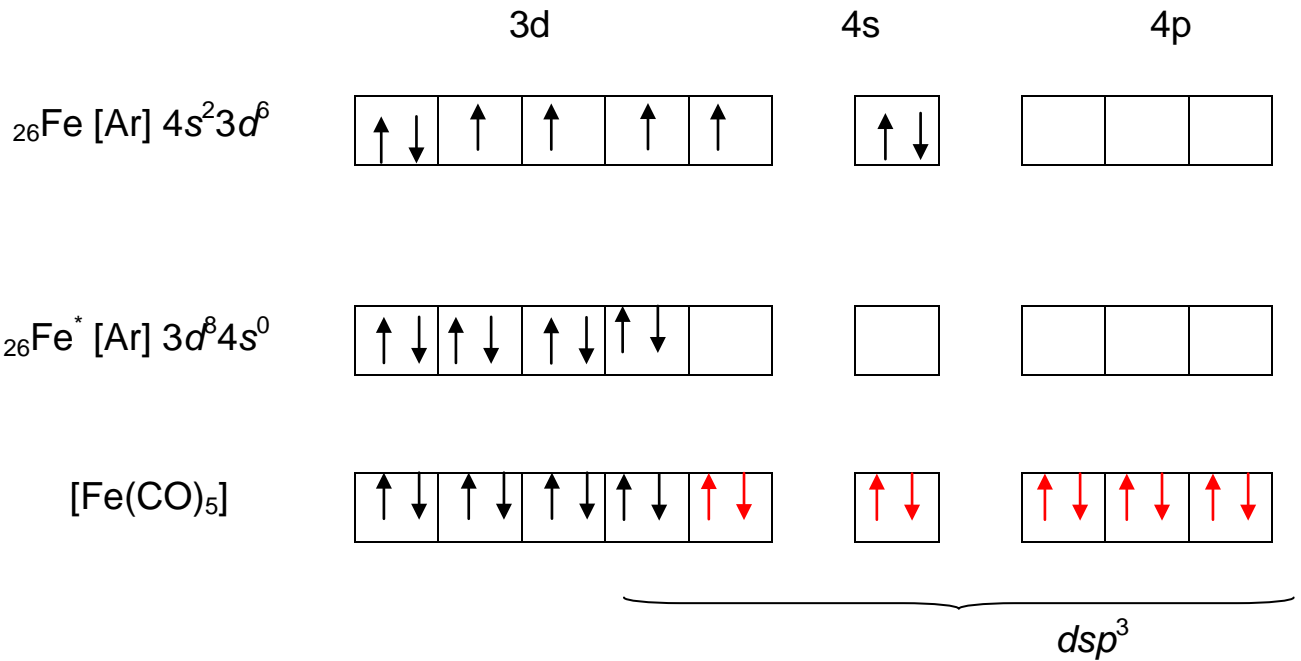


معدّات ذات شكل ثنائي الهرم المثلثي (trigonal bipyramidal) تهجين sp^3d أو dsp^3 :

يتضمن التآصر في تركيب ثنائي الهرم المثلثي تهجين اوربيتالات الذرة المركزية S, P_x, P_y, P_z, d_z^2 يعطي خمس اوربيتالات هجينة هي أما SP^3d أو dSP^3 (اعتمادا على كون اوربيتال d المستعمل بنفس العدد الكمي لا اوربيتالات 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 مبيّن أدناه:

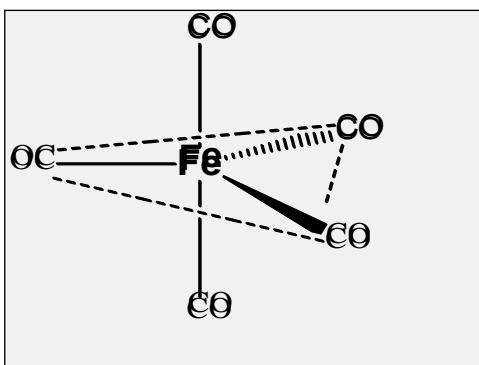
Example: $[Fe(CO)_5]$



Trigonal bipyramid

If complex is diamagnetic

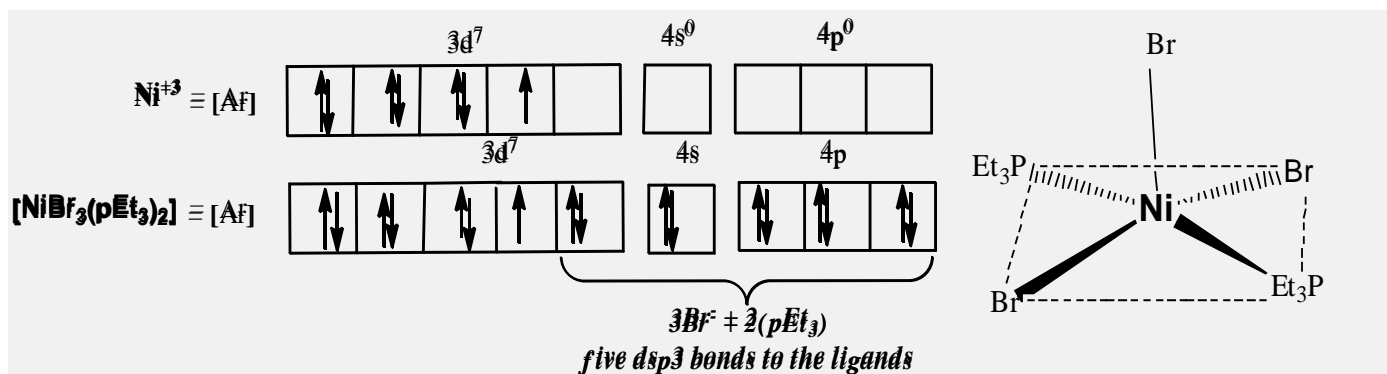
١. 10 الكترونا آتية من 5 ليكاندات.
٢. نوع التهجين dsp^3 .
٣. الشكل الهندسي للمعد ثنائي الهرم مثلثي القاعدة Trigonal Bipyramid .
٤. الخواص المغناطيسية للمعد diamagnetic



والمعقدات ذات الترتيب الخماسي ثنائي الهرم المثلاثي تكون قليلة وأيضا من الأمثلة على ذلك معقد $[\text{CdCl}_5]^{3-}$ ومن المركبات الأخرى ذات التناسق الخماسي التي يكونها النحاس هي $\text{Rb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_5]$ ، $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{NO}_2)_5]$ ، $\text{TI}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_5]$. واجب الحل حسب نظرية اصرة التكافؤ.

• معقدات خماسية التناسق ذات شكل هرم مربعي (pyramidSquare) :

تركيب الهرم المربعي مؤكد للمركب $[\text{NiBr}_3((\text{Et})_3\text{P})_2]$ ويتضمن التآصر في هذا التركيب تهجين اوربيتالات $S, P_x, P_y, P_z, d_{x^2-y^2}$ بدلاً من اوربيتال d_{z^2} ، ويدل العزم المغناطيسي للمعقد بوجود الكترون منفرد للنيكل (III) كما مبين أدناه :



ويمثل المعقد $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ أحد الأمثلة المعروفة التي تتخذ شكل الهرم المربعي حيث تمثل ذرة الأوكسجين قمة الهرم.

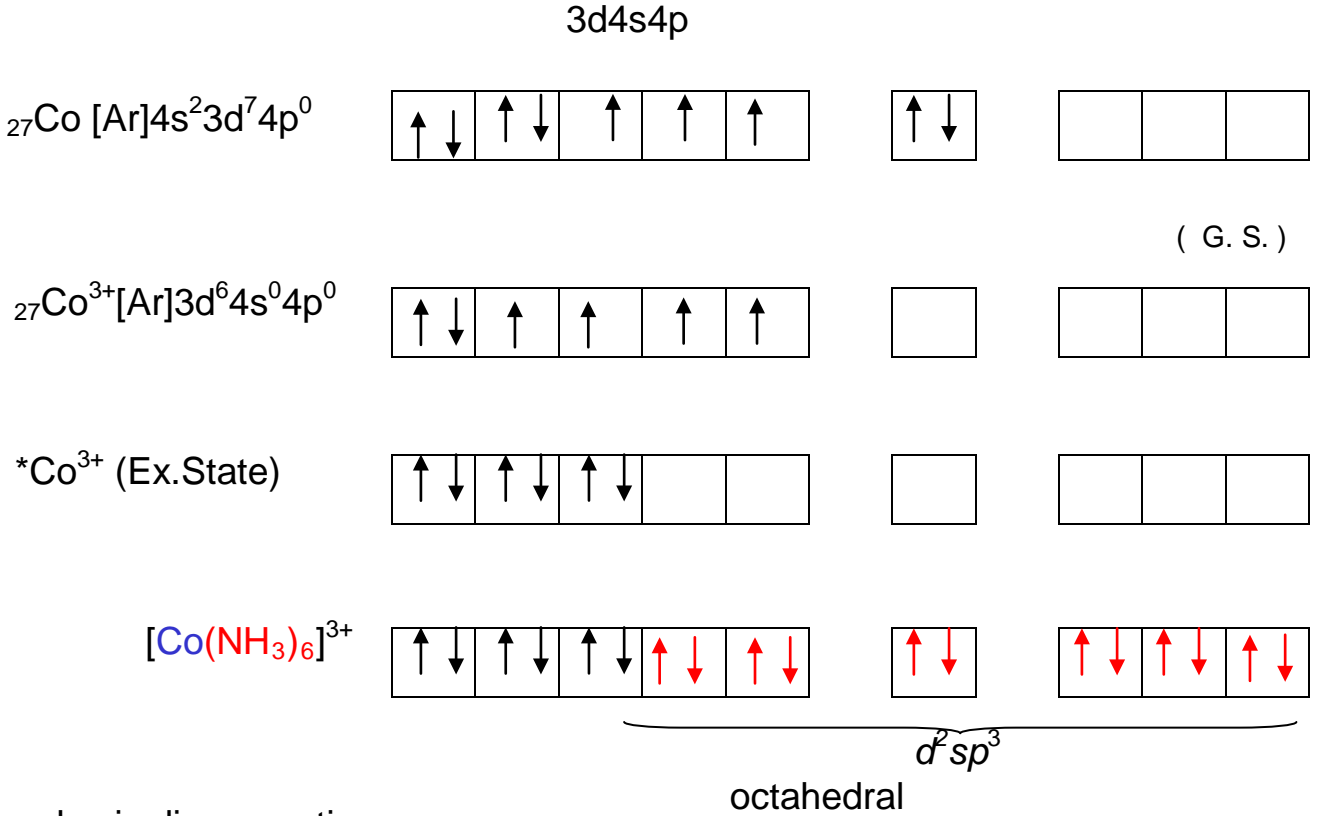
• المعقدات التناسقية الثمانية السطوح (Octahedral) و التهجين (d^2sp^3) :

اقترحت نظرية اصرة التكافؤ احتمالين للمركبات المعقدة سداسية التناسق التي تحتوي على أيون ترتيبه الالكتروني d^6 .

أولاً: معقدات تساهمية دايا مغناطيسية أو معقدات المدار الداخلي (inner orbital complexes)

عندما تكون الليكاندات قوية مثل NH_3 ، مثل أيونات Fe^{2+} ، Co^{3+} و التي لمعقداتها خصائص دايا مغناطيسية حيث حضر فيرنر معقدات الكوبلت الثلاثية و كانت جميعها دايا مغناطيسية ، و أستطاع باولنك تفسير نوع التآصر والأشكال الهندسية و نوع التهجين لهذه المعقدات استنادا الى نظرية اصرة التكافؤ كما يلي:

