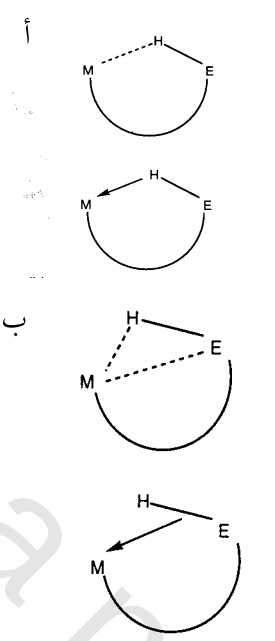
الفصل الأول

التداخلات الثانوية (الأوجستيه)
AGOSTIC INTERACTIONS

في معقدات الفلزات الانتقالية التي لها أقل من ١٨ إلكترون تكافؤ حيث تكون ذرة الفلز الكتروفيلية بمقدار مقبول قد تحدث تداخلات ثانوية بين الفلز وروابط C-H ، Si-H ، N-H (عامة E-H) المقترنة بالليجاند. هذه التداخلات الثانوية عامة أضعف من الروابط المعهودة بين الليجاند والفلز وقد ينتج منها الاتصالات M....H، كما هو موضح في الشكل رقم (١,١أ)، وهي أقصر من مجموع أنصاف أقطار فان درفالس أو الاتصالات ثلاثية المركز حيث تساهم فيها كل من ذرة الفلز والهيدروجين والذرة E كما هو موضح في الشكل رقم (١,١ب) مثل هذه التداخلات تعرف بالتداخلات الأوجستيه.

هذه التداخلات الثانوية الرابطة تمثل عموماً برابطة تناسقية إما من ذرة الهيدروجين إلى الفلز كما في (أ) أو من الرابطة E-H إلى الفلز كما في (ب). إن كل تداخل أوجستي يزيد رسمياً العدد الكلي لإلكترونات التكافؤ إثنين ويمكن اعتبار ذلك طريقة لجعل الجزيء ناقص الإلكترونات يطابق كثيراً قاعدة العدد الذري الفعّال. لهذا التداخل قوة تماثل تقريباً قوة الرابطة الهيدروجينية.

obeikandl.com

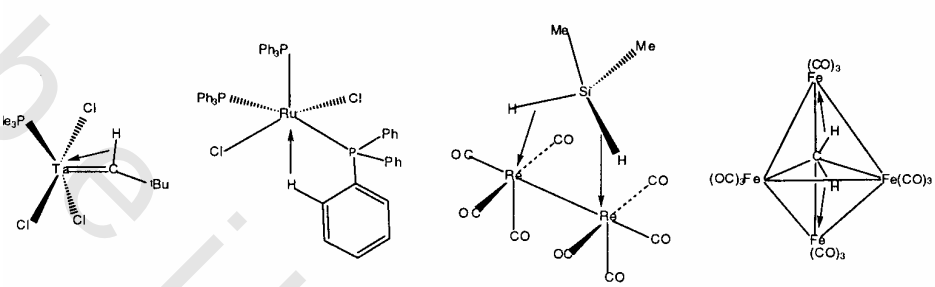


الشكل رقم (١,١). توضيحات لكل من (أ) تداخلات ثانوية مفتوحة و(ب) مغلقة

ويمكن عرض حدوث التداخلات الأوجستية بطريقة لا لبس فيها وذلك عن طريق دراسات حيود النيترون (يعتمد حيود الأشعة السينية على تشتت الإلكترونات وبالتالي فإنه ليس جيداً لتحديد مواقع ذرات الهيدروجين في البلورات) أو بإثبات عرضي قد يتراكم من معلومات طيفية مثلاً، بالنسبة لتداخلات C-H، التضامنية يخفض تردد شدة (C-H) إلى $2800\ cm^{-1}$ تقريباً، ويتراوح طيف الطنين النووي المغناطيسي لنواة ^1H ويحتمل أن يكون مصحوباً بانخفاض في ثابت الازدواج J_{c-H}. لقد أظهرت دراسات حيود النيترون إطالة للرابطة C-H بمقدار (3-10 pm) مقارنة بالفلور المصهور الذي وجد لروابط C-H (110 pm) كما أن المسافة بين الفلز والهيدروجين أطول بمقدار معتبر من تلك التي وجدت في معقدات هيدريد الفلزات ولكن قريبة بقدر كاف لتظهر بعضاً من ارتباط الفلز والهيدروجين (220 – 300 pm).

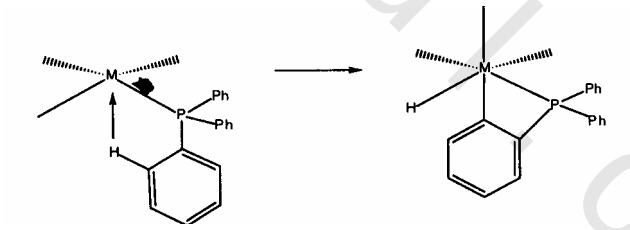
obeikandl.com

يوضح الشكل رقم (١,٢) بعض الأمثلة النموذجية لمركبات بها تداخلات أوجستيه.



الشكل رقم (١,٢). بعض المركبات التي يتم فيها الارتباط (موضح بالأسهم).

إذا كانت مدارات d للفلز ممتلئة فإنه بمقدورها منح كميات معتبرة من الكثافة الالكترونية إلى الرابطة C-H نابذة الربط فإن التداخلات المتعاضدة قد تقود إلى إضعاف كافٍ للرابطة C-H بدرجة أن تنكسر في هذه الأوضاع فقد حدث تفاعل إضافة مؤكسد ليعطي معقداً حلقياً فلزياً كما هو ممثل بالتفاعل في الشكل رقم (١,٣).



الشكل رقم (١,٣). مثال لإنتاج معقد حلقي فلزي.

نموذج الائتلاف الزاوي

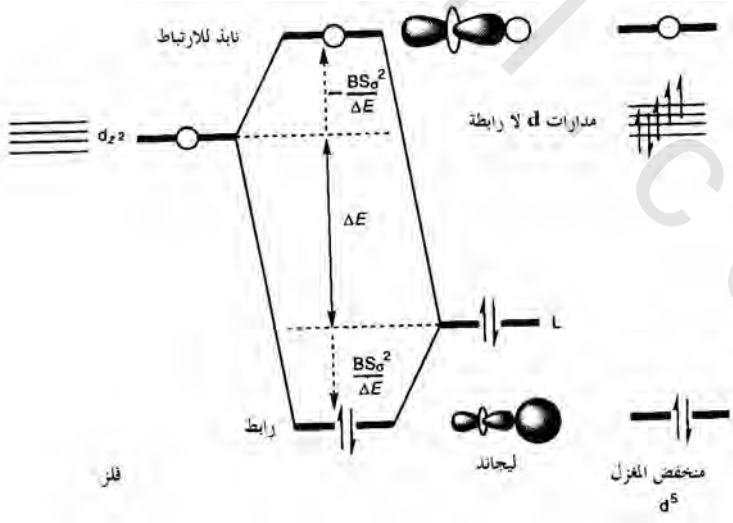
Angular overlap model

يؤسس نموذج الائتلاف الزاوي على شكل تقريبي جداً لنظرية المدارات الجزيئية ويركز الاهتمام على التداخلات بين مدارات nd التكافئية للفلز ومدارات الليجاند. ولقد برهن ذلك على أنه مفيد بخاصة في تفسير الأشكال الهندسية لمعقدات الفلزات الانتقالية

والمواقع النسبية لليجاندات في السلسلات الطيفية. ويهمل هذا النموذج التدخلات بين مدارات الليجاند ومدارات التكافؤ s (n + 1) و p (n+1) للفلز ولا يُضمن الآثار الناتجة من التنافر بين الالكترونات.

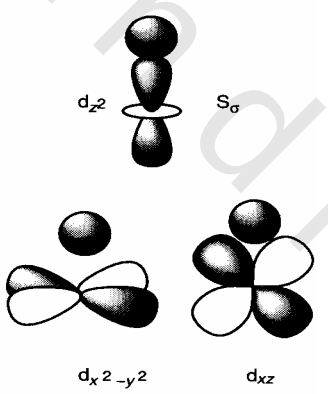
بناءً على نظرية التشويش من الرتبة الثانية فإن الائتلاف بين مدار الليجاند والفلز يقود إلى زوج من المدارات الجزيئية الرابطة والنابذة للارتباط. فالمدار الرابط يتضمن الائتلاف المتطابق (البناء) بين مدارات الفلز والليجاند في حين أن المدار النابذ للارتباط يتضمن الائتلاف غير المتطابق.

استقرار هذه المدارات الجزيئية أو عدم استقرارها تحدده $\pm BS^2 / \Delta E$ بالنسبة إلى طاقات المدارات الذرية المنعزلة كما هو موضح بالشكل رقم (١,٤). يمثل الرمز S مكامل الائتلاف للمدارات، ويمثل ΔE الطاقة الفاصلة بين المدارات و B هو ثابت التناسب. إن الليجاند بدون استثناءات أكثر كهروسالبية من الفلز وبالتالي فإن مداره المانح يقع أسفل مدار الفلز على مقياس الطاقة الموضح بالشكل رقم (١,٤):



الشكل رقم (١,٤). تحليل نظرية التشويش للارتباط في M-L.

يؤدي عدم التجانس في طاقات المدارات إلى تركيز المدارات الجزيئية الرابطة في الليجاند وتركيز المدارات النابذة في الفلز. ويعكس المدى لهذا التركيز الفرق في الكهروسالبية بين الليجاند والفلز، بمعنى أن فرقاً كبيراً في الكهروسالبية يؤدي إلى مدارات جزيئية أكثر تمركزاً. بالنسبة لمعقد بسيط مثل ML (M = فلز، L = ليجاند) حيث يتمركز الليجاند على طول المحور Z فإن الليجاند يأتلف حصرياً مع المدار d_z^2 وله ائتلافات صفرية مع مدارات d الأربعة المتبقية ويعرف مكامل الائتلاف بين d_z^2 و L بالرمز S_σ (الشكل رقم ١,٥) والتداخلات المدارية التي تنشأ من الائتلاف موضحة في الشكل رقم (١,٤) ولمدار الليجاند مكاملات ائتلاف صفرية مع مدارات d الأربعة المتبقية لأنه يقع على سطوحها العقدية (الشكل رقم ١,٥). إذاً فإن طاقاتها تبقى غير متأثرة وتوصف بأنها غير رابطة.



الشكل رقم (١,٥). مكاملات ائتلاف الفلز والليجاند.

