

**العدد الذري الفعال (EAN – Effective Atomic Number):**

في حالة تكوين المعقد بين ايون الفلز والليكاندات ، فان المعقد يكون مستقرا اذا كانت  
حصيلة مجموع الالكترونات المشاركة من الفلز ( او الايون ) والمزدوجات  
الالكترونية الممنوحة للفلز من قبل الليكاندات مساويا لعدد الالكترونات نفسها  
الموجودة على الغاز الخامل التالي "

**He:2**

**Ne:10**

**Ar:18**

**Kr: 36**

**Xe: 54**

**Rn: 86**

ومن الامثلة على ذلك :



$$\text{Co}=27$$

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

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

$$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} = 36 e (\text{Kr})$$

## 2. [Fe(CO)<sub>5</sub>]

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

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

$$[\text{Fe}(\text{CO})_5] = 36 e (\text{Kr})$$

## 3-[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>

$$\text{Ag} = 47$$

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

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

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+ = 54 e (\text{Xe})$$

وعلى الرغم ان هذه القاعدة يمكن تطبيقها على عدد كبير من المعقدات الا ان هناك معقدات كثيره لا تنطبق عليها هذه القاعدة ومن الامثلة على تلك المعقدات:



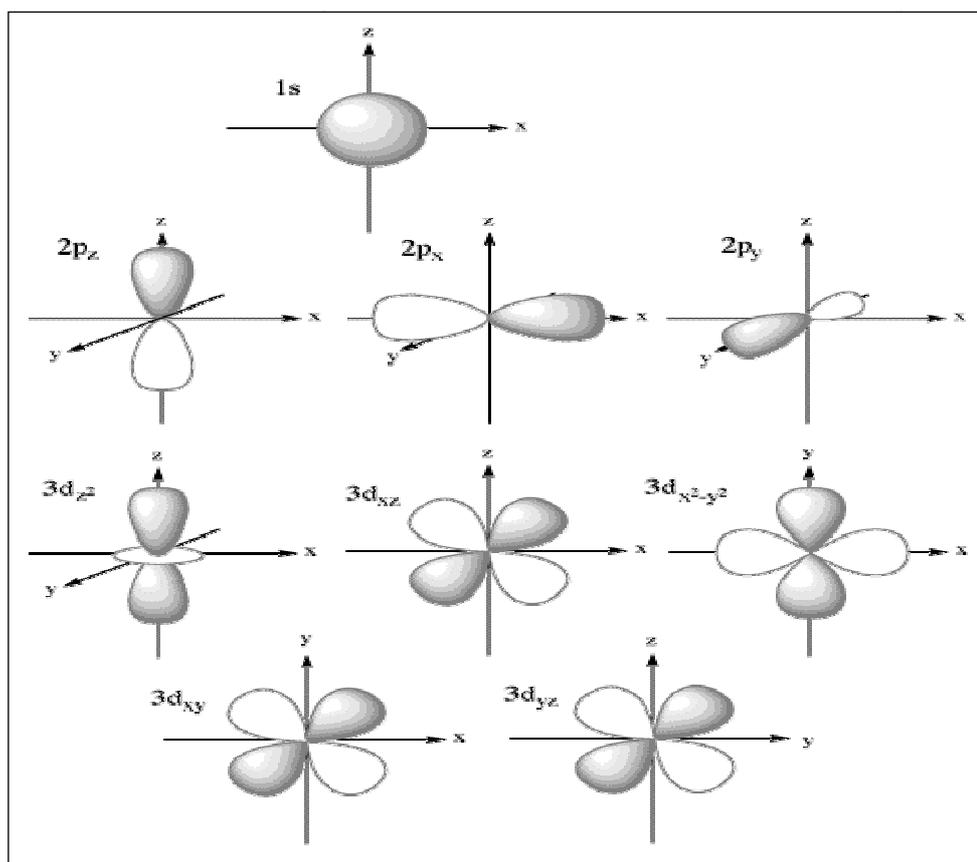
لذلك لا تعتبر هذه القاعدة ذات قيمة كبيرة في تفسير ارتباط كثير من المعقدات ولهذا اعتبرت ضعيفة الى حد ما.

### التهجين hybridization

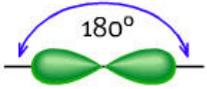
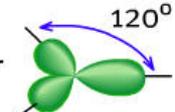
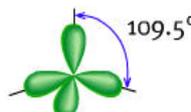
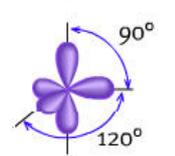
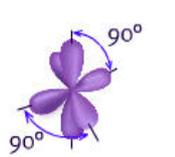
فكرة التهجين في الكيمياء تعتمد على مزج العديد من الاوربيتالات الذرية المختلفة في اشكالها وطاقتها للحصول على نسق متشابه من الاوربيتالات ذات اشكال وطاقات متشابهة وتكون ملائمة للاواصر الكيميائية الناتجة من نظرية اصرة التكافؤ.

لاحظ اشكال الاوربيتالات الذرية s, p, d في الشكل التالي كيف هي مختلفة:

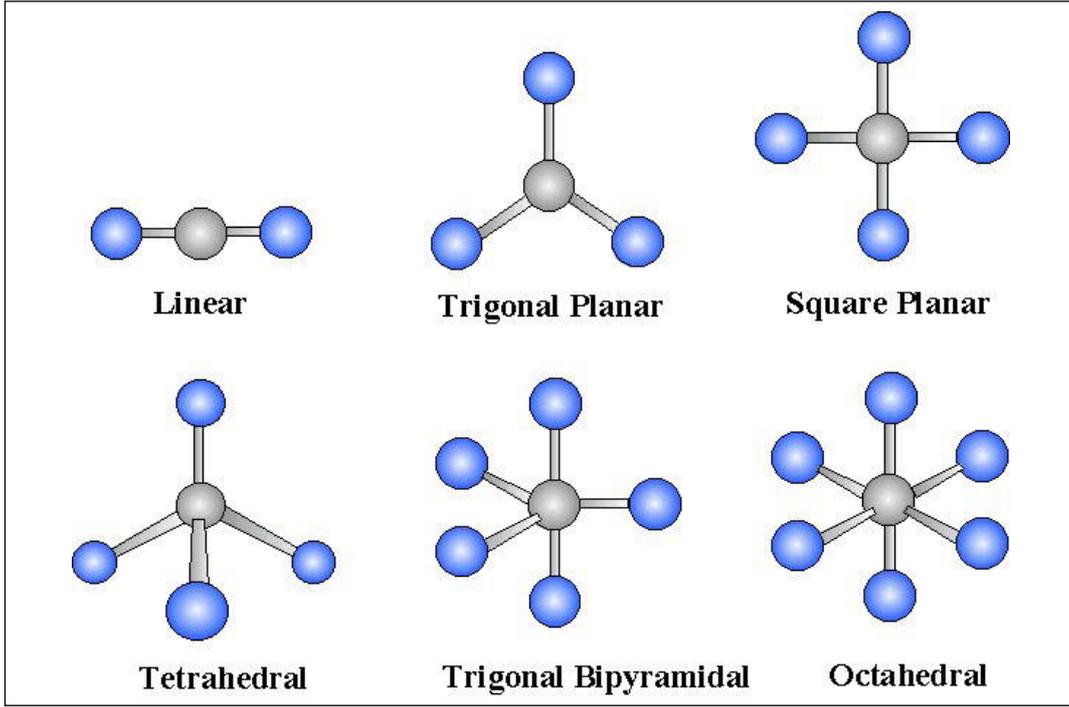
الكيمياء اللاعضوية – المرحلة الثالثة



وفي حالة التهجين تندمج الاشكال لتكون بنسق واحد وكما مبين ادناه:

Pure atomic orbitals of central atom	Hybridization of the central atom	Number of hybrid orbitals	Shape of hybrid orbitals
s,p	sp	2	Linear 
s,p,p	sp <sup>2</sup>	3	Trigonal Planar 
s,p,p,p	sp <sup>3</sup>	4	Tetrahedral 
s,p,p,p,d	sp <sup>3</sup> d	5	Trigonal Bipyramidal 
s,p,p,p,d,d	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	6	Octahedral 

وتكون اشكالها الهندسية كما يلي:



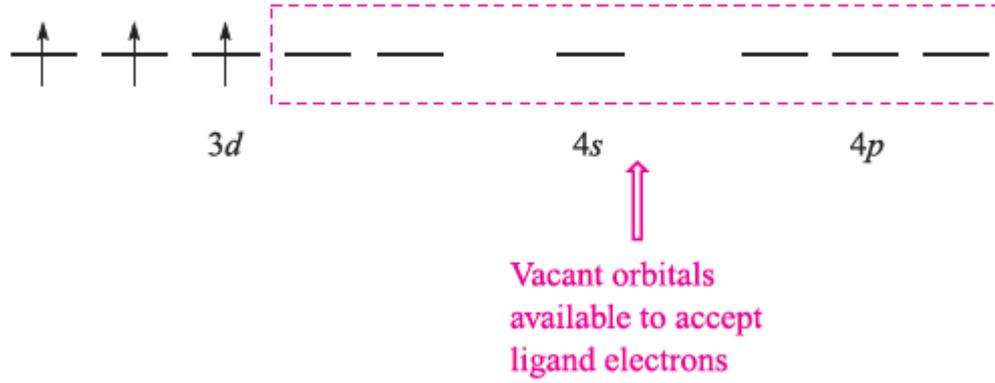
نظريات التآصر في المركبات التناسقية

### Bonding Theories in coordination compounds

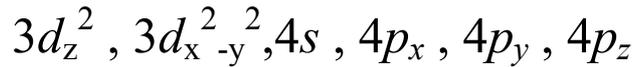
1. نظرية أصرة التكافؤ. Valence Bond Theory.
2. نظرية المجال البلوري. Crystal Field Theory.
3. نظرية الأوربتال الجزيئي. Molecular Orbital Theory.
4. نظرية المجال الليجاندي. Ligand Field Theory.

### نظرية أصرة التكافؤ Valence Bond Theory

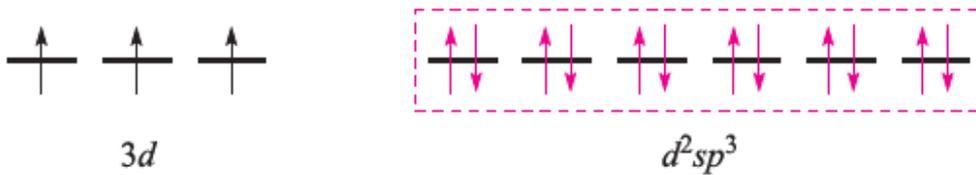
الفكرة الاساسية في هذه النظرية هو حصول عملية تهجين الاوربيتالات الذرية الفارغة للفلز ( او الايون) بينما تبقى الاوربيتالات المشغولة بالالكترونات كما هي بدون تهجين ، ولتوضيح ذلك لاحظ الشكل ادناه:



يفترض وجود ثلاث إلكترونات في أوربيبتالات أيون فلز معين ، وهذه الأوربيبتالات هي  $3d_{xy}$  ،  $3d_{xz}$  ،  $3d_{yz}$  ولا يحصل فيها تهجين ، أما بقية الأوربيبتالات فيكون التهجين مرتبط بالشكل الهندسي للمعقد ، فان كان octahedral فيحتاج الى ستة أوربيبتالات فارغة مهجنة متساوية الطاقة ، أي الأوربيبتالات حسب التسلسل:



في حالة ارتباط الليكاندات مع الفلز بالنمط octahedral ، تتهجن أوربيبتالات الفلز  $d^2sp^3$  كما مبين في الشكل ادناه :



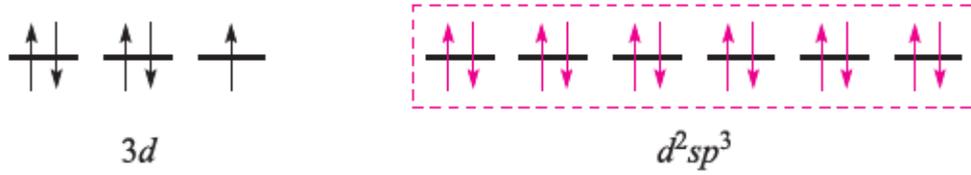
وهذا الشكل ينطبق على معقدات الكروم الثلاثي (Cr(III) ) العدد الذري للكروم 24 وعندما يفقد 3 إلكترونات ، اثنان من 4s وإلكترون واحد من 3d ، بحيث يشغل أوربيبتالات 3d ثلاث إلكترونات).

في معقدات الحديد الثلاثي من النمط octahedral ( العدد الذري للحديد 26 والحديد الثلاثي يعني فقدان 2 إلكترون من 4s وإلكترون واحد من 3d وبالتالي تشغل خمسة إلكترونات الغلاف 3d) ، هناك نوعين من التوزيع الإلكتروني ، فاما ان يكون

واطيء البرم (Low spin) او يكون عالي البرم (High spin) وبهذا ستترتب الالكترونات لايون الحديد الثلاثي الحر كما مبين في الشكل:

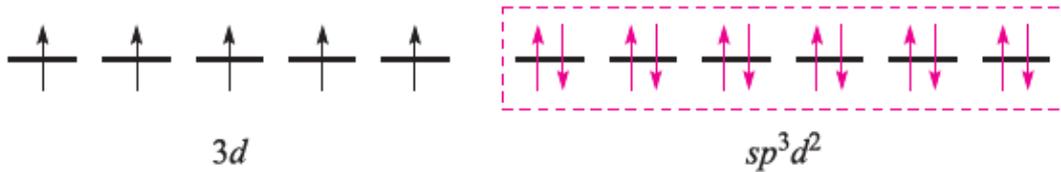


من الامثلة على معقدات هذا النوع  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$  حيثالترتيب الالكتروني هو (Low spin octahedral) باعتبار ان في حالة  $\text{CN}^-$  يحصل التهجين بالنمط  $d^2sp^3$  في حالة تكوين المعقد وبالشكل التالي:



لاحظ الشكل اعلاه فان التهجين يشمل اوربيتال عدد 2 من غلاف 3d.

في حالة high-spin octahedral مثل المعقد  $[\text{FeF}_6]^{-3}$  ، تشغل اوربيتالات 3d خمسة الكترونات بشكل منفرد وفي هذه الحالة يشمل التهجين اوربيتالات عدد 2 من 4d (وليس من 3d كما في المثال السابق) وكما في الشكل التالي:

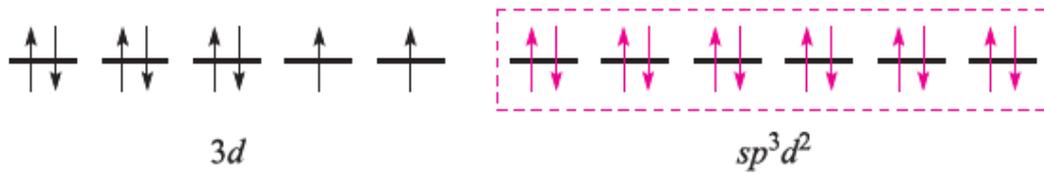


في معقدات النيكل الثنائي فهناك ثلاث أنماط للتناسق فاما ان ان يكون بارامغناطيسي (paramagnetic) وتكون الاشكال في هذه الحالة + octahedral tetrahedral، أو ان يكون دايامغناطيسي (diamagnetic) وبهذا يكون نمط التناسق square planner.

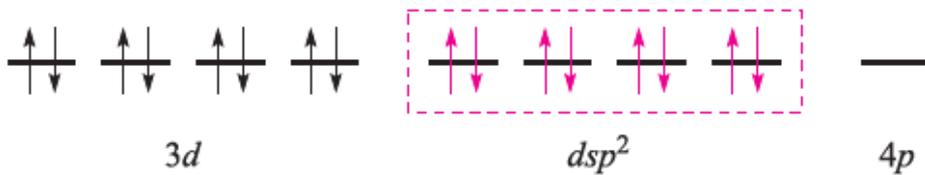
في حالة معقدات النيكل tetrahedral يكون التهجين  $sp^3$  وهناك الكترونات عدد 2 منفردة (بارا) كما في الشكل التالي:



وفي octahedral يكون الترتيب الالكتروني للفلز بنفس الطريقة السابقة ولكن يختلف بالتهجين حيث يكون  $sp^3d^2$  ويكون بارا ايضا وكما في الشكل:



اما في حالة square planner فيكون دايامغناطيسي والتهجين  $dsp^2$  ويكون البرم نوع Low spin وحسب الشكل التالي:



في حالة السلسلة الانتقالية الاولى ، عندما تدخل المزدوجات الالكترونية في الليكاندات الى الاوربيبتالات الفارغة في 3d فتدعى inner orbital complexes وتكون معقدات تساهمية ويكون البرم واطيء اي عدد الالكترونات المنفردة تكون قليلة ، وعندما يكون المنح باتجاه 4d فتكون هذه المعقدات ايونية وتسمى outer orbital complexes ويكون البرم عالي اي عدد الالكترونات المنفردة عالي.

ويمكن الربط بين هذه المفاهيم كما يلي:

- high-spin complex = ionic complex = outer orbital complex;
- low-spin complex = covalent complex = inner orbital complex.

Exercise-1 : give an example of octahedral outer orbital complexes

Answer :



وذلك لان الفلور ليكاند ضعيف ولايستطيع الضغط باتجاه ازدواج الالكترونات.



في هذه الحالة ليس للليكاند اثر في عملية ازدواج الالكترونات من عدمها وانما حتمية الترتيب الالكتروني تفرض ذلك ( تتم مناقشة ذلك مع الطالب )

Exercise -2 : give an example of octahedral covalent complexes

Answer :



باعتبار ان CN ليكاند قوي يضغط باتجاه ازدواج الالكترونات



ليس لليكاند اثر في هذه الحالة وانما حتمية الترتيب الالكتروني تفرض ذلك

Exercise-3 :rewrite the following sentences if there is any wrong:

- a-  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$  is tetrahedral complex and represents inner orbital complex.
- b-  $[\text{FeF}_6]^{-3}$  is low spin complex and rresents inner orbital complex.
- c- Hybridization of  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$  is  $dsp^2$ .

### عوامل نجاح وفشل نظرية VBT

نجحت هذه النظرية في تفسير طريقة الربط في المعقدات التناسقية وكذلك في تحديد الصفات المغناطسية للمعقدات وعلى مدى محدود وكذلك الشكل الهندسي للمعقد.

اما عوامل الفشل فان هذه النظرية لم تتمكن من تفسير الاطياف الالكترونية للمعقدات والتي لها الاهمية البالغة في اشتقاق العديد من الخصائص ،اضافة الى انها لم تستطع تفسير حالات low spin and high spin والفرق بينهما.

### **MCQ (multi choices questions)**

1- According to valence bond theory, the coordination complex,  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  has one unpaired electron. Which of the following statements are **true**?

- (1) The complex is octahedral.
- (2) The complex is an outer orbital complex.
- (3) The complex is  $d^2sp^3$  hybridized.
- (4) The complex is diamagnetic.
- (5) The coordination number is 6.

- (a) 1, 4
- (b) 1, 2, 5
- (c) 2, 3, 5

(d) 2, 3

(e) 4, 5

2. A complex of certain metal has the magnetic moment of 4.91 BM whereas another complex of the same metal with same oxidation state has zero magnetic moment.

The metal ion could be:

a-  $\text{Co}^{+2}$

b-  $\text{Mn}^{+2}$

c-  $\text{Fe}^{+2}$

d-  $\text{Fe}^{+3}$

Answer : 1- (b) , 2-(c)

للتذكير: يتم حساب magnetic moment وفق المعادله التالية:

$$\mu = g \{ S ( S + 1 ) \}^{1/2}$$

$$g = 2$$

**Ref. CATHERINE E., HOUSECROFT AND ALAN G. SHARPE**

**InorganicChemistry,2nd edition , 2005**