الجمهوريـــة الجزائريـــة الديمقراطيـــة الشعبيـــة

**République Algérienne Démocratique Populaire**


وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
المدرسة العليا للأساتذة
القبة القديمة – الجزائر
قسم الكيمياء

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**
**Ecole Normale Supérieure**
**Vieux Kouba – Alger**
**Département de1 chimie**


# الدراسة النظرية لمركبات العناصر الإنتقالية من النوع

# M(NR)$_4$

## مذكرة تخرج لنيل شهادة أستاذ التعليم الثانوي


**من إعداد:**

- قيراطي صلاح الدين
- الزهراء قاسم أبو القاسم
- بوزيان معاد

**تحت إشراف الأستاذة:**

- فرحاي فاطمة


**لجنة المناقشة:**

- فرحاي فاطمة الزهراء..... مشرفا
- قسامة إلهام .....ممتحنا
- بوتمتام ليلى ..... رئيسا

دفعة جوان (2015)

السنة الجامعية 2014/2015

## الفـــــــــــهرس

المـــــــــــقدمة.....
01.....

I- الفصل الأول: مفاهيم أساسية.....04

I-1- تعريف العناصر الانتقالية و أقسامها .....05

I-2- الخواص المميزة للعناصر الانتقالية
.....09

I-3- ملاحظات عامة على العناصر الانتقالية .....10

I-4- المعقدات .....12

I-5-الخصائص التناسقية.....13

I-6-متابعة الكترونية للرابطة
التناسقية.....15

II-الفصل الثاني: الطرق
النظرية.....18

II-1-
مــقدمــة.....19

II-2- طريقة هوكل الممددة
EHT.....19

II-3- طريقة FMO ..... 21

II-4-

نـــتيـــــــــــجة.....

21

III- الفصل الثالث: الدراسة البنيوية للمركبات من النوع

$M(NR_2)_6$.....22

III-1-

مـــــقدمـــــــــة.....

23

III-1-1- نبذة تاريخية

مختصرة.....23

III-1-2- هندسة المدارات.....25

III-1-3- حالة المركب نموذج $WH_6^{6-}$ ..... 25

III-2- المركبات $M(NR_2)_6$ ..... 28

III-2-1-أثر المرتبط أمينو على على المدارات d للمعدن.....28

III-2-2- دراسة المركب التجريبي $M((CH_3)_2)_6$

.....31

III-2-2-1- النتائج و المناقشة ..... 33

III-2-2-2- دراسة المركب $d^0$ ..... 35

III-2-2-3- الدراسة النظرية للبنية C
35.....
III-2-2-4-المركب $d^2$ ..... 37
III-2-2-5- المركب $d^4$..... 37
III-2-2-6- المركب $d^6$..... 38
III-2-2-7- المركب $d^8$..... 38
III-2-2-8- المركب $d^{10}$ ..... 38
III-2-3- التطور في الجدول الدوري
40.....
III-2-3-1- تطور الخصائص حسب العمود.....
40.....
III-2-3-2- تطور الخصائص حسب السطر ..... 44
III-3- النتيجة ..... 45
الخاتمة ..... 47
قائمة
المراجع..... 48
ملحق ..... 50

## فهرس الجداول:

الجدول 01: يوضح بعض العناصر الانتقالية.....05

الجدول02: التركيب الالكتروني لعناصرالسلسلة الانتقالية d الاولى.....10

الجدول 03 :التركيب الالكتروني لعناصر السلسلة الانتقالية d الثانية.....10

الجدول 04:خواص اكاسيد الكروم الشائعة.....11

الجدول 05:انصاف الاقطار لايونات متماثلة.....11

ا.لجدول 06:الطاقة الكلية لسبعة بنيات معبر عنها بالـ ev.....33

الجدول 07:مشاركة المدارات الممتلئة في الطاقة الكلية لستة بنيات.....34

الجدول08: التغطية الكلية المرجعة لكل بنية بالنسبة للمركب $d^0$

.....34

الجدول09: الطاقة الكلية للبنيات الأكثر استقرارا لـ $d^o$ إلى $d^{10}$ للعناصر الانتقالية Cr , Mo

W.....40

الجدول 10:مساهمة المدارات d الممتلئة في الطاقة الكلية للبنيات الأكثر ثباتا بدلالة الفقد في الالكترونات من اجل المعادن Cr , Mo و

W.....41

الجدول 11: التغطية الكلية المرجعة للمركب$d^0$للبنية C للمعادن الثلاث Cr،

W،Mo.....41

الجدول12:الطاقة الكلية للبنيات الأكثر ثباتا لـــ$d^o$ إلى $d^{10}$ من اجل Ti , V و

Cr.....44

الجدول13:مساهمة المدارات d الممتلئة في الطاقة الكلية للبنى الأكثر ثباتا بدلالة النقص في الكترونات المعادن Ti V, و

Cr.....44

الجدول 14: التغطية الكلية المرجعة للمركب $d^0$للبنية C للمعادن Cr ، Ti ،

V.....45

## فـــهرس الاشكــال

الشكل 1: المرتبط الاميدي و تشكيل الرابطة π.....15

الشكل 2: تمثيل المدارات d.....25

الشكل 3:رسم بياني للمدارات الجزيئية لـ $WH_6^{6-}$.....27

الشكل 4:المخطط البياني للمدارات الجزيئية لـــ
$NH_2^-$.....28 الشكل 5:المخطط البياني للتفاعلات البينية في المعقد$(WH_5NH_2)^{-6}d^6$.....30

الشكل 6: مخطط مستويات الطاقة للمدارات الجزيئية للمعقد$W(NH_2)^6$ .....36

الشكل 7:مخطط المدارات الجزيئية للمعقد $W(NH_2)^6$ لسبعة تشكيلات .....39

## فهرس الرسومات

رسم بياني 1:هندسة المعقد$(WH_5N_2)^{-6}d^6$.....29

رسم بياني 2:تشكيل البنى الحدية السبعة الممكنة.$W(N(CH3)_2)_6$.....32

رسم بياني 3:المخطط للمدارات d للتشكيل A.....43

**مقدمة:**

أعطت الخصائص الالكترونية و الفراغية للمرتبط الأميدي $NR_2$ و الإميدي $NR$ ميلادا لكيمياء معقدات العناصر الانتقالية من الناحية البنيوية اكثر من ناحية القدرة على استعمالها كمتفاعلات  الرابطة معدن–أزوت تلعب دورا مفتاحيا في الاصطناع التحفيزي للأكريلو نتريل  الهدرجة للنتريلات و التثبيت و الأكسدة للآزوت الجزيئي.

المعقدات من الشكل $ML_n$ حيث $L = NR_2$ و $R = [alkyl$ او $N(SiMe_3)_2]$ تتميز بدرجات اكسدة مرتفعة بالنسبة للمعدن  و كيمياء المعقدات تكشف عن ثبات العدد التناسقي وحالة التكافؤ للايون المعدني بشكل غير معهود  و أكثر من ذلك فتفاعليتها تلعب دورا أساسيا في تركيب الكثير من المركبات العضوية المعدنية للعناصر الانتقالية  من جهة تنوع البنيات حيث بإمكانها التغير و يتم استعمالها كمحفزات في كثير من التفاعلات الكيميائية  و إلى حد الآن التحفيز المتجانس للعناصر الانتقالية يقتصر على النظام الهيدروكربوني و ذلك بسبب سهولة تشكل و انكسار الروابط $M - C$ $M - N$ $C - H$ ,  $C - C$ . التمدد للرابطة $M - N$ (او $MO$) ممكن و يمكن التنبؤ به و مما أدى إلى تطور ملحوظ في التحفيز باستعمال العناصر الانتقالية.

بين مكتشفون كثيرون أن الروابط σ $M - C$ ألكيل و M − N ثنائي ألكيل أميد متشابهة فيما يتعلق بالتركيب و الخصائص التناسقية أكثر من التفاعل لمكوناتها في يومنا هذا الدراسات حول المرتبطات المانحة الآزوتية تندرج في مجال الكيمياء التناسقية الكلاسيكية برغم تطور الكيمياء البيو–عضوية .

في هذه الأيام عرفت كيمياء العناصر الانتقالية تطورا ملحوظا لم تعرفه منذ عدة سنوات المعقدات من النوع $MNR_2$ حيث $M = Zn, Na, K, Li$ تم التعرف عليها ابتداء من القرن الخامس عشر , حيث لزم الأمر الانتظار حتى سنة 1935 من أجل الحصول على أول مركب $MNR_2$ من طرف **دارمي و فارنلويس (dermer et fernlius)**  حيث $M$ هو عبارة عن

معدن انتقالي $(\mathrm{Ti}(\mathrm{N}\phi_2)_4$  و $TI(NMe_2)_4$ الذي تحصلنا عليه لم يعرف إلا بعد 25 سنة من بعد , إن تركيب أول مركب أميدو اليورانيوم على شكل سائل طيار $U(NEt_2)$  تم تحقيقه سنة 1956 من طرف **جيلمان وآل**  و بعد ذلك استلزم الانتظار حتى 1974 للحصول على اكتيند من نفس النوع .

في 1959 وضع **برادلي و توماس** طريقة تجريبية تسمح بتركيب سلسلة كاملة من $:M(NR_2)n$

حيث أن $M$ ينتمي الى المجموعات من $IV_A$ إلى $IV_A$و من الدور الأول إلى الثالث :

$TI(4), Zr(4$

$.W(3), W(4)$

الأعمال بالنسبة للمعقدات من النوع $ML_n$ اومولبتيك ( تحتوي على مرتبطات من نفس النوع) حيث $L = R(ALKYL), NR_2$ و OR من اجل المعادن السابقة  تطورت كثيرا مؤخرا  ففي 1990 **اداما و كول** (***J.J.H.EDEMA*** **و *COL***) تمكنا من الحصول على مركبين الأول ذو سبين علوي و الأخر سفلي لـــ $Cr(2)$ و قاما بشرح البنية باستعمال التحليل $RX$ المعقد الأول $(\eta^1\text{-}C_4H_4N)_2Cr(L)_3$ $(L = THF, PY)$ و $(\eta^1\text{-}2{,}5\text{-}Me_2C_4H_4N)_2Cr(L)_2$ مع $(L = THF, PY)$  البنية متشـــــــابهة و لكن تختلف في نوع السبـــــين حيث أنه سفلي للمركب الأول و سبين علوي للمركب للثـــــاني  المركب الأول $Cr(2)$ لديه بنية رباعية حيث ثنائية البيرول ترنس يكونان في نفس المستوي العمودي في مخطط يضم جزيأي البيريدين . فيما يخص خماسية التناسق لـــ $Cr(2)$ غير المعتادة كليا  هؤلاء المكتشفون اقترحوا بأنها يمكن أن تعتبر كنتيجة لطاقة استقرار عالية لحقل المرتبطات في الصورة الكترونية $d^4$ بسبين سفلي من اجل الكروم ($2.73\text{-}2.83\ \mu_\beta$ $= \mu_{eff}$).

إذا المدار $d$ ذو طاقة منخفضة و تناظر مناسب , هو متواجد لربط المرتبط الثانوي  و بالعكس الـــ 2.5–ثنائي المثيل بيروليل ( $\eta^{1}$-2,5-$Me_2C_4H_4N)_2Cr(Py)_2$ ) الذي يملك وضعيتين محوريتين محميتين فراغيا , هو ذو شكل هندسي رباعي رباعي التناسق بتركيب الكتروني $d^4$ عادي . و سبين العلوي للكروم ($\mu_{eff} = 4.87\ \mu_\beta$).

في دراسة تتمحور حول شرح بنية معقدات العناصر الانتقالية لـــلأميد اومولبتيك

من النوع $MX$n بانتقال الاكترونات في طور غازي  **هالن و آل** قاما بشرح البنية الجزيئية لـــ $Ti(4):Ti(NMe^2)_4\ ;V(4):V(NMe_2)_4$ , دراسة مماثلة تم القيام بها حول الـــ$Zr(NMe_2)_4$ من طرف **هاجن و آل** سنة 1988 , الـــ $Ti(NMe_2)_4$ *تم إيجاده بتناظر* $D_2D$ *هو الحال بالنسبة لـــ* $Zr(NMe_2)_4\ psedo-isoélectronique$ *نلاحظ ان البنية لـــ* $Cr(NMe_2)_4$ *مازالت غير معروفة كما هو الحال بالنسبة للمتماثل له الـــ*$Mo(NMe_2)_4$ *, دراسته بالـــ*$RX$ *تظهر مركب ديامغناطيسي بنظام قريب من الـــ*$D_2D$ .

*من اجل الـــ*$Nb(4)$ *مثلا الـــ* $Nb(NR_2)_4$ مع $(R = Me, Et)$ تم التعرف عليه منذ سنة 1962 الـــ $Nb(NPh_2)_4$ لم يتم الحصول و معرفة خصائصه الا سنة 1995, المعقد متناظر على شكل رباعي تقريبا و الاعوجاج يمكن إن ينسب أساسا إلى الازدحام على المستوى الفراغي  الدراسة بـــالـــ $H-RAMAN$ و $IR$ تظهر بنية رباعية للمركب $MN_4$.

طرق الاصطناع المتطورة في يومنا هذا هي جد فعالة  و لكنها لا تمكننا مع ذلك من الحصول على مركبات مستقرة من النوع $M(NR_2)$n من اجل المعقدات المتواجدة في اليمين في الجدول الدوري مثل:$(M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu)$ هذه الصعوبة لا تطرح بالنسبة للمركبات التي تحتوي روابط $M-C(alkyl)$ مثل $[Me_3PtX]$ مثلا  و هي معروفة منذ سنة 1909 و هي جد مستقرة بينما الروابط $Pt-NR_2$ ليست مستقرة ماعدا تحت شروط صارمة.