## تأثيرالمجال الليكاندي للمعقدات الرباعية السطوح:-

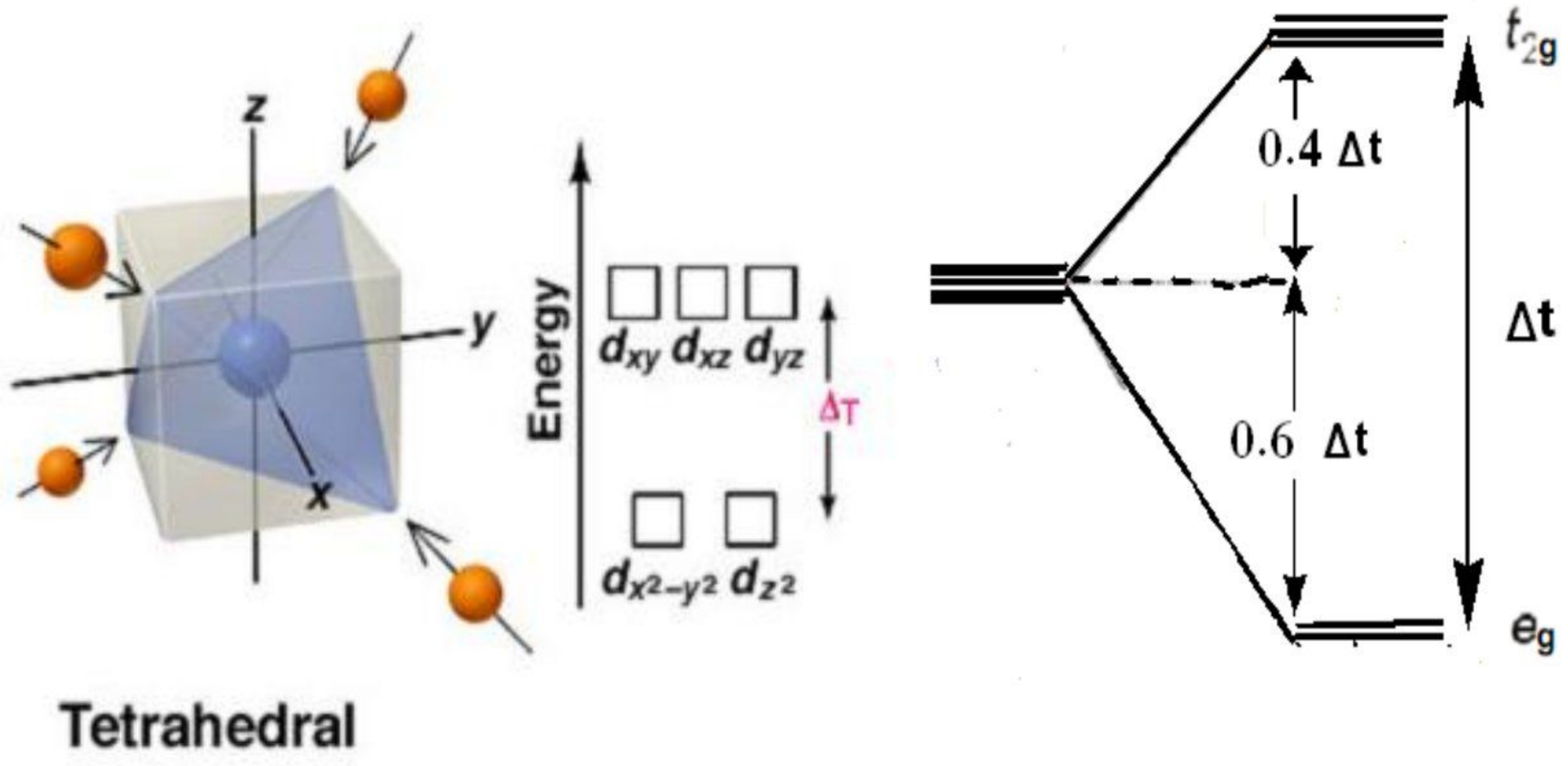
## Splitting of d Orbitals in Tetrahedral Complexes

