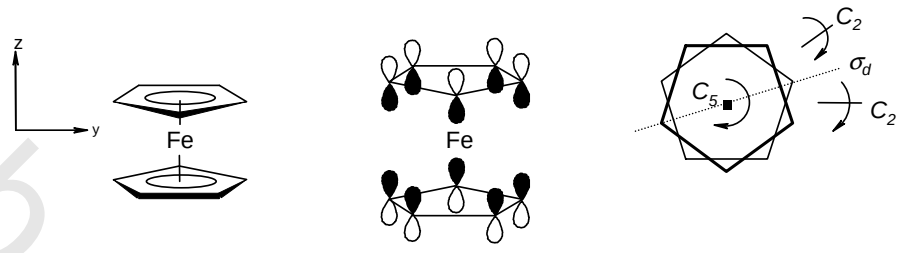
الفصل العاشر

الفيروسين
Ferrocene

يختم القسم الثالث من الكتاب، كما في الجزء ٢ بمثال محلول بالكامل يجمع كل المفاهيم والتقنيات التي تم وصفها في الأجزاء السابقة. والجزيء الذي يشكل مركز الاهتمام في هذا الفصل هو الفيروسين، $(C_5H_5)_2Fe$، وهو الوالد في عائلة مركبات تدعى "الساندويش" والتي ربما تكون الأكثر دراسة وإنجازاً بين المركبات عضو الفلزية المعروفة (الشكل رقم ١٠,١).

يُستهَل القسم الثالث بالنظر في المشكلة البسيطة لبناء مخططات م.ج. لكل من H_2 وH_3 والتي تطرقنا إليها بأسلوب وصفي تماماً. وسوف نتوصل إلى استنتاج في هذا الجزء لمشكلة أكثر تعقيداً متسلحين بتقنيات نظرية الزمر التي لخصناها في الفصول السابقة: ذلك بوصف الربط في الفيروسين بتحديد تداخلات المدارات بين عشرة من مدارات - *p* على الكربون والتسعة م.ذ. (*4s*، *4p*، *3d*) على الحديد.

obeikandi.com



(أ) (ب) (ج)

الشكل رقم (١٠,١). الفيروسين (أ) يظهر الانتشار في حلقات خماسي الدايناييل الحلقين (ب) مدارات - p على الكربون المستخدمة في الربط و(ج) موضع عناصر التماثل الأساسية في D_{5d}.

تماثل الفيروسين هو D_{5d}، حيث مستويا حلقات خماسي الداينيل الحلقي متعاقبان بالنسبة لبعضهما[(١)]. لكل حلقة نظام -π منتشر بُنيَ من مدارات p_z على الكربون. ترتبط كل من الحلقتين بشكل متماثل مع الحديد عبر كل ذرات الكربون الخمسة بما يُعرف بالشكل η^5 ("5 إيتا").

(١٠,١) تماثل مدارات الذرة المركزية

يمكن قراءة تماثلات مدارات - *3d*، - *4s* و- *4p* على الحديد مباشرة من جدول صفات D_{5d}، ولا يفوتنا أن مدارات -*s* دائما تامة التماثل، وأن لمدارات -*p* ما يقابل T_x، T_y، T_z ومدارات -*d* لها تماثل الدوال المزدوجة:

4s	: a_{1g}	d_{z2}	: a_{1g}
$4p_x$, $4p_y$	: e_{1u}	d_{x2-y2} , d_{xy}	: e_{2g}
$4p_z$	: a_{2u}	d_{xz} , d_{yz}	: e_{1g}

(١) إن البناءين الهندسيين (D_{5d}) المتعاقب و(D_{5h}) الظلي قريبان في طاقاتهما (10–20 kJ مول$^{-1}$) ويتواجد كل تشكيل فراغي عشوائياً في الشكل المتبلور.

openkanal.com

(١٠,٢) ا.خ.م.ت. لأنيون خماسي الدايناييل الحلقي

تظهر عناصر تماثل D_{5d} الأساسية في الشكل رقم (١٠,٢ج). حيث يمر محور (C_5) الرئيسي عبر الحديد عمودياً على حلقات C_5H_5 : ينطبق محور S_{10} على C_5. هناك خمسة محاور C_2 عمودية على C_5 تمر كذلك عبر مركز الفلز بالإضافة إلى المستويات الرأسية الخمسة (σ_d).

