أولا: نظرية آصرة التكافو (Valence Bond Theory)

أستخدم باولنك Pauling نظرية اصرة التكافؤ للاصرة التساهمية في تفسير الاصرة التناسقية بين الليكاندات والفلز.

يفترض العالم باولنك أن تكوين المعقد يحدث نتيجة تكون اصرة تناسقية بين أيون الفلز (حامض لويس) وبين الليكاند (قاعدة لويس). وتتعامل هذه النظرية مع الترتيب الالكتروني في ذرة العنصر الانتقالي، وتفترض أن ترتيب الليكاندات حول الذرة المركزية يعتمد على مدارات ذرة الفلز التي يحدث فيها عملية التهجين، وتنتج عنها مدارات ترابطية مهجنة هي التي تحدد الشكل الهندسي لجزئ المعقد.

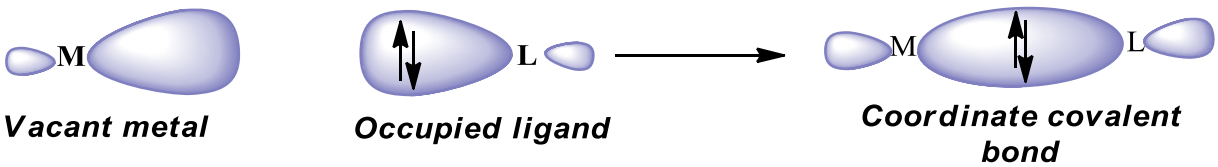
بهذه النظرية استطاع باولنك: التعرف على نوع الاصرة ، وتفسير الكيمياء الفراغية و الشكل الهندسي بشرط **معرفة الخواص المغناطيسية** لبعض المعقدات و شكل المدارات المهجنة .

تشتمل هذه النظرية على الفرضيات التالية:

1) يُشترط أولا تهجين الاوربتالات الذرية في الذرة المركزية، و الحصول بذلك على عدد من الاوربتالات الجزيئية المهجنة Hybrid Molecular Orbital مساويا لعددها التناسقي لتستقبل أزواج الالكترونات القادمة من الليكاند ، و إعطاء ذرات أو أيونات ذات أشكال هندسية معينة تعتمد على نوع التهجين.
2) تتكون المدارات المهجنة الاتجاهية على ذرة الفلز من تهجين مدارات s , p , d

- . sp linear
- . sp^2 trigonal planar
- . sp^3 tetrahedral
- sp^2d square planar
- . sp^3d (d_z^2) trigonal bipyramidal
- . sp^3d($d_{x^2-y^2}$) square-based pyramidal
- . sp^3d^2 or d^2sp^3 octahedral

1) لم تحدد النظرية أشكال مدارات الليكاند إلا أنها فرضت كونها مدارات تآصرية من نوع سيكما مملوءة بالالكترونات .
2) تُمنح أزواج الالكترونات من اوربتالات الليكاندات المناسبة إلى مدارات أيونات الفلز المهجنة و الفارغة في غلاف التكافؤ، وذلك عن طريق **تداخل overlapping مدارات سيكما من الليكندات المانحة(الممتلئة بالالكترونات) مع المدارات المهجنة الفارغة للفلز في غلاف التكافؤ**. لتكوين اواصر سيكما التساهمية .



3) تتكون الجزيئات أو الأيونات المعقدة ذات الأشكال الهندسية المعينة التي تعتمد على نوع التهجين .

