

رقم المحاضرة المرحلة	الثامنة الثالثة
اسم المادة	الملاعضوية
اسم المحاضرة باللغة العربية	نظرية الاوربيتال الجزيئي
اسم المحاضرة باللغة الانكليزية	Molecular orbital theory

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 (تأصر محوري) لتكوين أوربيتالات الترابط σ التساهمية (bonding molecular orbital).

التأصر σ في المعقدات الثمانية السطوح:-

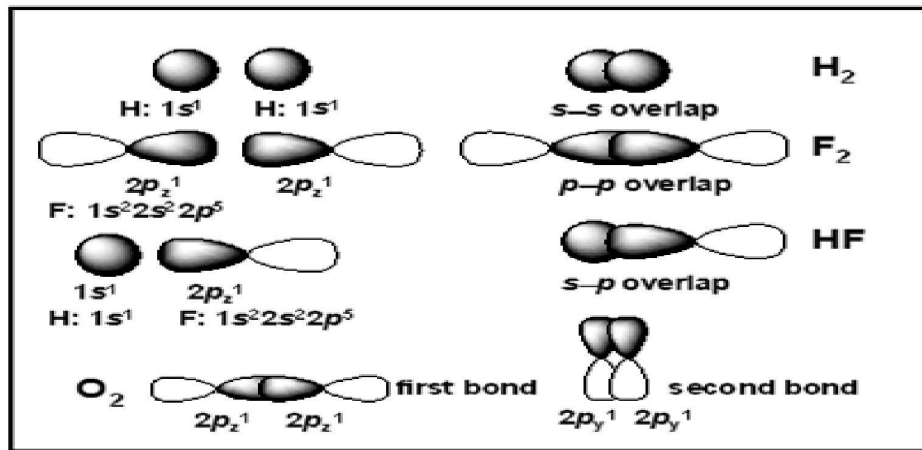
فإذا اعتبرنا معقد ثماني السطوح ML_6 (octahedral) و افترضنا بأن ترابط σ سيكون هو المهم فقط (حيث يحدث التداخل بين مدارات التكافؤ الخارجي).

فإننا نجد أن مدارات غلاف تكافؤ الفلز الانتقالي في السلسلة الأولى هي: $3d$ $4s$ $4p$ و هي تسعة مدارات ؛ و من بينها نجد أن ستاً منها فقط لها فصوص تتجه نحو أركان ثماني السطوح (على طول الرابطة M-L) و هي مدارات ذرية مناسبة لتكوين روابط من نوع سيجما و هي كالتالي $3d_{x^2-y^2}$, $3d_z^2$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$ حيث يرمز لها حسب نظرية المجموعة (Group Theory) على التوالي

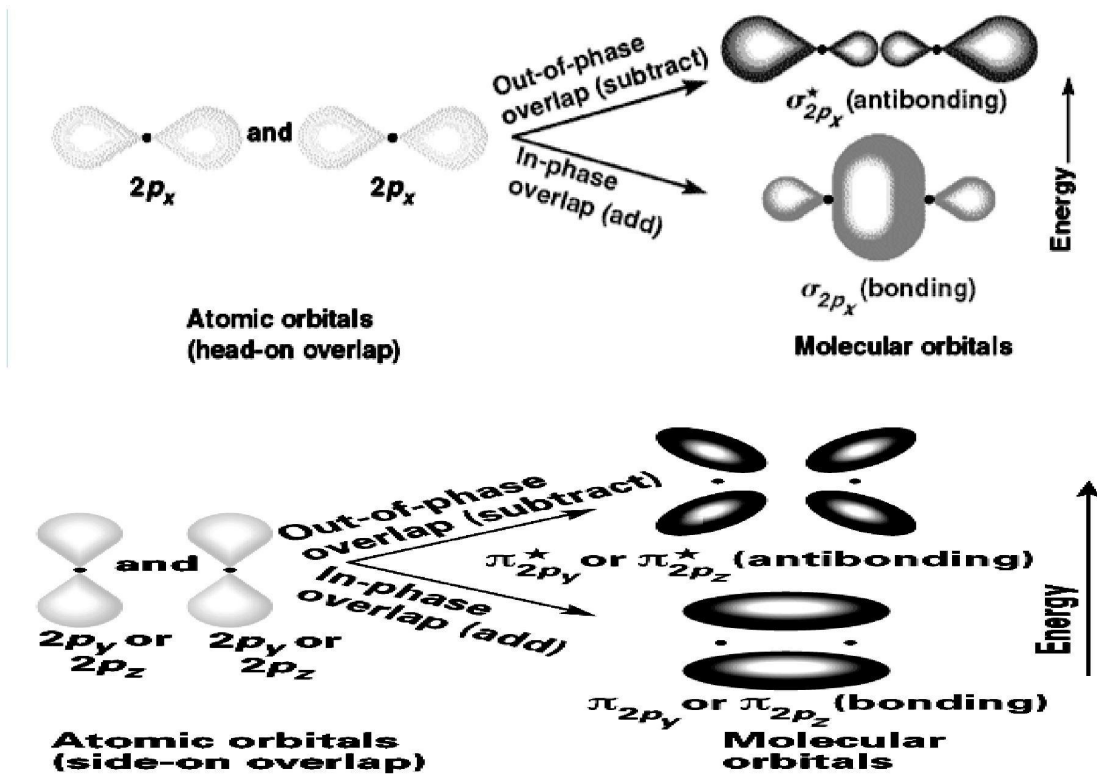
رمزية التناظر	الاوربيتال
t_{1u}	($4p_z$, $4p_y$, $4p_x$)
a_{1g}	($4s$)
e_g	($3d_z^2$, $3d_{x^2-y^2}$)
t_{2g}	(d_{xy} , d_{yz} , d_{xz})

