

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

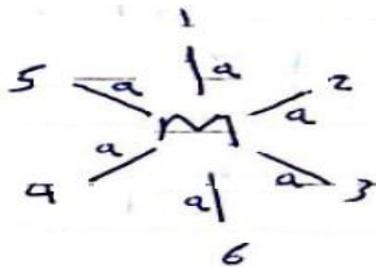
لو كان ترتيب إلكترونيات المدار d متماثلاً بالنسبة لمجال الليجاند ثماني الأوجه فإنها سوف تتنافر مع الليجانداات الستة بالتساوي، و عليه فإنه سوف يتكون شكل ثماني الأوجه الكامل الانتظام. حيث يظهر الترتيب المتماثل في الترتيبات الإلكترونية التالية

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 لإلكترونيات المدار d .

الشكل ثماني السطوح المشوه
distorted octahedral formula

إذا تحرك ليكاثان عن طول المحور z (الموقع 6) في اتجاه الايونات القلبي M، أو بعيداً عنه ينتج ما يسمى بالمشوه رباعياً ويحدث مثل هذا التشوه بسبب تأثيرات جان-تيلد Jahn-Tellre effects
نفسها نظرية جان-تيلد على (وجود حدوث التشوه في الجزيئات الاربعية وفي الحالة الالكترونية المتساوية الطاقة وبذلك يتخفف الشاغل حول الايون المركزي ويختل توزيع الطاقة)

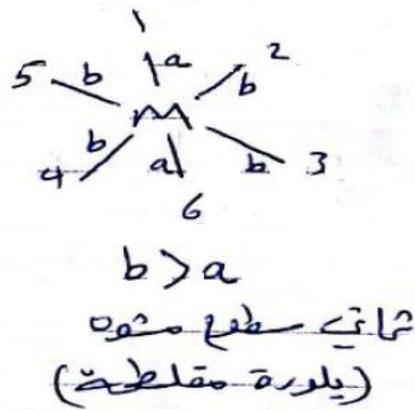
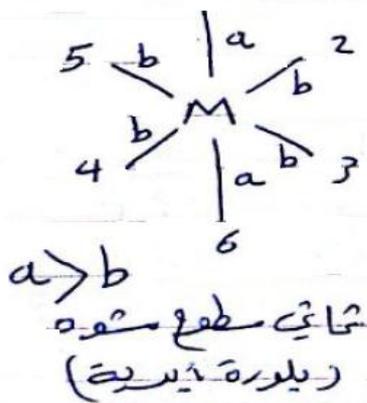


a يمثل طول البصرة
الشاغلة

الشكل ثماني السطوح المنتظم حيث نلاحظ ان الاواصر جميعها متساوية.

أما في حالة حدوث التشوه فإن اثنين من الاواصر سوف تصبح اطول او أقصر من الاواصر الاربعة المتبقية.

في حالة $a > b$ يكون الشكل ثماني سطوح مشوه من النوع تشوه الاستطالة اما في حالة $a < b$ يكون الشكل ثماني سطوح مشوه من النوع تشوه الانضغاط.

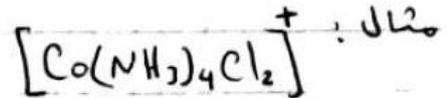


أسباب حدوث التشوه :-

« أسباب حدوث التشوه »

حدث التشوه لسببت :

١- وجود ليكاندات مختلفة في المعقد وهذا يسبب اختلاف تأثير المجال الليكاندي وتكون التشوه قليلاً .



طول الاصلدة $Co-N$ لا يتاثر طول الاصلدة $Co-Cl$ لان NH_3 ليكاند اقوى من Cl لذلك تكون المعقد مشوهاً .

٢- عندما تكون e_g او t_2g جزئياً الاضلاع وهذا

يحمل التراكيب الالكترونية الالية $d^1, d^2, d^4, d^6, d^7, d^9$ يتم عالي
يتم وانحرف d^4, d^5, d^7

وهذا يعني ان المستويين e_g ، t_2g متساويين في الطاقة
كذلك t_2g ، e_g كذلك t_2g ، e_g . لكن المستويين
 e_g ، t_2g او t_2g ، e_g غير متساويين في الطاقة

ماهي أنواع التشوه او كيف يحدث التشوه :-

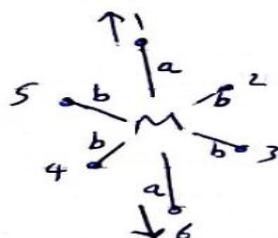
« كيف يحصل التشوه »

عند تفقد أحد الأسباب المتوفرة آنفاً فإن التشوه يحصل نتيجة حركة الليكاندان 661 أما بإتمه الايون M أو بعيداً عن الايون M. وعلى هذا الأساس يتدرج التشوه نوعيته ما :

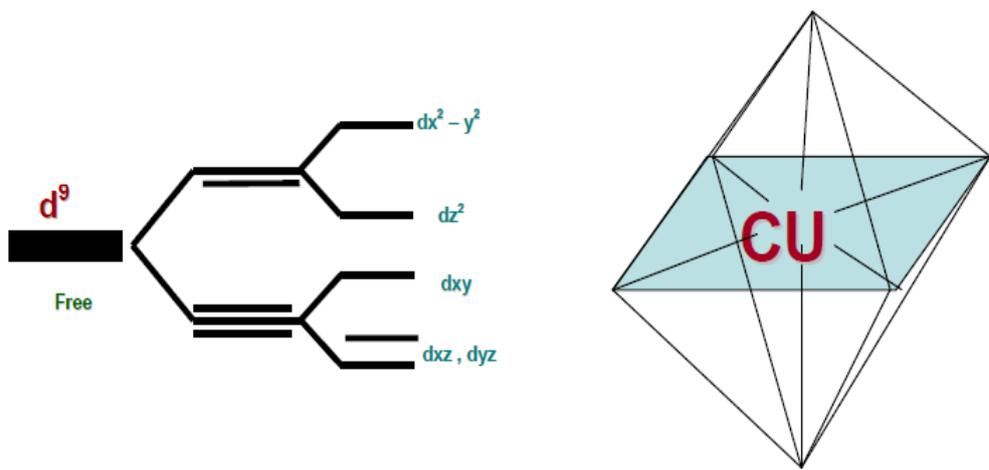
1- تشوه نوع Z-out : يحصل نتيجة حركة الليكاندان 661 بعيداً عن الايون M على طول المحور Z. ونتيجة لهذا الاثثار يتفاعل الليكاندان 661 بدرجة أقل مع الاوربيبتالات التي لها مكون Z ونمثل d_{z^2} ، d_{xz} ، d_{yz} وتلك تكتسب هذه ثباتاً ولذلك تنخفض طاقة هذه الاوربيبتالات ولحفظ مبدأ أقل ترفع طاقة الاوربيبتالات $d_{x^2-y^2}$ ، d_{xy} التي لا تحتوي Z بالمقدار نفسه التي انخفضت به

الاوربيبتالات d_{z^2} ، d_{xz} ، d_{yz} ويمكن القول أن أن الانقسام في الاوربيبتالات هو (δ_1) سيكون أكبر نوعاً ما من الانقسام في الاوربيبتالات t_2g (δ_2) وإن كل من الانقسامين δ_1 ، δ_2 أمقر من 10Dq

ونتيجة لحركة الليكاندان 661 بعيداً عن الايون M تطول الاصبعين 1-M ، 6-M وتصبح اطول من الاواصر 2-M ، 3-M ، 4-M ، 5-M ولذلك تدعى هذه الحالة بتشوه الاستطالة elongated distortion وعلى هذا الأساس تكتب بلورة هذا النوع من المعقدات الموهبة أيونية

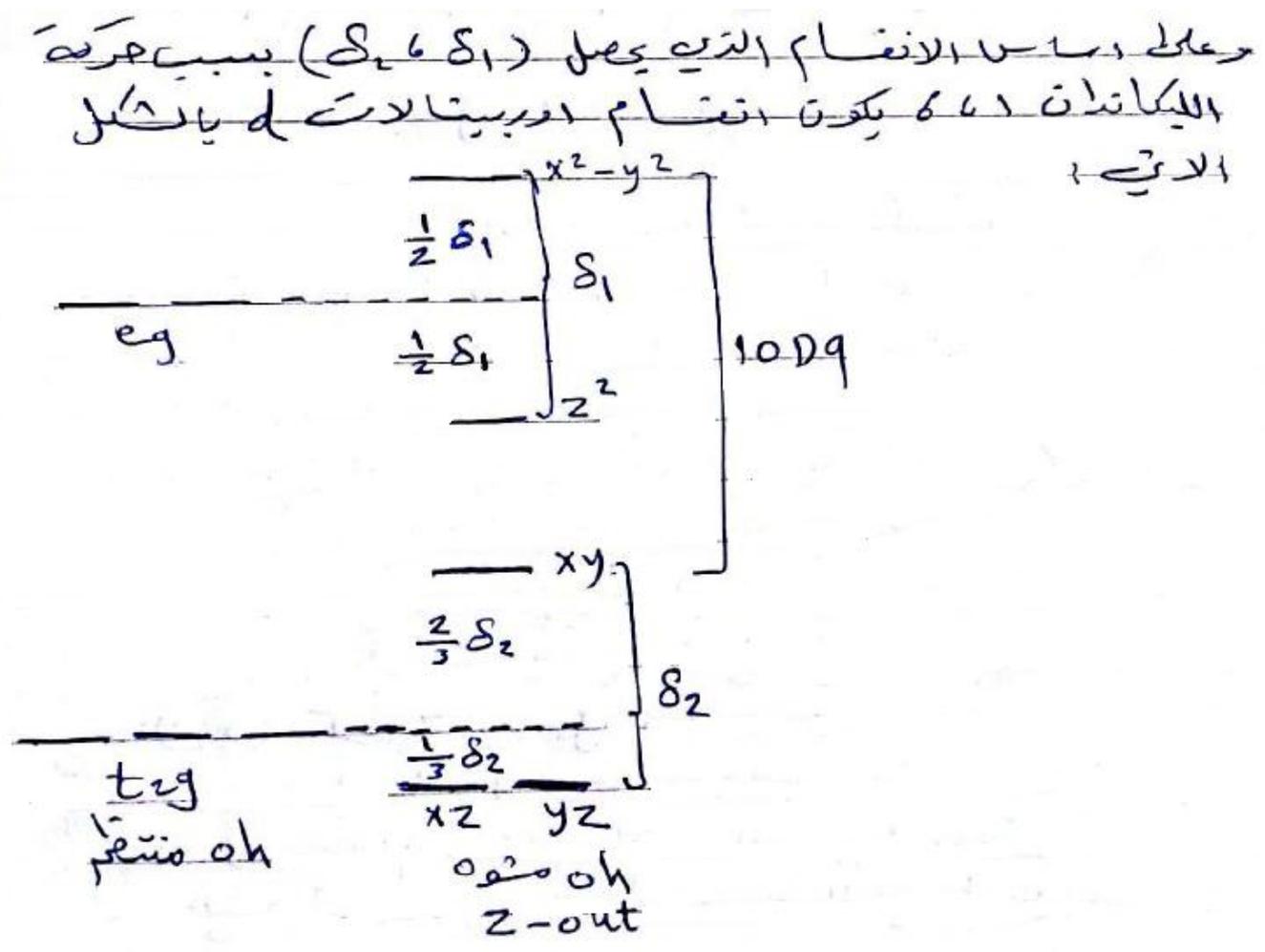


$a > b$
 a طويلة
 b قصيرة



(تشوه الاستطالة Z-out)

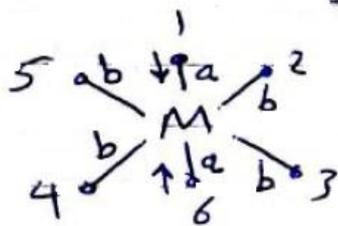
اما انقسام الاوربيبتالات الحاصل نتيجة لحدوث تشوه Z-out فيمكن تمثيله بالمخطط التالي :-



التشوه - in - Z :-

ع - تشوه نوع in - Z ، يصل نتيجة حركة الليكانات 6 ، 6
 باتجاه اليمين M على طول المحور z ونتيجة لهذا
 الاقتراب تتسبب الاوربيبتالات dx^2-y^2 ، dxy
 فيما تزداد لذلك تنخفض طاقتها ولحظة مركز الثقل ترتفع
 طاقة الاوربيبتالات التي تحتوي z
 بالمقدار نفسه الذي انخفضت به الاوربيبتالات
 dx^2-y^2 ، dxy

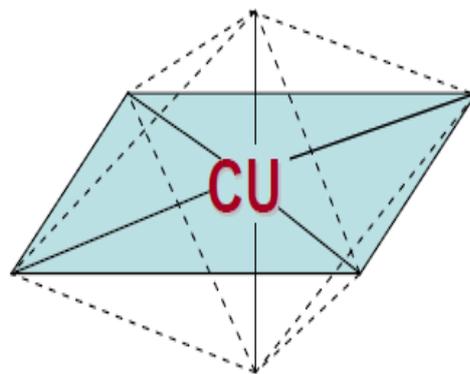
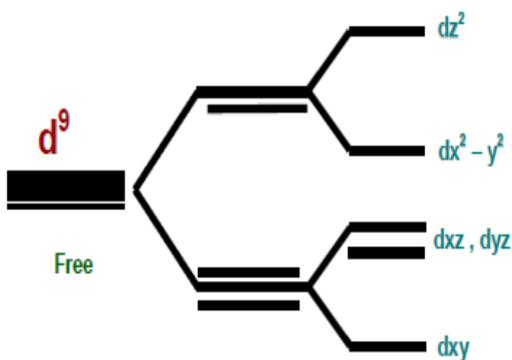
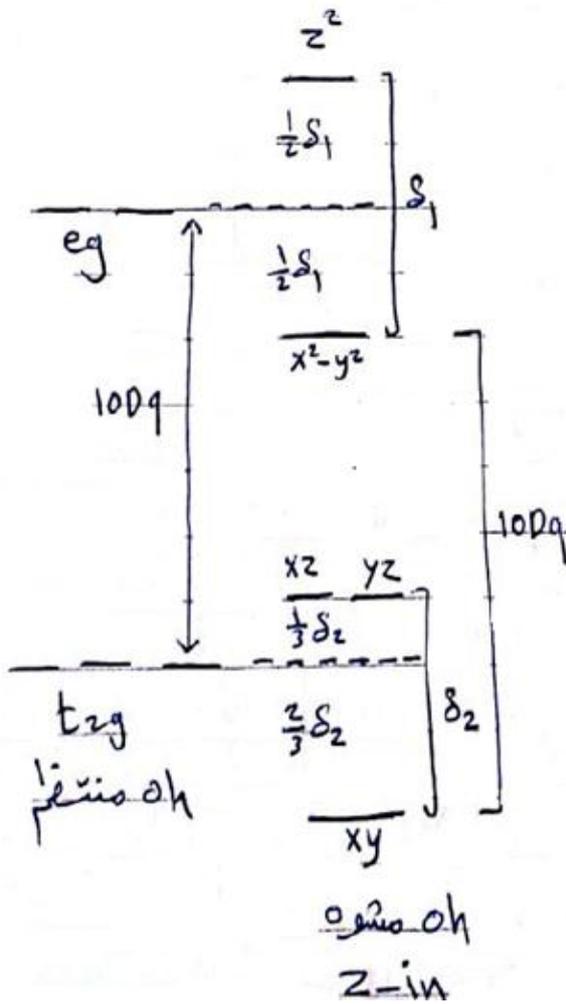
ونتيجة لحركة الليكانات 6 ، 6 ضيقاً من M قصر الاضلاع
 1 - M ، 6 - M ، وتصبح أقصر من الاضلاع الاربعة
 2 - M ، 3 - M ، 4 - M ، 5 - M ولذلك تدعى
 هذه الحالة تشوه الانضغاط - Compressed dist.
 وتكون بلورة هذا النوع مقلطية -



$$b > a$$

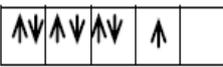
- a قصيرة
- b طويلة

انقسام الاوربيتالات يكون بالشكل التالي :-



تشوه الانضغاط أو Z-in

و بما أن المدارات t_{2g} موجهة بين اتجاهات الليجانادات ، 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 الليجانادات ، و لذا فإن الامتلاء غير المتماثل لهذه المدارات سوف يسبب تنافر أكبر لبعض الليجانادات 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 الإلكتروني
Cr(II).Mn(II)		مغزلي عال أي مرتبط d^4 ضعيف
Co(II).Ni(II)		مغزلي منخفض أي d^7 مرتبط قوي
Cu(II)		مغزلي منخفض أو عالي d^9

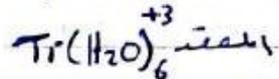
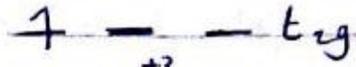
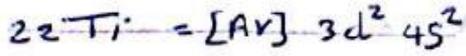
و يظهر عديد من مترابطات النحاس الثنائي (II) تراكييب ثماني الأوجه رباعي التشوه Cu^{2+} و لها التوزيع الإلكتروني d^9 . $d^9 : (t_{2g})^6(e_g)^3$. و يحتوي على إلكترون مفرد واحد، و لذا فإن مركباته تكون ملونة (ذات لون أزرق) و بارا مغناطيسية .

و عادة 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:

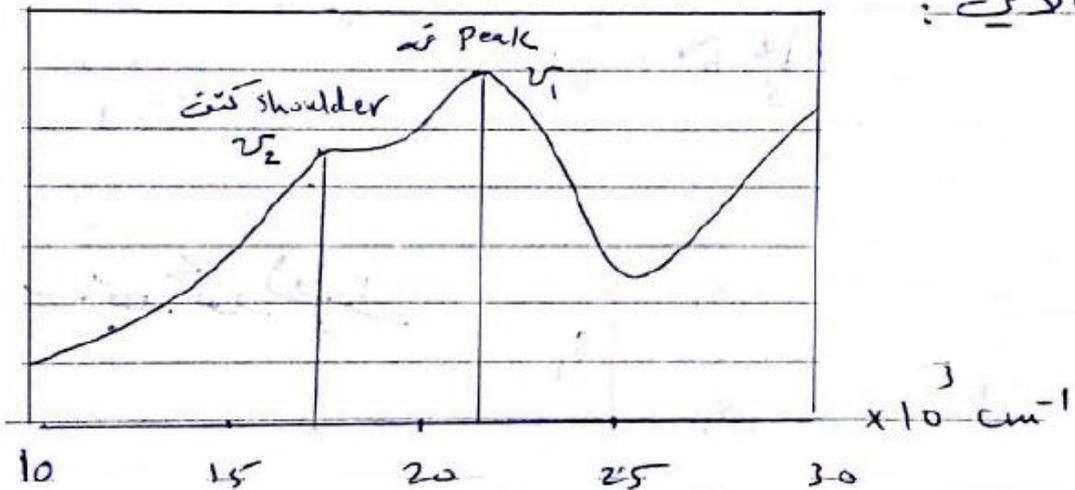
التركيب البلوري لفلوريد الكروم (CrF_6) ، نجد أن أيون Cr^{2+} يكون محاطا بستة أيونات فلوريد F^- في شكل ثماني الأوجه ، و يكون هناك أربعة روابط بين Cr-F لها طول $1.98 - 2.01 \text{ \AA}$ ، أما الرابطتان الأخرى فتكون الرابطة أطول ، و لها طول 2.43 \AA . و يُقال عن شكل ثماني الوجه بأنه مشوه رباعيا، و الترتيب الإلكتروني في أيون Cr^{2+} هو d^4 ، و أيون الفلوريد ليجاند ضعيف، و بالتالي فإن مستويات t_{2g} تحتوي على ثلاثة إلكترونات ، في حين أن مستويات e_g تحتوي على إلكترون واحد.

كيف نشبت عمليا حصول التشوه؟

مثال: لايدون المعقد $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$



يصل فيه تشوه لذلك توريب d وتزييت t_{2g} حيث يضر هذا التشوه واقماً في طيف الامتصاص في المنطقة المرئية - قوه البصرية. فبدلاً من ظهور قمة امتصاص واحدة في طيف الامتصاص للمعقد المذكور تارة الطيف يظهر كثنائياً مع هذه القمة ناتجاً عن الانتقال اوريبتالات و. بسبب التشوه لذلك يحصل انتقال الكتروني من t_{2g} الى e_g الذي يمثل قمة الامتصاص وانتقال آخر من t_{2g} الى e_g كما في الطيف الاتي:



أسئلة:

- 1- لماذا δ_1 اكبر من δ_2 ؟
- 2- ما العلاقة بين $10Dq$ و δ_1 و δ_2 ؟
- 3- اي اوريبتالات d يكون تأثيرها كبيرا على حدوث التشوه ؟ ولماذا؟