

الترابط في معقدات العناصر الانتقالية Bonding in Transition Metal Complexes

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

١- نظرية رابطة التكافؤ Valence Bond Theory VBT

٢- نظرية المجال البلوري Crystal Field Theory CFT

٣- نظرية المدار الجزيئي Molecular Orbital Theory MOT

نظرية رابطة التكافؤ Valence Bond Theory (VBT)

أستخدمت نظرية رابطة التكافؤ للمركبات التناسقية من قبل بولنك Pauling عام ١٩٣٠. وتستند النظرية على فكرة ان المدارات في المعقد تترتب بدلالة الذرة المركزية، حيث تتم بينها عملية تهجين Hybridization وتتكون مدارات جديدة. ان الذرة المركزية وحسب نظرية رابطة التكافؤ، يجب ان توفر عددا من المدارات لتكوين الروابط التساهمية (من النوع سكما) بالتفاعل مع مدارات الليكاندات، وعدد هذه المدارات يكون بقدر العدد التناسقي. ان روابط سكما المتكونة تأتي الكترونيات من مدارات سكما المملوءة في الليكاندات. فالليكاند يجب ان يكون حاويا على الاقل مزدوجا الكترونيا واحدا غير مشارك. ان مدارات الفلز هي مدارات مهجنة ناتجة من التداخل بين مدارات s، p و d.

تشتمل هذه النظرية على الفرضيات التالية:

- ١- تهجين الاوربتالات الذرية في الذرة المركزية ، و نحصل بذلك على عدد من الاوربتالات الجزيئية المهجنة مساويا لعددها التناسقي .
- ٢- تتكون المدارات المهجنة الاتجاهية على ذرة الفلز من تهجين مدارات s , p , d
- ٣- لم تحدد النظرية أشكال مدارات الليجاند إلا أنها فرضت كونها مدارات تأصلية من نوع سيجما مملوءة بالالكترونات .
- ٤- تُمنح أزواج الالكترونات من اوربتالات الليجاندات المناسبة إلى مدارات أيونات الفلز المهجنة و الفارغة في غلاف التكافؤ , لتكوين روابط سيجما التساهمية .
- ٥- تتكون الجزيئات أو الأيونات المعقدة ذات الأشكال الهندسية المعينة التي تعتمد على نوع التهجين .
- ٦- تظهر الرابطة التناسقية الناتجة بأنها رابطة تساهمية بين الليجاند و الفلز.

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

جدول مدارات سكما المهجنة واشكالها الهندسية

العدد التناسقي	المدارات المهجنة	الشكل الهندسي	مثال
٢	sp	خطي	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
٣	sp²	مثلث مستوي	$[\text{HgI}_3]^-$
٤	sp³	رباعي السطوح	$\text{Ni}(\text{CO})_4$
٤	sd³	رباعي السطوح	MnO_4^-
٤	dsp²	مربع مستوي	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
٥	dsp³ (d_z²)	ثنائي الهرم المثلثي	$[\text{CuCl}_5]^{3-}$
٥	dsp³ (d_x²-y²)	هرم مربعي	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
٦	d²sp³ (d_x²-y² , d_z²)	ثماني السطوح	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
٦	sd⁵ أو d²sp³ (d_{yz} , d_{xy})	موشوري مثلثي	$[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{ph}_2)_3]$

تقسم الليكاندات حسب فعاليتها في تغيير الشكل الهندسي الى :

١- ليكاندات قوية (ضاغطة)

٢- 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 المفردة تزدوج مع بعضها بغض النظر عن كون الليكاند قوي أو ضعيف لذلك فان معقدات السلسلتين الثانية والثالثة رباعية التناسق والتهجين dsp^3 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

Ex. F^- , Cl^- , Br^- , OH^- , $C_2O_4^{2-}$, SCN^-

الليكاندات الحاوية على ذرة مانحة مثل:

الكاربون و النايتروجين و الفسفور, فان الليكاند يكون ضعيف

Ex. CN^- , NC^- , NCS^- , CO , NH_3 , en, dmg, EDTA, $p(Ph)_3$, $p(CH_3)_3$

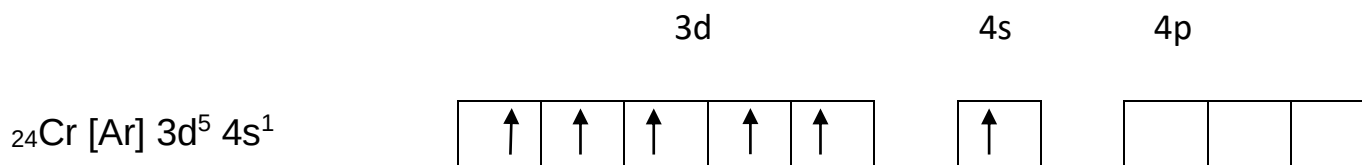
Spectrochemical Series

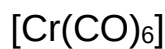
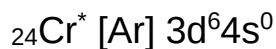
$I^- < Br^- < SCN^- < Cl^- < S^{2-} < NO_3^- < F^- < OH^- < CH_3COO^- = C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < EDTA < NH_3 < py < en < diPy < NO < CN^- < CO$

ولغرض توضيح الترابط لتكوين المعقدات طبقا لهذه النظرية نستعرض الامثلة التالية:

المعقد $[Cr(CO)_6]$

Example 1: $[Cr(CO)_6]$





الكترونات $(\text{CO})_6$

d^2sp^3

تهجين d^2sp^3 ، الشكل ثماني السطوح Octahedral

١. ١٢ الكترونات آتية من ٦ ليجاندات.

٢. نوع التهجين d^2sp^3 .

٣. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه octahedral.

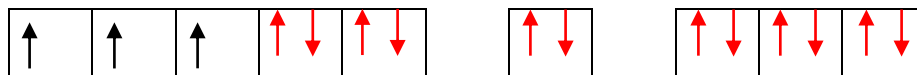
٤. الخواص المغناطيسية للمعقد دايا مغناطيسية

اما معقدات ايون الكروم Cr^{3+} ثمانية السطوح، حيث يكون الترتيب الالكتروني $3d^3$ ، فإن الالكترونات الثلاثة تشغل ثلاثة مدارات فرعية من d وهي $3dxy$ ، $3dyx$ و $3dxz$ التي تكون مداراتها واقعة بين الليكاندات. اما الازواج الستة من الكترونات الليكاندات فتشغل المدارات $3dx^2-y^2$ ، $3dz^2$ ، $4s$ ، $4px$ ، $4py$ ، $4pz$ كمايلي:

3d

4s

4p

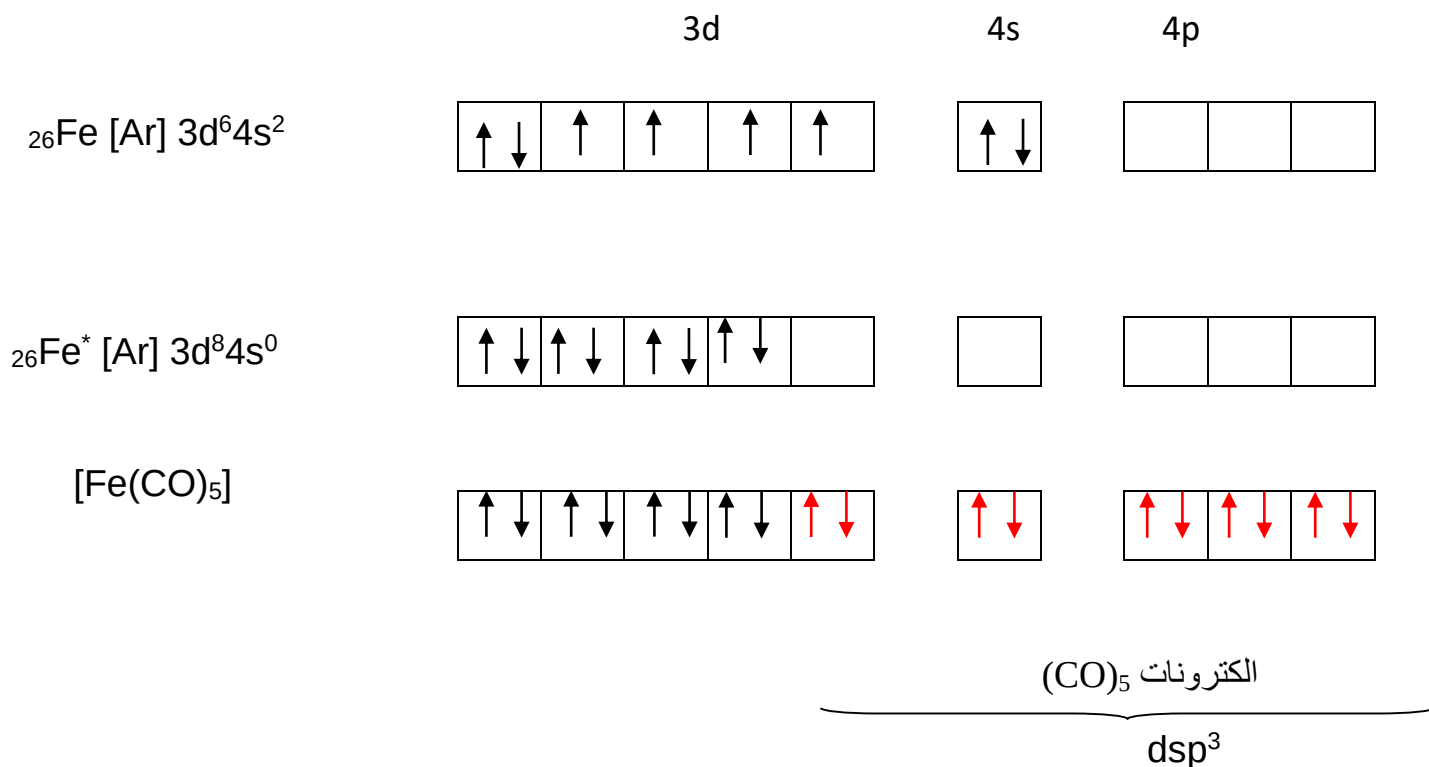


الكترونات الليكاندات الستة

وهذا الشكل يمثل كل معقدات الكروم Cr^{3+} ثمانية السطوح، حيث تبقى الالكترونات الثلاثة منفردة.

المعقد $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

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



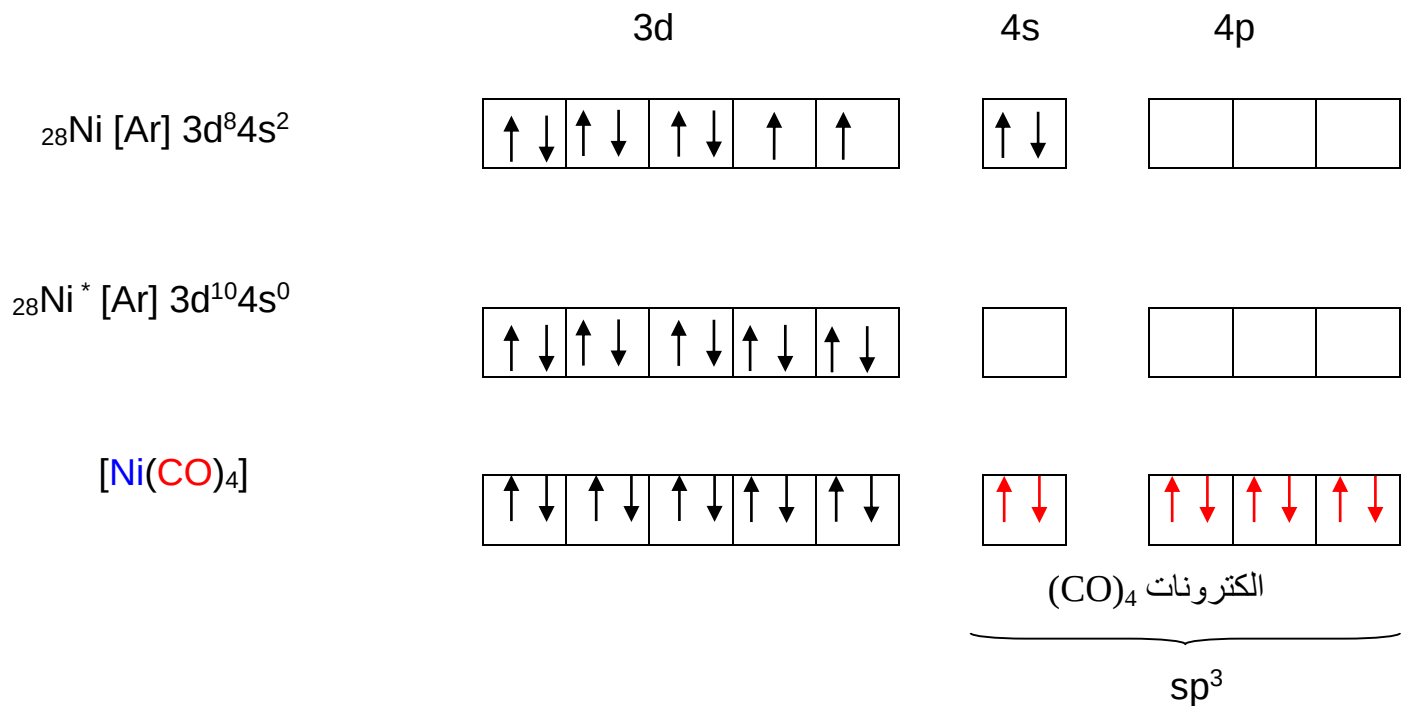
تهجين dsp^3 ، الشكل ثنائي الهرم المثلثي Trigonal Bipyramidal

١. 10 الكترونات آتية من 5 ليجاندات.
٢. ٢. نوع التهجين dsp^3 .
٣. الشكل الهندسي للمعقد ثنائي الهرم مثلثي القاعدة Trigonal Bipyramid
٤. الخواص المغناطيسية للمعقد دايا مغناطيسية

اما بالنسبة لمعالجة نظرية رابطة التكافؤ لمعقدات النيكل فهي كالآتي:

المعقد $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

Example 3: [Ni(CO)₄]



تهجين sp^3 ، شكل رباعي السطوح Tetrahedral

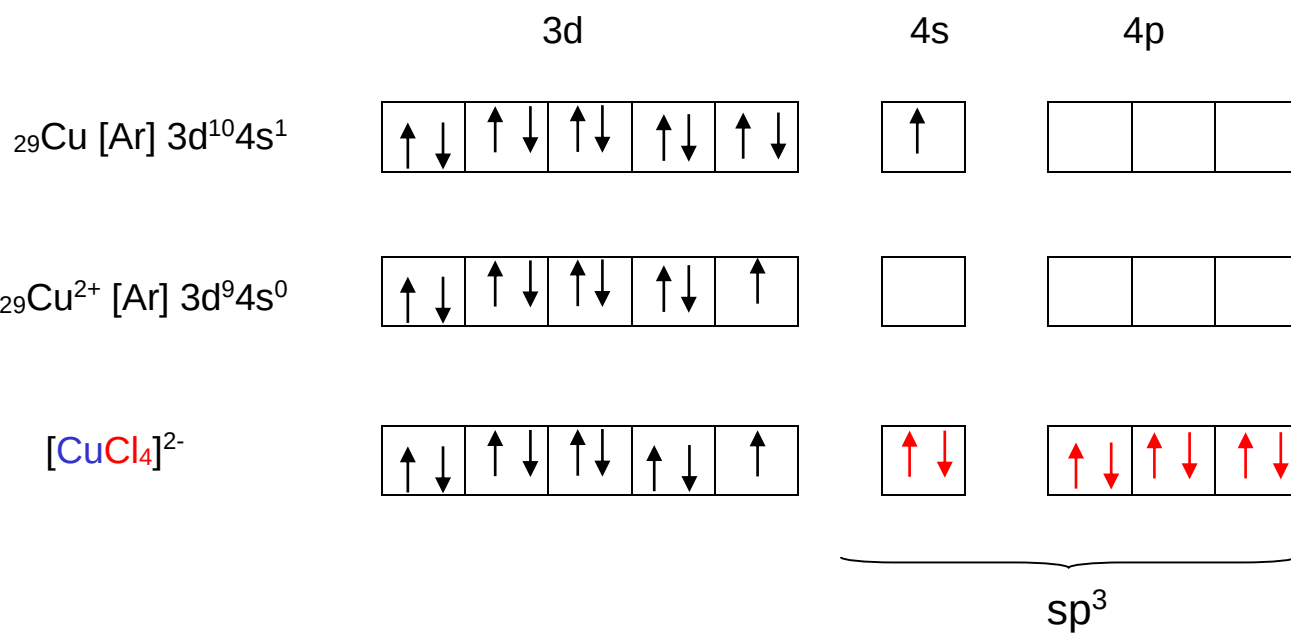
١. 8 الكترونا آتية من 4 ليجاندات.
٢. نوع التهجين sp^3 .
٣. الشكل الهندسي للمعقد رباعي السطوح Tetrahedral.
٤. الخواص المغناطيسية للمعقد دايا مغناطيسية

طبقت بصورة واسعة مع المركبات الفلزية في حالات الأكسدة أعلى من الصفر:

مثل الأيونات الفلزية Cu^+ ، Zn^{2+} ، Ga^{3+} أ، الفلزات من الدورة الثانية Ag^+ ، Cd^{2+} و التي يكون لها الترتيب الالكتروني $\text{nd}^{10}(\text{n}+1)\text{s}^0$ أ، الفلزات التي لها الترتيب الالكتروني 1s^2 مثل Li^+ ، Be^{2+} ، B^{3+} .

أمثلة:

Example ١: $[\text{CuCl}_4]^{2-}$



Tetrahedral

Complex is paramagnetic

١. 8 الكتروناً آتية من 4 ليجاندات.

٢. نوع التهجين sp^3 .

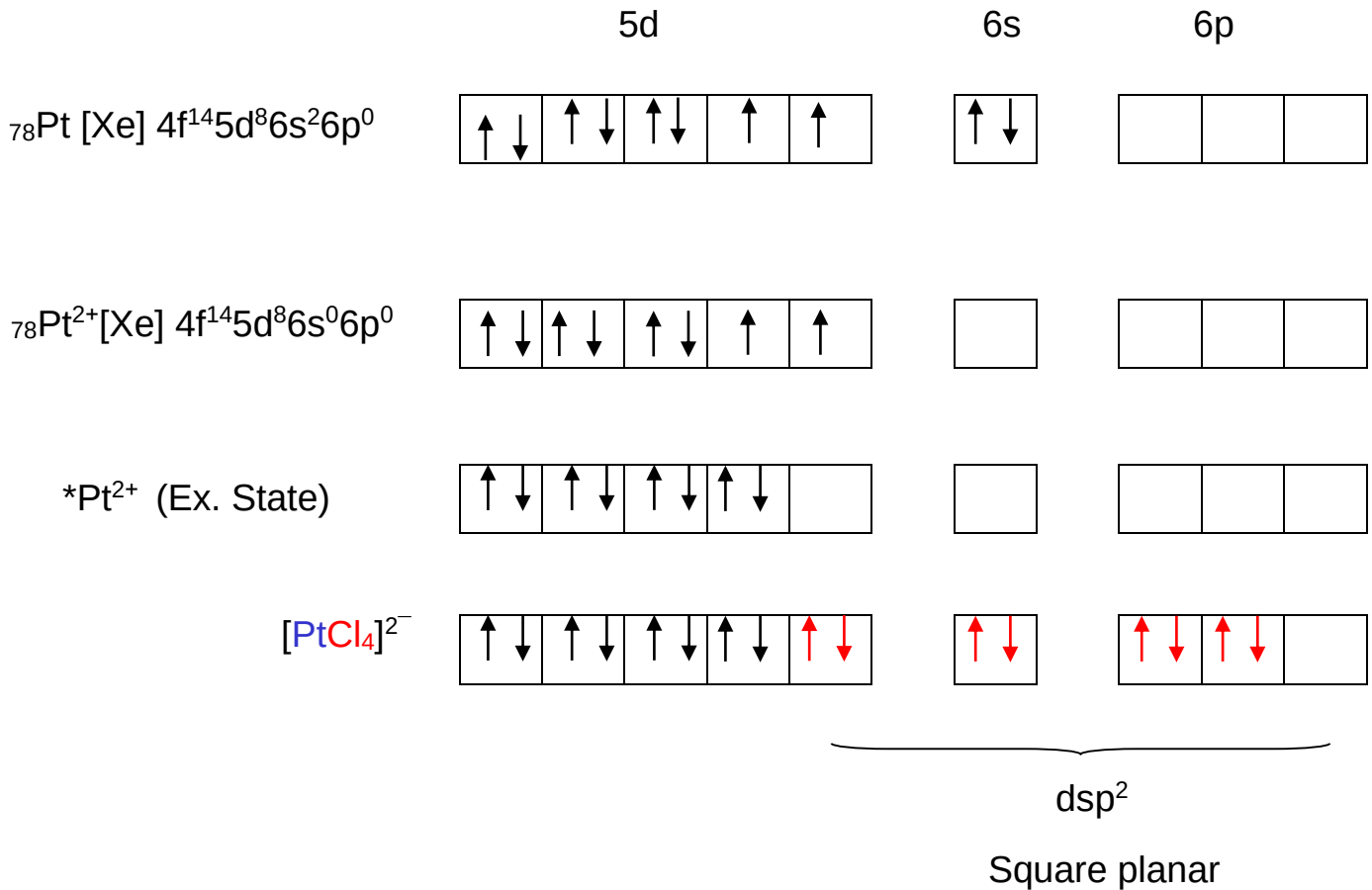
٣. الشكل الهندسي للمعقد رباعي السطوح Tetrahedral.

٤. الخواص المغناطيسية للمعقد بارامغناطيسية

في حالة الأيونات ذات الترتيب الإلكتروني d^8 :

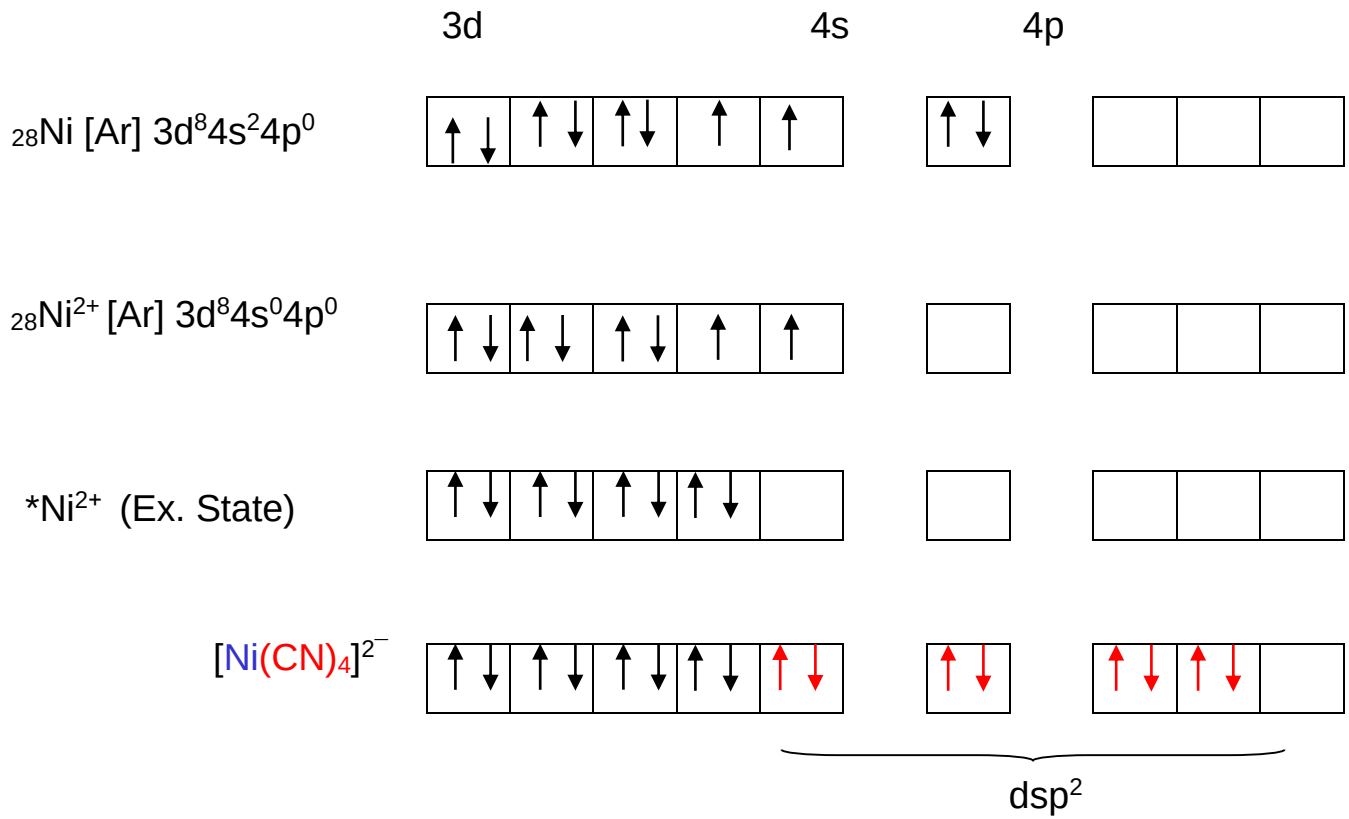
أولاً: المعقدات التي لها العزم المغناطيسي $\mu = 0$ ، يكون شكلها الهندسي دايا مغناطيسي diamagnetic ، فتأخذ شكل المربع المستوي square planar ، و تظهر مع الأيونات Pd^{2+} , Pt^{2+} و أحيانا أيون Ni^{2+} حيث تعمل الليجاندات على ازدواج الإلكترونين المنفردين فيكون التهجين كما يلي:

Example ١: $[PtCl_4]^{2-}$



١. 8 الكترونا آتية من 4 ليجاندات.
٢. نوع التهجين dsp^2 .
٣. الشكل الهندسي للمعقد مربع مستو square planar.
٤. الخواص المغناطيسية للمعقد دايا مغناطيسية
٥. نوع الليجاند : يعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز(مجال قوي).

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



Square planar

١. 8 الكترونا آتية من 4 ليجاندات.
٢. نوع التهجين dsp^2 .

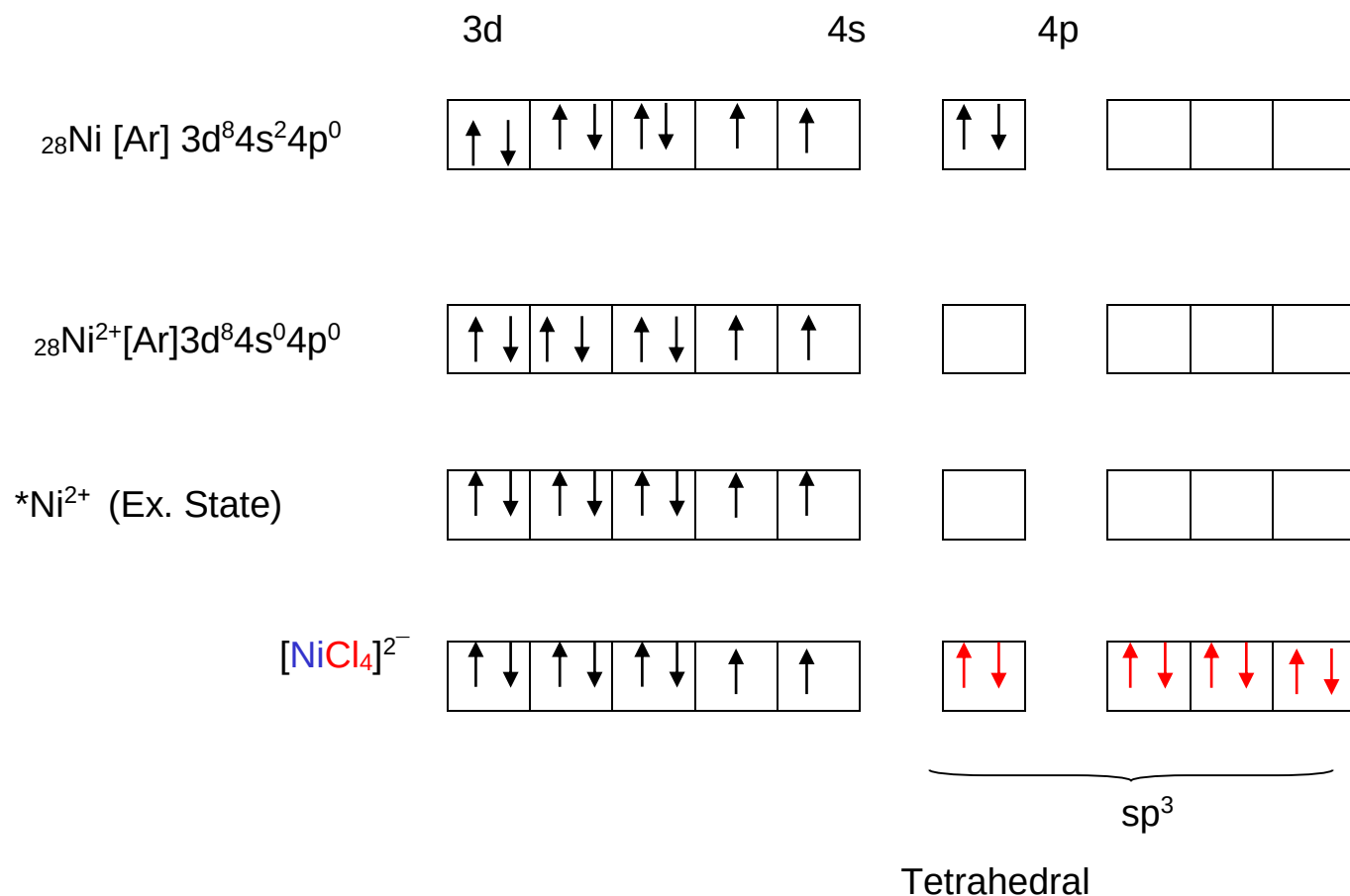
٣. الشكل الهندسي للمعقد مربع مستو square planar .

٤. الخواص المغناطيسية للمعقد diamagnetic

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

ثانياً: المعقدات التي لها العزم المغناطيسي $\mu > 0$ ، فيكون الشكل الهندسي لها بارامغناطيسي 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:

Example 1: $[NiCl_4]^{2-}$



Complex is paramagnetic

١. 8 الكترونا آتية من 4 ليجاندات.
٢. نوع التهجين sp^3 .
٣. الشكل الهندسي للمعقد رباعي الأوجه tetrahedral
٤. الخواص المغناطيسية للمعقد paramagnetic
٥. نوع الليجاند : لا يعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز (مجال ضعيف).

في حالة الأيونات ذات الترتيب الالكترون d^6 :

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

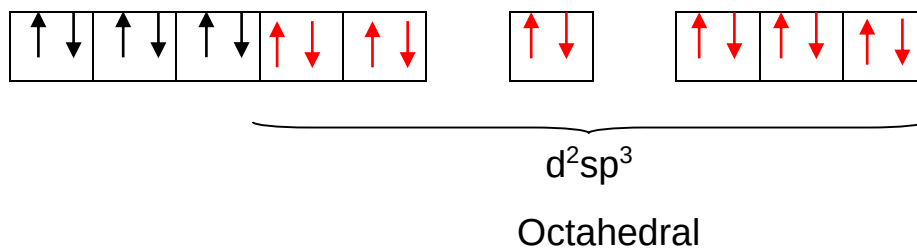
أولاً: معقدات تساهمية دايا مغناطيسية أو معقدات المدار الداخلي (inner orbital complexes) عندما تكون الليجاندات قوية مثل NH_3 .

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 و الأشكال الهندسية و نوع التهجين لهذه المعقدات استنادا الى نظرية رابطة 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)			



١. 12 الكترونا آتية من ٦ ليجاندات.

٢. نوع التهجين d^2sp^3 ، (معقد داخلي)

٣. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه octahedral

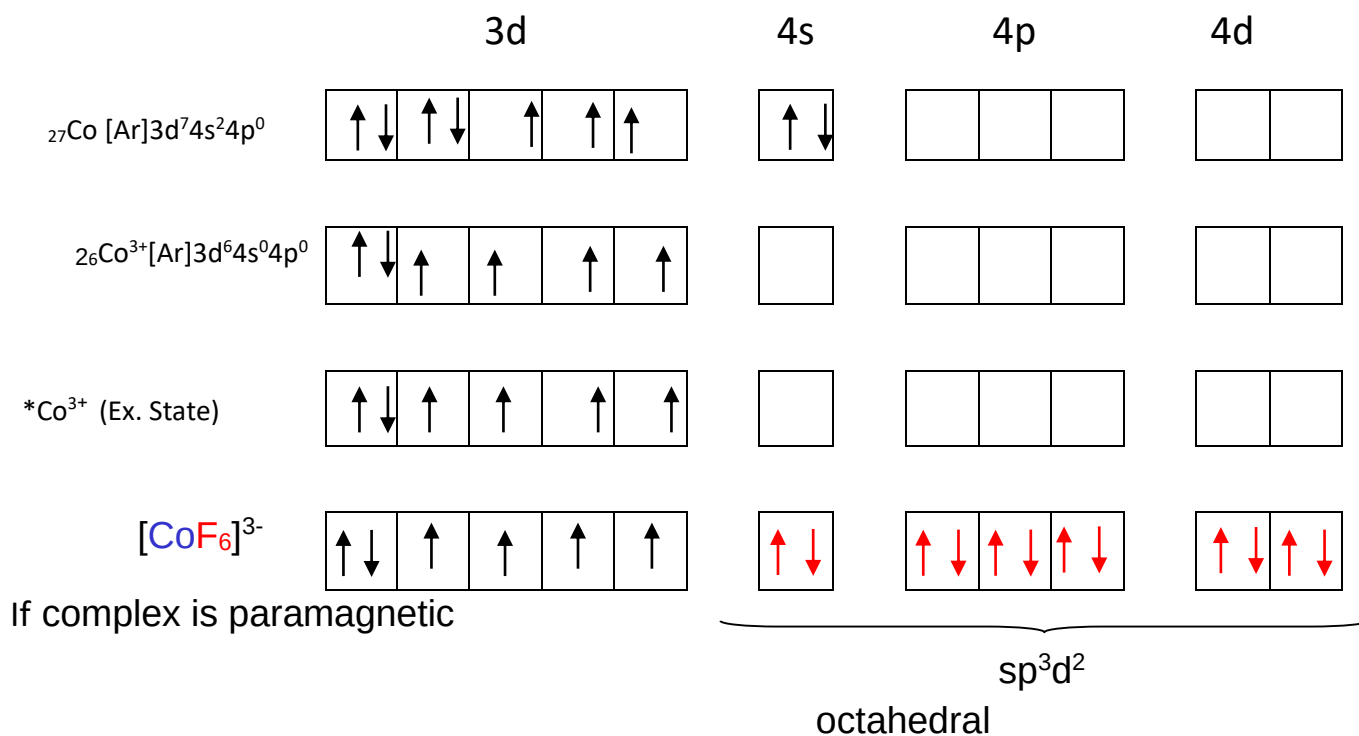
٤. الخواص المغناطيسية للمعقد $\mu=0$ ، diamagnetic

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

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 الليجاندات ضعيفة . حيث أمكن فيما بعد تحضير معقدات بارامغناطيسية مع أيون الكوبلت الثلاثي ذي الترتيب d^6 خصوصاً مع الليجاندات الضعيفة مثل الأيون F^- في المعقد $[\text{CoF}_6]$ الذي يحتوي أربعة الكترونات منفردة ، حيث تملأ مدارات d الداخلية . و قد برهن بذلك على حاجة النظرية إلى بعض التعديل ، و قد 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 الى 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 $4s4p^34d^2$ و يمتلك تماثلاً متشابهاً مع تهجين $3d^24s4p^3$

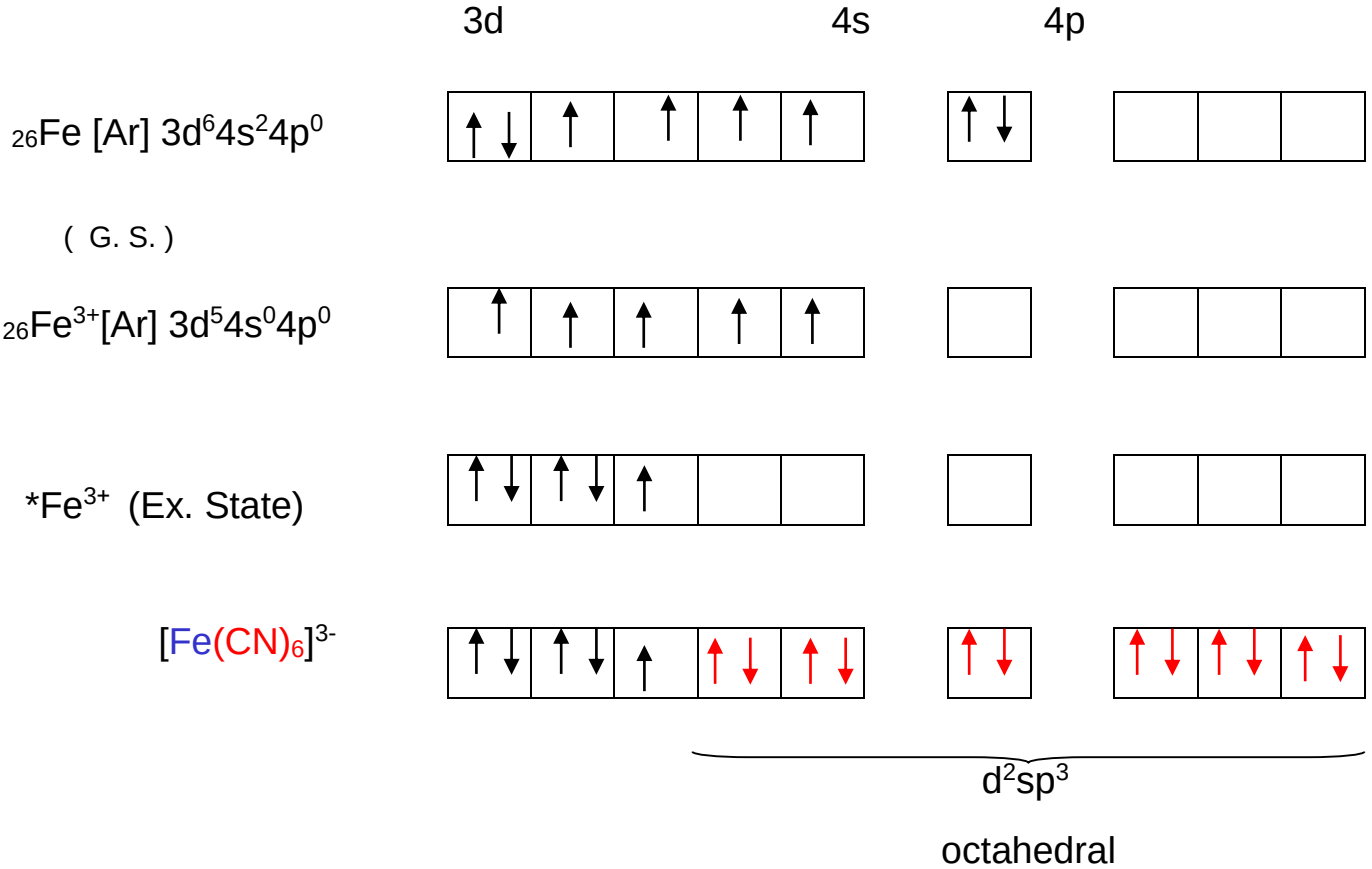
Example 3: $[\text{CoF}_6]^{3-}$



١. 12 الكترونا آتية من ٦ ليجاندات.
٢. نوع التهجين sp^3d^2 .
٣. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه octahedral
٤. الخواص المغناطيسية للمعقد paramagnetic ، $\mu > 0$
٥. نوع الليجاند: لا يعمل على ازدواج الإلكترونين في الفلز (مجال ضعيف).
٦. تسمى بمعقدات الأوربتالات الخارجية أو بالمعقدات الأيونية وذلك بسبب فرضية استعمال المدار 4d الخارجي ، ، و الذي يستعمل فيه الاوربتال d الذي له نفس عدد الكم الاساسي لاوربتالات s,p .

في حالة الأيونات ذات الترتيب الالكتروني d^5 :

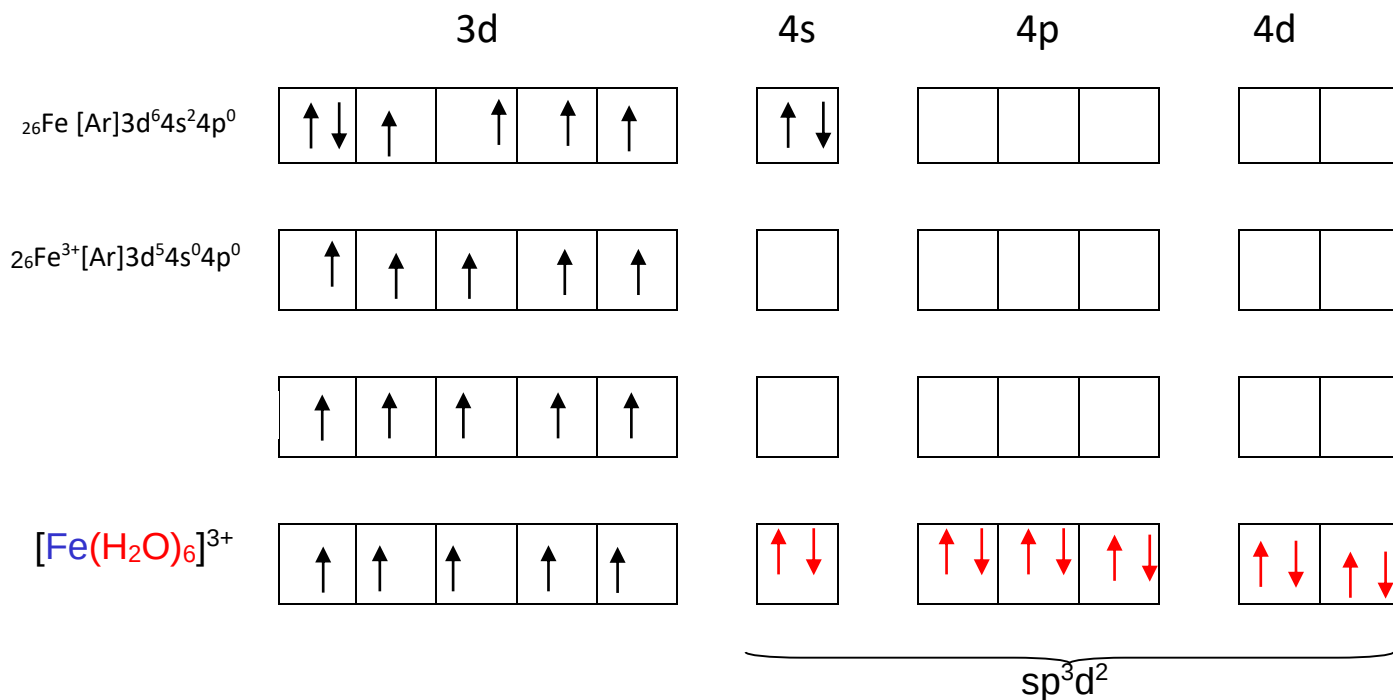
Example 1: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$



If complex is diamagnetic

١. 12 الكترونا آتية من ٦ ليجاندات.
٢. نوع التهجين d^2sp^3 ، (معقد داخلي)
٣. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه octahedral
٤. الخواص المغناطيسية للمعقد paramagnetic ، $\mu > 0$
٥. نوع الليجاند : يعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز (مجال قوي).
٦. 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 .

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



octahedral

If complex is paramagnetic

١. 12 الكترونا آتية من ٦ ليجاندات.
٢. نوع التهجين sp^3d^2 .
٣. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه octahedral.
٤. الخواص المغناطيسية للمعقد paramagnetic ، $\mu > 0$.
٥. نوع الليجاند: لا يعمل على ازدواج الإلكترونين في الفلز (مجال ضعيف).
٦. تسمى بمعقدات الأوربتالات الخارجية أو بالمعقدات الأيونية وذلك بسبب فرضية استعمال المدار 4d الخارجي ، ، و الذي يستعمل فيه الاوربتال d الذي له نفس عدد الكم الاساسي لاوربتالات s,p .

نجاح وفشل نظرية رابطة التكافؤ:

تميز بين معقدات ثماني السطوح ذات البرم العالي (حيث يكون فيها المجال ضعيف sp^3d^2)

و المنخفض (حيث يكون فيها المجال قوي d^2sp^3) كما شرح في الأمثلة السابقة.

■ 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 مربعا مستويا. ففي المعقد الأيوني $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ المحتوي على الترتيب d^9 قد يحدث فيه تهجين sp^3 فيكون رباعي السطوح .

و لكن الدراسات التجريبية الحديثة (X-ray) أكدت أن جزيئات النشادر 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.