الكيمياء اللاعضوية– المرحلة الثالثة

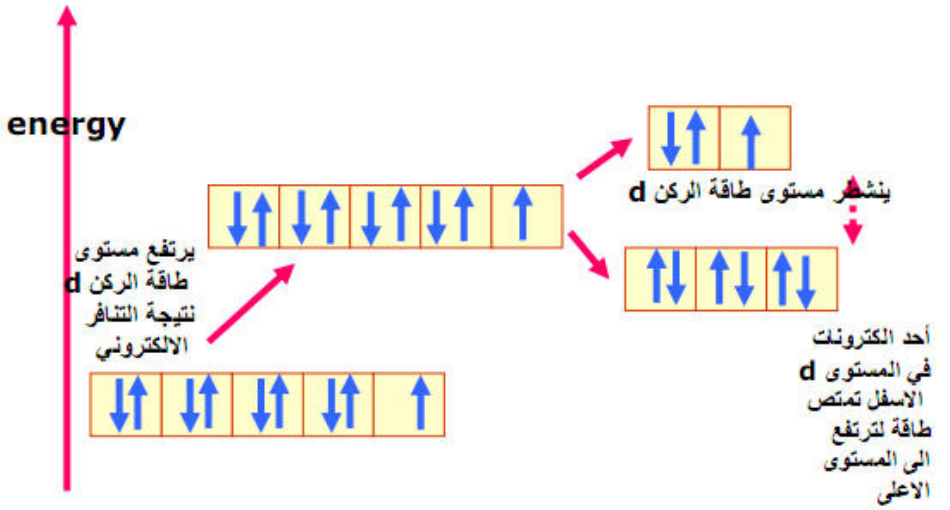
المحاضرة السادسة

الخصائص الطيفية للمعقدات التناسقية

تتميز معظم معقدات العناصر الانتقاليةبألوانها نتيجة امتصاصها الضوء في المنطقة المرئية ، وتوفر دراسة الاطياف الالكترونيةلهذه المعقدات معلومات مفيدة عن تركيب وشكل المعقد وطريقةالتأصر او الارتباط بين الذرات والليكاند في المعقد.

تظهر الاطياف نتيجة الانتقالات الالكترونية بين مستويات الطاقة المختلفة والتي يمكن تحديدها بما يلي:

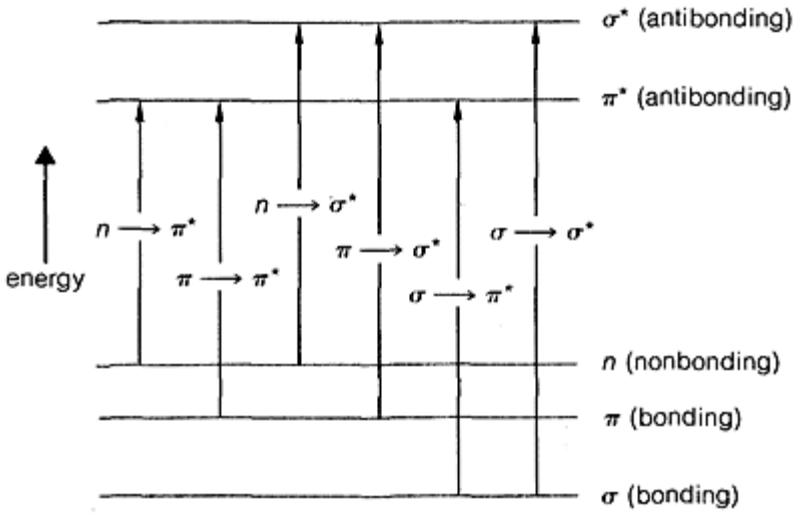
1- انتقالات بين مستويات الطاقة في الغلاف dلايون الفلز المركزي (d–d transitions) والمخطط التالي يوضح طبيعة هذا الانتقال:



