نظرية العدد الذري الفعال Effective Atomic Number (EAN)

تنص هذه القاعدة على ان المعقد التناسقي يصبح مستقراً اذا كان مجموع الالكترونات الموجودة على الفلز والالكترونات الممنوحة من قبل الليكندات تساوي العدد الذري لأحد الغازات النبيلة Kr(36)، Xe(54) ، Rn(86) ويسمى المجموع الكلي للالكترونات على الذرة المركزية والممنوحة من الليكندات بالعدد الذري الفعال.

العدد الذري الفعال = الكترونات الذرة المركزية + الالكترونات الممنوحة من الليكاندات

الليكاند	عدد الذرات الممنوحة
1- احادي السن	2 الكترون
2- ثنائي السن	4 الكترون
3- ثلاثي السن	6 الكترون
4- الاصرة التناسقية	2 الكترون
5- الاصرة التساهمية	1 الكترون
6- الجذور الحرة	1 الكترون
7- الالكانات	1 الكترون
8- الالكينات	2 الكترون (كل اصرة مزدوجة)
9- جذر الاللايل CH_2=CH-CH_2	3 الكترون
10- سايكلو بنتادانيل (cp)	5 الكترونات
11- البنزين	6 الكترونات

1- **$K_4[Fe(CN)_6]$** EAN= (26–2) + (2 x 6) = 36

2- **$[Co(en)_3]^{3+}$** EAN= (27–3) + (4×3) = 36

3- **$[Cr Cl (H_2O)(en)_2]^{2+}$** EAN =(24-3)+(2)+(2)+(4×2)= 21+4+8 = 33

4- **$[Co (EDTA)]^-$** EAN= (27-3) + (2×6) = 36

5- **$[Fe(C_4H_6)(CO)_3]$** EAN= 26 + (2×2) + (2×3) = 36

6- **$[Cr(C_6H_6)_2]$** EAN= 24 + (6 × 2) = 36

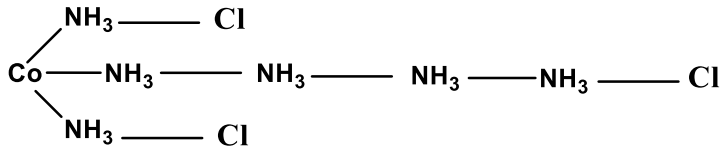
7- **$[Mn(C_3H_5)(CO)_4]$** EAN= 25 + 3 + (2 × 4) = 36

8- **$[Fe(C_5H_5)_2]$** EAN= 26 + (5 × 2) = 36

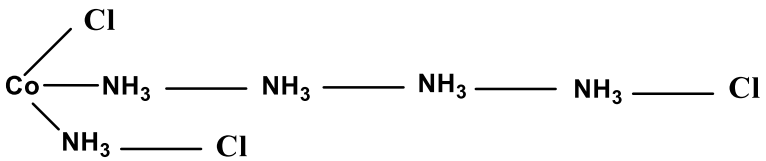
نظريات تفسير المركبات التناسقية

1- نظرية السلسلة Chain Theory

لقد كان لتطور النظرية البنائية للمركبات العضوية الاثر الواضح على تفكير الكيمياويين في وضع النظريات التي جاءت قبل وارنر لتفسير بنية المركبات المعقدة. وكانت احداها نظرية السلسلة (Chain Theory) لبلومستراند. فقد تاثر بلومستراند بالمفهوم الذي عرف عن تتابع ذرات الكاربون الواحدة تلو الاخرى في السلاسل الاليفاتية. ونظرا للاعتقاد السائد في ذلك الوقت عن وجود نوع واحد من التكافؤ فقد اقترح بلومستراند وجود ثلاثة اواصر للكوبلت (III) في معقداته ولهذا استعمل بنية تسلسلية لتفسير وجود جزيئات الامونيا الاضافية في المعقد $CoCl_3.6NH_3$ وكما يأتي:

