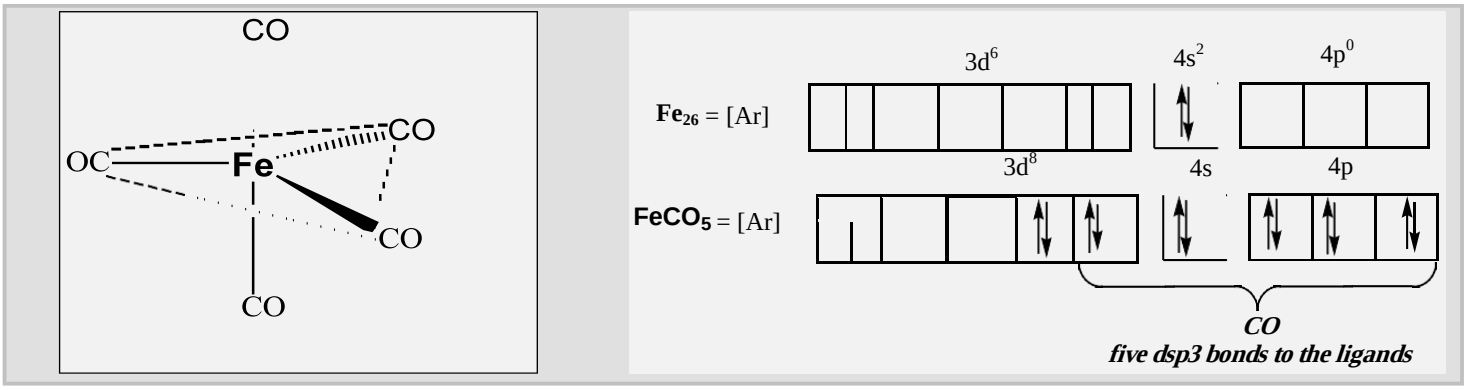
العدد التناسقي 5

معقدات ذات شكل هندسي ثنائي الهرم المثلثي (trigonal bipyramidal) تهجينdsp3 أو sp3d:

يتضمن التآصر في تركيب ثنائي الهرم المثلثي تهجين اوربيتالات الذرة المركزية $S,P^X,P^Y,P^Z,$ d^{z2} ليعطي خمس اوربيتالات هجينة هي أما SP3d أو dSP3 (اعتمادا على كون اوربيتال d المستعمل بنفس العدد الكمي لاوربيتالات S و p

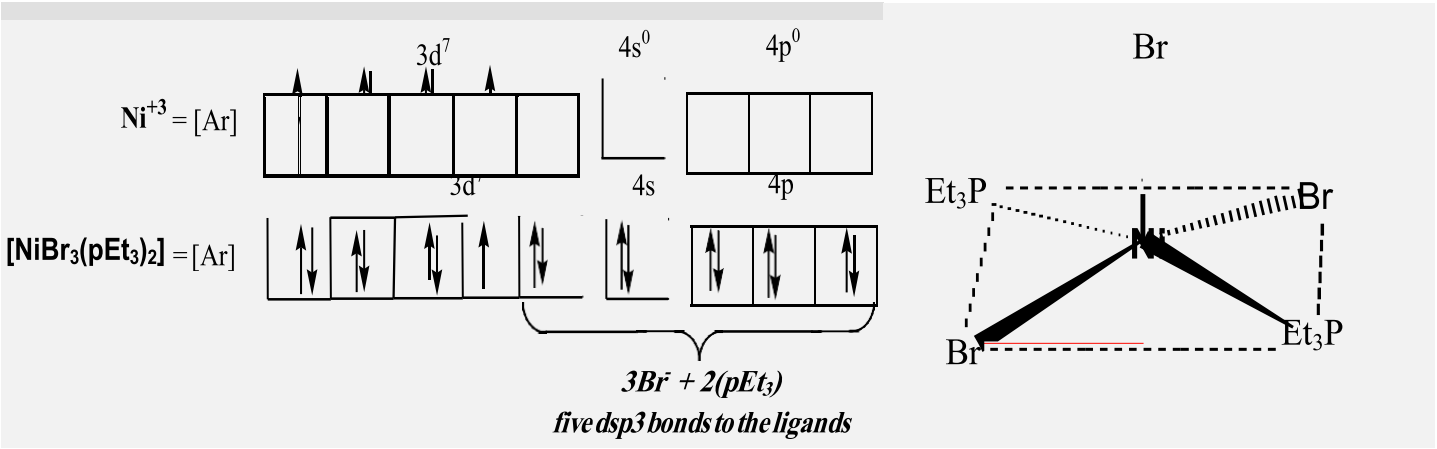
أو يقل عنها بمقدار واحد) ، فمركبات الحديد و الرثينيوم يكونان مركبات الكربونيل ذات الصيغة $M(CO)_5$ وتتخذ هذه الجزيئات شكل ثنائي الهرم المثلثي ويتكون هذا الشكل الهندسي عندما تكون الليكاندات متكافئة كما مبين أدناه:



