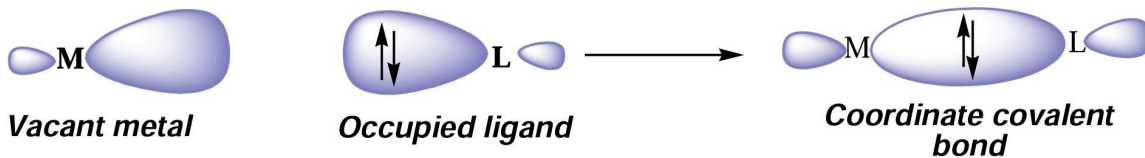


اللاعضوية	اسم المادة
نظرية أصرة التكافؤ	اسم المحاضرة باللغة العربية
Valance bond theory	اسم المحاضرة باللغة الانكليزية

نظرية أصرة التكافؤ (V.B.T) :- Valence Bond Theory ❖

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



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

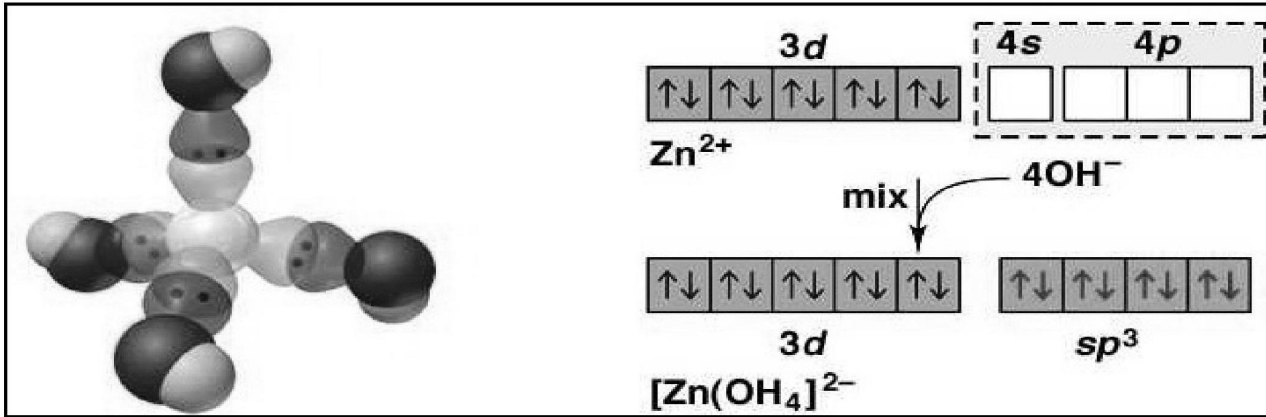
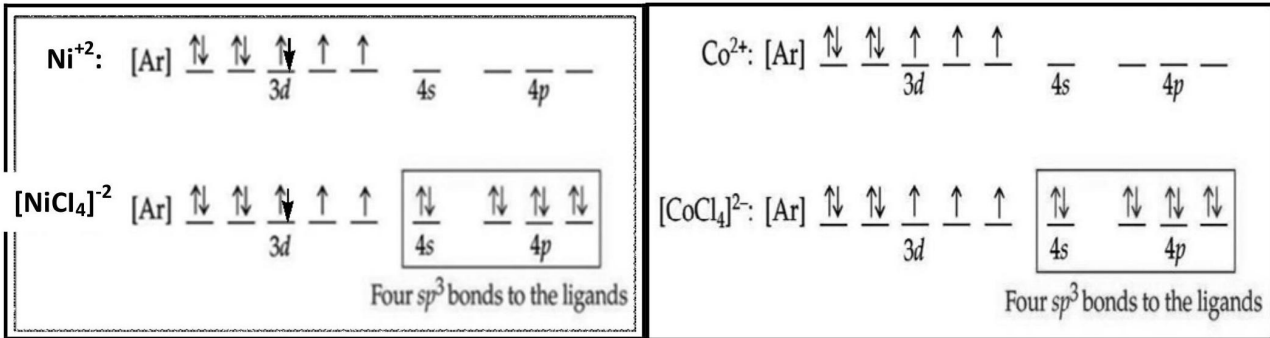
Coordination Number	Type of Hybridisation	Distribution of hybrid orbitals in space	Examples
2	Sp	 Linear ligand arrangement; sp hybridization	$[Ag(NH_3)_2]^+$
4	sp^3	 Tetrahedral ligand arrangement; sp^3 hybridization	$[CoCl_4], [Ni(CO)_4], [Zn(NH_3)_4]^{+2}$
4	dsp^2	 Square planar	$[Ni(CN)_4]^{-2}, [Pt(NH_3)_4]^{+2}$
5	sp^3d	Trigonal bipyramidal	$[TaF_5], [CuCl_5]^{-3}$
6	sp^3d^2 (nd orbitals are involved – outer orbital complex or high spin or spin free complex)	Octahedral	$[Co(NH_3)_6]^{+3}, [PtCl_6]^{-2}, [Cr(H_2O)_6]^{+3}$
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 أصرة التكافؤ تفاعلاً بين قاعدة لويس (ليكاند) و حامض لويس (فلز او ايون فلز) مع تكوين أصرة تساهمية تناسقية ويمكن تمثيل أوربيتالات الفلز بشكل مربعات أو دوائر لبيان توزيع الكترونات الفلز و الليكاند ، ويعد اسلوب تطبيق أصرة التكافؤ ناجحاً على كثير من المركبات التناسقية وفيما يلي نوضح تطبيق هذه النظرية على المركبات التناسقية وبإشكالها الهندسية الموضحة في الجدول اعلاه :

المعقدات ذات الشكل الهندسي رباعي السطوح (Tetrahedral) تهجين (sp^3) :

العدد التناسقي 4

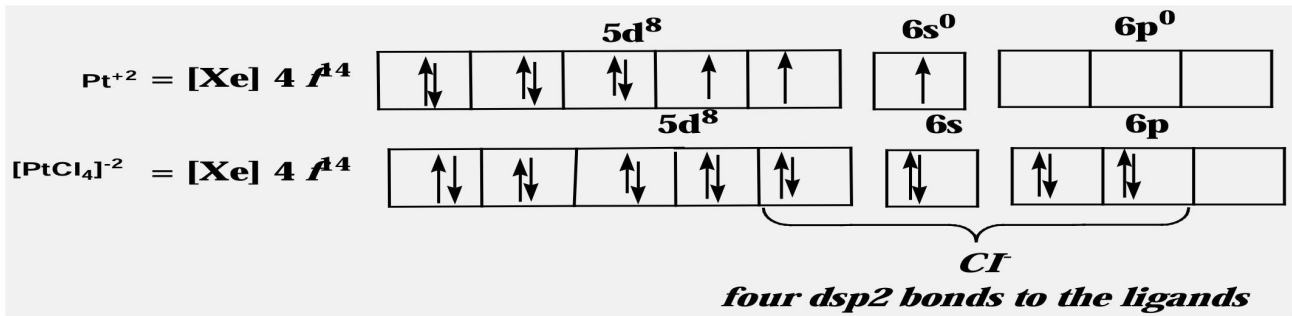
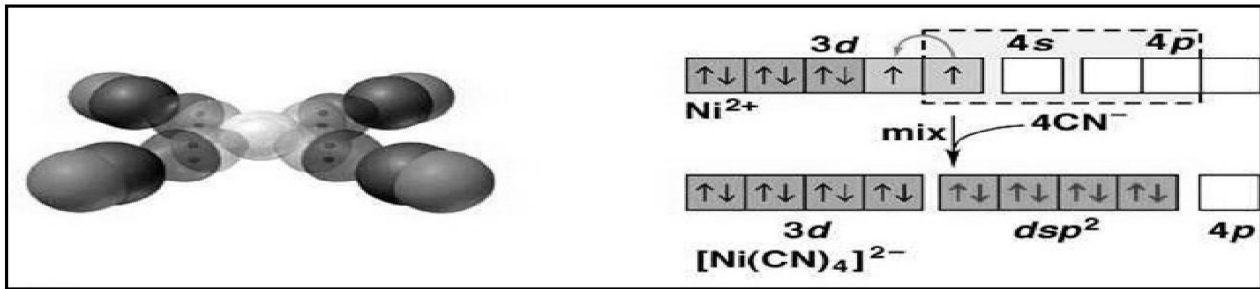
ايون $Co(II)$ يمتلك سبعة الكترونات d ونتوقع وجود ثلاث الكترونات منفردة في الايون الحر ، وبذلك فالاوربيتالات الجاهزة للتأصر هي اوربيتال $4s$ واوربيتالات $4p$ الثلاثة ، وهذه الاوربيتالات مستعدة لاستقبال أزواج الالكترونات التي العدد التناسقي (4) ، مكونة معقداً رباعي السطوح أوأصره الهجينة من نوع sp^3 كما في المعقد $[CoCl_4]^{2-}$ الذي يكون ذا خواص بارامغناطيسية بسبب احتوائه على الكترونات منفردة ، ويمكن تمثيله حسب نظرية (V.B.T) كما في الشكل أدناه ،ومن الأمثلة على هكذا معقدات (معقد $[NiCl_4]^{2-}(d^8)$ ومعقد $[Zn(OH)_4]^{2-}(d^{10})$).



