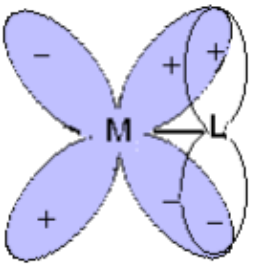
ترابط باي π Bonding

ان ترابط π يعد مهما في المعقدات الفلزية حيث تتكون بواسطته معقدات مستقرة تحتوي على روابط فلز – ليكاند من نوع π. يصنف هذا الترابط الى اصناف عدة ، اعتمادا على الجهة التي تمنح الزوج الالكتروني لترابط باي، فيها اذا كان من الفلز او الليكاند ، كذلك على نوع المدارات المانحة للمزدوج الالكتروني والمدارات المستقبلة له، وهذه الاصناف هي:

١- M (d π) → L (p π) منح الالكترونات من مدارات d في ذرة الفلز الى مدارات p الفارغة في الليكاند.



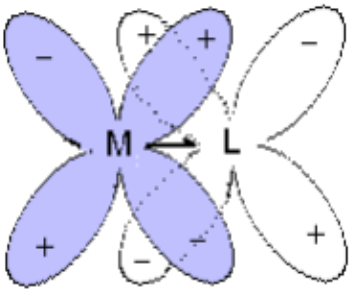
M = العناصر الانتقالية الاخيرة في حالات اكسدة واطئة

L = CO، NO_2^- ،CN^- ،RNC

M = العناصر الانتقالية الاخيرة في حالات اكسدة واطئة

L = CO، NO_2^- ،CN^- ،RNC

٢- M (d π) → L (d π) منح الالكترونات من مدارات d في ذرة الفلز الى مدارات d الفارغة في ذرة الليكاند.



M = العناصر الانتقالية الاخيرة في حالات اكسدة واطئة

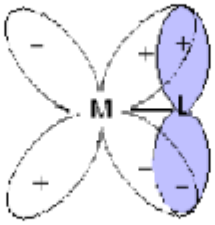
L = PF_3 ،PR_3 ،SR_2

٣- $M\ (p\ \pi) \rightarrow L\ (p\ \pi)$ منح الالكترونات من مدارات p في ذرة الليكاند الى مدارات p الفارغة في ذرة الفلز، وهو نادر.

Be ، B = M

NH_2^- ،F^- ،O^{2-} = L

٤- $M\ (d\ \pi) \rightarrow L\ (p\ \pi)$ منح الالكترونات من مدارات p في ذرة الليكاند الى مدارات d الفارغة في ذرة الفلز.



M = العناصر الانتقالية الاولى في حالات اكسدة عالية

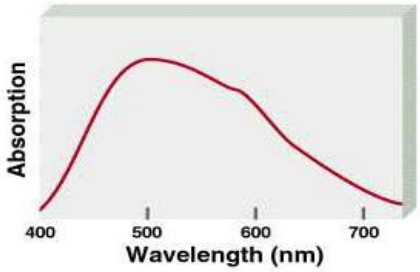
NH_2^- ،NH^{2-} ،N^{3-} ،F^- ،O^{2-} = L

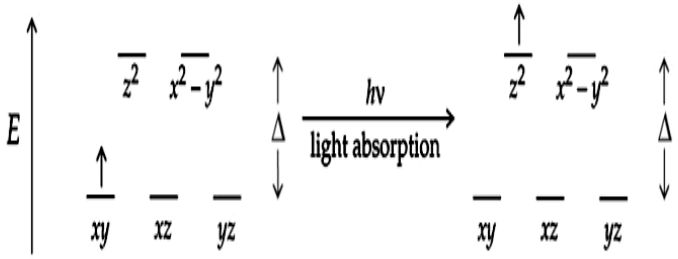
حساب مقدار طاقة انفصام المجال البلوري $(10Dq)$:-

يمكن قياس قيمة المقدارعن طريق معرفة الطاقة اللازمة لإنتقال الكترون من المستوى (t_{2g}) الحالة المستقرة إلى(e_g)الحالة المثارة ومن المعروف أن الإلكترونات تميل لأن تستقر في المدارات الأقل في الطاقة وأيضاً تميل بأن تكون طليقة ومنفردة حسب قاعدة هوند .

ففي حالة المعقد $[Ti(H_2O)]^{3+}$ فإن أيون التيتانيوم (Ti^{3+}) وتركيبه الإلكتروني (d^1) الذي يحتل فيه الإلكترون المستوى الأقل في الطاقة المستوى(t_{2g}) ، فنجد أن عملية انتقال الإلكترون من الحالة المستقرة الى الحالة المثارة

حيث يتحول لون المحلول ايون التيتانيوم(Ti^{3+}) للبنفسجي نتيجة لامتصاص طاقة ضوئية لكي ينتقل هذا الالكترون الوحيد من اوربيتالات t_2g الى احد اوربيتالات eg و يعطي طيف هذا المعقد حزمة امتصاص عند 20,400سم$^{-1}$ (500nm)التي تمثل قيمة Δ_o كما ممثل بالشكل.