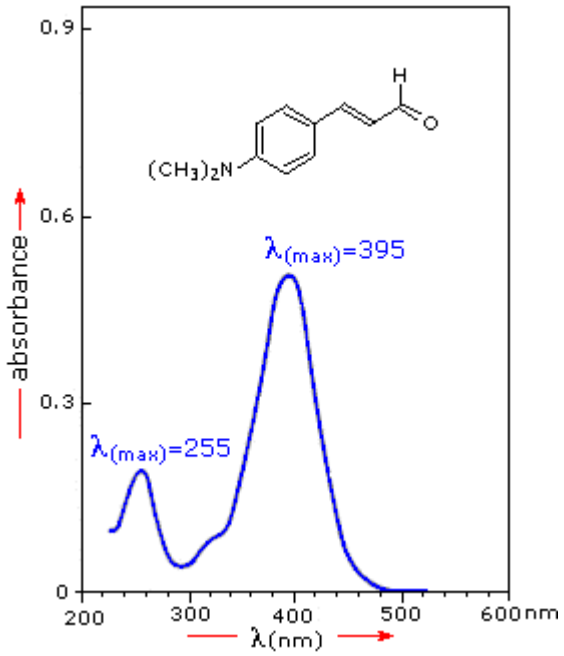
2- انتقالات الكترونية بين الفلز والاوريتالات الجزيئية لليكاند وتتم من خلال انتقال الشحنة charge transfer من الفلز الى الليكاند او العكس.تكون شدة الامتصاص عالية في هذا النوع وبطاقة اعلى بالمقارنة مع النوع الاول d-d. يرمز لهذا الانتقال (CT) اي charge transfer ويتضمن نوعان

MLCT = metal-to-ligand charge transfer
LMCT = ligand-to-metal charge transfer

وتكون حزم الامتصاص في هذا النوع اي (CT) نتيجة الانتقالات الالكترونية والممثلة بنوعين هما π^*—π والاخر π^*—n (انظر الشكل التالي الذي يبين طبعة الانتقالات)



توصف حزم الامتصاص بالطول الموجي wavelength (λ_{max}) ويعتمدفي تشخيصها على قمة امتصاص A_{max}، وبمعنى اخر في حالة وجود اكثر من قمة امتصاص فتعتمد الاعلى كما موضح في الشكل التالي:



تكون وحدة قياس الطول الموجي (λ_{max}) هي nm وتعني نانوميتر اما موقع الامتصاص فيوصف بالعدد الموجي (wavenumber) ويرمز له Vوتكون وحدة قياسه cm^{-1}والعلاقة التي تربط بينهما هي:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

مثال : احسب العدد الموجي اذا كان الطول الموجي 1000 nm.

الحل :

V= 1/1000

$=1*10^{-3}*\underline{\boldsymbol{10^{7}}}$

$=10000cm^{-1}$

1 nanometer =1.0×10^{-9} meters=1.0×10^{-7} centimeters

كذلك هناك عامل اخر يعتبر مقياس لشدة الامتصاصية ورمزه

ε_{max} The molarextinction coefficient (or molarabsorbitivity)

ويرتبط مع A_{max} بالمعادلة التالية

$$\varepsilon_{max} = \frac{A_{max}}{c \times \ell} \qquad (\varepsilon_{max} \text{ in } dm^3\,mol^{-1}\,cm^{-1})$$

حيث تمثل (c) تركيز المادة و (ℓ) طول مسار الضوء في المحلول او طول وحدة خلية القياس.

Values of €$_{max}$ range from close to zero (a very weak

absorption) to >10 000 dm^3 $mol^{-1}cm^{-1}$an intense absorption).

Selection Rules

The Selection Rules governing transitions between electronic energy levels of transition metal complexes are:

1. $\Delta S = 0$ The Spin Rule
2. $\Delta l = +/- 1$ The Orbital Rule (Laporte)

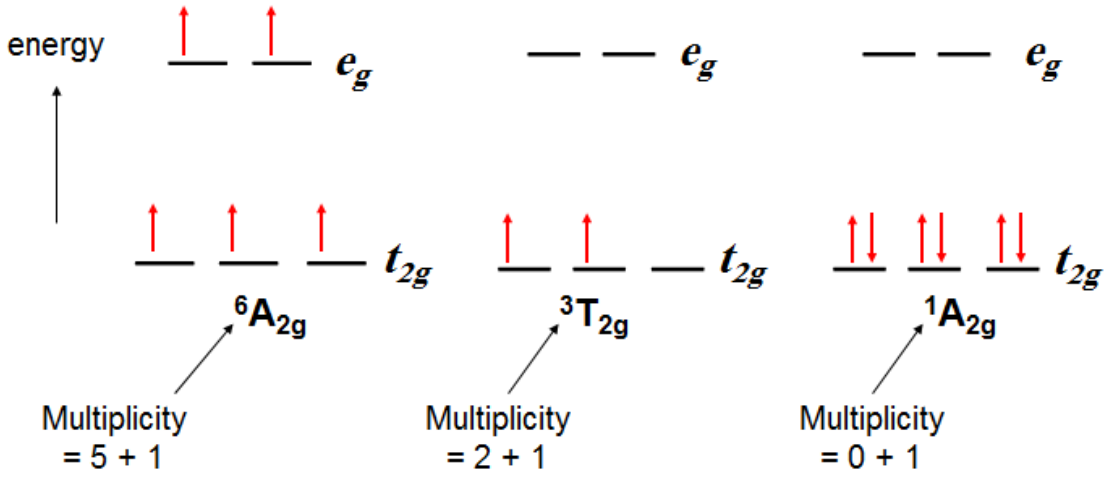
1-Spin Rule

The first rule says that allowed transitions must involve the promotion of electrons without a change in their spin.

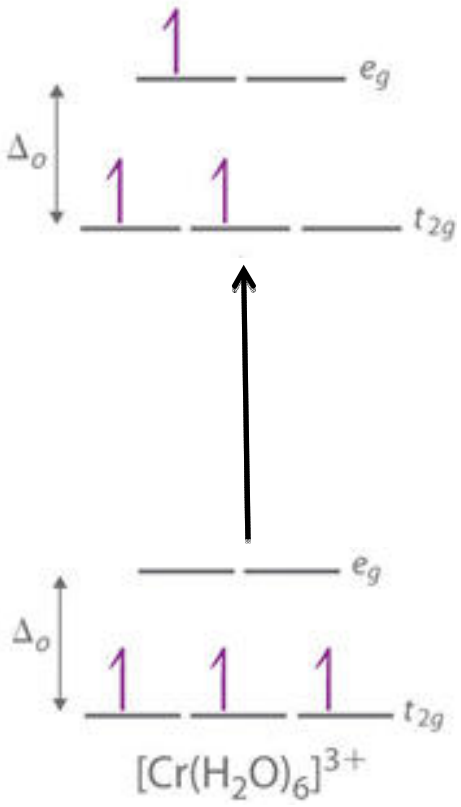
القاعدة الاولى من قواعد الاختيار تقتضي ان يكون انتقال الالكترون من مستوى طاقة أوطأ الى اعلى دون حدوث تغيير في العدد الكمي للبرم وبمعنى أدق انلايحصل تغيير في قيمة multiplicity والتي تحسب وفق المعادلة التالية:

$$\text{Multiplicity} = 2S+1$$

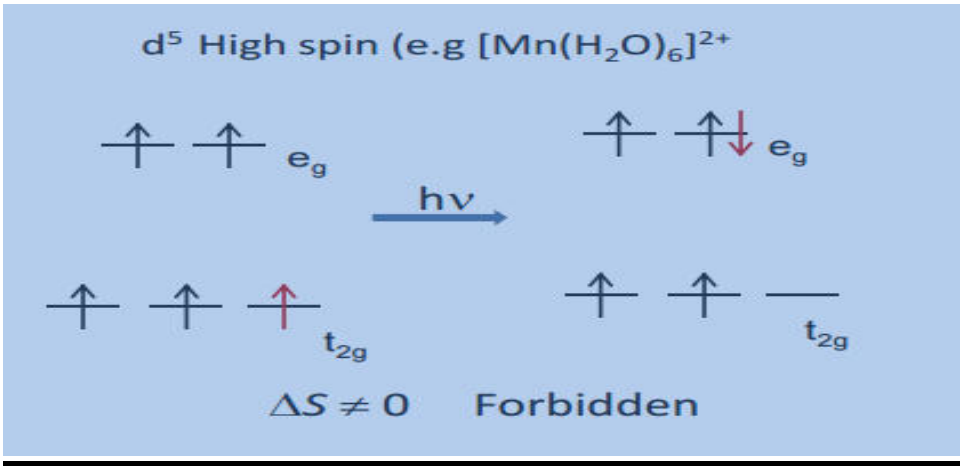
حيث تكون قيمة S لكل الكترون تساوي 1/2 ، ولتوضيح طريقة احتساب هذه القيمة لاحظ الشكل التالي:



فيكون الانتقال من نوع d-d مسموح اذا لم ينتج الانتقال الالكتروني الى المستوى الاعلىتغييرا في قيمة multiplicityويصطلح على الانتقال في هذه الحالة spin allowed وكما مبين في الشكل التالي:



اما عندما يؤدي الانتقال الى تغيير في قيمة multiplicity فهذا يكون مقيد ويصطلح عليه spin forbidden علما انه يحدث انتقال ولكن مواصفاته الطيفية تختلف كما سيرد لاحقا، والشكل ادناه يوضح هذه الفكرة.