والمعقدات ذات الترتيب الخماسي ثنائي الهرم المثلثي تكون قليلة وأيضا من الأمثلة على ذلك معقد $[CdCl_5]^{-3}$ ومن المركبات الأخرى ذات التناسق الخماسي التي يكونها النحاس هي Tl[Cu(NO2)5] ,Rb[Cu(NO2)5], K3[Cu(NO2)5]

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

تركيب الهرم المربعي مؤكد للمركب [NiBr3((Et)3P)2] ويتضمن التآصر في هذا التركيب تهجين اوربيتالات PY, PX, S, dx2-y2, PZ بدلاً من اوربيتال dz2 ، ويدل العزم المغناطيسي للمعقد بوجود الكترون منفرد للنيكل (III) كما مبين أدناه :

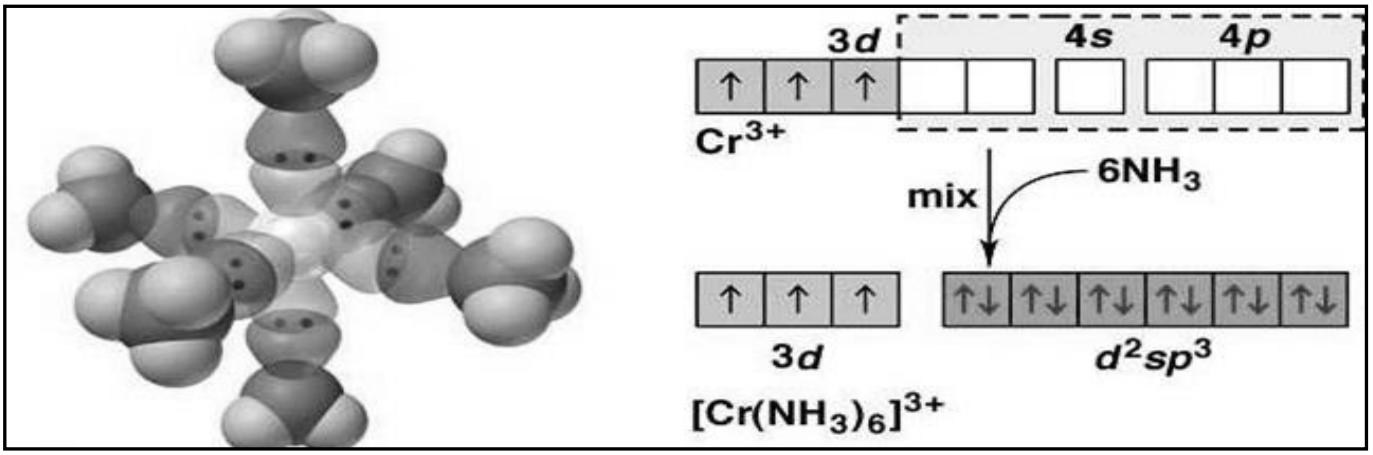


ويمثل المعقد [VO(acac)2] أحد الأمثلة المعروفة التي تتخذ شكل الهرم المربعي حيث تمثل ذرة الأوكسجين قمة الهرم.

العدد التناسقي 6

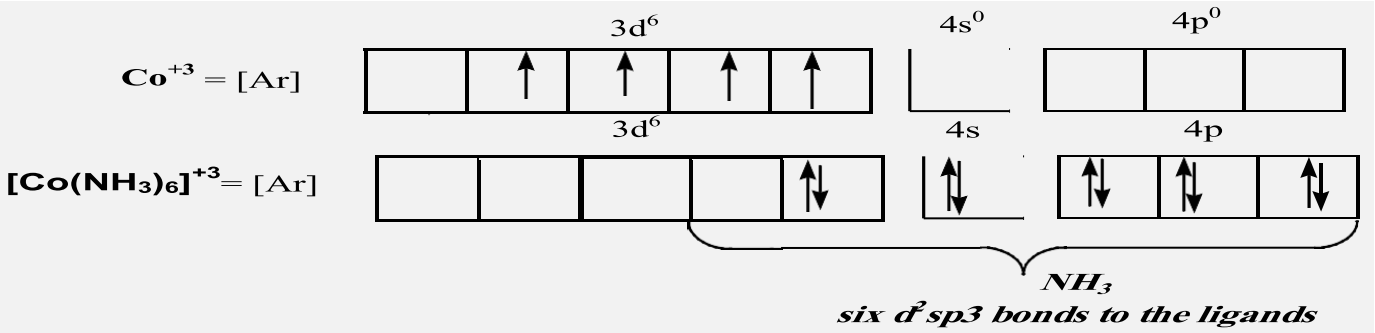
معقدات التناسقية الثمانية السطوح (Octahedral) و التهجين (d2sp3) :

بنية ثماني السطوح فهي معروفة على نحو ثابت تقريباً لايونات Rh(III) ، Pd(IV) ، Pt(IV) و Co(III)). فمثلاً المعقد $[Cr(NH_3)_6]^{+3}$ يمتلك ايون Cr(III) ثلاثة الكترونات منفردة في اوربيتالات 3d، وبذلك فالاوربيتالات الجاهزة للتآصر هي اثنان من اوربيتالات 3d و اوربيتال 4s و اوربيتالات الثلاثة ، إن هذه الاوربيتالات مستعدة لاستقبال 4p أزواج الالكترونات التي تهبها ستة ليكاندات مكونة معقداً ثماني السطوح أواصره الهجينة من نوع d2sp3 ،كما مبين في أدناه :

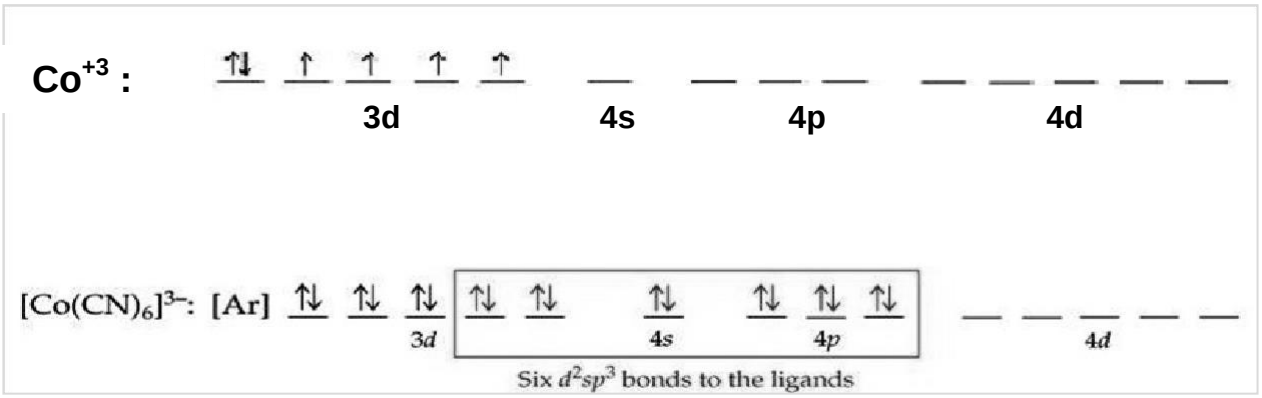


ايون الكوبلت (Co(III و (Fe(II يمتلك ستة الكترونات d ، ونتوقع وجود أربعة الكترونات منفردة في الايون الحر ومع ذلك عند تكوين ستة اواصر قوية من خلال التناسق ، يجب إن يحصل على ربح في الطاقة يكفي لجعل الالكترونات الستة تزدوج في ثلاثة من اوربيتالات d فقط تاركاً الاوربيتالات d2sp3 جاهزة لتكوين الأواصر ،فمثلاً معقدات (Co(III (مثل

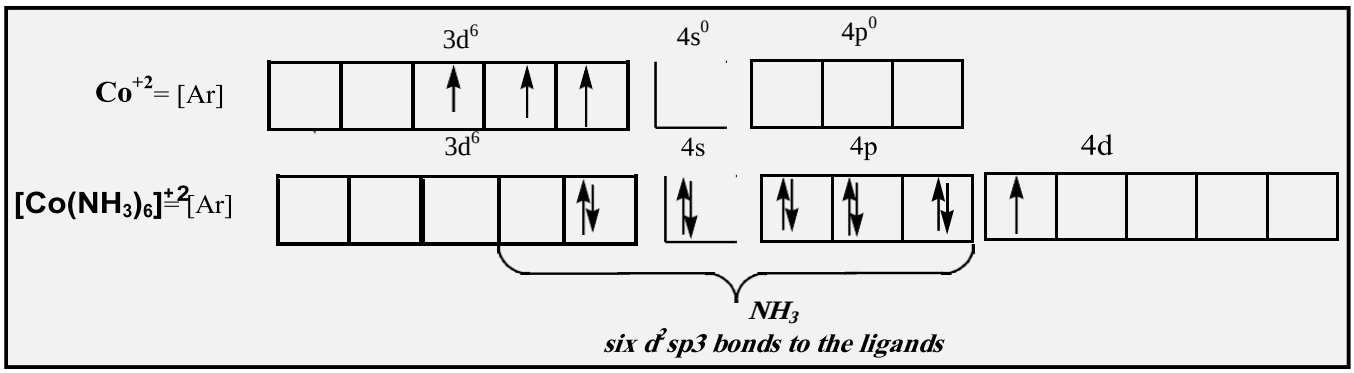
[Co(NH3)6]Cl3)، هي ذات صفات دايامغناطيسية مما يؤكد ان الالكترونات الستة قد ازدوجت فغلاً ثلاثة من في
اوربيتالات 3d وكما مبين أدناه :



و يطلق على معقدات الاوربيتالات الهجينة d2sp3 اسم معقدات الاوربيتال الداخلي (inner orbital Complexes)
،
كما يمكن إن 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 اوربيتالات 3d عن طريق ازدواج الالكترونات فأقترح باولنك طريقة لتوفير الاوربيتالات عن طريق ازدواج ستة الكترونات في ثلاثة اوربيتالات وترقية الالكترون السابع الى اوربيتال ذي طاقة أعلى ،ويعتقد إن الالكترون الذي رقي إلى مستوى أعلى يسهل فقدانه معطياً معقداً للأيون Co(III) .

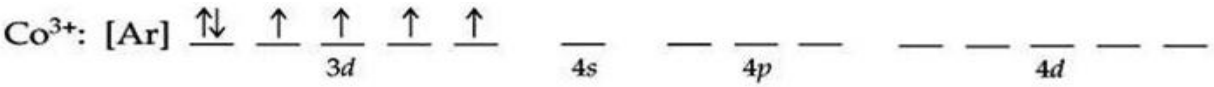


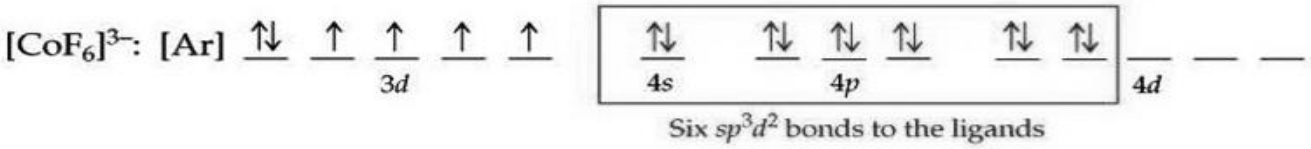
معقدات تناسقية ثمانية السطوح و التهجين sp3d2:

بالرغم منان اغلب معقدات الكوبلت (III) تكون دايا مغناطيسية ، ولكن تم اكتشاف امكانية تكون معقد بارامغناطيسي كما

في $[CoF_6]^{3-}$ حيث يحتوي على أربعة الكترونات منفردة ، فقد تم تعديل النظرية فأقترح إن أيونات الفلوريد ترتبط

بالاوربيتالات الخارجية 4d لذا يمكن تمثيله كما يأتي :





Six sp^3d^2 bonds to the ligands

من هذا نستنتج ان المعقد خارجي المدار يتكون عند استعمال اوربيتالات 4d ، حيث يطلق على هكذا معقدات اسم معقدات الاوربيتال الخارجي (outer orbital Complexes) للإشارة إلى استعمال اوربيتالات sp3d2 و ليس d2sp3 .

وايون Ni+2 يكون معقدات ثمانية السطوح ذات الاوربيتال الخارجي و ذلك مع ليكاندات مثل H2O و NH3 ، لكنه مع ليكاند مثل C N- التي لها ميل شديد لتكوين أواصر تساهمية قوية ،يكون معقدات رباعية مستوية ذات صفات دايامغناطيسية تتضمن التآصر dsp2 .