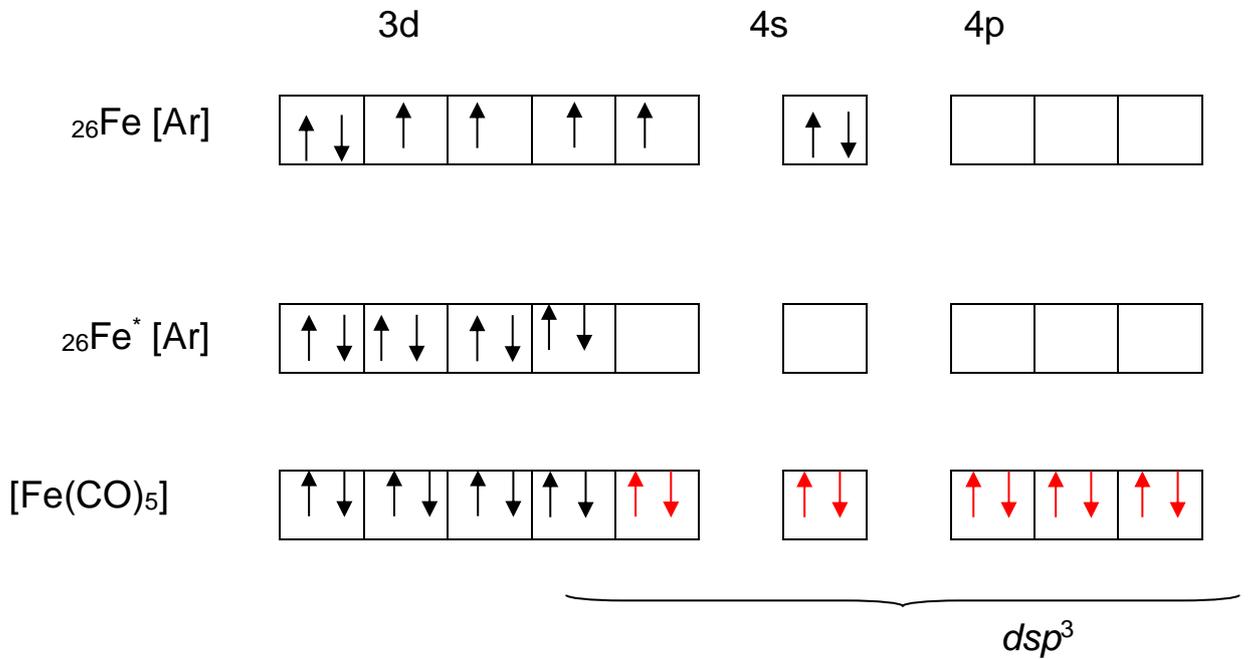


معقدات ذات شكل ثنائي الهرم المثلثي (trigonal bipyramidal) تهجين sp^3d أو dsp^3 :

يتضمن التآصر في تركيب ثنائي الهرم المثلثي تهجين اوربيتالات الذرة المركزية $S, P_x, P_y, P_z, d_{z^2}$ ليعطي خمس اوربيتالات هجينة هي أما SP^3d أو dSP^3 (اعتمادا على كون اوربيتال d المستعمل بنفس العدد الكمي لاوربيتالات S و p أو يقل عنها بمقدار واحد) , فمركبات الحديد والرثينيوم 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:

Example: $[Fe(CO)_5]$



Trigonal bipyramid

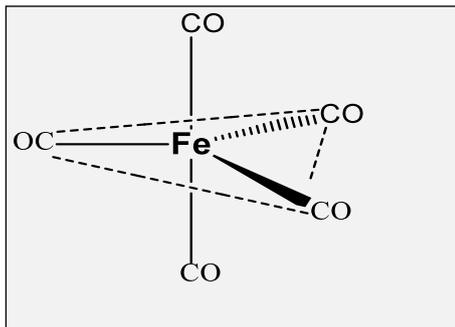
If complex is diamagnetic

1. 10 الكترونا آتية من 5 ليكاندات.

2. نوع التهجين dsp^3 .

3. الشكل الهندسي للمعد ثنائي الهرم مثلثي القاعدة Trigonal Bipyramid .

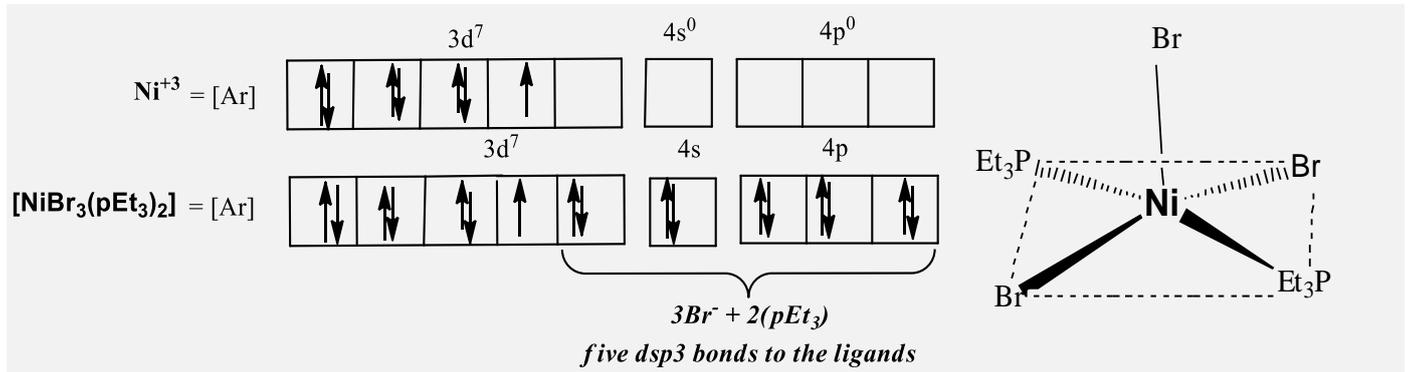
4. الخواص المغناطيسية للمعد diamagnetic



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 $\text{Rb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_5]$, $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{NO}_2)_5]$ و $\text{TI}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_5]$. واجب الحل حسب نظرية اصرة التكافؤ.

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

تركيب الهرم المربعي مؤكد للمركب $[\text{NiBr}_3((\text{Et})_3\text{P})_2]$ ويتضمن التآصر في هذا التركيب تهجين اوربيتالات S بدلاً من اوربيتال d_{z^2} , ويدل العزم المغناطيسي للمعقد بوجود الكترون منفرد للنيلك (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.

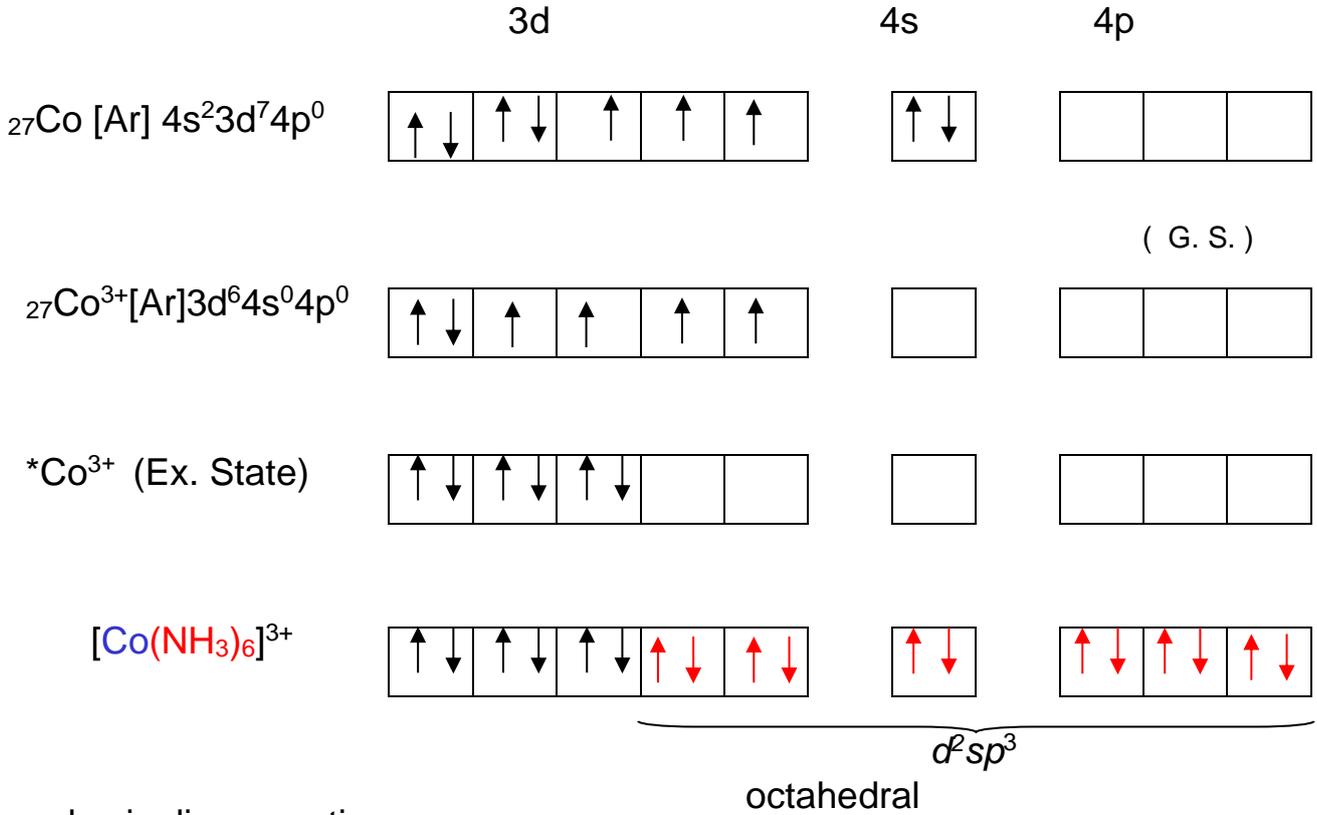
● المعقدات التناسقية الثمانية السطوح (Octahedral) و التهجين (d^2sp^3) :

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



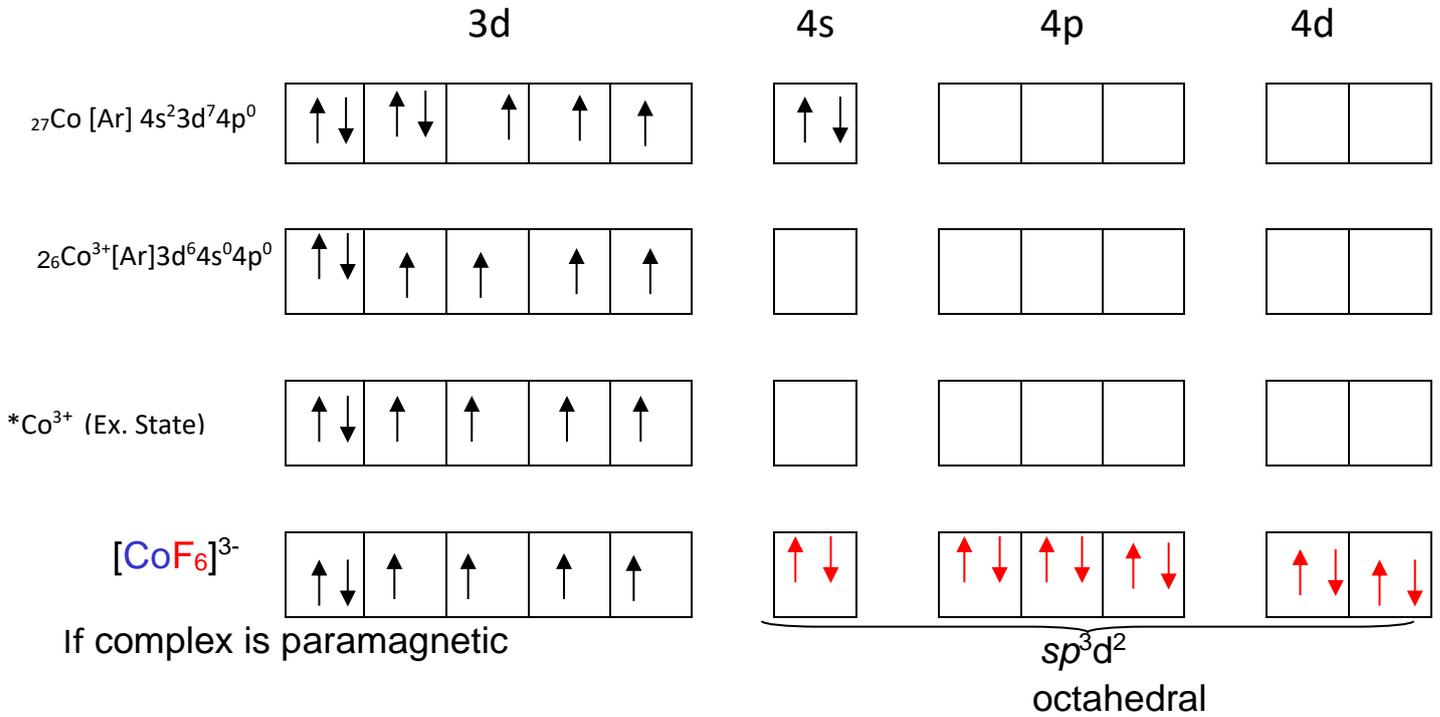
If complex is diamagnetic

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 الليكاند : يعمل على ازدواج الالكترنين 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 .
- 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 الكتروونات 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 باولنك اقتراحاً لتفسير هذا التعارض و هو الأقرب إلى الحقيقة (كما سنرى لاحقاً من نظرية M.O.T.) حيث قال

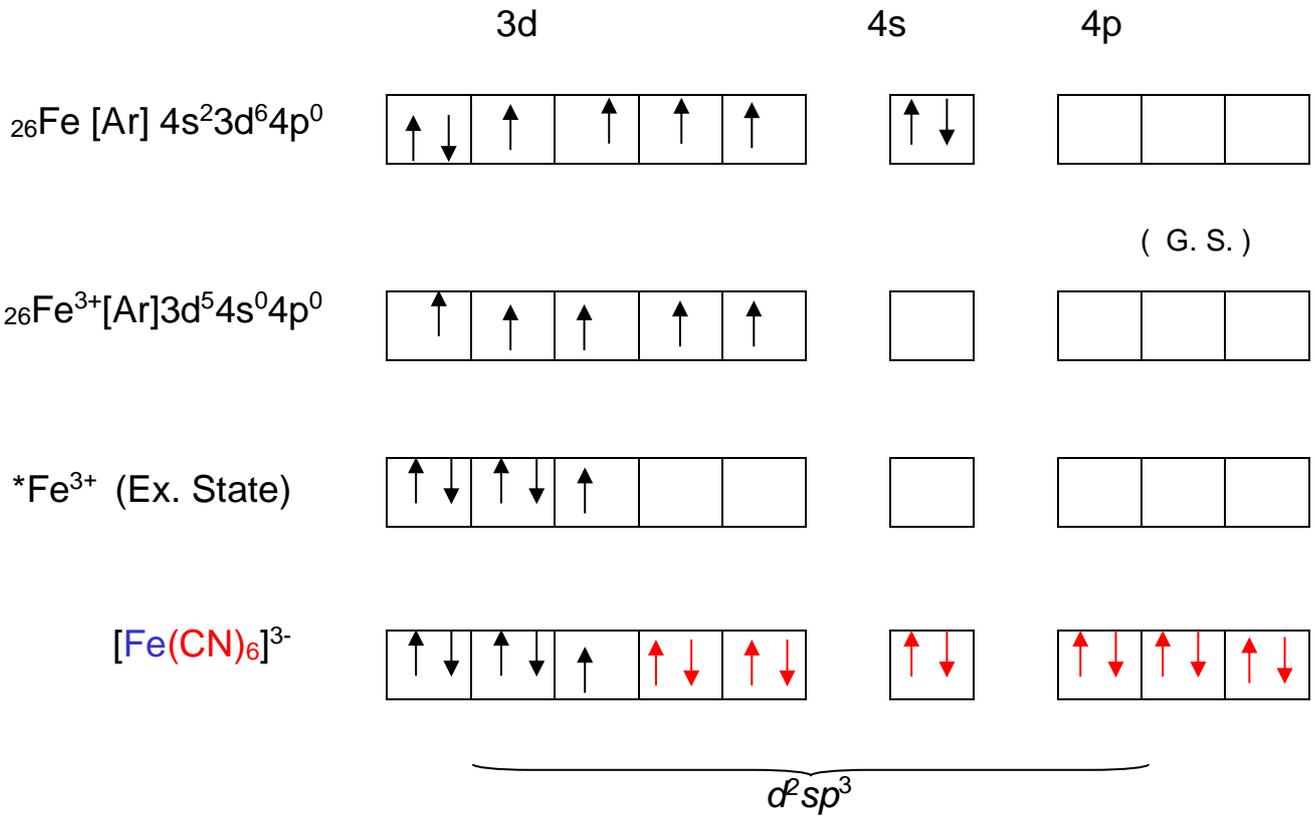
بإمكانية ارتباط الفلور من خلال مدارات 4d الخارجية بدلا من 3d ، و بذلك يكون التهجين في هذه الحالة $3d^2 4s 4p^3$ و يمتلك تماثلا متشابهها مع تهجين $4s 4p^3 4d^2$

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



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 الليكاند: لا يعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز (مجال ضعيف).
6. تسمى بمعقدات الأوربتالات الخارجية أو بالمعقدات الأيونية و ذلك بسبب فرضية استعمال المدار 4d الخارجي ، والذي يستعمل فيه الأوربتال d الذي له نفس عدد الكم الاساسي لأوربتالات s,p .

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

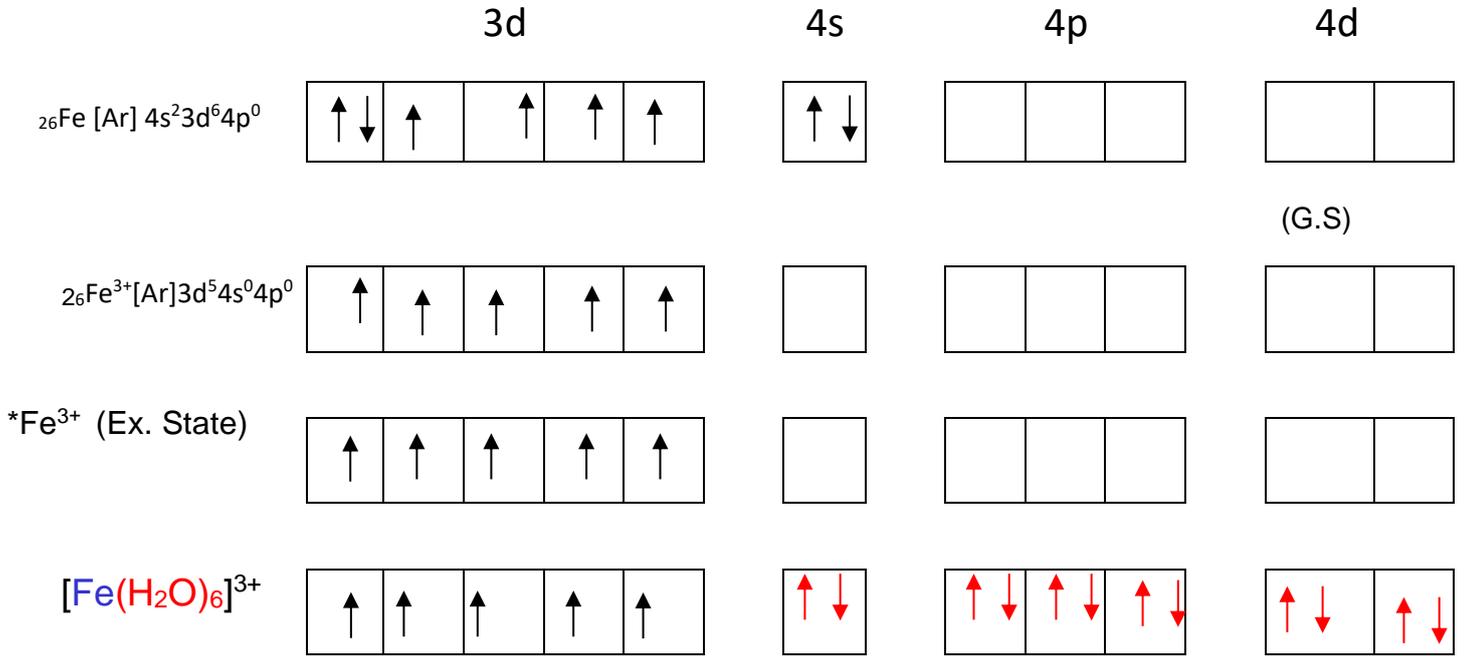


octahedral

If complex is diamagnetic

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 paramagnetic ، $\mu > 0$
5. نوع الليكاند : يعمل على ازدواج الالكترونين 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 للأوربتال d أقل بواحد عن عدد الكم الاساسي للأوربتالات s,p .

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



(G.S)

octahedral

If complex is paramagnetic

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 الليكاند: لا يعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز (مجال ضعيف).
6. تسمى بمعقدات الأوربتالات الخارجية أو بالمعقدات الأيونية و ذلك بسبب فرضية استعمال المدار 4d الخارجي، والذي يستعمل فيه الأوربتال d الذي له نفس عدد الكم الاساسي لأوربتالات s,p .

لا يكفي التمييز بين المركبات المعقدة بواسطة الخواص المغناطيسية للأيونات الفلزية التي تحتوي على عدد فردي من الالكترونات d مثل الحديد الثلاثي (d5) 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 باراً مغناطيسية.

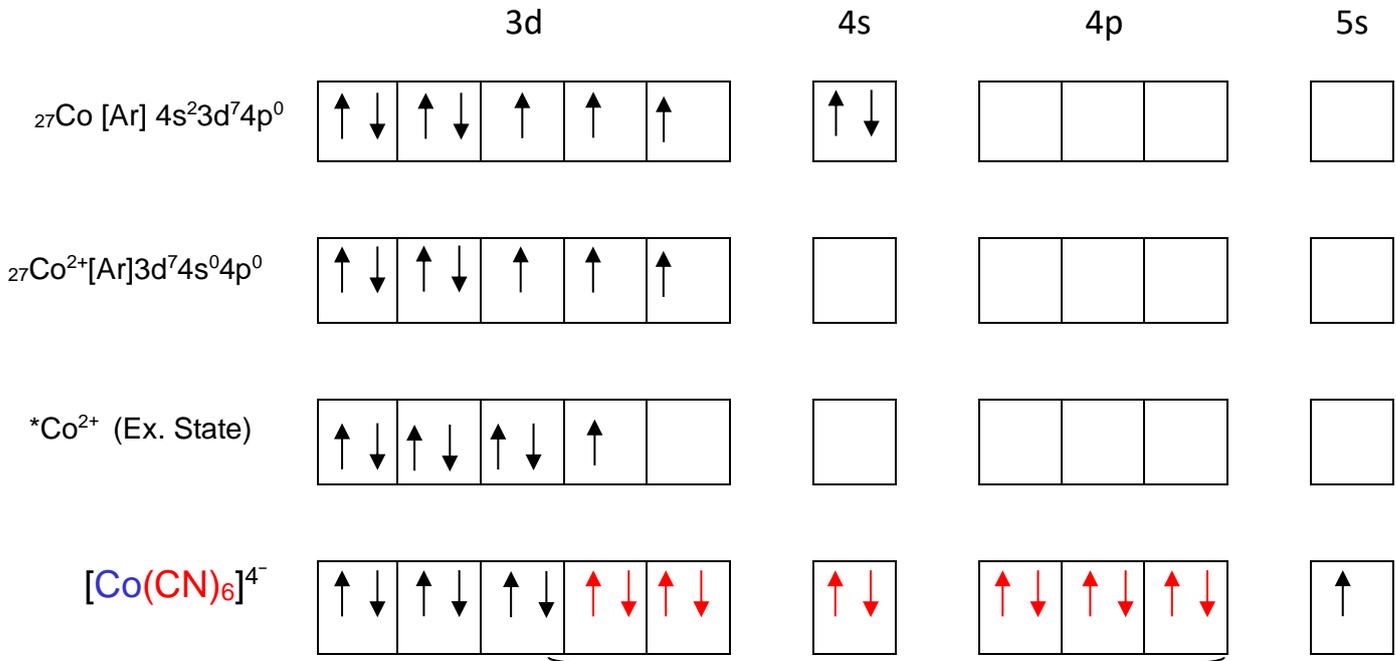
يؤكد بولنك بدراسة معقدات d^6 , d^8 من تأثير الليكاند على حالة البرم للفلز ، كما تشير إضافة اصطلاحات جديدة مثل المجال الضعيف (high spin) و المجال القوي (low spin) إلى تعيين نموذج معين من الترابط معتمدة على هذه الاصطلاحات الجديدة .

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 جداً ، بينما تتأكسد معقدات الكوبلت الثنائية بسهولة إلى معقدات الكوبلت الثلاثية لأنها غير مستقرة.

أمكن تفسير ذلك كما يلي:

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



Octa hedral

1. 12 الكترونا آتية من 6 ليكاندات.
2. نوع التهجين d^2sp^3 .
3. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه octahedral
4. الخواص المغناطيسية للمعقد paramagnetic نتيجة لوجود الكترون واحد غير مزدوج . إن تكوين المعقد سداسي التناسق مع أيون السيانيد يتم عن طريق استخدام d^2sp^3 ، و هذا يتطلب انتقال الكترون من 3d إلى أقرب مدار خالي ذي طاقة أعلى و قد يكون 5s وهذا يعني سهولة انتزاع هذا الالكترن من المعقد الناتج ، أي سهولة أكسدة الأيون الثنائي :