لاحظ تحول قيمة multiplicity من 6 الى 4

Multiplicity= (2*5/2) +1=6 قبل الانتقال

Multiplicity= (2*3/2) +1= 4 بعد الانتقال

LaporteRule:

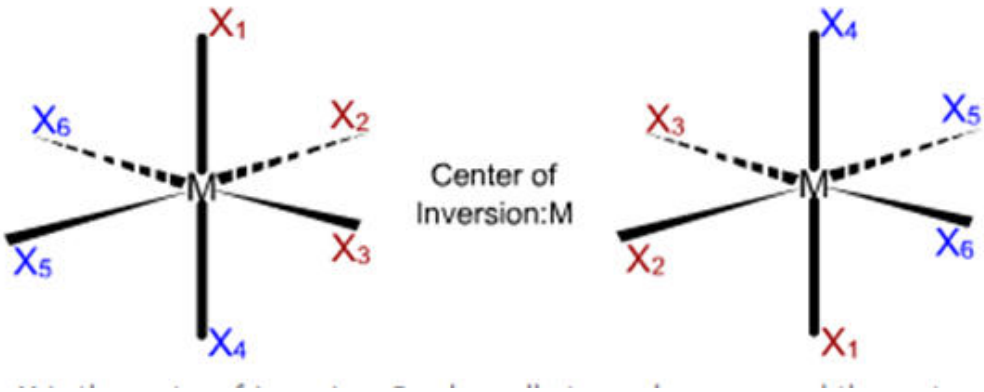
عندما يكون هذا الانتقال مسموحا فيقتضي تحولا من غلاف الى اخر ويصطلح عليه laporte allowed اما عندما يكون خلاف ذلك فلايحدث ويصطلح عليه laporte forbidden

and, thus, *allowed* transitions are $s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$, $d \rightarrow f$; *forbidden* transitions are $s \rightarrow s$, $p \rightarrow p$, $d \rightarrow d$, $f \rightarrow f$, $s \rightarrow d$, $p \rightarrow f$ etc.

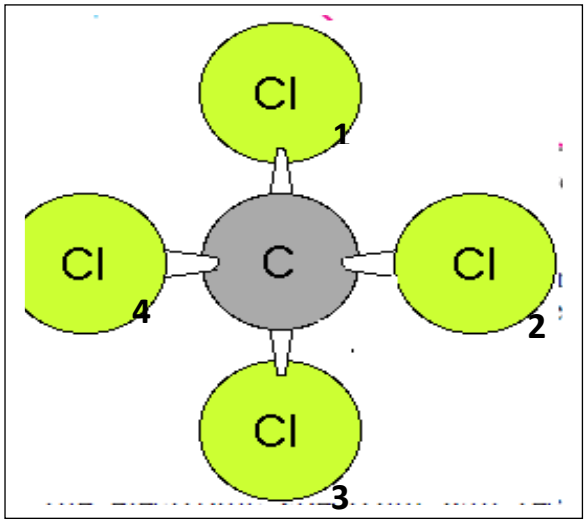
عندما تمتلك الجزيئة تماثل من نوع انقلاب center of inversion كما هو الحال في معقدات كل من octahedral و square planner فان هذا الانتقال يكون مقيد laporte forbidden وهذا لايعني عدم حدوث انتقال كما ورد في الفقرة الاولى.

للتذكير فان التماثل من نوع انقلاب يحصل عندما يتم تدوير الجزيئة 180 درجة الى الاعلى او الاسفل ومن ثم تدوير اخر 180 درجة الى اليمين او اليسار فيكون الشكل الناتج يشبه الشكل الاول لكن الذرات المتشابهة تكون بنمط معاكس تماما الى النمط