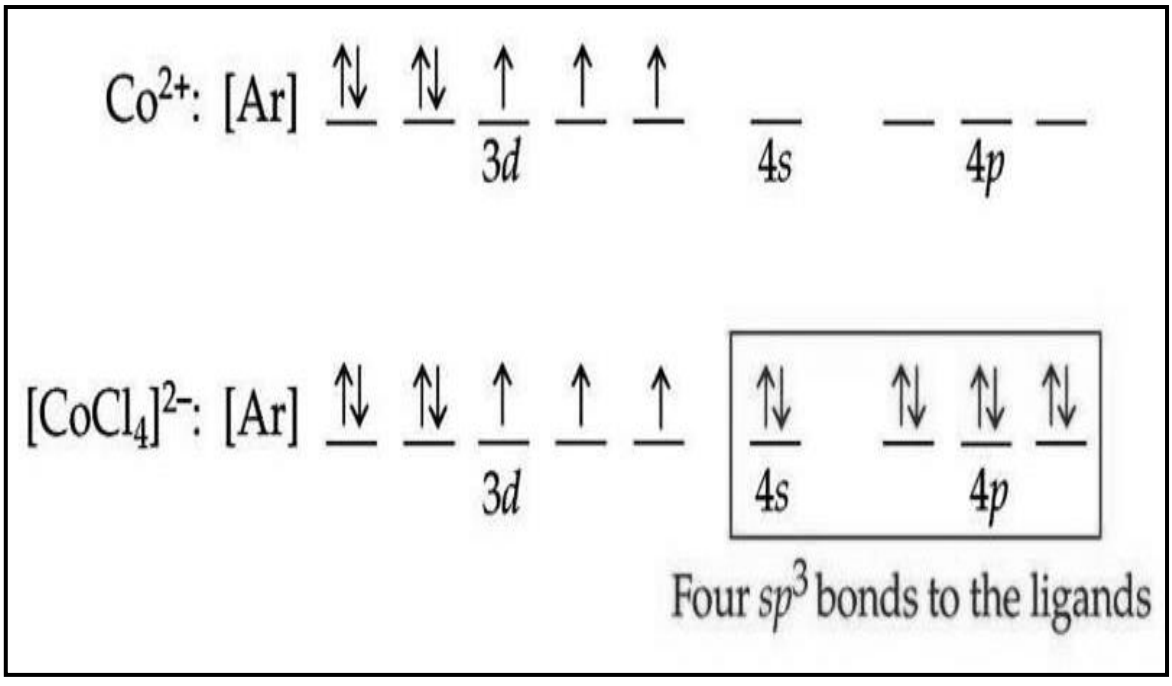
4) تظهر الاصرة التناسقية الناتجة بأنها اصرة تساهمية تشتمل على التداخل بين مدارين متواجهين ، كما أنها تمتلك كمية معينة من الاستقطاب بسبب طريقة تكوينها.

(و تتكون اصرة تناسقية – تساهمية بين الليكاند و الفلز)

وتمثل هذه النظرية المدارات الموجودة على الفلز بمربعات أو دوائر لغرض توزيع الالكترونات الموجودة في الذرة أو الأيون المركزي و الالكترونات الآتية من الليكاندات المتفاعلة في هذه الاوربتالات.

- **الشكل الهندسي رباعي السطوح (Tetrahedral)تهجين (sp^3):**

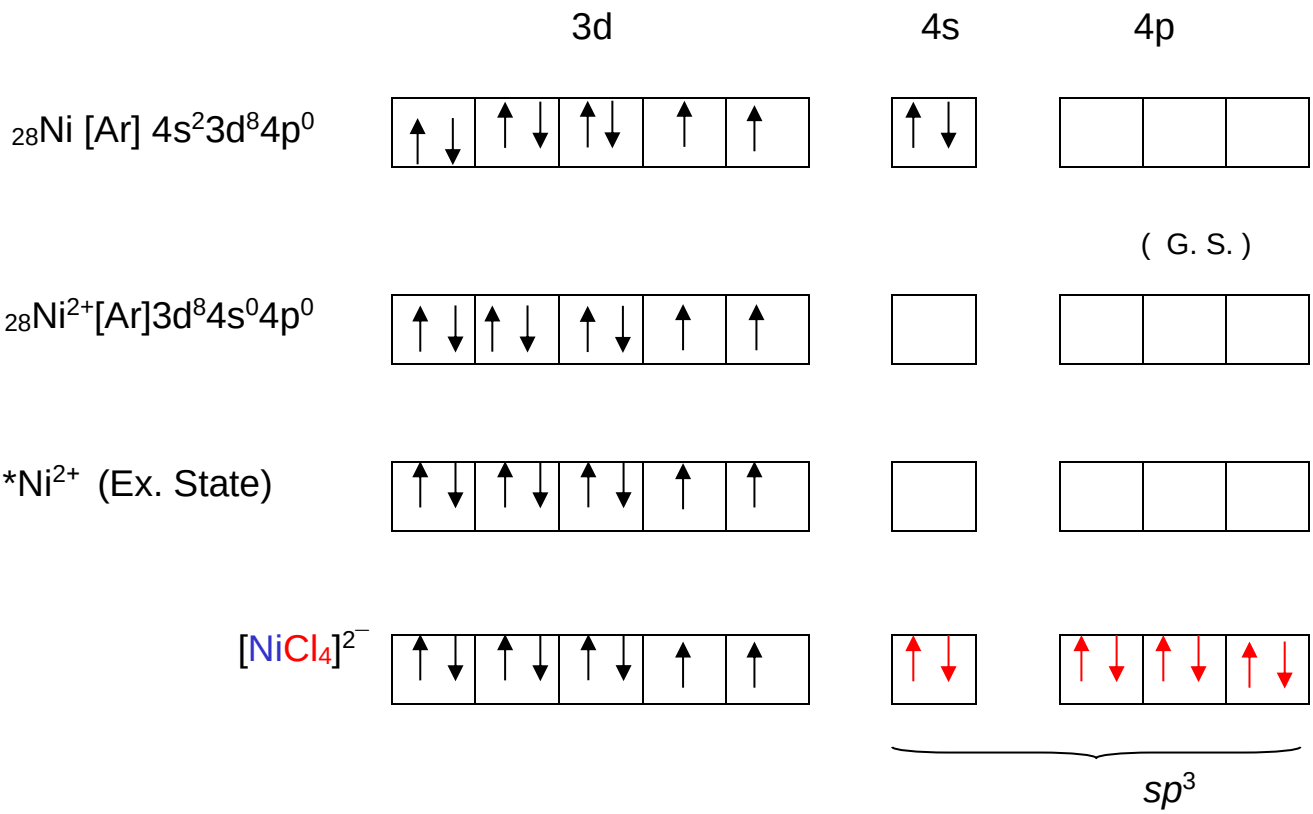
ايون(Co(II يمتلك سبعة الكترونات d ونتوقع وجود ثلاث الكترونات منفردة في الايون الحر ,وبذلك فالاوربيتالات الجاهزة للتآصر هي اوربيتال 4s واوربيتالات 4p الثلاثة , وهذه الاوربيتالات مستعدة لاستقبال أزواج الالكترونات التي تهبها أربعة ليكاندات مكونة معقداً رباعي السطوح أواصره الهجينة من نوع sp^3 كما في المعقد $[CoCl_4]^{2-}$ 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 $[NiCl_4]^{2-}(d^8)$ ومعقد (d^{10}) $[Zn(OH)_4]^{2-}$.



يظهر جليا أن باولنك استخدم طريقة **الحساسية المغناطيسية** لتعيين نوع الاصرة ، وتعتمد هذه الطريقة على امكانية استغلال العزم المغناطيسي للمعقد لتحديد الترتيب الالكتروني له ، وبالتالي صنفه و نوع الاواصر فيه ، و تعيين الشكل الهندسي لمعقدات غير معروفة.

