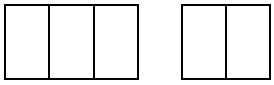
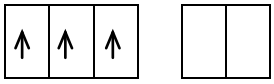
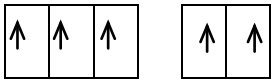
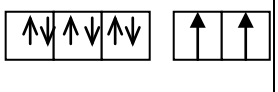
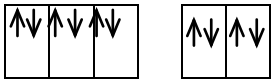
التشوه الرباعي في معقدات ثماني الأوجه (تشوه جان : تيلر)

يمكن تحديد الشكل الفراغي و شكل معقدات العناصر الانتقالية ، بواسطة ميل ازواج الإليكترونات لشغل أماكن أبعد ما يكون عن بعضها ، كما تتأثر بوجود إليكترونات المدار d غير المرتبطة . كما تسهم التأثيرات الالكترونية بين الليكاند و المدارات الفلزية في استقرارية بنية ثماني الأوجه مقارنة ببنية رباعي الأوجه الأقل استقرارا.

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

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

في حين أن كل الترتيبات الأخرى هي ترتيبات غير متماثلة لإليكترونات المدار d.

و بما أن المدارات t_{2g} موجهة بين اتجاهات الليكاندات ، فإن الامتلاء غير المتماثل لهذه المدارات سوف يكون له تأثير قليل على الكيمياء الفراغية . و على النقيض من ذلك فإن المدارات e_g موجهة مباشرة تجاه الليكاندات ، و لذا فإن الامتلاء غير المتماثل لهذه المدارات سوف يسبب تنافر أكبر لبعض الليكاندات عن الأخرى ؛ مما يسبب تشوها كبيرا لشكل ثماني الأوجه . و يمكن إظهار هذا التأثير في الحالات الآتية:

أمثلة	طبيعة المرتبط $t_{2g}e_g$	التركيب الالكتروني
Cr(II).Mn(III)	↑ ↑ ↑ ↑	d^4 برم عال أي لكاند ضعيف
Co(II).Ni(III)	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑	d^7 برم منخفض أي ليكاند قوي
Cu(II)	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑	d^9 برم منخفض أو عالي

وعادة ما يكون مداري e_g ، و هما $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} ذات طاقة متساوية . و لكن إذا امتلأ المستوى e_g بصورة غير متماثلة في محيط ثماني الأوجه ، فإن هذا الانقسام المتساوي سوف يتحطم ، و تصبح للمدارين طاقة غير متساوية ، مثال:

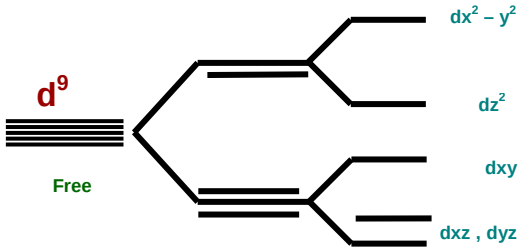
التركيب البلوري لفلوريد الكروم (CrF_6) ، نجد أن أيون Cr^{2+} يكون محاطا بستة أيونات فلوريد F^- في شكل ثماني الأوجه ، و يكون هناك أربعة اواصر بين Cr-F لها طول 1.98 – 2.01 Å ، أما الاصرتان الأخريان فتكون الاصرة أطول ، و لها طول 2.43Å . و يُقال عن شكل ثماني الوجه بأنه مشوه رباعيا، و الترتيب الإليكتروني في أيون Cr^{2+} هو d^4، و أيون الفلوريد ليكاند ضعيف، و بالتالي فإن مستويات t_{2g} تحتوي على ثلاثة إليكترونات ، في حين أن مستويات e_g تحتوي على إلكترون واحد . و المدار $d_{x^2-y^2}$ له أربعة فصوص ، في حين أن المدار d_{z^2} له فصان موجهان تجاه الليكاندات ، و لتقليل التنافر مع الليكاندات فإن الإليكترون المفرد و الموجود في المدار e_g سوف يشغل

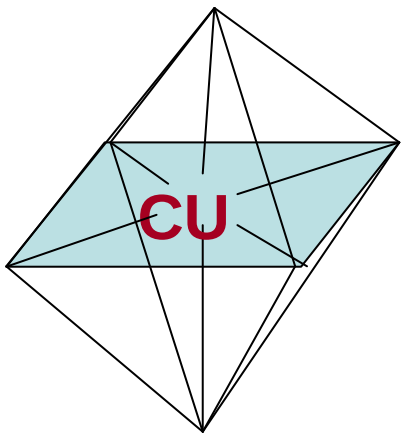
المدار d_{z^2}، و هذا يساوي انقسام المستوى e_g المتساوي ؛ حيث أن المدار d_{z^2} سوف يكون أكثر ثباتا ، في حين أن المدار $d_{x^2-y^2}$ سوف يكون أقل ثباتا ، و هكذا فإن الليكاندات المقتربة في اتجاهات +z ، -z سوف تتعرض لتنافر أكبر من الليكاندات الأربعة الموجودة في اتجاهات -y ، +x ، -x ، +y ؛ مما يؤدي الى تكوين التشوه الرباعي، مع وجود أربع اواصر قصيرة و اصرتان طويلتان.

و يظهر عديد من معقدات النحاس الثنائي (II) تراكيب ثماني الأوجه رباعي التشوه Cu^{2+} و لها التوزيع الاليكتروني d^9 . $d^9 : (t_{2g})^6(e_g)^3$

و يحتوي على الكترون مفرد واحد، و لذا فإن مركباته تكون ملونة (ذات لون أزرق) و بارا مغناطيسية .

و لتقليل التنافر مع الليكاندات فإن الالكترونين يجب أن يشغلا المدار d_{z^2}، في حين أن الإليكترون المتبقي يشغل المدار $d_{x^2-y^2}$، و على هذا فإن الليكاندات الموجودة في إتجاه +z ، -z سوف تتنافران بقوة أكبر من الليكاندات الأربعة الأخرى ؛ مما يؤدي الى تكوين التشوه الرباعي ، مع وجود أربع اواصر قصيرة و اصرتان طويلتان (و يسمى تشوه استطالة) **Elongated octahedral** ، فتزداد طاقة المدار $d_{x^2-y^2}$ الذي يحوي الكترونا واحدا ،و بالتالي تزداد طاقة المدار d_{xy} ، في حين أن المدار d_{z^2} الذي يحوي الكترونين تنخفض طاقته، و بالتالي تنخفض طاقة المدارين d_{zy},d_{xz} ،الا أن الارتفاع في الطاقة لا يساوي الانخفاض فيها لأن المدارين غير مملؤين بالتساوي . و في بعض الأحيان يكون التشوه كبيرا لدرجة أن طاقة المدار d_{z2} تصبح أقل من طاقة المدار d_{xy} الذي ترتفع طاقته و يتحول مخطط طاقة ثماني السطوح المتماثل إلى مخطط طاقة المربع المستو square-planar ويكون المعقد ثماني السطوح و لكنه يعطي طيف امتصاص المربع المستو.

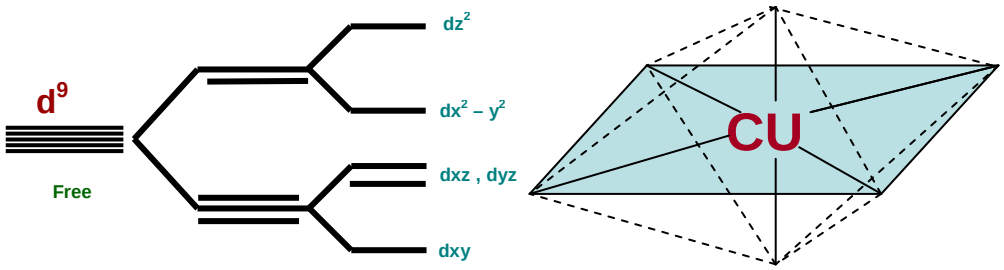




الجسم الثماني المتطاول

و قد تظهر حالة أخرى في حالة تواجد الإلكترونين في مدار $d_{x^2-y^2}$ ، في حين أن الإليكترون المتبقي يشغل المدار d_{z^2}، و على هذا فإن الليكاندات الموجودة في إتجاهات -y ، +x ، -x ، +y ؛ سوف تتنافر بقوة أكبر من الليكاندات

الأخرى ؛ مما يؤدي الى تكوين التشوه ، مع وجود أربع اواصر طويلة و اصرتان قصيرة (و يسمى تشوه انكماش) **Compressed** ؛ فتزداد طاقة المدار d_{z^2}، و بالتالي تزداد طاقة المدارين d_{zy},d_{xz}، و تنخفض طاقة المدار $d_{x^2-y^2}$، وبالتالي تنخفض طاقة المدار d_{xy}



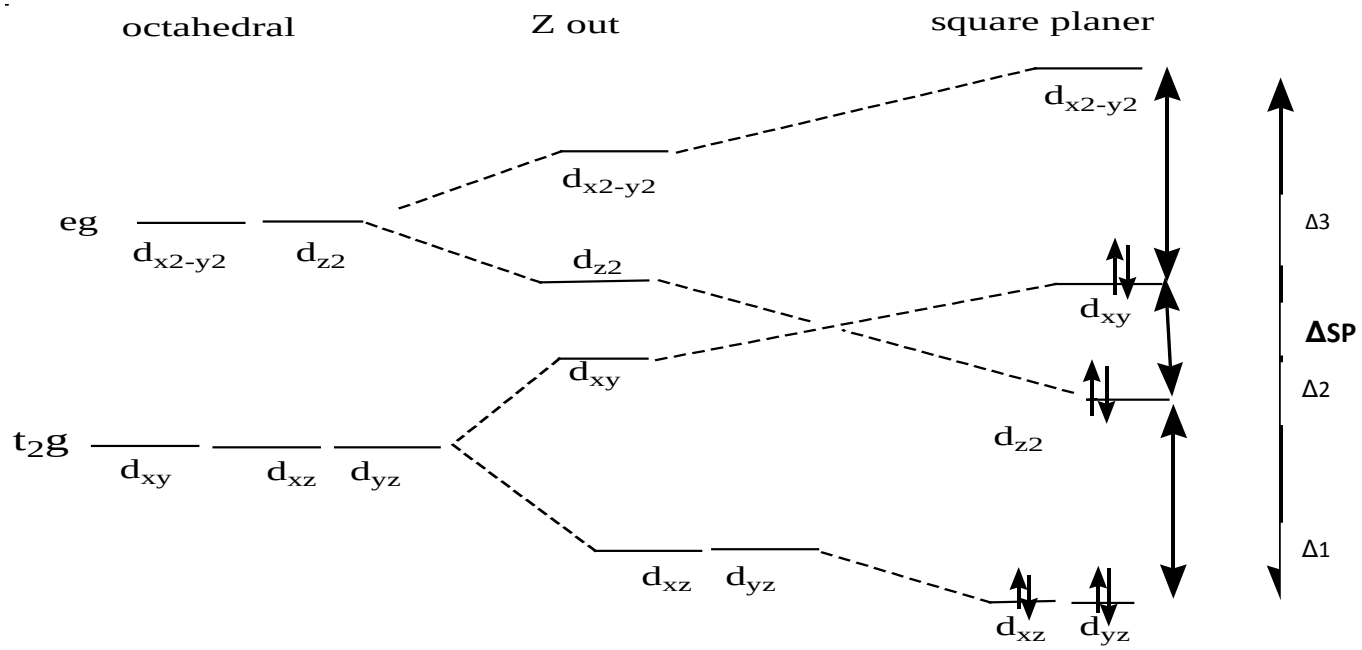
الجسم الثماني المضغوط

و تنص نظرية جان تيلر على :"أن المعقدات التي لها شكل غير خطي ، و التي لها مجموعة من المدارات غير المتساوية الامتلاء (إما t_{2g} ، أو e_g) سوف يحدث بها تشوه"

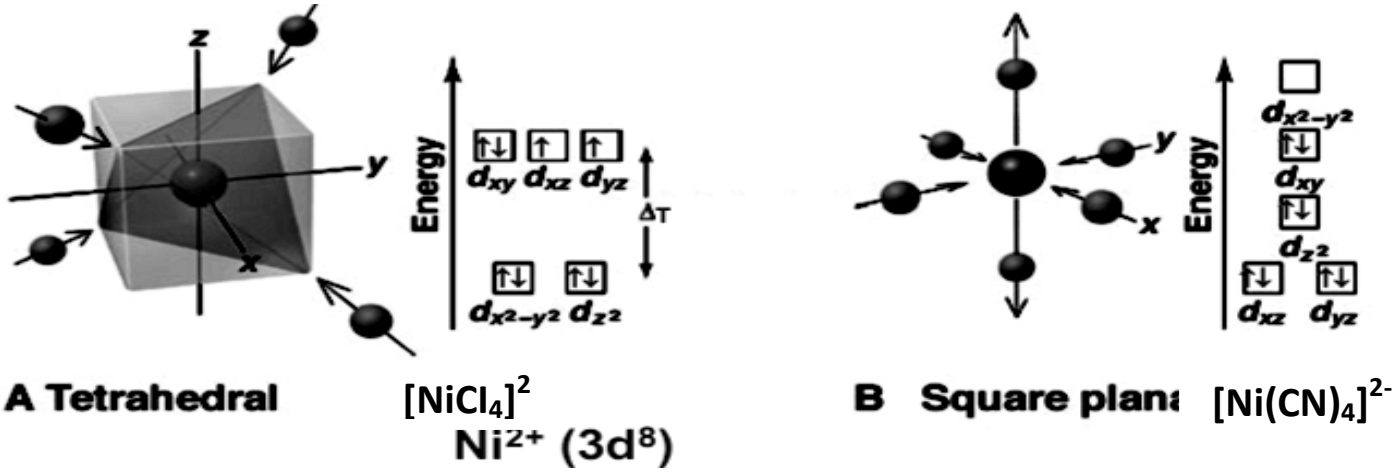
في المعقدات ذات الشكل ثماني الأوجه فإن التشوهات الناتجة من مستويات t_{2g} سوف تكون صغيرة جدا و لا يمكن اكتشافها ، و لكن التشوهات الناتجة من الامتلاء غير المتساوي لمدارات e_g ذات أهمية كبيرة.

تأثير المجال البلوري للمعقدات الرباعية المستوية Square planer:-

تتواجد الليكاندات المتناسقة الأربعة لهذا الشكل الفراغي على المستوي (XY) فقط ،و يتولد 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 $d_{xy},d_{z2},d_{xz},d_{yz}$ ويبقى الاوربيتال d_{x2-y2} العالي الطاقة فارغاً.



ترتفع طاقةاوربيتال d_{x2-y2}بزيادة المجال المؤثر ،حيث أن هذا الاوربيتال فارغاً في حالة البرم الواطئ ، و سوف يكون انقسام المجال البلوري Δ_oكبيرا في العناصر الثقيلة ، أو في الأصناف ذات الشحنة العالية، و بالتالي فإن معقدات Pt(II) ، Au(III), Rh(I) ,Pd(II) سوف يكون لها شكل المربع المستوي ، و يشمل هذا أيضاً لليكاندات الضعيفة مثل أيونات الهاليدات . ومن الأمثلة النموذجية للأيونات الفلزية التي لها الترتيب الالكتروني d^8 و التي تكون معقدات مربعة مستوية واطئة البرم هي $[Ni(CN)_4]^{2-}$,$[PtCl_4]^{2-}$,$[Pt(NH_3)_4]^{2-}$,$([PdCl_4]^{2-}$.



طاقة انفصام المجال البلوري لمعقدات المربع المستوي تساوي

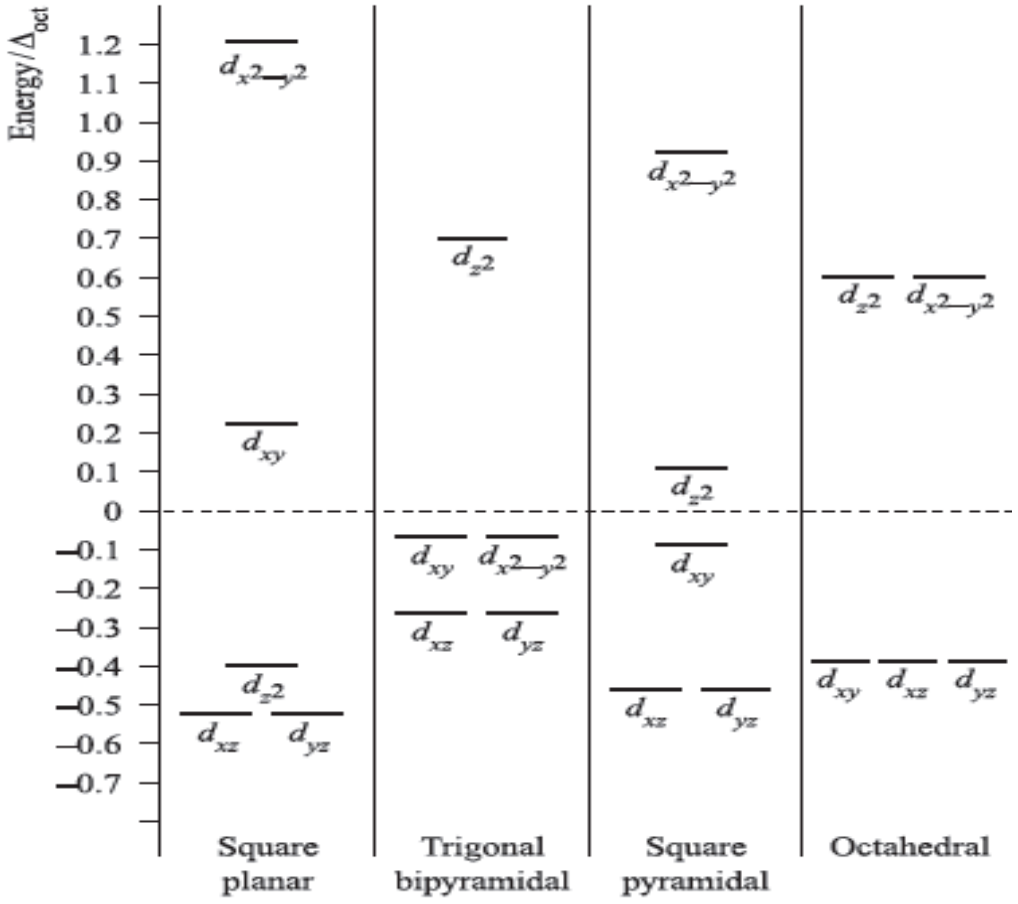
$$\Delta_{SP}=\Delta_1+\Delta_2+\Delta_3>\Delta_0$$

تأثير المجال البلوري للمعقداتثنائي الهرم المثلثي Trigonal bipyramidal:-

تنقسم اوربيتالات d الى ثلاثة مجاميع المجموعة الاولى تحتوي اوربيتالات d_z عالية الطاقة بسبب التنافر الشديد لتجاهه مباشرة الى الليكاند لذلك يكون الالكترون غير مستقر بهذا الاوربيتال.

اما المجموعة الثانية فتتكون من d_{xy} و $d_{x^2-y^2}$ فتكون بعيدة عن الليكاندات العمودية الا انها قريبة من الليكاندات المستوية فتعاني تنافر اقل.

اما المجموعة الثالثة فتتكون من d_{xz} وd_{yz} التي تقع بين الليكاندات مما تعاني اقل تنافر من البقية

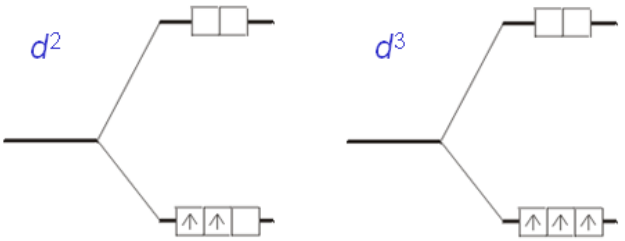


تأثير المجال البلوري للمعقدات الهرم المربع Square pyramidal

تنقسم اوربيتالات d في هذا الشكل الى اربع مجاميع الاولى هي اوربيتالات dx2-y2 التي تتجه مباشرة الى الليكاندات لذلك يكون التنافر شديد فترتفع طاقتها يليها dz2 الذي يعاني من تنافر اقل مع الليكاند العمودي يله اوربيتال dxy الذي يكون بين المحاور وقريب من الليكاندات الاستوائية اوا المجموعة الاخيرة فتتكون من dxz وdyz البعيدة عن الليكاندات الاستوائية.

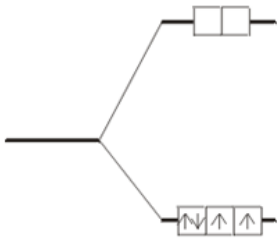
أمثلة:

اكتب التوزيع الالكتروني للأيونات d^2 , d^3 , d^4 في مجال ثماني الأوجه قوي و ضعيف ، ثم أحسب طاقة استقرار المجال البلوري CFSE



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

CFSE =2 x $-0.4\Delta_o = -0.8\ \Delta_o$ CFSE =3 x $-0.4\Delta_o = -1.2\ \Delta_o$

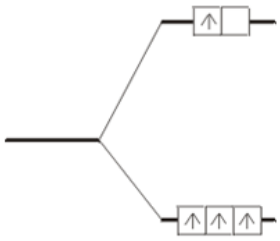


$d^4 : (t_{2g})^4(e_g)^0$ (low spin)

CFSE =4 x $-0.4\Delta_o + p = -1.6\Delta_o + p$

$\Delta_o > p$

طاقة الازدواج< طاقة انفصام المجال البلوري



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

$CFSE = 3 \times -0.4\Delta_o + 1 \times +0.6 = -0.6\Delta_o$ $\Delta_o < p$

طاقة الازدواج>طاقة انفصام المجال البلوري

س/لماذا تكون معقدات Co^{3+} أكثر استقرارا من معقدات Co^{2+} حسب نظرية المجال البلوري؟

محاسن و عيوب نظرية المجال البلوري :

A. قدرتها على إعطاء نتائج جيدة في تفسير تكون المركبات التناسقية .
B. قدرتها على تفسير أطياف الامتصاص.
C. قدرتها على تفسير تكون المعقدات البارا مغناطيسية و الدايا مغناطيسية.
D. أوجدت السلسلة الطيفوكيميائية التي استطاعت أن توضح الليكاندات القوية و الضعيفة ؛ و لكنها لم تستطع تفسير هذه السلسلة بناءا على المعلومات القياسية المعتادة مثل (السالبية الكهربية ، الحجم ، الاستقطاب ،العزم القطبي) فمن المفترض بناءا على فرضية النظرية أن تكون الليكاندات السالبة الشحنة أكثر قدرة على إحداث انفصام المدارات d بسبب التنافر الناشئ مع إلكترونات ذرة العنصر الانتقالي كما في ليكاند ايون الفلوريد.
E. خطأ النظرية يعود إلى عدم اهتمامها بالتأثيرات التساهمية .

وبالتالي فإن الفرضية الالكتروستاتيكية المستخدمة في هذه النظرية و اعتبار الليكاند كنقاط مشحونة تؤثر على أوربيتالاتd للذرة المركزية و تؤدي إلى انقسامها فقط ؛ و لا تمتزج أوربيتالاتها مع أوربيتلات الليكاند و لا تشترك

الكتروناتها في حدوث الأصرة و التي اعتبرتها هذه النظرية بأنها رابطة أيونية) لا يتطابق مع حالات كثيرة ؛ نظرا لكون الليكاندات تمتلك أوربيتالات مملؤة بالاكترونات و حجومها مختلفة مقارنة مع الذرات الفلزية تتداخل مع مدارات الفلز ، أدى كل ذلك إلى ظهور نظرية المدار الجزيئي.