الجمهورية العربية السورية

جامعة حماة – كلية الصيدلة

مدرس المقرر: د.عادل علوش

الصيدلة الفيزيائية

السنة الرابعة

المحاضرة

الرابعة

الخامسة

المعقدات و آلية تشكلها

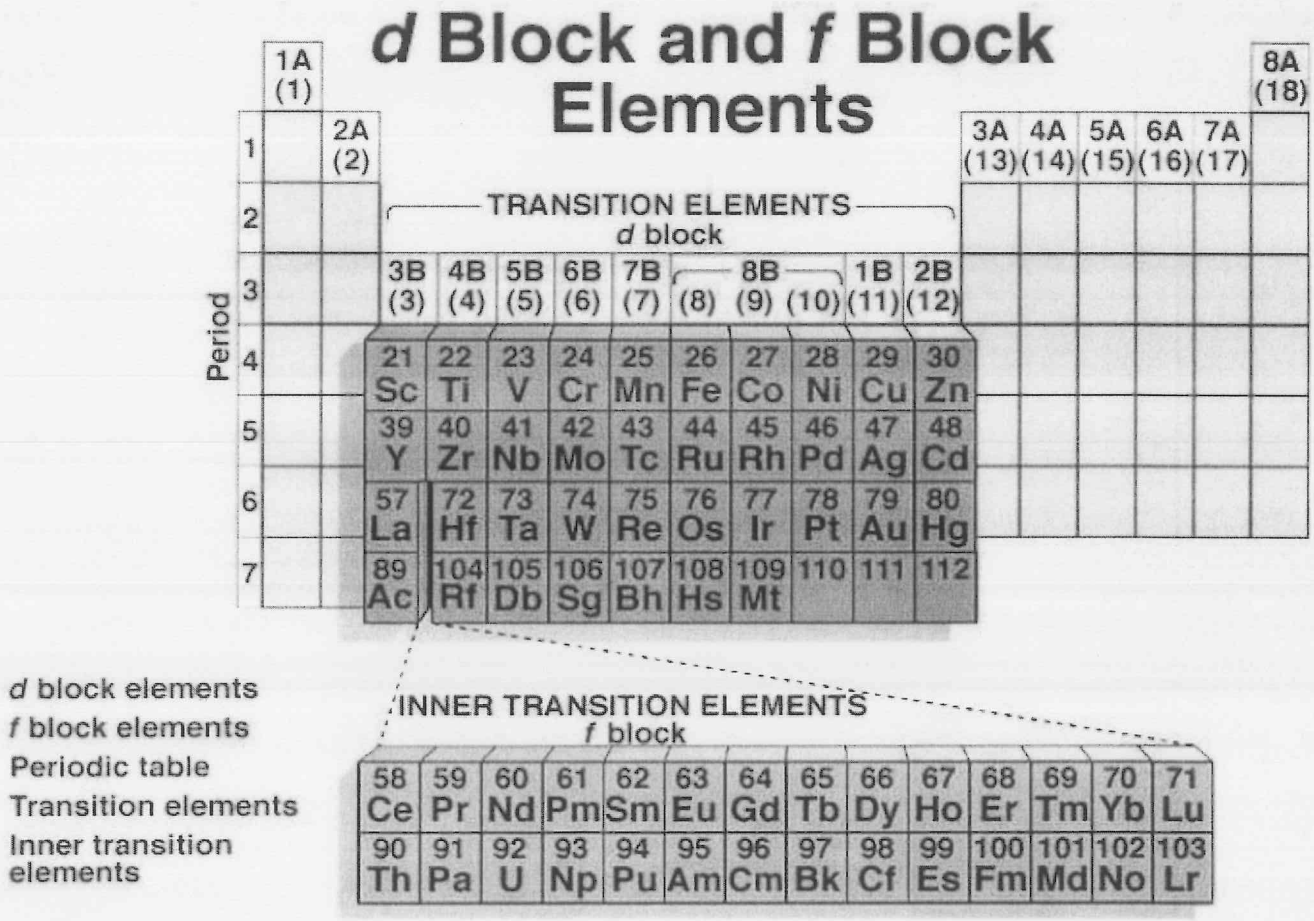
مقدمة إلى الكيمياء التناسقية :- Part(1):Introduction of Coordination Chemistry

المركبات التناسقية : Coordination or Complexes Compounds

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

الفلزات الانتقالية :- Transition Elements

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



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

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

Table: Electronic Configuration of first raw transition Metals

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

- **الخواص الكيميائية للعناصر الأنتقالية :-**

تتميز العناصر الأنتقالية بخواص تميزها عن بقية العناصر منها :-

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

☒ حالات التأكسد المختلفة :-

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

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

loss of ns e-

Loss of ns and (n-1)d e-

ونلاحظ ظهور اتجاه معين خلال الدورة للعناصر الأنتقالية :-

A. يزيد رقم التأكسد لكل أيون حتى الوصول للمنغنيز Mn وبعدها تبدأ بالتناقص ويعود ذلك إلى زيادة التجاذب بين الشحنة النووية المؤثرة و الإلكترونات .
B. كلما زادت حالة التأكسد كلما قل ثبات العناصر الأنتقالية خلال الدورة .
C. تميل العناصر ذات حالات التأكسد العالية لتكون عوامل مؤكسدة جيدة بينما تميل العناصر ذات حالات التأكسد المنخفضة لأن تكون عوامل مؤكسد أكثر عند الانتقال خلال الدورة .
D. الأيونات بحالة التأكسد الثنائية (+2) خلال الدورة تكون عوامل مختزلة قوية وتصبح أكثر ثباتاً عند الانتقال من عنصر لآخر.

☒ تكوين أيونات ومركبات ملونة :

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

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

Cr	Cr^{+2}	Cr^{+3}			CrO_4^{-2}	
	Blue	green			yellow	
Mn	Mn^{+2}	Mn^{+3}		MnO_3^{-1}	MnO_4^{-2}	MnO_4^{-3}
	Pink	red		blue	green	violet
Fe	Fe^{+2}	Fe^{+3}				
	green	purple				

وعند دراسة المعقدات بصورة موسعة سنرى أن أستبدل أحدى الليكاندات في مركب معقد بليكاند آخر أقوى مجالاً يؤدي الى زيادة فاصل الطاقة بين أوربتالات d المنحلة وبهذا ينحرف الضوء الممتص من منطقة إلى أخرى وهو سبب اختلاف ألوان معقدات الفلزات بحالة تأكسد معينة كما في التفاعلات التالية :

1- $[Cu(H_2O)_4]^{+2}$ ⟶ $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ ⟶ $[Cu(CN)_4]^{-2}$

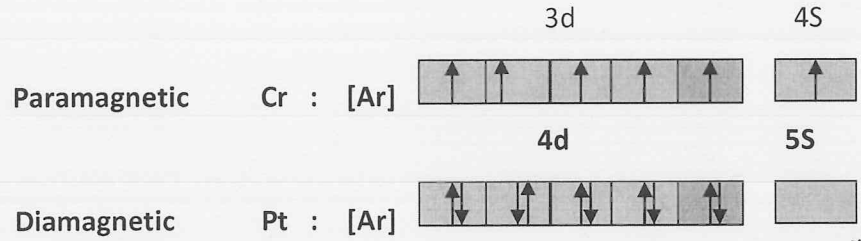
Colorless Deep blue Colorless

2- $[Cr(H_2O)_6]^{+3}$ ⟶ $[Cr(H_2O)_3(NH_3)_3]^{+3}$ ⟶ $[Cr(NH_3)_6]^{+3}$

Violit Red Yellow

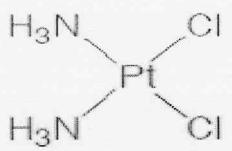
☒ الصفات المغناطيسية للعناصر الأنتقالية:-

الشرح التفصيلي لهذه الصفات سيذكر في محاضرات متقدمة ، ولكن بصورة مبسطة تصنف المواد إلى بارا مغناطيسية وهي المواد التي تنجذب نحو المجال المغناطيسي وسبب ذلك هو امتلاك هذه المواد الكترونات منفردة حيث تعمل هذه الالكترونات بمثابة مغانط صغيرة ،بالاضافة إلى المواد الدايا مغناطيسية التي تكون جميع الكتروناتها مزدوجة كما في الأمثلة أدناه .

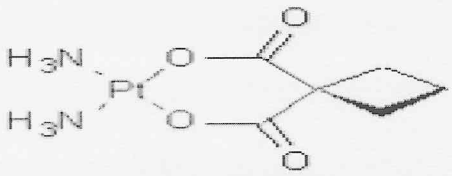


☒ تكوين المركبات المعقدة :- تكوّن الفلزات الأنتقالية مركبات معقدة ذات خصائص طيفية و مغناطيسية مهمة وكثير من هذه المركبات مكونة ضرورية في الأنظمة البيولوجية (الهيموكلوبين (معقد الحديدFe) ،والمركبات مضادات مرض السرطـــان,(carboplatin) (cisplatin كما مبين أدناه:

Anti-cancer compounds:



cis-platin



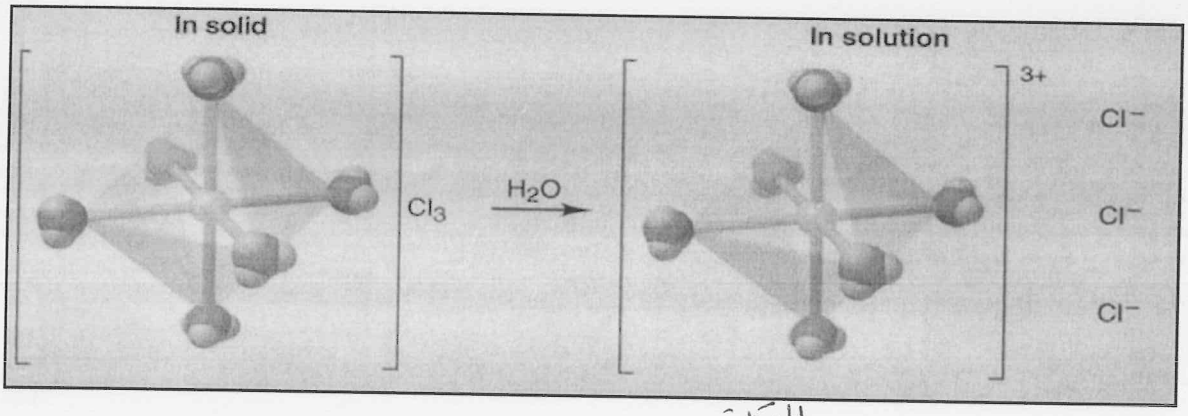
carboplatin

cis-diammine(1,1-cyclobutane-dicarboxylato)platinum(II)

وقد يتبادر للذهن أن كل مركب مكون من عدة عناصر يعتبر مركباً معقداً مثل الشب أو ملح موهر (Mohr's Salt) وهذه أملاح مزدوجة (Double salts) و ليست مركبات معقدة . لذا يجب معرفة المركبات المعقدة لكي يتسنى لنا دراستها وتمييزها بالشكل الصحيح.

$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \longrightarrow 2NH_4^+ + Fe^{+2} + 2SO_4^{-2}$

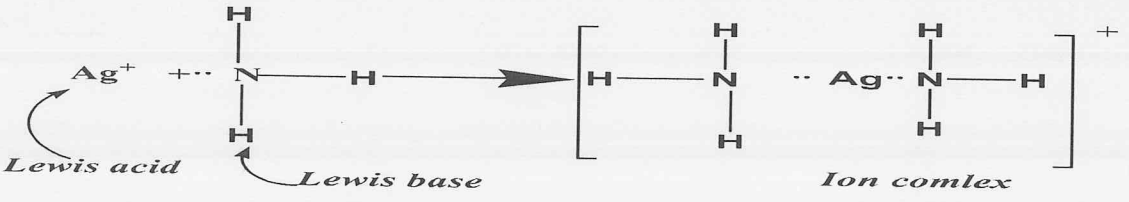
المركب التناسقي Coordination Compound هو مركب مستقر لا يعطي كافة الأيونات المكونة له عند ذوبانه في الماء ،فمثلاً معقد $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ عند ذوبانه لا يعطي أيون Co(III) المجرد و جزيئات الامونيا ولكنه يعطي الايون المعقد $[Co(NH_3)_6]^{+3}$.

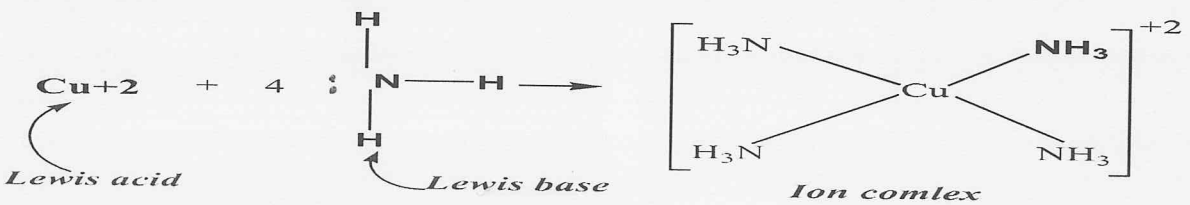


واستنادا إلى نظرية لوري Lowry يمكن للأصرة التناسقية (وبالتالي المركب المعقد) أن تتكون بين أي ذرة أو أيون يستطيع يتقبل زوجاً من الالكترونات (acceptor) والذي يعد حامضاً حسب مفهوم لويس (Lewis Acid)،وأية ذرة أو أيون يستطيع أن يوفر هذا الزوج الالكتروني (donor) والذي يعد قاعدة لويس (Lewis Base) (الليكاندات)وهي الجزيئات أو الأيونات الحيطة بايون الفلز المركزي والتي قد تمثل جزيئه متعادلة مثل CO, H_2O, NH_3 أو جزءاً من أيون مثل $Cl^-, CO_3^{2-}, NH_2CH_2COO^-$. واستنادا إلى حاصل مجموع الشحنات للمركب المعقد فأن المعقد الناتج قد يكون

- أيوناً موجباً (معقد كاتيوني cationic complex) مثل $[Co(NH_3)_6]Cl_3$.
- أيوناً سالباً (معقد أنيوني anionic complex) مثل $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$.
- معقد غير الكتروليتي أي غير مشحون (يحمل الشحنة صفر) مثل $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

ويمكن تمثيل تفاعل حوامض و قواعد لويس في تكوين المركبات المعقدة كما في التفاعلات التالية :-





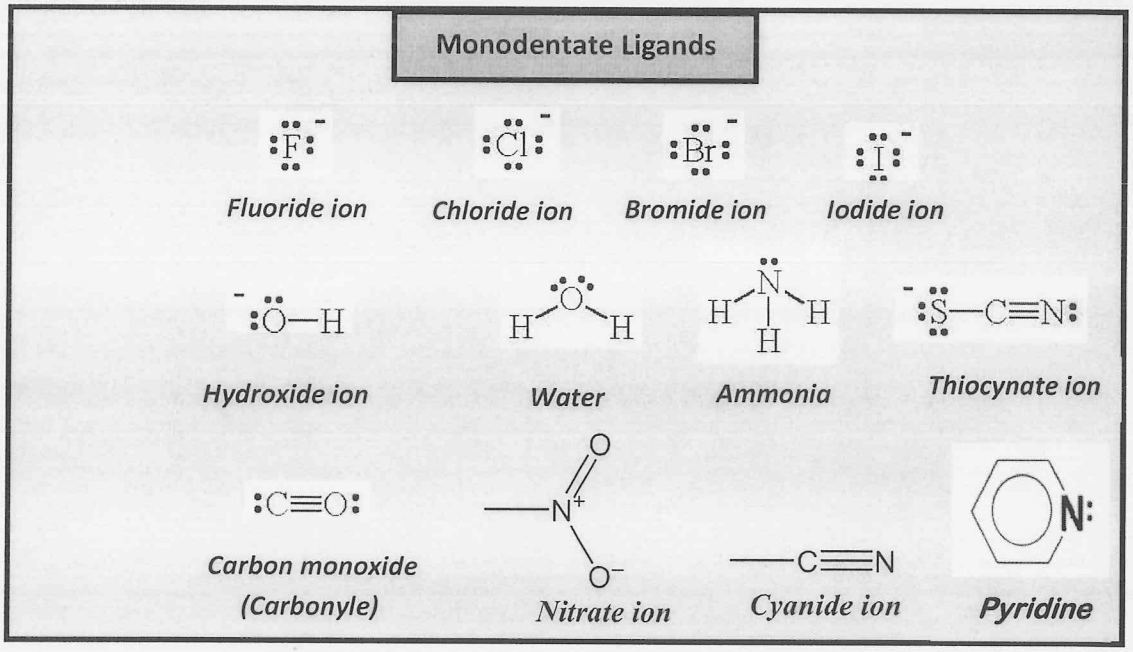
Lewis acid= metal = center of coordination.

Lewis base = ligand \molecules or ions covalently bonded to metal in complex.

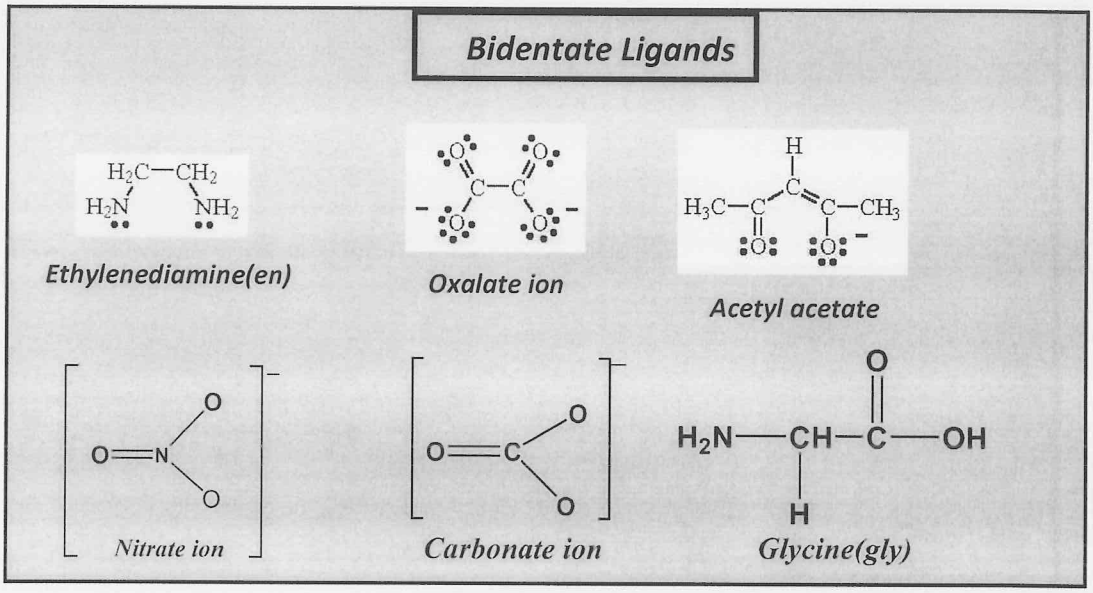
وتصنف الليكاندات كقواعد لويس لأنها تشترك مع ذرات الفلزات بالمزدوجات الألكترونية لذلك سوف نتناول موضوع الليكاندات بشيء من التفصيل .

- **أنواع الليكـــــانـــــدات :- Type of Ligands**

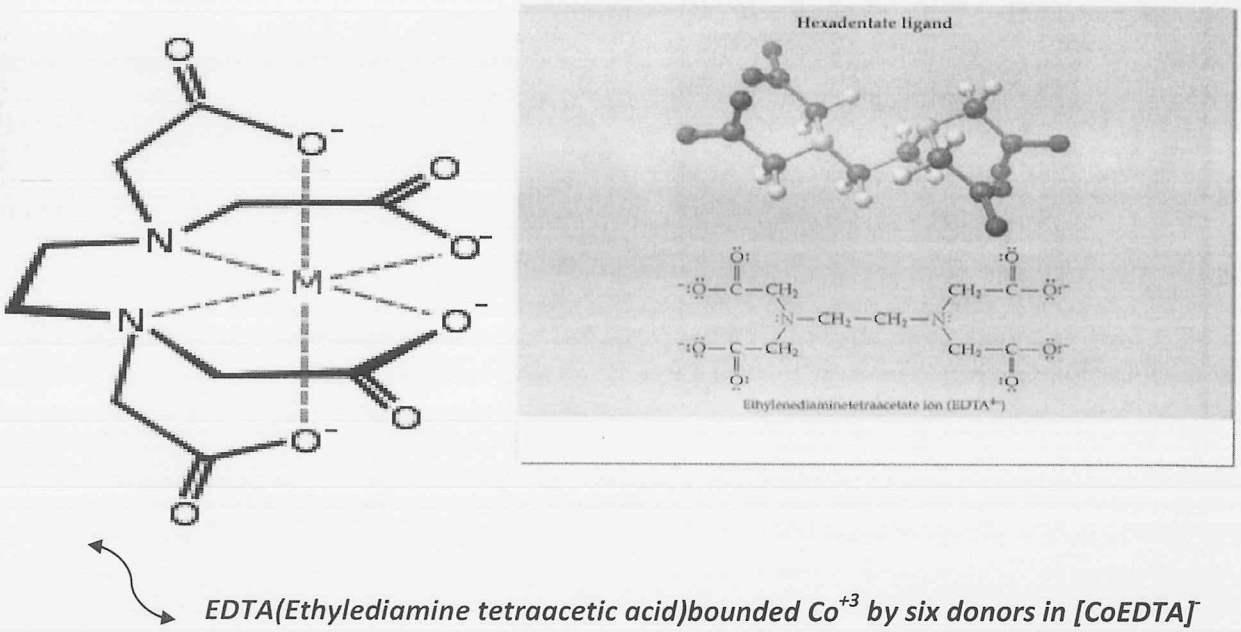
يمكن تعريف الليكاند بأنه أي ذرة أو أيون أو جزيء يستطيع أن يلعب دور المانح في تكوين آصر تناسقية واحدة أو أكثر ، وتقدم أغلب الليكاندات زوجاً الكترونياً قابلاً للارتباط بآصرة سكما مع الذرة المركزية ، وهناك بعض الليكاندات التي تستخدم الكترونات π في الارتباط مثل C_6H_6 و C_2H_4 وتسمى الليكاندات التي تتضمن ذرة واحدة قابلة للارتباط مع الذرة المركزية للفلز بالليكاندات احادية السن **(monodentate ligands)** كما في الأمثلة التالية :-



- وهناك العديد من الأيونات أو الجزيئات التي لها القدرة على الأرتباط بأيون الفلز عبر أكثر من ذرة مساهمة واحدة أي أذا احتوت الجزيئة أو الأيون على ذرتين قادرتين على الارتباط بأيون الفلز المركزي بأنها ليكاندات ثنائية السن **(Bidentate ligands)** كما في الأمثلة التالية :



- أما المجاميع التي تحتوي على ثلاثة أو أربعة و أحياناً أكثر من ذلك من الذرات القادرة على المساهمة في ترابط تناسقي التي تسمى بالليكاندات متعددة السن (Multidentate Ligands) وكمثال على ذلك ليكاند حامض الخليك اثيلين ثنائي الأمين (EDTA) .

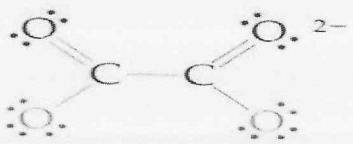


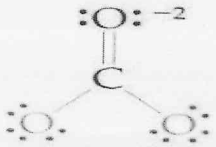
EDTA(Ethylediamine tetraacetic acid)bounded Co^{+3} by six donors in [CoEDTA]

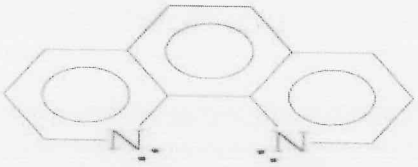
فالذرات الستة القادرة على الارتباط التناسقي التي يتضمنها الليكاند ترتبط بشدة بأيونات الفلزات ،لذلك نجد إن لهذا الليكاند استعمالات كثيرة ومهمة جداً.

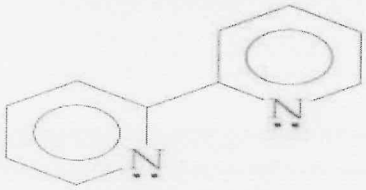
-أما الليكاندات الكليتية (Chelating ligands) فهي الليكاندات التي تحتوي على مجموعتين وظيفيتين أوأكثر قادرة على وهب زوج من الالكترونات التي قد تهبها مجاميع متناسقة قاعدية مثل مجموعة الامين NH_2: أو مجموعات حامضية فقدت بروتوناتها ونذكر من هذه المجاميع (-NHO, $-SO_3H$, -COOH) ، بحيث ترتبط في موقعين أو أكثر في

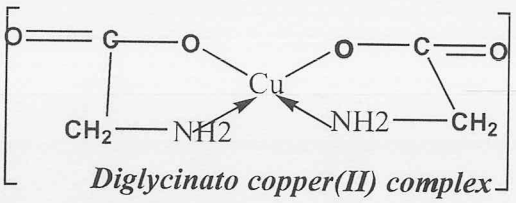
آن واحد مع نفس الأيون الفلزي مكونة حلقة أو أكثر ، كما وتعد الليكاندات الثنائية ابسط وأشهر الليكاندات الكيليتية كما في الأمثلة التالية :

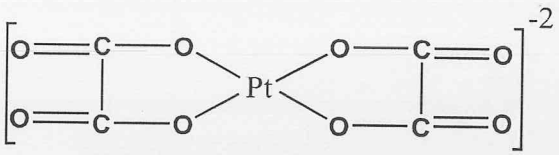

Oxalate ion


Carbonate ion

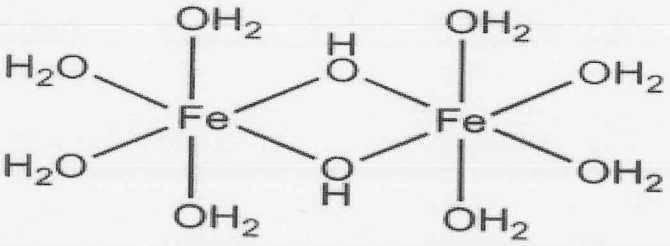

Ortho-phenanthroline
(*o*-phen)

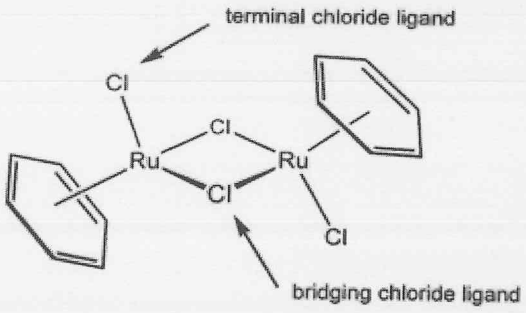

Bipyridine
(bipy)

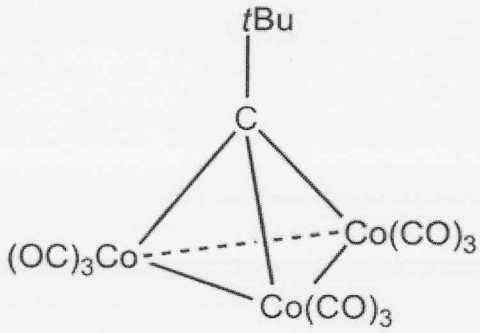

Diglycinato copper(II) complex

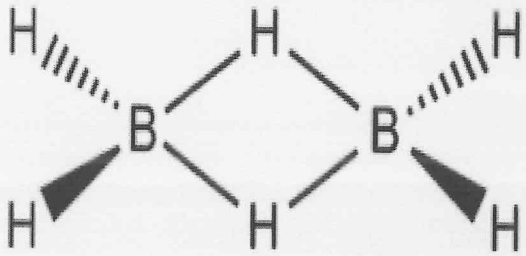

Bis(oxalato)platinate(IV)ion

-ولابد من الاشارة الى بعض اليكاندات التي يمكن أن تشغل في نفس التركيب مواقع تناسقية في ذرتين مركزيتين وربما في ثلاث ذرات ، أي يمكنها أن تقوم بدور الجسر لتعطي مركبات معقدة متعددة المركز ، وليكاندات كهذه تسمى **بالليكاندات الجسرية (Bridge ligands)**،وفي كثير من الحالات يكون الليكاند الجسري أحادي السن مثل الهاليدات ، والليكاندات الحاوية على ذرة واحدة مانحة مثل OH^- و NH_2^- كما في الأمثلة التالية:

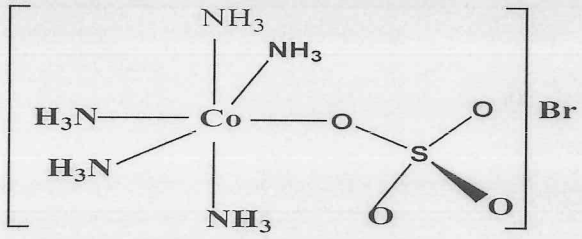






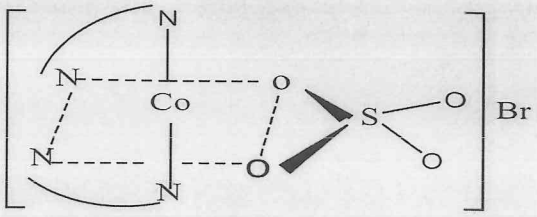


أما الليكاندات التي تحتوي على أكثر من ذرة مانحة فتقوم غالباً بدور ليكاندات جسرية ثنائية السن ،مثل أيون الكبريتات SO_4^{-2} الذي يمكن أن يسلك سلوك مختلف كما في الشكل :



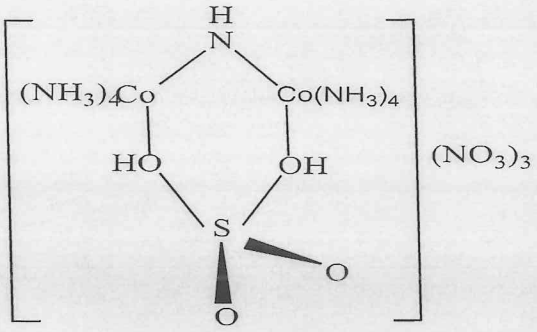
Monodentate

أحادي السن



Bidentate-chelate

ثنائي السن مخلبي



Bidentate-bridge

ثنائي السن جسري

تسمية المركبات المعقدة:

أن لجنة تسمية المركبات اللاعضوية التابعة للاتحاد الدولي للكيمياء التطبيقية والصرفة (International Union of Pure and Applied Chemistry) (يكتب بالحروف الأولى IUPAC) اعتمدت مجموعة من القواعد لتسمية المركبات المعقدة وفيما يلي تلخيص لهذه القواعد:

1-يسمى الايون الموجب أولاً ثم يتبع بالايون ~~الموجب~~ السالب (التسمية الانكليزية) مثل

$[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ (hexamine chromium (III) nitrate.

$K_2[PtCl_6]$ Potassium hexachloro platinate (IV)

2-في تسمية المركب المعقد ،فتسمى الليكاندات أولاً قبل الفلز المركزي .

3-تسمية الليكاندات :

- تسمى الليكاندات السالبة أولاً ثم المتعادلة ويليها الليكاندات الموجبة .
- تسمى الليكاندات السالبة حسب تسلسل الحروف الأبجدية وكذلك الحال بالنسبة الى الليكاندات المتعادلة و الموجبة
- الليكاندات السالبة تنتهي اسمائها بالحرف (و), (O-).

