

Bonding in Transition Metal Complexes التآصر في معقدات العناصر الانتقالية

هنالك ثلاثة نظريات ناقشت التآصر في المعقدات التناسقية من حيث وصف هذا التآصر وتفسيره، بالإضافة الى التطرق الى الخواص المختلفة للمعقدات، وهذه النظريات هي:

1- نظرية أصرة التكافؤ Valence Bond Theory VBT

2- نظرية المجال البلوري Crystal Field Theory CFT

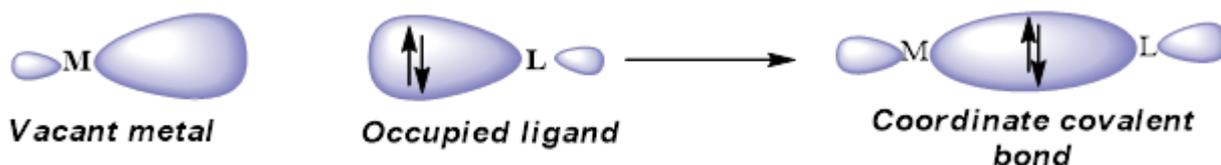
3- نظرية الاوربيتال الجزيئي Molecular Orbital Theory MOT

نظرية أصرة التكافؤ (VBT) Valence Bond Theory

أستخدمت نظرية أصرة التكافؤ للمركبات التناسقية من قبل بولنك Pauling عام 1930. يفترض العالم باولنك أن تكوين المعقد يحدث نتيجة تكون أصرة تناسقية بين أيون الفلز (حامض لويس) و بين الليكاند (قاعدة لويس). و تتعامل هذه النظرية مع الترتيب الالكتروني في ذرة العنصر الانتقالي. وتستند النظرية على فكرة ان الاوربيتالات في المعقد تترتب بدلالة الذرة المركزية، حيث تتم بينها عملية تهجين Hybridization وتتكون اوربيتالات جديدة. ان الذرة المركزية وحسب نظرية أصرة التكافؤ، يجب ان توفر عددا من الاوربيتالات لتكوين الاواصر التساهمية (من النوع سكما) بالتفاعل مع اوربيتالات الليكاندات، وعدد هذه الاوربيتالات يكون بقدر العدد التناسقي. بهذه النظرية استطاع باولنك : التعرف على نوع الاصرة ، و تفسير الكيمياء الفراغية و الشكل الهندسي بشرط **معرفة الخواص المغناطيسية** لبعض المعقدات و شكل الاوربيتالات المهجنة.

• تشمل هذه النظرية على الفرضيات التالية:

- 1- تهجين الاوربتالات الذرية في الذرة المركزية، ونحصل بذلك على عدد من الاوربيتالات الذرية المهجنة مساويا لعددها التناسقي.
- 2- تتكون الاوربيتالات المهجنة الاتجاهية على ذرة الفلز من تهجين اوربيتالات s , p , d .
- 3- لم تحدد النظرية أشكال اوربيتالات الليكاند إلا أنها فرضت كونها اوربيتالات تآصرية من نوع سيجما مملوءة بالالكترونات.
- 4- تُمنح أزواج الالكترونات **من اوربتالات الليكاندات المناسبة إلى اوربيتالات أيونات الفلز المهجنة والفارغة** في غلاف التكافؤ، لتكوين أواصر سيجما التساهمية.



5- تتكون الجزيئات أو الأيونات المعقدة ذات الأشكال الهندسية المعينة التي تعتمد على نوع التهجين.

6- تظهر الأصرة التناسقية الناتجة بأنها أصرة تساهمية بين الليكاند و الفلز.

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

جدول الاوربيبتالات المهجنة واشكالها الهندسية

العدد التناسقي	المدارات المهجنة	الشكل الهندسي	مثال
2	sp	خطي	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	sp^2	مثلث مستوي	$[\text{HgI}_3]^-$
4	sp^3	رباعي السطوح	$\text{Ni}(\text{CO})_4$
4	dsp^2	مربع مستوي	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
5	$dsp^3 (d_z^2)$	ثنائي الهرم المثلي	$[\text{CuCl}_5]^{3-}$
5	$dsp^3 (d_x^2 - y^2)$	هرم مربعي	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
6	$d^2sp^3 (d_x^2 - y^2, d_z^2)$	ثمانى السطوح	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Table : Coordination Numbers and Shapes of some

Coordination N.	Shape	Examples
2	Linear	$[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{AuCl}_2]^-$
4	Square planar	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
4	Tetrahedral	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{CdCl}_4]^{2-}$, $[\text{MnCl}_4]^{2-}$
6	Octahedral	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{V}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{FeCl}_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

تقسم الليكاندات حسب فعاليتها في تغيير الشكل الهندسي الى :

1. ليكاندات قوية (ضاغطة)

2. ليكاندات ضعيفة (غير ضاغطة)

تحدد طبيعة الليكاند فيما إذا كان قوي(ضاغط) أو ضعيف (غير ضاغط) حيث أن الليكاند القوي يعمل على أجبار الالكترونات المنفردة في الغلاف الخارجي على أن تزوج مع بعضها وهذا يقتصر على كون الفلز المركزي من **السلسلة الأولى** فقط أما إذا كان الفلز **من السلسلة الانتقالية الثانية أو السلسلة الانتقالية الثالثة** فان الالكترونات المنفردة تزوج مع بعضها بغض النظر عن كون الليكاند قوي أو ضعيف لذلك فان معقدات السلسلتين الثانية والثالثة رباعية التناسق والتهجين dsp^2 والشكل الهندسي مربع مستوي.

