نظريات تفسير المركبات التناسقية

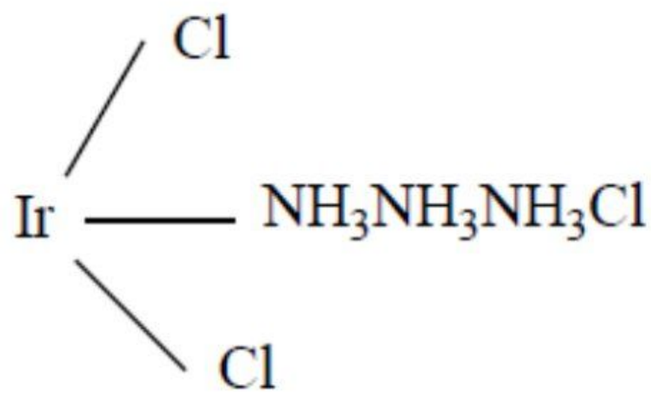
اولا: نظرية السلسلة (Chain Theory):-

اكتشفت هذه النظرية من قبل العالم بولستراند عام (1864 م) وطورت من قبل تلميذه جور جنسن حيث افترض هذا العالم وجود ثلاث أواصر للكوبلت في معقداته وقال إن هذا الكلام يطبق على جميع معقدات المركبات التناسقية تمكن هذا العالم من تحضير مجموعة من المركبات لتطبيق نظريته عليها من هذه المركبات هي:

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
$CoCl_3.5NH_3$	Cl $Co——NH_3—NH_3—NH_3—NH_3—Cl$ $NH_3—Cl$	2
$CoCl_3.4NH_3$	Cl $Co—NH_3—NH_3—NH_3—NH_3—Cl$ Cl	1

فلقد وجد أن أيونات الكلوريد Cl^- غير المتصلة اتصالا مباشرا بالذرة المركزية تترسب بشكل AgCl عند إضافة زيادة من محلول نترات الفضة بحيث تتخذ الصيغ المبينة أعلاه.

المركب الأخير الذي حضره بولستراند هو ($IrCl_3.3NH_3$) وعندما فسره حسب نظرية السلسلة كان شكل المعقد هو



المفروض وحسب تفسير بولستراند ان يتكون راسب باعتبار وجود ذرة كلور واحدة بعيدة عن الفلز لكن بولستراند لم يحصل على راسب وبالتالي لم تتمكن هذه النظرية من تفسير هذا المعقد. وهذا هو سبب فشل نظرية السلسلة.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

ثانيا: نظرية فرنر التناسقية (Werner`s Coordination Theory):-

اكتشفت هذه النظرية من قبل العالم فيرنر عام (1950 م) وافترض هذا العالم ثلاث افتراضات:

(وهي النظرية الاكثر قبولا لتفسيرها خواص المعقدات بصورة دقيقة حيث افترضت)

أ - تمتلك أكثر العناصر نوعين من التكافؤ هما:

1- التكافؤ الاولي (Primary valance) متأين يمثل بخط متقطع ---- والذي يعرف بحالة التأكسد.

2- التكافؤ الثانوي (Secondary valance) غير متأين يمثل بخط متصل ——ويعرف بالعدد التناسقي.

ب- يحاول كل عنصر عند اشتراكه في تكوين مركب معقد إشباع كلا التكافؤين، حيث تتشبع التكافؤات الأولية بأيونات سالبة أما التكافؤات الثانوية فتتشبع بأيونات سالبة أو جزيئات متعادلة.

ج - تتجه التكافؤات الثانوية نحو مواقع ثابتة في الفراغ تدعى بالمجال التناسقي حول ايون الفلز المركزي وهذا هو أساس الكيمياء الفراغية للمعقدات الفلزية.

