المحاضرة الخامسة

العدد الذري الفعال

في حالة تكوين المعقد بين ايون الفلز والليكاندات ، فان المعقد يكون مستقرا(اذا كانت حصيلة مجموع الالكترونات المشاركة من الفلز) او الايون (والمزدوجات الالكترونية الممنوحة للفلز من قبل الليكاندات مساويا لعدد الإلكترونات نفسها) الموجودة على الغاز الخامل التالي"

He:2

Ne:10

Ar:18

Kr: 36

Xe: 54

Rn: 86

ومن ذلك على الامثلة :

1. $[Co(NO_2)_6]^{-3}$

Co=27

Co^{3+} = 24 e^-

$6NO_2^-$ = 12 e^-

$[Co(NO_2)_6]^{3-}$ = 36 e^- (Kr)

2. $[Fe(CO)_5]$

Fe = 26 e

5CO = 10 e

$[Fe(CO)_5]$ = 36 e (Kr)

3-**$[Ag(NH_3)_4]^+$**

Ag=47

Ag^+ = 46 e

$4NH_3$ = 8 e

$[Ag(NH_3)_4]^+$ = 54 e (Xe)

وعلى الرغم ان هذه القاعدة يمكن تطبيقها على عدد كبيرمن المعقدات الا ان هناك معقدات كثيره لاتنطبق عليها هذه القاعدة ومن الامثلة على تلك المعقدات:

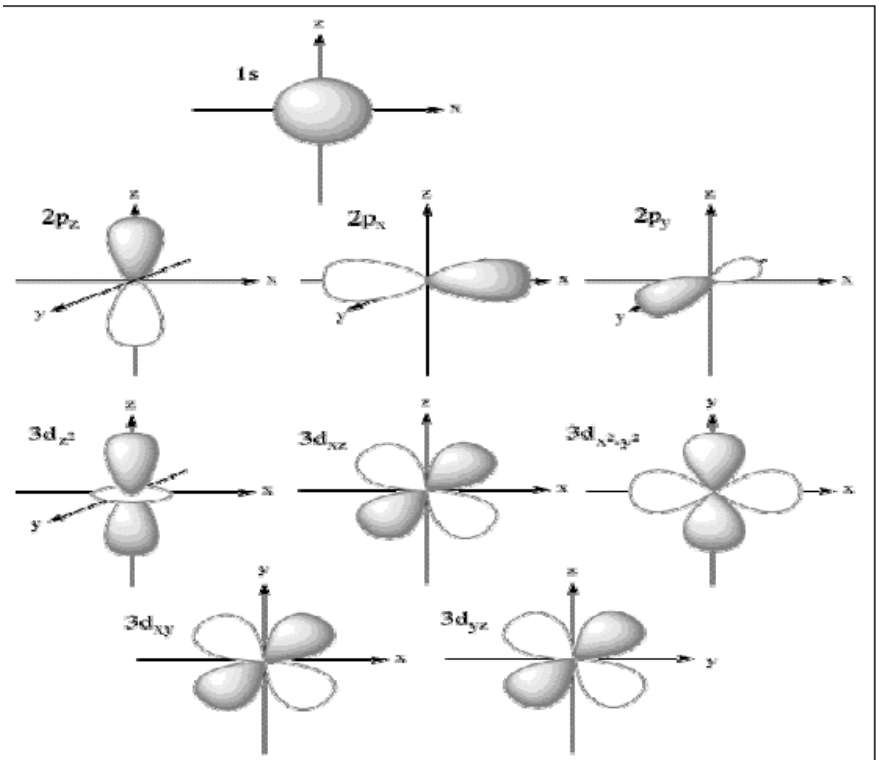
$[Ni(NH_3)_6]^{+2}$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $[Cr(NH_3)_6]^{+3}$

لذلك لاتعتبر هذه القاعدة ذات قيمة كبيرة في تفسير ارتباط كثير من المعقدات ولهذا اعتبرت ضعيفة الى حد ما.

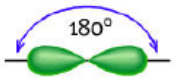
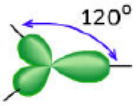
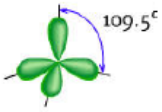
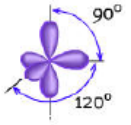
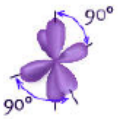
التهجينhybridization

فكرة التهجين في الكيمياء تعتمد على مزج العديد من الاوربيتالات الذرية المختلفة في اشكالها وطاقاتها للحصول على نسق متشابه من الاوربيتالات ذات اشكال وطاقات متشابهة وتكون ملائمة للاواصر الكيميائية الناتجة من نظرية اصرة التكافؤ.

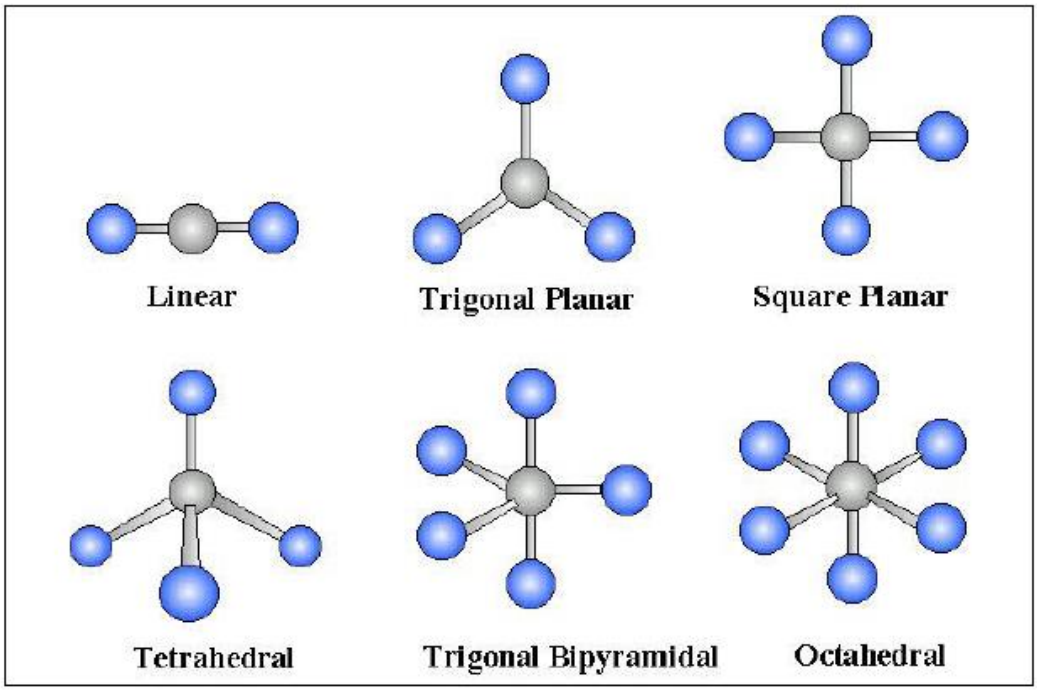
في الشكل التالي كيف هي مختلفة s,p ,d :لاحظ اشكال الاوربيتالات الذرية



تندمج الاشكال لتكون بنسق واحد من التهجين مبين ادناه

Pure atomic orbitals of central atom	Hybridization of the central atom	Number of hybrid orbitals	Shape of hybrid orbitals
s,p	sp	2	Linear 
s,p,p	sp^2	3	Trigonal Planar 
s,p,p,p	sp^3	4	Tetrahedral 
s,p,p,p,d	sp^3d	5	Trigonal Bipyramidal 
s,p,p,p,d,d	sp^3d^2	6	Octahedral 

كما اشكالها الهندسية تكون



نظريات التآصر في المركبات التناسقية

Bonding Theories in coordination compounds

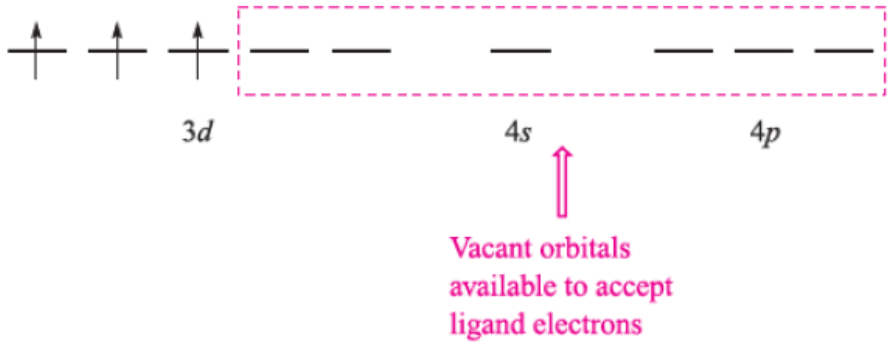
1. نظرية أصرة التكافؤ Valence Bond Theory
2. نظرية المجال البلوري Crystal Field Theory
3. نظرية الأوربتال الجزيئي Molecular Orbital Theory .
4. نظرية المجال الليكاندي Ligand Field Theory.

نظرية أصرة التكافؤ Valence Bond Theory

الذرية الاوربيتالات تهجين عملية حصول هو النظرية هذه في الاساسية الفكرة

كماهي بالالكترونات المشغولة الاوربيتالات تبقى بينما (الايون او) الفارغةللفلز

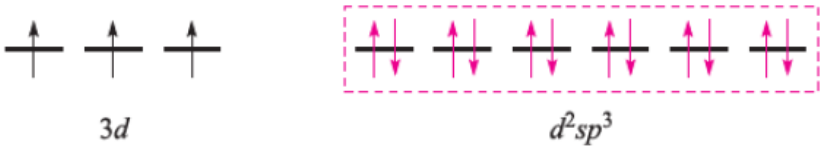
ادناه الشكل لاحظ ذلك ولتوضيح ، تهجين بدون:



يفترض وجود ثلاث الكترونات في اوربيتالات ايون فلز معين ، وهذه الاوربيتالات هي d_{xy} , $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ ولايحصل فيها تهجين ، اما بقية الاوربيتالات فيكون التهجين مرتبط بالشكل الهندسي للمعقد، فان كانoctahedral فيحتاج الى ستة اوربيتالات فارغة مهجنة متساوية الطاقة ، اي الاوربيتالات حسب التسلسل:

$3d_{z2}$, $3d_{x2-y2}$,$4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$

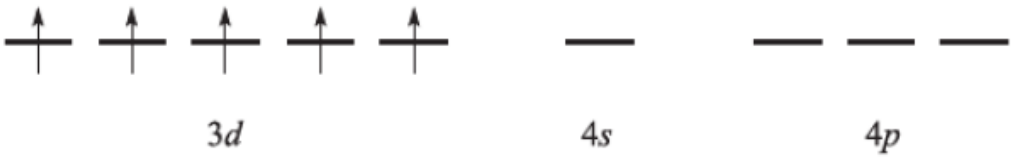
في حالة ارتباط الليكاندات مع الفلز بالنمطoctahedral تتهجن اوربيتالات الفلز d^2sp^3 كما مبين في الشكل ادناه :



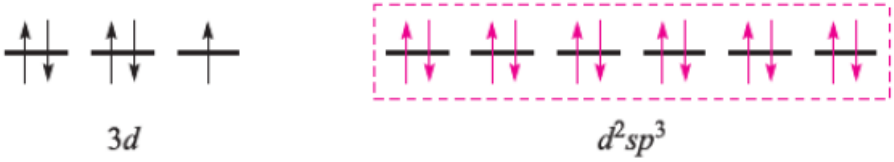
وهذا الشكل ينطبق على معقدات الكروم الثلاثي (العدد الذري للكروم(III)Cr 24 وعندما يفقد 3 الكترونات , اثنان من 4s وواحد من 3d , بحيث يشغل اوربيتال 3d ثلاثة الكترونات فقط.)

في معقدات الحديد الثلاثي من النمط octahedral (العدد الذري للحديد 26 والحديد الثلاثي يعني فقدان 2 الكترون من 4s وواحد من 3d , وبالتالي تشغل خمسة الكترونات الغلاف 3d) هناك نوعين من التوزيع الالكتروني , فاما

ان يكون واطيء البرم (Low spin) , او يكون عالي البرم (High spin) وبالتالي ستترتب الالكترونات لايون الحديد الحركما مبين في الشكل:

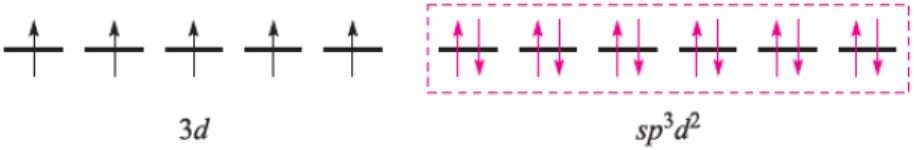


من الامثلة على معقدات هذا النوع $[Fe(CN)_6]^{-3}$ حيث الترتيب الالكتروني هو (Low Spin octahedral) باعتبار ان في حالة CN يحصل التهجين بالنمط d^2sp^3 في حالة تكوين المقعد وبالشكل التالي:



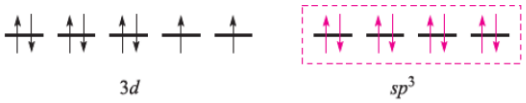
لاحظ الشكل اعلاه فان التهجين يشمل اوربيتال عدد 2 من غلاف 3d.

في حالة high spin octahedral مثل المعقد [FeF6]-3 , تشغل اوربيتالات 3d خمسة الكترونات بشكل منفرد وفي هذه الحالة يشمل التهجين اوربيتالات عدد 2 من 4d (وليس من 3d كما في المثال السابق) وكما موضح بالشكل التالي:



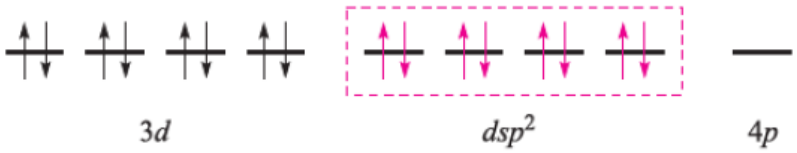
في مقدات النيكل الثنائي فهنالك ثلاث انماط للتناسق فاما ان يكون بارامغناطيسي (paramagnetic) وتكون الاشكال في هذه الحالة octahedral + tetrahedral او ان يكون دايامغناطيسي (diamagnetic) وبهذا يكون نمط التناسق square planar .

في حالة معقدات النيكل tetrahedral يكون التهجين sp^3 وهناك الكترونات عدد 2 منفردة (بارا) كما في الشكل التالي:



وفي octahedral يكون الترتيب الالكتروني للفلز بنفس الطريقة السابقة ولكن يختلف التهجين حيث يكون sp^3d^2 ويكون بارا ايضا كما في الشكل:

اما في حالة square planar فيكون دايا مغناطيسي والتهجين dsp^2 ويكون البرم من نوع Lowspinوحسب الشكل التالي:



وفي حالة السلسلة الانتقالية الاولى , عندما تدخل المزدوجات الالكترونية في الليكاندات الى الاوربيتالات الفارغة في 3d فتدعى inner orbital complexes وتكون مقعدات تساهمية ويكون البرم واطيء اي عد الالكترونات المنفردة تكون قليلة, وعندما يكون المنح باتجاه 4d فتكون هذه المعقدات ايونية وتسمى outer orbital complexes ويكون البرم عالي اي عدد الالكترونات المنفردة عالي .

ويمكن الربط بين هذه المفاهيم كالتالي:

- high-spin complex = ionic complex = outer orbital complex;
- low-spin complex = covalent complex = inner orbital complex.

complexes Exercise-1 : give an example of octahedral outer orbital

Answer :

$[FeF_6]^{3-}$

وذلك لان الفلورليكاند ضعيف ولايستطيع الضغط باتجاه ازدواج الالكترونات.

$[Cu(NH_3)_6]^{+1}$

في هذه الحالة ليس لليكاند اثر في عملية ازدواج الالكترونات من عدمها وانما حتمية الترتيب الالكتروني تفرض ذلك

Exercise -2 : give an example of octahedral covalent complexes

Answer :

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

باعتبار انCN ليكاند قوي يضغط باتجاه ازدواج الالكترونات

$[Ti(OH_2)_6]^{3+}$

ليس لليكاند اثر في هذه الحالة وانما حتمية الترتيب الالكتروني تفرض ذلك

Exercise-3 :re write the following sentences if there is any wrong:

a- $[Fe(CN)_6]^{-3}$is tetrahedral complex and represents inner orbital complex.

b- $[FeF_6]^{-3}$ is low spin complex and rpresents inner orbital complex.

c- Hybridization of $[Ni(NH_3)_6]^{+2}$ is dsp^2

عوامل نجاح وفشل نظرية

نجحت هذه النظرية في تفسير طريقة الربط في المعقدات التناسقية وكذلك في
تحديد الصفات المغناطسية للمعقدات وعلى مدى محدود وكذلك الشكل الهندسي للمعقد.
اما عوامل الفشل فان هذه النظرية لم تتمكن من تفسير الاطياف الالكترونية للمعقدات والتي لها الاهمية البالغة في
اشتقاق العديد من الخصائص, اضافة الى انها لم تستطع تفسير low spin and high spin . والفرق بينهما

Reference

CATHERINE E., HOUSECROFT AND ALAN G. SHARPE
IinorganicChemistry,2nd edition , 2005