Ligand	Naming	Ligand	Naming
Nitrite NO^{2-}	nitrito	CN^-	Cyano
Sulfate SO_4^{-2}	Sulfato	HS^-	Thiolo
Carbonate CO_3^{-2}	Crbonato	CH_3O^-	Methoxo
Nitrate NO^{3-}	Nitrato	F^-	Fluoro
Disulfide S_2^{-2}	Disulfido	Cl^-	Chloro
Nitride N^{-3}	Nitrido	Br^-	Bromo
O^{-2}	Oxo	I^-	Iodo
OH^-	Hydroxo	O_2^{-2}	Peroxo
Acetate CH3COO-	Acetato	Thiocynate SCN-	Thiocyanato

- أما بقية الليكاندات كأيون موجب أو متعادل فلا يعطى لها أسم خاص و فيما يلي بعض هذه الليكاندات :

CO Carbonyl	OH Hydroxyl	$NH_2CH_2CH_2NH_2$ Ethylene diamine
NO Nitrosyl	$NH_2NH_3^+$ Hydrazinium	$(C_6H_5)_3P$ Triphenyl phosphine

- يشار للماء بصفته ليكاند بكلمة aqua ويشار للأمونيا بكلمة ammine.
- تستعمل أدوات السبق (ثنائي di ، ثلاثي tri ،رباعي tetra ،خماسي penta ، سداسي hexa ،.... الخ) قبل أسماء الليكاندات البسيطة مثل برومو ، نيترو و هيدروكسو ، في حين تستخدم الأدوات (bis ، tris ،tetrakis.... الخ) قبل أسماء الليكاندات المعقدة مثل اثيلين ثنائي أمين (en) و اثيلين ثنائي أمين رباعي حامض الخليك (EDTA) وخاصة عند احتواء أسماء الليكاندات الأدوات di ,tri ,tetra مثل

$K_3[Al(C_2O_4)_3]$ Potassium trioxalato aluminate(III)

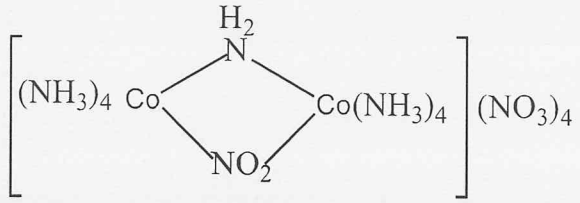
$[Co(en)_2Cl_2]_2SO_4$ Dichloro bis (ethylene diamine)Cobalt(III)sulphate.

- يعبر عن حالة تأكسد للذرة المركزية بالأرقام الرومانية وتحصر مابين قوسين مباشرة بعد اسم الفلز .
- عندما يكون الايون المعقد ايوناً سالباً ضمن الكرة التناسقية فينتهي اسم الفلز المركزي بالمقطع (ate) ، أما في المعقدات الأيونية الموجبة أو المتعادلة فيبقى أسم الفلز المركزي دون تغيير
- $Ca_2[Fe(CN)_6$ Calcium hexacyano ferrate(II).

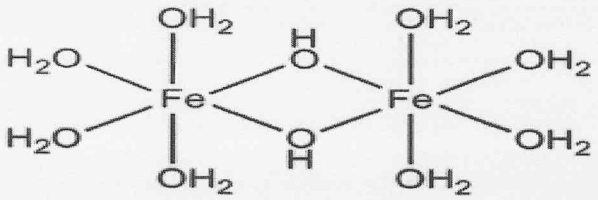
$[Fe(H_2O)_6]SO_4$ hexaaqua iron(II) Sulphate. $[Ni(DMG)_2]$ Bis(dimethyl glyoximato)nickel(II).

$[Cu(acac)_2]$ bis (acetyl acetanato)Copper(II).

- للمجاميع الجسرية (التي تربط ذرتي فلز أو أكثر) يستخدم الحرف الأغريقي ميو - μ - قبل أسم الجموعة وتكرر كتابة هذا الحرف قبل اسم مجموعة جسرية مختلفة يحويها المركب .

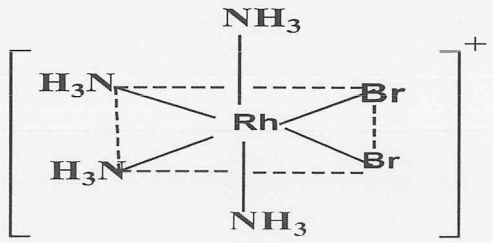


Octaammine-μ-amido-μ-nitro dicobalt(III)nitrate.

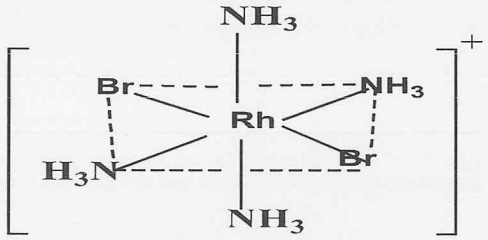


.Octaaqua-μ-dihydroxo diiron(III) sulphate

- عندما يكون لليكاند أكثر من جانب اللارتباط فلبيان جانب الأرتباط يكتب رمز العنصر المرتبط مباشرة بعد اسم المجموعة المرتبط مباشرة بعد اسم المجموعة مثلاً.
- $(NH_4)_2[Pt(SCN)_6]$: ammonium hexathiocyanato-S-Platinate(IV).
- $(NH_4)_3[Cr(NCS)_6$: ammonium hexathiocyanato-N-Chromate(III).
- تستعمل الأصطلاحات cis- عندما تكون المجموعتان متجاورة و trans- عندما تكون المجموعتان متقابلة في حال تكون المعقدات الثمانية السطوح و المربع المستوي بشكل ايزومرات (نفس مجاميع العناصر لكن يختلف في ترتيب هذه المجاميع وسنتطرق الى ايزومرية المعقدات التناسقية في محاضرات قادمة) .



cis-dibromotetraammine-rhodium(III) ion



trans-dibromotetraammine-rhodium(III) ion

أمثلة لتسمية المعقدات :

$[Fe(OH_2)_6]CI_2$: hexaaqua iron (II) chloride.

$K_3[Co(CN)_6]$: Potassium hexacyano cobaltate(III) .

$[PtCI_2(PMe_3)_2]$: dichloro bis (trimethyl phosphine)platinum(II)

$[RhCI_2(H)(PiPr_3)_3]$: dichloro hydro tris (tri isopropyl phosphine) rhodium(III)

$K[Pt(NH_3)Cl_5]$ = potassium amminepentachloroplatinate(IV)

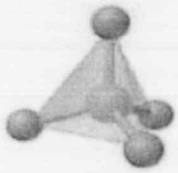
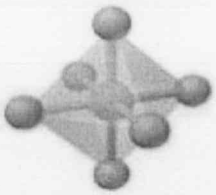
$[Rh(NH_3)_5I]I_2$ = pentaammineiodorhodium(III) iodide.
$[Fe(C_2O_4)_3]^{-3}$ = trioxalatoferrate(III) ion.
$[Co(en)_2(H_2O)Cl]Cl_2$ = aquachlorobis(ethylenediamine)cobalt(III)Chlorid.

☒ الأعداد التناسقية : (Coordination Number)

من احدى ميزات المركبات التناسقية هو عدد الليكاندات المرتبطة بالذرة المركزية ، وعرف هذا العدد حسب نظرية فرنر بالتكافؤ الثانوي للذرة المركزية وفي الاصطلاحات الحديثة يسمى هذا العدد التناسقي وتتراوح قيم الأعداد

التناسقية من 2 إلى 12 وقد تمت ملاحظة هذه الأعداد في المركبات التناسقية وتحدد قيمة العدد التناسقي حسب طبيعة الأيون الفلزي ، وحالة تأكسده وفيما يلي أكثر الأعداد التناسقية شيوعاً مع بعض الأمثلة للمعقدات التناسقية.

Table: Coordination Numbers and Shapes of some

Coordination N.	Shape		Examples
2	Linear		$[CuCl_2]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[AuCl_2]^-$
4	Square planar		$[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[PdCl_4]^{2-}$, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
4	Tetrahedral		$[Cu(CN)_4]^{3-}$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[CdCl_4]^{2-}$, $[MnCl_4]^{2-}$
6	Octahedral		$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, $[V(CN)_6]^{4-}$, $[Cr(NH_3)_4CL_2]^+$, $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, $[FeCl_6]^{3-}$, $[Co(en)_3]^{3+}$

النظريات والفرضيات في تفسيرالمركب التناسقي :- Part (2)

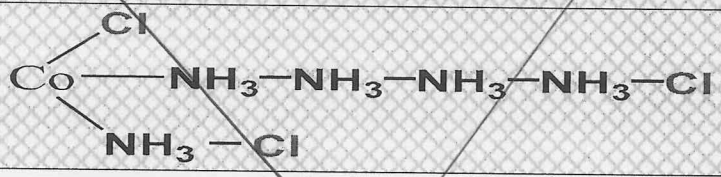
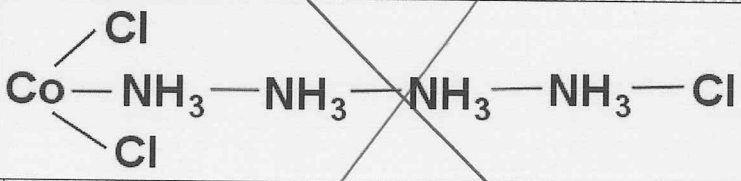
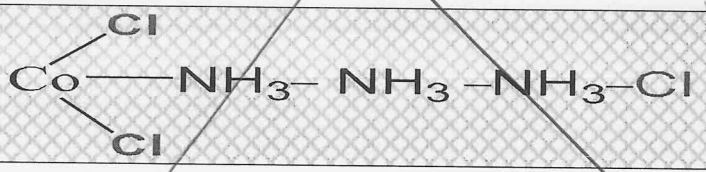
لقد كان من الضروري وجود نظرية مناسبة لتفسير كل الحقائق العملية ولهذا فقد طرحت عدة فرضيات و نظريات وسوف نناقش تلك التي استخدمت بشكل واسع .

❖ نظرية السلسلة :- (Chain Theory)

روابط

تأثر الكيميائيون بشكل واضح بمفهوم وجود أربعة أواصر للكربون وتكوين السلاسل كربون – كربون في المركبات العضوية لذلك قُدمت هذه النظرية في تفسير وجود المعقدات الفلزية ، ونظراً للاعتقاد السائد في ذلك الوقت عن وجود نوع واحد من التكافؤ فلقد أقترح بلومستراند و يورجنسن وجود ثلاث أواصر للكوبلت الثلاثي Co(III) في معقداته باستخدام البنية التسلسلية (Chain St.) في تفسير وجود جزيئات الأمونيا الست $CoCl_3.6NH_3$ كما مبين أدناه :

Compound	*Chain Structure*	*Number of Cl⁻ precipices ions*
$CoCl_3.6NH_3$	NH_3-Cl $Co-NH_3-NH_3-NH_3-NH_3-Cl$ NH_3-Cl	3

$CoCl_3.5NH_3$		2
$CoCl_3.4NH_3$		1
$CoCl_3.3NH_3$		0

فلقد وجد أن أيونات الكلوريد Cl^- الغير متصلة اتصالا مباشرا بالذرة المركزية تترسب بشكل AgCl عند إضافة زيادة من محلول نترات الفضة $AgNO_3$ بحيث تتخذ الصيغ المبينة أعلاه ، ويمكن أن نتوقع بأن سلوك أيونات الكلوريد في $CoCl_3.3NH_3$ تكون مشابهة لتلك التي في المركب $CoCl_3.4NH_3$ لكنه وجد عملياً بأنه لا يعطي راسباً عند إضافة محلول نترات الفضة وهذا يبين ضعف نظرية السلسلة حيث أنها لم تستطع ان تفسر كافة النتائج العملية .

❖ **نظرية فرنر التناسقية : (Werner`s Coordination Theory)**

هذه النظرية أعطت تفسيراً مناسباً لوجود وسلوك المعقدات الفلزية حيث تعتبر إحدى القواعد الأساسية المؤدية إلى معرفة الكيمياء اللاعضوية ومفهوم التكافؤ بافتراض :

1- كل فلز يمتلك نوعين من التكافؤ ،تكافؤ أولي متأين والذي يعرف بحالة التأكسد (Oxidation state) و تكافؤ ثانوي غير متأين ويعرف بالعدد التناسقي (Coordination number).

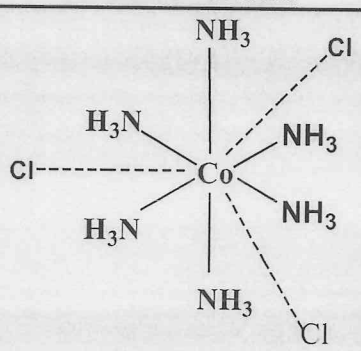
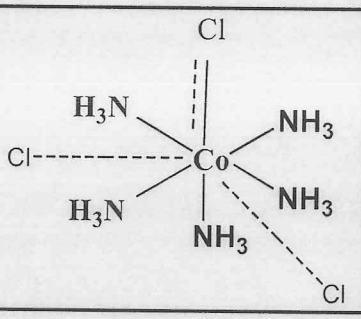
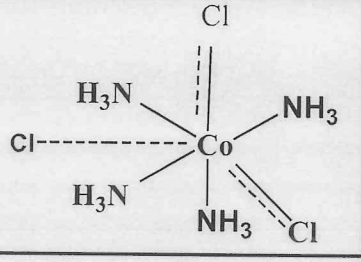
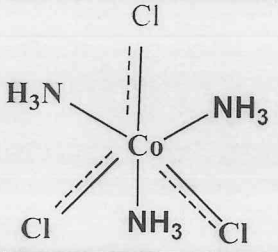
2- يحاول إشباع التكافؤ الأولي و التكافؤ الثانوي كل عنصر.

3- تتجه التكافؤات الثانوية نحو مواقع ثابتة في الفراغ حول أيون الفلز المركزي .

وبالاعتماد على نتائج الدراسات العملية المبينة في أدناه ، يمكن توضيح نظرية فرنر التناسقية :

Colour	Formula			Product	Electrolyte
Yellow	$CoCl_3.6NH_3$	+ excess Ag^+	———	3 AgCl	3 : 1
Purple	$CoCl_3.5NH_3$	+ excess Ag^+	———	2 AgCl	2 : 1
Green	$CoCl_3.4NH_3$	+ excess Ag^+	———	AgCl	1 : 1
Violet	$CoCl_3.4NH_3$	+ excess Ag^+	———	AgCl	1 : 1

فالمركب الأول هو $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ قد اشبع تكافؤه الأولي (OX.St) للكوبلت(III)Co بثلاثة من أيونات الكلوريد السالبة التي تعادل شحنة أيون الفلز المركزي ، أما التكافؤ الثانوي (Coordination N.) للكوبلت هو (6) الذي اشبع بجزيئات الامونيا المتعادلة (الليكاندات) المتصلة مباشرة بذرة الفلز و يقال أنها موجودة في الكرة التناسقية (Coordination Sphere) للفلز.والصيغ البنائية التي اقترحها فرنر للمعقدات يمكن توضيحها كما يأتي :

Complex	*Ox.St*	*Co.N*	*Structure Formula*	*N.Ions in Solution*	*Condictivity*
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	3	6		$[Co(NH_3)_6]^{+3} + 3Cl^-$	432
CoCl3.5NH3	3	6		$[Co(NH_3)_5Cl]^{+2} + 2Cl^-$	261
CoCl3.4NH3	3	6		$[Co(NH_3)_4Cl_2]^{+1} + Cl^-$	97
CoCl3.3NH3	3	6		$[Co(NH3)_3Cl_3]$	0

وحسب نظرية فرنر المعقد الأخير لا يعطي أيون الكلوريد في المحلول و النتائج العملية تثبت ان المركبات من النوع $[M^{+3}(NH_3)_3Cl_3]$ لا تتاين في المحلول وهذه الحقيقة تثبت خطأ نظرية السلسلة و تؤكد النظرية التناسقية.