الليكاندات الضعيفة و القوية Weak and strong ligands

الليكاندات الحاوية على ذرة مانحة مثل:

الهالوجينات و الأوكسجين و الكبريت، فان الليكاند يكون ضعيف مثل:

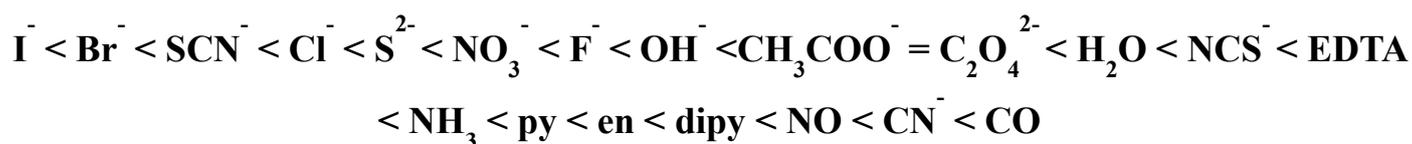


الليكاندات الحاوية على ذرة مانحة مثل:

الكاربون و النايتروجين و الفسفور، فان الليكاند يكون قوي مثل:



Spectrochemical Series

الخواص المغناطيسية للمعقدات (Magnetic properties):

لعبت الخواص المغناطيسية للمعقدات دورا مهما في تفسير نظريات التآصر (تكوين المركبات الكيميائية).

فتظهر حالتان نتيجة اختلاف وضع الالكترونات :

1- الكترون غير مزدوج (مفرد) (↑): و ينشأ عنه خواص بارامغناطيسي paramagnetic .

و تتجاذب المواد البارامغناطيسية مع المجال المغناطيسي الخارجي المسلط ، وتنتظم في اتجاهه ، و يكون لها بالتالي أثر كبير، **فيكون لها القدرة على المغنطة** . و يعتمد مقدار هذا الجذب على عدد الالكترونات المنفردة الموجودة في الذرة.

2- الكترون مزدوج ($\uparrow\downarrow$) : و ينشأ عنه خواص دايا مغناطيسية diamagnetic ، قيمة المغناطيسية للمواد الدايا مغناطيسية تكون ضئيلة او صفر.
من السهل قياس البارامغناطيسية في المختبر ويعبر عنه:

(بدلالة العزم المغناطيسي المؤثر μ) , و وحدته بورماجنيون B.M.

قانون العزم المغناطيسي :

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

حيث : n = عدد الالكترونات المفردة

تكم أهمية العزم المغناطيسي في:

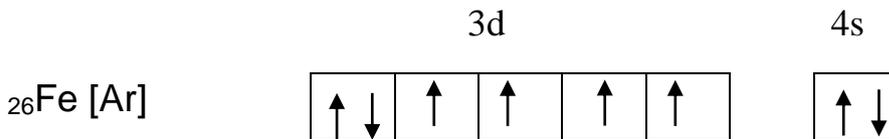
أنه يعطي معلومات مهمة عن عدد الإلكترونات المفردة في الذرات و الأوربيبتالات المشغولة في الفلز المركزي. وفي بعض الحالات يوضح تركيب المعقدات و يحدد الشكل الهندسي لها.
العزم المغناطيسي للمعقدات الدايا مغناطيسي = صفر لأنها لا تحتوي الكترونات مفردة .

$$\mu = 0$$

العزم المغناطيسي للمعقدات البارامغناطيسي لها قيمة تتحدد بعدد الالكترونات المفردة.

n = 1	→	$\mu = \sqrt{1(1+2)} = 1.73 \text{ B.M}$	هذا ل بارامغناطيسية
n = 2	→	$\mu = \sqrt{2(2+2)} = 2.83 \text{ B.M}$	
n = 3	→	$\mu = \sqrt{3(3+2)} = 3.87 \text{ B.M}$	
n = 4	→	$\mu = \sqrt{4(4+2)} = 4.89 \text{ B.M}$	
n = 5	→	$\mu = \sqrt{5(5+2)} = 5.91 \text{ B.M}$	

و نظرا لأن ذرات فلزات العناصر الانتقالية تمتلك اوربيبتالات متكافئة ممتلئة جزئيا (اوربيبتالات d) فسيؤدي إلى وجود الكترونات مفردة ، و هذا سبب انتشار البارامغناطيسية بين ذرات العناصر الانتقالية. مثل :



(n = 4) $\mu = \sqrt{4(4+2)} = 4.89 \text{ B.M}$

تنخفض قيمة العزم المغناطيسي للبارا مغناطيسية عملياً عن القيمة المتوقعة نظرياً للأسباب التالية:

1- في حالة وجود المعقد على هيئة دايمر (dimmer):

أي مركب ينتج عن ارتباط جزيئين متشابهتين $(ML_n)_2$.

مثال: في المعقد التالي: $[Cu(acac)_2]$

نجد أن النحاس يحتوي على الكترون مفرد واحد غير مزدوج . والقيمة المحسوبة نظرياً و المتوقعة للعزم المغناطيسي

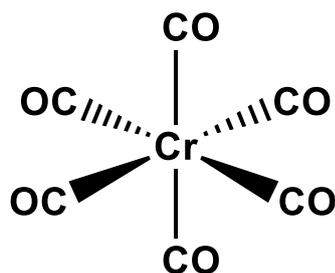
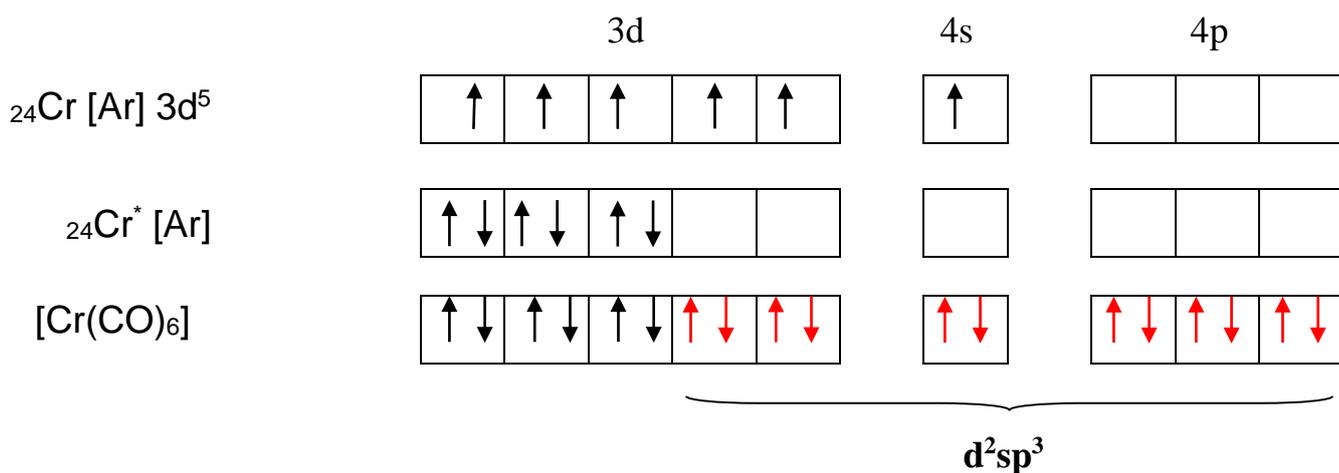
$$\mu = \sqrt{1(1+2)} = 1.73 \text{ B.M للنحاس}$$

و عند حساب قيمة العزم المغناطيسي عملياً وُجد أن قيمته تقل و تظهر عند (1.5 – 1.6) و قد تصل إلى الصفر . و هذا يعني أن تأثير البارا مغناطيسية قد قل أو يكاد أن يختفي .

و السبب هو أن المعقد لا يتواجد في هذه الصورة البسيطة بل يكون على هيئة دايمر $[Cu_2(acac)_4]$.

2- في حالة وجود المعقدات المنفردة (monomer)

حيث يحدث الازدواج الجزيئي للالكترونات المنفردة نتيجة تقارب معقدين خارجياً في المعقدات المنفردة و التي لا تكون جزيئات دايمر ، و ذلك بسبب تواجد الاواصر الهيدروجينية ، فتقترب الذرات الفلزية من بعضها البعض و تتداخل الالكترونات المنفردة و تظهر خواص الدايا مغناطيسية ، و تقل قيمة المغناطيسية عملياً عن القيمة النظرية.

امثلة على حالات الاكسدة صفر للذرة المركزية:Example 1: $[Cr(CO)_6]$ 

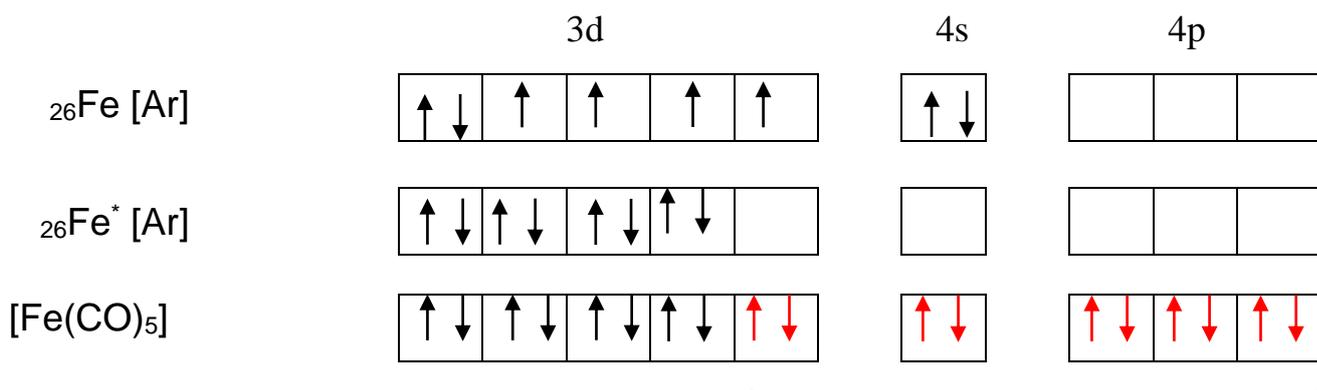
1. 12 الكترونا آتية من 6 ليجاندات.

2. نوع التهجين d^2sp^3 .

3. الشكل الهندسي للمعقد ثماني السطوح **Octahedral**.

4. الخواص المغناطيسية للمعقد دايا مغناطيسية

Example 2: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$



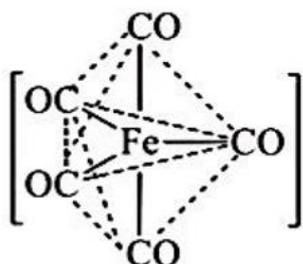
dsp^3

1. 10 الكتلونات آتية من 5 ليكاندات.

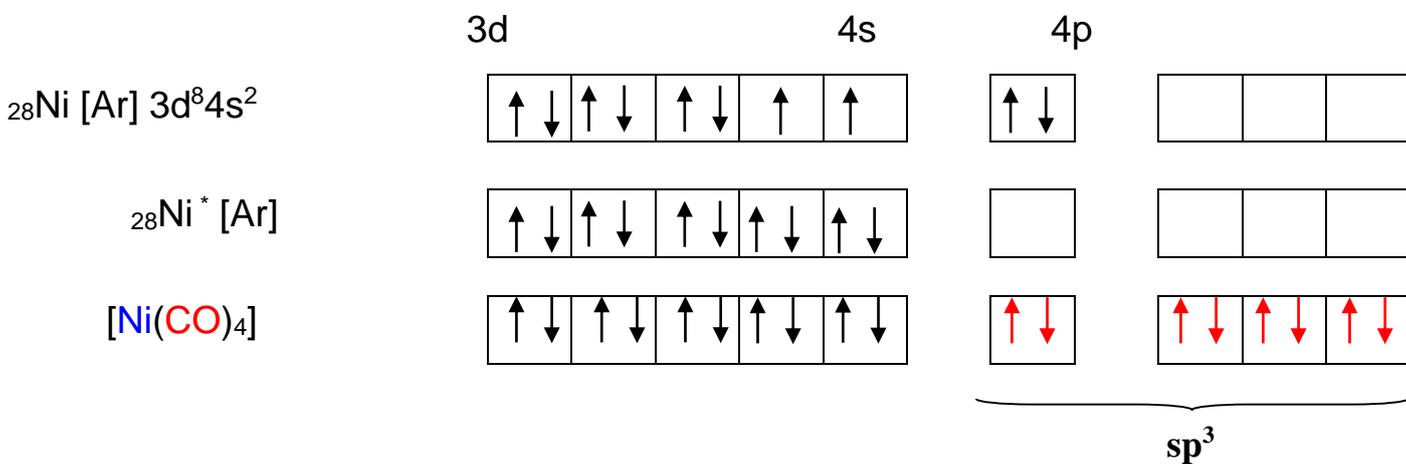
2. نوع التهجين dsp^3 .

3. الشكل الهندسي للمعقد ثنائي الهرم مثلثي القاعدة **Trigonal Bipyramid**.

4. الخواص المغناطيسية للمعقد دايا مغناطيسية



Example 3: $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

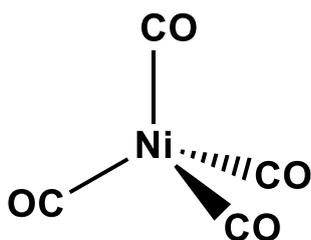


1. 8 الكتلونات آتية من 4 ليجاندات.

2. نوع التهجين sp^3 .

3. الشكل الهندسي للمعقد رباعي السطوح **Tetrahedral**.

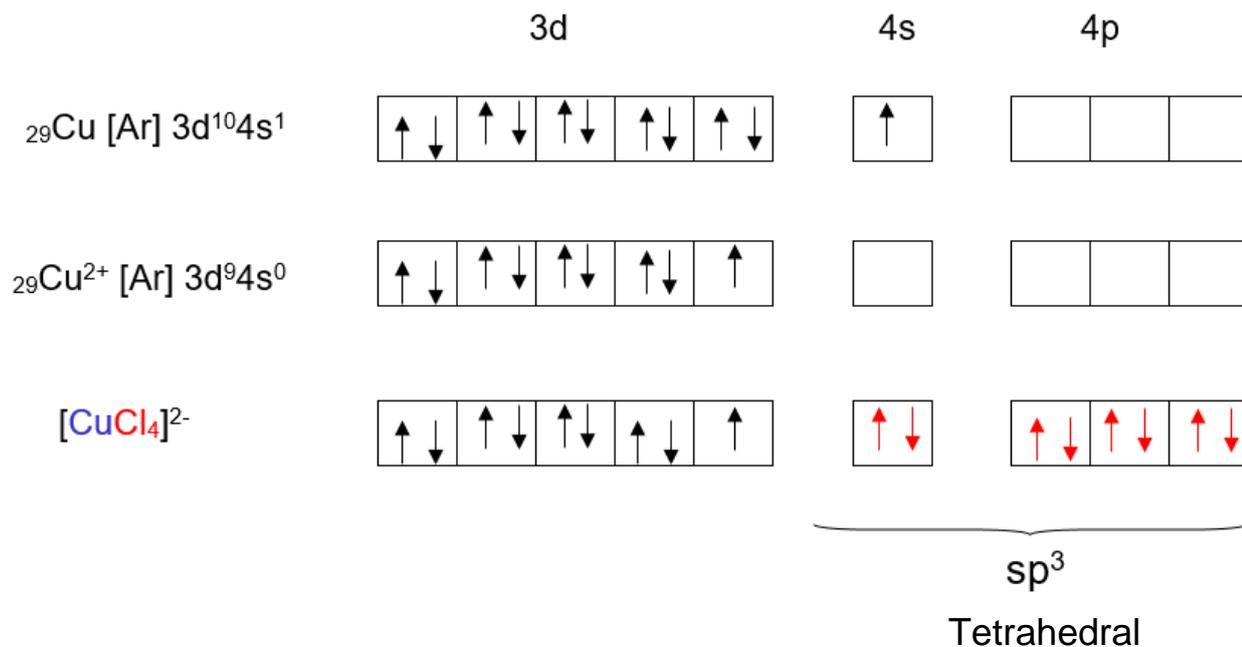
4. الخواص المغناطيسية للمعقد دايا مغناطيسية.



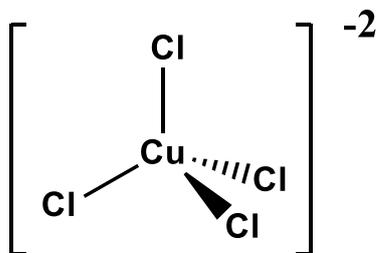
امثلة على حالات الاكسدة الأعلى من صفر للذرة المركزية:

مثل الأيونات الفلزية Cu^+ ، Zn^{2+} ، Co^{3+} ، الفلزات من الدورة الثانية Ag^+ ، Cd^{2+} و التي يكون لها الترتيب الالكتروني $(n-1)d^{10}s^0$.

Example 2: $[\text{CuCl}_4]^{2-}$



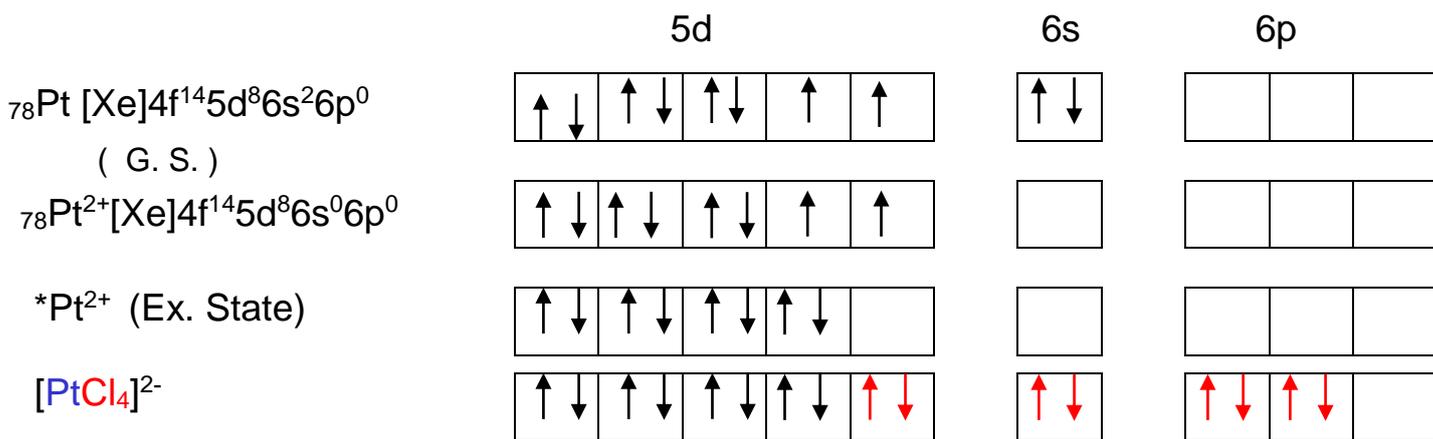
1. 8 الكترونا آتية من 4 ليكاندات
2. نوع التهجين sp^3 .
3. الشكل الهندسي للمعقد رباعي السطوح **Tetrahedral** .
4. الخواص المغناطيسية للمعقد بارامغناطيسية .



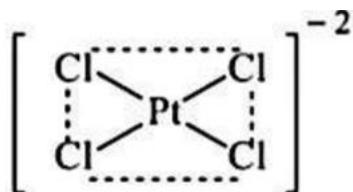
1- في حالة الأيونات ذات الترتيب الإلكتروني d^8 :

أولاً: المعقدات التي لها العزم المغناطيسي ($\mu=0$) ، وتكون دايا مغناطيسية diamagnetic ، فتأخذ شكل المربع المستوي square planar ، و تظهر مع الأيونات Pt^{2+} , Pd^{2+} و أحيانا أيون Ni^{2+} (إذا كان الليكند قوي) **حيث تعمل الليجاندا على ازدواج الإلكترونين المنفردين فيكون التهجين كما يلي:**

Example 1: $[PtCl_4]^{2-}$



dsp^2



1. 8 الكترونا آتية من 4 ليكاندا

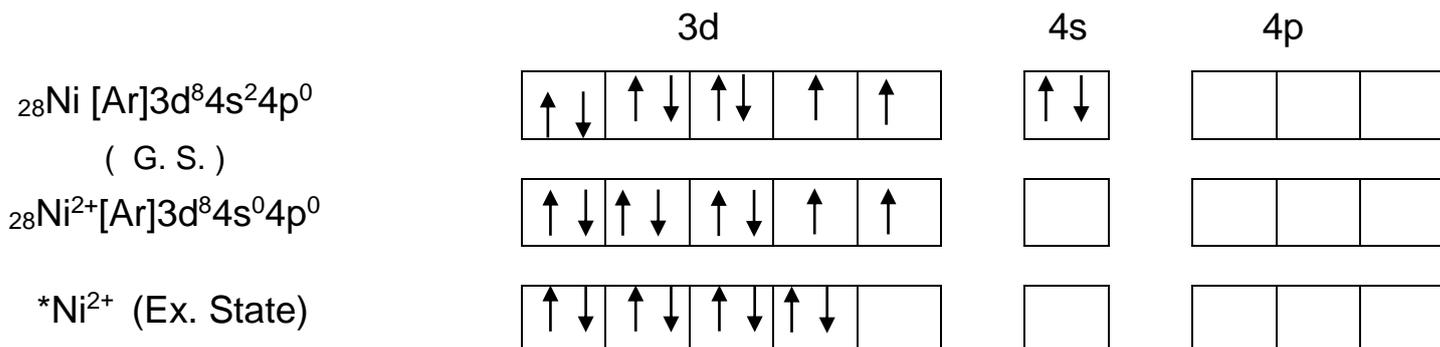
2. نوع التهجين dsp^2 .

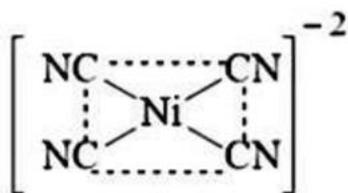
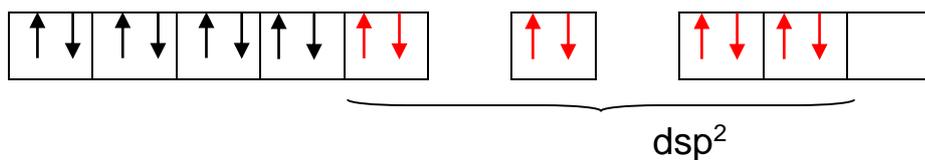
3. الشكل الهندسي للمعقد مربع مستو square planar .

4. الخواص المغناطيسية للمعقد دايا مغناطيسية

5. نوع الليجاند : يعمل على ازدواج الإلكترونين في الفلز (مجال قوي).

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





1. 8 الكترونا آتية من 4 ليكاندات

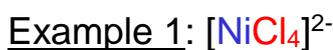
2. نوع التهجين dsp^2 .

3. الشكل الهندسي للمعقد مربع مستو **square planar**.

4. الخواص المغناطيسية للمعقد **diamagnetic**.

5. نوع الليجاند : يعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز (**مجال قوي**).

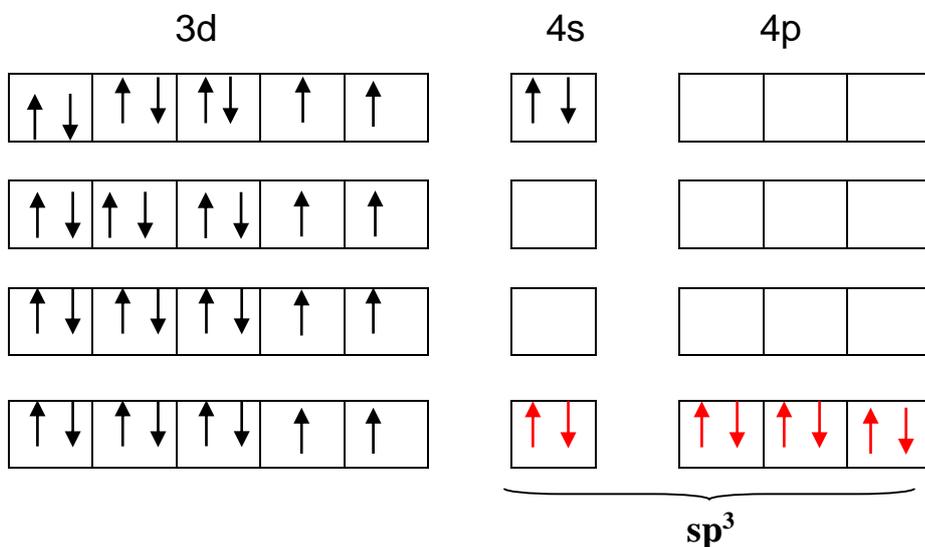
ثانيا: المعقدات التي لها العزم المغناطيسي $\mu < 0$ ، وتكون بارا مغناطيسية **paramagnetic** ، فتأخذ شكل رباعي السطوح **tetrahedral** ، و تظهر حالة استقرار عالية مع أيونات Ni^{2+} حيث يعمل الكلور كليجاند ضعيف مع أيون النيكل (**مجال ضعيف**) فلا تزوج الالكترونات ، ويكون التهجين كما يلي:



(G. S.)



* Ni^{2+} (Ex. State)



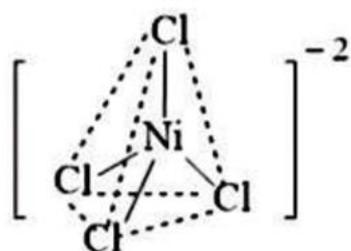
1. 8 الكترونات آتية من 4 ليكاندات

2. نوع التهجين sp^3 .

3. الشكل الهندسي للمعقد رباعي الأوجه **tetrahedral**.

4. الخواص المغناطيسية للمعقد **paramagnetic**.

5. نوع الليجاند : لايعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز (**مجال ضعيف**).



2- في حالة الأيونات ذات الترتيب الالكترون d^6 :

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

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

عندما تكون الليكاندات قوية مثل NH_3 .

مثل أيونات Fe^{2+} ، Co^{3+} و التي لمعقداتها خصائص دايا مغناطيسية .

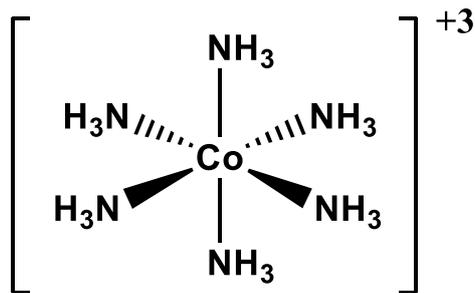
حيث حضر فيرنر معقدات الكوبلت الثلاثية وكانت جميعها دايا مغناطيسية ، و أستطاع باولنك تفسير نوع التآصر و الأشكال الهندسية و نوع التهجين لهذه المعقدات استنادا الى نظرية أصرة التكافؤ كما يلي:

Example 1: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

	3d	4s	4p
$^{27}Co [Ar]3d^7 4s^2 4p^0$ (G. S.)			
$^{27}Co^{3+}[Ar]3d^6 4s^0 4p^0$			
$*Co^{3+}$ (Ex. State)			
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$			

d^2sp^3

Octahedral



1. 12 الكترونا آتية من 6 ليكاندات.

2. نوع التهجين d^2sp^3 ، (معقد داخلي)

3. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه **octahedral**

4. الخواص المغناطيسية للمعقد diamagnetic ، $\mu=0$

5. نوع الليجاند : يعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز(مجال قوي).

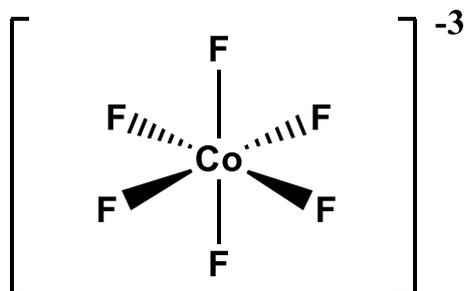
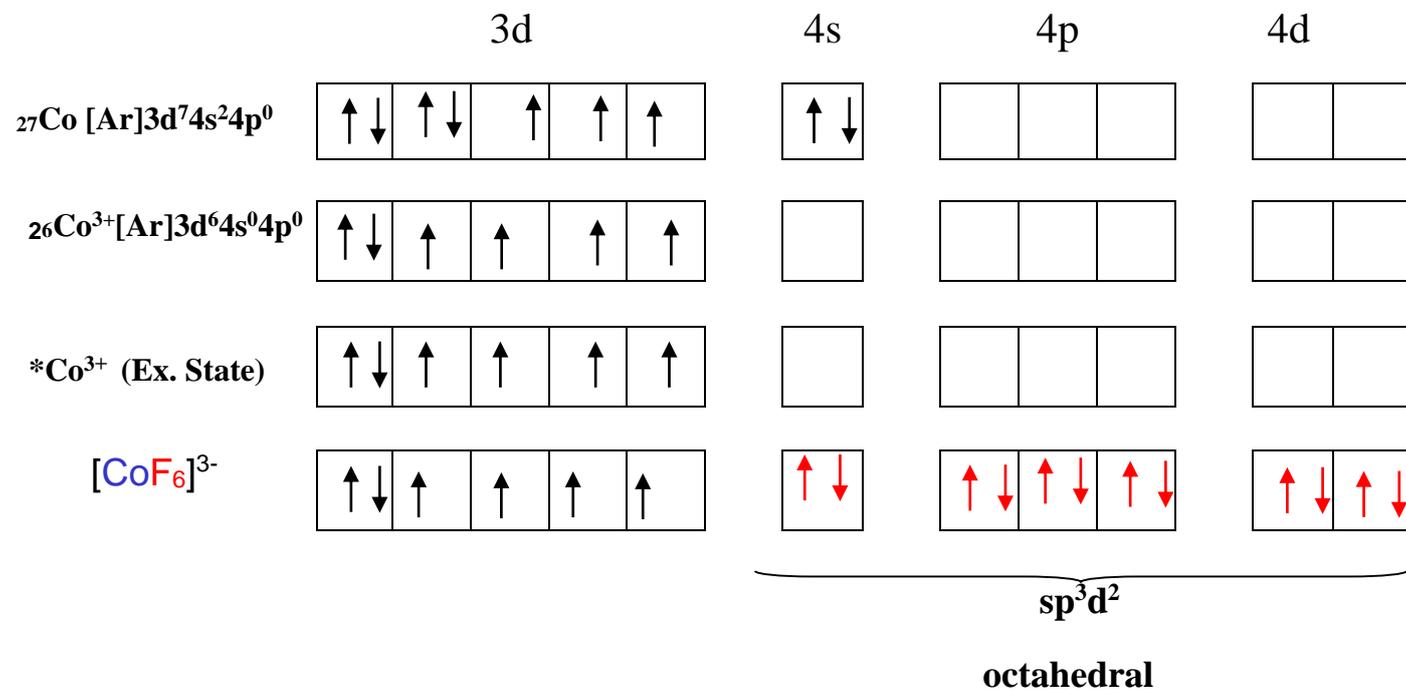
6. تسمى بمعقدات **الأوربتالات الداخلية** أو **بالمعقدات التساهمية** و ذلك بسبب فرضية استعمال الاوربيتال **3d**

الداخلية، و الذي له عدد الكم الاساسي للاوربتال **d** أقل بواحد عن عدد الكم الاساسي لاوربتالات **s,p** .

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

عندما تكون الليجاندا ضعيفة. حيث أمكن فيما بعد تحضير معقدات بارامغناطيسية مع أيون الكوبلت الثلاثي ذي الترتيب d^6 خصوصاً مع الليجاندا الضعيفة مثل الأيون F^- في المعقد $[CoF_6]^{3-}$ الذي يحتوي أربعة إلكترونات منفردة ، حيث تملأ اوربيتالات d الداخلية .

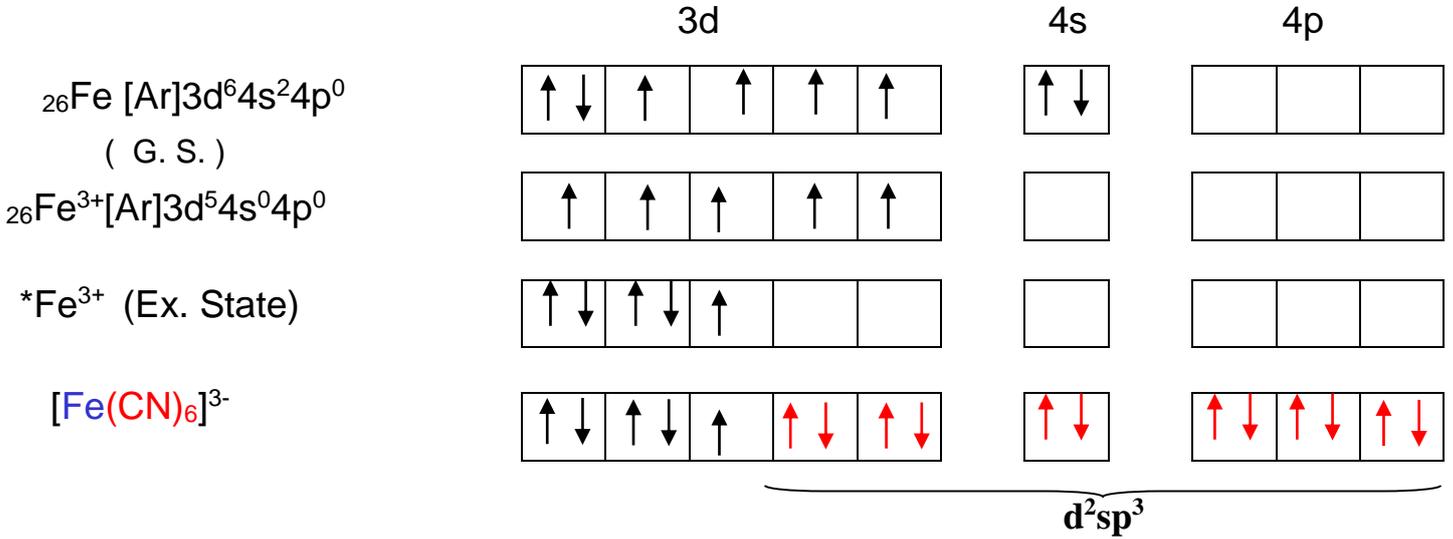
Example 3: $[CoF_6]^{3-}$



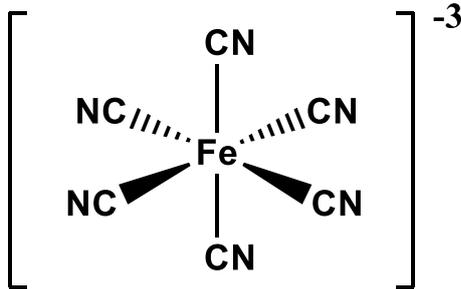
1. 12 إلكترونات آتية من 6 ليكاندا.
2. نوع التهجين sp^3d^2 .
3. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه **octahedral**.
4. الخواص المغناطيسية للمعقد **paramagnetic** ، $\mu > 0$ (كيف يتم حسابه).
5. نوع الليجاند: لا يعمل على ازدواج الإلكترونين في الفلز (مجال ضعيف).
6. تسمى بمعقدات **الأوربتالات الخارجية** أو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

3- في حالة الأيونات ذات الترتيب الالكترون d^5 :