العمليات المدرجة في جدول الصفات هي $2C_5$ و$2C_5^2$ تعود إلى $C_5^{1,4}$ و$C_5^{2,3}$ على التوالي. كما أن كثيراً من العمليات التي تعود إلى محور S_{10} مكافئة لعمليات أخرى وتظهر في مكان آخر من الجدول :

($C_5^1 \equiv S_{10}^2$ ، $C_5^2 \equiv S_{10}^4$ ، $C_5^3 \equiv S_{10}^6$ ، $C_5^4 \equiv S_{10}^8$ ، $E \equiv S_{10}^{10}$ ، $i \equiv S_{10}^5$) تاركة $2S_{10}^3$ التي تقابل $S_{10}^{3,7}$ ، و $2S_{10}$ التي تقابل $S_{10}^{1,9}$. ولحسن الحظ فإن التمييز غير الواضح بينها لا يؤثر على إيجاد التمثيلات غير القابلة للاختزال.

يمكن إيجاد التمثيلات القابلة للاختزال لعشرة مدارات - p_z تحت تماثل D_{5d} باحتساب 1، 0، -1 للمدارات التي بقيت في مكانها، انزاحت وانعكست بالطريقة المعهودة :

D_{5d}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	i	$2S_{10}^3$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$
$\Gamma_{10\,C\,pz}$	10	0	0	0	0	0	0	2

إن العملية الوحيدة التي تترك أي مدار في مكانه، بخلاف E، هي σ_d، والتي تحوي p_z واحد في الجهات المتعاكسة لكل حلقة. وباستخدام صيغة الاختزال (الجزء٣,٢) :

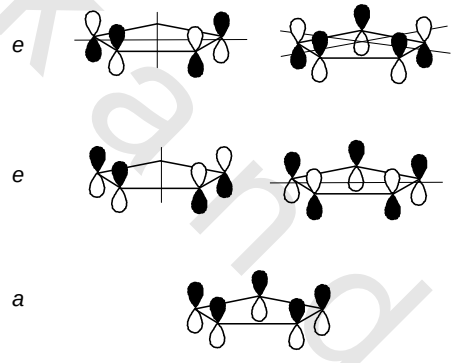
$$\Gamma_{10C\,pz} = a_{1g} + e_{1g} + e_{2g} + a_{2u} + e_{1u} + e_{2u}$$

وللتأكد، وبما أننا نتوقع عشرة ا.خ.م.ت. من اتحاد عشر م.ذ.، فلقد ولّدنا العدد المطلوب من رموز التماثل، ولا ننسى أن e هو زوج متساوٍ.

openkandil.com

لابد من الإشارة في هذه المرحلة إلى أنه بمقارنة رموز تماثل p_z ا.خ.م.ت. العشرة مع تلك لـ م.ذ. على الحديد، فإن اثنين منها ذات التماثل e_{2u} لا يوجد ما يتوافق معها من م.ذ. على الفلز.

يمكن تصور C(p_z) ا.خ.م.ت. العشرة عن طريق اتحاد كل من ا.خ.م.ت. الخمسة الممكنة لنظام حلقي H_5 واحد (والتي بدورها تتولد من ترتيبات H_5 الخطية المقابلة) مع نفسه، في كل من الحالتين: في – الطور وخارج – الطور. وبالرجوع إلى الشكل رقم (٨,٧)، فالترتيبات العقدية الخمسة لمدارات – p_z الخمسة هي:



الشكل رقم (١٠,٢). ا.خ.م.ت. للترتيبات الحلقية لمدارات - p_z الخمسة.

يمكننا أن نخمن بوضوح، دون تعيين رموز تماثل ا.خ.م.ت. في الشكل رقم (١٠,٢)، أن ا.خ.م.ت. التامة التماثل لها تماثل a، في حين تنضم أزواج ا.خ.م.ت. ذات العدد نفسه من العقد في زوجين من e. يمكننا بسهولة نسبية تأكيد ذلك بتأمل ا.خ.م.ت. لحلقة C_5H_5 واحدة والتي لها التماثل D_{5h} :

D_{5h}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$
$\Gamma_{5\,C\,pz}$	5	0	0	–1	–5	0	0	1

$$\Gamma_{5\,Cpz} = a_2'' + e_1'' + e_2''$$

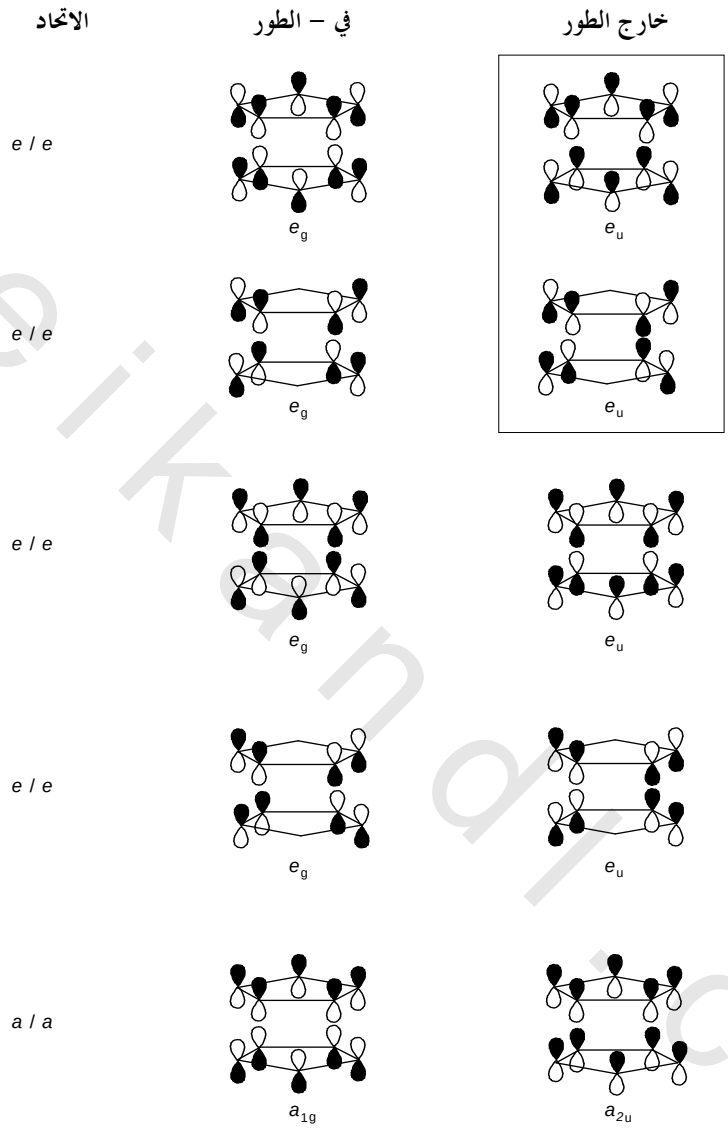
أصبحت رموز التماثل أكثر اكتمالا الآن حيث تعود لزمرة نقطية محددة، وهي تؤدي إلى تأكيد اتحادات ا.خ.م.ت. الأساسية ورموز تماثلها الظاهرة في الشكل رقم (١٠,٢).

ولإيجاد عشرة ا.خ.م.ت. تعود لزوج حلقات خماسي الدايناييل الحلقي المتوازية في الفيروسين، نقوم بجمع أزواج ا.خ.م.ت. المتطابقة للحلقات المنفردة، في كل من الاتحادات في – الطور وخارج – الطور (الشكل رقم١٠,٣)[٢].*

يمكن لرموز التماثل التي تصف التمثيل $\Gamma_{10\ C\ pz}$ (a_{1g}، e_{1g}، e_{2g}، a_{2u}، e_{1u}، e_{2u}) أن تسنَد جزئيا فقط إلى ا.خ.م.ت. عند هذه المرحلة (الشكل رقم١٠,٣). حيث إذا كانت ا.خ.م.ت المتولدة من اتحاد تماثلي *a* من C_5H_5 ا.خ.م.ت. فإنها ستبقي على الرمز a وبالمثل لاتحادات C_5H_5 ا.خ.م.ت. ذات التماثل *e*. كما أن الرموز السفلية *g* و*u* (متماثل وعكس – متماثل حول نقطة الانقلاب، على التوالي) تسمح بإضافة هذه العلامات. يمكن وضع الرموز بشكل تام نتيجة لذلك لكل من a_{1g} وا.خ.م.ت. a_{2u}، ولكن يمكن إسناد رموز جزئية فقط للثمانية ا.خ.م.ت. ذات التماثل e. بالإضافة إلى ذلك، تتيح الرموز السفلية *g* و*u* (متماثل وعكس – متماثل بالنسبة للانقلاب، على التوالي) إضافة هذه التوضيحات. كما يمكن نتيجة لذلك وضع رموز كاملة لكل من a_{1g} وa_{2u} من ا.خ.م.ت.، في حين يمكننا وضع رموز جزئية فقط للثمانية ا.خ.م.ت. ذات التماثل *e*.