أحد الاشكال الهندسية التي تتخذها المعقدات ذات التناسق الرباعي هو شكل رباعي السطوح وفي هذا الترتيب تكون الليكاندات اقرب لاوربيتالات $t_2g$ منها لاوربيتالات eg وبذلك فأن اوربيتالات $t_2g$ سوف تعاني تنافراً اشد مما تعانيه اوربيتالات eg وبالتالي سترتفع الطاقة لاوربيتالات $t_2g$ على عكس ماهو عليه في حالة ثماني السطوح, ولكن لوجود عدد أقل من الليكاندات لذلك فأن طاقة الانفصام في حالة رباعي السطوح تكون اقل مما هو عليه في حالة ثماني السطوح للأسباب التالية:

أولا: نظرا لوجود أربعة ليكاندات بدلاً من ستة.

ثانياً: أن أوربيتالات d لاتتكيف بصورة جيدة مع التناظر الرباعي السطوح، وهكذا فإن الانقسام في رباعي الأوجه $\Delta_t$ سوف يساوي تقريبا 4/9 الانقسام الموجود في ثماني الأوجه $\Delta_o$ ، وذلك عند ثبات بقية العوامل.

$$\Delta t = 4/9\ \Delta_o$$




و نظرا لأن قيمة$\Delta_t$ في رباعي الأوجه دائما أصغر من $\Delta_o$ في ثماني الأوجه، فالمعقدات رباعية الأوجه دائما ما تفضل عدم ازدواج الإلكترونات ويعطي معقدات برم عالي (High spin) مع جميع الليكاندات سواء كانت قوية أو ضعيفة، حيث تكون طاقة الازدواج أكبر من قيمة طاقة المجال البلوري ($p > \Delta_o$). كما نجد أن قيمة CFSE في ثماني الأوجه سوف تكون أكبر من قيمة CFSE في رباعي الأوجه. ومن مقارنة قيم CFSE في كل من رباعي السطوح وثماني السطوح في جدول أدناه، فإنه يتبين بأن الترتيبات $d^0$ , $d^5$ , $d^{10}$ سوف تساوي صفرا في كل من المعقدات رباعية السطوح وثماني السطوح.

ويلاحظ في المعقدات الرباعية السطوح إن اعلى استقرارية يضفيها المجال الليكاندي هي في نظامي $d^2$,$d^7$(high spin) ولهذا السبب يتخذ نظام $d^2$ أو$d^7$ الشكل المنتظم لرباعي السطوح. الجدول التالي يوضح قيمة (CFSE) للتشكيل ($d^n$):-



الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

| $d^n$ | High spin (HS) Octahedral Complexes | Low spin (LS) Octahedral Complexes | Tetrahedral Complexes (High spin only) |
|---|---|---|---|
| $d^1$ | -0.4 | -0.4 | -0.6 |
| $d^2$ | -0.8 | -0.8 | -1.2 |
| $d^3$ | -1.2 | -1.2 | -0.8 |
| $d^4$ | -0.6 | -1.6 | -0.4 |
| $d^5$ | 0 | -2.0 | 0 |
| $d^6$ | -0.4 | -2.4 | -0.6 |
| $d^7$ | -0.8 | -1.8 | -1.2 |
| $d^8$ | -1.2 | -1.2 | -0.8 |
| $d^9$ | -0.6 | -0.6 | -0.4 |
| $d^{10}$ | 0 | 0 | 0 |

لوحظ تجريبياً أن ايوني $d^3$ و $d^8$ ($Cr^{3+}$, $Ni^{2+}$) يفضلان إلى حد كبير التناظر الثماني السطوح , أما أيون $d^7$ ($Co^{2+}$) الذي يتخذ أحيانا التناظر الرباعي السطوح.

