المحاضرة الاولى

مقدمة إلى الكيمياء التناسقية :- *Part(1):Introduction of Coordination Chemistry*

المركبات التناسقية : *Coordination or Complexes Compounds*

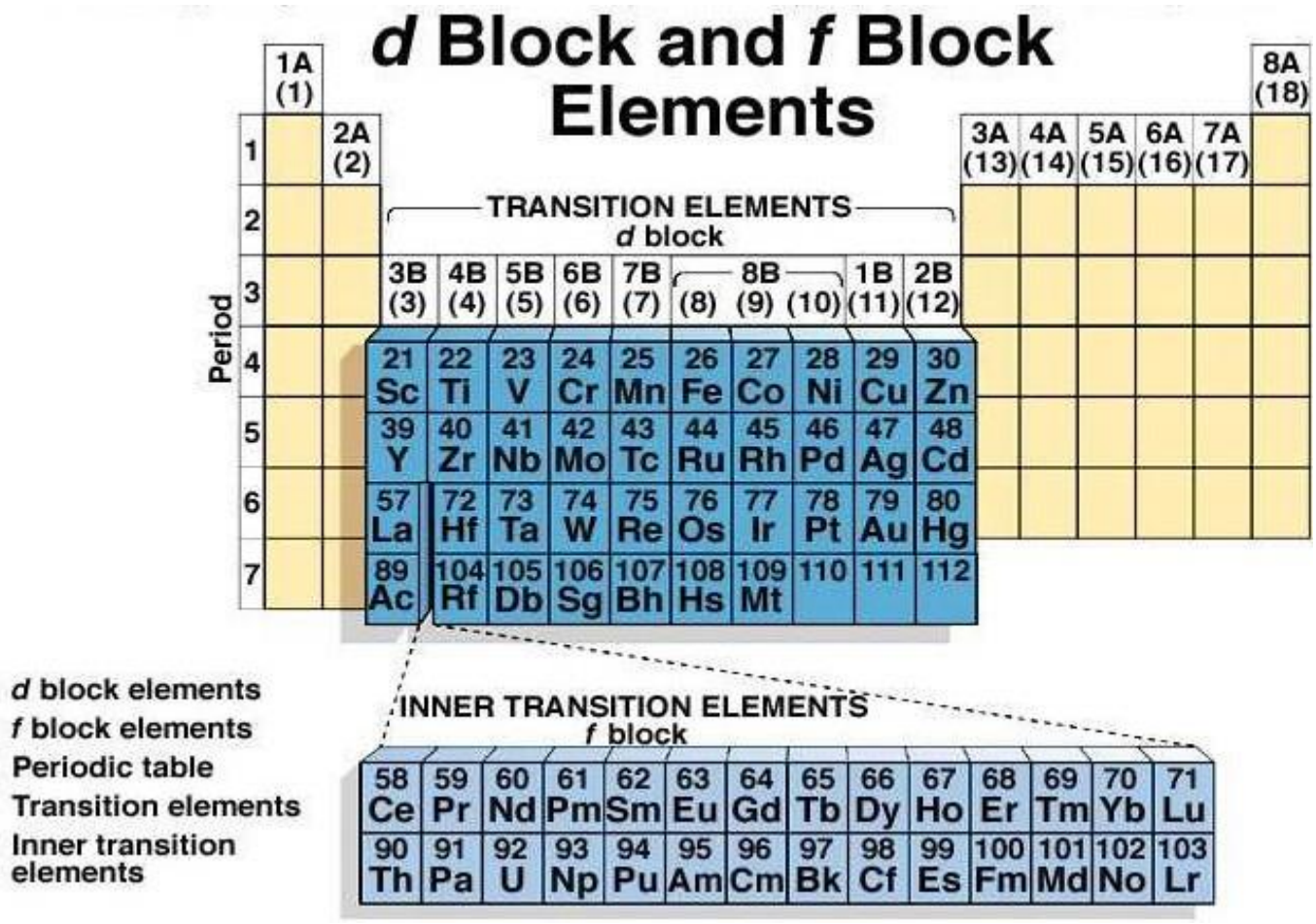
يمكن أن تكون الكيمياء التناسقية هي كيمياء العناصر الانتقالية لأن المركبات التناسقية هي التي تحتوي على أيون أو ذرة فلز مركزية محاطة بعدد من الأيونات أو الجزيئات (الليكاندات) و أيون الفلز المركزي المتمثل بالفلزات الانتقالية أي عناصر الاوربتال d أو F التي تكون ذات خصائص مغناطيسية و طيفية مختلفة لذلك سوف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

دراسة خصائص الفلزات الانتقالية .

الفلزات الانتقالية Transition Elements

يحمل مصطلح فلز انتقالي تفسيراً قديماً يتمثل بالانتقال بين العناصر الممثلة ذات الكهروموجبية العالية جداً (عناصر الاوربيتال S) و العناصر الممثلة ذات الكهروموجبية الواطئة جداً (عناصر الاوربيتالP)، أما التفسير الحديث فيستعمل بشكل أوسع ليشمل عناصر الاوربيال d من الجدول الدوري الحديث أي الفلزات التي تحتوي على أوربتالات d الممتلئة جزئياً أي أنه هناك ثلاث سلاسل من الفلزات الانتقالية تبدأ السلسة الأولى بفلز السكانديوم Sc وتنتهي بالزنك Zn ، وتبدأ السلسلة الثانية بفلز يتريوم Y وتنتهي بالكادميوم Cd ، وتبدأ الثالثة بفلز لانثيوم La وتنتهي بالزئبق Hg كما في الجدول الدوري

التالي.


