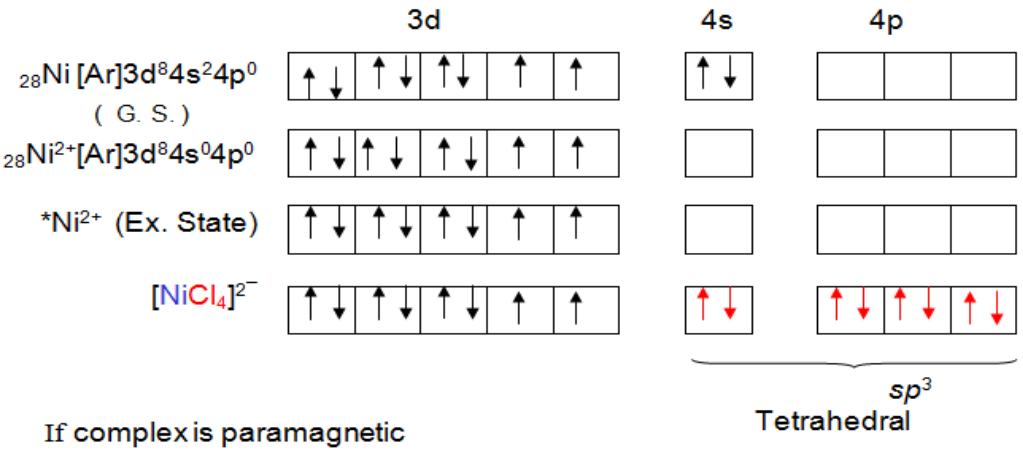
ثانيا: المعقدات التي لها العزم المغناطيسي $\mu > 0$ ، فيكون الشكل الهندسي لها بارا مغناطيسي paraamagnetic ، فتأخذ شكل رباعي السطوح tetrahedral ، و تظهر حالة استقرار عالية مع أيونات Ni^{2+} حيث يعمل الكلور كليجاند ضعيف مع أيون النيكل (مجال ضعيف) فلا تزدوج الالكترونات ، ويكون التهجين كما يلي:

Example 7: $[NiCl_4]^{-2}$



١. 8 الكترونا آتية من 4 ليجاندات.

٢. نوع التهجين sp^3 .

٣. الشكل الهندسي للمعقد رباعي الأوجه tetrahedral

٤. الخواص المغناطيسية للمعقد paramagnetic

٥. نوع الليجاند : لا يعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز(مجال ضعيف).

٦. العزم المغناطيسي $\mu > 0$

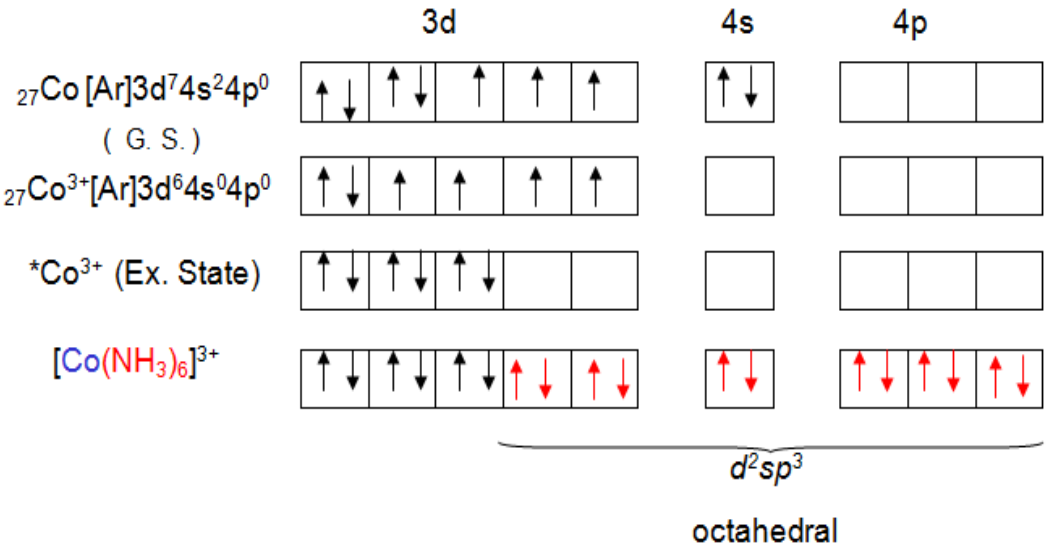
IV: في حالة الأيونات ذات الترتيب الالكترون d^6 :