نظريات التآصر للمركبات التناسقية Bonding Theories For Coordination Compounds

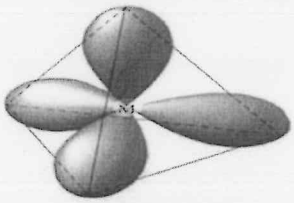
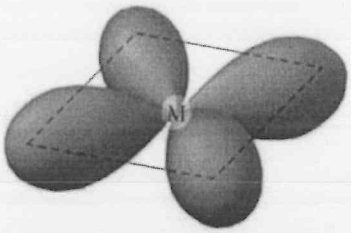
❖ نظرية آصرة التكافؤ (V.B.T) :- Valence Bond Theory

الرابط

لقد تم تطوير كثير من المفاهيم الحديثة لنظرية آصرة التكافؤ و تطبيقاتها على المركبات التناسقية من قبل باولنك وهي ذات علاقة وثيقة بالتهجين و الشكل الهندسي وبموجب هذه النظرية تم تفسير البنيات و الخواص المغناطيسية للمركبات المعقدة حيث تفسر المركبات التناسقية بأنها تنتج من تداخل أوربيتالات الليكاند الممتلئة ***(occupied orbital)*** وأوربيتالات الفلز الشاغرة ***(vacant orbital)*** لغرض تكوين أواصر تساهمية تناسقية ***(Coordinate Covalent Bonds)***.

Vacant metal ***Occupied ligand*** ***Coordinate covalent bond***

وتحدد اعداد التناسق والبنى الهندسية بشكل كبير بواسطة الأوربيتالات الجاهزة للتآصر ،الأوربيتالات الهجينة الشائعة التي نتعامل معها في المركبات التناسقية مبينة في الجدول التالي :

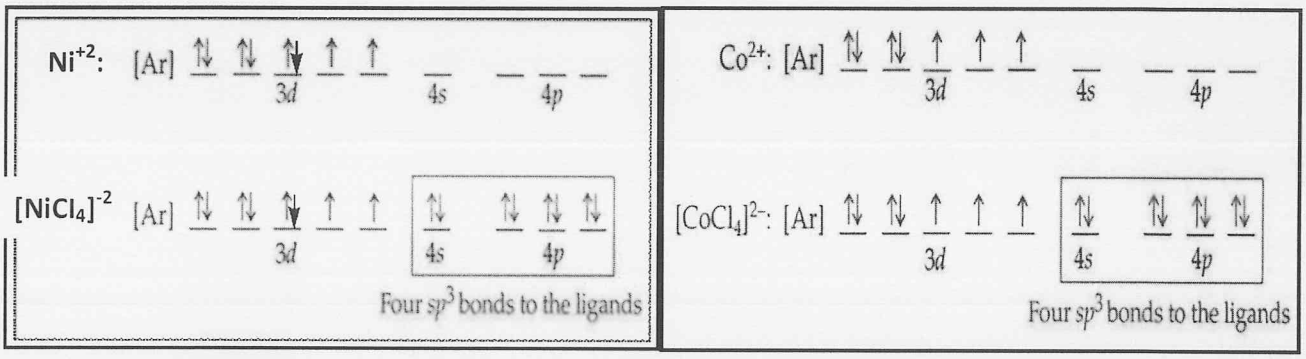
Coordination Number	***Type of Hybridisation***	***Distribution of hybrid orbitals in space***	***Examples***
2	Sp	Linear ligand arrangement; *sp* hybridization	$[Ag(NH_3)_2]^+$
4	sp^3	 Tetrahedral ligand arrangement; sp^3 hybridization	$[CoCl_4]$,$[Ni(CO)_4]$, $[Zn(NH_3)_4]^{+2}$
4	dsp^2	 Square planar	$[Ni(CN)_4]^{-2}$,$[Pt(NH_3)_4]^{+2}$
5	sp^3d	Trigonal bipyramidal	$[TaF_5]$,$[CuCl_5]^{-3}$
6	sp^3d^2 (nd orbitals are involved – outer orbital complex or high spin or spin free complex)	Octahedral	$[Co(NH_3)_6]^{+3}$,$[PtCl_6]^{-2}$,$[Cr(H_2O)_6]^{+3}$
6	**d^2sp^3 ((n-1) d orbitals are involved –inner orbital or low spin or spin paired complex)**	Octahedral	$[Co(CN)_6]^{-3}$

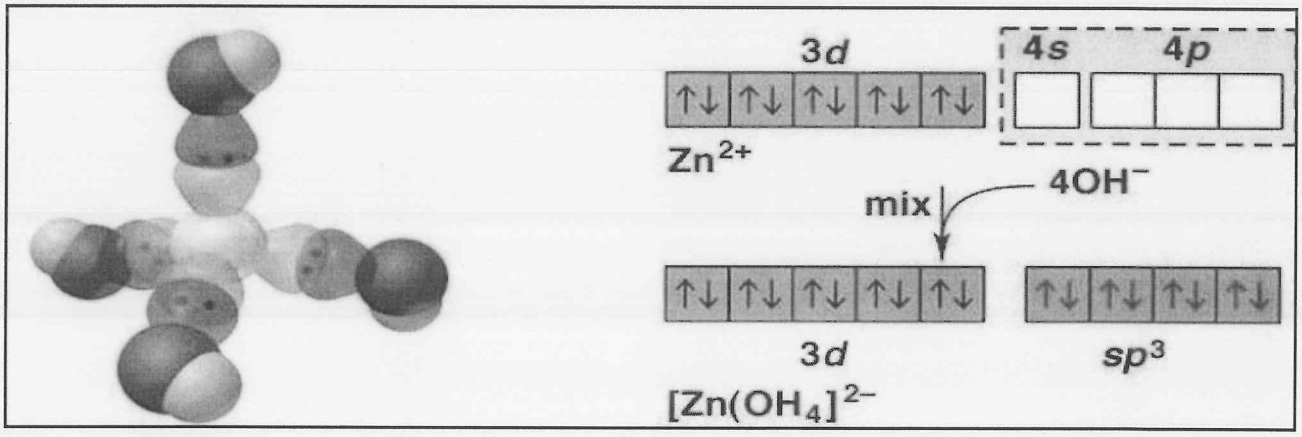
ويعد تكوين المعقد من وجهة نظر آصرة التكافؤ تفاعلاً بين قاعدة لويس (ليكاند) و حامض لويس (فلز او ايون فلز) مع تكوين آصرة تساهمية تناسقية ويمكن تمثيل أوربيتالات الفلز بشكل مربعات أو دوائر لبيان توزيع الكترونات الفلز و الليكاند ، ويعد اسلوب تطبيق آصرة التكافؤ ناجحاً على كثير من المركبات التناسقية وفيما يلي نوضح تطبيق هذه النظرية على المركبات التناسقية وبإشكالها الهندسية الموضحة في الجدول اعلاه :

العدد التناسقي 4

المعقدات ذات الشكل الهندسي رباعي السطوح (Tetrahedral)تهجين (sp^3):

ايونCo(II) يمتلك سبعة الكترونات d ونتوقع وجود ثلاث الكترونات منفردة في الايون الحر ،وبذلك فالاوربيتالات الجاهزة للتآصر هي اوربيتال 4s واوربيتالات 4p الثلاثة ، وهذه الاوربيتالات مستعدة لاستقبال أزواج الالكترونات التي العدد التناسقي (4): ، مكونة معقداً رباعي السطوح أواصره الهجينة من نوع sp3 كما في المعقد $[CoCl_4]^{2-}$ الذي يكون ذا خواص بارامغناطيسية بسبب احتوائه على الكترونات منفردة ، ويمكن تمثيله حسب نظرية (V.B.T) كما في الشكل أدناه ،ومن الأمثلة على هكذا معقدات (معقد $[NiCl_4]^{2-}(d^8)$ ومعقد $[Zn(OH)_4]^{2-}$ (d^{10})).

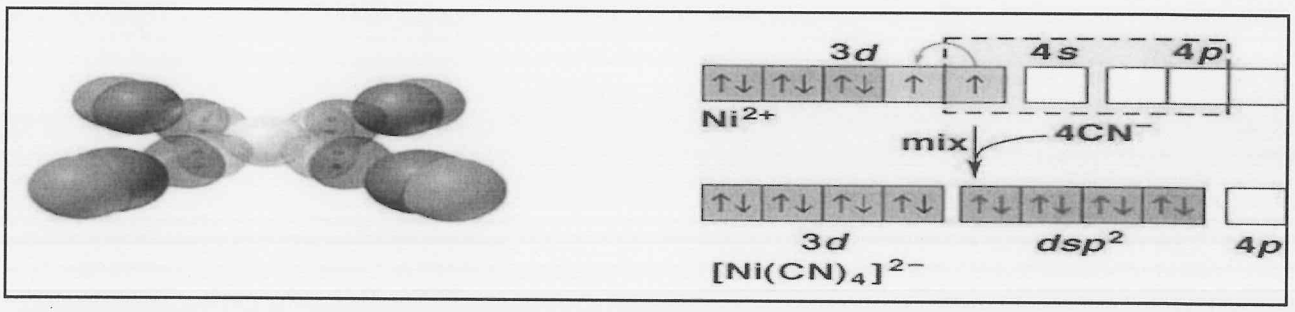


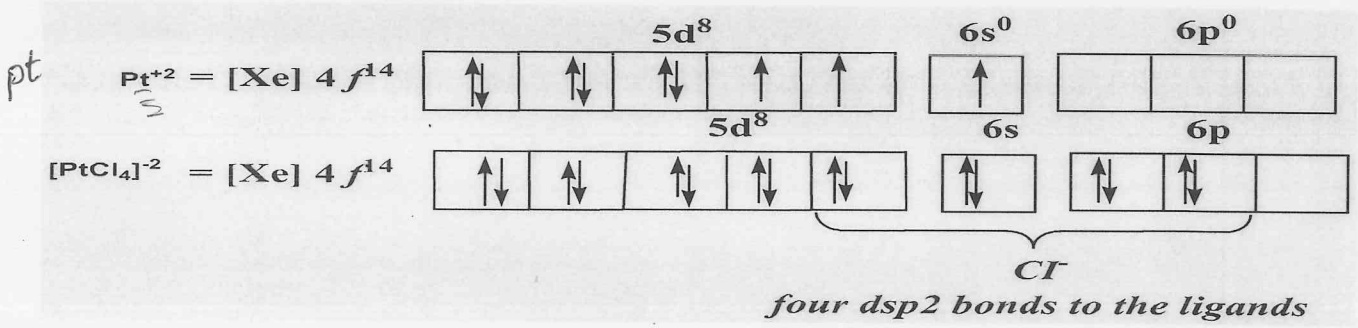


ونلاحظ أن ايون Zn(II) يمتلك عشرة الكترونات d ، ولهذا السبب لا تكون اوربيتالات 3d جاهزة لإغراض التآصر ، وبذلك تستعمل اوربيتالات 4s و 4p لتكوين معقدات رباعية السطوح كما في معقدات $[ZnCl_4]^{-2}$ و $[Zn(OH)_4]^{-2}$.

معقدات تناسقية ذات الشكل الهندسي مربع مستوى (Squre planer)تهجين (dsp^2):

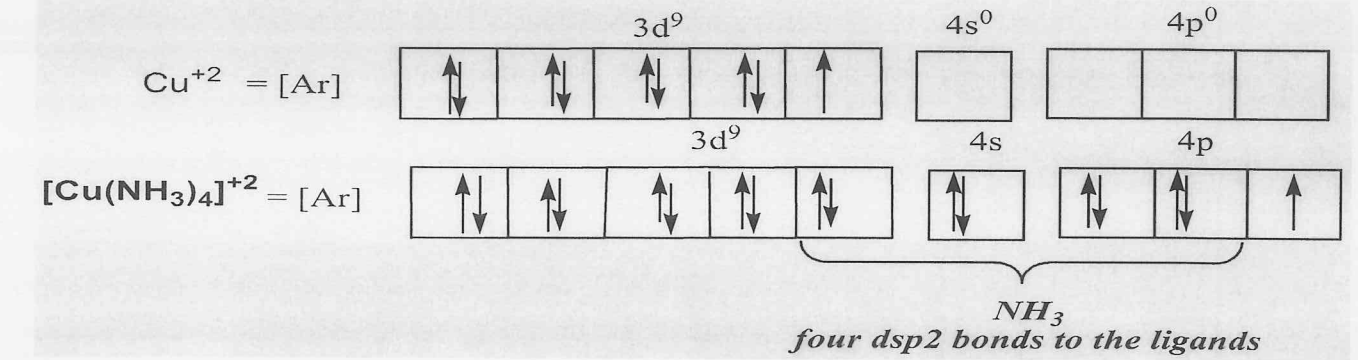
تمتلك ايونات Ni(II),pd(II),Pt(II) تركيباً الكترونياً d^8 تؤهلها لتكوين معقدات رباعية مستوية dsp^2 ذات خصائص دايامغناطيسية وتعد البنية الأكثر شيوعاً لهكذا ايونات حيث لا تحتوي على الكترونات منفردة ويمكن تمثيل الترتيب الالكتروني لهذه الايونات في معقداتها كما في أدناه:





ونلاحظ ان d^8 لايون Ni(II) أيضا يكون معقدات رباعية السطوح sp^3 ذات خصائص بارامغناطيسية كما بينا سابقاً لمعقد $[NiCl_4]^{-2}$ و معقد $[Ni(NH_3)^4]^{+2}$ ، ومن المعروف بصورة وصفية إن التركيب الالكتروني للفلز يفضل بنية هندسية معينة على بنية هندسية أخرى .فعندما تكون ذرة الفلز الانتقالي معقداً تساهمياً فهي تميل لأن تفضل إحدى البني الهندسية التي تؤمن لها اقل عدد ممكن من الالكترونات المنفردة .و تعد بنية المربع المستوي الأكثر شيوعاً لايونات (d^8) Ni(II)، Pd(II)، Pt(II) و Au(III) حيث لا تحتوي على الكترونات منفردة .

كما تشتهر بعض الايونات مثل (d^9) Cu(II) ، Ag(II) ،و (d^7) Co(II) ،بتكوين هذا النوع من المعقدات وهي تحتوي على إلكترون منفرد واحد فقط ،أي أنها تكون ذات خصائص مغناطبسية مختلفة عن المعقدات الأخرى المشابهة لها في التهجين والشكل الهندسي.



وهناك أيضا علاقة بين حالة التأكسد و عدد التناسق ، فالفلز نفسه بحالتي تأكسد مختلفتين يعطي أحيانا عددي تناسق مختلفين فأيون Cu(I) و أيون Ag(I) يكونان معقدات رباعية السطوح ، في حين أن أيوني Cu(II) و Ag(II) يكونان معقدات ذات شكل مربع مستوي . و المركب [Ni(CO)4] حيث أن النيكل بحالة التأكسد (0) يكون شكل رباعي السطوح ، ومركبات Ni(II) عادة تكون مركبات ذو شكل مربع مستوي .

