قاعدة العدد الذري الفعال Effective atomic number

قاعدة العدد الذري الفعال او قاعدة 18 إلكترون هي قاعدة تستخدم أساسًا للتنبؤ وايجاد تفسير منطقي لصيغ للمعقدات المعدنية الثابتة ، خاصة المركبات العضوية الفلزية (Organometallic Compounds) .

وتستند هذه القاعدة إلى حقيقة ان اغلفة التكافؤ للفلزات الانتقالية (Transition Metals) تتكون من تسع اوربيتالات تكافؤية (اوربيتال واحد من نوع S ، وثلاث اوربتالات من نوع P ، وخمس اوربتالات من نوع d) والتي يمكن أن تستوعب بمجموعها 18 إلكتروناً كأزواج الكترونية تآصرية وغير تآصرية . وهذا يعني أن الجمع بين هذه المدارات الذرية (Atomic Orbitals) مع اوربتالات الليكاندات (Ligand Orbitals) يؤدي إلى إنشاء تسع اوربتالات جزيئية والتي تكون اما تآصرية بين الفلز ليكاند او غير تآصرية .

عندما يحتوي المعقد الناتج على 18 إلكترون تكافؤ يقال إنه حقق نفس الترتيب الإلكتروني للغاز النبيل في الدورة الثالثة للجدول الدوري .

تشبه قاعدة 18 الكترون واستثناءاتها قاعدة الثماني (Octet Rule) لعناصر المجموعة الرئيسية الجدول الدوري . ان دراسة بعض المعقدات الفلزات الانتقالية بين عدم خضوعها لقاعدة18 الكترون وبما ان العوامل المؤثرة على استقراريه المعقد هي متعددة ومختلفة لذلك هناك معقدات لا تتبع قاعدة العدد الذري الفعال ولكنها مستقرة تماما مثل $[Fe(CN)_6]^{-3}$ و $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ في هذين المعقدين عدد الالكترونات يساوي 35.

حسب قاعدة العدد الذري الفعال في المعقد كل جزيئة او ايون (الليكاندات) باعتبارها قاعدة لويس تمنح على الاقل مزدوج الكتروني الى الذرة المركزية باعتبارها حامض لويس.

في تركيب معقد معين مجموع الكترونات الذرة المركزية المتواجدة في اوربيتالات s , p ,d اضافة الى الكترونات التي منحت من قبل الليكاند يجب ان يساوي العدد الذري للغاز النبيل الموجود في نفس دورة العنصر

Kr=36 Xe = 54 Rn =86

.

طرق حساب عدد الكترونات المعقد

1- يجب حساب عدد الكترونات الذرة المركزية (عدد الكترونات التكافؤ) بالاعتماد على حالة التأكسد.

2- اضافة عدد الالكترونات التي تمنح من قبل الليكاند .

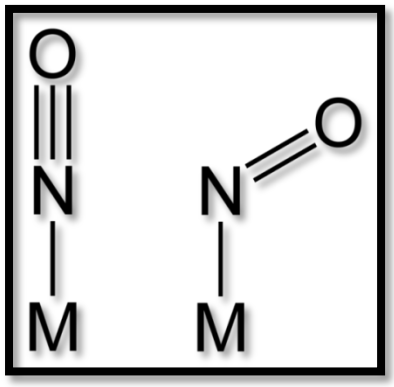
3- الليكاندات التي تمتلك اصرة مزدوجة لكل اصرة مزدوجة زوج الكتروني واحد بناءا على ذلك الاثيلين يمنح مزدوج الكتروني واحد ، بيوتادايين يعطي مزدوجين الكترونين (4e) .

4- هناك ليكاندات لديها اكثر من اصرة مزدوجة ولكنها تعطي عدد محدود من الالكترونات مثلا ليكاند سايكلو هبتا ترايين يحتوي 3 اواصر مزدوجة ولكن عند تآصره مع الذرة المركزية يتآصر من خلال اصرتين مزدوجتين فقط . كذلك ليكاند Cp احيانا يمنح 6 الكترونات واحيانا 2 الكترون.

5- في حالة الليكاندات الجسرية يضاف الكترون واحد فقط الى مجموع الالكترونات.

6- في الكربونيلات متعددة النواة التي تحتوي اصرة فلز- فلز مقابل كل اصرة M-M يضاف الكترون واحد.

7- جزيئة NO عندما ترتبط مع الفلز بصورة خطية تمنح 3e وعندما ترتبط بشكل منحني تمنح الكترون واحد.



linear and bent M-NO bonds

Linear = خطي

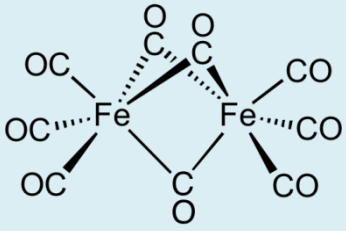
Bent = منحني

الجدول ادناه يبين الليكاندات الشائعة مع عدد الالكترونات الممنوحة من قبل الليكاند.

Electron Counting Schemes for Common Ligands

Ligand	Ionic Model
H	2 (H^-)
Cl, Br, I	2 (X^-)
OH, OR	2 (OH^-, OR^-)
CN	2 (CN^-)
CH_3, CR_3	2 (CH_3^-, CR_3^-)
NO (bent M—N—O)	2 (NO^-)
NO (linear M—N—O)	2 (NO^+)
CO, PR_3	2
NH_3, H_2O	2
=CRR′ (Carbene)	2
$H_2C{=}CH_2$ (Ethylene)	2
CNR	2
=O, =S	4 (O^{2-}, S^{2-})
η^3-C_3H_5 (π-allyl)	4 ($C_3H_5^-$)
≡CR (Carbyne)	3
≡N	6 (N^{3-})
Ethylenediamine (en)	4 (2 per nitrogen)
Bipyridine (bipy)	4 (2 per nitrogen)
Butadiene	4
η^5-C_5H_5 (Cyclopentadienyl)	6 ($C_5H_5^-$)
η^6-C_6H_6 (Benzene)	6
η^7-C_7H_7 (Cycloheptatrienyl)	6 ($C_7H_7^+$)

فيما يلي بعض الامثلة عن كيفية حساب عدد الالكترونات للمركبات العضوية الفلزية

Compound	Number of electrons
$H_2Fe(CO)_4$	EAN= 24(Fe^{II}) + 4*2(CO) + 2*2(H^-) = 36e (Kr) المركب مستقر
$(C_5H_5)Mn(CO)_3$	EAN= 25(Mn^0) + 5(C_5H_5) + 3*2(CO) = 36e (Kr) المركب مستقر
$Fe(CO)_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^1\text{-}C_5H_5)$	EAN = 24(Fe^{II}) + 2*2(CO) + 6(C_5H_5) + 2(C_5H_5) = 36e (Kr) المركب مستقر
$Fe_2(CO)_9$ 	EAN = 26 (Fe^0) + 3*2(CO) + 3*1(CO) + 1(Fe-Fe) = 36e (Kr) المركب مستقر
$Mn(CO)_2(NO)_2$ *linear -NO	EAN = 27(Mn^{-2}) + 2*2(CO) + 2*2(NO^+) = 35e المركب غير مستقر

$Mn^{I}(CO)_5(CH_2C_6H_5)$	$EAN = 24(Mn^{I}) + 5*2(CO) + 2(CH_2C_6H_5^{-})$ $= 36e\ (Kr)$ المركب مستقر
$Mn(CO)_4(\eta^3\text{-}C_3H_5)$	$EAN = 24(Mn^{I}) + 4*2(CO) + 4(C_3H_5^{-})$ $= 36e\ (Kr)$ المركب مستقر
$(\eta^6\text{-}C_7H_8)Pt(en)Cl$	$EAN = 77(Pt^{I}) + 6(C_7H_8) + 4(en) + 2(Cl^{-})$ $= 89e$ المركب غير مستقر
$[Cd(CNMe)_3(\eta^4\text{-}C_7H_8)]^{+2}$	$EAN = 46(Cd^{II}) + 3*2(CNMe) + 4(C_7H_8)$ $= 56e$ المركب غير مستقر
$Cp_2Hg_2(CN)_2$	$EAN = 78(Hg^{II}) + 6(Cp^{-}) + 1*2(CN^{-}) + 1(Hg\text{-}Hg)$ $= 87e$ المركب غير مستقر
$(C_4H_4^{-2})_2Cr\text{-}Mo(CO)_2$	$EAN = 22(Cr^{II}) + 6(C_4H_4^{-2}) + 1*2(CO) + 1(Cr\text{-}Mo)$ $= 31e$ المركب غير مستقر
$[Fe(CN)_5(NO)]^{-2}$	$EAN = 24(Fe^{II}) + 5*2(CN) + 2(NO^{+})$ $= 36e$ المركب مستقر
$[Ni_2(NH_3)_4(CO)_4]^{-2}$	$EAN = 29(Ni^{-}) + 2*2(NH_3) + 2*2(CO) + 1(Ni\text{-}Ni)$ $= 38e$ المركب غير مستقر