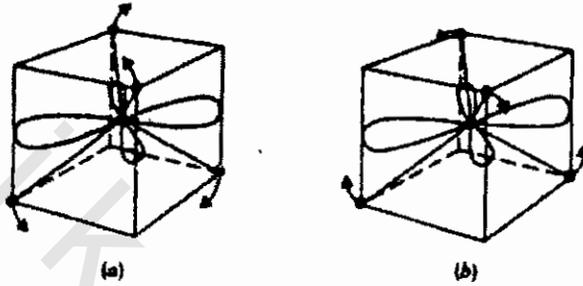
والأنحلال الناشئ من مستويات  $t_{2g}$  الممتلئة جزئياً يجب أن يؤدي أيضاً إلى أنحرافات يان - تيلر، غير أن هذه التأثيرات صغيرة نسبياً لأن مدارات  $t_{2g}$  لا تتأثر نسبياً بواسطة الليكاندات . والدليل على انحراف يان تيلر وبالتالي أنفصام مستويات الطاقة وجد في أطراف بعض المعقدات .

فعلى سبيل المثال، ندرس طيف إمتصاص المعقد  $Ti(H_2O)_6^{3+}$  المبين في الشكل التالي واضح أن هذه الحزمة هي ليست حزمة بسيطة متناظرة كالتي نتوقعها للانتقال  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$  . إن عرض هذه الحزمة وتناظرها هما دليل أنتقالين إلى حالتين إثارة سببهما أنحراف المعقد .



طيف الامتصاص المرني للمعقد  $Ti(H_2O)_6^{3+}$

ويتوقع انحرافات ضعيفة نسبياً لمعقدات رباعية السطوح  
 تراكيبها الإلكترونية  $d^3, d^4, d^8, d^9$ . ففي معقدات  $d^3, d^8$  يحتوي  
 أحد مدارات  $t_2$  على إلكترون واحد زيادة عما يحتويه المداران  
 الآخران. وهذا الموقف يجب أن يسبب إطالة للشكل الرباعي السطوح، كما  
 مبين في الشكل التالي :



أنحرافات التركيب الرباعي السطوح

( أ ) الإطالة المسببة بواسطة التركيبين الإلكترونيين  $t_2^1, t_2^4$ .

( ب ) الفلطة المسببة بواسطة التركيبين الإلكترونيين  $t_2^2, t_2^5$ .

وفي معقدات  $d^4, d^9$  يحتوي أحد مدارات  $t_2$  على إلكترون واحد أقل مما يحتويه المداران الآخران أي يحتوي على ثقب إلكتروني. وهذا الموقف يجب أن يؤدي إلى فلطة الشكل الرباعي السطوح، كما مبين في الشكل السابق.

وأنسجماً مع هذه التخمينات وجد أن للمعقد  $CuCl_4^{2-}$  شكل رباعي السطوح مقلطاً وأن محيط أيونات الاوكسيد حول أيون  $Ni^{2+}$  في المركب  $NiCr_2O_4$  هو عبارة عن شكل رباعي السطوح ذي إطالة.

## طاقة ثبات المجال البلجائدي :-

عندما يوضع أيون فلز إنتقالي في مجال ثماني السطوح يكتسب ثلاثة من مدارات d ثبات مقدارها  $2/5\Delta_o$  وتقل ثبات مداري d المتبقين بمقدار  $3/5\Delta_o$ . وفي حالة معقد ثماني السطوح تركيبه الإلكتروني  $t_{2g}^p e_g^q$  فإن محصلة طاقة الثبات هي  $(2/5P-3/5q)$ .

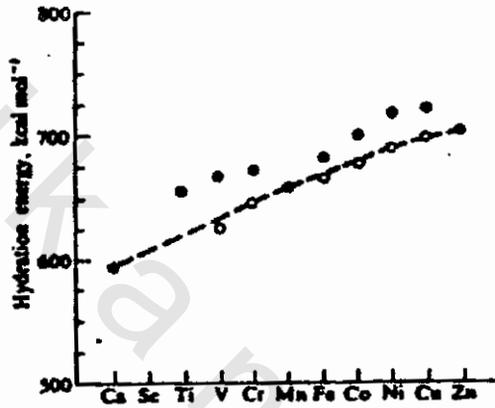
فعلى سبيل المثال، إن معقداً تركيبه الإلكتروني  $d_3$  كالمعقد  $Cr(H_2O)^{3+}_6$  تزداد ثبات بمقدار  $6/5\Delta_o$ ، وباستعمال  $\Delta_o = 17,400\text{Cm}^{-1}$  (1) فإن زيادة الثبات هي  $20,900\text{Cm}^{-1}$  أو  $59,7\text{kcalmol}^{-1}$ ، نسبة إلى الأيون  $Cr(H_2O)^{3+}_6$  الافتراضي حيث الكترونات d الثلاثة فيه تكون ذات تناظر كروي.