مثال: الأيون Cu(II) يكون مركبات ذات شكل رباعي مستوي ، و ايون Cu(I) يكون مركبات ذات شكل رباعي السطوح . فسر ذلك على أساس الاوربيتالات الهجينة المستعملة ؟

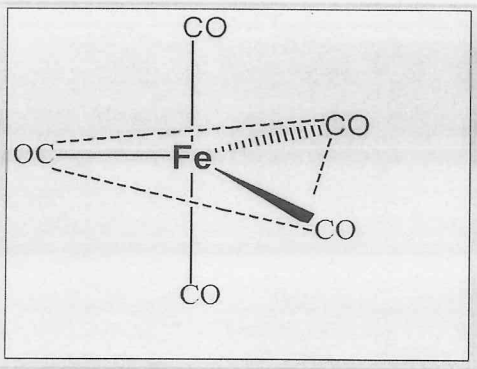
مثال : يعد المركب $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ بارامغناطيسي فيما يعد المركب المماثل لأيون pd^{+2} دايامغناطيسي. فسر ذلك ؟

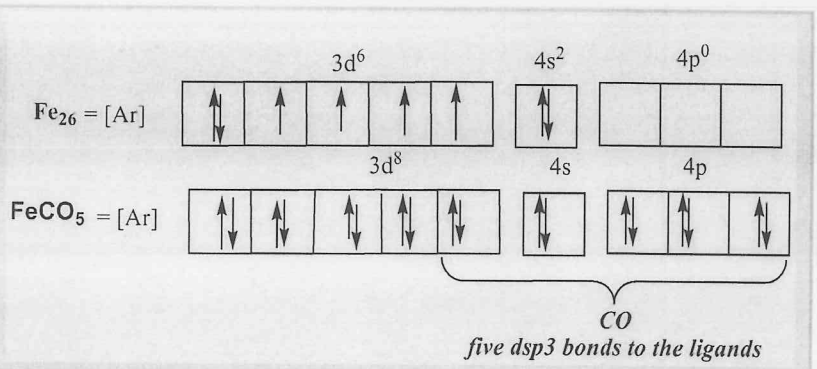
Examples of Sq.p Complexes	Examples of Tetrahedral Complexes
$[Cu(py)_2Cl_2]$	$[Cu(CN)_4]^{-3}$
$[CuCl_2(H_2O)_2]$	$[Cu(SC(NH_2)CH_3)_4]Cl$
$[Cu(acac)_2]$	$[CuCl_4]^{-2}$
$[Mn(H_2O)_4]^{+2}$	$[Zn(CN)_4]^{-2}$
$[Mn(py)_2Cl_2]$	$[ZnI_4]^{-2}$
$[Co(NH_3)_2X_2]$ $X=Cl^-, Br^-, I^-$	$[CrO_3X]$ $X=F^-, Cl^-$
$[Co(py)_2Cl_2]$	$[Co(CO)_3NO]$
$[Ni(CN)_4]^{-2}$	$[CoCl_4]^{-2}$, $M^{+1}[Co(NCS)_4]$ $M^{+1}=K^+, NH^{4+}$

العدد التناسقي 5 ← معقدات ذات شكل هندسي ثنائي الهرم المثلثي (trigonal bipyramidal)

تهجين dsp^3 أو sp^3d:

يتضمن التآصر في تركيب ثنائي الهرم المثلثي تهجين اوربيتالات الذرة المركزية S,P^X,P^Y,P^Z,d^{z2} ليعطي خمس اوربيتالات هجينة هي أما SP^3d أو dSP^3 (اعتمادا على كون اوربيتال d المستعمل بنفس العدد الكمي لاوربيتالات S و p أو يقل عنها بمقدار واحد) ، فمركبات الحديد و الرثينيوم يكونان مركبات الكربونيل ذات الصيغة $M(CO)_5$ وتتخذ هذه الجزيئات شكل ثنائي الهرم المثلثي ويتكون هذا الشكل الهندسي عندما تكون الليكاندات متكافئة كما مبين أدناه:

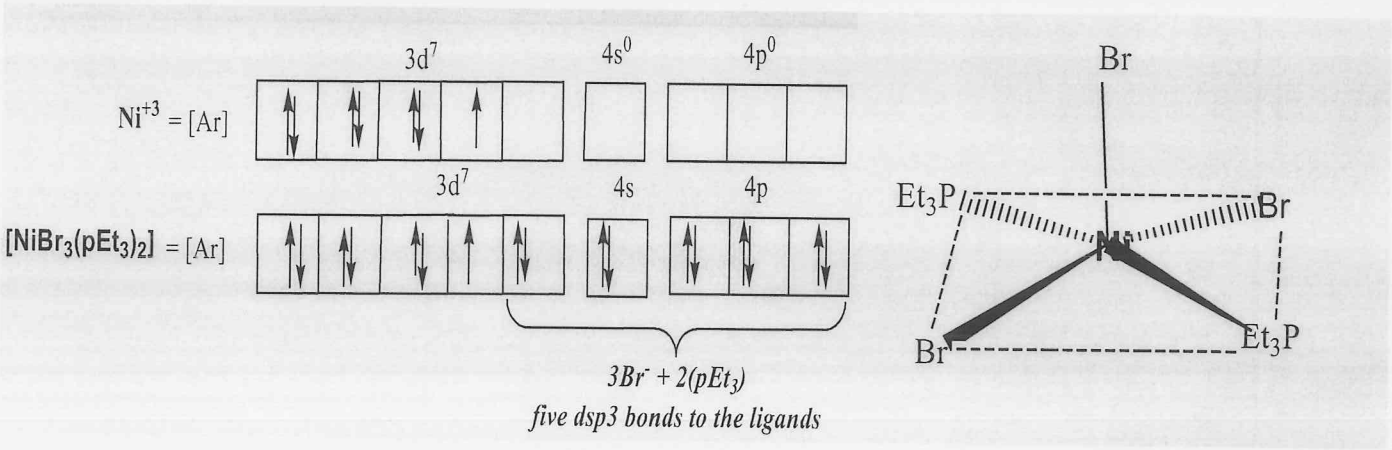




والمعقدات ذات الترتيب الخماسي ثنائي الهرم المثلثي تكون قليلة وأيضا من الأمثلة على ذلك معقد $[CdCl_5]^{-3}$ ومن المركبات الأخرى ذات التناسق الخماسي التي يكونها النحاس هي $K_3[Cu(NO_2)_5]$,$Rb[Cu(NO_2)_5]$,$Tl[Cu(NO_2)_5]$

معقدات خماسية التناسق ذات شكل هرم مربعي (Square pyramid) :

تركيب الهرم المربعي مؤكد للمركب [NiBr3((Et)3P)2] ويتضمن التآصر في هذا التركيب تهجين اوربيتالات $S, P_X, P_Y, P_Z, d_{x2-y2}$ بدلاً من اوربيتال dz^2 ، ويدل العزم المغناطيسي للمعقد بوجود الكترون منفرد للنيكل (III) كما مبين أدناه :

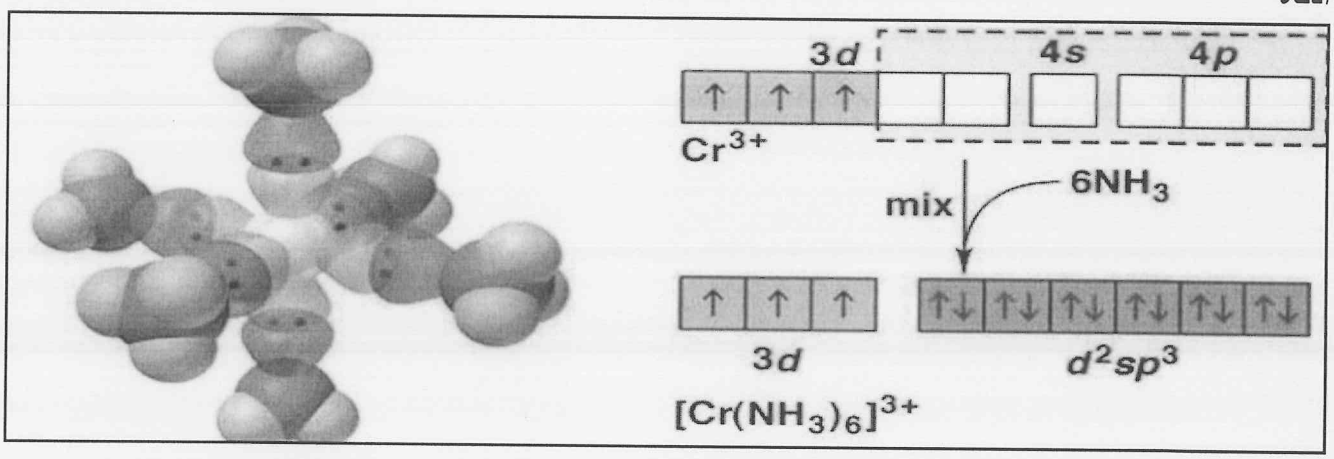


ويمثل المعقد $[VO(acac)_2]$ أحد الأمثلة المعروفة التي تتخذ شكل الهرم المربعي حيث تمثل ذرة الأوكسجين قمة الهرم.

العدد التناسقي 6

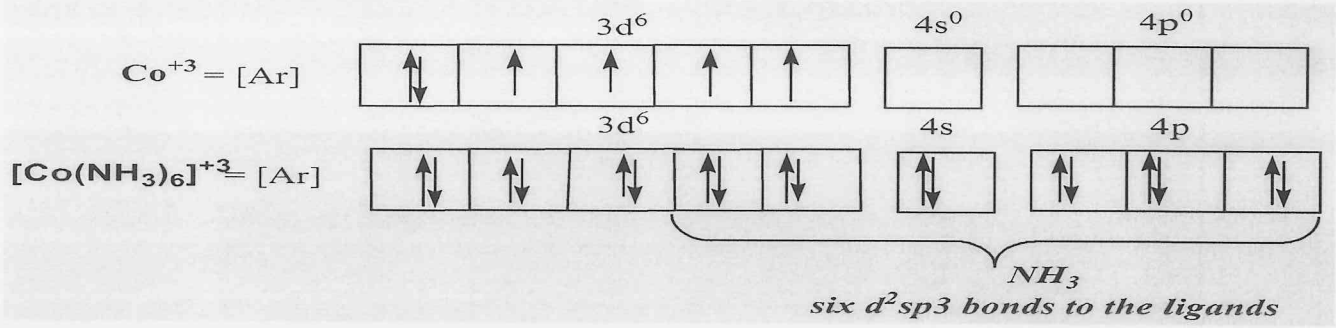
المعقدات التناسقية الثمانية السطوح (Octahedral) و التهجين (d^2sp^3) :

بنية ثماني السطوح فهي معروفة على نحو ثابت تقريباً لايونات Co(III) ، Rh(III) ، Pd(IV) و Pt(IV) .فمثلاً المعقد $[Cr(NH_3)_6]^{+3}$ يمتلك ايون Cr(III) ثلاثة الكترونات منفردة في اوربيتالات 3d، وبذلك فالاوربيتالات الجاهزة للتآصر هي اثنان من اوربيتالات 3d و اوربيتال 4s و اوربيتالات 4p الثلاثة ، إن هذه الاوربيتالات مستعدة لاستقبال أزواج الالكترونات التي تهبها ستة ليكاندات مكونة معقداً ثماني السطوح أواصره الهجينة من نوع d^2sp^3 ،كما مبين في أدناه :

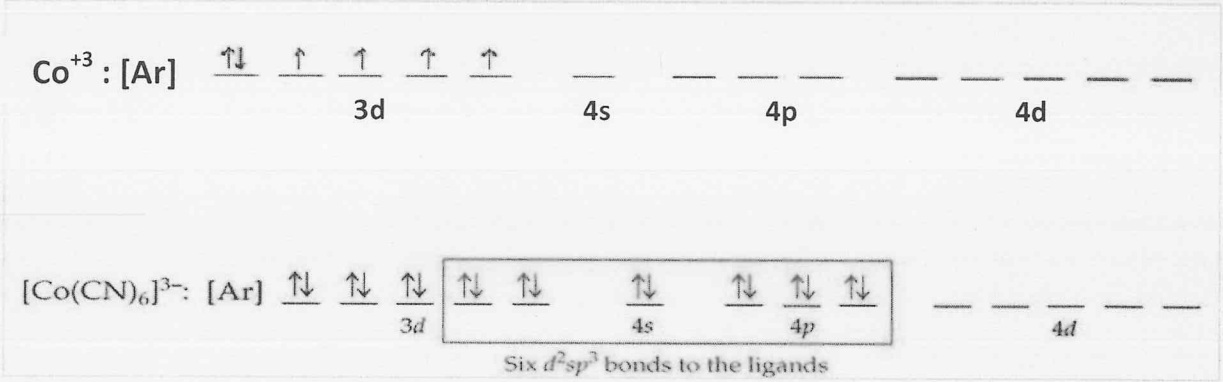


ايون الكوبلت Co(III) و Fe(II) يمتلك ستة الكترونات d ، ونتوقع وجود أربعة الكترونات منفردة في الايون الحر ومع ذلك عند تكوين ستة اواصر قوية من خلال التناسق ، يجب إن يحصل على ربح في الطاقة يكفي لجعل الالكترونات الستة تزدوج في ثلاثة من اوربيتالات d فقط تاركاً الاوربيتالات d^2sp^3 جاهزة لتكوين الأواصر ،فمثلاً معقدات Co(III) (مثل

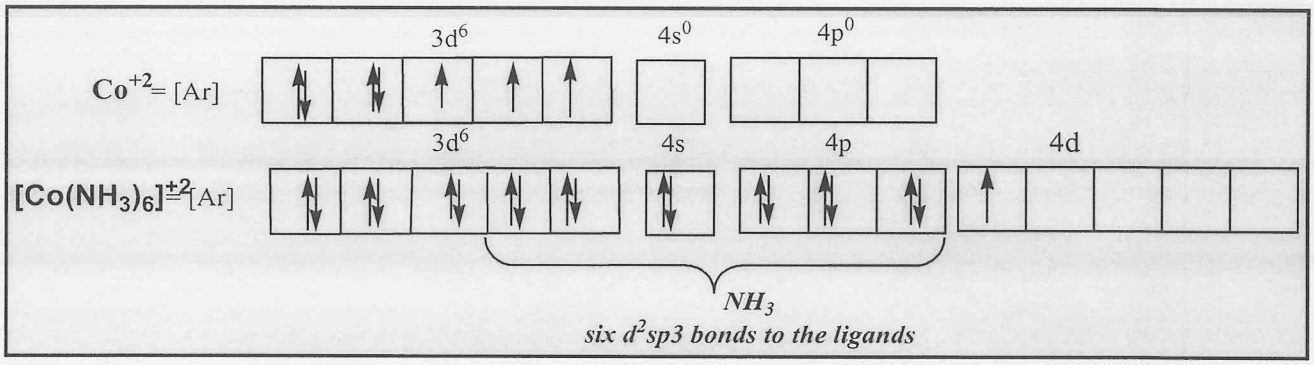
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$)، هي ذات صفات دايامغناطيسية مما يؤكد ان الالكترونات الستة قد ازدوجت فغلاً في ثلاثة من اوربيتالات 3d وكما مبين أدناه :



و يطلق على معقدات الاوربيتالات الهجينة d2sp3 اسم معقدات الاوربيتال الداخلي (inner orbital Complexes) ، كما يمكن إن يسلك ليكاند أيون السيانيد CN^- سلوك الأمونيا بتكوين معقدات ثمانية السطوح دايا مغناطيسية كما مبين :



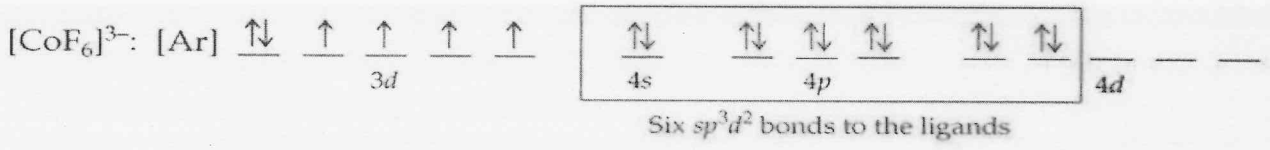
يمتلك ايون الكوبلت Co(II) سبعة الكترونات d ، وبهذا العدد لا يمكن إخلاء اثنين من اوربيتالات 3d عن طريق ازدواج الالكترونات فأقترح باولنك طريقة لتوفير الاوربيتالات عن طريق ازدواج ستة الكترونات في ثلاثة اوربيتالات وترقية الالكترون السابع الى اوربيتال ذي طاقة أعلى ،ويعتقد إن الالكترون الذي رقي إلى مستوى أعلى يسهل فقدانه معطياً معقداً للأيون Co(III) .



معقدات تناسقية ثمانية السطوح و التهجين sp^3d^2:

بالرغم منان اغلب معقدات الكوبلت (III) تكون دايا مغناطيسية ، ولكن تم اكتشاف امكانية تكون معقد بارامغناطيسي كما في -[CoF6]3 حيث يحتوي على أربعة الكترونات منفردة ، فقد تم تعديل النظرية فأقترح إن أيونات الفلوريد ترتبط

بالاوربيتالات الخارجية 4d لذا يمكن تمثيله كما يأتي :



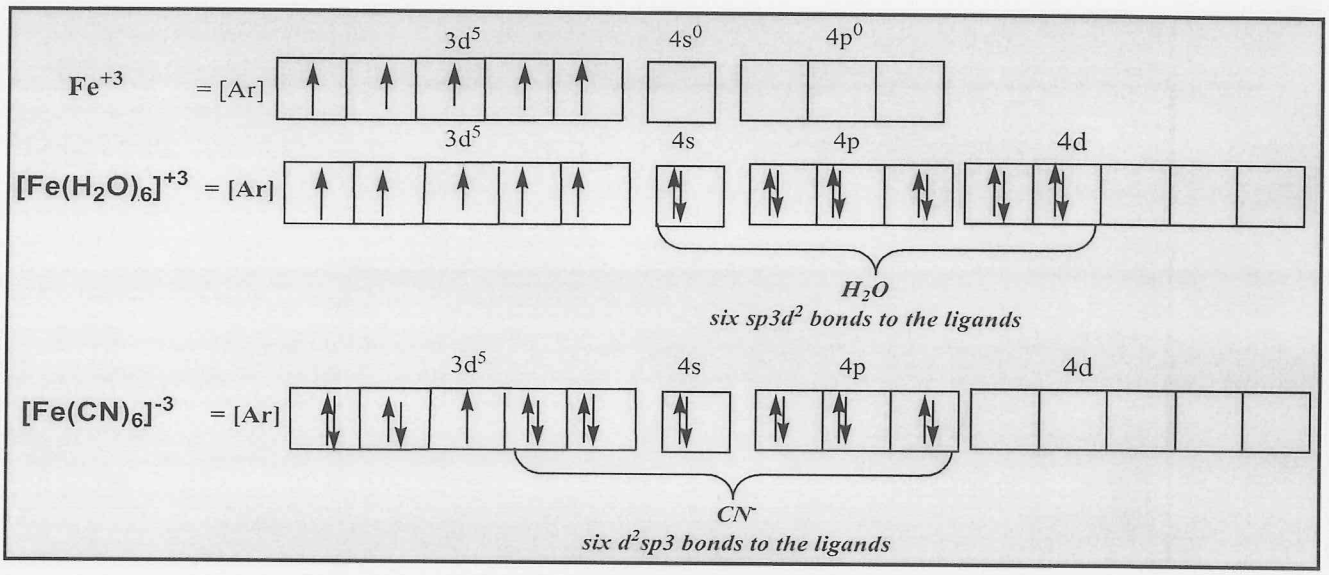
من هذا نستنتج ان المعقد خارجي المدار يتكون عند استعمال اوربيتالات 4d ، حيث يطلق على هكذا معقدات اسم معقدات الاوربيتال الخارجي (outer orbital Complexes) للإشارة إلى استعمال اوربيتالات sp^3d^2 و ليس d^2sp^3 .

وايون Ni^{+2} يكون معقدات ثمانية السطوح ذات الاوربيتال الخارجي و ذلك مع ليكاندات مثل H_2O و NH_3 ، لكنه مع ليكاند مثل CN^- التي لها ميل شديد لتكوين أواصر تساهمية قوية ،يكون معقدات رباعية مستوية ذات صفات دايامغناطيسية تتضمن التآصر dsp^2 .

- **القياسات المغناطيسية وعدد الالكترونات المنفردة:**

استعملت القياسات المغناطيسية بصورة واسعة لتقدير عدد الالكترونات المنفردة في المعقدات ومن البيانات المتوفرة يمكن الاستدلال على عدد اوربيتالات d المستعملة في تكوين الاواصر و أيضا على الشكل الهندسي للمعقدات . حيث أطلق باولنك على المعقدات التي توفر اوربيتالات للتآصر من خلال ازدواج الالكترونات باسم ***المعقدات التساهمية (covalent complexes)*** . والمعقدات التي لا تستعمل اوربيتالات d الداخلية للتاصر باسم ***المعقدات الايونية (ionic complexes)*** ، كما في $[Zn(NH_3)_6]^{+2}$ و $[Ni(NH_3)6]^{+2}$ و $[Fe(C_2O_4)_3]^{-3}$ و عند نقاشنا لنظرية المجال البلوري (Crystal Field Theory) سنتعرف على عبارات أخرى وهي المجال القوي و المجال الضعيف و كذلك عبارات برم واطئ وبرم عالي .

بالإضافة إلى عبارات الدايامغناطيسي و البارامغنطيسي التي يمكن إن تمييز بها المعقدات ، لكن في حالة الايونات الفلزية التي تمتلك عدداً فردياً من الكترونات d كما في d^5 مثل Fe^{+3} الذي سيتصف بالخواص البارامغناطيسية في جميع الأحوال بغض النظر عن تأثير الليكاند ، وبهذه الحالة فأن معرفة الخواص المغناطيسية مفيدة فمثلاً يحتوي الايون البارامغناطيسي $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$ على خمس الكترونات منفردة بينما يحتوي الايون البارامغناطيسي $[Fe(CN)_6]^{-3}$ على إلكترون منفرد واحد ويمكن تمثيل هذه المعقدات كما يأتي :

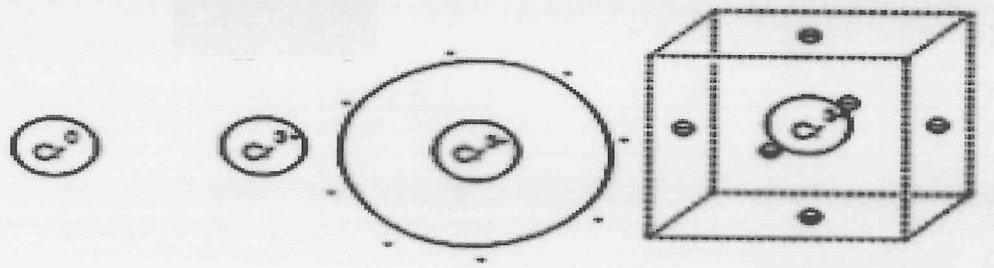


- **معقدات الاوربيتال الداخلي و معقدات الاوربيتال الخارجي :**

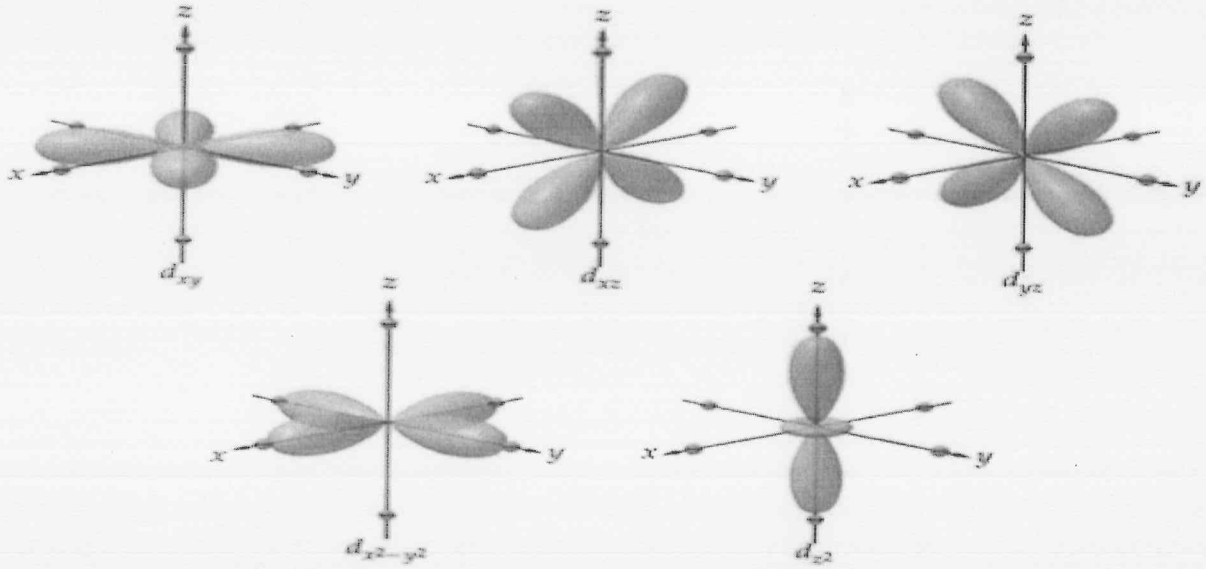
إن معقدات مثل $[Zn(NH_3)_6]^{+2}$ و $[Fe(C_2O_4)_3]^{-3}$ لا يصح اعتبارها مفتقرة كلياً لبعض الخصائص التساهمية ، إذ إن اوربيتالات 4d في هذه الحالة يجب إن تكون ذات طاقة منخفضة تؤهلها لان تشترك إلى حد معين في تآصر تساهمي ، فالخيار إمام معقدات Zn^{+2} إما أن تكون معقدات رباعية السطوح او ثمانية السطوح ذات اوربيتال خارجي . والمعقدات الرباعية السطوح لهذا الايون تفضل على المعقدات الثمانية السطوح فالمعقدات الرباعية تقلل من تنافر ليكاند – ليكاند . المعقدات الرباعية المستوية تشتهر بها أيضا ايونات pt^{+2}، Pd^{+2}، Au^{+3} و Cu^{+2} بحيث يمكن توفير اوربيتال d عن طريق ازدواج الالكترونات في جميع هذه الايونات باستثناء ايون Cu^{+2} فالإلكترون التاسع يمكن في ايون $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ قد يرقى الى اوربيتال ذي طاقة عالية مما يسهل فقدانه ويتحول إلى Cu^{+3} ، لكن الواقع صعوبة حصول هذه الأكسدة لايون Cu^{+2} . والفشل في تفسير التآصر في المركبات النحاس المستقرة هو إحدى نقاط الضعف الرئيسية في نظرية آصرة التكافؤ .كما إن النظرية تخمن العدد التناسقي 5 لأنظمة d8 ذات البرم الواطئ على عكس ما معروف عن هذه الأنظمة التي ثبت أنها تعطي العدد التناسقي 4.

❖ نظرية المجال البلوري :- (Crystal Field Theory (C.F.T)

تفترض هذه النظرية على ان المعقدات الفلرية عبارة هن تداخل الكتروستاتيكي (يعني تآصر ايوني) بين الذرة المركزية (تعتبر كشحنة نقطية موجبة تحتوي على اوربيتالات d الخمسة) و الليكاندات المحيطة بها (كشحنة نقطية سالبة تنجذب نحو الشحنات الموجبة و يحدث التآصر ، وقد فسرت هذه النظرية الالوان و السلوك المغناطيسي و الطيفي للمعقدات.



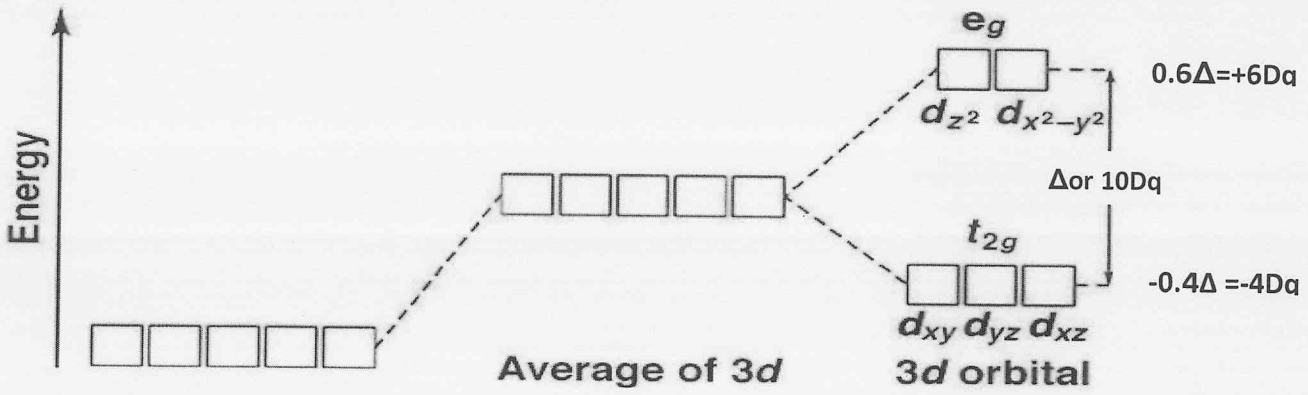
ولفهم نظرية المجال البلوري من الضروري معرفة الاتجاهات الفراغية لاوربيتالات d :-



من خلال تمثيل اوربيتالات d الخمسة نلاحظ أن اوربيتالات d_{yz},d_{xy},d_{xz} تقع مابين المحاور ،أما اوربيتالي d_{x2-y2} وd_{z2} تقع كثافتهما الالكترونية على المحاور لذلك عند اقتراب الليكاندات من اوربيتالات d الخمسة نتوقع حصول انفصام splitting أو انحلال و التأثير الدقيق لهذه الظاهرة على طاقات اوربيتالات d يعتمد ترتيب الليكاندات حول الايون الفلزي (الشكل الفراغي) .

☒ تأثير المجال البلوري للمعقدات الثمانية السطوح :- (splitting of d orbitals in octahedral complexes)

لنأخذ ذرة مركزية M محاطة بست نقاط مشحونة المتمثلة بالليكاندات وبسبب التداخل الالكتروستاتيكي على الاحداثيات X,Y,Z ،لذا فأن الالكترونات تكتسب استقرارا نسبياً في الاوربيتالات d_{yz},d_{xy},d_{xz} و التي يطلق عليها (t_2g) لأن فصوصها تتجه مابين الاحداثيات ويحصل عكس ذلك لأوربيتالي d_{z2},d_{x2-y2} الذين يتجهان مباشرة نحو الشحنات السالبة و يطلق عليها بأوربيتالي (eg) .



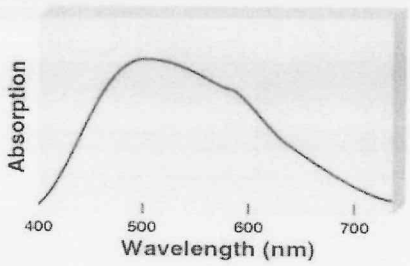
نلاحظ أن طاقة اوربيتالي eg ترتفع (1.5 مرة) بقدر انخفاض طاقة اوربيتال t_{2g} ويطلق على المسافة التي تفصل بين مدارات المستوى (e_g) ومدارات المستوى(t_{2g}) بالكمية ($10Dq$) أو (Δ_0) مهما كان مقدارها . وبتغيير قيمته من معقد لأخر معتمده على نوع الليكاندات ونوع الأيون الفلزي وشحنته ونصف قطره .

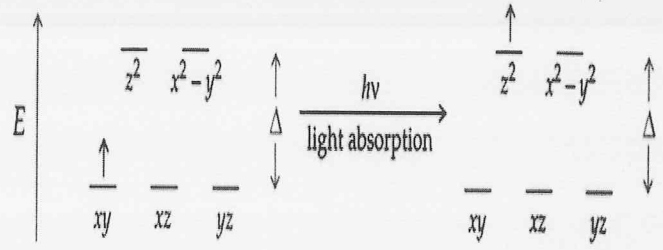
قياس مقدار طاقة انفصام المجال البلوري Δ ($10Dq$) :-

يمكن قياس قيمة المقدار عن طريق معرفة الطاقة اللازمة لإنتقال الكترون من المستوى (t_{2g}) الحالة المستقرة إلى (e_g) الحالة المثارة ومن المعروف أن الإلكترونات تميل لأن تستقر في المدارات الأقل في الطاقة وأيضاً تميل بأن تكون طليقة ومنفردة حسب قاعدة هوند .