ونلاحظ أن ايون $Zn(II)$ يمتلك عشرة الكترونات d ، ولهذا السبب لا تكون اوربيتالات $3d$ جاهزة لإغراض التأصر ، وبذلك تستعمل اوربيتالات $4s$ و $4p$ لتكوين معقدات رباعية السطوح كما في معقدات $[ZnCl_4]^{2-}$ و $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

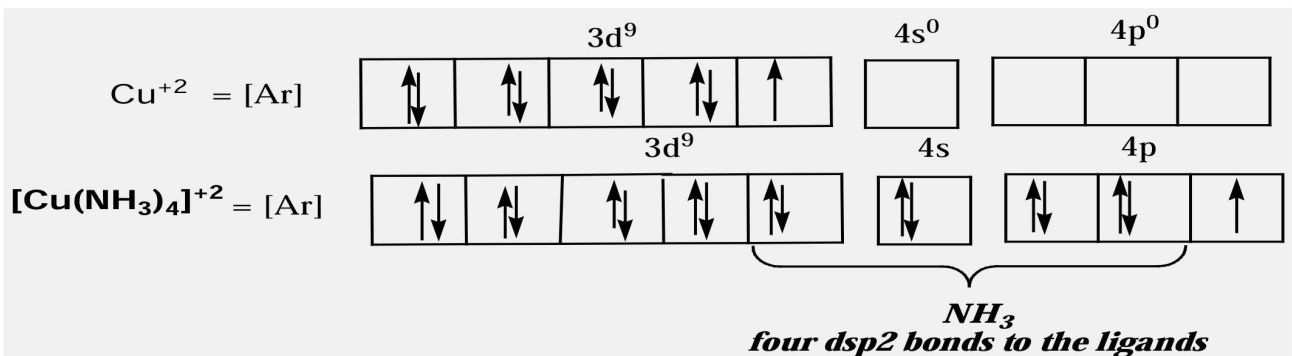
معقدات تناسقية ذات الشكل الهندسي مربع مستوي (Square planer) تهجين (dsp^2) :

تمتلك ايونات $Ni(II), Pd(II), Pt(II)$ تركيباً إلكترونياً d^8 تؤهلها لتكوين معقدات رباعية مستوية dsp^2 ذات خصائص دايامغناطيسية وتعد البنية الأكثر شيوعاً لهذا الأيونات حيث لا تحتوي على إلكترونات منفردة ويمكن تمثيل الترتيب الإلكتروني لهذه الأيونات في معقداتها كما في أدناه:



ونلاحظ ان d^8 لا يون $Ni(II)$ أيضا يكون معقدات رباعية السطوح sp^3 ذات خصائص بارامغناطيسية كما بينا سابقاً لمعقد $[NiCl_4]^{-2}$ و معقد $[Ni(NH_3)_4]^{+2}$ ، ومن المعروف بصورة وصفية إن التركيب الإلكتروني للفلز يفضل بنية هندسية معينة على بنية هندسية أخرى. فعندما تكون ذرة الفلز الانتقالي معقداً تساهمياً فهي تميل لأن تفضل إحدى البنى الهندسية التي تؤمن لها أقل عدد ممكن من الإلكترونات المنفردة. و تعد بنية المربع المستوي الأكثر شيوعاً لايونات (d^8) $Ni(II)$ ، $Pd(II)$ ، $Pt(II)$ و $Au(III)$ حيث لا تحتوي على إلكترونات منفردة .

كما تشتهر بعض الأيونات مثل $Cu(II)$ (d^9) ، $Ag(II)$ ، و $Co(II)$ (d^7) ، بتكوين هذا النوع من المعقدات وهي تحتوي على إلكترون منفرد واحد فقط ، أي أنها تكون ذات خصائص مغناطيسية مختلفة عن المعقدات الأخرى المشابهة لها في التهجين والشكل الهندسي.



وهناك أيضا علاقة بين حالة التأكسد و عدد التناسق . ، فالفلز نفسه بحالتي تأكسد مختلفتين يعطي أحيانا عددي تناسق مختلفين فأيون Cu(I) و أيون Ag(I) يكونان معقدات رباعية السطوح ، في حين أن أيوني Cu(II) و Ag(II) يكونان معقدات ذات شكل مربع مستوي . و المركب $[\text{Ni(CO)}_4]$ حيث أن النيكل بحالة التأكسد (0) يكون شكل رباعي السطوح ، ومركبات Ni(II) عادة تكون مركبات ذو شكل مربع مستوي .

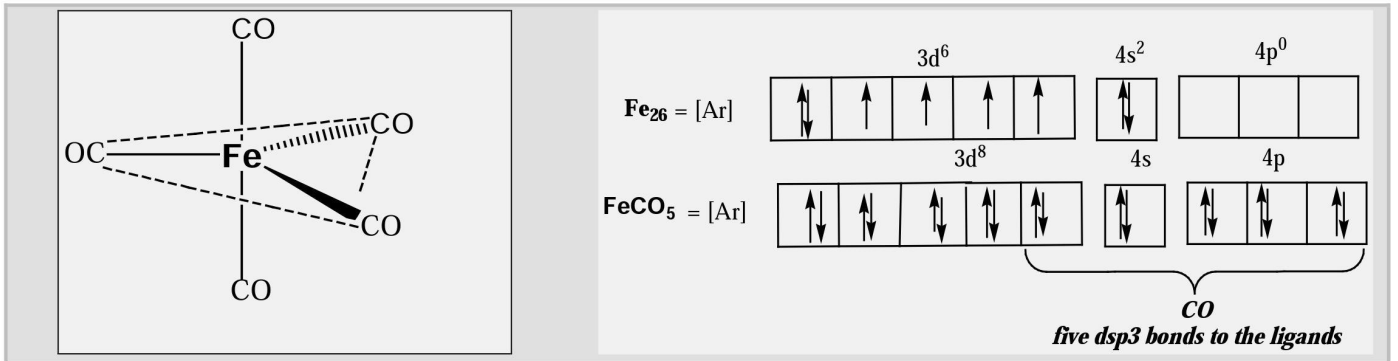
مثال: الأيون Cu(II) يكون مركبات ذات شكل رباعي مستوي ، و ايون Cu(I) يكون مركبات ذات شكل رباعي السطوح .
فسر ذلك على أساس الاوربيتالات الهجينة المستعملة ؟