أما الأوربيتالات الثلاثة الأخرى و هي $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{zy}$ (t_{2g}) فإن فصوصها تقع بين الإحداثيات الديكارتية x,y,z و بالتالي فهي لا تناسب من حيث شكلها الترابط سيكما لذلك فإنها تعد غير آصرية (non-bonding).

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



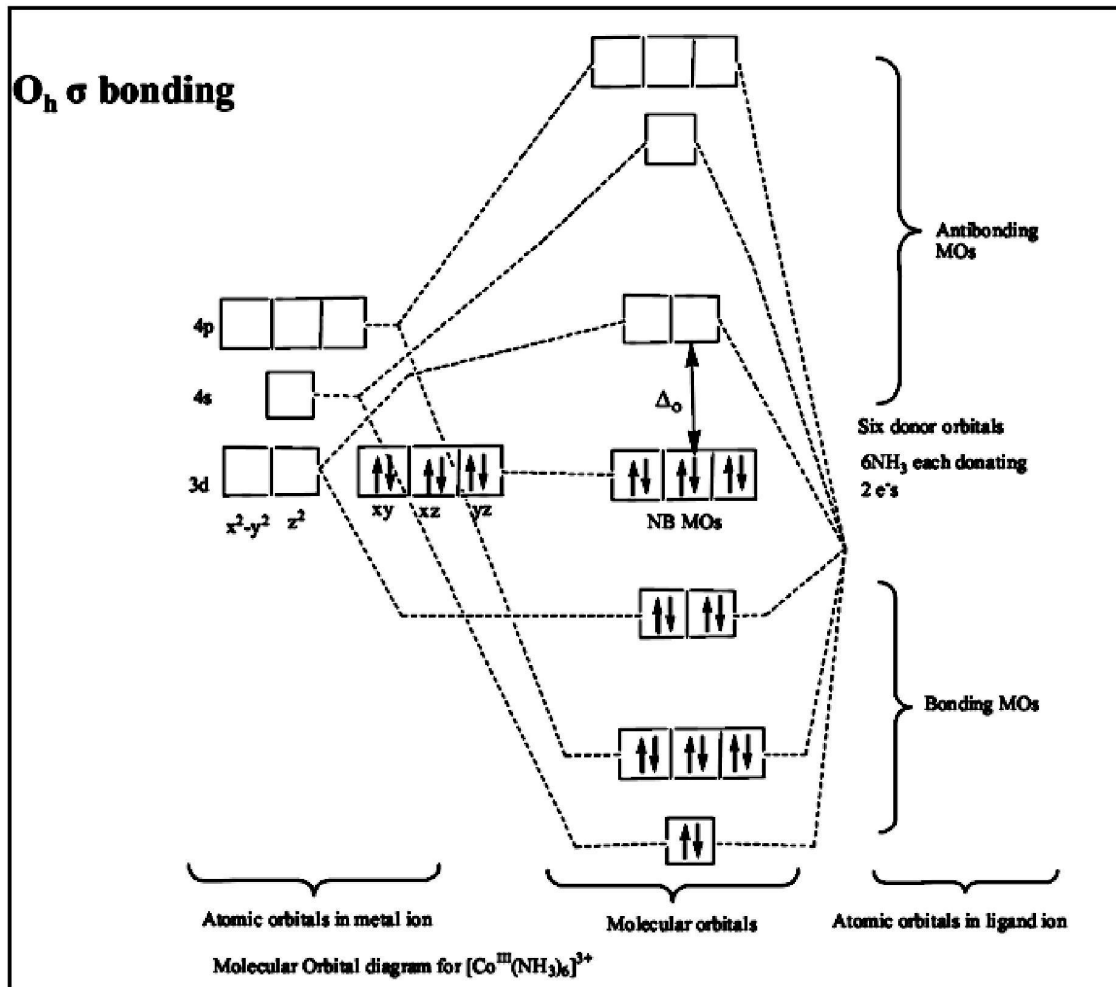
و فيما يلي أشكال الاتحاد الخطي للمدارات الذرية :



تفترض نظرية الأوربيبتالات الجزيئية بصورة عامة أن للأوربيبتالات الجزيئية الرابطة (bonding molecular orbital) لها طاقة أوطأ من طاقة الأوربيبتالات التي أسهمت في تكوينها و المعاكسة للارتباط (antibonding) لها طاقة اعلى من طاقة الأوربيبتالات التي أسهمت في تكوينها ، إما الأوربيبتالات غير الاصلية لها نفس طاقة الأوربيبتالات العائدة لها ، و ينتج عن ذلك ما يسمى بمخطط مستوى الطاقة (Energy level diagram) المتمثل بالشكل أدناه.

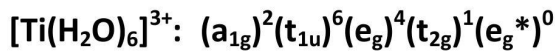
A. تملأ الأوربيبتالات التآصلية (وهي eg, t_{1u}, a_{1g}) باثني عشر إلكترون (الكترونات الليكاندات الستة) لتكوين الأواصر سكما في المعقدات الثمانية السطوح.

B- أما الكترونات ايون الفلز الخاصة به فتشغل الأوربيبتالات غير الاصلية (t_{2g}) وإذا اقتضى الأمر يملأ الأوربيبتالين (eg^*) كما في المثال التالي :



مثال: باستخدام نظرية الاوربييتال الجزيئي ، أكتب التوزيع الالكتروني لمعقد سداسي مائات التيتانيوم (III) $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. ثم أذكر لماذا يعتبر بارامغناطيسي و بنفسجي اللون .

الحل :



من فحص التركيب الالكتروني نجد أن المعقد يحتوي على الكترون واحد منفرد ؛ فيكون بارامغناطيسي . و اللون البنفسجي للمعقد نتيجة الانتقال الإلكتروني $t_{2g} \rightarrow e_g^*$ حيث أن طاقة هذا الانتقال تقع في منطقة الضوء المرئي.

مخطط الاوربييتال الجزيئي MOT للمعقدات السداسية التناسقية:-

يجب معرفة انواع الليكاندات من حيث تكوين الأواصر:-

- كل الليكاندات مانحة لآصرة سكما.
- هناك ليكاندات مانحة لآصرة سكما σ فقط مثل CH_3^+ , H^+ , NH_3 .
- هناك ليكاندات مانحة لآصرة سكما σ و آصرة باي π مثل الليكاندات الضعيفة (التي تمتلك الكترونات في اوربييتالات غير تاصرية وهي اوربييتالات P مثل O^{2-} , CO_3^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- , OH^-).
- هناك ليكاندات مانحة لآصرة سكما σ و مستقبل π و مثالها $phen$, $bipy$, CN^- , CO (التي تمتلك اوربييتالات جزيئية π شاغرة) .

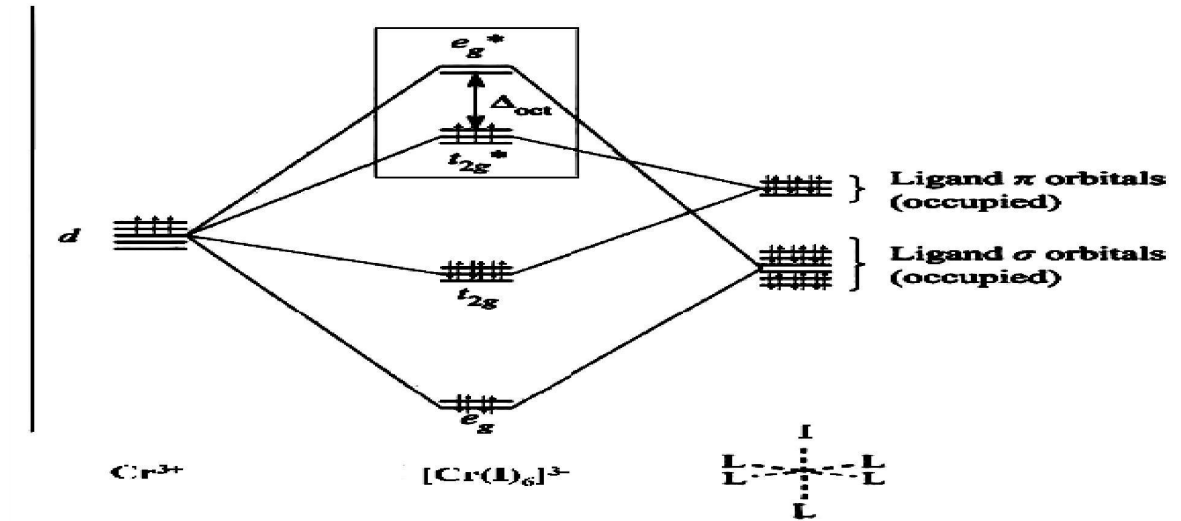
مخطط مستوى طاقة المعقد المحتوي على روابط باي π :

تتكون الرابطة باي π بين ايون الفلز و الليكاندات في معقد نتيجة التداخل بين اوربييتالات الايون الفلزي t_{2g} الثلاثة

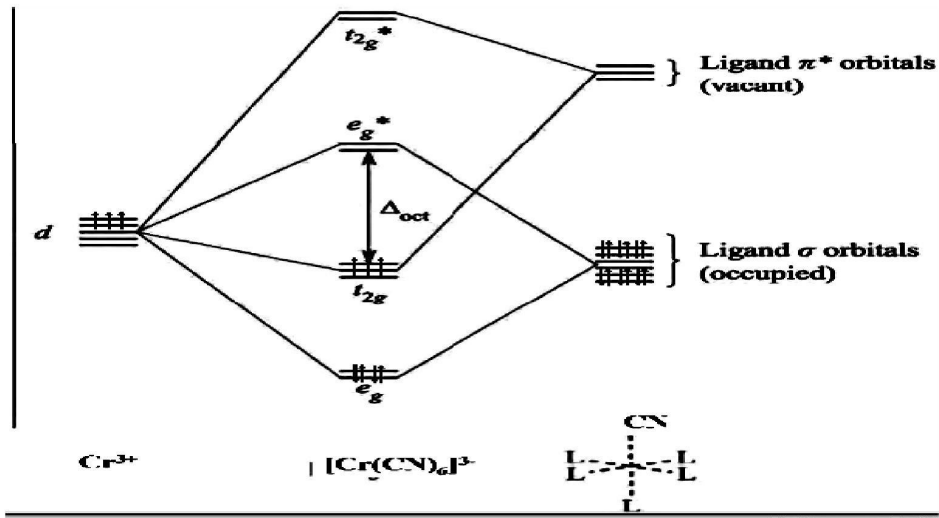
(المتجهة بفصوصها بين المحاور) و بين أحد أوربييتالات الليكاندات القادرة على تكوين روابط باي π :

- الحالة الأولى: تكوين روابط من النوع باي π نتيجة تداخل مدار الفلز من النوع t_{2g} مع اوربييتالات p من اوربييتالات الليكاند الممتلئة بالالكترونات. (و ينتج عنها انتقال الشحنة من النوع $d_{\pi^*} \rightarrow p_{\pi}$ أو $L \rightarrow M$)

و تحدث عندما تكون مدارات الليكاند ذات التماثل π ممتلئة بالالكترونات و واطئة في طاقتها و هذه تتمثل في مدارات p الممتلئة على أيونات F^- ، Cl^- و ناتج هذا التأثير يجعل Δ_0 صغيرة ، لذا فهي تعد ليكاندات ذات مجال ضعيف كما في $[CrI_6]^{3-}$ و $[MnCl_6]^{4-}$



- الحالة الثانية: تكوين روابط من النوع باي π نتيجة تداخل مدار الفلز من النوع t_{2g} مع نفس النوع من مدارات الليكاند أو مع مدارات مضادة للربط π^* من مدارات الليكاند (و ينتج عنها انتقال الشحنة من النوع $L \rightarrow M$) (أو $d\pi \rightarrow p\pi^*$) أو $(d\pi \rightarrow p\pi^*)$. و تحدث عندما تكون مدارات الليكاند ذات التماثل π فارغة و عالية الطاقة و من أمثلتها تلك الليكاندات التي تحتوي ذرات الفوسفور و الكبريت و الزرنيخ الواهبة لالكترونات σ و تمتلك مدارات فارغة من d_{π} و سالبيتها الكهربائية ضعيفة ، أو كانت مداراتها π^* خالية من الالكترونات و يشمل هذا النوع من الليكاندات تلك التي تحتوي على روابط مضاعفة مثل CN^- ، CO و الإيثيلين فهذه تمتلك مدارات جزئية و مضادة للربط و فارغة π^* و يكون لها طاقة أعلى من طاقات كل من مدارات الليكاندات و المدارات الفلزية . و تدعى مثل هذه الليكاندات بليكاندات مستقبلة π (π acceptor ligands) ؛ و تكون المحصلة الكلية لهذا التأثير هو زيادة قيمة Δ_0 كما في الشكل التالي $[Cr(CN)_6]^{3-}$. و هذه تسبب انفصاما كبيرا بين e_g^* ، $t_{2g}(\pi)$ في المدارات الجزئية للمعقد، لذا فهي تعد ليكاندات ذات مجال قوي و توضع في أول السلسلة الطيفوكيميائية ، كما نلاحظ أن معقدات الكربونيلات عديمة اللون بسبب ابتعاد الامتصاص الالكتروني عن منطقة طيف الأشعة المرئية إلى منطقة طيف الأشعة فوق البنفسجية .



ويسمى هذا النوع من التآصر بالتآصر الرجوعي back bonding أو بالوهب الراجع back donation، وهذا يقلل من تراكم الشحنة السالبة على الفلز مما يجعل Δ كبيرة، ويتضح ان التآصر الرجوعي CN M في المركب $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ يزيد من الصفة التساهمية للاصرة التي تربط الفلز بالليكاند وكذلك معقدات الكربونيلات $\text{M}(\text{CO})_n$.

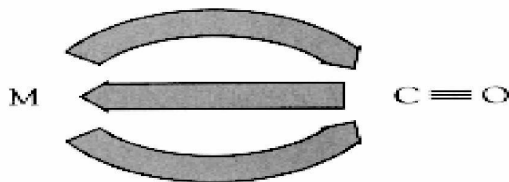


Figure 18.32 A depiction of the synergistic effect in the bonding of carbon monoxide to a low oxidation state metal ion.

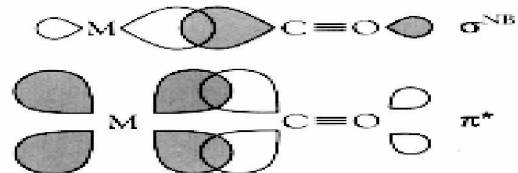
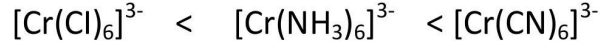


Figure 18.31 The interaction of the HOMO, σ^{NB} , and the LUMO, π^* , of carbon monoxide with the appropriate d orbitals of a transition metal ion. The filled orbitals are shaded.

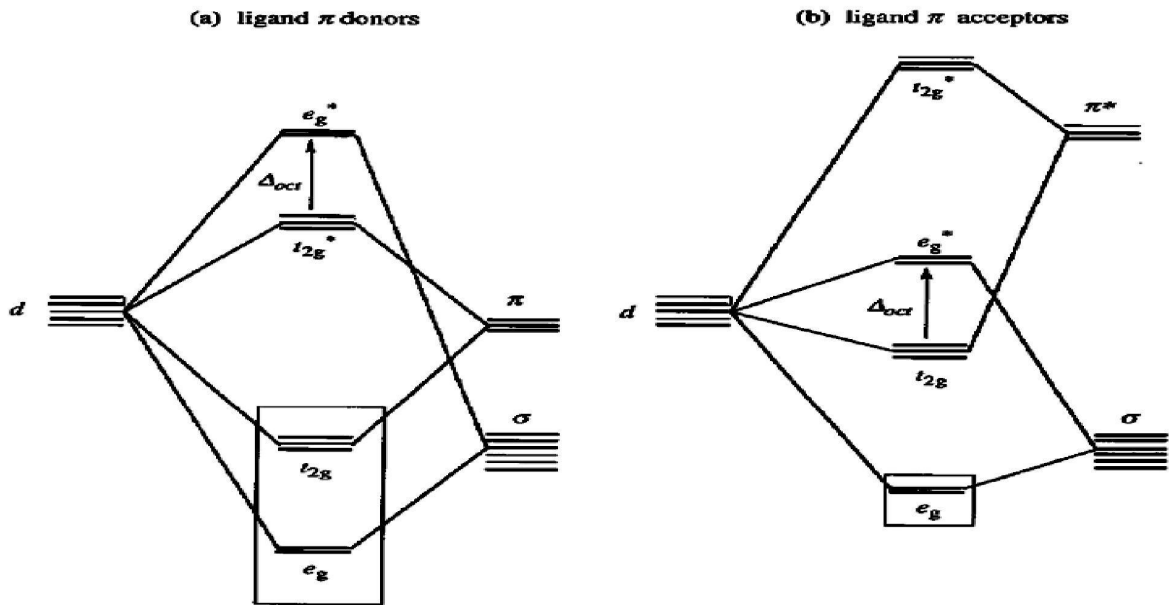
من الدراسة السابقة نجد أن تداخل الفلز مع الليكاند بروابط من النوع π تستطيع أن تفسر السلسلة الطيفوكيميائية، حيث تستطيع تفسير قوة CO, CN^- وتواجدها في أول السلسلة و ضعف الهالوجينات و تواجدها في نهاية السلسلة، حيث أن ترابط π قد يزيد أو يقلل من قوة المجال البلوري.

بينما يبقى H_2O و الليكاندات التي لا ترتبط بروابط من نوع باي π و تكون روابط من نوع σ فقط في منتصف السلسلة.

مثال : كيف تفسر حقيقة أزيداد Δ_0 حسب تسلسل كتابة المركبات الآتية:



برغم الشحنة السالبة للأيون Cl^- نلاحظ Δ_0 لهذا الأيون اصغر من Δ_0 لجزيئة NH_3 وذلك بسبب تأثيرات التنافر بين الكترونات PTT لأيون Cl^- والكترونات $d\pi$ لأيون Cr^{3+} ، Δ_0 لأيون السيانيد CN^- كبيرة جداً وذلك بسبب التآصر الراجع $\text{Cr} \rightarrow \text{CN}$ ان الكثافة الالكترونية في اوربيتال $d\pi$ لأيون Cr^{3+} تحرف نحو اوربيتال π^* النقيض التآصر في أيون CN^- وهذا التأثير يزيد من استقرارية اوربيتالات $d\pi$ فيجعل Δ_0 كبيرة.



مثال: قارن نتائج التأثير π المتبادل في معقدي $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ و $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

ان ايون السيانيد في المركب الاول يمتلك اوربيتال π شاغراً مماثل لاوربيتال الحديد الممتلئ (اوربيتال t_{2g}) لكنه ذو طاقة اعلى يمتلك ايون الفلوريد في المركب الثاني اوربيتالات غير تاصرية ممتلئة ذات تناظر مشابه لكنها ذات طاقة اوطأ من اوربيتالات الحديد. أرسم مخططين لمستويات الطاقة ببيان كيفية حصول هذه التأثيرات.

مثال: قارن Δ_0 لمعقدي لايون d^6 يحتوي الاول على ايون OH^- ويحتوي الثاني على جزيئة PH_3 ؟

تحتوي اوربيتالات t_{2g} في هذا الايون على ستة الكترونات ، المعقد الذي يحتوي على ايون OH^- يحتوي على اوربيتالات π ممتلئة ويعطي مع ايون الفلز التآصر $\pi \leftarrow \text{OH}^-$ وهذا التأثير يعمل على زيادة الكثافة الالكترونية في ايون الفلز و يقلل من استقرارية اوربيتالات t_{2g} فتصبح Δ_0 صغيرة.

المعقد الذي يحتوي على جزيئة PH_3 يحصل في هذه الحالة التآصر $L \rightarrow M$ الراجع وهذا التآصر يقلل من الشحنة السالبة على الفلز ويضعها في احد اوربيتالات PH_3 غير التآصرية الشاغرة وهذا التأثير يزيد من استقرارية اوربيتالات t_{2g} فتصبح Δ_0 كبيرة.

س: كيف تفسر نظرية الاوربيتال الجزيئي موقعي Cl^- و NO_2^- في السلسلة الطيفو كيميائية ؟

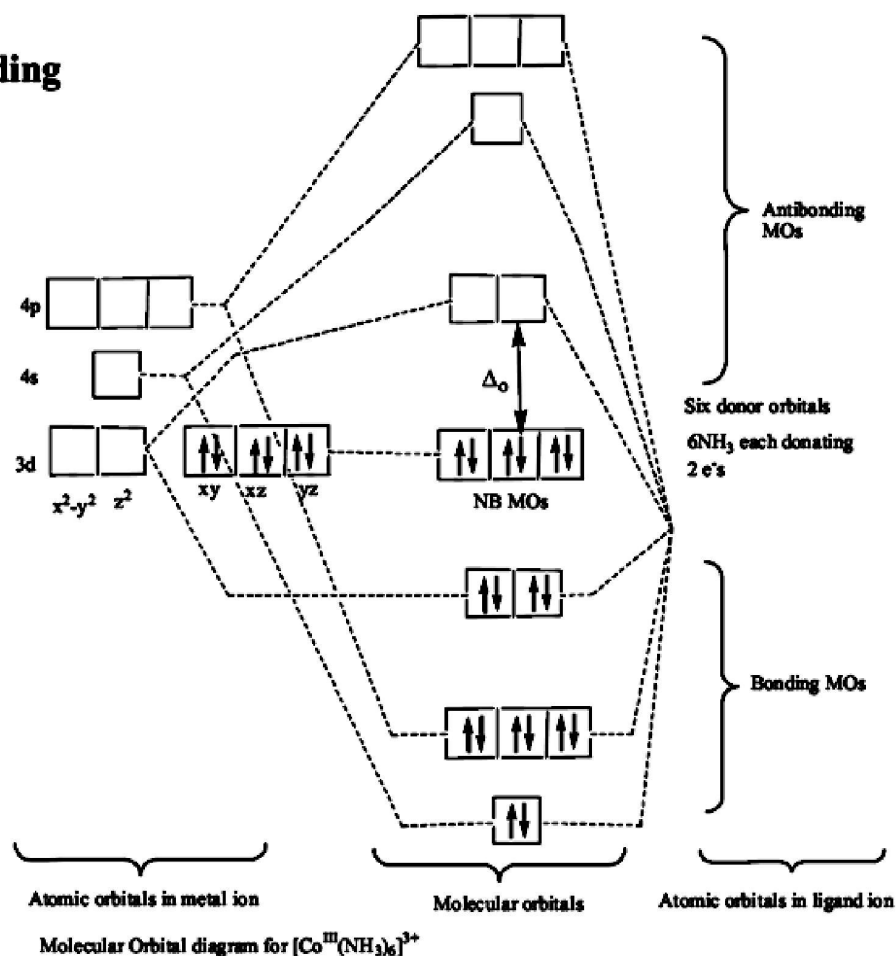
س: أرسم مخططاً لمستويات طاقة الاوربيتالات الجزيئية للمعقد $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ مبيناً أشغال الاوربيتالات ؟

س: إذا علمت أن Δ_0 لمعقد $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ تساوي 10400 Cm^{-1} ماهي طاقة استقرار المجال البلوري لهذا الايون؟

س: المركب $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ذو برم عال ، لكن المركب $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ذو برم واطى. فسر ذلك؟

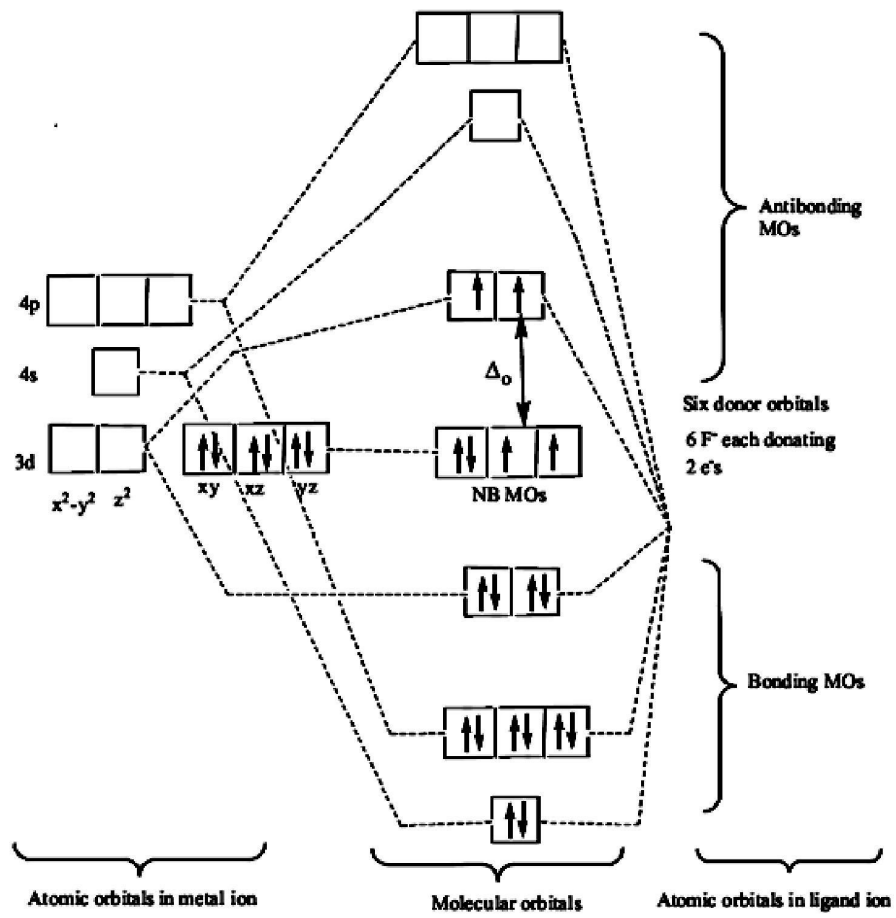
س: يتخذ ايون Fe^{3+} في معقداته الشكل الثماني السطوح. أيهما أكثر استقراراً لهذا الايون مركبات البرم العالي أم مركبات البرم الواطى؟

$O_h \sigma$ bonding



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

O_h σ bonding



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

تطبيق النظرية على معقد رباعي السطوح (tetrahedral) :

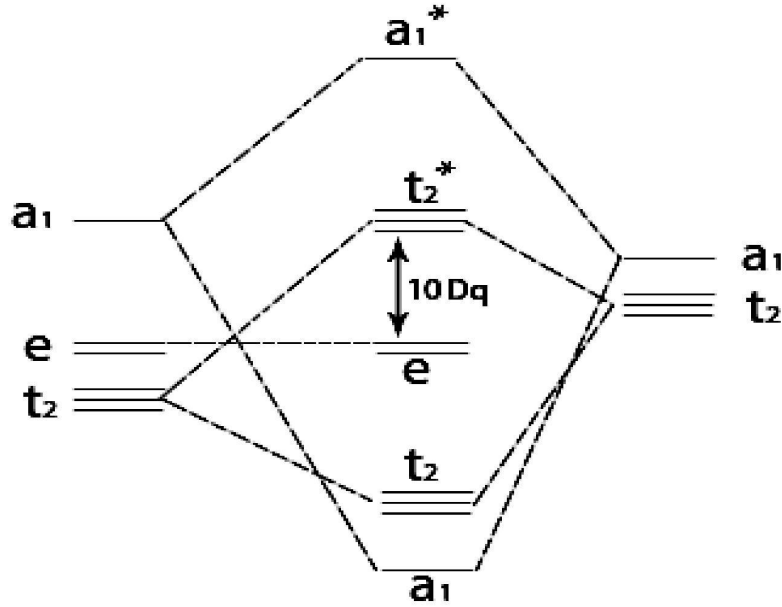
إذا اعتبرنا معقد رباعي السطوح ML_4 و افترضنا بأن ترابط σ هو المهم فقط .

نجد أن الأوربيتالات الذرية المناسبة لتكوين روابط من نوع σ كالتالي :

$$4s(a_{1g}), 3d_{x-y}, 3d_{x-z}, 3d_{y-z} (t_{2g})$$

أما الأوربيتالات $3d_z^2, 3d_{x^2-y^2} (e_g)$ فهما يستعملان للتأصر π فقط .

ولرسم مخطط لاوربيتالات الجزيئية المتضمن التأصر σ فقط نستعمل الاوربيتالات الفلزية أعلاه مع الاوربيتالات σ الخاصة بالليكاند كما مبين أدناه:



مخطط مسنوي طاقة المعقد ML_4 الشكل الرباعي الوجة

الملاحظات حول الشكل :

- الاوربيتالات الجزيئية ذات الطاقة الاوطأ هي اوربيتالات a_{1g}, t_{2g} التي تتسع لاربعة مزدوجات الكترونية التي يهبها الليكاند .
- اوربيتالات e_g هي اوربيتالات غير تأصرية .
- توضع الكترونات d للفلز في اوربيتالات e_g و t_{2g}^* وفرق الطاقة بين هذه الاوربيتالات صغير ولهذا يلاحظ تركيب البرم العالي لأغلب المعقدات الرباعية السطوح .