جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم: الكيمياء
المرحلة: الثالثة
المادة: الكيمياء التناسقية

عنوان المحاضرة: نظرية اصرة التكافؤ (V.B.T)

اسم التدريسي: م.د. دينا سعدي محمدصبحي

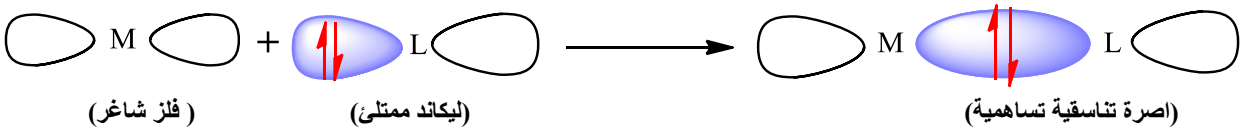
الايميل الجامعي: deena3@tu.edu.iq

## النظريات التي تفسر طبيعة الاصرة التناسقية

توجد نظريات تفسر طبيعة الاصرة التناسقية بين الايون الفلزي المركزي M والذرة المانحة الليكاند L هل هي اصرة ايونية ام تساهمية ام ذات صفة ايونية تساهمية وهذه النظريات هي:

### نظرية اصرة التكافؤ (Valance Bond Theory) (V.B.T)

لقد تم تطوير الكثير من المفاهيم الحديثة لنظرية اصرة التكافؤ وتطبيقاتها على المركبات التساهمية من قبل العالم باولنك حيث طبق هذه النظرية على المركبات التناسقية بنجاح كبير اذ تتكون هذه المركبات نتيجة تداخل بين اوربيتالات الليكاند الممتلئ (قواعد لويس) واوربيتالات الايون الفلزي المركزي الفارغة (حوامض لويس) مكونة اصرة تناسقية بينهما التي تكون هذه الاصرة ذات صفة تساهمية نقية كما موضح:




( فلز شاغر) (ليكاند ممتلئ) (اصرة تناسقية تساهمية)

*اهم فرضيات نظرية اصرة التكافؤ:

- تهجين الاوربيتالات الذرية لذرة الفلز المركزي وبذلك نحصل على اوربيتالات جزيئية مهجنة.
- تتكون اوربيتالات المهجنة على ذرة الفلز المركزي من تهجين اوربيتالات s, p, d.
- الاوربيتالات الفارغة هي التي تشترك بالتهجين.
- لم تحدد هذه النظرية اشكال اوربيتالات الليكاند الا انها فرضت كونها اوربيتالات تآصرية من نوع سيكما مملوءة بالالكترونات.
- الاوربيتالات المهجنة تكون متكافئة في الطاقة.
- تتكون المعقدات ذات اشكال هندسية معينة تعتمد على نوع التهجين.
- الاصرة التناسقية المتكونة بين الليكاند والفلز هي اصرة تساهمية.

*يمكن تلخيص كيفية إيجاد التهجين حسب نظرية اصرة التكافؤ بما يلي:

1-إيجاد تهجين الذرة المركزية (M).

2-معرفة الشكل الهندسي للمعقد اعتماداً على تهجين الذرة المركزية.

3-يرمز للاوربيتالات حسب هذه النظرية على هيأة مربعات:

4-يجب معرفة حالة التأكسد للأيون الفلزي (M).

5-يجب معرفة نوع الليكاند اذا كان ضاغط (ذو مجال قوي) او ليكاند غير ضاغط (ذو مجال ضعيف).

6-يجب توفير اوربيتالات فارغة بقدر العدد التناسقي للأيون المركزي في المعقد من خلال معرفة نوع الليكاند المتناسق بالفلز اذا كان احادي السن monodentate او ثنائي السن bidentate.

**7-**من خلال هذه النظرية يمكن التعرف على الصفات المغناطيسية للمعقد، فعند وجود الكترونات منفردة في غلاف التكافؤ (n-1)d ns للأيون الفلزي فان المعقد ذو صفات بارا مغناطيسية واذا كانت الالكترونات في غلاف التكافؤ مزدوجة فان المعقد ذو صفات دايا مغناطيسية.

**8-**تتكون الاصرة التناسقية بين الليكاند واوربيتال الفارغ للفلز المركزي.

**9-**اذا كان رقم الغلاف d المشترك في التهجين اقل من رقم الاوربيتال s فيدعى نوع الاوربيتال d المشترك في المعقد بأنهُ من النوع الداخلي مثل 4s 3d اما اذا كان رقم الغلاف d المشترك في التهجين هو نفسهُ رقم الاوربيتال s فيدعى نوع الاوربيتال d المشترك في المعقد بأنهُ من النوع الخارجي مثل 4s 4d.

***الليكاندات المستخدمة في نظرية VBT تنقسم إلى نوعين حسب قوتها:**

**1-**الليكاندات القوية الضاغطة (مجال قوي وبرم واطئ) / حيث تقوم هذه الليكاندات بضغط الالكترونات المنفردة على الازدواج في الاوربيتالات وتشمل:

CO, NO, $CN^-$, $NO_2^-$, en, Py, biPy, $NH_3$, $NCS^-$, dien, R-CN

**2-**الليكاندات الضعيفة غير الضاغطة (مجال ضعيف وبرم عالي) / حيث هذه الليكاندات لا تستطيع على ازدواج الالكترونات المنفردة وتشمل:

$H_2O$, $F^-$, $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$, $OX^{-2}$, $NO_3^-$, $SCN^-$, $SO_4^{-2}$, $CH_3CO$, acac, $OH^-$

ملاحظه مهمة:

تؤثر قوة الليكاند كونهُ (ليكاند ضاغط) اذا كان مع عناصر السلسلة الانتقالية الأولى الحاوية على غلاف 3d وتتأثر المعقدات بقوة المجال الليكاند اذا كانت قوية ام ضعيفة، أي ان الليكاندات تكون مع عناصر السلسلة الانتقالية الأولى اما كليكاندات قوية المجال او ضعيفة المجال.

اما عناصر السلسلة الانتقالية الثانية والثالثة (4d, 5d) تكون جميع الليكاندات قوية المجال سواء اكانت الليكاندات قوية ام ضعيفة المجال بسبب كبر حجم الاغلفة 4d, 5d وانتشارها بالفضاء بحيث يكون تنافرها مع المجال الليكاندي اقل ولا تحتاج ليكاندات قوية حتى تزدوج، مثال ايون الكلوريد يعتبر ليكاند ضعيف المجال مع عنصر النيكل لأنه من السلسلة الانتقالية الأولى 3d في حين يعمل كليكاند قوي المجال مع عنصري البلاديوم والبلاتين لانهما من السلسلة الانتقالية الثانية والثالثة على التوالي.

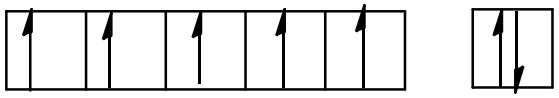
## من الأمثلة على نظرية (VBT)

جدي تهجين الايون الفلزي المركزي والصفة المغناطيسية والشكل الهندسي ونوع الاوربيتال للمعقد لكل من المعقدات الاتية:

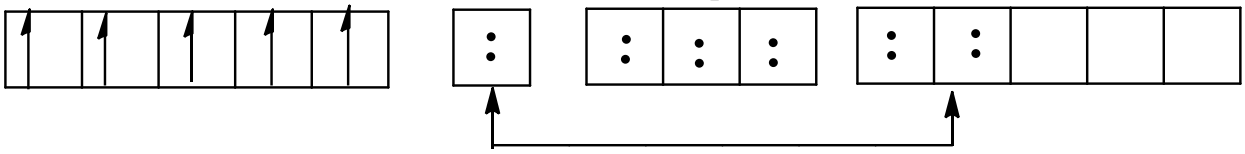
$[Mn(H_2O)_6]^{+2}$

Mn + (0)6 = +2 → Mn =+2

$_{25}Mn = [_{18}Ar]$ $3d^5$ $4s^2$



$Mn^{+2} = [_{18}Ar]$ $3d^5$ $4s^0$ $4p^0$ $4d^0$



$6H_2O$

نوع التهجين: $sp^3d^2$

الشكل الهندسي: ثماني السطوح

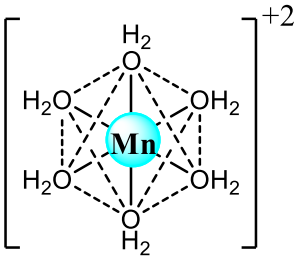
الصفة المغناطيسية: بارا مغناطيسية

نوع اوربيتال d خارجي

العزم المغناطيسي المؤثر

$\mu = \sqrt{n(n+2)}$

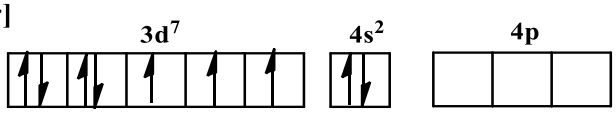
$\mu = \sqrt{5(5+2)} \rightarrow \sqrt{35} = 5.91$ B.M




$[Co(en)_2Br_2]^+$

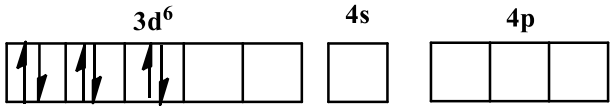
Co + (0)2 + (-1)2 = +1 → Co = +3

$_{27}Co = [_{18}Ar]$ $3d^7$ $4s^2$ $4p$



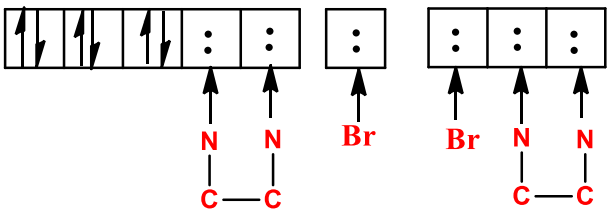
$Co^{+3} = [_{18}Ar]$ $3d^6$ $4s$ $4p$

Ground stat
high-spin

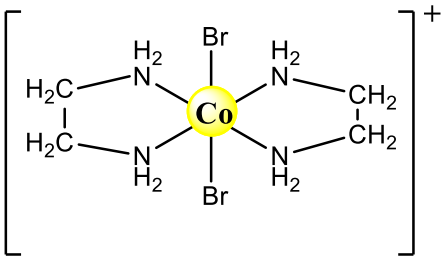


$3d^6$ $4s$ $4p$

Exited stat
low-spin



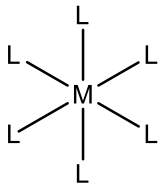
نوع التهجين: $d^2sp^3$ ، الشكل الهندسي: ثماني السطوح، الصفة المغناطيسية: دايا مغناطيسية، نوع اوربيتال d داخلي




## الصعوبات التي واجهت نظرية اصرة التكافؤ (VBT)

ان صعوبة التي واجهت هذه النظرية هي تجمع شحنة سالبة على الايون الفلزي (M) نتيجة اكتساب اللكترونات عند تناسقها مع الليكاندات لتكوين الاواصر التناسقية L← M مثلاً:

$[ML_6]^{+2}$




حيث ان: L ليكاند متعادل احادي السن

وبذلك سوف يكتسب M سته اللكترونات او ستة شحنات سالبة أي كل الالكترون من كل اصرة تناسقية بما ان شحنة M هي موجب 2 اذن (+2)-6 = -4 وبذلك سوف يكتسب الفلز شحنة كلية سالبة مقدارها 4- أي تظهر شحنة سالبة شكلية (-4) على M وهذه الشحنة تجعل المعقد غير مستقر بالرغم من كون المعقدات مستقرة.

*لقد عالج العالم باولنك ظاهرة الصعوبة واكد استقراريه المعقدات حيث بين ان M لا يكتسب هذا المقدار الكبير من الشحنة بطريقتين هما:

### اولاً: قاعدة التعادل الالكتروني Electroneutrality Principle

تبين هذه القاعدة ان المعقد مستقراً عندما تقترب الشحنة على الفلز M من الوضع أي من الصفر، كما وجد العالم باولنك ان كل ذرة من ذرات الليكاند تعطي مقدار من الشحنة السالبة او الموجبة.

### ثانياً: الاصرة باي (π) الرجوعية (المنح العكسي)

وهذه خاصة بمعقدات ($CN^-$, NO, CO) للعناصر الانتقالية حيث تكون ذرة الفلز M في هذا النوع بحالة تأكسد صفر او سالبة. لذلك سوف تعمل الاصرة التناسقية سكما (σ) على زيادة الكثافة الالكترونية على الفلز بدرجة عالية وبذلك نتوقع معقدات $M(NO)_X$ , $M(CO)_X$ سوف تتجمع الشحنة السالبة على الفلز ولكن وجد ان هذه المعقدات تكون مستقرة.

لذلك عالج باولنك هذه الظاهرة من خلال اقتراح ميكانيكية لا موقعيه الكثافة الالكترونية على الفلز أي (عدم تمركز الكثافة الالكترونية أي الشحنة السالبة على الفلز).

ويظهر ذلك كلياً في تكوين اصرة باي (π) الرجوعية من الفلز الى ليكاند COاوNO حيث نلاحظ في المعقد $[Ni(CO)_5]$ ان الكثافة الالكترونية تنتقل (ترجع) من الفلز Ni الى ذرة C ثم الى ذرة O في جزيئة CO أي تكوين اصرة باي (π) الرجوعية بين الفلز Ni وذرة C في الليكاند CO.

ان عدم تمركز (انتقال) الالكترونات على M بعد تكوين اصرة سكما (σ) يحدث عن طريق تداخل اوربيتال dπ الممتلئ بالإلكترونات للفلز (Ni) مع اوربيتال p المضاد للتاصر π* لذرة في جزيئة CO.