الباب الحادي عشر

نظريات الترابط في المركبات التناسقية

الباب الحادي عشر

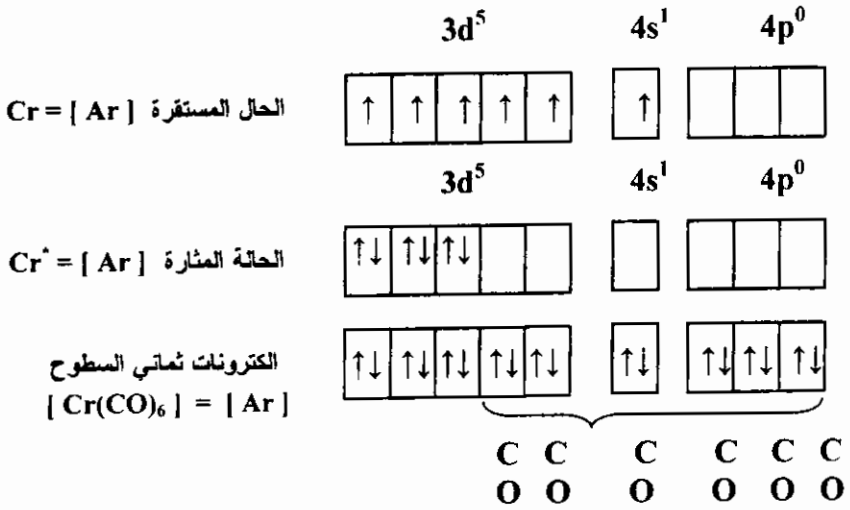
" نظريات الترابط في المركبات التناسقية "

أولاً نظرية رابطة التكافؤ : Valence Bond Theory (VBT) :-

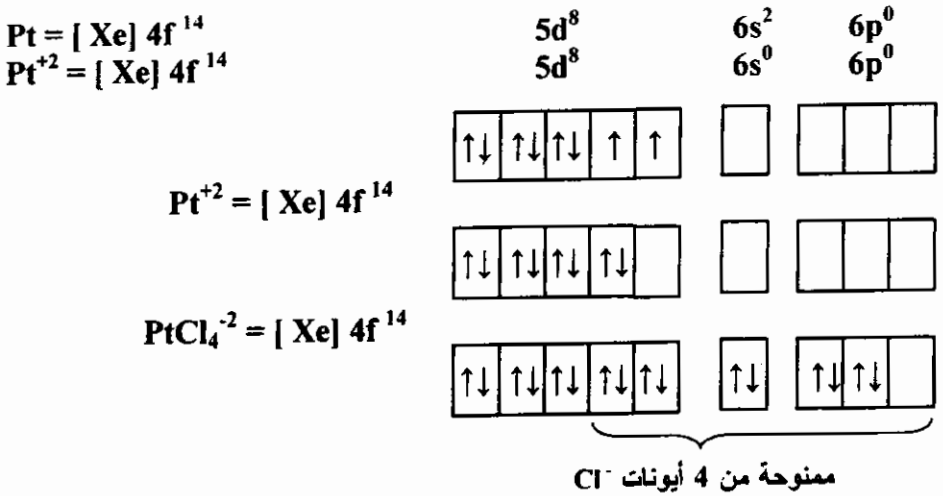
لقد تم تطوير معاملة وتطبيق مفهوم رابطة التكافؤ للمركبات التناسقية من قبل ياولنك. ويطلق عليها عادة اسم نظرية رابطة التكافؤ للمركبات التناسقية وهي ذات علاقة وثيقة بالتهجين والشكل الهندسي ويمكن وحسب هذه النظرية تفسير البنيات والخواص المغناطيسية للمركبات المعقدة.

فمثلاً يمكن تبرير بنية الكاربونيلات البسيطة الأحادية بافتراض أن التهجينات d^3sp^3 ثماني السطوح dsp^3 ثنائي الهرم المثلثي و Sp^3 رباعي السطوح يمكن أن تحدث في المركبات $[Ni(CO)_4]$ و $[Fe(CO)_5]$ و $[Cr(CO)_6]$ على التوالي. وفيها تنتقل الكترونات **4s** في الحالة المستقرة لذرات الفلز إلي أوربتيال **3d** لفسح المجال باستخدام اوربتيال **4s** من قبل الليجاندات المتداخلة.

كما وترغم جميع الالكترونات المنفردة الموجودة في مدارات **3d**- على الازدواج. ويعد تكوين المعقد من وجهة نظر رابطة التكافؤ تفاعلاً بين قاعدة لويس (ليجاند) وحامض لويس (فلز أو أيون فلز) مع تكوين رابطة تساهمية تناسقية بين الليجاند والفلز ويمكن تمثيل مدارات الفلز بمربعات أو دوائر لبيان توزيع الكترونات الفلز وتلك التي يمنحها الليجاند بنفس الطريقة يمكن أن نجد وبسهولة الترتيب الالكتروني والتهجين في $[Fe(CO)_5]$ و $[Ni(CO)_4]$ الحالة المستقرة الحالة المثارة ثماني السطوح الكترونات ممنوحة من قبل الليجاند .

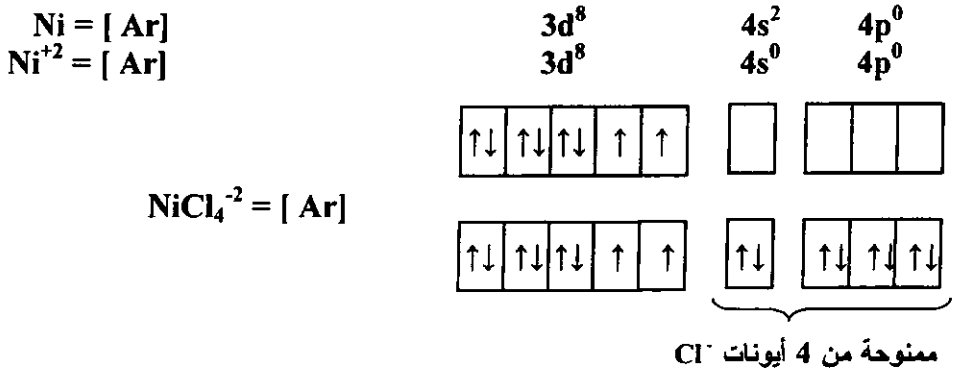


ويعد أسلوب تطبيق رابطة التكافؤ ناجحاً على الكاربونيلات البسيطة. إلا أن التطبيقات الأكثر أهمية كانت على معقدات الفلزات في حالات التأكسد الأعلى. فمثلاً للأيونات Ni^{2+} , Pd^{2+} و Pt^{2+} نظام d^8. وتكون معقدات Pd و Pt الثنائية رباعية التناسق عادة مربعة مستوية وتتصف بخواص دايامغناطيسية .

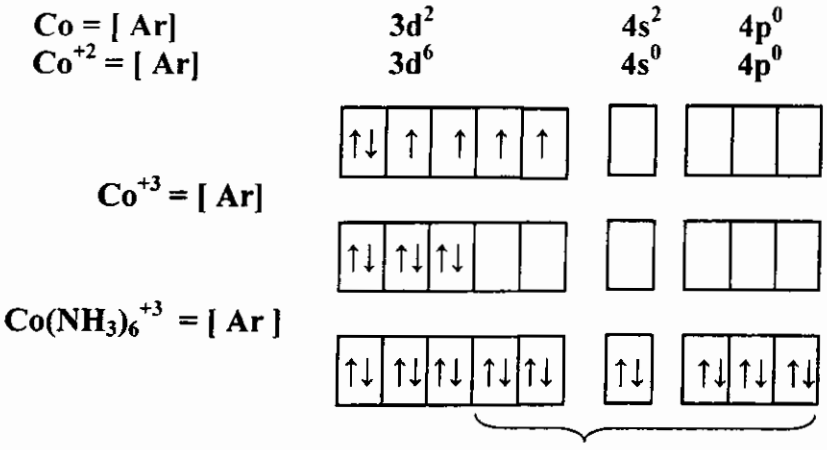


وحيث أن الحالة المستقرة في هذه الأيونات بارامغناطيسية. وإن الليجاندات في هذه المعقدات الدايامغناطيسية تسبب ازدواج الإلكترونين الفرديين. أما معقدات النيكل الثنائية رباعية التناسق فإنها تكون دايامغناطيسية وبهذا يكون لها بنية المربع المستوى، (dsp^3) .

كما ويمكن أن تتصف أيضًا بصفات بارامغناطيسية حيث تحتل الكترونات d^s جميع مدارات d الخمسة للفلز مستبعدة بذلك إمكانية اشتراك مدار d المنخفض الطاقة في روابط ما بين الليجاند والفلز وبهذا تكون بنية مركبات كهذه رباعية السطوح (SP^3) (tetrahedral) .



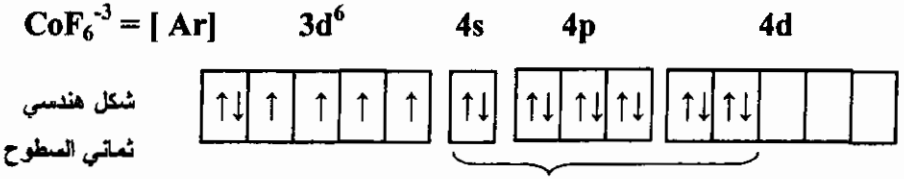
وبهذا يمكن التهكن بالشكل الهندسي لمعقدات d^8. إذا عرفت قابلية المغنطة. أي، دايامغناطيسي = مربع مستوى. بارامغناطيسي = رباعي السطوح . وبنفس الأسلوب افترضت حالتان للمعقدات السداسية لأيونات d^s كما في Fe^{2+} و C_o^{3+}. فمثلاً جميع المعقدات للكوبلت الثلاثي وكذلك جميع المعقدات الأخرى لمعاملة رابطة التكافؤ للتناسق. هي دايامغناطيسية وتهجينها d^3SP^3 كما في $[C_o(NH_3)_6]^{3+}$.



الكترونات ممنوحة من 6 جزيئات NH3

ويفسر هذا الوصف بصورة مناسبة خواص المعقد الذي لا يحتوي على الكترونات منفردة، ولكن اكتشاف إمكانية تكوين معقد بارامغناطيسي للكوبلت الثلاثي كما في $[C_oF_6]^-$ يحتوي على أربعة الكترونات منفردة. قد استدعي تعديلاً لهذه النظرية .

وكان أحد الاقتراحات أن ذرات الفلور تكون على هيئة أيونات الفلوريد . وبالتالي فهي ليست بحاجة إلى مدارات **3d** في الكوبالت. إلا أن هناك اقتراح الأكثر واقعية ينص على إمكانية ربط أيون الفلوريد خلال **4d** الخارجية، لذا يمكن تمثيل $[C_oF_6]^{3-}$ كما يأتي :



الكترونات ممنوحة من 6 أيونات F^-

من هذا نستنتج بأن المعقد خارجي المدار يتكون عند استعمال مدارات **4d** أما المعقدات ذات المدار الداخلي فيتم فيها ازدواج الاكترونات مع بعضها لتكوين مدارين من **3d** فارغين يمكن استخدامها في المدارات المهجنة .

وتعني العبارات مدار داخلي ومدار خارجي أو أيوني وتساهمي إلى الافتراض المسبق لنموذج معين في الترابط وفي نظرية المجال البلوري سنتعرف على عبارات أخرى وهي المجال الضعيف والمجال القوي وكذلك على عبارات منخفض البرم وعالي البرم .

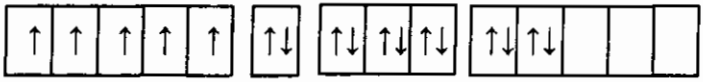
ويمكن إهمال استخدام هذه العبارات إلا عند الرغبة في تأكيد وجهة نظر معينة للترابط. وفي غياب الحاجة إلى التأكيد على نموذج ترابط معين. يفضل وصف معقد ما بعبارة قابلة للفحص التجريبي بدلاً من حالة ربط مفترضة. فمثلاً يمكن وصف المعقد $[C_o(NH_3)_6]^{3+}$ بأنه دايامغناطيسي والمركب $[C_oF_6]^{3-}$ بارامغناطيسي.

إلا أن التمييز. الدايامغناطيسي والبارامغناطيسي. يكون غير كاف في حالات الأيونات الفلزية التي تمتلك عددًا فرديًا من الكترونات **d-** كما في d^5 مثل Fe^{3+}. الذي سيتصف بالصفات البارامغناطيسية في جميع الأحوال بغض النظر عن تأثير الليجاند في ذلك. لأنه يستحيل ازدواج العدد الفردي من الالكترونات.

وفي مثل هذه الحالات تكون المعلومات حول درجة المغناطيسية مفيدة فمثلاً، يحتوي الأيون المغناطيسي $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ على خمسة الكترونات منفردة . بينما يحتوي الأيون البارامغناطيسي $[Fe(CN)_6]^{3-}$ على إلكترون منفرد واحد ويمكن تمثيل هذه المعقدات وكما يأتي :

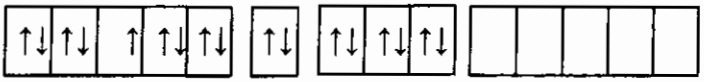
$Fe = [Ar]$	$3d^6$	$4s^2$	$4p^0$	$4d^0$	5D
$Fe^{+3} = [Ar]$	$3d^5$	$4s^0$	$4p^0$	$4d^0$	6S

$Fe(H_2O)_6^{+3} = [Ar]$



الكترونات ممنوحة من الليجاندات

$Fe(CN)_6^{+3} = [Ar]$



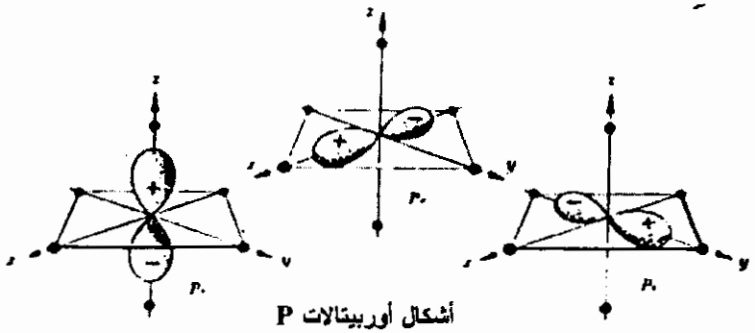
ثانيًا : نظرية المجال البلوري Crystal Field Theory (CFT) :

يعتمد المعقد وحسب نظرية المجال البلوري بأنه يتكون من أيون موجب مركزي محاط بعدد من الليجاندات السالبة أو القطبية مثل NH_3. تنجذب بصورة الالكتروستاتيكية نحو الأيون الموجب.

ويحدث الترابط في المعقد نتيجة هذا التجاذب الالكتروستاتيكي ما بين نواة الأيون الموجب والكترونات الليجاند، وأن الالكترونات الموجودة في الأيون الموجب تسلط قوى تنافر على الكترونات الليجاند وسنتطرق هنا إلى تأثير قوي التنافر بصورة مفصلة .

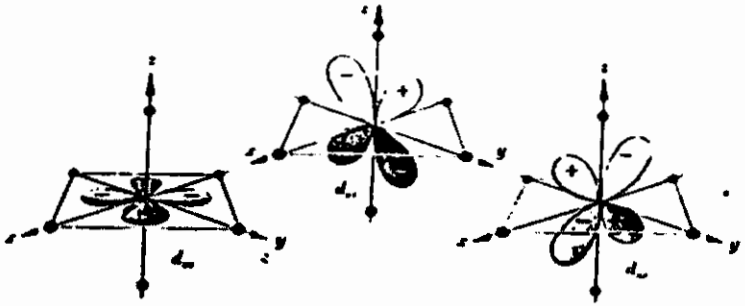
ولنأخذ مثلاً معقد ثماني السطوح ولنسأل ما هو تأثير المجال البلوري على إلكترون المفرد في أيون الفلز المركزي ؟ أو بصورة مماثلة لنسأل ما هو تأثير المجال على أيون الفلز المركزي في حالة الأيون الحر S ؟ إن تأثير المجال البلوري سيزيد من طاقة إلكترون S (أو الحالة S) ولكن ولعدم وجود انحلال مداري. فلا يحدث أي انقسام للمدارات.

ولنسأل أيضًا ما هو تأثير المجال البلوري على إلكترون **p** المفرد (أو حالة **P**) لأيون الفلز ؟ فكما هو موضح في الشكل التالي فإن جميع مدارات **p** تتأثر بصورة متساوية بالمجال البلوري. ولهذا فإنها تبدي تنافرًا متشابهًا بغض النظر عن أشغال إلكترون **p** لأي منهم. أي أن مدارات **p** (أو حالة **p**) تبقي منحلة ثلاثية في المجال البلوري لثماني السطوح :

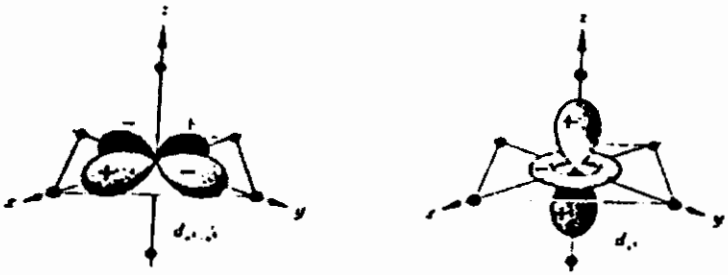


أشكال أوربيتالات **P**

أما في حالة إلكترون **d** . المفرد ولكي نفهم الأفعال المتبادلة المسئولة عن تأثير المجال البلوري بوضوح في المدارات **d** فيجب أن تكون لدينا صورة واضحة عن العلاقات الهندسية بين مدارات **d**. وليس هنالك طريقة خاصة لتمثيل مدارات **d** الخمسة. إلا أن التمثيل المناسب هو كما مبين في الشكلين التاليين :

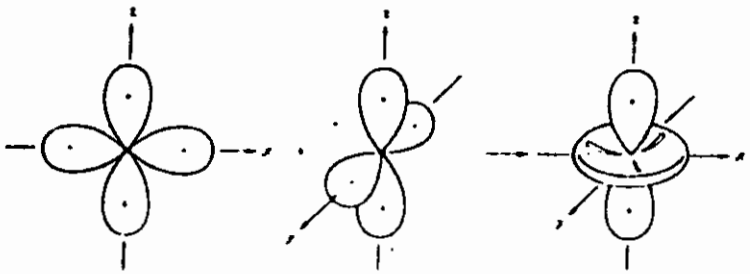


أوربيتالات **dyz , dxz , dxy**



أوربيتالات dz^2 , dx^2 , y^2

وبما أن هنالك ست دوال موجية يمكن كتابتها للمدارات ذات الشكل الخاص ذي الأربعة فصوص (مثلاً **dxy**) ونظرًا لوجود خمسة مدارات لـ **d** لها وجود فيزيائي. فإن المدار الخامس dz_2 يجب أن يكون ناتجًا من الاتحاد الخطي للمدارين الأخيرين x^2 dz^2 و dz^2 – y^2. لذا فليس للمدارين الأخيرين وجود مستقل كما في الشكل التالي :



تمثيل أوربيتال dx^2 كاتحاد خطي لاوربيتالات dx^2-x^2 y^2– ?dx

ويلاحظ أن مدار dz^2 يمتلك حجمًا كبيرًا من الكثافة الالكترونية مركزة على طول محور **Z** كونه ناتجًا من مدارين يمتلكان كثافة الكترونية عالية على طول هذا المحور وبما أن إحدى الدوال الموجبة مركزة على محور $(dz^2-x^2)X$

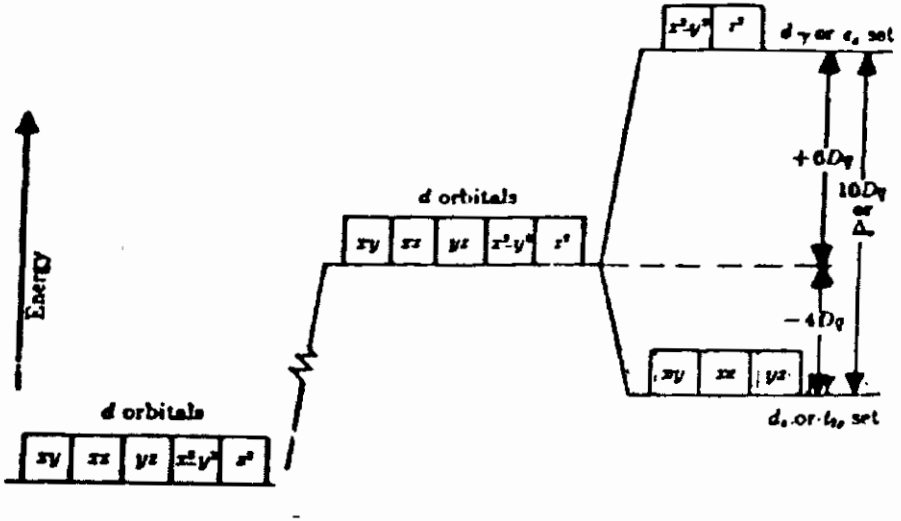
والثانية على المحور y(dz^2-y^2). لذا يمتلك مدار dz^2 حلقة من الكثافة الالكترونية على سطح xy .

وأن مدارات d الخمسة في مجال ثماني السطوح لا تشغل نفس الحيز بصورة متساوية. حيث أن المدارات الثلاثة dxy و dxz و dyz تشغل مواقع متساوية نسبة إلى مواقعها نسبة للبعض الآخر بتغير تأشير الاحداثيات للنظام المتناسق. إن المدارين الآخرين dx^2-y^2 و dz^2 غير متكافئين بالرغم من امتدادهم على طول احداثيات محاور التناسق. إن تغيير تأشير الاحداثيان لا يغير من مواقع هذه المدارات نسبة للبعض الآخر وإنما يولد نوعًا جديدًا من المدارات .

وعلى هذا الأساس يمكن أن نستنتج بأن مدارات d الخمسة تنقسم إلى مجموعتين. مجموعة حاوية على مدارات ثلاثة منحلة. ومجموعة أخرى تحتوي على مدارين منحلين .

ولقد وجد أن المدارات الأكثر استقرارًا هي التي تعاني تنافرًا أقلاً من الكترونات الليجاندات وإن مجموعة المدارات هذه تتمثل بالمدارات dxy و ,dxz و dyz والتي تبقي الكترونات d بعيدًا عن الكترونات الليجاند.

وتمتلك هذه المجموعة التماثل T_2g وسنشير لهذا النوع من المدارات بالمدارات t_2g أو مجموعة t_2g. وبهذا فإن مجموعة المدارات الأقل استقرارًا تتمثل بالمدارات eg أو مجموعة eg والمتكونة من dz^2 و $dx^2 - y^2$. كما بالشكل التالي :



وبمعنى آخر. إن الإلكترون الذي يشغل مدارات **eg** يعاني تنافرًا أكبر مما لو شغل مدارات t_2g وذلك لأن مدارات **eg** مركزة باتجاه الشحنات السالبة لليجاند بينما مدارات t_2g تكون ما بين هذه الشحنات . والمسافة الفاصلة ما بين أوربتيالات t_2g سنسميها Δ وأحيانا يرمز لها **(10Dq)** كما إن القيمة التقريبية لـ $\Delta \approx 10.000$ سم $^{-1}$.

ثالثًا : طاقة انفصام المجال البلوري Δ (10 Dq) :

تعتمد سعة طاقة انفصام المجال البلوري (Δ) لمعقد ما بدرجة كبيرة على قدرة المجال الالكتروستاتيكي المؤثر بواسطة الليجاندات. إن دراسة الطيف الالكتروني لمعقدات الفلزات الانتقالية ساعدت على إيجاد معامل انفصام المجال البلوري Δ عمليًا اعتمادًا على القيم التجريبية التي تم الحصول عليها . كما بالجدول التالي :

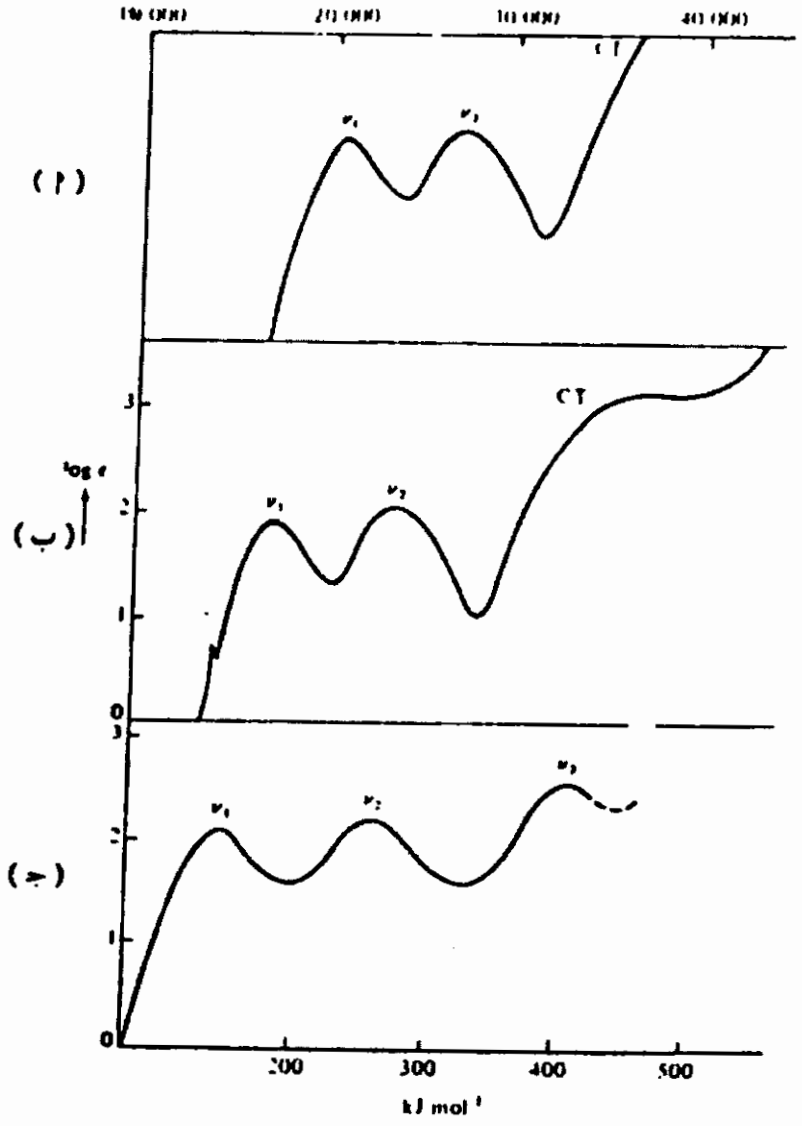
بعض القيم النموذجية (Δcm^{-1}) لمعقدات ثمانية السطوح

فلـــز	ليجانـــــد			
أيون	$6F^-$	$6H_2O$	$6NH_3$	$6CN^-$
Ti^{3+}	17 500	20 100	—	—
V^{3+}	16 100	18 500	—	23 400
Cr^{3+}	15 100	17 400	21 600	26 600
Fe^{3+}	14 000	—	—	35 000
Co^{3+}	13 000	19 100	22 900	34 800
Fe^{2+}	—	10 400	—	33 800
Co^{2+}	—	9 300	11 000	—
Ni^{2+}	—	8 500	10 800	—

ولقد أصبح بالإمكان وضع بعض النقاط العامة التي تأخذ بنظر الاعتبار العوامل المؤثرة على قيمة Δ . وتصح معظم هذه العوامل لمعقدات البرم العالي وخاصة للأيونات الفلزية في حالة أكسدتها الاعتيادية .

1- طبيعـــة الليجانـــد :

إن طبيعة الليجاند المتصل بالذرة المركزية تؤثر على درجة الانفصام وهذا مبين في الشكل الذي يوضح أطياف الامتصـــاص لمعقـــدات **CrL6** ويلاحـــظ أن هنالك ذروتي امتصـــاص تمـــثلان إمكانيـــة حـــدوث انتقـــالين يختلفـــان بســـعة التنافر الالكتروني في الحالـــة المثـــارة ويلاحـــظ أيضـــا تزايـــدًا مســـتمرًا فـــي موقع ذورات الامتصاص مرتبطًا بتغيير الليجاندات المرتبطـــة وحســـب التســـلل $N \leftarrow P \leftarrow F$ تقابله زيادة في قيمة Δ .



مقارنة لأطياف بعض معقدات الكروم الثلاثي

(أ) $[Cr(en)_3]^{3}$ ، (ب) $[Cr(OX)_3]^{3-}$ ، (ج) $[CrF_6]^{3-}$ CT = تمثل حزمة انتقال الشحنة

وبصورة عامة واعتمادًا على النتائج التجريبية. أصبح بالإمكان إدراج الليجاندات مرتبة حسب الزيادة في قوة المجال الليجاندي الناتج في سلسلة تعرف بالسلسلة الطيفوكيمياوية (**Petrochemical Series**) كما يلي :

$$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < C_2O_4^{2-}\ H_2O < NCS^- < CH_3CN < NH_3 < en < dlpy < phen < NO_2^- < CN^- < CO$$

2- الموقع في الجدول الدوري :

من العوامل المؤثرة على طاقة انفصام المجال البلوري هو طبيعة الأيون الفلزي . فالاختلافات ضمن سلسلة انتقالية واحدة ليست كبيرة. ولكن تحدث تغييرات ملموسة بين أعضاء مجموعة معينة عند الانتقال من **3d** ← **4d** ← **5d**. وتوضح الأمثلة في أدناه بأن قيمة **Δ** تزداد حوالي **50 %** بالانتقال من C_o إلى **Rh** وكذلك تكون قيم **Δ** في معقدات **Ir** أكبر بحوالي **30 %** من تلك في معقدات **Rh**. كما بالجدول التالي :

المعقدات	d^n (سم -1)
$[C_o(NH3)_6]^{3+}$	22,900 3d
$[Rh(NH_3)_6]^{3+}$	34,100 4d
$[Ir(NH_3)_6]^{3+}$	41,000 5d

3- الشحنة الأيونية:

تزداد قيمة **Δ** بمعدل حوالي **50 %** تقريبًا كلما زادت الشحنة الأيونية. فمثلاً تتراوح قيمة **Δ** في المعقدات المائية الثنائية الموجبة بين

7500 سم$^{-1}$ – 12.500 سم $^{-1}$ وتتراوح قيمة Δ في المعقدات المائية الثلاثية الموجبة للسلة نفسها من 13.500 – 21.000 سم $^{-1}$.

4- الكيمياء الفراغية :

يعد الانفصام في مجال ثماني السطوح لنفس الفلز ونفس الليجاندات المتصلة. فوجود أربع ليجاندات بدلاً من ست في ثماني السطوح يؤدي إلى انخفاض في المحال بمقدار 33 % وذلك في حالة تساوي العوامل الأخرى. كما وإن الليجاندات في معقد رباعي السطوح تكون موجهة بصورة أقل كفاءة منها في معقد ثماني السطوح. حيث أن:

$$(\Delta)\ 10\ Dq = \frac{4}{9}\ 10\ Dq\ (\Delta)$$

ثماني السطوح رباعي السطوح

رابعًا : طاقة استقرار المجال البلوري : -

Crystal field stabilization energy (CFSE) :

أ- حالة المجال الضعيف (weak field case) :

يحدد الاختلاف في الطاقة بين مدارات t_{2g} و eg كما وضحنا بمقدار Δ (10Dq) ويمكن اثباته بدلالة الشكل الهندسي لثماني السطوح حيث أن مدارات t_{2g} أقل طاقة من الحالة الافتراضية لمدارات d الخمسة المنحلة بمقدار 4Dq. وإن مدارات eg تكون أعلى طاقة من الحالة الافتراضية للمدارات المنحلة بمقدار 6Dq .

ففي معقدات ثماني السطوح المحتوية على إلكترون واحد في مدارات d كما في المركب +Tl(H2O6]3+)[Tl3) . فإن هذا الإلكترون يفضل الدخول في المدارات منخفضة الطاقة والمتمثلة هنا بالمدارات t_{2g} ولهذا فإن

طاقة استقرار المجال البلوري (CFSE) لهذه الحالة = 4 Dg –. أما في حالة d^2 فإن CFSE = 8Dq – .

وبالنسبة لـ d3 فإن CFSE = 12Dq. ويتبع توزيع الالكترونات قاعدة هوند (Hund's Rule) أي أن الالكترونات تبقى منفردة وتدخل في مدارات تمتلك نفس الطاقة. في حالة d^3 يصبح مستوى t_2g نصف ممتلئ وبذلك لا توفر مدارات أخرى تمتلك نفس الطاقة ممكن أن تستوعب عددًا آخر من الالكترونات بدون ازدواج، لذلك عند إضافة إلكترونا آخر كما في حالة d^4. تبرز حالتان تعتمد على قوة المجال.

وفي حالة المجال الضعيف تكون طاقة انفصام المجال البلوري Es صغيرة مقارنة مع طاقة الازدواج Ep (Ep > Es). لذا فإن لاكترون الرابع في حالة كهذه يفضل أن يدخل أحد مستويات eg بدلاً من أن يدفع الثمن بازدواجه في أحد مدارات t_2g وبذلك فإنه يفقد مقدارًا من الطاقة بدخوله مستوى eg الأقل استقرارًا. وتحسب طاقة استقرار المجال البلوري لهذه الحالة كما يأتي :

$$CFSE = (3\times 4Dq) + (1\times 6Dq) = -6Dq$$

بهذا يمكن كتابة الترتيب الالكتروني لـ d^4 ، $t^2g^3eg^1$. ويؤدي إضافة الإلكترون الخامس في حالة المجال الضعيف إلى الترتيب الالكتروني teg^3 eg^2 وتكون طاقة استقرار المجال البلوري لهذه الحالة صفرًا. في هذه الحالة يكون مدار d نصف ممتلئ ويوازن وجود إلكترونين في مستوى eg تمامًا الاستقرار الناتج عن وجود ثلاثة الكترونات في مستوى t_2g أي للمستوى الذي يمثل هذه الحالة، تماثل كروي .

وبالطريقة نفسها يمكننا حساب طاقة استقرار المجال البلوري لبقية الحالات من d^6 – d^{10} ويوضح الجدول التالي الترتيب الالكتروني وطاقة استقرار المجال البلوري وعدد الالكترونات المنفردة المتوقعة لكل توزيع .

تأثيرات المجال البلوري للمجالات ثمانية السطوح القوية والضعيفة

مجال قوي			مجال ضعيف		
d^+	الالكترونات غير المزدوجة	CFSE	d^+	الالكترونات غير المزدوجة	CFSE
d^1	1	- 4 Dq	d^1	1	- 4 Dq
d^2	2	- 8 Dq	d^2	2	- 8 Dq
d^3	3	- 12 Dq	d^3	3	- 12 Dq
d^4	2	- 16Dq + P	d^4	4	- 6 Dq
d^5	1	- 20 Dq + 2P	d^5	5	- 0 Dq
d^6	0	- 24 Dq + 3P	d^6	4	- 4 Dq + P
d^7	1	- 18 Dq + 3P	d^7	3	- 8 Dq + 2P
d^8	2	- 12 Dq + 3P	d^8	2	- 12 Dq + 3P
d^9	1	- 6 Dq + 4P	d^9	1	- 6 Dq + 4P
d^{10}	0	- 0 Dq + 5P	d^{10}	0	- 0 Dq + 5P

حيث CFSE = طاقة استقرار المجال البلوري .

ب- حالة المجال القوي Strong Field Case :

عندما تكون طاقة انفصام المجال البلوري **Es** أكبر من طاقة الازدواج **Ep (Es > EP)** فإن الالكترونات تفضل أن تزدوج في مستويات طاقة منخفضة **(t_2g)** من أن تنتقل إلى مستويات طاقة عالية **(eg)** وتعرف هذه الحالة بحالة المجال القوي .

في هذه الحالة تبقي الالكترونات الثلاثة الأولي بصورة منفردة في مدارات **t_2g** بدلاً من الانتقال إلى مستوى الطاقة العالي **(eg)**. وبهذا نتوقع زيادة في قيمة طاقة استقرار المجال البلوري نتيجة لدخول الإلكترون الرابع مستوى **t_2g** .

فالترتيب الالكتروني لحالة **d^4** هو **t_2g^4** وطاقة استقرار المجال البلوري = **I6 Dq + IP** -. **d^3** تكون **20 Dq + 2P = CFSE** – والترتيب الالكتروني لهذه الحالة هو **t_2g^5**. كذلك فإن **d^6** ذو الترتيب الالكتروني **t_2g^6** فإن :

$$- 24\ Dq + 3P = CFSE$$

ويدخل الإلكترون السابع مستوى **eg** بسبب امتلاء مدارات **t_2g** وبذلك تقل قيمة طاقة استقرار المجال البلوري إلى **18 Dq + 3P** – وتحسب كما يأتي :

$$CFSE + (6\times - 4Dq) + 3P + (1 \times 6\ Dq) + 3P$$

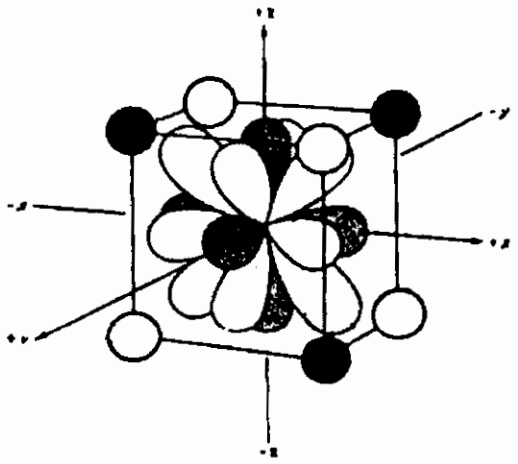
كذلك فإن الالكترون الثامن والتاسع والأخير ستدخل مستوى **eg** وبذلك يمكننا حساب طاقة استقرار المجال البلوري لهذه الحالات بطريقة مشابهة. ويوضح الجدول السابق مقارنة لقيم استقرار المجال البلوري وعدد الالكترونات المنفردة لهذه الحالة .

حيث أن : **3p , 2p , 1p** تمثل عدد الزوجات الالكترونية .

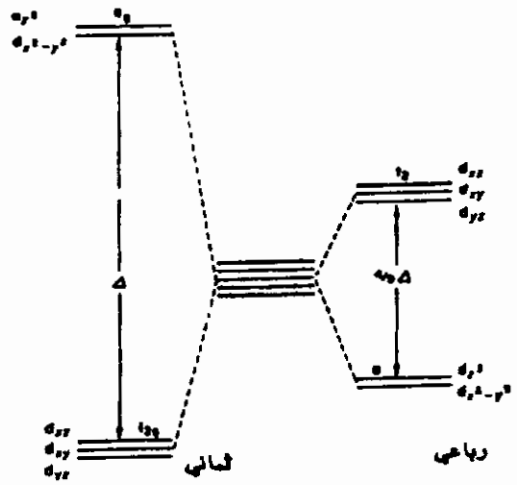
خامسًا : تأثيرات المجال البلوري لتماثل رباعي السطوح :

Crystal fleld effects For Tetrahedral Symmetry

إن أحد الأشكال الهندسية التي تتخذها المعقدات ذات التناسق الرباعي هو شكل رباعي السطوح ولهذا الشكل علاقة بالتناسق المكعبي، حيث تقترب أربعة من الليجاندات فقط نحو الفلز المركزية شاغلة زوايا متقابلة من الوجهين العلوي والسفلي للمكعب بالشكل التالي :



في هذا الترتيب تكون الليجاندات أقرب لمدارات t_2g المتجهة نحو خطوط التقاء الأوجه (حافات المكعب) منها المدارات **eg** المتجهة نحو مراكز أوجه المكعب ولكنها لا تقع مباشرة على أي منها وبهذا فإن مدارات t_2g سوف تعاني تنافرًا أشد مما تعانيه مدارات **eg** وبالتالي سترتفع الطاقة لمستويات t_2g بمقدار **4Dq** من الحالة الافتراضية وتنخفض بالنسبة لمستويات **eg** بمقدار **6Dq** من الحالة الافتراضية على عكس ما هو عليه في حالة ثماني السطوح كما يلي :



كما أشرنا أعلاه لعدم وقوع أي من الليجاندات مباشرة على مدارات **d** . ولوجود عدد أقل من الليجاندات مقارنة لما يحتويه تماثل ثماني السطوح فإن طاقة الانفصام في حالة رباعي السطوح تكون أقل مما هي عليه في حالة ثماني السطوح فإذا كان الأيون الفلزي والليجاندات متشابهة والمسافة الفاصلة ما بين الأيون الموجب والأيون السالب متساوية في كل من رباعي السطوح وثماني السطوح فإن :

$$\Delta t = {}^{4}/_{9}\ \Delta 0$$

حيث $\Delta 0$ تمثل ثماني السطوح **Octahedral**

و Δt تمثل رباعي السطوح **Terahedral**

ونجد في الجزيئات الحقيقية لا يكون معامل التحويل ${}^{4}/_{9}$ مضبوطًا ولكنه يعد تقريب جيد للتحويل من نوع إلى آخر .

وكما تبين مما سبق فإن طاقة انفصام المجال البلوري لتماثل رباعي السطوح يبلغ حوالي نصف ما هو عليه في حالة ثماني السطوح لذا فإن حالة المجال الضعيف فقط هي التي تتمثل في معقدات رباعي السطوح حيث تكون طاقة الازدواج E_p أكبر من طاقة الفصل **Es** وهذا يبسط كثيرًا معالجة التوزيعات الالكترونية وحساب طاقة استقرار المجال البلوري حيث أن الالكترونات تدخل في مدارات **d** الخمسة بشكل منفرد أولا إلى أن يفرض الإلكترون السادس الازدواج، فمثلاً التوزيع الالكتروني لحالة d^4 هي $eg^2t_{2g}^2$ وطاقة استقرار المجال البلوري تساوي **4 Dq**− .

$$CFSE = (2\times - 6Dq)\ V\ (2\times 4Dq) = -\ 4\ Dq$$

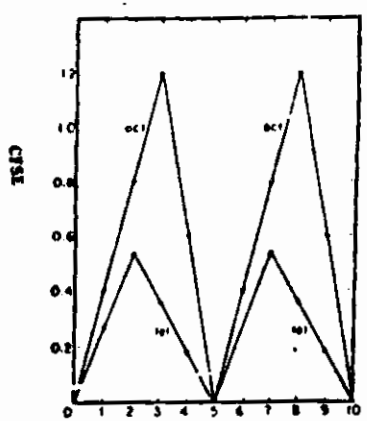
ويمكن حساب طاقة استقرار المجال البلوري لجميع حالات **d** وبنفس الطريقة .ويوضح الجدول التالي عدد الالكترونات المنفردة وقيم طاقات استقرار المجال البلوري d^1 – d^{10} وبما أن معقدات رباعي السطوح لا تكون منخفضة البرم بأي حال من الأحوال. حيث لم يسجل ولحد الأن هذا النوع من المعقدات وكما هو ملاحظ من الجدول التالي فإن طاقات استقرار المجال البلوري العالية **16Dqg** - و **4 Dq** – المتكونة في معقدات ثماني السطوح ومنخفضة البرم لا تلاحظ هنا .

من خلال مقارنة قيم طاقة استقرار المجال البلوري لمعقدات رباعي السطوح ومعقدات ثماني السطوح (البرم العالي) والموضحة في الشكل التالي للأنظمة من d^0 وإلى d^{10} يتوضح لدينا بأن مجال ثماني السطوح يعد مفضلاً للأنظمة d^3 و d^s كما في الكروم **(III)** والنيكل **(II)**. حيث يظهران تفضيلاً

تأثيرات المجال البلوري للمجالات رباعية السطوح الضعيفة

dn	التوزيع	عدد الالكترونات المنفردة	طاقة استقرار المجال البلوري (CFSE)
d^1	eg^1	1	- 6 Dq
d^2	eq^2	2	- 12 Dq
d^3	$eg^2t_2g^1$	3	- 8 Dq
d^4	$eg^2t_2g^2$	4	- 4 Dq
d^5	$eg^2\ t_2g^3$	5	o Dq
d^6	$-\}^3t_2g^3$	4	- 6 Dq + 1 P
d^7	$eg^4t_2g^3$	3	- 12Dq + 2P
d^8	$eg^4t_2g^4$	2	- 8 Dq + 3P
d^9	$eg^4t_2g^5$	1	- 4 Dq + 4P
d^{10}	$eg^4t_2g^6$	0	o Dq + 5P

استثنائيًا لثماني السطوح. وفي الحقيقة فإن معقدات الكروم (III) رباعيـــة السطوح غير شائعة أو معروفة .



طاقات استقرارية المجال البلوري لأيونات d^0 – d^{10} البرم العالي في مجالي ثماني السطوح ورباعي السطوح

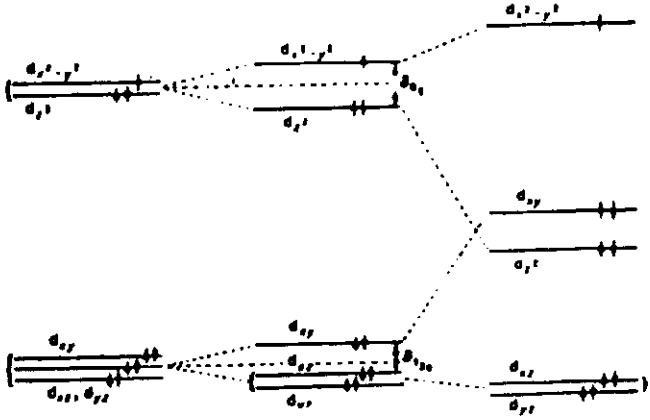
وأيضًا يظهر النظامان d^4 و d^9 ميلاً كبيرًا لتكوين معقدات ثمانية السطوح مشوهة كما في المنغنيز (III) والنحاس (II). أما بالنسبة للأيونات d^2 , d^2 , d^6 و d^7 فتفضل أن تكون معقدات رباعية السطوح أكثر من معقدات ثمانية السطوح .

وهكذا وخلافًا للكروم (III) فإن الفناديوم (II) يكون معقدات رباعية السطوح CX_4^- (I, Br, Cl = X) كما وأن الكوبلت (II) يكون أيضًا عددًا كبيرًا من معقدات رباعية السطوح مع ليجاندات متعادلة وكذلك مع أيونات سالبة. أما بقية الأنظمة d^0 , d^5 (عالي البرم) و d^{10} فليس هنالك تأثير لاكترونات d على الكيمياء الفراغية حيث أن طاقة استقرار المجال البلوري لهذه الحالات صفر .

سادسًا : التشوه عن التماثل المنتظم :

إذا سحبنا الليجاند الموجود على طول محور Z في ثماني سطوح متماثل في الوضع مضاد باتجاه الأيون الفلزي أو بعيدًا عنه فنتيجة لذلك سيحدث تشوهًا في شكل ثماني السطوح. وقد وضح بان الأيون أو الجزئ غير الخطي في الحالة المدارية المنحلة (حالة الكترونية متساوية الطاقة degenerate) يجب أن يعاني تشوهًا يزيل تساوي الطاقة ويخفضها.

كما وأنها تخفض درجة التماثل. وتزودها دراسة أيون النحاس (II) بتوضيح مناسب جدًا لهذا التأثير فأيون النحاس (II) يمتلك في مجال ثماني السطوح البنية الالكترونية $t^2g^6\ eg^3$. كما بالشكل التالي :



تشوه معقد ثماني السطوح (أ) لرباعي الأضلاع (ب) ثم للمربع المستوي (ج)
(ج) مربع مستوي (ب) رباعي الأضلاع (أ) ثماني السطوح

وحيث أن مستويات **eg** متساوية في الطاقة فأننا لا نعلم أي من أوربيتالات **eg** ستكون ممتلئة بمزدوج الكتروني أهو مدار dx^2-y^2 أم dz^2. لنفترض بأن مدار dz^2 ممتلئ بمزدوج الكتروني. بينما يحتوي dx^2-y^2 على إلكترون منفرد واحد. نتيجة لهذا الترتيب فإن الليجاندات المقتربة على طول المحاور **x** و **y** بسبب اختلاف عدد الالكترونات في مدارات dz^2 و dx^2-y^2 .

ويمكن تفسير ذلك بصورة أخرى. فالسالبية أو جذب الأيونات الفلزية لاكترونات الليجاندات ستكون أقل في اتجاه **Z** منها في اتجاه **x** و **y** ستؤدي هذه السالبية المتباينة إلى ارتباط أقوي مع الليجاندات المقتربة على محاور **x** و **y** وارتباط أضعف مع الليجاندات المقتربة على محور **Z** ولذلك يتوقع أن تكون روابط الليجاندات المقتربة باتجاه محاور **x** و **y** أقصر من تلك التي باتجاه محور **Z**.

وعلى العكس إذا افترضنا بأن المدار $dx^2 - y^2$ يحتوي على مزدوج الكتروني ومدار dz^2 على إلكترون منفرد واحد فإن السالبية المتباينة ستؤدي إلى تشوه ثان ولكن التقليص هذه المرة سيكون باتجاه المحور **Z**. ولقد وجد بأن نظرية جان – تيللر لا تقدم أي دليل حول الطريقة التي سيحدث فيها التشوه بل تدلنا على حدوث التشوه فقط. وقد جرت مناقشات كثيرة حول التوقع النظري فيما إذا كان معقد معين سيكون منضغطًا أو مستطالاً على امتداد محور **Z**. إلا أنه لم يتوصل إلى اتفاق عام حول هذا الموضوع .

ولقد بينت النتائج العملية لسلسلة من مركبات النحاس **(II)** بأن التشوه يحدث في الغالب وذلك بحصول تقلص باتجاه المحورين **x** و **y** واستطالة باتجاه محور **Z** مولدًا بنية ذات أربعة روابط قصيرة رابطتين طويلتين. وبهذا الترتيب لا تكون طاقة المدار dz^{+2} مساوية لطاقة المدار $dx^2 - y^2$. بل ستكون طاقته أقل وكلما زاد تشوه رباعي الأضلاع مع الاستطالة حول المحور **Z**. فإن طاقة المدار. dz^2 ستنخفض أكثر ويرتفع مستوي الطاقة للمدار $dx^2 - y^2$.

من هذا نتوقع أن يعاني الترتيب $t_2g^6eg^3$ انحرافًا لتباين عدد الالكترونات في مدارات **eg**. كذلك يجب أن نتوقع انحرافًا في الترتيب $t_2g^6\ eg^1$. لقد وجد بأن الكوبلت **(II)** والنيكل **(III)** لهما هذا الترتيب في حالة البرم المنخفض ومعقداتهما ذات الشكل ثمانية السطوح تعاني تشوهًا.

كما أن تشوهًا مماثلاً يجب توقعه كذلك للأيونات ذات الترتيب $t_2g^3\ eg^1$ كما في الكروم **(II)** والمنجنيز **(III)** ذات البرم العالي . أما بالنسبة للأيونات التي لها الترتيب **t2g6 eg4**. $t_2g^3\ eg^2$, $t_2g^6\ eg^0$, $t_2g^6\ eg^2$

$e_2g^3\ eg^0$ فيجب أن لا نتوقع حدوث تشوه ومن الأرجح أن تولد هذه الأيونات التي تمتلك الترتيب المشار إليه أعلاه معقدات ثمانية السطوح منتظمة ML_6 .

سابعًا تأثيرات المجال البلوري لتماثل المربع المستوى :

Crystal field effects for Square planar Symmetry :-

إذا استمر تشوه رباعي الأضلاع باتجاه محور Z إلى الخارج بحيث تزال الليجاندات الواقعة حول هذا المحور تمامًا. يتم الحصول على شكل المربع المستوى. إن نظرية المجال البلوري لا تعتبر المعقدات المربعة المستوية نوعًا جديدًا من التناسق بل مجرد حالة خاصة من التشوه الشديد لرباعي الأضلاع .

فالأيونات الفلزية ذات الترتيب الالكتروني d^8 تتحد مع الليجاندات الواقعة في أعلى السلسلة الطيفوكيمياوية. لتكوين هذا النوع من المعقدات. ويؤدي هذا الاتحاد إلى معقدات منخفضة البرم تحتل فيها الكترونات d^8 المدارات dz^2 , dyz, dxz و dxy ويبقي المدار dx^2-y^2 العالي الطاقة فارغًا .

وترتفع طاقة المدار dx^2-y^2 بزيادة المجال المؤثر. وحيث أن هذا المدار فارغًا في حالة البرم المنخفض. فإن هذه الزيادة في الطاقة لا تسبب أي تأثير على استقرارية المعقد. وبالمقابل فإن طاقة المدارات الأربعة الممتلئة بالالكترونات تنخفض بمقدار مماثل كنتيجة لقاعدة حفظ مركز الطاقة. وبهذا ستزداد طاقة استقرار المعقد. ومن الأمثلة النموذجية للأيونات الفلزية التي لها الترتيب الالكتروني d^8 والتي تكون معقدات مربعة مستوية منخفضة البرم هي :

$$[Ni(CN)_4]^{2-},\ [PdCl_4]^{2-},[Pt(NH_3)_4]^{2-},[Pt\ Cl_4]^{2-}$$

في السلسلة الانتقالية الأولي تستطيع الليجاندات ذات المجال القوي جدًا فقط (مثل أيون السيانيد) أن تؤدي إلى تكوين معقدات منخفضة البرم وبهذا يكون

ترتيب المربع المستوى هو المفضل أنا العناصر الانتقالية الثقيلة. فلها ميل أكبر في تكوين معقدات منخفضة البرم وبذلك نجدها تكون معقدات مربعة مستوية حتى مع ليجاندات الهاليدات .

ويبين الجدول التالي قيم طاقة استقرار المجال البلـوري بدلالـة وحـدات (Dq) في معقدات المربعة المستوية في المجال القوي .

قيم طاقة استقرار المجال البلوري (المجال القوي) للمعقدات المربعة المستوية

عدد الالكترونات d	طاقة استقرار المجال البلوري (المجال القوي) (Dq)
d^0	0.00
d^1	- 5.14
d^2	- 10.28
d^3	- 14.56
d^4	- 19.70
d^5	- 24.84
d^6	- 29.12
d^7	- 26.84
d^8	- 24.56
d^9	- 12.28
d^{10}	0.00

ثامنًا : تأثيرات المجال البلوري لتماثل ثنائي الهرم المثلثي :-

Crystal flied effects for Trigonal bipyraidal symmetry :

تنقسم مدارات **d** في ثنائي الهرم المثلثي نتيجة لتأثير المجال البلوري إلى ثلاثة مجاميع . المجموعة الأولي تحتوي على مدار dz^2 والمجموعة الثانية تحتوي على مدارات **dxy** و $dx^2 - y^2$. أما المجموعة الثالثة فتحتوي على مدارات **dxz** و **dyz** ويكون كل زوج من المدارات في المجموعتين الأخيرتين متكافئًا .

وتقع فصوص المدار dz^2 مباشرة على الليجاند وبذلك فإن هذا المدار يعاني تنافرًا كبيرًا أشد مما تعانيه بقية المدارات وبهذا يكون الإلكترون في هذا المدار المدار غير مستقرًا. أما فصوص المدارات **dxy** و **dyz** فتقع بين الليجاندات. وبذلك يصبحان مستقرين نسبيًا .

أما المدارات **dxy** و $dx^2 - y^2$ فإنها تكون بعيدة عن الليجاندات العمودية حول المحور **Z** إلا إنها قريبة من الليجاندات المستوية . ولهذا فإن الإلكترون في أي من هذين المدارين يكون أكثر استقرارًا مما لو كان في مدار dz^2. لكنه يبقي أقل استقرارًا من الالكترون في مدار **dxz** أو **dyz**. ويبين الجدول التالي قيم طاقة استقرار المجال البلوري بدلالة وحدات **Dq** في معقدات ثنائي الهرم المثلثي :

قيم طاقة استقرار المجال البلوري لمعقدات ثنائي الهرم المثلثي

عدد الالكترونات d	طاقة استقرار المجال البلوري Dq
d^1	- 2.72
d^2	- 5.44
d^3	- 8.16
d^4	- 10.88
d^5	- 11.70
d^6	- 12.52
d^7	- 13.34
d^8	- 14.16
d^9	- 7.08
d^{10}	0.00

تاسعًا : نظرية المدار الجزيئي :Molecular Orbital Theory (MOT) :-

ولتوضح النظرية سنتطرق أولاً إلى تطبيقها على الجزيئات البسيطة. فإذا وضعنا نواتان على مسافة اتزان وبدأنا بإضافة الالكترونات فأنها سوف تدخل في المدارات الجزيئية التي تشبه المدارات الذرية.

وفي حالة الذرات فإن وجود مدارات s , p , d , f .... تحدد بمجموعة مختلفة من الأعداد الكمية أما في حالة الجزيئات فتوجد مدارات σ و π و δ التي تحدد أيضًا من قبل أعداد كمية. كما ويجب أن نتوقع أيضًا خضوع المدارات الجزيئية لمبدأ بأولي للاستثناء ولقاعدة هوند . تمامًا كما هو حال المدارات الذرية .

ومن بين الطرق المستخدمة في تقريب المدارات الجزيئية الصحيحة. سوف نتطرق إلى طريقة واحدة فقط تعرف بالاتحاد الخطي للاوربيتالات الذرية وفيها يتم ضم المدارات الذرية للذرات التي تتحد لتكوين الجزيئة. وما يبرر استخدام هذه الطريقة، أنه يلاحظ بشكل عام أن الالكترونات تقضي معظم الوقت بالقرب من إحدى النواتين .

وإنها تكون خاضعة لسيطرتها، وإذا كان الأمر كذلك يجب أن يكون المدار الجزيئي قريبًا جدًا من المدار الذري لتلك الذرة ولذلك نضم المدارين الذريين ψ A و ψ B للحصول على مدارين جزيئين .

$$\Psi_b = \psi_A + \psi_B$$

$$\Psi_a = \psi_A - \psi_B$$

المدارات الجزيئية ذات الإلكترون الواحد المبينة أعلاه تتألف من مدار جزيئي ترابطيψb مدار جزيئي مضاد للترابط ψa. فإذا سمحنا لاكترون منفرد باحتلال المدار الجزيئي الترابطي كما في H2+ فإن الدالة الموجبة التقريبية للجزئي هو :

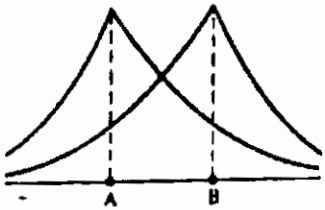
$$\Psi = \quad \psi b(I) = \psi A(I) + \psi B(I)$$

أما في حالة نظام ذي الكترونين مثل H2 فإن الدالة الموجبة الكلية تساوي حاصل ضرب الدالتين الموجبتين لكلا الالكترونين :

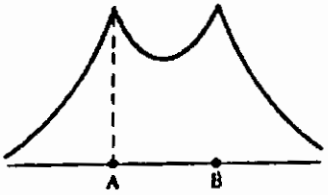
$$\psi = \psi b(I)\, \psi b(2) = (\psi A(l) + \psi B(l))\, (\psi A(2) + \psi B(2))$$

$$\psi = \psi A(l)\, \psi A(2) + \psi \quad B(l) \quad \psi B(2) + \psi A(l)\, \psi B(2) + \psi A(2)\, \psi(l)$$

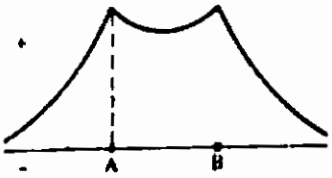
ويختلف المدارين ψ b و ψ a عن بعضهما في كون أن في المدار الجزيئي الترابطي. تدعم الدوال الموجية بعضها البعض الآخر في المنطقة الواقعة بين النوى (كما بالشكل التالي). ولكن في حالة المدار الجزيئي المضاد للترابط فإنها تلغي بعضها البعض الآخر حيث تتكون عقدة بين النوى .



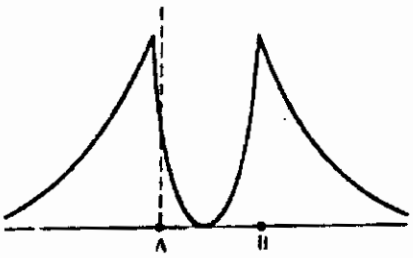
(أ)



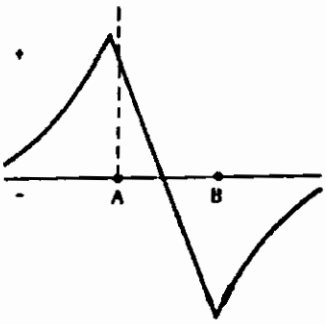
(جـ)



(ب)



(هـ)



(د)

الدالتان ψ_A و ψ_B لكل ذرة هيدروجين منفردة

(ب) $\psi_b = \psi_A + \psi_B$

(جـ) دالة الاحتمال للاوربيتال التآصري ψ_b^2

(د) $\psi_a = \psi_A - \psi_B$

(هـ) دالة الاحتمال للاوربيتال المضاد للتآصر ψ_a^2 .

وبما أننا نهتم عادة بمعرفة التوزيع الالكتروني في جزئي الهيدروجين فسوف نهتم بمربع الدوال الموجية .

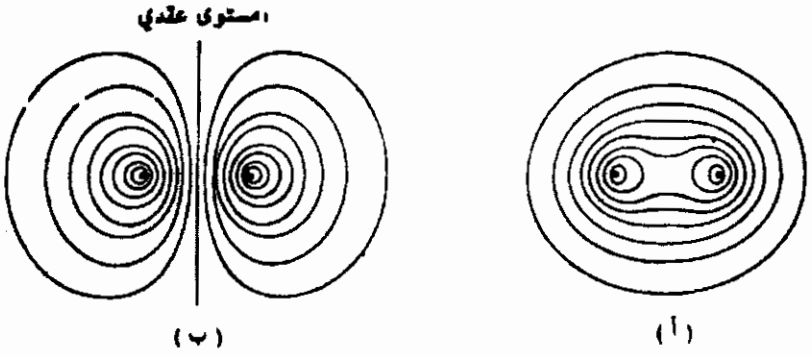
$$\psi 2b = \psi 2A + 2\psi \quad A\psi \quad B + \psi 2B$$

$$\psi 2a = \psi 2A - 2\psi \quad A\psi \quad B + \psi 2B$$

ويمكن الفرق بين دالتي الاحتمال في الحدود المختلطة $2\psi A\psi B$. يعرف التكامل $S\psi A\psi d$ بتكامل التداخل (S) وهو مهم لنظرية الترابط. ففي حالة المدار الترابطي يكون التداخل موجبًا وعليه نلاحظ زيادة في الكثافة الالكترونية بين الأنوية ولكن في حالة المدار المضاد للترابط فإن الكثافة الالكترونية بين النوى تنقص (كما بالشكل السابق) .

ففي الحالة الأولى تكون النواتين محجوبتين عن بعضهما وبذلك يتحسن جذب كل منهما للالكترونات ويؤدي ذلك إلى تقليل طاقة الجزئي أي إلى وضع ترابطي أما في الحالة الثانية. فتتكشف النواتان جزيئًا وتنقص الكثافة الالكترونية بينهما مما يحد من جذب كل منهما للالكترونات ويؤدي ذلك إلى حالة تنافر أو وضع المضاد للترابط .

ويبين الشكل التالي الكثافة الالكترونية لأيون جزئي الهيدروجين H_2^+ كما يبين الفروق في الكثافة الالكترونية بين حالتي التآصر والمضاد للترابط .



شكل ١٤ ـ ١٣ المنحنيات المقفلة للكثافة الالكترونية لأيون H_2^+

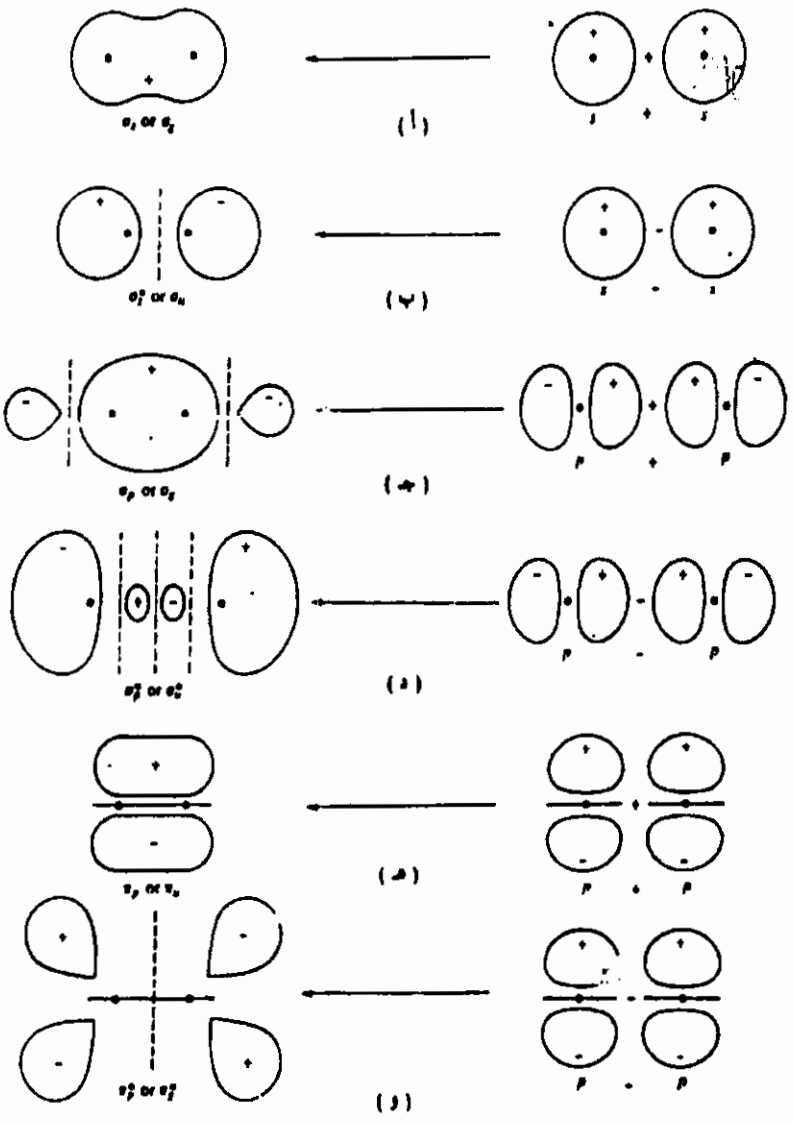
(أ) الاوربيتالات التاصرية

(ب) الاوربيتالات المضادة للتآصر .

وهنا سنتطرق إلى الحالة العامة للمدارات الجزيئية المكونة من ذرتين حاوتين على مدارات 1S , 2S 2P, 3S 3P, 3P .

ولكي تتكون المدارات الجزيئية الأكثر استقرارًا أي الأقل طاقة من المدارات الذرية المشتركة في تكوينها يجب أن يتوفر شرطان . أن يكون التداخل بين المدارات الذرية موجباً. كذلك ولكي يحدث تداخل مؤثر بين مدارات الذرات المختلفة يجب أن تكون طاقة المدارات متشابهة تقريبًا .

ويمكن القول بأن المدارات الجزيئية تتكون من المدارات المتماثلة على الذرتين (أي اتحاد 1S + 1S , 2S + 2S) كما في الشكل التالي . فالمدارات σ 1S و σ $1S^*$ تقابل مدارات الهيدروجين الجزيئية التي أشرنا إليها وتكون مدارات 2s الذرية مجموعة متشابهة من مدارات σ و σ *.ويمكن لمدارات P أن تكون رابطة سيجما عندما يكون تداخل مدارات P رأسيًا. كما ويمكن أن تكون أيضًا رابطة بأي نتيجة للتداخل الجانبي لمدارات P .

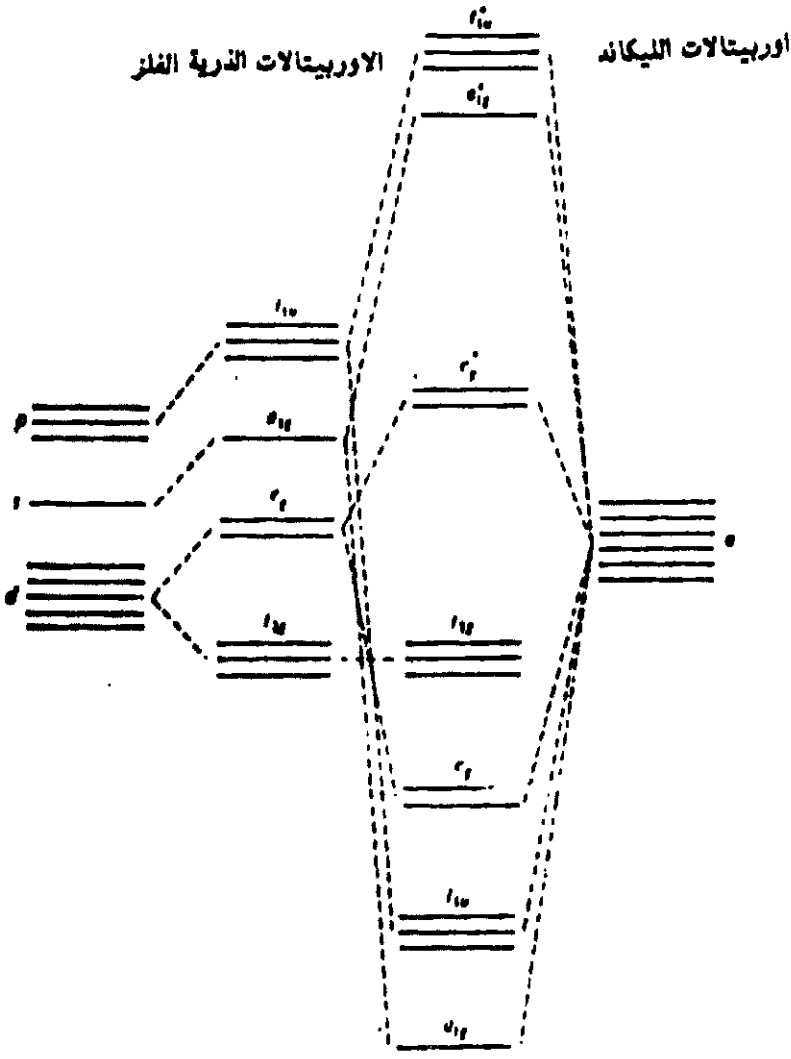


تماثل الأوربيتالات الجزيئية المكونة من الأوربيتالات الذرية مبينة أوربيتالات سيجما وأوربيتالات باي والأوربيتالات المترابطة (أ ، ج ، هـ) والمضادة للترابط (ب ، د ، و)

وعند وجود نوعين مختلفين من الذرات فأننا نتوقع أن تكون طاقات المدارات الذرية مختلفة أيضًا فالذرة الأكثر سالبية كهربائية تمتلك مدارًا ذريًا أقل طاقة ويمثل الاختلاف في الطاقة بين المدارين الذريين قياس الخاصية الأيونية في الرابطة .

ولقد وجد أن تداخل مدارات **4S** , **4P** مع الليجاندات أفضل بكثير من تداخل مدارات **d** (لأن مدارات **d** عمومًا تكون كبيرة ومنتشرة ونتيجة لذلك يكون تداخلها ضعيفًا من الناحية الكمية حتى عندما تكون الظروف مفضلة لهما نوعيًا) لذلك تكون المدارات الجزيئية المترابطة $^{a}1g$ (من مدار S) و t_1u (من مدار **P**) هي التي تمثل مستويات الطاقة المنخفضة والمدارات الجزيئية المضادة للترابط a_1g^* و t_1u^* هي الأعلى الطاقة.

أما مدارات ***eg*** و **eg** الناتجة عن مدارات **3d** فتزاح بصورة أقل عن مركز طاقتها بسبب التداخل الأقل. أما مدارات t_2g فلا تشترك في الترابط من النوع سيجما لذا فهي لا تزاح من مستواها. ويوضح الشكل التالي المخطط الناتج لمستويات الطاقة .



مخطط للأوربيتالات الجزيئية لمعقد ثماني السطوح لا يحوي علي رابطة باي

" الأسئلـــــة "

1- اشرح شرحًا وافيًا نظرية رابطة التكافؤ ؟

2- وضح كيف يمكن تطبيق نظرية رابطة التكافؤ على كل ما يأتي :

أ- $[Cr(CO)_6]$.

ب- $PtCl_4^{-2}$.

ج- $NiCl_4$.

د- $Co(NH_3)_6$.

هـ- $Fe(CN)_6$.

3- اشرح شرحًا وافيًا نظرية المجال البلوري .

4- تكلم عن طاقة انفصام المجال البلوري Δ (CODq) .

5- وضح طاقة استقرار المجال البلوري من حيث:

أ- حالة المجال الضعيف

ب- حالة المجال القوي

6- بين بالتفصيل تأثيرات المجال البلوري لتماثل رباعي السطوح .

7- اشرح شرحًا وافيًا النشوة عن التماثل المنتظم .

8- بين تأثيرات المجال البلوري تماثل المربع المستوى .

9- وضح تأثيرات المجال البلوري لتماثل ثنائي الهرم المثلثي .

10- اشرح شرحا وافيًا نظرية المدار الجزيئي ؟