Example: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$



If complex is diamagnetic

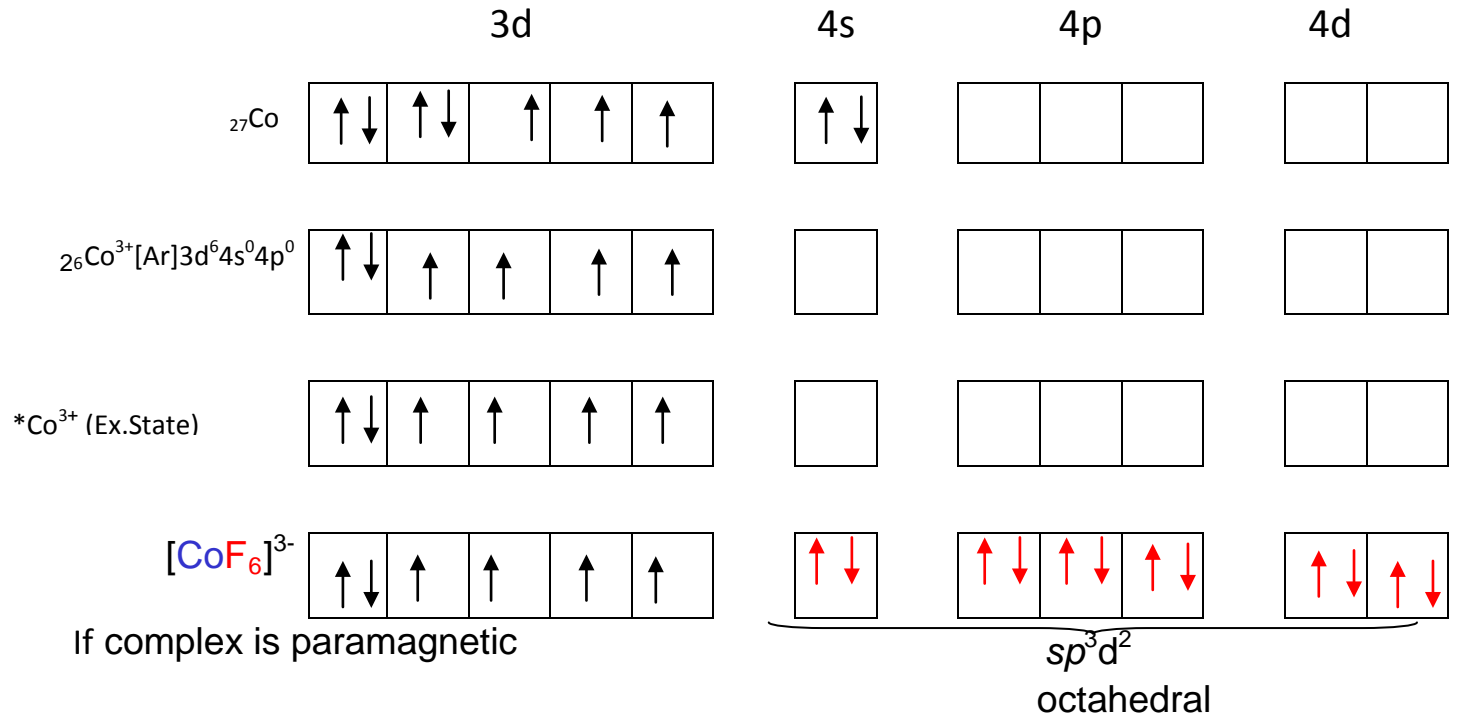
١. 12 إلكترونات من 6 ليجندات.
٢. نوع التهجين d^2sp^3 ، (معقد داخلي)
٣. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه octahedral
٤. الخواص المغناطيسية للمعقد diamagnetic ، $\mu=0$
٥. نوع الليكاند : يعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز (مجال قوي).
٦. تسمى بمعقدات الأوربتالات الداخلية أو بالمعقدات التساهمية و ذلك بسبب فرضية استعمال المدار 3d الداخلية ، و الذي له عدد الكم الاساسي للاوربتال d أقل بواحد عن عدد الكم الاساسي لاوربتالات s,p .

ثانياً: معقدات أيونية بارامغناطيسية أو معقدات المدار الخارجي (outer orbital complexes)

عندما تكون الليكاندات ضعيفة حيث أمكن فيما بعد تحضير معقدات بارامغناطيسية مع أيون الكوبلت الثلاثي ذي الترتيب d^6 خصوصاً مع الليكاندات الضعيفة مثل الأيون F^- في المعقد $[\text{CoF}_6]$ الذي يحتوي أربعة إلكترونات منفردة ، حيث تملأ مدارات d الداخلية . وقد برهن بذلك على حاجة النظرية إلى بعض التعديل ، وقد كانت أحد الاقتراحات بأن أيون الفلور يوجد بشكل أيونات الفلوريد و لذلك لا يحتاج إلى أن يشغل مدارات 3d في الكوبلت (

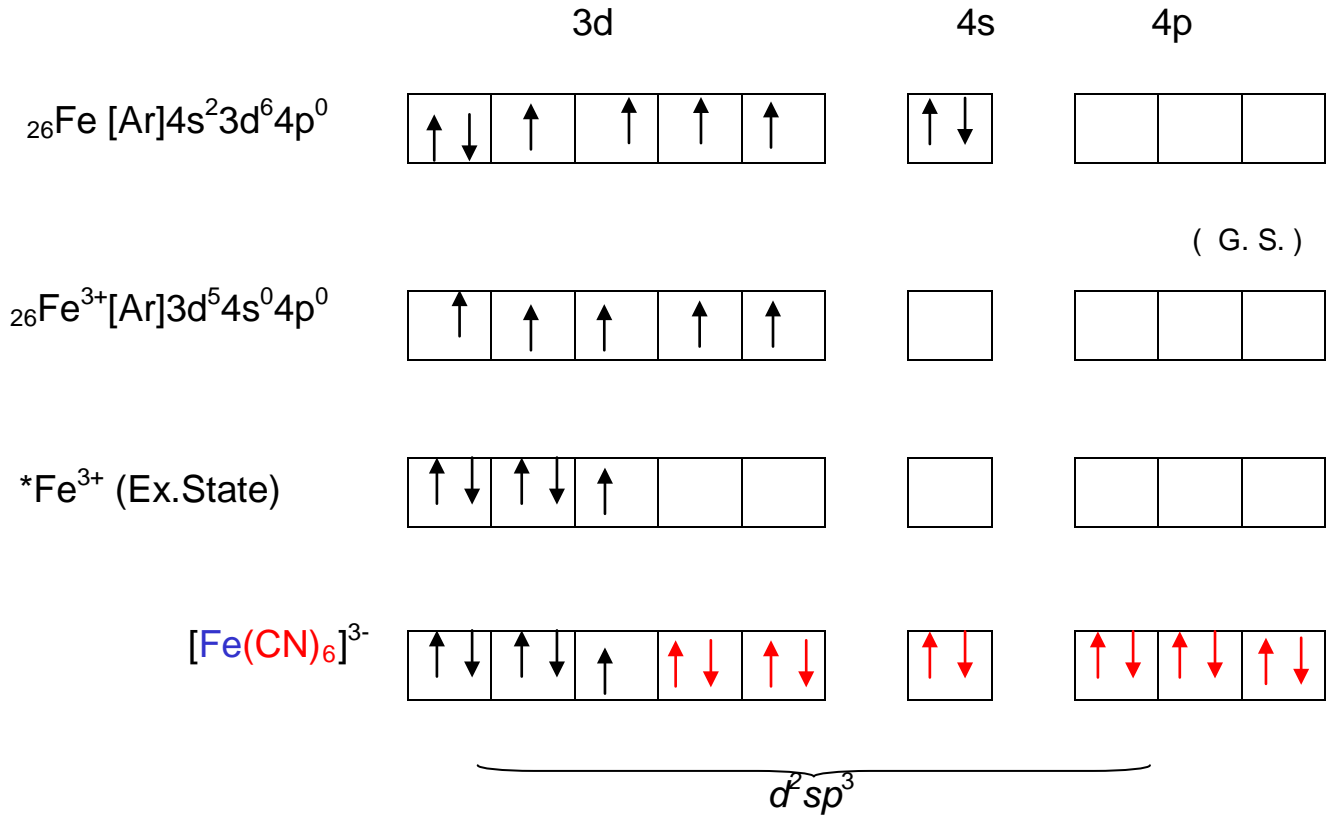
اقتراح غير منطقي) ، و قد قدم بولنك اقتراحا لتفسير هذا التعارض و هو الأقرب الى الحقيقة (كما سنرى لاحقا من نظرية M.O.T.) حيث قال بإمكانية ارتباط الفلور من خلال مدارات 4d الخارجية بدلا من 3d ، و بذلك يكون التهجين في هذه الحالة $4s4p^34d^2$ و يمتلك تماثلا متشابها مع تهجين $3d^24s4p^3$

Example: $[\text{CoF}_6]^{3-}$



١. 12 إلكترونات من 6 للكاتبات.
٢. نوع التهجين sp^3d^2 .
٣. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه octahedral
٤. الخواص المغناطيسية للمعقد paramagnetic ، $\mu > 0$
٥. نوع الليكند: لا يعمل على ازدواج الإلكترونين في الفلز (مجال ضعيف).
٦. تسمى بمعقدات الأوربتالات الخارجية أو بالمعقدات الأيونية و ذلك بسبب فرضية استعمال المدار 4d الخارجي ، والذي يستعمل فيه الاوربتال d الذي له نفس عدد الكم الاساسي لاوربتالات s,p .

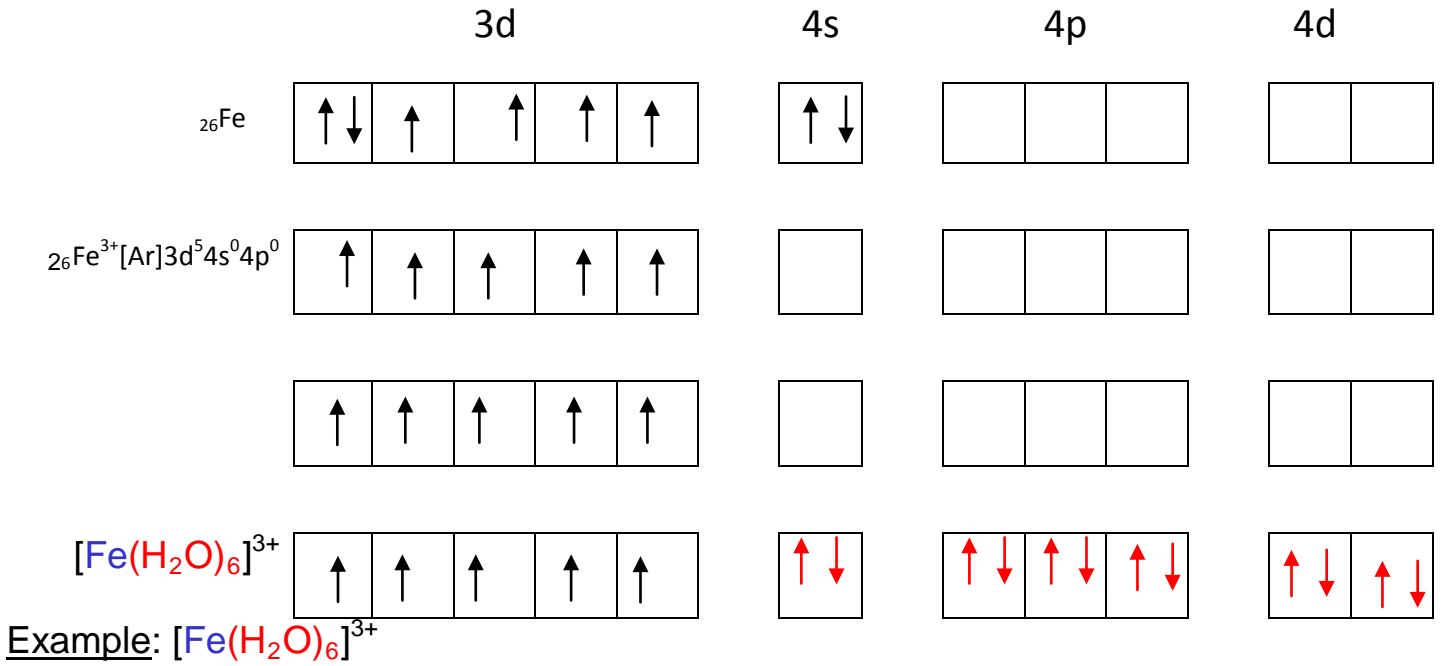
Example: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$



