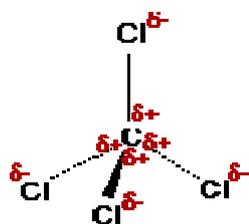
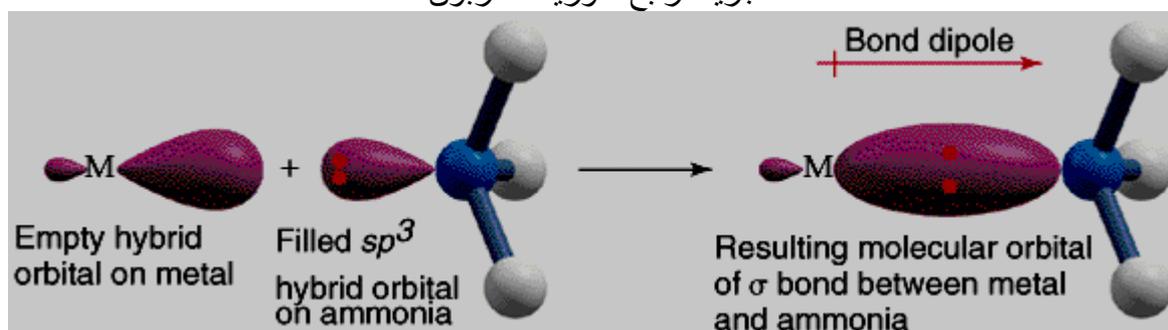


ويمكن التعرف على مدى قطبية مركب ما عملياً عن طريق قياس ما يعرف باسم (ثنائي العزم الكهربائي Electric Dipole moment) ويعرف العزم القطبي بقابلية جزيئات المادة للانتظام في مجال كهربائي ، فالقيم الكبيرة للعزوم القطبية تشير إلى مواد ذات قطبية عالية. وثمة عامل آخر مؤثر في قطبية الجزيئات وهو الشكل الهندسي الفراغي للمركبات التي تتخذ جزيئاتها أشكالاً هندسية متماثلة (Symmetric) تكون غير قطبية حتى ولو كان الفرق في السالبية الكهربائية للعناصر المكونة لها كبيراً ، وذلك لأن محصلة العزوم الكهربائية في الجزيء المتماثل تساوي صفراً . رابع كلوريد الكربون بالرغم من أنه يحوي أوامر قطبية إلا أنه جزيء غير قطبي



جزيئة رابع كلوريد الكربون



### (5-3) نظريات التناصر للمعقدات التناسقية

نظرية فرنر (تم شرحها)

نظرية اصرة التكافو Atomic Valence Bond Theory (V B T)

نظرية الاوربتالات الجزيئية Molecular orbital theory

نظرية المجال البلوري Crystal Field Theory

### نظرية اصرة التكافو : Atomic Valence Bond Theory (V. B. T)

أن هذه النظرية تعتمد أساساً على تهجين المدارات الذرية للذرة أو الأيون المركزي لتطبيق هذه النظرية على معقدات العناصر الانتقالية أفترض باولنج الفروض التالية :

ذرة العنصر المركزي (العنصر الانتقالي أو أيونه (عبارة عن حامض لويس) : يمكنه تكوين مدارات مهجنة فارغة من الأليكترونات تستقبل فيه أزواج الأليكترونات من المجموعات التناسقية بمعنى آخر يمكن القول أنه ستتكون روابط ( $\sigma$ ) بالتداخل الأوربيتالي بين المدارات الفارغة المهجنة للذرة المركزية وبين مدارات المجموعات التناسقية والمحتوية على زوج من الأليكترونات بذلك تتكون روابط تناسقية .

أي أن عملية الارتباط تتم طبقاً لمبدأ التهجين " وسبق دراسة التهجين (Hybridization) ، وأن الاصرة بين الذرة المركزية والمرتبطة هو تناصر تساهمي بنسبة (100 %).

2- الذرة المعطية أو المجموعة المعطية عبارة عن قاعد لويس : يجب أن تحتوي ذرة يوجد فيها على الأقل زوج من الأليكترونات .

3- بالإضافة إلى تكوين روابط ( $\sigma$ ) هناك إمكانية لتكوين روابط ( $\pi$ ) على أن تتوفر مدارات ذرية تحتوي على الأليكترونات مفردة في الذرة المركزية تتداخل مع المدارات الخالية للذرة المعطية هذه المدارات المهجنة يكون

لفهم النظرية يجب فهم التهجين والانواع المهجنة وهذه الامثلة تمثل انواع بسيطة مبينه في هذه الأمثلة وتطبيقاتها لمعقدات عديدة :بهذه النظرية استطاع باولنك : التعرف على نوع الاصرة ، و تفسير الكيمياء الفراغية و الشكل الهندسي بشرط معرفة الخواص المغناطيسية لبعض المعقدات و شكل الاوربيبتالات المهجنة . كما الجدول (4-3) الجدول (4-3) يلخص أنواع التهجين المختلفة لايونات العناصر الانتقالية والأشكال الهندسية التي تنتج عنه حل بعض الامثلة الواردة في الجدول.

الجدول (4-3)

$[Mn(H_2O)_6]^{3-}$  و  $[Cr(H_2O)_6]^{3-}$  و  $[Ag(CN)_3]^{2-}$  و  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  او كما موضح ادناه:

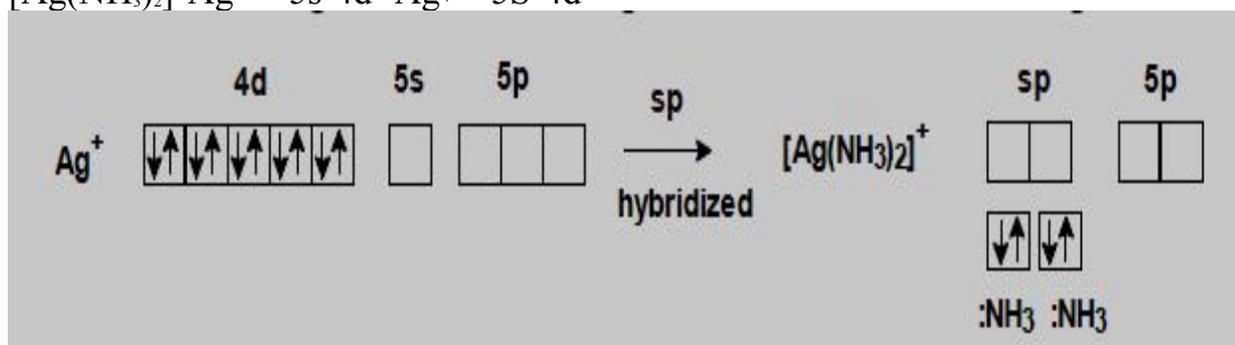
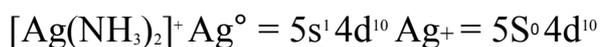

SNo.	Type of Hybridizations	Geometry of the hybrid orbitals or complex	Example of complexes				
1.	sp (4s 4p)		$[Ag(NH_3)_2]^+$ , $[Ag(CN)_2]^-$	3.	$sp^3$ (4s 4p <sup>3</sup> )		$[Ni(CO)_4]^0$ , $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ , $[ZnCl_4]^{2-}$ , $[CuX_4]^{2-}$ , $[MnX_4]^{2-}$ , $[NiX_4]^{2-}$ , X = Cl, Br, I.
2.	$sp^2$ (4s 4p)		$[HgI_3]^-$	4.	$dsp^2$ ( $3d_{x^2-y^2}$ 4s 4p <sub>x</sub> 4p <sub>y</sub> )		$[Ni(CN)_4]^{2-}$ , $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ , $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

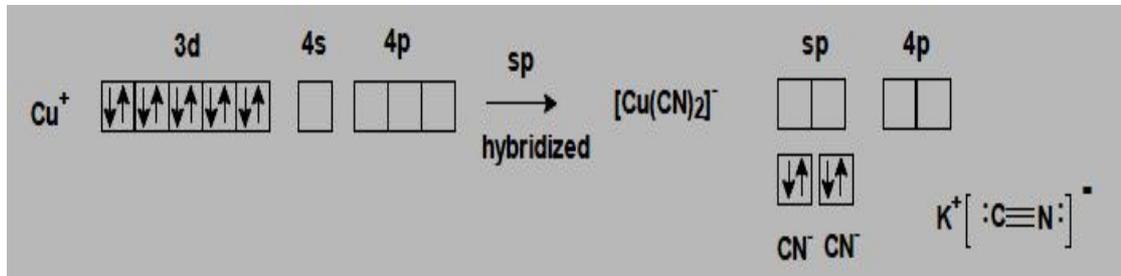
5.	$dsp^3$ $(3dz^2 4s$ $4p^3)$		$[CuCl_5]^{3-}$ , $[Fe(CO)_5]^0$
6.	$sp^3d$ $(4s 4p^3$ $4dx^2 - y^2)$		$[Sb F_5]^{2-}$
7.	$d^2sp^3$ $(3dx^2 - y^2$ $3dz^2 4s$ $4p^3)$ $sp^3d^2$ $(4s 4p^3$ $4dx^2 - y^2$ $4dz^2)$		$[FeF_6]^{3-}$ $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ , $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ etc.

من ملاحظة الامثلة في الجدول (3-4) نلاحظ أن هذه النظرية تعتمد على: أ) تهجين الاوربتالات الذرية في الذرة المركزية ، و الحصول بذلك على عدد من الاوربتالات الجزيئية المهجنة Hybrid Molecular Orbital مساويا لعددها التناسقي لتستقبل أزواج الالكترونات القادمة من الليكاند ، و إعطاء ذرات أو أيونات ذات أشكال هندسية معينة تعتمد على نوع التهجين. ب) تتكون الاوربيتالات المهجنة الاتجاهية على ذرة الفلز من تهجين اوربيتالات s , p , d

امثلة عن تهجين ( Sp )

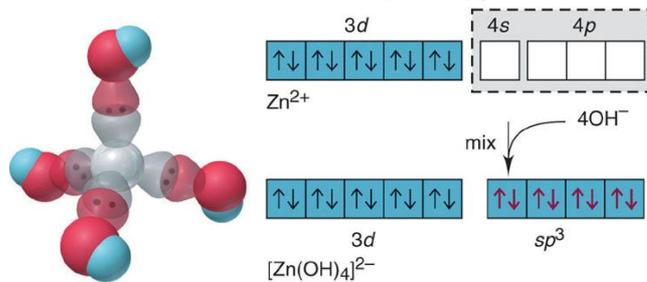
Linear sp hybridized transition metal complexes: المعقدات الخطية ( Sp )





امثلة عن تهجين  $sp^3$

مثال : تهجين ايون  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  ion



If complex is diamagnetic

الالكترونات آتية من 4 ليكاندات .

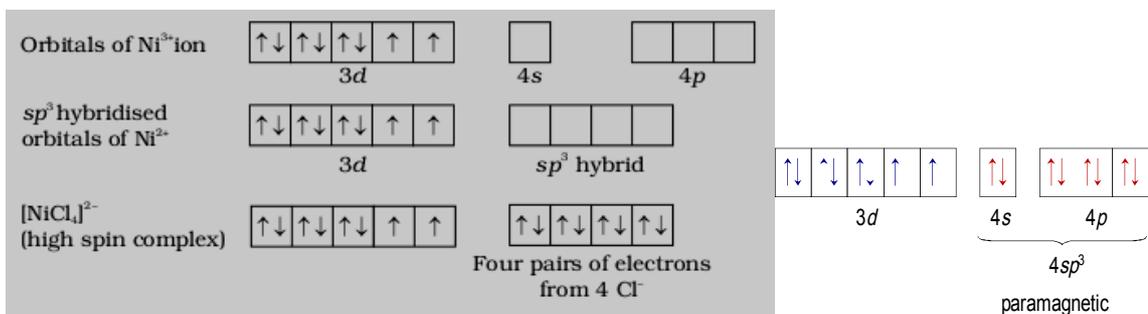
نوع التهجين  $sp^3$  .

الشكل الهندسي للمعقد رباعي السطوح Tetrahedral .  
الخواص المغناطيسية للمعقد diamagnetic

تمرين : ما تهجين واسم المعقد  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  مع ذكر الخواص المغناطيسية

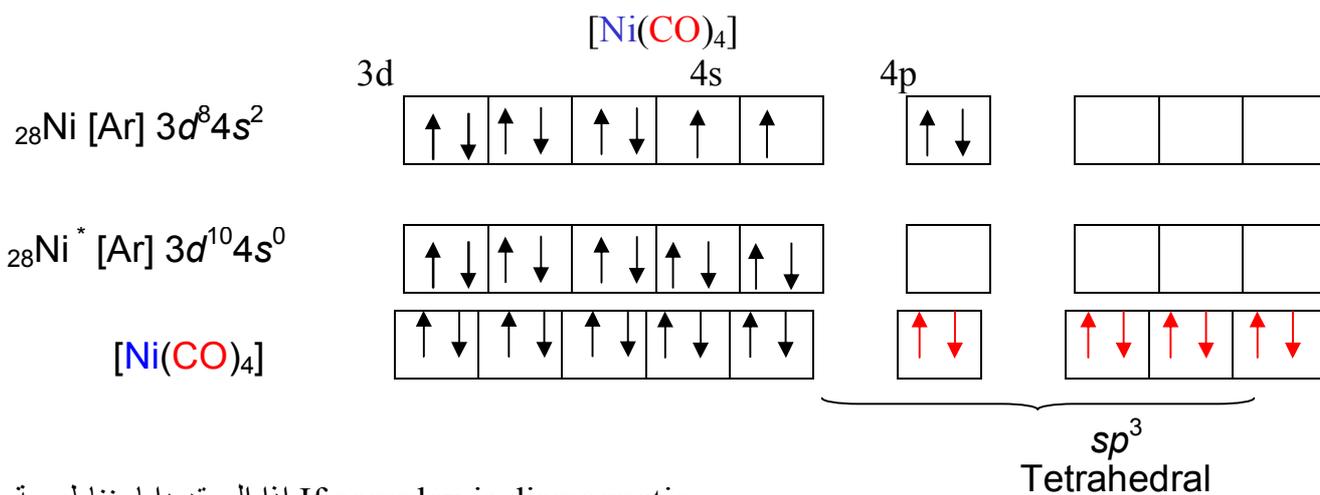


اسم المعقد رباعي كلورو النيكل [terarchloronickelate(II)] ،



8 الكترونات آتية من 4 ليكاندات. ،نوع التهجين  $sp^3$ . ،الشكل الهندسي للمعقد رباعي السطوح Tetrahedral. الخواص المغناطيسية للمعقد نتيجة لوجود الكترونات منفردة لذا يعد ذو صفات بارامغناطيسية Paramagnetic حيث قيمة  $(\mu \approx 2.8 \beta.M)$  بور منكتون لوجود إليكترونين منفردين نلاحظ أن في معقد  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  قد ازدوجت الإليكترونات الثمانية لأيون  $(Ni^{2+})$ .

لوحظ هناك فرق في قوة الليكاندين وسبب اختلاف قوة الليكاندات ويعرف ب السلسلة الطيفوكيميائية Spectrochemical series كما كان نجاحها الرئيسي مع الكربونيلات ، حيث استطاعت تفسير المعقدات المتكونة و أوضحت أشكالها الهندسية

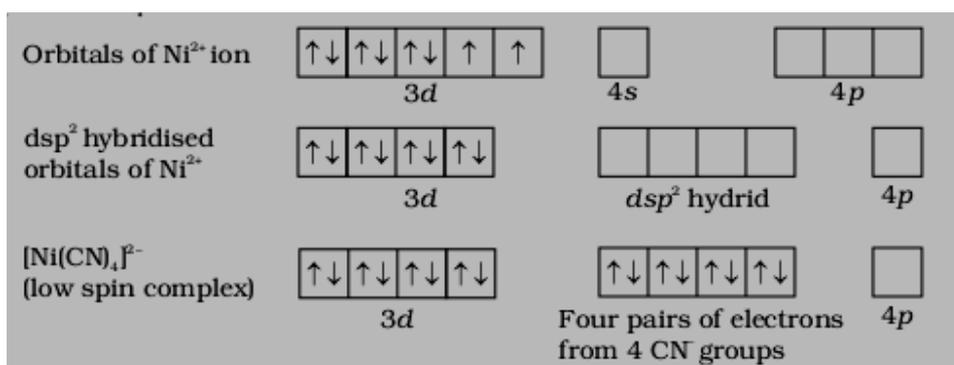


If complex is diamagnetic اذا المعقد ديامغناطيسية

8 الكترونات آتية من 4 ليكاندات، نوع التهجين  $sp^3$  والشكل الهندسي للمعقد رباعي السطوح Tetrahedral. كما ان الخواص المغناطيسية للمعقد diamagnetic تهجين  $dsp^2$  امثلة عن

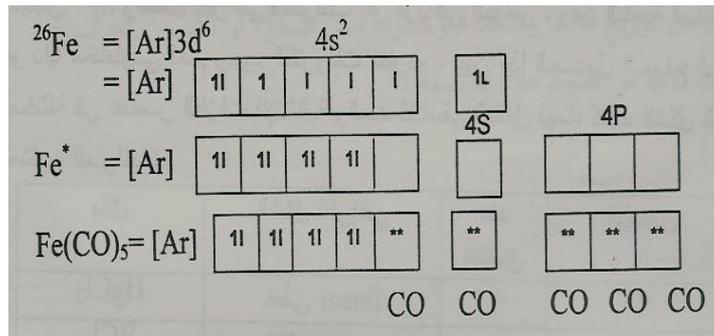
تمرين : ما تهجين واسم المعقد  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  مع ذكر الخواص المغناطيسية

اسم المعقد tetracyanonickelate(II)



يعد ديامغناطيسية diamagnetic وهذا حال جميع معقدات  $d^8$  ذات الشكل المربع المستوي التهجين  $(dsp^2)$

مثال : - ما تهجين [Fe(CO)<sub>5</sub>] خماسي الكربونيل للحديد

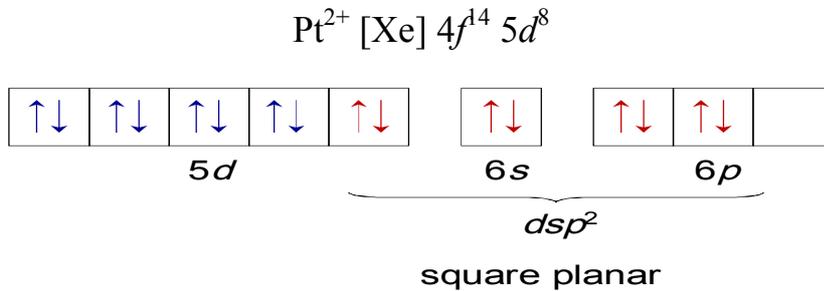


استقبلت ذرة الحديد عشر إلكترونات آتية من خمس مجموعات كربونيل (CO) نوع التهجين ( $dsp^2$ )

شكل الجزيء ثنائي الهرم المثلي والمركب دايا مغناطيسي .

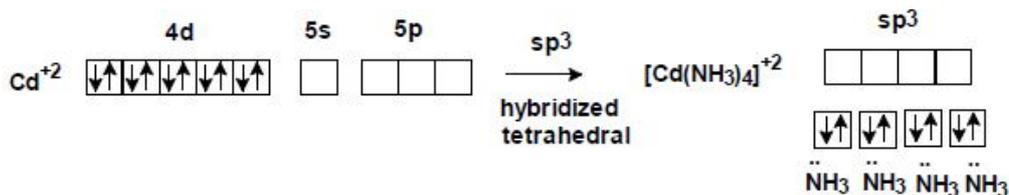
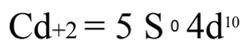
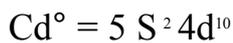
استخدم باولنك الحساسية المغناطيسية لتعيين نوع الأصرة ، و تعتمد هذه الطريقة على إمكانية استغلال العزم المغناطيسي للمعقد لتحديد الترتيب الإلكتروني له ، و بالتالي صنفه و نوع الأواصر فيه ، و تعيين الشكل الهندسي لمعقدات غير معروفة. ان المعقدات التي لها العزم المغناطيسي  $\mu = 0$  ، يكون شكلها الهندسي دايا مغناطيسي diamagnetic ، فتأخذ شكل المربع المستوي square planar ، و تظهر مع الأيونات  $\text{Pt}^{2+}$  ،  $\text{Pd}^{2+}$  و أحيانا أيون  $\text{Ni}^{2+}$  حيث تعمل الليكاندات على ازدواج الإلكترونين المنفردين (مجال قوي) فيكون التهجين ( $dsp^2$ ).

مثال : ما تهجين  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  والصفة المغناطيسية diamagnetic



التهجين ( $dsp^2$ ) والشكل الفراغي مربع مستوي square planar و المركب دايا مغناطيسي

مثال : ما تهجين  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$

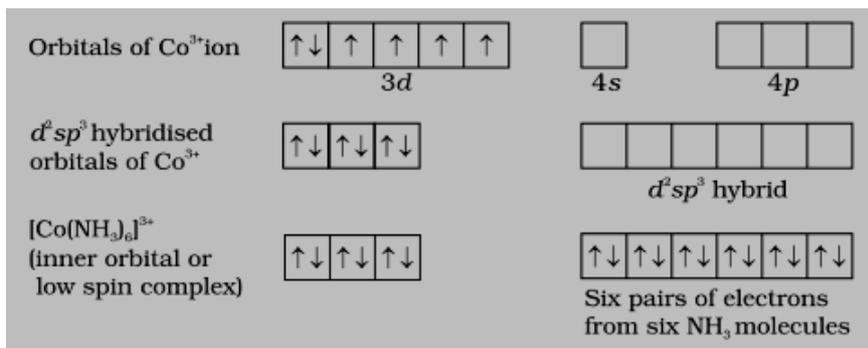
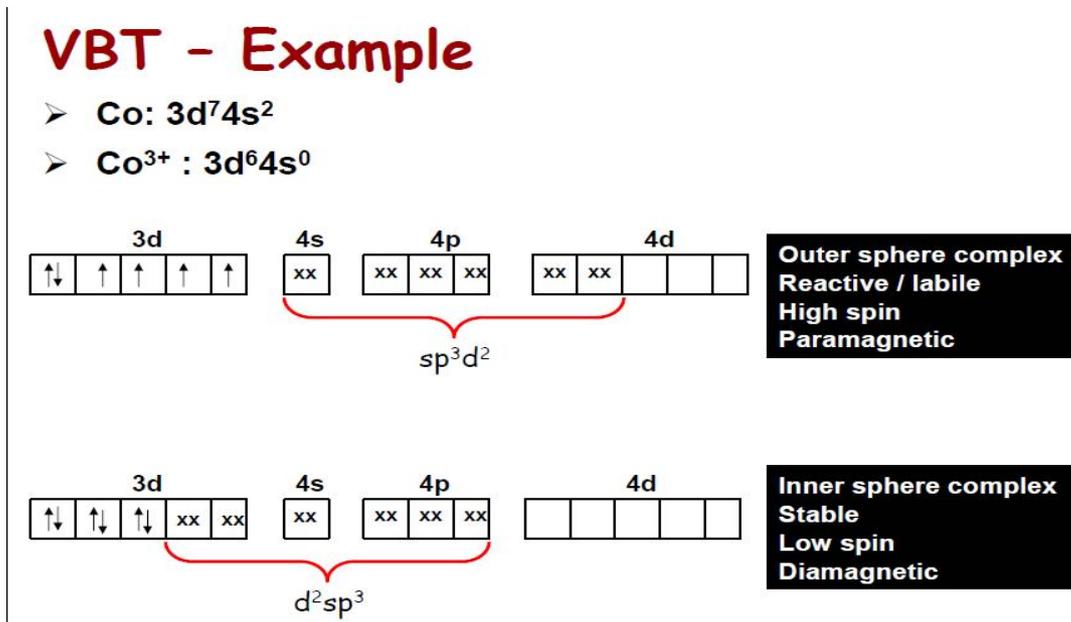


نوع التهجين  $d^2sp^3$  او  $sp^3 d^2$

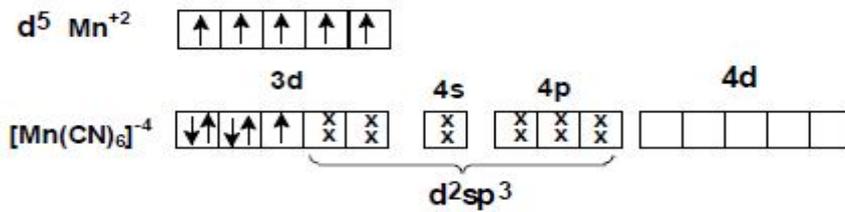
## في حالة الأيونات ذات الترتيب الإلكتروني $d^6$ :

اقترحت نظرية أصرة التكافؤ احتماليين للمركبات المعقدة سداسية التناسق

- 1- معقدات تساهمية دايا مغناطيسية أو معقدات الاوربيتال الداخلي (inner orbital complexes) عندما تكون الليكاندات قوية مثل  $NH_3$ . مثل أيونات  $Fe^{2+}$  ،  $Co^{3+}$  و التي لمعقداتها خصائص دايا مغناطيسية . وتسمى بمعقدات الأوربتالات الداخلية inner orbital complexes أو بالمعقدات التساهمية و ذلك بسبب فرضية استعمال المدار  $3d$  الداخلية، و الذي له عدد الكم الأساسي للاوربتال  $d$  أقل بواحد عن عدد الكم الأساسي لاوربتالات  $s, p$ . أذ حضر وارنر معقدات الكوبلت الثلاثية و كانت جميعها دايا مغناطيسية ، و أستطاع باولنك تفسير نوع التآصر و الأشكال الهندسية و نوع التهجين لهذه المعقدات استنادا إلى نظرية أصرة التكافؤ كما يلي:
- 2- معقدات أيونية بارامغناطيسية أو معقدات الاوربيتال الخارجي (outer orbital complexes) عندما تكون الليكاندات ضعيفة . تسمى بمعقدات الأوربتالات الخارجية outer orbital complexes أو بالمعقدات الأيونية و ذلك بسبب فرضية استعمال الاوربيتال  $4d$  الخارجي ، ، و الذي يستعمل فيه الاوربتال  $d$  الذي له نفس عدد الكم الأساسي لاوربتالات  $s, p$  .

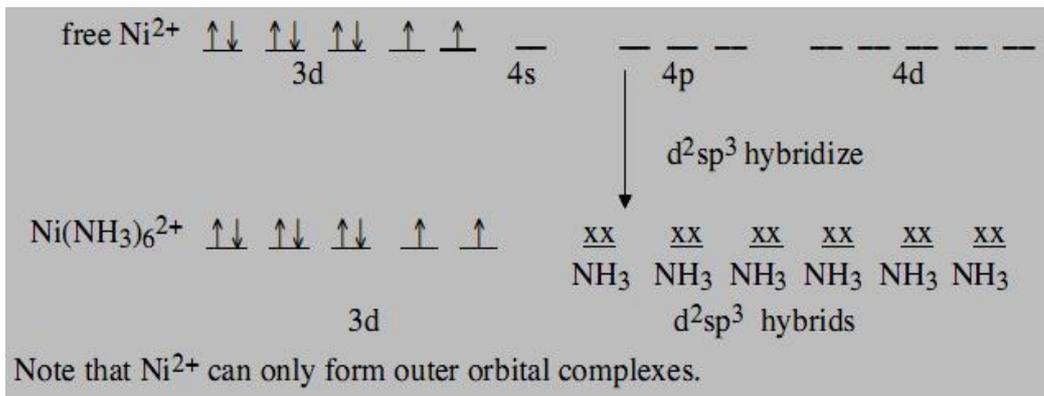


مثال : - ما تهجين  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{-4}$



مثال : ما تهجين واسم المعقد  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$

اسم المعقد [(hexamminenickel(II))]

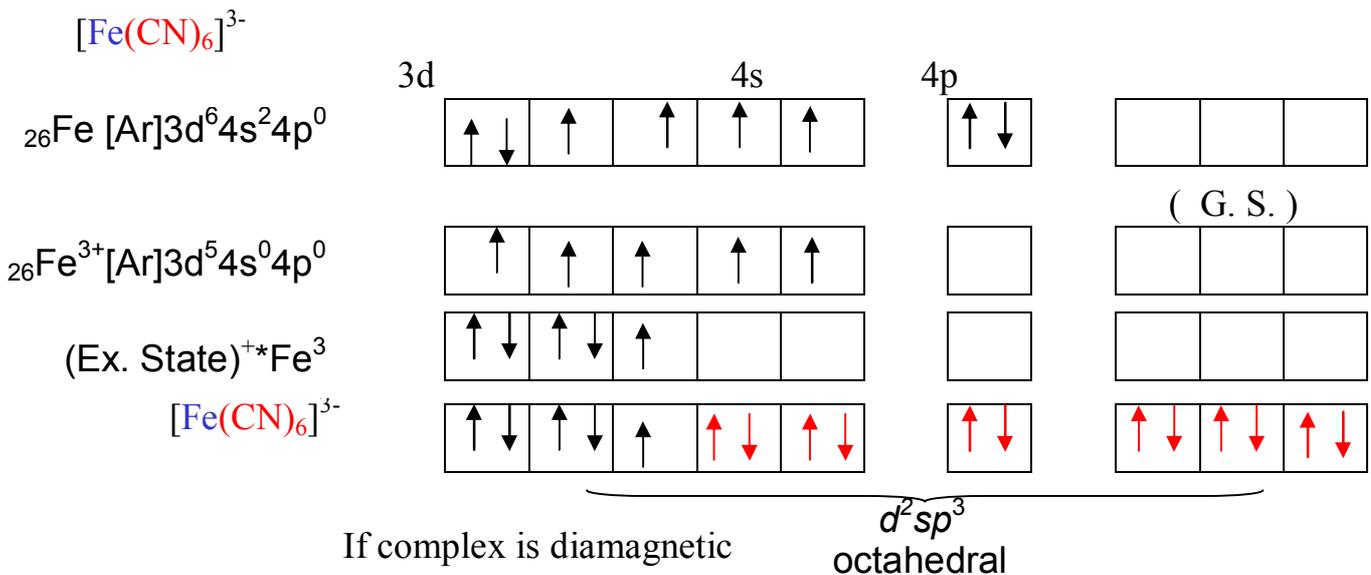


If complex is paramagnetic

بارامغناطيسية

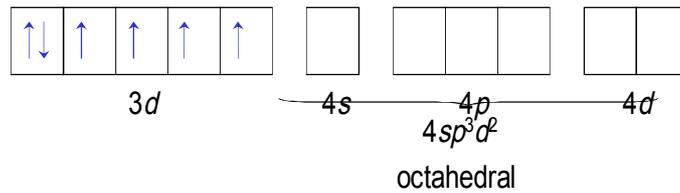
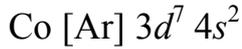
12 الكترونا آتية من 6 ليكاندات، نوع التهجين  $d^2sp^3$ . الشكل الهندسي للمعقد ثماني السطوح octahedral والخواص المغناطيسية للمعقد بارامغناطيسية الثنائي  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2+}$ .

بينما تعطي  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  معقد دايا مغناطيسي



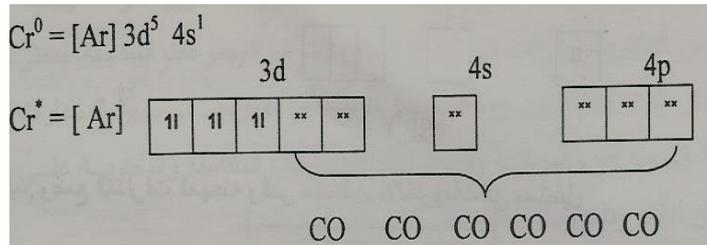
12 الكترونا آتية من 6 ليكاندات ، نوع التهجين  $d^2sp^3$  ، (معقد داخلي) الشكل الهندسي للمعقد ثماني السطوح octahedral الخواص المغناطيسية للمعقد paramagnetic ،  $\mu > 0$  ،

معقد  $[CoF_6]^{3-}$  يكون *high-spin* وبارامغناطيسية paramagnetic لأنه يحتوي 4 الكترونا منفردة four unpaired electrons وتهجينه Octahedral  $sp^3d^2$  Geometry

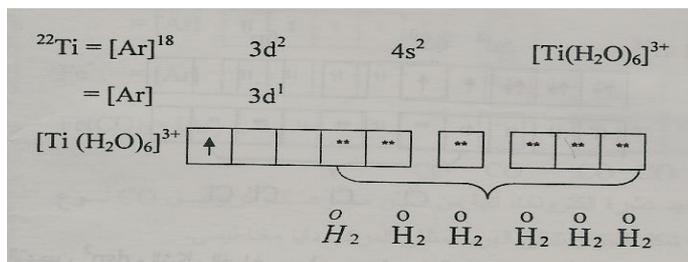


if complex is paramagnetic

لتوضيح بعض الامثلة السابقة : سداسي كربونيل الكروم  $[Cr(CO)_6]$

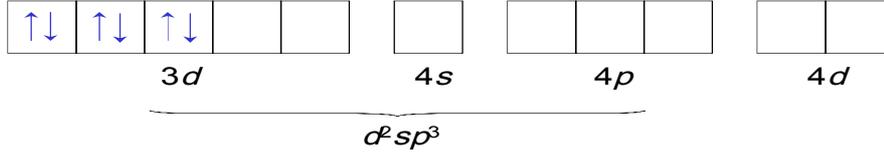
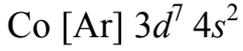


التهجين ( $d^2sp^3$ ) والشكل الفراغي هو ثماني الأوجه المركب دايا مغناطيسي



تهجين  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

التهجين ( $d^2sp^3$ ) والشكل الفراغي ثماني الأوجه والمركب بارامغناطيسي حيث قيمة  $\mu \approx 1.7 \beta.M$  بور منكتون لوجود إلكترون واحد منفرد .



if complex is diamagnetic

أن ستة مجموعات من الامونيا تتحد مع ايون الكوبلت التهجين ( $d^2sp^3$ ) والشكل الفراغي ثماني الأوجه والمركب أن ستة مجموعات من السيانيد تتحد مع أيون الحديد  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  وأن ستة مجموعات من الماء تتناسق مع نفس الأيون، لتعطي معقد بارامغناطيسي فُسر ذلك على ضوء نظرية أصرة التكافؤي كالاتي ومن قراءة تتابع السلسلة الطيفوكيميائية .

<p>أيون السيانيد من الأيونات ذات القوة التناسقية الكبيرة ولذلك فإن التهجين في هذا المعقد سيكون <math>d^2sp^3</math> وكذلك ستزدوج الستة اليكترونات يصبح المعقد دايامغناطيسي لازدواج جميع الاليكترونات ثماني الأوجه .</p>	<p>أيون السيانيد من الأيونات ذات القوة التناسقية الكبيرة ولذلك فإن التهجين في هذا المعقد سيكون <math>d^2sp^3</math> وكذلك ستزدوج الستة اليكترونات يصبح المعقد دايامغناطيسي لازدواج جميع الاليكترونات ثماني الأوجه .</p>

### السلسلة الطيفوكيميائية Spectrochemical series

تم دراسة أطيايف امتصاص انواع عديدة من المعقدات بينت النتائج ان ترتيب الليكاندات المختلفة طبقاً لقدرتها على الحث على انقسام اوربتالات d فكلما كان الليكاند قوي كان المجال البلور قوي ايضاً وقد امكن ترتيب الليكاندات في سلسلة تسمى السلسلة الطيفوكيميائية Spectrochemical series والتي تضم معظم الليكاندات المعروفة :

#### Weak field ligands

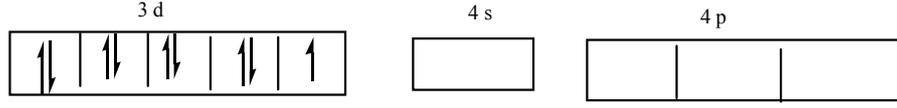
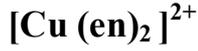
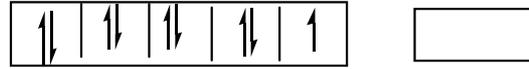
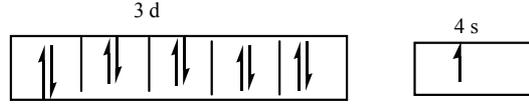
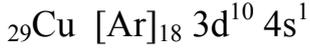
$\Gamma^- < \text{Br}^- < \text{S}^{2-} < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{EtOH} < \text{oxalate} < \text{H}_2\text{O}$   
 $< \text{EDTA} < (\text{NH}_3 \text{ and pyridine}) < \text{ethylenediamine} < \text{dipyridyl}$   
 $< \text{o-phenanthroline} < \text{NO}_2^- < \text{CN}^- < \text{CO}$

#### Strong field ligands

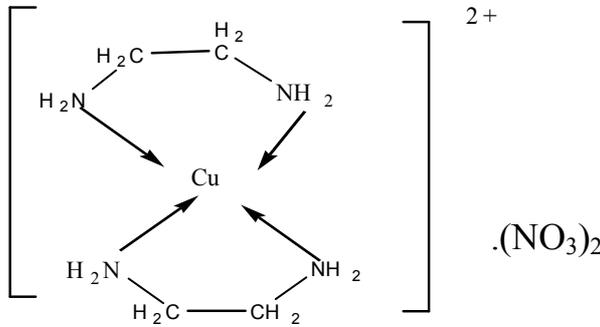
من معرفة هذه السلسلة نستطيع التنبؤ بقيم طاقات الانقسام وحزم تردد الامتصاص الالكتروني لمعقدين متشابهين في الايون الفلزي . كما مبين انفا في معقدي  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  و  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2+}$

س - ما اسم وتهجين المعقد  $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2$

اسم المعقد و خواصه المغناطيسية bis(ethylenediamine)copper(II)Nitrate

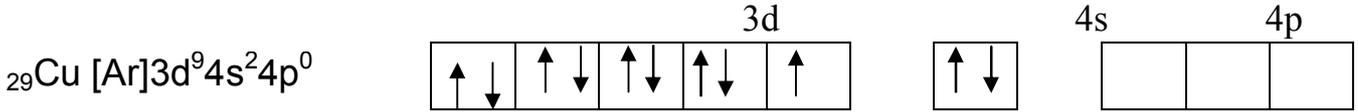


التهجين هو  $sp^3$  والشكل رباعي السطوح  
خواص المعقد بارامغناطيسية

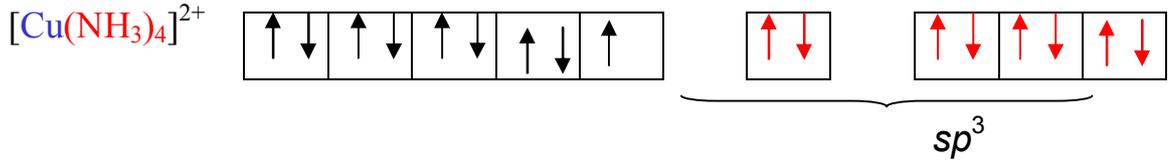


عيوب ونواقص نظرية اصرة التكافؤ :

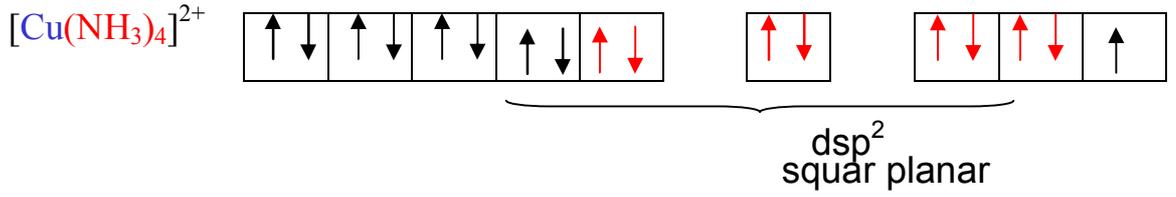
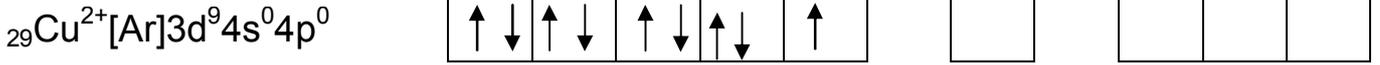
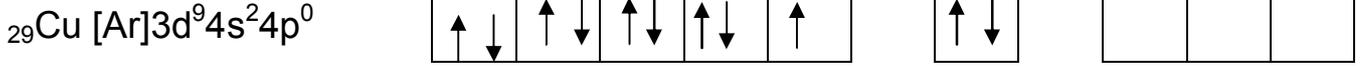
- 1- افترضت النظرية أن المدارات التي تحت الغلاف (3d) كلها لها نفس الطاقة في المعقدات وهذا غير صحيح .
- 2- استخدمت النظرية المدارات (3d) ، (4d) في تكوين الاواصر على الرغم من الاختلاف الكبير في طاقتهم .
- 3- لم تعطي تفسيراً للطيف الإلكتروني للمعقدات (الخواص الطيفية).
- 4- لم تعطي تفسيراً واضحاً ووافياً للقياسات المغناطيسية .
- 5- افترقت النظرية لوسيلة ظاهرة وصريحة للتنبؤ بشكل المعقد رباعي التناسق (هل هو هرم رباعي الأوجه ومربع مستوي) ولماذا يحدث ازدواج أو لا يحدث ازدواج في المدار (d) ولناخذ المثال التالي للتوضيح : أيون النحاس (II) يكون مع الأمونيا معقد له عدد تناسقي أربعة وعلى هذا الأساس يمكننا تطبيق النظرية توقعت النظرية الشكل الفراغي هرم رباعي الأوجه ( $sp^3$ ) نظراً لامتلاء تحت الغلاف (d) بالإلكترونات ( $d^9$ ).



Tetrahedral و هذا ما تتنبأ به النظرية .



ولكن أثبتت أشعة إكس أن هذا المعقد يشكل رباعي مستوي مما يحتم أن يكون له التهجين من النوع ( $dsp^2$ )



وحلا لهذه المشكلة أقترح باولنج الترتيب الإلكتروني التالي: ينتقل الإلكترون التاسع من المدار (3d) إلى المدار (4p) مما يجعل من السهولة إزالة هذا الإلكترون نظرا لوجوده في مدار ذي طاقة عالية. أي نتوقع انه يتم أكسدة معقدات النحاس من (II) إلى النحاس (III) - كما ذكرنا في حالة الكوبلت لكن معقدات النحاس (II) مستقرة وثابتة كما أن معقدات النحاس (III) تعد عوامل مؤكسدة قوية.

6- فشلت النظرية في توضيح السبب في عدم تكوين شكل ثماني السطوح منتظم في حالة معقدات النحاس (II). لقد أهملت النظرية حالات إثارة الذرة أو أيون العنصر الانتقالي، فمثلا اللون الأزرق القاتم للمعقد  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  يعزى إلى امتصاص الضوء المرئي و إلى انتقال إلكترون إلى مستوى أعلى، و لكن النظرية لم تحاول تفسير كيف يحدث ذلك. كما لم تتمكن النظرية من تفسير تغير الخواص البارامغناطيسية للمعقدات بتغير درجة الحرارة.

7- لم تعالج النظرية الحالة المثارة للمعقدات، وهي من أهم الظواهر التي تستحق المعالجة في مركبات العناصر الانتقالية كل ذلك جعل من الضروري البحث عن نظريات أخرى تستطيع تفسير ذلك.