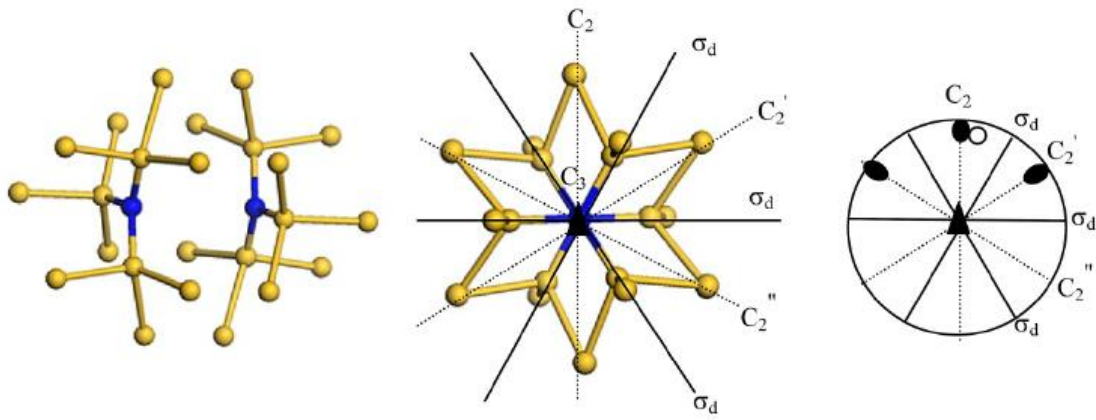




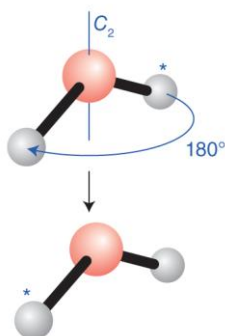
جامعة تكريت / كلية العلوم – قسم الكيمياء

التماثل الجزيئي وعلاقته بالخصائص الكيميائية والفيزيائية للمركبات

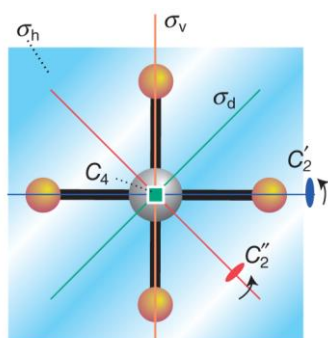
إعداد: طالبة الدكتوراه دينا سعي محمد صبي



May, 2020



شكل (1): جزيئة الماء أثناء اجراء عملية تماثل لها، ويلاحظ ان العملية الوحيدة التي تبقى فيها الجزيئة بدون تغيير هي تدوير الجزيئة 180° حول ذرة الاوكسجين.



شكل (2): بعض عناصر التماثل للجزيئة (XeF4) ذات الشكل المربع المستوي.

التماثل الجزيئي هو مفهوم في الكيمياء اللاعضوية يبحث في تماثل (تتأظر) الجزيئات حول مستوى معين، ويمكن فهمه من خلال نظرية تسمى بـ (نظرية المجموعة) هي أداة رياضية تستخدم لتحديد التماثل في الجزيئة. عادةً، تُستعمل هذه النظرية ليس لإيجاد التماثل في الجزيئات فحسب إنما أيضاً لتحديد تماثل الاوربيتالات الجزيئية، الدوران، واهتزازات الاواصر... الخ. مثال على ذلك، اذا كان التماثل معروف للاوربيتالات الجزيئية يمكننا معرفة اهتزازات المط للجزيئة وكذلك معرفة انتقالات الالكترونات بين الاغلفة الثانوية من عدمه وتوقع أطيف الاشعة تحت الحمراء وطيف رامان، كل هذا فقط بواسطة نظرية المجموعة. ان دراسة التماثل الجزيئي يساعدنا على فهم التركيب الجزيئي ومعرفة بعض الخواص الكيميائية والفيزيائية للجزيئات.

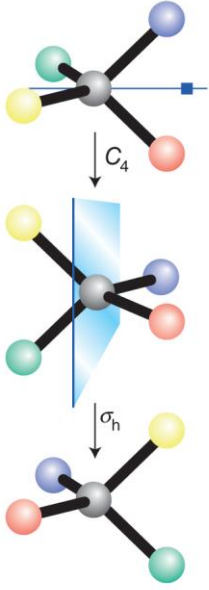
من الواضح ان بعض الجزيئات (أكثر تماثلاً) من غيرها، وهدفنا في هذا البحث هو تحديد التماثل الجزيئي بدقة متناهية وليس فقط بشكل حدسي من خلال عملية التماثل (Symmetry Operation) التي تتمثل بتحريك او تقليب الجزيئة في الفراغ بدون المساس بتركيبها، أي ان تركيب الجزيئة أثناء عملية التماثل يبقى ثابتاً دون تغيير. ويرمز لكل عملية تماثل برمز يمكن من خلاله معرفة نوع العملية كما يوضحها الجدول (1) ادناه:

جدول (1): عمليات التماثل وعناصرها مع الرموز

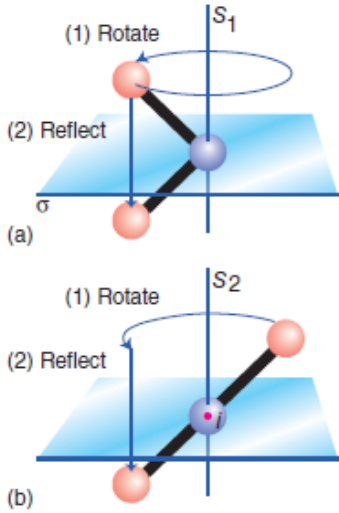
الرمز	عناصر التماثل	عملية التماثل
E	الجزيئة كاملة	الهوية
C_n	محور التناظر n -fold	تدوير 360°
σ	محور المرآة	انعكاس
i	مركز الانقلاب	انقلاب
S_n	الدوران غير السليم حول محور التناظر n -fold	تدوير 360° يتبعه انعكاس على المستوى العمودي لمحور الدوران

التماثل الجزيئي وعلاقته بالخواص الكيميائية والفيزيائية للجزيئات

ان دوران جزيئة الماء 180° حول محورها (الشكل 1) يسمى عملية تماثل، ويرمز لهذه العملية بالرمز C_2 . بشكل عام، ان الدوران حول محور n -fold هو عملية تماثل بشرط ان تركيب الجزيئة يبقى ثابتاً بعد تدويرها بزاوية $360^\circ/n$. أي نستطيع معرفة قيمة (n) للمحور سواء كان (S or C) من خلال هذه العلاقة.



شكل (3): الدوران حول محور C_4 لجزيئة الميثان، تم تلوين ذرات الهيدروجين الأربع بألوان مختلفة لسهولة تتبعها أثناء الدوران.



شكل (4): (a) محور S_1 والذي يكافئ مستوى المرأة. (b) محور S_2 والذي يكافئ مركز الانقلاب.

شكل (5): المحاور العمودية σ_v ، σ_v' لجزيئة الماء. مع ملاحظة ان كلا المحورين يمر من خلال المحور C_2 .

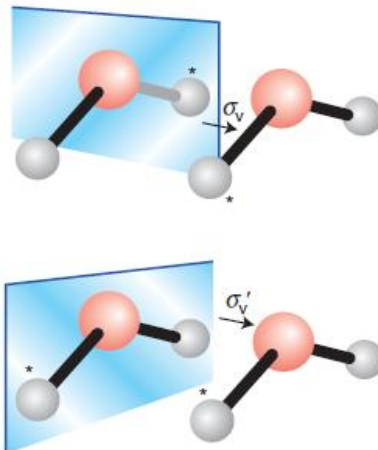
ان الدوران غير السليم يتكون عند دوران الجزيئة حول محورها يتبعه انعكاس على المحور العمودي لهذه الجزيئة كما موضح في الشكل (3) والذي يوضح الدوران غير السليم لجزيئة الميثان (CH_4). في هذه الحالة، فإن زاوية الدوران هي 90° ($360^\circ/4$) منقسمة على مجموعتين (HCH) متبوعة بانعكاس خلال المستوى العمودي الذي يمر بمحور الدوران.

اما في جزيئة الماء (الشكل 4) فإن الجزيئة تدور حول محور S_1 بزاوية 360° يتبعها انعكاس على المستوى العمودي، لذا فإن S_1 و σ_h الموضح في الشكل (3) هما متشابهان ولكن الرمز σ_h هو الأكثر استخداماً.

نفس الحالة في المحور S_2 فإن الدوران بزاوية 180° متبوع بانعكاس حول المستوى العمودي يكون مكافئاً للانقلاب حول المحور i (الشكل 7) ولكن الرمز i هو الأكثر شيوعاً واستخداماً من S_2 .

بتحديد عناصر التماثل للجزيئة المشار اليها في الجدول (2) نستطيع التنبؤ بشكل الجزيئة بدقة جيدة.

ان انعكاس جزيئة الماء حول محورين (الشكل 5) هو عملية تماثل، أي ان



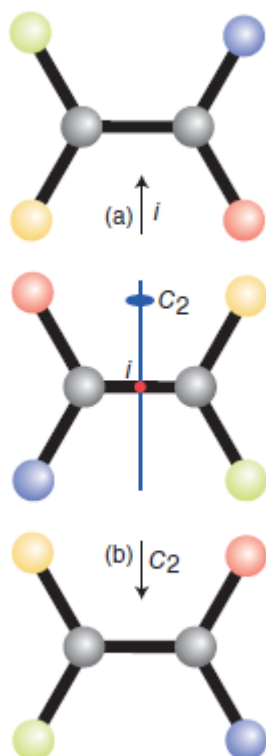
لجزيئة الماء اثنان من المستويات المرآتية الناتجة من دوران HOH ويعود السبب في ذلك لأن هذه المستويات هي عمودية لذلك تسمى هاتين العمليتين بـ σ_v ، σ_v' على التوالي. اما بالنسبة لجزيئة XeF_4 فلها مستوى تماثل افقي يرمز له

اختصاراً σ_h لذلك يكون محور الدوران عمودياً على هذا المستوى والجزيئة لها اثنتان من الوضعيات مع مستوى مرآة واحد لكل وضع كما موضح في الشكل (6).

جدول (2) علاقة شكل الجزيئة بعناصر التماثل لبعض المركبات

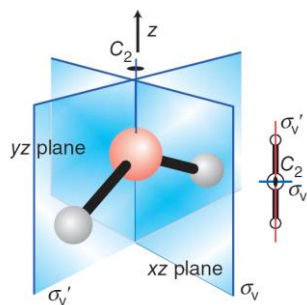
المركب	شكل الجزيئة	عناصر التماثل
SiHClBrF		E
H ₂ O ₂		E, C_2
NHF ₂		E, σ
SO ₂ Cl ₂ , H ₂ O		$E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v$
NH ₃ , PCl ₃ , POCl ₃		$E, 2C_3, 3\sigma_v$
OCS, CO, HCl		$E, 2C_\infty, \infty\sigma_v$
N ₂ O ₄ , B ₂ H ₆		$E, 3C_2, i, 3\sigma$
BF ₃ , PCl ₅		$E, 2C_3, 3C_2, \sigma_h, 2S_6, 3\sigma_v$
XeF ₄ , trans-[MA ₄ B ₂]		$E, 2C_4, C_2, C_2', 2C_2'', i, 2S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d$
CO ₂ , H ₂ , C ₂ H ₂		$E, \infty C_2, 2C_\infty, i, \infty\sigma_v, 2S_\infty$
CH ₄ , SiCl ₄		$E, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\sigma_d$
SF ₆		$E, 8C_3, 6C_2, 6C_4, 3C_2, i, 6S_4, 8S_6, 3\sigma_h, \sigma_d$

شكل (6): عملية الانقلاب ومركز الانقلاب للمركب SF₆.



شكل (7): (a) هو عملية انقلاب مع (b)، ان كلا العمليتين يعطيان نفس التأثير في بعض الحالات عندما تكون الذرات الأربع الطرفية من نفس العنصر.

Symmetry Elements عناصر التماثل



شكل (8): عناصر التماثل لجزيئة الماء.

في الجزيئات، هنالك أنواع مختلفة من عمليات التماثل منها على سبيل المثال تدوير الجزيئة حول محور معين، انعاسها حول مستوى مرآتي او قلبها حول نقطة انقلاب (مركز انقلاب). إن هذه المحاور، المستويات او النقاط تسمى بـ (عناصر التماثل) وسنشرح بعض من اهم هذه العناصر وكما يلي:

أولاً: الهوية (E) Identity

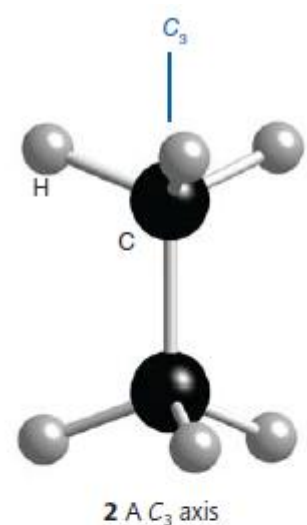
اثناء هذه العملية تبقى الجزيئة في مكانها دون تحريك، جميع الجزيئات بلا استثناء تمتلك هذا العنصر وتتكون هذه العمليات من عمليات عدة يمكن اجرائها على الجزيئة مثل الدوران، الانقلاب او الانعكاس.

ثانياً: الدوران النظامي، المحور (C_n)

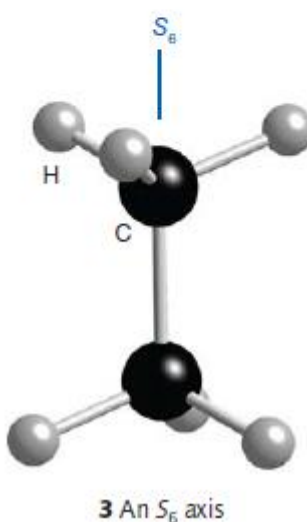
ان للمحور C_n عدة عمليات، يرمز لها بالرموز $C_n, C_n^2, C_n^3, C_n^4, \dots, E (= C_n^n)$ والجدول (3) يوضح طرق كتابة العمليات الستة الناتجة عن الدوران النظامي للمحور C_6 مع ملاحظة ان اعلى قيمة للرقم (n) تُعطي الهوية (E).

جدول (3): العمليات الممكن اجرائها على المحور C_6 مع رموزها

زاوية الدوران	العملية	الرمز
$\frac{2\pi}{6}$	C_6	C_6
$2 \times \frac{2\pi}{6}$	C_6^2	C_6
$3 \times \frac{2\pi}{6}$	C_6^3	C_6
$4 \times \frac{2\pi}{6}$	C_6^4	C_3^2
$5 \times \frac{2\pi}{6}$	C_6^5	C_6^5
$6 \times \frac{2\pi}{6}$	C_6^6	E



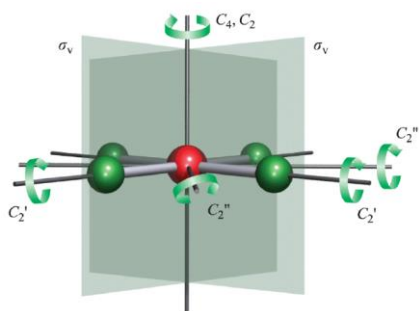
2 A C_3 axis



3 An S_6 axis

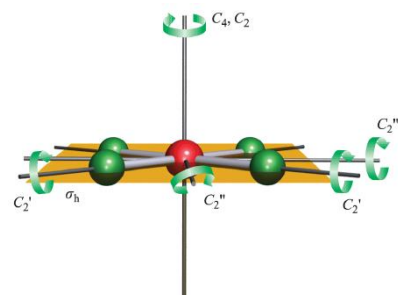
شكل (8): المحاور C_3 & S_6 لجزيئة الايثان.

ثالثاً: الانعكاس والمستوى المرآتي (σ)

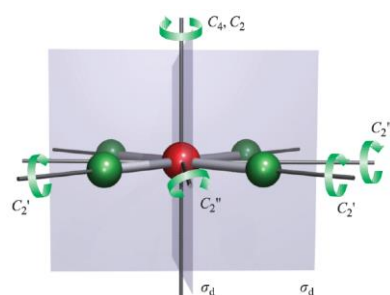


يوجد ثلاثة أنواع من المستويات المرآتية هي: σ_v , σ_h و σ_d مع ملاحظة ان المستوى المرآتي الذي يملك أعلى قيمة لـ (n) يسمى بالمستوى القاعدي σ_v أما المستوى المتعامد عليه فهو σ_d ، والشكل (9) يُظهر هذه المستويات الثلاثة.

رابعاً: الانقلاب ومركز الانقلاب (i)



في الجزيئة، اذا استطعنا إيجاد نقطة تقع على الخط المستقيم بين نصفي الجزيئة الذي احدهما صورة مرآتية للآخر فإن هذه النقطة تسمى بـ (مركز الانقلاب) ويُقال للجزيئة انها تمتلك مركز انقلاب (i) والشكل (10) يُظهر مركز انقلاب جزيئة ثنائي كلورو ايثان.

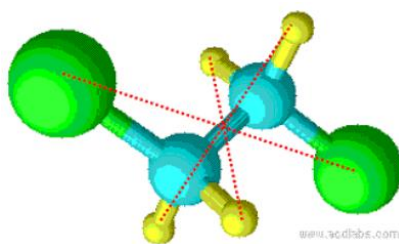


$$i^n = \begin{cases} E & (\text{when } n \text{ is even}) \\ i & (\text{when } n \text{ is odd}) \end{cases}$$

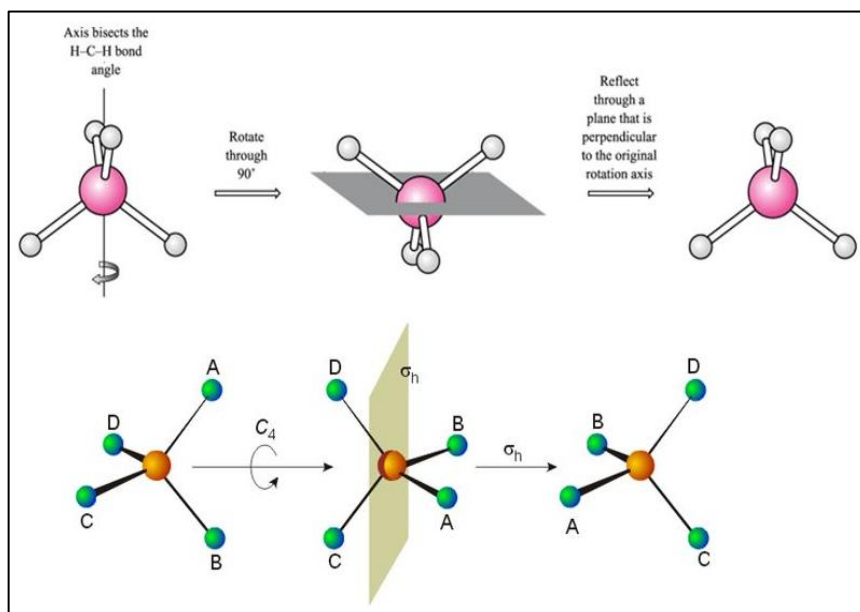
خامساً: الدوران غير النظامي (الانقلاب والانعكاس)، المحور (S_n)

تنتج هذه العملية من نوعين من العمليات، الدوران النظامي C_n والانعكاس والشكل (11) يوضح عملية الدوران غير النظامي لجزيئة الميثان.

شكل (9): المستويات المرآتية الثلاث لجزيئة XeF_4 .

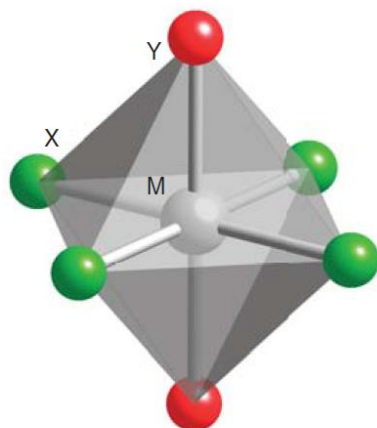


شكل (10): مركز الانقلاب لجزيئة $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.



شكل (11): الانقلاب والانعكاس (الدوران غير النظامي S_4) لجزيئة الميثان

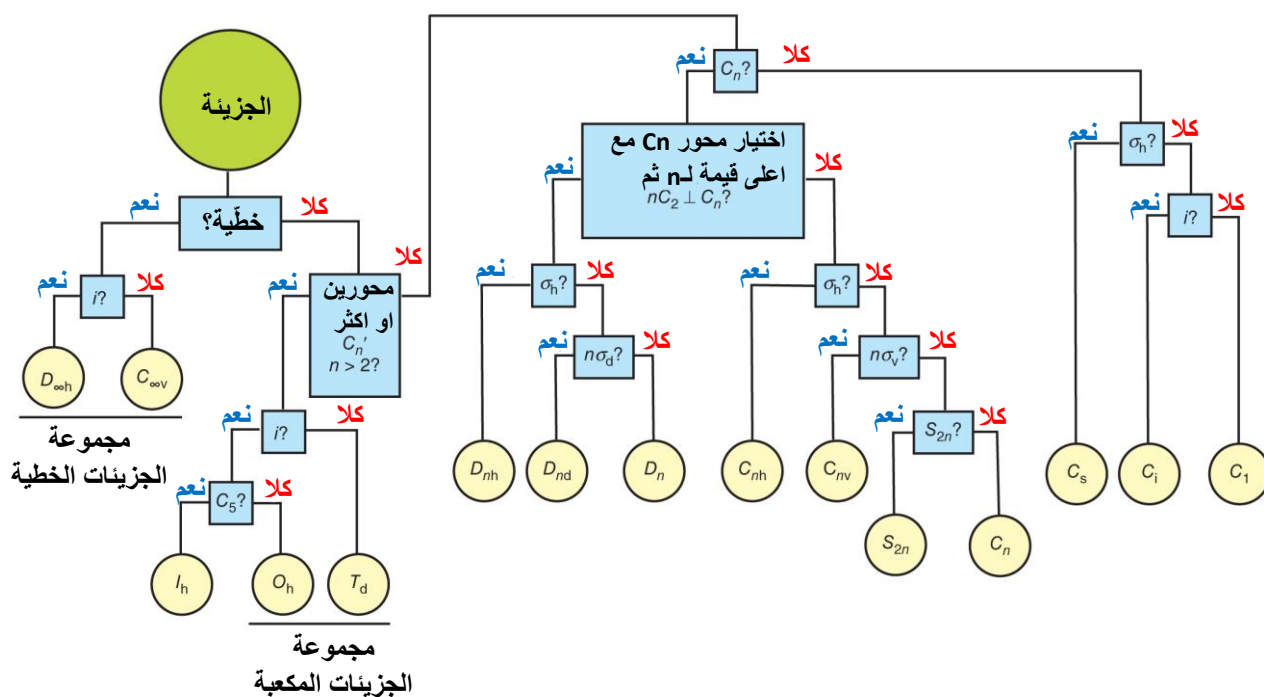
Symmetry Point Groups مجموعة نقطة التماثل



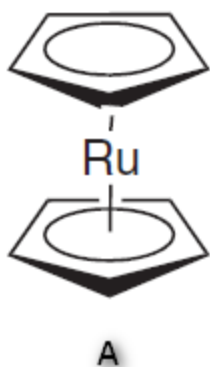
$trans-[MX_4Y_2], D_{4h}$

مخطط (11): جزيئة مكعبة التماثل.

ان جميع عمليات التماثل التي ذُكرت سابقاً، يمكن حصرها في مجموعات بحيث كل مجموعة لها خواص متشابهة يُطلق عليها مجموعة النقطة (Point Group). سُميت هذه المجاميع بهذا الاسم لسببين، الأول: ان لكل مجموعة خواص متشابهة، والثاني: هو ان جميع عمليات التماثل مرتبطة بنقطة واحدة في الجزيء والتي ليس بالضرورة ان تكون ذرة في الجزيئة، ربما تقع هذه النقطة في منتصف احد الاواصر او نقطة في الفراغ داخل تجويف الجزيئة. من خلال المخطط (12)، يمكن تصنيف الجزيئات الى مجاميعها النقطية.



تطبيقات التماثل Application of Symmetry



من اهم تطبيقات التماثل في الكيمياء اللاعضوية هو التنبؤ بشكل الاوربيتالات الجزيئية وتوزيعها في الفراغ، وتفسير البيانات الطيفية لتحديد بنية المركبات. مع ذلك، هنالك العديد من التطبيقات البسيطة التي يمكن من خلالها معرفة بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية للجزيئات مثل القطبية والكيرالية وذلك بمعرفة نقطة المجموعة التي تنتمي اليها الجزيئة.

تطبيقات أخرى للتماثل تتضمن معرفة نوع الاهتزاز وتحديد فعالية طيف رامان والاشعة تحت الحمراء للجزيئات.

أولاً: الجزيئات القطبية Polar Molecules



هي تلك الجزيئات التي لها عزم ثنائي القطب دائمي، والجزيئات غير القطبية هي تلك التي تمتلك مركز انقلاب، إذ يشير الانقلاب الى وجود تطابق بين نصفي الجزيء بشكل تام وهذا يعني ان الشحنة موزعة بصورة متساوية على جميع أجزاء الجزيئة وهذا يخالف كونها قطبية.

لأسباب مماثلة فإنه لا يمكن للجزيئة امتلاك عزم ثنائي القطب عند احتوائها على مستوى تماثل بسبب ان الذرات يكون توزيعها متماثل على جانبي المستوى المرآتي وبالتالي فإن الشحنات ايضاً تتوزع بصورة متساوية مما يجعل الجزيئة غير قطبية عند امتلاكها مستوى تماثل.

ايضاً الجزيئات التي لها محور تماثل لا يمكن ان تكون قطبية لنفس الأسباب المذكورة أعلاه.

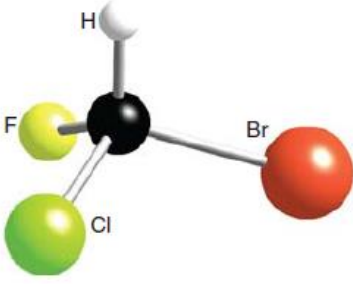
الحكم على ما اذا كانت الجزيئة قطبية أو لا؟

في الشكل (13) مخطط لجزيئة الروثينوسين في وضعيتين مختلفتين، (A) يكون شكلها منشور خماسي حيث عنصر الروثينيوم يقع بين اثنتان من الحلقات الخماسية (C_5H_5) وبما ان الجزيئة تقع في مجموعة النقطة الرئيسية (D) او المكعبة أي تكون المجموعة الفرعية لها (D_{5h}) ونلاحظ التناظر الكامل للجزيئة وبالتالي فإنها يجب ان تكون غير قطبية.

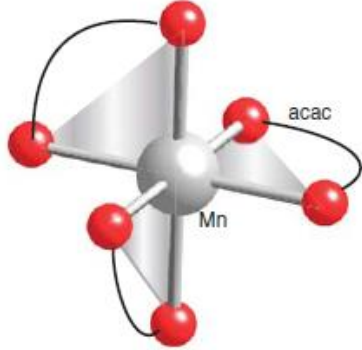
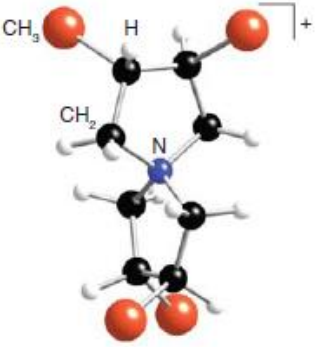
أما الهيئة (B) فتكون قطبية بسبب عدم التماثل بين نصفي الجزيئة.

مخطط (13): جزيئة الروثينوسين
Ruthenocene

ثانياً: الجزيئات الكيرالية Chiral Molecules



شكل (14): جزيئة CHClFBr تمتلك شكل رباعي السطوح لكنها لا تمتلك مستوى تماثل، وهي نشطة ضوئياً.



شكل (15): جزيئة $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$.

الجزيئة الكيرالية (من الكلمة الاغريقية "اليد") هي جزيئة لا تنطبق على صورتها المرآتية، حيث اليد اليمنى لا تنطبق على اليد اليسرى عند وضعها فوقها. حيث الجزيئة الكيرالية وصورتها المرآتية يُطلق على كليهما اسم "انداد" (Enantiomers) وتعتبر الجزيئة الكيرالية نشطة بصرياً أي ان لها القابلية على تدوير مستوى الضوء المستقطب. ان زوج الانداد هذا يدور مستوى الضوء المستقطب بنفس الدرجة لكن باتجاهين متعاكسين.

ان الجزيئة التي تمتلك مستوى تناظر لا يمكن اعتبارها كيرالية. مع ذلك، فأن عدد قليل من الجزيئات لا تحتوي على مستوى تماثل وبالرغم من ذلك فإنها غير كيرالية ايضاً. في الواقع ان الشرط الحاسم للجزيئة التي تمتلك مستوى دوراني غير منتظم (S_n) لا يمكن ان تكون كيرالية. ان مستوى المرآة في المستوى الدوراني (S_1) غير المنتظم ومركز الانقلاب يكونا مكافئين للمستوى (S_2) لذا فإن الجزيئة التي تمتلك مستوى مرآتي او مركز انقلاب يكون لها مستوى دوراني غير منتظم وبالتالي لا يمكن ان تكون كيرالية. وتشمل المجموعات التي تحتوي على مستوى (S_n) والتي بضمنها المجاميع (D_{nh} , D_{nd}) وبعض المجاميع المكعبية (خصوصاً O_h , T_d).

لذا فإن جزيئات مثل CH_4 و $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ تنتمي الى مجموعة (T_d) وبالتالي فإنها غير كيرالية. اما بعض المركبات مثل CHClFBr ينتمي الى مجموعة (C_1) وليس الى مجموعة رباعيات السطوح (T_d) أي ان له هندسة رباعي السطوح ولكن ليس تماثل رباعي السطوح وبالتالي فإنه يكون نشط ضوئياً.

الحكم على ما اذا كانت الجزيئة كيرالية أم لا؟

الشكل (15) يمثل المعقد $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ والذي يحتوي على ليكاند استيل اسيتوناتو، والسؤال هو هل هو مركب كيرالي؟
للجواب على هذا السؤال يجب تحديد نقطة المجموعة التي ينتهي اليها هذا المعقد والتي هي (D_3) والتي تحتوي على العناصر (E , C_3 , $3C_2$) ولكنها لا تحتوي على محور غير منتظم (S_n) وبالتالي فإن هذه الجزيئة لا بد ان تكون كيرالية.

ثالثاً: الاهتزازات الجزيئية Molecules Vibrations

يمكن ان يساعد معرفة تماثل الجزيئية في تبسيط تحليل أطياف الاشعة تحت الحمراء (IR) وطيف رامان. ان معرفة التناظر تقيدنا في جانبين مهمين عند دراسة الاطياف، الأول هو المعلومات التي يمكن الحصول عليها مباشرة من خلال معرفة نقطة المجموعة التي ينتمي اليها الجزيء. والثاني هو المعلومات الإضافية التي تأتي من معرفة نوع التماثل والذي يكافئ نوع محدد من الاهتزازات، أي ان لكل تماثل اهتزاز خاص به.

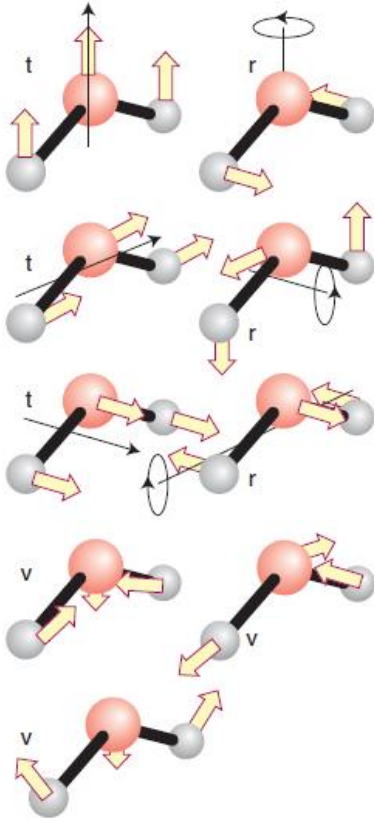
كل ما نحتاج الى معرفته في هذه المرحلة هو ان امتصاص الاشعة تحت الحمراء من قبل الجزيئية يمكن ان يحدث عندما ينتج عن الاهتزاز تغيير في عزم ثنائي القطب (Dipole Moment) للجزيئية، اما انتقالات رامان فتحدث عندما يتغير استقطاب (Polarizability) الجزيئية اثناء الاهتزاز.

قاعدة الاستبعاد

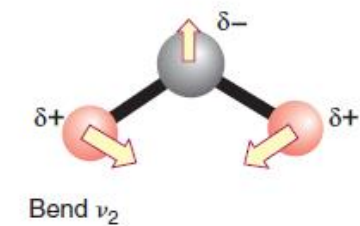
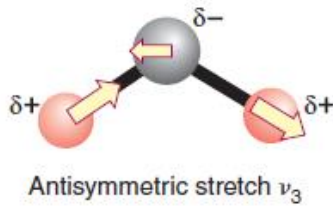
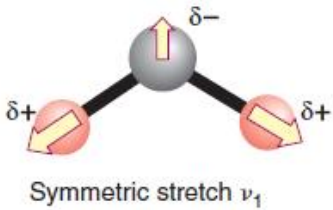
ان الذرات الثلاثة لجزيئية الماء غير الخطية لها ثلاثة أوضاع للاهتزاز حسب القاعدة $(3 \times 3 - 6 = 3)$ وان هذه الاهتزازات الثلاثة تؤدي الى تغيير في عزم ثنائي القطب وبالتالي فإن هذه الجزيئية تمتص الاشعة تحت الحمراء بصورة فعالة. اما بالنسبة لامتصاص طيف رامان فمن الصعب الحكم على هذه الجزيئية لأنه من الصعب معرفة ان الجزيئية اثناء الامتصاص تتغير قطبيتها (Polarizability) ام لا.

وهنا يأتي دور قاعدة الاستبعاد والتي تنص على: اذا كان للجزيئية مركز انقلاب فإن أي من وضعياتها لا يمكن ان يمتص طيف الاشعة تحت الحمراء او رامان في نفس الوقت.

وبالعودة الى جزيئية الماء، وبما انها امتصت الاشعة تحت الحمراء وحسب قاعدة الاستبعاد فإنها لا تمتص طيف رامان طبقاً للقاعدة.



شكل (16): رسم توضيحي يبين الاهتزازات المحتملة لجزيئية ثلاثية الذرات غير خطية.



شكل (17): اهتزازات جزيئية الماء والتي تتسبب في تغيير عزم ثنائي القطب.

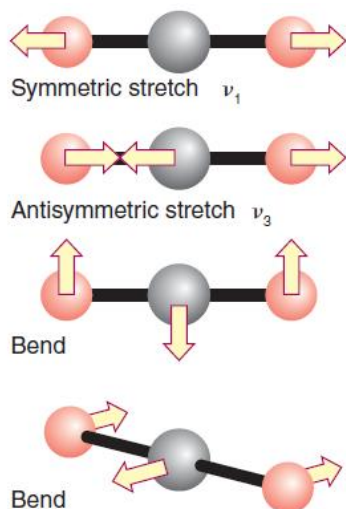
استخدام قاعدة الاستبعاد لتحديد امتصاص الأطياف

الشكل (15) يمثل جزيئة غاز ثاني أوكسيد الكربون في وضعيات مختلفة أثناء الاهتزاز.

السؤال هو: أي من هذه الوضعيات له القابلية على امتصاص طيف الاشعة تحت الحمراء او طيف رامان باستعمال قاعدة الاستبعاد؟
الجواب: لتحديد ما اذا كان اهتزاز الهط نشط لأشعة (IR)، نحتاج الى معرفة التغير في عزم ثنائي القطب للجزيئة. اذا اخذنا الوضعية الأولى (ν_1) نستطيع ان نلاحظ بوضوح ان عزم ثنائي القطب لا يتغير أثناء الاهتزاز وبالتالي فإن هذه الوضعية تكون غير فعالة تجاه طيف الـ (IR). وهذا يعني ان هذه الوضعية تكون فعالة تجاه طيف رامان.

اما بالنسبة لوضعية الهط غير المتناظر (ν_3) فإن ذرة الكربون تتحرك الى الجهة المعاكسة لحركة ذرات الاوكسجين وبالتالي سوف يتغير عزم ثنائي القطب ومن هنا نستنتج ان هذه الوضعية تكون فعالة تجاه الاشعة تحت الحمراء وغير فعالة لطيف رامان.

اما وضعيات الانحناء فإنها تكون غير فعالة تجاه طيف رامان لنفس الأسباب المذكورة سلفاً.



شكل (18): اهتزازات الهط والانحناء لجزيئة ثاني أوكسيد الكربون.

الخاتمة

ان التماثل الجزيئي له تطبيقات واسعة في شتى فروع علم الكيمياء لا سيما فرع الكيمياء اللاعضوية لما له من أهمية في التنبؤ ببعض الخواص الفيزيائية والكيميائية للجزيئة كما رأينا سابقاً.

حيث من معرفة نوع التماثل والمجموعة النقطية التي ينتمي اليها المركب، يمكننا تحديد الشكل الفراغي بدقة ومعرفة التغير في قطبية الجزيئة والعزم ثنائي القطب لها وتحليل أطياف الاشعة تحت الحمراء وطيف رامان وتفسيرها بسهولة. لذا فإن التطور الحديث في الأجهزة الالكترونية أحدث ثورة في هذا الفرع من العلوم وأصبح من العلوم التي يمكن الاستغناء عنها ابداً.

1. Basic Group Theory, MIT Open Courses 18.904
2. Cotton, F. A., Chemical Applications of Group Theory. Third ed.; John Wiley & Sons: Canada, 1990.
3. J.S. Ogden, *Introduction to molecular symmetry* . Oxford University Press (2001).
4. Kelly, P., Anatomy of a Character Table. Handout Fall 2008.
5. Kelly, P., Symmetry. Handout of CHE201. Fall 2008
6. P. Atkins and J. de Paula , *Physical chemistry* . Oxford University Press and W.H. Freeman & Co (2010). An account of the generation and use of character tables without too much mathematical background.
7. P. Atkins and R. Friedman, *Molecular quantum mechanics* . Oxford University Press (2005).
8. Pfenning, Brian (2015). Principles of Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons.
9. Physical Chemistry P.W. Atkins and J. de Paula (8th ed., W.H. Freeman 2006).
10. Wiberg, E.; Wiberg, N.; Holleman, A. F., Inorganic Chemistry. Academic Press: 2001; pp. 163-164.