اقترحت نظرية آصرة التكافؤ احتمالين للمركبات المعقدة سداسية التناسق التي تحتوي على أيون ترتيبه الالكتروني d^6 .

أولا: معقدات تساهمية دايا مغناطيسية أو معقدات المدار الداخلي (inner orbital complexes) عندما تكون الليجاندات قوية مثل NH_3 . مثل أيونات Fe^{2+} ، Co^{3+} و التي لمعقداتها خصائص دايامغناطيسية .

حيث حضر فيرنر معقدات الكوبلت الثلاثية و كانت جميعها دايامغناطيسية ، و أستطاع باولنك تفسير نوع التآصر و الأشكال الهندسية و نوع التهجين لهذه المعقدات استنادا الى نظرية آصرة التكافؤ كما يلي:

Example 8: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$



١. 12 الكترونا آتية من٦ ليجاندات.

٢. نوع التهجين d^2sp^3 ، (معقد داخلي)

٣. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه octaahedral

٤. الخواص المغناطيسية للمعقد diamagnetic ، $\mu=0$

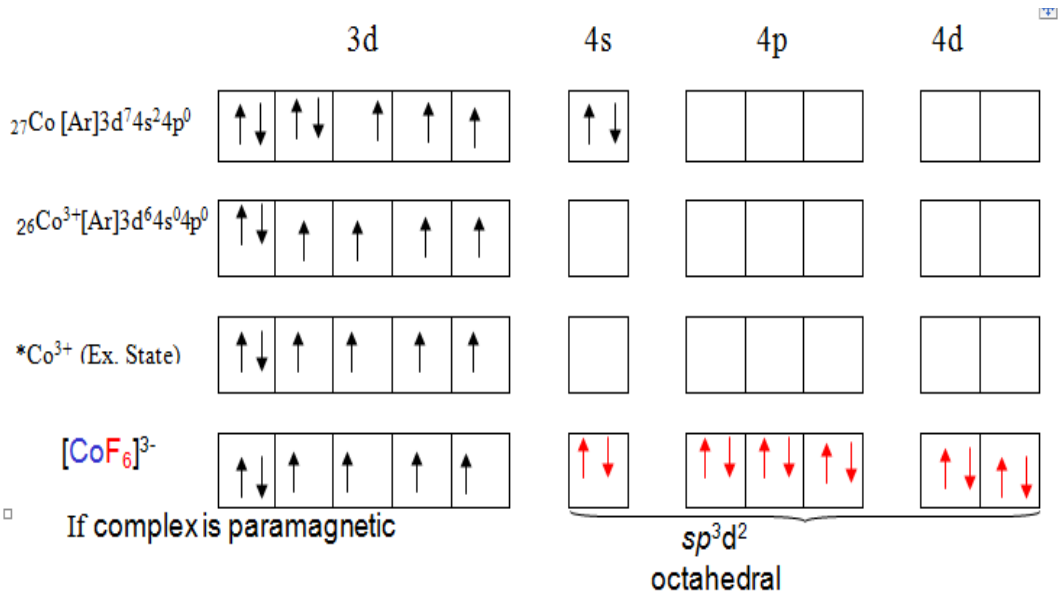
٥. نوع الليجاند : يعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز(مجال قوي).

٦. تسمى بمعقدات الأوربتالات الداخلية أو بالمعقدات التساهمية و ذلك بسبب فرضية استعمال المدار 3d الداخلية ، و الذي له عدد الكم الاساسي للاوربتال d أقل بواحد عن عدد الكم الاساسي لاوربتالات s,p .

ثانيا: معقدات أيونية بارامغناطيسية أو معقدات المدار الخارجي (outer orbital complexes) عندما تكون الليجاندات ضعيفة . حيث أمكن فيما بعد تحضير معقدات بارامغناطيسية مع أيون الكوبلت الثلاثي ذي الترتيب d^6 خصوصا مع الليجاندات الضعيفة مثل الأيون F^- في المعقد $[CoF_6]$ الذي يحتوي أربعة الكترونات منفردة ، حيث تملأ مدارات d

الداخلية . و قد برهن بذلك على حاجة النظرية إلى بعض التعديل ، و قد كانت أحد الاقتراحات بأن أيون الفلور يوجد بشكل أيونات الفلوريد و لذلك لا يحتاج إلى أن يشغل مدارات 3d في الكوبلت (اقتراح غير منطقي) ، و قد قدم باولنك اقتراحا لتفسير هذا التعارض و هو الأقرب الى الحقيقة (كما سنرى لاحقا من نظرية M.O.T.)حيث قال بإمكانية ارتباط الفلور من خلال مدارات 4d الخارجية بدلا من 3d ، و بذلك يكون التهجين في هذه الحالة $4s4p^3 4d^2$ و يمتلك تماثلا متشابها مع تهجين $3d^2 4s4p^3$

Example 9: $[CoF_6]^{3-}$



١. 12 الكترونا آتية من٦ ليجاندات.

٢. نوع التهجين sp^3d^2 .

٣. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه octaahedral

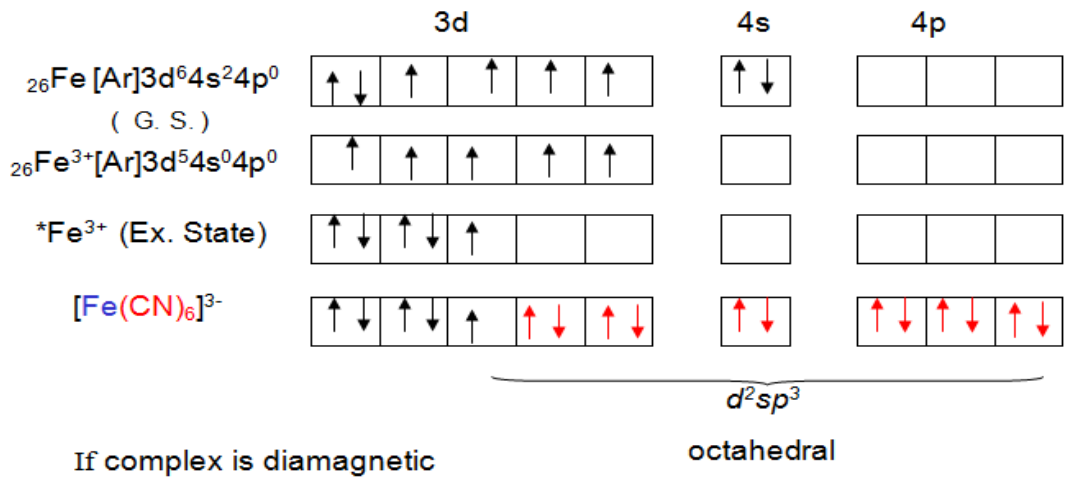
٤. الخواص المغناطيسية للمعقد paramagnetic ، $\mu>0$

٥. نوع الليجاند :لا يعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز(مجال ضعيف).

٦. تسمى بمعقدات الأوربتالات الخارجية أو بالمعقدات الأيونية و ذلك بسبب فرضية استعمال المدار 4d الخارجي ، والذي يستعمل فيه الاوربتال d الذي له نفس عدد الكم الاساسي لاوربتالات s,p .

V-في حالة الأيونات ذات الترتيب الالكترون d^5 :

Example 10: $[Fe(CN)_6]^{3-}$



١. 12 الكترونا آتية من٦ ليجاندات.