Example 1: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

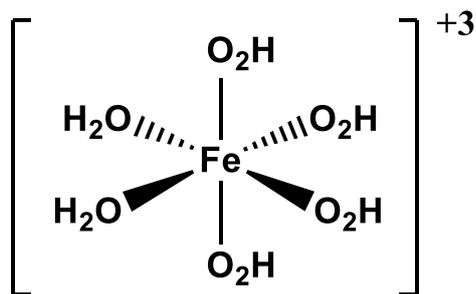
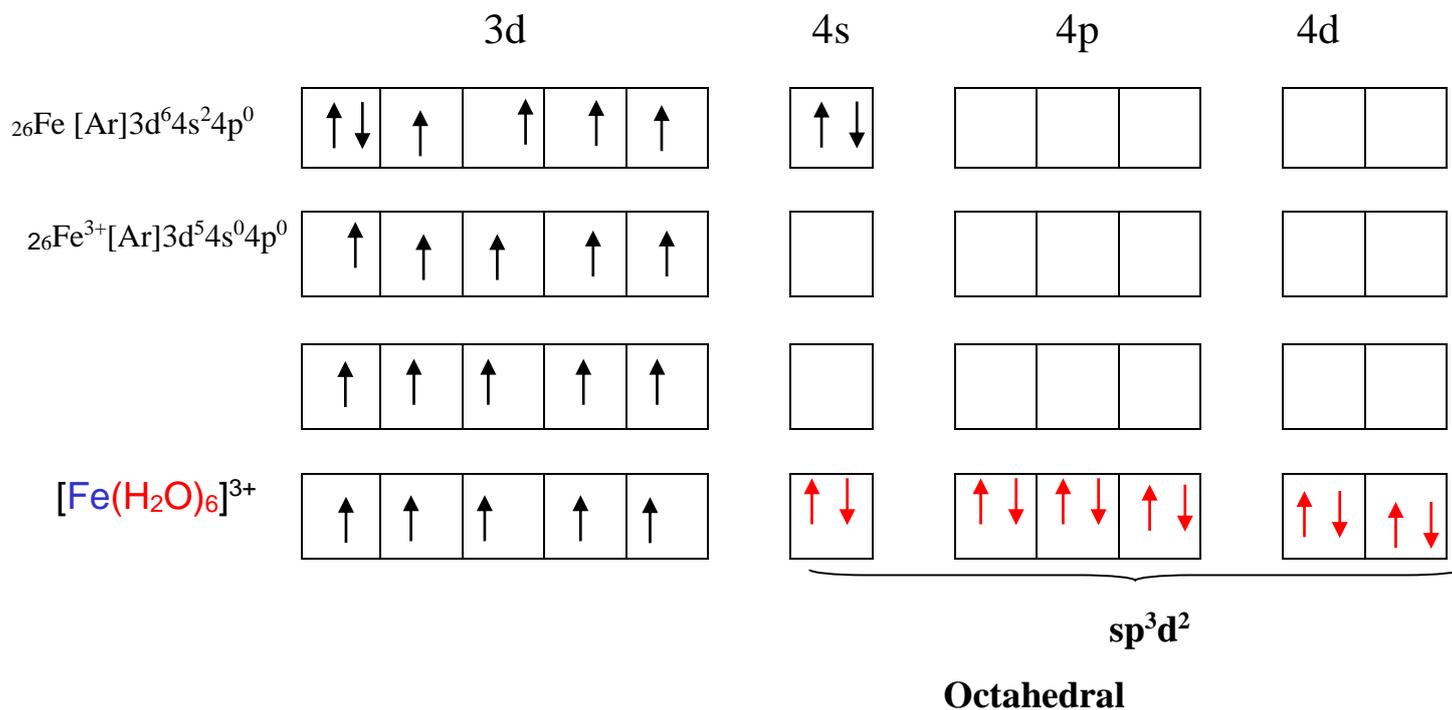


Octahedral



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

Example 2: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



1. 12 الكترونا 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 الليجاند: لا يعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز (مجال ضعيف).
6. تسمى بمعقدات **الأوربتالات الخارجية** أو **بالمعقدات الأيونية** و ذلك بسبب فرضية استعمال الاوربيتال 4d الخارجي، و الذي يستعمل فيه الاوربتال **d** الذي له نفس عدد الاساسي لاوربتالات **s,p**.

نجاح نظرية أصرة التكافؤ:

- نجحت النظرية في تفسير التآصر والتهجين في العديد من المعقدات التناسقية، كما فسرت الاشكال الهندسية لتلك المعقدات.
- نجحت النظرية في تفسير الخواص المغناطيسية للمعقدات التناسقية.
- تميز بين معقدات ثماني السطوح ذات البرم العالي (حيث يكون فيها **المجال ضعيف** sp^3d^2) والبرم المنخفض (حيث يكون فيها **المجال قوي** d^2sp^3) كما شرح في الأمثلة السابقة.
- التمييز بين شكل رباعي السطوح والمربع المستوي باستخدام صيغتي البرم العالي والواطي، بالاعتماد على قيم العزم المغناطيسي.

فشل نظرية أصرة التكافؤ:

- فشلت النظرية في تفسير الشكل الهندسي لمعقد النحاس والامونيا $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ الذي يكون رباعي التناسق حيث لم تستطع معرفة ما إذا كان رباعي السطوح أو مربعاً مستويًا والذي من المفروض انه يحتوي على الترتيب d^9 وتهجين sp^3 فيكون رباعي السطوح. و لكن الدراسات التجريبية الحديثة (X-ray) أكدت أن جزيئات الامونيا الأربعة مرتبة في أركان مربع مستو حول أيون النحاس، و يصبح تهجينه dsp^2 . و قد أمكن إيجاد تفسير لهذه الملاحظة بافتراض ارتقاء إلكترون من $3d$ إلى $4p$. يلي ذلك حدوث تهجين dsp^2 الملائم لتكوين معقد مربع مستو.
- عجزت النظرية في تفسير التشوه الحاصل في معقدات ثمانية السطوح لمعقدات Cu^{2+} ، كما عجزت عن بيان السبب في عدم تكوين الشكل ثماني السطوح المنتظم لمعقدات Cu^{2+} .
- أهملت النظرية الحالة المثارة والتي هي سبب الالوان الزاهية لمعقدات العناصر الانتقالية بعد امتصاصها الضوء المرئي وانتقال الإلكترونات من الحالة المستقرة الى الحالة المثارة.