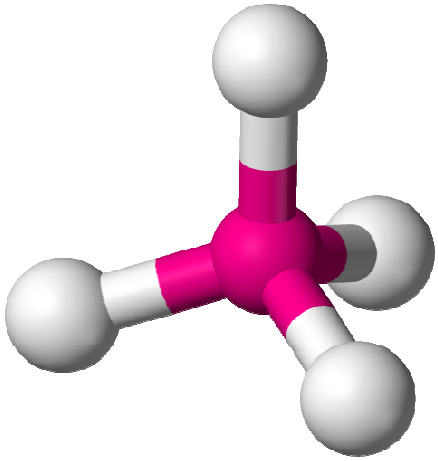
الاول وعلى نفس المسافات وهذا يحدث في كل من octahedral كما موضح في الشكل ادناه:



وكذلك يحدث في square planer كما في الشكل التالي:



اما في حالة tetrahedral فليس هناك center of cymmetryكما يتضح من الشكل التالي:



ولذلك فان انتقال laporte في حالة tetrahedral يعتبر مسموح نتيجة حصول عملية امتزاج بين اوربيتالات d,p ويصطلح عليه في هذا النوع اي الرباعي السطوح Laporte allowed اضافة الى عدد اخر من التراكيب التي لاتحتوي على center of symmetry.

ان شدة امتصاص اللون تكون عالية ويكون اللون غامقا عندما يكون المعقد من نوع Laporte allowed ويكون خافتا عندما يكون المعقد Laporte forbbiden وهذا هو الاختلاف في المواصفة الطيفية التي تم ذكرها في فقرة سابقة

The intensity can be determined from the following quantum mechanical selection rules that state whether the transitions are allowed (intense color) or not allowed (pale color) a) Symmetry forbidden or Laporte forbidden ($\Delta = \pm 1$)

ان قيمة $\Delta = \pm 1$ تعود الى عدد الكم للاغلفة الثانوية :

$L =$	0	1	2	3	4	5
	S	P	D	F	G	H

حيث الانتقال من s-p او من p-d..... الخ ، هو انتقال بقيمة $\Delta = \pm 1$

This largely overcomes the Laporte selection rules, so that tetrahedral complexes tend to be more intense in color. Thus, we see that dissolving $CoCl_2$ in water produces a pale pink solution of $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, but on adding HCl tetrahedral $[CoCl_4]^{2-}$ forms, which has a very intense blue color.

ولتوضيح ذلك فان المعقد الذي تنطبق عليه قاعدة Laporte allowed تكون شدة لونه قوية ويكون غامقا وهذا يحصل عندما لا يحتوي تماثل المعقد على مركز انقلاب مثل رباعي السطوح

The 'd-d' transitions in an octahedral $[NiX_6]^{2+}$ complex are:

- *Laporte forbidden but spin allowed*
- *Laporte forbidden and spin forbidden*
- *Laporte allowed and spin allowed*
- *Laporte allowed but spin forbidden*

Answer a

وفي ضوء ماذكر ، يمكن تصنيف شدة الامتصاص للمعقدات وشدة الوانها وفق الجدول التالي:

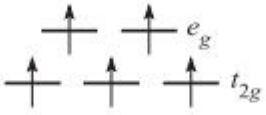
Classification of intensities of electronic transitions

Transition type	Example	Typical values of ε /m²mol⁻¹	
Spin forbidden, Laporte forbidden	$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$	0.1	
Spin allowed (octahedral complex), Laporte forbidden	$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	1 - 10	
Spin allowed (tetrahedral complex), Laporte allowed	$[CoCl_4]^{2-}$	50 - 150	
Spin allowed, Laporte allowed e.g. charge transfer bands	$KMnO_4$	$1000 - 10^6$	

Worked example 20.3 Spin-allowed and spin-forbidden transitions

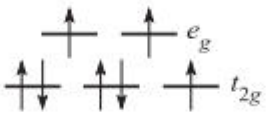
Explain why an electronic transition for high-spin $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ is spin-forbidden, but for $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ is spin-allowed.

$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ is high-spin d^5 Mn(II):



A transition from a t_{2g} to e_g orbital is impossible without breaking the spin selection rule: $\Delta S = 0$, which means that S must remain the same.

$[Co(H_2O)_6]^{2+}$ is a high-spin d^7 Co(II) complex:



A transition from a t_{2g} to e_g orbital can occur without violating the spin selection rule.

NB: Transitions in both complexes are Laporte-forbidden.

The molar absorptivity at λmax is minimum for

(A) $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$

(B) $[Cr(H2O)_6]^{2+}$

(C) $[Co(H_2O)_6]^{2+}$

(D) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$

References : C. HOUSECROFT AND A. G. SHARPE
Inorganic chemistry, 2nd edition,2005