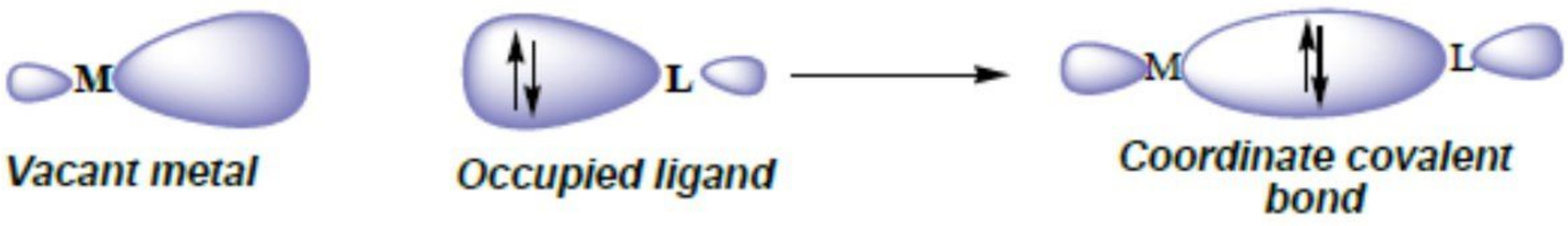
نظريات التآصر في المركبات التناسقية
Bonding Theories in coordination compounds

1. نظرية اصرة التكافؤ Valence Bond Theory
2. نظرية المجال البلوري Crystal Field Theory
3. نظرية الاوربيتال الجزيئي Molecular Orbital Theory
4. نظرية المجال الليكاندي Ligand Field Theory

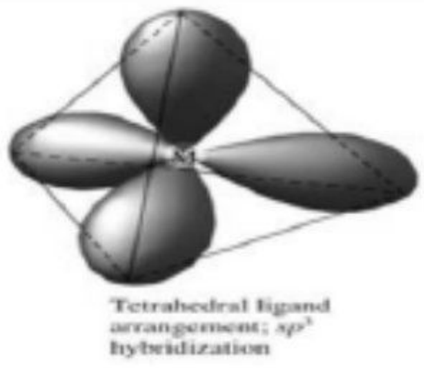
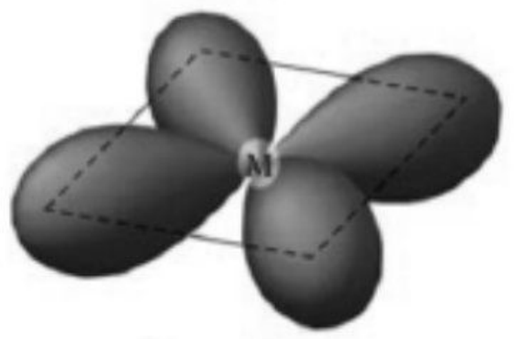
نظرية اصرة التكافؤ Valence Bond Theory

لقد تم تطوير كثير من المفاهيم الحديثة لنظرية آصرة التكافؤ وتطبيقاتها على المركبات التناسقية من قبل باولنك وهي ذات علاقة وثيقة بالتهجين والشكل الهندسي وبموجب هذه النظرية تم تفسير البنيات والخواص المغناطيسية للمركبات المعقدة حيث تفسر المركبات التناسقية بأنها تنتج من تداخل أوربيتالات الليكاند الممتلئة (occupied orbital) وأوربيتالات الفلز الشاغرة (vacant orbital) لغرض تكوين اواصر تساهمية تناسقية (Coordinate Covalent Bonds).



Vacant metal *Occupied ligand* *Coordinate covalent bond*

وتحدد اعداد التناسق والبنى الهندسية بشكل كبير بواسطة الأوربيتالات الجاهزة للتآصر، الأوربيتالات الهجينة الشائعة التي نتعامل معها في المركبات التناسقية مبينة في الجدول التالي:

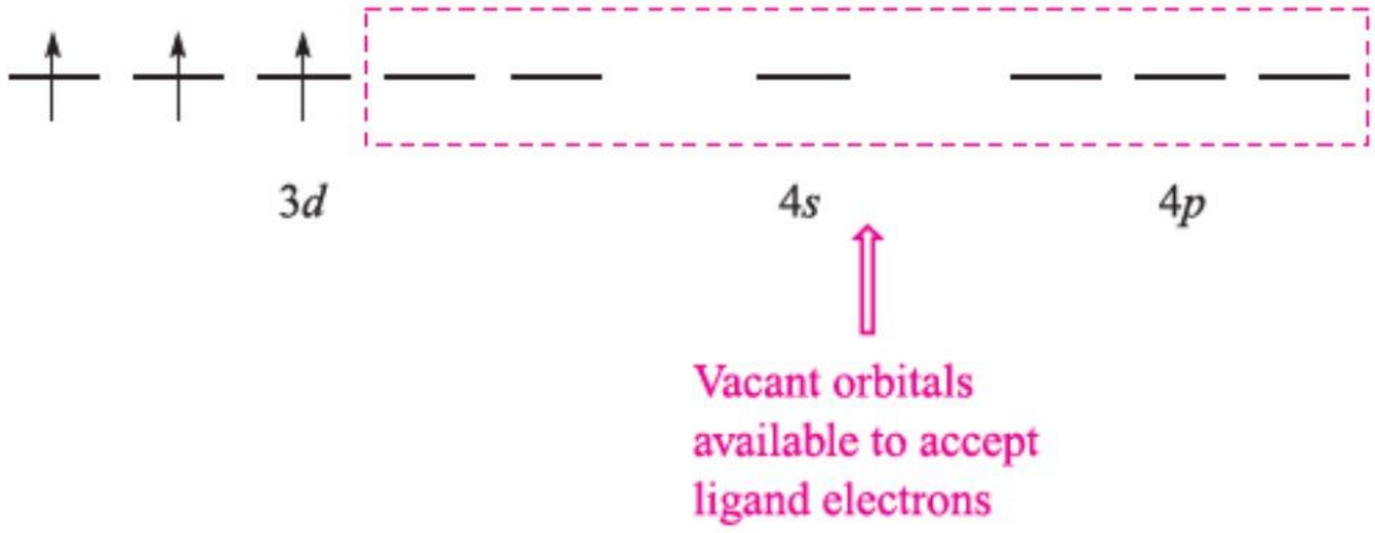
Coordination Number	Type of Hybridisation	Distribution of hybrid orbitals in space	Examples
2	Sp	Linear ligand arrangement; *sp* hybridization	$[Ag(NH_3)_2]^+$
4	sp^3	 Tetrahedral ligand arrangement; sp^3 hybridization	$[CoCI_4]$,$[Ni(CO)_4]$, $[Zn(NH_3)_4]^{+2}$
4	dsp^2	 Square planar	$[Ni(CN)_4]^{-2}$,$[Pt(NH_3)_4]^{+2}$

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

5	sp^3d	Trigonal bipyramidal	$[TaF_5]$,$[CuCI_5]^{-3}$
6	sp^3d^2 (nd orbitals are involved – outer orbital complex or high spin or spin free complex)	Octahedral	$[Co(NH_3)_6]^{+3}$,$[PtCI_6]^{-2}$,$[Cr(H_2O)_6]^{+3}$
6	d^2sp^3 ((n-1) d orbitals are involved –inner orbital or low spin or spin paired complex)	Octahedral	$[Co(CN)_6]^{-3}$

ويعد تكوين المعقد من وجهة نظر آصرة التكافؤ تفاعلا بين قاعدة لويس (ليكاند) وحامض لويس (فلز او ايون فلز) مع تكوين آصرة تساهمية تناسقية ويمكن تمثيل أوربيتالات الفلز بشكل مربعات أو دوائر لبيان توزيع الكترونات الفلز والليكاند، ويعد اسلوب تطبيق آصرة التكافؤ ناجحا على كثير من المركبات التناسقية.

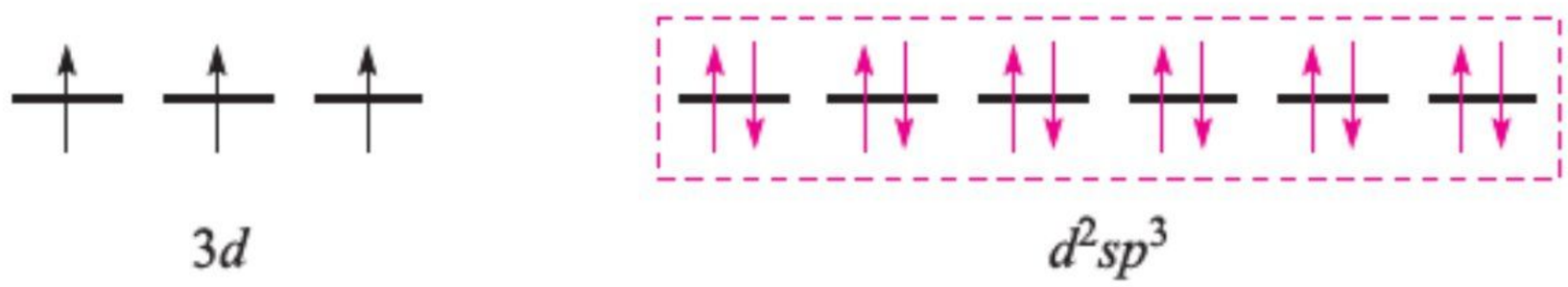
الفكرة الاساسية في هذه النظرية هو حصول عملية تهجين الاوربيتالات الذرية الفارغة للفلز (او الايون) بينما تبقى الاوربيتالات المشغولة بالالكترونات كماهي بدون تهجين، ولتوضيح ذلك لاحظ الشكل ادناه:



يفترض وجود ثلاث الكترونات في اوربيتالات ايون فلز معين، وهذه الاوربيتالات هي $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ ولايحصل فيها تهجين، اما بقية الاوربيتالات فيكون التهجين مرتبط بالشكل الهندسي للمعقد، فان كان octahedral فيحتاج فيحتاج الى ستة اوربيتالات فارغة مهجنة متساوية الطاقة، اي الاوربيتالات حسب التسلسل:

$$3d_z^2 , 3d_{x^2-y^2}, 4s , 4p_x , 4p_y , 4p_z$$

في حالة ارتباط الليكاندات مع الفلز بالنمط octahedral, تتهجن اوربيتالات الفلز d^2sp^3 كما مبين في الشكل ادناه:

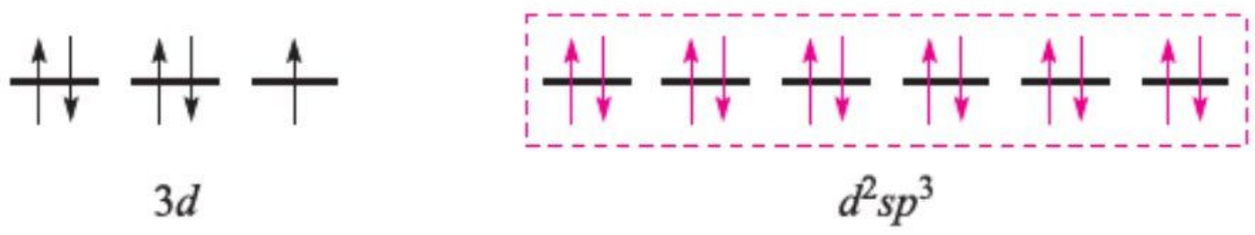


الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

وهذا الشكل ينطبق على معقدات الكروم الثلاثي Cr(III) (العدد الذري للكروم 24 وعندما يفقد 3 الكترونات، اثنان من 4S والكترون واحد من 3d, بحيث يشغل اوربيتالات 3d ثلاث الكترونات).

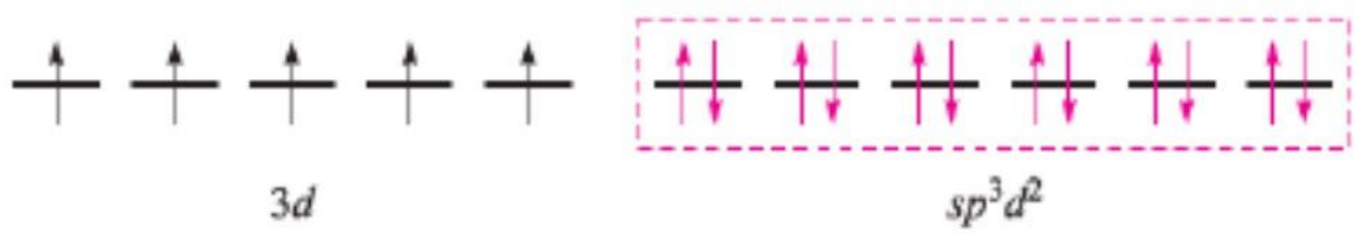
في معقدات الحديد الثلاثي من النمط octahedral (العدد الذري للحديد 26 والحديد الثلاثي يعني فقدان 2الكترون من 4S والكترون واحد من 3d وبالتالي تشغل خمسة الكترونات الغلاف 3d), هناك نوعين من التوزيع الالكتروني، فاما ان يكون واطيء البرم (Low spin) او يكون عالي البرم (High spin) وبهذا ستترتب الالكترونات لايون الحديد الثلاثي الحر كما مبين في الشكل:

من الامثلة على معقدات هذا النوع $[Fe(CN)_6]^{-3}$ حيث الترتيب الالكتروني هو (Low spin octahedral) باعتبار ان في حالة CN^- يحصل التهجين بالنمط d^2sp^3 في حالة تكوين المعقد وبالشكل التالي:



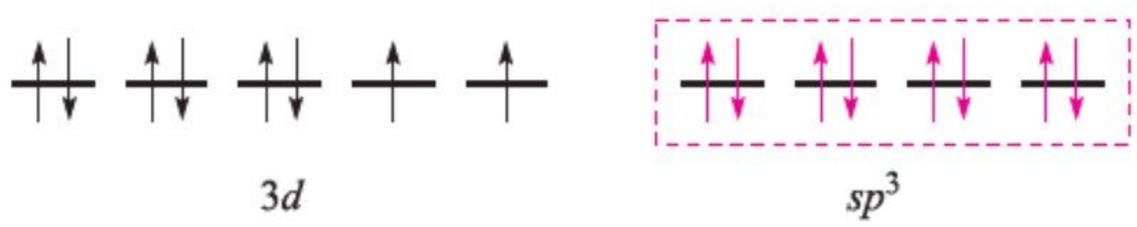
لاحظ الشكل اعلاه فان التهجين يشمل اوربيتال عدد 2 من غلاف 3d.

في حالة high-spin octahedral مثل المعقد $[FeF_6]^{-3}$, تشغل اوربيتالات 3d خمسة الكترونات بشكل منفرد وفي هذه الحالة يشمل التهجين اوربيالات عدد 2 من 4d (وليس من 3d كما في المثال السابق) وكما في الشكل التالي:



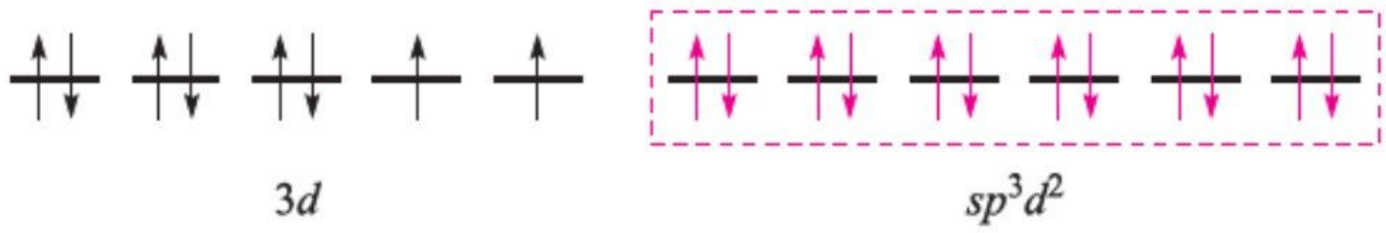
في معقدات النيكل الثنائي فهناك ثلاث أنماط للتناسق فاما ان ان يكون بارامغناطيسي (paramegnetic) وتكون الاشكال في هذه الحالة octahedral + tetrahedral, أو ان يكون دايامغناطيسي (diamegnetic)، وبهذا يكون نمط التناسق square planner.

في حالة معقدات النيكل tetrahedral يكون التهجين sp^3 وهناك الكترونات عدد 2 منفردة (بارا) كما في الشكل التالي:

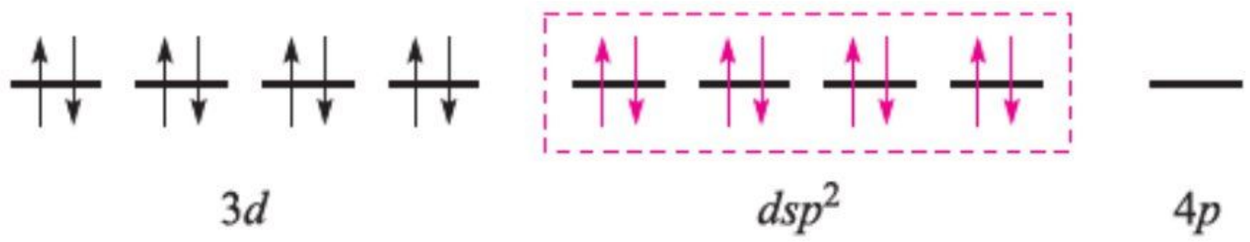


الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

وفي octahedral يكون الترتيب الالكتروني للفلز بنفس الطريقة السابقة ولكن يختلف بالتهجين حيث يكون sp^3d^2 ويكون بارا ايضا وكما في الشكل:



اما في حالة square planner فيكون دايامغناطيسي والتهجين dsp^2 ويكون البرم نوع Low spin وحسب الشكل التالي:



في حالة السلسلة الانتقالية الاولى، عندما تدخل المزدوجات الالكترونية في الليكاندات الى الاوربيتالات الفارغة في 3d فتدعى inner orbital complexes وتكون معقدات تساهمية ويكون البرم واطيء اي عدد الالكترونات المنفردة تكون قليلة، وعندما يكون المنح باتجاه 4d فتكون هذه المعقدات ايونية وتسمى outer orbital complexes ويكون البرم عالي اي عدد الالكترونات المنفردة عالي.

ويمكن الربط بين هذه المفاهيم كما يلي:

- **High-spin complex = ionic complex = outer orbital complex**
- **Low-spin complex = covalent complex = inner orbital complex**

Exercise-1: give an example of octahedral outer orbital complexes.

Answer :

$$[FeF_6]^{-3}$$

وذلك لان الفلور ليكاند ضعيف ولايستطيع الضغط باتجاه ازدواج الالكترونات.

$$[Cu(NH_3)_6]^{+1}$$

في هذه الحالة ليس لليكاند اثر في عملية ازدواج الالكترونات من عدمها وانما حتمية الترتيب الالكتروني تفرض ذلك.

Exercise-2: give an example of octahedral covalent complexes.

Answer :

$$[Fe(CN)_6]^{-3}$$

باعتبار ان CN ليكاند قوي يضغط باتجاه ازدواج الالكترونات

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

$[Ti(OH_2)_6]^{+3}$

ليس لليكاند اثر في هذه الحالة وانما حتمية الترتيب الالكتروني تفرض ذلك.

Home work: rewrite the following sentences if there is any wrong:

a- $[Fe(CN)_6]^{-3}$ is tetrahedral complex and represents inner orbital complex.

b- $[FeF_6]^{-3}$ is low spin complex and represents inner orbital complex.

c- Hybridization of $[Ni(NH_3)_6]^{+2}$ is dsp^2.

القياسات المغناطيسية وعدد الالكترونات المنفردة:

استعملت القياسات المغناطيسية بصورة واسعة لتقدير عدد الالكترونات المنفردة في المعقدات ومن البيانات المتوفرة يمكن الاستدلال على عدد اوربيتالات d المستعملة في تكوين الاواصر وأيضا على الشكل الهندسي للمعقدات. حيث أطلق باولنك على المعقدات التي توفر اوربيتالات للتآصر من خلال ازدواج الالكترونات باسم المعقدات التساهمية (covalent complexes) والمعقدات التي لا تستعمل اوربيتالات d الداخلية للتاصر باسم المعقدات الايونية (ionic complexes) كما في $[Zn(NH_3)_6]^{+2}$ و $[Fe(C_2O_4)_3]^{-3}$ و $[Ni(NH_3)_6]^{+2}$ ،

في حالة الايونات الفلزية التي تمتلك عددا فرديا من الكترونات d كما في d^5 مثل Fe^{+3} الذي سيتصف بالخواص البارامغناطيسية في جميع الأحوال بغض النظر عن تأثير الليكاند، وبهذه الحالة فأن معرفة الخواص المغناطيسية مفيدة فمثلا يحتوي الايون البارامغناطيسي $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$ على خمس الكترونات منفردة بينما يحتوي الايون البارامغناطيسي $[Fe(CN)_6]^{-3}$ على إلكترون منفرد واحد ويمكن تمثيل هذه المعقدات كما يأتي:

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

عوامل نجاح وفشل نظرية VBT

نجحت هذه النظرية في تفسير طريقة الربط في المعقدات التناسقية وكذلك في تحديد الصفات المغناطسية للمعقدات وعلى مدى محدود وكذلك الشكل الهندسي للمعقد.

