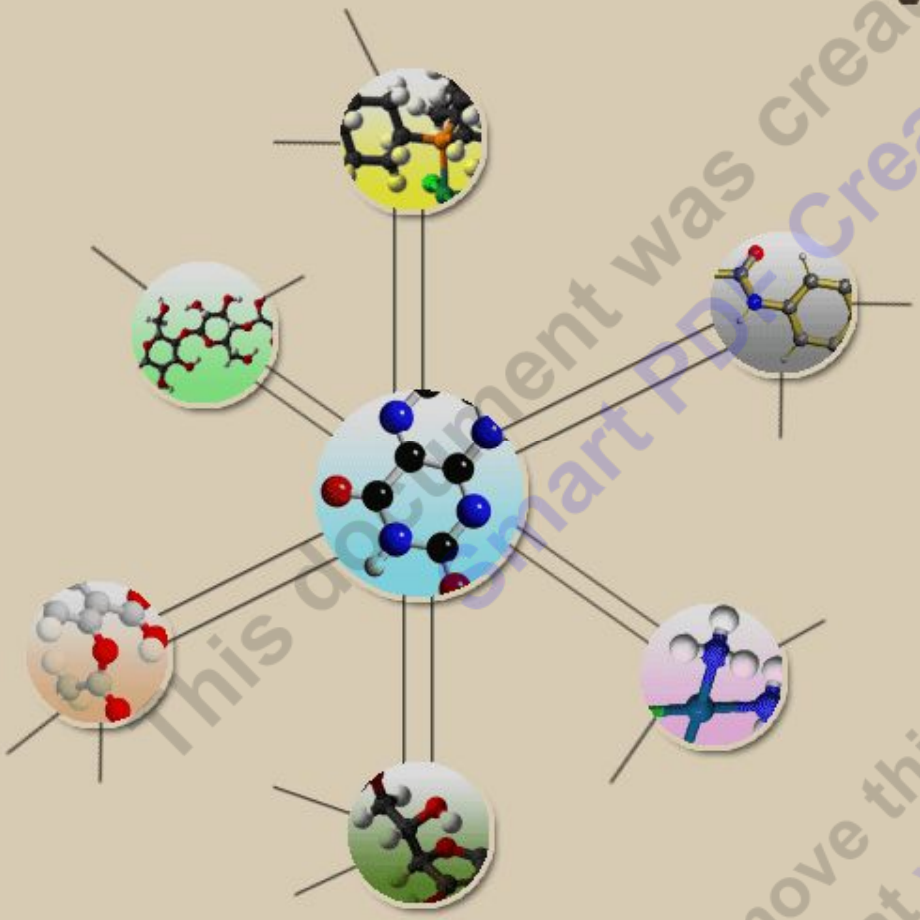
ميكانيكية التفاعلات غيرالعضوية والعضومعدنية



محاضرة (2)

إشراف

د. نورة الزامل

جامعة الدمام
UNIVERSITY OF DAMMAM

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

تسمية المتراكبات :

مثال

- ثلاثى نيترو ثلاثى أمين الكوبالت (III) $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$
- ثنائي كلوروهيدرازين هيدرازنيم البلاديوم(II) كلوريد $[Pd(N_2H_4)(N_2H_5)Cl_2]Cl$
- كبريتاتو رباعى أمين الكوبالت (III) نترات $[Co(NH_3)_4SO_4](NO_3)$
- بوتاسيوم سداسي سيانو الحديدات (II) $K_4[Fe(CN)_6]$
- بوتاسيوم رباعي نيترو ثنائي أمين الكوبلتات (III) $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

التماثل (التشكل) في المتراكبات
Isomerism2

إن تعدد الأشكال البنائية للمركبات التناسقية و لتواجد العدد الهائل من المرتبطات و تباين طرق اتصالها مع ذرات العناصر يؤدي إلى نشوء ظاهرة مهمة تدعى الأيسومرية (**التماثل**).

تصنف الأيسومرية إلى صنفين هما :

- الاستيريوايزومرز Steroisomers : والتي تنشأ من ترتيب المرتبطات حول ذرة العنصر الانتقالي .
- الأيسومرات Isomers : التي تحصل من تعدد طرق اتصال المرتبط مع ذرة العنصر .

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

عديد التشكل :

لا يمثل عديد التشكل تماثل حقيقي فهو يختص بالمركبات التي لها نفس التكوين ولكنها تختلف في الصيغة الجزيئية.

فمثلاً يوجد العديد من المركبات التناسقية التي لها الصيغة العامة $[Pt(NH_3)Cl_2]_n$

أحد هذه المتراكبات يكون أصفر اللون و صيغته $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

اوالآخر لونه أخضر قاتم وصيغته الجزيئية $[Pt(NH_3)_2Cl_2]_2$

This document was created using SmartPDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

التماثل الأيوني : (Ionization Isomerism)

يمثل هذا النوع تبادل المجموعات التناسقية (المرتبطات) السالبة داخل المجال التناسقي وخارجه.

مثال :

المتراكب $[Pt(NH_3)_4SO_4](OH)_2$ له صورتان مختلفتان في الخصائص هما :

- $[Pt(NH_3)_4(OH)_2]SO_4$
- $[Pt(NH_3)_4SO_4](OH)_2$

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFcreator.com

التشكل الإماهي :

يمثل هذا النوع من التماثل تبادل مرتبط سالب مع مرتبط متعادل بين المجال التناسقي للفلز وخارجه. مثال لذالك متراكب $CrCl_3.6H_2O$ أمكن الحصول على ثلاث صور مختلفة الخصائص هي :

- أخضر اللون في الصورة التركيبية : $[Cr(H_2O)_4Cl_2]\ Cl\ .2H_2O$
- بنفسجي اللون في الصورة التركيبية : $[Cr(H_2O)_6]\ Cl_3$
- أصفر اللون في الصورة التركيبية : $[Cr(H_2O)_5Cl]\ Cl_2\ .H_2O$

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.Smart PDF Creator.com

التماثل التناسقي : (Coordination Isomerism)

ينشأ هذا النوع من التماثل نتيجة لتبادل المجموعات التناسقية بين الكاتيون والأنيون عندما يكون كلاهما في صورة مركب تناسقي

مثال :

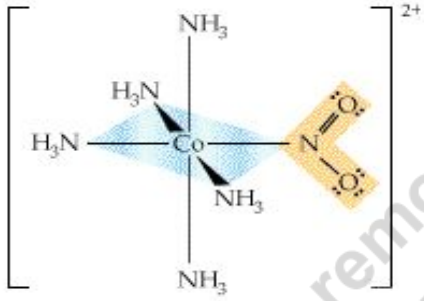
I - $[Co(NH_3)_6]^{3+}[Cr(CN)_6]^{3-}$ ، $[Co(CN)_6]^{3-}[Cr(NH_3)_6]^{3+}$

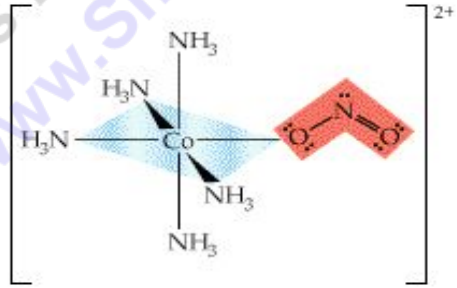
This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

التماثل الرابطي : (Linkage Isomerism)

ينشأ هذا النوع من التماثل عندما يمتلك المرتبط ذرتين مختلفتين بحيث يكون هناك إمكانية لأي من الذرتين للارتباط مع ذرة الفلز المركزية. فمثلاً مجموعة السيانيد (CN)ممكن أن ترتبط مع ذرة الفلز المركزية عن طريق الكربون أو النيتروجين.

أيضا مجموعة ثيوسيانات (CNS^-) وأيضاً مجموعة النيترو (NO_2) .





This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

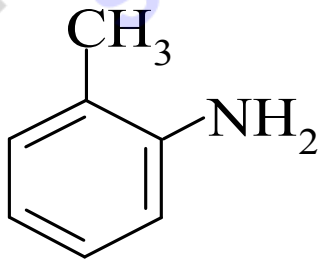
التماثل الليجندي : (Ligand Isomerism)

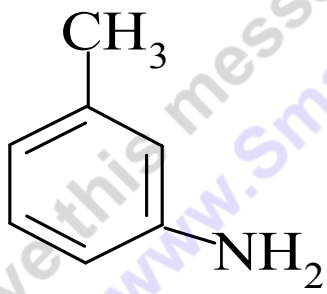
ينشأ هذا النوع نتيجة لوجود تماثل داخل المرتبط نفسه .

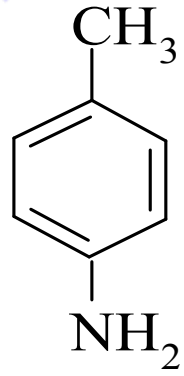
مثلاً المتراكب :

$[Co(en)_2(C_6H_4CH_3NH_2)]Cl_2$

له ثلاثة صور تماثلية مختلفة تعتمدعلى شكل التولويدين.





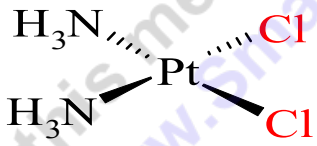


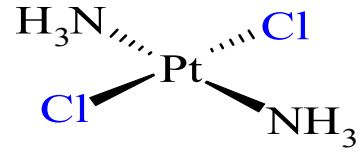
This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

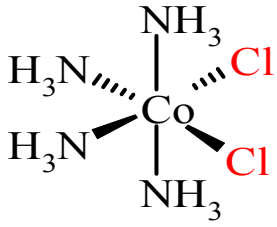
التماثل الفراغي :

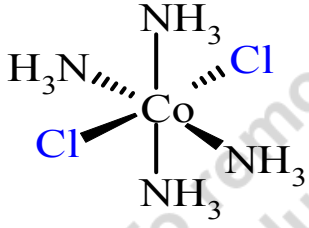
في المتراكبات ذات الرقم التناسقي ٤ أو أكثر يوجد بها تماثل فراغي (تماثل هندسي تماثل ضوئي) ويمكن الحصول على أكثر من صورة تماثلية للمتراكب الواحد تختلف عن بعضها في الخصائص.

ويوجد هذا النوع من التماثل في المتراكبات ذات الرقم التناسقي ٤ و ٦ ويلعب دوراً كبيراً في تحديد الشكل التركيبي لهذه المتراكبات.









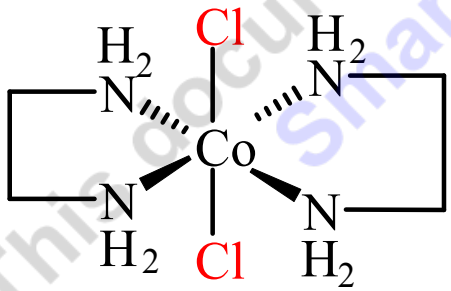
This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

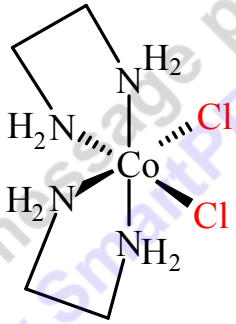
التماثل (التشكل) في المتراكبات
Isomerism2

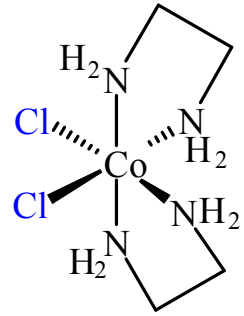
تعتبر المتراكبات ذات الرقم التناسقي ٦ والتي تحتوي على اثنين أو ثلاث جزيئات من مرتبط ثنائي الترابط مثل ايثيلين ثنائى الأمين (en) مثال جيد للتماثل الضوئي.