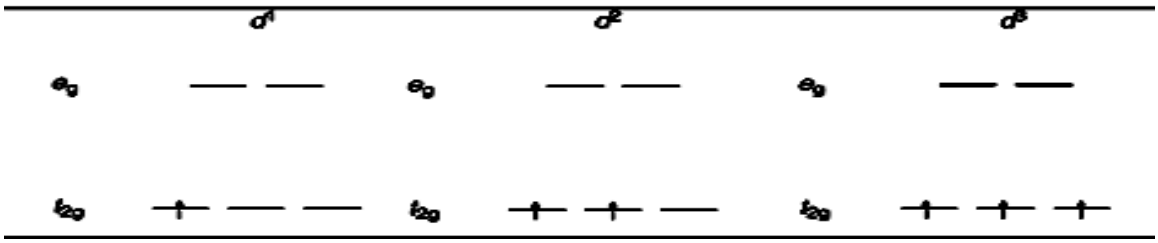




تميل الالكترونات في حالة السكون إلىإشغال اوربيتالات t_2g قبل اوربيتالي eg وهذا الملئ التدريجي يعطي استقرارية تضاف إلى استقرارية الايون الحر وهذه الطاقة الاضافية تدعى طاقة استقرار المجال البلوري (Crystal field Stabilization Energy)، و تحسب الطاقة الكلية لأستقرارية المجال البلوري من المعادلة :

$$CFSE = -0.4\ \Delta_o\ n_{t2g} + 0.6\ \Delta_o\ n_{eg}$$

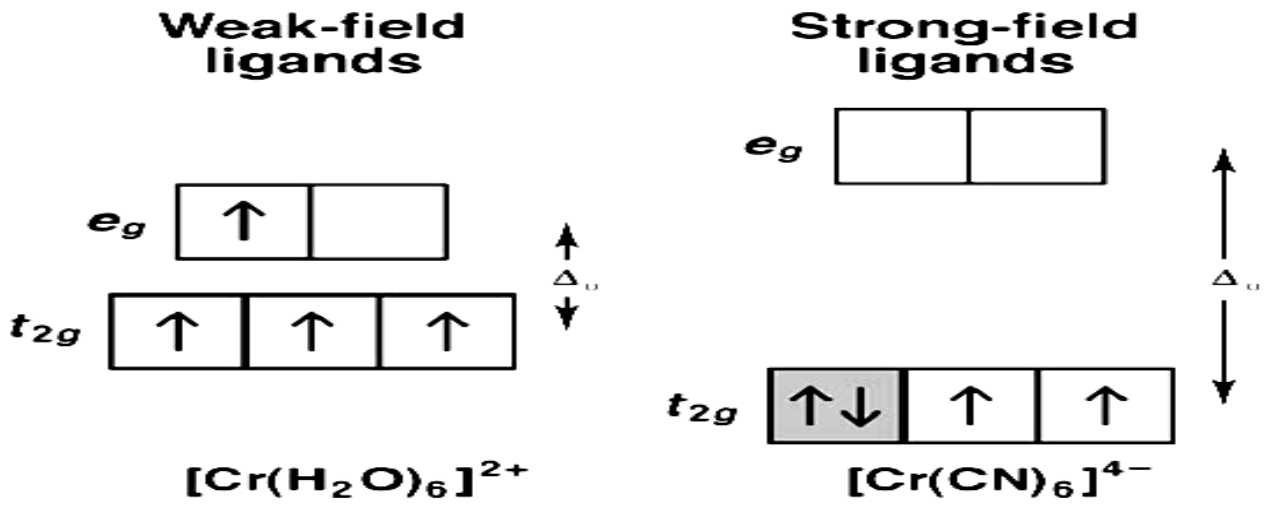
حيث n_{eg}, n_{t2g} هي عدد الاليكترونات التي تشغل المدارين e_g ، t_{2g} على التوالي.



و طاقة أستقرارية المجال البلوري تساوي صفرا في حالة الأيونات ذات التركيب ، d^{10} ، d^0 ، في مجالات كل من الليكاندات الضعيفة و القوية .

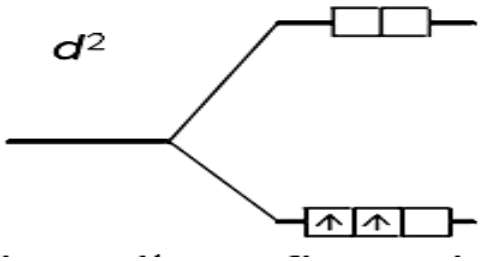
وللترتيب الالكتروني d^4 يظهر احتمالان لهذه الحالة هي حالة :-

(1)*المجال الضعيف*(*weak field*) حيث الفرق بين طاقة المستويين (eg),(t_2g) صغير اذا ماقورنت بطاقة الازدواج الالكتروني : (p) Electron pairing energy وهي الطاقة اللازمة لازدواج الكترونان في مدار واحد ، فإذا كانت كبيرة فالإلكترون الرابع سيدخل أحد المدارات الموجودة في المستوى (e_g) بدلاً من أن يزدوج في المدارات (t_{2g}) . وتكون طاقة الاستقرار للمجال الضعيف هي ($3x-4Dq+6Dq=-6Dq$) ويكون التوزيع الاليكتروني=(t^3_{2g} eg^1)d^4. ويمكن حساب طاقة إستقرار المجال البلوري للتراكيب من (d^5) إلى (d^7) في حالة المجال الضعيف بنفس الطريقة .



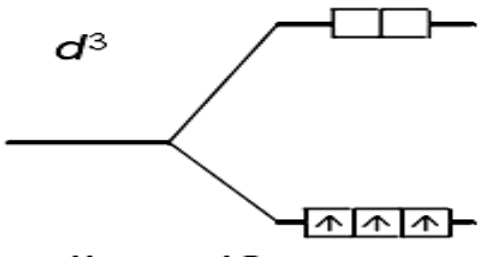
(2) حالة المجال القوي (strong field):حيث الفرق بين طاقة المستويين كبيرة بحيث تكون الطاقة اللازمة لانتقال الالكترون الى احدى مدارات eg اعلى من طاقة الازدواج ($\Delta_o > P$) لهذا الالكترون يزدوج بدلاً من الانتقال الى اوربيتال eg .

أمثلة:اكتب التوزيع الالكتروني للأيونات d^4 , d^3 , d^2 في مجال ليكاندي ثماني الأوجه (octahedral) قوي و ضعيف ، ثم أحسب طاقة استقرار المجال البلوري CFSE ؟



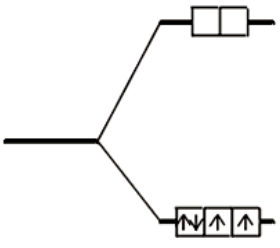
$d^2: (t_{2g})^2(e_g)^0$

CFSE =2 x $-0.4\Delta_o = -0.8\ \Delta_o$

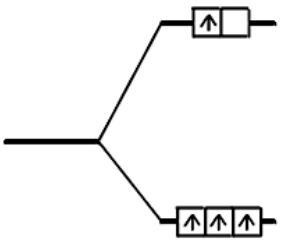


$d^3: (t_{2g})^3(e_g)^0$

CFSE =3 x $-0.4\Delta_o = -1.2\ \Delta_o$



$d^4 : (t_{2g})^4(e_g)^0$ (low spin)



$d^4 : (t_{2g})^3(e_g)^1$ (high spin)

$CFSE = 4 \times -0.4\Delta_o + p = -1.6\Delta_o$ $CFSE = 3x-0.4\Delta_o + 1x\ o.6 = -0.6\Delta_o$

$\Delta_o > p$ $\Delta_o < p$

ويبين الجدول التالي ملخص لتركيب وطاقة استقرار المجال البلوري (CFSE) وعدد الالكترونات المزدوجة للتراكيب من $d^1 \rightarrow d^{10}$ في حالتي المجال الضعيف و المجال القوي :

Weak Field				Strong Field			
d	configrution	Unpaird electron	CFSE	d	configrution	Unpair electro	CFSE
d^1	$t_2g^1\ eg^0$	1	$-0.4\ \Delta_o$	d^1	$t_2g^1\ eg^0$	1	$-0.4\ \Delta_o$
d^2	$t_2g^2\ eg^0$	2	$-0.8\ \Delta_o$	d^2	$t_2g^2\ eg^0$	2	$-0.8\ \Delta_o$
d^3	$t_2g^3\ eg^0$	3	$-1.2\ \Delta_o$	d^3	$t_2g^3\ eg^0$	3	$-1.2\ \Delta_o$
d^4	$t_2g^3\ eg^1$	4	$-0.6\Delta_o$	d^4	$t_2g^4\ eg^0$	2	$-1.6\Delta_o + p$
d^5	$t_2g^3\ eg^2$	5	$0\Delta_o$	d^5	$t_2g^5\ eg^0$	1	$-2\Delta_o + 2p$
d^6	$t_2g^4\ eg^2$	4	$-0.4\Delta_o + p$	d^6	$t_2g^6\ eg^0$	0	$-2.4\Delta_o + 3p$
d^7	$t_2g^5\ eg^2$	3	$-0.8\Delta_o + 2p$	d^7	$t_2g^6\ eg^1$	1	$-1.8\Delta_o + 3p$
d^8	$t_2g^6\ eg^2$	2	$-1.2\Delta_o + 3p$	d^8	$t_2g^6\ eg^2$	2	$-1.2\Delta_o + 3p$
d^9	$t_2g^6\ eg^3$	1	$-0.6\Delta_o + 4p$	d^9	$t_2g^6\ eg^3$	1	$-0.6\Delta_o + 4p$
d^{10}	$t_2g^6\ eg^4$	0	$-o\Delta_o + 5p$	d^{10}	$t_2g^6\ eg^4$	0	$-o\Delta_o + 5p$

من الجدول نجد أن في التوزيعات الالكترونية d^1 ,d^2,d^3,d^8,d^9,d^{10} متساوية في كلاً من المجال الضعيف و المجال القوي بغض النظر عن قيمة Δ .أما بالنسبة للتوزيع من d^4إلىd^7 فأننا نستخدم قيمة CFSEبالإضافةإلى قيمة طاقة الازدواج (P) لكي يتم توقع المعقد من النوع برم عالي (High spin) أو برم واطئ (Low spin).

مثـــــال :- أن قيمة Δ_0 للايون $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ تساوي $17400\ cm^{-1}$ ،ماهي طاقة استقرار المجال البلوري لهذا الايون

ايون Cr^{3+} يتخذ التركيب الالكتروني $(t_2g)^3$ وطاقة استقرار المجال البلوري بوحدة Δ_0 هي:

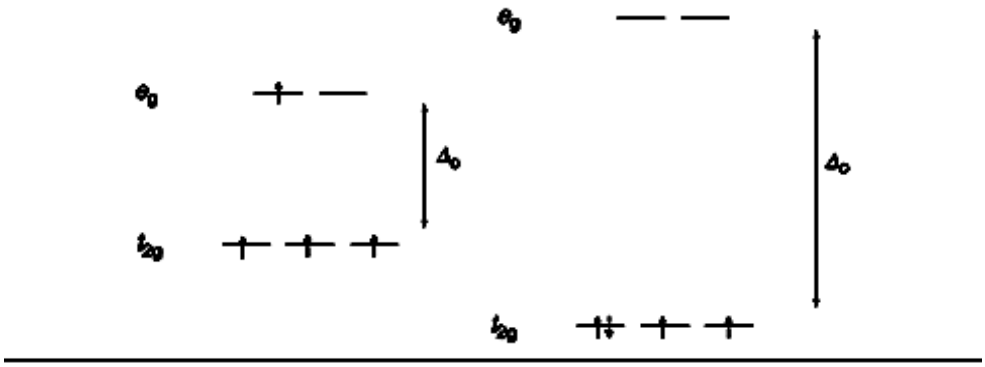
$3 \times -0.4\Delta_o = -1.2\Delta_o$

وطاقة (CFSE) بوحدة cm^{-1} هي: $-1.2 \times 17400 = -20880\ cm^{-1}$

مثـــــــــال :- لديك القيم $Dq = 2100\ cm^{-1}$ ، $P=28000\ cm^{-1}$. للمعقد $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ بين هل المعقد عالي البرم (High spin) ام واطئ البرم (Low spin) ؟

الحل: $Mn^{3+}=[Ar]4S^0 3d^4$ $Mn_{25}= [Ar]\ 4S^2\ 3d^5$

تتوزع d^4 كما يلي



High Spin Weak field CFSE= -6Dq =-6 x 2100= - 12600 cm-1	Low Spin Strong field CFSE =-16Dq + p =-16 x 2100 + 28000 =-5600 cm-1

لايوجد ازدواج للالكترونات لان الفرق بين طاقة المجال القوي و الضعيف مساوية الى (-7000 cm-1). أي أن المعقد يفضل التواجد بحالة البرم العالي .

نستنتج من الملاحظات والجدول أعلاه أن :

- إن انفصام المجال البلوري يقود الى معرفة الخواص المغناطيسية(معقدات عالية البرم و معقدات الواطئة البرم).
- المعقدات العالية البرم(high spin) هي ذات خواص بارامغناطيسية و المعقدات الواطئة البرم (low spin) ذات خواص دايامغناطيسية .

- *Weak-field ligands* lead to *high-spin paramagnetic* systems.
- *Strong-field ligands* lead to *low-spin diamagnetic* systems.