أولا: المعقدات التي لها العزم المغناطيسي $\mu > 0$ ، فتكون خواصها بارا مغناطيسية paraamagnetic ، فتأخذ شكل رباعي السطوح tetrahedral ، وتظهر حالة استقرار عالية مع أيونات Ni^{2+} حيث يعمل الكلور كليكاند ضعيف مع أيون النيكل (مجال ضعيف) فلا تزدوج الالكترونات ، ويكون التهجين كما يلي:

Example: $[NiCl_4]^{2-}$



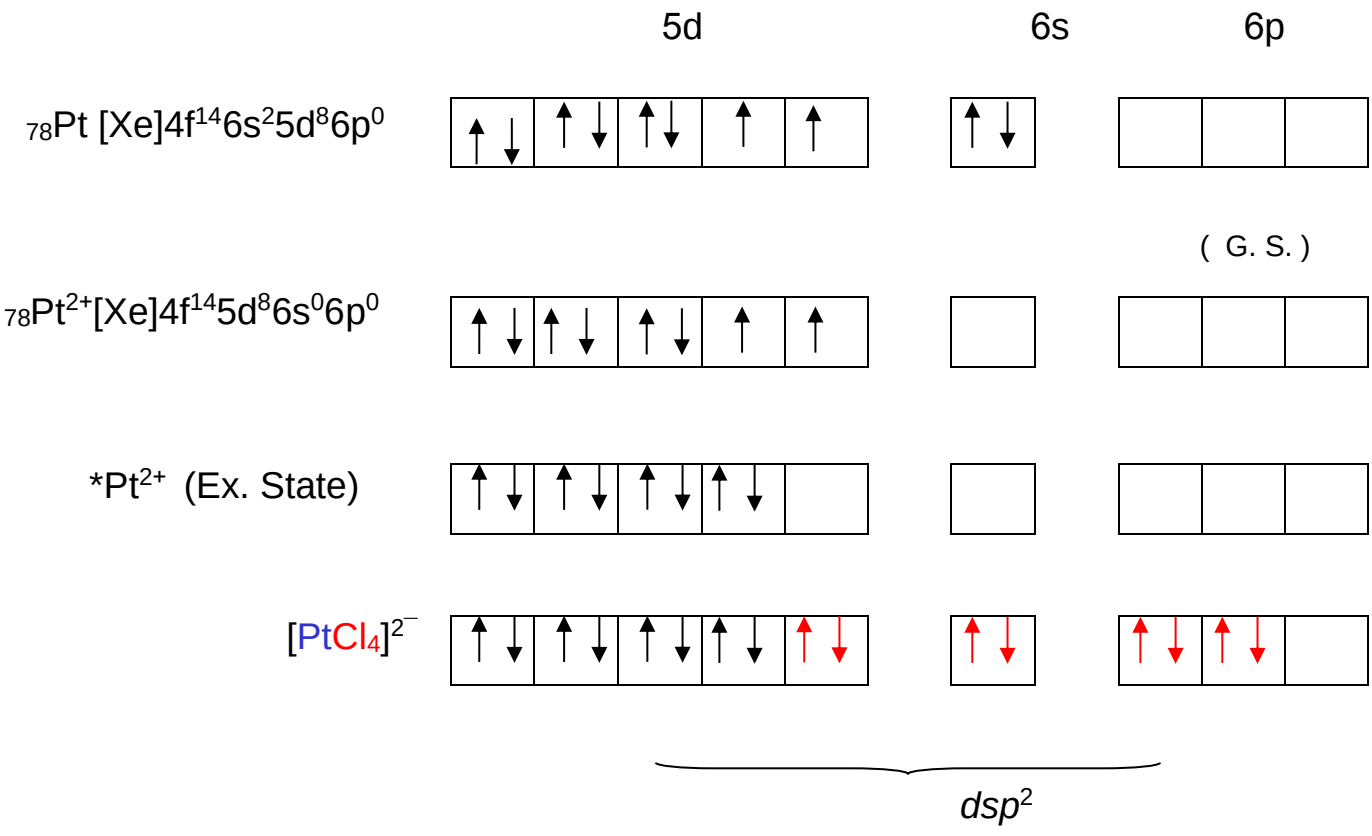
Tetrahedral

If complex is paramagnetic

1. 8 الكترونا آتية من 4 ليكاندات.
2. نوع التهجين sp^3 .
3. الشكل الهندسي للمعقد رباعي الأوجه tetrahedral
4. الخواص المغناطيسية للمعقد paramagnetic
5. نوع الليكاند : لايعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز(مجال ضعيف).

ثانياً: المعقدات التي لها العزم المغناطيسي μ = 0 ، يكون شكلها الهندسي دايا مغناطيسي diamagnetic ، فتأخذ شكل المربع المستوي square planar ، و تظهر مع الأيونات Pt^{2+} , Pd^{2+} و أحيانا أيون Ni^{2+} حيث تعمل الليكاندات على ازدواج الالكترونين المنفردين فيكون التهجين كما يلي:

Example: $[PtCl_4]^{2-}$

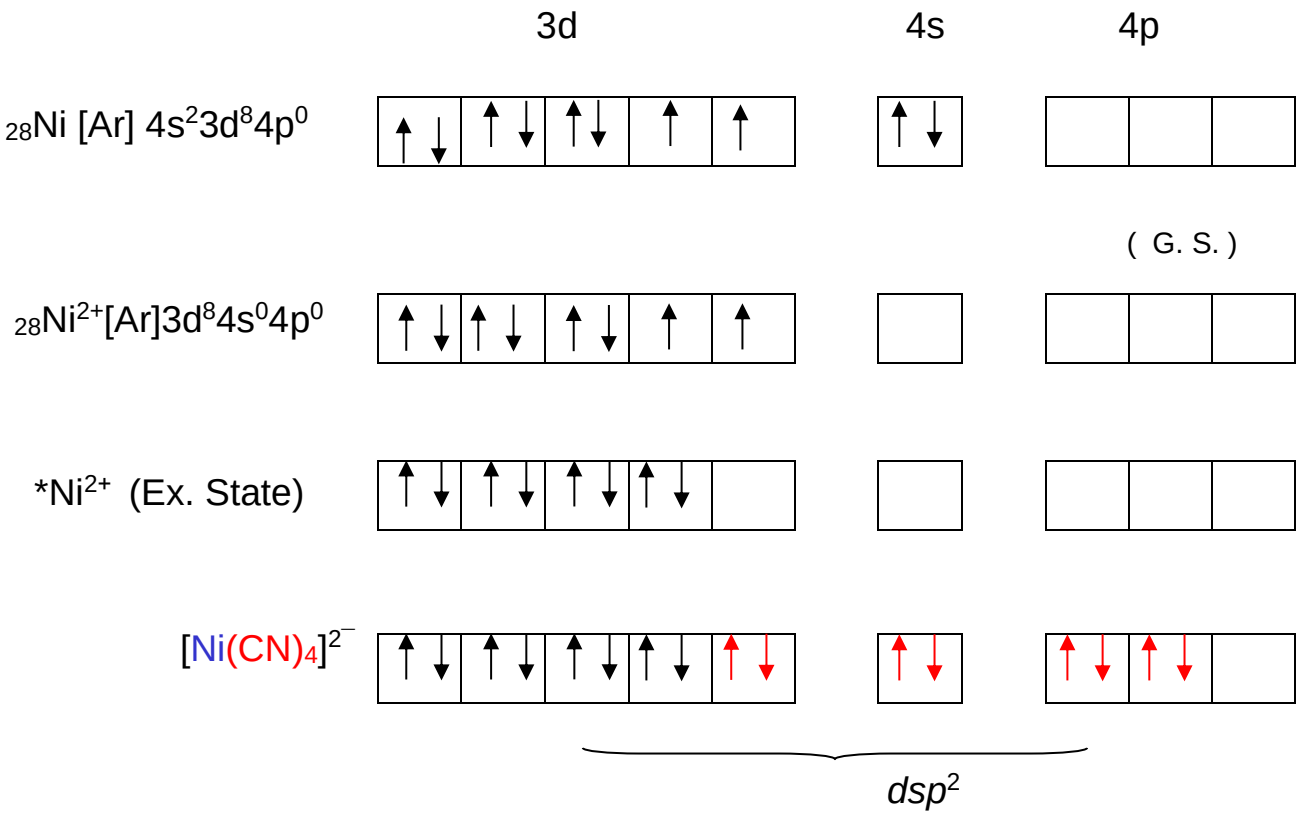


squre planar

If complex is diamagnetic

1. 8 الكترونا آتية من 4 ليكاندات.
2. نوع التهجين dsp^2 .
3. الشكل الهندسي للمعقد مربع مستو square planar .
4. الخواص المغناطيسية للمعقد diamagnetic
5. نوع الليكاند : يعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز(مجال قوي).

Example: $[Ni(CN)_4]^{2-}$

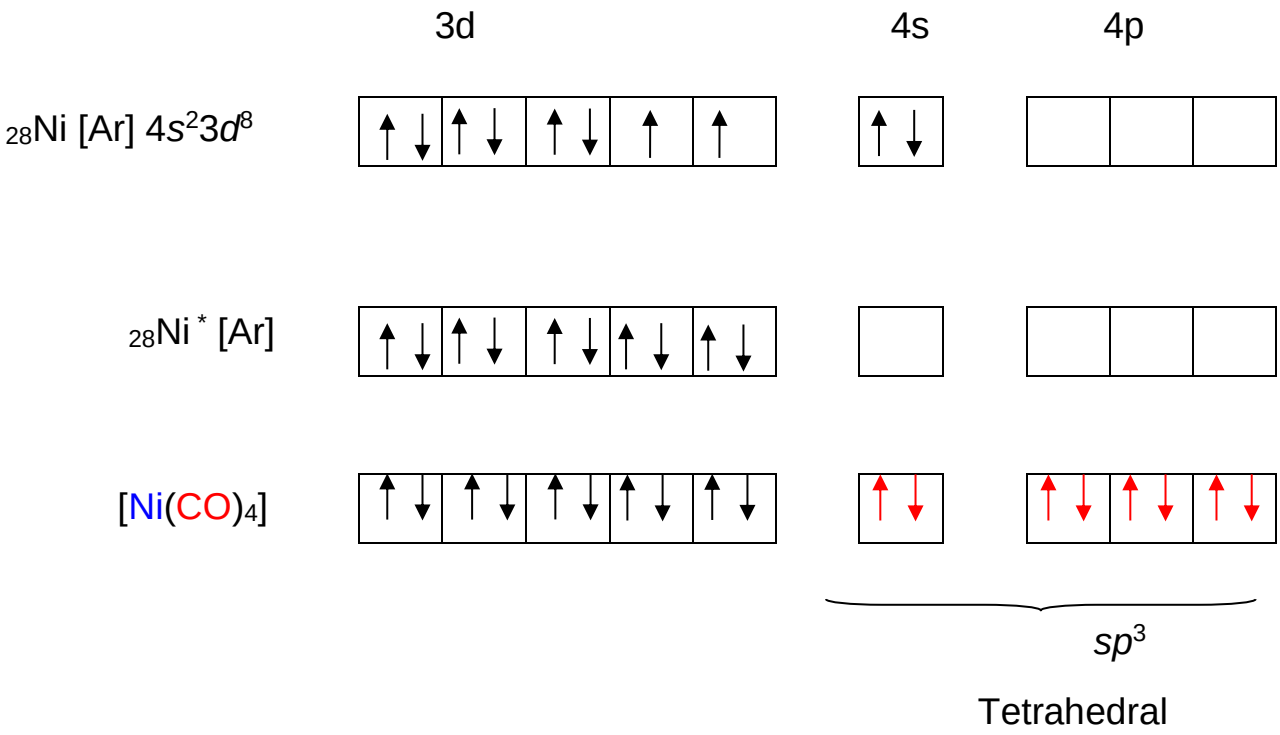


If complex is diamagnetic

1. 8 الكترونا آتية من 4 ليكاندات.
2. نوع التهجين dsp^2 .
3. الشكل الهندسي للمعقد مربع مستو square planar .
4. الخواص المغناطيسية للمعقد diamagnetic
5. نوع الليكاند : يعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز(مجال قوي).

كما ان هناك حالات تختلط بها الصفة المغناطيسية مع الشكل الهندسي للمعقد اعتمادا على حالة تاكسد الفلز المركزي وقوة مجال الليكاند (تدرس بالتفصيل في نظرية المجال البلوري) كما في المثال التالي:

Example: $[Ni(CO)_4]$

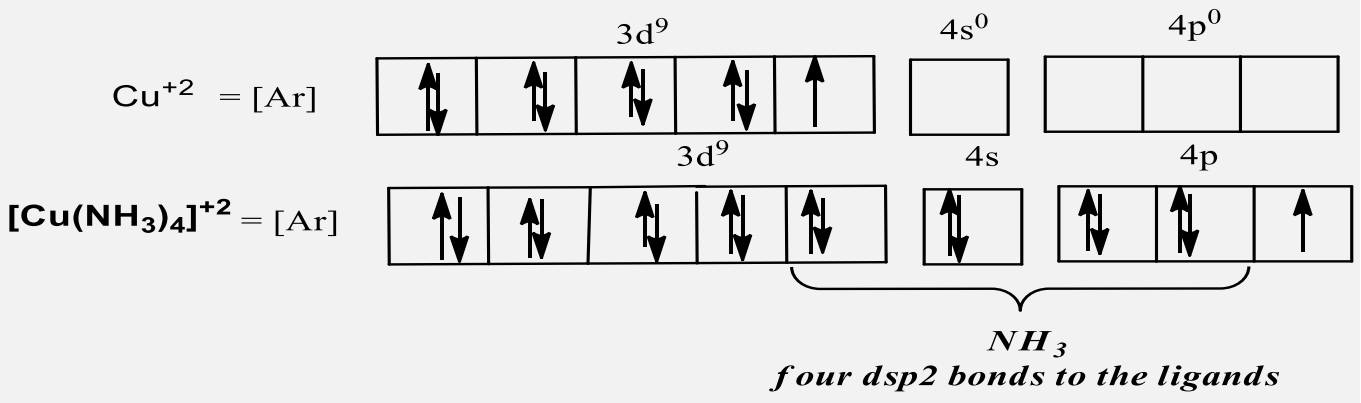


If complex is diamagnetic

1. 8 الكترونا آتية من 4 ليكاندات.
2. نوع التهجين sp^3 .
3. الشكل الهندسي للمعقد رباعي السطوح Tetrahedral .
4. الخواص المغناطيسية للمعقد diamagnetic

ونلاحظ ان d^8 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 البنى الهندسية التي تؤمن لها اقل عدد ممكن من الالكترونات المنفردة .و تعد بنية المربع المستوي الأكثر شيوعاً لايونات (d^8) Pt(II), Pd(II),Ni(II) و Au(III) حيث لاتحتوي على الكترونات منفردة .

كما تشتهر بعض الايونات مثل (d^9)Cu(II) , Ag(II) , و (d^7) Co(II) بتكوين هذا النوع من المعقدات وهي تحتوي على إلكترون منفرد واحد فقط ,أي أنها تكون ذات خصائص مغناطيسية 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 أحياناعددي 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 $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ بارامغناطيسي فيما يعد المركب المماثل لأيون pd^{+2} دايامغناطيسي. فسر ذلك ؟

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