مثال : يعد المركب $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ بارامغناطيسي فيما يعد المركب المماثل لأيون pd^{+2} دايامغناطيسي. فسر ذلك ؟

Examples of Sq.p Complexes	Examples of Tetrahedral Complexes
$[\text{Cu(py)}_2\text{Cl}_2]$	$[\text{Cu(CN)}_4]^{-3}$
$[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	$[\text{Cu(SC(NH}_2\text{)CH}_3)_4]\text{Cl}$
$[\text{Cu(acac)}_2]$	$[\text{CuCl}_4]^{-2}$
$[\text{Mn(H}_2\text{O)}_4]^{+2}$	$[\text{Zn(CN)}_4]^{-2}$
$[\text{Mn(py)}_2\text{Cl}_2]$	$[\text{ZnI}_4]^{-2}$
$[\text{Co(NH}_3)_2\text{X}_2]$ $\text{X}=\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$	$[\text{CrO}_3\text{X}]$ $\text{X}=\text{F}^-, \text{Cl}^-$
$[\text{Co(py)}_2\text{Cl}_2]$	$[\text{Co(CO)}_3\text{NO}]$
$[\text{Ni(CN)}_4]^{-2}$	$[\text{CoCl}_4]^{-2}, \text{M}^{+1}[\text{Co(NCS)}_4]$ $\text{M}^{+1}=\text{K}^+, \text{NH}_4^{+}$

معدقات ذات شكل هندسي ثنائي الهرم المثلي (trigonal bipyramidal) العدد التناسقي 5
تهجين dsp^3 أو sp^3d

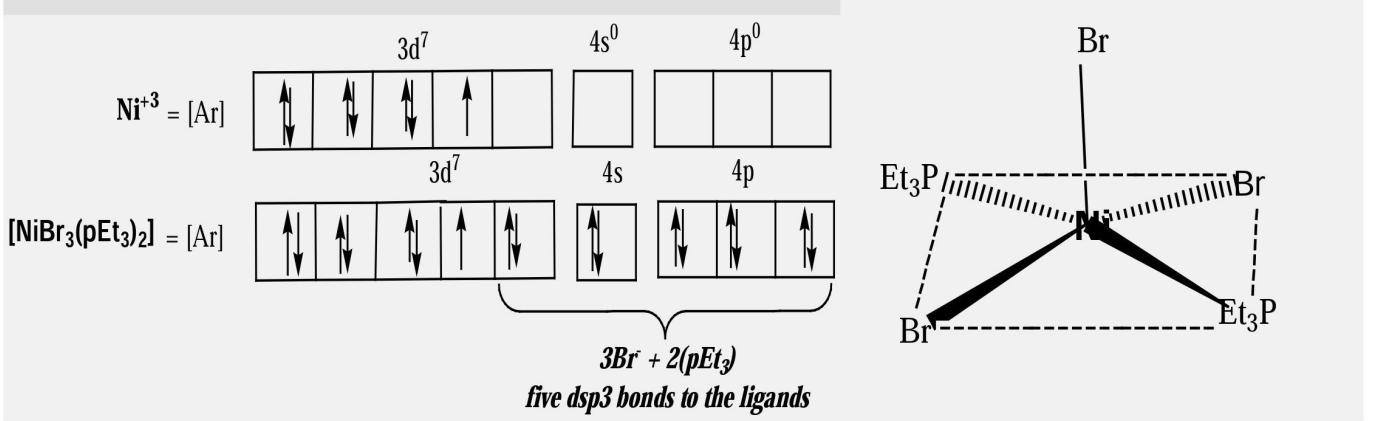
يتضمن التآصر في تركيب ثنائي الهرم المثلي تهجين اوربيتالات الذرة المركزية $\text{s}, \text{p}^x, \text{p}^y, \text{p}^z, \text{d}^{z^2}$ ليعطي خمس اوربيتالات هجينة هي أما sp^3d أو dsp^3 (اعتمادا على كون اوربيتال d المستعمل بنفس العدد الكمي لاوربيتالات s و p أو يقل عنها بمقدار واحد) ، فمركبات الحديد و الرثينيوم يكونان مركبات الكربونيل ذات الصيغة M(CO)_5 وتتخذ هذه الجزيئات شكل ثنائي الهرم المثلي ويتكون هذا الشكل الهندسي عندما تكون الليكاندات متكافئة كما مبين أدناه:



والمعدقات ذات الترتيب الخماسي ثنائي الهرم المثلي تكون قليلة وأيضا من الأمثلة على ذلك معقد $[\text{CdCl}_5]^{-3}$ ومن المركبات الأخرى ذات التناسق الخماسي التي يكونها النحاس هي $[\text{Ti(CO)}_5]$, $[\text{Rb(CO)}_5]$, $[\text{K}_3\text{Cu(NO}_2)_5]$

معقدات خماسية التناسق ذات شكل هرم مربعي (Square pyramid) :

تركيب الهرم المربعي مؤكد للمركب $[NiBr_3((Et)_3P)_2]$ ويتضمن التآصر في هذا التركيب تهجين اوربيتالات S, P_x, P_y بدلاً من اوربيتال d_{z^2} ، ويدل العزم المغناطيسي للمعقد بوجود إلكترون منفرد للنيكيل (III) كما مبين أدناه :

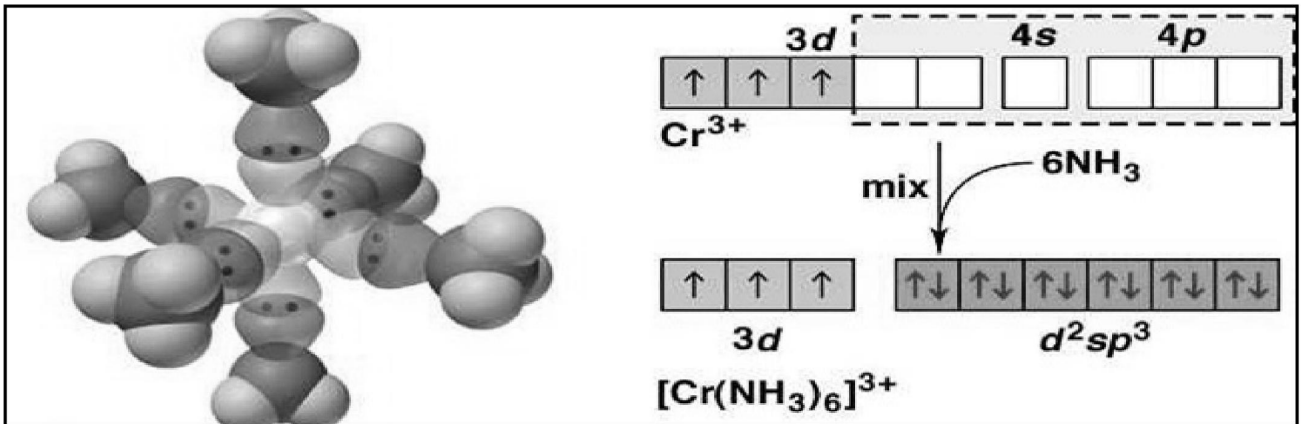


ويمثل المعقد $[VO(acac)_2]$ أحد الأمثلة المعروفة التي تتخذ شكل الهرم المربعي حيث تمثل ذرة الأوكسجين قمة الهرم.

المعقدات التناسقية الثمانية السطوح (Octahedral) و التهجين (d^2sp^3) :

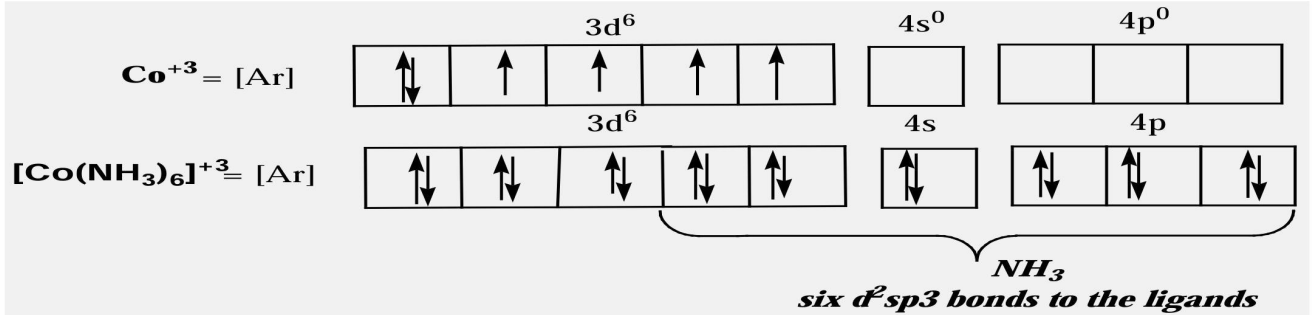
العدد التناسقي 6

بنية ثماني السطوح فهي معروفة على نحو ثابت تقريباً لأيونات $Pd(IV)$ ، $Rh(III)$ ، $Co(III)$ ، $Pt(IV)$. فمثلاً المعقد $[Cr(NH_3)_6]^{+3}$ يمتلك ايون $Cr(III)$ ثلاثة إلكترونات منفردة في اوربيتالات $3d$ ، وبذلك فالاوربيتالات الجاهزة للتآصر هي اثنان من اوربيتالات $3d$ و اوربيتال $4s$ و اوربيتالات $4p$ الثلاثة ، إن هذه الاوربيتالات مستعدة لاستقبال أزواج الإلكترونات التي تهبها ستة ليكاندات مكونة معقداً ثماني السطوح أوأصره الهجينة من نوع d^2sp^3 ، كما مبين في أدناه :

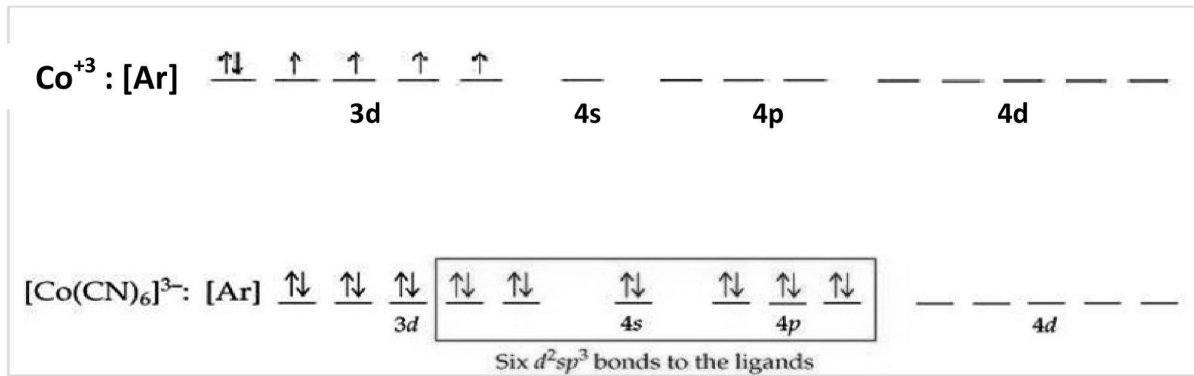


ايون الكوبلت $Co(III)$ و $Fe(II)$ يمتلك ستة إلكترونات d ، ونتوقع وجود أربعة إلكترونات منفردة في الايون الحر ومع ذلك عند تكوين ستة أوأصر قوية من خلال التناسق ، يجب إن يحصل على ربح في الطاقة يكفي لجعل الإلكترونات الستة تزوج في ثلاثة من اوربيتالات d فقط تاركاً الاوربيتالات d^2sp^3 جاهزة لتكوين الأواصر ، فمثلاً معقدات $Co(III)$ (مثل

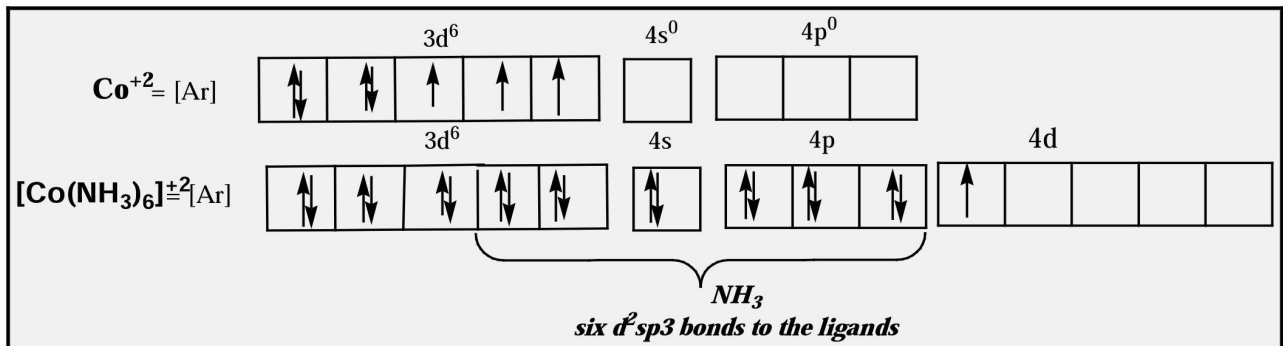
اورببتالات 3d وكما مبين أدناه : هي ذات صفات دايامغناطيسية مما يؤكد ان الالكترونات الستة قد ازدوجت فعلاً في ثلاثة من



و يطلق على معقدات الاورببتالات الهجينة d^2sp^3 اسم معقدات الاورببتال الداخلي (inner orbital Complexes) ، كما يمكن ان يسلك ليكاند أيون السيانيد CN^- سلوك الأمونيا بتكوين معقدات ثمانية السطوح دايا مغناطيسية كما مبين :



