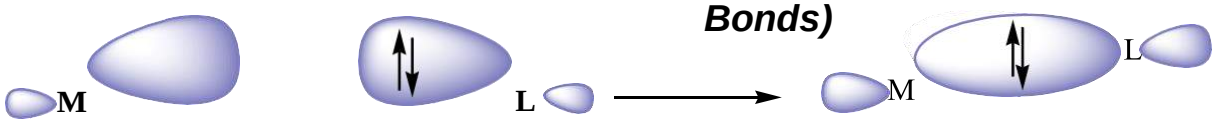
المحاضرة الخامسة

نظريات التآصر للمركبات التناسقية Theories For Coordination Compounds Bonding

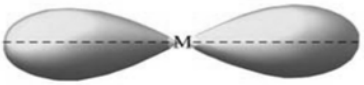
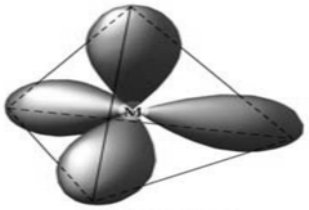
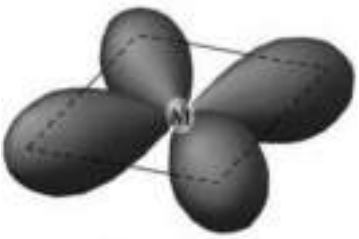
❖ **نظرية آصرة التكافؤ (V.B.T) :- Valence Bond Theory**

لقد تم تطوير كثير من المفاهيم الحديثة لنظرية آصرة 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)***.



Vacant metal ***Occupied ligand*** ***Coordinate covalent bond***

وتحدد اعداد التناسق والبنى الهندسية بشكل كبير بواسطة الأوربيتالات الجاهزة للتآصر ،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	$[CoCI_4]$,$[Ni(CO)_4]$, $[Zn(NH_3)_4]^{+2}$
4	dsp^2	 Square planar	$[Ni(CN)_4]^{-2}$,$[Pt(NH_3)_4]^{+2}$
5	sp^3d	Trigonal bipyramidal	$[TaF_5]$,$[CuCI_5]^{-3}$
6	sp^3d^2 (nd orbitals are involved – outer orbital complex or high spin or spin free complex)	Octahedral	$[Co(NH_3)_6]^{+3}$,$[PtCI_6]^{-2}$,$[Cr(H_2O)_6]^{+3}$

6	d^2sp^3 ((n-1) d orbitals are involved –inner orbital or low spin or spin paired complex)	Octahedral	$[Co(CN)_6]^{-3}$

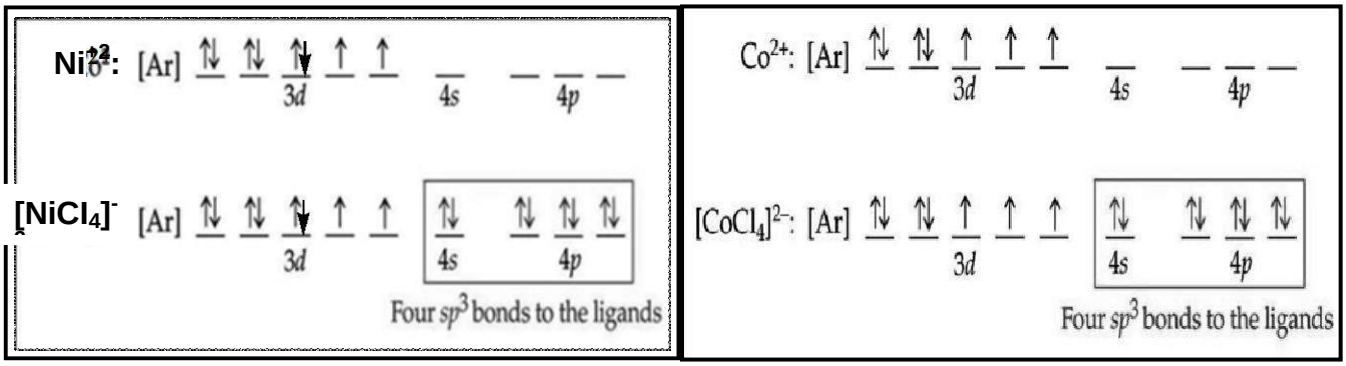
ويعد تكوين المعقد من وجهة نظر آصرة التكافؤ تفاعلا بين قاعدة لويس (ليكاند) و حامض لويس (فلز او ايون فلز) مع تكوين آصرة تساهمية تناسقية ويمكن تمثيل أوربيتالات الفلز بشكل مربعات أو دوائر لبيان توزيع الكترونات الفلز و الليكاند ، ويعد اسلوب تطبيق آصرة التكافؤ ناجحاً على كثير من المركبات التناسقية وفيما يلي نوضح تطبيق هذه النظرية على المركبات التناسقية وبإشكالها الهندسية الموضحة في الجدول اعلاه :

