المحاضرة الرابعة

نظريات التاصر في المركبات التناسقية

Bonding Theories in coordination compounds

لقد كانت نظرية السلسلة ونظرية التناسق لفرنر لتفسير بنية المعقدات التناسقية مقدمة بسيطة لفهم التآصر في المركبات التناسقية، تلى ذلك توسعا واهتماما كبيرين نتج عنهما نظريات تستعمل في الوقت الحاضر لوصف طبيعة التآصر في المعقدات التناسقية هي

1. **نظرية رابطة التكافؤ.** **Valence Bond Theory.**
2. **نظرية المجال البلوري.** **Crystal Field Theory.**
3. **نظرية الأوربتال الجزيئي.** **Molecular Orbital Theory.**
4. **نظرية المجال الليجاندي** **Ligand Field Theory.**

نظرية اصرة التكافؤVBT

ويعد تكوين المعقد حسب هذه النظرية تفاعلا بين قاعدة لويس(الليكند)وحامض لويس(الفلز)مع تكوين آصرة تناسقية بين الليكند والفلز. وترتبط هذة النظرية بالتهجين والشكل الهندسي للذرة المركزية حيث تمثل هذه النظرية اوربتالات الفلز بمربعات(أو في بعض الاحيان دوائر)لبيان توزيع الكترونات الغلاف الخارجي للفلز والالكترونات الممنوحة من الليكندات.
ولابد من التعرض الى ان الليكاندات التي ترتبط بالذرة المركزية تختلف من حيث القوة فالليكاندات القوية تضغط على الالكترونات المنفردة لترغمها على الازدواج والجدول التالي يوضح تصنيف قوة الليكاندات

أولاً: نظرية رابطة التكافؤ: تشتمل هذه النظرية على الفرضيات التالية:

1) **تهجين الاوربتالات الذرية في الذرة المركزية ، و نحصل بذلك على عدد من الاوربتالات الجزيئية المهجنة مساويا لعددها .**
2) **تتكون المدارات المهجنة الاتجاهية على ذرة الفلز من تهجين مدارات s , p , d**
3) **لم تحدد النظرية أشكال مدارات الليجاند إلا أنها فرضت كونها مدارات تآصرية من نوع سيجما مملوءة بالالكترونات .**
4) **تُمنح أزواج الالكترونات من اوربتالات الليجاندات المناسبة إلى مدارات أيونات الفلز المهجنة و الفارغة في غلاف التكافؤ , لتكوين روابط سيجما التساهمية .**
5) **تتكون الجزيئات أو الأيونات المعقدة ذات الأشكال الهندسية المعينة التي تعتمد على نوع التهجين .**

6) تظهر الرابطة التناسقية الناتجة بأنها رابطة تساهمية بين الليجاند و الفلز.

و تمثل هذه النظرية المدارات الموجودة على الفلز بمربعات أو دوائر لغرض توزيع الالكترونات الموجودة في الذرة أو الأيون المركزي و الالكترونات الآتية من الليجاندات المتفاعلة في هذه الاوربتالات.

ليكندات قوية	ليكندات ضعيفة
سيانيد CN-	يوديد I-
امونيا NH_3	بروميد Br-
اثلين ثنائي امين $NH_2CH_2CH_2NH_2$	كلوريد Cl -
نتريت NO^-_2	فلوريد F^-
كاربونيل CO	هيدروكسيد OH^-
بيريدين C_5H_5N	ماء H2O

ملاحظات

1- يمكن تخمين الشكل الهندسي للذرة المركزية من خلال التهجين بالشكل التالي

SP: الشكل خطي Linear وعدد التناسق في المعقد = 2

SP^2: اما مثلث مستو او هرم ثلاثي القاعدة Trigounal plenar وعدد التناسق = 3

SP^3: رباعي الاوجة tetrahedral وعدد التناسق = 4

dsp2 مربع مستو squair plener عدد التناسق = 4

Dsp3 مثلث ثنائي الهرم Trigonal bipramidal عدد التناسق = 5

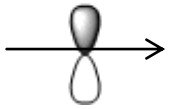
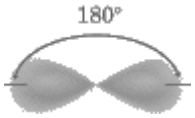
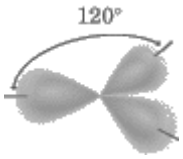
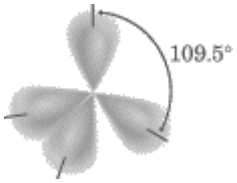
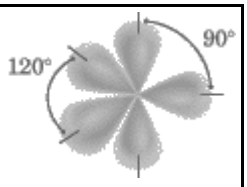
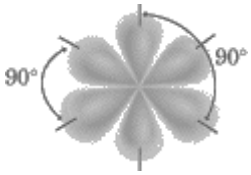
d3sp3 ثماني السطوح Octahedral عدد التناسق = 6

2-يمكن التوصل من خلال قيمة الزخم الزاوي الى نوع التهجين كما سياتي في الامثلة لاحقا

3-من خلال قيمة الزخم الزاوي يمكن معرفة فيما اذا كان المعقد دايا او بارا مغناطيسي فاذا كانت قيمة الزخم الزاوي = صفر فالمعقد دايا مغناطيسي اما اذا كانت قيمة الزخم الزاوي اكبر من صفر فالمعقد بارا مغناطيسي

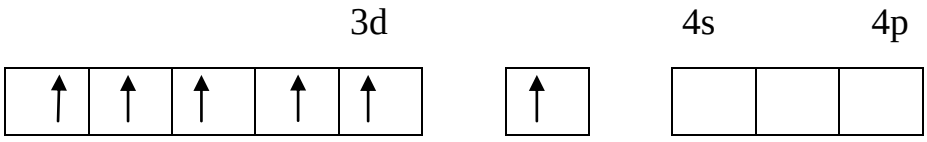
العنصر	التوزيع الإلكتروني	المجموعة
Sc_{21}	$[Ar]^{18}\ 4s^2\ 3d^1$	3 B
Ti_{22}	$[Ar]^{18}\ 4s^2\ 3d^2$	4 B
V_{23}	$[Ar]^{18}\ 4s^2\ 3d^3$	5 B
Cr_{24}	$[Ar]^{18}\ 4s^1\ 3d^5$	6 B
Mn_{25}	$[Ar]^{18}\ 4s^2\ 3d^5$	7 B
Fe_{26}	$[Ar]^{18}\ 4s^2\ 3d^6$	8 B
Co_{27}	$[Ar]^{18}\ 4s^2\ 3d^7$	
Ni_{28}	$[Ar]^{18}\ 4s^2\ 3d^8$	
Cu_{29}	$[Ar]^{18}\ 4s^1\ 3d^{10}$	1 B
Zn_{30}	$[Ar]^{18}\ 4s^2\ 3d^{10}$	2 B

(جدول يلخص أنواع التهجين المختلفة والأشكال الهندسية التي تنتج عنه)

المدارات المهجنة	التهجين	الهندسي		
0	S			
1	p			
2	Sp	خطي		
3	sp^2	ثلاثي الزوايا مستو		
4	sp^3	هرم رباعي السطوح		
5	dsp^3	هرم ثنائي مثلثي		
6	d^2sp^3	ثماني السطوح		

Example 1: $[Cr(CO)_6]$

$_{24}Cr$ [Ar] $3d^5\ 4s^1$



$_{24}Cr^*$ [Ar] $3d^6 4s^0$

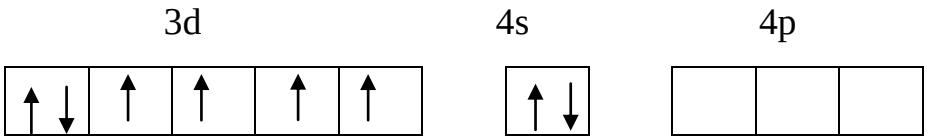
$[Cr(CO)_6]$

d^2sp^3

1. 12 الكترونا آتية من 6 ليجاندات.
2. نوع التهجين d^2sp^3 .
3. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه octahedral .
4. الخواص المغناطيسية للمعقد دايا مغناطيسية .

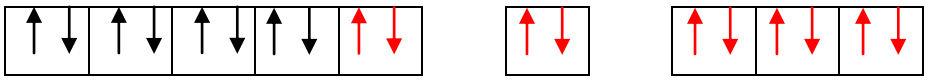
Example 2: $[Fe(CO)_5]$

$_{26}Fe$ [Ar] $3d^6 4s^2$



$_{26}Fe^*$ [Ar] $3d^8 4s^0$

$[Fe(CO)_5]$

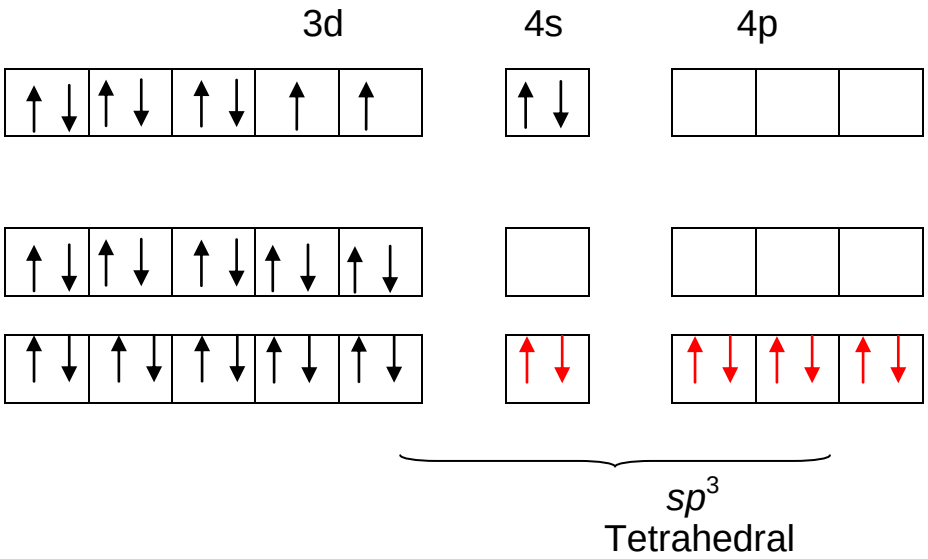


dsp^3

1. 10 الكترونا آتية من 5 ليجاندات.
2. نوع التهجين dsp^3 .
1. الشكل الهندسي للمعقد ثنائي الهرم مثلثي القاعدة Trigonal Bipyramid .
2. الخواص المغناطيسية للمعقد دايا مغناطيسية

Example 3: $[Ni(CO)_4]$

$_{28}Ni$ [Ar] $3d^8 4s^2$



1. 8 الكترونا آتية من 4 ليجاندات.
2. نوع التهجين sp^3 .
3. الشكل الهندسي للمعقد رباعي السطوح Tetrahedral .
4. الخواص المغناطيسية للمعقد دايا مغناطيسية

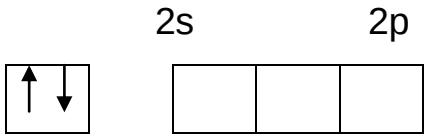
II طُبقت بصورة واسعة مع المركبات الفلزية في حالات الأكسدة أعلى من الصفر:

مثل الأيونات الفلزية Cu^+ ، Zn^{2+} ، Ga^{3+} أ، الفلزات من الدورة الثانية Ag^+ ، Cd^{2+} و التي يكون لها الترتيب الالكتروني $nd^{10}(n+1)s^0$ أ، الفلزات التي لها الترتيب الالكتروني $1s^2$ مثل Li^+ ، Be^{2+} ، B^{3+} .

أمثلة:

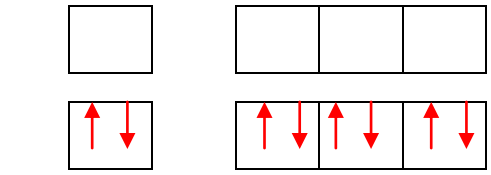
1Example : $[BeF_4]^{2-}$

$_4Be$ [He]$2s^2 2p^0$



$^{2+}$ [He]$2s^0$ * $_4$Be

$[BeF_4]^{2-}$



sp^3

Tetrahedral

If complex is diamagnetic

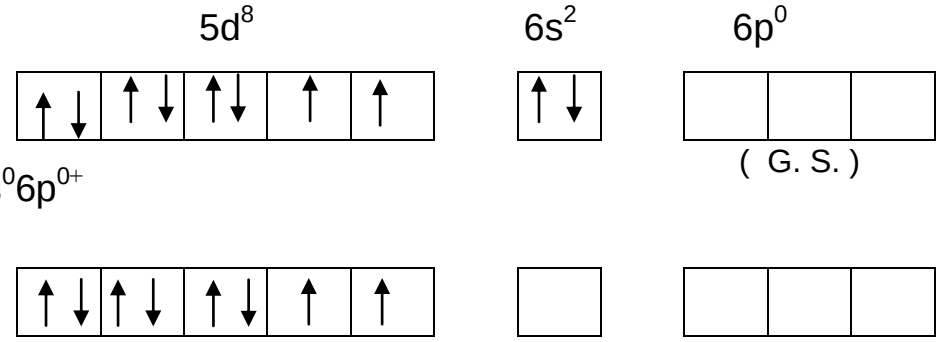
1. 8 الكترونا آتية من 4 ليجاندات.
2. نوع التهجين sp^3 .
3. الشكل الهندسي للمعقد رباعي السطوح Tetrahedral .
4. الخواص المغناطيسية للمعقد دايا مغناطيسية

III في حالة الأيونات ذات الترتيب الالكتروني d^8 :

أولا: المعقدات التي لها العزم المغناطيسي $\mu = 0$ ، يكون شكلها الهندسي دايا مغناطيسي diamagnetic ، فتأخذ شكل المربع المستوي square planar ، و تظهر مع الأيونات Pd^{2+} , Pt^{2+} و أحيانا أيون Ni^{2+} حيث تعمل الليجاندات على ازدواج الالكترونين المنفردين فيكون التهجين كما يلي:

1Example : $[PtCl_4]^{2-}$

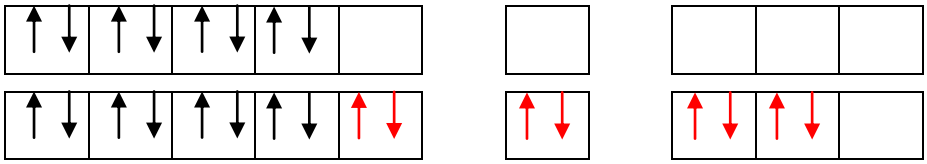
$_{78}$Pt [Xe]$4f^{14}5d^8 6s^2 6p^0$



$_{78}Pt^2$ [Xe]$4f^{14}5d^8 6s^0 6p^{0+}$

(Ex. State)$^+$*Pt^2

$[PtCl_4]^{2-}$



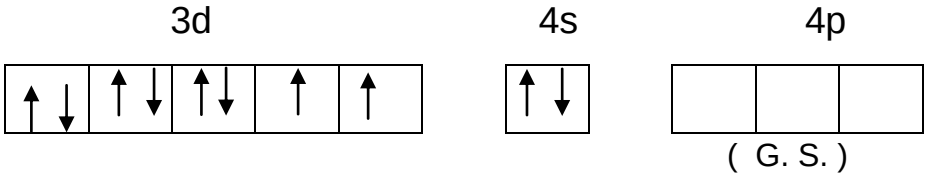
dsp^2

squre planar

1. 8 الكترونا آتية من 4 ليجاندات.
2. نوع التهجين dsp^2 .
3. الشكل الهندسي للمعقد مربع مستو square planar .
4. الخواص المغناطيسية للمعقد دايا مغناطيسية
5. نوع الليجاند : يعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز(مجال قوي).

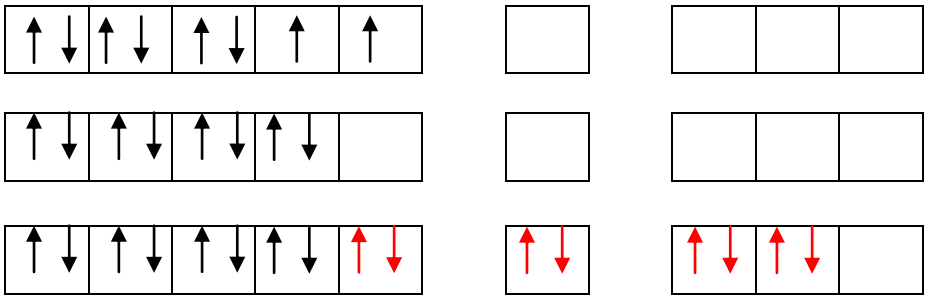
Example 2: $[Ni(CN)_4]^{2-}$

$_{28}Ni\ [Ar]3d^8 4s^2 4p^0$



$_{28}Ni^{2+}[Ar]3d^8 4s^0 4p^0$

(Ex. State)$^{+}$*Ni^2



$[Ni(CN)_4]^{2-}$

dsp^2

square planar

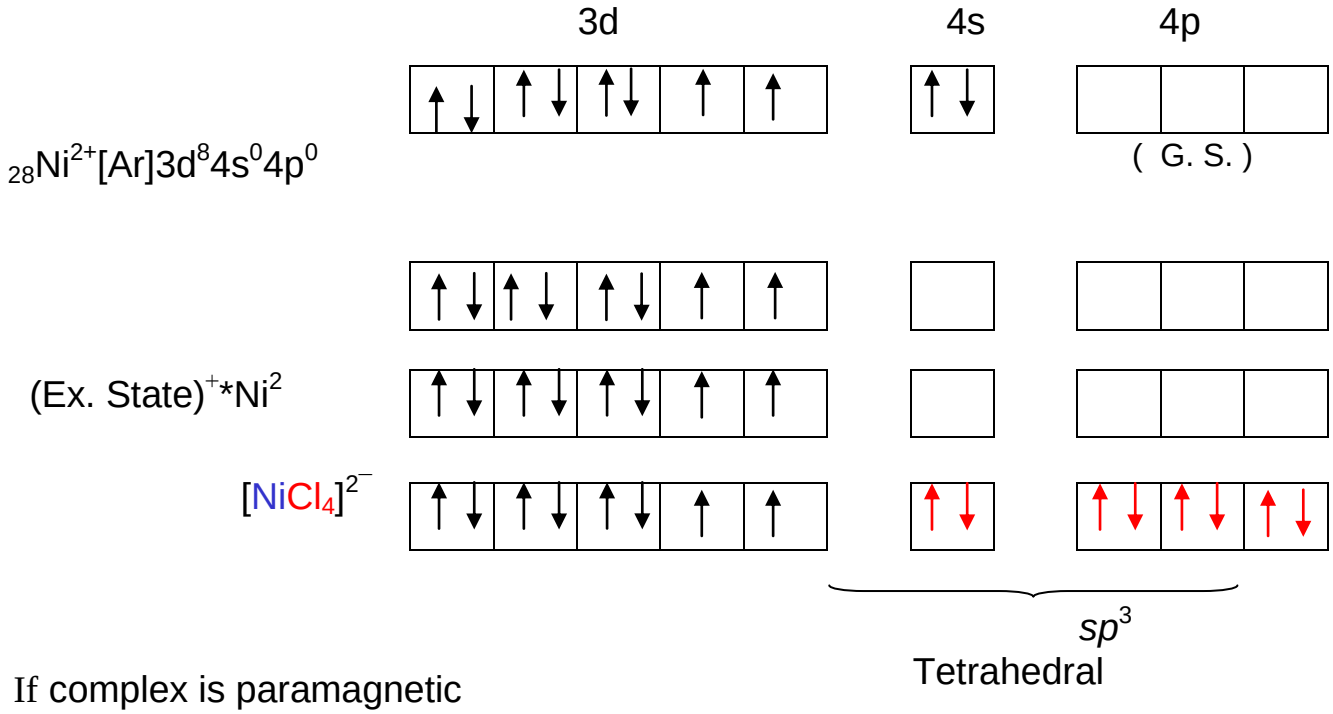
1. 8 الكترونا آتية من 4 ليجاندات.
2. نوع التهجين dsp^2 .

3. الشكل الهندسي للمعقد مربع مستو square planar .
4. الخواص المغناطيسية للمعقد diamagnetic
5. نوع الليجاند : يعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز(مجال قوي).

ثانيا: المعقدات التي لها العزم المغناطيسي $\mu > 0$ ، فيكون الشكل الهندسي لها بارا مغناطيسي paraamagnetic ، فتأخذ شكل رباعي السطوح tetrahedral ، و تظهر حالة استقرار عالية مع أيونات Ni^{2+} حيث يعمل الكلور كليجاند ضعيف مع أيون النيكل (مجال ضعيف) فلا تزدوج الالكترونات ، ويكون التهجين كما يلي:

Example 1: $[NiCl_4]^{2-}$

$_{28}Ni\ [Ar]3d^8 4s^2 4p^0$



If complex is paramagnetic

1. 8 الكترونا آتية من 4 ليجاندات.
2. نوع التهجين sp^3 .
3. الشكل الهندسي للمعقد رباعي الأوجه tetrahedral
4. الخواص المغناطيسية للمعقد paramagnetic
5. نوع الليجاند : لايعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز(مجال ضعيف).