



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

1

المادة : كيمياء لاعضوية ٣

المحاضرة : الثالثة/نظري / د. تمارة

A to Z مكتبة

Facebook Group : A to Z مكتبة



كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية



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



الكيمياء الاعضوية ٣

القسم النظري

لطلاب السنة الثالثة

قسم الكيمياء

المحاضرة الثالثة

أستاذ المقرر

د. تمارة شهرلي

للعام الدراسي 2024-2025

نظرياته الارتباط في المعقاداته

مقدمة

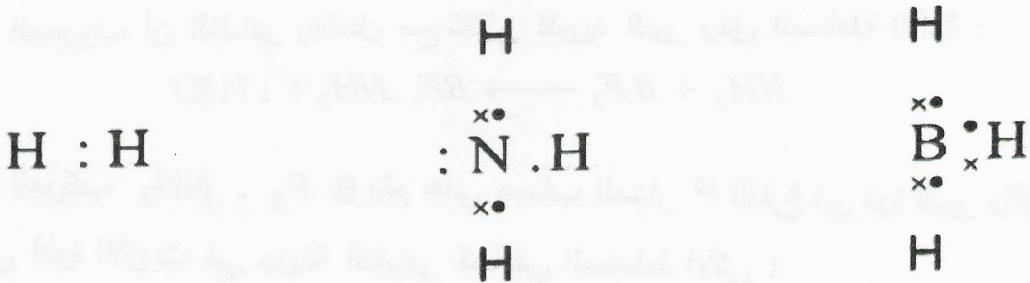
إذا أخذنا هيدرات أو أمونيات بعض الأملاح ، نجد أن جزيئات الماء أو النشار ، مرتبطة برابطة ضعيفة ويمكن طردها بسهولة بالتسخين ، وتعد هذه الروابط بين الشوارد المعدنية وجزئيات الماء (أو النشار) روابط بين شاردة وثنائي قطب ، لأنها ناشئة عن التجاذب الكهربائي بين الشاردة المعدنية والجزيء القطبى . وبالحقيقة جزيئات النشار 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 وبالآتي فإن محصلة التجاذب الكهربائي بين الشاردة المعدنية والجزيء المستقطب هي المسيبة للروابط من هذا النوع . بسبب وجود هذا التجاذب بين شاردة وثنائي قطب وليس بين شارديتين فإن الارتباط يكون ضعيفاً ويخترب بسرعة مقارنة مع الرابطة الشاردية . ويمكن تشكيل روابط أقوى إذا وجد في الشاردة المعدنية مدارات فارغة تستطيع قبول الإلكترونات من جزيئات الماء أو النشار مشكلة روابط تساندية . قد يكون من المفيد التأكيد هنا مرة ثانية بأن الرابط التساندية هي روابط مشتركة وذلك لأن كل رابطة منها تتضا عن وجود إلكترونين تتشارك عليهما ذرتان وتسميتها تساندية لا تعني أكثر من أن الإلكترونين يعودان أصلاً إلى إحدى الذرتين .

تستخدم لوصف الرابطة الكيميائية في المعقادات نظريات عدّة 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 تفريبي ولكن نظرية من هذه النظريات إيجابياتها ونواقصها .

نظريّة رابطة التكافؤ

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



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

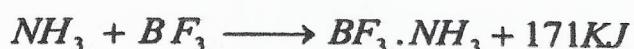
ثم جاء بعد ذلك العالمان (Pauling - Slater) وعمما الفرضية السابقة على جزيئات متعددة الذرات ذات روابط مشتركة .

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

ولحل هذا الإشكال تم إدخال مفهوم التهجين فأثناء التسائد يحصل تهجين مدارات الذرة المركزية حيث يتتشكل مدارات هجينية متكافئة بالشكل والطاقة ولكن مختلفة بالاتجاه ، وهذه المدارات الهجينية 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 تقسيم بنية المعقّدات وتقسيم الخصائص المغناطيسية بصورة كيفية وسهلة. وبعد المعقّد من وجهة نظر رابطة التكافؤ ، ظهر اعلاً بين قاعدة لويس (مرتبطة) وحمض لويس (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 $NH_3 \cdot BF_3$ يتم على حساب المدار P الفارغ في ذرة البور والزوج الإلكتروني لذرة الأزوت في جزيئه 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 مثالي تكون ذرة الأزوت ، أما الذرة الآخذة فهي الذرة التي تقدم المدار الفارغ أي التي تستقبل الزوج الإلكتروني وفي مثالي 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 ويشكل خاص حالة المعادن الانتقالية .

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

- ١ - عدد مدارات الذرة المركزية المشاركة في تشكيل الروابط التساندية يساوى عدد المرتبطات المحيطة بالذرة المركزية .
- ٢ - مدارات الذرة المشاركة في تشكيل الروابط التساندية تكون مهجنة .
- ٣ - المدارات المهجنة تملك اتجاهات محددة بالفراغ .

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

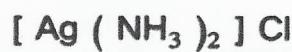
المعقد	نط التهجين	البنية الفراغية للمدارات المهجنة
M L ₂	SP	خطي
M L ₃	SP ²	مثُلث مستوي
M L ₄	SP ³ , Sd ³ d ³ s	رباعي الوجه مربع مستوى
M L ₅	dSP ³ , SP ³ d	هرم مثلي مضاعف
M L ₆	d ² SP ³ , SP ³ d ²	ثماني وجوه
M L ₇	d ³ SP ³	هرم خماسي مضاعف
M L ₈	d ⁴ SP ³	هرم سادسي مضاعف اثني عشري الوجه

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 .

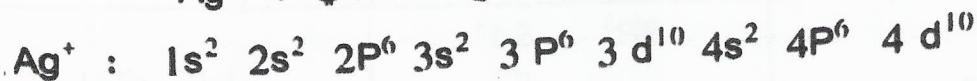
وسنعتمد في دراسة المعقدات خطوات ثابتة ومتسللة ثم نلخص الدراسة السابقة
 بملخص بسيط وفق المثال الأول :

تطبيق (١)

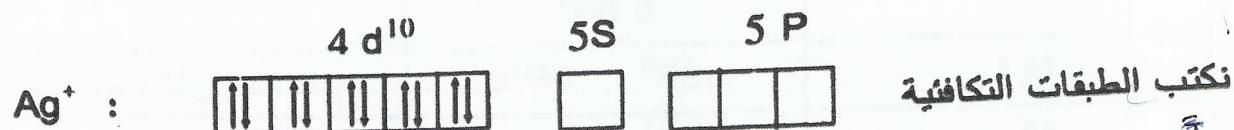


دراسة بنية المعقد :

أولاً : نكتب معادلة التشرد :

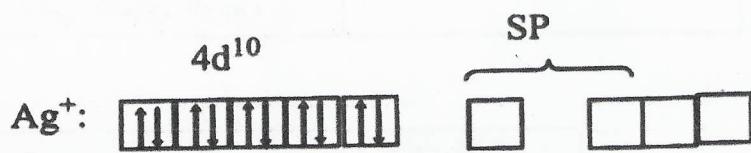
ثانياً : تحديد درجة الأكسدة للشاردة المركزية والتوزيع الإلكتروني لها Ag^+ 

ثالثاً : التوزيع الإلكتروني للشاردة الحرة وللشاردة المعقدة :

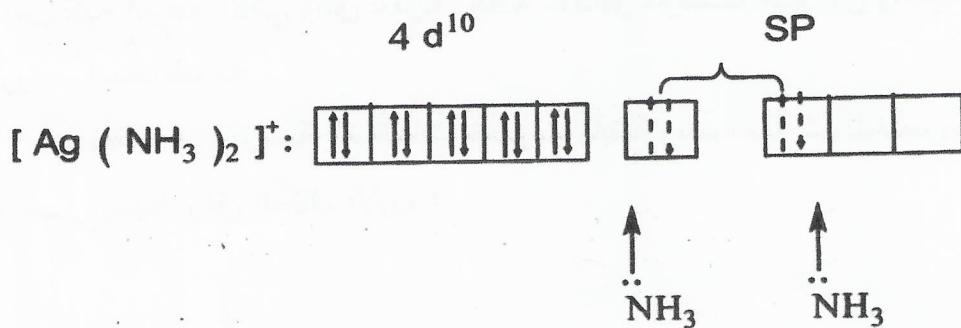


نكتب الطبقات التكافؤية

رابعاً : تملك شاردة الفضة في الطبقات التكافؤية مدارات فارغة والتي يمكن أن تلعب دور الآخذ للأزواج الإلكتروني. يتفاعل مدار 5S ومدار 5P من شاردة الفضة مع بعضهما البعض ويشكلان مدارين هجينين فارغين من النوع SP : بنية خطية



خامساً : تتفاعل مربطتان من الشادر مع مدارين هجينين من النوع SP ويشكلان رابطتين تسانديتين من النوع σ .



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



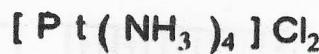
ملخص الدراسة : نمط التهجين : SP

البنية : خطية

الروابط : تساندية من النوع σ

المغناطيسية : ديا

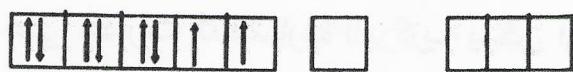
تطبيق (٢) :



دراسة بنية المعقد



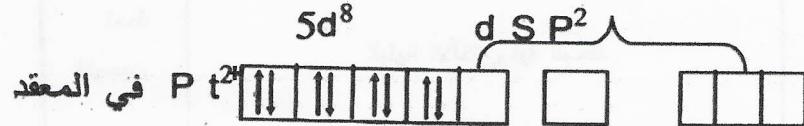
3) : Pt^{2+} شاردة حرة (3)



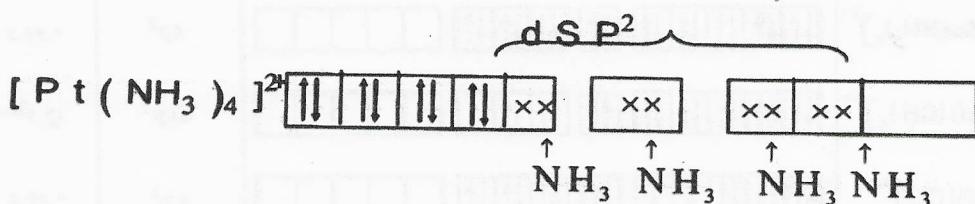
لتشكيل روابط متينة الأربع طافقاً تفريغ مدار من مدارات d 5 وذلك بتزامن الإلكترونات

وتفاعل المدارات :

$d\text{SP}^2$ و 5d و 6S لتشكيل أربعة مدارات هجينية فارغة من النوع



يتفاعل أربعة مدارات هجينية فارغة من النوع $d\text{SP}^2$ مع أربع مرتبطات NH_3 لتشكيل أربع روابط تساندية .



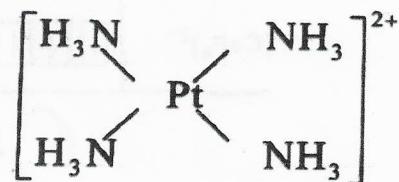
وتكون البنية المربعة مستوى :

ملخص الدراسة : نمط التهجين : $d\text{SP}^2$

البنية : مربع مستوى

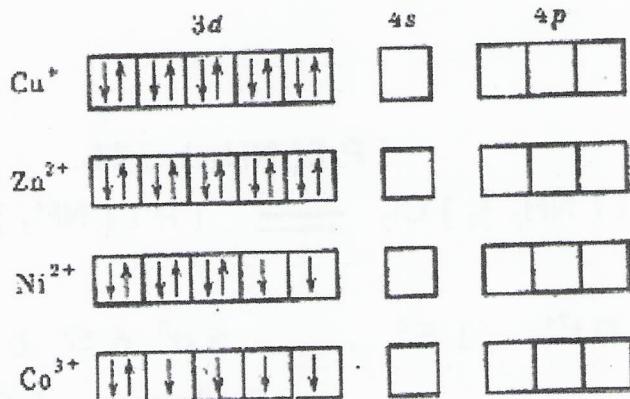
الروابط : تساندية من النوع σ

المغناطيسية : ديا



تطبيق (٣) :

لنجرب كيف تصف نظرية رابطة التكافؤ البنية الإلكترونية وصفات بعض معقدات معادن السلسلة الانتقالية الأولى، ولنأخذ النحاس والتوكاء والنikel 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 الحرجة أو يحدث تغيير في التوزيع الإلكتروني انظر الشكل (١-٢) .

المعقد	البنية الإلكترونية للمعبد	نطاق التجاوز	بنية المعقد
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+}$		sp	خطي
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$		sp ³	رباعي وجود
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$		dsp ²	مربع مستوي
$[\text{NiCl}_6]^{2-}$		sp ³	رباعي وجود
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$		d ² sp ³	ثماني وجود
$[\text{CoF}_6]^{3-}$		sp ³ d ²	ثماني وجود

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

في الأمثلة المساقة : يحافظ النحاس والتوكاء والنikel في $[NiCl_4]^{2-}$ والكوبالت في $[CoF_6]^{3-}$ على البنية الإلكترونية في الشوارد الحرة ، بينما باقي المعقادات يحدث تزاح للاكترونات و يتم تفريغ إلكترونات المدارات المشاركة في تشكيل الروابط . يحدث تزاح للاكترونات وتفرغ عندما تكون المرتبطة قوية ونكون بحاجة إلى مدارات فارغة ، وترتبط المرتبطة حسب قوتها كما يأتي :

$$DM \quad \text{CO} > CN^- > NO_2^- > en > NH_3 > NCS^- > H_2O > C_2O_4^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > I^-$$

وكما هو واضح من الشكل (١-٢) عند تشكيل معدات ثمانية الوجوه فإن التهجين يمكن أن يتحقق إما بمشاركة مدارات d ($n - 1$) الداخلية كما في حالة $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ أو بمشاركة مدارات nd الخارجية كما في حالة $[Co F_6]^{3-}$. صورت في الشكل (١-٢) الأزواج الإلكترونية العائدة للشاردة المركزية على شكل أسهم ($\uparrow \downarrow$) ، أما الأزواج الإلكترونية العائدة للمرتبطة والمساهمة في تشكيل الروابط التساندية صورت على شكل أسهم منقطة ($\circ \circ$) .

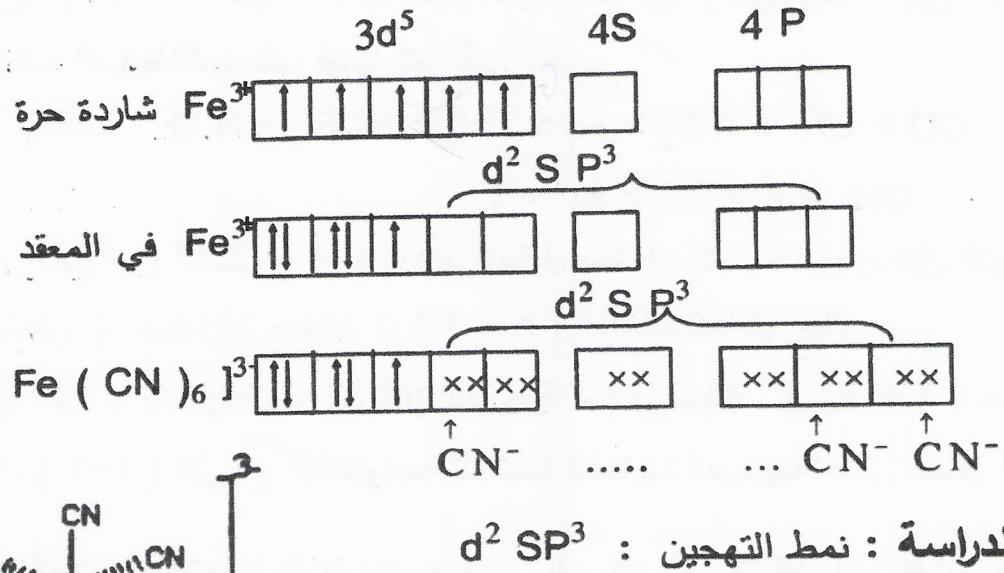
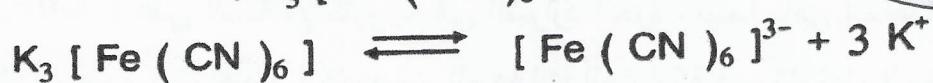
* عندما يكون التهجين خارجي من النوع (SP^3d^2) تتشكل روابط أطول ودرجة التداخل بين الغمامات الإلكترونية في هذه الحالة تكون أقل والرابطة بين المرتبطة والذرة المركزية تكون أضعف منها مقارنة بحالة التهجين الداخلي (d^2SP^3) ، لذلك فإن إزاحة شوارد الفلوريد في المعد $[CoF_6]^{3-}$ تحدث بصورة أسهل والشاردة المعقدة أكثر فعالية من شاردة المعد $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ والتي يكون فيها التهجين داخلي والمعد داخلي .

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

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+}, [Zn(NH_3)_6]^{3+}$$

مغناطيسية من النوع ديا ، فهي لا تحتوي على إلكترونات عازية ، أما باقي المعدات فإنها تتميز بخصائص مغناطيسية من النوع بارا نظراً لاحتواها على إلكترونات عازية .

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



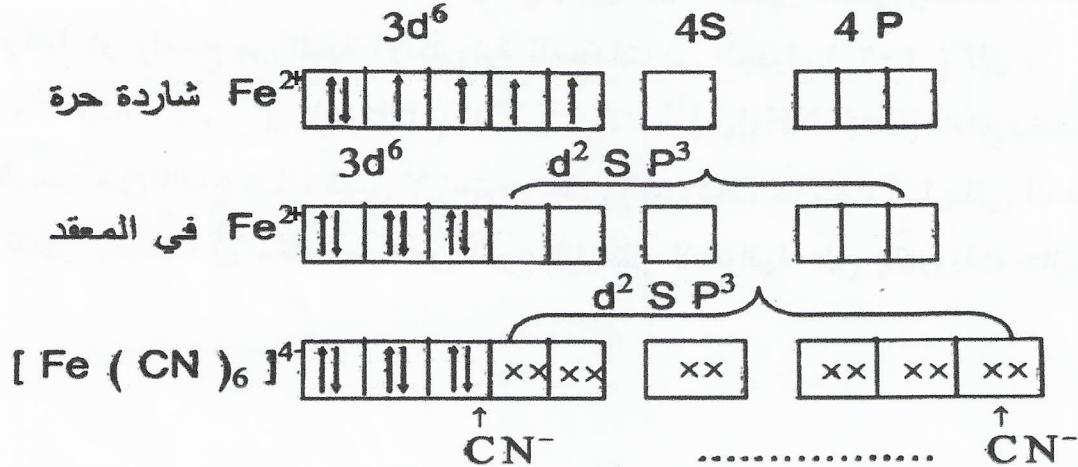
ملخص الدراسة : نمط التهجين :

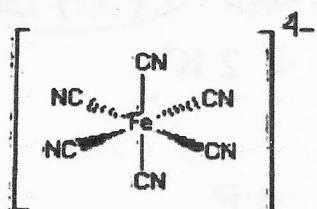
البنية الفراغية : ثمانى وجوه

الروابط σ : تساندية من النوع

المغناطيسية: بارا والمعقد منخفض اللف الذاتي والمعقد داخلي.

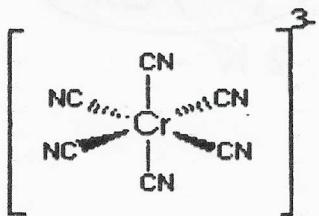
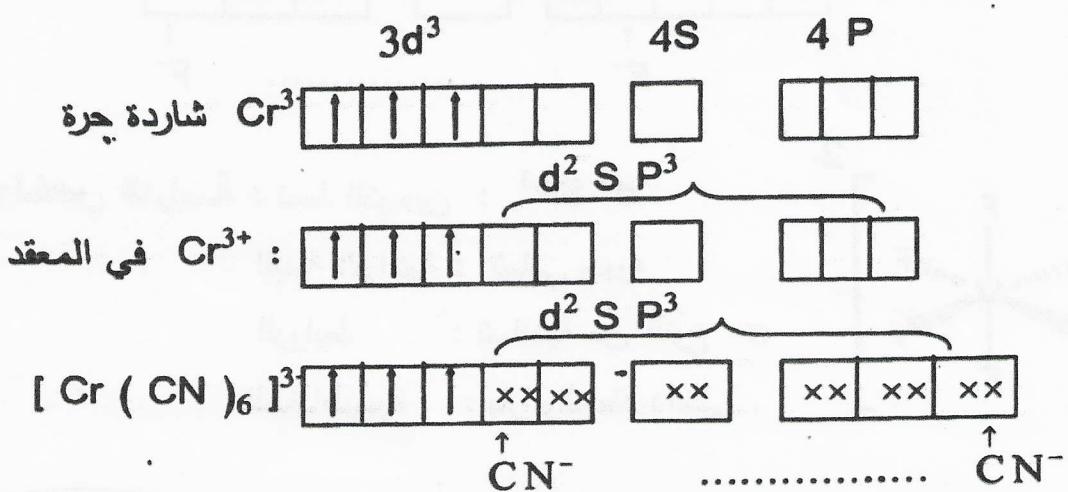
تطبيقات (٥) : دراسة بنية المعقد $K_4[Fe(CN)_6]$





ملخص الدراسة : نمط التهجين : $d^2 SP^3$
البنية الفراغية : ثمانية وجوه
الروابط : تساندية من النوع σ
المغناطيسية : ديا والمعقد داخلي.

تطبيق (٦) : دراسة بنية المعقد $K_3[Cr(CN)_6]$



ملخص الدراسة : نمط التهجين : $d^2 SP^3$
البنية الفراغية : ثمانية وجوه
الروابط : تساندية من النوع σ
المغناطيسية : بارا والمعقد مرتفع اللف الذاتي والمعقد داخلي.

تطبيق (٧) : دراسة بنية المعدن



Molecular orbital energy level diagram for the H_2 molecule. The diagram shows two atomic orbitals (AOs) on the left and right, each containing one electron (\downarrow). These combine to form two molecular orbitals (MOs) in the center: a bonding MO (top, filled with $\uparrow\downarrow$) and an antibonding MO (bottom, empty). The antibonding MO is labeled σ^0 .

The diagram shows the periodic table from period 4 to period 7, highlighting the d-block transition metals. The elements are arranged in a grid where each horizontal row represents a period and each vertical column represents a group. The d-block is represented by a series of boxes, each containing two columns of squares. Above this block, the text "d² S P³" is written with a bracket underneath it, indicating the electron configuration for the transition metals.

$d^2 S P^3$

The diagram illustrates the electronic configuration of $V F_6^-$. It features three horizontal rows of boxes representing atomic orbitals. The first row contains five boxes, the second row contains one box, and the third row contains three boxes. Arrows point from the labels F^- to the first and third boxes of the first row, and another arrow points from the label F^- to the third box of the third row. The boxes are filled as follows: Row 1 has two 'x's in the first and second boxes; Row 2 has one 'x' in the single box; Row 3 has 'xx' in the first and second boxes, and 'xx' in the third box.

The diagram shows a beam element with two nodes. The left node is labeled with force F pointing downwards. The right node is labeled with force F pointing upwards. The beam has a length L indicated by a horizontal dimension line.

- ملخص الدراسة : نمط التهجين : $d^2 SP^3$
- البنية الفراغية : ثمانى وجوه
- الروابط : تساندية من النوع 5
- المغناطيسية : بارا والمعقد داخلى .

تطبيقات (٨)



شاردة حرة Ni^{2+}

$3d^6$ $4S$ $4P$

$d\ S\ P^2$

Ni²⁺ في المعدن

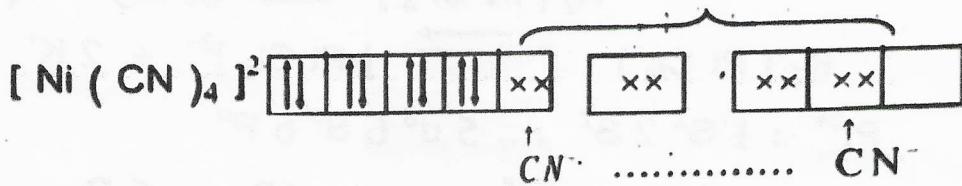
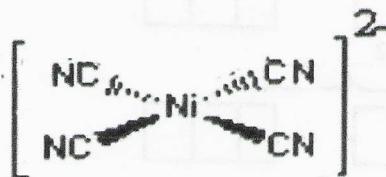
--	--	--	--	--

--	--

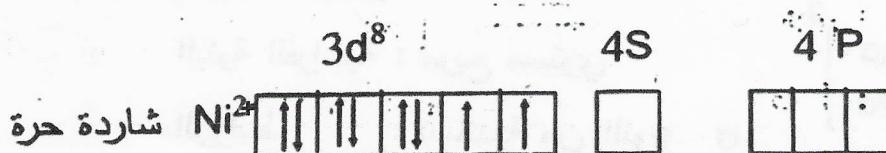
--	--	--

المربيطة قوية

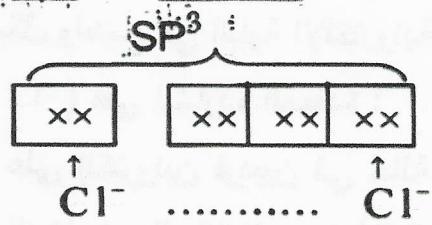
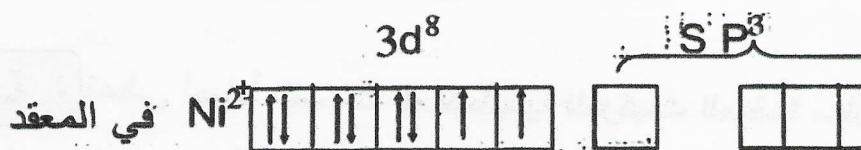
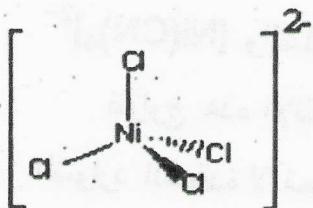
یحییٰ تراظج

$d\text{SP}^2$ ملخص الدراسة : نمط التهجين : $d\text{SP}^2$ 

البنية الفراغية : مربع مستوي
الروابط σ : تساندية من النوع
المغناطيسية : ديا .

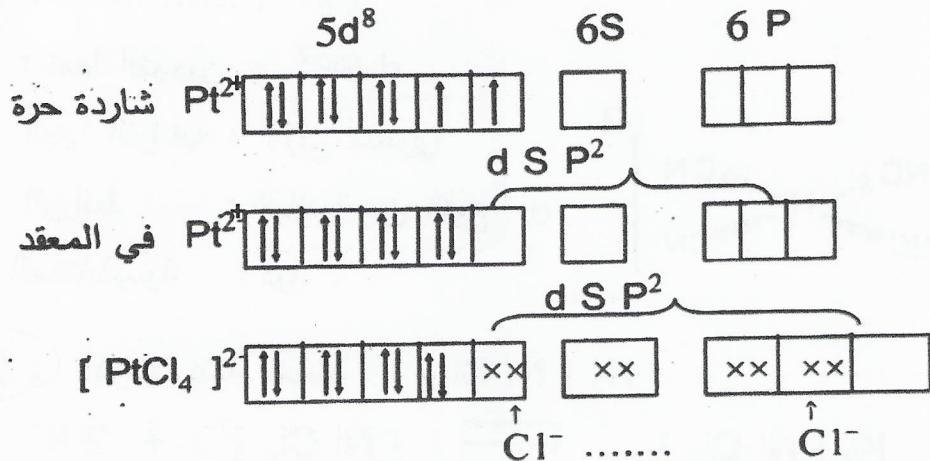
دراسة بنية المعقد $\text{K}_2[\text{NiCl}_4]$:
 $\text{Ni}^{2+} : 1\text{S}^2 2\text{S}^2 \dots 3\text{d}^8 4\text{S}^0 4\text{P}^0$


المرتبطة ضعيفة

ملخص الدراسة : نمط التهجين : SP^3 

البنية الفراغية : رباعي الوجوه
الروابط σ : تساندية من النوع
المغناطيسية : بارا والمعقد مرتفع اللف الذاتي .

تطبيق (10) : دراسة بنية المعقد $K_2 [Pt Cl_4]$



ملخص الدراسة : نمط التهجين :



البنية الفراغية : مربع مستوي

الروابط : تساندية من النوع ٥

المغناطيسية : دیا .

ملاحظة : تعطي أحياناً الصفات المغناطيسية للمركبات المعقدة معلومات قيمة عن نوع التهجين ، ومنه عن بنية المركبات ويظهر هذا بشكل واضح في البنية الإلكترونية^٣ وللتوسيع ذلك نأخذ التطبيقات الثلاثة (١٠ ، ٩ ، ٨) في الشاردة المعقدة :

$[NiCl_4]^{2-}$: تحتوي شاردة النikel الثنائي Ni^{2+} على إلكترونين فرديين في حالة الشاردة الحرة ، وفي الشاردة المعقدة ، فعندما تكون شاردة النikel في الحالة المهجينة SP^3 ، ومغناطيسيتها من النوع بارا . وبالعكس خلال التهجين dSP^2 للشاردة المعقدة $[Ni(CN)_4]^{2-}$ والشاردة المعقدة $[PtCl_4]^{2-}$.

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

و بذلك 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.

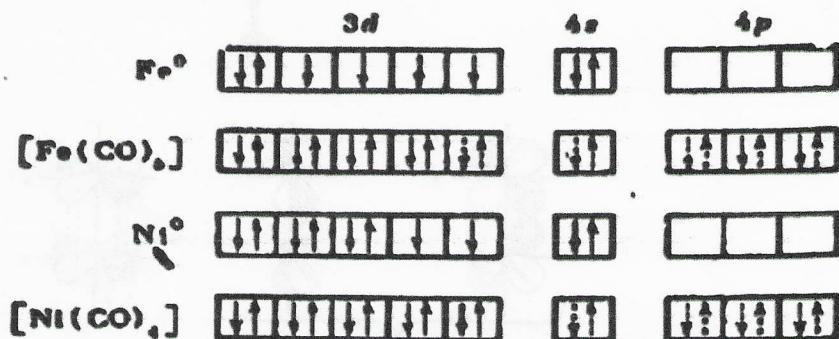
- إذا كانت المغناطيسية من النوع بارا تكون البنية رباعي وجوه .

دراسة المعقدات معتدلة الشاردة المعقدة :

أعطت نظرية رابطة التكافوز شرحًا للمعقدات معتدلة الشاردة المعقدة مثل المعقدات الكربونيلية حيث تلعب ذرات المعادن الانتقالية دور الذرة المركزية ودرجة أكسستها تساوي الصفر أما المرتبات فتكون معتدلة مثل جزيئات أول أكسيد الكربون .

تُعد المعقدات الكربونيلية مواد ذات خصائص مغناطيسية من النوع ديا حيث إن جميع الإلكترونات المعدن تتزاوج .

نورد فيما يأتي التوزيع الإلكتروني لذرات الحديد والنikel المعتدلة ومن ثم المعقدات الكربونيلية لهذين المعقدتين $[Fe(CO)_5]$ ، $[Ni(CO)_4]$. كما نرى يحدث تزاوج وانتقال للإلكترونات .



حدث تزاوج وانتقال للإلكترونات

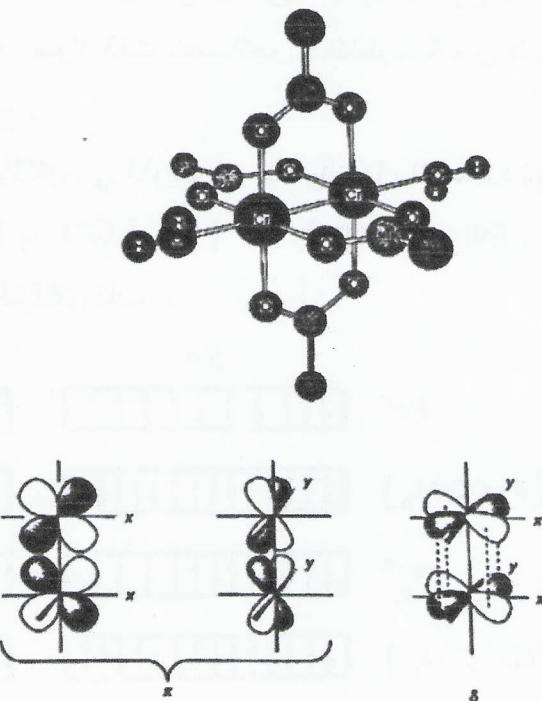


المعدن ثانوي النوع :

تدخل كل ذرة مركبة (Cr) بتهجين d^2sp^3 أي يشكل لدينا مدارات هجينة من النوع d^2sp^3 ، خمسة منها فارغة ومدار يحتوى على إلكترون واحد.

ترتبط مجموعات الخلط الجسرية ثنائية السن بين نواتي الكروم وترتبط مع كل ذرة كروم جزئية ماء .

إن التأثير المتبادل القوي بين شارئي الكروم في المعدن يؤدي إلى تشكيل أربع روابط بينهم هي : رابطة 5 ، رابطتان π ، رابطة 8 .



نواقص نظرية رابطة التكافؤ :

كما هو واضح من التطبيقات السابقة فإن نظرية رابطة التكافؤ تتباين بصورة صحيحة لعدد التساند، وتعطي معلومات جيدة عن بنية المعقادات ، التي تسمح بتقسيم خصائصها

المغناطيسية ، يضاف إلى ذلك ميزة مهمة ، وهي كل تكافؤ في صيغة المعقد يواافق رابطة ثنائية الإلكترون ، بحيث يتطابق مع التمثيل العادي لبنية المعقد ، ولابد من الإشارة إلى أن هذه النظرية تعد مقرية ، 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 سويات 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