$d^2 sp^3$
octahedral

If complex is diamagnetic

1. 12 الكترونا آتية من 6 ليكاندات.
2. نوع التهجين $d^2 sp^3$ ، (معقد داخلي)
3. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه octahedral
4. الخواص المغناطيسية للمعقد paramagnetic ، $\mu > 0$
5. نوع الليكاند : يعمل على ازدواج الالكترولين في الفلز (مجال قوي).
6. تسمى بمعقدات الأوربتالات الداخلية أو بالمعقدات التساهمية و ذلك بسبب فرضية استعمال المدار 3d الداخلية ، و الذي له عدد الكم الاساسي للاوربتال d أقل بواحد عن عدد الكم الاساسي لاوربتالات s,p .



octahedral

If complex is paramagnetic

1. 12 إلكترونات آتية من 6 ليكاندات.
2. نوع التهجين sp^3d^2 .
3. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه octahedral
4. الخواص المغناطيسية للمعقد paramagnetic ، $\mu > 0$
5. نوع الليكاند: لا يعمل على ازدواج الإلكترونين في الفلز (مجال ضعيف).
6. تسمى بمعقدات الأوربتالات الخارجية أو بالمعقدات الأيونية و ذلك بسبب فرضية استعمال المدار 4d الخارجي ~~الذي يستعمل فيه الاوربتال d الذي له نفس عدد الكم الاساسي لاوربتالات s,p~~

لايكفي التمييز بين المركبات المعقدة بواسطة الخواص المغناطيسية للأيونات الفلزية التي تحتوي على عدد فردي من الإلكترونات d مثل الحديد الثلاثي (d^5) حيث تكون هذه المعقدات بارامغناطيسية (في جميع الأحوال ، كما يتضح في الأمثلة السابقة) بغض النظر عن تأثير الليكاند، و في هذه الحالة تكون المعلومات التي تعطي درجة

البارامغناطيسية مهمة جدا . لذا يفضل وصف المعقد بالاصطلاحات التجريبية بدلا من الاصطلاحات النظرية التي تصف نوع المدار d المشتركة في التهجين سواء كانت مدارات داخلية أو خارجية . على سبيل المثال ، توصف معقدات الحديد الثلاثي بالاصطلاحين عال برم high spin أو منخفض برم low spin لأنها في الحالتين تعتبر بارامغناطيسية.

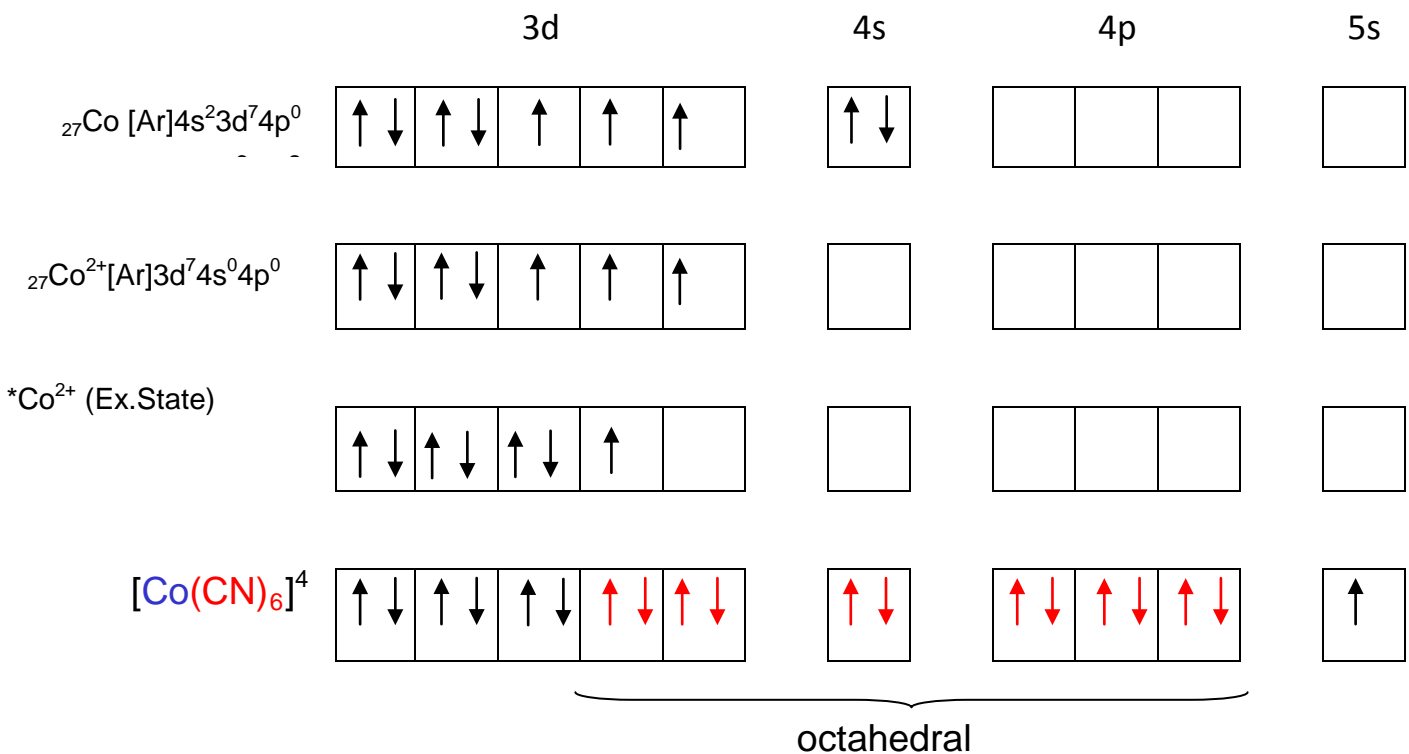
يؤكد باولنك بدراسة معقدات d^8 ، d^6 من تأثير الليكاند على حالة البرم للفلز ، كما تشير إضافة اصطلاحات جديدة مثل المجال الضعيف (high spin) و المجال القوي (low spin) إلى تعيين نموذج معين من الترابط معتمدة على هذه الاصطلاحات الجديدة .

تعطينا هذه النظرية في بعض الحالات تفسيراً جيداً لزيادة استقرار حالة تأكسد معينة لأيون فلزي عند تكون معقد خاص لتلك الحالة . على سبيل المثال : تكون أملاح الكوبلت الثلاثية غير مستقرة نظراً لكونها عوامل مؤكسدة قوية $Co^{3+} + e \rightarrow Co^{2+}$ ، بينما تعتبر معقدات الكوبلت الثلاثية مستقرة و هي في الحالتين (معقد داخلي أو خارجي) لأنها من مركبات d^6 .

و على النقيض من ذلك نجد أن أملاح الكوبلت الثنائية مستقرة جدا ، بينما تتأكسد معقدات الكوبلت الثنائية بسهولة إلى معقدات الكوبلت الثلاثية لأنها غير مستقرة.

أمكن تفسير ذلك كما يلي:

Example: $[Co(CN)_6]^{4-}$



١. 12 إلكترونات من ٦ ليكاندات.

٢. نوع التهجين. d^2sp^3

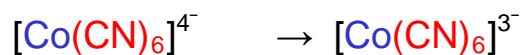
٣. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه octaahedral

٤. الخواص المغناطيسية للمعقد paramagnetic نتيجة لوجود إلكترون واحد غير مزدوج . إن تكوين

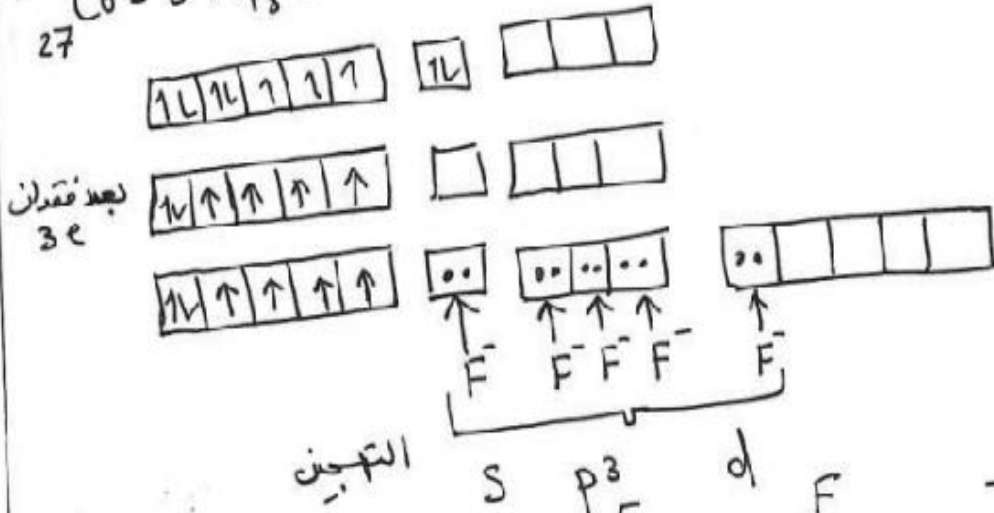
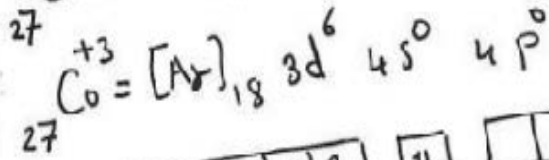
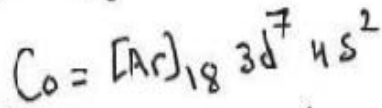
المعقد سداسي التناسق مع أيون السيانيد يتم عن طريق استخدام d^2sp^3 ، و هذا يتطلب انتقال إلكترون من

3d إلى أقرب مدار خالي ذي طاقة أعلى و قد يكون 5s وهذا يعني سهولة انتزاع هذا الإلكترون من

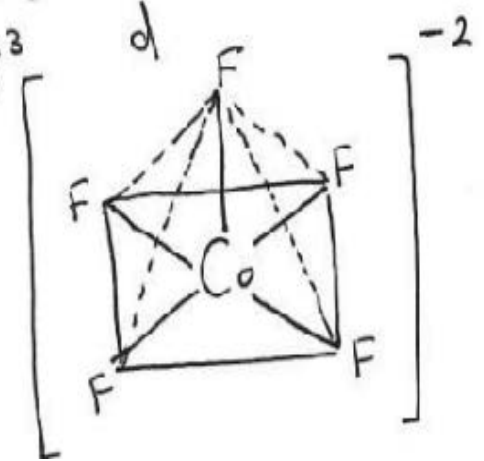
المعقد الناتج ، أي سهولة أكسدة الأيون الثنائي :

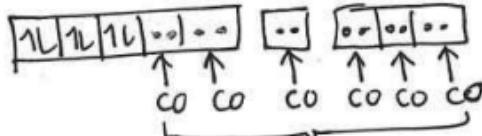
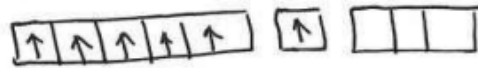
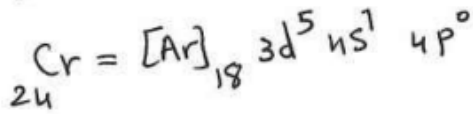
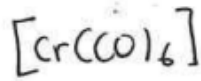


$[CoF_5]^{-2}$ $Co^{+3} \Rightarrow Co(+3) + 5(-1) = -2$ شحنة المعقد
F

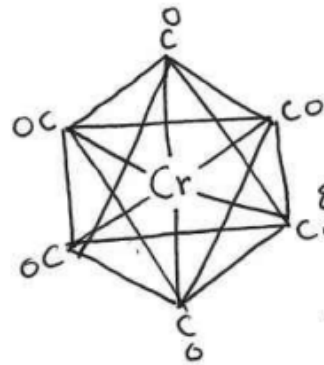


١. إلكترونات أتيه من ه ليدانات فلور
اي كل دامة تعطى زوج إلكترونين
اي تعطى ه ازواج إلكترونية اي
أوربيتالات خارجة مكونة هيمنة
اوامر تناسقية





التنجين $d^2 s p^3$



تفسير ال VBT للتناسق السداسي

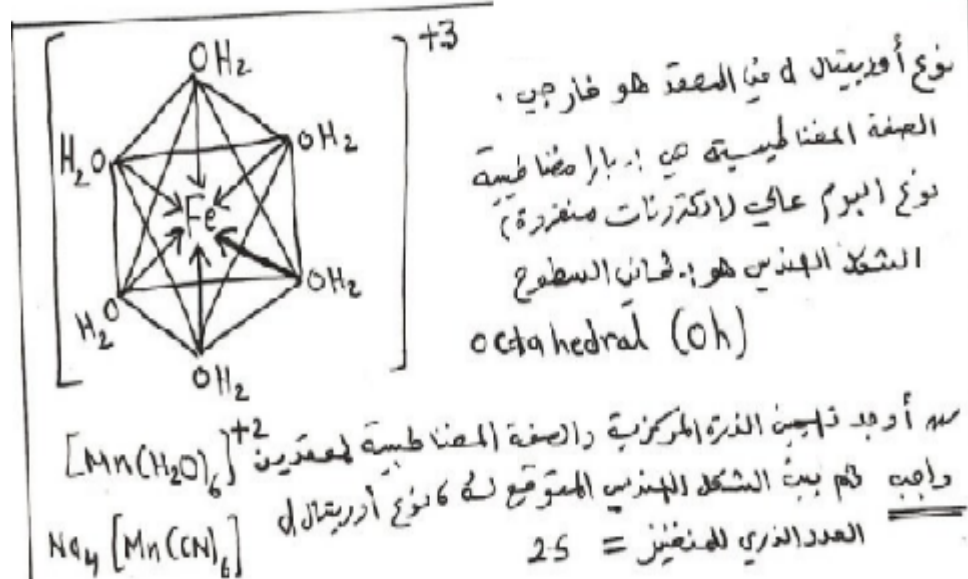
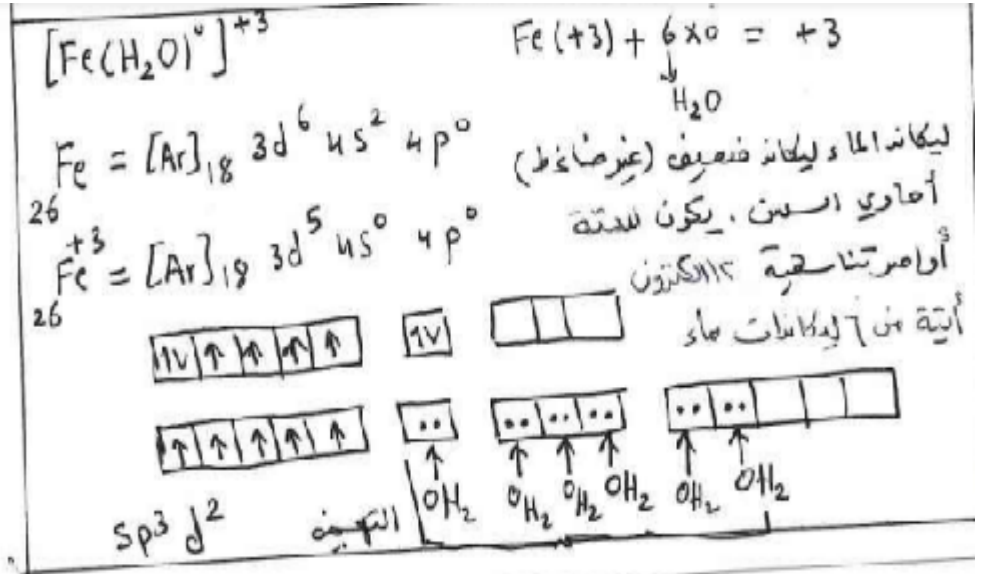
خذ حالة التأكسد لكرم في المعقد $Cr=0$ ولذلك المعقد يكون متعادلاً لأنه مع ليكاند الكربونيل

$Cr + (6 \times 0) = 0$
 \downarrow
 CO

حيث ان CO ليكاند قوي ضاغظاً احادي السن يكون ليكاند الكربونيل 6 اذ امر تناسقية. 12 إلكترون أتنه من 6 ليكانات كربونيل.

الشكل الهندسي هو ثماني السطوح octahedral (oh)

الصنة المضناطيسية :- طيا مضناطيسية ادرتشان 6 من النوع الداخلي



$[Co(en)_2Cl_2]ClO_4$

$Co = [Ar]_{18} 3d^7 4s^2$

$Co^{+3} = [Ar]_{18} 3d^6 4s^0 4p^0$

الأيون خارج المعقد لا يدخل بالتجين
 en ليكان ثنائي السن ضابط
 Cl ليكان ضابط
 الليكان الضابط لا يؤثر على المعقد
 فقط الليكان القوي يعد على
 ضغط الألكترونات
 الصفة المضاطيسية دايا مضاطيسية
 نوع أوربيتال d :- داخلي
 en يكون أربع اواص تناسقية
 Cl يكون أمرتين تناسقية