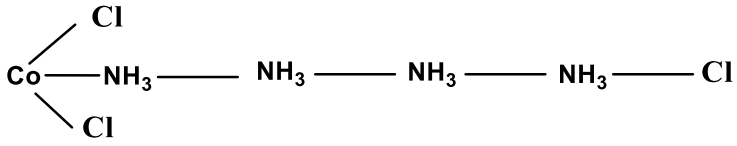


ولقد وجد بان ايونات الكلور تترسب جميعا بشكل AgCl عند اضافة ايون الفضة لأنها لا تتصل مباشرة بالذرة المركزية. وحسب هذه النظرية فان المركب $CoCl_3.5NH_3$ يتخذ الصيغة التالية :



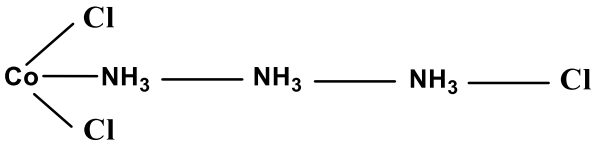
والتي توضح وجود ايون واحد من الكلوريد متصل مباشرة بالكوبلت والذي لا يترسب عند اضافة ايون الفضة.

ويتخذ المركب $CoCl_3.4NH_3$ ذو الصيغة:



والتي تتفق مع النتائج العملية والتي تؤكد وجود ايونين من الكلوريد متصلين بقوة أكثر من الايون الثالث.

وبالمقارنة مع المركب $CoCl_3.3NH_3$ المبينة صيغته ادناه:



يمكن ان نتوقع بان سلوك ايونات الكلوريد تكون مشابهة لتلك التي في المركب $CoCl_3.4NH_3$. ولسوء الحظ لم يكن ممكنا تحضير هذا المركب الا انه أمكن تحضير مركب الايريديوم $IrCl_3.3NH_3$ ولقد وجد بان مركب كهذا لا يعطي راسبا عند اضافة محلول نترات الفضة وهذا يبين ضعف نظرية السلسلة حيث انها لم تستطع ان تفسر كافة النتائج العملية.

2- نظرية فرنر التناسقية Werner Theory

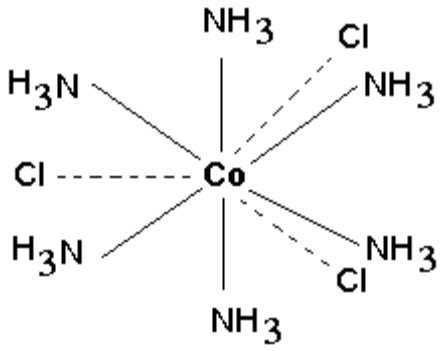
اقترح الفريد فرنر Alfred Werner عام 1893 ملاحظات مهمة لتفسير سلوك المعقدات التناسقية يمكن تلخيصها بالنقاط الاتية:

1- يكون للعناصر في المعقدات التناسقية نوعان من التكافؤات: تكافؤ اولي Primary valence يمثل حالة الاكسدة، وتكافؤ ثانوي Secondary valence يمثل عدد التناسق.

2- يحاول كل عنصر اشباع التكافؤ الاولي بالايونات السالبة مثل Cl^-، CN^-، NO_2^-، وغيرها، واشباع التكافؤ الثانوي بأيونات سالبة او جزيئات متعادلة مثل NH_3، H_2O، CO وغيرها. وفي بعض الاحيان تقوم المجاميع السالبة بأشباع كلا من التكافؤين الاولي والثانوي.

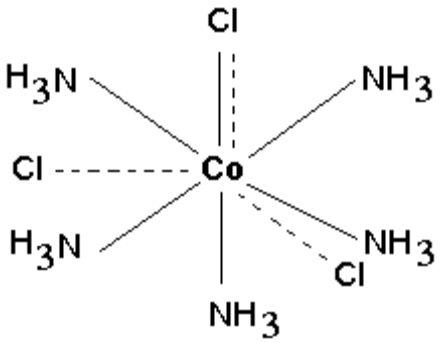
3- يأخذ التكافؤ الثانوي اشكالا ثابتة في الفراغ مثل رباعي السطوح Tetrahedral لأربع تكافؤات، وثماني السطوح Octahedral لستة تكافؤات، وغير ذلك من الاشكال.

لتوضيح بعض الحقائق التجريبية بواسطة نظرية فرنر نتناول المعقد **$CoCl_3.6NH_3$**، حيث يكون للكوبلت حالة اكسدة (تكافؤ اولي) (3). تعمل ايونات الكلور الثلاث على اشباع التكافؤ الاولي للكوبلت. اما العدد التناسقي (التكافؤ الثانوي) للكوبلت في هذا المعقد فيساوي (6)، وهو عدد جزيئات الامونيا المرتبطة بصورة مباشرة بذرة الكوبلت. عندما يرتبط الليكاند بصورة مباشرة مع الذرة الفلزية المركزية يقال بأنه يقع داخل الكرة التناسقية Coordination sphere للفلز، وحيث ان الكوبلت محاط بست من جزيئات الامونيا، اي ان التكافؤ الثانوي مشبع، لذلك لا يمكن ان تدخل ايونات الكلور داخل الكرة التناسقية، وبذلك فهي غير مرتبطة به بقوة، وتمثل الرابطة بينه وبين الكوبلت بخط متقطع. اما الرابطة مع الامونيا فتمثل بخط صلد كما هو موضح في الشكل الاتي:



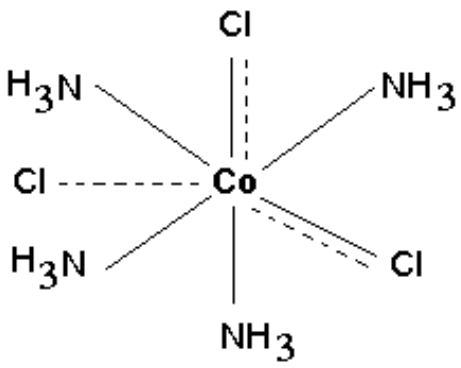
وحسب ذلك فأن هذا المعقد يأخذ الصيغة $[Co\ (NH_3)_6]Cl_3$. عند معادلة هذا المعقد مع محلول نترات الفضة تترسب ايونات الكلور الثلاث بسهولة مكونة راسبا من كلوريد الفضة.

اما المعقد الثاني **$CoCl_3.5NH_3$** فقد مثله فرنر بالشكل التالي:



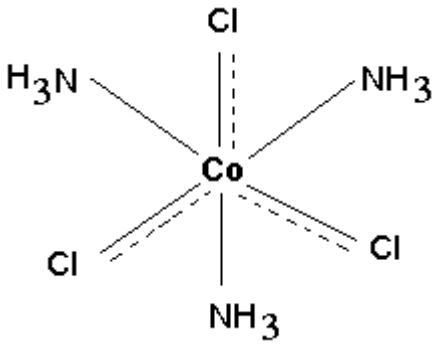
حيث يقوم احد ايونات الكلور بأشباع التكافؤ الاولي (عدد التأكسد) والتكافؤ الثانوي (عدد التناسق)، ويكون ايون الكلور هذا متصلا مع ذرة الكوبلت بصورة مباشرة ولا يترسب بسهولة عند اضافة محلول نترات الفضة، على عكس الايونين الاخرين اللذان يقعان خارج الكرة التناسقية ولا يرتبطان بصورة مباشرة مع ذرة الكوبلت. يأخذ هذا المعقد الصيغة $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$.

المعقد الثالث **$CoCl_3.4NH_3$** موضح في الشكل التالي:



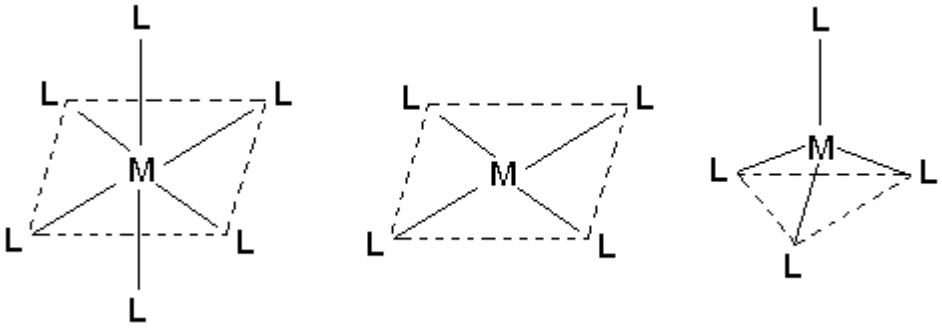
حيث يقوم اثنان من ايونات الكلور بأشباع كلا التكافؤين الاولي والثانوي. وعند اضافة محلول نترات الفضة لا يترسب هذان الايونان، ولكن يترسب فقط الايون الموجود خارج الكرة التناسقية، لذلك يأخذ هذا المعقد الصيغة $[Co\ (NH_3)_4Cl_2]Cl$.

اما المعقد الاخير $\mathbf{CoCl_3.3NH_3}$ فيمكن تمثيله بالشكل:



حيث تقوم ايونات الكلور الثلاثة بأشباع كلا التكافؤين الاولي والثانوي. أن هذا المعقد لا يعطي راسبا عند معاملته مع محلول نترات الفضة، لذلك فأنه يجب ان يأخذ الصيغة $[Co\ (NH_3)_3Cl_3]$، وأنه لا يتأين.

اما بالنسبة للتوجه الفراغي (الكيمياء الفراغية) Stereochemistry للمعقدات التناسقية، فلقد اثبت فرنر ان هذه المعقدات تأخذ اشكالا محددة في الفراغ عندما تكون في حالتها الصلبة وكذلك في المحاليل. حيث حصل على براهين تجريبية اوضح من خلالها ان اربعة من التكافؤات تترتب على شكل رباعي السطوح Tetrahedral او المربع المستوي Square planar وان ستة تكافؤات تأخذ شكل ثماني السطوحOctahedral ، حيث تبدو هذه التكافؤات محيطة بالأيون المركزي.



شكل التوجه الفراغي لاربعة وستة تكافؤات حول الذرة المركزية

1- رباعي السطوح 2- مربع مستوي 3- ثماني السطوح

طريقة كتابة المعقد

1- يتكون المعقد من الذرة المركزية المتمثلة بالفلز والتي تحمل (التكافؤ الاولي) عدد التأكسد للفلز (موجب او سالب او متعادل أي صفر).

2- تحيط بالفلز مجموعة من الليكاندات (المشحونة او المتعادلة) وترتبط هذه الليكاندات بالفلز بأواصر تناسقية مكونة مجال يعرف بمجال التناسق.

3- تحصر المجوعة المتكونة من الفلز والليكاندات بقوسي المجموعة [ ] وتسمى بالمعقد التناسقي.

4- يحمل المعقد التناسقي شحنة اذا كانت محصلة الشحنة للفلز والليكاندات اكبر او اقل من الصفر ويسمى (الايون المعقد). اما إذا كانت محصلة الشحنة للمعقد = صفر فهذا يعني ان المعقد لا يتاين بالماء ويسمى (المعقد المتعادل).

6-المركب التناسقي اما ان يكون متكون من (ايون معقد موجب وايون سالب بسيط) او (ايون معقد سالب وايون موجب بسيط). الأيون السالب او الموجب البسيط يقع خارج كرة التناسق.

امثلة غير محلولة

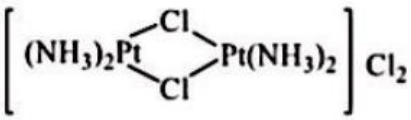
واجب: ما هي صيغة اسماء المعقدات التالية مع حساب شحنة المعقد ايضاً:

Triamminebromoplatinum(II) chloride

Potassium hexaflourocobaltate(III)

Decaammine-μ-hydroxodichromium(III) bromide

واجب: ما هي اسماء كل من المعقدات التالية:



$[(NH_3)_5Co\text{-}OH\text{-}Co(NH_3)_5]^{+5}$

واجب: احسب الشحنة على كل من المعقدات التالية والايونات الفلزية المركزية ثم بين العدد التناسقي لكل معقد ؟

$Li[Co(NCCH_3)_4]$, $[Fe(NH_3)_4Cl_2]Br_2$, $[Cr(NH_3)_4I_2]Br$

$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2$, $[Co(NH_3)_4Cl_2]NO_2$

واجب : بين مدى انطباق قاعدة EAN على كل من المعقدات التالية:

$[Co(NO_2)_6]^{-3}$, $[Ag(NH_3)_4]^{+}$, $[PtCl_4]^{-2}$

$[pt(bipy)_2Cl_2]SO_4$, $[Mn_2(CO)_{10}]$, $[Au(H_2O)_6]^{+3}$