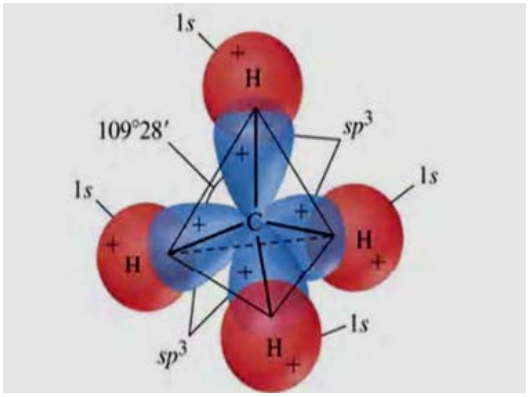
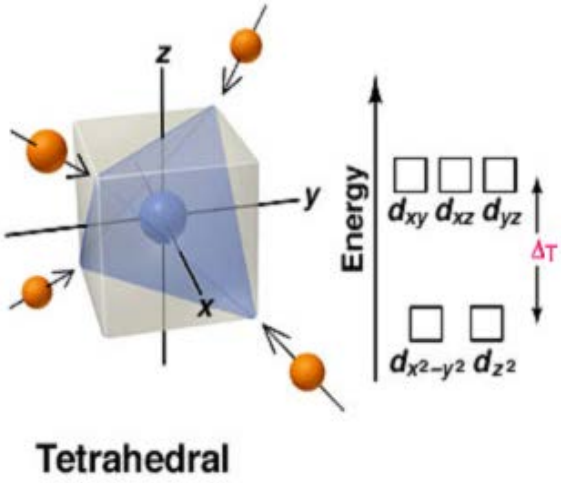
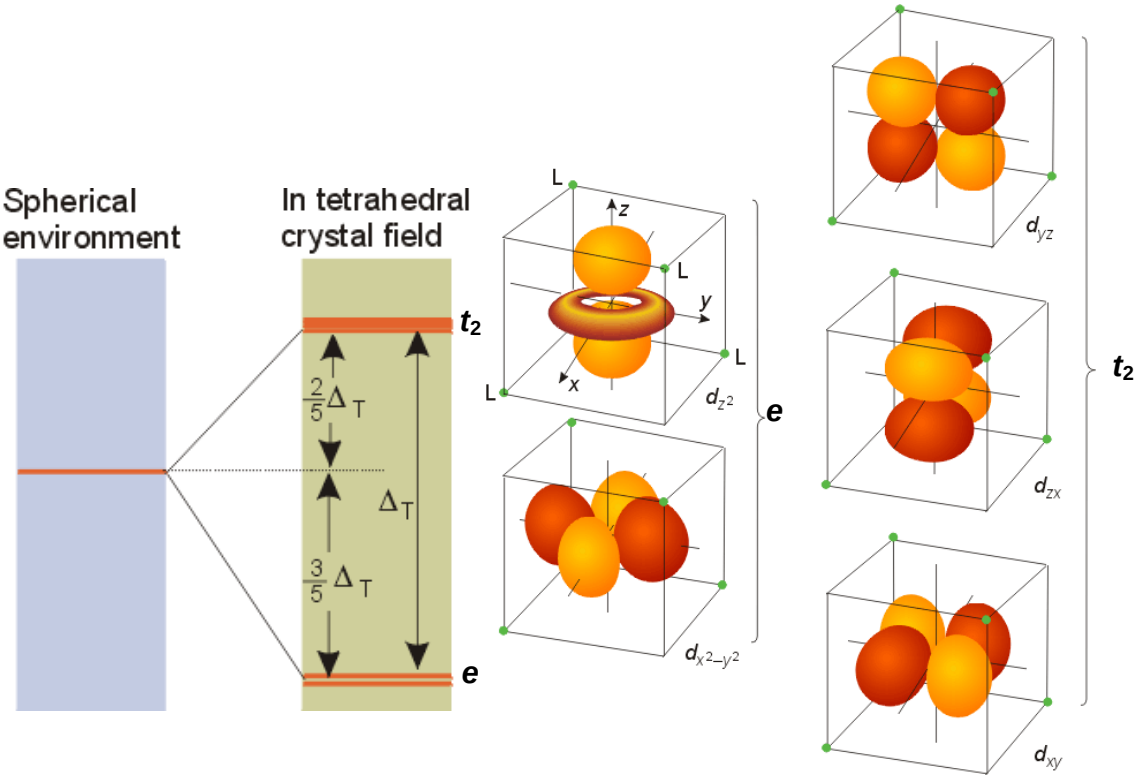
ثانيا:تأثير المجال البلوري في معقدات رباعية الأوجه: (عدد التاسق ٤)

و بالطريقة نفسها يمكن دراسة تأثير مجال كهروستاتيكي لأربعة أيونات سالبة تحيط بأيون العنصر الانتقالي "M" في أركان شكل رباعي السطوح ، و الفلز المركزي متواجد في مركز الشكل.

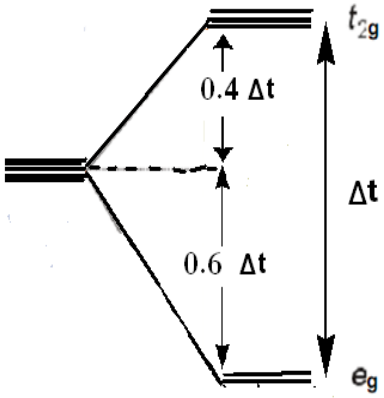




يرتبط شكل رباعي الأوجه بالمكعب ، حيث تحتل ذرة الفلز مركز المكعب ، في حين أن أربعة ليكندات تحتل أربعة أركان من الثمانية ، و توجه الاتجاهات x, y, z توجه إلى مراكز أوجه المكعب ، و توجه مدارات e في إتجاه المحاور x, y, z (اتجاه مراكز الأوجه ، في حين أن مدارات t_2 توجه بين المحاور x, y, z (أي في اتجاه مراكز حواف المكعب) .



ولا ينطبق اتجاه اقتراب الليكاندات بالضبط مع اتجاه كل من مدارات (et_2 ,)، حيث أن الزاوية بين المدار e و الذرة المركزية و الليكاند ، تساوي نصف زاوية الشكل رباعي الأوجه (١٠٩.٢٨) و التي تساوي بالتالي (٤٤°-٥٤°) ، و الزاوية بين مدار t_2 و الذرة المركزية و الليكاند تساوي ٣٥°، و على هذا فإن المدارات tسوف تكون أقرب إلى إتجاه الليكاندات عن المدارت e(يتضح أن المدارات t_2سوف تبعد بمقدار نصف ضلع المكعب من الليكاندات ، في حين أن المدارات eسوف تبعد بمقدار نصف قطر المكعب) . و يؤدي اقتراب الليكاندات إلى زيادة الطاقة لكل من طاقة مجموعتي المدارات ، و لكن نظرا لأن المدارات t تكن أقرب لليكاندات ، فإن طاقتها ترتفع بدرجة أكبر .و انفصام المجال البلوري في شكل رباعي الأوجه يكون معاكسا لما هو موجود في معقد ثماني الأوجه.

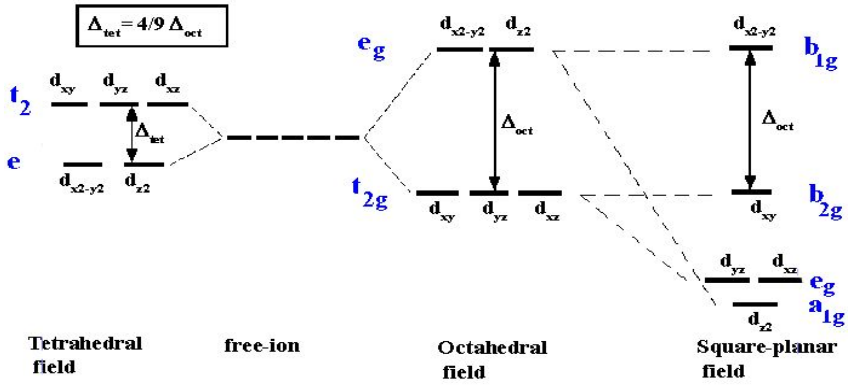


هذه المعقدات ليس لها مركز تماثل بصفة عامة لذلك تكتب بطريقة ترمز لذلك (e , t_2) ، حيث أن مدارات t_2 تفقد سمات التماثل (grade) لقربها من الليكاندات ، بينما تحافظ مدارات e على صفات التماثل لبعدها .

وعند تطبيق قاعدة مركز الثقل (center of gravity) ، فإن طاقة المدارات الموجودة في المستوى t_2ترتفع بمقدار $٠.٤\Delta_t$ ، و أن طاقة المدارات الموجودة في المستوى e ستنخفض بمقدار $0.6\Delta_t$. فتكون معكوس ثماني السطوح .

و قيمة انقسام المجال البلوري Δ_t في معقدات رباعي الأوجه سوف تقل كثيرا عن الانقسام في مجال ثماني الوجه للأسباب التالية: **أولا:** نظرا لوجود أربعة ليكاندات بدلا من ستة ، فإن مجال الليكاند يساوي 2/3 فقط من قيمته ، **ثانيا:** ونظرا لأن حقيقة المدارات لا تنطبق مع اتجاه الليكاندات ، سوف يقلل تقريبا الانقسام بقيمة إضافية مقدارها 2/3 ، و هكذا فإن الإنقسام في رباعي الأوجه Δ_t سوف يساوي تقريبا 4/9 الانقسام الموجود في ثماني الأوجه Δ_oو ذلك عند ثبات بقية العوامل. و فيما يلي مخطط مستويات الطاقة للأشكال الفراغية المختلفة الشائعة:

Crystal field d orbital splitting diagrams for common stereochemistries.



ونظرا لأن قيمة Δ_tفي رباعي الأوجه دائما أصغر من Δ_o في ثماني الأوجه ، فمعقدات رباعي الأوجه دا ئما ما تفضل عدم ازدواج الإلكترونات و يعطي البرم العالي مع جميع الليكاندات سواء كانت قوية أو ضعيفة ، حيث تكون طاقة الازدواج أكبر من قيمة طاقة انفصام المجال البلوري $(p > \Delta_o)$. كما نجد أن قيمة CFSE في ثماني الأوجه سوف تكون أكبر من قيمة CFSE في رباعي الأوجه .

و من مقارنة قيم CFSE في كل من رباعي الأوجه و ثماني الأوجه في الجدول ، فإنه يتبين بأن الترتيبات d^0 , d^5 , d^{10} سوف تساوي صفرا في كل من معقدات رباعي و ثماني الأوجه.

و بمقارنة التوزيعات الإلكترونية d^1 , d^6 في مجال الليكاند الضعيف (البرم العالي) فإن الفقد في قيمة CFSEعندما يكون معقد رباعي الأوجه بدلا من تكون معقد ثماني الأوجه يكون بمقدار $٠.١٣\Delta_o$، نظرا لأن كل الكترون يدخل في

المدارات الأقل طاقة تعطي استقرار أكبر للمعقد ، و بالتالي فإن معقدات ثماني الأوجه تكون أكثر ثباتا و أكثر شيوعا من معقدات رباعي الأوجه ، و يرجع ذلك جزئيا إلى وجود ثبات للمجال البلوري أكبر.

و تفضل معقدات رباعي الأوجه في الحالات التالية:

١. عند تكون الليكاندات كبيرة الحجم و ضخمة ، حيث تسبب ازدحاما في معقد ثماني الأوجه.
٢. حينما تكون ذرة الفلز المركزية ذات حالة تأكسد منخفضة ، و هذا يقلل من قيمة Δ_o.
٣. عندما يكون التوزيع الالكتروني لذرة الفلز المركزية هو (high spin), d^5 d^{10} , d^0 حيث إنه لا يوجد CFSE .

و تكون كثير من كلوريدات و بروميدات و يوديدات العناصر الانتقالية معقدات رباعية الأوجه.

العوامل المؤثرة على قيمة 10Dq والسلسلة الكيموطيفية:

١. حالة الأكسدة لأيون الفلز . Oxidation state

تزداد قيمة Δ_o كلمازاد عدد تأكسد الفلز و صغر نصف قطره ، و على هذا فإن قيمة Δ_o للمعقدات المحتوية على M^{3+} تكون ذات قيمة مضاعفة تقريبا للقيمة الموجودة في حالة المعقدات المحتوية على M^{2+} كما يتضح من السلسلة الآتية:

$$Co^{3+}>V^{3+}>Cr^{3+}>Fe^{3+}>V^{2+}>Fe^{2+}>Co^{2+}>Ni^{2+}>Mn^{2+}$$

فزيادة الشحنة على الأيون الفلزي يقلل حجم الأيون الفلزي و يؤدي ذلك الى جذب الليكاندات أكثر و جعلها أقرب من مدارات d للفلز، مما يزيد من قوة التنافر بين الليكاندات والمدارات أكثر، و يجعل المدارات أكثر تهيجا و تزداد بالتالي درجة انقسام مدارات d.

٢. طبيعة الأيون الفلزي:

لاتتغير قيمة Δ_o كثيرا بين أيونات السلسة الواحدة التي لها حالة تأكسد واحدة . بينما تزداد قيمة Δ_o كلما اتجهنا أسفل المجموعة في العناصر الانتقالية كما يلي:

$$Ir^{3+}(41000\ cm^{1-}) > Rh^{3+}(34000\ cm^{1-}) > Co^{3+}(23000\ cm^{1-})$$

$$^{٥}d^6>4d^6 \qquad >3d^6$$

باستخدام ليكاند واحد (NH_3) لاجراء عملية المقارنة ، وعدد أكسدة واحدة (+٣)وعدد تناسق واحد (٦)، فيكون الاختلاف فقط في رقم الغلاف الرئيسي . نلاحظ أن الليكاند يكون قريب من المدار 5d لأنه أكبر من 4d و 3d ، فيصبح تأثيره أكبر عليه مما يؤدي إلى قوة تنافر أعلى مع 5d و قيمة Δ_o تصبح أكبر.

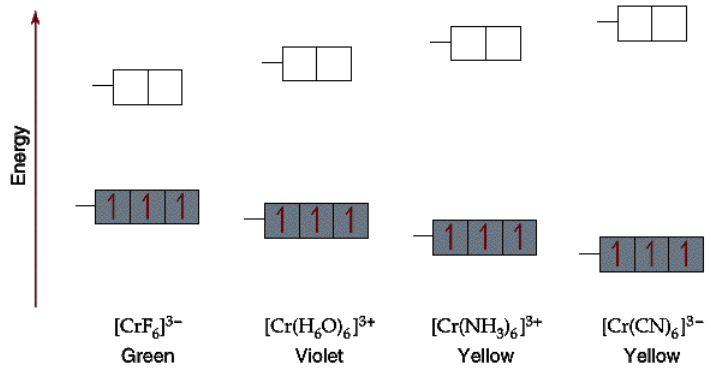
و هذا يفسر ظهور معقدات ذات برم واطئ low spin بدون استثناء تقريبا مع عناصر السلسلة الثانية والثالثة ، مقارنة مع ظهور مركبات معقدة مع عناصر السلسلة الأولى ذات البرم العالي high spin.

٣. الشكل الهندسي للمعقد:

قيمة انفصام المجال البلوري في معقدات رباعي السطوح تساوي $\Delta_t = 4/9\ \Delta_{oct.}$ ، فيكون بالتالي قيمة Δ_oفي رباعي السطوح أقل من ثماني السطوح .وبالتالي فإن الليكاندات التي تكون معقدات رباعي السطوح تكون ضعيفة ، و التي تكون شكل المربع المستوي تكون أقوى ما يمكن ، مثل $(CO,\ CN^-)$ أي المركبات التي تحتوي الاصرة باي لدخول المدار d في تكوين الاواصر.

٤-طبيعة الليكاندات:

تؤثر طبيعة الليكاندات على درجة انقسام مدارات d وبالتالي على قيم Δ_oوتظهر بوضوح في اطياف الامتصاص . وبدراسة الطيف الالكتروني لسلسلة كاملة من معقدات الفلز الانتقالي ساعدت على إيجاد طاقة الانفصام Δ_oعمليا، ووُجد أن قيمة Δ_oلأي أيون فلزي انتقالي تختلف حسب الليكاند المتصل بالفلز ، كما يتضح في المثال التالي:



وتسمى الليكاندات التي تسبب انقساما ضئيلا لمستويات المدار d بالليكاندات الضعيفة المجال؛ في حين أن التي تحدث انقساما كبيرا يطلق عليها الليجاندات القوية المجال، و يمكن ترتيب الليكاندات الشائعة في سلسلة على حسب قوتها ، وتسمى هذه السلسلة بالسلسلة الطيفوكيميائية ، و هي كالتالي:

$$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < CH_3CN < NH_3 < en < bipy < phen < NO_2^- < PPh_3 < CN^- < CO$$

والانقسام الناتج من الليكاندات القوية مثل CN^-تكون ضعف الناتج من الليكاندات الضعيفة. و يلاحظ أنه لا توجد قاعدة ثابتة لايجاد السلسلة ، بل يمكن دراسة تأثير كل مجموعة على حدة.ومن الممكن تقسيم طبيعة الليكاندات إلى قسمين:

١) حجم الليكاند:

كلما صغر حجم الليكاند ؛ كلما أصبح ليكاند قوي.

$$F^- > Cl^- > Br^- > I^-$$

نظرا لصغر حجم الفلور ، فإنه يقترب أكثر (من مدارات d) فيكون تأثيره أكبر على عملية الانفصام نتيجة قوى التجاذب و تصبح قيمة Δ_o بالتالي كبيرة و تقل كلما كبر حجم الهالوجين

٢) تأثير عدد أزواج الالكترونات الحرة على قيمة Δ_o .

كلما قل عدد أزواج الالكترونات الحرة ؛ كلما زادت عملية الرنين (localization) ، فتنتقل الالكترونات بسهولة و تصبح موجهة مباشرة إلى الفلز ، فتؤدي إلى انقسام كبير في مدارات d ، و يصبح الليكاند قوي.

$$M\text{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:^- \quad < \quad M\text{-}\ddot{O}H_2 \quad < \quad M\text{-}:NH_3$$

ان الترتيب في السلسلة الطيفوكيميائية يصعب فهمها و تطبيقها حسب نظرية المجال البلوري ا لتي تكون نتيجة لتأثير كهروستاتيكي بحت بين الليكاند والأيون المركزي والتي لم تعترف بوجود الترابط التساهمي، واعتبرت الليكاند نقاط مشحونة فقط. حيث يتضح أن الليكاندات القوية ليست بالضرورة ذات شحنة سالبة أو ذات عزم قطبي عالي ، و نجد أن الليكندات المتعادلة مثل H_2O و CO أقوى من الليكندات السالبة مثل OH^- و F^-، و الأمونيا تولد مجالا أقوى من الماء مع أن العزم القطبي لها أصغر من العزم القطبي للماء. و هذا يتعارض مع الفرضية الأساسية للنظرية.

ولقد تم معالجة هذه الفرضية بنظرية المجال الليكاندي الذي أخذ الترابط التساهمي بين الليكندات و الفلز في الاعتبار،وتمكنت من الوصول الى فهم سلاسل الكيمياء الطيفية لليكاندات من خلال اعتبار الترابط π.

٤. تأثير الاصرة π. *(تفسر عند دراسة نظرية المجال الليجاندي).*