الشكل الأعلى يوضح تعريف S_σ. ويوضح الشكل الأسفل أن مكاملات الائتلاف صفر مع مدارات d الأخرى.

وطالما أن الليجاند قاعدي لويسية فإن مداره المانح يحتله زوج الكتروني وينقل هذا الزوج الإلكتروني إلى المدار الرابط الأكثر استقراراً في المعقد ML. فإذا كان الفلز لا يساهم بأي إلكترون، بمعنى أن بنيته الالكترونية هي d^o، فبالتالي فإن طاقة الاستقرار

الكلية الناتجة من احتلال زوج الكتروني للمدار الرابط تساوي $2BS_{\sigma}^{2}/\Delta E$ وإذا كان للفلز أي من البنيات d^{1}-d^{8} الالكترونية فيمكن للالكترونات بالتالي السكن في المدارات اللارابطة الأربعة الموضحة بالشكل رقم (١,٤) بدون أن تؤثر على طاقة الاستقرار الكلية. وهذا يفترض بالطبع أنها تسكن هذه المدارات على طريقة أوفباو حيث يصبح كل مدار مسكوناً بزوج الكتروني في النهاية بمغزلين متعاكسين.

يحدث إسكان في المدار النابذ للارتباط عندما تكون للفلز البنية d^{9} الالكترونية والاحتلال لهذا المدار النابذ للارتباط يؤدي إلى استقرار مقداره $BS_{\sigma}^{2}/\Delta E$ فقط. فإذا احتل المدار النابذ ثنائياً (كما في معقد d^{10}) فإن طاقة الاستقرار الكلية تساوي الصفر طالما أن الآثار الرابطة والنابذة تلغي بعضها بعضاً.

يهمل نموذج الائتلاف الزاوي آثار التنافر الالكتروني وبالتالي فإنه يفضل ملء المدارات بطريقة أوفباو. ولكن ، بالنسبة إلى مركبات الفلزات الانتقالية ، وبالأخص تلك التي تتضمن الفلزات الانتقالية بالصف الأول ، فإن آثار التنافر الالكتروني تقارن بطاقات الاستقرار الناشئة من آثار الارتباط التساهمي الموصوفة أعلاه ، إذن يمكن لترتيب الكتروني عالي المغزل (الذي يتضمن الكترونات مدار dz^{2} النابذ للارتباط) أن يحدث بالنسبة إلى البنيات الالكترونية d^{5}-d^{9} .طاقات الاستقرار النسبية لهذه الترتيبات الإلكترونية عالية المغزل تقارن بتلك منخفضة المغزل بالجدول رقم (١,١) :

الجدول رقم (١,١أ). طاقات الاستقرار لمعقدات ML منخفضة المغزل.

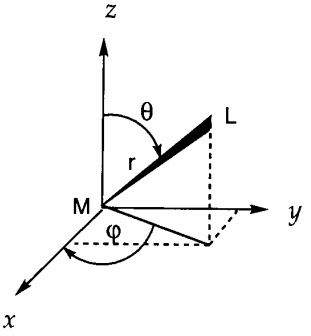
البنية الالكترونية	طاقة الاستقرار بوحدات $BS_{\sigma}^{2}/\Delta E$
d^{0}	2
d^{1}- d^{8}	2
d^{9}	1
d^{10}	0

الجدول رقم (١,١ب). طاقات الاستقرار لمعقدات ML عالية المغزل.

البنية الالكترونية	طاقات الاستقرار بوحدات $BS_{\sigma}^{2} / \Delta E$
d^0	2
d^1- d^4	2
d^5	1
d^6-d^9	1
d^{10}	0

بالنسبة إلى المعقد ML_2 الخطي حيث كلا الليجاندين يتمركزان على طول المحور z فإنه ينتج نفس مخطط المدارات وذلك بسبب أن الليجاندات تأتلف مرة أخرى حصرياً مع d_z^2، إلا أن طاقة الاستقرار المقترنة بالمدارات الرابطة والنابذة تساوي $2BS_{\sigma}^{2} / \Delta E$ لأن كل ليجاند يتسبب في طاقة استقرار قدرها $BS_{\sigma}^{2} / \Delta E$ ، إن الآثار تجميعية، بطريقة عامة في معقد مثل ML_n لذا فإن مجموع طاقات الاستقرار المدارية ي ساوي $n BS_{\sigma}^{2} / \Delta E$.

وفي المعقد ثلاثي الأبعاد فإن الليجاندات لن تعد مؤتلفة حصرياً مع d_z^2 ويجب تطوير طريقة لحساب مكاملات الائتلاف بين الليجاند الموجود في أي موقع ومدارات d كل على انفراد فإذا تصور المرء أن الليجاندات تقع على سطح كروي والفلز في مركز الكرة فيصبح من السهل وصف مواقعها بحدود الإحداثيات القطبية الكروية r ، θ ، ϕ كما هو موضح بالشكل رقم (١,٦):



الشكل رقم (١,٦). مواقع ذرة الفلز M، والليجاند L، بحدود الإحداثيات القطبية r ، θ ، ϕ.

فإذا حوفظ على أطوال الرابطة بين الفلز والليجاند ثابتة فبالتالي تصبح المتغيرات الزاوية هي فقط ذات اعتبار ويؤسس مكامل الائتلاف بين الليجاند العلاقة عند θ ، ϕ وبين مدارات d المحددة على الدوال المثلثية التي تعرف مدارات d. أي الدوال التوافقية الكروية.

يلخص الجدول رقم (١,٢) مكاملات الائتلاف ذات العلاقة كدالة في θ ، ϕ.

الجدول رقم (١,٢). مكاملات الائتلاف بحدود θ ، ϕ معبر عنها بحدود S_σ.

مكاملات الائتلاف بحدود S_σ	مكامل الائتلاف	مدارات مؤتلفة
$[(1+3\cos 2\theta)/4]S_\sigma$	$S(d_Z2, \sigma)$	d_z2 , σ
$[(\sqrt{3/4}\cos 2\phi(1-\cos 2\theta)]S_\sigma$	$S(d_X2\text{-}y2,\sigma)$	$d_{x2-y}2,\sigma$
$[(\sqrt{3/4}\sin 2\phi(1-\cos 2\theta)]S_\sigma$	$S(d_{xy},\sigma)$	d_{xy} , σ
$[(\sqrt{3/2}\cos\ \phi\ \sin\ 2\theta)]S_\sigma$	$S(d_{xz}, \sigma)$	d_{xz} ,σ
$[(\sqrt{3/2}\sin\phi\sin 2\theta)]S_\sigma$	$S(d_{yz},\sigma)$	d_{yz} ,σ

إن مرجعية مكاملات الائتلاف هي الليجاند الواقع في القطب الشمالي للكرة θ = 0° و ϕ = °0 بمعنى أن الليجاند الواقع على طول المحور Z المؤتلف مع d_z^2، أي بتعويض θ = °0 و ϕ = °0 في معاملات S المعطاة بالجدول رقم (١,٢) ينتج مكاملات الائتلاف المحسوبة المعطاة في الهامش. وهذا يقابل للوضع المبين بالشكل رقم (١,٥) ومكامل الائتلاف لليجاند الواقع في القطب الجنوبي ($\phi = 180^o, \theta = 0^o$) ويماثل ذلك للقطب الشمالي.

بالنسبة لليجاند الواقع على خط الكرة الاستوائي فإن $\theta = 0^o$ و ϕ متغيرة. فإذا اختيرت المواقع التالية $\phi = 0^o, 90^o, 180^o$ و 270^o وهي مناسبة لمعقد ثماني الأوجه (الجدول رقم ١,٣ لإحداثيات الليجاند الديكارتية)، فينتج مكاملات الائتلاف المعطاة بالجدول رقم (١,٤):

obeikandl.com

الجدول رقم (١,٣). الإحداثيات الديكارتية لليجاندات معقد ثماني الأوجه. يقع الفلز في المركز.

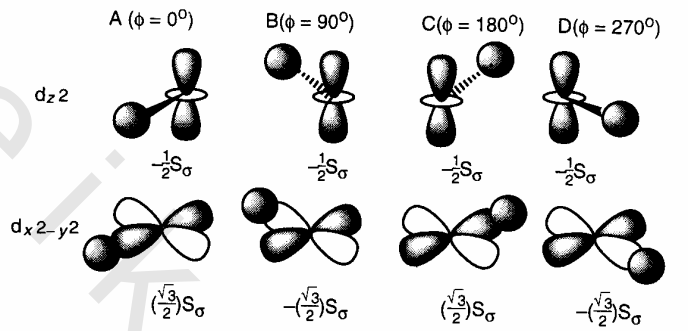
الموضع الملائم	θ^o	ϕ^o
1	0	0
2	90	0
3	90	90
4	90	180
5	90	270
6	180	0

الجدول رقم (١,٤). مكاملات الائتلاف لمعقد ثماني الأوجه.

الموقع ϕ (°)	A 0	B 90	C 180	D 270
$S(d_z2,\sigma)$	$-1/2S_\sigma$	$-1/2S_\sigma$	$-1/2S_\sigma$	$-1/2S_\sigma$
$S(d_x2-_y2\ ,\ \sigma)$	$\sqrt{3/2S_\sigma}$	$-\sqrt{3/2S_\sigma}$	$-\sqrt{3/2S_\sigma}$	$-\sqrt{3/2S_\sigma}$
$S(d_{xy}\ ,\ \sigma)$	0	0	0	0
$S(d_{xz},\ \sigma)$	0	0	0	0
$S(d_{yz}\ ,\ \sigma)$	0	0	0	0

التوضيحات المبينة في الشكل رقم (١,٧) تدعم بطريقة تصويرية نتائج الحسابات. يأتلف الليجاند الموضع على خط الاستواء مع (الياقة) لمدار dz^2 ونتيجة لذلك فإن إشارة مكامل الائتلاف ومقداره يتغيران بطريقة تناسبية مع تلك المحسوبة بموقع قطبي. وبما أن مدار d_z^2 متماثل دورانياً حول المحور z فإن مكاملات الائتلاف مستقلة عن ϕ وتساوي $-\frac{1}{2}S_\sigma$. لمدار $dx^2 - y^2$ سطحان عقديان يتطابقان على المحور z وبالتالي فإن ائتلاف المدارات الواقعة على خط الاستواء يعتمد على ϕ وخصوصاً فإن لفصوص المدار قمم عند $\phi = 0^o\ ,\ 90^o\ ,\ 180^o\ ,\ 270^o$. إذن عند هذه المواقع تتساوي مكاملات الائتلاف ومقدارها يساوي $\frac{\sqrt{3}}{2}S_\sigma$ ، إلا أن إشارتها تتغير كل 90^o بسبب وجود السطوح العقدية عند $\phi = 45^o\ ,\ 135^o\ ,\ 225^o\ ,\ 315^o$ ،

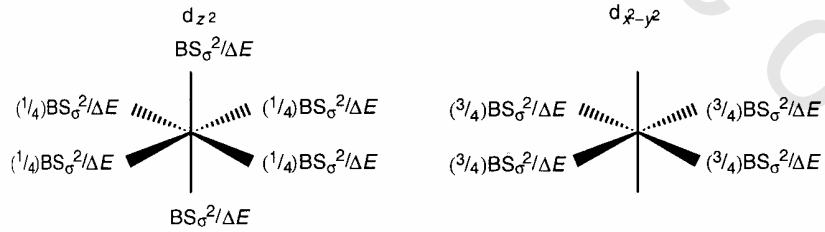
أي أن بالنسبة لهذه الزوايا فإن مكاملات الائتلاف المحسوبة تساوي الصفر. وللمدارات d_{yz} , d_{xz} , d_{xy} ائتلاف صفري مع الليجاندات في معقد ثماني الأوجه (الجدول رقم ١,٤).



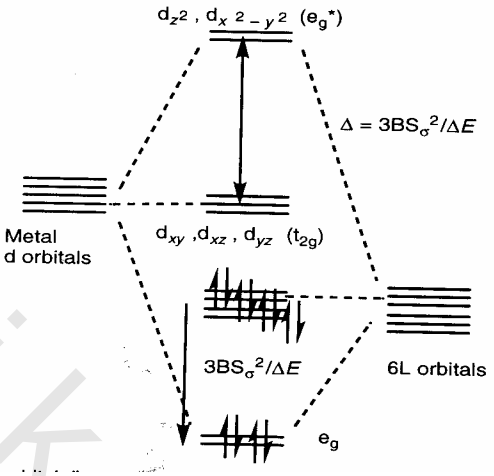
الشكل رقم (١,٧). مواقع مدارات الليجاند ومدار d_z^2 بذرة الفلز وقيم مكامل الائتلاف.

إذن، فإن الصيغة الرياضية المعطاة في الجدول رقم (١,٢) تعرف مواقع السطوح العقدية وبشكل فصوص المدارات وبالتالي تمدنا بطرق مثلثية لحساب كيفية تغير مكاملات الائتلاف بين الليجاند ومدارات d بالفلز حين يتحرك الليجاند على طول سطح كرة الليجاند التخيلية.

بالنسبة لمعقد ثماني الأوجه فإن طاقات التداخل المداري ذات العلاقة يمكن حسابها من صيغ الائتلاف المعطاة بالجدول رقم (١,٤) وتلخص النتائج في الشكل رقم (١,٨) وتكون الأساس لمخطط المدارات الجزيئية التفصيلية الموضحة بالشكل رقم (١,٩).



الشكل رقم (١,٨). طاقات الاستقرار الكلية للمدارات الجزيئية الرابطة الناشئة من ائتلاف مدارات d_z^2 و-d_x^2 $_y^2$ مع مدارات الليجاند في معقد ثماني الأوجه. الازدواجات النابذة للارتباط موضعة على الفلز منخفضة الاستقرار بمقدار $3BS_\sigma^2/\Delta E$.



الشكل رقم (١,٩). مخطط المدارات الجزيئية لمعقد ثماني الأوجه يوضح مواقع الأزواج الستة لالكترونات لليجاند.

ينخفض استقرار المدارات d_z^2 و $d_{x^2y^2}$ بمقدار $3BS_\sigma^2/2E$ بالنسبة إلى المدارات d_{yz} , d_{xz} , d_{xy} التي تظل غير رابطة. وتجدر الإشارة إلى أن التساوي الطاقي للمدارات dz^2 و dx^2y^2 يحافظ عليه طالما أنهما يتداخلان بمقدار متساوٍ مع مدارات الليجاند في المعقد ثماني الأوجه. وبالحدود النظرية للزمر فإنهما يوصفان بأنهما زوج مداري تماثله e_g. والمدارات d_{xy} , d_{xz} و d_{yz} غير الرابطة تقابل لمجموعة متساوية ثلاثياً في الطاقة تماثلها t_{2g}. كذلك فإن الائتلافات الخطية لليجاند التي تتجانس مع المدارات d_z^2 و $d_{x^2y^2}$ فإن استقرارها يكون بمقدار $3BS_\sigma^2/\Delta E$.

إن احتلال المدارات الجزيئية الستة الواقعة أساساً على الليجاندات من الالكترونات التي عرفت ابتداءً كأزواج الكترونية يؤدي إلى طاقة استقرار كلية مقدارها $BS_\sigma^2/\Delta E$ أي $2nBS_\sigma^2/\Delta E$. لمعقد d^9 وبالنسبة للأيونات الفلزية ذات الترتيب الالكتروني d^1-d^{10} فإن المدارات الموضعة أصلاً في الفلز، أي t_{2g} و e_g ممتلئة. إن الطاقات الشبيهة المقترنة بالارتباط التساهمي بين مدار d للفلز والليجاندات، وكذلك طاقات التنافر بين الالكترونات، فهي

مرة أخرى تؤدي إلى احتمالات مغزلية عالية ومنخفضة. ويلخص الجدول رقم (١,٥) طاقات الاستقرار الكلية النسبية.

الجدول رقم (١,٥أ). طاقات الاستقرار (بوحدة $BS_\sigma^2/\Delta E$) لمعقدات ثمانية الأوجه ML_6 منخفضة المغزل.

طاقات الاستقرار	الترتيب الالكتروني
12	d^o
12	d^1- d^6
9	d^7
6	d^8
3	d^9
0	d^{10}

الجدول رقم (١,٥ب). طاقات الاستقرار (بوحدة $BS_\sigma^2/\Delta E$) لمعقدات ثمانية الأوجه ML_6 عالية المغزل.

طاقات الاستقرار	الترتيب الالكتروني
12	d^o
12	d^1- d^3
6	d^5
6	d^6- d^8
3	d^9
0	d^{10}

إن حدوث ترتيب عالٍ أو منخفض المغزل في معقد بعينه يعتمد على مقدار طاقة انقسام مدار d ، $3BS_\sigma^2/\Delta E$ ، بالنسبة إلى طاقة التزاوج اللازمة لتحريك الإلكترون من e_g إلى أحد مدارات t_{2g}.

بعض من نماذج طاقات المزاوجة وطاقات الانقسام المداري للمعقدات المائية ملخصة بالجدولين رقمي (١,٦ ، ١,٧). من الواضح أنه بالنسبة إلى معقدات الماء فإن طاقات المزاوجة أكبر من طاقات الانقسام للمجال الليجاندي. وإذاً فإن من النادر أن

نلاحظ معقدات منخفضة المغزل بين المعقدات المائية لفلزات الصف الأول الانتقالية. بالنسبة لليجاندات التي تحدث انقسامات أكبر من طاقات المزاوجة نلاحظ معقدات منخفضة المغزل. الليجاند CN الذي بالذات يحدث انقسامات كبيرة فإنها دائماً تكون معقدات منخفضة المغزل (الجدول رقم ١,٧).

إن طاقات الانقسام لمدارات d في سلسلة من المعقدات يمكن أن تحدد عملياً بقياس التغير في الطاقة اللازمة لانتقال الإلكترون من مدارات t_{2g} إلى e_g.

الجدول رقم (١,٦). طاقات التزاوج لبعض الأيونات $kJ\ mol^{-1}$.

Cr^{2+}	281
Mn^{2+}	305
Fe^{2+}	211
Co^{2+}	269
Fe^{3+}	359
Co^{3+}	251

الجدول رقم (١,٧). طاقات الانقسام المداري/ $kJ\ mol^{-1}$.

$[V(OH_2)_6]^{2+}$	141
$[Cr(OH_2)_6]^{2+}$	167
$[Mn(OH_2)_6]^{2+}$	93
$[Fe(OH_2)_6]^{2+}$	124
$[Co(OH_2)_6]^{2+}$	111
$[V(OH_2)_6]^{3+}$	215
$[Cr(OH_2)_6]^{3+}$	214
$[Mn(OH_2)_6]^{3+}$	251
$[Fe(OH_2)_6]^{3+}$	164
$[Co(OH_2)_6]^{3+}$	218
$[Ti(CN)_6]^{3-}$	280
$[V(CN)_6]^{3-}$	318
$[Cr(CN)_6]^{3-}$	419
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	416
$[Co(CN)_6]^{3-}$	404

obeikandl.com

وتحدث طاقات انقسام مدارات d في المنطقة المرئية تقريباً من الطيف الكهرومغناطيسي وبالتالي يمكن الحصول عليها من معطيات الطيف الإلكتروني.

تتضمن الانتقالات الإلكترونية ترقية الإلكترونات داخل غليف d، وبالتالي فإنها ممنوعة بقانون لابورت الانتقائي، بمعنى أنه من اجل السماح للانتقال الإلكتروني فلا بد أن يكون $\Delta l = \pm 1$، أي:

$$s \rightarrow p \ , \ p \rightarrow d \ , \ d \rightarrow f \ ، \ ...إلخ .$$

قانون الانتقاء هذا ينطبق على المعقدات الفلزية بقدر ما تحتفظ بمركز تماثل، بمعنى أن مركز الانقلاب يحفظ التمييز بين s و p ومدارات p و d ...إلخ وقانون الانتقاء الثاني. المهم هو انتقاء المغزل الذي ينص على أن $\Delta s=0$. وبصورة عامة فإن قانون الانتقاء هذا يمكن التقيد به في حالة الالكترونات الانتقالية من نوع d-d لكل أيونات العناصر الانتقالية ما عدا d^5 عالية المغزل.

يلاحظ انتقالات من نوع d-d ضعيفة لمجموعة كبيرة من معقدات العناصر الانتقالية في المنطقة المرئية، وبالرغم من أن الانتقالات تمنع منعاً كهروقطبياً، فإن السبب هو أن الاهتزازات المقترنة بروابط الفلز والليجاند يمكنها تحطيم مركز التماثل في الجزيئات ثمانية الأوجه عند لحظة الانتقال وبالتالي فإن الانتقالات ليست ممنوعة كلياً.

إذا غيرنا الليجاند بالنسبة لفلز معين فإن السلسلة الناتجة توصف بالسلسلات الطيفية الكيميائية. ولقد وجد أن هذه السلسلات شبيهة لكل ايونات العناصر الانتقالية ويمكن تلخيصها بشكل مختصر كما يلي:

$$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < NH_3 < en < bipy < Phen < NO_2^- < PPh_3 < CO < CN^-$$

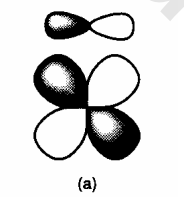
لا يمكن تفسير هذه السلاسل ببساطة بناءاً على التأثيرات الالكتروستاتيكية، أي نموذج المجال البلوري، طالما أن ليجاندات مثل CO و NH_3 تظهر في السلسلة الطيفية الكيميائية في موقع أعلى من الليجاندات الأنيونية الصغيرة مثل F^-. وبناءاً على نموذج

الائتلاف الزاوي فإن قوة الارتباط التساهمي في مثل هذه المعقدات تعتمد أساساً على كهروسالبية الذرة المانحة (كلما قلت الكهروسالبية زادت كفاءة المنح) للزوج الالكتروني في رابطة M-L التناسقية وعلى صفة الارتباط من نوع π لليجاند. وتزداد طاقة انقسام مدارات d أي كلما أصبحت طاقات مدارات الفلز والليجاند متقاربة في الطاقة فإن ΔE تقل وتصبح طاقة الانقسام $BS_{\sigma}^{2}/\Delta E$ أكبر. اتجاهات الكهروسالبية هي :

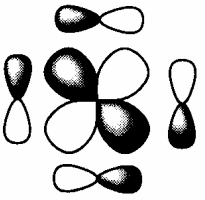
$$Cl > S > P > Si \quad و \quad F > O > N > C$$

مؤدية إلى زيادة في $BS_{\sigma}^{2}/\Delta E$ كلما قلت الكهروسالبية. إن زيادة عدد الأكسدة للفلز تزيد كثيراً كهروسالبية الفلز وبالتالي تقلل من الفرق في الكهروسالبية بين الفلز والليجاند ولهذا أيضاً أثر في زيادة طاقة الانقسام.

وبالرغم من أن الرابطة σ بين الفلز والليجاند تحدث من خلال المدارات d_{z^2} و$d_{x^2-y^2}$، إلا أن مقدرة الليجاند للارتباط برابطة من نوع π مهمة لأن لمدارات الفلز d_{xz} ، d_{xy} خواص التماثل الصحيح للائتلاف مع مدارات π لليجاندات كما هو موضح في الشكل رقم (١,١٠).



الشكل رقم (١,١٠أ). تعريف مكامل الائتلاف π بين مدار الفلز t_{2g} ومدار ρ لليجاند.



الشكل رقم (١,١٠ب). تداخل الارتباط بين مدار الفلز t_{2g} وأربعة من مدارات ρ لليجاند.

يعـرَّف مكامـل الائـتلاف -π القياسـي ، σπ بطريقـة مـشابهة لـذلك التعريـف الموصوف سابقاً لـ: S_σ (الشكل رقـم ١,١٠). هـذا الاسـتقرار النـاتج مـن الائتلاف بـين مـدارات π لليجانـد ومـدار واحـد مـن مـدارات t_{2g} للفلـز ينـتج عنـه طاقـة اسـتقرار كليـة قدرها $4B_\pi S_\pi^2 / \Delta E$ حيث B_π تمثل ثابت التناسب.

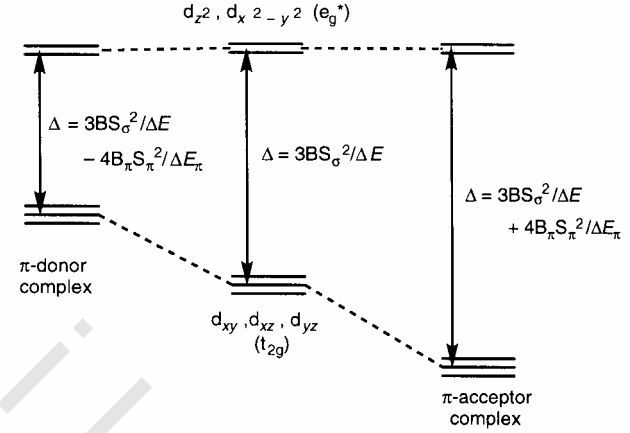
إن أثر الائتلاف بين مدارات π لليجاند ومدارات d_{xz} ، d_{xy} للفلز يعتمد على إذا ما كان الليجاند مانحاً لـ π أم مستقبلاً. لمانحات π مـدارات ممتلئة تقـع أسـفل مـدارات d_{xz} ، d_{yz} ، d_{xy} ، وبالتالي لهم اثر تقليل طاقة الانقسام في حين أن لمستقبلات π مدارات فارغة تقع أعلى مدارات d_{xz} ، d_{yz} ، d_{xy} ولها أثر زيادة طاقة الانقسام. التداخلات المدارية المسئولة عن هذه الآثار موضحة بالشكل رقم (١,١١)، ومانحات ومستقبلات π هما :

مانحات-π F^- , O^{2-} , N^{3-} , Cl^- , S^{2-}

لا توجد صفة-π NH_3 , H^- , en

مستقبل-π CO , CN^- , NO^+ , phen , bipy

إن الليجاندات الواقعة في أعلى السلاسل الطيفية الكيميائية إما أن تكون مانحاً جيداً لسجما ومستقبلاً لباي، أو مانحاً ضعيفاً لسيجما ولكن مستقبلاً جيداً جداً لباي (مثل CO). وتلك التي تقع أدنى السلسلة الطيفية الكيميائية مانحة ضعيفة لسيجما ومانحة جيدة لباي. كما أن طاقة الانقسام تزداد بتحسن الائتلاف بين الفلز والليجاند ويظهر هذا الأثر واضحاً كلما غيرنا ذرة الفلز. وبالتحديد فإن طاقة الانقسام تزداد بالترتيب $3d < 4d < 5d$ لأن الزيادة في عدد الكم الرئيس تقود إلى تضخم مدارات d التي لها المقدرة على الائتلاف بطريقة أفضل مع مدارات الليجاند أي أن S_σ و S_π تزداد في الحد $BS_\sigma^2/\Delta E$.



الشكل رقم (١,١١). تأثرات الارتباط من نوع π على Δ من معقد مانح π ومستقبل π.

إذن تلاحظ الاتجاهات التالية في Δ:

$$Fe^{3+} < Co^{3+} < Rh^{3+} < Ir^{3+} < Pt^{4+}$$

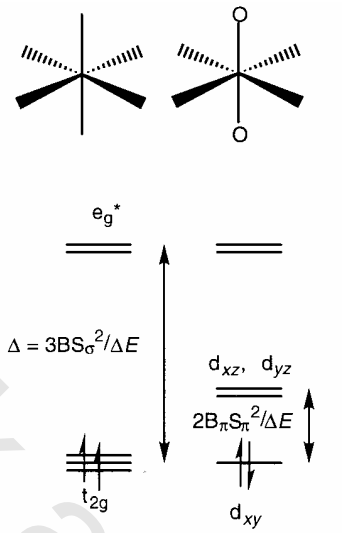
والتساهمية الزائدة في ربط الفلز مع الليجاند تقود كذلك إلى زيادة في Δ على طول السلاسل الانتقالية:

$$Mn^{2+} < V^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < Ni^{2+}$$

قد يستخدم نموذج الائتلاف الزاوي لتقييم تأثير وجود واحد أو أثنين من مانحي π أو مستقبليها في معقد ثماني الأوجه مثلاً، في ترانس $[MO_2(OH_2)_4]$ و $[MO(OH_2)_5]$ فإن مدارات ρ_π لليجاندات الأكسيدية تأتلف كلية مع d_{xz} و d_{yz} ويبقى d_{xy} مداراً لا رابطاً.

مخطط الانقسام المداري ذو الصلة للمعقد $[MO_2(OH_2)_4]$ موضح بالشكل رقم (١,١٢) ويفترض أن S_σ لكل من الليجاند المائي والأكسيدي متساوٍ. من الواضح، إذا كانت قيمة $B_\pi S_\pi$ كبيرة، أي أن الليجاند الأكسيدي مانح جيد لباي، فإن تأثيرات الارتباط من نوع π تدخل فجوة ثانوية في طيف المدارات الجزيئية داخل مجموعة t_{2g}.

فإذا كانت الفجوة أكبر من طاقة التزاوج فيفضل ترتيب منخفض المغزل، والمعقدات الترانس $[MO_2(OH_2)_4]$ بترتيب الكتروني d^2 شائعة ودائماً ديا مغناطيسية. ويمكن تطبيق تحليل مماثل على معقدات d^2 أحادية الأكسيد وهي ديا مغناطيسية كذلك.



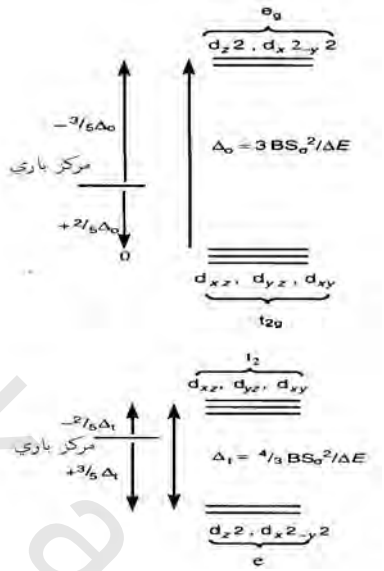
الشكل رقم (١,١٢). مخطط الانقسام المداري لترانس $[MO_2(OH_2)_4]$ موضحاً أثر الارتباط من نوع π.

تبعات انقسامات مدار d في المعقدات ثمانية الأوجه

يحتاج تفسير السلسلات الطيفية الكيميائية إدراك لقوة التداخلات التساهمية في المتغيرات. ولكن، هناك كثير من الخواص المرتبطة بمعقدات العناصر الانتقالية التي تحتاج فقط لمعرفة أن هناك انقسام لمدارات d ومعرفة تجريبية للسلسلات الطيفية الكيميائية.

لمخطط المدارات الجزيئية الموضح بالشكل رقم (١,١٣) مقياس للطاقة مرجعيته مدارات d اللارابطة. ولكن، هذا اختياري ويكون في بعض الأحيان أكثر سهولة لتعريف نقطة الصفر متوسط موزون لطاقات كل مدارات d.

إن المدارات الموضحة بالشكل رقم (١,١٣) تقابل لتلك المدارات التي لها نسب عالية من صفة مدارات d. إن فرق الطاقة بقيمة $3BS_\sigma^2/\Delta E$ بين مجموعة هذه المدارات يمكن أن يمثل بـ: Δ. بالنسبة لنقطة الصفر الموزونة على مقياس الطاقة (تعرف باسم مركز باري) فإن الطاقات ذات الصلة لمدارات d هي $+\frac{2}{5}\Delta(t_{2g})$ و $-\frac{3}{5}\Delta(e_g)$ كما هو موضح بالشكل رقم (١,١٣):



الشكل رقم (١,١٣). الانقسامات ثمانية الأوجه ورباعية الأوجه لمدارات d. لاحظ أن نسبة الانقسامات المدارية تساوي $\frac{9}{4}$.

يمكن استنتاج مخطط انقسام مداري مماثل وذلك من نظرية المجال البلوري الألكتروستاتيكي وينتج هذا لأن كلا النموذجين يتضمنان مناحي التماثل الأساسية للمسالة.

الخواص المغناطيسية

طالما أن الترتيبات الالكترونية عالية ومنخفضة المغزل لها عدد كلي من المغازل غير المتزاوجه مختلفة (مثلاً الترتيب الالكتروني $(t_{2g})^4$ منخفض المغزل يقترن بمغزل كلي قدره S = 1 ، ولكن الترتيب الالكتروني $(e_g)^1$ و $(t_{2g})^3$ يعطي مغزلاً كلياً قدره S= 2).

يمكن التمييز بينها بعزومها البارامغناطيسية التي تتناسب مع $\sqrt{4S(S+1)} = \sqrt{n(n+2)}$ ، إذا أهملت آثار العزم الزاوي المداري. يعطي الجدول رقم (١,٨) بعض الأمثلة لمعقدات ثمانية الأوجه عالية ومنخفضة المغزل.

الجدول رقم (١,٨). بعض أمثلة لمعقدات ثمانية الأوجه عالية ومنخفضة المغزل.

	عالية المغزل	منخفضة المغزل
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	t_{2g}^4
	$[MnF_6]^{3-}$	$[Mn(CN)_6]^{3-}$
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	t_{2g}^5
	$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	t_{2g}^6
	$[Fe(OH_2)_6]^{2+}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$

يلخص الجدول رقم (١,٩) العزوم المغناطيسية لمعقدات الفلزات الانتقالية ثمانية الأوجه ذات الترتيب الالكتروني d^1-d^8. تبين الأمثلة بوضوح البدائل الممكنة عالية المغزل (ع م) ومنخفضة المغزل (م م) للترتيبات الالكترونية d^4 و d^5 و d^6 و d^7. من المجدي ملاحظة أنه بالنسبة لهذه الأمثلة فإن المتغير عالي المغزل يقترن بليجاندات تقع في الجانب الأدنى من السلسلة الطيفية الكيميائية مثل F^-، وتلك منخفضة المغزل تقترن بليجاندات مثل CN^-.

يقترح الجدول رقم (١,٩) أن معادلة المغزل فقط التي تهمل المساهمة في العزوم المغناطيسية تعمل جيداً بالنسبة لأغلب المعقدات. تماماً، فإن الاختلافات الملاحظة بالنسبة إلى d^4 (م م) وd^5 (م م) وd^6 (ع م) وd^7 (ع م) وd^8 قد تنسب للمساهمة المدارية التي أهملت هنا.

الجدول رقم (١,٩). الخواص المغناطيسية لبعض المعقدات ثمانية الأوجه (n = عدد المغازل غير المتزاوجة).

	بنية d الالكترونية	S= 1/2η	$\mu eff = 2\sqrt{S(S+1)}$	مثال	μeff ملاحظ
d^1	$(t_{2g})^1$	1/2	1.73	K_3TlF_6	1.70
d^2	$(t_{2g})^2$	1	2.83	K_3VF_6	2.79
d^3	$(t_{2g})^3$	3/2	3.87	$[Cr(NH_3)_6Cl_3$	3.85
d^4 hs	$(t_{2g})^3 (e_g)^1$	2	4.90	K_3MnF_6	4.95

obeikandl.com

تابع الجدول رقم (١,٩).

	بنية d الالكترونية	S= 1/2η	μeff= $2\sqrt{S(S+1)}$	مثال	μeff ملاحظ
d^4 ls	$(t_{2g})^4(e_g)^2$	1	2.83	$K_3Mn(CN)_6$	3.2
d^5 hs	$(e_g)^5$	5/2	5.92	Na_3FeF_6	5.85
$d^5$is	$(t_2g)^5$	1/2	1.73	$K_3Fe(CN)_6$	2.4
d^5 hs	$(t_2g)^4(eg)^2$	2	4.90	K_3CoF_6	5.53
$d^6$is	$(t_2g)^6$	0	0	$K_4Fe(CN)_6$	0
d^7hs	$(t_2g)^5(eg)^2$	3/2	3.87	$CoCl_2$	5.03
$d^7$is	$(t_2g^6(eg)^1$	1/2	1.73	$[Co(diars)_3](ClO_4)_2$	1.92
d^8	$(t_2g)^6(eg)^2$	1	2.83	$[Ni(NH_3)_6Cl_2$	2.8
d^9	$(t_2g)^6(eg)^3$	1/2	1.73	$[Cu(OH_2)_6]^{2+}$	1.9

الآثار الثرموديناميكية

يلخص الجدول رقم (١,١٠) طاقات الاستقرار للمعقدات ثمانية الأوجه عالية المغزل d^0-d^{10}. يرتفع الأثر من d^0 و d^5 إلى قمته عند d^3 و d^8.

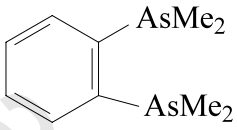
هذه الفروقات في طاقات الاستقرار كدالة في ترتيب الكترونات d تنعكس في مدى من المعلومات الثيرموديناميكية.إن انثالبي التميه بالنسبة إلى أيونات M^{2+} و M^{3+} وانثالبي التكوين لهاليدات أيونات MX_2 و MX_3 يتوقع لها أن تصبح أكثر سالبية على طول السلسلة بسبب التقلص في نصف القطر الذي ينتج من زيادة الشحنة النووية الفعّالة.

هذا هو تماماً الملاحظ كما هو موضح في الشكلين رقمي (١,١٤ ، ١,١٥) ولكن هناك تشويشات متراكبة على المنحنيات الملساء المتوقعة والتي تعطي المنحنيات مظهر المحدودب الثنائي.

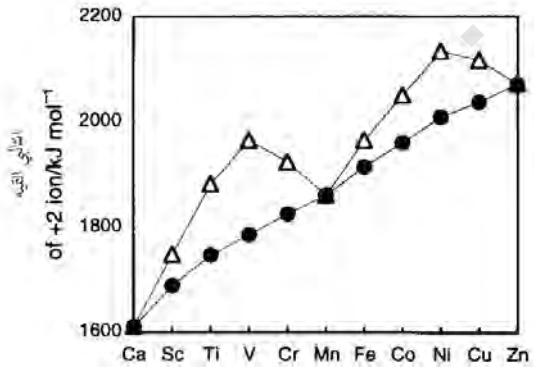
obeikandi.com

الجدول رقم (١,١٠). طاقات استقرار المعقدات ثمانية الأوجه عالية المغزل.

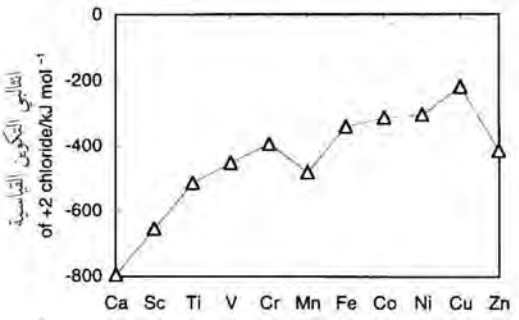
بنية d الالكترونية	طاقة الاستقرار
d^0	0
d^1 , d^6	2/5 Δ
d^2 , d^7	4/5 Δ
d^3 , d^8	6/5 Δ
d^4 , d^9	3/5 Δ
d^5 , d^{10}	0



يمكن إرجاع المساهمة الإضافية التي ينبثق منها هذا المظهر لطاقات الاستقرار المعطاة بالجدول رقم (١,١٠). فإذا خصمنا هذه الطاقات الاستقرارية، فإن النقاط الناتجة توائم بطريقة أكثر قرباً منحنى أملساً يمر من خلال النقاط للترتيبات الإلكترونية d^o ، d^5 ، d^{10} التي لها طاقات استقرار صفرية (الشكل رقم ١,١٤):



الشكل رقم (١,١٤). انثالبي التميه (المثلثات هي القيم الملاحظة، والدوائر المملوءة هي القيم الناتجة من خصم طاقات استقرار مدارات d) لأيونات M^{2+} بالسلسلة الأولى للعناصر الانتقالية.



الشكل رقم (١,١٥). انثالبي التكوين للمركب MCl_2 بالسلسلة الأولى الانتقالية.

أنصاف الأقطار التساهمية

يعرض الجدول رقم (١,١١) أنصاف الأقطار التساهمية للفلزات الانتقالية في حالات الأكسدة II و III. وينتج الانكماش الكلي في أنصاف الأقطار على طول السلسلة من الزيادة في الشحنة النووية الفعالة، ولكن متراكبة عليها آثار الانقسام المداري. المدارات e_g نابذة للارتباط وبالتالي فإن احتلالها يقود إلى روابط طويلة بين الفلز والليجاند. أي أن أنصاف الأقطار ترتفع بالنسبة إلى معقدات d^4 و d^5 عالية المغزل حيث أن مدارات e_g تكون مسكونة.

الجدول رقم (١,١١). أنصاف الأقطار للأيونات M^{II} و M^{III} بالسلسلة الأولى الانتقالية.

فلز	الترتيب الالكتروني وأنصاف الأقطار التساهمية	
	M^{II}	M^{III}
Ti	$166(t_{2g})^2$	$147\ (t_{2g})^1$
V	$159(t_{2g})^3$	$144(t_{2g})^2$
Cr	$160\ (t_{2g})^3\ (e_g)^1$	$142\ (t_{2g})^3$
Mn	$163\ (t_{2g})^3\ (e_g)^2$	$145\ (t_{2g})^3\ (e_g)^1$
Fe	$158\ (t_{2g})^4\ (e_g)^2$	$145\ (t_{2g})^3\ (e_g)^2$
Co	$155\ (t_{2g})^5\ (e_g)^2$	$141\ (t_{2g})^4\ (e_g)^2$
Ni	$149\ (t_{2g})^6\ (e_g)^2$	$140\ (t_{2g})^5\ (e_g)^2$
Cu	$153\ (t_{2g})^6\ (e_g)^3$	

obeikandl.com

تقود الصفات المختلفة للمدارات t_{2g} و e_g كذلك إلى فروق دراماتيكية في أنصاف الأقطار بين المعقدات عالية ومنخفضة المغزل. بعض الأمثلة النموذجية ملخصة بالجدول رقم (١,١٢). الجدير بالملاحظة هو أن للمعقدات منخفضة المغزل دائماً أنصاف الأقطار الأصغر، وذلك بسبب أن تفريغ مدارات e_g النابذة للارتباط ينتج منه تقوية للروابط بين الفلز والليجاند.

الجدول رقم (١,١٢). أنصاف الأقطار للأيونات الفلزية ذات الترتيب الإلكتروني d^{4-7} عالية ومنخفضة المغزل.

بنية d الالكترونية	عالي المغزل	نصف القطر /pm	منخفض المغزل	نصف القطر
$d^4\ Cr^{2+}$	$(t_{2g})^3(e_g)^1$	160	$(t_{2g})^4$	150
$d^5\ Mn^{2+}$	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	163	$(t_{2g})^5$	147
$d^6\ Fe^{2+}$	$(t_{2g})^4(e_g)^2$	158	$(t_{2g})^6$	141
$d^7\ Co^{2+}$	$(t_{2g})^5(e_g)^2$	155	$(t_{2g})^6(e_g)^1$	145

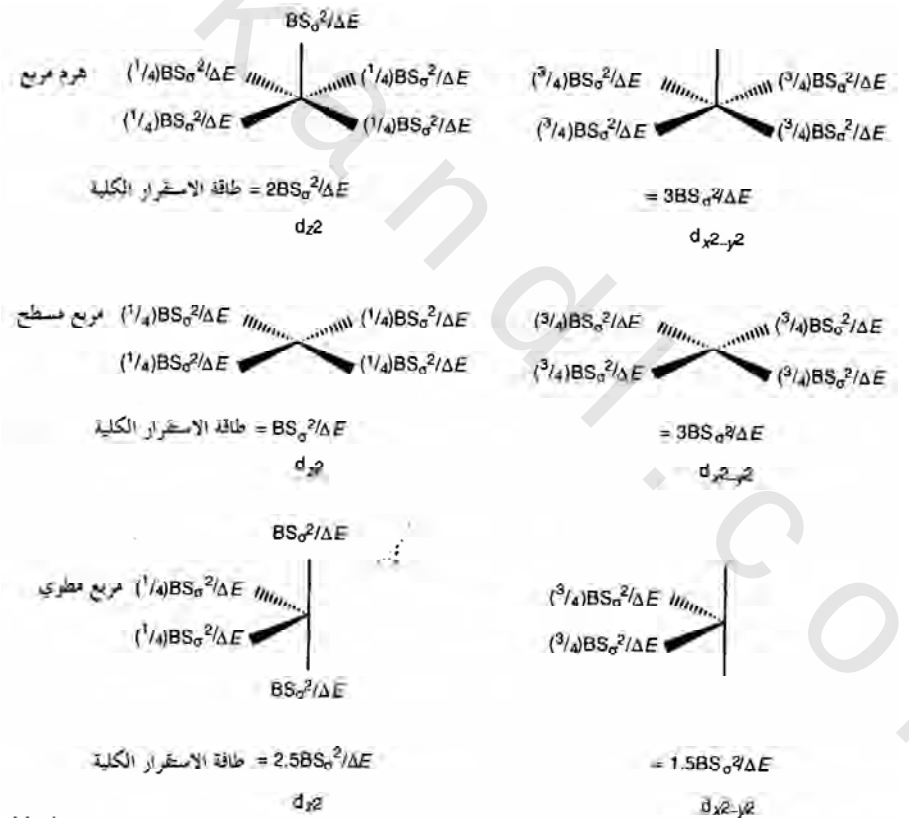
التبعات الهندسية

يمدنا نموذج الائتلاف الزاوي بطريقة مريحة لحساب انقسامات مدارات d في معقدات العناصر الانتقالية لذا فإنه مفيد جداً في تقدير الاستقرارات النسبية للبنيات الهندسية التناسقية البديلة وتتبع الأثر على الأشكال لمدارات d عند إزاحة وإضافة الليجاندات.

إن الطبيعة التزاوجية لطاقة الاستقرار المتضمنة الليجاند ومدار d للفلز تجعل عملية تقييم أثر إزاحة الليجاندات من المحيط التناسقي سهلة عملياً.

في الشكل رقم (١,١٦) يتتبع أثر إزاحة الليجاندات بطريقة تتابعية من ثماني الأوجه. فقدان ليجانداً واحداً على طول المحور z الشيء الذي يولد هرماً مربع القاعدة، يتلخص عنه فقدان طاقة استقرار قدرها $BS_\sigma^2/\Delta E$ بالنسبة لمدار d_z^2، ولكن ليس له أثر على $d_{x^2-y^2}$ لأنه لا يوجد أي ائتلاف بين ليجاند موضع على المحور z و $d_{x^2-y^2}$.

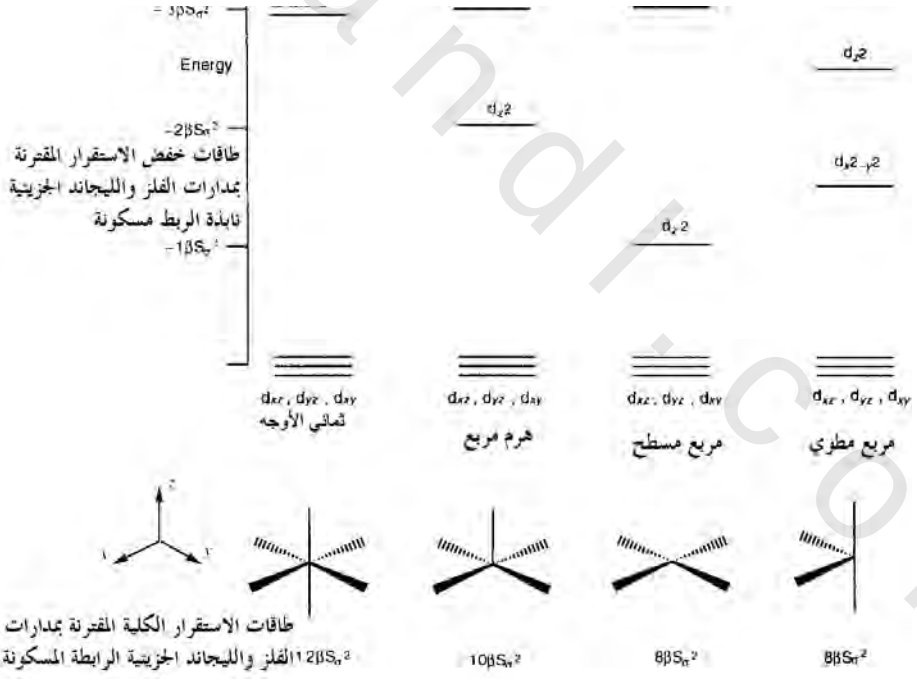
كذلك يشير الشكل رقم (١.١٦) إلى أن إزاحة ليجانداً ثانياً من المحور z، الشيء الذي ينتج عنه بنية هندسية مربعة مسطحة، تتسبب في تخفيض أكثر قدره $BS_\sigma^2/\Delta E$ في طاقة الاستقرار المقترنة بالمدار d_z^2، ولكنها لا تؤثر على $d_{x^2y^2}$. ولكن إذا أزيح اثنان من الليجاندات من الموقع سيس من ثماني الأوجه ليولد مربع مطوي رباعي التناسق، وبالتالي فإن فقدان الاستقرار بالنسبة إلى dz^2 هو فقط $0.5\,BS_\sigma^2/\Delta E$ ، لأن الليجاندات تتداخل فقط مع (ياقة) مدار dz^2 في حين أن الفقد بالنسبة إلى $d_{x^2y^2}$ هو $1.5\,BS_\sigma^2/\Delta E$.



الشكل رقم (١,١٦). طاقات الاستقرار للمدارات الجزيئية الرابطة الناتجة من مـــدارات d_z^2 و $d_{x^2y^2}$ في بيئة هرم مربع القاعدة، ومربع مسطح ومربع مطوي.

يمكن أن تستخدم طاقات الاستقرار هذه لإنشاء مخطط مستويات الطاقة المبين في الشكل رقم (١,١٧). يقتفي هذا الشكل الأثر الناتج من فقدان الليجاند على طاقات مدارات d في أشكالها المتعددة وكذلك طاقات الاستقرار المقترنة بالمدارات الجزيئية الرابطة والجدير بالملاحظة خاصة هو أن فقداً ما قدره $2\ BS_{\sigma}^{2}/\Delta E$ بالنسبة للأخير في كل مرة يبعد فيها ليجاند من المحيط التناسقي.

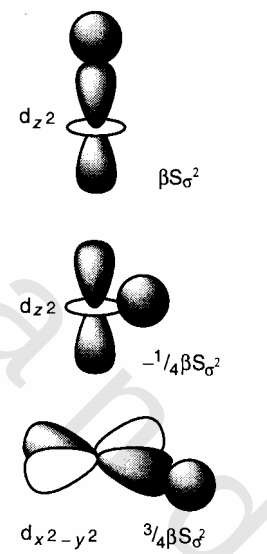
لقد استبدلت $B/\Delta E$ في الشكل رقم (١,١٧) بـ β لأنه لو أفترض أن كل المعقدات في سلسلة ما لها نفس الليجاندات وأطوال روابط متساوية فإنه سيكون ليس هناك اختلاف في ثابت التناسب وفرق الطاقة ΔE ، بين الفلز والليجاند.



الشكل رقم (١,١٧). الانقسامات المدارية في معقدات ثمانية الأوجه.

خطوات مختصرة

انقسامات مدارات d بالنسبة لهذه الأجزاء التي أساسها البنية ثمانية الأوجه يمكن اشتقاقها بسرعة بتذكر مساهمات طاقة الاستقرار الرئيسة.



إن طاقة الاستقرار المقترنة بمدار معين من d هي مجموع المساهمات الفردية من كل رابطة بين الفلز والليجاند. يمكن تدقيق طاقات الانقسام لمدارات d النهائية بمعرفة أن في معقد مثل ML_n فإن المجموع الكلي لطاقات مدارات d يجب أن تساوي $-nBS_\sigma^2$.

البنيات الهندسية المربعة المطلوبة توصف أيضاً كبنية هندسية.

إن طاقة الاستقرار الكلية المقترنة بمدارات جزيئية رابطة للفلز والليجاند مسكونة ثنائياً في معقد من النوع ML_n تساوي دائماً $2nBS_\sigma^2$ / $\Delta E(2nBS_\sigma^2)$

إن الطريقة التي تنشأ بها طاقات انقسام مدارات d لسلسلة من المعقدات بالإزاحة المتتابعة لليجاندات يمكن أن تمدد لسلاسل أخرى من الجزيئات.

مثلاً، بالنسبة إلى ثنائي الهرم المثلث فإن الإحداثيات القطبية ذات الصلة ومكاملات الائتلاف المحسوبة من الجدول رقم (١,٢) بالنسبة لليجاندات الاستوائية معطاة بالجدولين رقمي (١,١٣ ، ١,١٤). طاقات الاستقرار ومخططات انقسام مدار d موضحة بالشكلين رقمي (١,١٨ ، ١,١٩).

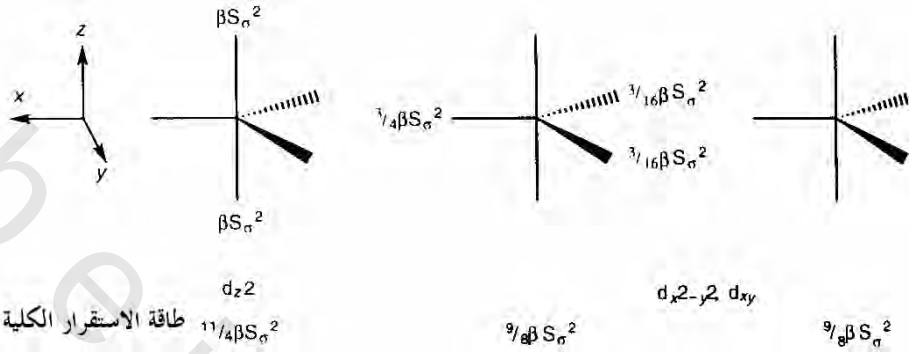
الجدول رقم (١,١٣). إحداثيات قطبية (°) لمعقد ثنائي الهرم مثلث.

موقع الليجاند	θ	ϕ
1	0	0
2	90	0
3	90	120
4	90	240
5	180	0

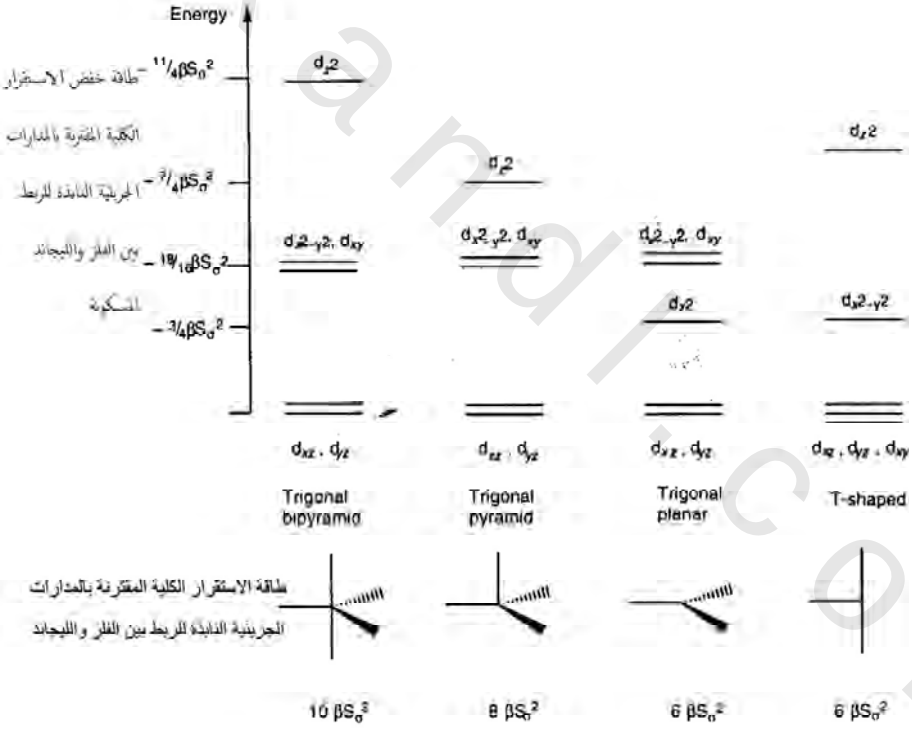
الجدول رقم (١,١٤). مكاملات الائتلاف المحسوبة لليجاندات الاستوائية في ثنائي الهرم المثلث.

الموقع	2	3	4
ϕ (0)	0	120	240
$S(d_z 2 , \sigma)$	$-1/2S_\sigma$	$-1/2S_\sigma$	$-1/2S_\sigma$
$S(d_x 2 -_y 2 , \sigma)$	$\sqrt{3/4S_\sigma}$	$-\sqrt{3/4S_\sigma}$	$\sqrt{3/4S_\sigma}$
$S(d_{xy} , \sigma)$	0	$3/4S_\sigma$	$3/4S_\sigma$
$S(d_{xz} , \sigma)$	0	0	0
$S(d_{yz} , \sigma)$	0	0	0

obeikandl.com



الشكل رقم (١,١٨). طاقات الاستقرار الكلية لمدارات d المشاركة في السطح الاستوائي في معقد ثنائي الهرم مثلث.



الشكل رقم (١,١٩). الانقسامات المدارية لمعقدات تنتسب إلى الهرم الثنائي المثلث.

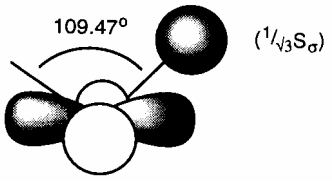
بالنسبة إلى معقد رباعي الأوجه، فإن الإحداثيات القطبية لليجاندات معطاة بالجدول رقم (١,١٥) ومكاملات الائتلاف المحسوبة بالنسبة لصيغ حساب المثلثات في الجدول رقم (١,٢) ملخصة بالجدول رقم (١,١٦). ويوضح الائتلاف بين مدارات الليجاند ومدار d_{xy} للفلز لمعقد رباعي الأوجه في الشكل رقم (١,٢٠).

الجدول رقم (١,١٥). إحداثيات قطبية (°) لمعقد رباعي الأوجه.

موقع الليجاند	θ	ϕ
1	109.47/2	45
2	109.47/2	225
3	180-109.47/2	135
4	180-109.47/2	315

الجدول رقم (١,١٦). مكاملات الائتلاف لمعقد رباعي الأوجه.

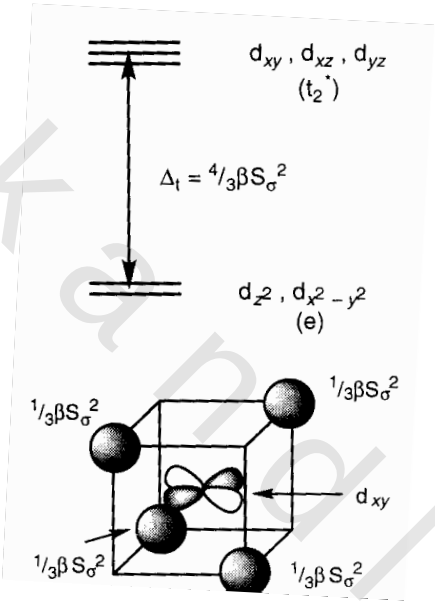
الموقع	1	2	3	4
ϕ (^{0})	45	225	135	315
$S(d_z2,\sigma)$	0	$0\sqrt{3}$	0	0
$S(d_x2_{-y}2, \sigma)$	0	0	0	0
$S(d_{xy},\sigma)$	$1/\sqrt{3S\sigma}$	$1/\sqrt{3S\sigma}$	$-1/\sqrt{3S\sigma}$	$-1/\sqrt{3S\sigma}$
$S(d_{xz}, \sigma)$	$1/\sqrt{3S\sigma}$	$-1/\sqrt{3S\sigma}$	$1/\sqrt{3S\sigma}$	$-1/\sqrt{3S\sigma}$
$S(d_{yz}, \sigma)$	$1/\sqrt{3S\sigma}$	$-1/\sqrt{3S\sigma}$	$-1/\sqrt{3S\sigma}$	$1/\sqrt{3S\sigma}$



الشكل رقم (١,٢٠). الائتلاف بين مدار الليجاند ومدار d_{xy} بالفلز في معقد رباعي الأوجه.

openkandil.com

مخططات التداخل ذات الصلة والائتلافات مبينة في الشكل رقم (١,٢١). في معقد ثماني الأوجه فإن الطاقات المدارية للمدارات d_{xz} ، d_{yz} و d_{xy} و $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} معكوسة بالنسبة إلى تلك ذات ثماني الأوجه والانقسام المداري هو $\frac{4}{9}\Delta$.



الشكل رقم (١,٢١). طاقات التداخل المداري ومخطط الطاقة في معقد رباعي الأوجه.

يمكن أن تستخدم مخططات الانقسام المداري المحسوبة أعلاه لتعطي رؤية داخلية للمرجعيات الهندسية بالنسبة لأعداد تناسق معينة. يلخص الجدول رقم (١,١٧) المعلومات ذات الصلة بالنسبة لمعقدات رباعية الأوجه، ومربعة مسطحة ومربعة مطوية وهرمية مثلثة.

ويشار إلى إسكان الالكترونات في مدارات d في العمود على اليسار بالجدول.

الجدول رقم (١,١٧). ملخص لطاقات الاستقرار الصافية (بوحدات βS_σ^2) لمعقدات رباعية التناسق.

الكترونات d	(a) الترتيب	رباعي الأوجه	مربع مسطح	مربع مطوي	هرم مثلث
d^{10}	22222	0	0	0	0
d^9	22221	1.33	3.00	2.50	1.75
d^8	22220	2.67	6.00	5.00	3.50
d^8	22211	2.67	4.00	4.00	2.875
d^7	22111	4.00	4.00	4.00	4.00
d^6	22200	5.33	8.00	8.00	5.75
d^5	11111	4.00	4.00	4.00	4.00
d^0	00000	8.00	8.00	8.00	8.00

(a) هذه الإشارات تمثل احتلال مدارات d وأكثر المدارات استقراراً ممثلاً في اليسار.

للمعقدات (d^o(00000)، عالية المغزل (d^5(11111)، (d^{10}(22222 طاقات استقرار متساوية وبالتالي، فإن بنياتها الهندسية المفضلة لا تتأثر بانقسامات مدارات d ذات الصلة. وطاقات الاستقرار هي βS_σ^2 8، و βS_σ^2 4، و βS_σ^2 0 بالترتيب. نحصل على أعلى طاقات استقرار عندما تكون مدارات d فارغة ويتحقق أعلى استقرار مقترن بالمدارات الجزيئية للفلز والليجاند ($2n\ \beta S_\sigma^2$ حيث 4=n في هذه الحالة).

يعطي الغلاف نصف الممتلئ ارتفاعاً إلى $n\ \beta S_\sigma^2$ فقط لأن المدارات النابذة للارتباط الموضعة على الفلز نصف ممتلئة وليس لـd^{10} محصلة طاقات استقرار لأن هذه المدارات ممتلئة ثنائياً.

في هذه الحالات، فإن البنيات الهندسية للمعقدات تحدد بطاقات التنافر بين الليجاند والليجاند. وهذه ملخصة بالنسبة إلى رباعي الأوجه الذي يموضع الليجاندات متباعدة أكثر عن المتوسط.

يعطي الجدول رقم (١,١٨) أمثلة لمعقدات رباعية الأوجه محددة تقترن بالبنيات الإلكترونية d^0 و d^5 (عالية المغزل) و d^{10}.

الجدول رقم (١,١٨). أمثلة لمعقدات عناصر انتقالية رباعية الأوجه.

d^0	d^5(عالية المغزل)	d^{10}
$TiCl_4$	$[MnCl_4]^{2-}$	$Ni(CO)_4$
OsO_4	$[FeCl_4]^-$	$[Cu(NCCH_3)_4]^+$
$[OsO_3N]^-$		$Pt(PMe_3)_4$

يتضح كذلك من الجدول رقم (١,١٧) أن ليس للمعقدات التي لها البنية الإلكترونية (22111)، أي حيث تكون المدارات d_{xz} ، d_{yz} ، d_{xy} في رباعي الأوجه نصف ممتلئة، خيارات مفضلة.

يتوقع أن تكون هذه المعقدات رباعية الأوجه، ويمدنا الكوبالت (II) بعدة أمثلة لمثل هذه المعقدات رباعية الأوجه، مثال، $[CoCl_4]^{2-}$ و $[Co(NCS)_4]^{2-}$.

تظهر المعقدات d^8 (22220) منخفضة المغزل ميلاً واضحاً نحو البنيات الهندسية المربعة المسطحة وبالتالي، فإنه ليس من المستغرب أن توجد كثير من هذه المعقدات وبالذات لفلزات الصف الثاني والثالث الانتقالية حيث $\beta S_\sigma{}^2$ كبيرة نتيجة لكبر مكاملات ائتلاف الفلز والليجاند. بالنسبة إلى فلزات الصف الأول الانتقالية فإن $\beta S_\sigma{}^2$ ليست بذلك الكبر وموازنة جيدة تنتج بالنسبة للبنيات الهندسية رباعية الأوجه والمربعة المسطحة. وبما أن الآثار الالكترونية تفضل بنية هندسية مربعة مسطحة والتنافر بين الليجاند والليجاند فبالتالي، فإن البنية الهندسية رباعية الأوجه يزداد ميولها نحو البنية رباعية الأوجه حين يزداد التنافر بين الليجاند والآخر. مثلاً معقدات $[NiCl_2(PR_3)_2]$ حيث للفوسفينات زاوية مخروطية صغيرة تفضل البنيات الهندسية المربعة المسطحة في حين أن الفوسفينات الكبيرة تفضل بنية رباعية الأوجه.

وملفت للاهتمام أن معقدات d^8 ذات البنية المربعة المسطحة تتبنى بغير استثناء ترتيباً منخفض المغزل لأن ذلك يقود إلى طاقة استقرار عالية. وهكذا، فإن تحويل البنية من بنية مربعة مسطحة إلى رباعية الأوجه قد صاحبه تغيراً في حالة المغزل طالما أن للأخير إلكترونين منفردين في مدارات t_{2g} (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}). علماً بأن المعقدات رباعية الأوجه تُفضل بالنسبة

إلى d^{10} والمربع المسطح بالنسبة إلى d^8 فبالتالي لن يكون مستغرباً كثيراً أن تظهر معقدات d^9 مدى واسعاً للبنيات الهندسية التي تقع بين هذين النموذجين الهندسيين.

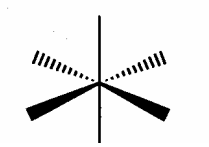
بالنسبة إلى معقدات d^6 منخفضة المغزل (22200) فإن للبنيات المربعة المسطحة والمربعات المطوية طاقات متساوية وكلاهما أكثر استقراراً بكثير من رباعي الأوجه أو الهرم المثلث.

إن المعطيات البنائية العملية المتاحة تقترح أن المربع المطوي هو أكثر بنية هندسية مستقرة. إن التحليل أعلاه قد أهمل آثار الارتباط من نوع π فإذا أخذت هذه في الاعتبار فبالتالي فإن المربع المطوي القادر على أن يستخدم مدارات d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} بفعالية أكبر في الارتباط من نوع π يقود إلى بنية هندسية أكثر استقراراً. ويمدنا $Cr(CO)_4$ الذي درس في نسيج غاز خامل بمثال محدد لمثل هذا المعقد d^6.

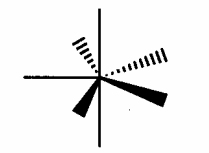
يلخص الجدول رقم (١,١٩) انقسامات مدارات d لبنيات هندسية تناسقية عامة أخرى حسبت باستخدام نفس المبادئ كتلك التي وُضحت أعلاه.

الجدول رقم (١,١٩). طاقات المدارات d الخمسة في معقدات مختلفة البنيات الهندسية وأعداد التناسق وطاقاتها الكلية بوحدات βS_σ^2.

البنية	d_{z2}	d_{x-2-y2}	d_{xz}	d_{yz}	d_{xy}	الطاقات الكلية في مدارات d للفلز
منشور مثلث ثلاثي الغطاء	-1.2796	-1.6191	-2.2441	-2.22441	-1.6191	-9.0000
مربع منشوري معكوس	0.0000	-1.3333	-2.6667	-2.6667	-1.3333	-8.0000
عشريني الأوجه	-1.3873	0.0000	-1.8551	-1.8551	-2.9026	-8.0000
منشور مثلث ثنائي الغطاء	-1.0296	-1.4316	-2.2411	-2.2411	-1.0566	-8.0000
ثنائي الهرم خماسي الأوجه	-3.2500	-1.8750	0.0000	0.000	-1.875	-7.0000
منشور مثلث مغطى	-0.7796	-0.6816	-2.2411	-2.2411	-1.0566	-7.0000
منشور مثلث	-0.5296	-0.4941	-2.2411	-2.2411	-0.4941	-6.0000

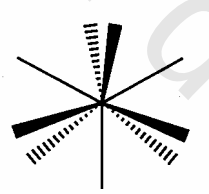


ثماني الأوجه



ثنائي الهرم خماسي الأوجه

ذو الأوجه العشرة

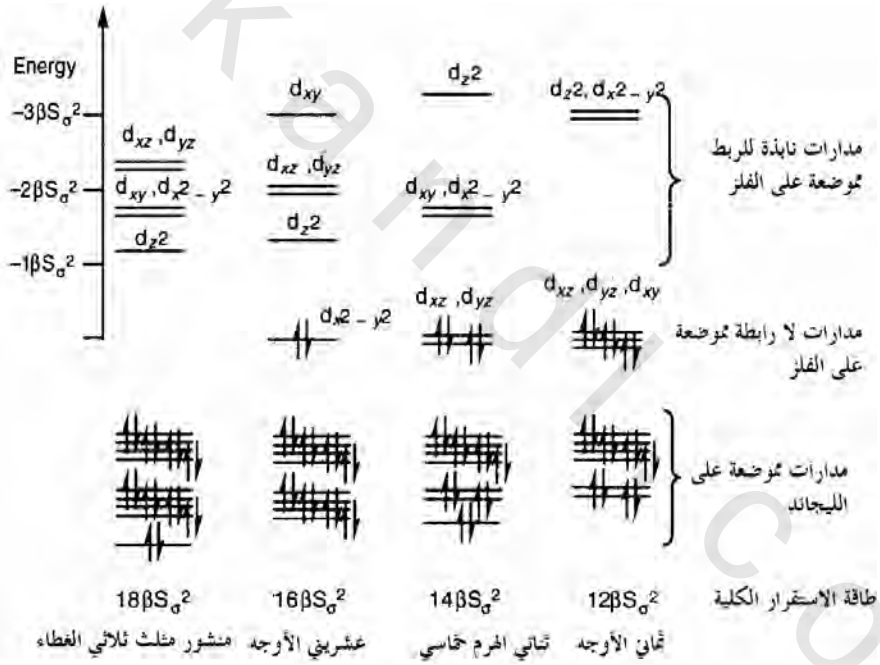


منشور ثلاثي الأوجه ثلاثي الغطاء

إن هذه المعطيات مفيدة لتعميم التحليل الهندسي لأعداد تناسق أخرى. كما أنها يمكن أن تستخدم أيضاً لتطوير تعميماً أوسع . مثلاً ، إن انقسامات مدارات d الموضحة بالشكل رقم (١,٢٢) تمدنا برؤية عن العوامل الالكترونية المسئولة عن قاعدة العدد الذري الفعّال. هذه التتابعية تزداد في عدد المدارات اللارابطة المموضعة على الفلز كلما قل عدد الليجاندات من 9 إلى 6 .بالنسبة إلى أعداد التناسق المنخفضة ، فإن الالتزام بقاعدة العدد الذري الفعّال قد يتحقق فقط إذا كانت المدارات نابذة للارتباط على

طول الروابط بين الفلز والليجاند ممتلئة .إن هذه الآثار للارتباط النابذ تخفف بآثار المنح الراجع من نوع π واختلاط مدارات d و p.

إن مدارات p الواقعة في الأعلى لا تعتبر في التبسيط للائتلاف الزاوي . ولكن بالنسبة إلى ثنائي الهرم المثلث ورباعي الأوجه والمثلث المسطح ، فإن البعض أو الكل من مدارات p يوائم تماثل مدارات d النابذة للارتباط ، واختلاط مدارات d و p يختزل صفتها النابذة للارتباط.



الشكل رقم (١,٢٢). نشوء المدارات الجزيئية للمعقدات ذات العدد التناسقي 9 - 6 التي توضح تطبيق قاعدة العدد الذري الفعّال (١٨ إلكترون).