

## الباب الثالث

# الترايط في المركبات التناسقية

obeikandi.com

# الباب الثالث

## الترابط في المركبات التناسقية

### مقدمة :

سنتناول هنا بشئ من التفصيل التأثيرات المتبادلة بين ذرة فلز إنتقالي أو أيون والمجال الذي تحدثه الأيونات أو الجزيئات المحيطة . ومادنا نطلق على الأيونات أو الجزيئات اسم " ليجاندات " ، فمن باب أولى أن نطلق على المجال الذي تحدثه اسم " المجال الليجاندي " . ويستعمل أيضاً اسم " المجال البلوري " للدلالة على التأثيرات المتبادلة الكهروستاتيكية بين الليجانداات والفلز .

ولقد استعمل في بادئ الأمر النموذج الأيوني لتأثير تناظر المجال وشدته على طاقة مدارات  $d$  العائدة لأيون الفلز الإنتقالي. ويطلق على هذا النموذج الأيوني اسم " نظرية المجال البلوري " . وبعد ذلك استعمل نموذج آخر يعالج التشابك الحاصل بين مدارات الليجاندا والفلز . وهو " النموذج الترابطي " أو " نظرية المدار الجزيئي " . وقد استعمل نموذج وصفي آخر هو " نظرية رابطة التكافؤ " .

ولقد وجد أن أنجح تطبيقات نظرية المجال البلوري ونظرية المدار الجزيئي تتضمن تفسير الأطياف ، والخصائص المغناطيسية لمركبات العناصر الإنتقالية . وتستخدم

نظرية المجال البلوري بصورة خاصة في دراسة حركية تفاعلات مركبات العناصر الإنتقالية .

أما نظرية المدار الجزيئي فتعد ذات أهمية بالغة في دراسة خصائص المركبات العضوية المعدنية والمركبات المتعلقة ولهاتين النظريتين تطبيقات أقل أهمية من التطبيقات السابقة وخاصة في دراسة الكيمياء الحرارية للعناصر الإنتقالية .

ونقدم في هذا الباب أفكاراً نظرية أساسية تساعد في دراسة تأثير الليجاندات على كيمياء العناصر الإنتقالية وكذلك تساعد في تعليل الخصائص الطيفية والمغناطيسية . ونبدأ بدراسة نظرية رابطة التكافؤ للتعرف على مصطلحاتها وطريقة معالجتها للترابط .

ومن ثم نشرح نظرية المجال البلوري لأنها تشكل مقدمة لكثير من الأفكار حول التناظر . وندرس بعد ذلك نظرية المدار الجزيئي ، وأخيراً سنقوم بإجراء مقارنات حول نقاط القوة والضعف ومدى أهمية كل نظرية من هذه النظريات .

### نظرية رابطة التكافؤ :

تم تطوير كثير من المفاهيم الحديثة لنظرية رابطة التكافؤ وتطبيقاتها على المركبات التناسقية من قبل " باولنك " . وعلى الرغم من أن معالجات نظرية المجال البلوري ونظرية المدار الجزيئي تبدو أكثر فائدة ، إلا أننا مازلنا بحاجة لمعرفة هذه النظرية ومصطلحاتها .

ومن الخطأ أن نهمل فضل المعالجات الوصفية لهذه النظرية في الحصول على البيانات النافعة حول المركبات التناسقية . كما إن نجاح نظرية

المجال البلوري لم يكن بهذه الأهمية لولا النتائج التجريبية المتجمعة من تطبيقات نظرية رابطة التكافؤ .

وبموجب هذه النظرية ، تفسر المركبات التناسقية بأنها تنتج من استعمال المدارات الترابطية المتوفرة على الفلز لغرض تكوين روابط تساهمية تناسقية . وتحدد أعداد التناسق والبنى الهندسية جزئياً بواسطة تأثيرات الحجم والشحنة ، ولكن إلى حد كبير بواسطة المدارات الجاهزة للترابط .

ويمتلك أيون  $\text{Cr(III)}$  ثلاثة إلكترونات منفردة في مدارات  $3d$  ، وبذلك فالمدارات الجاهزة للترابط هي اثنتان من مدارات  $3d$  ومدار  $4s$  ومدارات  $4p$  الثلاثة . إن هذه المدارات مستعدة لاستقبال أزواج الإلكترونات التي تهبها ستة ليجاندات مكونة معقداً ثماني السطوح روابطه الهجينية من نوع  $d^2sp^3$  .

ونجد ذلك في المعقد  $[\text{Cr(NH}_3)_6]^{3+}$  . وأيون  $\text{Co(III)}$  ( أو مثيله الألكتروني  $\text{Fe(II)}$  ) يمتلك ستة إلكترونات  $d$  ، ونتوقع وجود أربعة إلكترونات منفردة في الأيون الحر . ومع ذلك ، إذا أريد لهذا الأيون أن يكون ست روابط قوية من خلال التناسق .

ويجب أن يحدث زيادة في الطاقة تكفي لجعل الإلكترونات الستة تزوج في ثلاثة من مدارات  $3d$  فقط ، تاركاً المدارات  $d^2sp^3$  جاهزة لتكوين الروابط . أن معقدات  $\text{Co(III)}$  ، مثل  $[\text{Co(NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  ، هي ذات صفات ديامغناطيسية ، مما يؤكد أن الإلكترونات الستة قد ازدوجت فعلاً في ثلاثة من مدارات  $3d$  .

ويمتلك أيون  $\text{Co(II)}$  سبعة إلكترونات  $d$  ، وبهذا العدد لا يمكن إخلاء إثنين من مدارات  $3d$  عن طريق إزدواج الإلكترونات ، اقترح باولنك

طريقة لتوفير المدارات عن طريق إزدواج الإلكترونات في ثلاثة مدارات وترقية الإلكترون السابع إلى مدار ذي طاقة أعلى .

ويعتقد أن الإلكترون الذي رقى يشغل فقده معطياً معقداً للأيون  $\text{Co(II)}$  . وفي الواقع إن أملاح الكوبلت البسيطة هي أملاح الأيون  $\text{Co(II)}$  ، لكن في أغلب معقدات الكوبلت تعد حالة التأكسد  $+3$  أكثر استقراراً من حالة التأكسد  $+2$  .

كما أن أيوناً كايون  $\text{Zn}^{2+}$  يمتلك عشرة إلكترونات  $d$  ، ولهذا السبب لا تكون مدارات  $3d$  جاهزة لأغراض الترابط . وبذلك تستعمل مدارات  $4s$  و  $4p$  لتكوين معقدات رباعية السطوح مثل  $\text{ZnCl}_4^{2-}$  .

### القياسات المغناطيسية وعدد الإلكترونات المنفردة :

استعملت القياسات المغناطيسية بصورة واسعة لتقدير عدد الإلكترونات المنفردة في المعقدات . ومن هذه البيانات المتوفرة ، يمكن الإستدلال على عدد مدارات  $d$  المستعملة في تكوين الروابط ، كما يمكن أيضاً الإستدلال على البنى الهندسية للمعقدات .

وتتبع هذه الطريقة بنجاح في حالة الأيونات المحتوية على عدد من إلكترونات  $d$  التي تتراوح ما بين 4,8 . وأطلق باولنك على المعقدات التي تجبر فيها الإلكترونات على الإزدواج ( لكي تتوفر مدارات لأغراض تكوين الروابط ) اطلق عليها اسم " المعقدات التساهمية **covalent complexes** "

والمعقدات التي لا تستعمل فيها مدارات  $d$  الداخلية لأغراض الروابط ، كما في  $\text{Zn(NH}_3)_6^{2+}$  و  $\text{Ni(NH}_3)_6^{2+}$  و  $\text{Fe(C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  ( 5 إلكترونات منفردة ) ، أطلق باولنك عليها اسم " المعقدات الأيونية **ionic complexes** "

كما إن مصطلحي ( برم مزدوج ) و " برم عال " ( أو برم حر ) يفضلان لأنهما يصفان تأهيل ( اشغال ) مدارات d دونما أي إفتراض يخص طبيعة الترابط .

### البنية الهندسية وطبيعة الذرة المركزية :

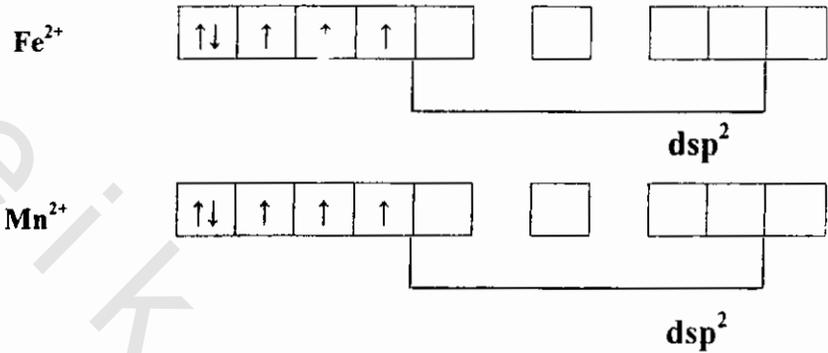
يمتلك أيون Ni(II) تركيباً إلكترونياً يؤهله لتكوين معقدات رباعية مستوية  $dsp^2$  ذات خصائص دايامغناطيسية . ومع ذلك ، فهو يكون أيضاً معقدات رباعية السطوح  $Sp^3$  ذات خصائص بارلمغناطيسية .

فعلى سبيل المثال ، تعد مركبات ثنائي مثيل جلايوجسيم نيكل وأيون  $Ni(CN)_4^{2-}$  ذات شكل مربعي مستو وخصائص دايامغناطيسية ، في حين يعد المركب  $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$  ذا شكل رباعي السطوح وخصائص بارامغناطيسية .

وتتصف مركبات النيكل ذات الشكل المربعي المستوي بأنها حمراء اللون أو صفراء ، أما المركبات الرباعية السطوح فهي خضراء اللون أو زرقاء .

ومن المعروف بصورة وصفية أن التركيب الإلكتروني للفلز يفضل بنية هندسية معينة على بنية هندسية أخرى . فعندما تكون ذرة الفلز الإنتقالي معقداً تساهمياً فهي تميل لتحييد إحدى البنى الهندسية التي تؤمن لها أقل عدد ممكن من الألكترونات المنفردة . تعد بنية المربع المستوي أكثر شيوعاً لأيونات  $(d^8)$  Ni(II) و Pd(II) و Pt(II) و Au(III) حيث لا تحتوي مطلقاً على إلكترونات منفردة .

كما تشتهر بعض الأيونات مثل  $(d^8)$   $Cu(II)$  و  $Ag(II)$  ، و  $d^7$   $Co(II)$  بتكوين هذا النوع من المعقدات ، وهي تحتوي هنا على الكترون منفرد واحد فقط . كما إن مركبات  $dsp^2$  تكون أقل شيوعاً في أيونات تحتوي على الكترونين أو ثلاثة إلكترونات منفردة ( $Fe^{2+}$  ,  $Mn^{2+}$ ).



ولا تتكون مثل هذه المعقدات في أيونات تحتوي على عدد من الألكترونات المنفردة أقصاه أربعة إلكترونات . أما بنية ثماني السطوح فهي معروفة على نحو ثابت تقريباً لأيونات  $CO(III)$  و  $Rh(III)$  و  $Pd(IV)$  و  $Pt(IV)$  ، ومع بعض الاستثناءات تعد مركباتها ذات صفات دايامغناطيسية .

وقد يؤدي التغير في حالة تأكسد الفلز إلى تغير في البنية الهندسية لمركباته . ويؤكد هذه الملاحظة المركبان  $Ni(CO)_4$  (رباعي السطوح) المشتق من حالة التأكسد  $Ni(O)$  و  $Ni(CN)_4^{2-}$  (مربع مستو) المشتق من حالة التأكسد  $Ni(II)$  .

ويلاحظ أيضاً أن  $Cu(I)$  و  $Ag(I)$  يكونان معقدات رباعية السطوح دايامغناطيسية بخلاف أيوني  $Cu(II)$  و  $Ag(II)$  اللذين يكونان معقدات الربع المستوى البارامغناطيسية .

## المعقدات ذات المدار الداخلي والمعقدات ذات المدار الخارجي :

إن معقدات مثل  $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$  و  $[Fe(C_2O_4)_3]^{2+}$  لا يصح اعتبارها مفتقرة كلياً لبعض الخصائص التساهمية . إذ أن المدارات  $4d$  في هذه الحالة ، يجب أن تكون ذات طاقة منخفضة تؤهلها لأن تشترك إلى حد معين في رباط تساهمي .

ويطلق على هذه المعقدات ، غالباً ، " معقدات المدار الخارجي **Outer-Orbital Complexes** " للإشارة إلى استعمال مدارات  $Sp^3d^2$  وليس مدارات  $d^2sp^3$  اسم " معقدات المدار الداخلي **inner-Orbital Complexes** " ، مثل المعقد  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  .

ونجد أن الخيار أمام معقدات  $Zn^{2+}$  هي إما تكون رباعية السطوح أو ثمانية السطوح ذات مدار خارجي . والمعقدات الرباعية السطوح لهذا الأيون تفضل على الأيونات الثمانية السطوح .

وخاصة عندما تكون الليجاندات كبيرة الحجم أو مشحونة . إن المعقدات الرباعية السطوح ، في هذه الأحوال ، تقلل من تنافر ليجاند - ليجاند . المعقد الذي يكونه أيون  $Zn^{2+}$  مع أيونات  $Cl^-$  هو  $ZnCl_4^{2-}$  .

ووجد أن أيون  $Ni^{2+}$  يكون معقدات ثمانية السطوح ذات المدار الخارجي وذلك مع ليجاندات مثل  $H_2O$  و  $NH_3$  ، لكنه مع ليجاندات مثل  $CN^-$  التي لها ميل شديد لتكوين روابط تساهمية قوية ، يكون معقدات رباعية مستوية ذات صفات دايامغاطيسية تتضمن الترابط  $dsp^2$  .

المعقدات الرباعية المستوية تشتهر بها أيضاً أيونات  $Pd^{2+}$  و  $Pt^{2+}$  و  $Cu^{2+}$  و  $Au^{3+}$  . ومدار  $d$  اللازم هو إما متوفر

أو يمكن توفيره عن طريق ازدواج الألكترونات في جميع هذه الأيونات بإستثناء أيون  $\text{Cu}^{2+}$  .

إذا ما تذكرنا المناقشة عن المعقد  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ، يمكن القول بأن الألكترون التاسع في أيون  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  قد يرقى إلى مدار ذي طاقة عالية مما يسهل فقدانه ويتحول إلى  $\text{Cu}^{3+}$  . لكن الواقع يشير إلى صعوبة حصول هذه الأكسدة لأيون  $\text{Cu}^{2+}$  .

كما أن هذا الأيون ( $\text{Cu}^{2+}$ ) يعطي معقدات ثمانية السطوح تكتسب درجة كبيرة من الأستقرارية بواسطة انحراف يان - تيللر . وإن الفشل في تفسير الترابط في مركبات النحاس المستقرة هو إحدى نقاط الضعف الرئيسية في نظرية رابطة التكافؤ .

كما أن هذه النظرية تخمن العدد التناسقي 5 لأنظمة  $d^8$  ذات البرم المنخفض على عكس ما هو معروف عن هذه الأنظمة التي ثبت أنها تعطي العدد التناسقي 4 .

### مبدأ التعادلية الكهربائية : ( Electroneutrality Principle ) :-

قد يفهم من معالجة نظرية رابطة التكافؤ للرابطة التناسقية في المركبات المعقدة أنها تعني تراكم الشحنة السالبة على الأيون الفلزّي المركزي . وتبين إن الشحنة الظاهرية على الحديد في الأيون  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  هي -3 ، والشحنة الظاهرية على الحديد في الأيونين  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  و  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  هي -4 .

ولقد أوضح باولنك أن هذا الوصف لتراكم الشحنة السالبة على الذرة المركزية غير محبذ ، فجاء بمبدأ التعادلية الكهربائية *electron neutrality*

**Principle** ومفاده : إن الألكتروليتات في جزيئة معينة تتوزع بطريقة تجعل الشحنة المتبقية **residual charge** على كل ذرة مساوية صفراً أو قريبة جداً من الصفر .

وهذه القاعدة العامة باستثناء الهيدروجين والعناصر ذات الكهروموجبية العالية جداً حيث تكتسب شحنة موجبة جزئية ، أما الذرات ذات الكهروسالبية العالية جداً فتكتسب شحنة سالبة جزئية ويتم اختزال الشحنة بإحدى الطرق الآتية :

1- إحداث تغير في إستقطابية الرابطة .

2- إحداث تغير في كمية الصفة الأيونية في الرابطة .

3- إحداث تغير في كمية ازدواجية الرابطة .

وبحسب هذا المبدأ ، فإن أغلب الشحنة الموجبة في معقدات  $[M(H_2O)_x]^{n+}$  أو  $[M(NH_3)_x]^{n+}$  يتوزع على ذرات الهيدروجين ، وحصيلة هذا التوزيع إن كل ذرة ستحمل شحنة موجبة جزئية صغيرة .

وفي المعقدات الأيونية تتوزع الشحنة السالبة حول الذرات الكهروسالبية . ولا شك أن توزيع الشحنة هذا يختلف كثيراً عن مضمون الشحنات الظاهرية وذلك لأن الروابط قطبية ، وتمتلك صفة أيونية جزئية . بإفتراض الترابط التساهمي 100% تكون الشحنة الظاهرية على الحديد في المركب  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$  مساوية -3 .

ونجد انه إذا كانت روابط Fe-O ذات صفة تساهمية مقدارها 50% ، ستصبح الشحنة السالبة على الحديد مساوية صفراً . ستكون الشحنة غلى

الحديد في المركب  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  مساوية صفراً إذا افترضنا للرابطة Fe-O صفة تساهمية مقدارها 33.3% . وهذا مقبول تقريبا .

وعند مقارنة المركبين  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  و  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ، يتضح أيضاً أن الرابطة Fe-O في المركب الأول ذات صفة تساهمية أكثر مما في المركب الثاني ، وذلك لأن حالة التأكسد +3 تزيد من كهروسالبية الحديد .

ويؤدي تطبيق مبدأ التعادلةية الكهربائية إلى علاقات مفيدة وتخمينات تخص استقرارية حالات التأكسد المختلفة للعناصر الإنتقالية المتحدة مع ليجانداات مختلفة . كما أن حالة التأكسد العامة لعناصر السلسلة الإنتقالية الأولى الرابطة  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  هي  $2+$  .

وعند افتراض 33.3% تقريبا للصفة التساهمية في الرابطة M-O يؤدي إلى شحنة ظاهرية على الفلز مقدارها صفر . أما الرابطة M-N في المركبات  $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  فيجب أن تكون ذات صفة تساهمية أكبر ( أقرب إلى 50% ) من الرابطة M-O لأن فرق الكهروسالبية بين N, M أصغر من فرق الكهروسالبية بين O, M ، مما يؤدي إلى انتقال شحنة أكبر إلى الفلز .

ومعنى ذلك أن معقدات  $\text{NH}_3$  تحبذ حالة تأكسد أعلى للفلز لكي يمنع حصول شحنة سالبة ظاهرية على الفلز . والتعميم الذي تخرج به من هذه المناقشة هو ما يلي :

" التناسق مع ذرة ليجاند أقل كهروسالبية من الأوكسجين يزيد من استقرارية حالات تأكسد أعلى من حالة التأكسد في معقدات  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ، ما لم تتدخل عوامل أخرى " .

## الترابط المزدوج :

مما سبق يتضح أن حالات الأكسدة العليا تكتسب استقراراً في مركبات تحتوي على ليجاندات ذات كهروسالبية منخفضة . وأهم الأمثلة هي المركبات المحتوية على ليجاندات CO و  $CN^-$  و Phen . وبعض الأمثلة معطاة في الجدول التالي :

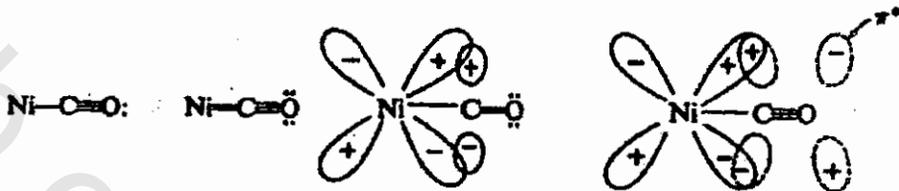
### استقرارية بعض المركبات في حالات أكسدة مختلفة

المعقد	حالة أكسدة M	التعليق
$Ni(CO)_4$	0	مستقر
$Fe(CO)_5$	0	
$Cr(CO)_6$	0	
$Ni(CN)_4^{4-}$	0	يتأكسد بسهولة
$Pd(CN)_4^{4-}$	0	
$Ni(CN)_4^{3-}$	1+	يتأكسد بسهولة
$Mn(CN)_6^{5-}$	+1	
$Fe(CN)_6^{4-}$	2+	يكتسب $Fe^{3+}$ استقرارية طفيفة
$Fe(Phen)_3^{2+}$	2+	$Fe^{2+}$ أكثر استقرارية من $Fe^{3+}$

كما إن ذرة كذرة C (  $CN^-$  , CO ) يتناسقان عادة من خلال ذرة C يمكن أن تعطي رابطة تسود فيها الصفة التساهمية ، وذلك عن طريق تناسقها مع ذرة فلز إنتقالي ، مما يؤدي إلى تراكم شحنة سالبة على ذرة الفلز . غير أن طول الرابطة Ni-C في  $Ni(CO)_4$  هي أقصر مما يتوقع برابطة مفردة .

وهذه الملاحظة توحى أن للرابطة Ni-C كمية لا بأس بها من صفة الرابطة المزدوجة . إن تمثيل نظرية رابطة التكافؤ لرابطة فلز - كربون

المزدوجة يتطلب تحول رابطة  $C \equiv O$  الثلاثية إلى رابطة مزدوجة  $C=O$  ، وذلك لكي يخلى أحد مدارات  $P$  لتأمين الترابط  $d_{\pi} - P_{\pi}$  في الرابطة فلز - كربون . وهذه الصورة للترابط موضحة في الشكل التالي (أ)



(أ) تمثيل نظرية آصرة الشكانز (ب) تمثيل الأوربيل الجزيئي

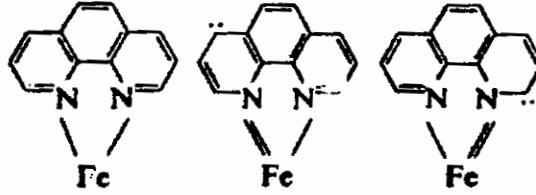
الترابط المزدوج في رابطة فلز - كربون

ونجد إن تمثيل نظرية المدار الجزيئي يؤثر في الرابطة  $C \equiv O$  بصورة غير مباشرة . والذي يحدث هو أن أحد مدارات  $d$  الممتلئة على ذرة  $Ni$  يتشابه مع مدار نقيض للترابط  $\pi$  شاغر موجود على جزيئة  $CO$  الشكل السابق (ب) . وهذه الصورة التي تضع الإلكترونات في مدار نقيض للترابط تخفض من نظام رابطة  $C \equiv O$  وتضعفها . ويوصف الترابط المزدوج الذي يكونه أيون  $CN^{-}$  مع الفلز بنفس الطريقة .

والترابط المزدوج الذي تكونه الليجانندات ذات الترابط  $\pi$  المتعاقب ، مثل ليجاند **phen** يسهل الترابط المزدوج في رابطة  $M-N$  .

ونجد في هذه الحالة يمكن كتابة صيغ رنين تضع زوج الإلكترونات الذي يمنحه الفلز في مواقع متعددة حول الحلقات . وهنا يمكن القول بأن زوج الإلكترونات هذا يصبح جزءاً من نظام  $\pi$  الكلي .

أما الحلقات غير المتجانسة التي تشمل أيون  $Fe^{2+}$  والتي توجد في معقد  $Fe(Phen)_3^{2+}$  فتصبح أيضاً جزءاً من النظام المتعاقب . وهذه الصورة للترابط موضحة في الشكل التالي :



### الترابط المزدوج لرابطة Fe - N

إن إنتشار الشحنة الموضح في هذا الشكل يزيد من استقرارية المركبات المعقدة . وتمثيل نظرية المدار الجزيئي لترابط الليجاند Phen مع الفلز يشمل تشابك مدار  $d$  ممتلئ من الفلز مع مدار  $\pi$  شاغر من Phen تماماً كما تم شرحه في معقدات C .

والمعقدات التي تتضمن رابطة فلز - ليجاند المزدوج هو في الغالب تخص العناصر ذات أغلفة  $d$  الممتلئة أو الممتلئة تقريباً . ولذا تحبذ حالات التأكسد المنخفضة في مركبات من هذا النوع . ويطلق على الترابط المزدوج الذي شرحناه الآن اسم " الترابط الراجع back bonding " وبواسطة الترابط الراجع  $M = L$  يمنع تراكم الشحنة السالبة على الفلز .

وإذا كانت الروابط Ni-CO في المركب  $Ni(CO)_4$  ذات صفة تساهمية تقدر بحوالي 75% ، فمحصلة الشحنة على Ni بدون الترابط الراجع  $Ni \rightleftharpoons CO$  ستكون  $3- = 4 \times 3- / 4$  . وفي هذه الحالة يجب على نظام رابطة Ni-CO أن يكون قريباً من 2 لكي يمنع تراكم الشحنة السالبة على Ni .

## الوصف الكهروستاتيكي البسيط للترابط :

لقد بدأ تطور الوصف الكهروستاتيكي للتأثيرات المتبادلة بين أيونات العناصر والليجانندات في المعقدات المختلفة في فترة متزامنة مع بداية تطوير نظرية رابطة التكافؤ في بداية العشرينات تم وصف معقدات مثل  $AlF_6^{3-}$  بدلالة التجاذب بين أيونات ذات شحنات متعاكسة .

وتم وصف معقدات الماء والأمونيا مع أيونات العناصر بدلالة تجاذب أيون - عزم ثنائي قطب . وهذا الوصف يؤدي إلى التخمين الصحيح الذي يفيد أن أيونات موجبة كبيرة الحجم وصغيرة الشحنة مثل  $Na^+$  و  $K^+$  لها ميل ضئيل لتكوين المعقدات .

وهذا ما لوحظ فعلاً في الطائفة IIA حيث للأيونات الموجبة الكبيرة الحجم ميل ضعيف لتكوين المعقدات ، باستثناء  $Be^{2+}$  الذي يتمكن من تكوين معقدات مثل  $BeF_4^{2-}$  وغيرها ، وتتصف بعض معقداته باستقرارية كبيرة .

يتخذ الجهد الأيوني **ionic potential** أي نسبة الشحنة إلى الحجم كوسيلة للمقارنة بين أيونات ذات شحنات مختلفة . فالأيونات ذات الجهد الأيوني العالي مثل أيوني  $Be^{2+}$  و  $Al^{3+}$  وكثير من أيونات العناصر الإنتقالية ، يتوقع أن تكون معقدات مستقرة .

ومع ذلك ، لم يستطع الوصف الكهروستاتيكي البسيط أن يفسر الاستقرارية الكبيرة التي تتصف بها معقدات بعض الأيونات ( مثل  $Hg^{2+}$  ) ذات الجهد الأيوني الصغير مقارنة بأيون  $Mg^{2+}$  الذي يكون مركبات مستقرة قليلة علماً أن حجمه الأيوني كبير .

كما إن عزم ثنائي القطب لجزيئة الماء هو أكبر مما لجزيئة الأمونيا . ونتيجة هذه الحقيقية يتوقع للمعدن المائية أن تكون أكثر استقراراً من معدنات الأمونيا . وينسجم مع هذه الملاحظة معدنات العناصر القلوية والقلوية الترابية .

ورغم هذه الملاحظة تعد معدنات الأمونيا لكثير من أيونات العناصر الإنتقالية مثل  $Ni^{2+}$  أكثر استقراراً من المعدنات المائية . ويلاحظ لأيوني  $Ni^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  نفس الجهد الأيوني تقريباً ، ولذا فإن الفرق في الاستقرار النسبية لمعدناتها مع الماء ومع الأمونيا لا يمكن تفسيرها بدلالة الوصف الكهروستاتيكي البسيط .

ووجد أن المعالجة الكهروستاتيكية البسيطة تعتبر أيونات الفلز والليجانن بمثابة جسيمات كروية صلبة. ويمكن تحسين هذه الصورة بأن تؤخذ استقطابية الليجانن بنظر الاعتبار ، وبذا يمكن تفسير الاستقرار المعكوسة لمعدنات الماء والأمونيا . وثمة تحسين آخر يشمل استقطابية أيون الفلز والليجانن معاً .

وعند أخذ هذا التحسين بنظر الاعتبار يمكن تفسير الاستقرار النسبية لبعض معدنات الهاليدات . كما إن الاستقرار الملاحظة لكثير من المعدنات تنسجم إلى حد كبير مع طاقات الرابطة التي يحصل عليها بعد أخذ تأثيرات الاستقطابية بنظر الاعتبار .

والفروق بين العناصر الإنتقالية تلزم بأن يؤخذ انقسام المجال البلوري لمدارات  $d$  بنظر الاعتبار وفيما بعد سيأتي الكلام عن نظرية المجال البلوري . وهذه التحسينات التي تجري على المعالجة الكهروستاتيكية البسيطة ندرسها الآن باختصار .

## استقطابية الليجاند : Ligand polarization :-

تعتمد استقرارية المعقدات المحتوية على ليجاندات متعادلة على الجهد الأيوني للفلز وعلى عزم ثنائي القطب الكلي لليجاند ، وهذا الأخير يشمل عزم ثنائي القطب الدائم (  $\mu$  ) وعزوم ثنائي القطب المحتثة (  $\mu_i$  ) يكون كما يلي :

$$\text{عزم ثنائي القطب الكلي} = \mu + \mu_i$$

يعطي عزم ثنائي القطب المحتث بواسطة العلاقة التالية :

$$\mu_i = \alpha q/r$$

الكمية  $q/r$  ( الشحنة مقسومة على المسافة بين الشحنات ) تمثل قوة المجال الكهربائي ، أما  $\alpha$  فهي الاستقطابية الألكترونية للجزئ . تعطي طاقة التأثير المتبادل  $E$  ( باهمال الاستقطاب المتبادل ) بواسطة

$$E = q/r (\mu + \mu_i)$$

$$E = (q/r) \mu + (q^2/r^2)$$

ونستطيع القول بأن عزم ثنائي القطب للماء هو أكبر مما لجزئئة الأمونيا ، غير أن جزئئة الأمونيا أكثر قابلية للاستقطاب من جزئئة الماء ، وإن عزم ثنائي القطب المحتث في مجال قوي يمكن أن يكون كبيراً . وبهذا الاستنتاج يمكن لأيون فلز ذي جهد أيوني صغير أن يكون معقدات مستقرة مع الماء وذلك بسبب عزم ثنائي القطب الدائم الكبير لجزئئة الماء .

كما يمكن لأيون فلز ذي جهد أيوني كبير أن يكون مع الأمونيا معقدات أكثر استقراراً وذلك لأن كل من الكمييتين  $\alpha$  ,  $E$  كبيرتان ويسهمان إلى حد كبير بإعطاء عزم ثنائي قطب كلي كبير لجزئئة الأمونيا . وهكذا يمكن

لعزم ثنائي القطب الكلي لجزيئة الأمونيا أن يكون أكبر من عزم ثنائي القطب الكلي لجزيئة الماء ، شرط أن يكون المجال قوياً .

### الاستقطاب المتبادل لأيون الفلز والليجانند :

إن استقطابية الليجانند لوحدها لا تكفي لتفسير الفروق في استقرارية معقدات الطائفتين IA و IIA مقارنة باستقرارية معقدات الطائفتين IB و IIB . وحتى بالنسبة لعناصر ذات جهد أيوني متساو تقريباً ( مثل  $Cd^{2+}$  ,  $Ca^{2+}$  ,  $Cu^{+}$  ,  $Na^{+}$  ) نجد أن عناصر الطوائف B تعطي معقدات أكثر استقراراً من معقدات الطوائف A .

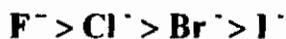
ولذا يجب أن يؤخذ بنظر الاعتبار استقطابية أيونات الطوائف B لكي نستطيع أن نفسر الفروق في قابليات تناسق أيونات مثل  $Na^{+}$  و  $Cu^{+}$  . أيونات العناصر التي تتخذ التركيب الألكتروني لغاز خامل حيث تحتوي على غلاف خارجي يتألف من ثمانية إلكترونات لا يسهل استقطابها .

غير أن تأثيرات الاستقطاب مهمة في أيونات فلزية يتألف غلافها الخارجي من ثمانية عشر إلكترونات أو لها نفس التركيب الألكتروني  $s^2 p^6 d^{10}$  أو تلك المحتوية على مدارات  $d$  الخارجية شبه المكتملة .

وتعد استقطابية الأيون الموجب ذات أهمية خاصة لأنها تقلل حجب الشحنة النووية للأيون الموجب وتقلل مسافة فلز - ليجانند . وكلا العاملين يحدان استقطابية الليجانند المترابدة .

كما إن الاستقطاب المتبادل لأيون الفلز والليجانند يفسر الاستقرارية الأكبر لمعقدات الأمونيا مقارنة بمعقدات الماء وذلك لعناصر تقع قرب نهاية

السلسلة الإنتقالية والعناصر التي تليها مباشرة . ويقع تسلسل معقدات الهاليدات لأيونات فلز تتخذ التركيب الألكتروني لغاز حامل كما يأتي :

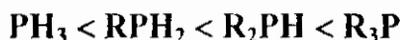


وهذا هو التسلسل المتوقع على أساس حجم الأيون السالب . إذ أن الأيونات السالبة ذات الحجم الأصغر تحرر طاقة (  $q_1 q_2/r$  ) أكبر ، وذلك بسبب قربها من الأيون الموجب . ويلاحظ عكس هذا التسلسل لأيونات موجبة مثل  $Hg^{2+}$  .

إن الاستقطاب المتبادل في هذه الحالة يحدب الاتحاد مع أيونات سالبة ذات حجم أكبر وأكثر أسقطاباً . وعندما تمثل الليجاند جزيئة ماء معوضة بمجموعة الكيل أو جزيئة أمونيا معوضة بمجموعة الكيل ، يلاحظ التسلسل الآتي لاستقرارية المعقدات



وهذا التسلسل ينسجم مع تناقص عزم ثنائي القطب للجزيئات . يلاحظ أن التعويض بمجموعات الكيل في كل من  $H_2S$  و  $PH_3$  يزيد من قابلية الليجاند لتكوين المعقدات وفق التسلسل الآتي :



وهذا هو تسلسل عزم ثنائي القطب للجزيئات .

## نظرية المجال البلوري ( المجال الليجاندِي ) :-

### Crystal Field Theory ( Ligand Field Theory ) :-

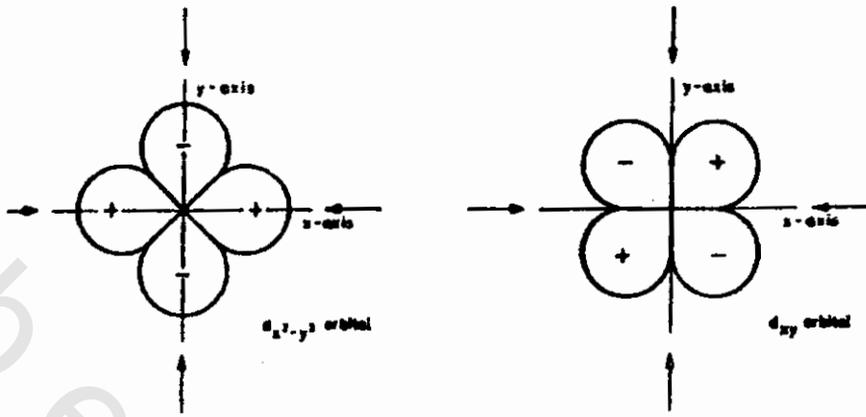
نعلم أن المدارات الداخلية في أيونات العناصر الإنتقالية جميعها مشبعة بالإلكترونات باستثناء مدارات  $d$  الخارجية حيث تكون إما ممتلئة جزئياً أو كلياً . ونعلم أن هذه الأيونات في بلورتها الأيونية أو في المعقدات أحادية النواة تكون محاطة بصورة متناظرة بمحاوراتها القريبة التي هي إما أيونات سالبة أو ثنائيات قطب توجه الألكترونات مباشرة نحو أيون الفلز .

كما إن مدارات  $d$  الخمسة بالرغم من كونها مميزة من حيث أشكالها ، فهي ذات طاقة متشابهة في ذراتها الحرة أو في أيوناتها المنفصلة . ويقال عن هذه المدارات في هذه الحالة أنها متساوية الانحلال أو أنها ذات انحلال خماسي . لكن وجود شحنات سالبة حول الأيونات الموجبة يفصم  $split$  هذا الانحلال .

والتأثير الدقيق لهذه الظاهرة على طاقات مدارات  $d$  يعتمد على ترتيب الليجانداات حول الأيون المركزي . ويمكن توضيح هذا الترتيب بصورة تخطيطية مبسطة لمعقد يتخذ شكل المربع المستوى .

### ترتيب الليجانداات الرباعي المستوى :

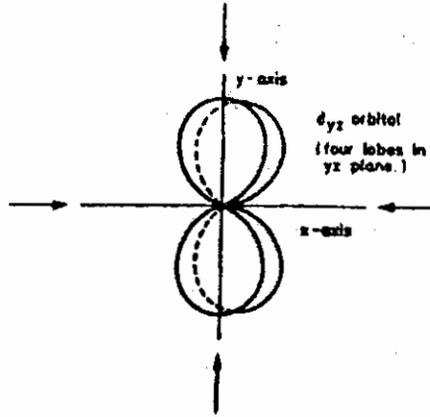
نتصور أيوناً موجباً يحتوي على إلكترونات  $d$  ويحيطه ليجانداات أربع تقع على إحداثي  $y, x$  كما في الشكل التالي :



موقع الليجانندات في معقد ذي شكل مربعي مستو تقع الليجانندات على امتداد إحداثيي  $y, x$

والليجانندات هي إما أيونات سالبة أو ثنائيات قطب تتجه معظم مناطقها السالبة نحو أيون الفلز فتولد مجالاً كهروستاتيكيًا .  
يميل هذا المجال الكهروستاتيكي للتنافر مع الكترونات أيون الفلز حول إحداثيي  $y, x$  . ونظراً لكون فصوص مدار  $dy^2-x^2$  تتجه نحو الليجانندات فإن الكترونات في هذا المدار يجب أن يعاني تنافراً كهروستاتيكيًا كبيراً مع الليجانندات . وتبعاً لذلك سترتفع طاقة هذا المدار .