ففي حالة المعقد $[Ti(H_2O)]^{3+}$ فإن أيون التيتانيوم (Ti^{3+}) وتركيبه الإلكتروني (d^1) الذي يحتل فيه الإلكترون المستوى الأقل في الطاقة المستوى(t_{2g}) ، فنجد أن عملية انتقال الإلكترون من الحالة المستقرة الى الحالة المثارة

حيث يتحول لون المحلول ايون التيتانيوم(Ti^{3+}) للبنفسجي نتيجة لامتصاص طاقة ضوئية لكي ينتقل هذا الالكترون الوحيد من اوربيتالات t_{2g} الى احد اوربيتالات eg و يعطي طيف هذا المعقد حزمة امتصاص عند 20,400 سم -١ (500nm) التي تمثل قيمة Δ_o كما ممثل بالشكل.

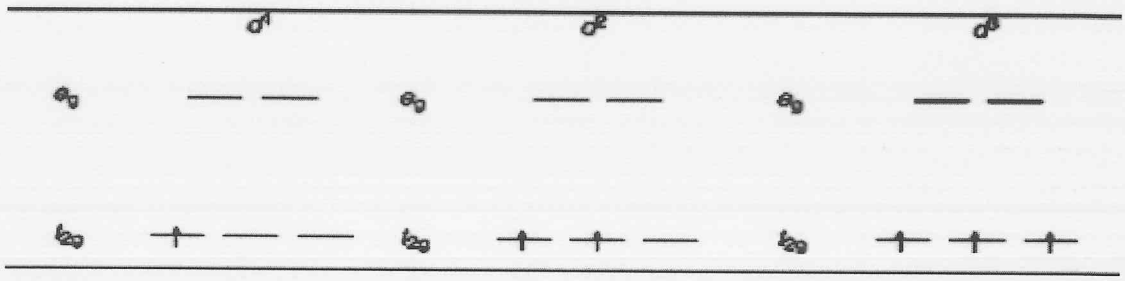




تميل الالكترونات في حالة السكون إلى إشغال اوربيتالات t_{2g} قبل اوربيتالي eg وهذا الملئ التدريجي يعطي استقرارية تضاف إلى استقرارية الايون الحر وهذه الطاقة الاضافية تدعى طاقة استقرار المجال البلوري (Crystal field Stabilization Energy) ، و تحسب الطاقة الكلية لأستقرارية المجال البلوري من المعادلة :

$$CFSE = -0.4\,\Delta_o\, n_{t2g} + 0.6\,\Delta_o\, n_{eg}$$

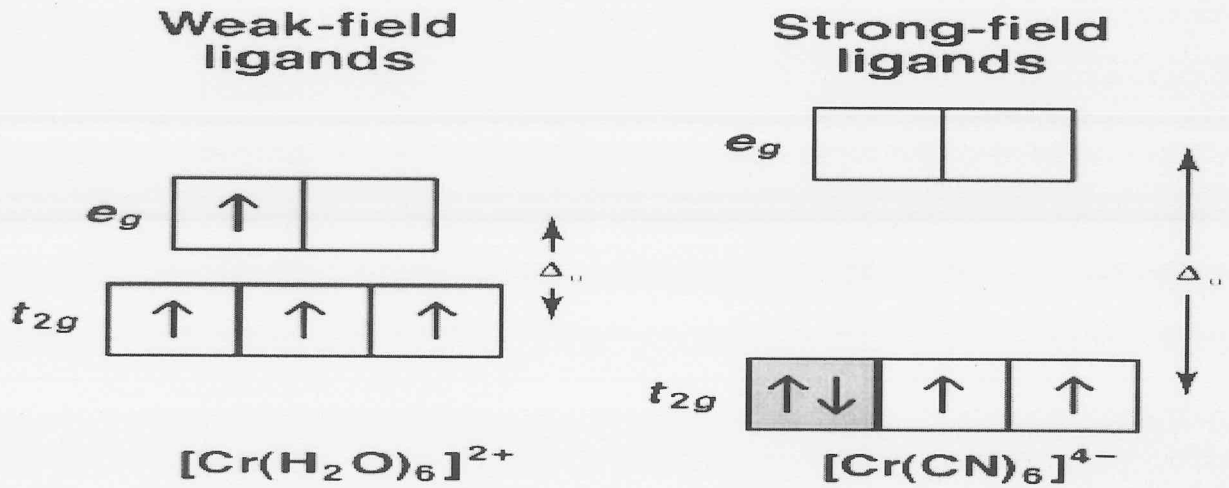
حيث n_{eg} , n_{t2g} هي عدد الاليكترونات التي تشغل المدارين e_g ، t_{2g} على التوالي.



و طاقة أستقرارية المجال البلوري تساوي صفرا في حالة الأيونات ذات التركيب ، d^{10} ، d^0 ، في مجالات كل من الليكاندات الضعيفة و القوية .

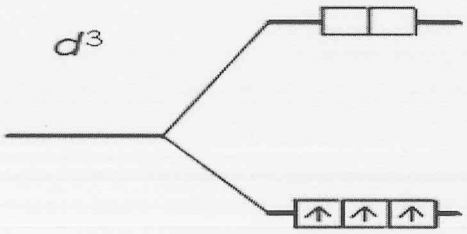
وللترتيب الالكتروني d^4 يظهر احتمالان لهذه الحالة هي حالة :- (1) *المجال الضعيف* (*weak field*) حيث الفرق بين طاقة المستويين (eg),(t_{2g}) صغير اذا ماقورنت بطاقة الازدواج الالكتروني : (p) Electron pairing energy

وهي الطاقة اللازمة لازدواج الكترونان في مدار واحد ، فإذا كانت كبيرة فالإلكترون الرابع سيدخل أحد المدارات الموجودة في المستوى (e_g) بدلاً من أن يزدوج في المدارات (t_{2g}) . وتكون طاقة الاستقرار للمجال الضعيف هي ($3x-4Dq+6Dq=-6Dq$) ويكون التوزيع الاليكتروني d^4= ($t^3_{2g}\ eg^1$) . ويمكن حساب طاقة إستقرار المجال البلوري للتراكيب من (d^5) إلى (d^7) في حالة المجال الضعيف بنفس الطريقة .



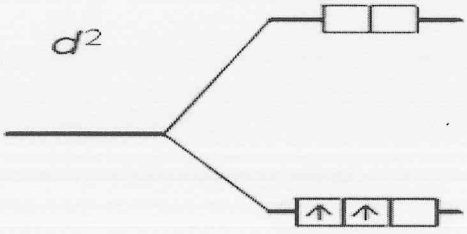
(2) حالة المجال القوي (strong field) :حيث الفرق بين طاقة المستويين كبيرة بحيث تكون الطاقة اللازمة لانتقال الالكترون الى احدى مدارات eg اعلى من طاقة الازدواج ($\Delta_o > P$) لهذا الالكترون يزدوج بدلاً من الانتقال الى اوربيتال eg .

أمثلة: اكتب التوزيع الالكتروني للأيونات d^2 , d^3 , d^4 في مجال ليكاندي ثماني الأوجه (octahedral) قوي و ضعيف ، ثم أحسب طاقة استقرار المجال البلوري CFSE ؟



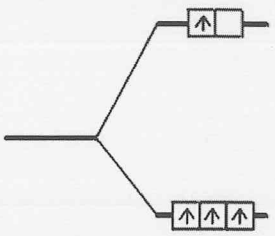
$d^3 : (t_{2g})^3(e_g)^0$

$CFSE = 3x - 0.4\Delta_o = -1.2\ \Delta_o$



$d^2 : (t_{2g})^2(e_g)^0$

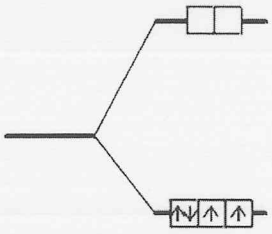
$CFSE = 2x - 0.4\Delta_o = -0.8\ \Delta_o$



$d^4 : (t_{2g})^3(e_g)^1$ (high spin)

$CFSE = 3x\text{-}0.4\Delta_o + 1x\ o.6 = -0.6\Delta_o$

$\Delta_o < p$



$d^4 : (t_{2g})^4(e_g)^0$ (low spin)

$CFSE = 4 * - 0.4\Delta_o + p = -1.6\Delta_o + p$

$\Delta_o > p$

ويبين الجدول التالي ملخص لتركيب وطاقة استقرار المجال البلوري (CFSE) وعدد الالكترونات المزدوجة للتراكيب من $d^1 \rightarrow d^{10}$ في حالتي المجال الضعيف و المجال القوي :

Weak Field				Strong Field			
d	configrution	Unpaird electron	CFSE	d	configrution	Unpair d	CFSE
d^1	t_2g^1 eg^0	1	$-0.4\ \Delta_o$	d^1	t_2g^1 eg^0	1	$-0.4\ \Delta_o$
d^2	t_2g^2 eg^0	2	$-0.8\ \Delta_o$	d^2	t_2g^2 eg^0	2	$-0.8\ \Delta_o$
d^3	t_2g^3 eg^0	3	$-1.2\ \Delta_o$	d^3	t_2g^3 eg^0	3	$-1.2\ \Delta_o$
d^4	t_2g^3 eg^1	4	$-0.6\Delta_o$	d^4	t_2g^4 eg^0	2	$-1.6\Delta_o$ +p3
d^5	t_2g^3 eg^2	5	$0\Delta_o$	d^5	t_2g^5 eg^0	1	$-2\Delta_o$+2p
d^6	t_2g^4 eg^2	4	$-0.4\Delta_o$+p	d^6	t_2g^6 eg^0	0	$-2.4\Delta_o$ +3p
d^7	t_2g^5 eg^2	3	$-0.8\Delta_o$ +2p	d^7	t_2g^6 eg^1	1	$-1.8\Delta_o$ +3p
d^8	t_2g^6 eg^2	2	$-1.2\Delta_o$+3p	d^8	t_2g^6 eg^2	2	$-1.2\Delta_o$ +3p
d^9	t_2g^6 eg^3	1	$-0.6\Delta_o$	d^9	t_2g^6 eg^3	1	$-0.6\Delta_o$+3p
d^{10}	t_2g^6 eg^4	0	$-o\Delta_o$+5p	d^{10}	t_2g^6 eg^4	0	$-o\Delta_o$+5p

من الجدول نجد أن في التوزيعات الالكترونية d^1 ,d^2,d^3,d^8,d^9,d^{10} متساوية في كلاً من المجال الضعيف و المجال القوي بغض النظر عن قيمة Δ .أما بالنسبة للتوزيع من d^4 إلى d^7 فأننا نستخدم قيمة CFSE بالإضافة إلى قيمة طاقة الازدواج (P) لكي يتم توقع المعقد من النوع برم عالي (High spin) أو برم واطئ (Low spin).

مثـــال :- أن قيمة Δ_0 للايون $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ تساوي $17400\ cm^{-1}$ ،ماهي طاقة استقرار المجال البلوري لهذا الايون

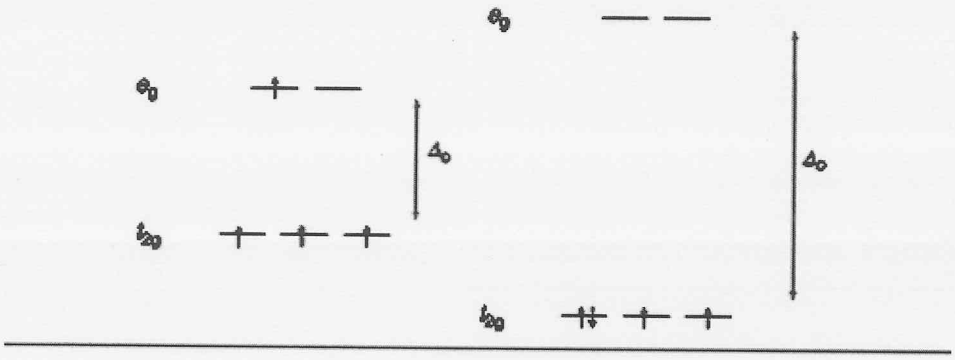
ايون Cr^{3+} يتخذ التركيب الالكتروني $(t_2g)^3$ وطاقة استقرار المجال البلوري بوحدة Δ_0 هي: $3 \times -0.4\Delta_o = -1.2\Delta_o$

وطاقة (CFSE) بوحدة cm^{-1} هي: $-1.2 \times 17400 = -20880\ cm^{-1}$

مثـــــال :- لديك القيم $\Delta_0 = 2100\ cm^{-1}$ ، $P = 28000\ cm^{-1}$. للمعقد $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ بين هل المعقد عالي البرم (High spin) ام واطئ البرم (Low spin) ؟

الحل: $Mn^{3+}=[Ar]4S^03d^4$ $Mn_{25}= [Ar]\ 4S^2\ 3d^5$

تتوزع d^4 كما يلي



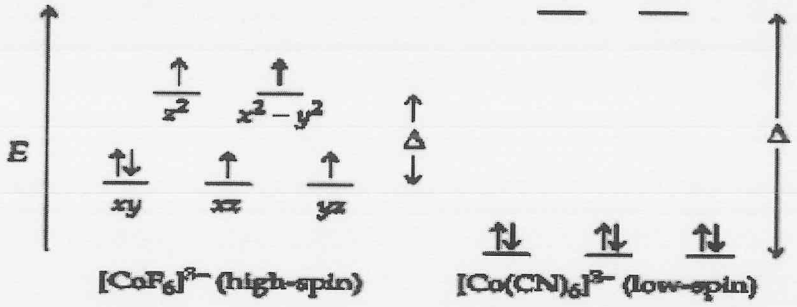
High Spin Weak field CFSE= -6Dq = -6 x 2100= - 12600 cm-1	Low Spin Strong field CFSE = -16Dq + p = -16 x 2100 + 28000 = -5600 cm-1

لا يوجد ازدواج للالكترونات لان الفرق بين طاقة المجال القوي و الضعيف مساوية الى (-7000 cm-1) .أي أن المعقد يفضل التواجد بحالة البرم العالي .

نستنتج من الملاحظات والجدول أعلاه أن :

- إن انفصام المجال البلوري يقود الى معرفة الخواص المغناطيسية(معقدات عالية البرم و معقدات الواطئة البرم).
- المعقدات العالية البرم(high spin) هي ذات خواص بارامغناطيسية و المعقدات الواطئة البرم (low spin) ذات خواص دايامغناطيسية .

- *Weak-field ligands* lead to *high-spin paramagnetic* systems.
- *Strong-field ligands* lead to *low-spin diamagnetic* systems.



