الفصل التاسع

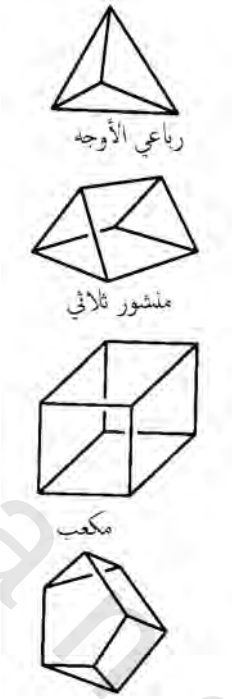
نظرية الزوج الإلكتروني الهيكلية لعديد الأوجه

POLYHEDRAL SKELETAL ELECTRON PAIR THEORY (PSEPT)

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

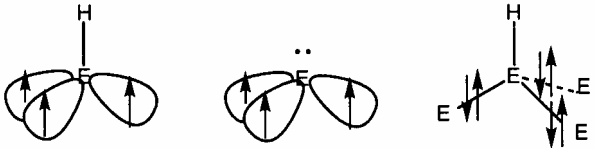
بعض البنيات الهندسية الهيكلية النموذجية للوصل الثلاثي موضحة بالشكل رقم (٩,١).

يمكن وصف مثل هذه الجزيئات باستخدام مخططات تقليدية للارتباط ثنائي المركز ثنائي الالكترونات على أساس قاعدة العدد الذري الفعّال.



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

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

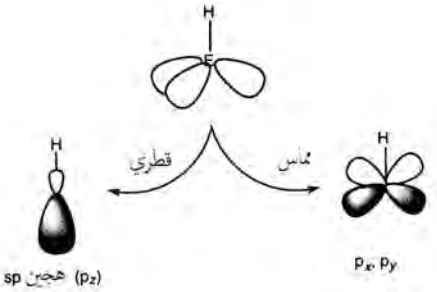


بعض الأمثلة لجزيئات عديدة الأوجه موصولة ثلاثياً لعناصر المجموعة الرئيسة معطاة بالجدول رقم (٩,١).

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

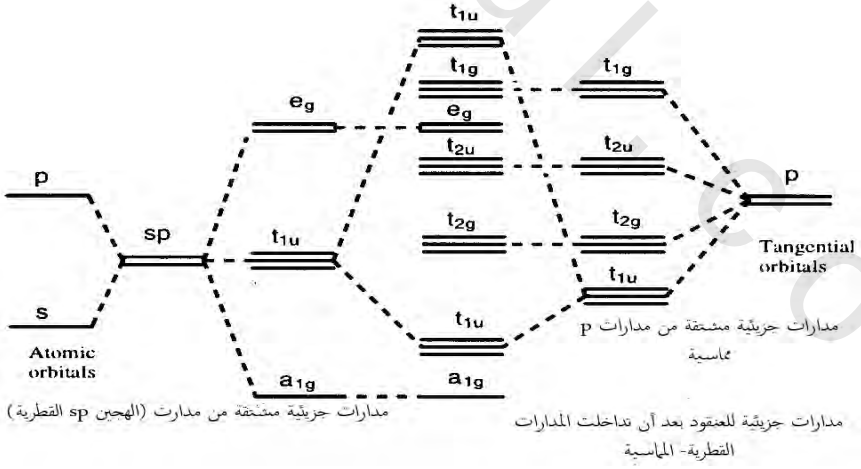
البنية الهندسية	أمثلة	عدد الكترونات التكافؤ(5n)
رباعي الأوجه	P_4	20
	C_4R_4	20
	Si_4^{4-}	20
مثلث	C_6R_6	30
منشوري	Si_6R_6	30
مكعب	C_8H_8	40
	Si_8R_8	40
	$Si_4O_4R_4$	40
	$Al_4N_4R_8$	40
هرمي	C_8H_8	40
عشريني الأوجه	$C_{20}H_{20}$	100

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



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

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



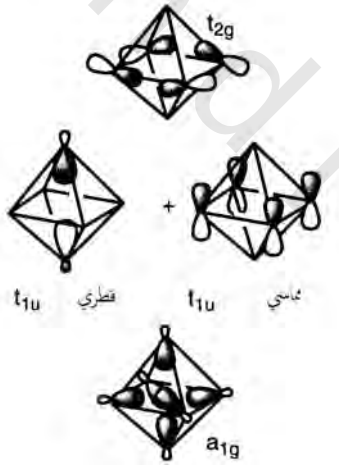
الشكل رقم (٨,٣). تكوين المدارات الجزيئية لعنقود من الهجين sp القطري المتوجه إلى داخل العنقود ومن مدارات p المماسية في $[B_6H_6]^{2-}$ ثماني أوجه المجموعة الأخرى من المدارات الهجين sp بين ذرات البورون وذرات الهيدروجين.

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

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

هذا يكون ما مجموعه سبعة (أي n+1) من المدارات الجزيئية الهيكلية الرابطة.

إن مخططات التداخل المداري الرابط الكلي a_{1g}، والاندماج الرابط t_{1u} القطري/ المماسي، وواحد من مدارات t_{2g} الرابطة موضحة بالشكل أدناه:



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

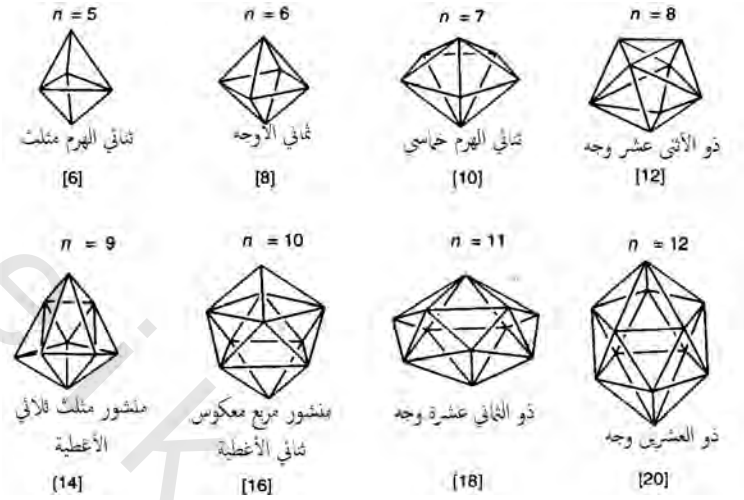
أمثلة أخرى لهياكل عديدة الأوجه موصولة رباعياً موضحة بالشكل رقم (٩,٤).

إذا ضُمنت الالكترونات المساهمة في الارتباط E-H ، فإن الجزيئات الموصولة رباعياً والموصوفة أعلاه تتميز بما مجموعه 2 + 4n من الكترونات التكافؤ، أي أن 2n مقترنة بالروابط E-H النهائية وتحتل الالكترونات 2n+2 (n+1 من الأزواج الالكترونية) المدارات الجزيئية الرابطة القطرية والمماسية.

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

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

obeikandl.com



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

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

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

هناك أيضاً أمثلة لعنقوديات مثلثة الوجوه "عارية" التي ليس لها الروابط E-H الطرفية مثل، Sn_5^{2-}.

تسمى الجزيئات مثلثة الوجوه الملخصة بالجدول رقم (٩,٢) بالمغلقة لأن لها هيكل متكامل يمكن أن يسقط على غلاف كروي. بالإضافة هناك سلاسل أخرى من الجزيئات عديدة الوجوه ذات الصلة التي لها أغلفة ليست بالكاملة. إن لمثلثات الوجوه العُشية واحد من الرؤوس هو في العادة أكثرها اتصالاً أزيلت من البنيات المغلقة. بعض الأمثلة لمثلثات الوجوه العُشية موضحة بالشكل رقم (٩,٦) (إن الوصف – عشية – يأتي من مظهر غلاف عديدة الوجوه الذي يشبه العش. الكلمة nidus اللاتينية تعني عش nest).

الجدول رقم (٩,٢). أمثلة لجزيئات قفصية مثلثة الوجوه.

عدد الكترونات التكافؤ	أمثلة	البنية الهندسية
22	$[B_5H_5]^{2-}$	مثلث
	$C_2B_3H_5$	ثنائي الهرم
	Sn_5^{2-}	
	Pb_5^{2-}	
	Ti_5^{7-}	
26	$[B_6H_6]^{2-}$	ثماني الأوجه
	$C_2B_5H_6$	
	Tl_6^{8-}	
30	$[B_7H_7]^{2-}$	خماسي الأوجه
	$C_2B_5H_7$	ثنائي الهرم
34	$[B_8H_8]^{2-}$	ذو الأثنى عشر وجه
	$C_2B_6H_8$	
38	$[B_9H_9]^{2-}$	منشور مثلث
	$TlSn_8^{2-}$	ثلاثي الأغطية
	$C_2B_7H_9$	منشور

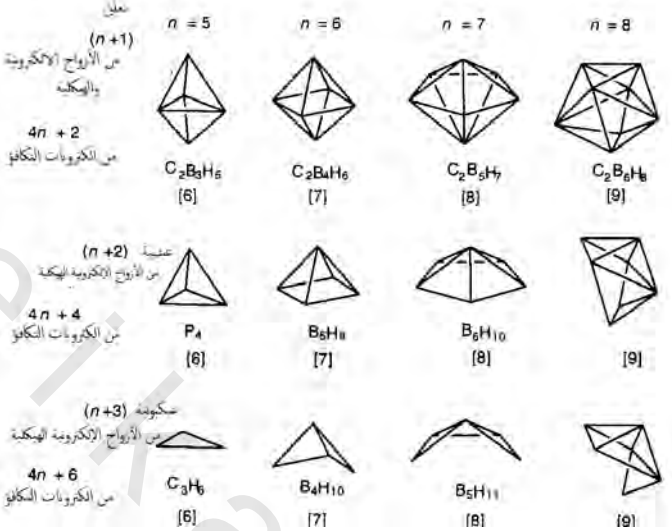
obeikandl.com

تابع الجدول رقم (٩,٢).

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

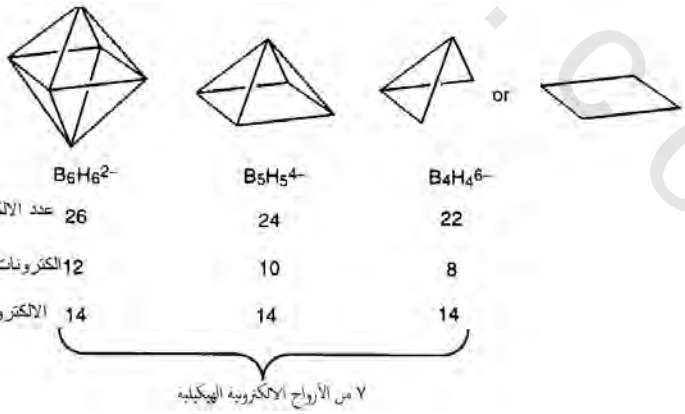
يمكن اشتقاق سلسلة ثانية من هياكل عديدة الوجوه الجزيئية وذلك بإزاحة رأسين من مثلث الوجوه الأم. بالنسبة لجزيئات البورون عديدة الوجوه يزاح رأسان متجاوران. يستخدم الأول منهما لإنشاء العش بالإضافة إلى واحداً مجاوراً. توفر الجزيئات القفصية العارية للمجموعة الرئيسة أمثلة لبنيات قفصية حيث أزيحت رؤوس غير متجاورة.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

obeikandi.com



الشكل رقم (٩,٦). أمثلة للهياكل المغلقة والعُشية والعنكبوتية عديدة الوجوه. الأرقام داخل الأقــواس المربعة تشير إلى عدد الأزواج الالكترونية الرابطة الهيكلية.

كمثـال، فـإن الأيونـات $[B_6H_6]^{2-}$ و $[B_5H_5]^{4-}$ و $[B_5H_4]^{6-}$ يمكـن أن تعتـبر بنياتهـا الهندسـية مـشتقة مـن ثمـاني الأوجـه. إن بنيـات هـذه الأيونـات وعلاقاتهـا الالكترونيـة موضحة بالشكل رقم (٩,٧).



الشكل رقم (٩,٧). العلاقات الهندسية والالكترونية للهياكل المغلقة والعُشية والعنكبوتية – للبورن.

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

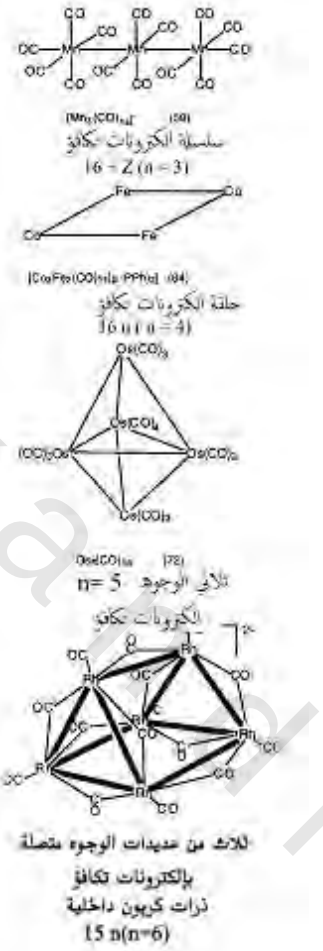
جزيئات عديدة الأوجه لعناصر انتقالية

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

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

صنف المركب	العدد الكلي لالكترونات التكافؤ:	
	مثال من المجموعة الرئيسة	مثال من الفلزات الانتقالية
سلسلة	6n +2	16n + 2
حلقة	6n	16n
ثلاث من عديدات الوجوه مرتبطة	5n	15n
أربعة من عديدات الوجوه مرتبطه	4n + 2	14n + 2
ثلاثية الوجوه مغلقة	4n + 2	14n + 2
ثلاثية الوجوه عشية	4n + 4	14n + 4
ثلاثية الوجوه عنكبوتية	4n + 6	14n + 6

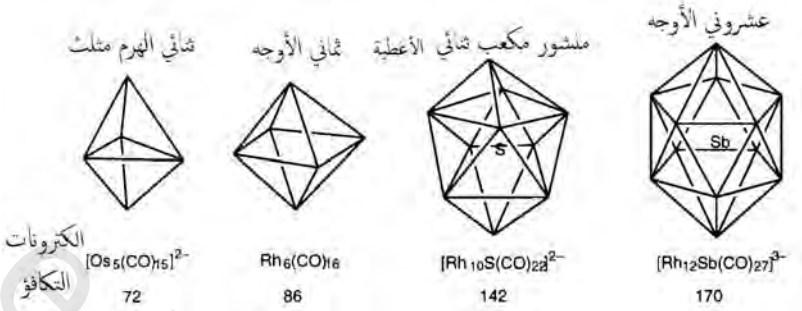
openkan.com



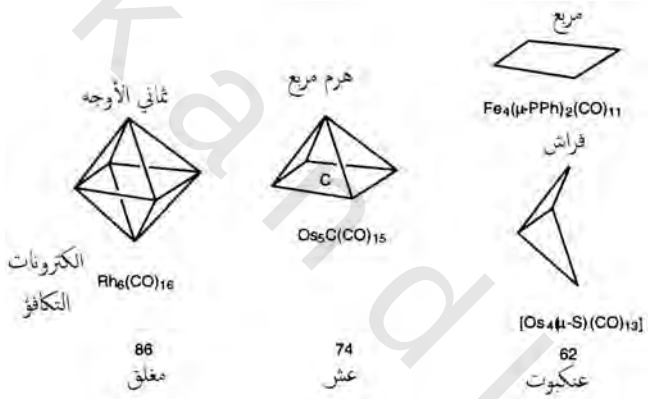
الشكل رقم (٩,٨). أمثلة لعنقوديات فلزية توضح المدخلات بالجدول رقم (٩,٣).

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

obeikandl.com



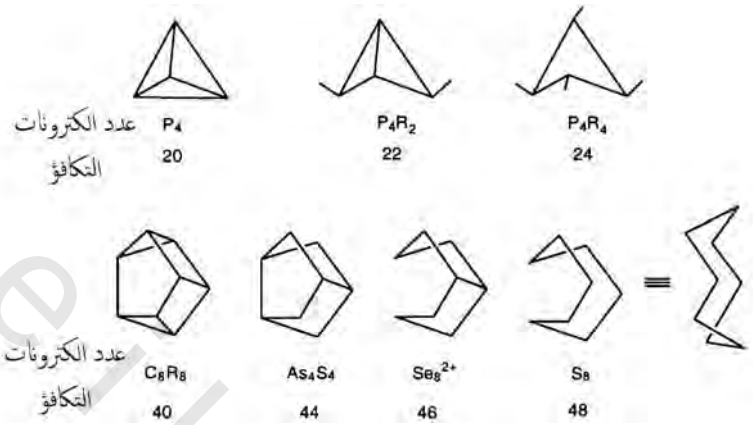
الشكل رقم (٩,٩). أمثلة لمركبات عنقودية كاربونيلية فلزية مثلثة الوجوه. مواقع الذرات البينية موضحة.



الشكل رقم (٩,١٠). أمثلة لعنقوديات عُشية وعنكبوتية لكاربونيلات فلزية مشتقة من مثلثة الوجوه بفقد رؤوس.

عنقوديات وافرة الالكترونات

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



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

لنقاش أكثر تفصيلاً لهذه المفاهيم للارتباط انظر:

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

obeikandl.com