٢. نوع التهجين d^2sp^3 ، (معقد داخلي)

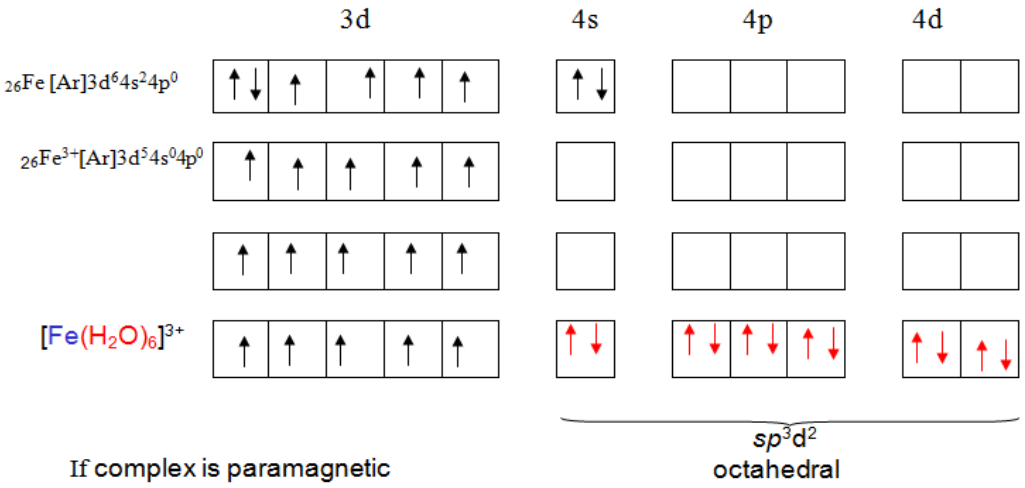
٣. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه octahedral

٤. الخواص المغناطيسية للمعقد paramagnetic ، $\mu>0$

٥. نوع الليجاند : يعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز(مجال قوي).

٦. تسمى بمعقدات الأوربتالات الداخلية أو بالمعقدات التساهمية و ذلك بسبب فرضية استعمال المدار 3d الداخلية ، و الذي له عدد الكم الاساسي للاوربتال d أقل بواحد عن عدد الكم الاساسي لاوربتالات s,p .

Example 11: $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$



١. 12 الكترونا آتية من٦ ليجاندات.

٢. نوع التهجين sp^3d^2 .

٣. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه octaahedral

٤. الخواص المغناطيسية للمعقد paramagnetic ، $\mu>0$

٥. نوع الليجاند :لا يعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز(مجال ضعيف).

٦. تسمى بمعقدات الأوربتالات الخارجية أو بالمعقدات الأيونية و ذلك بسبب فرضية استعمال المدار 4d الخارجي ، ، و الذي يستعمل فيه الاوربتال d الذي له نفس عدد الكم الاساسي لاوربتالات s,p .

نجاح وفشل نظرية رابطة التكافؤ:

- لا تستطيع النظرية التنبؤ بالشكل الهندسي للمعقد من خلال الخواص المغناطيسية فقط، كما تقتضي هذه النظرية على سبيل المثال:

بالنسبة للمعقد رباعي التناسق لا تستطيع معرفة ما إذا كان رباعي السطوح أو مربعا مستويا. ففي المعقد الأيوني $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ المحتوي على الترتيب d^9 قد يحدث فيه تهجين sp^3 فيكون رباعي السطوح .

ولكن الدراسات التجريبية الحديثة (X– ray) أكدت أن جزيئات النشادر الأربعة مرتبة في أركان مربع مستو حول أيون النحاس، و يصبح تهجينه dsp^2 . و قد أمكن إيجاد تفسير لهذه الملاحظة بافتراض ارتقاء إلكترون من 3d إلى 4p . يلي ذلك حدوث تهجين dsp^2 الملائم لتكوين معقد مربع مستو.