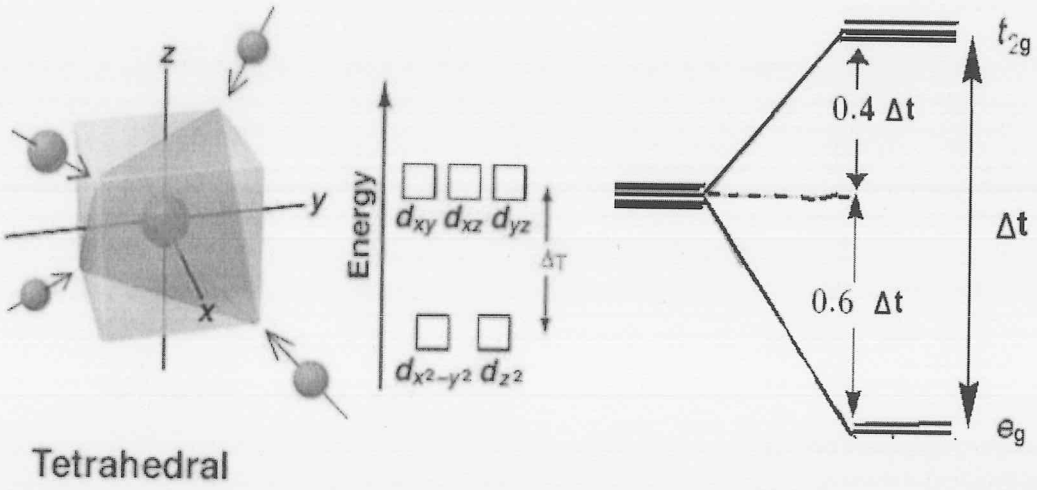
☒ تأثير المجال الليكاندي للمعقدات الرباعية السطوح :-

Splitting of d orbitals in Tetrahedral Complexes

أحد الاشكال الهندسية التي تتخذها المعقدات ذات التناسق الرباعي هو شكل رباعي السطوح وفي هذا الترتيب تكون الليكاندات اقرب لاوربيتالات t_2g منها لاوربيتالات eg و بذلك فأن اوربيتالات t_2g سوف تعاني تنافراً اشد مما تعانيه اوربيتالات eg و بالتالي سترتفع الطاقة لاوربيتالات t_2g على عكس ماهو عليه في حالة ثماني السطوح ،و لكن لوجود

عدد أقل من الليكاندات لذلك فأن طاقة الانفصام في حالة رباعي السطوح تكون اقل مما هو عليه في حالة ثماني السطوح للأسباب التالية: أولا: نظرا لوجود أربعة ليكاندات بدلاً من ستة ، ثانياً: أن أوربيتالات d لاتتكيف بصورة جيدة مع التناظر الرباعي السطوح ، و هكذا فإن الإنقسام في رباعي الأوجه Δ_t سوف يساوي تقريبا 4/9 الانقسام الموجود في ثماني الأوجه Δ_o ، و ذلك عند ثبات بقية العوامل.

$$\Delta t = 4/9\ \Delta_o$$



و نظرا لأن قيمة Δ_t في رباعي الأوجه دائما أصغر من Δ_o في ثماني الأوجه ، فالمعقدات رباعية الأوجه دائما ما تفضل عدم ازدواج الإلكترونات و يعطي معقدات برم عالي (High spin) مع جميع الليكاندات سواء كانت قوية أو ضعيفة ، حيث تكون طاقة الازدواج أكبر من قيمة طاقة المجال البلوري ($p > \Delta_o$). كما نجد أن قيمة CFSE في ثماني الأوجه سوف تكون أكبر من قيمة CFSE في رباعي الأوجه . ومن مقارنة قيم CFSE في كل من رباعي السطوح و ثماني السطوح في جدول أدناه ، فإنه يتبين بأن الترتيبات d^0, d^5 , d^{10} سوف تساوي صفرا في كل من المعقدات رباعية السطوح و ثماني السطوح.

ويلاحظ في المعقدات الرباعية السطوح إن اعلي استقرارية يضفيها المجال الليـــكاندي هي في نظـــــــامي d^2,d^7(high spin) ولهذا السبب يتخذ نظام d^2 أو d^7 الشكل المنتظم لرباعي السطوح. الجدول التالي يوضح قيمة (CFSE) للتشكيل (d^n):-

D^n	High spin (HS)	Low spin (LS)	Tetrahedral
D	Octahedral	Octahedral	Complexes
d^1	−0.4	−o.4	−0.6
d^2	−0.8	−0.8	−1.2
d^3	−1.2	−1.2	−0.8

d^4	-o.6	−1.6	−o.4
d^5	0	−2.0	0
d^6	−0.4	−2.4	−0.6
d^7	−0.8	−1.8	−1.2
d^8	−1.2	−1.2	−0.8
d^9	−0.6	−0.6	−0.4
d^{10}	0	0	0

لوحظ تجريبياً أن ايوني d^3 و d^8 (Cr^{3+}, Ni^{2+}) يفضلان إلى حد كبير التناظر الثماني السطوح ، أما أيون d^7 (Co^{2+}) الذي يتخذ أحيانا التناظر الرباعي السطوح.

التشوه الرباعي في المعقدات ثمانية السطوح (تشوه جان : تيلر) :

التشوه يقصد به تحول الشكل الفراغي للمعقد الثماني السطوح المنتظم المتناظر إلى شكل ثنائي الهرم ألمربعي الأقل تناظراً بتحرك الليكاندات في وضع ترانس ، الشكل الثماني السطوح هو المفضل بالنسبة إلى ايون فلزي موجب محاط بست شحنات سالبة لكن إذا أختلف التوزيع لهذه الشحنات بسبب الترتيب الالكتروني الغير متماثل لبعض ايونات الفلزات فيصبح الشكل الثماني غير مستقر ونظرية جان – تيللر تعالج هذه التغيرات .لتوضيح ذلك نأخذ مثال أيون النحاس الثنائي (d^9) وتتوزع الالكترونات بالصيغة $(t_2g)^6 (eg)^3$ فيكون التوزيع باحتمالين :

$(d_{z2})^2(d_{x2-y2})^1$ (A) $(d_{z2})^1(d_{x2-y2})^2$ (B)

ففي الصيغة (A) أوربيتال (d_{x2-y2})يكون غير ممتلئ ، فأن الليكاندات في المستوي xy تنجذب نحو نواة النحاس بشدة أقوى من انجذاب الليكاندات الموجودة على امتداد إحداثي Z ،ونتيجة لهذا التجاذب غير المتكافئ تكون المسافة بين فلز – ليكاند في المستوي XY اقصر من المسافة بين فلز- ليكاند على المحور Z ويعني ذلك وجود أربعة أواصر قصيرة في مستوي XY واصرتين طويلتين على امتداد المحور Z، وهذا يمثل شكل ثماني السطوح منحرف distorted ، وإطالة الأواصر إلى مالا نهاية يؤدي إلى تكوين الشكل الرباعي المربع المستوي square planer.

حيث يظهر الترتيب المماثل في مركبات الايونات الاتية:

Electronic configuration	t_{2g} eg	Examples
high spin d^4	$(t_2g)^3$ $(eg)^1$	Cr(II).Mn(III)
low spin d^7	$(t_2g)^6$ $(eg)^1$	Co(II).Ni(III)
d^9	$(t_2g)^6$ $(eg)^3$	Cu(II),Ag(II)

و لو كان ترتيب إليكترونات المدار d متماثلا بالنسبة لمجال الليكاند ثماني الأوجه فإنها سوف تتنافر مع الليكاندات الستة بالتساوي، و عليه فإنه سوف يتكون شكل ثماني السطوح منتظم. حيث يظهر الترتيب المتماثل في الترتيبات الالكترونية التالية :

Electronic configuration	t_{2g} eg	Nature of ligand field	Examples
d^0		Strong or weak	$Ti^{IV}O_2$, $[Ti^{IV}F_6]^{2-}$
d^3	$(t_2g)^3$ (eg)	Strong or weak	$[Cr^{III}(oxalate)_3]^{3-}$,$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$
d^5	$(t_2g)^3$ $(eg)^2$	Weak	$[Mn^{II}F_6]^{4-}$, $[Fe^{III}F_6]^{3-}$
d^6	$(t_2g)^6$ (eg)	Strong	$[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$
d^8	$(t_2g)^6$ $(eg)^2$	Weak	$[Ni^{II}F_6]^{4-}$, $[Ni^{II}(H_2O)_6]^{2+}$
d^{10}	$(t_2g)^6$ $(eg)^4$	Strong or weak	$[Zn^{II}(NH_3)_6]^{2+}$, $[Zn^{II}(H_2O)_6]^{2+}$

إما الحالة (B) فهي عكس الحالة (A) وأيضا نادرة الحدوث.

إما الترتيب الغير متماثل الحاصل في اوربيتالات (t_2g) يكون اقل أهمية ويسبب انحرافاً اصغر بكثير من الانحراف الذي يعزى للترتيب الغير متناظر في اوربتالي (eg) وذلك لأن اوربيتالات (t_2g) اقل تأثراً بالليكاندات المحيطة من اوربيتالي (eg) والتركيب الغير متماثل لاوربيتالات (t_2g) نجده في :

Electronicconfiguration	t_{2g} eg	Nature of Spin
d^1	$(t_2g)^1$ (eg)	High spin
d^2	$(t_2g)^2$ (eg)	High spin
d^4	$(t_2g)^4$ (eg)	Low spin

d^5	$(t_2g)^5$ (eg)	Low spin
d^6	$(t_2g)^4$ $(eg)^2$	High spin
d^7	$(t_2g)^5$ $(eg)^2$	High spin

في المعقدات ذات الشكل ثماني الأوجه فإن التشوهات الناتجة من مستويات t_{2g} سوف تكون صغيرة جدا و لا يمكن اكتشافها ، و لكن التشوهات الناتجة من الامتلاء غير المتساوى لمدارات e_g ذات أهمية كبيرة.

العوامل المؤثرة على قيمة Δ_o :

a) حالة الأكسدة لأيون الفلز . Oxidation state

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

– Mn2+ < Ni2+ < Co2+ < Fe2+ < V2+ < Fe3+ < Co3+ < Mn4+ < Mo3+ < Rh3+ < Ru3+ < Pd4+ < Ir3+ < Pt4+

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

b - طبيعة الأيون الفلزى:

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

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

$[Ir(NH_3)_6]^{3+}$ (41000 cm^{1-}) > $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$ (34000 cm^{1-}) > $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (23000 cm^{1-})

$5d^6$ > $4d^6$ > $3d^6$

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

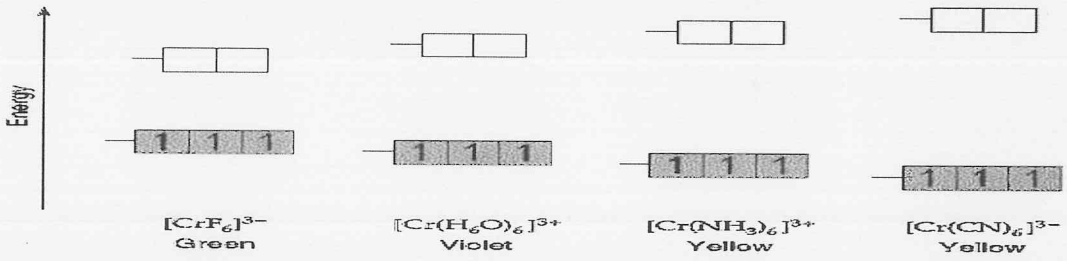
و هذا يفسر ظهور معقدات ذات برم واطئ low spin بدون استثناء تقريبا مع عناصر السلسلة الثانية والثالثة ، مقارنة مع ظهور مركبات معقدة مع عناصر السلسلة الأولى ذات البرم العالي high spin.

c- الشكل الهندسي للمعقد .

قيمة انفصام المجال البلوري في معقدات رباعي السطوح تساوي $\Delta_t = 4/9\ \Delta_{oct.}$ ، فيكون بالتالي قيمة Δ_o في رباعي السطوح أقل من ثماني السطوح لنفس الفلز و نفس الليكاندات المتصلة ، فوجود أربع ليكاندات بدلاً من ستة في المعقدات الثمانية السطوح يؤدي إلى انخفاض في المجال البلوري في حالة تساوي العوامل الأخرى.

d- طبيعة الليكاندات .

تؤثر طبيعة الليكاندات على درجة انقسام مدارات d و بالتالي على قيم Δ_o و تظهر بوضوح في أطياف الامتصاص . وبدراسة الطيف الالكتروني لسلسلة كاملة من معقدات الفلز الانتقالي ساعدت على إيجاد طاقة الانفصام Δ_o عملياً، و وُجد أن قيمة Δ_o لأي أيون فلزي انتقالي تختلف حسب الليكاند المتصل بالفلز ، كما يتضح في المثال التالي:



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

$$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < CH_3CN < NH_3 < en < bipy < phen < NO_2^- < PPh_3 < CN^- < CO$$

Increased Δ ,Strong Field

والجدول أدناه يبين قيم انفصام المجال البلوري Δ_o لبعض المعقدات الفلزية الثماني السطوح:

Table 6.5 Ligand field splitting parameters Δ_0 of ML_6 complexes*

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

*Values are in multiples of 1000 cm^{-1}; entries in parentheses are for low-spin complexes.
Source: H.B. Gray, *Electrons and chemical bonding*, Benjamin, Menlo Park (1965).

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

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

محاسن و عيوب نظرية المجال البلوري :

A. قدرتها على إعطاء نتائج جيدة في تفسير تكون المركبات التناسقية .
B. قدرتها على تفسير أطياف الامتصاص.
C. قدرتها على تفسير تكون المعقدات البارا مغناطيسية و الدايا مغناطيسية.
D. أوجدت السلسلة الطيفوكيميائية التي استطاعت أن توضح الليجاندات القوية و الضعيفة ؛ و لكنها لم تستطع تفسير هذه السلسلة بناءا على المعلومات القياسية المعتادة مثل (السالبية الكهربية ، الحجم ، الاستقطاب ،العزم القطبي) فمن المفترض بناءا على فرضية النظرية أن تكون الليجاندات السالبة الشحنة أكثر قدرة على إحداث انفصام المدارات d بسبب التنافر الناشئ مع إلكترونات ذرة العنصر الانتقالي كما في ليكاند ايون الفلوريد.
E. موقع خطأ النظرية يعود إلى عدم اهتمامها بالتأثيرات التساهمية .

وبالتالي فإن الفرضية الالكتروستاتيكية المستخدمة في هذه النظرية و اعتبار الليكاند كنقاط مشحونة تؤثر على أوربيتالات d للذرة المركزية و تؤدي إلى انقسامها فقط ؛ و لا تمتزج أوربيتالاتها مع أوربيتلات الليكاند و لا تشترك الكتروناتها في حدوث الأصرة و التي اعتبرتها هذه النظرية بأنها رابطة أيونية) لا يتطابق مع حالات كثيرة ؛ نظرا لكون

الليكاندات تمتلك أوربيتالات كترونات و حجوما مختلفة مقارنة مع الذرات الفلزية تتداخل مع مدارات الفلز ، أدى كل ذلك إلى ظهور نظرية المدار الجزيئي.

نظرية الاوربيتال الجزيئى للمعقدات:

.Molecular Orbital Theory:

إن نظرية الاوربيتال الجزيئي تعطي وصفا أكثر دقة للترابط الكيميائي في معقدات العناصر الانتقالية .في هذه النظرية ننشئ سلسلة من مدارات جزيئية (و هي التي تمثل مدارات المعقد) و ذلك باستخدام طريقة الإتحاد الخطي للمدارات من مدارات ذرية على أيون الفلز و الليكاندات (Linear Compination of Atomic Orbitals LCAO)

إن أول ما ينبغي معرفته عند تطبيق نظرية الأوربيتالات الجزيئية على نوع معين من المعقدات الفلزية " هو تحديد أي الأوربيتالات التي يمكنها أن تتداخل و أي المدارات التي لا يمكنها أن تتداخل ".

بدايةً يتم شرح تداخل أوربيتالات الفلز و الليكاند التي تمتلك الخواص المتماثلة تداخلا خطيا (تآصر محوري) لتكوين أوربيتالات الترابط σ التساهمية (bonding molecular orbital).

التأصر σ في المعقدات الثمانية السطوح:-

فإذا اعتبرنا معقد ثماني السطوح (octahedral) ML_6 و افترضنا بأن ترابط σ سيكما هو المهم فقط (حيث يحدث التداخل بين مدارات التكافؤ الخارجي).

فإننا نجد أن مدارات غلاف تكافؤ الفلز الانتقالي في السلسلة الأولى هي: 4p 4s 3d و هي تسعة مدارات ؛ و من بينها نجد أن ستاً منها فقط لها فصوص تتجه نحو أركان ثماني السطوح (على طول الرابطة M-L) و هي مدارات ذرية مناسبة لتكوين روابط من نوع سيجما و هي كالتالي $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$, 4s , $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$ حيث يرمز لها حسب نظرية المجموعة (Group Theory) على التوالي

الاوربيتال	رمزية التناظر
$(4p_z , 4p_y , 4p_x)$	t_{1u}
(4s)	a_{1g}
$(3d_{z^2} , 3d_{x^2-y^2})$	e_g
(d_{xy},d_{yz},d_{xz})	t_{2g}