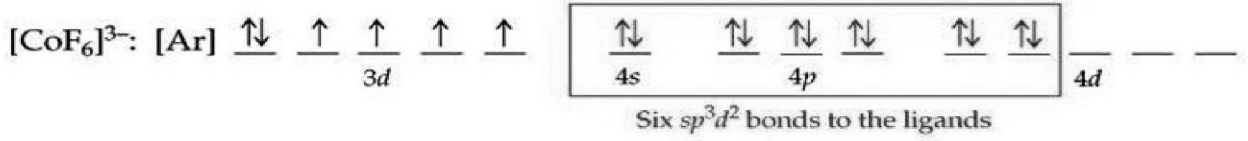
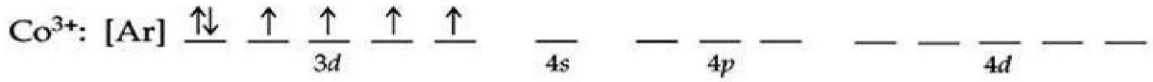
يمتلك ايون الكوبلت Co(II) سبعة الكترونات d ، وبهذا العدد لا يمكن إخلاء اثنين من اورببتالات 3d عن طريق ازدواج الالكترونات فاقترح باولنك طريقة لتوفير الاورببتالات عن طريق ازدواج ستة الكترونات في ثلاثة اورببتالات وترقية الالكترون السابع الى اورببتال ذي طاقة أعلى ، ويعتقد ان الالكترون الذي رقي إلى مستوى أعلى يسهل فقدانه معطياً معقداً للأيون Co(III) .



معقدات تناسقية ثمانية السطوح و التهجين sp^3d^2 :

بالرغم من ان اغلب معقدات الكوبلت (III) تكون دايا مغناطيسية ، ولكن تم اكتشاف امكانية تكون معقد بارامغناطيسي كما في $[\text{CoF}_6]^{3-}$ حيث يحتوي على أربعة الكترونات منفردة ، فقد تم تعديل النظرية فاقترح ان أيونات الفلوريد ترتبط

بالاورببتالات الخارجية 4d لذا يمكن تمثيله كما يأتي :



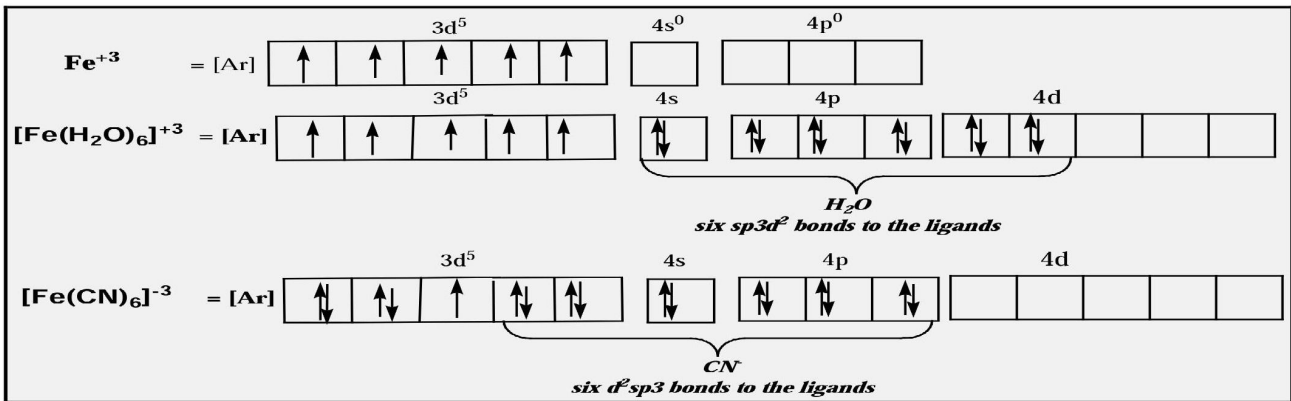
من هذا نستنتج ان المعقد خارجي المدار يتكون عند استعمال اورببتالات 4d ، حيث يطلق على هكذا معقدات اسم معقدات الاورببتال الخارجي (outer orbital Complexes) للإشارة إلى استعمال اورببتالات sp^3d^2 و ليس d^2sp^3 .

وايون Ni^{+2} يكون معقدات ثمانية السطوح ذات الاورببتال الخارجي و ذلك مع ليكاندات مثل H_2O و NH_3 ، لكنه مع ليكاند مثل CN^- التي لها ميل شديد لتكوين أواصر تساهمية قوية ، يكون معقدات رباعية مستوية ذات صفات ديامغناطيسية تتضمن التآصر dsp^2 .

• القياسات المغناطيسية و عدد الالكترونات المنفردة:

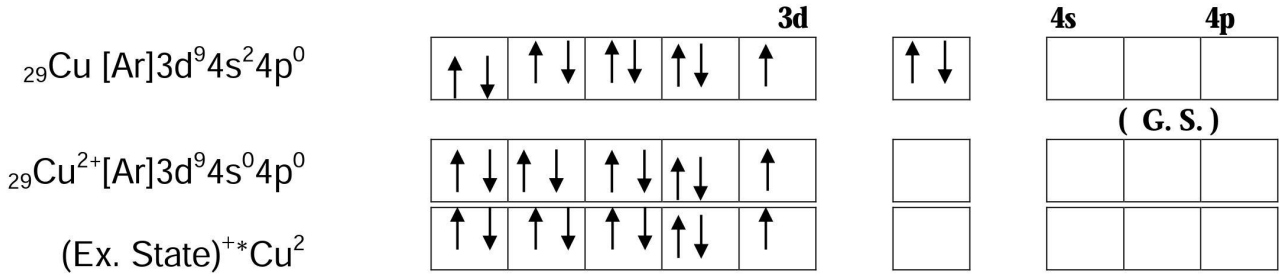
استعملت القياسات المغناطيسية بصورة واسعة لتقدير عدد الالكترونات المنفردة في المعقدات ومن البيانات المتوفرة يمكن الاستدلال على عدد اورببتالات d المستعملة في تكوين الاواصر و أيضا على الشكل الهندسي للمعقدات . حيث أطلق باونك على المعقدات التي توفر اورببتالات للتآصر من خلال ازدواج الالكترونات باسم المعقدات التساهمية (covalent complexes) . والمعقدات التي لا تستعمل اورببتالات d الداخلية للتآصر باسم المعقدات الايونية (ionic complexes) ، كما في $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ و $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ و $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{-3}$ و عند نقاشنا لنظرية المجال البلوري (Crystal Field Theory) سنتعرف على عبارات أخرى وهي المجال القوي و المجال الضعيف و كذلك عبارات برم واطى و برم عالي .

بالإضافة إلى عبارات الديامغناطيسي و البارامغناطيسي التي يمكن إن تمييز بها المعقدات ، لكن في حالة الايونات الفلزية التي تمتلك عدداً فردياً من الكترونات d كما في d^5 مثل Fe^{+3} الذي سيتصف بالخواص البارامغناطيسية في جميع الأحوال بغض النظر عن تأثير الليكاند ، وبهذه الحالة فإن معرفة الخواص المغناطيسية مفيدة فمثلاً يحتوي الايون البارامغناطيسي $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ على خمس الكترونات منفردة بينما يحتوي الايون البارامغناطيسي $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ على إلكترون منفرد واحد ويمكن تمثيل هذه المعقدات كما يأتي :

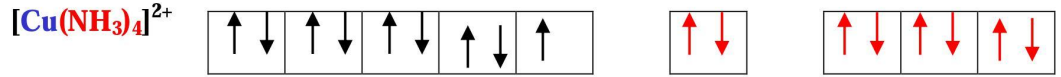


عيوب ونواقص نظرية اصرة التكافؤ :

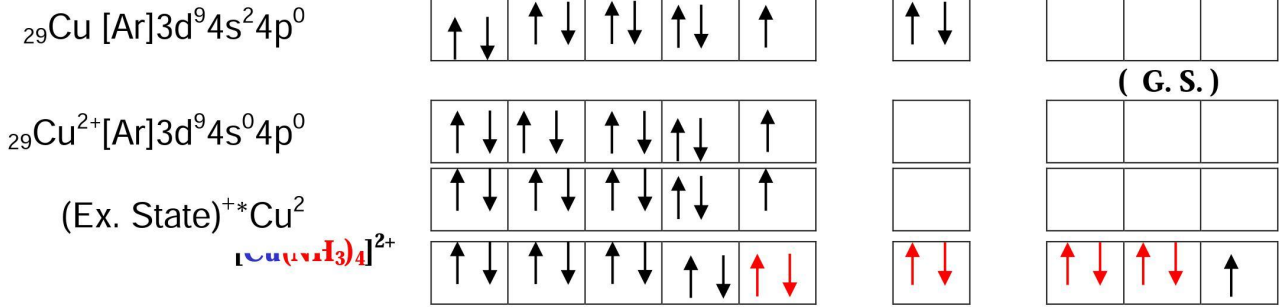
- 1- افترضت النظرية أن المدارات التي تحت الغلاف (3d) كلها لها نفس الطاقة في المعقدات وهذا غير صحيح .
 - 2 -استخدمت النظرية المدارات (3d) ، (4d) في تكوين الاواصر على الرغم من الاختلاف الكبير في طاقتهم .
 - 3-لم تعطي تفسيراً لطيف الإليكتروني للمعقدات (الخواص الطيفية).
 - 4-لم تعطي تفسيراً واضحاً ووافياً للقياسات المغناطيسية .
 - 5-افترضت 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) بالإليكترونات (d^9).



Tetrahedral و هذا ما تنتبأ به النظرية .



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



dsp^2
square planar

- وحلا لهذه المشكلة أقترح باولنج الترتيب الإليكتروني التالي: ينتقل الإليكترون التاسع من المدار (3d) إلى المدار (4p) مما يجعل من السهولة إزالة هذا الإليكترون نظراً 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 ، فمثلاً اللون الأزرق القاتم للمعقد $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ يعزى إلى امتصاص الضوء المرئي و إلى انتقال إلكتروني 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 .