اما عوامل الفشل فان هذه النظرية لم تتمكن من تفسير الاطياف الالكترونية للمعقدات والتي لها الاهمية البالغة في اشتقاق العديد من الخصائص، اضافة الى انها لم تستطيع تفسير حالات low spin و high spin او الفرق بينهما.

ملاحظة مهمة: امثلة على الليكاندات القوية والليكاندات الضعيفة

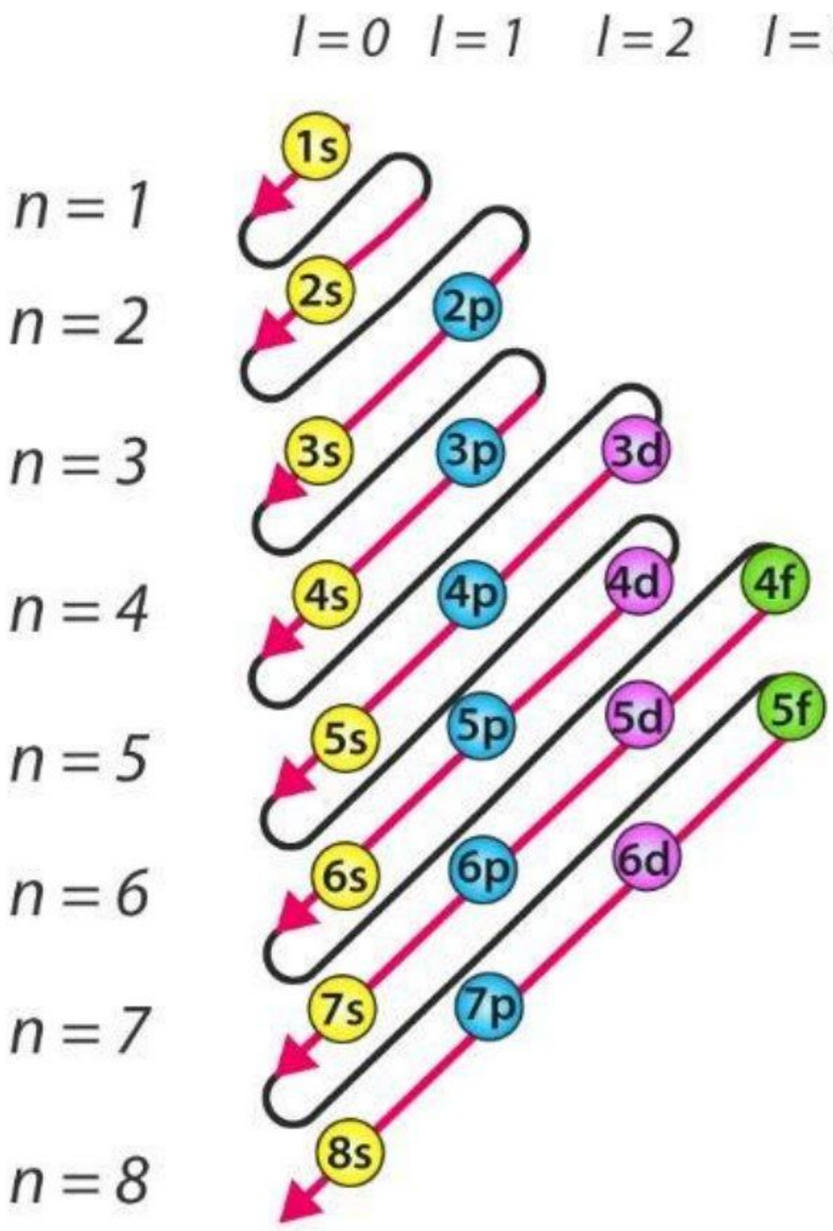
1. **ليكاندات قوية (ضاغطة)** لها القدرة على ازدواج الالكترونات في المدار الاخير للفلز المركزي وتشمل:

CO, CN^-, NO_2^-, en, py, biby, NH_3, NCS^-, dien, CH_3CN, CH_3CH_2CN

2. **ليكاندات ضعيفة (غير ضاغطة)** ليس لها القدرة على ازدواج الالكترونات المنفردة في المدار الاخير للفلز المركزي وتشمل:

H_2O, OX^{-2}, OH^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, SCN^-, SO_4^{-2}, CH_3CO, $acac^-$

للتذكير: لاحظ مخطط Aufbau (يساعدك هذا المخطط على كيفية توزيع الالكترونات وبالتالي معرفة التهجين للمركبات التناسقية).



الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner