

(بسم الله الرحمن الرحيم)

ميكانيكات التفاعلات والأطياف الإلكترونية لمعدقات الفلز الانتقالي

يهتم هذا المقرر بدراسة :

أولاً: الأطياف الإلكترونية لمعدقات الفلز الانتقالي (و ذلك بدراسة حزم الامتصاص التي تنشأ نتيجة امتصاص الطاقة عند طول موجي محدد و نحصل عليها باستخدام جهاز الاسبيكتروفوتوميتر) .

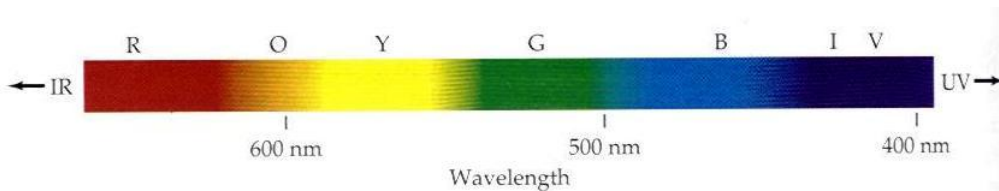
ثانياً: الميكانيكات المتوقعة عند تفاعل المعدقات الفلزية (و ذلك بدراسة حركية التفاعلات).

أولاً: الأطياف الإلكترونية

الخواص الطيفية:

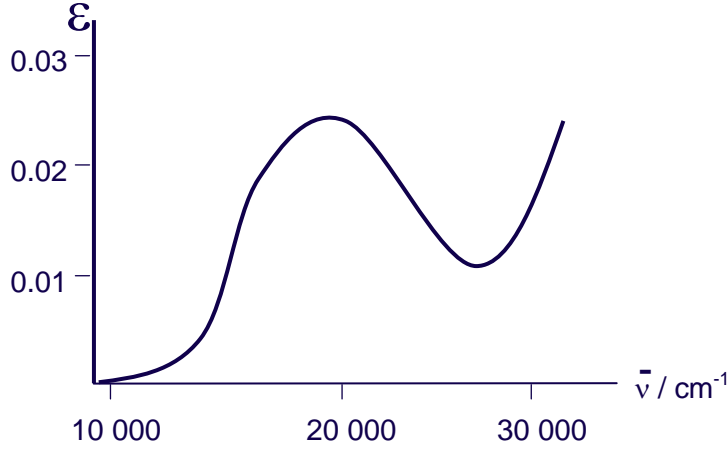
هي حالة تهيج الإلكترونات الموجودة في غلاف التكافؤ الخارجي من الحالة الأرضية المستقرة (ground state) إلى الحالة الأعلى المثارة (excited state) نتيجة امتصاص طاقة عند جزء معين من الطيف الالكترومغناطيسي(و نظرا لأن معظم العناصر الانتقالية هي مركبات ملونة فإن هذه الطريقة تعتمد على امتصاص الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية كما قد تمتد إلى قرب المنطقة تحت الحمراء بواسطة جزيئات المادة في المحلول)،و العلاقة بين شدة الأشعة الممتصة بواسطة المادة و طول موجة الأشعة

تسمى طيف المادة . و يقاس هذا الطيف بصورة مباشرة و سريعة جدا بواسطة الأجهزة الإسبيكتروفوتومترية.



حدود حزم الامتصاص (الأطياف) Absorption bands

- طول الموجة λ أو التردد ν لأعلى شدة امتصاص .
- شدة الحزمة ويعبر عنها بالامتصاص .
- سعة الحزمة .



1. موقعها أو منطقتها من الأشعة الكهرومغناطيسية: و تعرف بالتردد لأعلى شدة امتصاص

(ν) كما يعبر عنها بطول الموجة (λ). و تقع بين (200-2000 nm) ،

($10000-50000 \text{ cm}^{-1}$). ويمثلها في طيف الامتصاص المحور السيني. ونستدل من طول

الموجة على أنواع الانتقالات المختلفة التي تحدث.

مثال: نستدل من امتصاص الطاقة في

⊙ المنطقة فوق البنفسجية على احتمالية وجود الانتقالات التالية : $n \rightarrow \sigma^*$;

. $\pi \rightarrow \pi^*$; CT .

⊙ المنطقة المرئية : احتمال وجود انتقالات CT بنوعيه ; انتقالات **d-d** .

⊙ المنطقة قرب الحمراء : انتقالات **d-d** فقط.

2. شدة الحزمة: و يعبر عنها بالامتصاص (A) و يمثلها في طيف الامتصاص المحور الصادي ، و تعرف شدة الحزمة بمعامل الامتصاص المولاري . و تعطي شدة الحزمة احتمالية حدوث الانتقال في جميع أنواع الانتقالات ، فكلما كانت انتقالات مسموحة و تحتاج لطاقة أقل ؛ كانت شدة الحزمة عالية و العكس صحيح . و بما أن جميع انتقالات d-d ممنوعة تماثلها (حسب قواعد الاختيار) ، لذا تكون شدة الحزمة ضعيفة و أقل بكثير من امتصاص نقل الشحنة الواقع في م نقطة الأشعة فوق البنفسجية و يمتد طرفها للمنطقة المرئية ، لذا نجد أن امتصاص نقل الشحنة يعطي أحيانا أعلى من امتصاص انتقالات d-d و نظرا لأن معظم المعقدات ملونة في واقع الأمر ؛ لذا نجد أنه من الممكن أن تصبح هذه الانتقالات الممنوعة ممكنة و ذلك لعدة أسباب .

3. سعة الحزمة: من المتوقع أن ينتج عن امتصاص الجزيئات للطاقة في المنطقة المرئية و فوق البنفسجية و المنطقة قرب الحمراء قما حادة تكافئ فروق الطاقة بين المستويات الأرضية و الحالة المثارة ؛ و لكن في واقع الأمر جد أن الحزم الالكترونية الطيفية عمليا عريضة و حزمة اتساعها تتراوح بين (3000-1000 cm⁻¹) و ذلك للأسباب التالية:

⊙ وجود التهيجات التذبذبية .

⊙ وجود تأثيرات التشوه (جان تيلر) .

⊙ تأثير ازدواج (S-L) .

و بذلك نستطيع تعريف حزم الامتصاص بهذه الحدود الثلاث.

الخواص المغناطيسية:

تختص بطبيعة حالات الطاقة القريبة جدا من حالة الاستقرار، و باستخدام جهاز

ميزان جوي Gouy balance نستطيع التعرف على الخواص المغناطيسية.

المتراكبات: هي ارتباط الليجندات السالبة أو الموجبة أو المتعادلة بالأيون الفلزي بروابط تناسقية . و

يمكن تصنيفها الى معقدات متعادلة أو مشحونة بشحنة سالبة أو موجبة و ذلك اعتمادا على شحنة الفلز و

شحنة الليجانند أو الليجانندات المرتبطة بالذرة المركزية.

الليجندات: هي مركبات عضوية أو غير عضوية تحتوي زوج إلكتروني حر تهيبئ نفسها للارتباط بالفلز

بروابط تناسقية مخربية .

أهمية دراسة الخواص الطيفية:

إن دراسة الخواص الطيفية و المغناطيسية للمعقدات تزودنا بما يلي :

1. تلقي الضوء على فهم نظريات التأصر.

2. فهم مستويات الطاقة الناتجة وأنواعها

3. تدل على طاقة هذه المستويات الناتجة .

4. تشير عن وجود التشوه و درجته.

5. تلقي الضوء لمعرفة الشكل الفراغي للمعقد .

غير أن هذه الدراسات لا يعتمد عليها بصورة نهائئ و كاملة للتعرف على الكيمياء الفراغية للمعقد ; بل

تلقي ضوءا على الشكل الفراغي للمتراكب. و لمعرفة الأشكال الفراغية بصورة أكيدة فإنه لا يمكن ذلك إلا

عن طريق x-ray حيث نستطيع معرفة طول الرابطة و الزاوية بين الفلز والليجانند و بالتالي معرفة شكل

المعقد بنسبة 100% .

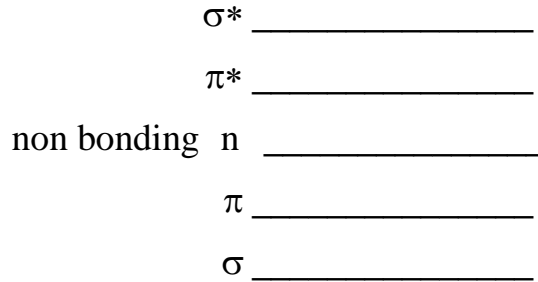
أنواع الأطياف الإلكترونية المحتمل ظهورها مع المترابك:

- 1) طيف الليجند . Ligand spectra.
- 2) طيف الأيون الأيون المرتبط بالأيون المعقد . Counter-Ion spectra.
- 3) طيف نقل الشحنة بين مدارات الفلز و مدارات الليجاند . Charge – transfer spectra.
- 4) طيف المجال الليجندي (d-d transition) . Ligand – field spectra.

أولا: طيف الليجند: (Ligand spectra)

تمتلك معظم الليجندات العضوية أو غير العضوية حزم امتصاص متميزة تقع في المنطقة فوق البنفسجية UV و البعض منها تقع في المنطقة المرئية و تقع بعض الحزم في vacuum u.v .
و عند إرتباطها بالفلز تبقى معظم هذه الحزم في طيف المع قد مكانها ; ولكنها قد تزاح بعض الشيء عن موقعها الأصلي .

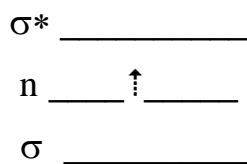
مخطط مستويات الطاقة المحتمل تواجدها في الليجاندات



أنواع الانتقالات في طيف الليجند:

الانتقالات من نوع $\sigma^* \Rightarrow \sigma$ لا تحدث في هذه الجزيئات لأنها تحتاج لطاقة عالية جدا .

(1) انتقالات $n \rightarrow \sigma^*$:



و تظهر غالبا في المنطقة فوق البنفسجية uv لأن هذه الانتقالات تحتاج لطاقة عالية ، و قد تظهر أحيانا في منطقة Vacuum uv (50–200 nm) . حيث يكون أعلى مستوى طاقة منشغل هو المدار اللرابط n ، و أوطأ مستوى طاقة غير منشغل هو σ^* .

الشروط الواجب توفرها في الجزيئات لحدوث مثل هذه الانتقالات:

① تمتلك الذرات في الجزيئات زوج من الإلكترونات الحرة Lone pair electron التي

لا تشارك في الترابط عند تكوين الجزيئ و توجد في المدار اللرابط non-bonding

. (n) orbital

② لا يحتوي الجزيئ على رابطة مزدوجة (π) .

③ تكون مدارات الترابط bonding orbital سيجما (σ) ممثلة و لها أقل طاقة في

مخطط مستوى الطاقة .

أمثلة على هذا النوع : توجد هذه الانتقالات في جزيئات مثل:

H₂O (water molecules), R-OH (alcohols), R-NH₂(amines), R-Cl (alkyl halide)

(R : تحتوي على روابط أحادي) .

(2) انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$:

و تظهر غالبا في المنطقة فوق البنفسجية ، حيث يكون أعلى مستوى طاقة منشغل هو المدار π ، و أوطأ

مستوى طاقة غير منشغل هو π^* .

الشروط الواجب توفرها في الجزيئات لحدوث مثل هذه الانتقالات:

⊙ توجد في الجزيئات التي تحتوي على روابط ثنائية أو ثلاثية دون وجود ذرات لها

الكترونات لا رابط .

أمثلة على هذا النوع : توجد هذه الانتقالات في جزيئات مثل:

الأوليفينات و الأنظمة الأروماتية بصفة عامة مثل البنزين و الداين .



(3) انتقالات π^* $\Leftrightarrow n$:

و تظهر غالبا في المنطقة فوق البنفسجية، حيث يكون أعلى مستوى طاقة منشغل هو المدار اللارابط n ،

و أوطأ مستوى طاقة غير منشغل هو π^* .

الشروط الواجب توفرها في الجزيئات لحدوث مثل هذه الانتقالات:

⊙ توجد في الجزيئات التي تحتوي على زوج من الالكترونات الحرة حيث يتكون المدار

الارابط n .

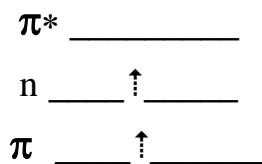
⊙ و يحتوي الجزيء على روابط مزدوجة π .

⊙ تكون مدارات الترابط bonding orbital سيجما (σ) ممثلة و لها أقل طاقة في

مخطط مستوى الطاقة

أمثلة على هذا النوع : توجد هذه الانتقالات في جزيئات مثل:

R-CHO (Aldehyde) ; R-C=O (ketons) . البيريدين



كما تظهر في هذا النوع من الجزيئات الانتقالات من نوع $\pi^* \Rightarrow \pi$ في المنطقة (vacuum u.v) نظرا لأنها تحتاج الى طاقة أعلى من الانتقال $\pi^* \Rightarrow n$ ، حيث يكون أوطأ مستوى طاقة منشغل هو المدار π ، و أوطأ مستوى طاقة غير منشغل هو π^* .

ثانيا: طيف الأيون الخارجي (المرتبط بالأيون المعقد): (Counter-Ion spectra)

و هو الأيون الذي يرتبط بالأيون المعقد سالبا كان أو موجبا ليعادل شحنته .

يوجد عديد من الأيونات المرتبطة لها حزم امتصاص شديدة في منطقة uv مثل أيونات الأوكسو السالبة (NO_2^-, NO_3^-) .

كما يوجد عدد من الأيونات المرتبطة و التي لها حزم امتصاص تقع نهايتها في المنطقة المرئية مثل CrO_4^{2-} أو في المنطقة المرئية تماما مثل MnO_4^- .

و نجد أن معظم الأيونات لا تمتص الأشعة في المنطقة المرئية و فوق البنفسجية . مثال: SO_4^{2-} , Cl^- ،

ClO_4^- . و بالتالي لا نجد لها حزم امتصاص فلا تحدث تداخل مع حزم امتصاص الأيون المعقد ، لذا

يفضل استخدامها كأيون مرتبط بالأيون المعقد.

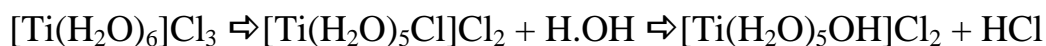
لا يكون أيون البيركلورات معقدات مستقرة مع أيونات الفلز لهذا إذا أردنا قياس طيف أيون سداسي مائيات

فيشترط أن يكون المحلول حامضيا لمنع التمييه . فحامض البيركلوريك هو الحامض المناسب الذي يمكن

إضافته ، فنحصل على طيف المعقد كما هو بدون تغيير

(مثال : مترابك سداسي الماء للثيتانيوم $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ حيث لا يتميه في وجود أيون البيركلورات) .

و لكن عند استخدام حمض الهيدروكلوريك فإن أيون الكلور يعمل على تمييه المعقد كما يظهر في المعادلات التالية:



ثالثا: أطراف نقل الشحنة : (Charge – transfer spectra)

معقدات العناصر الفلزية ملونة حيث تمتص الطاقة في مجال المنطقة فوق البنفسجية ، المرئية و قرب الحمراء من الأشعة الكهرومغناطيسية لسببين هما:

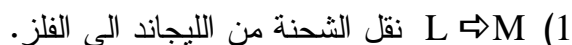
1- انتقال الإلكترونات ما بين مدارات الـ d المختلفة (d-d transition)

2 - انتقال الإلكترونات بين مدارين جزيئيين أحدهما مدارات الفلز و الآخر مدارات الليجاند لدرجة كبيرة في سلسلة المدارات الجزيئية للمعقد (حسب نظرية المدارات الجزيئية) وهي من الأنواع الهامة في تفسير الأطياف و يسمى الطيف الذي ينشأ عنها بأطياف نقل الشحنة (charge-transfer spectra) . و تعطي هذه الانتقالات حزم شديدة الامتصاص و تقع غالبا في المنطقة فوق البنفسجية و نهايتها في المنطقة المرئية. و نظرا لأن حزم الامتصاص لها أكثر شدة من حزم الامتصاص للمجال الليكائدي

(d-d transition) لذا فإنها يمكن أن تحجب أطياف المجال الليكائدي إذا كان النوعان متقاربان في

الطاقة. و هي المسؤولة تماما عن طبيعة لون معقدات d^0 (خلو مدارات d لهذه الفلزات في هذه المعقدات من الإلكترونات) مثل $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ ، CrO_4^{2-} ; و أيضا لون مركبات d^{10} (لإمتلاء مدارات d لهذه الفلزات في مثل هذه المعقدات بالإلكترونات فلا تحدث فيها انتقالات الكترونية) مثل HgI_2 الأحمر . و لا تقتصر هذه الانتقالات على هذه الانظمة بل توجد بكثرة في أطياف معقدات الفلز الانتقالي.

ويوجد منها 3 أنواع :



(2) $M \Leftrightarrow L$ نقل الشحنة من الفلز الى الليجاند (و يعتبر تأكسد الفلز) .

(3) $M \Leftrightarrow M$ نقل الشحنة من الفلز الى الفلز .

و سندرس بالتفصيل هذه الأنواع الثلاثة:

(1) النوع الأول: $L \Leftrightarrow M$: نقل الشحنة من الليجاند الى الفلز (و هذا يماثل نقل الكترون من الليجاند

و إعطائه للفلز فيعتبر تأكسد الليجاند و اختزال للفلز) ، و يحدث بين مدارين احدهما يحمل سمات

الليجاند لدرجة كبيرة إلى مدارات تحمل سمات الفلز لدرجة كبيرة . و كلما زادت سهولة اختزال

الفلز و تأكسد الليجاند قلت طاقة الانتقال و ت حدث إزاحة للامتصاص بدرجة كبيرة إلى المنطقة

المرئية و العكس صحيح ، مثال: يعد اليوديد و الهالوجينات بصفة عامة من الليجانداات المؤكسدة

القوية (حيث تحتوي على المدار p^5 الذي يرتبط مع الفلز برابطة π) فيكون في الغالب مركبات

لها امتصاص نقل الشحنة في المنطقة المرئية ; و في وجود الأيونات الموجبة القابلة للاختزال يتوقع

أن تكون يوديدات ملونة مثل: معقد $[TiCl_6]^{2-}$ (بنفسجي داكن) و حالة الأكسدة للتيتانيوم +4 و

يمثل معقدات (d^0) و هذا يعني أن مدارات d في التيتانيوم في حالة الأكسدة هذه خالي تماما من

الالكترونات و اليود يحتوي على مدار (P^5) ممتلئ بالالكترونات و حجمه كبير و بذلك يسهل إنتقال

الالكترونات من الليجاند الغني بالالكترونات الى الفلز الخالي من الالكترونات فيحتاج الى طاقة

قليلة و يحدث الامتصاص في المنطقة المرئية فيؤدي الى ظهور اللون البنفسجي الداكن . و مثال

على ذلك : حيث نلاحظ أنه كلما زادت حالة الأكسدة تقل طاقة الانتقال و ينزاح اللون الى المنطقة

المرئية.

معقد TiI_4 (بنفسجي اسود) و حالة الأكسدة +4 و يمثل معقد (d^0) .

معقد HgI_2 (الأحمر) و حالة الأكسدة +2 و يمثل معقد (d^{10}) .

معقد AgI (الأصفر) و حالة الأكسدة +1 و يمثل معقد (d^{10}).

مثال آخر لمركبات رباعية السطوح $[MO_4]^{n-}$:

معقد VO_4^{3-} (ابيض) و حالة الأكسدة +5 و يمثل معقد (d^0).

معقد CrO_4^{2-} (الأصفر) و حالة الأكسدة +6 و يمثل معقد (d^0).

معقد MnO_4^{1-} (بنفسجي) و حالة الأكسدة +7 و يمثل معقد (d^0).

نلاحظ الميل في ألوانها ينزاح الى الأسفل حسب عدد التأكسد ، يسهل الانتقال من الليجاند المحتوي على

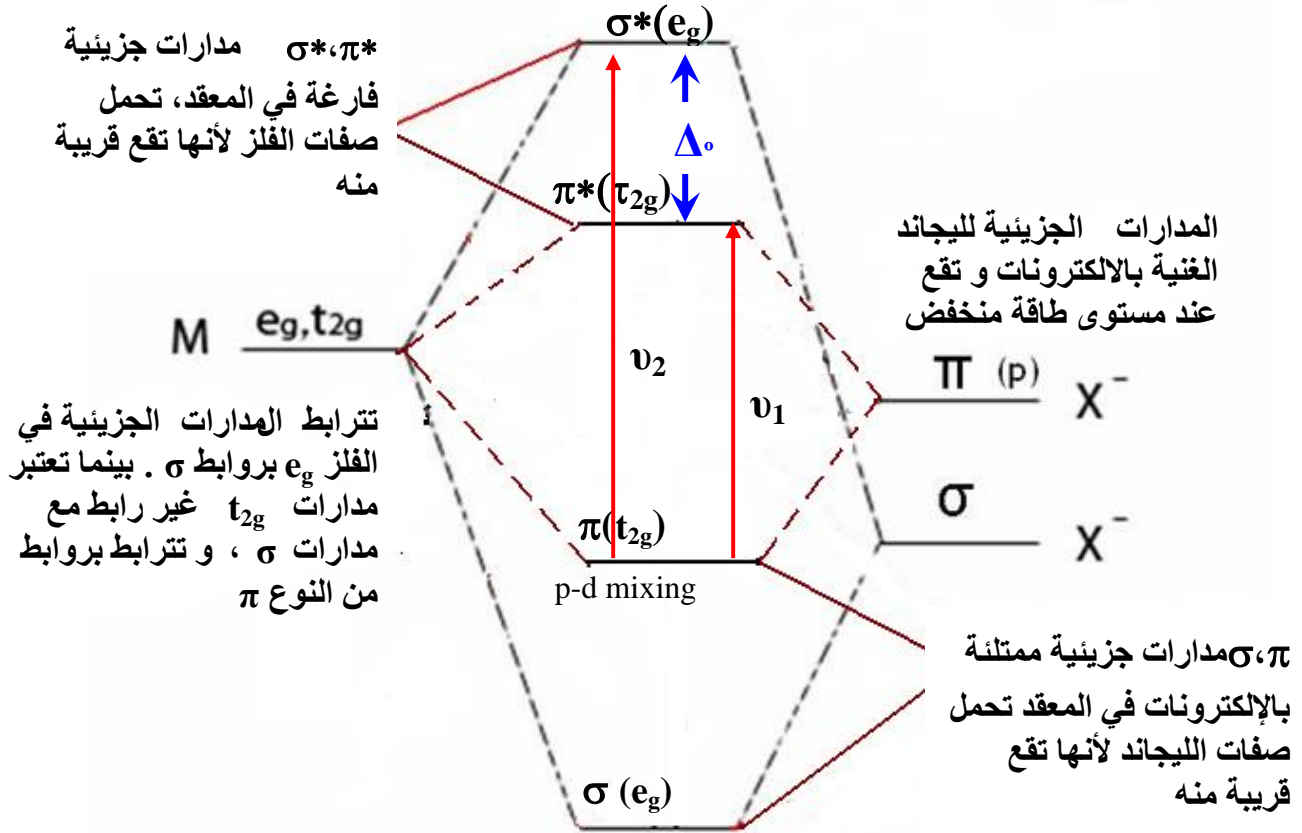
P^4 (و هو الأكسجين) الى الفلز ذو الحالة التأكسدية العالية (يسهل اختزال الفلز) و تقل بالتالي طاقة

انتقال الالكترون. و يمكن توضيح المدارات الجزيئية (الناجمة من تراكب مدار Jl في الهالوجين مع

المدار t_{2g} من الفلز و الذي يعتبر غير رابط بالنسبة لروابط σ عند تكوين المدارات الجزيئية للمعقد) و

تحديد نوع و عدد الانتقالات الالكترونية المسموحة و المتوقع حدوثها في المعقد من ($L \rightarrow M$)

بمخطط مستوى الطاقة للمدارات الجزيئية لمتراكب ثماني الأوجه الآتي:



الانتقالات و أنواعها

و هي من مدارات لها سمات الليجاند لدرجة كبيرة إلى مدارات لها سمات الفلز بدرجة كبيرة ، و

مرتبة حسب الزيادة في الطاقة

$$(v_1) \{ \pi \rightarrow \pi^* \} , (p-d)_{\text{mixing}}(L) \rightarrow t_{2g}(M)$$

$$(v_2) \{ \pi \rightarrow \sigma^* \} , (p-d)_{\text{mixing}}(L) \rightarrow e_g(M)$$

$$(v_3) \{ \sigma \rightarrow \pi^* \} , (L) \rightarrow t_{2g}(M)$$

$$(v_4) \{ \sigma \rightarrow \sigma^* \} , (L) \rightarrow e_g(M)$$

و لقد أمكن توضيح أطياف المعقد $[TiCl_6]^{2-}$ (البنفسجي الداكن) كما يلي:

31850 cm^{-1} و هي تخص الانتقالة $\{\pi \rightarrow \pi^*\}$

42500 cm^{-1} و هي تخص الانتقالة $\{\pi \rightarrow \sigma^*\}$

(2) النوع الثاني: $M \rightarrow L$: : نقل الشحنة من الفلز الى الليجاند (وهذا يماثل نقل الكترون من الفلز

و إعطائه لليجاند فيعتبر تأكسد للفلز و اختزال الليجاند) ، و لابد أن يكون الفلز سهل التأكسد و

الليجاند سهل الاختزال، ففي هذا النوع نجد أن لليجانداً مدارات شاغرة و عالية الطاقة من النوع

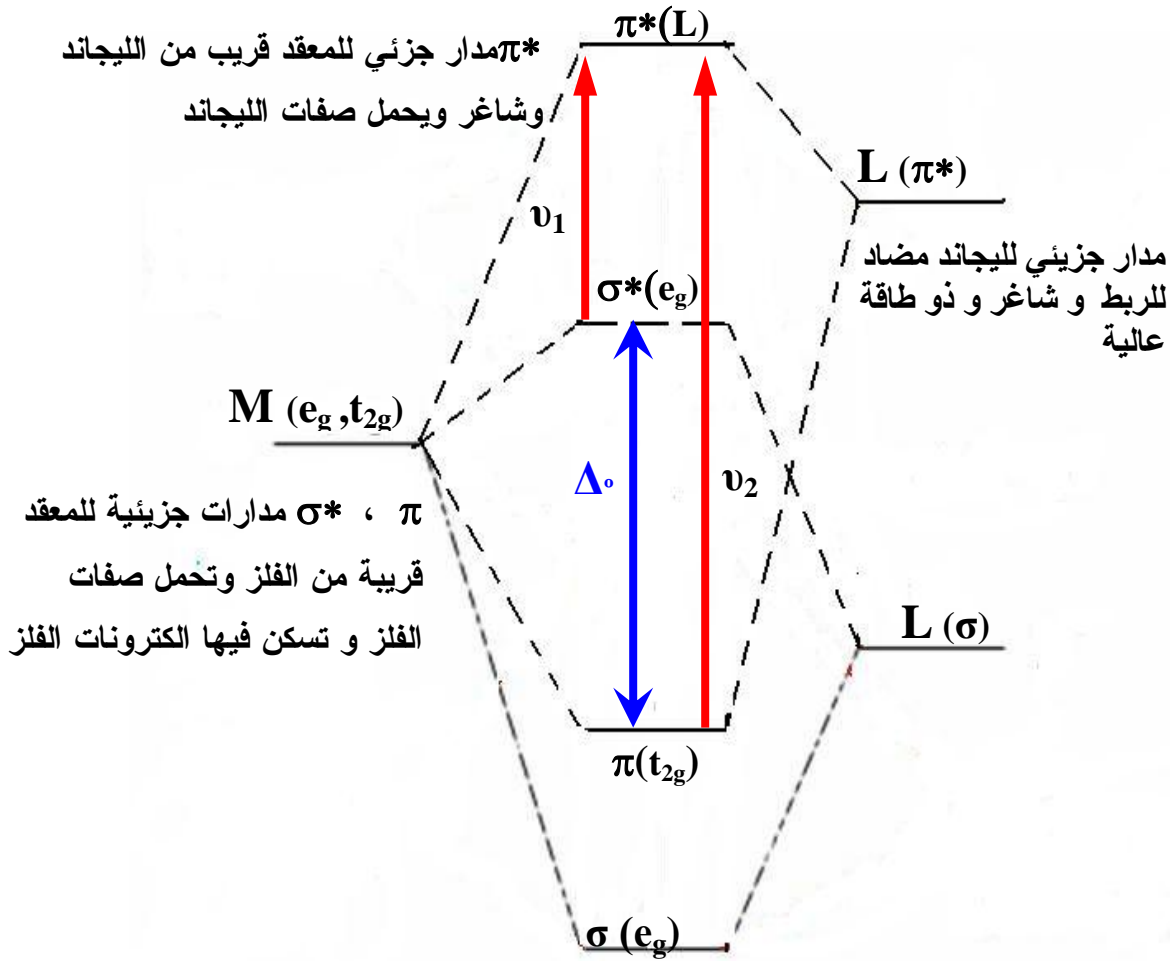
π^* ، مثال: البيريدين ، 2-2ثنائي بيريديل، 1-10 فينانثرولين. وتعطي معقدات غامقة اللون مع

أيونات موجبة سهلة التأكسد، مثال: Cu^+ , Fe^{2+} , V^{2+} , Ti^{3+}

و يمكن تحديد نوع و عدد الانتقالات الالكترونية المسموحة و المتوقع حدوثها في المعقد من $M \rightarrow L$

بمخطط مستوى الطاقة للمدارات الجزيئية لمتراكب ثماني الأوجه الآتي:

مخطط مستوى الطاقة للمدارات الجزيئية لمتراكب ثنائي الأوجه الآتي



نوع الانتقالات و هي من مدارات لها سمات الفلز الى مدارات لها سمات الليجاند

$$(v_1): \sigma^*(e_g) \Rightarrow \pi^*(L)$$

$$(v_2) : \pi(t_{2g}) \Rightarrow \pi^*(L)$$

(3) النوع الثالث : $M \Rightarrow M$: عندما يحتوي المعدن على فلز فيه حالتان تأكسديتان ، يحدث نقل

للشحنة ضمن حالة التكافؤ ، فيعمل أحد الفلزين كليجانداً ، و المعدنات التي يحدث فيها هذا تعطي

ألوان غامقة . مثال: أزرق بروسي $[Fe^{2+}(CN)_6]^{3-}$ ، و المولبدنوم الأزرق الذي يحتوي على Mo^{IV} أو Mo^V .

رابعاً: أطراف المجال الليجاندي: (d-d transition) – Field spectra – Ligand

ينشأ اللون في العناصر الانتقالية من:

1. انتقال الإلكترونات بين مدارات d: وتسمى انتقالات المجال الليجاندي: و التي تنفصل تحت تأثير

المجال الليجاندي ويطلق عليها (d-d transition) و هو الأساس في ظهور الألوان

2. انتقال الشحنة: و يظهر بوضوح مع الأيونات التي تحتوي على d^0 , d^{10} حيث لا توجد إلكترونات

في مدار d قابلة للانتقال تؤدي الى ظهور اللون، و الأمثلة كثيرة كما درست في طيف انتقال

الشحنة ومنها: Mn^{7+} في المعقد $KMnO_4$ و لونه بنفسجي .

أنواع انتقالات المجال الليجاندي (في مدارات d) في المعقدات ثمانية الأوجه و رباعية

3. وجود عيوب في الشبكة البلورية: (distortion in crystal lattice)

و يظهر نتيجة لعدم التماثل و التشوه الذي يؤدي الى تشتت الضوء.

أنواع انتقالات المجال الليجاندي (في مدارات d) في المعقدات ثمانية الأوجه و رباعية

الأوجه المسموحة و الممنوعة حسب قواعد الاختيار:

1 مع معقدات ثمانية الأوجه (Oh.):

نظراً لأن هذا الشكل الهندسي يحتوي على مستويات تماثل و محور تماثل فتكون مداراتها جميعاً من

النوع المتماثل grade و يرمز لها بالرمز g ، فتكون الانتقالات الإلكترونية بالتالي بين مدارات لها

صفات التماثل.

أي من مدار متماثل ← مدار متماثل (g → g)

(فتكون هذه انتقالات ممنوعة حسب قواعد الاختيار في ثماني الوجه).

2 : مع معقدات رباعي الأوجه (Th.) :

تفقد هذه المعقدات سمات التماثل (g) لأوربتالات d التآصيرية و التي تعطي الترابط من نوع σ و هي مجموعة t_2 . أما أوربتالات d من النوع e و التي ترتبط برابطة π مع الليجاند ، فتبقى محافظة على سمات التماثل g العائدة لأوربتالات d النقية. فتتكون انتقالات الكترونية بين مدارات محافظة على سمات التماثل e و مدارات تفقد سمات التماثل t_2 .

أي من مدار متماثل ← مدار غير متماثل (g → ungrade) $e \rightarrow t_2$

(فتكون هذه انتقالات مسموحة جزئيا في معقدات رباعية الأوجه). و من المعروف أن المعقدات رباعية الأوجه لها حزم امتصاص أقوى من المعقدات ثمانية الأوجه لهذا السبب .

قواعد الاختيار: Selection Rules

تتحدث قواعد الاختيار عن مدى السماح للالكترونات بالانتقال بين المدارات مغزليا ومداريا .

القاعدة الأولى: الانتقالات المحظورة مغزليا (Spin forbidden)

و الانتقالات المسموح بها مغزليا (Spin allowed)

للسماح بحدوث الانتقالات الالكترونية بين المدارات المختلفة و لكي يعطي الانتقال امتصاصا بصريا

يجب أن تكون :

$\Delta s = 0$ فتصبح (Spin allowed) و في هذه الحالة يجب أن تكون عدد الالكترونات غير المزدوجة في

الحالات الابتدائية تساوي عدد الالكترونات غير المزدوجة في الحالات النهائية.

$$\Delta s = s_1 - s_2 (1/2 - 1/2) = 0$$

أما إذا كانت قيمة $\Delta s \neq 0$ فإنها تعتبر محظورة مغزليا (Spin forbidden) .

$$\Delta s = s_1 - s_2 (+1/2) - (-1/2) = 1$$

القاعدة الثانية: الانتقالات المحظورة مداريا (orbitally forbidden)

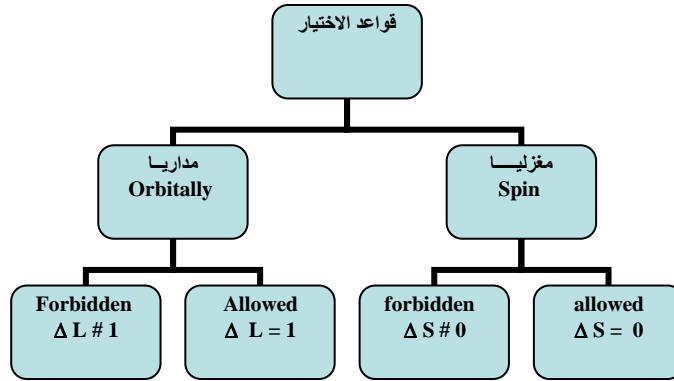
و الانتقالات المسموحة مداريا (orbitally allowed)

لكي يكون الانتقال مسموح به مداريا , لابد أن تكون $\Delta l = \pm 1$ مثال:

$$S \rightarrow p , p \rightarrow d , d \rightarrow f$$

$$0 \rightarrow 1 , 1 \rightarrow 2 , 2 \rightarrow 3$$

أما إذا كانت $\Delta l \neq 1$ فتكون انتقالات محظورة مداريا مثال: $P \rightarrow p , d \rightarrow d , f \rightarrow f$



و هناك انتقالات مسموح بها جزئياً : من مدار به مركز تماثل الى مدار ليس به مركز تماثل كما يحدث

في معقدات رباعية الأوجه. و تعطي المعقدات رباعية الشكل ألوان أغمق الأشكال السداسية وذلك لأنها

انتقالات مسموحة جزئياً حسب قواعد الاختيار.

تفسير حدوث الانتقالات الممنوعة وتحولها إلى مسموحة في المعقدات الثمانية الأوجه:

يمكن تفسيرها بطريقتين:

1. باستخدام ميكانيكية الفايبرونيك vibronic : اشتقت هذه الكلمة من vibration و electronic

Vibration: تنشأ عدد من أطوار اعتيادية من الذبذبات (normal modes of vibration) في

المعقدات ثمانية الأوجه، ويكون بعضها تماثلي بالنسبة لمركز الانقلاب (symmetric) ويكون البعض لا تماثلي بالنسبة لمركز الانقلاب (anti symmetric) .

Electronic: و هي تعبر عن الالكترونات الموجودة في المدارات ، و يعبر عن هذه المدارات بالدالة

الموجية Ψ (wave function) . عند تداخل المدارين الجزيئيين $\psi_1 + \psi_2$ تتكون المدارات الجزيئية الرابطة و اللارابطة كما يلي:

$$\Psi_1 - \Psi_2 \quad \text{anti-bonding (ex. State) } -1$$

$$\psi_1 + \psi_2 \quad \text{bonding (ground state) } -2$$

وميكانيكية الفايبرونيك هو اقتران أو مزج الدالة الموجية مع أطوار الذبذبات ويحدث التالي :

- يمتزج تيرم الاستقرار (bonding) مع ذبذبات من نوع متماثل (g)
- يمتزج تيرم الإثارة (anti – bonding) مع ذبذبات من النوع الغير متماثل (u) .

فتصبح انتقالات جزئية من (g \Rightarrow u) ، بدلا من (g \Rightarrow g)

2. باستخدام نظرية المدار الاوربتالي M.O T.

في معقدات ثمانية الأوجه تصبح الانتقالات مسموحة جزئيا كما يلي :

هناك نوعان من الترابط بين الليجند والميتال:

- **رابطه σ** : تترايط الاوربتالات eg من الميتال مع مدارات متمائلة معها من الليجند بترايط σ (انطباق محوري) ويتكون المدار (σ^*eg) + (σeg) فتحافظ اوربتالات eg^* على سمات d التماثلية النقية , أما اوربتالات t_{2g} فهي لا رابط في هذا النوع وتكون محافظة على سمات التماثل اوربتالات d النقية فتصبح الانتقالة من $eg^* \Rightarrow t_{2g}$ من $g \Rightarrow g$.
 .: الانتقالة ممنوعة مع روابط σ في الجزئ .

- **رابطه π** : بعد الترابط من نوع σ وفي حالة وجود مدارات مناسبة للترابط برباط π في الليجند مثل: (مدار p أو مدار d أو مدار ضد الربط) فإنه ينشأ مدار جزئي π من هذه المدارات في الليجند مع مدارات t_{2g} من الفلز (تداخل جانبي) ويكون من نوع (p - d) mixing حيث تفقد سمات التماثل وبذلك تصبح الانتقالات من

$$(p - d) \text{ mixing} \Rightarrow d$$

$$\pi \Rightarrow \sigma^* eg$$

$$\text{ungrade} \Rightarrow \text{grade}$$

.: تصبح الانتقالة مسموحة جزئيا في حالة الجزئيات التي ترتبط برابطه π .

أنواع الانتقالات وأثرها على معامل الامتصاص المولاري وقوانين الاختيار وارتباطها بشدة الحزمة .

معامل الامتصاص المولاري :

تقاس شدة حزم الامتصاص عمليا بدلالة معامل الامتصاص المولاري . حيث تقيس أجهزة الطيف أساسا

الكثافة البصري (D) بوصفها دالة لطول الموجة وتحسب من العلاقة التالية :

$$A = D = \log I_0 / I = \epsilon c l$$

A = absorbance , D = Optical density , c = g/l التركيز بالمولارية

$$l = \text{cm} \text{ (مسار الأشعة).}$$

أهمية معامل الامتصاص المولاري :

- تعتبر مقياس لمعرفة الانتقالات المسموحة كليا وجزئيا
- نستطيع من خلالها تحديد طبيعة المتراكبات .

و يمكن إيضاح القيم النموذجية لمعامل الامتصاص المولاري (ϵ) لأنواع الامتصاص في جدول مع

أنواع الانتقالات :

Example	أنواع الانتقالات	ϵ
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $\text{Mn}^{+2} \Rightarrow d^5$	$\Delta S \neq 0$ spin forbidden , (d-d) transition Orbitally forbidden الليجند ماء فلا يكون روابط من نوع π . و الماء يعتبر ليغند ضعيف high spin $\leftarrow t_{2g}^3 eg^2$. فتتكون مدارات جزيئية من نوع σ فقط وتحتفظ بمدارات d النقية ∴ الانتقالات ممنوعة مداريا لأنها d-d	0.1 قيمة صغيرة
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ $\text{Ti}^{+3} \Rightarrow d^1$	$\Delta S = 0$ ∴ spin allowed Orbitally forbidden الماء ليغند ضعيف فيتكون برم عالي والماء لا يرتبط برباط من نوع π ويرتبط فقط برباط من نوع σ ولذلك تبقى مدارات d نقية فتصبح الانتقالات من نوع d-d وهي انتقالات ممنوعة أصلا. لذلك تعطي قيمة ϵ صغيرة و أكبر من النوع الأول ، لأنها مسموحة مغزليا.	10
$[\text{Co Cl}_4]^{-2}$ $\text{Co}^{+2} = d^7$	1- $\Delta S = 0$ ∴ spin allowed 2- Orbitally partially allowed لأسباب التالية: • الشكل رباعي فتكون الانتقالات المدارية مسموحة وهي انتقاله من المتماثل إلى غير متماثل أي من $t_2 \Rightarrow e$. • لأن الليجند Cl يعمل تداخل جانبي ويرتبط برباط π بين الاوربیتال p^5 والمدار e من الفلز حيث تكون لا رابط بالنسبة لـ σ وبذلك يتكون مدار مختلط من نوع p-d ، و بذلك يكون الانتقال p-d \rightarrow d (انتقالة مسموحة) من غير متماثل إلى متماثل.	500

<p>$[\text{Ti Cl}_6]^{-2}$</p> <p>$\text{Ti}^4 = d^0$</p>	<p>Spin allowed ,Orbitally allowed</p> <p>مدارات d فارغة تماما لأنه انتقال كامل للشحنة من الليجند (مؤكسد جيد) إلى الميتال (مختزل جيد) .: امتصاص عالي. و هي انتقال مسموحة مغزليا ومداريا.</p>	<p>10^4</p>
---	--	--------------------------

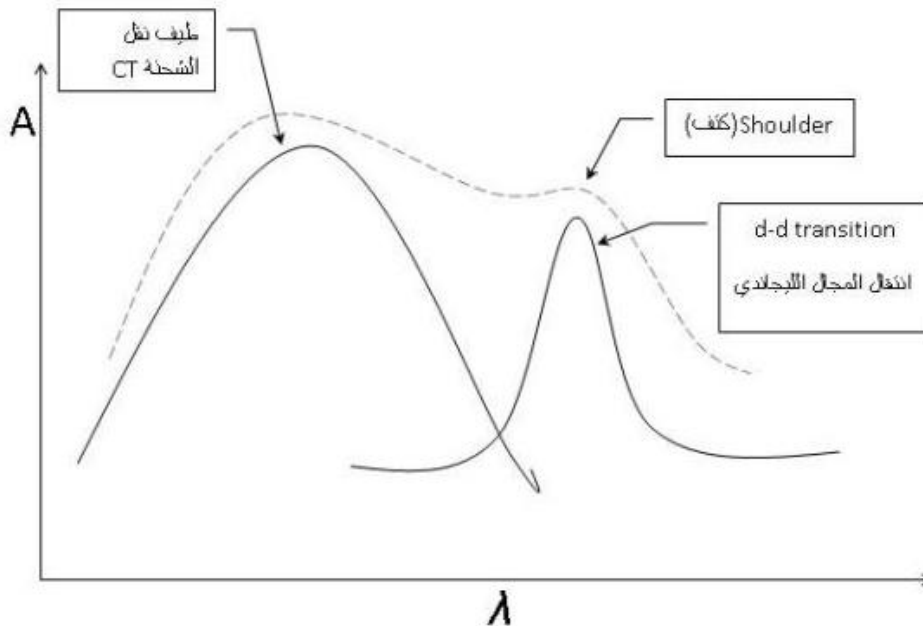
ظاهرة سلب الشدة:

عند تواجد حزم انتقال مجال الليجند قريبا من حزم نقل الشحنة فإن حزمة نقل الشحنة تزداد في الغالب لدرجة كبيرة لأنها تسلب شدة حزم انتقال المجال الليجندي .

حيث أن قيم معامل الامتصاص المولاري لطيف نقل الشحنة أكبر من قيم معامل الامتصاص المولاري لطيف انتقالات (d-d) فنقوم حزمة (CT) بسلب شدة طيف (d - d) وتخفيها فنظهر وكأنها كتف .

والسبب يعود إلى امتزاج دالات الموجة الالكترونية من طاقة التهيج المحظورة في الإنتقاله من نوع d-d مع المستويات المسموح بها في نقل الشحنة مسببة انتقالات الكترونية نحو طاقة تهيج يسمح بها لدرجة أكبر .

و تقل هذه الظاهرة بسرعة مع زيادة الفصل بين الحزم المسموح بها و تلك المحظورة.



و لتفسير ظهور الألوان نتيجة (d-d transition) :

أولاً: في حالة وجود إلكترون واحد مفرد في مدارات **d** فإنه يمكن و بسهولة تفسير ظهور الألوان (والأطياف التي تنشأ) نتيجة حدوث انتقال الإلكترونات بين مدارات d من الحالة الأرضية الى الحالة المثارة و ذلك باستخدام نظرية المجال البللوري و نظرية المدارات الجزيئية.

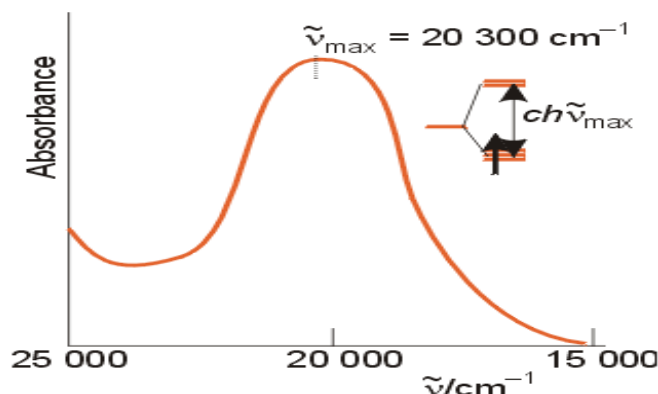
مثال: $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ نجد أن لون المعقد بنفسجي أي أنه يمتص اللون الأصفر من منطقة الطيف المرئي فيؤدي انعكاس اللونين المحيطين به (الأحمر و الأزرق) الى ظهور اللون البنفسجي المحمر.

التوزيع الإلكتروني للتيتانيوم:



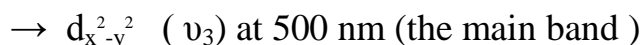
يحتوي Ti^{3+} على إلكترون واحد في المدار d ، نتوقع ظهور حزمة امتصاص واحدة نتيجة لانتقال

الإلكترون الواحد بين مدارات d من الحالة المستقرة الى الحالة المثارة $t_{2g}^1 e_g^0 \rightarrow t_{2g}^0 e_g^1$ ،

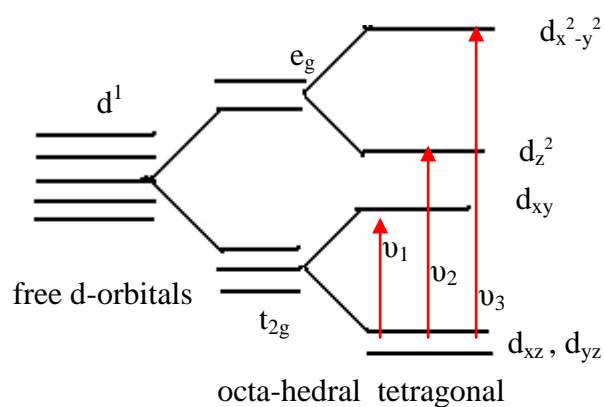
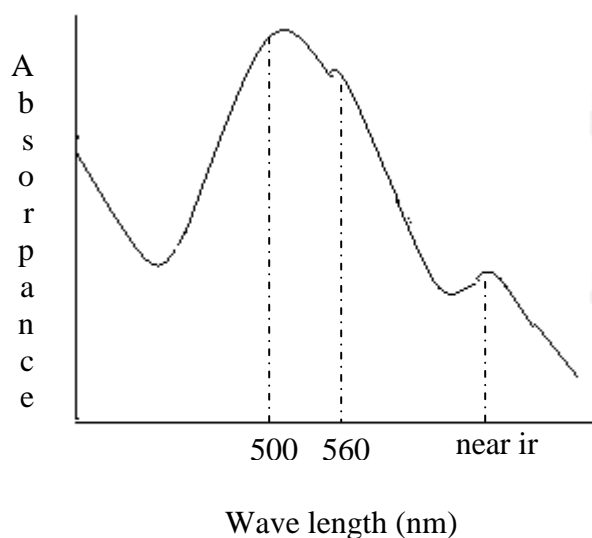


و بدراسة طيف الامتصاص وجدت ثلاث منحنيات امتصاص نتيجة حدوث ثلاث انتقالات وهي كالتالي

حسب الزيادة في الطاقة



حيث يحصل تشوه (جان تيلر) في الحالة المثارة (و يسمى تشوه انضغاط على المحور d_z^2 حيث ينحرف الشكل من ثماني الأوجه إلى رباعي الأضلاع) وذلك عند انتقال الإلكترون إلى المستوى ($d_{x^2-y^2}$) يحدث تنافر كبير في المدار ($d_{x^2-y^2}$) نتيجة وجود الإلكترون فتزداد نتيجة لذلك طاقته و تصبح الروابط فيه طويلة، و لا يوجد تنافر في المدار d_z^2 لأنه فارغ فتتخفف طاقته و تصبح الروابط قصيرة و يحدث تقلص على المحور d_z^2 كما يظهر في المخطط التالي:



ثانياً: في حالة وجود أكثر من الكترون واحد في الذرة المركزية:

نظراً لأن كلا من مدارات d و مدارات P متساوية في الطاقة فإن الالكترونات الفردية الموجودة فيها

يحدث بينها تنافر الكتروستاتيكي إلى مدى معين . و الأمر الهام جداً هو حدوث ازدواج أو تداخل

(Interactions of coupling) بين أعداد الكم بالنسبة لهذه الالكترونات الفردية حيث أن عزم

الالكترونات المزدوجة يلغي بعضها بعضاً . وينشأ نتيجة لهذا التداخل مستويات طاقة جديدة في المعقد

تحدث فيها الانتقالات الالكترونية.

يتم تعريف أي الكترون بواسطة أعداد الكم الأربعة: Quantum numbers

• العدد الكمي الرئيسي (n) : يأخذ أرقام صحيحة $n = 1,2,3,4,.....$

و يعبر عن المسافة التقريبية (مبدأ الشك لهايزنبرج) بين الالكترون و النواة، حيث يساوي تقريباً نصف

القطر. و يحدد رقم الغلاف المتواجد فيه الالكترون.

• عدد الكم الثانوي (l) أو المداري : يبدأ من الصفر $l = 0,1,.....n-1$

و هو عدد الكم الذي يصف شكل المدار (السحابة الالكترونية). حيث 0 شكل المدار S و 1 شكل المدار P ,

و 2 شكل المدار d , 3 شكل المدار F , 4 شكل المدار g ، فلأرقام تدل على الشكل و على قيمة كل

الكترون موجود في هذا المدار وليس على قيمة المدار .

• عدد الكم المغناطيسي "الزاوي" (ml) : و يأخذ قيم من: $(-l),,(0),,(+l)$

و يدل على اتجاه المدار في الفراغ. مثال للمدار p ثلاث اتجاهات: $p_x(+1), p_y(0), p_z(-1)$

للمدار d خمس اتجاهات: $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_z^2, d_{x^2-y^2}$

• عدد الكم الدوراني "المغزلي" (s) : $s = +1/2$ or $-1/2$

لوصف حركة الالكترون إما في اتجاه عقارب الساعة أو عكسها.

يوجد ثلاث أنواع من ازدواج الإلكترونات المفردة:

1. s-s coupling (ازدواج العزم المغزلي الزاوي). حيث يحدث تداخل للمجالات المغناطيسية

الناتجة من مغزليات الإلكترونات، و يتكون المدار S و هو عدد كم جديد.

2. l-l coupling (ازدواج العزم المداري الزاوي) . حيث يحدث تداخل المجالات الناتجة من حركة

المدارات، و يتكون المدار L و هو عدد كم جديد .

3. S-L coupling (ازدواج محصلة العزم المغزلي الزاوي و محصلة العزم المداري الزاوي).

و نتيجة لهذه الازدواجات بين أعداد الكم الجديدة تنشأ مستويات طاقة جديدة للمعقد تحدث بينها الانتقالات الإلكترونية .

و هذا النوع الأخير من الازدواج وضعه و وضح القواعد الخاصة به العالمان راسيل و ساندروس و تمكنوا من ايجاد ما يعرف برموز الحالة الطيفية التي تشير الى مخطط مستوى الطاقة نتيجة لتلك الازدواجات و التي تصف الحالة الإلكترونية لذرة ما للأيون الحر.

و وجد أن هذا الترتيب يمكن تطبيقه في حالة العناصر التي يتراوح عددها الذري من (Zn)-21(Sc)

30. أما العناصر ذات العدد الذري الأكبر فلا يمكن تطبيقه للآن.

لتوزيع الإلكترونات في الذرة توجد 3 قواعد لابد من تطبيقها :

1. تطبيق مبدأ أوفبارو: تحتل الإلكترونات المدار ذو الطاقة المنخفضة .

2. تطبيق قاعدة هند و هو : قانون التعددية (عندما تتواجد عدة مدارات لها الطاقة نفسها، فإن

الإلكترونات لا تزودج إن أمكن ذلك)، ففي الحالة غير المثارة فإن الذرة تحتوي على الحد

الأقصى من الإلكترونات غير المزدوجة، و تفضل أن تكون في أقصى برم لها.

3. تطبيق قاعدة باولي للاستبعاد (لا يوجد إلكترونان في نفس الذرة لهما نفس أعداد الكم الأربعة)

مخطط الطاقة لأيونات d^8 الحرة نتيجة ازدواج العزوم الزاوية المختلفة في ذراتها :

مدارات d الخمسة متساوية الطاقة ، و نطبق القواعد الثلاث عند توزيع الالكترونات ، فيكون الترتيب

الالكتروني لأيونات d^8 في الأيون الحر كما يلي:

بما أن نوع المدار d ، فتكون له قيمة $l = 2$ ، و كل الكترون فيه له قيمة $2 =$

$$ml = +2, +1, 0, -1, -2$$

+2	+1	0	-1	-2
↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑

حيث تدل قيمة l على نوع المدار و العكس ، و تدل كذلك على قيمة كل الكترون في هذا المدار.

I) According to $l-l$ coupling :

$$L = \sum l_i = l_1 + l_2, (l_1 + l_2) - 1, (l_1 + l_2) - 2 \dots \dots \dots 0$$

$$L = \sum l_i = 2 + 2, (2 + 2) - 1 \dots \dots \dots 0$$

$$L = 4, 3, 2, 1, 0$$

و تقابلها التيرمات التالي:

G F D P S

و قيم L تعني أعداد الكم الجديدة الناتجة من ازدواج العزوم الاوربتالية الزاوية للالكترونين المنفردة و هي

حالات الطاقة الجديدة لنظام معين من الالكترونات.

II) According to $s-s$ coupling :

$$S = \sum s_i$$

و قيم S هي محصلة العزوم المغزلية الزاوية أو محصلة عدد الكم المغزلي، و تكون لمجموعة من

الالكترونات المنفردة و تُهمل مع الالكترون الواحد.

و هناك احتمالات مختلفة للجمع:

الاحتمال الأول : الالكترونان يأخذان الاتجاه نفسه ↑↑

$$S = +s_1 + s_2 \\ = 1/2 + 1/2 = 1$$

و بتطبيق قاعدة هوند لإيجاد التعددية :

و التعددية تمثل عدد مستويات الطاقة الموجودة في هذه الحالة.

$$M = 2S + 1$$

$$M = 2 \times 1 + 1 = 3 \quad \text{Triplet state}$$

إذا التيرمات المقابلة:

$${}^3G, {}^3F, {}^3D, {}^3P, {}^3S$$

الاحتمال الثاني : الالكترونان يأخذان الاتجاه المعاكس لبعضهما ↑↓

$$S = +s - (+s)$$

$$S = +1/2 - 1/2 = 0 \quad S = 0$$

$$M = 2S + 1$$

$$M = 2 \times 0 + 1 = 1 \quad \text{Singlet state}$$

$${}^1G, {}^1F, {}^1D, {}^1P, {}^1S$$

بتطبيق القواعد الثلاث لتوزيع الالكترونات على مدارات الفلز لإيجاد الحالات المسموح توزيع

الالكترونات فيها في كل تعددية:

يمكن توضيح توزيع الالكترونات (بإتباع القواعد الثلاث) و ذلك بإستخدام الصناديق لتمثيل المدارات و

الأسهم للإلكترونات، فالسهم إلى أعلى ↑ يشير إلى أن قيمة $m_s = +1/2$ و السهم إلى الأسفل ↓ يشير إلى

أن قيمة $m_s = -1/2$.

Triplet state($M=3, S=1$) : ($\uparrow\uparrow$)

أولاً:

-2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow
-1	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	\uparrow
0	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	$\uparrow\downarrow$
+1	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
+2	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
ml	+3	+2	+1	0	+1	0	-1	-1	-2	-3

ml=+3,+2,+1,0,-1,-2,-3,

$L = 3 \Rightarrow F$

ml=+1,0,-1

$L = 1 \Rightarrow P$

الحالات المسموح توزيع الالكترونات فيها في حالة التعددية Triplet هي: $^3F, ^3P$.

Singlet state : ($M = 1, S = 0$) : ($\uparrow\downarrow$)

ثانياً :

-2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\downarrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\downarrow	$\uparrow\downarrow$	\downarrow	\downarrow	.	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$.	$\uparrow\downarrow$
-1	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\downarrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\downarrow	$\uparrow\downarrow$	\downarrow	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$
0	$\uparrow\downarrow$	\downarrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\downarrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
+1	\downarrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
+2	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$.	.	$\uparrow\downarrow$.
ml	+3	+2	+1	0	+1	0	-1	-1	-2	-3	+4	+2	0	-2	-4

ml=+4,+3,+2,+1,0,-1,-2,-3,-4

$L = 4 \Rightarrow G$

ml=+2,+1,0,-1,-2

$L = 2 \Rightarrow D$

ml=0

$L = 0 \Rightarrow S$

الحالات المسموح توزيع الالكترونات فيها في حالة التعددية Singlet هي: $^1G, ^1D, ^1S$.

الحالات المسموح بتوزيع الالكترونات فيها في حالة الأيون الحر هي :

$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$

III) According to L – S coupling:

و هو ازدواج راسل – ساندرز .

ينشأ رقم كم جديد نتيجة هذا النوع من الازدواج و يسمى $J =$ عدد كم الزخم الزاوي الكلي.

$J =$ The total angular quantum no.

الاحتمال الأول: $L \geq S$:

$$J = (L + S), (L + S - 1) \dots \dots \dots (L - S).$$

الاحتمال الثاني $S = 0$:

$$J = L$$

و لإيجاد قيم J في التيرمات الناتجة:

a) 3F $L = 3, S = 1$

$$L > S$$

$$J = (L + S), (L + S - 1) \dots \dots \dots (L - S).$$

$$J = 4, 3, 2$$

$$\boxed{{}^3F_4, {}^3F_3, {}^3F_2}$$

b) 3P $L = 1, S = 1$

$$L = S$$

$$J = (L + S), (L + S - 1) \dots \dots \dots (L - S).$$

$$J = 2, 1, 0$$

$$\boxed{{}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0}$$

c) 1G $L = 4, S = 0$

$$J = L$$

$$J = 4$$

$$\boxed{{}^1G_4}$$

d) 1D $L = 2, S = 0$

$$J = L$$

$$J = 2$$

$$\boxed{{}^1D_2}$$

e) 1S $L = 0, S = 0$

$$J = L$$

$$J = 0$$

$$\boxed{{}^1S_0}$$

الحدود أو الرموز الطيفية الجديدة : و هي مستويات الطاقة لأيون الفلز الحر d^8 نتيجة حدوث أنواع

الازدواج المختلفة. S-S , L-L ,L-S Coupling.

$${}^3F_4, {}^3F_3, {}^3F_2, {}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0, {}^1G_4, {}^1D_2, {}^1S_0$$

إن جميع المعلومات الواردة أعلاه يمكن جمعها برمز واحد يُعرف برمز التيرم.

$$\text{Term symbol} = {}^{2s+1}L_J$$

$2s+1(\text{s-s coupling}) = \text{multiplicity}$

L = l-l coupling

J = S-L coupling

و أفترض ساندرز أن الطاقة تتبع الترتيب التالي: s-s > l-l > S-L

قاعدة عامة :

$$d^n = d^{10-n}$$

$$d^2 = d^8$$

$$d^1 = d^9$$

$$d^3 = d^7$$

$$d^4 = d^6$$

$$d^5$$

لرسم مخطط مستويات الطاقة للتيرمات الجديدة:

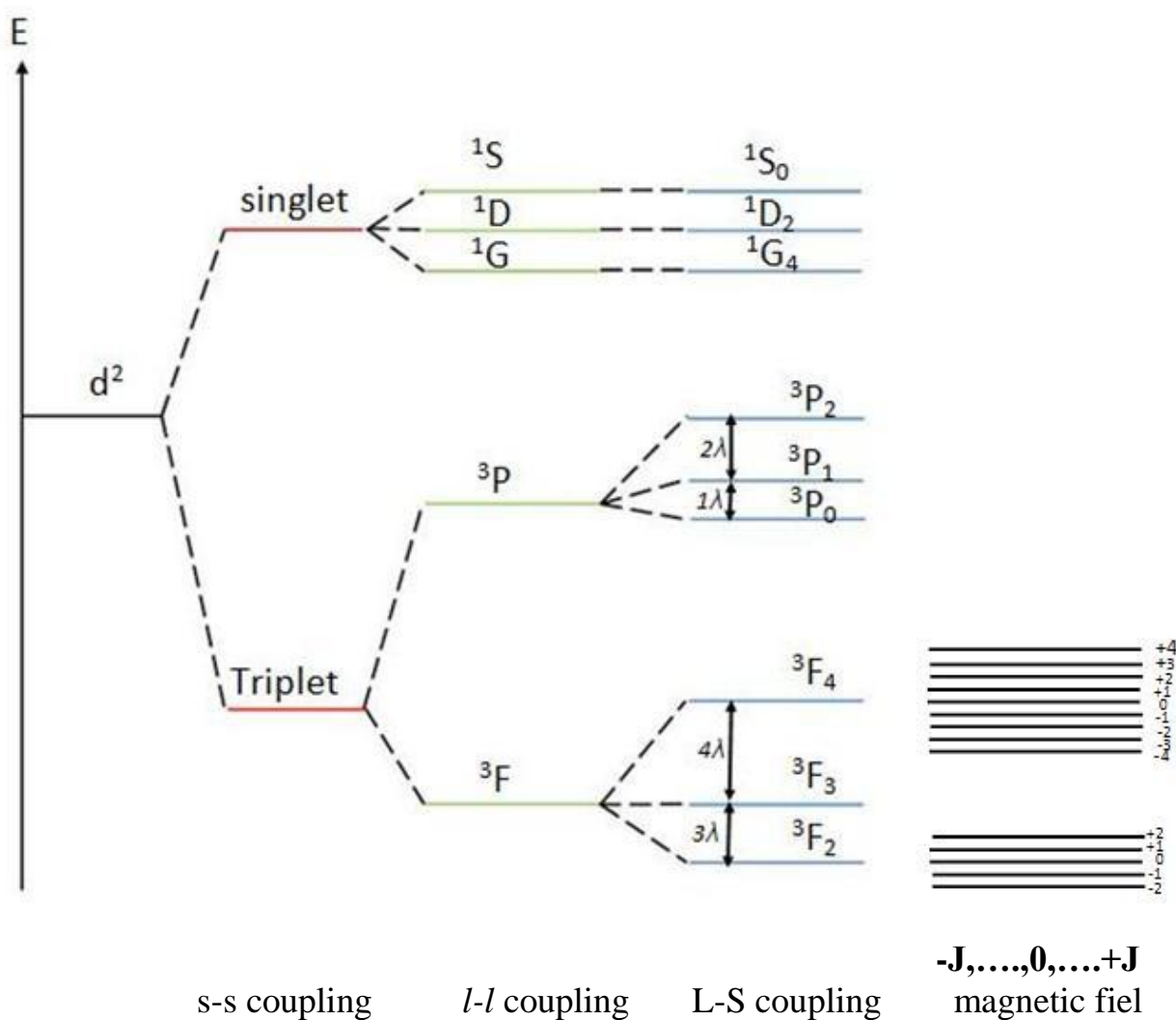
لتعبن أوطأ طاقة من هذه التيرمات (المستويات) بالاستعانة بقانوني هوند :

- التيرم الأكثر استقرارا هو الذي له أقصى تعدد .
- التيرم الأكثر استقرارا ضمن مجموعة لها نفس التعدد وقيمة L نفسها يكون أكبر قيمة للـ L .
- التيرم الأكثر استقرارا ضمن مجموعة لها نفس التعدد وقيمة L نفسها يكون اقل قيمة للـ J في حالة ما اذا كان المدار يحتوي على عدد الكترونات أقل من النصف ، أما إذا أحتوى المدار على عدد الكترونات أكثر من النصف فيصبح التيرم الأكثر استقرارا أكبر قيمة للـ J .