التكافؤ الاولي هو حصيلة تأين الفلز الى الحالة الموجبة (اي فقدان الكترونات) والذي يستوجب معادلته بأيون سالب، اما الثانوي والذي يساوي العدد التناسقي والذي يتم معادلته بالليكاندات والممثلة بالمجاميع السالبة او المتعادلة. كل فلز يتجه لمعادلة كلا التكافؤين حيث تتجه التكافؤات الثانوية نحو مواقع ثابتة في الفراغ حول ايون الفلز المركزي، فالمعقدات التالية:

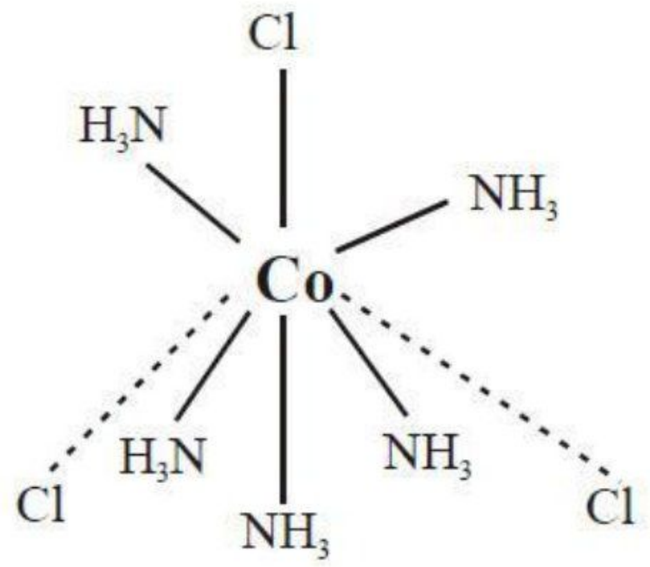
$CoCl_3.6NH_3, CoCl_3.5NH_3$ and $CoCl_3.4NH_3$

هناك ثلاث حالات تكافؤ اولي للكوبلت وهي الاحادي والثنائي والثلاثي، ففي حالة المعقد $CoCl_3.6NH_3$ تكون الحالة التأكسدية للكوبلت هي 3+.

والمركب: $CoCl_3.5NH_3$

ويكتب في الكيمياء التناسقية بالصيغة التالية: $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

وهذا يعني الحالة التأكسدية للكوبلت هي 3+، اما في داخل الكرة التناسقية فهناك 6 ليكاندات خمسة منها امونيا NH_3 وليكاند واحد عبارة عن Cl^- وكما مبين في الشكل التالي:



كذلك يمكن الاستدلال على بقية الحالات التأكسدية للكوبلت بنفس الطريقة. عندما يكون التكافؤ الثانوي (العدد التناسقي) يساوي 6 فان الشكل الهندسي للمعقد يدعى Octahedral

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

مثل المعقدات: $[Ni(NH_3)_6]^{+2}$ and $[Co(NH_3)_6]^{+3}$

وعندما يكون 4 فان الشكل الهندسي اما ان يكون Tetrahedral مثل المعقد $[NiCl_4]^{-2}$

او ان يكون square planar مثل المعقد $[Ni(CN)_4]^{-2}$

من عيوب هذه النظرية أنها لم تناقش الاتي:

1. ألوان المعقدات.
2. التشوه الحاصل في إشكال المعقدات.
3. الخواص المغناطيسية للمعقدات

س/ ماهو التكافؤ الاولي والثانوي للمعقد $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ ؟

قاعدة العدد الذري الفعال (Effective Atomic Number – EAN):

في حالة تكوين المعقد بين ايون الفلز والليكاندات، فان المعقد يكون مستقرا اذا كانت حصيلة مجموع الالكترونات المشاركة من الفلز (او الايون) والمزدوجات الالكترونية الممنوحة للفلز من قبل الليكاندات مساويا لعدد الإلكترونات نفسها الموجودة على الغاز الخامل التالي

He: 2
Ne: 10
Ar: 18
Kr: 36
Xe: 54
Rn: 86

العدد الذري الفعال = الكترونات الذرة المركزية + الالكترونات الممنوحة من الليكاندات

س/ بين هل تنطبق قاعدة العدد الذري الفعال على المركب $[Pd(NH_3)_6]^{+4}$

ج/ نحسب تأكسد palladium (الذرة المركزية) $X + 6(0) = +4$

اذا تأكسد البلاديوم= 4 +

العدد الذري لـ palladium= 46 وحيث ان حالة التأكسد موجبة (+4) اذا معناه ان العنصر فقد اربعة الكترونات

