



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء لاعضوية ٣

المحاضرة : الثالثة/نظري/ د. تمارة

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960



جامعة طرطوس

كلية العلوم

قسم الكيمياء

الكيمياء اللاعضوية 3

القسم النظري

لطلاب السنة الثالثة

قسم الكيمياء

المحاضرة الثالثة

أستاذ المقرر

للعام الدراسي 2024-2025

د. تمارة شهرلي

نظريات الارتباط في المعقدات

مقدمة

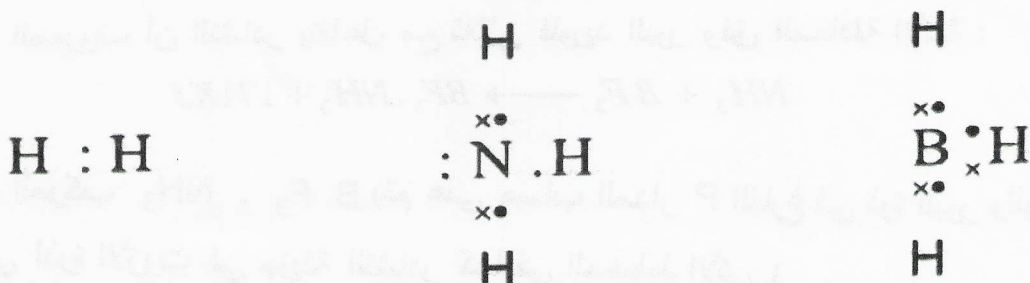
إذا أخذنا هيدرات أو أمونيات بعض الأملاح ، نجد أن جزيئات الماء أو النشادر ، مرتبطة برابطة ضعيفة ويمكن طردها بسهولة بالتسخين ، وتعد هذه الروابط بين الشوارد المعدنية وجزيئات الماء (أو النشادر) روابط بين شاردة وثنائي قطب ، لأنها ناشئة عن التجاذب الكهرستاتيكي بين الشاردة المعدنية والجزء القطبي . وبالحقيقة جزيئات النشادر أو الماء لا تتصف ، - وهي حول الشاردة المعدنية - ، فقط بالخواص القطبية الناشئة عن أقطابها الدائمة فقط وإنما تمتلك قطبية إضافية ناشئة عن تأثير الشاردة المعدنية وبآتي فإن محصلة التجاذب الكهرستاتيكي بين الشاردة المعدنية والجزء المستقطب هي المسببة للروابط من هذا النوع . بسبب وجود هذا التجاذب بين شاردة وثنائي قطب وليس بين شاردتين فإن الارتباط يكون ضعيفاً ويتخرب بسرعة مقارنة مع الرابطة الشاردية . ويمكن تشكيل روابط أقوى إذا وجد في الشاردة المعدنية مدارات فارغة تستطيع قبول إلكترونات من جزيئات الماء أو النشادر مشكلة روابط تساندية . قد يكون من المفيد التأكيد هنا مرة ثانية بأن الروابط التساندية هي روابط مشتركة وذلك لأن كل رابطة منها تنشأ عن وجود إلكترونين تتشارك عليهما ذرتان وتسميتها تساندية لا تعني أكثر من أن الإلكترونين يعودان أصلاً إلى إحدى الذرتين .

تستخدم لوصف الرابطة الكيميائية في المعقدات نظريات عدة ولكن الأكثر انتشاراً في الوقت الحاضر هو استعمال النظريات الآتية :

نظرية رابطة التكافؤ ، نظرية الحقل البلوري ، نظرية المدارات الجزيئية (حقل المرتبطات) . وجميع هذه النظريات تصف الرابطة الكيميائية بشكل تقريبي ولكل نظرية من هذه النظريات إيجابياتها ونواقصها .

نظرية رابطة التكافؤ

لقد توصل العالم لويس في عام ١٩١٦ إلى نتيجة مفادها إن الرابطة الكيميائية تتشكل بواسطة زوج إلكترونين حيث تقدم كل ذرة إلكترونات واحدة لتشكيل رابطة كيميائية واحدة، وسميت تلك الرابطة بالرابطة المشتركة مثل :



وفي عام ١٩٢٧ أثبت Heitler - London اعتماداً على الميكانيك الكوانتي لجزيئة الهيدروجين صحة فرضية لويس ، وإن الرابطة المشتركة مؤلفة دائماً من زوج إلكترونين مختلف السبين " اللف الذاتي " .

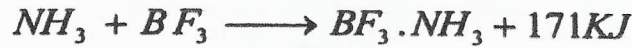
ثم جاء بعد ذلك العالمان (Pauling - Slater) وعمما الفرضية السابقة على جزيئات متعددة الذرات ذات روابط مشتركة .

حصلت هذه الطريقة بعد تطويرها على اسم طريقة رابطة التكافؤ (V B T) والتي أحياناً تسمى طريقة : (Pauling - Slater - London - Heitler) تتشكل الرابطة الكيميائية في المركبات المعقدة بمشاركة إلكترونات مستويات الطاقة الثانوية للذرة المركزية ، لذلك من أجل مرتبطات من النوع نفسه تكون الروابط المتشكلة مختلفة المتانة. فلا تتكافئ الرابطة المتشكلة من مدار S الكروي مع الرابطة المتشكلة من المدار P ، التي تختلف في توزيع الكثافة الإلكترونية ، وهذا يخالف النتائج التجريبية التي تظهر أن المرتبطات المتكافئة ترتبط بالذرة المركزية بروابط متكافئة .

ولحل هذا الإشكال تم إدخال مفهوم التهجين فأتى التساند يحصل تهجين مدارات الذرة المركزية حيث يتشكل مدارات هجينة متكافئة بالشكل والطاقة ولكن مختلفة بالاتجاه ، وهذه المدارات الهجينة تساعد على تداخل المدارات مع مدارات المرتبطات التي تساعد على ثبات الروابط ومتانتها .

وضعت نظرية رابطة التكافؤ بالأساس لمعالجة الجزيئات الحاوية على روابط مشتركة ولكن هذه النظرية قدمت خدمة كبيرة في تفسير بنية المعقدات وتفسير الخصائص المغناطيسية بصورة كيفية وسهلة. ويُعد المعقد من وجهة نظر رابطة التكافؤ ، تقاعلاً بين قاعد لـويس (مرتبطة) وحمض لـويس (معدن - شاردة معدن) مع تكون رابطة تساندية بين المرتبطة والمعدن .

فمن المعروف أن النشادر يتفاعل مع ثلاثي فلوريد البور وفق المعادلة الآتية :



إن تشكل المركب $BF_3 \cdot NH_3$ يتم على حساب المدار P الفارغ في ذرة البور والزوج الإلكتروني لذرة الآزوت في جزيئة النشادر كما في المخطط الآتي :



تسمى هذه الآلية في تشكيل الرابطة الكيميائية بـ مانحة - آخذة ، " الأخذ والعطاء " والرابطة الكيميائية مانحة - آخذة " تساندية " .

والذرة المانحة هي الذرة التي تقدم الزوج الإلكتروني لتشكيل الرابطة الكيميائية وفي مثالنا تكون ذرة الآزوت ، أما الذرة الآخذة فهي الذرة التي تقدم المدار الفارغ أي التي تستقبل الزوج الإلكتروني وفي مثالنا تكون ذرة البور .

تلعب الآلية مانحة - آخذة دوراً مهماً في تشكيل المركبات التساندية حيث يكون الآخذة بصورة عامة هي شوارد المعادن التي تملك مدارات فارغة وبشكل خاص حالة المعادن الانتقالية .

تعطي نظرية رابطة التكافؤ أهمية كبيرة لفكرة تهجين المدارات الذرية ، وقد طور هذه الفكرة بشكل أساسي العالم باولينغ (Pauling) ، فهي تسمح وبأسلوب بسيط شرح الصيغ التكوينية ، وقد أشار باولينغ إلى ما يأتي :

١ - عدد مدارات الذرة المركزية المشاركة في تشكيل الروابط التساندية يساوي عدد المرتبطات المحيطة بالذرة المركزية .

٢ - مدارات الذرة المشاركة في تشكيل الروابط التساندية تكون مهجنة .

٣ - المدارات الهجينة تملك اتجاهات محددة بالفراغ .

نورد في الجدول (٢-١) : حالات التهجين الأكثر شيوعاً .

المعقد	نمط التهجين	البنية الفراغية للمدارات المهجنة
$M L_2$	SP	خطي
$M L_3$	SP^2	مثلث مستوي
$M L_4$	SP^3 , $Sd^3_{d^3s}$ $d SP^2$	رباعي الوجوه مربع مستوي
$M L_5$	dSP^3 , SP^3d	هرم مثلثي مضاعف
$M L_6$	d^2SP^3 , SP^3d^2	ثماني وجوه
$M L_7$	d^3SP^3	هرم خماسي مضاعف
$M L_8$	$d^4 SP^3$	هرم سداسي مضاعف اثني عشري الوجوه

تطبيقات على نظرية رابطة التكافؤ :

سوف ندرس بنية عدد من المعقدات وكأننا نجيب على السؤال العام الآتي :

ادرس بنية المعقد الآتي وفق نظرية رابطة التكافؤ موضحاً التهجين والبنية الفراغية وأنواع الروابط المغناطيسية .

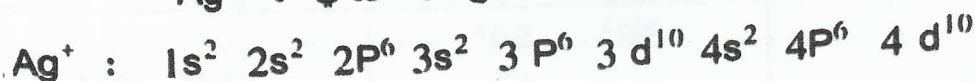
وسنعمد في دراسة المعقدات خطوات ثابتة ومتسلسلة ثم نلخص الدراسة السابقة بملخص بسيط وفق المثال الأول :

تطبيق (١) :

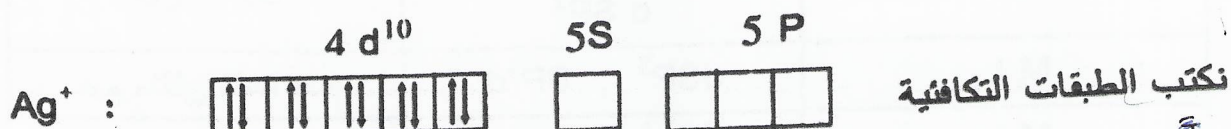


دراسة بنية المعقد :

أولاً : نكتب معادلة التشرّد :

ثانياً : تحدد درجة الأكسدة للشاردة المركزية والتوزيع الإلكتروني لها Ag^+ 

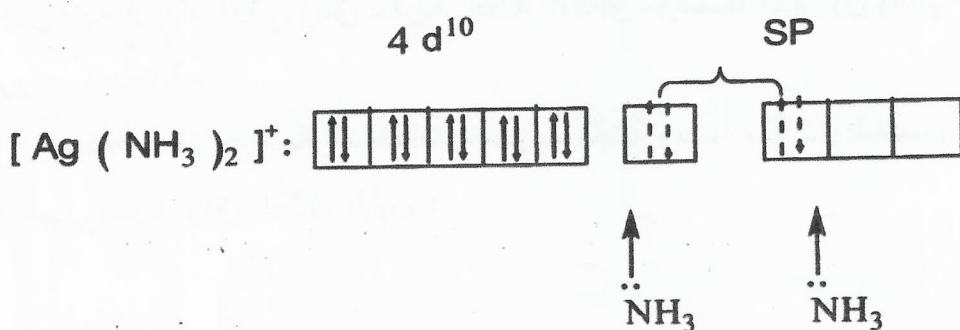
ثالثاً : التوزيع الإلكتروني للشاردة الحرة وللشاردة المعقدة :



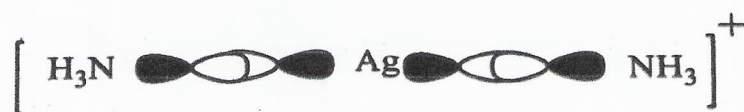
رابعاً : تملك شاردة الفضة في الطبقات التكافئية مدارات فارغة والتي يمكن أن تلعب دور الآخذ للأزواج الإلكترونية . يتفاعل مدار $5s$ ومدار $5p$ من شاردة الفضة مع بعضهما البعض ويشكلان مدارين هجينين فارغين من النوع sp : بنية خطية



خامساً : تتفاعل مرتبطتان من الشارّد مع مدارين هجينين من النوع sp ويشكلان رابطتين تسانديتين من النوع σ .



يمكن تمثيل التغطية بين مدارات الذرة المركزية ومدارات المرتبطات كما يأتي :

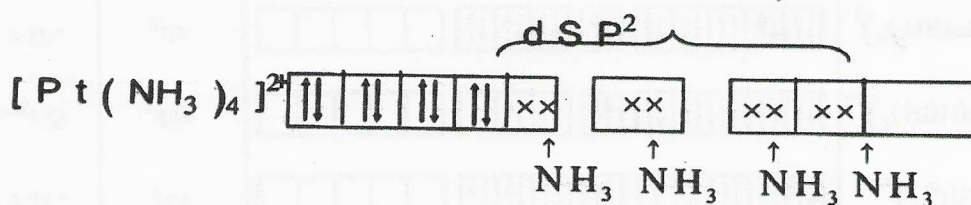
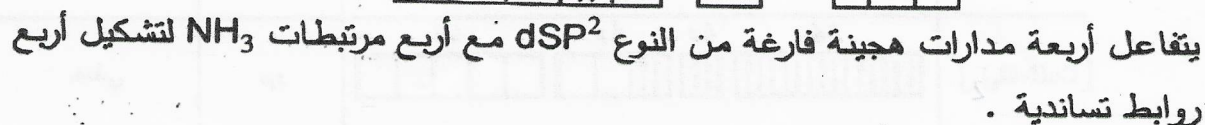


سادس : المغناطيسية : ديا

دراسة بنية المعقد

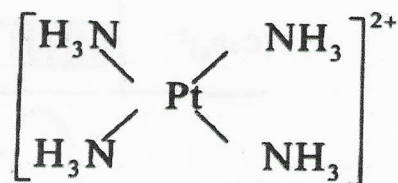


وتفاعل المدارات :

 $d s p^2$ 

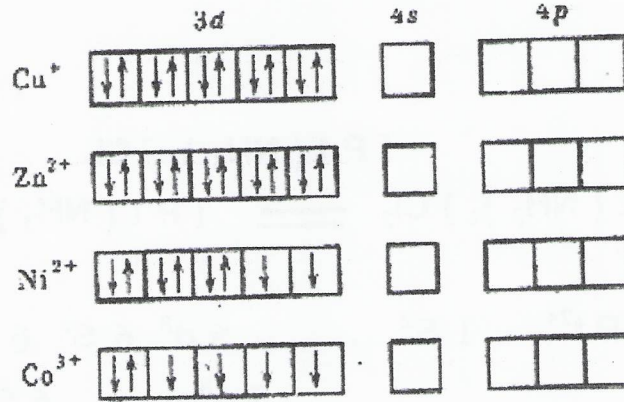
وتكون البنية المربعة مستوى :

المغناطيسية : ديا



تطبيق (٣) :

لنرى كيف تصف نظرية رابطة التكافؤ البنية الإلكترونية وصفات بعض معقدات معادن السلسلة الانتقالية الأولى، ولنأخذ النحاس والتوتياء والنيكل والكوبالت ، ونتذكر البنية الإلكترونية لشوارد هذه المعادن :



عند تشكيل المعقد أن توزع الإلكترونات على مدارات d للشاردة المركزية يمكن أن تبقى كما كانت عليه في الحالة الحرة أو يحدث تغيير في التوزيع الإلكتروني انظر الشكل (١-٢) .

المعقد	البنية الإلكترونية للمعقد	نمط التهجين	بنية المعقد
	3d 4s 4p 4d		
[Cu(NH ₃) ₂] ⁺	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	sp	خطي
[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	sp ³	رباعي وجوه
[Ni(CN) ₄] ²⁻	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	dsp ²	مربع مستوي
[NiCl ₄] ²⁻	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↓ ↓	sp ³	رباعي وجوه
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	d ² sp ³	ثماني وجوه
[CoF ₆] ³⁻	↑↓ ↓ ↓ ↓ ↓	sp ³ d ²	ثماني وجوه

الشكل (١-٢) : بعض المعقدات بطريقة رابطة التكافؤ

ففي الأمثلة المساقاة : يحافظ النحاس والتوتياء والنيكل في $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ والكوبالت في $[\text{CoF}_6]^{3-}$ على البنية الإلكترونية في الشوارد الحرة ، بينما باقي المعقدات يحدث تزاوج للإلكترونات و يتم تفريغ إلكترونات المدارات المشاركة في تشكيل الروابط σ . يحدث تزاوج للإلكترونات وتفريغ عندما تكون المرتبطات قوية ونكون بحاجة إلى مدارات فارغة ، وترتب المرتبطات حسب قوتها كما يأتي DMG :

$$\text{CO} > \text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{en} > \text{NH}_3 > \text{NCS}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$$

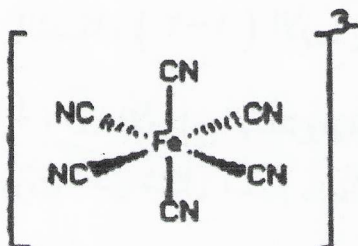
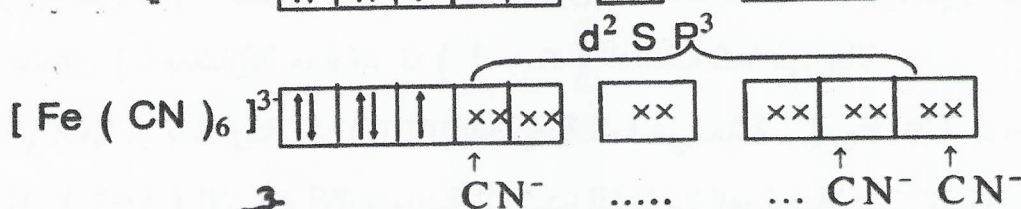
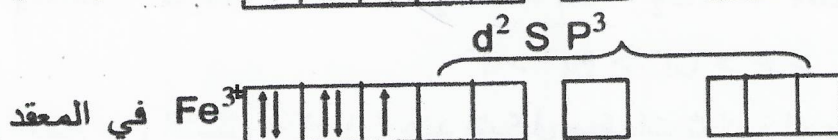
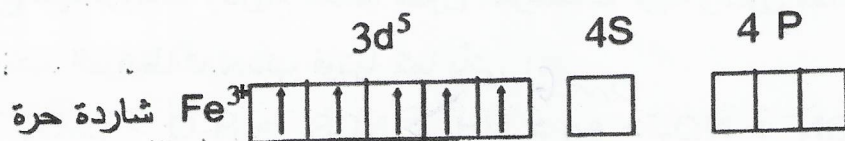
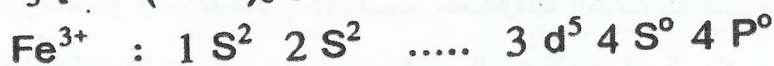
وكما هو واضح من الشكل (١-٢) عند تشكيل معقدات ثمانية الوجوه فإن التهجين يمكن أن يتحقق إما بمشاركة مدارات d ($n - 1$) الداخلية كما في حالة $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ أو بمشاركة مدارات nd الخارجية كما في حالة $[\text{CoF}_6]^{3-}$. صورت في الشكل (١-٢) الأزواج الإلكترونية العائدة للشاردة المركزية على شكل أسهم $(\uparrow\downarrow)$ أما الأزواج الإلكترونية العائدة للمرتبطات والمساهمة في تشكيل الروابط التساندية صورت على شكل أسهم منقطة (\cdot) .

★ عندما يكون التهجين خارجي من النوع (sp^3d^2) تتشكل روابط أطول ودرجة التداخل بين الغمامات الإلكترونية في هذه الحالة تكون أقل والرابطة بين المرتبطة والذرة المركزية تكون أضعف منها مقارنة بحالة التهجين الداخلي (d^2sp^3) ، لذلك فإن إزاحة شوارد الفلوريد في المعقد $[\text{CoF}_6]^{3-}$ تحدث بصورة أسهل والشاردة المعقدة أكثر فعالية من شاردة المعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ والتي يكون فيها التهجين داخلي والمعقد داخلي .

وكما هو واضح من البنية الإلكترونية للمعقدات في الجدول (٢-٢) فإن :

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ، $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ، $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ تتمتع بخصائص مغناطيسية من النوع ديا ، فهي لا تحتوي على إلكترونات عازية ، أما باقي المعقدات فإنها تتميز بخصائص مغناطيسية من النوع بارا نظراً لاحتوائها على إلكترونات عازية .

تطبيق (٤) : دراسة بنية المعقد : $K_3 [Fe (CN)_6]$



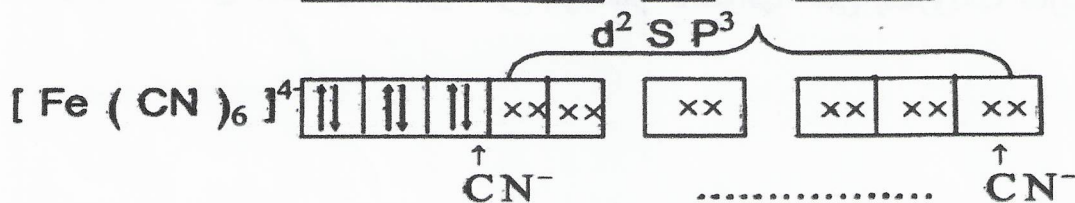
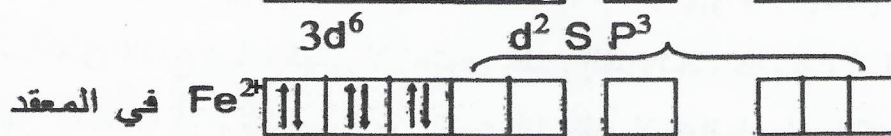
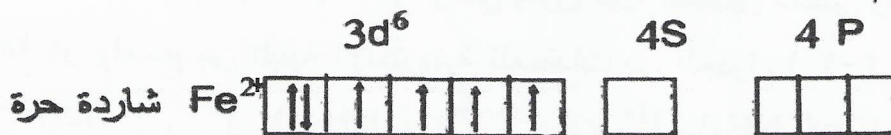
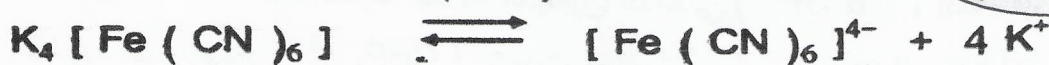
ملخص الدراسة : نمط التهجين : $d^2 SP^3$

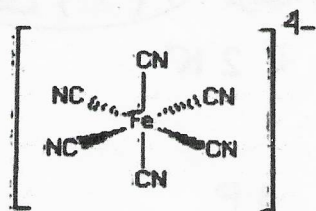
البنية الفراغية : ثماني وجوه

الروابط : تساندية من النوع σ

المغناطيسية: بارا والمعقد منخفض اللف الذاتي والمعقد داخلي.

تطبيق (٥) : دراسة بنية المعقد : $K_4 [Fe (CN)_6]$





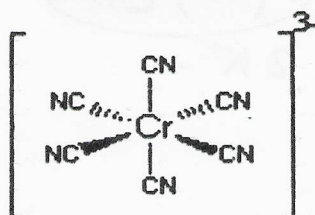
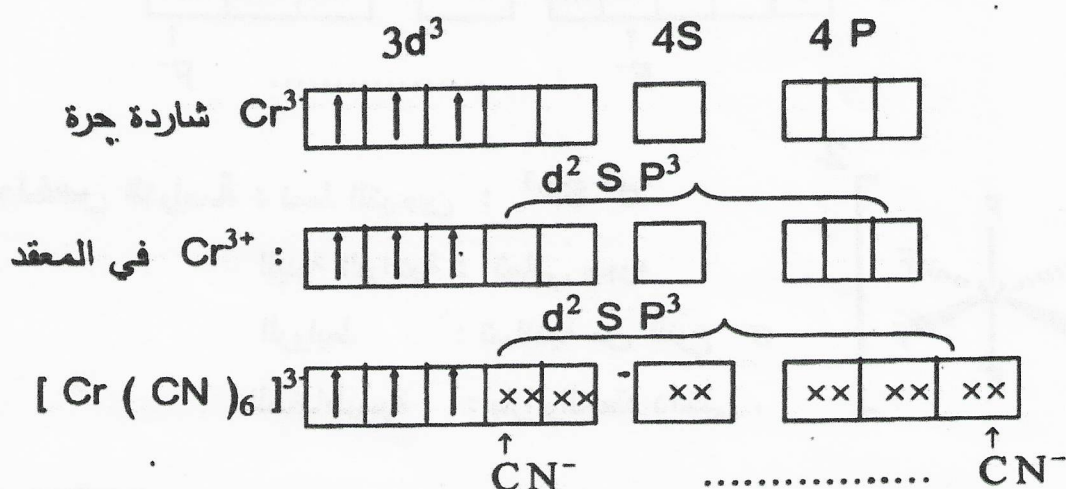
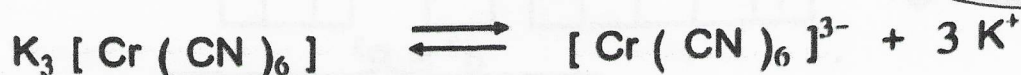
ملخص الدراسة : نمط التهجين : $d^2 sp^3$

البنية الفراغية : ثماني وجوه

الروابط : تساندية من النوع σ

المغناطيسية : ديا والمعدد داخلي .

تطبيق (6) : دراسة بنية المعدد $K_3 [Cr (CN)_6]$

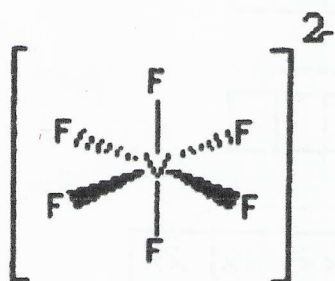
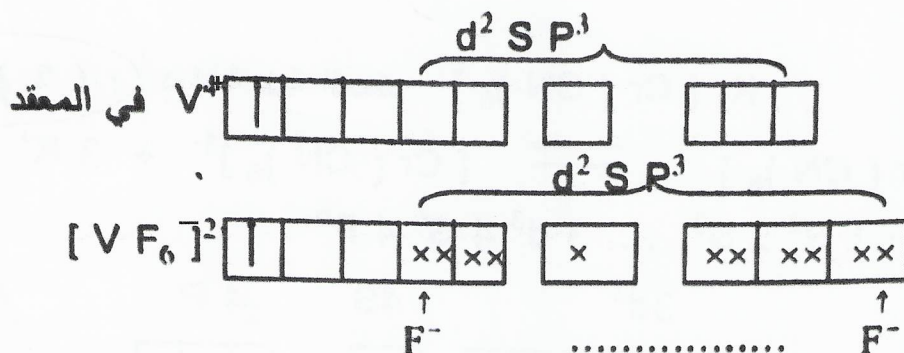
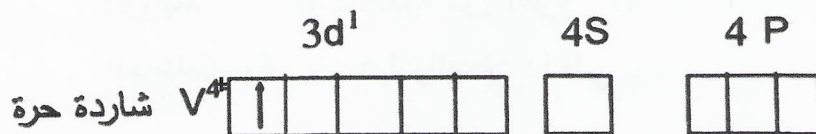


ملخص الدراسة : نمط التهجين : $d^2 sp^3$

البنية الفراغية : ثماني وجوه

الروابط : تساندية من النوع σ

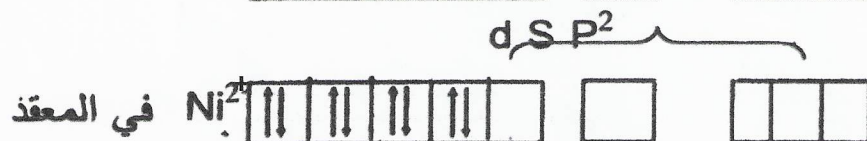
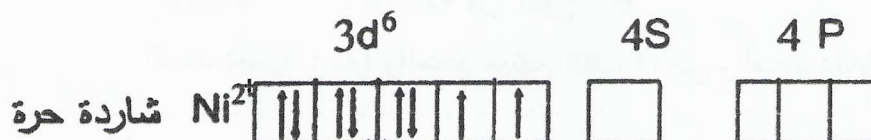
المغناطيسية : بارا والمعدد مرتفع اللف الذاتي والمعدد داخلي.

تطبيق (٧) : دراسة بنية المعقد $K_2 [V F_6]$ ملخص الدراسة : نمط التهجين : d² SP³

البنية الفراغية : ثماني وجوه

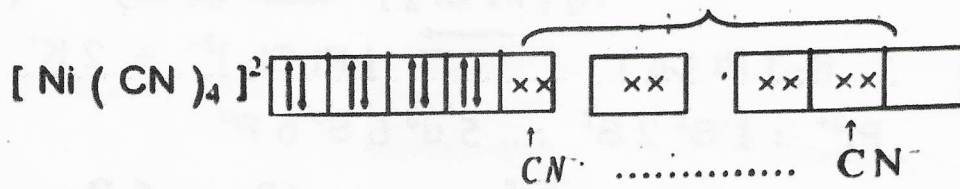
الروابط : تساندية من النوع σ

المغناطيسية : بارا والمعقد داخلي .

تطبيق (٨) : دراسة بنية المعقد $K_2 [Ni (CN)_4]$ 

المرتبطة قوية

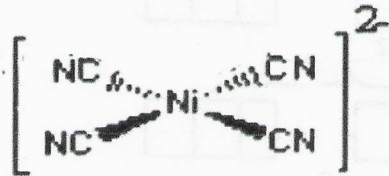
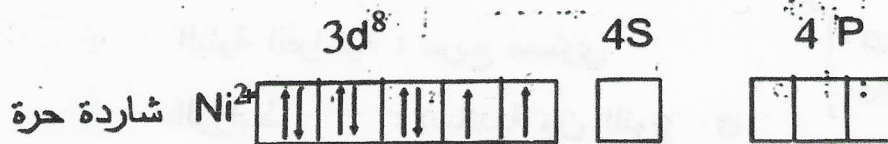
يحدث تزاوج

$d s p^2$ ملخص الدراسة : نمط التهجين : $d s p^2$

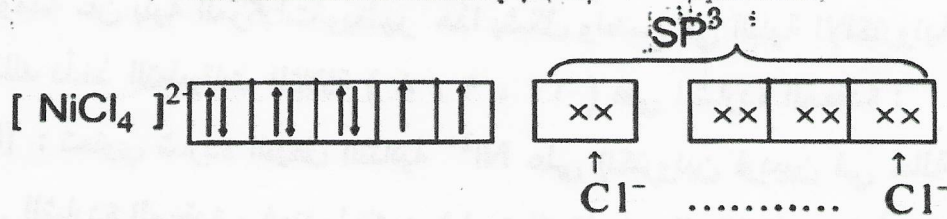
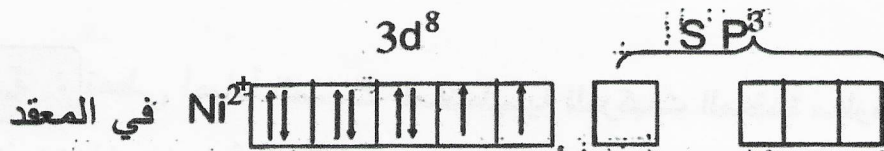
البنية الفراغية : مربع مستوي

الروابط : تساندية من النوع σ

المغناطيسية : ديا .

تطبيق (٩) : دراسة بنية المعقد $K_2[NiCl_4]$ 

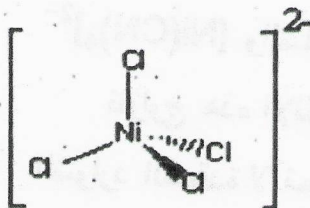
المرتبطة ضعيفة

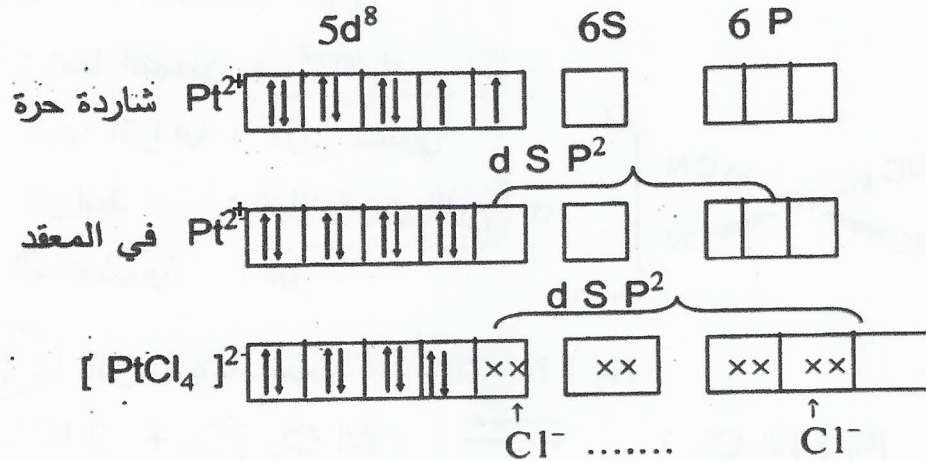
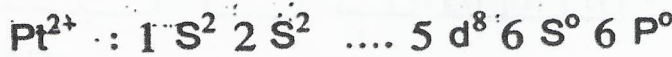
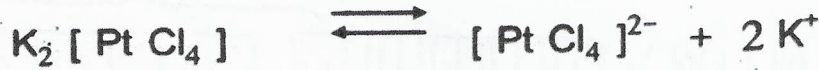
ملخص الدراسة : نمط التهجين : sp^3

البنية الفراغية : رباعي الوجوه

الروابط : تساندية من النوع σ

المغناطيسية : بارا والمعقد مرتفع اللف الذاتي .

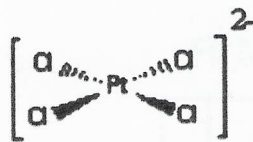


تطبيق (10) : دراسة بنية المعقد $K_2 [Pt Cl_4]$ ملخص الدراسة : نمط التهجين : dSP^2

البنية الفراغية : مربع مستوي

الروابط : تساندية من النوع σ

المغناطيسية : ديا .

**ملاحظة :** تعطي أحياناً الصفات المغناطيسية للمركبات المعقدة معلومات قيمة عن نوعالتهجين ، ومنه عن بنية المركبات ويظهر هذا بشكل واضح في البنية الإلكترونية d^8 3 .
ولتوضيح ذلك نأخذ التطبيقات الثلاثة (٨ ، ٩ ، ١٠) ففي الشاردة المعقدة :

$[NiCl_4]^{2-}$: تحتوي شاردة النيكل الثنائية Ni^{2+} على إلكترونين فرديين في حالة الشاردة الحرة ، وفي الشاردة المعقدة ، فعندما تكون شاردة النيكل في الحالة الهجينة SP^3 ، ومغناطيسيتها من النوع بارا . وبالعكس خلال التهجين dSP^2 للشاردة المعقدة $[Ni(CN)_4]^{2-}$ والشاردة المعقدة $[Pt Cl_4]^{2-}$.

تتزوج هذه الإلكترونات الفردية نتيجة تهيج مدار واحد من مدارات d ، إن مثل هذه الشوارد المعقدة لا تحتوي إلكترونات فردية ، مما يؤدي إلى أن عزمها مساو للصفر ، أي مغناطيسيتها من نوع ديا .

وبذلك نستطيع التنبؤ بالشكل الفراغي للمعقدات ذات التركيب d^8 للذرة المركزية إذا

عرفنا الصفات المغناطيسية للمعقد :

- إذا كانت المغناطيسية من النوع ديا تكون البنية مربع مستوي.

- إذا كانت المغناطيسية من النوع بارا تكون البنية رباعي وجوه .

دراسة المعقدات معتدلة الشاردة المعقدة :

أعطت نظرية رابطة التكافؤ شرحاً للمعقدات معتدلة الشاردة المعقدة مثل المعقدات

الكربونيلية حيث تلعب ذرات المعادن الانتقالية دور الذرة المركزية ودرجة أكسدتها تساوي

الصفر أما المرتبطات فتكون معتدلة مثل جزيئات أول أكسيد الكربون .

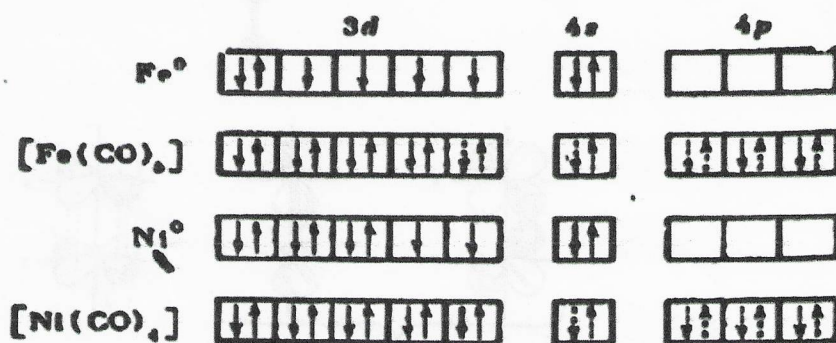
تُعد المعقدات الكربونيلية مواد ذات خصائص مغناطيسية من النوع ديا حيث إن

جميع إلكترونات المعدن تتزوج .

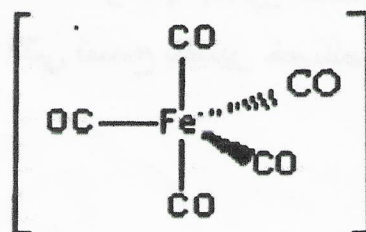
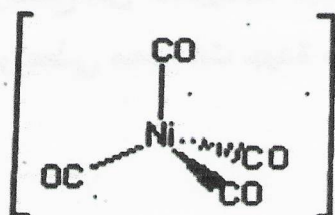
نورد فيما يأتي التوزيع الإلكتروني لذرات الحديد والنيكل المعتدلة ومن ثم المعقدات

الكربونيلية لهذين المعقدين $[Fe(CO)_5]$ ، $[Ni(CO)_4]$.

كما نرى يحدث تزواج وانتقال للإلكترونات .



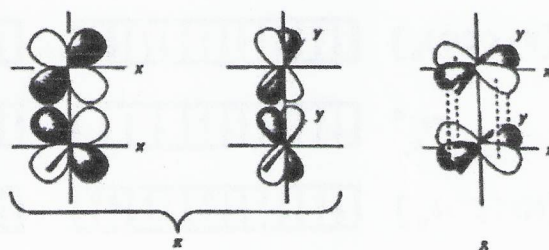
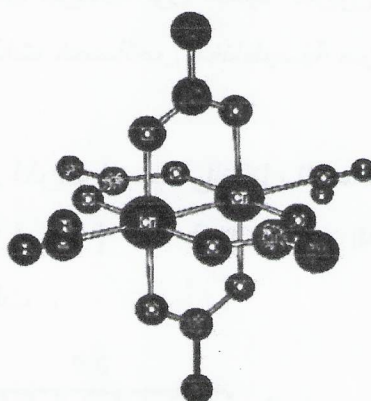
حدث تزواج وانتقال للإلكترونات



المعقد ثنائي النوى :

تدخل كل ذرة مركزية (Cr) بتهجين d^2sp^3 أي يتشكل لدينا مدارات هجينة من النوع d^2sp^3 ، خمسة منها فارغة ومدار يحتوي على إلكترون وحيد. ترتبط مجموعات الخلايا الجسرية ثنائية السن بين نواتي الكروم وترتبط مع كل ذرة كروم جزيئة ماء .

إن التأثير المتبادل القوي بين شاريتي الكروم في المعقد يؤدي إلى تشكل أربع روابط بينهم هي : رابطة σ ، رابطتان π ، رابطة δ .



نواقص نظرية رابطة التكافؤ :

كما هو واضح من التطبيقات السابقة فإن نظرية رابطة التكافؤ تتنبأ بصورة صحيحة لعدد التساند، وتعطي معلومات جيدة عن بنية المعقدات ، التي تسمح بتفسير خصائصها

المغناطيسية ، يضاف إلى ذلك ميزة مهمة ، وهي كل تكافؤ في صيغة المعقد يوافق رابطة ثنائية الإلكترون ، بحيث يتطابق مع التمثيل العادي لبنية المعقد ، ولابد من الإشارة إلى أن هذه النظرية تُعد مقربة ، فهي ذات نواقص تذكر منها :

- ١- تعطي تفسيراً لطبيعة المعقدات بشكل عيني فقط .
- ٢- لا تعطي تفسيراً لطيف امتصاص المعقدات، وذلك لعدم توافر المعلومات عن مستويات الطاقة التي تتحرك بينها الإلكترونات .
- ٣- لا يمكن اعتماداً عليها حساب الخواص المغناطيسية بشكل مفصل .
- ٤- لا يمكنها إعطاء الطاقات النسبية للأشكال الهندسية المختلفة .

انتهت المحاضرة