مثال: يحتوي المدار 3P على الكترنين فقط فيكون التيرم الأكثر استقرارا كما يلي: $^3P_2 < ^3P_1 < ^3P_0$

أما إذا أحتوى المدار 3P على 4 الكترونات فيكون التيرم الأكثر استقرارا كما يلي: $^3P_0 < ^3P_1 < ^3P_2$

مخطط الطاقة لأيونات d^2 لأيون حر نتيجة ازدواج العزوم المختلفة



لدراسة طاقة الانفصال بين التيرمات المختلفة:

أولاً: تُقاس طاقة الانفصال في النوع (s-s coupling) بالمجموع الكلي (لمعاملي تناافر الالكترن) المعروفان بمعاملي رাকা (B+C) و النسبة C/B لأيونات السلسلة الانتقالية الأولى هي 4. ثانياً: تُقاس طاقة الانفصال في النوع (l-l coupling) بدلالة معاملي رাকা. و في حالة الانفصال التي لها برم واحد أو تعددية واحدة ، فإن فرق الطاقة يعود إلى المعامل B فقط.

ثالثاً: تُقاس طاقة الانفصال في النوع (L-S coupling) بدلالة ثابت ازدواج L-S و قيمته

$$(J+1)\lambda = \text{مثال: الانفصام بين } {}^3F_3, {}^3F_2 \text{ } 3\lambda = (2+1)\lambda$$

$$\text{الانفصام بين } {}^3F_4, {}^3F_3 \text{ } 4\lambda = (3+1)\lambda$$

رابعاً: تنقسم مستويات J بصورة متساوية و تأخذ القيم J,0,+J- و تُعرف بقيمة g و تتبع القانون (2J+1) و هو عامل انفصام لاندي (gBH) أي أن القيمة بين كل مدارين ناتج عن الانفصام تحت

تأثير مجال مغناطيسي خارجي له قيمة = gBH

g= Landi splitting factor

B= Bohr magneton

H= شدة المجال المغناطيس المستخدم

$$g = 3/2 + S(S+1) - L(L+1) / 2J(J+1) \quad BH.$$

طريقة تعيين الحد الأرضي ((GROUND STATE)):

للحصول على حد الاستقرار أو التيريم الأقل طاقة من كل نظام من d^n .

1. لا بد من معرفة حالة التأكسد للفلز. مثال: $[\text{CoF}_6]^{3-}$

2. معرفة عدد الالكترونات الموجودة في المدار d للفلز في المترابك المدروس .



توجد 6 الكترونات في المدار d

3. نوزع الالكترونات على مدارات d في حالة البرم العالي دائما (لأنه يجب أن يكون الحد الأرضي

حسب قاعدة هوند هو الذي يحتوي على عدد أكبر من الالكترونات المفردة و لذلك نستخدم

الاحتمال الذي تكون فيه الالكترونات غير مزدوجة)

و في هذا المثال نبدأ بازدواج الالكترون بعد الالكترون الخامس

+2 +1 0 -1 -2



1. بالجمع الجبري لقيمة الالكترونات حسب وجودها في الاوربتالات ml نحصل على قيمة L .

قيمة $ml=+2$ إذا يقابلها المدار \boxed{D} .

2. إيجاد التعددية .

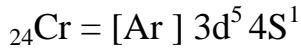
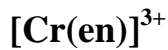
$$S = \sum s_i = 4 \times 1/2 = 2$$

$$M = 2S + 1$$

$$= 2 \times 2 + 1 = 5$$

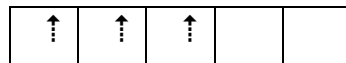
إذا التيريم الأرضي $\boxed{^5D}$.

مثال:



توجد 3 الكترونات في المدار d

+2 +1 0 -1 -2



$ml=+3$ إذا يقابله المدار \boxed{F}

$$M = 2 \times 3/2 + 1 = 4 \rightarrow \boxed{^4F}$$

التيرمات الناتجة من مجالات الليجاند.

بعد أن حصلنا على مخطط الطاقة لنظام d^n لأيون حر نتيجة لازدواج العزوم المختلفة فيه .
لا بد أن نتعرف على التيرمات الناتجة من دخول الليجند إلي هذا الأيون الفلزي .
بناء على نظرية المجال البلوري (CFT) والتي تنظر إلى المدار d على أنه يتكون من خمسة اوربتالات متساوية للطاقة ، ونتيجة لدخول الليجند فإن هذه الأوربتالات الخمسة تنافر مع الليجندات وتنقسم بناء على تواجدها في اتجاه الليجند أو بينه إلى مستويين مختلفين في الطاقة $t_{2g}+e_g$.
و سنناقش تأثير المجال الليجاندي على مستويات الطاقة الجديدة التي تصف الحالة الالكترونية لذرة ما في الفلز الحر والتي نشأت من التداخل أو الازدواج بين العزوم المختلفة نتيجة وجود أكثر من الكترون مفرد في الذرة المركزية.

تأثير المجال الليجاندي على مستويات الطاقة الجديدة

يوجد نوعان من المجال الليجاندي (القوي و الضعيف) و يؤثران على طريقة توزيع الالكترونات على مدارات d بعد دخول الليجاندي على الفلز .

• **المجال القوي (low spin):**

حيث تزوج الالكترونات فيص بح المجال البلوري أكثر أهمية من قوى ازدواج العزوم (أو التداخل الالكتروني بين الالكترونات المفردة. ففي هذه الحالة لا بد من شرح انقسام البللوري ثم عرض التأثيرات الناتجة من تنافر التداخل الالكتروني ، و قد أوضح هذه الحالة العالمان Tanabo and Sugane .

• **المجال الضعيف (high spin):**

تكون طاقة تثبيت المجال البلوري صغيرة، فيصبح اضطراب المجال البلوري قليلا مقارنة مع قوى تنافر التداخل الالكتروني للالكترونات المفردة أي أقل من قوى ازدواج (s-s) و (l-l) و لكنه أكبر من قوى ازدواج برم _ أوربتال (S-L). و بالتالي تُشتق مستويات الطاقة الناتجة من عملية الازدواج في الأيون الحر بين (s-s)، (l-l).

ثم عرض تأثير المجال الليجاندي على مستويات الطاقة الجديدة المشتقة . حيث ينتج عن هذا التأثير مستويات طاقة جديدة (تيرمات جديدة) موضحة في جدول وتعرف برموز الحالات مُمتلئة برموز مليكان و التي يعود أصلها إلى نظرية المجموعات (Group Theory) . حيث وجد العالم مليكان أن كل مدار ينقسم إلى عدة مدارات تبعا لنظرية المجموعات . و هذه التيرمات مشتقة في حالة معقد رباعي السطوح ، و في حالة المعقد ثماني السطوح لا بد من إضافة حرف e لأن لها مركز تماثل .
و فيما بعد درس العالم أوركل مستويات الطاقة الجديدة هذه والتي تنتج تحت تأثير المجال الليجاندي و حسب طاقة الانفصال بين مستوياتها المختلفة و وضع مخطط لها.

و فيما يلي توضيح لرموز مليكان (Mulleken Symbols)

عدد المدارات	الرموز الحدية (في حالة الفلز الحر)	رموز مليكان
1	S	A_1
3	P	T_1
5	D	$E + T_2$
7	F	$A_2 + T_1 + T_2$
9	G	$A_1 + E + T_1 + T_2$

(مخطط مستوى الطاقة لأيونات d^8 بعد دخول الليجند) و الأطياف الالكترونية الناتجة عنها:

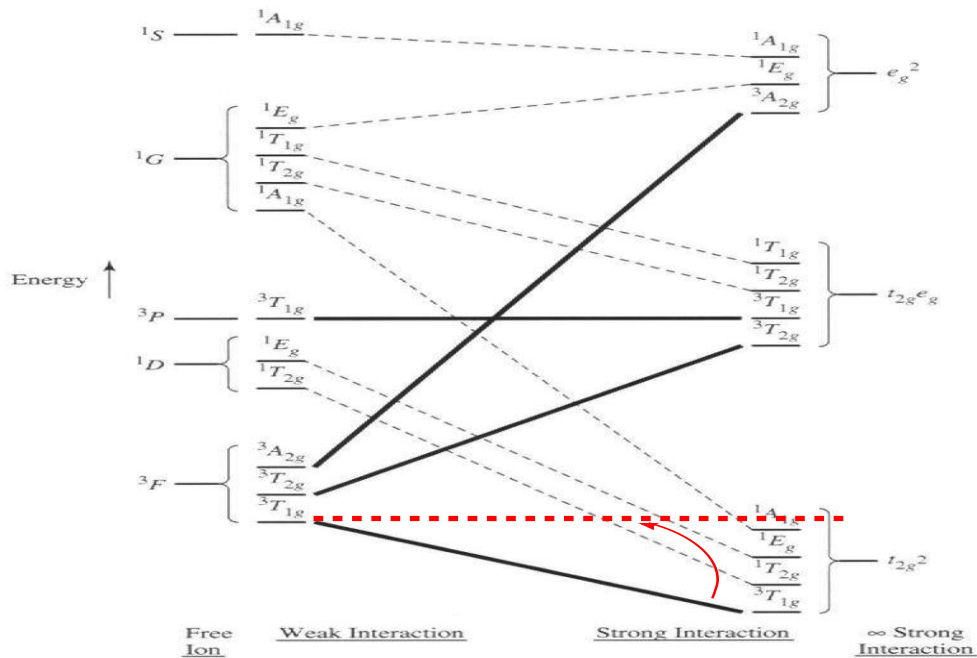
التيرمات أو الرموز الطيفية (مستويات الطاقة) الناتجة لأيون d^8 نتيجة إزدواج (s-s) و (l-l) في الأيون الحرة:

$${}^3F, {}^3P, {}^1G, {}^1D, {}^1S$$

و تحت تأثير المجال الليجندي الضعيف يحدث الانقسام الموضح بمخطط أوركل التالي (في حالة النظام

d^2 لمعد ثماني الأوجه): و يظهر فيها انقسام هذه التيرمات تحت تأثير المجال الليجندي مولدة حالات

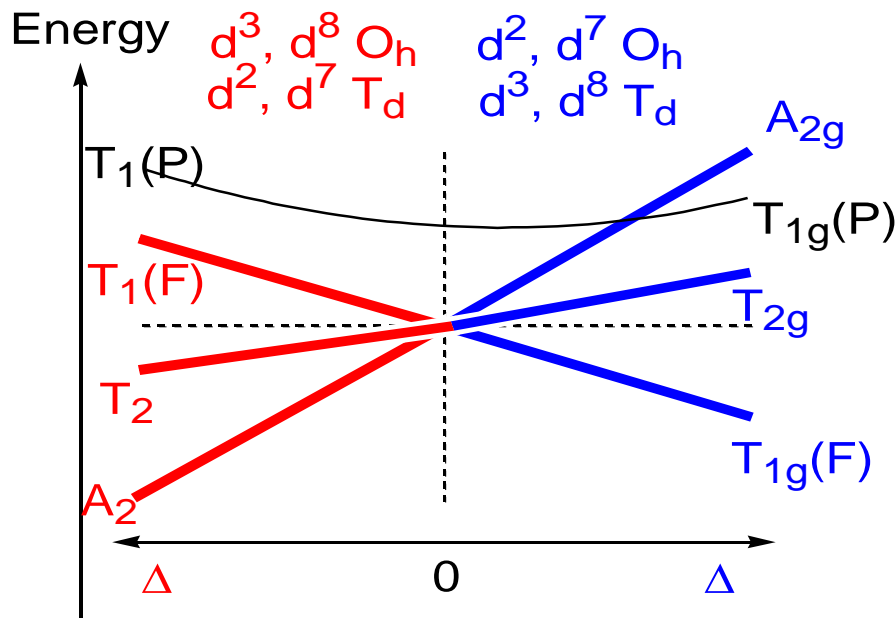
جديدة تبعا لرموز مليكان. و من الواضح أن التيرم الأساسي هو 3F



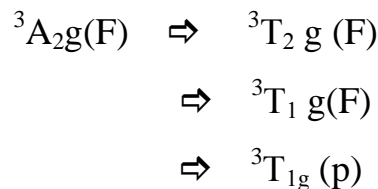
و لابد من تطبيق قواعد الاختيار للتعرف على الانتقالات المسموح حدوثها بين الحالات الجديدة لمستويات الطاقة تحت تأثير المجال الليجندي : فتكون الانتقالات من التيرم الأساسي triplet state (3F) الى مستويات الطاقة الأعلى . و بذلك تصبح الانتقالات من triplet state (3F) حيث قيمة (s=1) $\leftarrow ^1G$, 1D , 1S (singlet state) وحيث قيمة (s=0) ممنوعة لأن $\Delta S \neq 0$ ، وقد تلاحظ كحزم ضعفيه جدا .

أما الانتقالات المسموح حدوثها فتكون من 3F إلى 3P حيث $\Delta S = 0$

و يمكن تبسيط مخطط أوركل السابق بتوضيح المستويات التي تحدث فيها الانتقالات فقط $^3F, ^3P$ بالمخطط التالي:



بدراسة المخطط تظهر ثلاث انتقالات حيث يكون $^3A_{2g}(F)$ هو المستوى الأرضي و هي كالتالي:



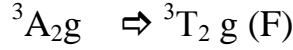
ونستطيع الآن تحديد الانتقالات الأساسية وذلك بمطابقتها بـ Δ_0 . و من حسابات العالم أوركل في حالة

المجال ثماني الأوجه نجد أنه ينخفض مستوى $^3A_{2g}(F)$ (ground state) بمقدار $6/5\Delta_0$ -

و ينخفض قيمة المستوى ${}^3T_2 g (F)$ بمقدار $1/5 \Delta_0$ -

و ترتفع قيمة المستوى ${}^3T_{1g} (p)$ بمقدار $3/5 \Delta_0$ +

و تكون الانتقالات الاساسية بين المستويين



حيث أن الفرق بين بين طاقتهم يساوي $1\Delta_0$ كما هو يتضح من المعادلة الآتية:

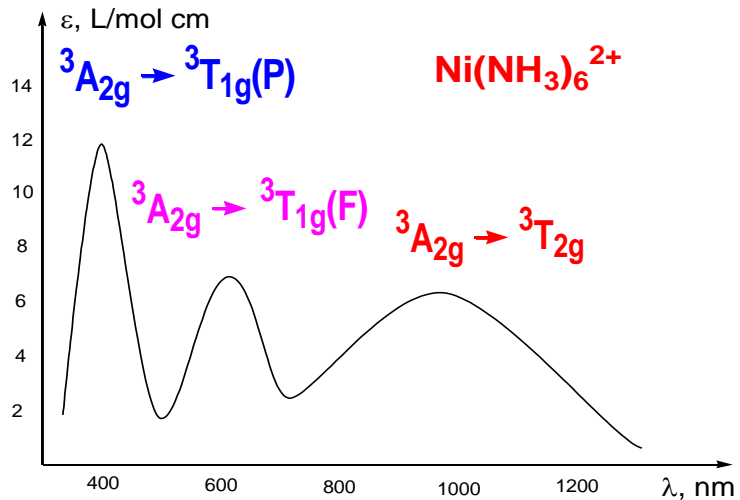
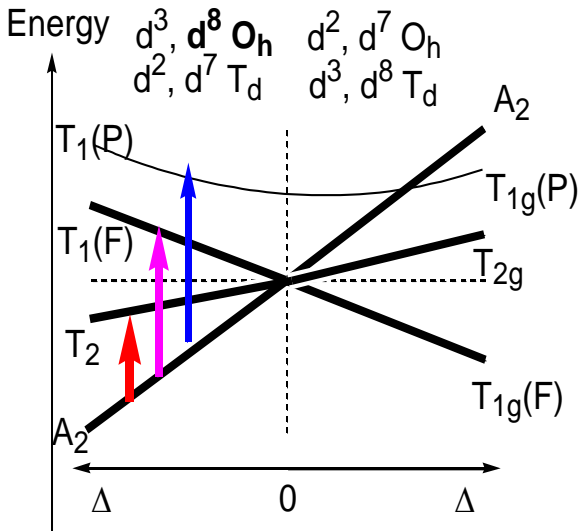
$$= -6/5\Delta_0 - (-1/5\Delta_0) = -5/5 \Delta_0 = 1\Delta_0$$

أما الأطياف الالكترونية:

أولاً: المعقدات ثمانية الأوجه:

تظهر 3 قمم لتعبر عن 3 إنتقالات الكترونية في المنطقة المرئية وقرب المنطقة فوق البنفسجية وكلما زادت قيمة Δ_0 تتحرك حزم الامتصاص إلى جهة المنطقة فوق البنفسجية . أما إذا قلت قيمة Δ_0 فإن حزم الامتصاص تتحرك إلى جهة المنطقة near infra red .

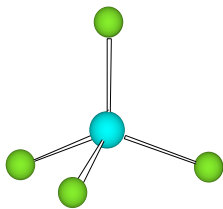
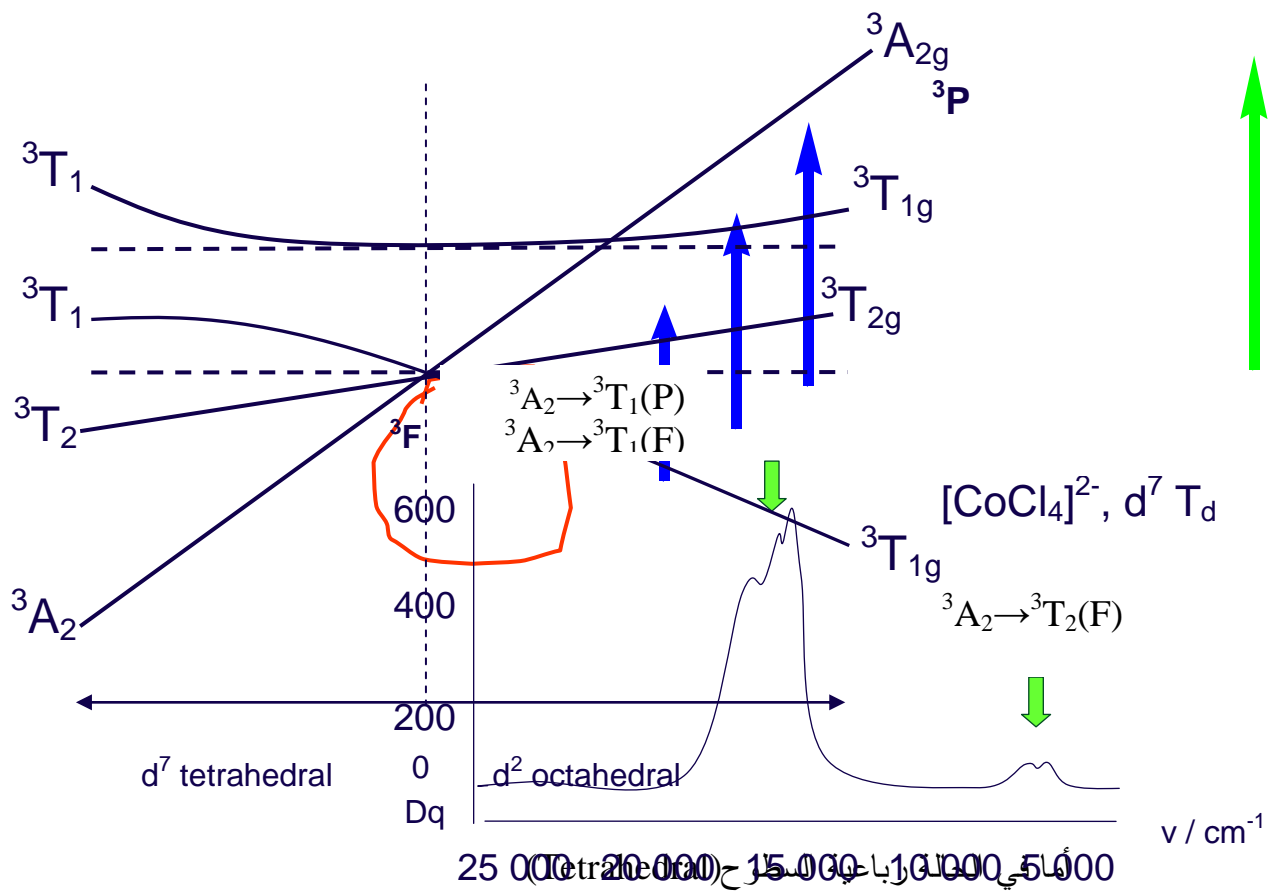
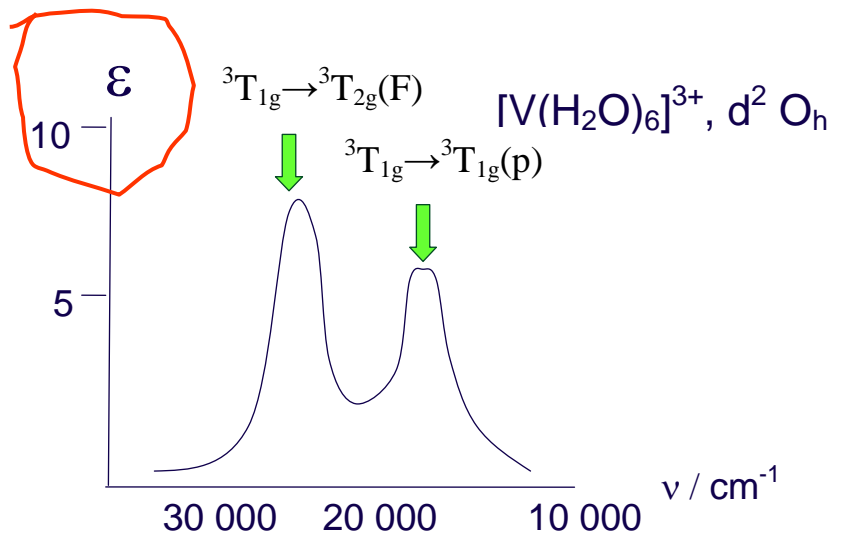
وكلما كان المجال الليجندي قوى فإن حزم الامتصاص تظهر قريبة من المنطقة فوق البنفسجية لأن طاقة تثبيت المجال البلوري كبيرة و فرق الطاقة بين مستويات الانتقال كبيرة و قد يحدث له تداخل مع طيف انتقال الشحنة الذي يظهر في هذه المنطقة (والعكس).



