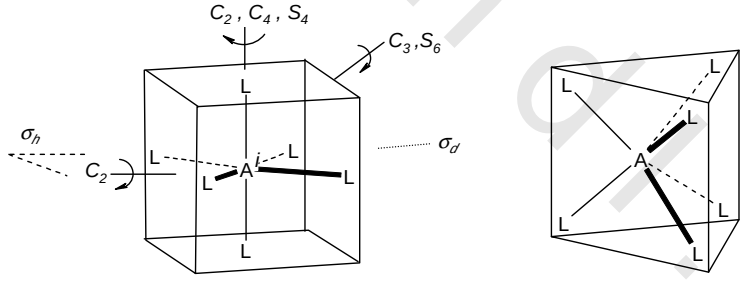
الفصل التاسع

المعقدات ثمانية الأوجه
Octahedral Complexes

يكثر شيوع المعقدات ذات الذرة المركزية بعدد تناسق يساوي ستة لمعظم عناصر الجدول الدوري. هذه المعقدات ذات شكل ثابت غالباً هو ثماني الأوجه، حيث يظل الهرم المثلثي كبديل نادر، مثل WMe_6.



الشكل رقم (٩,١). أشكال بديلة لمعقدات AL_6 سداسية التناسق: (أ) ثماني الأوجه وتظهر بعض عناصر التماثل المختارة و(ب) الهرم المثلثي.

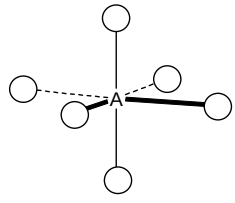
سوف نطبق في هذا الفصل التقنيات الأساسية المستنتجة من الفصول السابقة وذلك لتفسير بعض السمات الأساسية للمعقدات ثمانية الأوجه، أي دور مدارات *d* في

الربط في مركبات عناصر المجموعات الرئيسية والبناء الإلكتروني لمعقدات العناصر الانتقالية. إن إدخال العناصر الانتقالية في مسائل الربط سوف يتطلب معرفة كيف تتعامل نظرية الزمر مع تماثل مدارات *d* والذي سوف نتوجه إليه في الجزء٩,٢.

يمكن تفسير كثير من خواص أصناف الفلزات الانتقالية بواسطة نظرية المجال البلوري البسيطة (ن.م.ب.CFT)، حيث يتم إيجاد طاقات المدارات وشغلها بإلكترونات *d*، وذلك عن طريق أخذ توجيه مدارات *d* والمتصلات في الفضاء بعين الاعتبار، أي أن التنافر الإلكتروستاتيكي بين المتصلات ذات الشحنة السالبة والإلكترونات المتمركزة على الفلز M^{n+} هي العوامل الرئيسية. هذا النموذج تبسيط واضح، إذ إن الأصناف ثمانية الأوجه مثل $[CoCl_6]^{3-}$ لا تتفكك في محاليلها إلى Co^{3+} وCl^-، وهو السلوك النموذجي للروابط الأيونية. بل إن هذه الصورة تصبح أقل إمكانية عند تطبيقها على الأنظمة عضو الفلزية مثل $Cr(CO)_6$ والتي تضم متصلات متعادلة. مع ذلك، فإن معظم الاستنتاجات التي يمكن التوصل إليها باستخدام ن.م.ب. صحيحة، بل وتوفر نقطة انطلاق مفيدة لفهم كيمياء الفلزات الانتقالية. إلا أن هناك ما تفشل فيه – وهو غير مستغرب بسبب بساطة النموذج– والتي يمكن معالجتها بمقاربة م.ج. للربط الأكثر تطوراً، وهي ما يعرَف بنظرية المجال البلوري، وسوف نستعرض ما يستلزمه ذلك في هذا الفصل.

(٩,١) ا.خ.م.ت. للمعقدات ثمانية الأوجه

بادىء ذي بدء، دعنا نتأمل المتصلات ذات الارتباط σ بالذرة المركزية. ومهمتنا ستكون استخدام مدارات *s* لتمثيل أي متصلة بروابط σ وذلك لإيجاد رموز التماثل لـ ا.خ.م.ت. للمتصلات الستة تحت تماثل O_h (انظر موضع عناصر التماثل الرئيسي في الشكل رقم ٩,١):



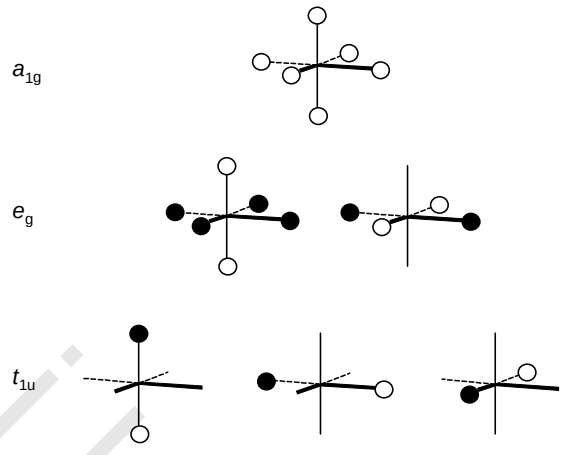
O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2{}^a$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$\Gamma_{6L\sigma}$	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

