جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم: الكيمياء
المرحلة: الثالثة
المادة: الكيمياء التناسقية

عنوان المحاضرة: الكيمياء التناسقية

اسم التدريسي: م.د. دينا سعدي محمدصبحي

الايميل الجامعي: deena3@tu.edu.iq

((الكيمياء التناسقية Coordination Chemistry))

يمكن تعريف العناصر الانتقالية (transition elements) على انها تلك العناصر او (الايونات) التي تحتوي على اوربيتال d او f الغير الممتلئ بالإلكترونات وبذلك لا تعتبر عناصر الكادميوم والزنك والزئبق من العناصر الانتقالية لان غلافها الخارجي d يكون ممتلئ في حالة كونها ذرات او ايونات وفي نفس الوقت يمكن اعتبار هذه العناصر من العناصر الانتقالية وذلك لامتلاكها نفس خصائص العناصر الانتقالية ، كما اعتبرها البعض انها تسلك سلوك الجسر بين العناصر الانتقالية والممثلة (عناصر المجموعة الرئيسة في الزمر الثمانية).

يحمل مصطلح فلز انتقالي تفسيراً قديماً حيث يمثل الانتقال بين العناصر الممثلة ذات الكهروموجية العالية جداً (عناصر الركن s) والعناصر الممثلة ذات الكهروموجية الواطئة جداً (عناصر الركن p)، اما التفسير الحديث فيستعمل بشكل أوسع ليشمل عناصر الركن d من الجدول الدوري أي الفلزات التي تحتوي على اوربيتالات d الممتلئة جزئياً تصنف العناصر الانتقالية إلى:

اولاً: العناصر الانتقالية الأساسية وهي عباره عن ثلاثة سلاسل: -

السلسلة الانتقالية الأولى: التي تنتهي بالترتيب الالكتروني 4s 3d وتبدأ بعنصر السكانديوم وتنتهي بالخارصين وتقع ضمن الدورة الرابعة في الجدول الدوري أي (n=4) وتدعى ايضاً سلسلة (3d) الانتقالية وتشمل العناصر ذات الاعداد الذرية (21 – 30) حيث يكون ترتيبها الالكتروني $[Ar_{18}]$ 4s 3d.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$4s^2$	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$	$3d^{10}$

السلسلة الانتقالية الثانية: تقع ضمن الدورة الخامسة في الجدول الدوري أي (n=5) وتدعى سلسلة (4d) الانتقالية وتشمل العناصر ذات الاعداد الذرية (39 – 48) يكون ترتيبها الالكتروني $[Kr_{36}]$ 5s 4d وتبدأ بعنصر الاتريوم وتنتهي بعنصر الكادميوم:

Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
$5d^2$	$4d^1$	$4d^2$	$4d^3$	$4d^4$	$4d^5$	$4d^6$	$4d^7$	$4d^8$	$4d^9$	$4d^{10}$

السلسلة الانتقالية الثالثة: تقع ضمن الدورة السادسة في الجدول الدوري أي (n=6) وتدعى سلسلة (5d) الانتقالية وتشمل العناصر ذات الاعداد الذرية (80 – 71) ويكون ترتيبها الالكتروني $[Xe_{54}]$ 6s 4f 5d ، وتبدا بعنصر الانثانوم وتنتهي بعنصر الزئبق:

La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
$6s^2$ $4f^{14}$	$5d^1$	$5d^2$	$5d^3$	$5d^4$	$5d^5$	$5d^6$	$5d^7$	$5d^8$	$5d^9$	$5d^{10}$

ثانياً: العناصر الانتقالية الداخلية سميت بهذا الاسم لانها تقع ضمن متسلسلات العناصر الانتقالية ويطلق عليها العناصر الأرضية النادرة وتتميز بان تحت الغلاف f غير مشبع بالإضافة إلى تحت الغلاف d ايضاً الغير المشبع وتنقسم إلى مجموعتين وهي:

1- مجموعة اللانثانيدات وتحتوي على الغلاف 4f ممتلئ جزئياً او كلياً وتقع ضمن الدورة السادسة في الجدول الدوري وتشمل العناصر ذات الاعداد الذرية (57 – 70) ولها الترتيب الالكتروني $[Xe_{54}]$ 6s 4f 5d وتدعى سلسلة (5d) الانتقالية.

2- مجموعة الاكتينيدات وتحتوي على الغلاف 5f ممتلئ جزئياً او كلياً وتقع ضمن الدورة السابعة وتدعى سلسلة (6d) الانتقالية وتشمل العناصر ذات الاعداد الذرية (89 – 102) ولها الترتيب الالكتروني $[Rn_{86}]$ 7s 5f 6d.

((صفات العناصر الانتقالية))

ان عدم امتلاء الغلاف d في العناصر الانتقالية أدى إلى ظهور صفات معينة ميزت العناصر الانتقالية والتي يمكن تصنيفها إلى ما يلي:

1- جميعها فلزات.
2- تتميز بارتفاع درجات الغليان ودرجات الانصهار بسبب صلادتها مما يؤدي إلى قوة اواصرها (فلز- فلز) وبالتالي يؤدي إلى ترتيبها في تراكيب او اشكال من نوع الرص المحكم لذلك تكون موصلة جيدة للحرارة.
3- هنالك فرق قليل في الطاقة بين الالكترونات غلاف ns وغلاف (n-1)d وبإمكان أي الكترون من هذين المستويين الاشتراك في التآصرات، وكنتيجة لذلك فان العناصر الانتقالية تمتلك حالات تأكسدية متغيرة ومختلفة في مركباتها وهنالك بعض الاستثناءات من هذه القاعدة ومثال على ذلك عناصر الزنك والكادميوم والزئبق.

4- بخلط او مزج العناصر الانتقالية مع بعضها او مع عناصر فلزيه أخرى تنتج سبائك قوية ذات استخدامات صناعية مهمة مثل سبيكة الحديد المقاوم للصدأ وهي خليط من عنصري الكروم والحديد.

5- تكون بعض مركباتها بارا مغناطيسية بسبب وجود الكترونات منفردة في اوربيتال d او f وتكون داي مغناطيسي عندما لا توجد الكترونات منفردة.

6- تتصف بقابلية ايوناتها على تكوين معقدات عالية الاستقرار وذلك لصغر حجم ايوناتها وشحنتها العالية إضافة إلى امتلاكها اوربيتالات فارغة تستوعب المزدوجات الالكترونية التي تهبها الليكاندات، وبالمقارنة في تكوين المعقدات بين العناصر الانتقالية والليكاندات مع تلك التي تتكون بين العناصر الممثلة والليكاندات يلاحظ الاستقرارية العالية للمعقدات في حالة العناصر الانتقالية بسبب وجود الغلاف d والذي يعتبر ذا عامل حجب ضعيف مما يؤدي إلى امتلاك العنصر الانتقالي شحنة نووية عالية تمكن العنصر من سحب الليكاند بقوة اتجاهه مما يزيد قوة التآصر بينهما وبذلك تكون هذه المعقدات ذات استقراريه عالية.

7- تستخدم كعوامل مساعدة في الفعاليات المختبرية والصناعية ومثال على ذلك في عمليات الهدرجة حيث تستخدم عناصر النيكل والبلاديوم، وكذلك عمليات الاكسدة باستخدام كل من البلاتين وخامس أوكسيد الفناديوم V_2O_5.

((انصاف الأقطار الذرية))

نلاحظ في العناصر الانتقالية ان نصف القطر الذري او (الايوني) يتناقص ضمن الدورة الانتقالية الواحدة وذلك بسبب زيادة العدد الذري للعناصر

Sc----------Zn

يقل نصف القطر الذري او (الايوني)

أما في الزمرة الانتقالية الواحدة فأن نصف القطر الذري او (الايوني) يزداد عندما تنتقل من السلسلة الانتقالية الأولى 3d إلى السلسلة الانتقالية الثانية 4d وسبب هذا الازدياد في النصف القطر هو زيادة العدد الكم الرئيسي (n) من 4 لسلسلة 3d إلى 5 لسلسلة 4d.

اما في حالة السلسلة الانتقالية الثانية 4d والسلسلة الانتقالية الثالثة 5d فان نصف القطر الذري او (الايوني) للعنصرين في الزمرة نفسها يكون متقارب او متساوي وذلك بسبب ظاهرة الانكماش والذي تعني:

((دخول الالكترونات في الغلاف الثانوي 4f لعناصر السلسلة الانتقالية الثالثة 5d وهذا الغلاف 4f ذو قدرة ضعيفة على حجب الالكترونات ولهذا فان شحنة النواة المؤثرة سوف تزداد أي تزداد قوة جذب الالكترونات للنواة مما يؤدي الى تقليص

(نقصان) نصف القطر لعنصر السلسلة 5d وهذا النقص في النصف القطر يعادل الزيادة في نصف القطر للعنصر نفسهُ من سلسلة 5d وسبب هذه الزيادة هي ناتجة عن زيادة عدد الكم الرئيسي من 5 لسلسلة 4d الى 6 لسلسلة 5d)).

مثلاً: ايهما اكثر نصف قطر للعناصر (Pt, Pd, Ni) ضمن الزمرة الواحدة؟

Pd	>	Ni
4d		3d
Pt	=	Pd
5d		4d