يعطي النظام d^2 التيرم الأساسي 3F مع تيرمات أعلى في الطاقة مثل d^8 و هي : $^3P, ^1G, ^1D, ^1S$ و يحدث الانفصام في هذه المستويات كما سبق شرحه مع d^8 .

التيرم الأساسي بعد دخول الليجاند عليه في مجال ثماني السطوح هو $^3T_{1g}(F)$ و الانتقالات المسموحة برما لأن $\Delta S = 0$ فتكون من البرم الثلاثي الى البرم الثلاثي . أما الانتقالات المحظورة برما لأن $\Delta S \neq 0$ فتكون من البرم الثلاثي الى البرم الأحادي .

فتكون الانتقالات المسموحة فقط من $^3F \rightarrow ^3P$ و لابد ان تظهر ثلاث حزم امتصاص كما يظهر في مخطط أوركل، و لكن لا يظهر فعليا في الأطياف سوى حزمتين امتصاص في المنطقتين المرئية و قرب منطقة فوق البنفسجية و هما الأوطأ في الطاقة و تتداخل الحزمة القوية و القريبة من منطقة فوق البنفسجية مع حزم انتقال الشحنة. و تكون شدة الحزمة ضعيفة حيث أن معامل الامتصاص المولاري يكون منخفض لأنها انتقالات ممنوعة مداريا و مسموحة برما فقط .



- هذه المعقدات ليس لها مركز تماثل
- إذن ستكون امتصاصاتها أكثر شدة من O_h لأن الانتقال $g \Rightarrow u$
- 1. الانقسام يكون أصغر

إن قيم Δ_0 تكون صغيرة و بذلك فالانتقالات تكون قريبة من بعضها و الانتقال الأوطا طاقة يعطى في الغالب امتصاصا في المنطقة تحت الحمراء .
و تظهر قمم حزم الامتصاص قوية في الشدة عند أطوال موجية قريبة من المنطقة تحت الحمراء و متقاربة بعضها من بعض و احتمال ظهور رأس القمة فقط نتيجة تداخل الحزمتين . و لها معامل امتصاص عالي .

ثانيا: (حركية وميكانيكيات تفاعلات الايونات المعقدة)

الايونات المعقدة :

للايونات المعقدة تفاعلات عديدة يتغير فيها ترتيب الكرة التناسقية وفي حقيقة الأمر تعتبر الايونات الفلزية عبارة عن مترات كبات مائية $[M^{x+}(H_2O)_Y]$ وقد تكون المتراكبات متعادلة أو ايونية (كاتيونية , انيونية) وذلك اعتمادا على شحنة الفلز وشحنات الليجاند.

ميكانيكيات التفاعلات (في محاليل متجانسة):

الميكانيكا هي (مسار التفاعل) وهو الطريق الذي تسلكه الذرات والايونات والشقوق الحرة في تفاعلها مع بعضها البعض بنظام معين للحصول على الجزئ في صورته الأخيرة والتعرف على الشكل العام للتفاعل.

و تعتبر الميكانيكيات نظريات أساسية لشرح الحقائق التي نحصل عليها من التجارب وبالتالي تكون كغيرها من النظريات قابلة للتعديل أو التغيير بناءا على المشاهدات الجديدة والمعلومات الحديثة.

والهدف من دراسة ميكانيكيات التفاعل هو :

1. نستدل على الشكل الفراغي الهندسي للنواتج في كل خطوة من مسار التفاعل .
2. يعطي معلومات عما يعرف بالحالة الانتقالية "شكله المتأين , وشكله الهندسي أو الفراغي "

حركية التفاعلات و تختص بحركة الجزيئات.

وحركية التفاعلات : هي دراسة كمية للتغير في التركيز أو الضغط مع الزمن لتفاعل كيميائي. وتعتبر دراسة حركية التفاعل طريق لتفسير الميكانيكية التي تحدث ، حيث يمكن التعرف على الميكانيكية بمعرفة سرعة التفاعل .

و يمكن تمثيل سرعة التفاعل بواسطة فترة عمر النصف ، و عموما لا يمكن الحصول على معلومات دقيقة 100% .

و خلال السنوات الأخيرة كرسست بحوث عديدة لدراسة الحركة التفصيلية لتفاعلات إزاحة الليجند "ligand displacement reactions" مع الدراسة المفصلة للميكانيكية التي تحدث عن طريقها مثل هذه التفاعلات.

الطرق التقنية التجريبية المتوفرة في الوقت الحاضر لدراسة الحركية والتعرف على سرعة التفاعل والتي

تمثل بعمر النصف(Half-life) وهذه الطرق:

1. الطرق الساكنة static methods : $t_{1/2} \geq 1 \text{ min.}$

هي طريقة كلاسيكية تقوم على خلط المتفاعلات وقياس معدل سرعة التفاعل مع الزمن باستخدام الطرق الطيف ضوئية مثلا و ذلك بتعقب الزيادة أو النقصان في تركيز فاصل معينة.

2. طريقة المزج السريع : " $10^{-3} \text{ second} \geq t_{1/2} \geq 1 \text{ min}$ " rapid mixing methods:

تختلف هذه الطريقة أساسا عن غيرها بأنها تخلط المواد المتفاعلة بصورة سريعة جدا و في فترة زمنية صغيرة باستخدام نظام الجريان flow system

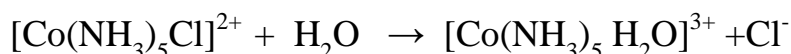
3. طريقة الاسترخاء : " $t_{1/2} \leq 1 \text{ sec.}$ " relaxation methods

● إحداه إرباك منفرد في حالة الاتزان لفترة قصيرة جدا (مثل التغير الفجائي في درجة الحرارة أو الضغط) ثم إتباع عملية الاسترخاء حتى حالة الاتزان بواسطة مجموعة من الطرق الطيفية وباستعمال أجهزة التسجيل الإلكتروني السريع .

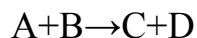
● إحداه إرباك مستمر بواسطة الموجات فوق صوتية ultrasonic wave أو بواسطة إشارات الراديو التذبذبية بوجود مجال مغناطيسي N.M.R.

الطريقة الأخيرة قادرة على إتباع التفاعلات السريعة جدا و تقاس بواسطة الموجات فوق صوتية.

سرعة التفاعل الكيميائي:



تعرف سرعة التفاعل : هو التغير في تركيز أي من المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة من التفاعل لكل وحدة زمنية.



يمكن التعبير عن سرعة التفاعل الكميائي للمترابكات للتفاعل السابق:

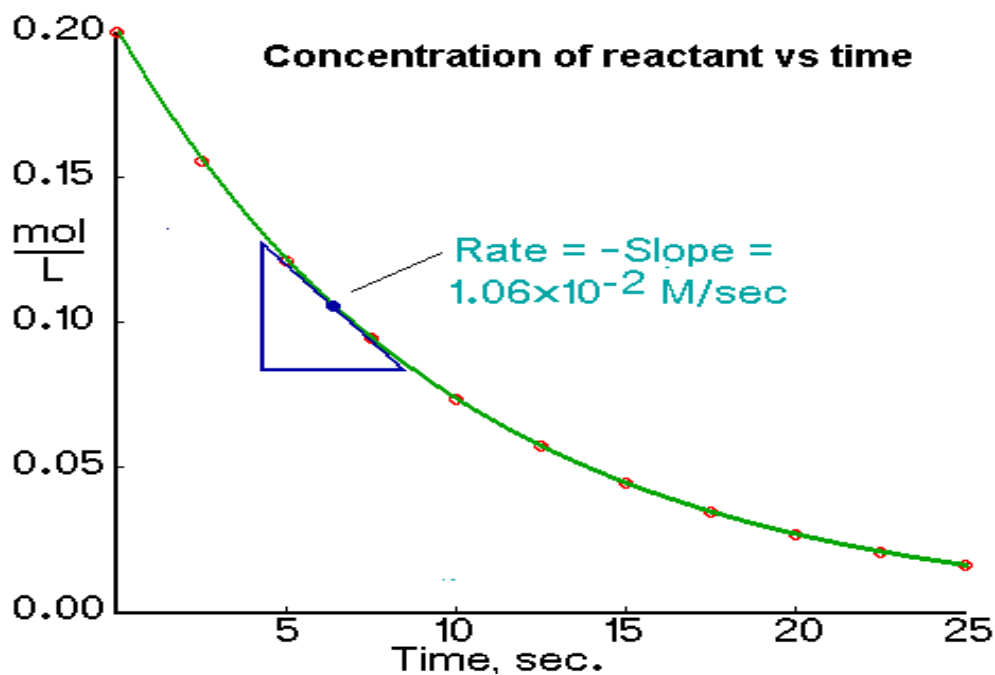
هو التناقص في عدد مولات المواد المتفاعلة لكل ثانية $A+B$

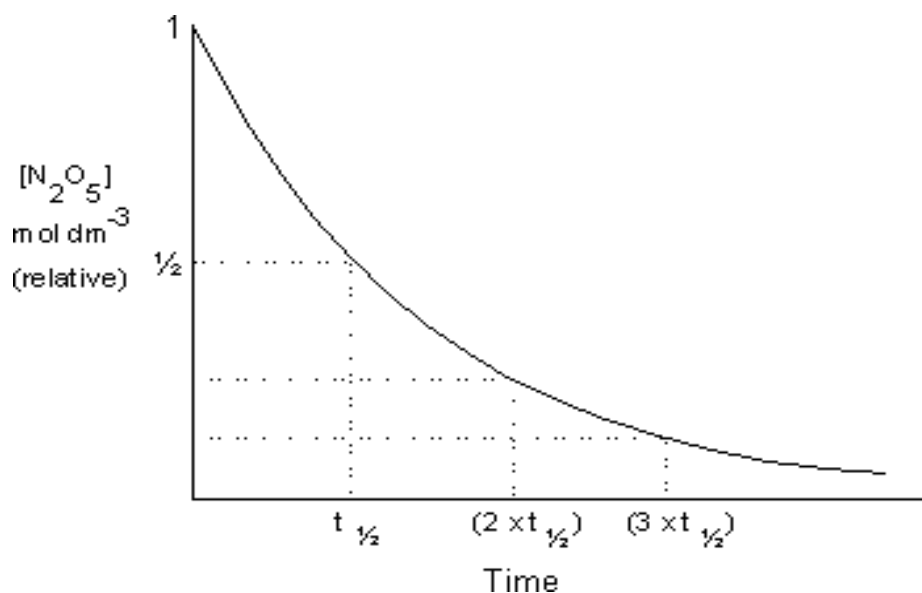
أو هو الزيادة في عدد مولات النواتج $C+D$

عمر النصف:

هي الطريقة المثلى للتعبير عن سرعة التفاعل كميًا :

"وهو الفترة اللازمة لاستهلاك نصف المواد المتفاعلة أو لإنتاج نصف المواد الناتجة.

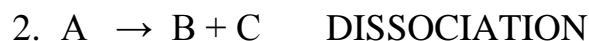




قانون السرعة : The rate law

"تصف تأثير التركيز على سرعة التفاعل"

لدراسة سرعة التفاعل لابد من التعرف على أنواع التفاعلات والتي تشتق منها قوانين السرعة.
أنواع التفاعلات :



$$\text{RATE} = K[A] \quad 1\text{st Order}$$

يحدث التفاعل بطريقة بسيطة وتعتمد سرعة التفاعل على تركيز [A]

عندما تكون قيمة k كبيرة يكون التفاعل سريع.



$$\text{Rate} = k [A] [D]$$

حيث تستخرج سرعة التفاعل من الخطوة البطيئة.

لدراسة ميكانيكية التفاعلات للمترابطات يمكن تقسيمها حركيا أو ثيرموديناميكيا:

أولا: أنواع المترابطات حركيا:

تنقسم المترابطات من الناحية الحركية إلى : المترابطات الفعالة والخالطة:

متراكبات نشطة Labile complexes	متراكبات خاملة Inert complexes
$[Cu(H_2O)_6]^{2+} + 6NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O$ يتحول اللون من أزرق خفيف إلى اللون الأزرق الثقيل. ويتفاعل لحظياً، إذن هو من المتراكبات الفعالة (وهي التفاعلات التي يستبدل فيها الليجاند بسرعة بواسطة مجموعة أخرى). و يتغير اللون إلى الأزرق الثقيل نتيجة حدوث تشوه استطالة ، وتكون مركب له شكل (مربع مستوي). و درجة اللون لمركبات المربع المستوي تقبل إلى أن تكون غامقة لان لها معامل امتصاص مولاري ذو كثافة عالية نظراً لسهولة حدوث الانتقالات، حيث أن طاقة انفصام المجال البلوري للمربع المستوي = 4\5 طاقة انفصام المجال البلوري لثماني الأوجه.	$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + 6NH_3 \rightarrow [Cr(NH_3)_6]^{3+} + 6H_2O$ لون أخضر فاتح يحدث التفاعل في حوالي شهر إذن يستبدل فيها الليكاند ببطء

العوامل التي تحكم المتراكب هل هو نشط أم خامل :

لاعتبار المتراكب نشط حركياً اقترح هنري توب العوامل الآتية:

1. الزمن : حيث يكون الاستبدال في أقل من دقيقة .

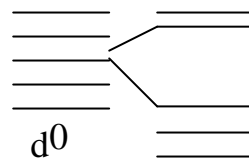
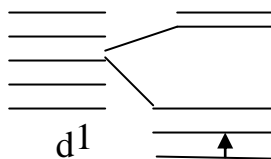
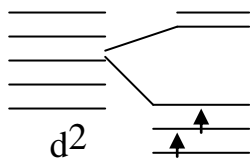
2. درجة الحرارة : عند 25 م°

3. التركيز: عند 0.1 مولار.

و يكون المتراكب نشط في الحالات التالية:

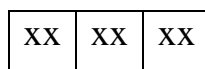
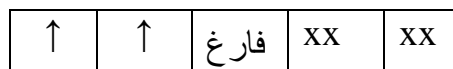
(I) في حالة المتراكبات التي تحتوي على أقل من 3 إلكترونات .

مدارات e_g فارغة ومدار واحد على الأقل فارغ في t_{2g}



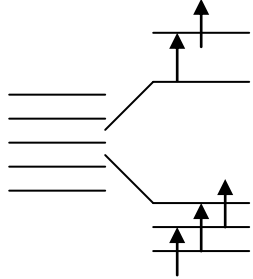
لتفسير نشاط هذه المتراكبات حسب نظرية رابطة التكافؤ V.B.T : توجد مدارات من t_{2g} فارغة فيمكن

تكون المركب النشط بسهولة ، بحيث يرتبط الليجاند الجديد بأحد مداراتها الفارغة بسهولة .

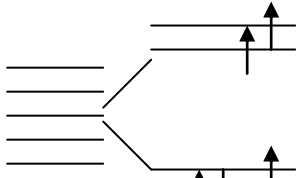
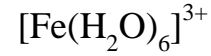


حيث يكون نوع التهجين d^2sp^3

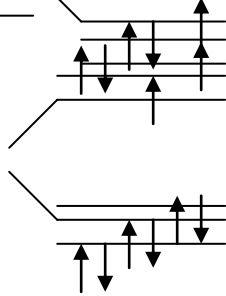
(II) المترابطات التي تحتوي على إلكترونات في مدارات e_g (في مدار واحد على أقل تقدير).



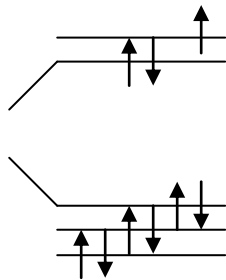
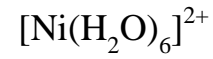
d^5 (weak ligand , high spin)



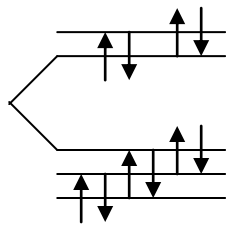
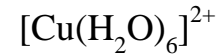
d^7 (weak ligand , high spin)



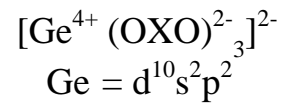
d^8 (weak ligand , high spin)
Or strong ligand



d^9 (weak ligand , high spin)
Or strong ligand



d^{10} (weak ligand , high spin)
Or strong ligand



لتفسير نشاط هذه المترابطات حسب نظرية رابطة التكافؤ V.B.T: مدارات 3d جميعها ممثلة فتستخدم

مدارات 4d لتتزايق مع الليجاند (4s4p³4d²) وهو مدار خارجي ، فيبقى منه حوالي 3 مدارات فارغة

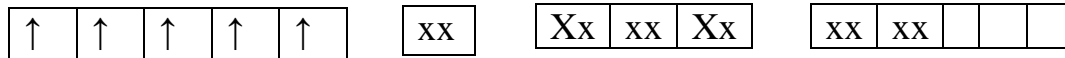
فيستطيع المترابط النشط أن يستخدمها ويتكون بسهولة sp^3d^2 مدارات d الخارجية .

3d⁵

4s

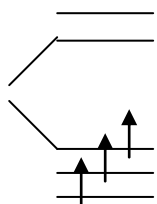
4p³

4d²



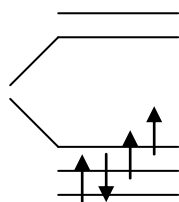
و تكون المترابطت خاملة في الحالات التالية:

تكون المترابطات خاملة عندما لا يحتوي المدار eg على الكترولونات



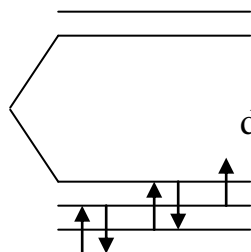
d³ (weak or strong ligand)

[Cr(H₂O)₆]³⁺



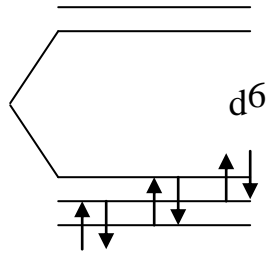
d⁴ (strong ligand , low spin)

[Cr(CN)₆]⁴⁻



d⁵ (strong ligand , low spin)

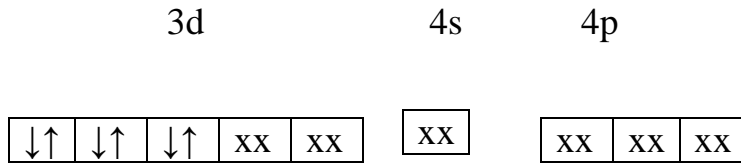
[Fe(CN)₆]³⁺



(strong ligand , low spin) $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3+}$

لتفسير خمول هذا النوع من المتراكبات حسب V.B.T :

لكي يحدث استبدال ويتم التفاعل لابد من وجود مدار فارغ في مدارات الفلز حتى تحدث إضافة لليجان الجديد ويتكون متراكب نشط سباعي التناسق أولاً ثم يتحرر بعد ذلك احد الليجانادات الأصلية . والواقع انه لا يوجد مدار فارغ لتكون متراكب مدارات d الداخلية (من النوع d^2sp^3) لذا فان طاقة التنشيط لتكوين متراكب نشيط ستكون مرتفعة جدا وسرعة التفاعل بطيئة لاستخدامها مدارات d الخارجية و هي مدارات غير موجودة في الفلز .



تفسير خمول ونشاط التفاعل استنادا إلى نظرية المجال البلوري C.F.T

وقد استخدمها العالمان باسولو و بيرسون لوضع علاقة بين الفعالية والنظام الالكتروني d :

حيث عملوا مقارنة بين :

طاقة استقرار المجال البلوري للمتراكب الأصلي $CFSE_{init}$

طاقة استقرار المجال البلوري للمتراكب النشط $CFSE_{activ}$.

رقم موجب = $CFSE_{init} - CFSE_{active}$

↓ صفر أو سالب = $CFSE_{init} - CFSE_{active}$ Labile

و لقد حسبت قيم طاقة استقرار المجال البلوري في حالة المجال القوي و المجال الضعيف لكل حال ة في النظام d و وضعت في جدول (ص 11) ، ثم قورنت نتائج هذه القيم مع النتائج التي حصلنا عليها عند تطبيق نظرية رابطة التكافؤ لكل حالة في النظام d ، فوجد أن الوضع متطابق في حالة جميع الأنظمة ماعدا النظام d^8 فنجد أن متراكبات النيكل الثنائية $t_{2g}^6 e_g^2$ تكون نشطة دوما من وجهة نظر نظرية رابطة التكافؤ. أما عند تفسيرها حسب نظرية المجال البلوري فنجد أن لها قيمة موجبة في كل الأحوال ، أي متراكبات خاملة و هذا يخالف الواقع الفعلي حيث نجد أن متراكبات النيكل الثنائية نشطة فعليا.

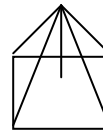
أمثلة:

1. قيمة طاقة تثبيت المجال البلوري للأنظمة d^1 , d^2 تكون بالسالب. اذا يكون المتراكب نشط.
2. قيمة طاقة تثبيت المجال البلوري للأنظمة d^5 , d^{10} تساوي صفر. اذا يكون المتراكب نشط.
3. قيمة موجبة لطاقة تثبيت المجال البلوري للنظام d^3 . اذا يكون المتراكب خامل.
4. قيمة موجبة لطاقة تثبيت المجال البلوري في حالة الأنظمة d^4 , d^5 , d^6 (البرم المنخفض low spin) . اذا يكون المتراكب خامل.

و الشكلين المختلفين المتوقع حدوثهما في المتراكب النشط المتكون:

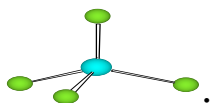
وثنائي الهرم خماسي القاعدة (سباعي التناسق)

الهرم المربعي (خماسي التناسق)



أما المتراكبات رباعية التناسق:

تتفاعل بصورة أسرع لأنه من السهل تكوين مركبات وسطية خماسية التتاسق والتي لا تلبث أن تتكسر مع تحرر احد الليجاندات المترابطة أصلا. لهذا تعد دراستها صعبة من الناحية الحركية



ثانياً: أنواع المتراكبات ثيرموديناميكياً:

تنقسم المتراكبات ثيرموديناميكياً إلى:

1. متراكب مستقر حرارياً *stable*

2. متراكب غير مستقر حرارياً *unstable*

وفي اغلب الأحوال : يكون المتراكب الخامل ← مستقر حرارياً

و المترالكب النشط ← غير مستقر حرارياً

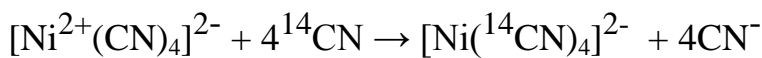
ولكن هذه ليست قاعدة , ولتوضيح ذلك :

مثال: متراكب مستقر حرارياً (*stable*) ونشط حركياً.



جميع هذه المتراكبات ثابتة جداً من وجهة نظر الديناميكا الحرارية إذن نتوقع أن تكون خاملة حركياً.

عملت تجربة لمعرفة فعالية المتراكب، وذلك باستبدال السيانيد مع سيانيد يحتوي على كربون¹⁴ (مشع) وقيس معدل سرعة الاستبدال في كل حالة حسب المعادلة الآتية:



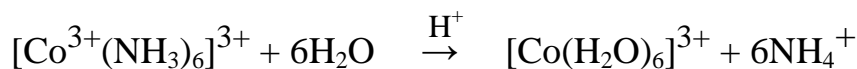
فحصلنا على قيم $t_{1/2}$ لكل حالة بالتسلسل:

$$t_{1/2}=24 \text{ days} \quad , \quad t_{1/2}=30 \text{ s} \quad , \quad t_{1/2}=1 \text{ h}$$

ومنها نستنتج : أن متراكب النيكل أكثرهم فعالية حيث أن قيمة $t_{1/2}=30 \text{ s}$ أي أقل من دقيقة

إذن يعتبر فعال حركيا على الرغم من ثباته أو استقراره حراريا .

مثال: متراكب خامل وغير مستقر حراريا (من وجهة نظر ثيرموديناميكيا)



ثابت الاتزان للمعادلة $K = 10^{25}$. نظرا لأن ثابت الاتزان كبير، كما توجد قوة ديناميكية حرارية دافعة

تنتج من وجود 6 جزيئات أمونيا قاعدية تتصل بستة (بروتونات) آتية من وجود حمض في المحلول (أي

تفاعل حمض و قاعدة) . فإن يتوقع أن يكون المتراكب غير مستقر من ناحية الثيرموديناميك في المحلول

الحمضي، و نتوقع حدوث تفاعل سريع . ومن خلال التجربة الفعلية وجد أنه لا يحدث تحلل للمتراكب

واستبدال إلا بعد عدة أيام في درجة حرارة الغرفة. أي أنه خامل حركيا و غير مستقر ثيرموديناميكيا.

أنواع الميكانيكيات

<p>ميكانيكيات انتقال الالكترونات</p> <p>مثال: أزرق بروسي $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$</p> <p>$[\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$, $[\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2]$</p> <p>Electron transfer mechanisms</p>	<p>ميكانيكيات الاستبدال</p> <p>Substitution mechanisms</p>
--	--

وتنقسم ميكانيكيات الاستبدال

<p>Nucleophilic substitution</p> <p>ميكانيكيات محدد</p> <p>يتم فيه إحلال المرتبط بمرتبط آخر</p> <p>$[\text{MA}_6]^{n+} + \text{B}(\text{ligand}) \rightarrow [\text{MA}_5\text{B}]^{n+} + \text{A}$</p>	<p>Electrophilic substitution</p> <p>ميكانيكيات غير محدد</p> <p>ويتم في استبدال الذرة المركزية بأخرى</p> <p>$[\text{MA}_6]^{n+} + \text{M} \rightarrow [\text{M}^-\text{A}_6]^{n+} + \text{M}$</p>
--	---

وهناك نوعان من الميكانيكيات المحدده

ويطلق عليها ميكانيكيات تفاعلات الاستبدال المحدوده

“Limited mechanisms of substitution reaction”

SN^2 Or (A) تسمى بميكانيكية الاتحاد (Associative mechanism) ويرمز لها بالرمز (A) (SN^2 lim) ويتم فيها الاستبدال حسب المعادلات التالية	SN^1 Or (D) وتسمى بميكانيكية التفكك (Dissociative mechanism) ويرمز لها بالرمز (D) (SN^1 lim) ويتم فيها الاستبدال حسب المعادلات التالية:
$L_5Mx+y \xrightarrow{\text{slow}} L_5M \begin{matrix} \xrightarrow{x} \\ \xrightarrow{y} \end{matrix} L_5My + x$	$L_5MX \rightarrow ML_5 + y \rightarrow L_5My$
(متراكب وسطي سباعي التناسق) يتحدد المركب الوسطي من الخطوة المحددة لإيجاد سرعة التفاعل (الخطوة البطيئة)، و هو في هذه الحالة ذو عدد تناسقي أعلى مما في المتراكب الأصلي. حيث يهاجم الليكاند الجديد (y) المتراكب الأصلي مباشرة لتكوين متراكب نشط سباعي التناسق ببطء نسبي وحالما يتكون المتراكب النشط ينفصل الليجاندا المزاح بسرعة وفي نفس اللحظة.	(متراكب وسطي خماسي التناسق) يتحدد المركب الوسطي من الخطوة المحددة لإيجاد سرعة التفاعل (الخطوة البطيئة)، و هو في هذه الحالة ذو عدد تناسقي اقل مما في المتراكب الأصلي، حيث يفقد (x) ببطء نسبي. وحالما يتكون المتراكب الوسطي الخماسي التناسق يتفاعل مع الليجاندا الجديد (y) بسرعة وفي نفس اللحظة
$Rate = k[L_5MX][y]$	$Rate = k[L_5Mx]$
التفاعل ثنائي الرتبة حيث يعتمد معدل سرعة التفاعل على تركيز ايون المتراكب الأساسي وتركيز الليجاندا الجديد	إذن التفاعل أحادي الرتبة حيث يعتمد معدل سرعة التفاعل على تركيز ايون المتراكب الأساسي فقط.
SN^2 استبدال نيوكلوفيلي ثنائي الجزيئية ويطلق عليه (Limited) لأنه يشترط تكوين متراكب سباعي التناسق أي زيادة عدد التناسق في الحالة الانتقالية أو المركب الوسطي وتحتاج إلى طاقة لتكوين الرابطة الجديدة (forming bond)	SN^1 هو استبدال نيوكلوفيلي أحادي الجزيئية. ويطلق عليه (limited) أي محدودة: لأنه يشترط اولا كسر الرابطة M-X تماما وتكوين متراكب خماسي التناسق في الحالة الانتقالية. ويحتاج إلى طاقة لكسر الرابطة (Braking bond) مثال:
$[M(H_2O)_6]^{n+} \rightarrow [M(H_2O)_5]^{n+}$	$[M(H_2O)_6]^{n+} \rightarrow [M(H_2O)_5]^{n+}$
سداسي التناسق	خماسي التناسق

<p>مثال</p> $[M(H_2O)_6]^{n+} + L \rightarrow [M(H_2O)_6(L)]^{n+}$ <p>سداسي التناسق سباعي التناسق</p> <p>إذن عملية SN^2 مصحوبة بزيادة في عدد التناسق في المركب الوسيط</p>	<p>إذن عملية SN^1 مصحوبة بنقص في عدد التناسق في المركب الوسيط</p>
---	--

يلاحظ أن هاتين العمليتين تمثلان الحالة القصوى (extreme) حيث انه في SN^1 lim. يهمل تماما تأثير الليجاند الجديد إلى أن يتم كسر الرابطة (M-X) بعكس SN^2 والتي لا تنظر أبدا لكسر الرابطة (M-x) وتعطي مترابك سباعي التناسق فيكون الليجاند الجديد مترابط مع M في الحالة الانتقالية y-M-x من النادر جدا حدوث الميكانيكية بهذه البساطة (D),(A) و يشق منهما أنواع أخرى

أنواع الميكانيكيات المشتقة من الميكانيكيتين الأساسية:

<p>ميكانيكية SN^2, Ia</p> <p>وتدعى بالميكانيكية التبادلية التجميعية (Interchange associative mechanism)</p> <p>تحدث الميكانيكية كما يلي:</p> <p>كلما تمددت الرابطة M-x كلما بدأ تكون رابطة بين الليجاند القادم والفلز y-M في نفس الزمن وبنفس السرعة أي يكون هناك دور واعتماد على تركيز الليجاند القادم في معدل سرعة التفاعل</p> <p>إذن يكون خروج X ودخول Y عبارة عن عملية متزامنة ولا نستطيع تحديد خروج X ودخول Y لأنهما يخرجان ويدخلان في نفس الزمن وبالتالي لا يمكن معرفة الحالة الانتقالية وتحديد نسبتها</p>	<p>ميكانيكية SN^1, Id</p> <p>وتدعى بالميكانيكية التبادلية التفككية (Interchange dissociative mechanism)</p> <p>تحدث الميكانيكية كما يلي:</p> <p>تتمدد الرابطة بين الليجاند المغادر x وبين الفلز M بدرجة كبيرة (M---x) ويمكن اعتبارها كما أنها متفككة أو مكسورة تماما حيث ترتبط بحوالي 5% (long extention) → (M-----x) رابطة طويلة ويكون لليجاند القادم y ترابط بسيط جدا يمكن اهماله 5% (Long exten.) → (y-----M)</p>
---	--

<p>(أي مقدار ارتباط x أو مغادرته, ومقدار ارتباط y) وبالتالي يعتمد معدل سرعة التفاعل على تركيز الليجاند والمتراكب معا.</p> <p>لا يشترط أن تكون 1st , 2nd فقد تكون أحد الحالتين.</p> <p>y-----M--x → y-----M-----x → y--M-----x</p>	<p>إذن يمكن وضع تصور للمركب الوسطي في الحالة الانتقالية للذرة المركزية برابطتين طويلتين جدا حوالي 5% :</p> <p>y-----M-----x</p> <p>وبذلك يهمل الرباطين الطويلين فيحدث تناقص في عدد التناسق للمركب الوسطي ولا يعتمد معدل سرعة التفاعل على الليجاند الجديد لأنه يعتبر وكأنه غير موجود.</p> <p>لا يشترط أن تكون 1st , 2nd ولكنها dissociative</p>
---	--

العوامل التي تتوقف عليها ميكانيكيات تفاعلات الاستبدال باستخدام SN¹, SN² :

تتأثر الميكانيكيات بعدة عوامل منها:

1. شحنة وحجم الذرة المرئية:

كلما زادت شحنة الذرة المركزية ← تكون مصحوبة بزيادة في عدد تناسق المركب النشط ← و هذا يعني

أنها تميل لتكوين SN²

مثال : CO³⁺ → SN¹

Pt⁴⁺ → SN²

كلما زاد حجم الذرة المركزية (نصف قطر الذرة) ← تكون مصحوبة بزيادة في عدد تناسق المركب النشط

← و هذا يعني أنها تميل لتكوين SN²

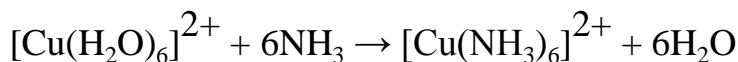
2. شحنة وحجم الايون أو المجموعات المرتبطة بالايون المعقد(الأيون المرافق):

كلما زادت شحنة وحجم هذه المجموعات ← تكون مصحوبة بنقص في عدد تناسق المركب النشط ← تكوين

SN¹ لأن من السهل عليها التنافر فيساعد في عملية التفكك (

3. شحنة وحجم المجموعة المستبدلة: leaving group

كلما زادت شحنة المجموعة المستبدلة وكان حجمها صغير ← نظام SN1 . مثال: حجم الماء صغير



حجم صغير وشحنة عالية ← يحدث تناافر كبير ← يؤدي الى تفكك المترابك ← يقل عدد التناسق ← SN¹

حجم كبير وشحنة صغيرة ← تناافر صغير ← لا يحدث تفكك ← زيادة عدد التناسق ← SN²

4. تأثير شحنة وحجم المجموعة الداخلة: entering group

زادت شحنة المجموعة الداخلة وقل حجمها ← يزداد عدد التناسق ← SN² . لأن صغر الحجم يساعد من

الناحية الفراغية على دخول هذه المجموعة كليجاند فيسرع ميكانيكية SN²

ولان زيادة الشحنة تؤدي إلى زيادة ثبات للنظام نظرا لقوة التبادل الالكتروستاتيكي و يؤدي أيضا الى

ميكانيكية SN² .

5. قاعدية وسعة الرابطة π للليجندات غير المتفاعلة:

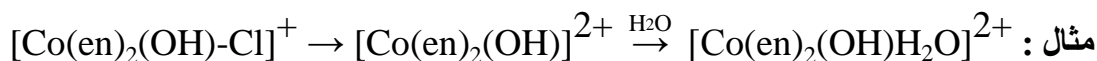
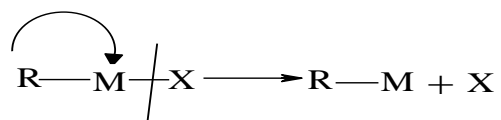


حيث X = المجموعة المتفاعلة (المغادرة)

R = المجموعة الغير متفاعلة (ثابته في المترابك)

إذا كانت R ذات قاعدية عالية (نجد أنها تمنح الذرة المركزية عدد من الالكترونات) مما يؤدي إلى إضعاف

الرابطة بين M—X وبالتالي تنكسر الرابطة ويقل عدد التناسق وبالتالي تفضل ← ميكانيكية SN¹



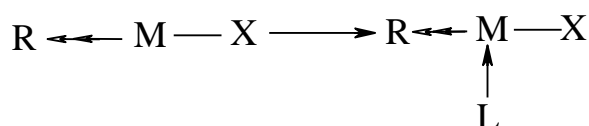
إذن المجموعة المغادرة Cl

المجموعة المؤثرة على عملية الاحلال (R) هي مجموعة (OH⁻) وهي ذات قاعدية عالية (donor atom) ولها قدرة على تكوين رابطة π مع Co³⁺ وذلك بالمساهمة بواسطة الكترونات المدار P للاكسجين (1S²2S²2P⁴)، ويتم ذلك بعد كسر الرابطة بين Co—Cl مما يؤدي إلى ثبات المركب الوسيط والذي له

رقم تناسقي 5 فيؤدي الى ميكانيكية من النوع ← SN¹

أما إذا كانت R ساحبة للالكترونات فبالتالي تولد الكثافة الالكترونية على الذرة المركزية و تسمح بذلك بدخول الليجاند الجديد بالكترونات لتعويض الفقد في الكثافة الالكترونية. كما تصبح الرابطة M—X قوية ولا تنكسر

وهذا يؤدي إلى زيادة في عدد التناسق ← ميكانيكية SN²



مثال:



مجموعة (NO₂) ساحبة للالكترونات من على الذرة المركزية مما يؤدي إلى تكوين رباط π بين المدار P

للنتروجين (S²2S²2P²) والمدار t_{2g} للكوبلت فلا يسهل خروج الكلور مما يؤدي إلى تكوين مركب وسيط

ذا رقم تناسقي اكبر 7 فيؤدي الى ميكانيكية من النوع ← SN²

6. تأثير طاقة تثبيت المجال البلوري (Δ_o)

ان تكوين المركب النشط (خماسي التناسق أو سباعي التناسق) يؤدي الى تغير في قيمة طاقة تثبيت المجال البلوري في المركب الأصلي (سداسي التناسق). ويمكن القول أن اختيار ميكانيكية SN¹, SN² تعتمد على التغير في قيمة طاقة تثبيت المجال البلوري (CFSE) من الشكل سداسي التناسق الى الخماسي التناسق أو السباعي التناسق و لابد أن يكون التغير في قيمة طاقة تثبيت المجال البلوري اقل ما يمكن حينما يتغير الى السباعي أو الخماسي التناسق. مثال: إذا افترضنا أن قيمة طاقة تثبيت المجال البلوري للشكل السداسي = 35 ، قيمة طاقة تثبيت المجال البلوري للشكل الخماسي الأوجه = 30 ، قيمة طاقة تثبيت المجال البلوري للشكل السباعي الأوجه = 28 . فإنه يفضل تكوين الشكل خماسي الأوجه لأن التغير في طاقة تثبيت المجال البلوري أقل ما يمكن ، و تحدث ميكانيكية SN¹ .

نظرية أعمق إلى الميكانيكيات :

إن ميكانيكيات التفاعلات يجب أن تكون متفقة مع قوانين السرعة التي يتم تعينها عمليا كما سبق توضيحه، كما وجدنا أن قانون سرعة التفاعل المتفق مع ميكانيكية SN^1lim ، يمكن أن يكون أيضا قانون سرعة التفاعل لميكانيكية Id أو ميكانيكية Ia . إلا أن هناك تفاعلات تتفق قوانين سرعة التفاعل لها مع ميكانيكية SN^1lim و ميكانيكية SN^2lim .

لذا يفضل كثير من الكيميائيين تجنب هذه الرموز والتحدث عن عدد من الإمكانيات لميكانيكيات تجميعية A تتراوح من SN^2lim في طرف ومارة بعدد من الاحتمالات إلى ميكانيكية تبادليه I مكونه من عملية

واحدة تتضمن دخول ومغادره المجموعات المترامنة ثم من خلال عدد من ميكانيكيات التفكك التبادلية والتي يرتبط فيها الليجاند المغادر والمرتبط الجديد برباط طويل إلى طرف ميكانيكية SN^1_{lim} الصافية.

هناك ثلاث حالات مهمة لتوضيح ذلك وهي :

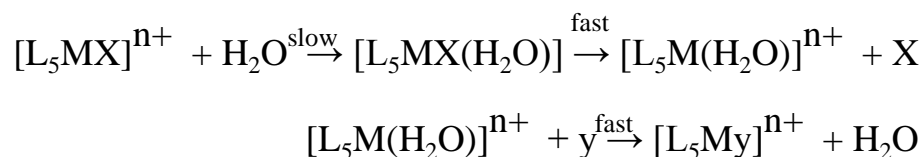
1. تداخل المذيب. *Solvent intervention.*

2. تكوين المزدوج الأيوني. *Ion-pair formation.*

3. تكوين القاعدة القرينة *Conjugate-base formation*

• تداخل المذيب:

لقد درست معظم تفاعلات المتراكبات المختلفة في الماء كمذيب. و يعتبر الماء نفسه ليجند جيد , ووجوده كمذيب أي بتركيز عال تجعله قد يتداخل في عملية تكوين رابطة مع المتراكب في الخطوة البطيئة دون أن يتغير تركيزه تغيرا ملحوظا أي أن يظل تركيزه ثابت , وبالتالي لا يظهر تركيزه مباشرة في قوانين سرعة التفاعل , فقد يحدث التفاعل الاستبدالي بالشكل التالي:



رغم أن ميكانيكية التفاعل هي ميكانيكية SN^2 إلا أن قانون معدل سرعة التفاعل لهذا التفاعل هو من الرتبة الأولى وذلك نظرا لان تركيز الم اء عال فانه يظل ثابتا طوال فترة التفاعل , وبالتالي فان تركيز الماء يندمج مع ثابت سرعة التفاعل K فيوجد القانون عمليا بالصورة

$$\text{Rate} = k [L_5MX]$$

وهو قانون يتفق أيضا مع ميكانيكية SN^1

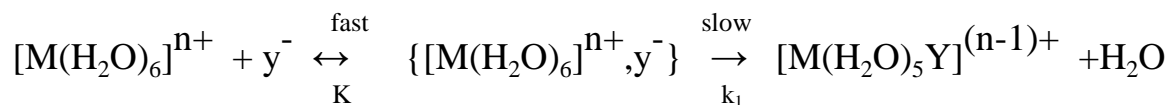
قانون معدل السرعة لا يستطيع أن يفرق بين الميكانيكيتين عند تداخل المذيب لنفس التفاعل

ومن مشاكل تداخل المذيب بحيث لا يستطيع تحديد نوع الميكانيكية تكون روابط هيدروجينية بين المتراكب والمذيب

• تكون المزدوج الأيوني :

تعرف هذه العملية أيضا بميكانيكية ايجن ولكنز (Eigen- willkins mechanism) وهي تحدث عندما يكون المتراكب المتفاعل ايونا موجبا (كاثيون) و الليجاند القادم ايونا سالبا , وخاصة عندما تكون شحنة احدهما أو كلاهما عالية حينئذ ي تكون لدرجة ما (المزدوجات الأيونية) أو كما تدعى متراكبات خارج الكرة. (outer-sphere complex).

ويمكن توضيح فكرة التفاعل والميكانيكية كما يلي:



(متراكب خارج الكرة (مزدوج أيوني)

نلاحظ أن المزدوج الأيوني المتكون يمكن اعتباره يتبع ميكانيكية A لان هناك اقتراب كبير من الشحنات كما كان يعتقد سابقا . و في الواقع لا نستطيع اعتبار المزدوج الأيوني مركب وسيط ذو عدد تناسقي 7 لان عدد التناسق لم يزداد ويصبح 7 بدلا من 6 لان الليجاند القادم Y لم يرتبط بكرة التناسق وإنما اقترب من المتراكب لاختلاف الشحنات العالية، لذلك لا نعتبرها (A) SN² .

و بالبحث عن الخطوة البطيئة في هذا التفاعل، و بناءا عليه نجد أن التفاعل يتبع ميكانيكية SN¹ حيث يتفق مع قانون سرعة تفاعل من الرتبة الأولى وهو

$$\text{Rate} = k_1 \{ [M(H_2O)_6]^{n+} y^- \}$$

إلا أن قانون سرعة التفاعل (المقاس عمليا) لمثل هذه التفاعلات التي يتداخل فيها المزدوج الأيوني في الخطوة البطيئة يكون دائما من الرتبة الثانية كالتالي :

$$\text{Rate} = k_2 [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6] [\text{Y}]$$

مما قد يوحي بان التفاعل قد سار بميكانيكية SN^2

ويمكن اثبات أن قانون سرعة التفاعل المقترح لهذه الميكانيكية SN^1 التي تداخل فيها المزدوج

الأيوني هو نفس القانون المقاس عمليا كالتالي:

$$\text{Rate} = k_1 \{[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6], \text{Y}\} \quad \dots\dots 1$$

$$K = \{[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6], \text{Y}\} \backslash [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Y}] \quad \dots\dots 2$$

حيث K ثابت التوازن لخطوة تكوين المزدوج الأيوني ويمكن تعيين قيمته عمليا وهو يتراوح

مابين 0,1 إلى 20

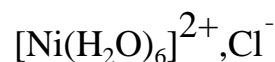
من المعادلة 2

$$\{[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6], \text{Y}\} = K[\text{Y}] [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6] \quad \dots\dots 3$$

بالتعويض من 3 في 1

$$\text{Rate} = k_1 K [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6] [\text{Y}] = k_2 [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6] [\text{Y}]$$

من أمثلة هذا النوع من المتراكبات



• تكوين القاعدة القرينة: Conjugate- base formation

في كل تفاعل استبدال لليجند بليجند آخر في متراكب ، يشتمل فيه قانون السرعة على تركيز ايون

الهيدروكسيد $[\text{OH}]^-$ ، كما يلي:



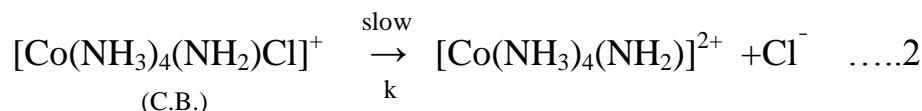
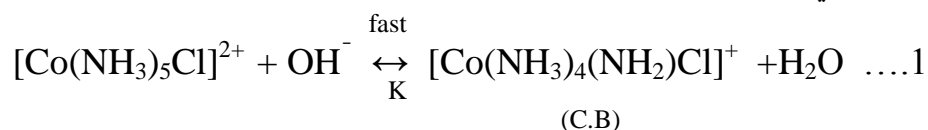
$$\text{Rate} = k[\text{complex}][\text{OH}]$$

يظهر التساؤل فيما إذا كان هذا الايون يهاجم الفلز المركزي ليعطي ميكانيكية SN2 بحيث يعطي معدل سرعة التفاعل كما سبق.

فنضع الاحتمال التالي: أن أيون الهيدروكسيد يهاجم الفلز المركزي في خطوة بطيئة ، ليعطي معدل سرعة التفاعل السابق و تصبح الميكانيكية من نوع SN2 ، ولكن وُجد أن التفاعل عمليا في هذه الخطوة سريع جدا. إذن الاحتمال الذي وُضع غير مناسب.

وهناك احتمال آخر : ان أيون الهيدروكسيد يظهر في قانون السرعة بسبب تفاعلة أ ولا مع المتراكب لازالة بروتين من الليكاند (هذا في حالة تواجد ليجاندات تحتوي على بروتون) وتكوين القاعدة القوية

C.B التي تتفاعل حسب سبر المعادلات الآتية :



فتصبح المعادلة رقم 2 الخطوة المحددة لسرعة التفاعل وهي الخطوة البطيئة.

لذلك سميت بميكانيكية SN¹CB

(Substitution nucleophilic unimolecular conjugate base mechanism)

و يصبح معدل سرعة التفاعل كما يلي:

$$\text{Rate} = k [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)\text{Cl}] \dots 4$$

و لكن عند قياس معدل سرعة التفاعل عمليا وجد انه من الرتبة الثانية كالتالي :

$$\text{Rate} = k_2 [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OH}] \dots 5$$

مما يوحي بأن التفاعل قد حدث بميكانيكية SN² ، و بذلك لا يتطابق مع الميكانيكية المقترحة نظريا.

ويمكن إثبات أن قانون سرعة التفاعل العملي ينطبق مع قانون سرعة التفاعل المقترح لميكانيكية

(SN1 CB) كالتالي :

$$K = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)\text{Cl}]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OH}]}$$
 من المعادلة 1

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)\text{Cl}] = K [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OH}] \quad \dots 6$$

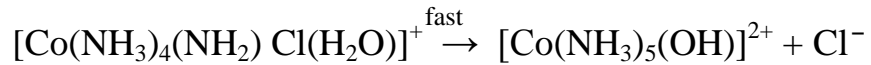
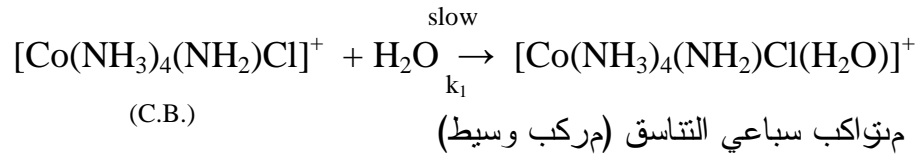
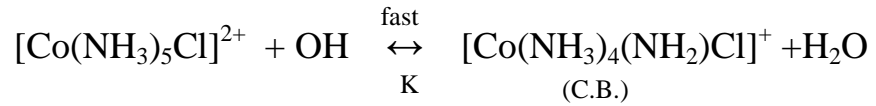
بالتعويض من المعادلة 6 في المعادلة 4

$$\text{Rate} = kK [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OH}] = K_2 [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OH}]$$

و من ذلك نستدل بأن الميكانيكية المقترحة تطابقت مع النتائج العملية.

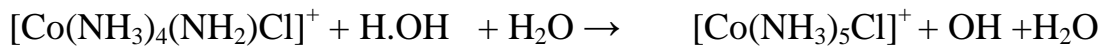
وكذلك يمكن للقاعدة القرينة أن تتفاعل مع الماء تفاعلا استبداليا بأسلوب ميكانيكية SN2 في الخطوة

البطيئة كالتالي:



وتعرف هذه الميكانيكية (SN2 CB)

حيث تتفكك القاعدة القرينة في الخطوة البطيئة و يتكون كما يلي:



فيصبح قانون سرعة التفاعل لمثل هذه الميكانيكية ينبغي أن يكون كالتالي :

$$\text{Rate} = k_2 [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OH}][\text{H}_2\text{O}]$$

ولما كان الماء تركيزه عال وثابت فان قانون سرعة التفاعل ينبغي أن يكون

$$\text{Rate} = k_2 [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OH}]$$

وهو نفس قانون سرعة التفاعل المقاس عمليا ويتفق مع ميكانيكيتي (SN1 CB) , (SN2 CB)

أما في الحالات التي لا يتوافر فيها بروتون في الليجاند، أو تكون خطوة التفاعل الممثلة بالمعادلة 2 بطيئة جدا فان التفاعل يمكن أن يسير بميكانيكية SN2 الحقيقية (SN2lim.) التي يهاجم فيها ايون OH الفلز مباشرة في الخطوة البطيئة.



$$\text{Rate} = k[ML_5X][OH]$$

وهذا ينطبق مع قانون سرعة التفاعل المقاس عمليا.

مما سبق يتضح انه لا يمكن الافتراض أن ميكانيكية SN2 يجب أن تعطي تفاعل من الرتبة الثانية وان ميكانيكية SN1 يجب أن تعطي تفاعل من الرتبة الأولى حيث أن ذلك يعتمد على ظروف ال تجارب وطبيعة الليجاندا والذرة الفلزية المركزية وتداخل المذيب وغيره

تفاعلات الاستبدال في متراكبات ثماني الأوجه

Substitution reactions of octahedral complexes

<u>استبدال الماء المتناسقة Anation</u>	<u>التحلل المائي Aquation</u>
<p>تتمثل هذه التفاعلات بإزاحة الماء من كرة التناسق بواسطة ايون سالب</p> <p>مثال:</p> $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+} + \text{X}^- \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ <p>وجد عمليا أن الميكانيكية لهذا التفاعل يتبع ميكانيكية التفكك (D) أو ميكانيكية الاتحاد A وذلك بالتحكم في تركيز (X):</p> <p>1-يصبح قانون سرعة التفاعل من الرتبة الثانية عند تركيزات X العادية</p> $\text{Rate} = k_2 [\text{complex}][\text{x}]$ <p>2- عند تركيزات x العالية جدا والتي لا يعتمد على تركيزها لوفرتها تكون من الرتبة الأولى</p> $\text{Rate} = k_1 [\text{complex}]$ <p>وبدراسة المتراكب من النوع $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ سالبة الشحنة (لتجنب عملية تكوين المزدوج الأيوني) وُجد أن قانون سرعة التفاعل من الرتبة الأولى ولا يعتمد على تركيز [X] فينتفكك حسب ميكانيكية التفكك (D)</p> $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-} \xrightarrow{\text{slow}} [\text{Co}(\text{CN})_5]^{2-}$ $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{2-} + \text{X} \leftrightarrow [\text{Co}(\text{CN})_5\text{X}]^{3-}$	<p>معظم هذه التفاعلات تحدث من خلال ميكانيكية تفاعل SN¹, SN_{1D}, SN¹_{CB} , سواء ميكانيكية:</p> <p>مثال: متراكبات الكوبلت الثلاثي ثماني الاوجة</p> <ul style="list-style-type: none"> • <u>التحلل المائي الحامضي</u> (acid hydrolysis) <p>يؤدي إلى تكوين متراكب يحتوي على جزيء ماء ويكون الماء هو المذيب وهو النيوكلو فيل المهاجم</p> <p>مثال:</p> $[\text{L}_5\text{CoX}]^{n+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{L}_5\text{CoH}_2\text{O}]^{n+1} + \text{X}^-$ <ul style="list-style-type: none"> • <u>التحلل المائي القاعدي</u> (base hydrolysis) <p>يؤدي إلى تكوين متراكب يحتوي على جزئية OH</p> $[\text{L}_5\text{CoX}]^{n+} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{L}_5\text{CoOH}] + \text{X}^-$ <ul style="list-style-type: none"> • <u>التحلل الحامضي والقاعدي</u> (Acid- base equilibrium) <p>ويؤدي إلى تكوين خليط من متراكب هيدروكسيد ومتراكب الماء موجودان في حالة اتزان</p> <p>مثال:</p> $[(\text{NH}_3)_5\text{CoCl}]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]^{3+} + \text{Cl}^-$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+} \leftrightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$

و يمكن دراسة التحلل المائي الحامضي لتوضيح ميكانيكية التفاعل فيه بإحدى الطرق:

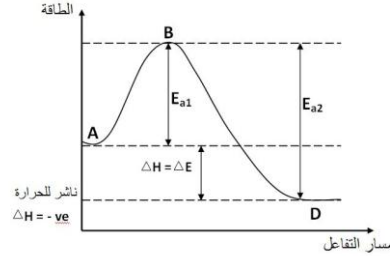
1- تأثير النظير.

2- تأثير الضغط.

3- دراسة النسبة في المتشابهات الفراغية. cis / trans.

و ذلك بالتعرف و عمل مقارنة بين حجم التنشيط Δv^* مع التغير الكلي في الحجم Δv .

طاقة التنشيط : أقل مقدار من الطاقة تحتاجه الجزيئات المتفاعلة عند بداية التفاعل (النقطة A) لتصل الى الحالة النشطة(عند النقطة B) و تكون قادرة على تكوين نواتج.



$$E_{a1} = \text{طاقة التنشيط لتكوين المواد من } A \leftarrow D$$

$$E_{a2} = \text{طاقة التنشيط لتكوين المواد من } A \leftarrow D$$

و تمثل طاقة التنشيط هذه الطاقة اللازمة لتكسير الروابط الموجودة في الجزيئات المتفاعلة.

فكلما كانت طاقة التنشيط كبيرة \leftarrow يصبح التفاعل بطيء .

وكلما كانت طاقة التنشيط صغيرة \leftarrow يصبح التفاعل سريع.

ويمكن دراسة التحلل المائي القاعدي لتوضيح ميكانيكية التفاعل فيه بإحدى الطرق:

1- ترتيب الحشر ثماني الأوجه.

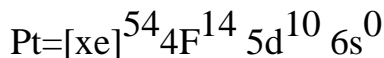
2- ميكانيكية الحافة.

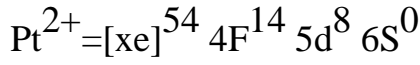
3- ميكانيكية القاعدة القرينة.

تفاعلات الاستبدال في متراكبات المربع المستوي

Substitution Reactions of Square-planar complexes

تعتبر أكثر متراكبات المربع المستوي دراسة هي متراكبات البلاطين الثنائي. Pt(II)





(5d)

(6s)

(6p)

-2	-1	0	+1	+2		
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	xx	xx	xx Xx

نوع التهجين dsp^2 (مربع مستو)

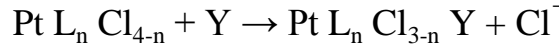
عُملت كثير من الدراسات الحركية وغيرها على هذا النظام بهدف معرفة ميكانيكية تفاعلات الاستبدال بها.

كما أن هناك بعض الدراسات على مترابطات المربع المستوي لايونات d^8

مثل: Ni(II) , Pd(II) , Pt(II) , Au(III) , Rh(I) , Ir(I) . و من الجدير بالذكر أن تفاعلات الاستبدال

في مترابطات المربع المستوي بصورة عامة ، تتم حسب ميكانيكية التجمع (SN^2) .

ويمكن تمثيل المعادلة العامة لتفاعلات استبدال مترابطات البلاطين II والتي لها شكل المربع المستوي كالتالي:



وقد وجد أن قانون السرعة في الوسط المائي:

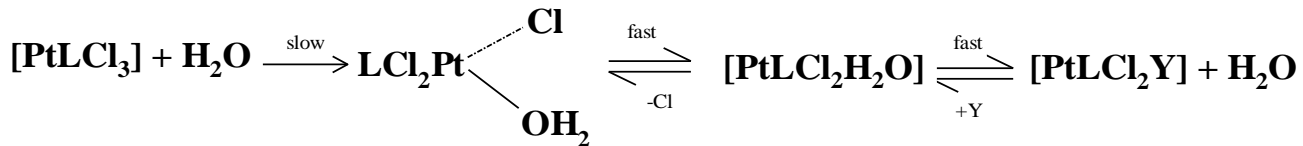
$$\text{Rate} = k [\text{Pt L}_n \text{Cl}_{4-n}] , k^- [\text{Pt L}_n \text{Cl}_{4-n}][\text{y}]$$

ويشير الحد الثاني في قانون السرعة إلى ميكانيكية SN^2 الحقيقية لتفاعل الليجاند مع المتراب.

أما الحد الأول (فالأكثر احتمالاً لتفسير ظهوره في معدل سرعة التفاعل) انه يشير إلى ميكانيكية SN^2 التي

يتدخل فيها الماء في الخطوة البطيئة حيث يقوم الماء بإزاحة ايون الكلوريد Cl بميكانيكية SN^2 يعقبها خطوة

سريعة نسبياً لإزاحة جزيئ الماء بواسطة الليجاند الداخل وتوضيحا لذلك :



ويؤيد هذا الاتجاه إلى أن الحد الاول يشير إلى ميكانيكية SN^2 .

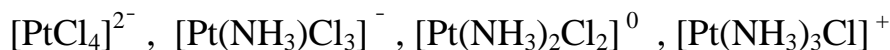
و نستطيع أن نستنتج بوضوح أنه من خلال معرفة قانون سرعة التفاعل وحده لا نستطيع أن نستدل عن ما إذا

كان التفاعل قد سار عبر ميكانيكية SN^1, SN^2 لوجود الماء كمذيب وبتركيز عال فلا تظهر في قانون

السرعة في كلا الميكانيكيتين.

و لقد تم إثبات ميكانيكية SN^2 التي سارت بها تفاعلات التحلل المائي لهذه المتراكبات و ذلك بدراسة

قوانين السرعة لسلسلة من من متراكبات البلاتين II مع الماء كليجاند و كمذيب كما يلي:.



في هذه التفاعلات أفسح المجال تماما للماء ليكون هو الليجاند الداخ (Y) ، و بالتالي فإن قانون السرعة أصبح كالتالي:

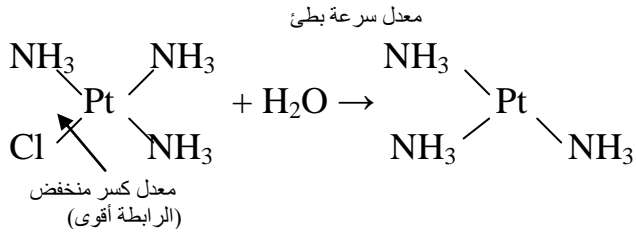
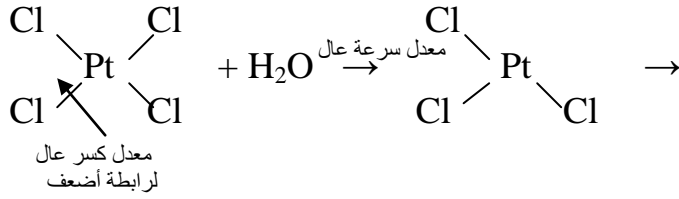
$$\text{Rate} = k[\text{complex}]$$

في هذه الحالة لا يستطيع معدل سرعة التفاعل أن يدل على نوعية الميكانيكية التي يتم بها التفاعل SN^1 حيث أن الماء موجود بتركيز عال فلا يظهر في قانون السرعة في كلا الميكانيكيتين. SN^2 ولكن يمكن معرفة الميكانيكية التي سارت بها تفاعلات التحلل المائي لهذه المتراكبات كما يلي:

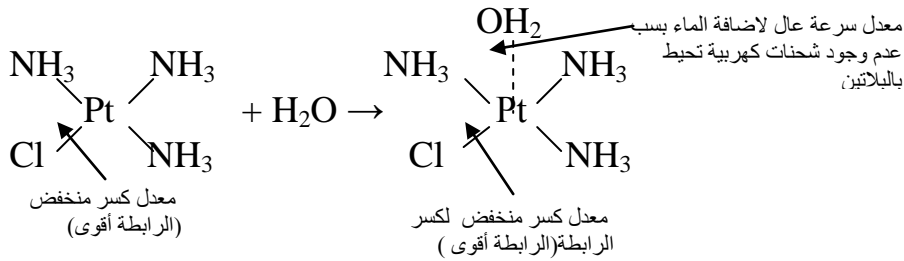
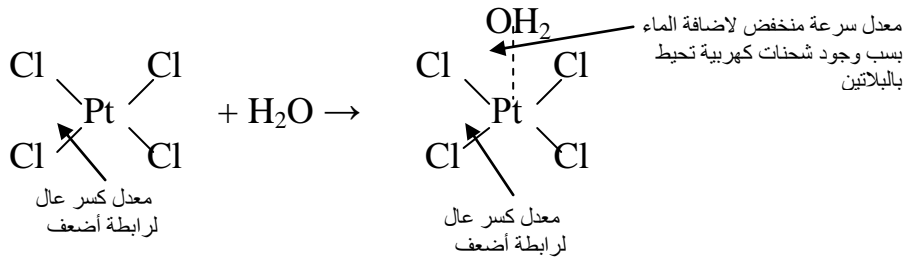
أولاً:	ثانياً:
<p>إذا كانت التفاعلات سارت عبر ميكانيكية SN^1 يجب أن تكون الخطوة البطيئة هي عملية تكسير الرابطة Pt-Cl</p> <p>إذا لابد أن معدل التفاعل للسلسلة سوف يتناقص مع نقصان الشحنة السالبة على المتراكب، وذلك لوجود الكترولونات كثيرة في السلسلة من اليسار تساعد على أن يغادر الليجاند بسرعة وكلما نقصت الشحنة السالبة نقص معدل التفاعل لان الرابطة تصبح أقوى.</p> <p>إذا نتوقع معدل سرعة تفاعل عال للمتراكبات ذات السالبة العالية أي يزداد معدل السرعة حسب الاتجاه.</p> <p>متراكبات ذات شحنة منخفضة (+1) ← متراكبات ذات شحنة عالية (-2)</p> <p>و الواقع أن معدل السرعة ثابت في كل أنواع المتراكبات التي بتغير شحنتها من -2 ← +1 لذا فإنه لا يتبع ميكانيكية SN^1</p>	<p>إذا كانت التفاعلات سارت عبر ميكانيكية SN^2 وتكون الخطوة البطيئة هي عملية تكوين رابطة جديدة $(H_2O \downarrow Pt \cdots Cl)$ ونكون محصلة قانون السرعة:</p> <p>معدل سرعة إضافة الماء $(Pt-OH_2) +$ معدل سرعة إضعاف الرابطة Pt-Cl إذا نقصان الشحنة السالبة سوف:</p> <p>(أ) يسرع معدل إضافة النيوكلو فيل وهو الماء على Pt. (ب) ويبطئ عملية إضعاف الرابطة Pt-Cl .</p> <p>وحيث انه كلما قلت الشحنة السالبة على المتراكب فإن سرعة الإضافة تزداد وسرعة إضعاف الرابطة تقل فان المحصلة النهائية تصبح:</p> <p>أن معدل التفاعل لا يزداد مع نقصان الشحنة السالبة على المتراكبات وهذا ما وجد عمليا .</p> <p>حيث أن سرعة تفاعل التحلل المائي لسلسلة متراكبات البلاتين II يظل ثابتا رغم تغير شحنة هذه المتراكبات</p>

من 2- إلى 1+

أولاً: في حالة تكوين مركب نشط ثلاثي التناسق و ميكانيكية SN^1 :



ثانياً: في حالة تكوين مركب نشط خماسي التناسق و ميكانيكية SN^2 :



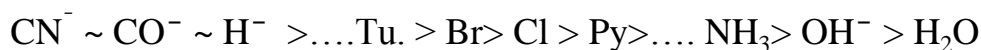
التأثير المضاد :

يلعب التأثير المضاد لليجندات دورا كبيرا في تحديد مسار تفاعلات الاستبدال (تحديد الميكانيكية و شكل الحالة الانتقالية) في مترابطات المربع المستوي من حيث التحكم في مجسامية المترابطات الناتجة (نوع التشكيل الهندسي).

ملحوظة: معظم دراسات التأثير المضاد عملت على مترابطات البلاتين II المربع المستوي.

تعريف التأثير المضاد:

(هو فقللة المتصلات المضادة لمتصلات لها تأثير موجة مضاد). وبمقارنة عدد كبير من التفاعلات يمكن تكوين سلسلة للمتصلات ذات التوجيه المضاد حسب قدرتها على تسهيل إحلال الليجاند المضاد لها في الاتجاه بليجند آخر (Y).



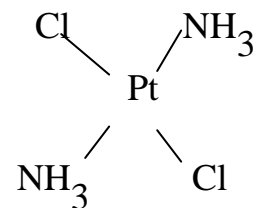
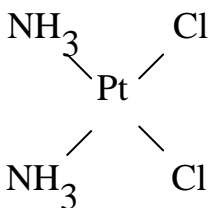
وتسمى (سلسلة ليجند التوجيه المضاد) (Ligand-directing series)

التأثير المضاد في التحضير:

لقد أثبتت سلسلة ليجند التوجيه المضاد أنها مفيدة جدا في تفسير طرق تحضير مترابطات معروفة و ابتكار طرق جديدة:

مثال:

يوجد المترابك التالي $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ في صورتين (أيزومر هندسي).



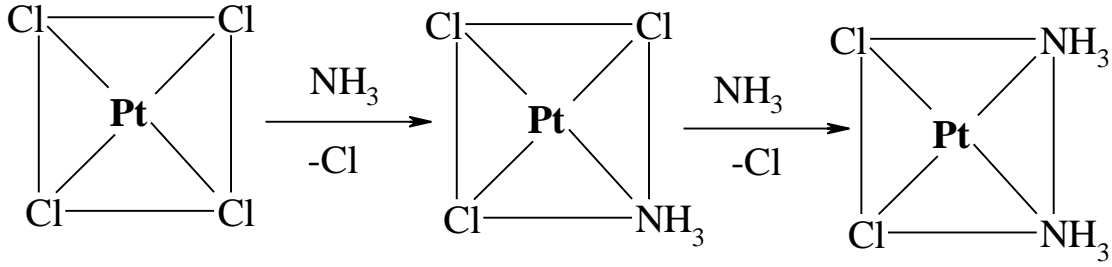
cis-Pt وهذه الصورة نشطة لعلاج أمراض مثل السرطان.

trans-Pt

لتحضير الايزومر Cis يمكن تحقيقه وذلك بمعالجة مترابك $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ بالامونيا NH_3 طبقا لمعادلة التفاعل الآتية:

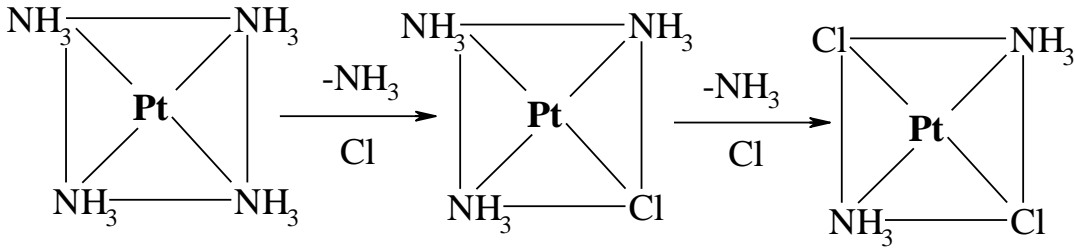
عند عملية استبدال الليجانداات يتم تطبيق ثلاث مبادئ: التأثير المضاد + مبدأ الأصالة + جزيئات الأمونيا لا تضعف نفسها.

ينص مبدأ الأصالة على: (انه إذا تساوت جميع الأشياء الأخرى فان رابطة فلز- هالوجين اقل ثباتا من رابطة فلز- نيتروجين)



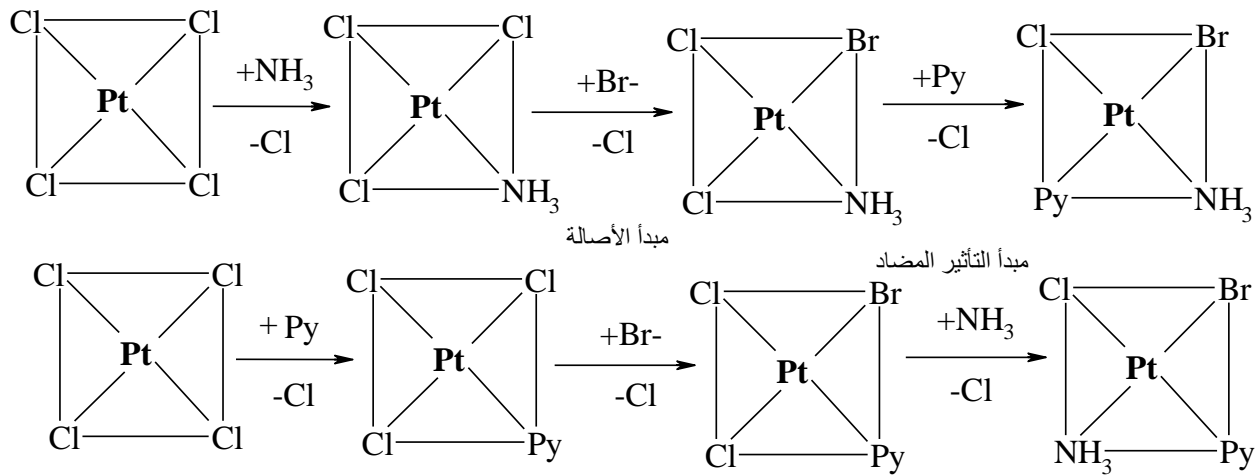
حيث أن أيون Cl أعلى قدرة على التوجيه المضاد من NH_3 ، فإن جزيء NH_3 في الخطوة الثانية لا يمكن أن يكون في الوضع المضاد لجزيء NH_3 ، فنطبق في هذه الحالة مبدأ الأصالة . وبالتالي فإن تكون ايزومر (trans-) يكون غير ممكنا.

أما الايزومر (trans) فإنه يحضر عن طريق معالجة مترابك $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ بأيون Cl^- كالتالي :



يحدث احلال في الخطوة الثانية لجزيء الأمونيا المضاد لأيون الكلوريد الأعلى قدرة على التوجيه المضاد بأيون كلوريد آخر وبالتالي يتكون ايزومر (trans) و نطبق مبدأ التأثير المضاد ، كما أن جزيئات الأمونيا المضادة لا تؤدي إلى إضعاف بعضها.

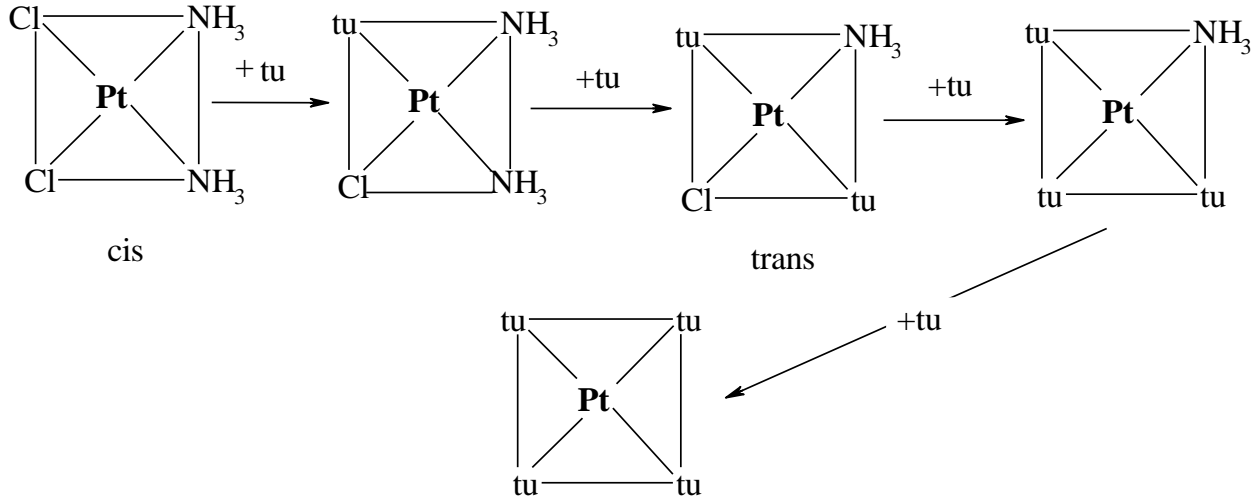
ويمكن استخدام التأثير المضاد لتحضير المتشكل المرغوب الذي يكون تحضيره بغير هذه الطريقة معقداً و ذلك باستخدامه تتابع إضافة المستبدلات .



و هذه أمثلة جيدة لحقيقة أن التأثير المضاد يوفر لنا معلومات وصفية حول المتصلات الأكثر قلقة.

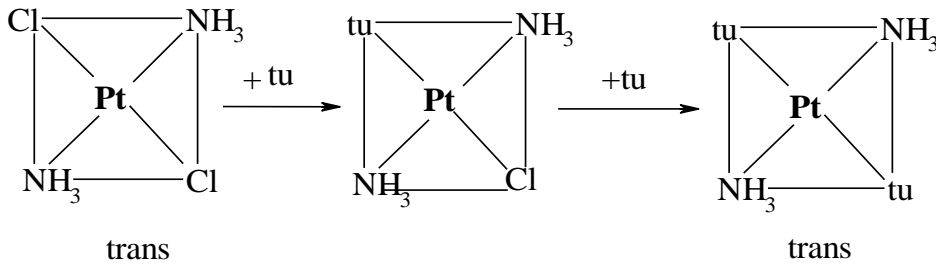
و من التطبيقات المثيرة للاهتمام ما يخص التمييز بين المتشكلات المضادة و المجاورة للمعقدات من نوع $[PtA_2X_2]$ حيث $A = \text{أمين}$ ، $X = \text{هاليد}$ ، فعند اضافة الثيوربا و هي في بداية سلسلة ليجاند التوجيه المضاد (أي موجه قوي).

أولاً:



في الخطوة الأولى نطبق مبدأ الأصالة ثم مبدأ التأثير المضاد ثم مبدأ الصالة ثم مبدأ التأثير المضاد.

ثانياً:



يتم تطبيق مبدأ الأصالة و التأثير المضاد في الخطوة الأولى ثم نطبق مبدأ التأثير المضاد حيث النشادر لا تؤدي الى اضعاف بعضها .

ميكانيكية التأثير المضاد :

من الممكن تكون متشكلين أو أكثر اعتماداً على تتابع التفاعل ولكن متشكلاً واحداً فقط يكون أكثر ثباتاً

بمفهوم الديناميكا الحرارية ، حيث نطبق المعادلة التالية للتعرف على ثبات المتراكب من الناحية

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S .$$

و التأثير المضاد هي ظاهرة حركية.

ونظرا لأنه تحكم حركي وليس حراري فإنها تمثل تفاعلات تكون فيها طاقة التنشيط للمعقد النشط أهم من طاقة النواتج في تحديد مسار التفاعل.

ومن هنا نستطيع تعريف التأثير المضاد : على انه تأثير المجموعة المتناسقة (ليجند التوجيه المضاد) على زيادة معدل تفاعلات إحلال الليجند المضاد لها في الاتجاه بليجند آخر.

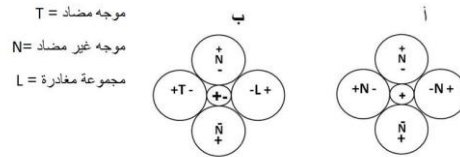
يمكن تفسير إضعاف الرابطة المضادة أو قوة توجيه المجموعات أو المرتبطات للوضع trans بنظريتين :

الطريقة الأولى لإضعاف الرابطة المضادة (نظرية الاستقطاب) (polarization theory)

أقدم نظرية ولا تزال صالحة للتطبيق هي نظرية الاستقطاب لجرينبيرج (Grinberg) .

اقترح جرينبيرج انه في معقد متمائل حيث الليجانداات الأربعة متماثلة مثل $PtCl_4^{2-}$

نجد أن المرتبطات الأربعة متماثلة (Cl) إذن الاستقطاب على المحاور الأربعة متماثلة أو متساوية.



التوجيه المضاد في معقد مسطح مربع

1. حيث اقترح جرينبيرج أنه في معقد متمائل فإن أقطاب الروابط لليجانداات المختلفة متساوية (شكل أ).

فلذا استبدلنا أحد المجموعات بمجموعة (Y) فسوف تدخل في أي من المواضع الأربعة المتشابهة ،

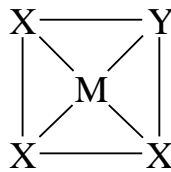
وإذا افترضنا أن مجموعة Y أكثر استقطابا من X فان الرابطة M—Y تكون أقوى من الروابط

الأخرى. كما أن قابلية المجموعة Y للاستقطاب ستستحث استقطابا اضافيا غير معوض على الفلز .

هذا الاستقطاب المستحث على الفلز يعارض الاستقطاب الطبيعي للمتصلة المضادة في الاتجاه (L)

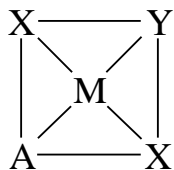
(شكل ب) ، و بالتالي يتنافر معها، مما يضعف اتصاله بالفلز و يصبح المترابك غير مستقر من

ناحية ضعف أحد روابط الفلز بأحد ل يجندااته ، و بالتالي تقل طاقة تنشيط تفاعل احلال هذا الليجند

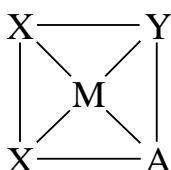


بليجند آخر، فنسهل عملية الاستبدال.

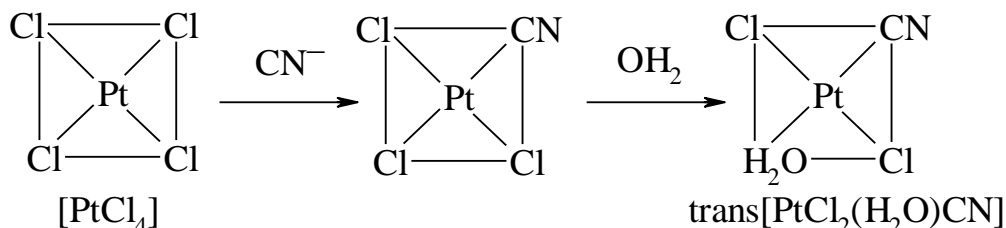
2. عند إضافة ليجاند جديد (A) نجد أنها تدخل في الوضع trans بالنسبة للمجموعة y لأن المقابل لها ضعيف و هذا يعني أنها أسهل استبدالاً و تصبح هي الواجهة لعملية الاستبدال.



3. أما إذا بدأنا بمجموعة اقل استقطاباً : أي (y) مجموعة ضعيفة: فعند استبدال مجموعة أخرى من x نجد أنها تدخل في الوضع (cis) بالنسبة للمجموعة y الضعيفة لان المجموعة الموجهة هي x القوية
الرابطة مع M

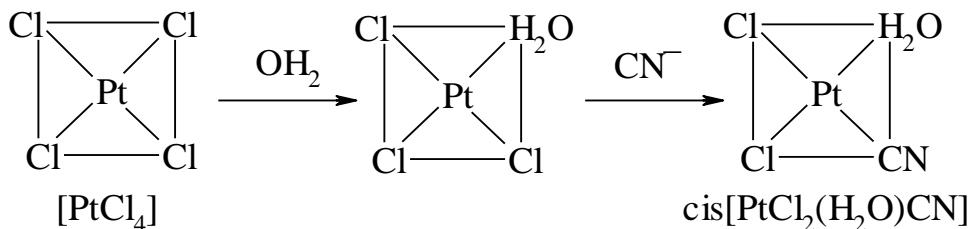


مثال: نبدأ بالمعقد $[PtCl_4]$ للحصول على الوضع ترانس:



السيانيد كليجاند أقوى من الكلور ، بينما يعتبر جزئ الماء ليجاند ضعيف.

مثال: و نستطيع الحصول على الوضع cis بتوجيه من ترانس، و ذلك بإستخدام نفس المعقد الذي بدأنا به للحصول على الوضع ترانس السابق.



وتدعم الحقائق التالية نظرية الاستقطاب:

1. التأثير المضاد هو الأكثر أهمية وهو العامل المتحكم في تفاعل الاستبدال عندما تكون ذرة الفلز

المركزية كبيرة وقابلة للاستقطاب وبالفعل فان أهمية التأني المضاد يكون كالتالي :



2. يجب أن تكون السلسلة للتأثير المضاد هي نفسها السلسلة لقابلية الاستقطاب.

ملاحظة هامة : (مساوى النظرية)

1. تؤكد هذه النظرية على إضعاف الرابطة المضادة وهذا يعني أن الميكانيكية هي ميكانيكية تفكك (D)

ولم يثبت هذا في مترابكات المربع المستوي .

2. لا تنطبق أحيانا سلسلة التأثير المضاد مع السلسلة لقابلية الاستقطاب حيث لم تستطع أن تفسر قوة

أيون H السالب الشحنة.

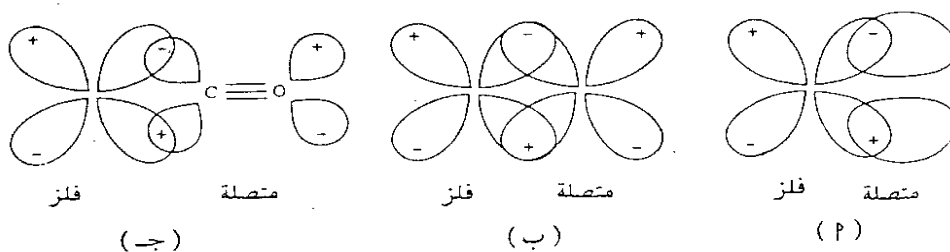
وكذلك قوة الثيووريا مع عدم وجود شحنات وحجمه كبير ولا يحتوي على روابط مزدوجة.

النظرية الثانية لإضعاف الرابطة المضادة هي نظرية π الساكنة :

تم لي المتصلتان برابطة π واللذان تتنافسان على مدارات d لذرة الفلز إلى إضعاف بعضهما البعض (مقارنة مع المتشكل المجاور الأكثر ثباتا حيث لا يتنافسان) . وتسيطر المتصلة المرتبطة بوابط π الأقوى مضعة رابطة المجموعة المضادة لها.

وهذه نظرية تشات واورجل (chatt Oragel) المتعلقة بالتأثير المضاد.

هناك 3 احتمالات لتداخل الفلز مع الليجاند و تكوين الروابط π و هي كما يلي:



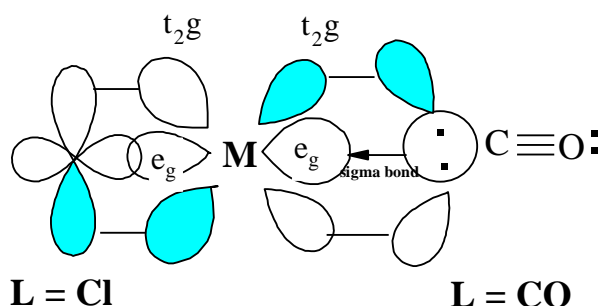
نجد أن قوة الرابطة π تأخذ الترتيب التالي ج < ب < أ . فتصبح المرتبطات التي تحتوي روابط باي موجبات قوية و هي تتبع السلسلة الطيفوكيميائية .

و في هذه النظرية نجد أن كل مجموعة من الكربونيل أو السيانيد تشارك بالكترونين، ففي حالة وجود 4 ليجندات ترتبط بالفلز، فيكون هناك 8 إلكترونات تعطى من الليجاند الى الفلز ($M \leftarrow L$) و تتكون الرابطة سيجما (و هي قوية و قصيرة و تقع بين مدارات eg) ، و تزداد الكثافة الالكترونية على أيون الفلز. ثم تنزاح الكثافة الالكترونية المتكدسة على أيون الفلز و الناتجة عن الرابطة سيجما نحو ذرة الليجاند (في مداراتها الفارغة) عند تشكل الرابطة باي (التي تتكون بين المدارات t_{2g} من الفلز و أحد أنواع المدارات المتوفرة على الليجاند كما سبق شرحه) ؛ و تسمى هذه الازاحة بالإزاحة العكسية (back donation) . فإذا ما زادت

الكثافة الإلكترونية على ذرة الليجند فإن قابلية أيون الفلز تزداد لسحب الإلكترونات من الليجند عن طريق الترابط سيجما .

بناء على ما تقدم فإن الرابطة σ و الرابطة π تقوى كل منهما بالأخرى ، وتسمى هذه الظاهرة " التأثير المتبادل " (synergetic effect) مما يؤدي إلى قوة الرابطة بين الفلز و مثل هذا النوع من الليجاندا . و نتيجة لذلك تضعف الرابطة الموجودة بين الفلز و الليجاندا الأخر في الاتجاه المضاد ، فتقل طاقة تنشيط تفاعل احلال ليجاند بأخر. و بالتالي يصبح الفلز أكثر استعدادا لتقبل الليجند الخامس و لازاحة المغادر. اذا: الليجاندا الموجه المضاد π يعمل على استقرارية الحالة الانتقالية بتخفيض طاقة التنشيط و بالتالي يزيد معدل سرعة التفاعل.

وبذلك فان الليجاندا من النوع جـ مثال: NO, CO, CN تكون اقوى المرتبطات التي توجه لوضع ترانس لكونها تكون روابط قوية مع الفلز.



العيوب أو مساوي النظرية :

1. التأكيد على اضعاف رابطة المضاد تبرز الغموض في نوع الميكانيكية .
2. كيف يستطيع ايون سيانيد أو جزيء فوسفين وكلاه ما يرتبط بروابط π قوية جدا قلقله جزيء أمونيا في وضع مضاد لان الأمونيا لا ترتبط بروابط π
3. كيف يستطيع ايون مثل الهيدريد ومجموعات الالكيل وهي موجهاة مضادة جيدة ولا ترتبط بروابط π وتظهر اثر مضادا قويا نحو جميع المتصلات .

وتعاني بذلك جميع النظريات الساكنة من حقيقة أن التأكيد على اضعاف الرابطة المضادة يعني أن ميكانيكية التفاعل عبارة عن ميكانيكية تفكيك و التي لم يثبت وجودها فعلا . بل العكس فلقد ثبت تجريبيا من التفاعلات التي درست انها من الدرجة الثانية حيث تعتمد على تركيز كل من المعقد والمتصلة المهاجمة . و نتوقع بأن أسهل حالة انتقالية تتكون هي التي يتكون فيها هرم مربع أو هرم ثنائي مثلث (ميكانيكية تجميع) يليها طرد المجموعة المغادرة.