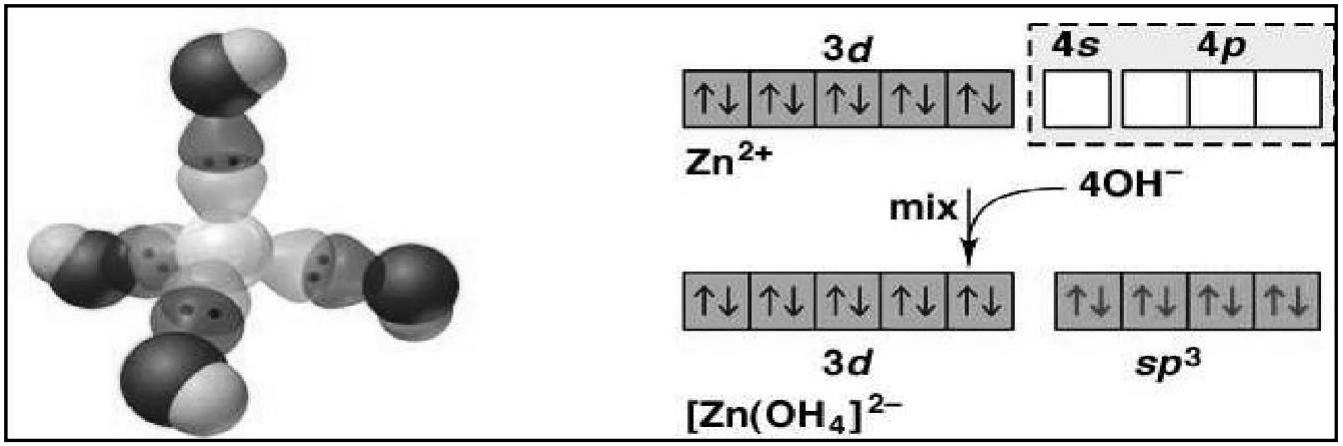
العدد التناسقي

المعقدات ذات الشكل الهندسي رباعي السطوح (Tetrahedral)تهجين

ايونCo(II) يمتلك سبعة الكترونات d ونتوقع وجود ثلاث الكترونات منفردة في الايون الحر ،وبذلك فالاوربيتالات الجاهزة للتآصر هي اوربيتال 4s واوربيتالات 4p الثلاثة ، وهذه الاوربيتالات مستعدة لاستقبال أزواج الالكترونات التي تر العدد التناسقي (4)، مكونة معقداً رباعي السطوح أواصره الهجينة من نوع sp3 كما في المعقد [CoCl4]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 [NiCl4]2-(d8) ومعقد [Zn(OH)4]2- (d10)).



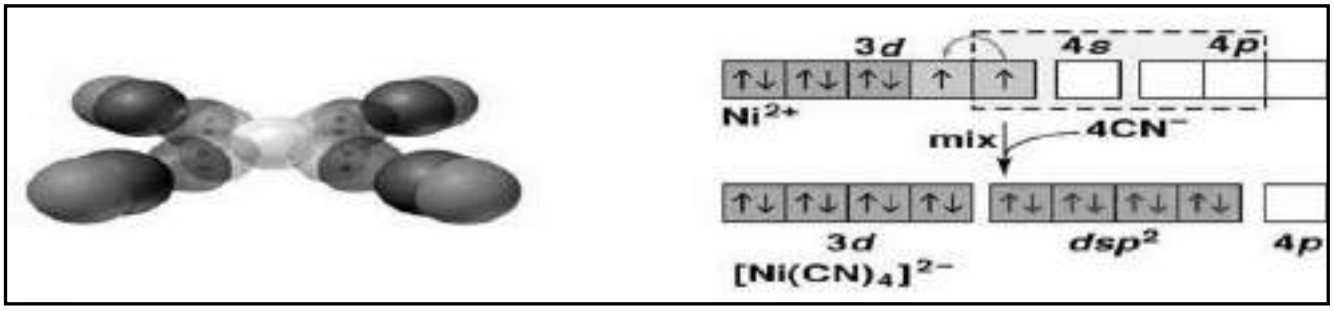


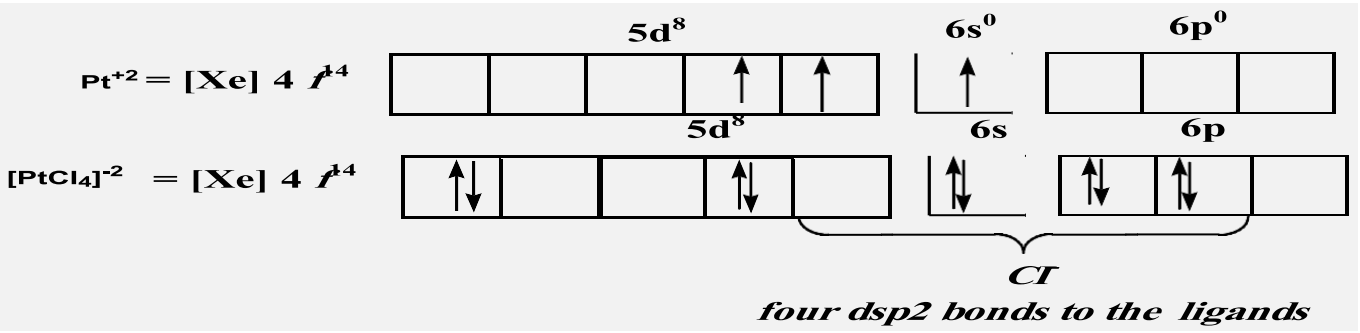
ونلاحظ أن ايون Zn(II) يمتلك عشرة الكترونات d ، ولهذا السبب لا تكون اوربيتالات 3d جاهزة لإغراض التآصر ، وبذلك تستعمل اوربيتالات 4s و 4p لتكوين معقدات رباعية السطوح كما في معقدات [ZnCl4]-2 و

