

نجاح وفشل نظرية اصرة التكافؤ:

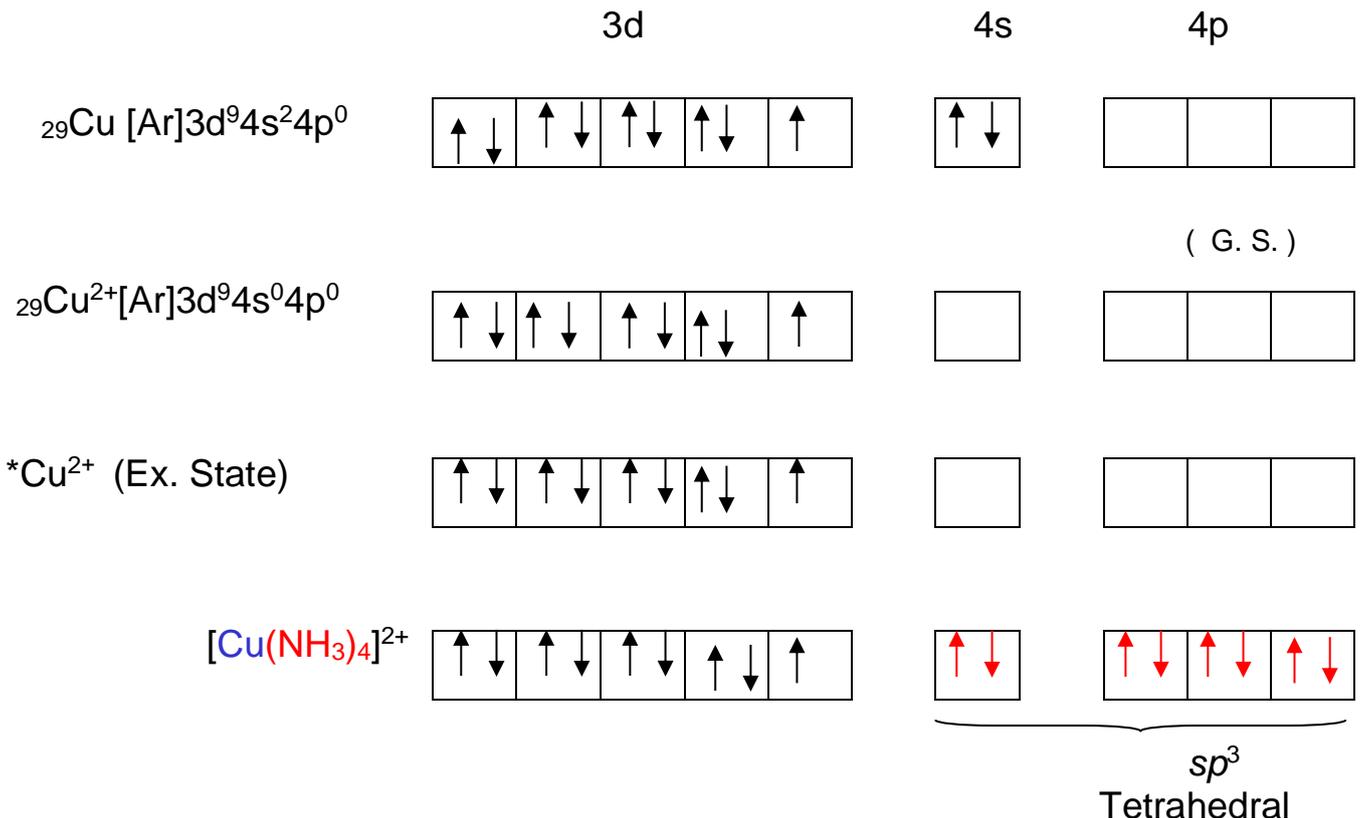
ساهمت نظرية اصرة التكافؤ لمدة ربع قرن في تفسير الترابط في المركبات التناسقية بصورة واسعة . و يعود ذلك لبرساطتها في معاملة الخواص المغناطيسية و التعرف بالتالي على أشكالها الهندسية . واستطاعت بذلك أن تقسم المعقدات إلى أصناف متعددة.

فهي تعبر و تتميز بصورة جيدة عن البرم المنخفض لمعقدات المربع المستوي (حيث يكون فيها المجال قوي dsp^2) مثل مركبات البلاتين ; و إلى البرم العالي لمعقدات رباعي السطوح (حيث يكون فيها المجال ضعيف sp^3) . و مركبات النحاس مثال جيد لهذه المعقدات كما يلي في الأمثلة التالية. وكذلك تميز بين معقدات ثماني السطوح ذات البرم العالي (حيث يكون فيها المجال ضعيف sp^3d^2) والمنخفض (حيث يكون فيها المجال قوي d^2sp^3) كما شرح في الأمثلة السابقة.

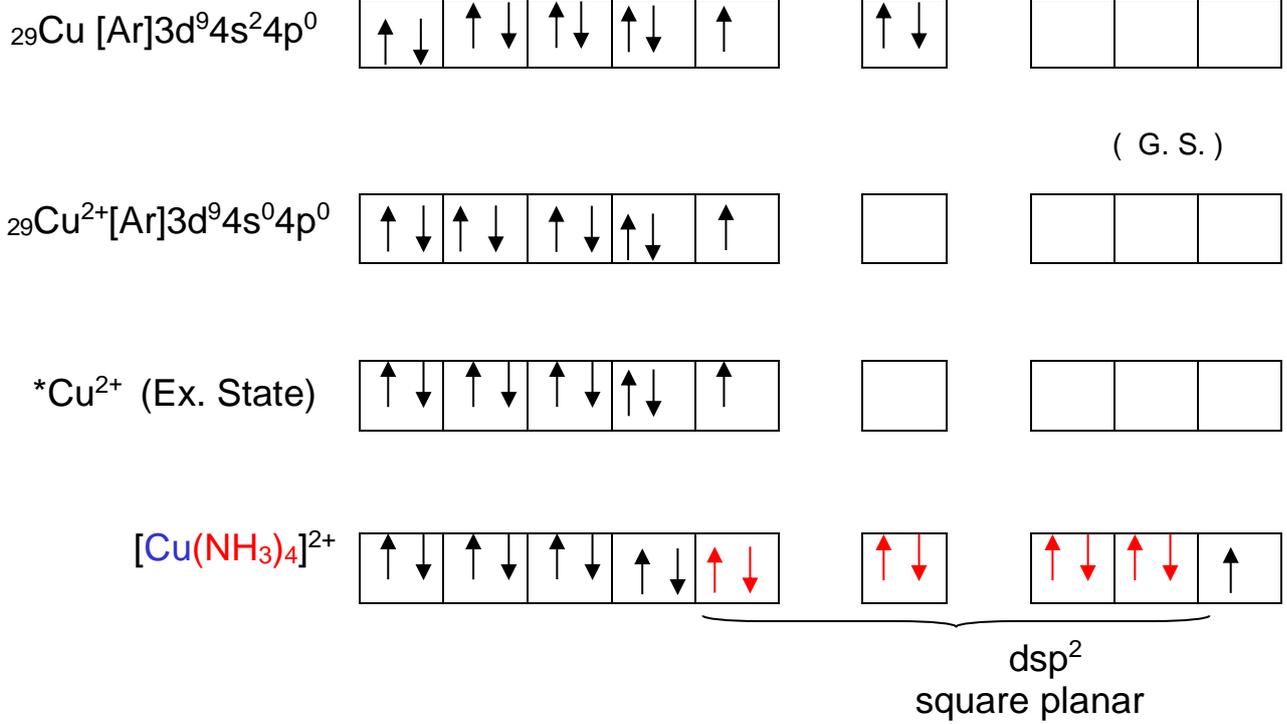
نجحت كاصرة تساهمية في بعض المعقدات و لم تفسر الاصرة التناسقية.

و على الرغم من كل هذا يوجد في هذه النظرية بعض القصور و نقاط الضعف التي يمكن تلخيصها فيما يلي:

1. لا تستطيع النظرية التنبؤ بالشكل الهندسي للمعقد من خلال الخواص المغناطيسية فقط، كما تقتضي هذه النظرية على سبيل المثال: بالنسبة للمعقد رباعي التناسق لا تستطيع معرفة ما إذا كان رباعي السطوح أو مربعاً مستويًا. ففي المعقد الأيوني $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ المحتوي على الترتيب d^9 قد يحدث فيه تهجين sp^3 فيكون رباعي السطوح كما تنبأت بما يلي:



ولكن 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.



ويؤيد هذا الافتراض أن ارتباط الليكاندات NH_3 مع المدارات dsp^2 يكون أفضل من ارتباطها مع المدارات sp^3 ، لأن المدار $3d$ أقل طاقة من المدار $4p$ ذي العدد الكمي الأعلى.

a. إذا كان الافتراض السابق صحيحا ، فلماذا لا يحدث التهجين dsp^2 في معقدات النيكل الثنائي و يحدث بدلا منه التهجين sp^3 و ينتج معقد بارا مغناطيسي رباعي السطوح . لم تتمكن النظرية من إيجاد حل أو تفسير مقنع.

b. إذا كان الافتراض صحيحا بأن إلكتروننا يرتقي من المدار $3d$ إلى المدار $4p$ في الأيون Cu^{2+} فإن هذا الإلكترون كان من المفروض أن تسهل إزالته من المعقد ، و بذلك يكون المعقد $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ عاملا مختزلا ، و هذا يخالف الواقع و هو أن المعقد عامل مؤكسد قوي.

c. أكدت دراسات أطياف البرم الإلكتروني ESR لمعقدات الأيون الموجب للنحاس الثنائي Cu^{2+} أن الإلكترون المنفرد المذكور سابقا لا يشغل المدار $4p$.

2. لم تنتبأ نظرية اصرة التكافؤ بأشكال المعقدات المشوهة (غير منتظمة الشكل) و لم تفسر سبب ظهور هذه الأشكال و سبب عدم استقرار ثماني السطوح المنتظم في $[\text{CuL}_6]$.

3. لقد أهملت النظرية حالات إثارة الذرة أو أيون العنصر الانتقالي ، فمثلا اللون الأزرق القاتم للمعقد $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ يعزى إلى إمتصاص الضوء المرئي و إلى انتقال إلكترون إلى مستوى أعلى، و لكن النظرية لم تحاول تفسير كيف يحدث ذلك.
4. لم تتمكن النظرية من تفسير تغير الخواص البارامغناطيسية للمعقدات بتغير درجة الحرارة.

قاعدة العدد الذري الفعال: (EAN) Effect Atomic Number Rule

في نظرية فيرنر البسيطة للمعقدات ، تتكون الاواصر التناسقية بين الليكاندات و أيون الفلز المركزي في كرة التناسق. حيث يعطي الليكاند زوج الكترونات إلى الذرة المركزية . و تتكون المركبات بصورة واسعة و كبيرة مع العناصر الانتقالية ؛ نظرا لاحتوائها على مدارات d فارغة و التي يمكن أن تحوي أزواج الإلكترونات المعطاة . و يعتمد عدد الاواصر التناسقية و التي يمكن أن تتكون بدرجة كبيرة على عدد المدارات الفارغة ذات الطاقة المناسبة. و تقدمت أول محاولة من قبل سيجويك sidgwick لتفسير كيفية حدوث هذه الاواصر التناسقية.

و تنص قاعدة الرقم الذري الفعال على أنه " حينما يتكون معقد ، فإن الليكاندات تضاف حتى يصبح عدد الاليكترونات على الذرة المركزية ، أو الأيونية بالإضافة إلى أزواج الإلكترونات المعطاة بواسطة الليكاندات مساويا لعدد الإلكترونات نفسها الموجودة على الغاز الخامل التالي"

تعتبر الليكاندات المتصلة بالذرة المركزية قواعد حسب مفهوم لويس (حيث تمنح كل منها زوجا من الالكترونات) الى الذرة أو الأيون المركزي في المركب المعقد.

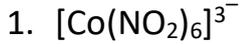
تعتبر الذرة المركزية حامض (حيث تستقبل زوج الالكترونات) حسب مفهوم لويس.

فرض سيجويك أن استقرار الأيونات المعقدة يتوقف على تماثل ترتيبها الالكتروني مع الترتيب الالكتروني للغازات الخاملة. فيصبح الأيون المعقد مستقرا إذا كان مجموع الالكترونات الموجودة على الفلز أو الأيون المركزي و الإلكترونات الممنوحة من قبل الليكاند يساوي العدد الذري للغاز الخامل التالي.

تنطبق هذه القاعدة على عدد لا بأس به من المعقدات و خاصة الكربونيلات و النتروزيلات، و نجحت مع المزدوجات الجزيئية أي التي تحتوي على فلزين، و بصفة عامة نجحت مع الفلزات التي لها الترتيب الالكتروني $nd^{10}(n+1)s^0$

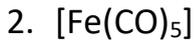
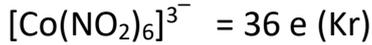
He:2 , Ne:10 , Ar:18 , Kr: 36 , Xe: 54 , Rn: 86

أمثلة تبين بعض المعقدات المستقرة و التي تنطبق عليها القاعدة:



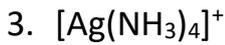
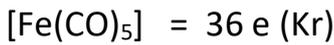
$$\text{Co}^{3+} = 24 \text{ e}$$

$$\underline{6\text{NO}_2^- = 12 \text{ e}}$$



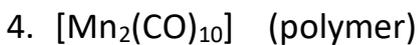
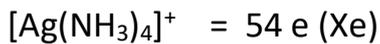
$$\text{Fe} = 26 \text{ e}$$

$$\underline{5\text{CO} = 10 \text{ e}}$$



$$\text{Ag}^+ = 46 \text{ e}$$

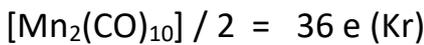
$$\underline{4\text{NH}_3 = 8 \text{ e}}$$



$$\text{Mn} = 25 \text{ e}$$

$$\text{Mn} - \text{Mn} = 1 \text{ e}$$

$$\underline{5\text{CO} = 10 \text{ e}}$$



و على الرغم من أن EAN تتوقع بصورة صحيحة عدد الليكاندات في عدد كبير من المعقدات ، إلا أنه توجد بعض الاستثناءات ، حيث إن EAN لا يصل إلى تركيب الغاز الخامل في عدد كبير جدا من المعقدات المتكونة و التي لها درجة ثبات كبيرة و عالية ، و على سبيل المثال:



$$\text{Ni}^{2+} = 26 \text{ e}$$

$$\underline{6\text{NH}_3 = 12 \text{ e}}$$

$$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} = 38 \text{ e} > (\text{Kr})$$