---

(٢) يتطلب اتحاد أزواج من ا.خ.م.ت بهذه الطريقة أن تكون المستويات العقدية متطابقة (انظر الجزء٧,٣)، وبالتالي استبعاد اتحادات ا.خ.م.ت. ذات المستويات العقدية المتعامدة. لذا يتحد زوج e من ا.خ.م.ت. فقط "الشبيه مع الشبيه" وليس مع الآخر.



الشكل رقم (١٠,٣). عشرة ا.خ.م.ت. لأزواج حلقات C_5H_5 المتولدة عن اتحاد أزواج من ا.خ.م.ت. المتطابقة لحلقة C_5H_5 المنفردة، وألحقت في كل من في – الطور وخارج – الطور رموز تماثلية جزئية فقط لـــ *e* ا.خ.م.ت. ولقد وُضعت ا.خ.م.ت. التي ليس لديها توافق مع م.ذ. للحديد في مستطيل.

obeikandi.com

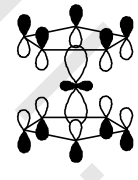
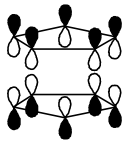
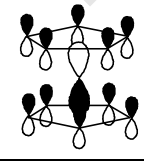
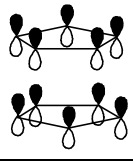
(١٠,٣) مدارات الفيروسين الجزيئية

يتبقى لنا الآن اتحاد مدارات ا.خ.م.ت. للمتصلة مع م.ذ. على الحديد التي تملك التماثل ذاته؛ لقد تمت مراجعة أنواع روابط حديد – متصلة التي يمكن أن تتكوّن نتيجة اختلاف أوضاع التداخل المداري في الجزء ٦,٢.

في الحالتين التاليتين، سوف يكون التوافق واضحا حيث تم تحديد ا.خ.م.ت. a_{1g} و a_{2u}:

أما في الحالات المتبقية، فإن الأمر تحدده رؤية كيفية تكوين اتحادات مناسبة بشكل مرئي بدءاً بـ م.ذ. على الحديد ذات التماثل المعلوم ومن ثم ازدواجها مع تلك التي تتناسب معها والمتولدة من حلقتي خماسي داينيل الحلقي:

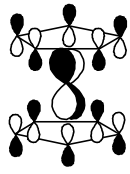
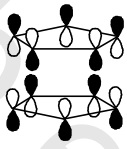
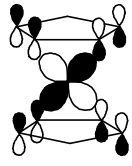
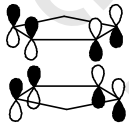
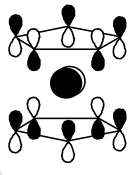
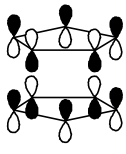
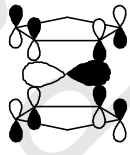
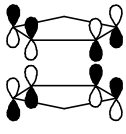
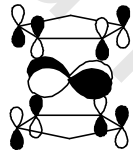
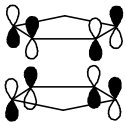
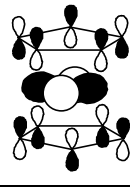
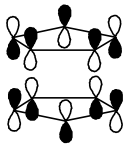
الجدول رقم (١٠,١). الاتحادات المسموحة – تماثلياً بين ا.خ.م.ت. لخماسي الدايين الحلقي وم.ذ. للحديد في الفروسين (*) (D_{5d}).

نوع الرابطة M-L	م.ج.	الرمز	م.ذ.	ا.خ.م.ت
σ		a_{1g}	4s, $3d_z2$	
σ		a_{2u}	$4p_z$	

(*) تظهر اتحادات ا.خ.م.ت وم.ذ. الرابطة فقط.

openkandil.com

تابع: الجدول رقم (١٠,١).

نوع الرابطـــة M-L	م.ج.	الرمز	م.ذ.	ا.خ.م.ت
π		e_{1g}	$3d_{xz}$	
π		e_{1g}	$3d_{yz}$	
π		e_{1u}	$4p_x$	
π		e_{1u}	$4p_y$	
δ		e_{2g}	d_{xy}	
δ		e_{2g}	d_{x2-y2}	

لاحظ كيف تتطابق العقد الرأسية في ا.خ.م.ت. للحلقة مع تلك في م.ذ. المكافئة لها (لا أهمية هنا للعقدة الأفقية عبر الحلقةC_5).

obeikandl.com

تكوِّن ا.خ.م.ت. المظللة داخل المستطيل في الشكل رقم (١٠,٣) زوج e_{2u} بالاستبعاد، كما ليس لديه تماثل يتوافق مع م.ذ. التكافؤ على الحديد.

عند هذا الحد، تُتِم نظرية الزمر مساهمتها في بناء مخطط الفيروسين، ولقد أرشدتنا بطريقة معقدة إلى كيفية اتحاد عشر م.ذ. من نوع p_z على الكربون وتسعة م.ذ. على الحديد مع بعضها لتكوين مجموعة .م.ج. تصف الربط في مركبات الساندويش المهمة. ويتطلب منّا توليد مخطط م.ج. معرفة طاقات عشر p_z ا.خ.م.ت. ومدارات $3d$ و$4s$ و$4p$ على الحديد، وكذلك درجة تداخل المدارات المتماثلة، حيث يحدد ذلك مقدار الثبات/ عدم الثبات لمدارات م.ج. الرابطة/ عكس الرابطة الناتجة. وبدوره، يتطلب ذلك دراسة حاسوبية مفصلة خارج مجال مقاربتنا الكيفية. ودون شك، فإن تسلسل م.ج. قد تعرض لعديد من الدراسات، ولكنه لايزال محط جدال. على أي حال، ولإتمام ذلك، يظهر الشكل رقم (١٠,٤) مخطط طاقة م.ج. الكيفي والذي يمثل ترتيب مستويات الطاقة المعهود.

أولاً، تظهر رموز التماثل لعشرة ا.خ.م.ت. على الجهة اليسرى من الشكل، والتي انبثقت من اتحاد p_z م.ذ. على الكربون تحت تأثير تماثل D_{5d} للجزيء. وبما أن حلقتي C_5 تبعدان ما يقارب Å٤ عن بعضهما، فإن التداخل بينها يمكن إهماله، مما يعني أن اتحادات C_5 ا.خ.م.ت. في – الطور وخارج – الطور المتطابقة، مثلاً a_{1g}/a_{2u}، e_{1g}/e_{1u} أو e_{2g}/e_{2u}، تملك بالضرورة نفس الطاقات. وتزداد طاقات ا.خ.م.ت. العشر لوحدة C_{10} بزيادة عدد العقد والتي تقع حسب الترتيب:

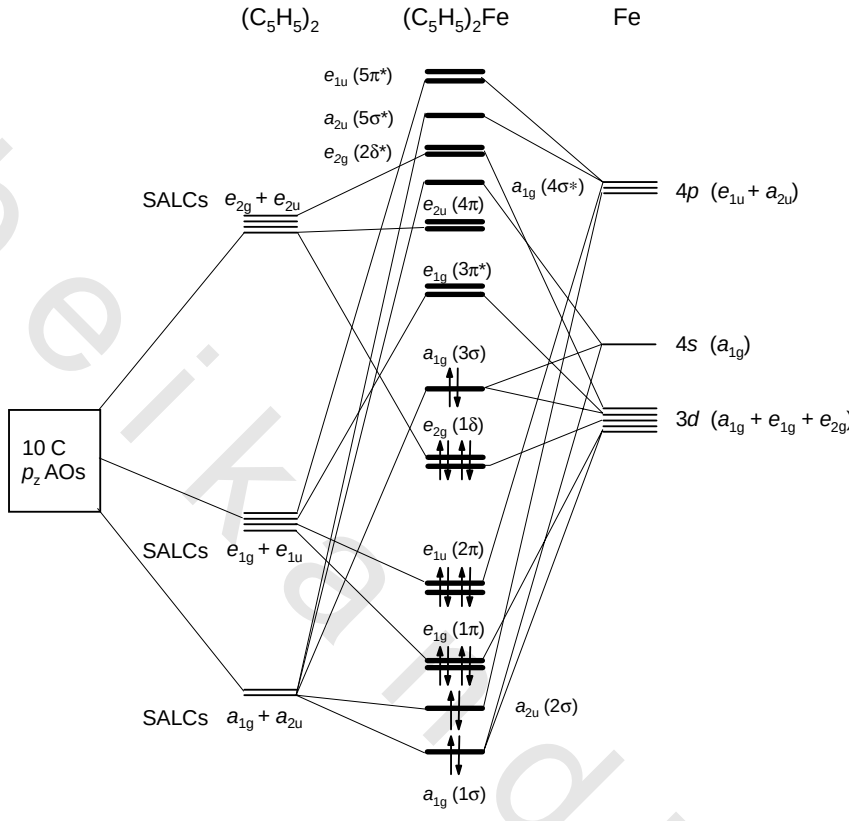
$$a_{1g} \approx a_{2u} < e_{1g} \approx e_{1u} < e_{2g} \approx e_{2u}$$

كما تقع على الجانب الأيمن للشكل م.ذ. للحديد بالترتيب $3d > 4s > 4p$ حسب تزايد طاقتها. أما وسط الشكل، فنرى مخطط لطاقات م.ذ. النسبية دون محاولة لتصحيح

اختلافات الطاقة. بالإضافة إلى وضع رموز التماثل لكل م.ج.، فلقد تم وسم الأخير حسب نوع الرابطة M-L المتولدة، موفراً بذلك طريقة إضافية لتعريفها.

تتحد جميع مدارات a_{1g} ا.خ.م.ت. ، $3d_{z2}$، و4s لتكوين ثلاث م.ج. - σ ذات تماثل a_{1g}، أحدها له صفة الربط، والآخر غير – الربط والأخير عكس – الربط ووسمت 1σ ، 3σ و*4σ في الشكل رقم (١٠,٤). وبما أنه يوجد فارق لا بأس به في الطاقة بين a_{1g} ا.خ.م.ت. وم.ذ. *3d/4s* ، يتمركز الربط 1σ م.ج. بشكل كبير على حلقات خماسي الداينيل الحلقي. أما م.ج. الآخر منخفض الطاقة، فناتج عن اتحاد الربط - σ ذي التماثل a_{2u} المتضمن p_z على الحديد. (2σ في الشكل رقم ١٠,٤). وبالحجة ذاتها أعلاه، يتمركز 2σ على المتصلة بالضرورة. م.ج. التالي في انخفاض الطاقة هو أول زوج م.ج. - π متساوي الطاقة ذو التماثل e_{1g} (1π)، يليه زوج e_{1u} (2π) المشابه؛ ويظهر نظراؤها عكس – الرابطين على هيئة *3π و*5π. لدى م.ج. الرابطة - π مساهمة مهمة من مدار - *d*، حيث فروق الطاقة بين م.ذ. و e_{1g}/e_{1u} ا.خ.م.ت. أقل منها في المساهمات لمدارات م.ج. - σ . أخيراً، فإن المدارات الرابطة الأعلى طاقة هي زوج م.ج. - δ المتساوي ذو التماثل e_{2g} (1δ). يظهر ا.خ.م.ت. ذوي التماثل e_{2g} واللذان يملكان ما يطابق تماثلهما من بين م.ذ. على الحديد من مدارات م.ج. (4π) عالية الطاقة نسبياً متمركزة تماماً حول المتصلة.

تملأ الإلكترونات الثمانية عشر (Fe: d^8 ، $2 \times C_5H_5$ =10 إلكترونات π) تماماً التسعة م.ج. الرابطة الأقل طاقة بالضرورة مؤدية إلى ترتيب عالي الاستقرار.



الشكل رقم (١٠,٤). مخطط م.ج. الكيفي للفيروسين ($\mathbf{D_{5d}}$).

مسائل

جميع إجابات المسائل التي تحمل العلامة * في الملحق ٤.

١- ارسم التداخلات المدارية التي تصف الربط بين الكروم والبنزين في المعقد:

(D_{6h}) $(C_6H_6)_2Cr$

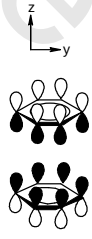
لعمل ذلك يجب عليك:

- تعيين رموز تماثل مدارات -*4s*، -*4p* و-*3d* على الكروم.

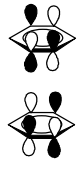
obeikandi.com

- إيجاد رموز تماثل $12\pi(p_z)$ ا.خ.م.ت. على البنزبن.
- تحديد أي من ا.خ.م.ت. سوف يستخدم في الربط مع الكروم.
- أن تطابق ا.خ.م.ت. وم.ذ. ذات التماثل نفسه ثم إكمال الجدول التالي :

(باتباع أسلوب الجدول رقم ١٠,١) ؛ برسم اتحادات م.ج. الرابطة فقط :

نوع الرابطة M-L	م.ج.	الرمز	م.ذ.	ا.خ.م.ت
				

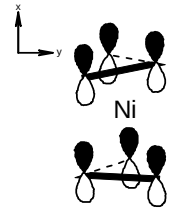
obeikandl.com



٢*- إن الربط في معقد الأليل الثنائي η^3-$(C_3H_5)_2Ni$ (C_{2h}) معقد بسبب المقدر الكبير للخلط بين م.ذ. و ا.خ.م.ت. والمطلوب في هذه المسألة هو فقط تعيين التطابقات المسموحة تماثلياً، الممكنة، بين مدارات π- على مجموعات الأليل وم.ذ. على النيكل:

obeikandi.com

- استنتج رموز تماثل ا.خ.م.ت. الستة المرتبطة مع p_z م.ذ. على ذرات الكربون في مجموعتي الأليل.

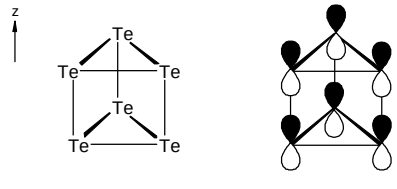


- ارسم كلا من ا.خ.م.ت. الستة وذلك باتحاد أزواج ا.خ.م.ت. المتطابقة على كل متصلة – C_3H_5 (انظر سؤال تقييم ذاتي ٦,٢) في – الطور وخارج – الطور.
- أسند رموز التماثل لكل ا.خ.م.ت.

(تلميح: بما أن ا.خ.م.ت. لديها الرموز a أو b، يمكن معالجة كل ا.خ.م.ت كوحدة متكاملة باحتساب 1، 0، -1 إذا لم تتحرك، تحركت، أو انعكست لكل عملية).

- حدد رموز تماثل - *4s*، - *4p*، - *3d* م.ذ. على النيكل.
- طابق م.ذ. على النيكل مع ا.خ.م.ت. المناسبة على مجموعتي الأليل بالبحث عن أفضل تطابق من المتاح.

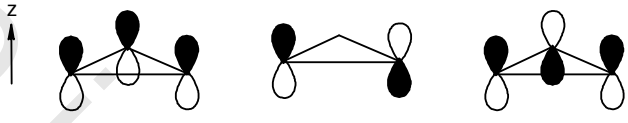
٣- يتخذ $[Te_6]^{4+}$ بناء المنشور الثلاثي (D_{3h}) المشابه لمماكب البنزين، البريزمان prismane (C_6H_6).



obeikandl.com

وعلى أي حال، فروابط Te-Te في الوجه المثلثي أقصر من تلك في الوجه المربع. فسِّر هذه الملاحظة عن طريق إنشاء مخطط م.ج. جزئي لـ $[Te_6]^{4+}$ يصف م.ج. الداخلة في الروابط – σ بين الأوجه المثلثية.

- استنتج رموز التماثل لمدارات – π ا.خ.م.ت. المرتبطة بمثلث Te_3 (D_{3h}).



- استنتج رموز تماثل م.ج. الناتجة عن اتحاد ستة p_z م.ذ. للبريزمان T_6.
- ارسم ستة م.ج. وذلك باتحاد –π ا.خ.م.ت. المتطابقة بين وحدتي Te_3 في جزيء $[Te_6]^{4+}$.
- ارسم مخطط م.ج. جزئي لـ $[T_6]^{4+}$ يصف الروابط بين الأوجه المثلثية وقم بوسم م.ج.

(تلميح: حول حساب عدد الإلكترونات: في الوجه المثلثي، تكوّن كل Te رابطتي 2e - 2e Te - Te المعروفة، وتملك زوجًا إلكترونيًّا حرًّا؛ وتستخدم الإلكترونات المتبقية لجمع الأوجه المثلثية).

- ما رتبة الرابطة بالنسبة للروابط التي تجمع الأوجه المثلثية في $[Te_6]^{4+}$؟

على العكس من ذلك، فإن روابط C - C في البريزمان متساوية. تأمل عدد الإلكترونات المستخدمة هنا لجمع الوجهين المثلثين ومن ثم لائم مخطط م.ج. لـ $[Te_6]^{4+}$ لتفسير هذه الملاحظة.

openkanal.com