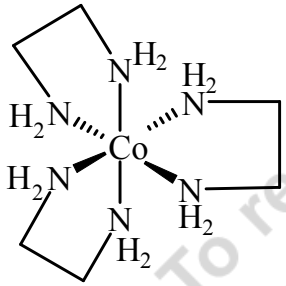
فمثلاً المتراكب : $[Co(en)_2Cl_2]\ Cl$

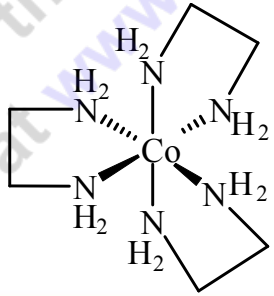
ذو الشكل سيس أمكن فصله في صورة مخلوط من صورتين ضوئيتين نشيطتين هما:











This document was created using SmartPDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

والمتماثلات الضوئية تكون قادرة على عمل انحراف لمستوى الضوء المستقطب. فيدخل الضوء المستقطب أفقياً إلى المحلول النشط ضوئياً وعندما يخرج من المحلول فإن مستوى الاستقطاب سوف يتغير .

والصورة المطابقة للمتشابه الضوئي سوف تدير مستوى الضوء المستقطب بنفس الكمية ولكن في الاتجاه المعاكس .

والمركب الذي يوجد على صورتين ضوئيتين يسمى مركب كيرالى (Chiral compound).

ويوجد لدينا نوعان من المحاليل:

- **المحاليل يمينية الدوران** : وهى محاليل تدير مستوى الضوء المستقطب ناحية اليمين. ويسمى هذا المتماثل *D*-isomer.
- **المحاليل يسارية الدوران** : وهى محاليل تدير مستوى الضوء المستقطب ناحية اليسار. ويسمى هذا المتماثل *L*-isomer.

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

المخلوط الراسيمي :

هو المحلول الذي يحتوي على كميات متساوية المتماثلات. وليسلهذا المخلوط تأثير على اتجاه الضوء المستقطب *D & L*.

والعالم لويس باستير هو أول من حاول فصل مخلوط راسيمي من طرطرات الأمونيوم $(NaNH_4C_4H_9O_6)$.

والمحلول النشط ضوئيا للطرطرات يمكن أن يستخدم لفصل مخلوط راسيمي من متراكب $[Co(en)_3]Cl_3$.

فعندما يستخدم D– **طرطرات** فإن *D*-$[Co(en)_3]Cl_3$ يترسب تاركة *L*-$[Co(en)_3]Cl_3$ في المحلول.

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

الرقم التناسقي والتركيب
Coordination number

- يوجد العديد من الطرق الكيميائية والفيزيائية التي تطبق لغرض تحديد تركيب المركبات التناسقية.
- ومن الطرق الكيميائية المستخدمة في هذا الغرض هو استخدام التفاعلات الكيميائية للمركبات.
- ومن الطرق الفيزيائية : الطرق الطيفية مثل استخدام الأشعة تحت الحمراء والفوق بنفسجية وأشعة X وقياس العزم القطبي والخواص المغناطيسية والخواص الضوئية والتماثل الهندسي .

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

المتراكبات ذات الرقم التناسقي ٢ :

يعطى قليل من الفلزات متراكبات ذات رقم تناسقي ٢ مثل :

$[Ag(CN)_2]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$

$[Au(CN)_2]^-$, $[AuCl_2]^-$

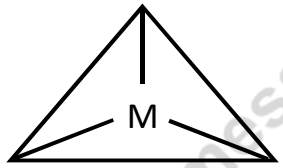
يكون الشكل التركيبي لها هو الشكل الخطي ولقد فسر ذلك طبقاً لنظرية رابطة التكافؤ .

إن هذا الشكل التركيبي ينتج من تهجين المسارات الذرية لذرة الفلز من نوع sp.

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

المتراكبات ذات الرقم التناسقي ٣ :

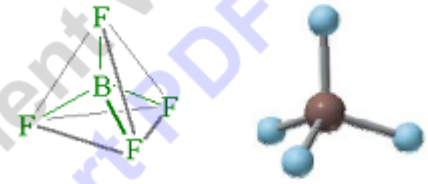
يعتبر هذا النوع من المتراكبات غير شائع الوجود وطبقاً لنظرية التكافؤ ينتج من تهجين من النوع sp^2 ويكون الشكل التركيبى هو مثلث مسطح (Plane triangular) .



This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

المتراكبات ذات الرقم التناسقي ٤ :

هذا النوع من المتراكبات شائع الوجود والشكل التركيبي له إما أن يكون رباعي الأوجه (Tetrahedral) أو مربع مسطح (Square Planar).



$[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[Ni(CO)_4]$

١- الشكل التركيبي رباعي الأوجه ينتج من التهجين للمسارات الذرية من نوع sp^3

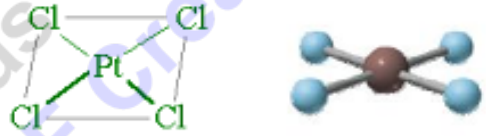
Co^{2+}: [Ar] ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑ — — — —
3d 4s 4p

$[CoCl_4]^{2-}$: [Ar] ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓
3d 4s 4p

أربعة مدارات sp^3 تمتلئ بالكترونات المترابطات

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.smartPDFCreator.com

المتراكبات ذات الرقم التناسقي ٤ ولها الشكل التركيبي المربع المسطح :



وينتج الشكل المربع المسطح من تهجين المسارات الذرية من نوع dsp^2.

فمثلاً بالنسبة لأيون :

Ni^{2+}: [Ar] ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ — — — — —
3d 4s 4p

$[Ni(CN)_4]^{2-}$: [Ar] ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ —
3d 4s 4p

أربعة مدارات dsp^2 تمتلئ بإلكترونات المترابطات

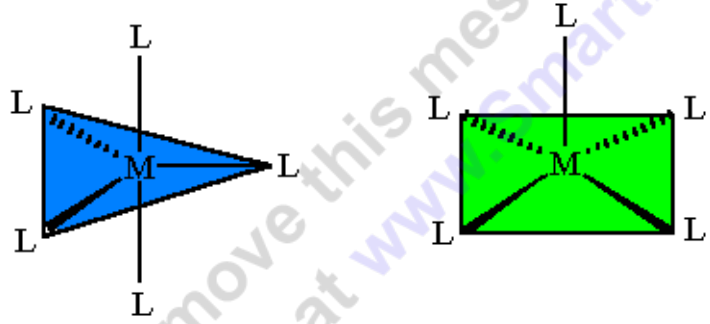
This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

المتراكبات ذات الرقم التناسقي ٥ :

هذا النوع من المتراكبات غير شائع ويكون كل من الشكلين التركيبين هما الهرم الرباعى القاعدة (Square pyramid, sp)

والهرم المزدوج ذو القاعدة الثلاثية (Trigonal bipyramid, tbp) .

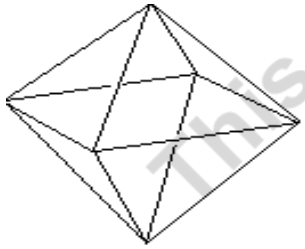
ويكون الشكل الأخير فى الغالب هو الشكل المستقر من الناحية الثرموديناميكية ومن أمثلته المتراكب $[Fe(CO)_5]$ وينتج من تهجين مدارات من النوع d^2sp^2 .

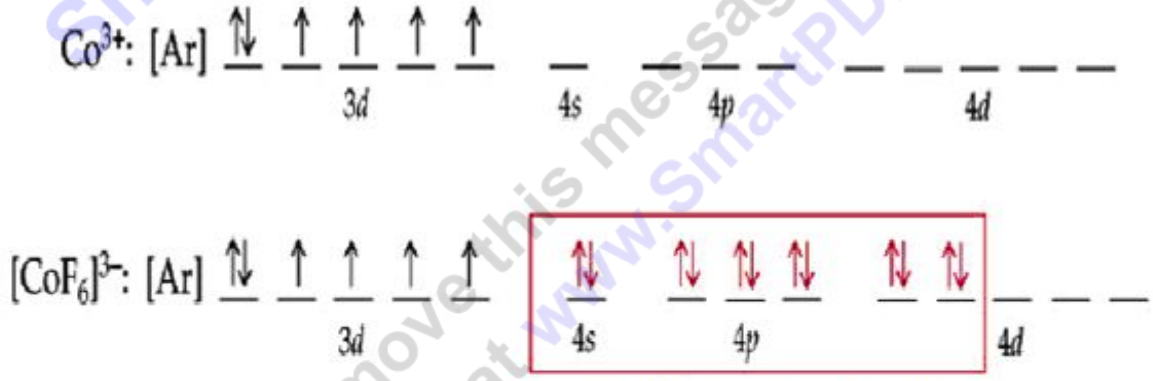


This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

المتراكبات ذات الرقم التناسقي ٦ :

هذا النوع من المتراكبات شائع الوجود وهو أكثر أنواع المتراكبات دراسة وعموماً فإن الشكل الهندسي لهذه المتراكبات هو ثماني الأوجه (Octahedral) وينتج هذا الشكل من تهجين مدارات من النوع d^2sp^3. فمثلاً بالنسبة لأيون Co^{3+} في المتراكب CoF_6^{3-} يكون نوع التهجين كالتالي :





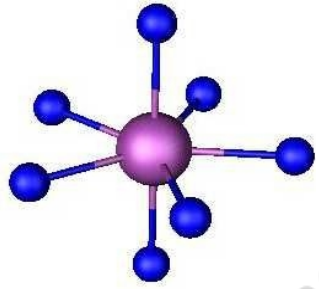
ستة مدارات sp^3d^2 تمتلئ بالكترونات المترابطات

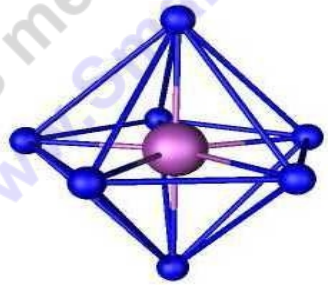
This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

المتراكبات ذات الرقم التناسقي ٧ :

هذا النوع من المتراكبات غير شائع الوجود ومن الفلزات التي تعطي مثل هذا النوع من المتراكبات هو أيونات العناصر الانتقالية الثانية والثالثة والأكتنيدات ذات حاله الأكسدة الرباعية أو أكثر.

والشكل التركيبي للمتراكبات هو الهرم المزدوج ذو القاعدة الخماسية Pentagonalbipyramid.



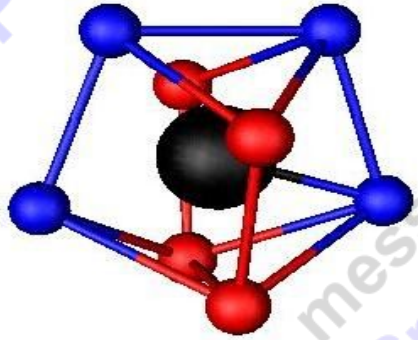


This document was created using SmartPDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

المتراكبات ذات الرقم التناسقي ٨ :

هذا النوع غير شائع الوجود والأشكال التركيبية له هي

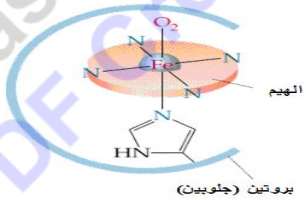
المنشوري المسطح وذو الإثنى عشر وجه .



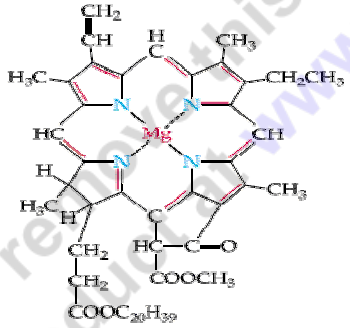
This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

يوجد عدد من المخلبيات الطبيعية على شكل دائري لتكون جزئ يعرف باسم **البورفرين** .

ويحتوى **البورفرين** على أربع ذرات نيتروجين في الحلقة اثنان منهما مرتبطان بذرتى هيدروجين .



للكلوروفيل فهو عبارة أيضا عن أحد مشتقات البورفرين والذي يرتبط فيه أيون الماغنسيوم بأربعة ذرات نيتروجين. ويعتبر **الكلوروفيل** من الصبغات التي تمتص الضوء فهو يمتص الضوء الأحمر (655 nm)والأزرق 430 nmويكون أخضر اللون .



This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

يعتمد لون المتراكبات على :

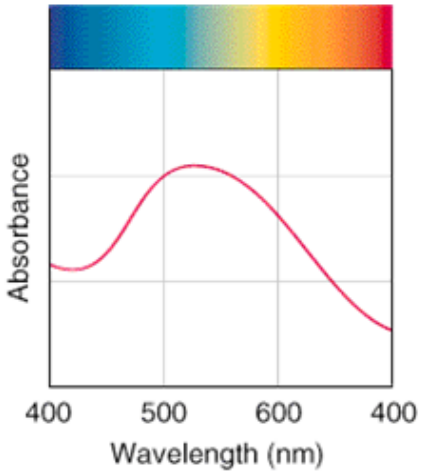
- نوعية الفلز وحالته التأكسدية.
- كما يعتمد عمق اللون على نوعية المترابط.

فمثلاً يمكن أن يتحول اللون الأزرق الباهت للمتراكب $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ إلى اللون الأزرق الغامق عند إضافة محلول الأمونيا.

والامتلاء الجزئي للمدار من النوع d بالالكترونات هو الذي يؤدي إلى تلوين المتراكب وذلك كنتيجة للانتقال الإلكتروني من النوع $d \rightarrow d$. لذلك نجد أن أيونات الفلزات ذات التركيب الالكتروني d^0 & d^{10} عادة تكون عديمة اللون باستثناء بعض المركبات مثل أيونات MnO_4^- و $CrO4^{-2}$ وذلك بسبب وجود انتقال الشحنة. والمتراكبات الملونة تمتص الضوء المرئي.

واللون المشاهد (الظاهر) للمتراكب هو عبارة عن جزء الضوء غير الممتص بواسطة المتراكب.

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com



والعلاقة ما بين كمية الضوء الممتص مقابل الطول الموجي تعطي ما يسمى طيف الامتصاص للمتراكب .

$Ti(H_2O)_6]^{3+}$

أعلى امتصاص عند 510 nm (أخضر وأصفر) .
لذلك فإن هذا المتراكب يرسل كل الضوء فيما عدا الأخضر والأصفر
ويظهر اللون الأخضر المصفر المميز للمتراكب ..

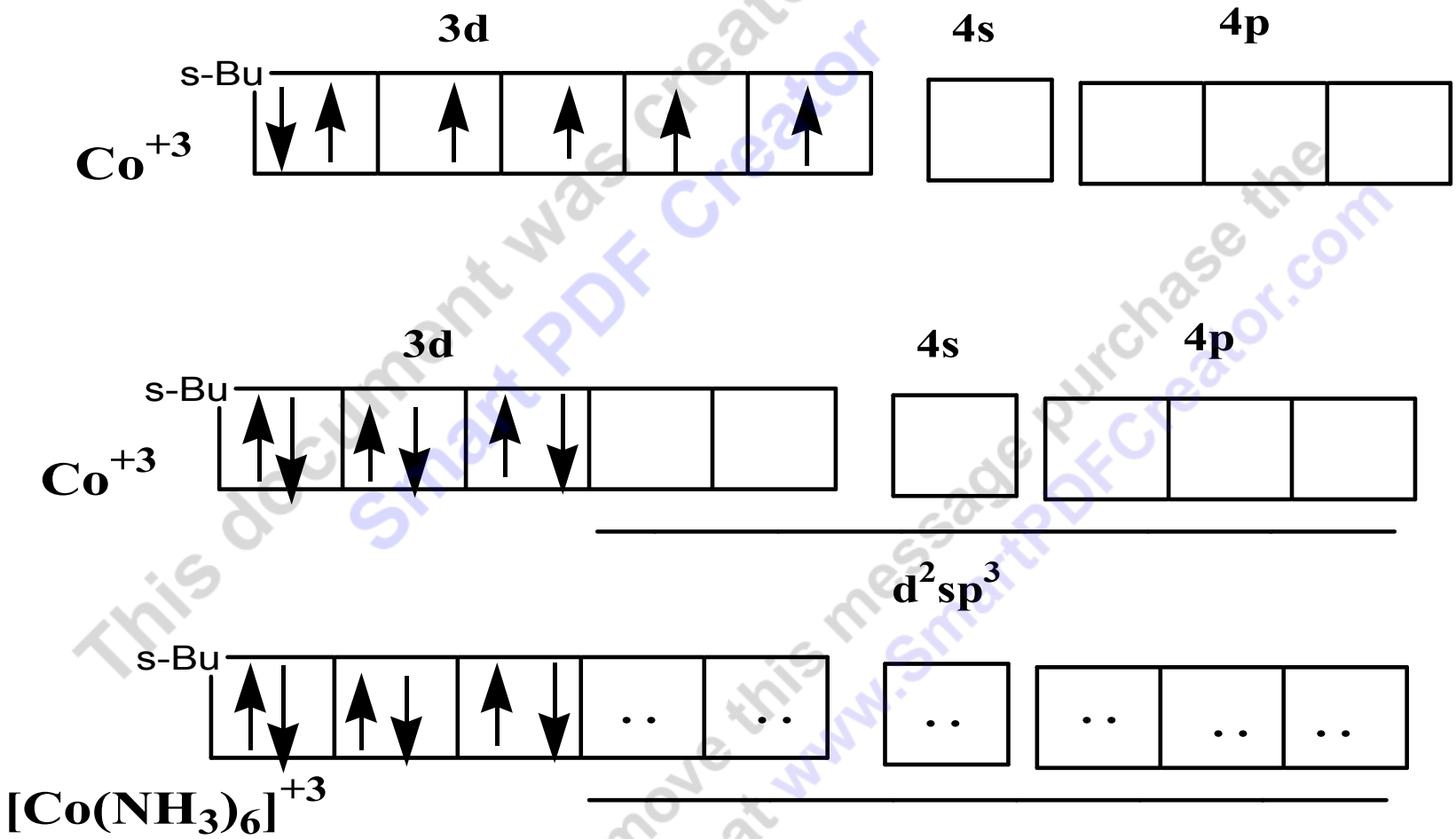
This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

معظم متراكبات العناصر الانتقالية لها خواص بارا مغناطيسية (أي أن أيون الفلز يحتوي على إلكترونات مفردة).

فمثلاً أيون الكوبالت الثلاثي يكون التركيب الإلكتروني d^6 . $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ دايا مغناطيسي لأنه ليس لديه إلكترونات مفردة (أي أن جميع الإلكترونات مزدوجة)

بينما المتراكب $[CoF_6]^{3-}$ بارا مغناطيسي لأن به أربعة إلكترونات منفردة. ويمكن تفسير اللون والمغناطيسية باستخدام كل من نظريتي المجال البلوري والمدارات الجزيئية.

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com



This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

الايون Co^{+3} يعطي نوعين من المعقدات وهي:

١- معقدات ايونية بارمغناطيسية أو معقدات المدار الخارجي
(outer orbital complexes)عندما تكون المرتبطات ضعيفة مثل الأيون F .

٢- معقدات تساهمية دايا مغناطيسية أو معقدات المدار الداخلي
(inner orbitalcomplexs)عندما تكون المرتبطات قوية مثل NH_3

وبذلك يكون التهجين $sp^3\ d^2$ في معقد octahedral البارا مغناطيسي $[Co\ F_6]^{-3}$

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message Purchase the product at www.SmartPDFCreator.com