

## المحاضرة التاسعة

## تأثير المجال الليكائدي للمعقدات الرباعية السطوح :-

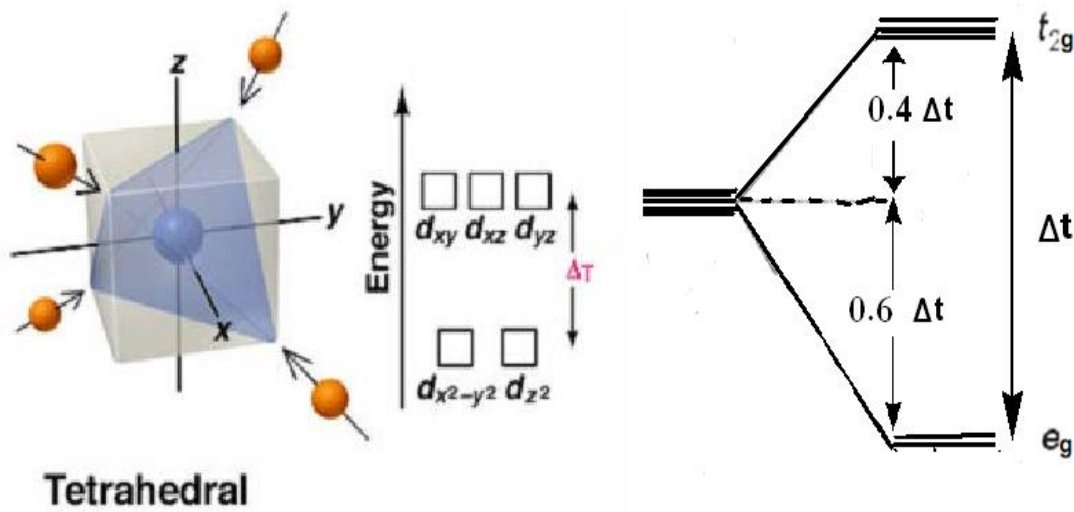
## Splitting of d orbitals in Tetrahedral Complexes

أحد الأشكال الهندسية التي تتخذها المعقدات ذات التناسق الرباعي هو شكل رباعي السطوح وفي هذا الترتيب تكون الليكائدات أقرب لاوربيتالات  $t_{2g}$  منها لاوربيتالات  $e_g$  وبذلك فإن اوربيتالات  $t_{2g}$  سوف تعاني تنافراً أشد مما تعانيه اوربيتالات  $e_g$  وبالتالي سترتفع الطاقة لاوربيتالات  $t_{2g}$  على عكس ما هو عليه في حالة ثماني السطوح، ولكن لوجود

عدد أقل من الليكاندات لذلك فإن طاقة الانقسام في حالة رباعي السطوح تكون أقل مما هو عليه في حالة ثماني السطوح  
للسبب التالية: أولاً: نظراً لوجود أربعة ليكاندات بدلاً من ستة ، ثانياً: أن أوربيبتالات  $d$  لا تتكيف بصورة جيدة مع  
التناظر الرباعي السطوح ، و هكذا فإن الإنقسام في رباعي الأوجه  $\Delta t$  سوف يساوي  $4/9$  الإنقسام الموجود في  
تقريباً

$$\Delta t = 4/9 \Delta_0$$

ثمانى الأوجه  $\Delta_0$  ، و ذلك عند ثبات بقية العوامل.



Tetrahedral

و نظراً لأن قيمة  $\Delta t$  في رباعي الأوجه دائماً أصغر من  $\Delta_0$  في ثماني الأوجه ، فالمعقدات رباعية الأوجه دائماً ما  
تفضل عدم ازدواج الإلكترونات و يعطي معقدات برم عالي (High spin) مع جميع الليكاندات سواء كانت قوية أو  
ضعيفة ، حيث تكون طاقة الازدواج أكبر من قيمة طاقة المجال البلوري ( $p > \Delta_0$ ). كما نجد أن قيمة  
CFSE

ثمانى الأوجه سوف تكون أكبر من قيمة CF SE في رباعي الأوجه . ومن مقارنة قيم CF SE في كل من رباعي

السطوح و ثماني السطوح في جدول أدناه ، فإنه يتبين بأن الترتيبات  $d_0$  ,  $d_5$  ,  $d_{10}$  سوف تساوي صفراً في  
كل من

المعقدات رباعية السطوح و ثماني السطوح.

ويلاحظ في المعقدات الرباعية السطوح إن اعلى استقرارية يضيفها المجال الليكاندي هي في نظرياً  
 $d_2, d_7$  (high spin) ولهذا السبب يتخذ أو  $d_7$  الشكل المنتظم لرباعي السطوح. الجدول التالي يوضح قيمة  
نظام  $d_2$

(CFSE) للتشكيل  $(d^n)$  :-

$D^n$	High spin (HS)	Low spin (LS)	Tetrahedral
-------	----------------	---------------	-------------

D	Octahedral	Octahedral	Complexes
$d^1$	-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 أيوني  $d^3$  و  $d^8$  ( $Ni^{2+}$ ) يفضلان إلى حد كبير التناظر الثماني السطوح ، أما أيون  $d^7$  ( $Cr^{3+}$ ) ، الذي يتخذ أحيانا التناظر الرباعي السطوح.

### 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 بتحريك الليكاندات في وضع ترانس ، الشكل الثماني السطوح هو المفضل بالنسبة إلى أيون فلزي موجب محاط بست شحنات سالبة لكن إذا اختلف التوزيع لهذه الشحنات بسبب الترتيب الإلكتروني الغير متماثل لبعض أيونات الفلزات فيصبح الشكل الثماني غير مستقر ونظرية جان – تيلر تعالج هذه التغيرات . لتوضيح ذلك نأخذ مثال أيون النحاس الثماني ( $d^9$ ) وتتوزع الإلكترونات بالصيغة  $(e_g)_3(t_{2g})_6$  فيكون التوزيع باحتمالين :

$$(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^2 (B)$$

$$(d_{z^2})^2(d_{x^2-y^2})^1 (A)$$

ففي الصيغة (A) أوربيتال  $(d_{x^2-y^2})$  يكون غير ممتلئ ، فإن 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 اقصر من المسافة بين فلز- ليكاند على المحور  $Z$  ويعني ذلك وجود أربعة أواصر قصيرة في  $XY$

مستوي  $XY$  واصرتين طويلتين على امتداد المحور  $Z$  ، وهذا يمثل شكل ثماني السطوح منحرف ، وإطالة **distorted**

الأواصر إلى مالا نهاية يؤدي إلى تكوين الشكل الرباعي المربع المستوي **square planer**.

حيث يظهر الترتيب المماثل في مركبات الايونات الالية:

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)

و لو كان ترتيب الإلكترونات المدار  $d$  متماثلاً بالنسبة لمجال الليكاند ثماني الأوجه فإنها سوف تتناظر مع الليكاندات الستة بالتساوي، و عليه فإنه سوف يتكون شكل ثماني السطوح منتظم. حيث يظهر الترتيب المتماثل في الترتيبات الإلكترونية 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) وأيضاً نادرة الحدوث.

إما الترتيب الغير متماثل الحاصل في اوربيتالات  $(t_{2g})$  يكون أقل أهمية ويسبب انحرافاً اصغر بكثير من الانحراف الذي يعزى للترتيب الغير متناظر في اوربتالي  $(eg)$  وذلك لأن اوربيتالات  $(t_{2g})$  أقل تأثراً بالليكاندات المحيطة من اوربيتالي  $(eg)$  والتركيب الغير متماثل 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 ، و لكن التشوهات الناتجة من الامتلاء غير المتساوي لمدارات  $eg$  ذات أهمية كبيرة.