من الواضح أن طاقات الثبات هي ذات أهمية كبيرة في تحديد الخصائص الترموديناميكية النسبية لمعقدات الفلزات الإنتقالية وبتصور طاقات التميؤ للأيونات ذات الشحنة  $2+$  من سلسلة الفلزات الإنتقالية الأولى.

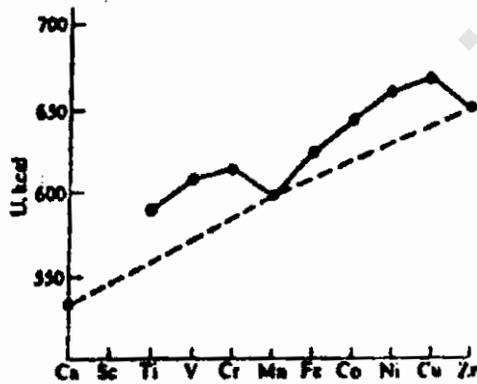


وهذه الطاقات، التي يحدث عليها من بيانات الكيمياء الحرارية، رسمت دالة للعدد الذري في الشكل التالي وإذا رسم منحنى صقيل خلال النقاط الثلاث المتفقة مع الأيونات ذات التناظر الكروي  $(Zn^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+})$ ، التي لا يتوقع لها محصلة ثبات للمجال الليكاندي فيبدو واضحاً أن جميع النقاط الأخرى تقع فوق المنحنى.

ومن المعقول أن نفترض أن الشذوذ عن المنحني يعزى إلى الثبات الإضافية لطاقة المجال الليجاندي لأيونات  $M(H_2O)_6^{2+}$ . وإذا طرحنا قيم  $(2/5P-3/5q)$  المناسبة ( المحسوبة من بيانات  $\Delta_o$  الطيفية ) من طاقات التميؤ، نحصل على النقاط المشار عليها بدوائر مفتوحة، والتي تقع على المنحني الصحيح. وهذه النتيجة تعطي دعماً قوياً إلى فكرة أنصاف مدارات d في المجالات الثمانية السطوح.



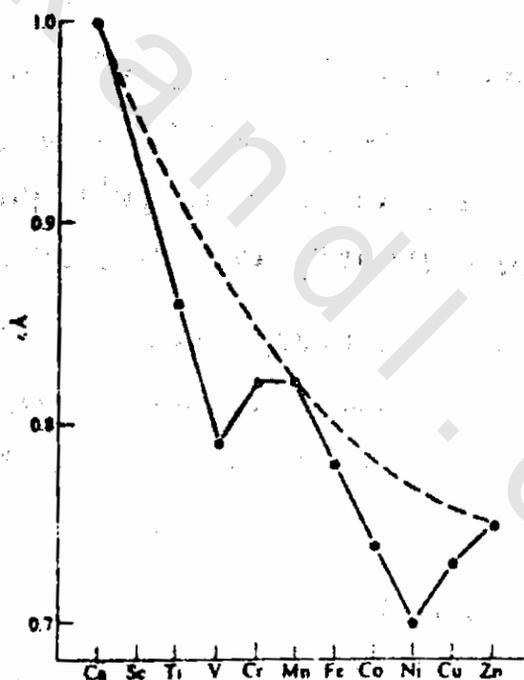
طاقات التميؤ لأيونات ذات الشحنة +2 لفلزات السلسلة الانتقالية الأولى وهي مرسومة مقابل العدد الذري. الدوائر المغلقة هي عبارة عن نقاط تجريبية، والدوائر المفتوحة تتفق مع القيم التي تطرح منها طاقات ثبات المجال الليجاندي المقدرة طيفياً



( طاقات الشبكية لثنائي كلوريدات فلزات السلسلة الانتقالية الأولى )

ونري في الشكل السابق أنه قد رسمت طاقات شبكية ثنائي كلوريدات فلزات السلسلة الانتقالية الأولى دالة للعدد الذري . يبين الشكل أن طاقات شبكية الأملاح باستثناء  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  كبيرة على نحو إستثنائي، وسبب ذلك، من دون شك، طاقة ثبات المجال الليجاندي . يحدث على أشكال مماثلة وذلك لطاقات شبكية أملاح  $\text{MX}_2$ ,  $\text{MX}_3$  الأخرى .

وبغياب تأثيرات ثبات المجال الليكاندي يتوقع أن تتناقص أنصاف الأقطار الأيونية للفلزات الانتقالية بصورة مستمرة بأزدياد العدد الذري . لكنه من التدلّيات **festoons** التي تظهر في منحنى رسم أنصاف أقطار أيونات  $+2$  مقابل العدد الذري، المبين في الشكل التالي .



( أنصاف أقطار أيونات  $+2$  للسلسلة الإنتقالية الأولى كما تبدو في المركبات ذات البرم العالي )

ويتضح أن طاقات الثبات ترتبط بعلاقة مع المسافات الموجودة بين الذرات في المواد الصلبة الأيونية . فكلما كانت طاقة ثبات المجال الليجاندي أكبر كلما يكون نصف القطر الأيوني أصغر نسبة للأيون الافتراضي المتناظر كروياً .

وتتضح تأثيرات ثبات المجال الليكاندي بجلاء في تراكيب مختلف السبينيلات **Spinel** . إن تركيب السبينيل، المقترن باسم المعدن  $MgAl_2O_4$ ، يتخذ عدد كبير من المركبات ذات الصيغة  $M^{II}M^{III}_2O_4$  . ويتألف التركيب من شبكية لأيونات الأوكسيد المرصوصة بصورة متقاربة، تحتوي على ثلث أيونات الفلز في ثغور رباعية السطوح وثلثي أيونات الفلز في ثغور ثمانية السطوح .

كما إن أيونات  $M^{II}$  في السبينيل الاعتيادي **normal** تشغل ثغوراً رباعية السطوح وأيونات  $M^{III}$  تشغل ثغوراً ثمانية السطوح، وهكذا فالصيغة هي  $[M^{II}]_{tet} [M^{III}_2]_{oct} O_4$  . وفي السبينيل المقلوب **inverse**، يتبادل نصف أيونات  $M^{II}$ ، وهكذا فالصيغة هي  $[M^{II}]_{tet} [M^{II}M^{III}]_{oct} O_4$  .

ويعد الأوكسيدان  $Mn_3O_4$ ,  $Co_3O_4$  من السبينيلات الاعتيادية، بينما يعد الأوكسيدان  $Fe_3O_4$ ,  $NiAl_2O_4$  من السبينيلات المقلوبة . ويمكن تفسير هذه الفروق بدلالة طاقات ثبات المجال الليكاندي .

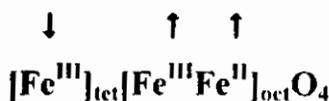
ف نجد أنه ما دامت  $\Delta_0 > \Delta_1$  ، فإن طاقة ثبات الموقع الثماني السطوح تكون عادة أكبر بكثير من طاقة ثبات الموقع الرباعي السطوح . ففي المركب  $Mn_3O_4$ ، كما إن أيونات  $Mn^{3+}$  وليس أيونات  $Mn^{2+}$ ، تكتسب، ثبات بواسطة المجال الليكاندي، وعلى هذا الأساس فإن أيونات  $Mn^{3+}$  تشغل المواقع التي تؤمن ثبات قصوى .

وفي المركب  $\text{Co}_3\text{O}_4$  تشغل أيونات  $\text{Co}^{3+}$  مواضع ثمانية السطوح بمثابة أيونات  $d^6$  ذات البرم المنخفض، وإذا أريد أن يكون التركيب مقلوباً، فإن نصف أيونات  $\text{Co}^{3+}$  يجب أن ينتقل إلى مواقع رباعية السطوح، وربما تتحول بذلك إلى حالة البرم العالي وتفقد بذلك كمية كبيرة من طاقة ثبات المجال الليجاندي .

وتبين إن أيونات  $\text{Fe}^{2+}$  في المركب  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  وليس أيونات  $\text{Fe}^{3+}$ ، هي التي تكتسب ثبات المجال الليجاندي، وبذا فإن أيونات  $\text{Fe}^{2+}$  تشغل مواقع ثمانية السطوح . وبطريقة مشابهة فإن أيونات  $\text{Ni}^{2+}$  فقط في المركب  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  هي تكتسب ثبات المجال الليجاندي، ولذلك فهي تشغل مواقع ثمانية السطوح .

وتمتلك السبينيالات المحتوية على أيونات ذات عزوم مغناطيسية خصائص مغناطيسية مهمة . إن هذه الأيونات، ضمن تركيب السبينيال، قريبة من بعضها بحيث يمكن أن يؤثر أحدها بالآخر، ونلاحظ أحياناً فيرومغناطيسية وفيرومغناطيسية مضادة .

فعلى سبيل المثال، في معدن ماغنيتايت  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  الأسود، نجد إن جميع الأيونات الموجودة في الثغور الثمانية السطوح تتخذ برماً مغناطيسياً متوازياً، وأيونات  $\text{Fe}^{3+}$  الموجودة في الثغور الرباعية السطوح تتخذ برماً متوازياً باتجاه معاكس، أي :



وهكذا فإن أيونات  $\text{Fe}^{3+}$  تزوج بفيرومغناطيسية مضادة، وأن التأثير المتبادل فيما بينها لا يؤدي إلى عزم مغناطيسي . أن محصلة الفيرومغناطيسية للمركب تعزى كلياً إلى أيونات  $\text{Fe}^{2+}$  .

وتبين الي أنه إذا استبدلت أيونات  $Fe^{2+}$  بأيونات دايامغناطيسية كما  
في  $ZnFe_2O_4$  فالسبينيل الناتج هو سبينيل إعتيادي وهو كلياً ذو صفات  
فيرومغناطيسية مضادة، ليس له محصلة عزم مغناطيسي .

## " الأسئلة "

1- أيون البرمنجنات هو أحد معقدات  $d^0$  ومع ذلك فهو ذو لون شديد . اشرح ذلك .

2- الأيون  $Mn(H_2O)_6^{2+}$  ذو لون بنفسجي باهت للغاية، يعزى على إنتقالات محصورة شكلياً . فسر لماذا لا توجد إنتقالات  $d-d$  مسموحة كلياً .

3- يمكن رؤية حزمتي  $d-d$  عند  $17,000$  ،  $26,000 \text{ cm}^{-1}$  في طيف إمتصاص  $V(H_2O)_6^{3+}$  . خصص هاتين الحزمتين .

4- بين الوان المعقدات الآتية التي لها حزم إمتصاص عند الترددات المذكورة :

$CrF_6^{3-}$  ( $14,900, 22,700 \text{ cm}^{-1}$ ),  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  ( $14,000 \text{ cm}^{-1}$ ),  
 $FeO_4^{2-}$  ( $12,700, 19,600 \text{ cm}^{-1}$ ),  $Co(en)_3^{2+}$  ( $21,400, 29,600 \text{ cm}^{-1}$ )

5- وضح أطراف إمتصاص  $d-d$  ( الترددات والتخصيصات الطيفية لجميع الحزم ) لكل من .

$CoF_6^{3-}$  (high-Spin),  $NiCl_4^{2-}$ , and  $Fe(H_2O)_6^{2+}$  (high-spin) .  
Estimate

قدر الوسائط عند الضرورة .

6- للمركبات الآتية عزوم مغناطيسية فعالة تتراوح بين 5.85 إلى 5.95 :

$K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

$Na_3FeF_6$ ,  $Fe(ures)_6Cl_3 \cdot 6H_2O$

$[Fe(phen)_2Cl_2][FeCl_4]$ ,  $(Fe(dipy)_2)_2$ ,  $[FeCl_4]$

$\text{Fe}(\text{acac})_3$  . وللمركبات الآتية قيم للعزم المغناطيسي تتراوح بين 2.3

إلى 2.4

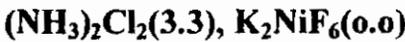
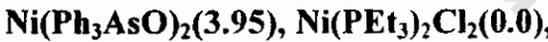


اللازمة للتحويل من التركيب الإلكتروني  $t_{2g}^3 e_g^2$  إلى التركيب الإلكتروني  $t_{2g}^5$  في أيون  $\text{Fe}^{3+}$  .

7- هل تتوقع أن يكون العزم المغناطيسي أكبر للمركب  $\text{CoCl}_4^{2-}$  أم للمركب  $\text{CoI}_4^{2-}$  ولماذا ؟ .

8- المعقد  $\text{Cr}_2(\text{OAc})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ذو صفحات دايامغناطيسية . اشرح ذلك بخصوص الطبيعة والترابط في هذا المركب ؟

9- للمركبات الآتية العزوم المغناطيسية الفعالة المؤشر إزاءها . صف طبيعة وترابط هذه المركبات على أساس قيم  $\text{eff}$  .



10 - للمركب  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  نفس تركيب الفيروسين . هل تتوقع للمركب الأول ان يكون بارامغناطيسياً أم دايامغناطيسياً ولماذا ؟ .

11- على الرغم من أن معقد  $d^8$  الرباعي السطوح يكتسب إلى حد ما ثبات بفلطحة الشكل الرباعي السطوح ( بين ذلك بتصور مخطط مستويات الطاقة )، إلا أنه يحدث على ثبات أكبر بواسطة إطالة الشكل الرباعي السطوح . تطبيق عبارات مماثلة معكوسة لمعقدات  $d^9$  . فسر ذلك .