. [Zn(OH)4]-2

معقدات تناسقية ذات الشكل الهندسي مربع مستوي (Squre planer)تهجين (dsp2):

تمتلك ايونات Ni(II),pd(II),Pt(II) تركيباً الكترونياً d8 تؤهلها لتكوين معقدات رباعية مستوية dsp2 ذات خصائص دايامغناطيسية وتعد البنية الأكثر شيوعاً لهكذا ايونات حيث لا تحتوي على الكترونات منفردة ويمكن تمثيل الترتيب الالكتروني لهذه الايونات في معقداتها كما في أدناه:

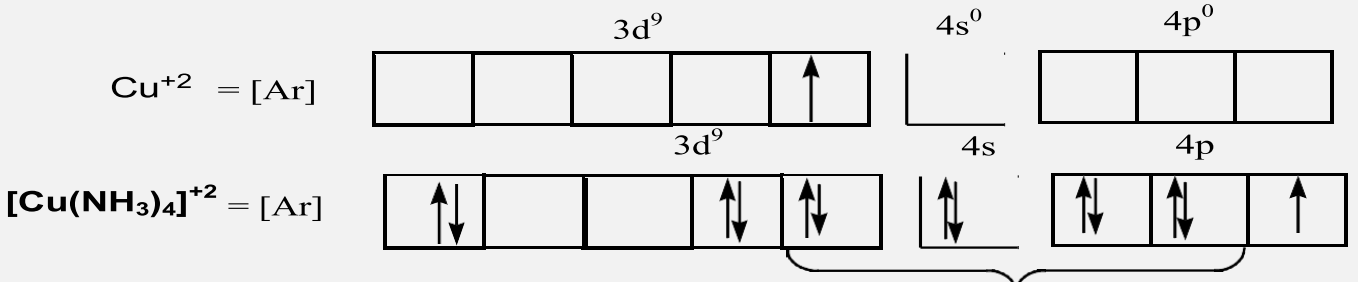




ونلاحظ ان d8 لايون Ni(II) أيضا يكون معقدات رباعية السطوح sp_3 ذات خصائص بارامغناطيسية كما بينا سابقاً لمعقد $[NiCl_4]^{-2}$ و معقد $[Ni(NH_3)^4]^{+2}$ ، ومن المعروف بصورة وصفية إن التركيب الالكتروني للفلز يفضل بنية هندسية معينة على بنية هندسية أخرى .فعندما تكون ذرة الفلز الانتقالي معقداً تساهمياً فهي تميل لأن تفضل إحدى البني الهندسية التي تؤمن لها اقل عدد ممكن من الالكترونات المنفردة .و تعد بنية المربع المستوي الأكثر شيوعاً لايونات (d8)

Ni(II)،Pd(II)،Pt(II) و Au(III) حيث لا تحتوي على الكترونات منفردة .

كما تشتهر بعض الايونات مثل Cu(II) (d9) ، Ag(II) ،و Co(II) (d7) ،بتكوين هذا النوع من المعقدات وهي تحتوي على إلكترون منفرد واحد فقط ،أي أنها تكون ذات خصائص مغناطبسية 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 [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 [NiCl2(PPh3)2] بارامغناطيسي فيما يعد المركب المماثل لأيون pd+2 دايامغناطيسي. فسر ذلك ؟

Examples of Sq.p Complexes	Examples of Tetrahedral Complexes
$[Cu(py)_2Cl_2]$	$[Cu(CN)_4]^{-3}$
$[CuCl_2(H_2O)_2]$	$[Cu(SC(NH_2)CH_3)_4]Cl$
$[Cu(acac)_2]$	$[CuCl_4]^{-2}$
$[Mn(H_2O)_4]^{+2}$	$[Zn(CN)_4]^{-2}$
$[Mn(py)_2Cl_2]$	$[ZnI_4]^{-2}$
$[Co(NH_3)_2X_2]$ $X\text{-}=Cl^-, Br^-, I^-$	$[CrO_3X]$ $X=F^-, Cl^-$
$[Co(py)_2Cl_2]$	$[Co(CO)_3NO]$
$[Ni(CN)_4]^{-2}$	$[CoCl_4]^{-2}$, $M^{+1}[Co(NCS)_4]$ $M^{+1}=K^+, NH^{4+}$