النظريات التي تفسر طبيعة الأصرة التناسقية

أي إن الأصرة M—L تساهمية ام ايونية أو أيونية تساهمية

١) نظرية الأصرة التكافؤ (VBT) Valence Bond Theory

٢) نظرية المجال البلوري (C.F.T) Crystal Field Theory

٣) نظرية الأوربيتال الجزيئي (MOT) Molecular Orbital Theory

نظرية الأصرة التكافؤ

تفسر هذه النظرية الأصرة التناسقية بين (M—L) باعتبارها ذات صفة تساهمية، وقد طبقت هذه النظرية من قبل باولنك على كثير من المركبات التناسقية ويتضمن ملخص هذه النظرية:

١) معرفة تهجين الذرة المركزية (M).

٢) وإيجاد الشكل الهندسي للمعقد بالاعتماد على التهجين

Sp	Linear	جزيئة خطية
Sp^2	trigonal planer	مثلث مستوي
Sp^3	tetrahedral	رباعي السطوح
dSp^2	Square planar	مربع مستوي

مكتبة الاماني
النسخة الاصلية

sp^3d	Square pyramid	هرم مربعي
dsp^3	trigonal bipyramid	ثنائي الهرم الثلاثي
sp^3d^2, d^2sp^3	octahedral	ثماني السطوح

٢) يرمز للاوربيتالات بموجب هذه النظرية على هيأة مربعات او دوائر ،

s ☐ , p ☐☐☐ , d ☐☐☐☐☐

٤) معرفة الحالة التأكسدية للايون الفلزي

٥) يجب معرفة الليكاند اذا كان ضاغطا (قوي) او غير ضاغط (ضعيف)

٦) تحتاج الى اوربيتالات فارغة بقدر العدد التناسقي للايون الفلزي (M) في المعقد ..

الليكاندات الضاغطة او القوية (مجال قوي High field)

مثل ،

CO, NO, CN^-, NO_2^-, en, py, bipy, NH_3

NCS^-, dien, R-CN

اما الليكاندات الضعيفة او غير الضاغطة (مجال ضعيف low field).

$H_2O, X^-, OX^{-2}, NO_3^-, SCN^-, SO_4^-$

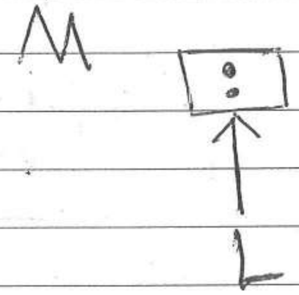
CH_3-CO , acac

قوة الليكاند تؤثر على الالكترونات بالنسبة لعناصر سلسلة (3d) الانتقالية.

أما سلسلة (4d ، 5d) فتكون كل الليكاندات ضاغطة سواء كانت ضعيفة أم قوية.

مثال (Cl) ليكاند ضعيف مع عنصر Fe لأن الحديد من سلسلة (3d).
بينما (Cl) يكون ليكاند ضاغط مع عنصر (Pd) من سلسلة (4d) وعنصر Pt من سلسلة 5d.

٧) تكون الصورة التناسقية بين الليكاند (L) والاوربتال الفارغ للفلز (M) بالشكل الآتي:



٨) اذا كان رقم الغلاف المشترك في التهجين (اي غلاف d) اقل من رقم الغلاف (s) فيدعى معقد اوربتال داخلي

[M] = -- 3d 4S 4p

اما اذا كان رقم الغلاف (d) المشترك في التهجين نفسه رقم الغلاف (s) فيدعى معقد اوربتال خارجي.

19) اذا احتوى الفلز (M) على الكترونات منفردة فان صفته بارا مغناطيسية Paramagnetic

واذا احتوى على الكترونات مزدوجة فان صفته دايا مغناطيسية Diamagnetic

امثلة محلولة عن التهجين والصفة المغناطيسية والشكل الهندسي للمعقدات الاتية :

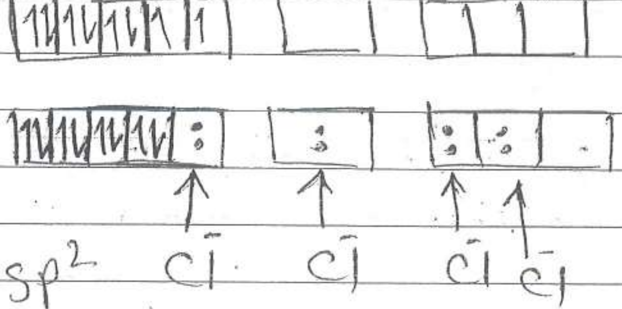
$[Pd^{+2}Cl_4^{-1}]^{-2}$

Cl ضعيف ولكنه هنا قوي ما خط لأن (Pd) من سلسلة (4d)، كما ان (Cl) احادية السن لذلك يحتاج الى اربعة اوربيتالات فارغة،

${}_{46}Pd = [Kr]_{36}\, 4d^8\, 5s^2$

$Pd^{+2} = [Kr]_{36}\, 4d^8\, 5s^0$

$Pd^{+2} = [Kr]_{36}\, 4d^8\, 5s^0\, 5p^0$



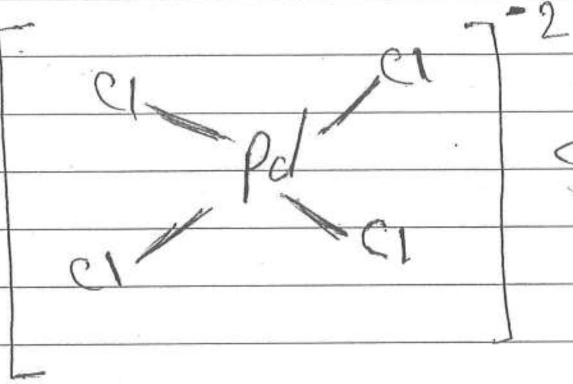
بعد ضغط الالكترونات

مكتبة الاماني
النسخة الاصلية

التهجين dsp^2

الشكل الهندسي مربع مستوي Square planar

معقد اوربيتال داخلي



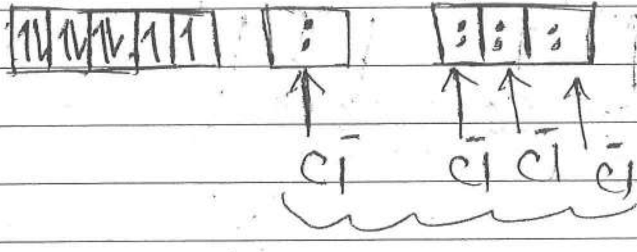
Square planar

$\overset{+2}{Ni}\overset{-1}{Cl_4}]^{-2}$

$$[NiCl_4]^{-2}$$

$${}_{28}Ni = [Ar]_{18}\, 3d^8\, 4S^2$$

$$Ni^{+2} = [Ar]_{18}\, 3d^8\, 4S^0\, 4P^0$$



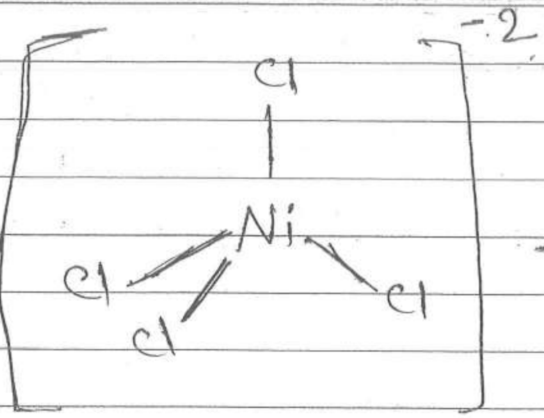
التهجين sp^3

الشكل رباعي السطوح tetrahedral

الصفة المغناطيسية para magnetic بارا مغناطيسية

ملاحظة: نكتب المزدوجة الشاردة بالشكل

لأن ايون الكلور السالب يكون بالشكل ($:\ddot{Cl}:^-$) لذلك فأن احد المزدوجات الالكترونية تكون المزدوجة الشاردة.

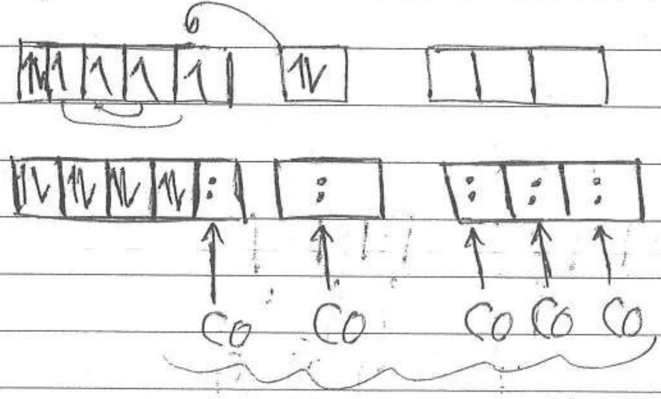

-2
Cl
Ni
Cl
Cl
Cl

tetrahedral
رباعي السطوح

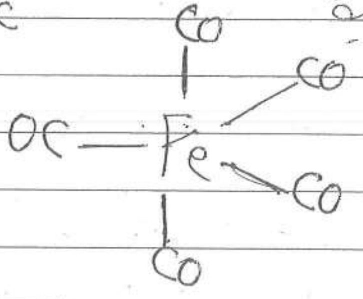
$\overset{0}{Fe}(\overset{0}{CO})_5$

CO ليكاند احادي السن
قوي ضاغط لذلك
يحتاج الى خمسة اوربتالات
فارغة .

$_{26}Fe = [Ar]_{18}\ 3d^6\ 4s^2\ 4p^0$


6
CO CO CO CO CO

التهجين dsp^3
الشكل ثنائي الهرم الثلاثي trigonal bipyramid
معقد اوربتال داخلي
الصفة المغناطيسية Dimagnetic

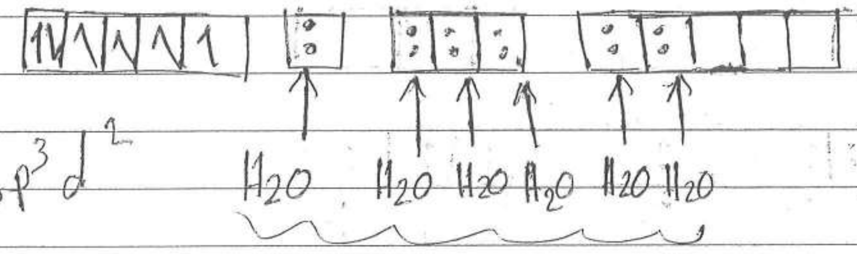

CO
CO
OC
Fe
CO
CO

$[Fe(H_2O)_6]^{+2}$

H2O ليكاند ضعيف
وتكون الاصرة التناسقية
بين ذرة الاوكسجين في الماء
واوربيتالات الفلز الفارغة ،

$_{26}Fe = [Ar]_{18}\ 3d^6\ 4S^2$

$_{26}Fe^{+2} = [Ar]_{18}\ 3d^6\ 4S^0\ 4P^0\ 4d^0$



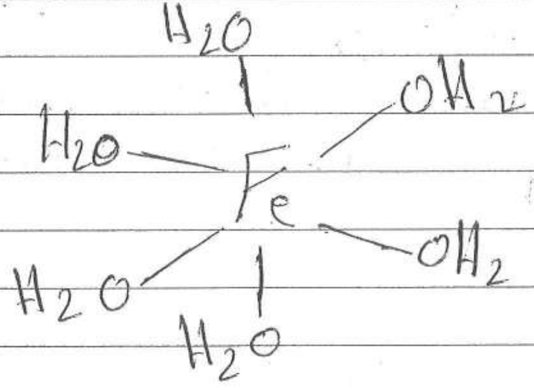
sp^3d^2

octahedral — الشكل ثماني السطوح

paramagnetic — الصفة المغناطيسية — بارا مغناطيسي

معقد اوربيتال خارجي

* في حالة حصول التهجين يأخذ (4d) بعد (4p) .



octahedral
ثماني السطوح

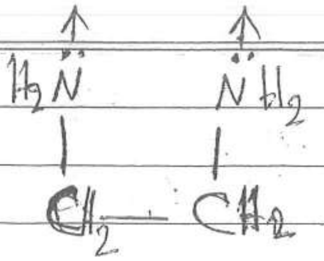
$[Co(en)_2Cl_2]ClO_4$

الايونات خارج المعقد لاتدخل في التهجين ،

en ليكاند ضعيف ثنائي السن
Cl ليكاند ضعيف

الضعيف لا يعمل بل الليكاند القوي لذلك نضغط الالكترونات ،

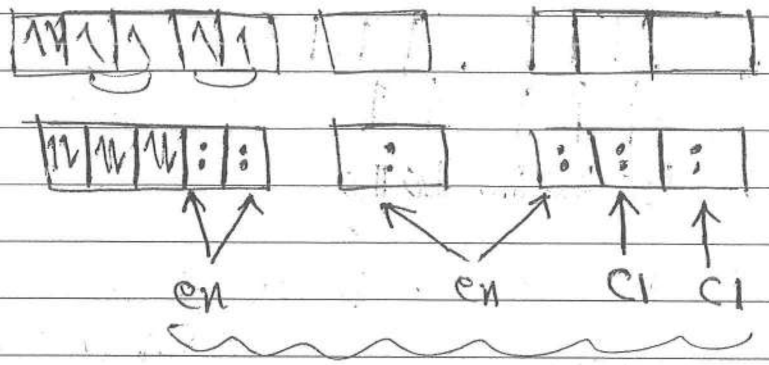
$_{27}Co = [Ar]_{18}\, 3d^{7}\, 4S^{2}$



$H_2\ddot{N}$
$\ddot{N}H_2$
CH_2
CH_2

$Co^{+3} = [Ar]_{18}\, 3d^{6}\, 4S^{0}$

Co^{+3} $3d^{6}$ 4S 4P

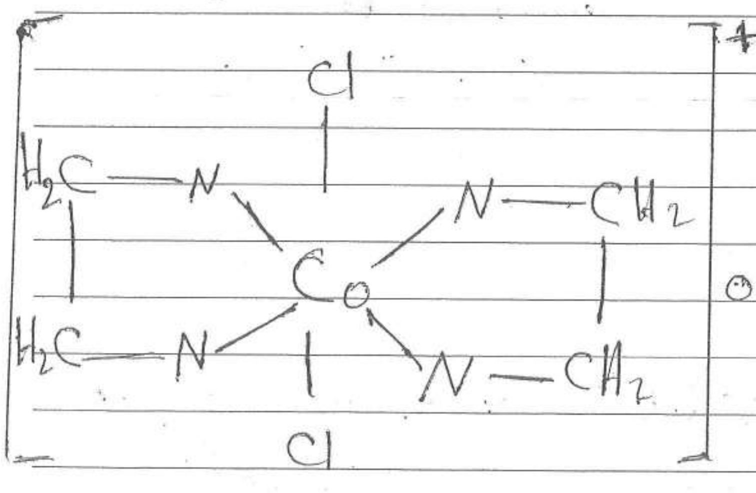


التهجين d^2sp^3

الشكل ثماني السطوح octahedral

الصفة المغناطيسية : دايا مغناطيسي Dimagnetic

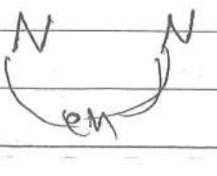
معقد اوربيتال داخلي



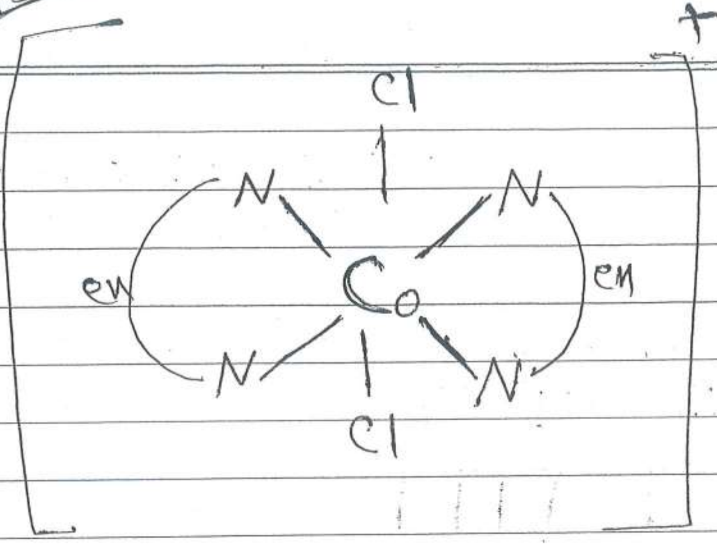
Cl
H_2C
N
N
CH_2
Co
H_2C
N
N
CH_2
Cl
+

ثماني السطوح octahedral

كما يمكن رسم جزيئة (en) بالشكل



30


+
Cl
N
N
en
Co
en
N
N
Cl

ثماني السطوح

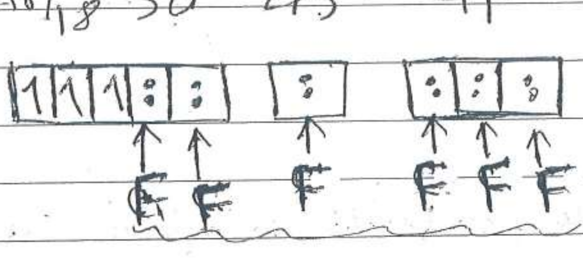
octahedral

$[\overset{+3}{Cr}\overset{-1}{F_6}]^{-3}$

F ليكاند ضعيف
يحتاج الى ستة اوربيتالات
فارغة

$_{24}Cr = [Ar]_{18}\, 3d^5\, 4s^1$

$Cr^{+3} = [Ar]_{18}\, 3d^3\, 4s^0\, 4p^0$

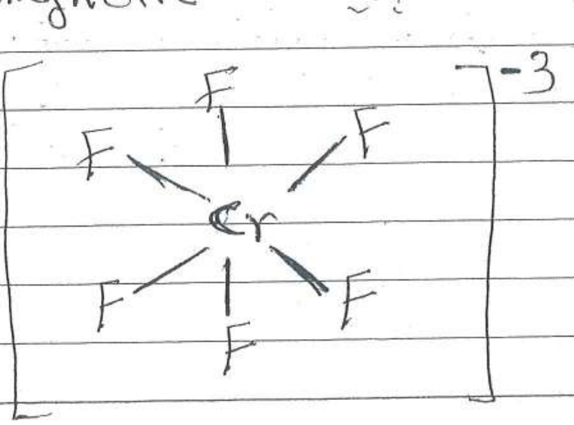


التهجين d²sp³ → d^2sp^3

الشكل ثماني السطوح octahedral

الصفة المغناطيسية بارا مغناطيسي para magnetic

معقد اوربيتال داخلي .



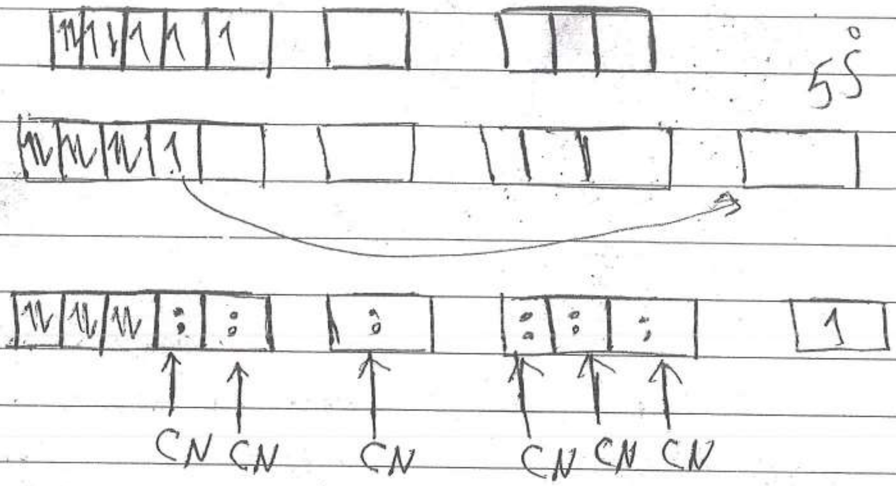
مكتبة الاماني
النسخة الاصلية

$[\overset{+2}{Co}(\overset{-1}{CN})_6]^{-4}$

CN ليكاند قوي ضاغط

$_{27}Co = [Ar]_{18}\,3d^7\,4S^2$

$Co^{+2} = [Ar]_{18}\,3d^7\,4S^0\,4P^0$



الشكل ثماني السطوح octahedral

التهجين d^2sp^3

الصفة المغناطيسية بارا مغناطيسي Paramagnetic

ملاحظة

ان وجود الالكترون الاخير في اوربيتال ($5S$) يجعله بعيداً عن النواة لذلك يفقد بسهولة وهذا يفسر سهولة تفاعل الاكسدة.

$$Co^{+2} \longrightarrow Co^{+3} + e^-$$

كذلك يفسر استقرار وثبات (Co^{+3}) في المحاليل بوجود ليكاند قوي ضاغط وعدم استقرارية وثبات معقدات (Co^{+2}).

$$[Co(CN)_6]^{-4} \longrightarrow [Co(CN)_6]^{-3} + 1e$$

مكتبة الاماني
النسخة الاصلية

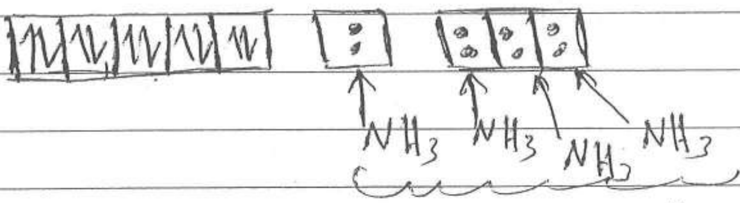
5

$[\overset{+2}{Zn}(NH_3)_4]Cl_2$

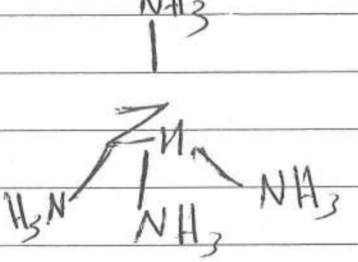
NH3 ليكاند احادي السن
متعادل وقوي

$_{30}Zn = [Ar]_{18}\,3d^{10}\,4s^{2}$

$Zn^{+2} = [Ar]_{18}\,3d^{10}\,4s^{0}\,4p^{0}$



NH3
NH3
NH3
NH3



NH3
Zn
H3N
NH3
NH3

التهجين sp^3

الشكل رباعي السطوح tetrahedral

الصفة المغناطيسية دايا مغناطيسي Dimagnetic