نظرية الاوربيتال الجزيئي للمعقدات: Molecular Orbital Theory

إن نظرية الاوربيتال الجزيئي تعطي وصفا أكثر دقة للترابط الكيميائي في معقدات العناصر الانتقالية. في هذه النظرية ننشئ سلسلة من مدارات جزيئية(و هي التي تمثل مدارات المعقد)و ذلك باستخدام طريقة الإتحاد الخطي للمدارات من مدارات ذرية على أيون الفلز و الليكاندات(Linear Compination of Atomic Orbitals LCAO) إن أول ما ينبغي معرفته عند تطبيق نظرية الأوربيتالات الجزيئية على نوع معين من المعقدات الفلزية " هو تحديد أي الأوربيتالات التي يمكنها أن تتداخل و أي المدارات التي لا يمكنها أن تتداخل." بدايةً يتم شرح تداخل أوربيتالات الفلز و الليكاند التي تمتلك الخواص المتماثلة تداخلا خطيا(تآصر محوري) لتكوين أوربيتالات الترابط σ التساهمية (bonding molecular orbital).

التأصر في المعقدات الثمانية السطوح σ

فإذا اعتبرنا معقد ثماني السطوح (octahedral) ML6 وافترضنا بأن ترابطσ سيكما هو المهم فقط (حيث يحدث التداخل بين مدارات التكافؤ الخارجي) . فإننا نجد أن مدارات غلاف تكافؤ الفلز الانتقالي في السلسلة الأولى هي 3d 4s 4p و هي تسعة مدارات ؛ و من بينها : نجد أن ستا منها فقط لها فصوص تتجه نحو أركان ثماني السطوح(على طول الرابطةM–L) و هي مدارات ذرية مناسبة لتكوين روابط من نوع سيجما و هي كالتالي , 4px , 4py , 4p z $3dz^2$, 4s $3dx^2-y^2$ حيث يرمز لها حسب نظرية المجموعة(Group Theory) على التوالي

رمزية التناظر	الاوربيتال
t_{1u}	$(4p_z, 4p_y, 4p_x)$
a_{1g}	(4s)
e_g	$(3d_{z^2}, 3d_{x^2-y^2})$
t_{2g}	(d_{xy}, d_{yz}, d_{xz})

أما الأوربيتالات الثلاثة الأخرى وهي 3dzy , 3dxz , 3dxy (t2g) فإن فصوصها تقع بين الإحداثيات الديكارتية x,y,z و بالتالي فهي لا تناسب من حيث شكلها الترابط سيكما لذلك فأنها تعد غير آصرية (non–bonding).

g : gerade

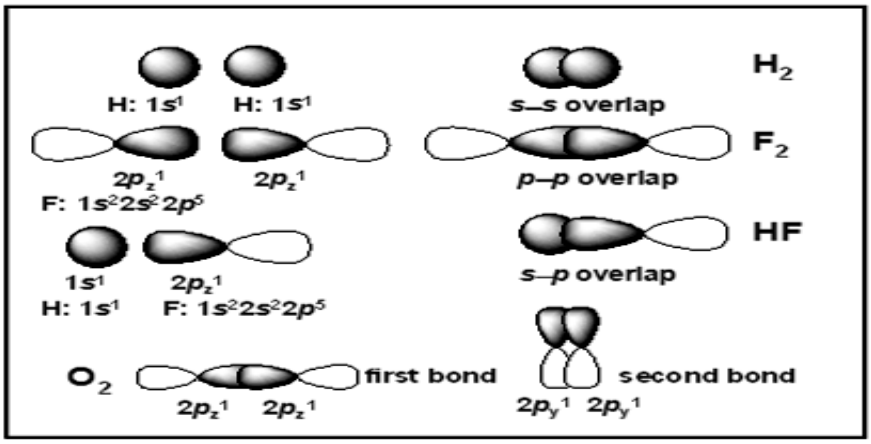
u : ungerade

a : singlet

e : doublet

t : triplet

أما مدارات غلاف تكافؤ الليكاندات فهي تتركب غالبا في معظم الليكاندات من مدارات s , p , d وتعطي مدارات ذات تماثل مماثل لمدارات الفلز لتكوين روابط σ.



تفترض نظرية الأوربيتالات الجزيئية بصورة عامة أن للأوربيتالات الجزيئية الرابطة (bonding molecular orbital) لها طاقة أوطأ من طاقة الاوربيتالات التي أسهمت في تكوينها و المعاكسة للارتباط (antibonding molecular orbital) لها طاقة اعلى من طاقة الاوربيتالات التي أسهمت في تكوينها ، إما الاوربيتالات غير الاصرية لها نفس طاقة الاوربيتالات العائدة لها

، و ينتج عن ذلك ما يسمى بمخطط مستوى الطاقة (Energy level diagram) المتمثل بالامثلة ادناه :

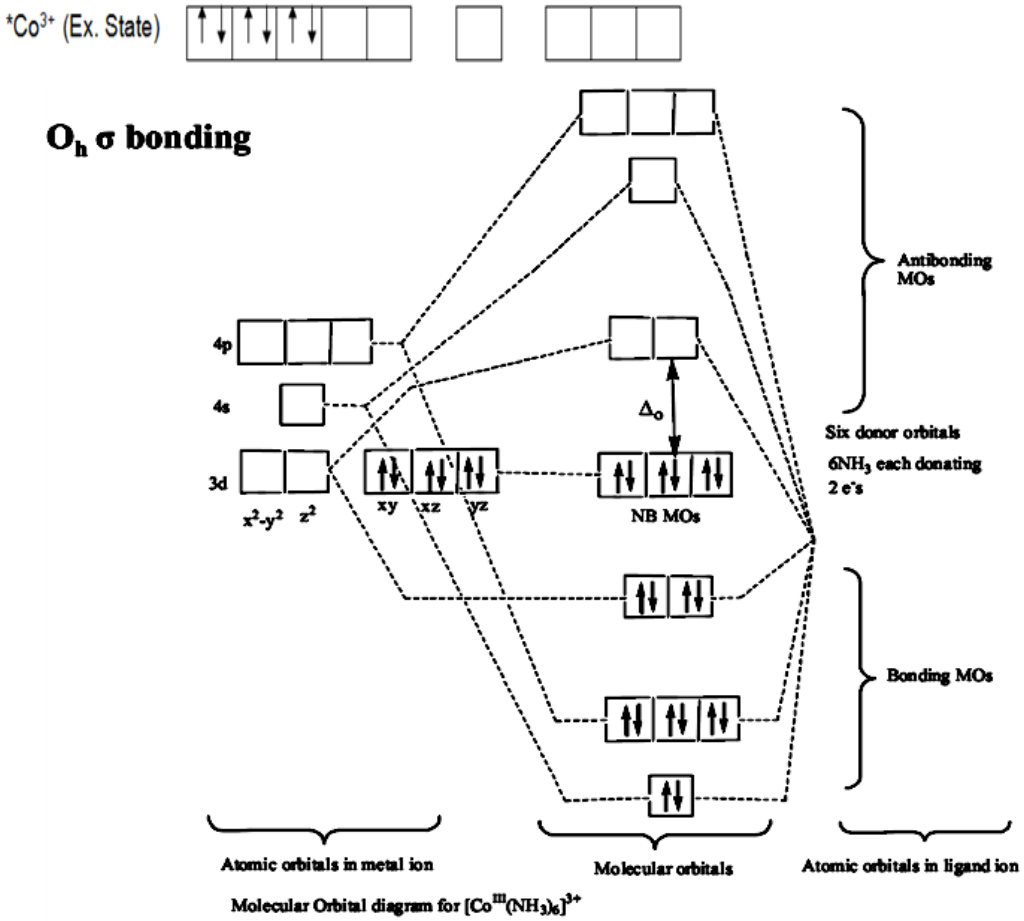
A- تملأ الاوربيتالات التأصرية وهي (eg,t_{1u},a_{1g}) باثني عشر إلكترون (الكترونات الليكاندات الستة) لتكوين الأواصر سكما في المعقدات الثمانية السطوح

B-أما الكترونات ايون الفلز الخاصة به فتشغل الاوربيتالات غير الاصرية (t_{2g}) وإذا اقتضى الأمر يملأ الاوربيتالين (eg^*)

مثال ١ : ارسم الشكل حسب M.O.T. للمعقد $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ؟

اولا نجد التهجين للوصول الى الشكل (٦) ليكاندات تهجينها d^2sp^3 ثماني السطوح

$_{27}Co^{+3}$: $[Ar]_{18}$ $3d^6$ $4s^0$ $4p^0$

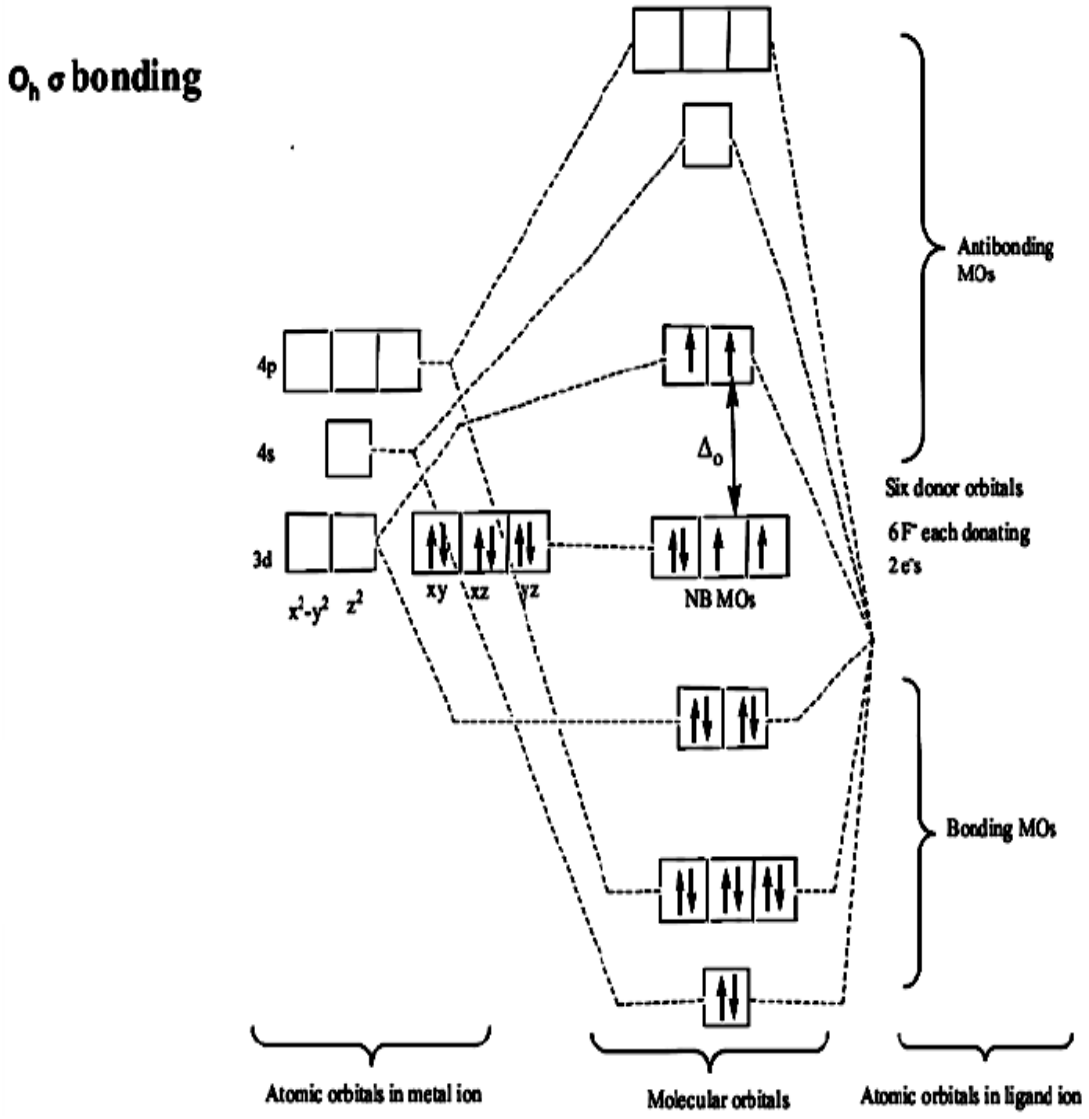


مخطط مستويات طاقة الاوربيتالات الجزيئية في $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

مثال ٢ : ارسم الشكل حسب M.O.T. للمعقد $[CoF_6]^{-3}$ ؟

$_{27}Co^{+3}$: $[Ar]_{18}$ $3d^6$ 4s 4p 4d

ان (F) ليكاند غير ضاغط لذلك تنتقل الالكترونات من d الداخلي الى d الخارجي لكي يرتبط F بأوربيتالات فارغة والتهجين sp^3d^2 ثماني السطوح



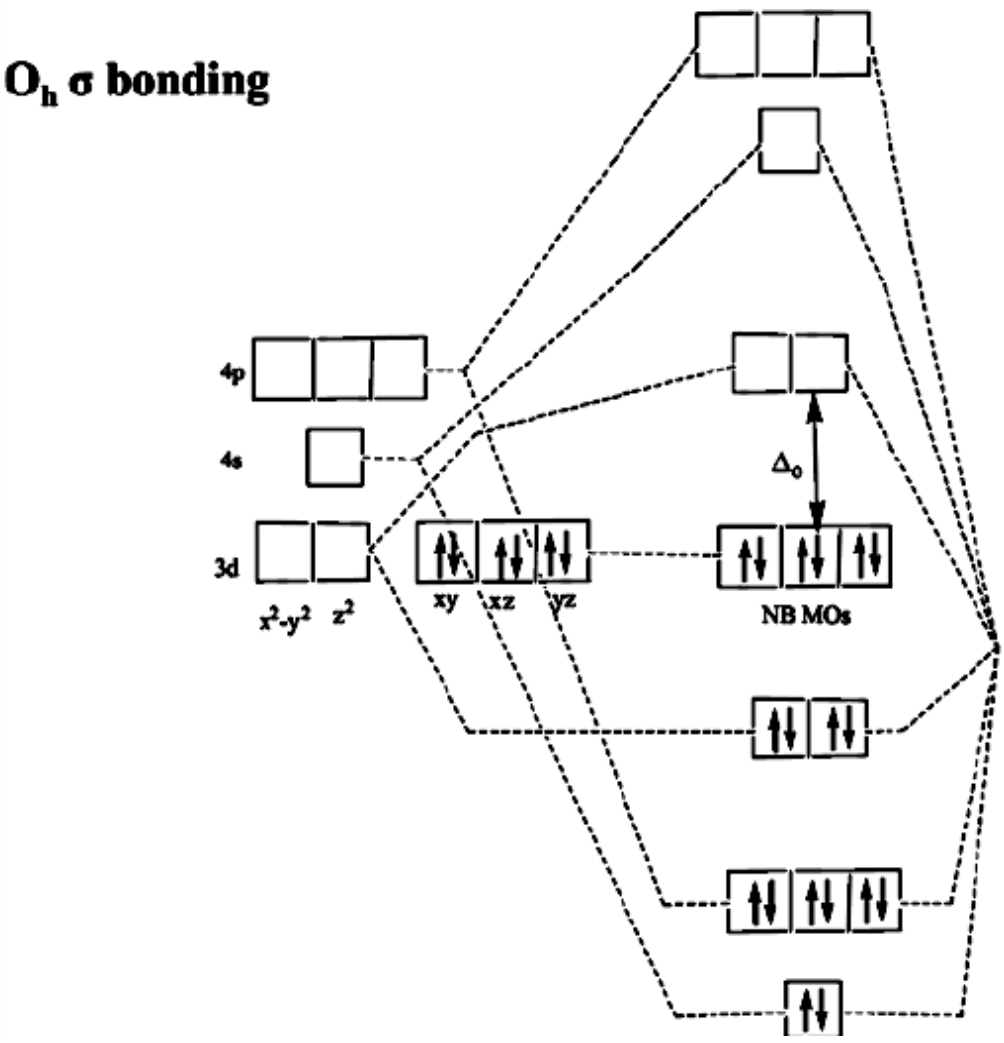
مخطط مستويات طاقة الاوربيتالات الجزيئية في $[CoF_6]^{-3}$

مثال٣ : ارسم الشكل حسب .M.O.T للمعقد $[Fe(CN)_6]^{-3}$ ؟

$26Fe^{+3}$: : $[Ar]_{18}$ $3d^5$ 4s 4p

*Fe^{3+} (Ex. State)

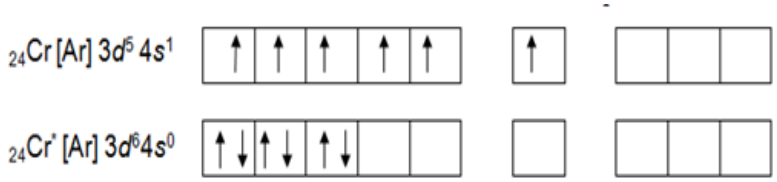
بما ان (CN) ليكاند ضاغط اي مجال قوي ويمتلك برم واطئ فأن نوع التهجين d^2sp^3 والشكل ثماني السطوح

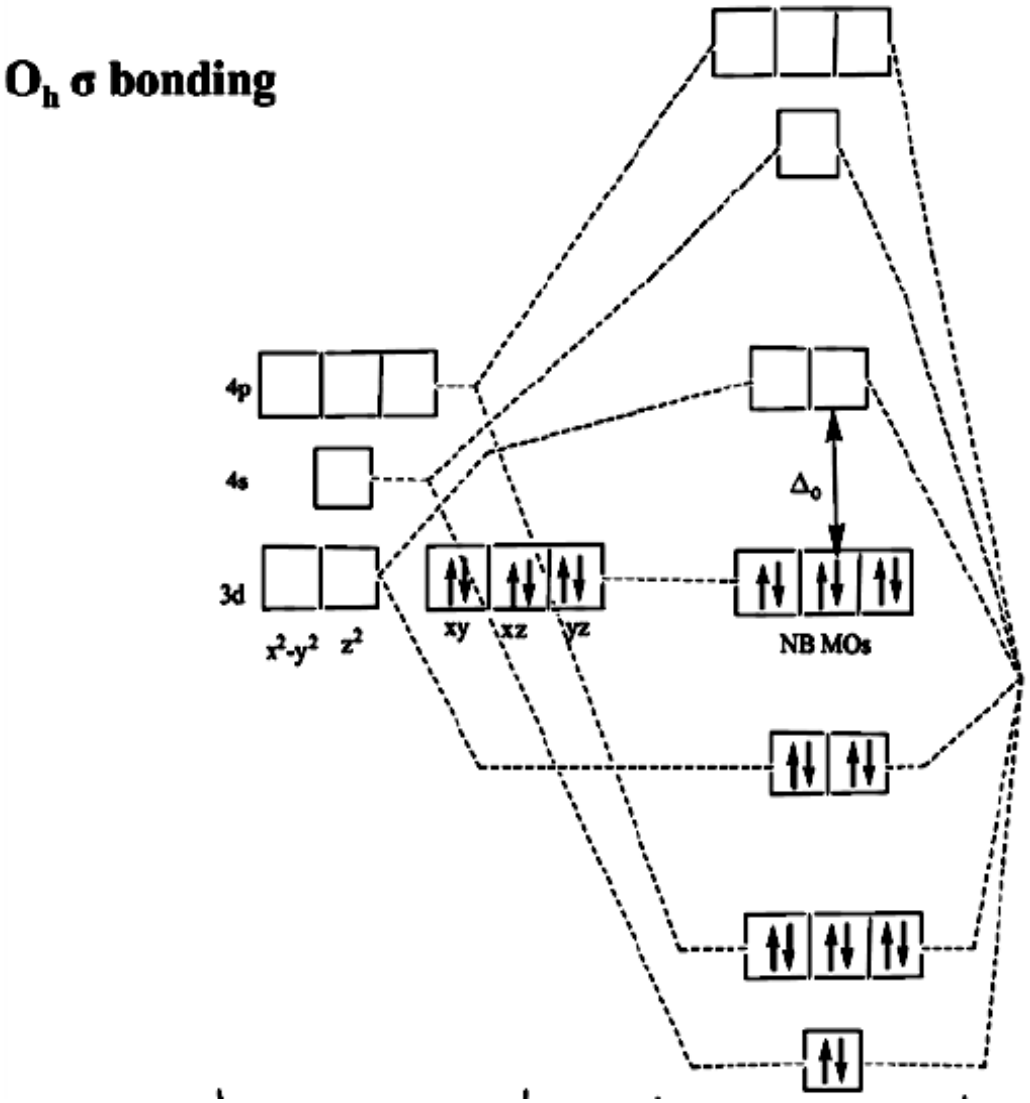


مخطط مستويات طاقة الاوربيتالات الجزيئية في $[Fe(CN)_6]^{-3}$

مثال ٤ : ارسم الشكل حسب M.O.T. للمعقد $[Cr(CO)_6]$ ؟

$_{24}Cr : : [Ar]_{18}$ $3d^5$ $4s^1$ $4p$





مخطط مستويات طاقة الاوربيتالات الجزيئية في $[Cr(CO)_6]$