عدد الالكترونات المتبقية على palladium = 46 – 4 = 42e

ترتبط بالذرة المركزية ستة ليكاندات (NH_3) كل ليكاند يمنح زوج من الالكترونات اذا عدد الالكترونات الالكترونات الممنوحة $12e = 6 \times 2$

العدد الذري الفعال = الكترونات الذرة المركزية + الالكترونات الممنوحة من الليكاندات= $54e = 42 + 12$

وهنا العدد الذري يشابة Xe(54) اذا تنطبق عليه قاعدة العدد الذري الفعال

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

س/ بين هل تنطبق قاعدة العدد الذري الفعال على المركب $[Ni(en)_3]^{+2}$

ج/ نحسب حالة تأكسد النيكل = $X = +2$ $X + 3(0) = +2$

العدد الذري للنيكل= 28

عدد الكترونات الذرة المركزية = العدد الذري – عدد التأكسد = 28 - 2 = 26 e

الليكاند (en) هو ثنائي المخلب اي ان كل ليكاند يهب زوجين من الالكترونات ولذلك ثلاث ليكاندات منه تهب

عدد الالكترونات التي تهبها الليكاندات = 3 x 4 = 12 e

عدد الالكترونات المحيطة بالذرة المركزية = عدد الكترونات الذرة المركزية + عدد الالكترونات الممنوحة من الليكاندات = 26 + 12 = 38 e وبالتالي لا تنطبق قاعدة العدد الذري لانها لم تماثل اي غاز نبيل.

امثلة اخرى:

1. $[Co(NO_2)_6]^{-3}$

Co=27

$Co^{+3} = 24$ e

$6NO^{-}_2 = 12$ e

$[Co(NO_2)_6]^{-3} = 36$ e (Kr)

2. $[Fe(CO)_5]$

Fe = 26 e

5CO = 10 e

$[Fe(CO)_5] = 36$ e (Kr)

3-**$[Ag(NH_3)_4]^{+}$**

Ag=47

$Ag^{+} = 46$ e

$4NH_3 = 8$ e

$[Ag(NH_3)_4]^{+} = 54$ e (Xe)

وعلى الرغم ان هذه القاعدة يمكن تطبيقها على عدد كبيرمن المعقدات الا ان هناك معقدات كثيرة لاتنطبق عليها هذه القاعدة ومن الامثلة على تلك المعقدات:

$$[Ni(NH_3)_6]^{+2} , [Ag(NH_3)_2]Cl , [Cr(NH_3)_6]^{+3}$$

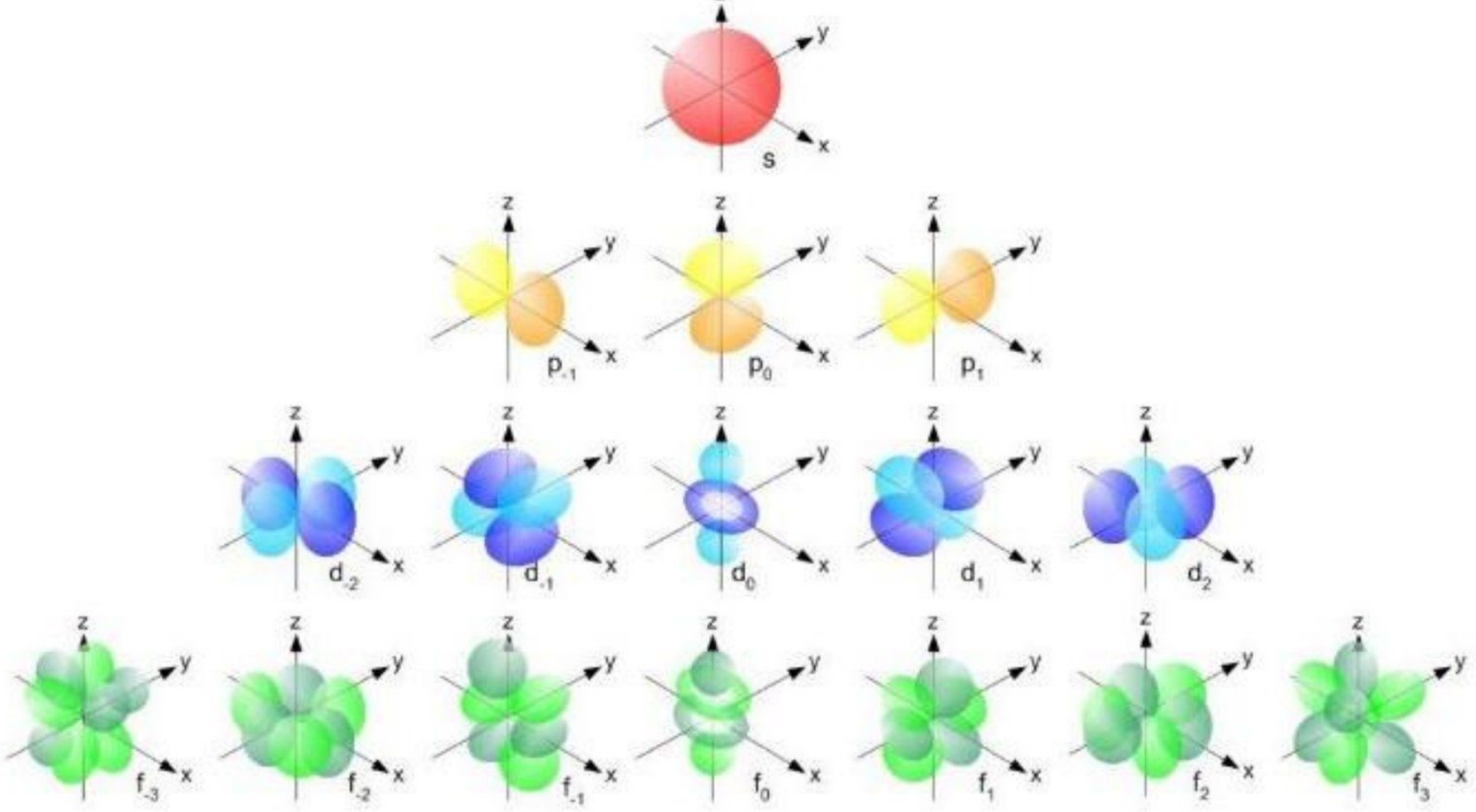
لذلك لاتعتبر هذه القاعدة ذات قيمة كبيرة في تفسير ارتباط كثير من المعقدات ولهذا اعتبرت ضعيفة الى حد ما.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

التهجين hybridization:-

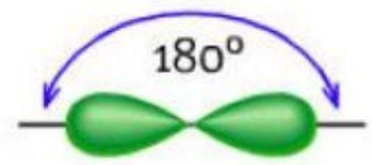
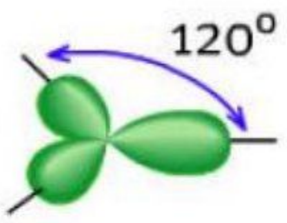
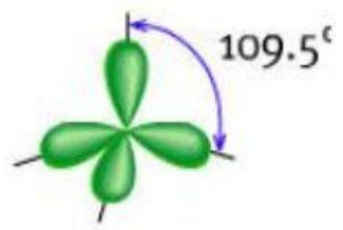
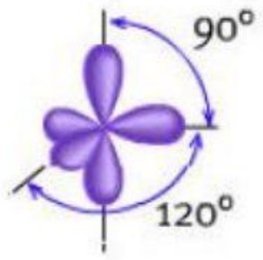
فكرة التهجين في الكيمياء تعتمد على مزج العديد من الاوربيتالات الذرية المختلفة في اشكالها وطاقاتها للحصول على نسق متشابه من الاوربيتالات ذات اشكال وطاقات متشابهة وتكون ملائمة للأواصر الكيميائية الناتجة من نظرية اصرة التكافؤ.

لاحظ اشكال الاوربيتالات الذرية s, p ,d في الشكل التالي كيف هي مختلفة:

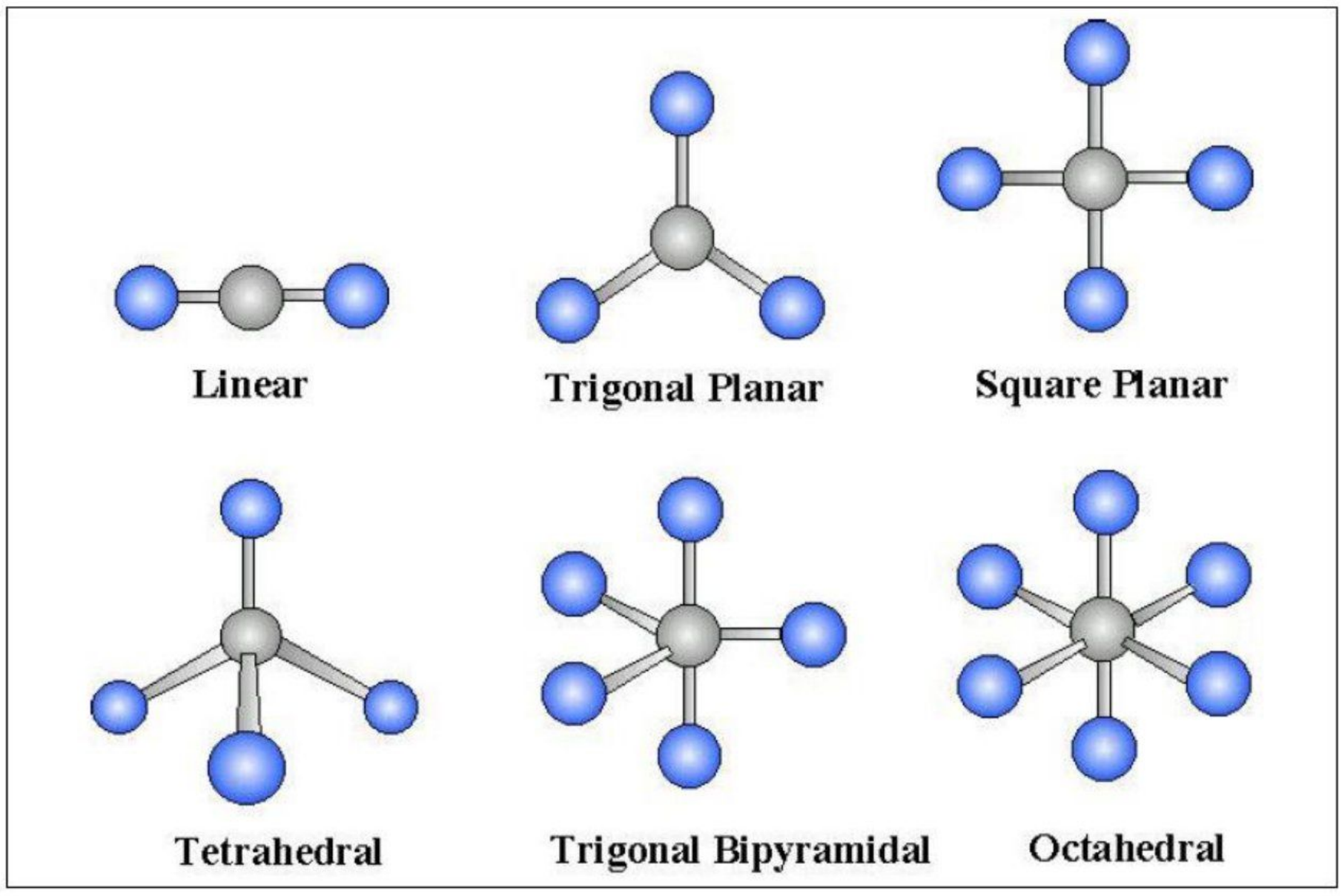


وفي حالة التهجين تندمج الاشكال لتكون بنسق واحد وكما مبين ادناه:

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

Pure atomic orbitals of central atom	Hybridization of the central atom	Number of hybrid orbitals	Shape of hybrid orbitals
s,p	sp	2	Linear 
s,p,p	sp^2	3	Trigonal Planar 
s,p,p,p	sp^3	4	Tetrahedral 
s,p,p,p,d	sp^3d	5	Trigonal Bipyramidal 
s,p,p,p,d,d	sp^3d^2	6	Octahedral

وتكون اشكالها الهندسية كما يلي:



الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner