

## نظرية الزوج الإلكتروني

### الهيكلية لعديد الأوجه

#### POLYHEDRAL SKELETAL ELECTRON PAIR THEORY (PSEPT)

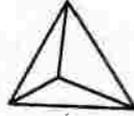
تقرن نظرية الزوج الإلكتروني الهيكلية لعديد الأوجه البنيات ثلاثية الأبعاد للجزيئات عديدة الأوجه (PSEPT) بعدد الكترولونات التكافؤ الكلي. إنها تمثل شبيهاً لنظرية الزوج الإلكتروني لغلاف التكافؤ لجزيئات قفصية ثلاثية الأبعاد (VSEPR). إن كل رأس في أبسط البنيات القفصية ثلاثية الأبعاد موصول لثلاثة رؤوس أخرى.

بعض البنيات الهندسية الهيكلية النموذجية للوصل الثلاثي موضحة بالشكل

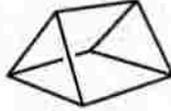
رقم (٩،١).

يمكن وصف مثل هذه الجزيئات باستخدام مخططات تقليدية للارتباط ثنائي

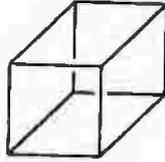
المركز ثنائي الإلكترونيات على أساس قاعدة العدد الذري الفعّال.



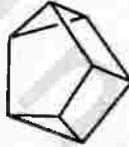
رباعي الأوجه



منشور ثلاثي

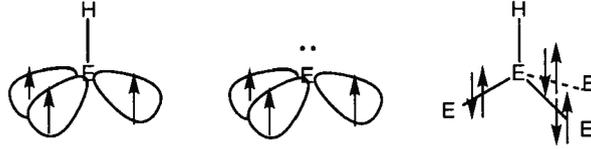


مكعب



الشكل رقم (٩, ١). أمثلة لعديدات الأوجه.

طالما أن كل ذرة رأسية في جزيء عديد الأوجه موصول ثلاثياً فإن  $E_n$  أو  $E_nH_n$  يستخدم ثلاثة إلكترونات لتكوين روابط طرفية وله إما الرابطة E-H أو زوج حر موجه بعيداً من مركز عديد الأوجه. وبالتالي، فإن الجزيء العنقودي مقترن بما مجموعه  $5n$  من الإلكترونات التكافؤ ( $n$  هو عدد الذرات الرأسية). إن أجزاء المجموعة الرئيسية B-H، و C-H و N-H و ذرات المجموعة الرئيسية P، Si و S هي مكونات رأس عامة وتستخدم ثلاثة مدارات هجينة (تقريباً  $sp^3$ ) للارتباط بذرات أخرى داخل عديد الأوجه وهجيناً واحداً إما لتكوين رابطة خارجية أو لإيواء زوج حر كما هو موضح أدناه.

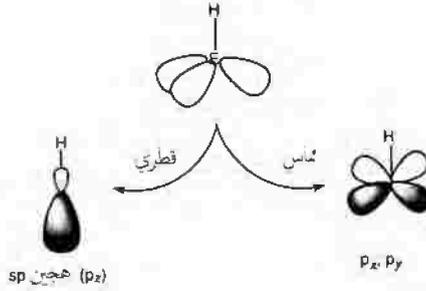


بعض الأمثلة لجزيئات عديدة الأوجه موصولة ثلاثياً لعناصر المجموعة الرئيسية  
معطاة بالجدول رقم (٩,١).

الجدول رقم (٩,١). أمثلة لجزيئات عديدة الأوجه موصولة ثلاثياً.

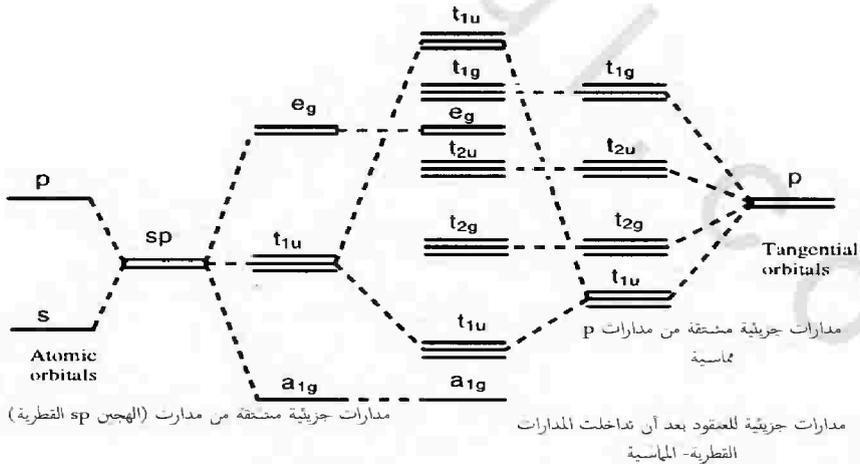
البنية الهندسية	أمثلة	عدد الكترولونات التكافؤ (5n)
رباعي الأوجه	$P_4$	20
	$C_4R_4$	20
	$Si_4^{4+}$	20
مثلث منشوري	$C_6R_6$	30
	$Si_6R_6$	30
مكعب	$C_8H_8$	40
	$Si_8R_8$	40
	$Si_4O_4R_4$	40
	$Al_4N_4R_8$	40
هرمي عشريني الأوجه	$C_8H_8$	40
	$C_{20}H_{20}$	100

إذا كان هيكل عديد الأوجه موصول رباعياً فليس بإمكان الأجزاء E-H بعد ذلك أن تكون روابط ثنائية المركز ثنائية الالكترولونات حصرياً. وبالتالي لا بد أن يستخدم نظاماً للارتباط غير ممرکز. مثلاً، في  $[B_6H_6]^{2-}$  ثماني الأوجه فإن المدارات الجزيئية غير الممركرة قد تشتق عن طريق تجزئة المدارات الثلاثة المهجنة المتوجهة خارجياً إلى مكونات قطرية ومماسية كما هو موضح بالشكل رقم (٩,٢):



الشكل رقم (٩,٢). المكونات القطرية والمماسية للمدارات المساهمة في المدارات الجزيئية الهيكلية للجزيئات ثلاثية الأوجه.

يتحول الهجين  $sp$  في  $[B_6H_6]^{2-}$  ثنائي الأوجه إلى  $a_{1g}$  و  $e_g$  و  $t_{1u}$ . إن الاندماج  $a_{1g}$  الخطي رابط قوي لأن كل الاثتلافات متطابقة، والاندماج  $e_g$  نابذ قوي للارتباط لأن الاثتلافات المجاورة التالية غير متطابقة ولكن  $t_{1u}$  غير رابطة لأنه ليس هناك مساهمات من المدارات على الذرات القريبة. توضح بالشكل رقم (٩,٣) الطاقات النسبية للمدارات الجزيئية القطرية للأيون  $[B_6H_6]^{2-}$ .

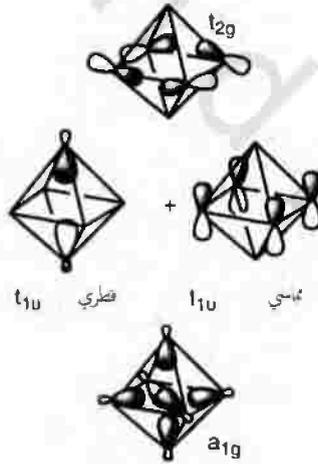


الشكل رقم (٨,٣). تكوين المدارات الجزيئية لعنقود من الهجين  $sp$  القطري المتوجه إلى داخل العنقود ومن مدارات  $p$  المماسية في  $[B_6H_6]^{2-}$  ثنائي أوجه المجموعة الأخرى من المدارات الهجين  $sp$  بين ذرات البورون وذرات الهيدروجين.

تتحول الأزواج الستة من المدارات ( $p_y, p_x$ ) المماسية في الزمرة النقطية لثمانية الأوجه إلى  $t_{1u}, t_{2g}, t_{1g}, t_{2g}$ . إن شكل المدارات متماثل حول المستوى غير الرابط بمدارات ستة جزيئية قوية الربط وستة نابذة بقوة للارتباط.

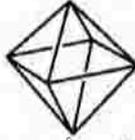
إذا أدمجت المكونات الفرعية القطرية والمماسية بمخططات المدارات الجزيئية (أي إذا سمح للمدارات  $t_{1u}$  القطرية و  $t_{1u}$  المماسية للاندماج) فمن الثابت أن الارتباط في  $[B_6H_6]^{2-}$  يميز بمدار جزيئي قطري واحد ثابت جداً له التماثل  $a_{1g}$  وستة مدارات جزيئية مماسية رابطة تماثلها  $t_{1u}$  و  $t_{2g}$ .

هذا يكون ما مجموعه سبعة (أي  $n+1$ ) من المدارات الجزيئية الهيكلية الرابطة. إن مخططات التداخل المداري الرابط الكلي  $a_{1g}$ ، والاندماج الرابط  $t_{1u}$  القطري / المماسي، وواحد من مدارات  $t_{2g}$  الرابطة موضحة بالشكل أدناه:

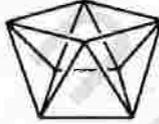


يمكن لنوعية التحليل أن تتسع لجزيئات أخرى عديدة الأوجه موصولة رباعياً وتتبع الاستنتاجات منهجاً شبيهاً، أي لجميعها مدار واحد جزيئي رابط قطري مستقر جداً وما عدده  $n$  من المدارات الجزيئية الهيكلية المماسية الرابطة.

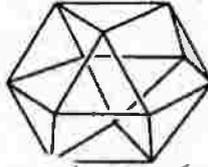
أمثلة أخرى لهياكل عديدة الأوجه موصولة رباعياً موضحة بالشكل رقم (٩،٤).  
 إذا ضُمنت الالكترونات المساهمة في الارتباط E-H، فإن الجزيئات الموصولة  
 رباعياً والموصوفة أعلاه تتميز بما مجموعه  $4n + 2$  من الكترونات التكافؤ، أي أن  $2n$   
 مقترنة بالروابط E-H النهائية وتحتل الالكترونات  $2n+2$  ( $n+1$  من الأزواج الالكترونية)  
 المدارات الجزيئية الرابطة القطرية والمماسية.



ثماني الأوجه



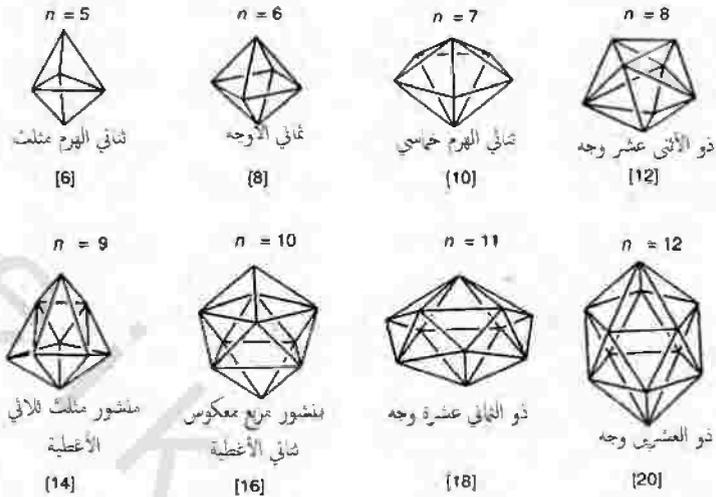
منشور مربع معكوس



مكعب ثماني الأوجه

الشكل رقم (٩،٤). أمثلة لهياكل عديدة الأوجه موصولة رباعياً.

بالإضافة إلى الجزيئات عديدة الأوجه الموصولة رباعياً والموصوفة أعلاه، فإن  
 عناصر القطاع P تكون سلسلة من الجزيئات القفصية التي تتخذ البنيات الهندسية  
 عديدة الأوجه التي لها حصرياً وجوه مثلثة: هذه العديدة الأوجه توصف بمثلثة  
 الوجوه (الحرف  $\Delta$  الإغريقي يعني مثلث) كما هو موضح بالشكل رقم (٩،٥):



الشكل رقم (٥، ٩). تشير هياكل المثلثات عديدة الوجوه والأرقام داخل الأقواس المربعة إلى عدد الوجوه المثلثة.

تمثل رؤوس عديدة الوجوه، عندما تسقط على سطح كروي، أكثر الطرق كفاءة لتغطية السطح الكروي ولها كذلك أقصى عدد من التوصيلات بين الرؤوس لأي من عديدات الوجوه الكروية. وتجعل الخاصية الأخيرة هياكل نموذجية لعديدات الوجوه ناقصة الإلكترونات لأنها تزيد مدى عدم التمرکز إلى الحد الأعلى وذلك بتقاسم الإلكترونات بقدر الإمكان.

إن لجزيئات عديدة الوجوه  $E_nH_n$  الموضحة بالشكل رقم (٥، ٩) نمط للمدارات الجزيئية الهيكلية شبيه بتلك للجزيئات عديدة الوجوه الموصولة رباعياً. ولها كلها ما عدده  $(n + 1)$  من المدارات الجزيئية الهيكلية الرابطة واحد قطري و  $n$  مماسي. مثل هذه الجزيئات تتميز بما مجموعه  $4n + 2$  من الإلكترونات التكافؤ -  $2n + 2$  منها يحتل المدارات الجزيئية الهيكلية و  $2n$  منها تحتل الروابط E-H النهائية (الطرفية). إن الأمثلة للجزيئات مثلثة الوجوه التي تستوفي الطلب الإلكتروني ملخصة بالجداول رقم (٥، ٩). إن الأمثلة الأكثر أهمية لهذا الصنف من الجزيئات هي أنيونات البورون  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 6-12$ ) والكاربوريينات الشبيهة إلكترونياً  $C_2B_nH_{n+2}$  ( $n = 3 - 10$ ).

هناك أيضاً أمثلة لعنقوديات مثلثة الوجوه "عارية" التي ليس لها الروابط E-H الطرفية مثل ،  $\text{Sn}_5^{2-}$ .

تسمى الجزئيات مثلثة الوجوه الملخصة بالجدول رقم (٩.٢) بالمغلقة لأن لها هيكل متكامل يمكن أن يسقط على غلاف كروي. بالإضافة هناك سلاسل أخرى من الجزئيات عديدة الوجوه ذات الصلة التي لها أغلفة ليست بالكامل. إن لمثلثات الوجوه العُشبية واحد من الرؤوس هو في العادة أكثرها اتصالاً أزيلت من البنيات المغلقة. بعض الأمثلة لمثلثات الوجوه العُشبية موضحة بالشكل رقم (٩.٦) (إن الوصف - عشبية - يأتي من مظهر غلاف عديدة الوجوه الذي يشبه العش. الكلمة nidus اللاتينية تعني عش nest).

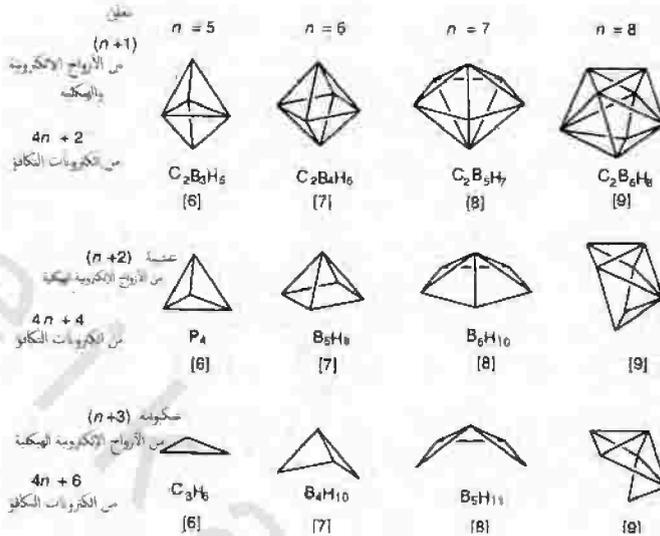
الجدول رقم (٩،٢). أمثلة لجزئيات قفصية مثلثة الوجوه.

البنية الهندسية	أمثلة	عدد الكترولونات التكافؤ
مثلث	$[\text{B}_5\text{H}_5]^{2-}$	22
ثنائي الهرم	$\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_5$ $\text{Sn}_5^{2-}$ $\text{Pb}_5^{2-}$ $\text{Ti}_5^{7-}$	
ثماني الأوجه	$[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ $\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_6$ $\text{Ti}_6^{8-}$	26
خماسي الأوجه	$[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$	30
ثنائي الهرم	$\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_7$	
ذو الأثني عشر وجه	$[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ $\text{C}_2\text{B}_6\text{H}_8$	34
مشور مثلث	$[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$	38
ثلاثي الأغطية	$\text{TiSn}_8^{2-}$	
مشور	$\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_9$	

تابع الجدول رقم (٩, ٢).

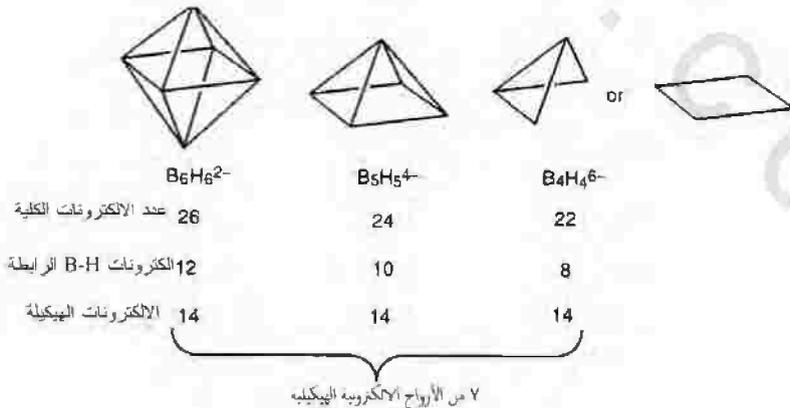
البنية الهندسية	أمثلة	عدد الكترولونات التكافؤ
ثنائي الغطاء	$[B_{10}H_{10}]^{2-}$	42
مربع معكوس	$C_2B_8H_{10}$	
ثنائي الأغطية	$Ge_{10}^{2-}$	
ثماني الأوجه	$[B_{11}H_{11}]^{2-}$	46
	$C_2B_9H_{11}$	
عشري الأوجه	$[B_{12}H_{12}]^{2-}$	50
	$C_2B_{10}H_{12}$	
	$[Al_{12}R_{12}]^{2-}$	

يمكن اشتقاق سلسلة ثانية من هياكل عديدة الوجوه الجزئية وذلك بإزاحة رأسين من مثلث الوجوه الأم. بالنسبة لجزئيات البورون عديدة الوجوه يزاح رأسان متجاوران. يستخدم الأول منهما لإنشاء العش بالإضافة إلى واحداً مجاوراً. توفر الجزئيات القفصية العارية للمجموعة الرئيسة أمثلة لبنيات قفصية حيث أزيحت رؤوس غير متجاورة. يعطي الشكل رقم (٩, ٦) بعض الأمثلة لمثل هذه الهياكل عديدة الوجوه، التي تسمى عنكبوتية نسبة لشبهها للأشكال الملاحظة في شبكة العناكب (الكلمة arachno الإغريقية تعني عنكبوت spider). إن السلسلة من الجزئيات عديدة الوجوه المغلقة والعُشبية والعنكبوتية التي أسست على نفس الأم لها نفس عدد الأزواج الإلكترونية الرابطة الهيكلية.



الشكل رقم (٩،٦). أمثلة للهياكل المغلقة والعُشبية والعنكبوتية عديدة الوجود. الأرقام داخل الأقواس المربعة تشير إلى عدد الأزواج الإلكترونية الرابطة الهيكلية.

كمثال، فإن الأيونات  $[B_6H_6]^{2-}$  و  $[B_5H_5]^{4+}$  و  $[B_4H_4]^{6-}$  يمكن أن تعتبر بنياتها الهندسية مشتقة من ثماني الأوجه. إن بنيات هذه الأيونات وعلاقتها الإلكترونية موضحة بالشكل رقم (٩،٧).



الشكل رقم (٩،٧). العلاقات الهندسية والإلكترونية للهياكل المغلقة والعُشبية والعنكبوتية - للبورون.

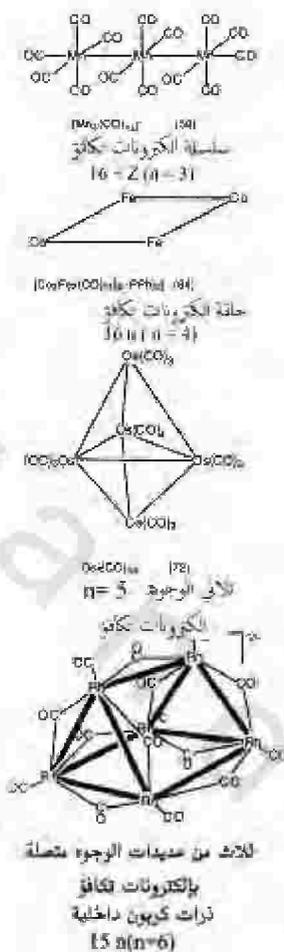
للبوران  $[B_4H_4]^{6-}$  العنكبوتي بنيتان هندسيتان بديلتان مبنية إما على فقد رؤوس متجاورة أو متقابلة. كل واحدة مقترنة بسبعة أزواج الكترونية هيكلية رابطة. أنيونات البوران  $[B_5H_5]^{4+}$  و  $[B_4H_4]^{6-}$  قاعدية جداً لدرجة لا يمكن فصلها كجسيمات مستقلة، ولكنها موثقة تماماً في هيئتها البروتونية  $B_5H_9$ ،  $B_4H_{10}$  التي تحتفظ بنفس الهياكل عند هدرجتها (إضافة البروتونات). للمركب  $B_4H_{10}$  بنية هندسية مبنية على فقد رأسين متجاورين، في حين أن لأيون  $Se_4^{2+}$ ، وهو شبيه الكترونياً، بنية مربعة مشتقة من ثماني الأوجه وذلك بفقد رأسين متقابلين.

### جزينات عديدة الأوجه لعناصر انتقالية

تكون الفلزات الانتقالية مدى واسعاً من المركبات بأعداد أكسدة منخفضة التي تمثل لقاعدة العدد الذري الفعّال والجزئات عديدة الوجوه التي تنشأ تحت هذه الظروف تمثل كذلك لنظرية الزوج الإلكتروني الهيكلية عديدة الوجوه، ولكن، بما أن قاعدة العدد الذري الفعّال لمركبات الفلزات الانتقالية مؤسّسة على 18 وليس على الـ 8 المقترنة بذرات المجموعة الرئيسة فإن العدد الكلي للالكترونات الذي يميز بنيت عديدة الوجوه بعينها يزداد بعشرة. تلخص هذه العلاقات في الجدول رقم (٩،٣) وتوضح بالشكل رقم (٩،٨).

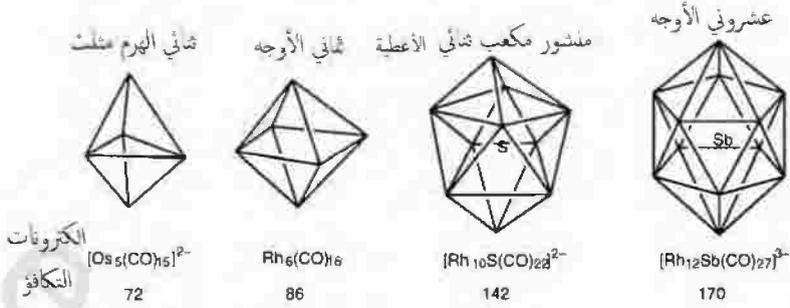
الجدول رقم (٩،٣). الأعداد الكلية لالكترونات التكافؤ في المركبات العنقودية لفلزات المجموعة الرئيسة والفلزات الانتقالية،  $n$  هو عدد الذرات الرأسية في الهيكل العنقودي.

صنف المركب	العدد الكلي لالكترونات التكافؤ:
	مثال من المجموعة الرئيسة
سلسلة	$6n + 2$
حلقة	$6n$
ثلاث من عديدات الوجوه مرتبطة	$5n$
أربعة من عديدات الوجوه مرتبطة	$4n + 2$
ثلاثية الوجوه مغلقة	$4n + 2$
ثلاثية الوجوه عشية	$4n + 4$
ثلاثية الوجوه عنكبوتية	$4n + 6$

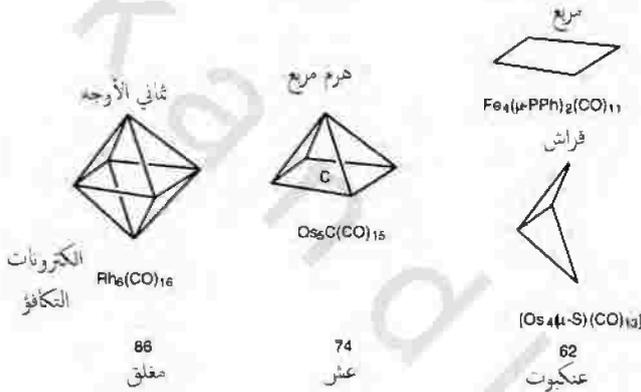


الشكل رقم (٩،٨). أمثلة لعنقوديات فلزية توضح المدخلات بالجدول رقم (٩،٣).

لقد حضرت سلسلة واسعة من البورانات والكاربورانات مثلثة الوجوه التي تتميز بما عدده  $4n + 2$  من الكترولونات التكافؤ. هناك أمثلة شبيهة من العنقوديات الكاربونيلية الفلزية مثلثة الوجوه عدد الكترولونات تكافؤها هو  $4n + 2$ ، وتوضح بعض الأمثلة بالشكل رقم (٩،٩). أمثلة ذات صلة من العنقوديات الكاربونيلية الفلزية العُشبية والعنكبوتية المشتقة من مثلثة الوجوه المغلقة عن طريق فقد الرؤوس موضحة بالشكل رقم (٩،١٠).



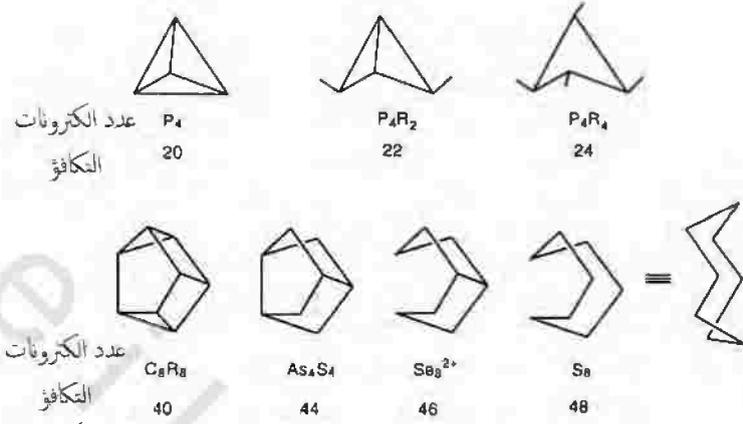
الشكل رقم (٩، ٩). أمثلة لمركبات عنقودية كربونيلية فلزية مثلثة الوجوه. مواقع الذرات البينية موضحة.



الشكل رقم (٩، ١٠). أمثلة لعنقوديات غشبية وعنكبوتية لكربونيلات فلزية مشتقة من مثلثة الوجوه بفقد رؤوس.

### عنقوديات وافرّة الالكثرونات

الجزئيات عديدة الأوجه للمجموعة الرئيسة التي لها ما بين 5n و 6n من الكثرونات التكافؤ (15n ، 16n) لشبيهاها من الفلزات الانتقالية) لها بنيات وسطية بين المركبات عديدة الوجوه الموصولة ثلاثياً (5n) والحلقية (6n). عموماً، تكسر رابطة واحدة من عديد الوجوه المتصل ثلاثياً مقابل كل زوج فائض عن 5n. أمثلة لمثل هذه الجزئيات موضحة بالشكل رقم (٩، ١١).



الشكل رقم (٩، ١١). أمثلة لجزيئات لها بنيات وسيطة بين عديد الوجوه المتصل ثلاثياً والحلقيات.

لنقاش أكثر تفصيلاً لهذه المفاهيم للارتباط انظر:

D. M. P. Mingos and D. J. Wales, Introduction to Cluster Chemistry, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1990, and C. E. Housecroft, Cluster Molecules of the p-Block Elements, OUP, Oxford, 1994.