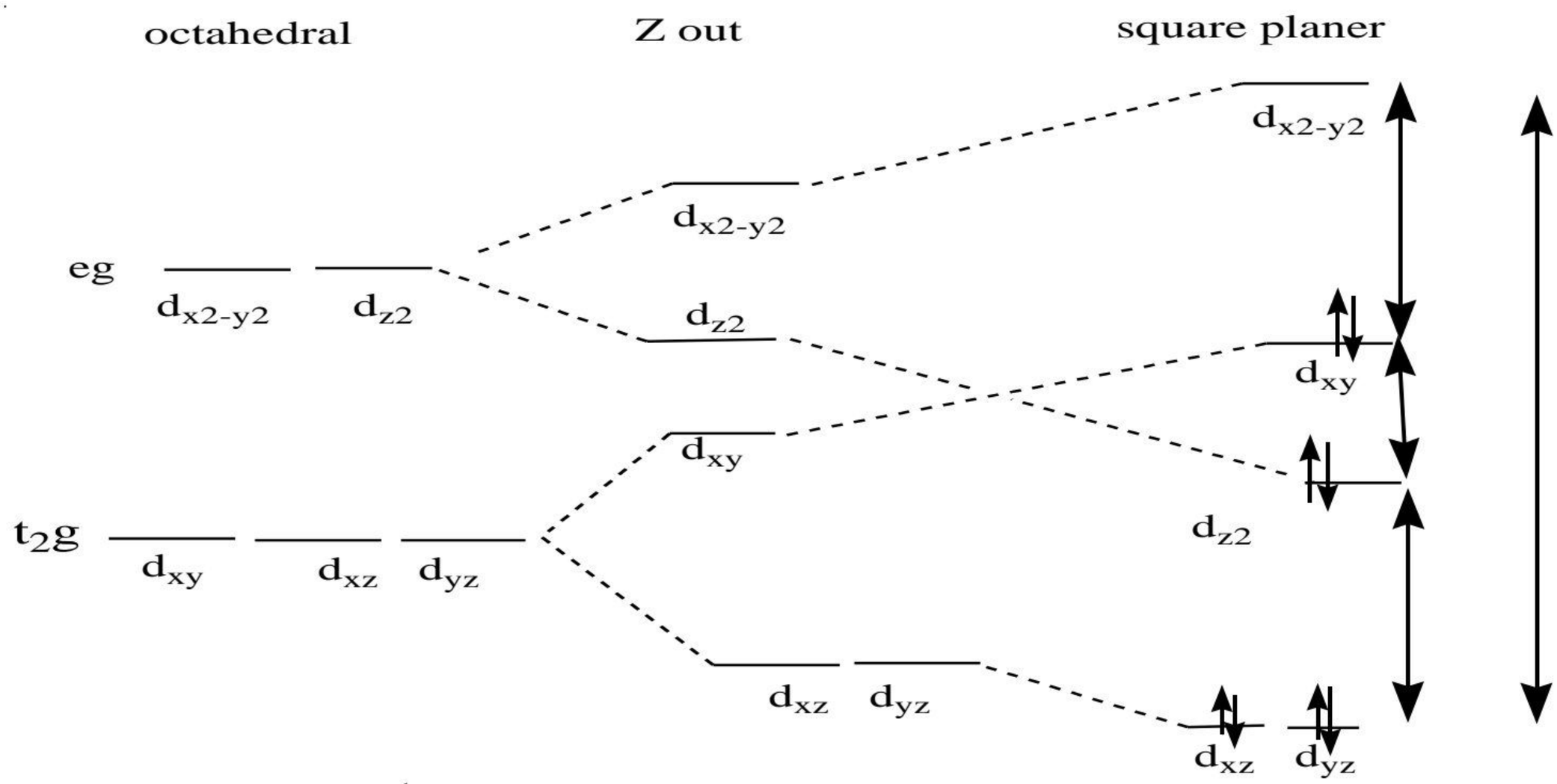
## المربع المستوي Square planar

الترتيب المربع المستوي يمكن ان يشتق من معقد Octahedral وذلك بحذف ليكاندين بوضع الترانس, في حالة حذف الليكاندات على المحور Z ينتج عنه استقرار كبير للاوربيتال $dz^2$ وانخفاض طاقات اوربيتالات dyz,dxz.