يُختزَل ذلك إلى الحاصل التالي :

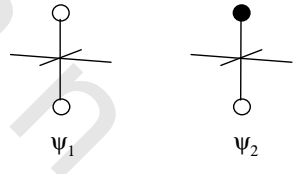
$$\Gamma_{6L\sigma} = a_{1g} + e_g + t_{1u}$$

وكما نتوقع ، فإن لدينا رموزًا تماثلية تصف ستة اتحادات ممكنة لستة مدارات للمتصلات. تخبرنا الرموز بأن ا.خ.م.ت. الستة تجتمع في مجموعة متساوية من ثلاث (t_{1u}) ، وأخرى في مجموعة متساوية من اثنين (e_g) واتحاد آخر مختلف (a_{1g}). تظهر هذه الستة ا.خ.م.ت. في الشكل رقم (٩,٢). يمكن الحصول على وصف رياضي دقيق لـ ا.خ.م.ت. باستخدام ما يُعرف **بمعاملات الإسقاط** ، وتجد مقدمة أساسية لهذه التقنية في الملحق1. على أي حال، يمكن إدراك أساس ا.خ.م.ت. هذه بشكل عام بأسلوب وصفي بالنظر إلى اتحادات ا.خ.م.ت. الاثنين واللذين يصفان الترتيب الخطي لزوج من المتصلات (L_2) مع الترتيب الحلقي لأربعة متصلات في المستوى (L_4) ، كلاهما قد سبق وصفه في الفصول السابقة.

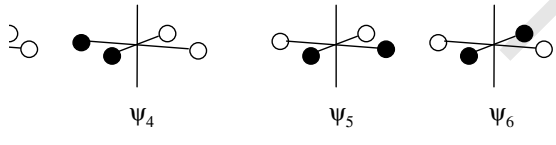
obeikandl.com



الشكل رقم (٩,٢). ا.خ.م.ت. للمتصلات المرتبطة بروابط σ في المعقد ثماني الوجه.



تتحد مع:

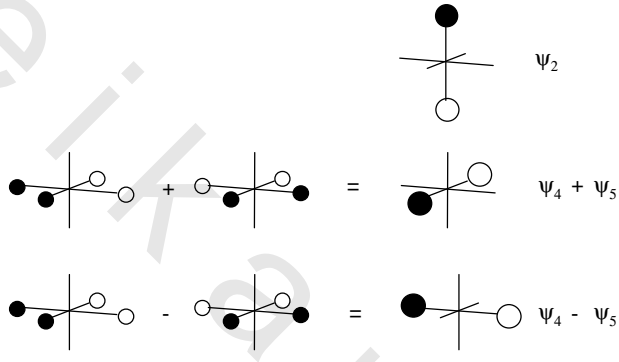


الشكل رقم (٩,٣). ا.خ.م.ت. للمتصلات في معقد ثماني الأوجه ناتج عن اتحـــاد ا.خ.م.ت. لكـــل من L_2 وL_4.

أولاً ، لدى ψ_2 مستوى عقدي أفقي وبالتالي لايتداخل مع أي ا.خ.م.ت. من ψ_3 إلى ψ_6 ؛ سيكون هناك دائماً مقادير متساوية من الربط وعكس الربط فوق وتحت

obeikandl.com

المستوى الأفقي. إلا أن ψ_1 يستطيع أن يتداخل في – الطور أو خارج – الطور مع ψ_3، وكلاهما ليس لديه أي عقد، وذلك لتوليد $a_{1g}(\psi_1+\psi_3)$ وواحد من زوج e_g لـ L_6 ا.خ.م.ت ($\psi_1-\psi_3$) . ينتج ψ_6، الذي لديه عقدتان ولا يتوافق تماثله مع أي من ا.خ.م.ت. ψ_1 أو ψ_2 (لديها عقدة واحدة فقط) ، المكوّن الآخر من زوج e_g.



الشكل رقم (٩,٤). منشأ ا.خ.م.ت. ذات التماثل t_{2g} لمجموعة من ستة متصلات ثمانية الأوجه.

رغم أن الشكل رقم (٩,٣) لا يوضح ذلك، إلا أن جميع ا.خ.م.ت. ψ_2، ψ_4 وψ_5 متكافئة وتكوّن المجموعة t_{2g} من L_6 ا.خ.م.ت.(الشكل رقم ٩,٤). يبدو الاثنان الأخيران مختلفين، إلا أنه يمكن استبدال زوج متساوٍ متكافئ تماثلياً مثل ψ_4 و ψ_5 بزوج مدارات "مجموع وفرق".

(٩,٢) رموز تماثل مدارات *d*

قبل أن نتأمل الربط في معقدات الفلزات الانتقالية ثمانية الأوجه، يلزمنا التعرف أكثر على رموز التماثل للخمسة مدارات تحت تماثل O_h. من دراستك لمقررات أخرى في الكيمياء غير العضوية، لا بد أنك على علم بأنه في مجال ثماني الأوجه (أي مجموعة

ثمانية الأوجه من المتصلات) يمكن لمدارات *d* أن تأخذ مجموعة متساوية من ثلاث (t_{2g}) وأخرى من اثنين (e_g). يمكنك إثبات ذلك لنفسك في التمرين التالي :

سؤال تقييم ذاتي ٩,١: أكمل التمثيلات القابلة للاختزال التالية ثم بيّن أن مدارات d الخمسة تأخذ الرموز t_{2g} وe_g تحت تماثل O_h. احتسب 1، 0، -1 إذا بقي مدار *d* في موقعه، انزاح أو انعكس تحت تأثير عملية ما.

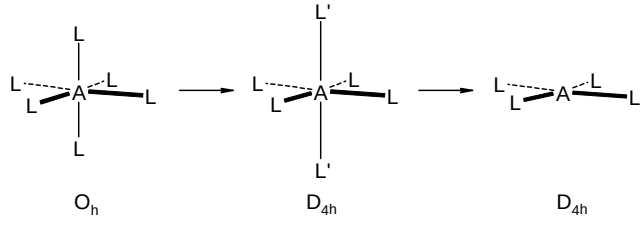
O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2^a$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$\Gamma_{d-\text{مدارات}}$		-1					-1	-1		

جميع إجابات أسئلة التقييم الذاتي في الملحق٣.

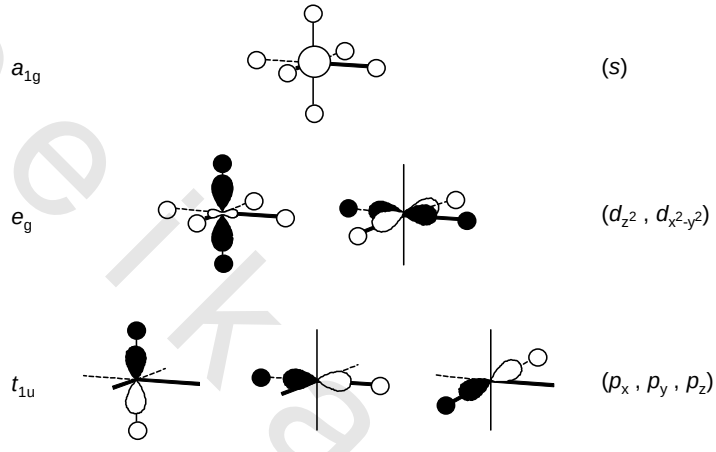
بالرجوع إلى جدول صفات (الملحق٥)، يتكشف لنا بأن الاتحادات الثنائية *xy*، *xz*، *yz* المدرجة في الصف نفسه تعود للرمز T_{2g} وتلك الثنائية $2z^2-x^2$، x^2-y^2 المدرجة في الصف نفسه تعود إلى E_g. أولاً، يثبت ذلك أن d_{xy}، d_{xz} وd_{yz} تكوّن المجموعة t_{2g} وأن d_{z2} وd_{x2-y2} تكوّن الزوج e_g ؛ ثانياً، يكشف ذلك أيضاً الاختصار التالي في إسناد الرموز التماثلية :

- لمدارات *d* التماثل ذاته المقابل للدوال الثنائية ويمكن قراءته مباشرة من جدول الصفات.

سؤال تقييم ذاتي٩,٢ : يمكن أن تتشوه معقدات الفلزات الانتقالية ثمانية الأوجه مما يؤدي بالنهاية إلى معقد مربع مستوي. كيف تتغير تماثلات مدارات *d* تحت هذا التشوّه؟



يمكننا الآن تلخيص ما توصلنا إليه في الأجزاء٩,١ و٩,٢ برسم جميع التوافقات بين ا.خ.م.ت. للمتصلات وم.ذ. للفلز لمعقد ثماني الأوجه (الشكل رقم٩,٥).



الشكل رقم (٩,٥). مدارات d وتوافقها التماثلي مع ا.خ.م.ت. للمتصلات.

(٩,٣) معقدات القطاع P ثمانية الأوجه

من المعروف أن كيمياء عناصر الصف الثاني (Ne – Li) تختلف عن تلك للصفوف اللاحقة من قطاع P. وأحد المظاهر الشائعة أن عناصر الصف الثاني نادراً ما تظهِر أعداد تناسق تفوق الأربعة، في حين تبدي عناصر الصفوف اللاحقة أعداداً أكبر (تصل إلى 12 لعناصر معينة). أحد التفسيرات القديمة لذلك هي وصف كل رابطة بزوج من الإلكترونات وبالتالي فإن الذرة المركزية يلزمها أكثر من المدارات الأربعة المتاحة للربط إذا كان لا بد من الوصول إلى أعداد تناسق أكبر من أربعة. بالنسبة لعناصر الصف الثاني، فإن مدارات *2s* و*2p* فقط هي المتاحة، لذا يكون عدد التناسق الأقصى أربعة. ومن الصف الثالث فصاعداً (Na)، تصبح مدارات *d* متاحة، وبالتالي تكون أعداد التناسق الكبيرة ممكنة. مع ذلك، يزيد التناسق عن الأربعة لعناصر الصف الثاني

أحياناً، كما أن طاقة مدارات *d* تكون أعلى كثيراً من تلك لمدارات *s* و*p* لنفس العدد الكمي الرئيسي.

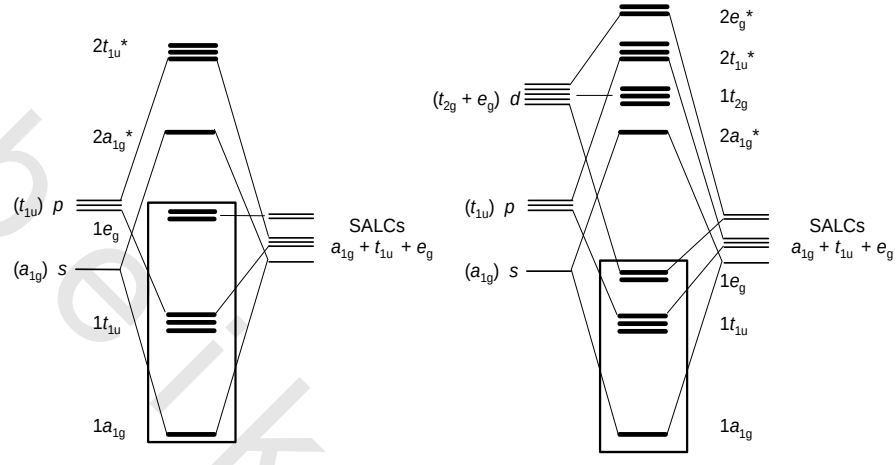
إن مسألة مشاركة مدارات d بشكل عام في كيمياء مركبات عناصر المجموعات الرئيسية قابلة للنقاش، لذا سنكرّس هذا الجزء لوصف الربط في مركبات عناصر المجموعات الرئيسية ثمانية الأوجه بمشاركة مدارات *d* وبدونها. يصطدم هذا التحليل بمفهوم **التكافؤ الفائق**، عندما يكون عنصر مجموعة رئيسية مركبات تفوق قاعدة الثمانية لإلكترونات التكافؤ ؛ تقع الأصناف مثل PF_5 وSF_6 في هذه الفئة.

نعرف الآن تماما ما هو تماثل ا.خ.م.ت. للستة متصلات تحت تماثل O_h (a_{1g}، e_g، t_{1u}) كما نعرف كذلك رموز التماثل لمدارات *d* على الذرة المركزية (e_g ،t_{2g}). ولإتمام جميع المعلومات المطلوبة، يمكن قراءة رموز تماثل مدارات *s* و*p* للذرة المركزية مباشرة من جدول صفات O_h :

$$s : a_{1g} \qquad p_x, p_y, p_z : t_{1u}$$

بتأمل معقد من الصف الثالث، مثلاً $[AlCl_6]^{3-}$ أو SF_6، حيث تقع مدارات *3s* و*3p* عند طاقة أقل من *3d*، وبدمج ا.خ.م.ت. للمتصلات وم.ذ. للذرة المركزية والتي لها نفس التماثل تتولد لدينا مخططات م.ج. التي تظهر في الشكل رقم (٩,٦).

openkandi.com



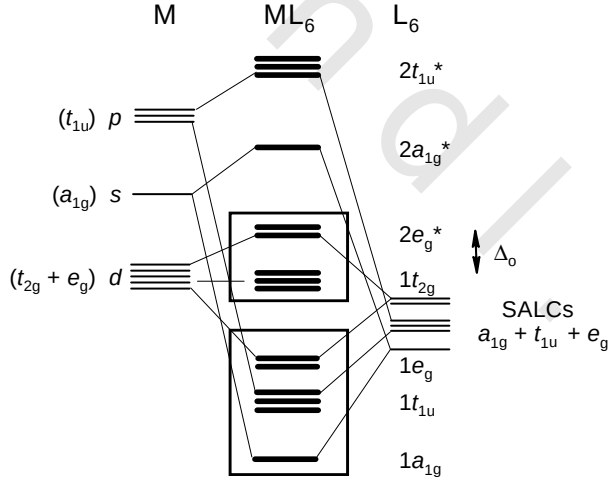
الشكل رقم (٩,٦). مخططات م.ج. لمعقد ثماني الأوجه بروابط σ لعنصر مجموعة رئيسية، (أ) بدون مشاركة مدارات *d* و(ب) بمشاركة مدارات *d*.

بدون أخذ مدارات *d* بالاعتبار، يحتل 12 إلكترون تكافؤ (ستة أزواج إلكترونية) م.ج. الرابطة a_{1g} ، t_{1u} وغير الرابطة e_g ؛ لا حاجة لاستخدام مدارات *d* لتفسير الربط إذن (الشكل رقم ٩,٦أ). إلا أنه في حال استخدام مدارات *d* يتحد زوج e_g (d_{z2} وd_{x2-y2}) مع الزوج e_g من ا.خ.م.ت. لإنتاج أزواج م.ج. رابطة وعكس رابطة (الشكل رقم ٩,٦ب). والنتيجة الرئيسية لذلك هي أن الزوج e_g غير الرابط من م.ج. يأخذ صفة الربط. لذا، ورغم عدم الحاجة لمدارات *d* في تفسير أعداد التناسق الأكبر من أربعة لمركبات عناصر المجموعات الرئيسية (من هنا ما نلاحظه بالنسبة إلى الليثيوم مثلاً، والذي يمكنه أن يتخذ أعداد تناسق تصل إلى سبعة)، فإن مشاركتها تزيد من الثبات الكلي للصنف المعني، على أن تكون فجوة طاقة *p-d* صغيرة بما فيه الكفاية.

obeikandl.com

(٩,٤) معقدات الفلزات الانتقالية ثمانية الأوجه

إذا تأملنا المتصلات المرتبطة بروابط σ فقط مع الفلز الانتقالي المركزي، فإن مخطط م.ج. لمعقد الفلز الانتقالي ثماني الأوجه قريب من الشكل رقم (٩,٦ب)، والتعديل الوحيد هو أن مدارات *d* الآن أقل طاقة من مدارات *s* و*p* الشكل رقم (٩,٧). تملأ الإلكترونات الاثني عشر التابعة للمتصلات (كل منها مانح لإلكترونين) م.ج. $1a_{1g}$، $1t_{1u}$ و$1e_g$، بالضبط مثل نظائرها من عناصر المجموعات الرئيسية. تحتل إلكترونات *d* للشطر M^{n+} $1t_{2g}$ و*2eg تفصلها طاقة Δ_o، وبلغة ن.م.ب. هي طاقة انقسام المجال البلوري لثماني الأوجه. في الواقع، هذا الجزء الأخير من مخطط م.ج. هو نفس الصورة (كيفياً) الناتجة عن ن.م.ب.، باستثناء أن e_g هو زوج مدارات عكس رابط بطريقة م.ج. في حين لا يوجد هذا التمييز في تحليل ن.م.ب. المبني على الإلكتروستاتيكية.



الشكل رقم (٩,٧). مخطط م.ج. لمعقد ثماني الأوجه لفلز انتقالي، بفرض متصلات مرتبطة σ فقط.

سؤال تقييم ذاتي٩,٣ : استنتج مخطط م.ج. لمعقد فلز انتقالي رباعي الأوجه ML_4، وذلك باعتبار الربط σ فقط. اربط المخطط مع ن.م.ب.

openkandl.com

(٩,٥) الربط π والسلسلة الكيميائية الطيفية

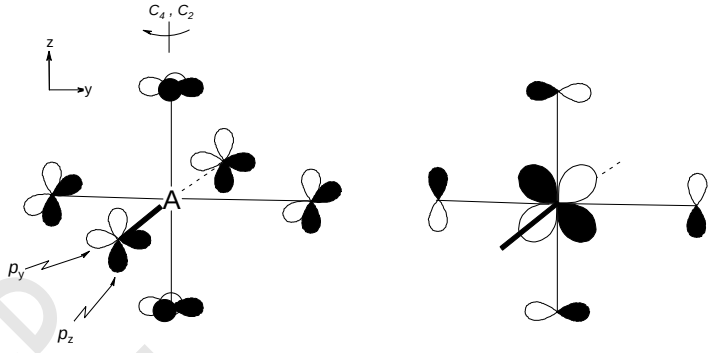
السلسلة الكيميائية الطيفية هي قائمة من المتصلات مبنية على قيمة ما تسببه من انقسام في المجال البلوري، Δ_o (الشكل رقم٩,٧). تعتمد هذه القائمة كلياً على بيانات الأطياف المرئية و فوق البنفسجية ؛ ولا يوجد لها أساس نظري. ما يلي جزء يمثل السلسلة يتضمن المتصلات الشائعة :

$$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < H_2O < NH_3 < PPh_3 < CN^- < CO$$

ليست هذه القائمة أبداً ما كنا نتوقعه من ن.م.ب.، وهي نظرية قائمة على التنافر الإلكتروستاتيكي : فأكبر انقسامات أتت من متصلات متعادلة مثل CO، في حين جاءت انقسامات صغيرة من متصلات عالية الكهروسالبية مثل أيونات الهاليدات. يمكن إيجاد تفسير لهذه السلسلة في نظرية المجال البلوري، بتحليل أكثر تطوراً للربط في معقدات الفلزات الانتقالية مبني على مقاربة م.ج.. يتطلب هذا التحليل منا اعتبار تأثيرات الربط –π بالإضافة إلى تداخلات σ الموضحة في الجزء٩,٤.

يتاح اثنا عشر مدار –p، اثنان لكل متصلة، للربط –π مع مدارات –d على الفلز الانتقالي (الشكل رقم ٩,٨ أ). يمكن استنتاج الرموز التماثلية لاثنى عشر ا.خ.م.ت. تصف اتحادات مدارات –p للمتصلات بواسطة نظرية الزمر :

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2{}^a$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$\Gamma_{12\,L\,\pi}$	12	0	0	0	–4	0	0	0	0	0



(أ) (ب)

الشكل رقم (٩,٨). (أ) مدارات –p للمتصلات القادرة على تداخلات π مع الفلز و(ب) مثال لأحد تداخلات π متصلة – فلز ذات التماثل t_{2g}.

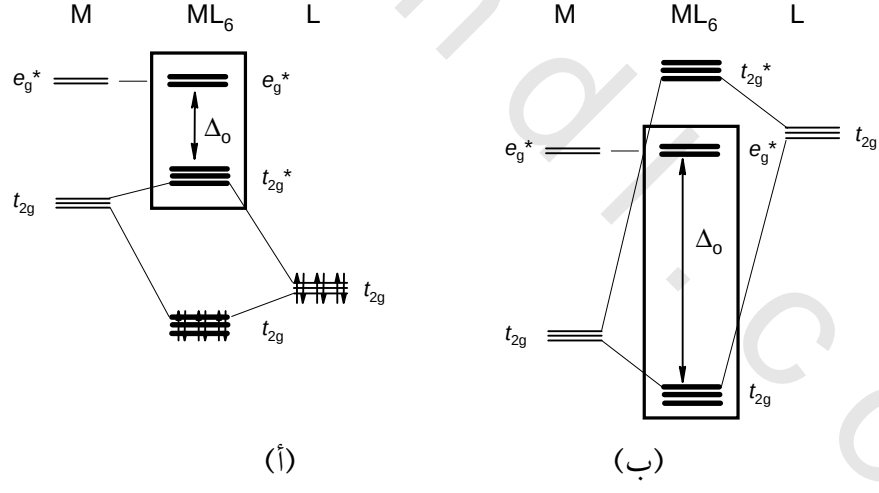
لاتنزاح المدارات الاثنا عشر تحت E ، في حين تنزاح كلها تحت تأثير العمليات الباقية عدا C_2 و(C_4^2 =) σ_h، والتي تحتاج لمزيد من التعليق عليها. أما بالنسبة لـ C_2، فتنعكس الأربعة مدارات الواقعة على المحور (-1) وتبقى جميع المدارات الأخرى مكانها. الوضع أكثر تعقيدا بالنسبة لـ σ_h وسوف نركّز فقط على مستوى المرآة الأفقي *xy*. تنزاح المدارات الأربعة الواقعة على امتداد z تحت σ_h هذا وتحسب 0. أربعة مدارات من الثمانية المرتبطة بالمتصلات الأربعة في المستوى *xy* تقع في مستوى المرآة ولا تنزاح (1) في حين تنعكس الأربعة الأخرى (رأسية في الاتجاه *z*) (-1) وتصبح المساهمة الكلية 0. يمكن تحويل التمثيلات القابلة للاختزال أعلاه إلى مجموع التمثيلات غير القابلة للاختزال التالية :

$$\Gamma_{12L\pi} = t_{1g} + t_{2g} + t_{1u} + t_{2u}$$

لدى t_{2g} فقط من بين هذه المجموعة أثر ذو أهمية على مخطط م.ج.. يظهر واحد من هذه التداخلات الثلاث في الشكل رقم (٩,٨ب) ؛ يقع تداخلان مماثلان آخران في المستويات *zx* و*yx*. للمجموعة t_{1u} تماثل يتوافق مع مدارات–*p* للفلز ، ولكن فرق الطاقة

كبير لدرجة أن التداخل يصبح ضئيلاً مما يسمح له فقط بخفض طاقة مدارات م.ج. t_{1u} الرابطة. لا تملك **–π** ا.خ.م.ت. t_{1g} و t_{2u} أي توافق وهي غير رابطة.

يعتمد أثر خلط مدارات *d* ذات التماثل t_{2g} (d_{xy}، d_{xz}، d_{yz}) مع π- ا.خ.م.ت. ذات التماثل نفسه على الطاقات النسبية لمجموعتي المدارات. فإذا كانت ا.خ.م.ت. أقل طاقة من م.ذ. للفلز وهو ما نراه عندما تكون مدارات *p*- على المتصلات ممتلئة ، فإن مدارات t_{2g} م.ج. الرابطة تتمركز حول المتصلات وتمتلئ ؛ أما t_{2g}* م.ج. عكس– الرابطة فتكون متمركزة حول الفلز. يرفع ذلك من طاقة t_{2g} م.ذ. للفلز بشكل فعال ويقلل من مقدار Δ_o (الشكل رقم ٩,٩أ). تسمى المتصلات التي تسلك هذا السلوك **مانحة –π**، حيث تمنح زوجاً من الإلكترونات عند تكوين الرابطة π. يميز ذلك أيونات الهاليدات، والتي تقع أزواجها الإلكترونية الحرة في مدارات *p*– الموجهة توجيها مناسباً.



الشكل رقم (٩,٩). أثر الربط –π على Δ_o (أ) عندما تكون المتصلات مانحة –π و(ب) عندما تكون المتصلات مستقبلة –π. تُظهر المستطيلات المدارات التي تشغلها إلكترونات d^n .

بالمقابل، عندما تملك المتصلات مداراً فارغاً قادراً على استقبال إلكترونات من الفلز عن تكوين رابطة π− فإنها تسمى **مستقبلة π−**. المثال الشائع لمتصلة مستقبلة π− هو CO، حيث يعود المدار الفارغ π* إلى الرابطة C-O، وهو كمدار عكس − رابط، طاقته أعلى من مجموعة t_{2g} للفلز. يتمركز م.ج. π− الرابط t_{2g} بشكل كبير حول الفلز والذي يتكون عندما تختلط ا.خ.م.ت. و م.ذ.، في حين يقترب t_{2g}* أكثر من مدارات π* للمتصلة. يزيد أثر هذا التداخل من قيمة Δ_o (الشكل رقم ٩,٩ب). وبعيداً عن الاعتماد على التداخلات الإلكتروستاتيكة، فالسلسلة الكيميائية الطيفية ما هي إلا انعكاس لصفة مانح π−/مستقبل π− للمتصلات.

(٩,٦) الخلاصة

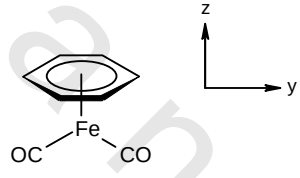
- لدى ا.خ.م.ت. للمتصلات الستة التي تصف الترتيب ثماني الأوجه للمتصلات التماثل: $t_{1u} + e_g + a_{1g}$.
- لدى مدارات d− نفس تماثل الدوال الثنائية المقابلة والتي يمكن قراءتها من جدول الصفات.
- يمكن لعنصر مجموعة رئيسية تكوين معقدات ثمانية الأوجه دون استخدام مدارات d− على الذرة المركزية؛ ا.خ.م.ت. للمتصلة e_g وغير رابطة.
- إذا كانت طاقة مدارات d− منخفضة بما فيه الكفاية لاستخدامها في الربط في مركب ثماني الأوجه لعنصر مجموعة رئيسية، فإنها تحسن الربط بجعل e_g غير الرابطة ا.خ.م.ت. للمتصلة رابطاً في صفته (يطابق تماثل d_{z2} وd_{x2-y2} مع e_g).
- انقسام المجال البلوري (Δ_o) لمعقدات العناصر الانتقالية هو الفرق بين م.ج. t_{2g} وe_g*.
- يتطلب الربط π− بين المتصلات والفلز الانتقالي مدارات ذات تماثل t_{2g} على المركزين ويؤدي إلى خفض Δ_o إذا كانت المتصلة مانح π− .

- يزيد الربط $\pi-$ بين المتصلات والفلز الانتقالي من Δ_o إذا كانت المتصلة مستقبلة $\pi-$.

مسائل

جميع إجابات المسائل التي تحمل العلامة * في الملحق ٤

١* - ارسم مخططا لتداخل المدارات يصف الربط بين مدارات $d-$ على الحديد وروابط $\pi-$ في البنزين في المعقد $(C_6H_6)Fe(CO)_2$ ؛ إفرض التماثل المحلي C_{6v} للجزء $(C_6H_6)Fe$ من الجزيء.



لعمل ذلك يجب عليك :

- تعيين رموز التماثل لـ ا.خ.م.ت. $\pi(p_z)$ على البنزين.
- أسند هذه ا.خ.م.ت. الستة للترتيبات العقدية لـ H_6 الحلقي (انظر الشكل رقم ٨,٨ والمسألة ٦ ، الفصل الثامن).
- حدد رموز التماثل لمدارات $3d$ على الحديد.
- أوجد توافقاً بين ا.خ.م.ت. ومدارات $d-$ ذات التماثل نفسه على الفلز.

٢- استنتج مخطط م.ج. لمعقد فلز انتقالي ML_4 مربع مستوي (D_{4h}) بفرض الربط $\sigma-$ فقط (انظر الشكل رقم ٥,١ لمواقع عناصر التماثل) :

- عيّن رموز التماثل لـ ا.خ.م.ت. للمتصلات الأربعة.

obeikandl.com

- عيّن رموز التماثل لمدارات $s-$ ، $p-$ و $d-$.
- قم بتوليد مخطط م.ج. آخذاً بالاعتبار الطاقات النسبية لـ م.ذ..

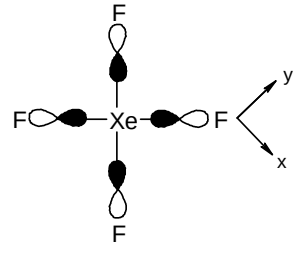
٣- ما الفرق بين طاقات م.ج. النسبية التي تحتوي أساساً إلكترونات $d-$ للفلز في مخطط م.ج. لمعقد فلز انتقالي مربع - مستوي (D_{4h}) (السؤال الثاني) وتلك المشتقة بواسطة ن.م.ب.؟

عدّل مخطط م.ج. من السؤال 2 باعتبار تداخلات $\pi-$ بين المتصلات الأربعة والفلز. يلزمك تعيين رموز تماثل ا.خ.م.ت. الناتجة من ثماني مدارات $p-$ موجهة لتكوين رابطة $\pi-$ مع الفلز.

٤- يمكن تثبيت البيوتاديين الحلقي بربطه بفلز انتقالي، كما في المعقد (C_4H_4) $Fe(CO)_3$. بفرض التماثل المحلي C_{4v} للجزء $(C_4H_4)Fe$ من الجزيء:

- استنتج رموز التماثل لأربعة ا.خ.م.ت. على C_4H_4 (p_z).
- عرف رموز تماثل م.ذ. على الحديد تحت تماثل C_{4v}.
- زاوِج بين م.ذ. و ا.خ.م.ت. ذات التماثل نفسه ثم ادعم هذا التوافق برسم الاتحادات ذات العلاقة.

٥*- ما هي رموز تماثل الفلور المتاحة للربط $\sigma-$ في XeF_4 (D_{4h}؛ انظر الشكل رقم ٥,١ لمواقع عناصر التماثل)؟



ما هي رموز تماثل مدارات التكافؤ $s-$ ، $p-$ و$d-$ على الزينون؟

openkandil.com

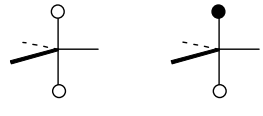
اجعل النماذج العقدية ملائمة لرسم أربع ا.خ.م.ت. للفلور في H_4 الحلقي، وبمزاوجة الرموز التماثلية بين ا.خ.م.ت. و م.ذ. ارسم أربع م.ج. رابطة σ لـ XeF_4.

٦- يمكن معالجة الربط –σ في معقدات AL_5 خماسية – التناسق فائقة التكافؤ، مثل PCl_5، بنفس الطريقة الموضحة في المعقدات ثمانية الأوجه دون الحاجة لدخول مدارات –*d*. وعلاوة على ذلك، ففي معقدات الهرم الثلاثي المزدوج من هذا النوع نجد أنه قد تأكد أن الرابطتين المحوريتين أطول قليلاً من الثلاث المدارية.

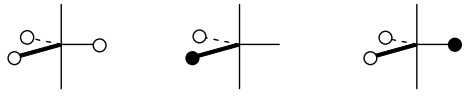
قدم تفسيرا لهذه الملاحظات وذلك بإتمام مخطط م.ج. الموضح سابقاً، أضف رموز التماثل إلى م.ذ. على A وا.خ.م.ت. للمتصلات الخمس، ثم بمزاوجة المدارات من نفس التماثل قم بتوليد م.ج..

لا بد أن:

- تعيّن رموز تماثل م.ذ. لمدارات –*s* و –*p* على الذرة المركزية (A).
- تعيّن رموز تماثل ا.خ.م.ت. للمتصلات الخمس.
- تُرسم ا.خ.م.ت. الثلاث عن طريق اتحاد ا.خ.م.ت. المحورية والمدارية متى أمكن، والموضحة أدناه:



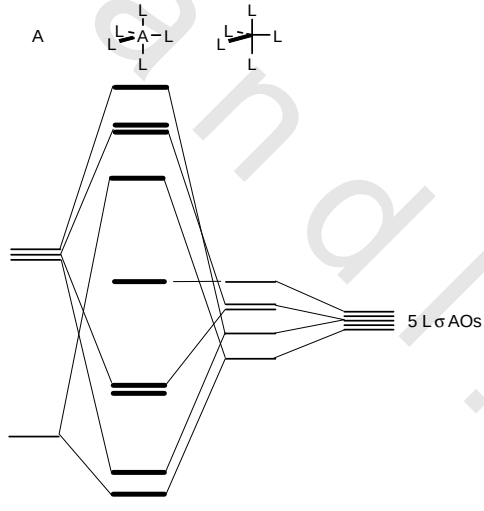
تتحد مع



openkanoi.com

(تلميح: لدى الاتحادات خارج – الطور للمدارات المحورية مستوى عقدي ينطبق مع ا.خ.م.ت. المدارية؛ يمكن تحديد ا.خ.م.ت. ذات التماثل *a* أو *b* بالطريقة المعهودة باحتساب 1، 0، -1 لأثر كل عملية تماثلية).

- قم بوضع البيانات على مخطط م.ج. (أدناه) وأضف عشرة إلكترونات التابعة لروابط –σ الخمسة.
- احسب متوسط رتبة الرابطة للروابط المحورية والمدارية ومن ثم تفسر السبب في أن الروابط المحورية أطول قليلاً من المدارية.
- (تلميح: لكل م.ج.، هل تعود للروابط المحورية فقط، أم للمدارية فقط، أم لكليهما؟)



obeikandl.com