d Block and f Block Elements
1A (1)
2A (2)
3A (13)
4A (14)
5A (15)
6A (16)
7A (17)
8A (18)
TRANSITION ELEMENTS
d block
3B (3)
4B (4)
5B (5)
6B (6)
7B (7)
8B (8) (9) (10)
1B (11)
2B (12)
Period
1
2
3
4
5
6
7
21 Sc
22 Ti
23 V
24 Cr
25 Mn
26 Fe
27 Co
28 Ni
29 Cu
30 Zn
39 Y
40 Zr
41 Nb
42 Mo
43 Tc
44 Ru
45 Rh
46 Pd
47 Ag
48 Cd
57 La
72 Hf
73 Ta
74 W
75 Re
76 Os
77 Ir
78 Pt
79 Au
80 Hg
89 Ac
104 Rf
105 Db
106 Sg
107 Bh
108 Hs
109 Mt
110
111
112
INNER TRANSITION ELEMENTS
f block
58 Ce
59 Pr
60 Nd
61 Pm
62 Sm
63 Eu
64 Gd
65 Tb
66 Dy
67 Ho
68 Er
69 Tm
70 Yb
71 Lu
90 Th
91 Pa
92 U
93 Np
94 Pu
95 Am
96 Cm
97 Bk
98 Cf
99 Es
100 Fm
101 Md
102 No
103 Lr
d block elements
f block elements
Periodic table
Transition elements
Inner transition elements

- **الشكل الالكتروني للعناصر الانتقالية** Configuration Of Transition Elements

عناصر المجاميع الرئيسية التي تسبق المجموعة الأنتقالية لايوجد لها الكترونات في المدار d ولكن العناصر الأنتقالية تحتوي على المدار d وS ففي السلسلة الأنتقالية الأولى من الـــZn Sc يمتلئ المدار d فقط ماعدا النحاس Cu Cr حيث أن المدار S الخارجي لعناصر المستوى الفرعي d يكون في حالة طاقة أقل من طاقة المستوى الفرعي d للمستوى n-1 ونظراً لأن الذرات تميل لأن تكون أقل حالات الطاقة فيتم ملئ المدار S أولاً و ولكن النحاس ($3d^{10}4S^1$) و الكروم ($3d^5 4S^1$) قيتم ملئ المدار اولاً لأنها الحالة الأكثر ثباتاً أي عند وجود خمسة أو عشرة ألكترونات في المدار d .

Table: Electronic Configuration of first raw transition Metals

Element	Partial Orbital Diagram (4s / 3d / 4p)	Unpaired Electrons
Sc	↑↓ / ↑	1
Ti	↑↓ / ↑ ↑	2
V	↑↓ / ↑ ↑ ↑	3
Cr	↑ / ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	6
Mn	↑↓ / ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5
Fe	↑↓ / ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	4
Co	↑↓ / ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑	3
Ni	↑↓ / ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	2
Cu	↑ / ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	1
Zn	↑↓ / ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	0

- **الخواص الكيميائية للعناصر الأنتقالية :-**

تتميز العناصر الأنتقالية بخواص تميزها عن بقية العناصر منها :-

- ❖ تكوينها حالات تأكسد مختلفة .
- ❖ تكوينها أيونات و مركبات ملونة .
- ❖ تكوينها مركبات ذات خواص بارا مغناطيسية .
- ❖ تكوينها المركبات المعقدة .

حالات التأكسد المختلفة :-

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

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

loss of ns e-

Loss of ns and (n-1)d

ونلاحظ ظهور اتجاه معين خلال الدورة للعناصر الأنتقالية :-

A. يزيد رقم التأكسد لكل أيون حتى الوصول للمنغنيز Mn وبعدها تبدأ بالتناقص ويعود ذلك إلى زيادة التجاذب بين الشحنة النووية المؤثرة و الإلكترونات .

B. كلما زادت حالة التأكسد كلما قل ثبات العناصر الأنتقالية خلال الدورة . C. تميل العناصر ذات حالات التأكسد العالية لتكون عوامل مؤكسدة جيدة بينما تميل العناصر ذات حالات التأكسد المنخفضة لأن تكون عوامل مؤكسد أكثر عند الانتقال خلال الدورة .

D. الأيونات بحالة التأكسد الثنائية (+2) خلال الدورة تكون عوامل مختزلة قوية وتصبح أكثر ثباتاً عند الانتقال من عنصر لآخر.

تكوين أيونات ومركبات ملونة :

أن أوربتالات d الخمسة للأيون الحر (الحالة الغازية) للفلز الأنتقالي تكون ذات طاقة متشابهة أي انها متساوية الانحلال degenerate والإلكترونات تترتب فيها حسب قاعدة باولي Pauli Principle ،وتتأثر هذه الأوربيتالات بالمجال الكهرومغناطيسي حيث يكون الفلز وعند حالة تأكسد معينة العديد من الألوان الناتجة عن امتصاص ترددات مختلفة عند اصطدامه بالمادة ، وتتبدل ألوان المركبات المعقدة بتبدل حالة التأكسد للفلز بما ينسجم وتغير عدد إلكترونات d و الجدول يبين التبدلات اللونية المعتمدة على حالة تأكسد الفلز .

Oxidation state Elements	+2	+3	+4	+5	+6	+7
V	V^{+2}	V^{+3}	VO^{+2}	VO^{2+}		
	Violet	Yellow	Blue	yellow		

Cr	Cr^{+2}	Cr^{+3}			CrO_4^{-2}	
	Blue	green			yellow	
Mn	Mn^{+2}	Mn^{+3}		MnO^{3-}	MnO_4	MnO_4^{2-}
	Pink	red		blue	green	violet
Fe	Fe^{+2}	Fe^{+3}				
	green	purple				