

## الظاهرة المغناطيسية (تعاونية)

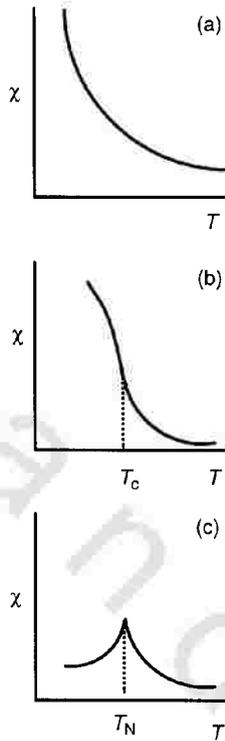
### MAGNETIC PHENOMENA (CO-OPERATIVE)

إن منابت الديامغناطيسية والبارامغناطيسية قد نوقشت في أساسيات الكيمياء غير العضوية ١ ، وأن مثل هذه الخواص المغناطيسية لمعقد مفرد يمكن أن تنسب إلى تلك الملاحظة لعينة صلبة محتوية على بلايين الجزيئات. ولكن ، هناك مركبات أخرى حيث تتأثر مغازل الإلكترون على أي جزيء بعينه بتلك الموجودة على جزيئات مجاورة وبالتالي فإن السلوك المغناطيسي الملاحظ هو ظاهرة تراكمية.

إن مادة بارامغناطيسية تقليدية قابلة مولارية ،  $\chi$  ، تتناسب عكساً مع الحرارة (ينص قانون كوري على  $\chi = C / T$  حيث  $C$  هو ثابت كوري) تؤدي إلى الرسم البياني الموضح في (الشكل رقم ٨.١ أ). في مادة فيرومغناطيسية فإن المغازل المغناطيسية على أحد الجزيئات تفضل أن تصطف موازية إلى تلك بالجزيئات المجاورة. هذا التفضيل يمكن أن يثبت فوق عدة آلاف من وحدات الخلايا لينشئ حقلاً مغناطيسياً. للعينة الفيرومغناطيسية رسم بياني لـ:  $\chi$  مقابل  $T$  مميز موضح في (الشكل رقم ٨.١ ب) ، حيث أسفل حرارة كوري  $T_c$  فإن قابلية العينة تزداد مقارنة بتلك المتوقعة بناءً على قانون كوري ، بسبب اصطفاف المغازل.

في المادة مضادة الفيرومغناطيسية فإن المغازل المغناطيسية على أحد الجزيئات ، تفضل أن تضطجع في توازي منعكس مع تلك للجزيئات المجاورة ويترتب على ذلك أن القابلية أسفل حرارة نيل تنخفض مقارنة بتلك المتوقعة من قانون كوري (الشكل رقم ٨.١ ب).

## الظاهرة المغناطيسية لروابط فلز - فلز المضاعفة



الشكل رقم (٨، ١). رسوم بيانية مميزة للقابلية المولارية مقابل درجة الحرارة لمواد (a) بارامغناطيسية. (b) فيرومغناطيسية و (c) مضادة الفيرومغناطيسية. في (b) يحدث السلوك الفيرومغناطيس تحت درجة حرارة كوري  $T_c$ ، وفي (c) يحدث السلوك المضاد للفيرومغناطيسية تحت درجة حرارة نيل  $T_N$ .  
لنقاش أكثر تفصيلاً انظر:

P. R. Cox, Transition Metal Oxides, Clarendon Press, Oxford, 1992.

يلاحظ ترتيباً مغناطيسياً صافياً في المواد الفيرومغناطيسية وذلك تحت درجة حرارة نيل، لأن المغازل تصطف بطريقة التوازي المتعاكس، ولكن طالما أن هناك أكثر من نوع واحد من المراكز المغناطيسية في المادة فإن المغازل لا تلغى كلية. وبالتالي فإن العينة لها صافي قابلية مغناطيسية حتى عند درجة الصفر المطلق.

لكل أكاسيد الفلزات الانتقالية، MO، بنية كلوريد الصوديوم مع أن في بعض الأوقات ليست بمركبات تكافئية بسيطة. في بنية كلوريد الصوديوم فإن المحيط ثنائي الأوجه حول الفلز يؤدي إلى الانقسام  $e_g - t_{2g}$  الذي نوقش سابقاً (ص ١٢). تتجه المجموعة  $t_{2g}$  غير الرابطة نحو المدارات الملائمة على أيونات الفلز المجاور والائتلاف بين المدارات  $t_{2g}$  صغير لكنه معتبر بما يكفي لتتشأ بنية شريطية.

إذا كان الترتيب يحدث بطريقة تتموضع فيها كل المغازل الالكترونية على الفلزات مفضلة الوضع المتوازي فإن الفرومغناطيسية هي الناتج. إذا فضلت أن تصطف المغازل الالكترونية على الفلزات بطريقة التوازي المتعاكس، كما هو موضح بالشكل رقم (٨.٢) فينتج الفيرومغناطيسية المضادة.

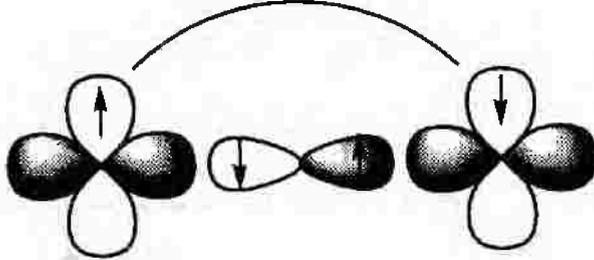
فإذا كانت التداخلات التي تنتج في هذه الاصطفافات قوية فإن الانتقال من السلوك الفيرومغناطيسي أو الفيرومغناطيسي المضاد إلى البارامغناطيس يحدث عند درجات حرارية عالية، وفي حين كونها ضعيفة فتتلمذ درجات حرارية منخفضة لهذا الانتقال.

الآلية المهمة التي بتصطف بها مغازل الأيونات الفلزية في المواد الصلبة هي آلية التبادل الفائقة. في الأكاسيد الفلزية MO التي لها بنيات كلوريد الصوديوم فإن الالكترونات بالمدارات  $e_g$  يمكنها أن تتداخل مع الزوج المداري في مدارات p على أيون الفلز المجاور بطريقة التوازي المتعاكس، أي مؤدية إلى تداخل فيرومغناطيسي معاكس. نتيجة لذلك فإن الأكاسيد الفلزية MnO،  $Fe_{1-x}O$ ، CoO و NiO التي لها الكترونات تحتل مدارات  $e_g$  تظهر تداخلات فيرومغناطيسية مضادة ودرجات حرارة نيل المقابلة هي:

MnO	$Fe_{1-x}O$	CaO	NiO
122 K	198 K	293 K	523 K

تعكس الزيادة في درجة حرارة نيل عبر سلسلة التداخلات القوية بين الفلز والليجانند عبر السلسلة كلما تقلصت الأيونات الفلزية في حجمها.

مندرجة بطريقة الضدية الفير ومغناطيسية

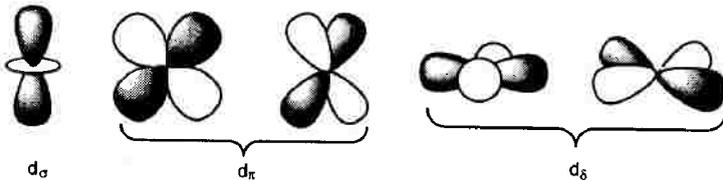


الشكل رقم (٨,٢). يوضح المخطط الاندماج الفير ومغناطيسي المضاد لمدارات الفلز من خلال استقطاب المغزل للإلكترونات في مدار 2p بالأكسجين.

روابط مضاعفة بين الفلز والفلز

Multiple metal-metal bonds

تكون الفلزات الانتقالية مدى واسع من المركبات التي تحتوي على أكثر من ذرة فلزية واحدة. بالذات، وتشير المسافات القصيرة بين الفلز والآخر في بعض هذه المركبات إلى وجود الارتباط المباشر بين الفلز والفلز. يتطلب تكوين الروابط المضاعفة بين الفلز والفلز الائتلاف الفعال بين مدارات d لذرات الفلز. فكلما ازدادت حالة الأكسدة للفلز انكمشت المدارات وتضاءلت ائتلافاتها مع مدارات d بالذرات القريبة. تسمح الخواص العقدية لمدارات d، كما هو موضح بالشكل رقم (٨,٣) بائتلافات بين مدارات d لذرتي فلز التي يمكن أن يكون ناتجها أقصى رتبة رابطة بين الفلز والفلز قدرها خمسة أي  $\sigma$  واثنان  $\pi$  واثنان  $\delta$  من الروابط.



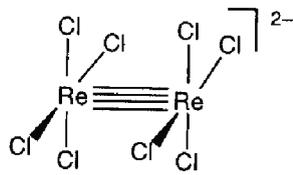
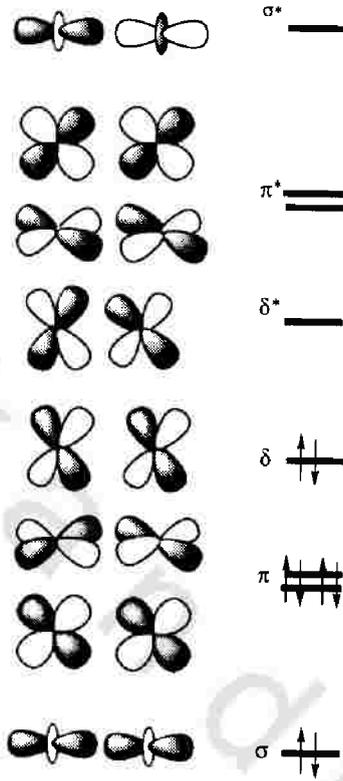
الشكل رقم (٨,٣). الخواص العقدية لمدارات d المنتسبة إلى المحور z.

في المركبات ثنائية البلورة فإن أقصى رتبة رابطة لا تلاحظ لأن واحداً أو أكثر من مدارات d يستخدم في تكوين الروابط بين الفلز والليجاندا ولا تتوفر لتكوين روابط مضاعفة بين الفلز والفلز. مثلاً، في  $[Re_2Cl_8]^{2-}$ ، حيث للفلزات حالات أكسدة رسمية قدرها +3 (أي أن الترتيب الإلكتروني لأيون الفلز هو  $d^4$ ). يستخدم المدار  $d_{x^2-y^2}$  بالفلز في تكوين الهجائن  $dsp^2$  التي في مقدورها استقبال أزواج الكترونية حرة من الليجاندا الأربعة عند تكوين مجموعات  $ReCl_4$  - المربعة المسطحة.

تأنتلف مدارات d الأربعة بالفلز الباقية لتكوين رابطة رباعية بين الفلز والفلز. المدارات الجزئية الرابطة والنايذة للارتباط المقترنة بمثل هذه الرابطة الرباعية، موضحة بالشكل رقم (٨.٤). يحتاج المكون  $\delta$  أن تتبنى أجزاء  $ReCl_4$  بنية مكسوفة لتحقيق أعلى ائتلاف بين مدارات  $d_{xy}$ .

هناك سلاسل لجزيئات ثنائية البلورة ذات صلة، تتغير فيها رتبة الرابطة بين الفلز والفلز الرسمية مع إسكان المدارات النايذة للارتباط الموضحة بالشكل رقم (٨.٤). أمثلة لمثل هذه المركبات بعدد من الالكترونات يتراوح بين 8-16، معطاة بالجدول رقم (٨.١).

يزداد طول الرابطة بين الفلز والفلز بطريقة استمرارية كلما قلت رتبة الرابطة الرسمية بين الفلز والفلز. تتحدد رتبة الرابطة بين الفلز والفلز أساساً للفلزات الانتقالية الأولى بعدد الكترونات d المقترنة بأيون الفلز في حالة أكسدته الرسمية. الأيون الفلزي  $d^4$ ، مثل  $Mo^{2+}$ ،  $Te^{3+}$  أو  $Re^{3+}$  يقدر أن يكون ما مجموعه أربعة من الروابط بين الفلز والفلز.



الشكل رقم (٤، ٨). المدارات الجزيئية والبنية للأيون  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ .

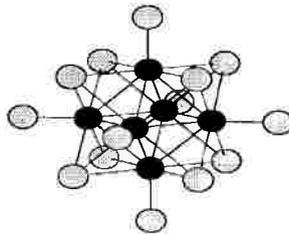
الجدول رقم (٨، ١). أمثلة لمركبات ثنائية البلورة بارتباط بين الفلز والفلز.

البنية الالكترونية	المسافة M – M/ pm	رتبة الرابطة الرسمية	المركب وعدد الكترولونات d الداخلة في الارتباط بين الفلز والفلز
$\sigma^2\pi^4\delta^2$	224.1(7)	4	$[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$
$\sigma^2\pi^4\delta^2$	222.8(4)	4	$[\text{Re}_2\text{Br}_8]^{2-}$
$\sigma^2\pi^4\delta^2$	214.7(4)	4	$[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$
$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$	224.7(1)	3	$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_3)_4$
$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$	212.8(1)	3	$\text{Tc}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$
$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$	219.5(2)	3	$[\text{Os}_2\text{Cl}_8]^{2-}$
$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*1}$	224.8(1)	2.5	$[\text{Ru}_2(\mu_2\text{-acetato})_4(\text{OH}_2)_2]^+$
$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*2}$	226.1(3)	2	$[\text{Ru}_2(\mu_2\text{-acetato})_4(\text{thf})_2]$
$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*4}$	241.3(1)	1	$[\text{Ru}_2(\mu_2\text{-acetato})_4(\text{S-thf})_2]$
$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*4}\sigma^{*2}$	257.8(2)	0	$[\text{Pd}_2(\mu_2\text{-acetate})_4(\text{OH}_2)_2]^{2+}$

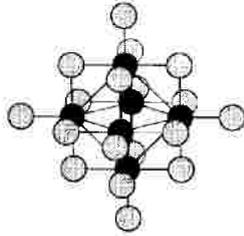
يمكن تكوين الروابط الأربعة بين الفلز والفلز بالطرق التالية:

١ - أربعة روابط أحادية بين الفلز والفلز:

في الأيون العنقودي  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}$  ثماني الأوجه فإن كل أيون من  $\text{Mo}^{II}$  يكون أربعة روابط فلز - فلز على طول أطراف ثماني الأوجه. وفي الأيون العنقودي  $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_6]^{4+}$  ذي الصلة فإن كل ذرة فلز تكون أربعة روابط ثلاثية المركز ثنائية الالكترولونات على وجوه ثماني الأوجه. وهذا يؤدي إلى ما مجموعه ثمانية روابط ثلاثية المركز ثنائية الالكترولونات على الوجوه الثمانية لثماني الأوجه. توضح أدناه بنيت الأيونات العنقودية  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$  و  $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]^{4+}$ .



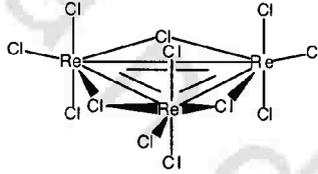
بنية الأيون  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}$



بنية الأيون  $[Ta_6Cl_{12}Cl_6]^{4+}$

٢- زوجان من الروابط الثنائية:

في الأنيون العنقودي  $[Re_3Cl_{13}]^{3-}$  المثلث (توضح البنية أدناه) فإن كل أيون من  $Re^{IV}(d^4)$  يكون زوجاً من الروابط الثنائية مع ذرات الفلز المتاخمة.



بنية الأيون  $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$

Re - Re = 246 - 247 pm.

٣- رابطة رباعية:

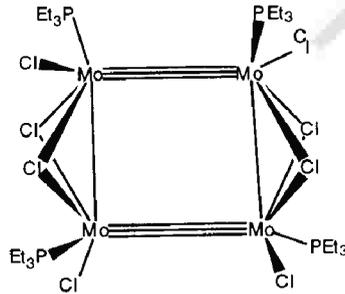
في  $[Re_2Cl_8]^{2-}$  فإن الأيونات  $Re^{IV}d^4$  تكون رابطة مضاعفة رتبتهما أربعة، وذلك بالاستفادة من تداخلات الارتباط بين  $\sigma$ ،  $2\pi$ ،  $\delta$  (ائتلاف  $d_{xy} - d_{xy}$ ) الموضحة بالشكل رقم (٨.٤).

٤- رابطة ثلاثية وأحادية:

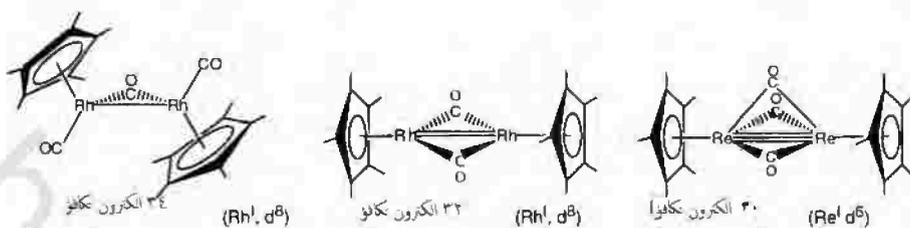
يوفر المركب العنقودي  $[Mo_4Cl_8(PEt_3)_4]$  مثلاً لهذا التنظيم الارتباطي (انظر الشكل رقم (٨.٥)).

في هذه المركبات فإن تنظيمات الربط بين الفلز والفلز التي ليس لها شبيه في كيمياء المجموعة الرئيسة تنشأ بسبب أن أيونات الفلز قادرة على الاستفادة من مدارات  $\delta$  الفلزية بالإضافة إلى  $d_{\sigma}$  و  $d_{\pi}$ .

تكون العناصر الانتقالية الأولى ذات البنية  $d^3$  الالكترونية مركبات مرتبطة ثلاثياً مثل:  $Mo_2(OR)_6$ ، و  $[W_2Cl_9]^{3-}$ ، التي تستخدم مدار  $d_{\sigma}$  و مدار  $d_{\pi}$  الفلزية. بالنسبة إلى معقدات العناصر الانتقالية الأخيرة ذات الليجانندات الحمضية من نوع  $\pi$  فإن رتبة الرابطة بين الفلز والفلز تحدد بعدد الكترونات التكافؤ الكلية، أي بقاعدة العدد الذري الفعال. بالنسبة إلى مركب ثنائي البلمرة به رابطة فلز- فلز فإن هذا يعني بأن 34 من الكترونات التكافؤ تقترن برتبة رابطة فلز- فلز رسمية قدرها 1، وتقترن 32 من الكترونات التكافؤ برتبة رابطة قدرها 2، و 30 تقترن برتبة رابطة قدرها 3. الأمثلة المحدودة لمثل هذه الجزئيات موضحة بالشكل رقم (٨،٦) في هذه المركبات ليس هناك أي ربط رسمي بين عدد الكترونات  $d$  وعدد الروابط بين الفلز والفلز التي تكونها ذرات الفلز.



الشكل رقم (٨،٥). بنية العنقود  $[Mo_4 Cl_8 (PEt_3)_4]$ .



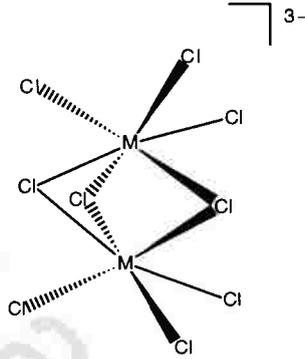
الشكل رقم (٦، ٨). ارتباط مضاعف في ثنائية البلورة الفلزية بليجانادات حمضية من نوع  $\pi$ .

تؤدي الزيادة في العدد الكمي الرئيس عند الاتجاه من أعلى إلى أسفل لعمود الذرات الفلزية الانتقالية إلى أقصى حد في ابتعاد دالة التوزيع القطرية من النواة مما يترتب عليه ازدياد الائتلاف بالترتيب  $3d-3d < 4d-4d < 5d-5d$  ولهذا أثر عميق على القوة النسبية للارتباط بين الفلز والفلز.

إن الأيونات  $[M_2Cl_9]^{3-}$  ( $W, Mo, Cr = M$ ) لها بنيات مؤسسة على تقاسم وجوه ثماني الأوجه كما هو موضح بالشكل رقم (٧، ٨).

فمركب التنغستن الذي له أقوى ارتباط بين الفلز والفلز ديامغنطيس والمسافة بين الفلز والفلز تساوي 242 pm. ولا يتغير كثيراً طول الرابطة بين الفلز والفلز إذا تغير الكاتيون المضاد. بالعكس تظهر مركبات الموليبيديوم مسافات قدرها 252-282 pm بين Mo و Mo اعتماداً على الكاتيون، ويمكن تفسير خواصها المغناطيسية إما بمحدود المستوى المستقر الديامغنطيسي بمستويات مثارة بارامغناطيسية واقعة في الأسفل في وفاق مع مخطط المدارات الجزيئية. حيث الانقسامات (بين المدارات الفلزية الرابطة والنايذة للارتباط) ليست كبيرة أو كأيونين فلزيين ببنية  $d^3$  الكترونية متزاوجه بقوة بطريقة الفيرومغناطيسية المضادة. هذان التفسيران يشيران إلى أن الارتباط بين الفلز والفلز ليس بالقوي جداً.

في  $[Cr_2Cl_9]^{3-}$  فإن المسافة بين الفلز والفلز أكثر طولاً (312 pm) وتتوافق الخواص المغناطيسية مع وجود اثنين من  $Cr^{3+}$  اللذين ليسا متزاوجين مغناطيسياً. إذاً، فإن المعطيات البنيوية والمغناطيسية تؤكد غياب تداخلات الارتباط بين الفلز والفلز.



الشكل رقم (٨,٧). بنية ثنائية ثمانية الأوجه متقاسمة الوجوه للمركب  $[M_2Cl_9]^{3-}$ .

لنقاش أكثر عمقاً في الارتباط المضاعف انظر:

F. A. Cotton and R. A. Walton, Multiple Bonds Between Metal Atoms, Clarendon Press, Oxford, 1993 and Structural and Electronic Paradigms In Cluster Chemistry, Ed. D. M. P. Mingos, Springer-verlag, Berlin, 1997.