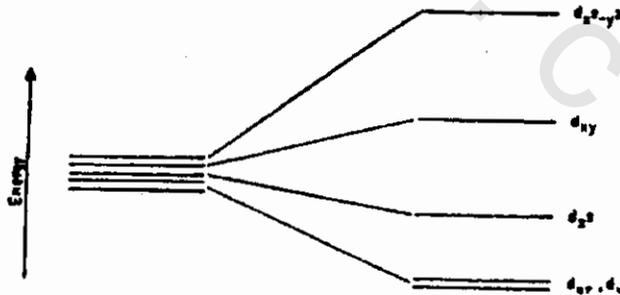
لكن الكترونات في مدار  $dxy$  يميل لإشغال الفصوص الواقعة بين الإحداثيات وبذا فإن ارتفاع طاقة هذا المدار ، نتيجة للتنافر مع الكترونات الليجانندات ، يكون أقل مما عليه المدار  $dx^2-y^2$  وفضلاً عن ذلك ، ترتفع طاقة مداري  $dxz, dyz$  بمقدار قليل جداً بواسطة التنافر مع الليجانندات على إحداثيي  $y, x$  ، كما في الشكل التالي :



مواقع الليجانداات علي إحداثي  $x, y$  نسبة المدار  $d_{yz}$

ولا يمكن أن يصور بسهولة تأثير الليجانداات علي مدار  $dz^2$  ، لكن المعروف أن طاقة هذا المدار هي أعلى بقليل من طاقة مداري  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  وذلك في حالة المعقدات ذات الشكل المربعي المستوى .

ونتيجة لهذه التغيرات في طاقات المدارات التي أحدثتها المجال الكهروستاتيكي غير الكروي لترتيب الليجانداات يزال الانحلال الخماسي الأصلي لمدارات  $d$  وذلك بانفصامه إلى ثنائية **doublet** تمثل بمداري  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  وثلاث أحاديات **singlets** مميزة للمدارات الثلاثة الأخرى ، لاحظ الشكل التالي :



الانحلال الخماسي لمدارات  $d$

في الأيون الحر

طاقة مدارات  $d$  في معقد ذي شكل مربع

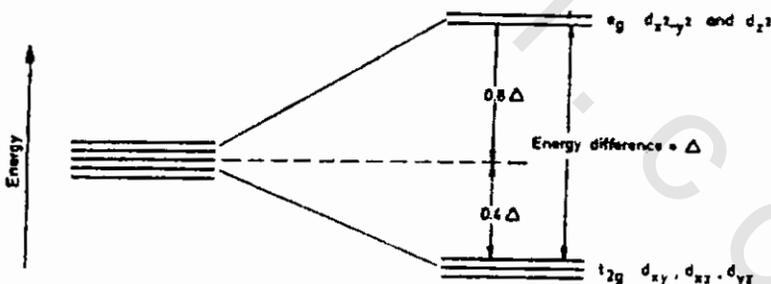
نتيجة اتصال أربع ليجانداات بأيون الفلز

ولغرض التبسيط فقط نرى في هذا الشكل أن معدل طاقة المستويات الخمسة المنفصمة يساوي طاقة مدارات  $d$  للأيون الحر في حالته الغازية . إن نظرية المجال البلوري للترابط فلز - نيجاند ، تهتم أساساً بفروق الطاقة على الرغم من طاقة جميع المدارات  $d$  ترتفع بوجود الليجاندات .

ونجد إن طريقة إزالة الانحلال الخماسي لمدارات  $d$  ، أي عدد المدارات المنحلة ذات التناظر الواحد الناتجة تعتمد فقط على تناظر المجال **field symmetry** ( وهنا رباعي مستو ) ، أما فاصل الطاقة بين المدارات ذات التناظر المختلف فيعتمد أيضاً على قوة المجال الكهروستاتيكي .

### ترتيب الليجاندات الثماني السطوح :

إن الترتيب الأكثر شيوعاً لست شحنات سالبة تتوزع بصورة متناظرة على إحداثيات  $z, y, x$  هو الترتيب الثماني السطوح . يبين الشكل التالي إن الألكترونات تكتسب استقراراً نسبياً في مدارات  $dxz, dyz, dxy$  التي سنطلق عليها من الآن مدارات  $t_{2g}$  .



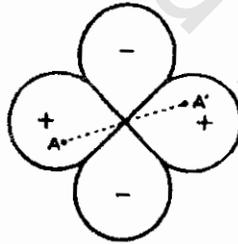
مدارات  $d$  ذات الانحلال  
الخماسي في الأيون الحر

انقسام مدارات  $d$  في المجال الثماني السطوح

إن هذه المدارات الثلاثة تتجنب اتجاهات المجال الكهروستاتيكي لأن  
فصوصها تتجه ما بين الإحداثيات . ويحصل عكس ذلك لمداري  $dx^2-y^2$   
 $dz^2$  , اللذين يؤشران مباشرة نحو الشحنات السالبة أي الليجاندات .

وسنعتي لهذين المدارين معاً الرمز  $e_g$  . إن الرمز  $t_{2g}$  و  $e_g$   
عبارة عن لافتات تشير إلى خصائص التناظر ، ولهما مدلولات كثيرة . إن  
الانحلال الخماسي لمدارات  $d$  يزال نتيجة لهذه التأثيرات الكهروستاتيكية  
ونحصل على مجموعتين من المدارات وهما مجموعة  $t_{2g}$  الثلاثية الانحلال  
ومجموعة  $e_g$  الثنائية الانحلال ، كما في الشكل السابق .

والحرفان  $e, t$  مأخوذان من نظرية المجموعة **group theory** ،  
حيث  $t$  تشير إلى انحلال ثلاثي و  $e$  تشير إلى انحلال ثنائي . أما اللاحقة  
السفلى  $g$  فهي مأخوذة من الكلمة الألمانية **gerade** بمعنى **even** زوجي ،  
فتشير إلى أن دالة الموجة  $\psi$  للمدار . المعنى لا تعاني تبديلاً في إشارتها عند  
حصول عملية انقلاب **inversion** خلال المركز كما بالشكل التالي :



شكل يوضح عدم تغير إشارة دالة موجة المدار نتيجة حصول انقلاب خلال المركز

المدارات التي تتبدل إشارة دالة موجتها في عملية الانقلاب يشار إليها  
باللاحقة السفلى  $u$  ( مأخوذة من كلمة **ungerade** بمعنى **odd** فردي ،  
ويلاحظ أن مدار  $dz^2$  يسلك سلوكاً مشابهاً لسلوك مدار  $dx^2-y^2$  . إن

مدار  $dz^2$  هو في الواقع مزيج خطي لمداري  $dz^2-y^2$  و  $dz^2-y^2$  ، وحسب اعتبارات التناظر يجب أن يكون له سلوك المدار  $dx^2-y^2$  .

وتميل الألكترونات في حالة السكون إلى إشغال مدارات  $t_{2g}$  قبل مداري  $e_g$  . وهذا الإشغال التفضيلي لمدارات  $d$  ذات التناظر الواحد دون الآخر يمكن أن يعطى بمثابة استقرارية تضاف إلى استقرارية الأيون الحر . وهذه الطاقة الإضافية تدعى طاقة استقرار المجال البلوري .

ويوضح الجزء الأيسر من الشكل قبل السابق التوزيع المنتظم للشحنات الست السالبة حول غلاف كروي . أما الجزء الأيمن من هذا الشكل فيمثل وضع الشحنات السالبة في مواقع ثمانية السطوح .

بما إن المجموع الكلي للطاقة لنظام مدارات  $d$  لا يعتمد على طريقة توزيع الشحنات السالبة حول الغلاف الكروي ، فإن مركز ثقل  $center\ of\ gravity$  أو  $baricenter$  مستويات الطاقة يبقى ثابتاً .

ولذلك نجد في الشكل قبل السابق أن طاقة مداري  $e_g$  ترتفع 1.5 مرة بقدر انخفاض طاقة مدارات  $t_{2g}$  . فإذا أشرنا لمجمل طاقة الانقسام الثمانية السطوح بالرمز  $\Delta$  فإن الطاقات النسبية لمدارات ( أو مستويات )  $e_g$  و  $t_{2g}$  هي  $\Delta^\circ 0.6$  و  $\Delta^\circ 0.4-$  على التوالي .

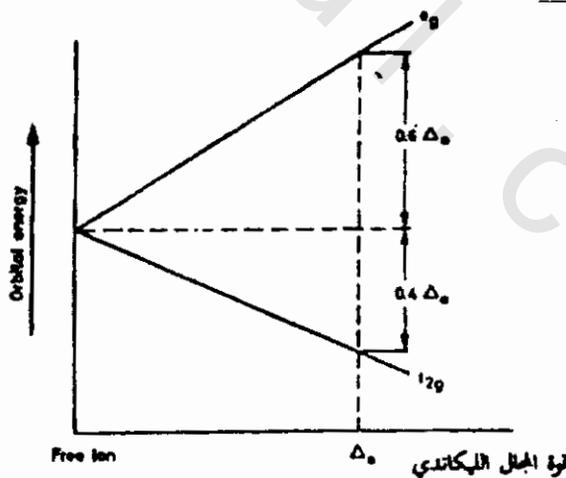
كما تقاس  $\Delta^\circ$  بوحدات (  $\Delta^\circ = 10Dq$  ) . وفي هذه الحالة تكون طاقة كل الكترون يشغل أحد مداري  $e_g$  مساوية إلى  $6Dq$  ، وكل الكترون يشغل أحد مدارات  $t_{2g}$  مساوية  $4Dq-$  .

ويمكن التعبير عن  $\Delta^{\circ}$  أيضاً بوحدة eV وبوحدة كيلو سعر /مول أو بوحدة  $\text{Cm}^{-1}$  حيث ألكترتون فولت واحد يكافئ 23 كيلو سعر ويكافئ 8.07  $\times 10^3 \text{ Cm}^{-1}$  وكل كيلو سعر يكافئ  $350 \text{ Cm}^{-1}$  .

ويمكن الحصول على قيمة  $\Delta^{\circ}$  تجريبياً ، ويوضح ذلك ببساطة لأنظمة  $d^1$  . إن اللون البنفسجي للأيون المعقد  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  يعزي إلى امتصاص طاقة ضوئية لكي ينقل هذا الألكترتون الوحيد من مكانه الطبيعي في مدارات  $t_{2g}$  إلى أحد مداري  $e_g$  .

ويعطي طيف هذا المركب حزمة امتصاص تقع ذروتها عند 20,400  $\text{Cm}^{-1}$  ، وهذه هي قيمة  $\Delta^{\circ}$  . وطبيعي أن معقدات  $\text{Ti}^{3+}$  الأخرى مع ليجاند غير الماء تعطي امتصاصاً أقصى عند قيم إلى  $\Delta^{\circ}$  مختلفة .

وفي جميع حالات الألكترتون  $d^1$  يؤدي انتقال الألكترتون من  $t_{2g}$  إلى  $e_g$  مجال ليجاندي إلى امتصاص أقصى عند  $\Delta^{\circ}$  . وهذا موضح في مخطط مستويات الطاقة في الشكل التالي :



مخطط مستويات الطاقة لنظام  $d^1$

مثال :

قيمة  $\Delta^\circ$  لأيون  $\text{Co}^{3+}$  في المعقد  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  تساوي  $2.30 \times 10^4 \text{ Cm}^{-1}$  . عبر عن هذه القيمة بدلالة الوحدات التقليدية  $\text{kcal/mole}$ ,  $\text{Sec}^{-1}$ ,  $\text{m}$ ,  $\text{A}^\circ$  وكذلك بدلالة وحدات SI مثل  $\text{kJmole}^{-1}$ ,  $\text{Hz}$ ,  $\text{nm}$

الحل :

1- التحويل  $\text{Cm}^{-1}$  ( وهو وحدة مقلوب طول الموجة ) إلى  $\text{A}^\circ$  نكتب

$$\frac{1}{2.20 \times 10^4 \text{ Cm}^{-1}} \times \frac{1 \text{ A}^\circ}{1.0 \times 10^{-8} \text{ Cm}} = 4350 \text{ A}^\circ$$

إن طاقة الانقسام  $\Delta^\circ$  تقع في المنطقة البنفسجية من الطيف المرئي.

2- إن وحدة  $\text{nm}$  (وحدة التعبير عن طول الموجة ايضاً) تكافئ وحدة  $\mu\text{m}$

$$1 \text{ m } \mu = 1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ A}^\circ$$

$$4350 \text{ A}^\circ = 435 \text{ m } \mu = 435 \text{ nm}$$

3- إن وحدة SI للتردد هي  $\text{Hz}$  وهي تكافئ الوحدة التقليدية  $\text{Sec}^{-1}$

$$E = h\nu, \quad 1/\ell = \nu/c$$

إن كلتا وحدتي التردد ومقلوب طول الموجة يتناسبان طردياً مع

الطاقة . ومن العلاقة  $1/\ell = \nu/c$  او  $\nu = c\ell^{-1}$  نستطيع ان نحسب

$$(2.30 \times 10^4 \text{ Cm}^{-1}) (3.00 \times 10^{10} \text{ Cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}) = 6.90 \times 10^{14}$$

$$\text{sec}^{-1} = 6.90 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

4- ولكي نحول الي وحدة Kcal و KJ لدينا معاملات التحويل

$$1 \text{ Kcal mol}^{-1} = 350 \text{ Cm}^{-1}$$

$$1 \text{ Kcal mol}^{-1} = 4.184 \text{ KJ mol}^{-1}$$

وهكذا فان :

$$(2.30 \times 10^4 \text{ Cm}^{-1}) \frac{1 \text{ Kcal mol}^{-1}}{350 \text{ Cm}^{-1}} = 65.7 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

$$(2.30 \times 10^4 \text{ Cm}^{-1}) \frac{4.184 \text{ KJ mol}^{-1}}{\text{k cal mol}^{-1}} = 275 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

مثال :

إذا رمز للتركيب الالكتروني العام في مدارات d بالصيغة  $(t_2g)^p (e_g)^q$ ، ما هي الصيغة التي تمثل استقرارية المجال البلوري بدلالة هذه الرموز ؟

الحل :-

الصيغة هي  $(2/5P - 3/5 q) A^\circ$

أو  $(0.4 p - 0.6 q) A^\circ$

أو  $(-0.6 p + 0.4 q) A^\circ$

أو  $(-6 p + 4q) Dq$

مثال :-

إن قيمة  $\Delta^\circ$  للأيون  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  تساوي  $17400 \text{ Cm}^{-1}$  ما هي طاقة استقرار المجال البلوري لهذا الايون ؟ ايون  $\text{Cr}^{3+}$  يتخذ التركيب الالكتروني  $d^3 (t_2g)^3$ .

## الحل :-

طاقة استقرار المجال البلوري بوحدة  $\Delta^\circ$  هي :

$$3 \times 0.4 \Delta^\circ = 1.2 \Delta^\circ$$

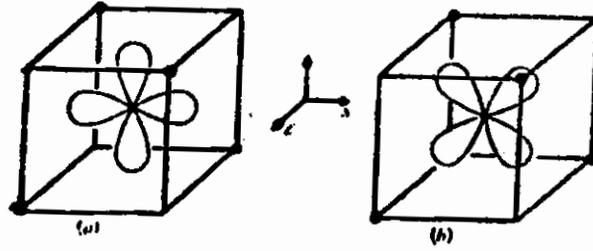
طاقة استقرار المجال البلوري بوحدة  $\text{Cm}^{-1}$  هي :

$$- 1.2 \times 17400 = - 20880 \text{ Cm}^{-1}$$

## ترتيب الليجانندات الرباعي السطوح :

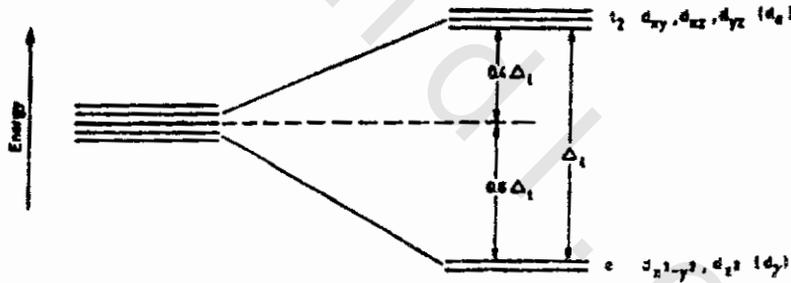
عندما تترتب الليجانندات في مجال رباعي السطوح حول ايون الفلز يفصم الانحلال الخماسي لمدارات  $d$  بمجموعتين مختلفتين من حيث الطاقة. غير ان مدارات  $dxz$  و  $dyz$  و  $dxy$  في هذه الحالة تكون ذات طاقة اعلي من طاقة مداري  $dx^2 - y^2$  ,  $dz^2$  ان اتجاهات مدارات  $t_{2g}$  هنا تقع اقرب الي الليجانندات من اتجاه مداري  $e_g$  .

ويمكن أن نقارن علي سبيل المثال، اتجاه مدار  $dx^2 - y^2$  ومدار  $dxy$  نحو الليجانندات الموضوعه في اركان رباعية السطوح لشكل مكعب كما في الشكل التالي. ان فصوص مدار  $dxy$  تتجه نحو حروف المكعب بشكل يجعلها قريبة من الليجانندات . أما فصوص مدار  $dx^2 - y^2$  فتتجه نحو اوجه المكعب وتتصف الزوايا المحصورة بين ازوج الليجانندات .



التأثيرات المتبادلة لمداري  $dx^2-y^2$  و  $dxy$  مع الليجانادات في شكل رباعي السطوح

إن الحسابات تؤيد الاستدلال البديهي بكون الالكترونات في مدار  $y^2$   $- dz$  و  $dz^2$  (مداراً  $e$ ) تعاني تنافراً مع الليجانادات اقل مما تعنيه الالكترونات في مدارات  $t_2$  ونتيجة لذلك نحصل علي انفصام لمدارات  $d$ ، كالانفصام المبين في الشكل التالي :



انفصام مدارات  $d$  في مجال رباعي السطوح

ترتفع طاقة مدارات  $t_2$  الثلاثية الانحلال بمقدار  $2/5 \Delta_t$ ، وتنخفض

طاقة مداري  $e$  الثنائية الانحلال بمقدار  $3/5 \Delta_t$ . تبين الحسابات ان  $\Delta_t =$

$$\Delta_0 \cdot 4/9$$

وهذه العلاقة تخمن بصورة وصفية علي اساس ان الشحنة السالبة الكلية لاربع ليجاندات هي اقل من الشحنة السالبة الكلية لست ليجاندات. يعبر عن  $\Delta$  ايضاً بوحدات  $10 D_q$  حيث  $(10D_q = 4/9 \times 10 D_q)$ .

ويلاحظ في المعقدات ذات التناظر الرباعية السطوح ان اعلي استقرارية يضيفها المجال الليجاندي هي في نظامي  $d^2$  و  $d^7$  وهو برم عال ولهذا السبب يتخذ نظام  $d^2$  او  $d^7$  الشكل المنتظم لرباعي السطوح.

وكما في حالة المعقدات الثمانية السطوح ذات البرم العالي تعاني انظمة  $d^3$  و  $d^4$  و  $d^6$  و  $d^8$  و  $d^9$  ذات البرم العالي انحراف يان - تيللر عند وجودها في بيئة رباعية السطوح .

ان الايونات المحتوية علي 3 , 4 , 5 , 6 الكترونات  $d$  قادرة علي الوجود بشكل مركبات رباعية السطوح ذات برم منخفض . وفي الحقيقة لا يوجد دليل كاف حول اي ايون فلز انتقالي يكون معقداً رباعي السطوح ذا برم منخفض .

وربما سبب ذلك هو ان  $t$  صغيرة جداً حتي في المجال الليجاندي القوي. يبين الجدول التالي حالات البرم العالي والبرم المنخفض للتركييب الالكترونية .

الالكترونات d في معقدات رباعية السطوح

عدد الالكترونات d	البرم العالي ( مجال ضعيف )		البرم المنخفض ( مجال قوي )	
	e	t	e	t
1	↑	-	↑	-
2	↑↑	-	↑↑	-
3	↑↑	↑	↑↓↑	-
4	↑↑	↑↑	↑↓↑↓	-
5	↑↑	↑↑↑	↑↓↑↓	↑
6	↑↓↑	↑↑↑	↑↓↑↓	↑↑
7	↑↓↑↓	↑↑↑	↑↓↑↓	↑↑↑
8	↑↓↑↓	↑↓↑↑	↑↓↑↓	↑↓↑↑
9	↑↓↑↓	↑↓↑↓↑	↑↓↑↓	↑↓↑↓↑

ولقد تكلمنا فيما سبق عن انفصام مدارات d في البيئات الشائعة وهي الترتيب الرباعي المستوي والترتيب الثماني السطوح والترتيب الرباعي السطوح. ولكي نعطي الطالب صورة وصفية عن انفصام مدارات d في البيئات الاخرى الاقل شيوعاً.

ندرج في الشكل التالي أنماط الانفصام المختلفة جنباً الى جنب مع انماط الانفصام التي شرحناها سابقاً وذلك لكي نتمكن من اجراء المقارنات حول الطاقات النسبية للمدارات المختلفة في البيئات المختلفة.

1.2	$dx^2-y^2$					
1.1						
1.0						
0.9			$dx^2-y^2$			
0.8						
0.7		$dz^2$				
0.6				$dz^2$ $dx^2-y^2$		
0.5					$dz^2$	
0.4					$dxz$ $dyz$	
0.3					$dxz$ $dx^2-y^2$	
0.2	$dxz$					
0.1						
0						
-0.1		$dxz$ $dx^2-y^2$	$dz^2$			$dxz$ $dx^2-y^2$
-0.2						
-0.3		$dxz$ $dyz$				
-0.4	$dz^2$			$dxz$ $dxz$ $dyz$		
-0.5	$dxz$ $dyz$		$dxz$ $dyz$		$dxz$ $dyz$	$dz^2$
-0.6						
-0.7						
	مربع مستو	ثنائي الهرم المثلثي	هرم مربعي	ثنائي السطح	ثنائي الهرم المخمس	معلكس موشور مربعي

### معقدات اليرم العالي ومعقدات اليرم المنخفض :

ان الخصائص الالكترونية لذرات العناصر الانتقالية وايوناتها تتحدد جزئياً بواسطة التأثيرات المتبادلة لالكترونات  $d$  مع النواة واللب الالكتروني، وجزئياً بواسطة التأثيرات المتبادلة بين الكترونات  $d$  انفسها .

واهتمامنا في الواقع ينصب بدرجة رئيسية علي التأثيرات المتبادلة بين الكترونات  $d$  ، لان التأثيرات الاولي تتغير قليلاً عندما يصبح ايون الفلز جزءاً من بلورة او معقد، وبذا فتأثيرها علي الترابط قليل .

وهناك مصدران للتأثيرات المتبادلة بين الكترونات  $d$ ، وكلاهما يرجع الي التناظر الكهروستاتيكي الحاصل بين الالكترونات. ويمكن فهم المصدر الاول علي اساس كلاسيكي. فهو يساوي بالضبط التناظر بين كثافتي شحنة تقليديتين لهما نفس التوزيع الجغرافي للكثافة الالكترونية التي توصف بمربع دالة موجة الالكترون .

وهذا هو تأثير كولومب . وواضح ان هذا التأثير يؤدي الي استقرارية الحالات الذرية التي تكون فيها الالكترونات متباعدة، في المعدل، عن بعضها مقارنة بالحالات التي تكون فيها الالكترونات اقرب الي بعضها .

والتأثير الثاني والاهم هو يسمى بتأثير التبادل **interaction exchange** ان مقدار هذا التأثير يعتمد علي ترتيب برم الالكترونات. وهذا التأثير يؤدي علي العموم الي استقرارية الذرة التي تزداد بازيداد عدد الالكترونات المنفردة التي لها برم متواز. وطبيعة الاعتماد علي عدد الالكترونات المنفردة ذات البرم المتوازي هو اساس قاعدتي هوند لتحديد حالات سكون الذرات المتعددة الالكترون .

ولنتصور ايوناً يحتوي علي عدد  $n$  من الكترونات  $d$  وان بقية الكترونات مزدوجة في اغلفتها الالكترونية المشبعة . فإذا كانت  $n - 5$  فان تأثير التبادل يضمن اتخاذ جميع هذه الالكترونات برماً متوازياً في حالة السكون .

وحيثما توجد اكثر من حالة واحدة تفي بهذا الشرط فان حالة السكون تعتمد علي تفاصيل التناظر الكهروستاتيكي وتأثيرات

التبادل للحالات المختلفة الممكنة . ان حالات السكون، باستعمال رمزية المطيافية، هي  $^6S$  ,  $^5D$  ,  $^4F$  ,  $^3F$  ,  $^2D$  للحالات  $n$  تساوي 5,4,3,2,1 الكترونات علي التوالي .

وفي حالة وجود اكثر من 5 الكترونات  $d$ ، يجب ان يحصل ازدواج في البرم. وحالات السكون في هذه الاحوال تتفق مع اقصى عدد من الالكترونات بما ينسجم مع متطلبات قاعدة باولي. وحالات السكون  $^1S, ^2D, ^3F, ^4F, ^5D$  للتركيب الالكترونية  $d^6, d^7, d^8, d^9, d^{10}$  علي التوالي .

كما ان الاستقرار الاستثنائية لاغلة نصف ممثلة واخري ممثلة هي احدي نتائج طاقة التبادل  $exchange\ energy$ . فحين يضاف الكترون خامس الي ايون  $d^4$ . وبذلك سترداد استقرارية هذا الايون كثيراً بفعل طاقة التبادل .

ونجد أن الالكترون السادس، من ناحية اخري، يجب ان يتخذ برماً معاكساً لبرم جميع الالكترونات الموجودة، وبذلك سوف لن تتسب استقرارية اضافية للايون علي الاطلاق . نستنتج من هذه المناقشة ان ايون  $d^5$  يقاوم اضافة الكترون جديد كما يقاوم ازالة احد الكتروناته .

وهذا هو ما نعنيه باستقرارية الغلاف نصف الممتلي . ان هذا الاستنتاج ليس له علاقة بقوة تأثيرات فلز - ليجاند. وفي الواقع ان تأثيرات فلز - ليجاند ضعيفة جداً لمعقدات  $d^5$  ذات البرم العالي. تفسر استقرارية الغلاف الممتلي  $d^{10}$  بنفس الطريقة .

وإذا كان لدينا في معقد ثماني السطوح الكترونان او ثلاثة الكترونات  $d$ ، فهذه الالكترونات تدخل مدارات  $t_{2g}$  ببرم

متواز. وبهذه الطريقة تقي الإلكترونات بلزوم توفر  
أقصى طاقة تبادل، كما تقي بنفس الوقت أيضاً بمتطلبات  
إشغال المدارات الأقل ( $t_2g$ ) قبل المدارات ( $e_g$ )  
الأعلى طاقة .

وفي حالة وجود 8 أو 9 أو 10 إلكترونات، فيوضع 6 إلكترونات  
منها في مدارات  $t_2g$  واثنان وثلاثة وأربعة إلكترونات علي  
التوالي في مداري  $e_g$  تقي هذه الإلكترونات أيضاً بمتطلبات طاقة  
التبادل الفضلي وطاقة المدار الفضلي.

وفي حالة وجود 4,5,6, أو 7 إلكترونات  $d$ ، عند ذلك  
يصادفنا وضع جديد. اننا في هذه الحالات امام امرين وهما اما  
ان نحقق أقصى عدد من الإلكترونات المنفردة ذات اليرم المتوزي ،  
وهو نفس العدد في الايون الحر، او ان نضع أقصى عدد من هذه  
الإلكترونات في مدارات  $t_2g$  .

غير اننا لا نستطيع ان نحقق هذين الأمرين معاً. نجد في  
هذه الحالات سابقاً بين قوي التبادل **exchange forces**  
والمجال الليجاندي. تميل قوي التبادل لبلوغ أقصى عدد من  
الإلكترونات المنفردة كما في الايون الحر .

ويميل المجال الليجاندي لإجبار الإلكترونات  
علي إشغال مدارات  $t_2g$  حتي وان كلف ذلك ازدواج اليرم.  
ويوضح الجدول التالي حالات اليرم المختلفة التي  
ذكرناها أعلاه.

الالكترونات d في معقدات رباعية السطوح

عدد الالكترونات d	البرم العالي ( مجال ضعيف )		البرم المنخفض ( مجال قوي )	
	$t_{2g}$	$e_g$	$t_{2g}$	$e_g$
1	↑	-	↑	-
2	↑↑	-	↑↑	-
3	↑↑↑	-	↑↑↑	-
4	↑↑↑	↑	↑↓↑↑	-
5	↑↑↑	↑↑	↑↓↑↓↑	-
6	↑↓↑↑	↑↑	↑↓↑↓↑↓	-
7	↑↓↑↓↑	↑↑	↑↓↑↓↑↓	↑
8	↑↓↑↓↑↓	↑↑	↑↓↑↓↑↓	↑↑
9	↑↓↑↓↑↓	↑↓↑	↑↓↑↓↑↓	↑↓↑

في الحالات التي يبقي البرم فيها موازياً او مزدوجاً يمكن ان يقدر التأثير السائد ما اذا كان تأثير قوي المجال الليجاندي. لكننا نستطيع ان نقول انه اذا كان المجال الليجاندي قوياً بما يكفي للتغلب علي قوي التبادل فعندها سيكون معقد البرم المنخفض مستقراً.

ولهذا السبب تسمى المعقدات ذات العدد الأقل من الالكترونات المنفردة بالمعقدات ذات المجال القوي. وبطريقة مشابهة يكون معقد البرم العالي مستقراً اذا كان المجال الليجاندي ضعيفاً، اذ في هذه الحالة يسود عامل

قوي التبادل. ولهذا السبب تسمى المعقدات ذات العدد الاقصى من الالكترونات المنفردة بالمعقدات ذات المجال الضعيف.

يلاحظ في المعقدات ذات البرم العالي ( $d^9, d^7, d^6, d^4$ ) ان مدارات  $t_{2g}$  او مداري  $e_g$  لا يتم اشغالها بصورة متساوية. ومعني ذلك ان التناظر الثماني السطوح لليجاندات سوف لن يكافيء بالضبط تناظر غيمة الكترونات  $d$  وبذلك فان هذه الانظمة تميل لان تكتسب استقرارية عن طريق حصول انحراف **distortion** في المجال الثماني السطوح يحقق لالكترونات  $d$  تنافراً مع الليجاندات في اتجاهات معينة اقل من التناظر بالاتجاهات الاخرى.

وطبيعي ان التناظر الذي يعاينه مداري  $e_g$  (بسبب اتجاهها المباشر نحو الليجاندات) هو اكبر من التناظر الذي تعاينه مدارات  $t_{2g}$ . ففي حالتَي  $d^9, d^4$  مثلاً، يلاحظ الانحراف بحركة ليجاندين علي احدائي  $z$ ، بعيداً عن ايون الفلز ( $d^9$ ) او قريباً من ايون الفلز ( $d^4$ ).

والتناظر الناتج في كلتا الحالتين هو تناظر رباعي **tetragonal symmetry** ان الانحرافات الناتجة بهذه الكيفية توصف بمثابة تأثيرات يان-تيللر **Jahn - Teller effects**، وسناتي الي شرحها بالتفصيل فيما بعد.

ويلاحظ من الجدول التالي في انظمة  $d^7, d^6, d^5, d^4$  اننا نستطيع ان نحقق اقصى عدد من الالكترونات المنفردة للحصول علي معقدات البرم العالي، أو نستطيع ان نضع أقصى عدد من الالكترونات في مدارات  $t_{2g}$  للحصول علي معقدات البرم المنخفض .

ويتم ذلك بمقارنة قيم  $\Delta_0$  مع قيم الطاقة اللازمة لازدواج الالكترون (يرمز لطاقة الازدواج  $E_p$ ) فاذا كانت

$E_p < \Delta_o$  نحصل علي معقدات البرم العالي. وإذا كانت  $E_p > \Delta_o$  نحصل علي معقدات البرم المنخفض. ولهذه الانظمة نستطيع ان نكتب الطاقات الاتية في حالتي البرم العالي والبرم المنخفض.

النظام	طاقة البرم العالي	طاقة البرم المنخفض
$d^4$	$-0.6 \Delta_o$	$-1.6 \Delta_o + E_p$
$d^5$	0	$-2.0 \Delta_o + 2 E_p$
$d^6$	$-0.4 \Delta_o + E_p$	$-2.4 \Delta_o + 3 E_p$
$d^7$	$-0.8 \Delta_o + 2 E_p$	$-1.8 \Delta_o + 3 E_p$

ومقارنة بسيطة لقيم  $\Delta_o$  وطاقة الازدواج ( $E_p$ ) تبين ان الأنظمة المذكورة أعلاه تفضل حالة البرم العالي لان  $E_p > \Delta_o$

المدار	المركب	$E_p$	$\Delta_o$
$d^4$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$205425 \text{ Cm}^{-1}$	$14.000 \text{ Cm}^{-1}$
	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$25215 \text{ Cm}^{-1}$	$21.000 \text{ Cm}^{-1}$
$d^5$	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$23825 \text{ Cm}^{-1}$	$7500 \text{ Cm}^{-1}$
	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$29875 \text{ Cm}^{-1}$	$14000 \text{ Cm}^{-1}$
$d^6$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$19150 \text{ Cm}^{-1}$	$10000 \text{ Cm}^{-1}$
$d^7$	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$20800 \text{ Cm}^{-1}$	$10000 \text{ Cm}^{-1}$

مثال :

طاقة الازدواج في ايون  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  تساوي  $205425 \text{ Cm}^{-1}$  ومقدار  $\Delta_o$  يساوي  $14000 \text{ Cm}^{-1}$  ما هي حالة البرم المفضلة لايون  $\text{Cr}^{2+}$  في هذا المركب ؟

### الحل :

من مقارنة  $E_p$  و  $\Delta_o$  نجد ان حالة البرم العالي هي المفضلة ولتأكيد هذه الحقيقة نحسب طاقة البرم العالي وطاقة البرم الواطي، لهذا الايون. طاقة البرم العالي لايون  $d^4Cr^{2+}$ .

$$E = -0.6 \Delta_o \times 14000 = -0400 \text{ Cm}^{-1}$$

طاقة البرم المنخفض

$$E = -1.6 \Delta_o + E_p = -1.6 \times 14000 + 20425 \\ = - 1975 \text{ Cm}^{-1}$$

النتائج الحاصلة تؤكد ان حالة البرم العالي هي أكثر استقراراً من حالة البرم المنخفض لهذا الايون.

### مثال :-

قيم الطاقة المشتقة من البيانات الطيفية مبينة أدناه لبعض معقدات البرم العالي وبعض معقدات  $Co^{2+}$  ذات البرم المنخفض .

المركب	$\Delta_o(\text{Cm}^{-1})$	$E_p (\text{Cm}^{-1})$
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	9300	22500
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	10100	
$[Co(H_2O)_6]^{3+}$	18200	21000
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	22900	

احسب طاقة كل مركب. قارن فرق الطاقة بين المعقدين المائيين مع فرق الطاقة بين معقدي الامونيا.

## الحل :-

طاقة  $d^7$  (برم عال) هي في العقد المائي

$$-0.8 \Delta_o + 2E_p$$

$$-0.8 \times 9300 + 2 \times 22500 = 37560 \text{ Cm}^{-1}$$

$$-0.8 \times 10100 + 2 \times 22500 = 36920 \text{ Cm}^{-1}$$

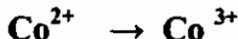
وفي معقدات الامونيا طاقة  $d^6$  (برم واطيء) في المعقد المائي

$$-2.4 \Delta_o + 3E_p$$

$$-2.4 \times 18200 + 3 \times 21000 = 19320 \text{ Cm}^{-1}$$

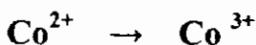
$$-2.4 \times 22900 + 3 \times 21000 = 28040 \text{ Cm}^{-1}$$

وفي معقد الامونيا



فرق طاقة بين المعقد المائين

$$E_1 = 19300 - 37560 = -18240 \text{ Cm}^{-1}$$



فرق الطاقة بين معدني الامونيا

$$E_2 = 28040 - 36920 = -8880 \text{ Cm}^{-1}$$

$$\Delta E_2 < \Delta E_1$$

وهذه النتيجة تعني ان حالة التأكسد  $\text{Co}^{3+}$  تكون مع الامونيا معقداً

اكثر استقراراً من المعقد الذي يكونه الايون هذا مع الماء .

ويتصف مركب البرم العالي بما يلي :-

- 1- تتافر كولومب صغير لان كل الكترونات منفردة .
- 2- يحتوي علي الكترون في مدار ذي طاقة عالية وهو مدار  $e_g$  .
- 3- استقرارية التبادل كبيرة.ان عدد ازواج البرم المتوازي هنا يساوي 6 ،وبذا تكون طاقة استقرارية التبادل كبيرة .
- 4- طاقة الاستقرارية تساوي  $6D_q$  .

كما يتصف مركب البرم المنخفض بما يلي :-

- 1- تتافر كولومب اكبر بسبب وضع الكترونين في مدار واحد
- 2- لا يحتوي علي الكترون في احد مداري  $e_g$  .
- 3- استقرارية التبادل اقل.ان عدد ازواج البرم المتوازي هنا يساوي 3.
- 4- طاقة الاستقرارية تساوي  $16D_q$  .

مقارنة بين التناظرين الثماني السطوح والرباعي السطوح :-

نحاول في هذا الجزء ان نبين لماذا تفضل بعض الايونات مجالاً ليجاندياً معيناً علي مجال ليجاندي اخر، او تناظر معيناً علي تناظر اخر. اذا رسمنا طاقة المجال الليجاندي (بوحدتي  $Dq$  ،  $Dq'$ ) كدالة لعدد الكترونات  $d$  في معقدات البرم العالي .

غير ان المجال الثماني السطوح يفضل الي ابعد الحدود من قبل ايونات  $d^3$  ،  $d^8$  غير ان هذا التناظر يعاني من تأثيرات يان - تيللر لاحظ وجود السهام علي هذين التركيبين للإشارة الي معاناة التركيب الالكتروني المعين لتأثير يان - تيللر .

وبسبب تأثيرات يان - تيلر يعاني التناظر في هذه الايونات انحرافاً. وبالنسبة لايونات  $d^1, d^2, d^6, d^7$  يعد التناظر الرباعي السطوح ذا استقرارية مساوية تقريباً للتناظر الثماني السطوح .

غير انه في حالة هذه الايونات يعاني التناظر الرباعي السطوح عاملين معاكسين، الأول هو ان أربعة ليجانندات بتناظر رباعي السطوح لا تحدث مجالاً مكافئاً للمجال الذي تحدث ستة ليجانندات بتناظر ثماني السطوح بنفس المسافات فلز - ليجاند. والعامل الثاني هو ان مدارات  $d$  لا تتكيف بصورة جيدة مع التناظر الرباعي السطوح قياساً بالانسجام الجيد لهذه المدارات مع التناظر الثماني السطوح.

ونتيجة لهذا الاختلاف نلاحظ العلاقة  $Dq = 4/9 Dq$  اذا ما اريد للمسافات فلز - ليجاند ان تكون متساوية في التناظرين. وما دامت المسافات فلز - ليجاند الفعلية غير متساوية أي المسافة فلز - ليجاند في التناظر الرباعي السطوح اقصر مما عليه في التناظر الثماني السطوح .

لا نستطيع ان نجزم بأفضلية احد هذين التناظرين علي التناظر الاخر وذلك لحالات  $d^1, d^2, d^6, d^7$  والسبب الذي نقدمه هو ان طاقات المجال اليجاندي للتناظرين متساوية تقريباً. وبالنسبة للتركيبين الالكترونيين  $d^5$  ( برم عال) و  $d^{10}$  فليس لهما اي تأثير علي نوع التناظر وذلك لان المجال اليجاندي فيهما يساوي صفراً .

ولقد لوحظ تجريبياً ان ايوني  $d^3, d^8$  ( $Ni^{2+}, Cr^{3+}$ ) يفضلان الي حد كبير التناظر الثماني السطوح. وهذا التفضيل هو اكبر مما عليه لايون  $d^7$  ( $Co^{2+}$ ) الذي يتخذ احياناً التناظر الرباعي السطوح. أما

ايونا  $d^9$  ( $Cu^{2+}$ ) و  $d^4$  ( $Cr^{2+}$ ) فنجدهما في تناظر رباعي tetragonal وتناظر ثماني السطوح المنحرف .

### قيمة طاقة انقسام المجال البلوري :-

مكننا دراسة اطياف الامتصاص الالكترونية لايونات العناصر الانتقالية في معقداتها الثمانية السطوح، من الاستدلال على قيمة  $\Delta$  لاي ايون تقريباً مع سلسلة من الليجانداات.

ولقد رأينا كيف اجري ذلك لايون  $Ti^{3+}$  المحتوي على الكترون  $d$  واحداً، غير ان دراسة وبحوثاً اشمل تلزم لدراسة التراكيب الالكترونية الاكثر تعقيداً. ومن تعليقات الاطياف الضوئية يمكن الخروج بعدد من التعميمات المهمة.

1- المعقدات العائدة لليجاندا معينة مع ايونات فلزية تقع في نفس السلسلة الانتقالية ولها حالة تأكسد معينة، تكون قيم  $\Delta$  فيها ذات مدي تقارب .

وتتغير قيم  $\Delta$  ما بين 7800 ( 22 كيلو سعره) لايون  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$  الي حوالي  $11000\text{Cm}^{-1}$  ( 31 كيلو سعره) لايون  $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$  كما تتغير قيم  $\Delta$  في المدي المحصور ما بين  $14000\text{Cm}^{-1}$  الي  $25000\text{Cm}^{-1}$  لنفس المعقدات في حالة التأكسد  $+3$

2- في معقدات ليجاندا معينة، تزداد قيمة  $\Delta$  بوتيرة كبيرة وذلك بأزدياد حالة تأكسد الفلز الواحد. فبينما نجد ان  $\Delta$  للمعقدات  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  تتخذ قيمة تقارب حوالي  $10000\text{Cm}^{-1}$  .

ونجد في المعقدات  $[M(H_2O)_6]^{3+}$  العائدة للسلسلة الانتقالية الاولى تساوي حوالي  $20000 \text{ Cm}^{-1}$  ان قيمة  $\Delta_0$  في المركب  $[V(H_2O)_6]^{2+}$  تساوي  $11800 \text{ Cm}^{-1}$  لكنها في المركب  $[V(H_2O)_6]^{3+}$  تساوي  $11800 \text{ Cm}^{-1}$ .

ويجب أن لا يطبق هذا التعميم بصورة واسعة، إذ انه قابل للتطبيق علي حالات التأكسد الاعتيادية  $2+$  و  $3+$  او  $4+$  اما في الايونات ذات حالات التأكسد المنخفضة فيمكن ان يلعب الترابط المزدوج **double bonding** دوراً رئيسياً لو سائداً بحيث يمكن ان يرتفع المجال الليجاندني (تزداد قيمة  $\Delta_0$ ) في هذه الحالات مع نقصان حالة التأكسد (مثل معقدات ليجاند **Phen** مع ايونات حالات تأكسدها سالبة او تساوي صفراً).

3- في المعقدات المتماثلة لعناصر السلاسل الانتقالية المختلفة، تزداد قيمة  $\Delta_0$  بحوالي  $30\%$  الي  $50\%$  من السلسلة الانتقالية الاولى الي السلسلة الانتقالية الثانية، وتزداد بنفس المقدار تقريباً من السلسلة الثانية الي السلسلة الثالثة لاحظ علي سبيل المثال، قيم  $\Delta_0$  الاتية .

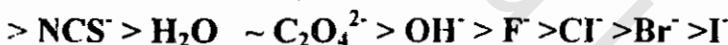
المركب	$\Delta_0$
$[Co(en)_3]^{3+}$	$23200 \text{ Cm}^{-1}$
$[Rh(en)_3]^{3+}$	34600
$[Ir(en)_3]^{3+}$	41400
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	22900
$[Rh(NH_3)_6]^{3+}$	34100
$[Ir(NH_3)_6]^{3+}$	41000

4- ان العلاقة  $\Delta \epsilon = (4/9) \Delta$  سارية المفعول للأسباب التي ذكرناها سابقاً.

5- يمكن معرفة قيمة  $\Delta$  بصورة تقريبية من العلاقة التجريبية الاتية  $\Delta \epsilon = fg$  وفي هذه العلاقة  $f$  عبارة عن وسيط مميز لنوع الليجاند ويسمي وسيط المجال الليجاندى ،  $g$  عبارة عن وسيط مميز لنوع ايون الفلز ، وهو عبارة عن مقياس ميل ايون الفلز لتكوين معقد ذي برم منخفض.

### السلسلة الطيفوكيميائية :-

يمكن ترتيب الليجاندا ت حسب تسلسل قوة المجال الذي تحدثه، اي حسب تسلسل طاقة حزم الامتصاص الأولي للمعقدات ثمانية السطوح. والتسلسل الناتج يدعي السلسلة الطيفوكيميائية **Spectrochemical series** وهذه السلسلة لبعض الليجاندا ت الشائعة هي



يلاحظ تجريبياً وجود اختلافات طيفية في هذا الترتيب لايونات فلزية مختلفة، لذا يجب استعمال هذه السلسلة بحذر. ويلاحظ في هذه السلسلة ما يلي :

1- الليجاندا ت الواقعة في الجانب الأيسر تحدث المجال الاقوي ، وهي بذلك أكثر فعالية من غيرها لإعطاء حالات البرم المنخفض . اما الليجاندا ت الواقعة في الجانب الأيمن فهي تعطي عادة حالات البرم العالي للمعقدات ، وخاصة معقدات السلسلة الانتقالية الاولي .

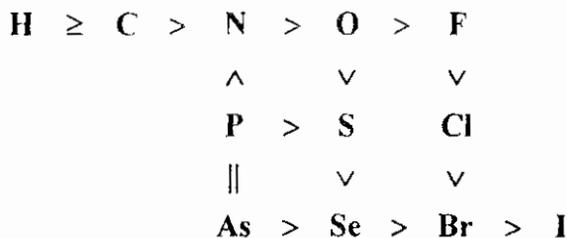
وعلى الرغم من وجود استثناءات لهذه العلاقات بين الخصائص المغناطيسية والخصائص الطيفية، إلا أنها أثبتت أهميتها بالنسبة لمجموعة كبيرة من المعقدات، كما يتضح بالجدول التالي :

علاقة السلسلة الطيفوكيميائية بالمعقدات ذات البرم العالي والبرم المنخفض

الايون المركزي	الالكترونات d	معقدات البرم العالي	معقدات البرم المنخفض
$Cr^{2+}$	4	$H_2O, NH_3$	Dipy, $CN^-$
$Mn^{2+}$	5	اغلب المعقدات	$CN^-$
$Fe^{2+}$	6	$NH_3, H_2O, Cl^-$	$CN^-$ , dipy, $NO_2^-$
$Ni^{2+}$	8	$H_2O, NH_3, F, dipy, NO_2^-$	$CN^-$
$Fe^{3+}$	5	$H_2O, F, Cl^-$	$CN^-$ , dipy
$Co^{3+}$	6	$F^-$	جميع المعقدات الاخرى

2- يلاحظ ان الجزيئات غير المشبعة المتعادلة، وكذلك الايونات السالبة غير المشبعة نتحدث مجالات ليجاندية اكبر من المجالات التي تحدثها اغلب الجزيئات المشبعة المتعادلة والايونات السالبة المشبعة .

3- كتقريب يمكن كتابة تسلسل قيم  $\Delta$  وفقاً لموقع ذرة الليجاند الواهبة في الجدول الدوري. والتسلسل الناتج ينسجم تقريباً مع السلسلة الطيفوكيميائية .

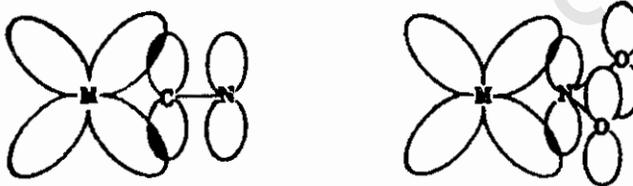


تشكل السلسلة الطيفوكيميائية دليلاً تجريبياً علي تفوق معالجة نظرية المدار الجزيئي للترابط في المعقدات علي معالجة نظرية المجال البلوري. علي الرغم من ان تسلسل ايونات الهاليد  $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$  منطقي .

ولكن نظرية المجال البلوري لوحدها لا تستطيع ان تفسر لم لا يعطي ايون  $F^-$  مجالاً يفوق مجالات جميع الليجانداات الاخري، كما يتوقع له علي اساس صغر حجمه. لاشك ان تتاخر  $P\pi - d\pi$  يجعل  $\Delta$  لمعقدات الهاليدات الفلزية صغيرة نسبياً.

ليس للأمونيا او الامينات مثل هذا التتاخر لأنها لا تمتلك مدارات P ولذا تعطي قيماً الي  $\Delta$  اعلي نسبيا. وإذا ما أردنا ان نقارن بين  $H_2O$  و  $OH^-$  نقول ان جزيئية  $H_2O$  تحتوي علي مدار  $P\pi$  واحداً، لكن  $OH^-$  تحتوي علي مدارين من هذا النوع.

ولهذا السبب تكون  $\Delta$  للماء اكثر مما لايون  $OH^-$ . ان قيم  $\Delta$  العالية جداً لايوني  $CN^-$  و  $NO_2^-$  تعزي بالطبع الي الترابط الراجع الذي يتم بمجبه نقل الشحنة السالبة من مدار  $d\pi$  الي احد مدارات  $p\pi$  الشاغرة علي الليجاندا ، كما مبين في الشكل التالي :



الترابط الراجع p - d

## مدى سهولة ازدواج البرم في المعقدات الثمانية السطوح :-

لاحظنا ان بعض العناصر الانتقالية تكون معقدات ذات برم منخفض بسهولة تفوق عناصر انتقالية أخرى .وهن سنوضح سبب هذه الظاهرة بمعالجة وصفية تتفق نتائجها مع الحسابات الكمية.

كما ان طاقة المدارات في المعقدات ذات المجال الضعيف والمعقدات ذات المجال القوي المحتوية علي  $n$  من الكترونات  $d$  تكون متساوية لحد ثلاثة الكترونات، لكنها ستختلف عند وجود 4 الي 7 الكترونات .وعلي العموم لدينا في المجال القوي طاقة المدارات الأتية بدلالة .

$$n < 6 \quad \frac{2n}{5} \Delta$$

$$n > 6 \quad \frac{12}{5} \Delta + \frac{3(n-6)n}{5} \Delta$$

ولدينا في المجال الضعيف طاقة المدارات الأتية بدلالة .

$$n = 1.6 \quad \frac{2}{5} \Delta$$

$$n = 2.7 \quad \frac{4}{5} \Delta$$

$$n = 3.8 \quad \frac{6}{5} \Delta$$

$$n = 4.9 \quad \frac{3}{5} \Delta$$

$$n = 5.10 \quad 0$$

نتصور الآن طاقة التبادل **exchange energy** للتركييب الالكترونية المختلفة.نفترض ان كل زوج من البرم المتوازي يسهم بنفس المقدار من

طاقة استقرارية التبادل. وهنا نهمل التنافر التقليدي بين الالكترونات لان اختلافاته طفيفة في حالات البرم المنخفض وحالات البرم العالي .

تزدوج الالكترونات  $d^7$  بطريقة أصعب من ازدواج الالكترونات  $d^6$  واسهل من ازدواج الالكترونات  $d^5$  وتتعدد الأمور أكثر بسبب تأثيرات يان-تيلر التي تحصل في المركبات ذات البرم المزدوج. الان نحاول ان نستخرج عدد ازواج الالكترونات ذات البرم المتوازي في التراكيب الالكترونية المختلفة.

### 1- المعقدات ذات البرم العالي :-

(أ) في حالة  $n \leq 5$  تكون جميع الالكترونات ذات برم متواز، وعدد أزواج الالكترونات ذات البرم المتوازي هو  $n(n-1)/2$  .

عدد الأزواج	
10	$n=5$
6	$n=4$
3	$n=3$
1	$n=2$

(ب) في حالة  $n > 5$  لدينا 5 الالكترونات ذات برم باتجاه واحد، و  $n-5$  الالكترونات ذات برم باتجاه معاكس. وبذلك فعدد ازواج الالكترونات في هذه الحالات هو

عدد الأزواج	
10	$n=6$
11	$n=7$
13	$n=8$
16	$n=9$

## 2- المعقدات ذات البرم المنخفض :-

باستعمال مناقشات مماثلة، او بحسابها لكل حالة علي انفراد نجد عدد الأزواج المتوازية الاتية.

عدد الأزواج	
n=4	3
n=5	4
n=6	6
n=7	9

فإذا اشرنا لمعدل طاقة التبادل لكل زوج بالحرف  $K$ ، فان المجموع الكلي لطاقة التبادل ستكون  $NK$ ، حيث  $N$  تمثل عدد الأزواج الالكترونية ذات البرم المتوازي ندرج ادناه مقدار الزيادة في طاقة المدار للمعقدات ذات المجال القوي ويحصل عليها من الفرق بين المجال القوي والمجال الضعيف .

الالكترونات d	عدد الأزواج في المجال الضعيف	عدد الأزواج في المجال القوي	الزيادة في طاقة المدار
1	0	0	0
2	1	1	0
3	3	3	0
4	6	3	$\Delta_0$
5	10	4	$2 \Delta_0$
6	10	6	$2 \Delta_0$
7	11	9	$\Delta_0$
8	13	13	0
9	16	16	0

نري في هذا الجدول كم يجب ان تكون  $\Delta$  كبيرة، لكل تركيب الكتروني، بدلالة  $K$ ، لكي يؤدي التركيب الالكتروني الي ازدواج البرم. وتبين دراسات الطيف الذري انه بالنسبة لسلسلة انتقالية معينة وأيونات بنفس حالة التأكسد، لا تتغير قيم  $K$  كثيراً وعلني الاقل بين العناصر المتجاورة.

وبذلك نخرج باستنتاج مهم جداً وهو ان التركيب الالكتروني  $d^6$  يجب ان تكون معقدات ذات برم منخفض عند  $\Delta$  اقل كثيراً من تلك الخاصة بالتركيبين  $d^4$  و  $d^5$  وسهولة ازدواج البرم في التركيبين  $d^4$  و  $d^5$  تختلف قليلاً.

نستطيع الآن ان نخرج بالاستنتاجات الآتية حول سهولة ازدواج البرم في المعقدات الثمانية السطوح :

1- لكل ايون فلزي معين توجد قيمة حرجة للمجال الليجاندي تتغير حالة السكون فيها من البرم العالي الي البرم المنخفض. ولهذا السبب يجب ان يوجد في السلسلة الطيفوكيميائية حد فاصل تقوم جميع الليجانادات الواقعة الي يساره باحداث برم منخفض (جانبا ليجانادات  $NO_2^-$  و  $CN^-$ ). اما الليجانادات الواقعة الي يمين الحد الفاصل (جانبا  $I^-$  و  $Br^-$ ) فتترك حالة السكون باعلي تعددية للبرم.

2- ضمن سلسلة انتقالية معينة وحالة تأكسد معينة يستحث في الايون المحتوي علي ستة الكترونات  $d$  برم منخفض بواسطة ليجانادات ذات مجال ضعيف نسبياً. اما الايونات الاخرى فليزيمها لكي يزدوج البرم ليجانادات ذات مجال قوي.

3- ايونات السلسلتين الانتقالييتين الثانية والثالثة يزدوج فيها البرم اسهل مما عليه في السلسلة الانتقالية الاولى . وهذا الاستنتاج واضح اذا ما تذكرنا ان قيمه  $\Delta$  في السلسلتين الانتقالييتين الثانية والثالثة اكبر مما عليه في السلسلة الاولى .

وكذلك ان القوي العاملة بين الالكترونات بسبب كبر حجوم مدارات **d** في السلسلتين الانتقالييتين الثانية والثالثة هي اضعف مما عليه في السلسلة الاولى وبذلك تنقص القوي العاملة ضد ازدواج البرم في السلسلتين الثانية والثالثة .

وهناك ادلة تجريبية تؤيد هذه الاستنتاجات . فعلي سبيل المثال ، يعطي ايون  $Fe^{2+}$  معقدات البرم العالي مع  $F^-$  و  $H_2O$  والامينات الاليفاتية ، لكنه يعطي معقدات البرم المنخفض مع  $CN^-$  و  $phen$  .

كما ان ايون  $Mn^{2+}$  من الناحية الاخرى يعطي معقدات البرم المنخفض مع ايون  $CN^-$  فقط . ان هذه الملاحظة تتفق مع الاستنتاج الذي مفاده ان ايون  $d^5$  تتطلب مجالات ليجاندية اقوي من تلك التي تتطلبها ايون  $d^6$  اذا ما اريد لهذين الايونين ازدواج البرم في معقداتهما .

ويمكن تطبيق هذه الملاحظة ايضا علي ايوني  $Fe^{3+} (d^5)$  و  $Co^{3+} (d^6)$  . ايون  $Fe^{3+}$  يعطي معقدات البرم المنخفض مع ليجانندات ذات مجالات قوية نسبياً ، في حين ان ايون  $Co^{3+}$  يعطي معقدات البرم المنخفض في جميع معقداته تقريباً باستثناء  $[CoF_6]^{3-}$  .

ومما يؤيد الاستنتاج الثالث اعلاه اجراء مقارنة بسيطة بين ايوني  $Fe^{3+}$  (في السلسلة الانتقالية الاولى) و  $Os^{3+}$  (من السلسلة الثالثة) ان اغلب

مركبات  $Os^{3+}$  ذات برم منخفض ،اما مركبات  $Fe^{3+}$  المماثلة فهي ذات برم عال .

### تأثيرات يان - تيللر في معقدات ثمانية السطوح :-

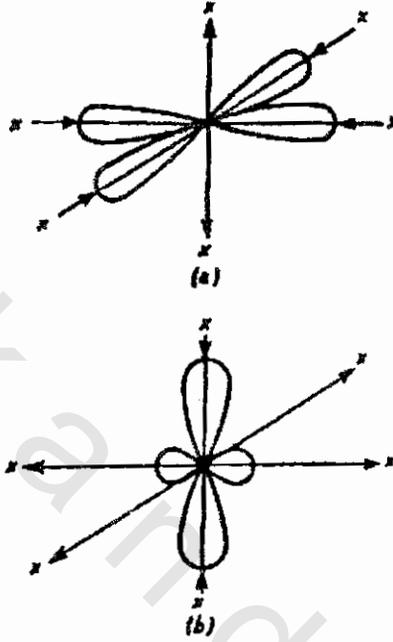
لاحظنا ان البيئة الثمانية السطوح هي المفضلة بالنسبة لايون موجب يحاط بست شحنات سالبة او ست جزيئات ثنائية القطب.وهنا نعالج نتائج التوزيع غير المتناظر لهذه الشحنات بسبب التركيب الالكتروني غير المتناظر لبعض ايونات العناصر،حيث يصبح التناظر الثماني السطوح المنتظم فيها غير مستقر .

ونظرية يان - تيللر تعني بدراسة هذه التأثيرات .نبدأ بتوضيح هذه النظرية العامة بأن نأخذ المثال التقليدي،وهو ايون النحاس  $Cu^{2+}$  التركيب الالكتروني لهذا الايون هو  $d^9$ . وتتوزع فيه الالكترونات بالصيغة  $(e_g)^3 (t_{2g})^6$  .

ان هذا التوزيع في بيئة ثمانية السطوح يؤدي الي حالة سكون ثنائية الانحلال بسبب امكانية توزيع الكترونات  $e_g$  الثلاثة بصيغتين هما  $(dz^2)^2 (dx^2-y^2)^1$  او  $(dz^2)^1 (dx^2-y^2)^2$  ان ايون  $Cu^{2+}$  بكلتا هاتين الصيغتين ليس كروياً .

ففي الصيغة  $(dz^2)^2 (t_{2g})^6 (dx^2-y^2)^1$  لدينا مدار  $dx^2-y^2$  يتركز علي امتداد اتجاهات الروابط في المستوي  $xy$  ولا يمتلك كثافة الكترونية علي امتداد إحداثي  $z$  ونظراً لكونه غير ممثليء، فان الليجاندات في المستوي  $xy$  تتجذب نحو نواة النحاس بشدة اقوي من انجذاب الليجاندات الموجودة علي امتداد احداثي  $z$  .

وبعبارة اخري، تتعرض الليجاندا في المستوي xy الي شحنة مؤثرة من قبل النواة اكبر من الشحنة المؤثرة التي تتعرض اليها الليجاندا علي امتداد إحداثي z وهذا التأثير موضح في الشكل التالي :



انحراف يان - تيلر بسبب الاشغال المنفرد (بالكترون واحد) لمدار  $dx^2-y^2$  ( أ )  
او مدار  $dz^2$  ( ب )

ونتيجة لهذا التجاذب غير المتكافئ او غير المتناظر تكون المسافات البينية فلز - ليجاند في المستوي xy اقصر من المسافات البينية فلز - ليجاند علي امتداد احداثي. وبذا يتوقع وجود اربع روابط في مستوي xy اقصر من الرابطين الواقعتين علي امتداد احداثي z .

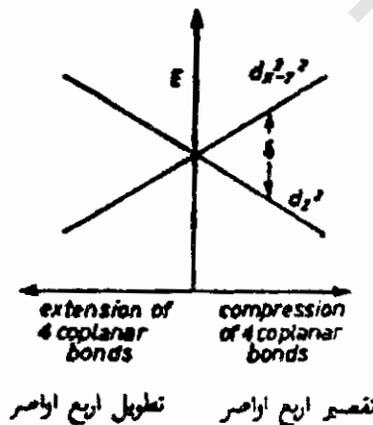
والصورة الحاصلة تمثل تناظراً ثماني السطوح منحرفاً **distorted** واذا اخذت الصيغة  $(t_2g)^6 (dx^2-y^2)^2 (dz^2)^1$ ، نحصل علي انحراف معاكس

كليا، اي ان التناظر الثماني السطوح المنحرف، في هذه الحالة،  
يمثل اربع روابط طويلة في المستوي  $xy$  رابطتين قصيرتين علي  
امتداد الاحاثي  $Z$ .

وإذا امعنا النظر في الشكل السابق يتبادر الي الذهن التساؤل عن اي  
من الشكلين أ او ب يؤدي الي استقرارية اكبر. ان النظرية بشكلها الاولي لم  
تجب عن هذا التساؤل غير ان حسابات قد اجريت فحيذت اربع روابط  
قصيرة في المستوي  $xy$  رابطتين طويلتين علي امتداد احداثي  $Z$ .

وثمة استبيان أعمق لطبيعة الانحراف نحصل عليه من تصور انفصام  
مدارات  $d$  لايون  $Cu^{2+}$  حين يعاني التناظر الثماني السطوح فيه انحرافاً. هب  
اننا نقصر اربع روابط في المستوي  $xy$  ونطيل رابطتين علي امتداد احداثي  
 $Z$ .

واضح ان هذه العملية تجعل مدار  $dx^2-y^2$  علي حساب استقرارية  
مدار  $dz^2$ . وكتقريب اولي، تبين النظرية ان زيادة استقرارية احد  
المدارين تساوي نقصان استقرارية المدار الآخر. وفرق الطاقة بين  
المدارين يساوي  $\delta$ .



طاقة مداري  $dx^2-y^2$  و  $dz^2$  كدالة للانحراف عن التناظر الثماني السطوح

لدينا في ايون  $\text{Cu}^{2+}$  ثلاثة الكترونات نريد وضعها في مداري  $e_g$ .  
ومن الواضح لنا أننا سنربح طاقة مدار مقدارها  $1/2$  نسبة لطاقة الايون في  
التناظر غير المنحرف، وذلك بوضع الكترونين في مدار  $e_g$  المستقر  
والكترون واحد فقط في مدار  $e_g$  غير المستقر. وهذا الربح في الطاقة  $(1/2)$   
هو القوة الدافعة لحصول الانحراف .

ويكون ايون  $\text{Cu}^{2+}$  مركبات رباعية السطوح **tetrahedral** قليلة  
جداً مثل  $\text{K}_2\text{CuCl}_4$  واغلب مركباته هي اما ثمانية السطوح منحرفة  
او رباعية مستوية. وفي معقداته الثمانية السطوح يمكن ان تميز الروابط  
الطويلة عن الروابط القصيرة.

$\text{CuF}_2$  أربع روابط طول الواحدة  $1.93\text{Å}$  ورابطتان طول الواحدة  $2.27\text{Å}$

$\text{CuCl}_2$  أربع روابط طول الواحدة  $2.30\text{Å}$  ورابطتان طول الواحدة  $2.95\text{Å}$

$\text{CuBr}_2$  أربع روابط طول الواحدة  $2.40\text{Å}$  ورابطتان طول الواحدة  $3.18\text{Å}$

وفي مركبات ايون  $\text{Mn}^{3+}$  مثل  $[\text{MnF}_6]^{3+}$  يحصل انحراف مماثل  
يؤدي الي أربع روابط قصيرة ورابطتين طويلتين. وكذلك الحال بالنسبة  
لايوني  $\text{Cr}^{2+}$  و  $\text{Ni}^{3+}$ . ان ايون  $\text{Co}^{2+}$  هو ذو برم عال في أكثر مركباته. اما  
بحالة البرم المنخفض فمركباته رباعية مستوية عادة.

ولا تعاني ايونات  $d^{10}$  او  $d^5$  أي برم عال انحرافاً في مركباتها  
الثمانية السطوح وذلك المدارات مشغولة بإعداد متكافئة من الالكترونات  
، وهذه الالكترونات تكون محجوبة عن النواة بصورة متساوية علي  
امتداد إحداثيات  $z, y, x$  .

وباستعمال المناقشات السابقة نجد أيضا ان المعقدات الثمانية السطوح التي تتخذ ايوناتها المركزية التراكيب الالكترونية  $d^3$  ،  $d^8$  (برم عال) ،  $d^6$  (برم واطيء)، لا تعاني انحرافاً.

وأخيراً ، يجب ان نتصور مدارات  $t_{2g}$  في هذه الايونات هي ليست مملوءة كلياً وليست نصف ممتلئة.وهي لهذا السبب تؤدي الي حالات منحلّة degenerate نعلم ان مدارات  $t_{2g}$  هي اقل متأثراً بالليجانادات المحيطة من مداري  $e_g$ . ولهذا السبب فان الانحراف الذي يعزى للاشغال غير المتناظر في مدارات  $t_{2g}$  يجب ان يكون اصغر بكثير من الانحراف الذي يعزى للاشغال غير المتناظر في مداري  $e_g$ .

### تأثيرات يان - تيللر في معقدات رباعية السطوح :

أن الانحرافات في المعقدات الرباعية السطوح غير مهمة نسبياً مقارنة بالانحرافات التي تعانيها المعقدات الثمانية السطوح .ان مدارات  $t_2$  في المعقدات الرباعية السطوح تتأثر بالليجانادات المحيطة أكثر من تأثر مداري  $e$ .

ولهذا السبب نتوقع حصول الانحرافات فقط عند وجود الكترون واحد،إلكترونان ،أربعة الكترونات او خمسة الكترونات في مدارات  $t_2$  ذات للتراكيب الالكترونية ذات البرم العالي  $d^3, d^4, d^8, d^9$ .

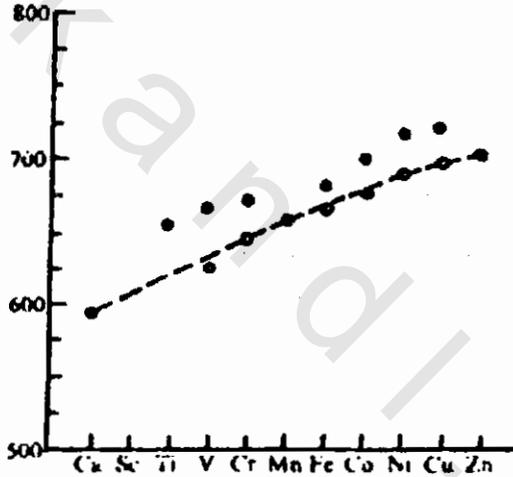
ومن الأنظمة التي درست بصورة وافية هما نظاما  $d^9, d^8$  لايبوني  $Ni^{2+}$  ،  $Cu^{2+}$  علي التوالي.وفي كلتا الحالتين يحصل الانحراف لكنه يبقى محتفظاً بشيء من التناظر الرباعي tetragonal symmetry . لوحظ تجريبياً أن المركب  $CuCl_4^{2-}$  يتخذ شكلاً رباعي السطوح مقلطاً .

## استقرارية المجال البلوري والخصائص الديناميكية الحرارية :

تعد طاقة استقرارية المجال البلوري ذات اهمية كبيرة في تحديد الخصائص الديناميكية الحرارية النسبية لمعقدات العناصر الانتقالية . ننظر إلى طاقة تميؤ **hydration energy** ايونات  $2+$  للسلسلة الانتقالية الاولى .



وهذه الطاقات التي يحصل عليها من بيانات الكيمياء الحرارية ترسم كدالة للعدد الذري في الشكل التالي :

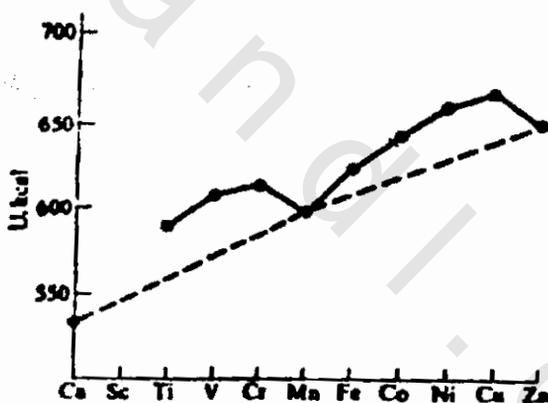


طاقات تميؤ ايونات  $2+$  لعناصر السلسلة الانتقالية الاولى

فإذا رسمنا منحنى رقيقاً يمر خلال النقاط الثلاث الممثلة للايونات ذات التناظر الكروي ( $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ) حيث محصلة استقرارية المجال البلوري لهذه الايونات تساوي صفراً، يتضح أن بقية النقاط الاخرى تقع جميعاً أعلى من المنحنى .

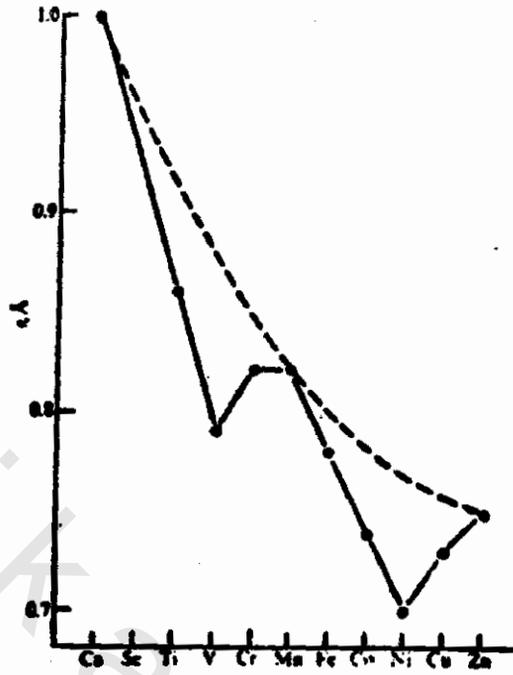
ومن المناسب أن نفترض أن الشذوذ عن المنحنى يعزى إلى الاستقرار الإضافية للمجال البلوري لايونات  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  . فإذا ما طرحنا هذه الطاقة والمحسوبة بدلالة  $\Delta^0$  من طاقة التميؤ، نحصل على النقاط المؤشرة بدوائر فارغة وهي تقع على المنحنى . وهذه النتيجة تدعم فكرة انفصام مدارات d في المجالات الثمانية السطوح .

وفي الشكل التالي رسمت طاقات الشبكية لمركبات  $MCl_2$  ( السلسلة الانتقالية الأولى ) كدالة للعدد الذري . وهذا الشكل يبين أن طاقات الشبكية لجميع الكلوريدات ( باستثناء  $ZnCl_2$ ,  $MnCl_2$ ,  $CaCl_2$  ) كبيرة على نحو استثنائي . وسبب ذلك هو طاقة استقرارية المجال البلوري . يحصل على أشكال مشابهة لبقية الهاليدات وكذلك للهاليدات  $MX_3$  .



طاقة شبكية مركبات  $MX_2$  لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى

ونتوقع بغياب تأثيرات استقرارية المجال البلوري أن تتناقص أنصاف أقطار ايونات  $2+$  باستمرار عبر السلسلة الانتقالية وذلك بازدياد العدد الذري . ولكن يتضح من الشكل التالي الذي يبين علاقة أنصاف أقطار أيونات  $2+$  بالعدد الذري .



أنصاف أقطار ايونات 2+ للسلسلة الانتقالية الأولى في مركبات البرم العالي

كما أن طاقة استقرار المجال البلوري لها علاقة متبادلة مع المسافات بين الذرات في المواد الصلبة الأيونية . فكلما كانت طاقة استقرارية المجال البلوري اكبر تكون أنصاف أقطار الايونات اصغر، قياساً مع الأيونات الافتراضية المتناظرة كروياً .

### تركيب السبينيل : spinel Structure :-

وترى طاقة استقرارية المجال البلوري بوضوح في تراكيب السبينيلات spinels المختلفة . وتركيب السبينيل المسمى بأسم المعدل Mg  $Al_2O_3$  تتبناه مركبات كثيرة تتخذ الصيغة  $M^{II} M_2^{III}O_4$  . يتألف تركيبه من شبكية من ايونات الاوكسيد المتقاربة الرص .

يشغل 1/3 من ايونات الفلز ثغوراً رباعية السطوح tetrahedral holes 2/3، هذه الايونات تشغل ثغوراً ثمانية السطوح Octahedral holes . وفي اسبينيل اعتيادي، تشغل ايونات  $M^{II}$  ثغوراً ثمانية السطوح .

وهكذا الصيغة هي  $O_4 [M^{II}]_{tet} [M_2^{III}]_{oct}$  . وفي إسبينيل مقلوب inverted يتبادل نصف ايونات  $M^{III}$  المواقع مع ايونات  $M^{II}$  . وهنا تكون الصيغة هي  $O_4 [M^{II}]_{tet} [M^{II}M^{III}]_{oct}$  .

والمركبان  $Mn_3O_4$  و  $Co_3O_4$  هما من السبينيلات الاعتيادية، اما المركبان  $Fe_3O_4$  و  $NiAl_2O_4$  فهما من السبينيلات المقلوبة . ويمكن تفسير هذه الفروق بدلالة طاقة استقرارية المجال البلوري .

وبما أن  $\Delta_1 > \Delta_0$  ، لذا تكون طاقة استقرارية المواقع الثمانية السطوح اكبر بكثير من طاقة استقرارية المواقع الرباعية السطوح . ففي المركب  $Mn_3O_4$  ، أن ايونات  $Mn^{3+}$  وليس ايونات  $Mn^{2+}$  تكتسب استقرارية المجال البلوري . ولهذا السبب تشغل ايونات  $Mn^{3+}$  المواقع التي تؤمن لها استقرارية قصوى .

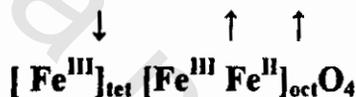
وفي مركب  $Co_3O_4$  ، تشغل ايونات  $Co^{3+}$  مواقع ثمانية السطوح بمثابة ايونات  $d^6$  ذات البرم المنخفض . وإذا اريد للتركيب أن يكون مقلوباً، يجب على نصف ايونات  $Co^{3+}$  ان ينتقل إلى مواقع رباعية السطوح حيث تصبح ذات برم عال وتفقد كمية كبيرة من طاقة استقرارية المجال البلوري .

وفي مركب  $Fe_3O_4$  تشغل أيونات  $Fe^{2+}$  وليس ايونات  $Fe^{3+}$  مواقع ثمانية السطوح وتكتسب استقرارية المجال البلوري . وكذلك

في المركب  $NiAl_2O_4$  تشغل ايونات  $Ni^{2+}$  مواقع ثمانية السطوح وتكتسب استقرارية المجال البلوري .

والسبينيلات المحتوية على ايونات تمتلك عزمًا مغناطيسياً، تظهر خصائص مغناطيسية مهمة . ففي تركيب السبينيل، تكون هذه الايونات متقاربة ويؤثر بعضها ببعض، ونلاحظ أحياناً خصائص فيرومغناطيسية وخصائص فيرومغناطيسية معاكسة .

وعلى سبيل المثال ، ان جميع الايونات التي تشغل مواقع ثمانية السطوح في المركب  $Fe_3O_4$  تكون ذات برم مغناطيسي متواز، وايونات  $Fe^{3+}$  التي تشغل مواقع رباعية السطوح هي الأخرى ذات برم متواز ولكن باتجاه معاكس . تصور هذه الظاهرة بالصيغة التالية :



وهكذا تزوج ايونات  $Fe^{III}$  بفيرومغناطيسية معاكسة، وان التأثير المتبادل بينها لا يؤدي إلى عزم مغناطيسي . ومحصلة الفيرومغناطيسية للمركب  $Fe_3O_4$  تعزى كلياً إلى ايونات  $Fe^{2+}$  .

وفي حالة استبدال ايونات  $Fe^{2+}$  بأيونات دايامغناطيسية كما في المركب  $ZnFe_2O_4$ ، فإن مركب السبينيل الناتج سيكون من النوع الاعتيادي وذي صفات فيرومغناطيسية معاكسة كلياً، ولا يحتوي على محصلة عزم مغناطيسي .

ويلاحظ من النتائج ان ايون  $Cr^{3+}$  يفضل اشغال الثغور الثمانية السطوح وبذلك فالمركب  $Cr_2^{III} Co^{II} O_4$  هو اسبينيل اعتيادي حيث ايونات  $Co^{2+}$  تشغل ثغوراً رباعية السطوح .

أما المركب  $\text{Fe}_2^{\text{III}} \text{Co}^{\text{II}} \text{O}_4$  فهو اسبينيل مقلوب حيث أيونات  $\text{Fe}^{3+}$  تشغل ثغوراً ثمانية السطوح واخرى رباعية السطوح، وأيونات  $\text{Co}^{2+}$  تشغل ثغوراً ثمانية السطوح .

### تأثير التناظر على مدارات الذرة المركزية :-

يمكن أن يكون لترتيب الليجاندات حول الذرة المركزية تأثير كبير على مدارات الذرة المركزية . وإنما حين نشير إلى تناظر مركب معقد معين فإننا في الواقع نشير إلى حالة التناظر الدقيقة التي تشمل مواقع الذرات الواهبة فقط نسبة للذرة المركزية .

ولكي ندرس تأثيرات التناظر من الواجب قبل كل شيء أن نتصور مدارات الذرة المركزية بدلالة اشارات روال الموجة  $\Psi$  .

### عملية الانقلاب : (Inversion Operation) :-

واضح بالنسبة لمدارات P أن هذه العملية تغير  $\Psi$  من إشارة موجبة إلى سالبة أو بالعكس .

$$(+1) \psi_p \xrightarrow{i} (-1) \psi_p$$

وبالنسبة لمدارات d لا يحصل تغير في إشارة  $\psi$

$$(+1) \psi_d \xrightarrow{i} (+1) \psi_d$$

وكذلك الحال بالنسبة لمدارات S

$$(+1) \psi_s \xrightarrow{i} (+1) \psi_s$$

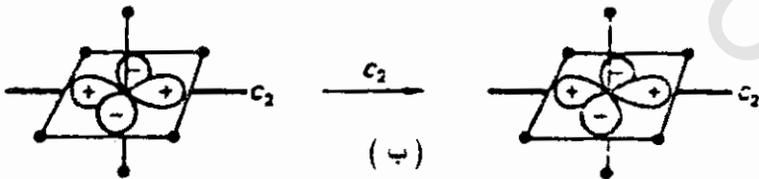
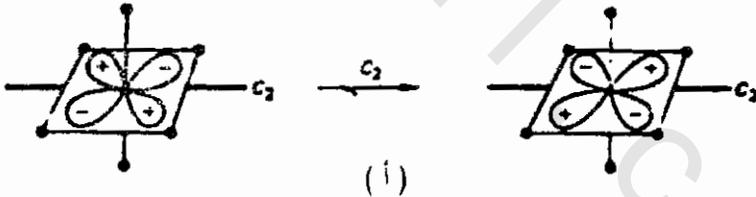
أن حال مدارات f هو نفس حال مدارات P، فهي تعاني تغييراً في إشارة دالة الموجة نتيجة لحصول عملية الانقلاب . يقال لمدارات P ولمدارات f انها فردية odd .

إما مدارات s ومدارات d فتوصف بأنها زوجية even ( وتوصف بالكلمة الالمانية gerade ويكتفي بالحرف الأول g من هذه الكلمة حيث يكتب كلاحقة سفلى ) .

أن الوصف u, g, لمدارات الذرة المركزية في بيئة رباعية السطوح للذرات المحيطة بالذرة المركزية غير ممكن بسبب عدم امكانية اجراء عملية الانقلاب وذلك لافتقار هذه البيئة لمركز التناظر i .

وإذا تصورنا عمليات معينة اخرى لمجموعة النقطة Oh ، يلاحظ بالنسبة لمدارات d الخمسة انها لا تسلك بطريقة واحدة . اذ المدارات الثلاثة التي تتجه فصوصها بين الإحداثيات تبدي سلوكاً متشابهاً، بينما المداران اللذان تتجه فصوصها على امتداد الإحداثيات فلهما سلوك متشابه آخر .

أي أن مجموعتي المدارات هذه تختلفان عن بعضهما الآخر . يمكن توضيح هذا الاختلاف بمقارنة تأثير العملية  $C_2$  في المستوى xy على مدار  $dx^2-y^2$  من ناحية وعلى مدار dxy من ناحية اخرى .



تأثير عملية التناظر  $C_2$  ( في المستوى xy ) على مدار  $dx^2-y^2$  ( أ )

وعلى مدار dxy (ب)

ومن ملاحظة الشكل السابق نجد ان هذه العملية تسبب تغير إشارة دالة موجة مدار  $dx^2-y^2$  ولا تغير إشارة دالة موجة مدار  $dxy$ .

$$(+1) \psi_{x^2-y^2} \xrightarrow{C_2} (-1) \psi_{x^2-y^2}$$

$$(+1) \psi_{xy} \xrightarrow{C_2} (+1) \psi_{xy}$$

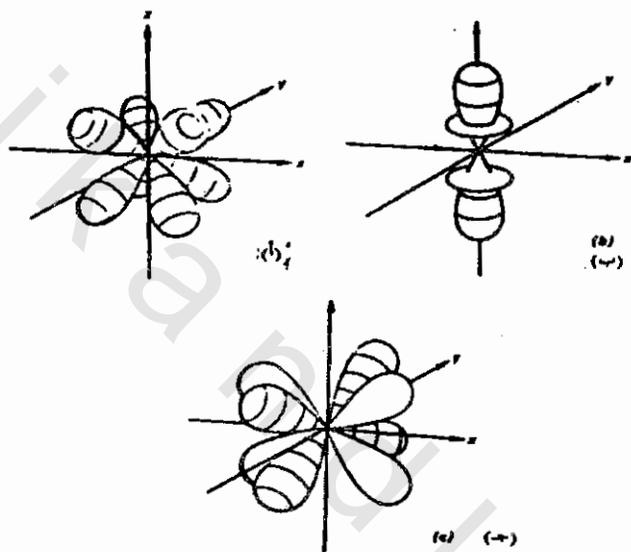
أن هذين المدارين أو بالاحرى مجموعتي المدارات اللتين ميزناهما قبل قليل على أساس اتجاه القصوص يوصفان بأنهما يتحولان **transform** بطريقة مختلفة ولهما تمثيلات في مجموعة النقطة **Oh**. يعطي لهذه التمثيلات الرموز الآتية :

$dz^2$ ,	$dx^2-y^2$	لمداري	$E_g$
$d_{xz}$	$d_{yz}$ $dxy$	لمدارات	$T_{2g}$

اللاحقة **g** تشير إلى الطبيعة الزوجية **gerade** لمدارات **E<sub>g</sub>** تشير إلى وجود مدارين من نوع معين، بينما **T** تشير إلى ثلاثة مدارات من نوع آخر . وعندما نتكلم عن مدارات **eg** فإننا نعني الزوج  $dz^2$ ,  $dx^2-y^2$ ، اما استعمال  $t_{2g}$  فيشير إلى المدارات الثلاثة  $dxy$  و  $dyz$  و  $dxz$ .

أن مدارات **P** الثلاثة تتأثر بالمجال المسلط عليها وتؤثر فيه بصورة متساوية وهي، كما يتوقع لها، تتحول **transform** بطريقة متشابهة في البيئة الثمانية السطوح، أي لا تنقسم في المجال الثاني السطوح . وجميع هذه المدارات فردية **ungerade** ويعطى لها التمثيل **T<sub>1u</sub>**.

ويمكننا أن نشير إليها بمثابة مدارات  $T_{1u}$  . اما مدار  $S$  الذي لاحظنا أنه زوجي **gerade** لأنه تم التناظر ولا يتأثر بجميع المجالات المسطحة عليه، فيعطي التمثيل  $a_g$  ، وهو مدار  $alg$  . وبالنسبة لمدارات  $f$  في التناظر الثماني السطوح فإنها ذات انواع ثلاثة كما بالشكل التالي، وبذلك فهي تشكل ثلاثة مستويات من مستويات الطاقة يرمز لها  $T_{1g}$  و  $T_{2g}$  و  $A_{2g}$  .



مدارات  $f$  السبعة . وهي تشكل ثلاثة مستويات للطاقة

ويخلص الجدول التالي هذه النتائج لمدارات  $s, p, d, f$  ليس في التناظر الثماني السطوح  $Oh$  وحسب وانما في التناظر الرباعي السطوح  $Td$  أيضاً . يلاحظ في التناظر الرباعي السطوح أن الرمز  $u, g$  لا يستعملان بسبب افتقار هذا التناظر لمركز التناظر  $i$  وعدم إمكانية إجراء عملية الانقلاب  $i$  .

تمثل المدارات في مجموعتي النقطة  $T_d$ ,  $O_h$

المدار	التمثيل	
	تناظر $O_h$	تناظر $T_d$
$s$	$A_{1g}$	$A_1$
$p$	$T_{1u}$	$T_2$
$d$	$E_g + T_{2g}$	$E + T_2$
$f$	$A_{2u} + T_{1u} + T_{2u}$	$A_2 + T_1 + T_2$

وفي التناظر رباعي السطوح أيضاً تقع مدارات  $d$  في مجموعتين وهما مجموعة  $E$  (لمداري  $dx^2-y^2$  و  $dz^2$ ) و  $T_2$  (لمدارات  $dxy$  و  $dyz$  و  $dxz$ )، أما مدار  $S$  فيتحول بمثابة  $A_1$ ، ومدارات  $p$  تتحول بمثابة  $T_2$  (وليس بمثابة  $T_1$ ) .

### نظرية المدار الجزيئي : Molecular Orbital Theory :-

لاحظنا عند تطبيق نظرية المجال البلوري أن مدارات  $d$  لذرات العناصر الانتقالية تنقسم إلى مجموعتين من المدارات أو أكثر عند تعرض ايون الفلز الانتقالي إلى مجال كهروستاتيكي غير كروي . ومن المفيد هنا أن ندرس نظرية للترابط في مركبات العناصر الانتقالية تختلف كلياً عن المنهج الكهروستاتيكي . وهذه هي نظرية المدار الجزيئي .

وسنرى أن هذه النظرية تؤدي بصورة اساسية إلى نفس النتائج الوصفية لنظرية المجال البلوري . أن نظرية المدار الجزيئي هي أكثر واقعية من المنهج الكهروستاتيكي الصرف، ونستطيع أن نفسر بعض الظواهر التي لم تستطعها نظرية المجال البلوري .

## الترباط $\sigma$ في المعقدات الثمانية السطوح :-

نبدأ بشرح نظرية المدار الجزيئي للمعقدات الثمانية السطوح المنتظمة المحتوية على الترباط  $\sigma$  . يتألف غلاف تكافؤ ذرة الفلز من مدارات d الخمسة، ومدار S، وثلاثة مدارات p ( وهذه المدارات لفلز من السلسلة الانتقالية الاولى هي  $4p, 4s, 3d$  ) .

والذرة الواهبة في كل ليجاند من الليجانداات الستة المتكافئة تسهم بمدار ذري أو مدار هجيني يسهل الترباط  $\sigma$  مع الفلز . ومجموع هذه المدارات معاً ( ليجاند و فلز ) هو خمسة عشر مداراً .

نعيد إلى الازدهان أن المدارات الذرية للفلز مصنفة وفقاً لاعتبارات التناظر، وهي في تناظر ثماني السطوح كما يأتي .

رمزية التناظر	المدار
$a_{1g}$	s
$t_{1u}$	$P_x, P_y, P_z$
$e_g$	$dx^2-y^2, dz^2$
$t_{2g}$	$dxy, dyz, dxz$

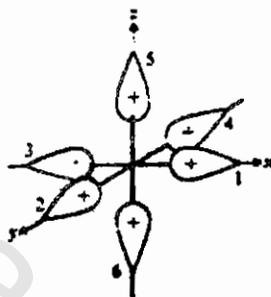
أما مدارات الليجانداات فهي إما مدارات P أو مدارات تتضمن احد انواع التهجين بين مدار S ومدارات P . وهي عموماً تمتلك التناظر  $e_g$  و  $a_{1g}$  و  $t_{1u}$  . ان المدارات التي تتحد بطريقة الجمع الخطي لها نفس التناظر .

ومجموعة مدارات الليجانداات التي تتحد مع مدارات S ( من الفلز ) لتعطي مداراً جزيئياً  $bonding\ molecular\ orbital$  ومداراً

جزيئياً نقيض الترابط **molecular orbital antibonding**، تمثل بواسطة دالة موجة مجموعة المدارات الآتية :

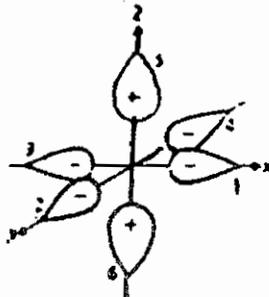
$$\Psi_{\text{aig}} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

حيث الحروف  $\sigma$  تمثل دوال موجة مدارات الليجانندات . يصور هذا الاتحاد بالشكل التالي .

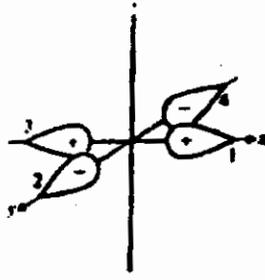


اتحاد مدارات الليجانندات  $\sigma$  مع مدار s العائد للفلز

لاحظ أن لدوال موجة مدارات الليجانندات الستة نفس اشارة (+) مدار S العائد للفلز . ولغرض تمثيل المدار الجزيئي نقيض الترابط تعكس هذه الاشارة . دالة الموجة الآتية تمثل الاتحاد مع مدار  $dz^2$  ، وهى ممثلة بالشكل التالي :



اتحاد مدارات الليجانندات  $\sigma$  مع مدارات S الفلز  $dz^2$



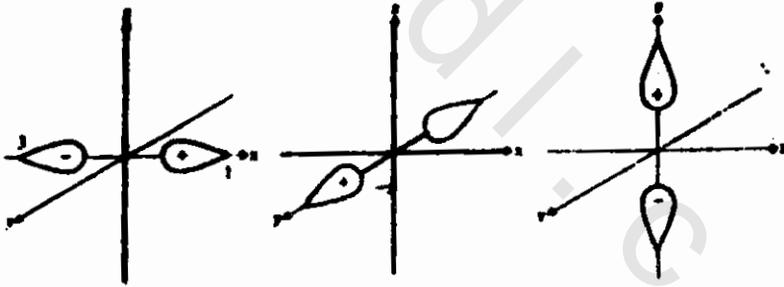
اتحاد مدارات الليجانندات  $\sigma$  مع مدار الفلز  $dx^2-y^2$

$$\psi_{(eg)} = 1/2 \sqrt{3} (2\sigma_5 + \sigma_6 + \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$$

ودالة الموجة الآتية تمثل الاتحاد مع مدار  $dx^2-y^2$  وهي ممثلة أيضاً بالشكل السابق .

$$\psi_{(eg)} = 1/2 (\sigma_1 - \sigma_3 + \sigma_3 \cdot \sigma_4)$$

وعمليات الجمع الخطي التي تتحد مع مدارات p معطاة بواسطة دوال الموجة الآتية ، وهي ممثلة بالشكل التالي :



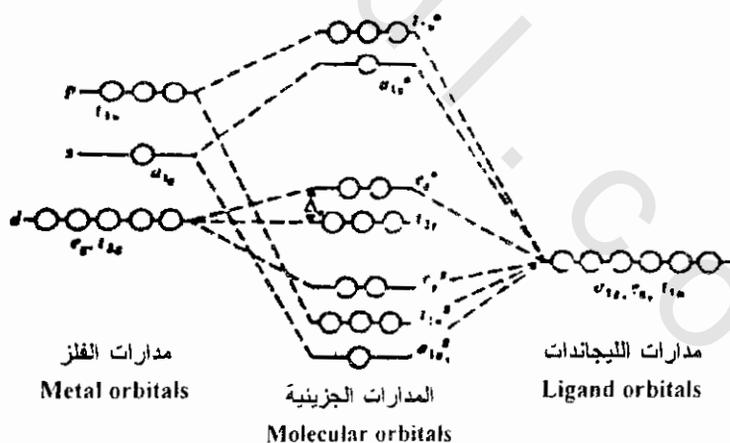
اتحاد مدارات الليجانندات  $\sigma$  مع مدارات P العائدة للفلز

$\psi_{(eg)} = 1/\sqrt{2} (\sigma_1 - \sigma_3)$	مع مدار $P_x$
$\psi_{(eg)} = 1/\sqrt{2} (\sigma_2 - \sigma_4)$	مع مدار $P_y$
$\psi_{(eg)} = 1/\sqrt{2} (\sigma_5 - \sigma_6)$	مع مدار $P_z$

يلاحظ أن كل مدار  $P$  من الفلز يتحد مع مداري ليجاند تقعان على امتداده فقط . ليس لمدارات  $d_{xy}$  و  $d_{yz}$  و  $d_{xz}$  ( ذات التناظر  $t_{2g}$  ) محصلة تشابك مع مدارات الليجاندا  $\sigma$  ، بسبب افتقار مدارات الليجاندا  $\sigma$  للتناظر  $t_{2g}$  .

ولذلك فإن هذه المدارات الذرية الثلاثة تعد غير رابطة  $non-bonding$  . ومن الجدير بالملاحظة هو أن مدارات الفلز التي استعملت لأغراض الترابط في هذا الوصف هي نفس المدارات  $d^2 sp^3$  الهجينة التي استعملت في معالجة نظرية رابطة التكافؤ .

ويبين الشكل التالي مخطط مستويات طاقة المدارات الجزيئية الناشئ عن الوصف الذي ذكرناه . وهو يتضمن الترابط  $\sigma$  فقط . تملأ المدارات الجزيئية الترابطية  $\sigma$  ( وهي  $e_g, t_{1u}, a_{1g}$  ) بأثنى عشر الكتروناً، وهي الإلكترونات التي تهبها الليجاندا الستة لتكوين الروابط التناسقية  $\sigma$  في المعقدات الثمانية السطوح .



مخطط مستويات طاقة المدارات الجزيئية  $\sigma$  لمعقد ثماني السطوح

أما الكترولونات ايون الفلز الخاصة به فتشغل المدارات غير الترابطية ( $t_{2g}$ )، وإذا اقتضى الامر فهى تشغل أيضاً المدارين نقيضى الترابط  $e_g$ . ففي معقد مثل  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  يمتلك ايون  $Ti^{3+}$  الكترولوناً واحداً يوضح في احد مدارات  $t_{2g}$  غير الترابطية .

وفي معقد مثل  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  يمتلك ايون  $Ni^{2+}$  ثمانية الكترولونات تتوزع بواقع ستة الكترولونات في مدارات  $t_{2g}$  ، والكترولونين منفردين يشغلان مداري  $e_g^*$  ( هذا التوزيع يشبه بالضبط توزيع الالكترولونات بين مدارات  $t_{2g}$  و  $e_g$  بمفهوم نظرية المجال البلوري ) .

لاحظ في الشكل السابق أن فاصل الطاقة بين مجموعة مدارات  $t_{2g}$  ومداري  $e_g^*$  تكافئ  $\Delta_0$  التي تفصل بين  $t_{2g}$  و  $e_g$  في معالجة نظرية المجال البلوري .

يلاحظ في مخططات مستويات طاقة المدارات الجزيئية على العموم، ان المدارات الجزيئية الرابطة لها طاقة اقل من طاقة المدارات التي اسهمت في تكوينها، وان المدارات النقيضة الترابط لها طاقة اعلى من طاقة المدارات التي في تكوينها .

كما يلاحظ ان المدارات غير الترابطية لها نفس طاقة المدارات العائدة لذراتها . ويلاحظ أن طاقة المدارات الجزيئية الترابطية تقع قريبة من مدارات الليجانندات، والمدارات النقيضة الترابط تقع طاقتها قريبة من طاقة مدارات الفلز .

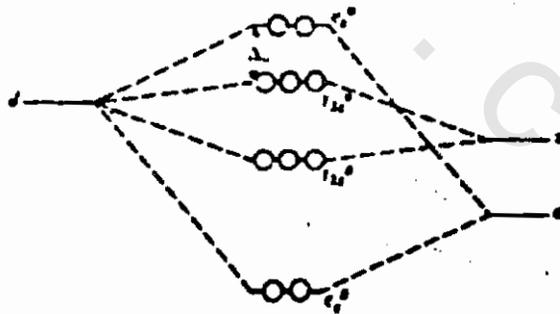
## الترابط $\pi$ في المعقدات الثمانية السطوح :-

أن ليجاند مثل  $\text{H}^-$  و  $\text{NH}_3$  أو  $\text{CH}_3^-$  تستطيع أن تسهم بالترابط فقط، ولذا يوصف الترابط لمثل هذه الليجاندات كلياً بالشكل السابق اما ليجاندات مثل  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  فتمتلك الكترولونات في مدارات غير رابطة بدرجة أساسية وهي مدارات **P** في ذراتها الواهبة .

وهذه تستطيع ان تتحد مع مدارات **d** المناسبة في الفلز . وكذلك أن الليجاندات مثل  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}$  تمتلك مدارات جزيئية  $\pi$  شاغرة، وهذه تستطيع أيضاً أن تتحد مع مدارات **d** المناسبة في الفلز .

ففي حالة  $\text{CN}^-$  أو  $\text{CO}$  نجد أن مداراتهما الجزيئية الشاغرة هي مدارات  $\pi$  النقيضة الترابط . اما في حالة  $\text{PR}_3$  فالمدارات  $\pi$  الشاغرة هي مدارات غلاف التكافؤ **d** في ذرة الفوسفور .

وجميع اتحادات هذه المدارات مع مدارات **d** تؤدي إلى الترابط  $\pi$  في معقدات العناصر . ويبين الشكل التالي صورة تخطيطية لهذا الترابط في احد المعقدات الثمانية السطوح .



مخطط المدارات الجزيئية  $\pi$  في المعقدات الثمانية السطوح

مدارات الليجاندات      مدارات جزيئية  $\pi$       مدارات الفلز

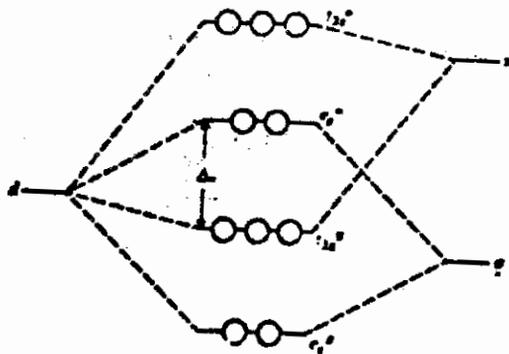
وفي معقدات ثماني السطوح تشترك مدارات الليجانداات في عمليات جمع خطي لتعطي ما يسمى " مدارات الجمع الخطي للليجانداات combination orbitals ligand ". تقع هذه المدارات في اربع مجموعات تمتلك التناظر  $t_{1u}, t_{2g}, t_{1g}$  و  $t_{2u}$  .

ومدارات الجمع الخطي ذات التناظر  $t_{1g}$  أو  $t_{2u}$  تعد مدارات غير رابطية وذلك لعد وجود ما يقابل هذا التناظر لدى مدارات الفلز . أما مدارات الجمع الخطي ذات التناظر  $t_{1u}$  فهي من حيث الجوهر مدارات غير رابطية لان مدارات الفلز  $p$  ذات التناظر المشابه مشتركة في الترابط  $(M \sigma L)$  القوي .

يبقى لدينا مجموعة المدارات ذات التناظر  $t_{2g}$  ، وهذه تتحد إلى درجة مرموقة مع مدارات الفلز ذات التناظر  $t_{2g}$  المشابه ( وهي مدارات  $(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$  ، وينتج عن هذا الاتحاد ثلاثة مدارات جزيئية رابطية وثلاثة مدارات جزيئية نقيضة الترابط وهناك حالتان لاتحاد هذه المدارات .

أولا : مدارات الليجانداات  $\pi$  ممتلئة وذات طاقة مدارات الفلز ذات التناظر  $t_{2g}$  . يرمز لهذا الترابط  $L \leftarrow M$  أو  $(d_{\pi} \leftarrow p_{\pi})$  . يمثل هذا الترابط بالشكل السابق . يوجد هذا نوع من الترابط في معقدات مثل  $[MnCl_6]^{4-}$  . لاحظ أن هذا التأثير يجعل  $\Delta_0$  صغيرة

ثانيا - مدارات الليجانداات  $\pi$  شاغرة ( غير رابطة اساساً أو نقيضة الترابط ) وطاقتها أعلى من مدارات الفلز ذات التناظر  $t_{2g}$  . يرمز لهذا الترابط  $M \rightarrow L$  ( أو  $d_{\pi} \rightarrow p_{\pi}$  ) أو  $(d_{\pi} \rightarrow p_{\pi})$  ، ويمثل بالشكل التالي :



### الترباط الراجع $M \rightarrow L$

ويسمى هذا النوع من الترباط بالترباط الراجع **back bonding** أو بالوهب الراجع **back donation**. ونلاحظ أن هذا التأثير يقلل من تراكم الشحنة السالبة على الفلز، وهو بذلك يجعل  $\Delta_o$  كبيرة. يلاحظ هذا النوع من الترباط في مركبات مثل  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  أو  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ .

لورجعنا إلى السلسلة الطيفوكيميائية نجد أن نظرية المدار الجزيئي تضع ايون  $\text{CN}^-$  في الجانب الذي يمثل المجال القوي ( $\Delta_o$  كبيرة). وهذا نجاح تحققه نظرية المدار الجزيئي بجانب نجاح نظرية المجال البلوري.

ويتضح أن الترباط الراجع  $M \rightleftharpoons \text{CN}$  في المركب  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$  يزيد من الصفة التساهمية للرابطة التي تربط الفلز بالليجاند، وبهذا التأثير أيضاً تزداد قوة الرابطة.

ومن الجدير بالذكر هو أن ازدياد قوة الرابطة  $M \rightleftharpoons \text{CN}$  يتم على حساب اضعاف الرابطة C-N (وكذلك الحال في مركبات  $\text{M}(\text{CO})_x$  حيث تزداد قوة الرابطة  $M \rightleftharpoons \text{CN}$  على حساب اضعاف الرابطة

C-O ، وكذلك بسبب وضع الالكترونات القادمة من الفلز في مدار  
نقيض للترابط يقع على ايون  $CN^-$ .

ويمكن تصنيف الليجانادات بدلالة خصائص الوهب  $\sigma$  والتقبل  $\pi$

كما يأتي :

واهبات  $\sigma$  :  $H^- , CH_3^- , R_2O, H_2O, en, NH_3$

واهبات  $\sigma$  و  $\pi$  :  $RS^-, I^-, Br^-, Cl^-, F^-, RO^-, O^{2-}, SO_4^{2-}$

مستقبلات  $\pi$  : وهي بنفس الوقت تصنف إلى

1 - مستقبلات  $\pi$  لكنها واهبات  $\sigma$  ضعيفة مثل :

$RNC, CO$  و جزيئات عضوية غير مشبعة .

2 - مستقبلات  $\pi$  لكنها واهبات  $\sigma$  معتدلة مثل :

$R_2S, R_3As, R_3P$

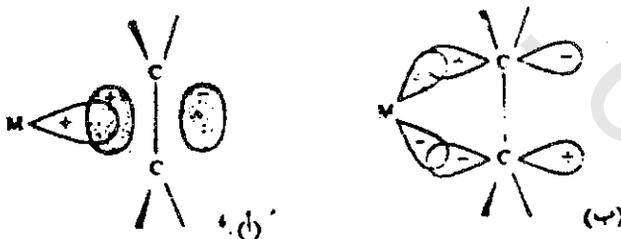
2 - مستقبلات  $\pi$  لكنها واهبات  $\sigma$  جيدة مثل :

Phen, dipy

يمكن وصف ترابط العناصر الانتقالية مع الاوليفينات

بدلالة ( فلز  $\rightarrow \sigma$  اوليفين ) و ( اوليفين  $\rightarrow \pi$  فلز ) كما مبين في

الشكل التالي :



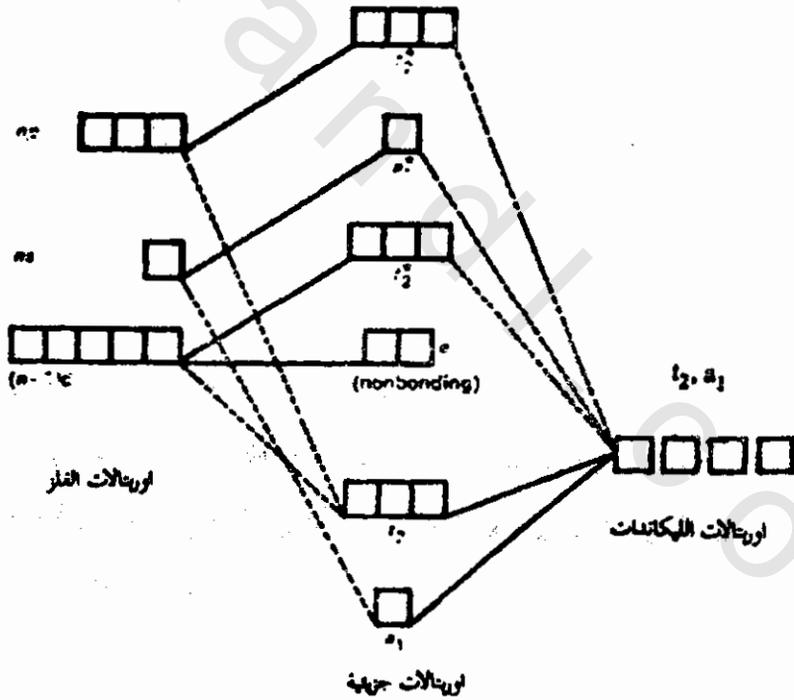
ترابط العناصر الانتقالية مع الاوليفينات

( أ ) ( اوليفين  $\rightarrow M$  ) ، ( ب ) ( اوليفين  $\rightarrow \pi$  فلز )

## الترايط في المعقدات الرباعية السطوح :-

أن المدار الوحيد في مدارات الفلز الذي يستعمل للترايط  $\sigma$  فقط هو مدار  $S (a_1)$  . ويمكن استعمال مدارات  $(d_{xz}, d_{yz}, d_{xy})t_2$  وكذلك مدارات  $(P_z, P_y, P_x)t_2$  في كلا الترابطين  $\sigma, \pi$  . اما مداري  $dx^2-y^2$  و  $dz^2$  فهما يستعملان للترايط  $\pi$  فقط .

أولاً - إذا اردنا اقامة مخطط للمدارات الجزيئية يتضمن الترابيط  $\sigma$  فقط، نستعمل المدارات الفلزية التي ذكرت مواصفاتها أعلاه مع مدارات  $\sigma$  الخاصة بالليجاندا . والصورة التي نحصل عليها للترايط  $\sigma$  فقط مبينة في الشكل التالي :



الترايط  $\sigma$  في المعقدات الرباعية السطوح

يلاحظ في هذا الشكل أن المدارات الجزيئية ذات الطاقة الأقل هي مدارات  $a_1$  و  $t_2$  . وهذه المدارات تتسع لاربعة أزواج من الالكترونات التي تهبها الليجانادات الاربعة .

ويلاحظ أيضاً ان مداري  $e$  ( $dz^2, dx^2-y^2$ ) هما مدارين غير رابطيين ، ومدارات  $t_2^*$  المشتقة من مدارات  $d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}$  هي مدارات نقيضة للترابط . توضع الالكترونات  $d$  للفلز في مدارات  $e$  و  $t_2^*$  . وفرق الطاقة بين هذه المدارات صغيرة .

ولهذا السبب يلاحظ تركيب البرم العالي في أغلب المعقدات الرباعية السطوح . فعلى سبيل المثال، نكتب التركيب الالكتروني لمعقد  $FeCl_4^-$  بمثابة  $(t_2^*)^3(e)^2(t_2)^6(a_1)^2$  .

ثانياً - وإذا أردنا اقامة مخطط للمدارات الجزيئية يتضمن الترابط  $\pi$  نستعمل المدارات الفلزية التي ذكرت مواصفاتها أعلاه مع مدارات الليجانادات ذات التناظر المشابه .

ويوجد في المعقد الرباعي السطوح اقصى عدد من الروابط  $\pi$  عندما تكون المدارات الجزيئية  $t_2$  ,  $e$  ( المجموع خمسة مدارات ) ممثلة، وجميع المدارات  $\pi$  شاغرة . فعلى سبيل المثال يوجد في ايون البرمنجنات  $MnO_4^-$  ستة الالكترونات في مدارات  $\pi(t_2)$  وأربعة الالكترونات في مداري  $(e)lr$  . وبذلك يكون عدد روابط  $\pi$  في هذا الايون خمس روابط .

## الترباط في أنظمة أخرى :-

يتم اختيار احداثي Z بمثابة الإحداثي الجزيئي ذي التناظر الأعلى عند شرح الترباط في الأنظمة الأخرى . ويكفي هنا أن نشير إلى أنواع مدارات الفلز التي تستعمل في كلا الترابطين  $\sigma$  و  $\pi$  . وهذه المدارات تتحد مع مدارات الليجاندا ذات التناظر المشابه .

مدارات الترباط $\pi$	مدارات الترباط $\sigma$	
$P_y, P_x$ أو $d_{yz}, d_{xz}$	$P_z, s$ أو $P_z, d_z^2$	عدد التناسق 2
$P_t$ أو $D_{yz}, d_{xy}$	$P_y, P_x, s$ أو $P_y, P_x, d_z^2$	عدد التناسق 3
$P_z$ $d_{yz}, d_{xz}$	$P_y, P_x, s, dx^2-y^2$ أو $P_y, P_x, s, dx^2-y^2$	عدد التناسق 4 المربع المستوي
$d_{yz}, d_{xz}, P_z, P_y, P_x, dx^2-y^2, d_{xy}$	$d_z^2, P_z, P_y, P_x, s$	عدد التناسق 5 ثنائي الهرم المثلي

## مقارنة بين نظريات الترباط :-

أحرزت مجالات البحث ودراسة المركبات التناسقية تقدماً ملحوظاً باستخدام نظرية رابطة التكافؤ ولقد لاحظنا أن بعض تخميناتها الوصفية المبنية على توفر مدارات d الداخلية لم تكن صحيحة . وعلى سبيل المثال لم تستطع أن تفسر الاستقرار الكبيرة لمعدّات  $Cu^{2+}$  و  $Zn^{2+}$  ( علماً بعدم توفر مدارات d الداخلية

فيهما ) التي تفوق استقرارية بعض المركبات التي تحنوي على مدارات **d** داخلية شاغرة .

تتمثل أهمية نظرية المجال البلوري في انها تسمح بتفسير أطراف معقدات العناصر الانتقالية، كما تقدم تفسيرات دقيقة للسلوك المغناطيسي واستقرارية البنى الهندسية، ومعدل سرعة تفاعلات المركبات التناسقية .

أن قصور نظرية المجال البلوري يتمثل في اعتمادها على المؤثرات الكهروستاتيكية وإهمالها للترابط التساهمي وهي  $\sigma$  القصور تشبه نظرية رابطة التكافؤ التي تعتمد على نوع واحد من الترابط فقط وهو الترابط التساهمي . أن نظرية المجال البلوري تعتبر الترابط  $\sigma$  من نتائج المجال الكهروستاتيكي القوي جداً .

تشابه نتائج نظرية المدار الجزيئي ( باستبعاد الترابط  $\pi$  ) مع نتائج نظرية المجال البلوري فيما يخص مستويات طاقة مدارات **d**، وبهذا التشابه تجد نظرية المجال البلوري تطبيقات اوسع في مجال الانتقالات الطيفية بين مستويات  $t_{2g}$  ومستويات  $e_g^*$  .

يبدو أن نظرية المجال الليجاندي تشكل منجهاً عملياً أسهل لدراسة الترابط في المركبات التناسقية . فهي من حيث الجوهر نظرية المجال البلوري التي اجري عليها بعض التحوير أو التصحيح لتأخذ في الاعتبار الترابط التساهمي حيثما يقتضي الأمر .

في تطبيق نظرية المجال الليجاندي يمكن الاستفادة من نماذج توضيحية بسيطة تشبه النماذج المتبعه في نظرية رابطة

التكافؤ . لنظرية المجال الليجاندي تطبيقات وتخمينات وصفية بسيطة وتعطي أيضاً تطبيقات كمية .

تشمل نظرية المدار الجزيئي كلتا نظريتي المجال البلوري رابطة التكافؤ . وعلى الرغم من أن نظرية المدار الجزيئي الأكثر عمومية، فإنه يصعب بواسطتها الحصول على معالجة شاملة لمعقدات تحتوي على عدد من الذرات .

## " الأسنلة "

- 1 - ارسم مخططاً لمستويات طاقة المدارات الجزيئية للمعقد  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  مبيناً اشغال المدارات . هل تقترن الالكترونات النقيضة للترابط مع ايون الفلز ام مع الليجاندات .
- 2 - أن قيمة  $\Delta_0$  التجريبية للمركب  $[\text{CrF}_6]^{3-}$  تساوي  $15000\text{Cm}^{-1}$  .  
قارن هذه القيمة مع القيمة النظرية .
- 3 - ما هي قيمة  $\Delta_0$  المحسوبة نظرياً للمركبات  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  و  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  و  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  .
- 4 - فسر الملاحظات الآتية .  
( أ ) يعد ايون  $\text{CoCl}_4^{2-}$  ذا شكل رباعي السطوح منتظماً، لكن ايون يُعد  $\text{CuCl}_4^{2-}$  ذا شكل رباعي السطوح منحرفاً .  
( ب ) يحتوي الطيف الالكتروني لايون  $\text{CoF}_6^{3-}$  على حزمتي امتصاص تقع ذروتاهما عند 11500 سم<sup>-1</sup> .  
تقريباً .  
( ج ) المعقدات الثمانية السطوح لايون  $\text{Ni}^{2+}$  لها عزوم مغناطيسية تتراوح ما بين 2.9 إلى  $\mu_B = 3.4$  ، ومعقداته الرباعية السطوح تصل عزومها المغناطيسية إلى حوالي  $\mu_B = 4.1$  ، اما معقداته الرباعية المستوية فهي دايامغناطيسية .
- 5 - فسر أشكال انفصامات مدارات d لبنية ثنائي الهرم المثلي وبنية الهرم المربعي لمعقدات  $\text{ML}_5$  . ما هي توقعاتك عن الخصائص المغناطيسية لمعقدات من هذا النوع يكونها ايون  $\text{Ni}^{2+}$  ؟ .

6 - إذا علمت أن  $\Delta$  لمعقد  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  تساوي  $10400 \text{ Cm}^{-1}$  سم<sup>-1</sup> ما هي طاقة استقرارية المجال البلوري لهذا الايون ؟ .

7 - المركب  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ذو برم عال، لكن المركب  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ذو برم واطئ . فسر ذلك .

8 - يتخذ ايون  $\text{Fe}^{3-}$  في معقداته شكلاً ثماني السطوح . ايهما اكثر استقراراً لهذا الايون، اهي مركبات البرم العالي ام مركبات البرم المنخفض ؟

9 - بين فيما إذا كانت السبينيالات الآتية اعتيادية أم مقلوبة .



10- بالنسبة لأيون  $d^4$  ( برم عال ) بين أن الطاقة النسبية لمعقد ثماني السطوح مقارنة بطاقة معقد رباعي السطوح هي :

$$-3/5(10 Dq) + 2/5 (10D^1q)$$

11- فسر اتخاذ بعض معقدات الكوبلت مثل  $[\text{CoCl}_3\text{H}_2\text{O}]^-$  و  $\text{CoCl}_4^{2-}$  أشكالاً رباعية السطوح .

12- ناقش حقيقة كون  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$  ديامغناطيسي ، لكنه يصبح بارامغناطيسياً عند إضافة مزيد من أيون الفلوريد اليه .

13- يكون أيون  $\text{Co}^{2+}$  المعقد الرباعي السطوح  $\text{CoCl}_4^{2-}$  بسهولة ، لكن أيون  $\text{Ni}^{2+}$  لا يستطيع . ناقش هذه العبارة .