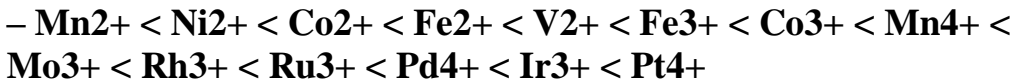


المحاضرة العاشرة

العوامل المؤثرة على قيمة Δ_o :(a) حالة الأكسدة لأيون الفلز . Oxidation state

تزداد قيمة Δ_o كلما زاد عدد تأكسد الفلز و صغر نصف قطره ، و على هذا فإن قيمة Δ_o للمعقدات المحتوية على M^3+ تكون ذات قيمة مضاعفة تقريبا للقيمة الموجودة في حالة المعقدات المحتوية على M^{2+} ، كما يتضح من السلسلة الآتية:

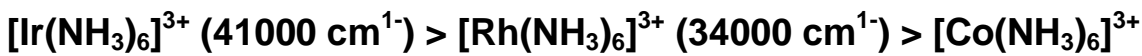


زيادة الشحنة على الأيون الفلزي يقلل حجم الأيون الفلزي و يؤدي ذلك الى جذب الليجاندات أكثر و جعلها أقرب من مدارات d للفلز، مما يزيد من قوة التنافر بين الليجاندات و المدارات أكثر، و يجعل المدارات أكثر تهيجا و تزداد بالتالي درجة انقسام مدارات d .

b - طبيعة الأيون الفلزي:

لا تتغير قيمة Δ_o كثيرا بين أيونات السلسلة الواحدة التي لها حالة تأكسد واحدة.

بينما تزداد قيمة Δ_o كلما اتجهنا أسفل المجموعة في العناصر الانتقالية كما يلي:



بحيث يكون الاختلاف فقط في رقم الغلاف الرئيسي. نلاحظ أن الليكاند يكون قريب من المدار 5d لأنه أكبر من 4d و 3d ، فيصبح تأثيره أكبر عليه مما يؤدي إلى قوة تنافر أعلى مع 5d و قيمة Δ_o تصبح أكبر.

و هذا يفسر ظهور معقدات ذات برم واطى low spin بدون استثناء تقريبا مع عناصر السلسلة الثانية والثالثة ، مقارنة مع ظهور مركبات معقدة مع عناصر السلسلة الأولى ذات البرم العالي high spin.

c- الشكل الهندسي للمعقد .

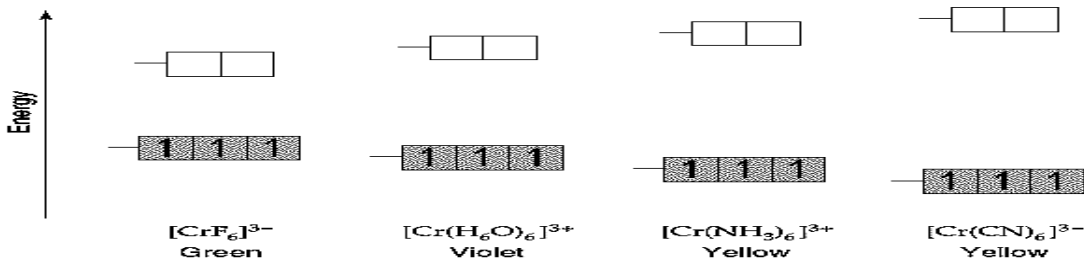
قيمة انقسام المجال البلوري في معقدات رباعي السطوح تساوي $\Delta t = 4/9 \Delta_{oct}$ ، فيكون بالتالي قيمة Δ_o في رباعي

السطوح أقل من ثماني السطوح لنفس الفلز و نفس الليكاندات المتصلة ، فوجود أربع ليكاندات بدلاً من ستة في المعقدات الثمانية السطوح يؤدي إلى انخفاض في المجال البلوري في حالة تساوي العوامل الأخرى.

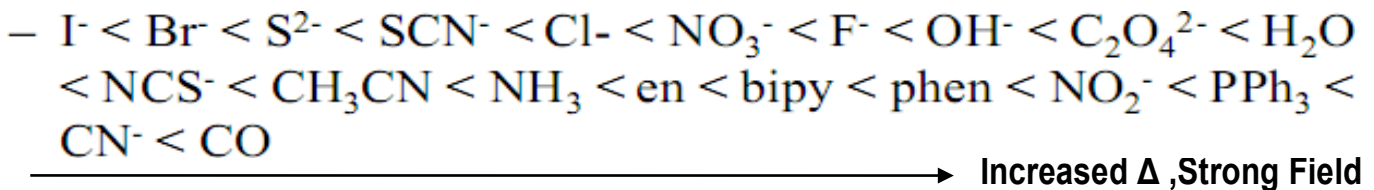
d- طبيعة الليكاندات .

تؤثر طبيعة الليكاندات على درجة انقسام مدارات d و بالتالي على قيم Δ_o و تظهر بوضوح أطياف الامتصاص . في

وبدراسة الطيف الالكتروني لسلسلة كاملة من معقدات الفلز الانتقالي ساعدت على إيجاد طاقة الانقسام Δ_o عملياً، و وجد أن قيمة Δ_o لأي أيون فلزي انتقالي تختلف حسب الليكاند المتصل بالفلز ، كما يتضح في المثال التالي:



و تسمى الليكاندات التي تسبب انقساما ضئيلا لمستويات المدار d بالليكاندات الضعيفة ؛ في حين أن التي تحدث انقساما كبيرا يطلق عليها الليكاندات القوية، و يمكن ترتيب الليكاندات الشائعة في سلسلة على حسب قوتها بالاعتماد على النتائج التجريبية ، وتسمى هذه السلسلة بالسلسلة الطيفوكيميائية (Spectrochemical Series)، و هي كالتالي:



والجدول أدناه يبين قيم انقسام المجال البلوري Δ_o لبعض المعقدات الفلزية الثمانية السطوح:

Table 6.5 Ligand field splitting parameters Δ_0 of ML_6 complexes*

| | Ions | Ligands | | | | |
|-------|-----------|---------|--------|--------|--------|--------|
| | | Cl^- | H_2O | NH_3 | en | CN^- |
| d^3 | Cr^{3+} | 13.7 | 17.4 | 21.5 | 21.9 | 26.6 |
| d^5 | Mn^{2+} | 7.5 | 8.5 | | 10.1 | 30 |
| | Fe^{3+} | 11.0 | 14.3 | | | (35) |
| d^6 | Fe^{2+} | | 10.4 | | | (32.8) |
| | Co^{3+} | | (20.7) | (22.9) | (23.2) | (34.8) |
| d^8 | Rh^{3+} | (20.4) | (27.0) | (34.0) | (34.6) | (45.5) |
| | Ni^{2+} | 7.5 | 8.5 | 10.8 | 11.5 | |

*Values are in multiples of 1000 cm^{-1} ; entries in parentheses are for low-spin complexes.

Source: H.B. Gray, *Electrons and chemical bonding*, Benjamin, Menlo Park (1965).

مثال: رتب المعقدات الآتية حسب تسلسل أزدیاد قيمة Δ_0 : $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[CrCl_6]^{3-}$, $[CrF_6]^{3-}$

الجواب: من ملاحظة السلسلة الطيفوكيميائية نجد أن المجال الليكائدي يقع حسب التسلسل $H_2O > F^- > Cl^-$ وبذلك فإن قيمة Δ_0 المعطاة في هذا المثال تتبع نفس التسلسل .

محاسن و عيوب نظرية المجال البلوري :

A. قدرتها على إعطاء نتائج جيدة في تفسير تكون المركبات التناسقية .

B. قدرتها على تفسير أطياف الامتصاص.

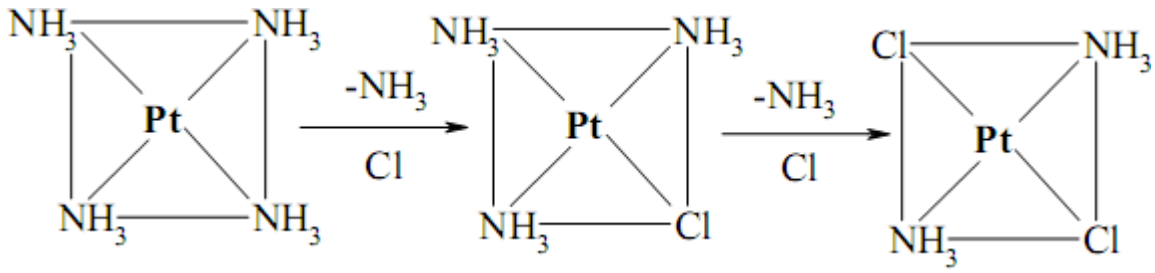
C. قدرتها على تفسير تكون المعقدات البارامغناطيسية و الدايا

مغناطيسية. D. أوجدت السلسلة الطيفوكيميائية التي استطاعت أن توضح و الضعيفة ؛ و لكنها لم تستطع الليجانداات القوية

تفسير هذه السلسلة بناء على المعلومات القياسية المعتادة مثل (السالبية الكهربية ، الحجم ، الاستقطاب ، العزم القطبي) فمن المفترض بناء على فرضية النظرية أن تكون الليجانداات السالبة الشحنة أكثر قدرة على إحداث انفصام المدارات d بسبب التنافر الناشئ مع إلكترونات ذرة العنصر الانتقالي كما في ليكائد ايون الفلوريد.

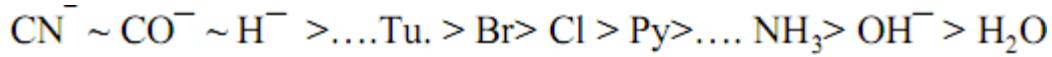
E. موقع خطأ النظرية يعود إلى عدم اهتمامها بالتأثيرات التساهمية .

وبالتالي فإن الفرضية الالكتروستاتيكية المستخدمة في هذه النظرية و اعتبار الليكائد كنقاط مشحونة تؤثر على أوربيتالات d للذرة المركزية و تؤدي إلى انقسامها فقط ؛ و لا تمتاز أوربيتالاتها مع أوربيتالات الليكائد و لا تشترك اما الايزومر trans فإنه يحضر عن طريق تفاعل المعقد $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ مع ايون الكلوريد و كتالي :



يحدث استبدال في الخطوة الثانية بجزيئة NH₃ في الموقع ترانس لايون الكلوريد الاعلى قدرة على التوجيه الترانسي بايون كلوريد اخر و بالتالي يتكون الايزومر trans.

ويمكن ترتيب الليكاندات حسب قابليتها لتوجيه الليكاندات المهاجمة الى الموقع ترانس (قدرتها على تسهيل استبدال الليكاند المقابل لها في الموقع بليكاند اخر (-Y):



وتسمى سلسلة ليكاند التوجيه المضاد (ligand directing series).

وبنفس الطريقة و باستخدام خاصية التأثير الترانسي تحضر الايزومرات الثلاث للمعقد [Pt(py)NH₃NO₂Cl] ويعتمد نجاح هذه الطريقة على اختلاف قوة التأثير الترانسي لليكاندات