التجين $d^2 sp^3$

$K_4[Co(CN)_6]$

$Co = [Ar]_{18} 3d^7 4s^2$

$Co^{+2} = [Ar]_{18} 3d^7 4s^0 4p^0$

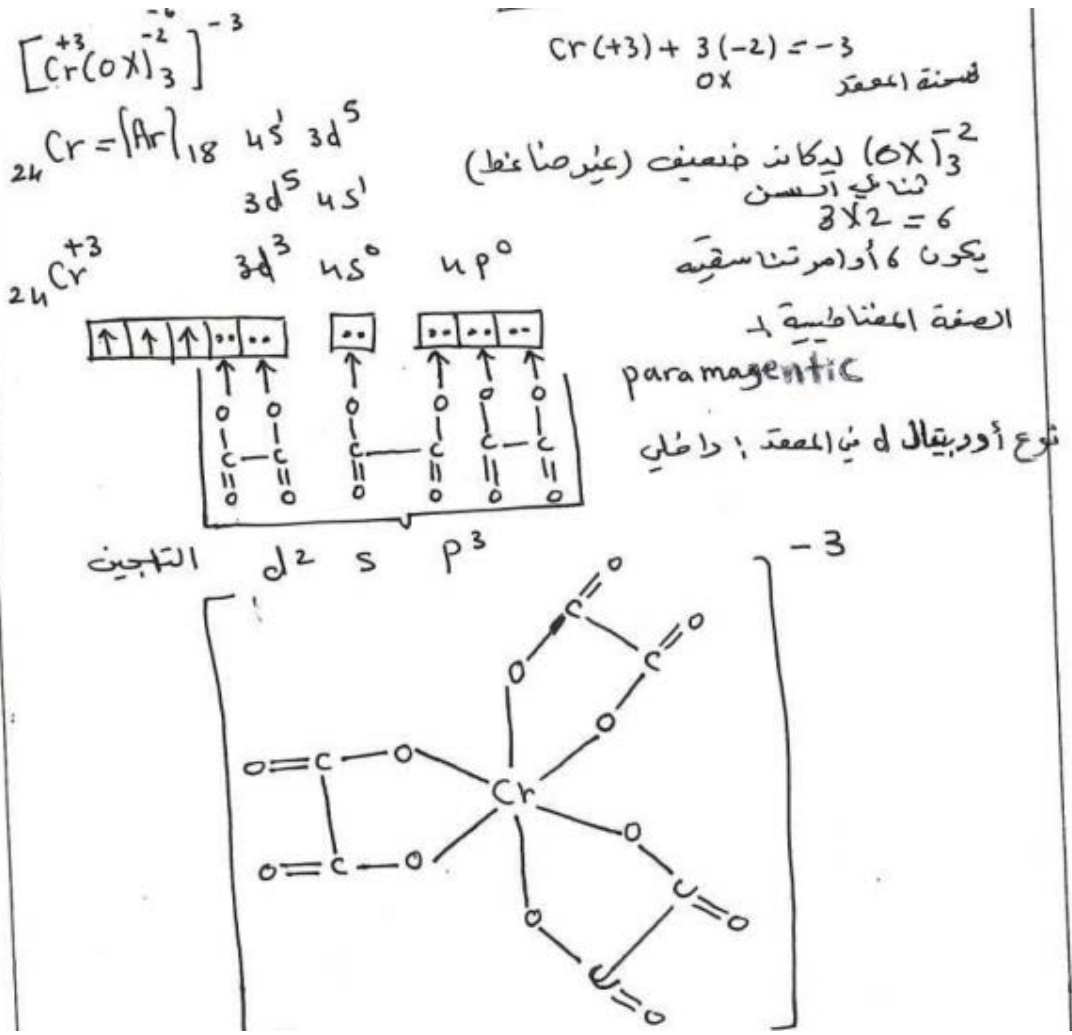
$Co(+2) + 6(-1) = -4$
 شحنة المعقد
 CN ليكان ضابط قوي

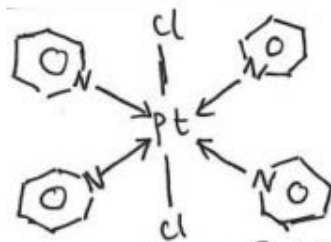
التجين $d^2 sp^3$

K_4

الشهد الهندسي ثنائي الطرح
 الصفة المضاطيسية - بارامضاطيسية
 أن وجود الألكترون الأخر في أوربيتال (5s)
 يجعله بعيداً عن النواة لذلك يفقد بسهولة
 وهذا يفسر حصول تفاعل الأكسدة

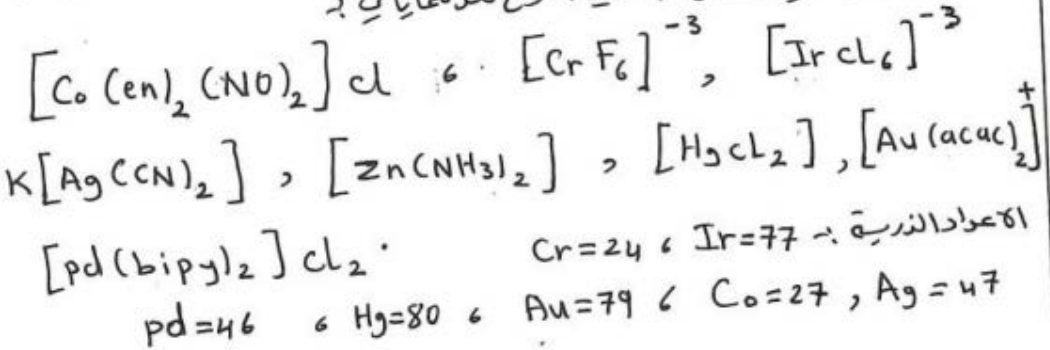
$+2$ $+3$ \bar{m}





الشكل الهندسي :- ثنائي السطوح
oh

واجب / أو جد تهيبن الذرة المركزية ، الصفة المضاظية ، نوع أوريبيتل d اينفاردجدي المعقدات ، والشكل الهندسي المتوقع لكل معياري :-



$[Pt^{+4}(Py)_4Cl_2]^{+2}$ ليكاند ضعيف أحادي السن (غير ضاغط)
 Py ليكاند قوي أحادي السن (ضاغط)
 ال Pt يقع في السلسلة 5d
 ∴ جمع الليكانات المربوطة
 تصعب ضاغطه
 التهجين d^2sp^3
 نوع أوريبيتل d داخل

$Pt = [Xe]_{54} 6s^0 4f^{14} 5d^8$
 $Pt^{+4} = [Xe]_{54} 4f^{14} 5d^6 6s^0 6p^0$