تتواجد الليكاندات المتناسقة الأربعة لهذا الشكل الفراغي على المستوي (XY) فقط, ويتولد المعقد المربع المستوي أذا تقدم التشوه في الشكل الثماني السطوح إلى حد ابتعاد الليكاندات على امتداد محور (Z) إلى اللانهاية. ولهذا فأن نظرية المجال البلوري لا تعتبر المعقدات المربعة المستوية نوعاً جديداً من المركبات التناسقية و لكنها تعتبرها حالة خاصة للتشوه الأقصى لثماني السطوح. كما يوضح الشكل أدناه هذه العلاقة فالايونات الفلزية ذات الترتيب الالكتروني $3d^8$ تتحد مع الليكاندات الواقعة في اعلى السلسلة الطيفوكيميائية لتكوين هذا النوع من المعقدات حيث تكون معقدات واطئة البرم تحتل فيها الالكترونات الثمانية الاوربيتلات $d_{yz},d_{xz},d_{xy},d_{z2}$ ويبقى الاوربيتال $d_{x2-y2}$ العالي الطاقة فارغاً.

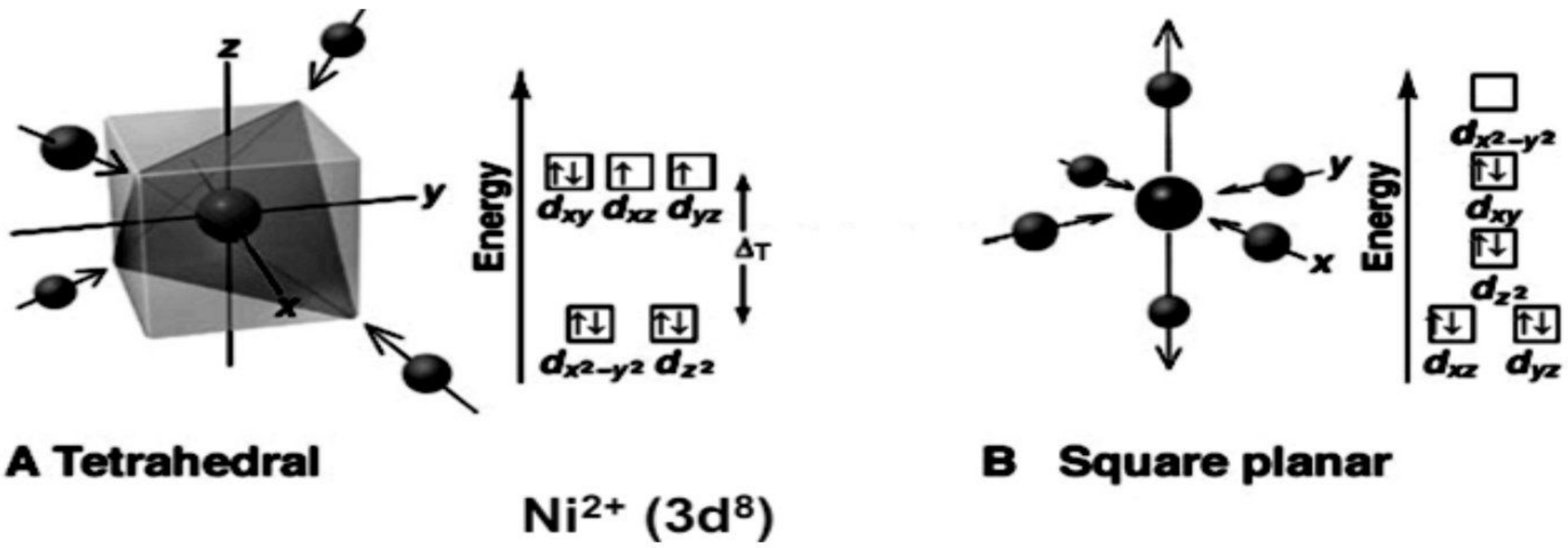


الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner




ترتفع طاقة اوربيتال $d_{x2-y2}$ بزيادة المجال المؤثر, حيث أن هذا الاوربيتال فارغاً في حالة البرم الواطئ, وسوف يكون انقسام المجال البلوري $\Delta_o$ كبيرا في العناصر الثقيلة، أو في الأصناف ذات الشحنة العالية، وبالتالي فإن معقدات Pd(II), Rh(I), Au(III), Pt(II) سوف يكون لها شكل المربع المستوي، ويشمل هذا أيضاً لليكاندات الضعيفة مثل أيونات الهاليدات. ومن الأمثلة النموذجية للأيونات الفلزية التي لها الترتيب الالكتروني $d^8$ والتي تكون معقدات مربعة مستوية واطئة البرم هي $[Pt(NH_3)_4]^{2-}$, $([PdCl_4]^{2-}$ .

$,[PtCI_4]^{2-}$ $,[Ni(CN)_4]^{2-}$




طاقة انفصام المجال البلوري لمعقدات المربع المستوي تساوي $\Delta_{sp} = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 > \Delta_o$

## التشوه الرباعي في المعقدات ثمانية السطوح (تشوه جان- تيلر):

التشوه يقصد به تحول الشكل الفراغي للمعقد الثماني السطوح المنتظم المتناظر إلى شكل ثنائي الهرم المربعي الأقل تناظراً بتحرك الليكاندات في وضع ترانس, الشكل الثماني السطوح هو المفضل بالنسبة إلى ايون فلزي موجب محاط بست شحنات سالبة لكن إذا أختلف التوزيع لهذه الشحنات بسبب الترتيب الالكتروني غير المتماثل لبعض ايونات الفلزات فيصبح الشكل الثماني غير مستقر ونظرية جان - تيلر تعالج هذه التغيرات.

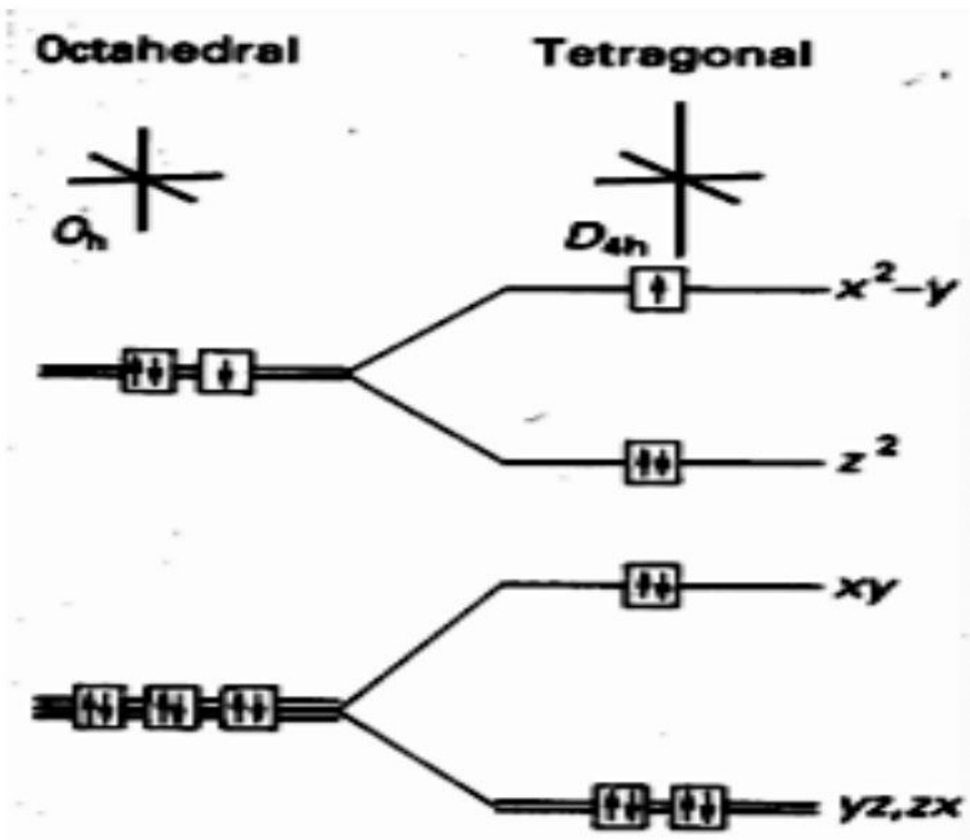


الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

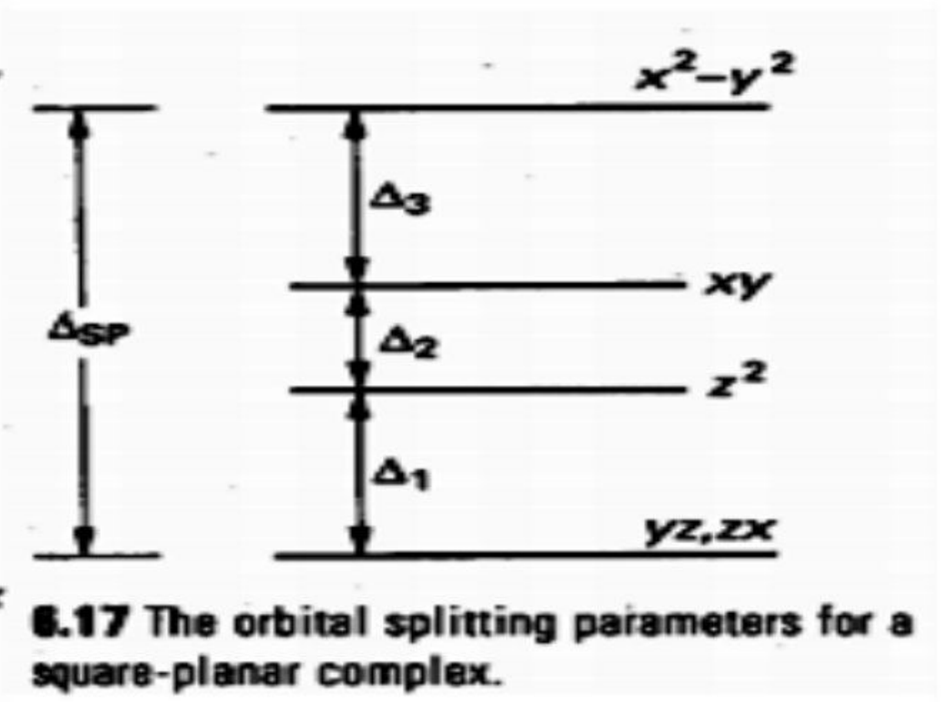
لتوضيح ذلك نأخذ مثال أيون النحاس الثنائي ($d^9$) وتتوزع الالكترونات بالصيغة $(t_2g)^6\ (eg)^3$ فيكون التوزيع باحتمالين:

$$(d_{z2})^2(d_{x2-y2})^1 \quad (A) \qquad\qquad (d_{z2})^1(d_{x2-y2})^2 \quad (B)$$

ففي الصيغة (A) أوربيتال ($d_{x2-y2}$) يكون غير ممتلئ, فأن الليكاندات في المستوي xy تنجذب نحو نواة النحاس بشدة أقوى من انجذاب الليكاندات الموجودة على امتداد إحداثي Z, ونتيجة لهذا التجاذب غير المتكافئ تكون المسافة بين فلز- ليكاند في المستوي XY اقصر من المسافة بين فلز- ليكاند على المحور Z ويعني ذلك وجود أربعة أواصر قصيرة في مستوي XY واصرتين طويلتين على امتداد المحور Z, وهذا يمثل شكل ثماني السطوح منحرف distorted, وإطالة الأواصر إلى مالا نهاية يؤدي إلى تكوين الشكل الرباعي المربع المستوي Square planer.




**6.16** The effect of tetragonal distortions (compression along *x* and *y* and extension along *z*) on the energies of *d* orbitals. The electron occupation is for a $d^9$ complex.




**6.17** The orbital splitting parameters for a square-planar complex.

حيث يظهر الترتيب المماثل في مركبات الايونات الاتية:

| **Electronic configuration** | **$t_2g$ eg** | **Examples** |
|---|---|---|
| high spin $d^4$ | $(t_2g)^3\ (eg)^1$ | Cr(II), Mn(III) |
| low spin $d^7$ | $(t_2g)^6\ (eg)^1$ | Co(II), Ni(III) |
| $d^9$ | $(t_2g)^6\ (eg)^3$ | Cu(II), Ag(II) |



الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

و لو كان ترتيب إليكترونات المدار d متماثلا بالنسبة لمجال الليكاند ثماني الأوجه فإنها سوف تتنافر مع الليكاندات الستة بالتساوي، وعليه فإنه سوف يتكون شكل ثماني السطوح منتظم. حيث يظهر الترتيب المتماثل في الترتيبات الالكترونية التالية:

| **Electronic configuration** | **$t_2g$ eg** | **Nature of ligand field** | **Examples** |
|---|---|---|---|
| $d^0$ | | Strong or weak | $Ti^{IV}O_2$ , $[Ti^{IV}F_6]^{2-}$ |
| $d^3$ | $(t_2g)^3$ (eg) | Strong or weak | $[Cr^{III}(oxalate)_3]^{3-}$,$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ |
| $d^5$ | $(t_2g)^3$ $(eg)^2$ | Weak | $[Mn^{II}F_6]^{4-}$, $[Fe^{III}F_6]^{3-}$ |
| $d^6$ | $(t_2g)^6$ (eg) | Strong | $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ |
| $d^8$ | $(t_2g)^6$ $(eg)^2$ | Weak | $[Ni^{II}F_6]^{4-}$, $[Ni^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ |
| $d^{10}$ | $(t_2g)^6$ $(eg)^4$ | Strong or weak | $[Zn^{II}(NH_3)_6]^{2+}$, $[Zn^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ |

إما الحالة (B) فهي عكس الحالة (A) وأيضا نادرة الحدوث.

إما الترتيب غير المتماثل الحاصل في اوربيتالات ($t_2g$) يكون اقل أهمية ويسبب انحرافاً اصغر بكثير من الانحراف الذي يعزى للترتيب غير المتناظر في اوربتالي (eg) وذلك لأن اوربيتالات ($t_2g$) اقل تأثراً بالليكاندات المحيطة من اوربيتالي (eg) والتركيب غير المتماثل لاوربيتالات ($t_2g$) نجده في:

| **Electronic Configuration** | **$t_2g$ eg** | **Nature of Spin** |
|---|---|---|
| $d^1$ | $(t_2g)^1$ (eg) | High spin |
| $d^2$ | $(t_2g)^2$ (eg) | High spin |
| $d^4$ | $(t_2g)^4$ (eg) | Low spin |
| $d^5$ | $(t_2g)^5$ (eg) | Low spin |
| $d^6$ | $(t_2g)^4$ $(eg)^2$ | High spin |
| $d^7$ | $(t_2g)^5$ $(eg)^2$ | High spin |

في المعقدات ذات الشكل ثماني الأوجه فإن التشوهات الناتجة من مستويات $t_2g$ سوف تكون صغيرة جدا و لا يمكن اكتشافها، ولكن التشوهات الناتجة من الامتلاء غير المتساوي لمدارات eg ذات أهمية كبيرة.



الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner