نظرية الاوربيتال الجزيئي للمعقدات Molecular Orbital Theory (M.O.T)

إن نظرية الاوربيتال الجزيئي تعطي وصفا أكثر دقة للترابط الكيميائي في معقدات العناصر الانتقالية. في هذه النظرية ننشئ سلسلة من مدارات جزيئية (وهي التي تمثل مدارات المعقد) وذلك باستخدام طريقة الاتحاد الخطي للمدارات من مدارات ذرية على أيون الفلز والليكاندات (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 وأي المدارات التي لايمكنها أن تتداخل".

بدايةُ يتم شرح تداخل أوربيتالات الفلز والليكاند التي تمتلك الخواص المتماثلة تداخلا خطيا (تـآصر محوري) لتكوين أوربيتالات الترابط σ التساهمية (bonding molecular orbital).

التأصر σ في المعقدات الثمانية السطوح:-

فإذا اعتبرنا معقد ثماني السطوح (Octahedral) ML_6 وافترضنا بأن ترابط σ 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 وهي تسعة مدارات؛ ومن بينها نجد أن ستة منها فقط لها فصوص تتجه نحو أركان ثماني السطوح (على طول الرابطة M-L) وهي مدارات ذرية مناسبة لتكوين روابط من نوع سيجما وهي كالتالي: $3d_z^2$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$ $3d_{x^2-y^2}$ حيث يرمز لها حسب نظرية المجموعة (Group Theory) على التوالي

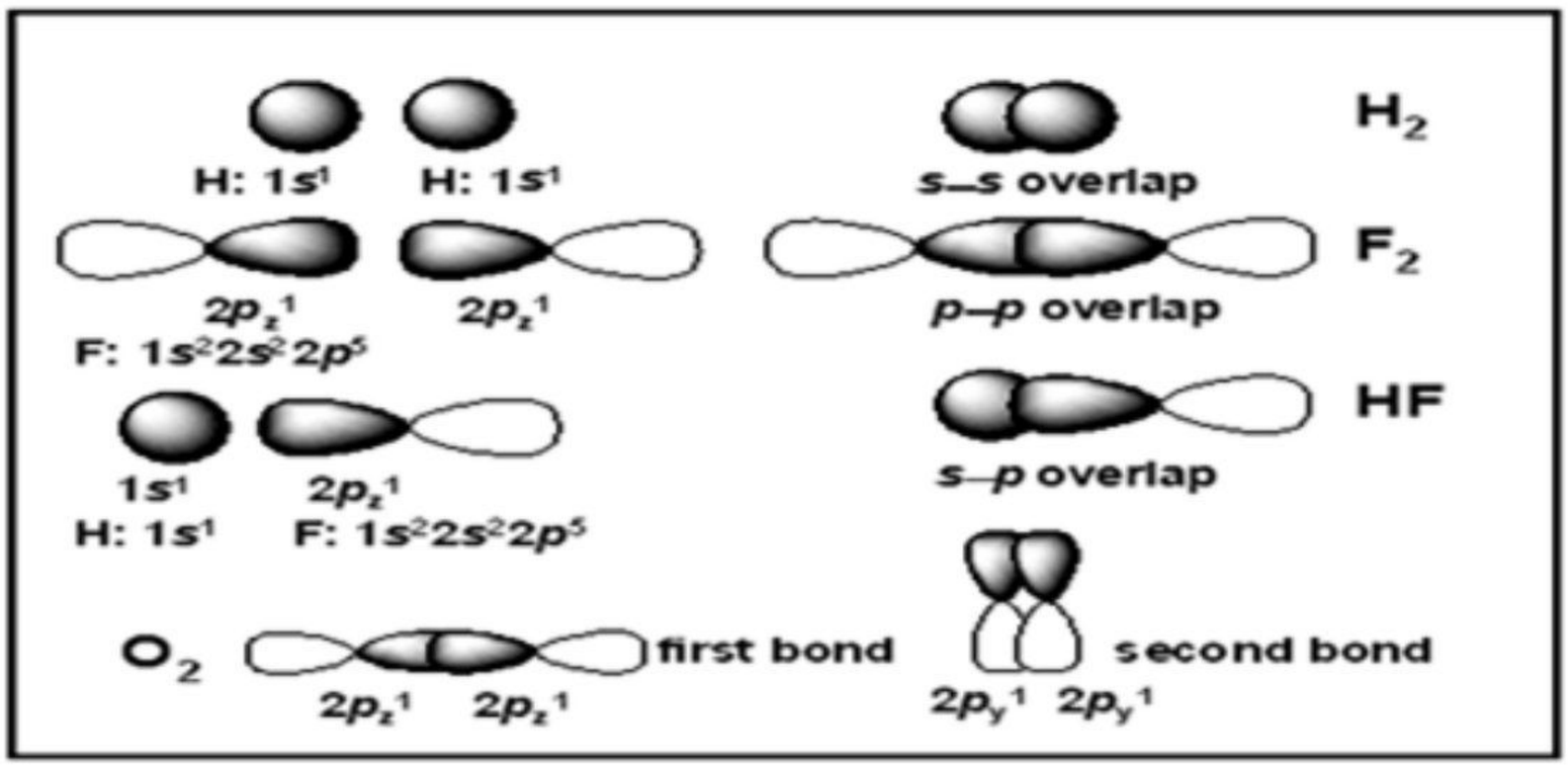
الاوربيتال الذري	الاوربيتال الجزيئي
$(4p_z , 4p_y , 4p_x)$	t_{1u}
$(4s)$	a_{1g}
$(3d_z^2 , 3d_{x^2-y^2})$	e_g
$(d_{xy} , d_{xz} , d_{zy})$	t_{2g}

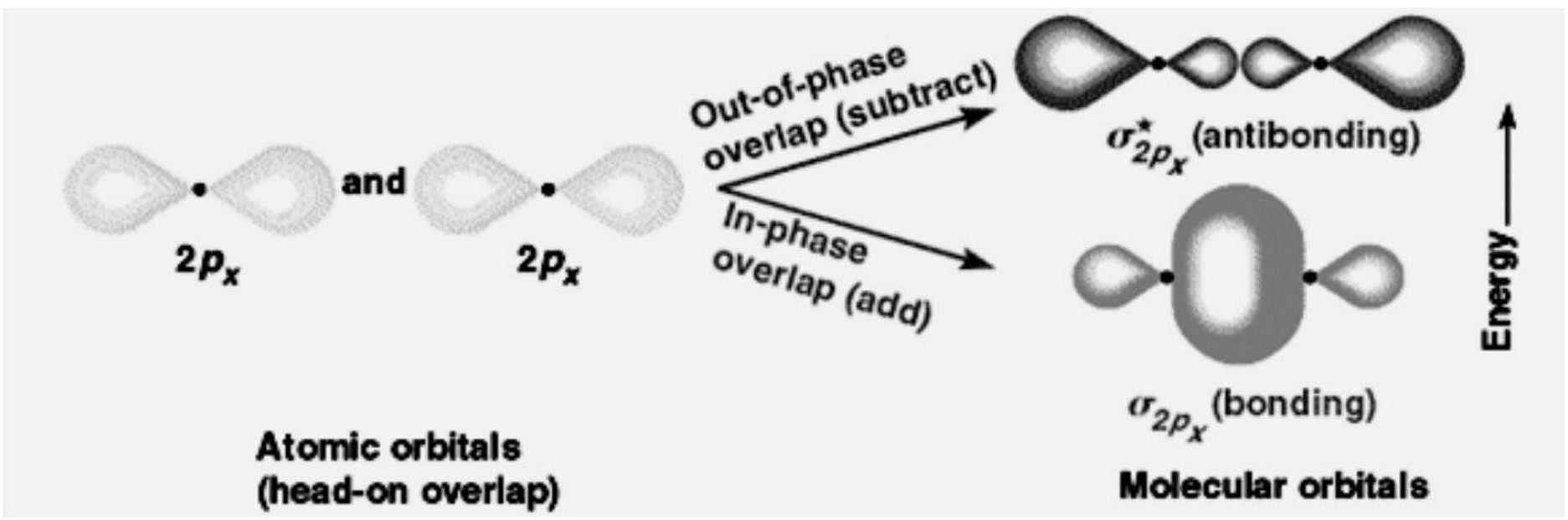
أما الأوربيتالات الثلاثة الأخرى وهي $3d_{zy}$, $3d_{xz}$, $3d_{xy}$ (t_{2g}) فإن فصوصها تقع بين الإحداثيات الديكارتية x,y,z و بالتالي فهي لا تناسب من حيث شكلها الترابط سيكما لذلك فأنها تعد غير تآصرية (non-bonding).

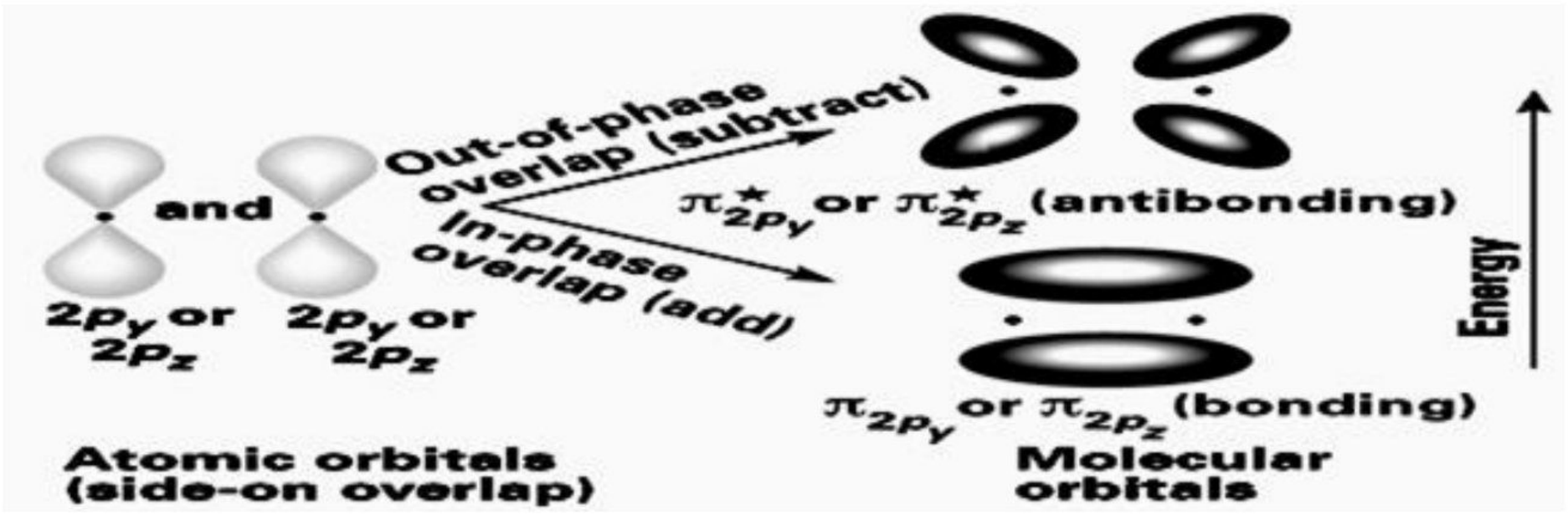
الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

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.

وفيما يلي أشكال الاتحاد الخطي للمدارات الذرية:





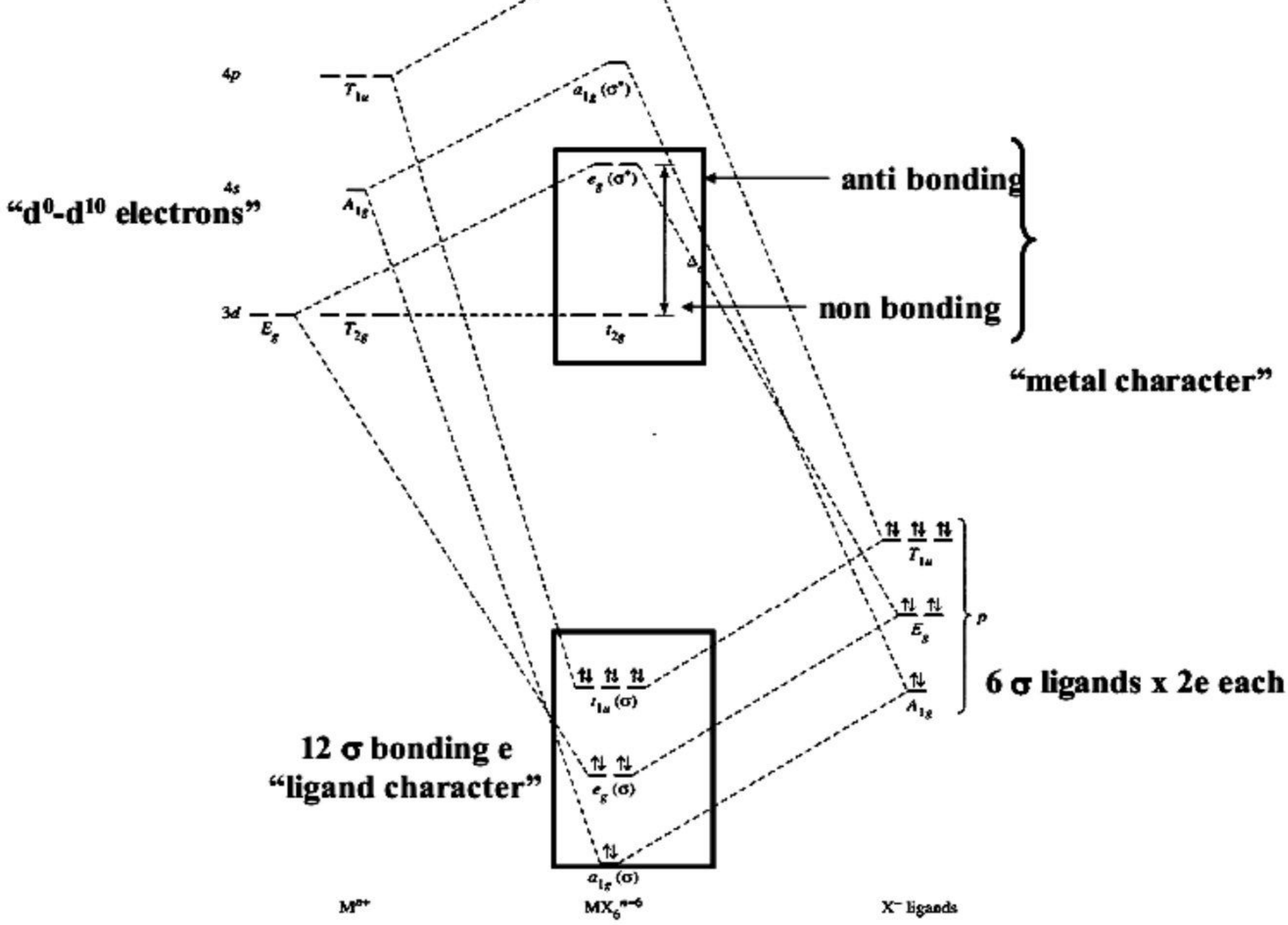


تفترض نظرية الأوربيتالات الجزيئية بصورة عامة أن للأوربيتالات الجزيئية الرابطة (bonding molecular orbital) لها طاقة أوطأ من طاقة الاوربيتالات التي أسهمت في تكوينها والمعاكسة للارتباط (antibonding molecular orbital) لها طاقة اعلى من طاقة الاوربيتالات التي أسهمت في تكوينها, إما الاوربيتالات غير التآصرية لها نفس طاقة الاوربيتالات العائدة لها، وينتج عن ذلك ما يسمى بمخطط مستوى الطاقة (Energy level diagram) المتمثل بالشكل أدناه.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

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

B. أما الكترونات ايون الفلز الخاصة به فتشغل الاوربيتالات غير التآصرية (t_2g) وإذا اقتضى الأمر يملأ الاوربيتالين (*eg) كما في المثال التالي:



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

الحل:

$Ti : [Ar]^{18}\, 3d^2 4s^2$

$Ti^{3+} : [Ar]^{18}\, 3d^1$

$[Ti(H_2O)_6]^{3+}: \ (a_{1g})^2(t_{1u})^6(e_g)^4(t_{2g})^1(e_g*)^0$

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

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

مخطط الاوربيتال الجزيئي MOT للمعقدات السداسية التناسق:-

يجب معرفة انواع الليكاندات من حيث تكوين الأواصر:-

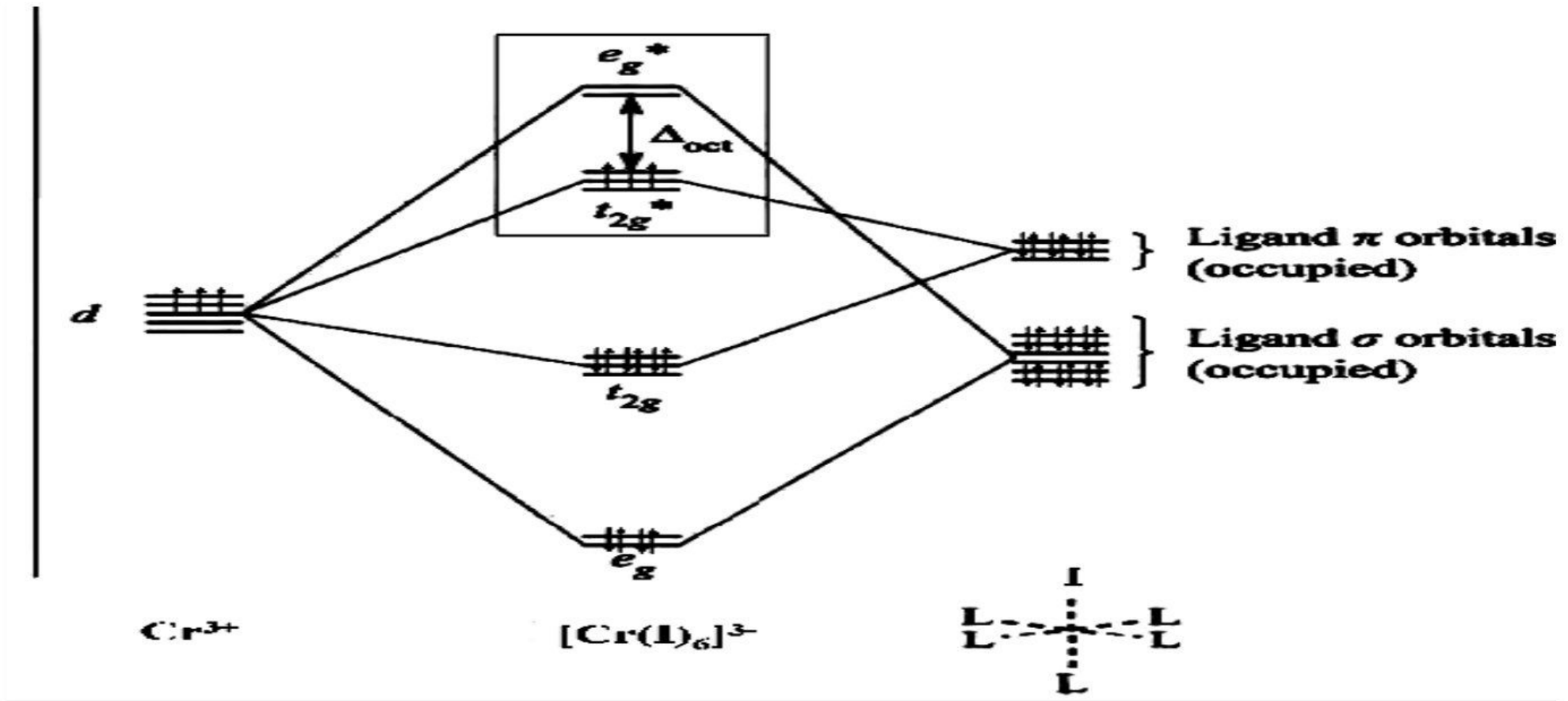
- كل الليكاندات مانحة لآصرة سكما.
- هناك ليكاندات مانحة لآصرة سكما σ فقط مثل NH_3, H^-, CH^{3-}.
- هناك ليكاندات مانحة لآصرة سكما σ وآصرة باي π مثل الليكاندات الضعيفة (التي تمتلك الكترونات في اوربيتالات غير تآصرية وهي اوربيتالات P مثل $OH^-, Br^-, Cl^-, F^-, CO_3^{2-}, O^{2-}$.
- هناك ليكاندات مانحة لآصرة سكما σ و مستقبل لـ π ومثالها bipy , phen , CN- , CO (التي تمتلك اوربيتالات جزيئية π شاغرة).

مخطط مستوى طاقة المعقد المحتوي على روابط باي π:

تتكون الرابطة باي π بين ايون الفلز والليكاندات في معقد نتيجة التداخل بين اوربيتالات الايون الفلزي t_{2g} الثلاثة (المتجهة بفصوصها بين المحاور) وبين أحد أوربيتالات الليكاندات القادرة على تكوين روابط باي π:

- الحالة الأولى: تكوين روابط من النوع باي π نتيجة تداخل مدار الفلز من النوع t_{2g} مع اوربيتالات p من اوربيتالات الليكاند الممتلئة بالالكترونات (وينتج عنها انتقال الشحنة من النوع $p_\pi \rightarrow d_{\pi^*}$ أو $M \longrightarrow L$). وتحدث عندما تكون مدارات الليكاند ذات التماثل π ممتلئة بالالكترونات وواطئة في طاقتها وهذه تتمثل في مدارات p الممتلئة على أيونات F^- ، Cl^- وناتج هذا التأثير يجعل Δ_0 صغيرة، لذا فهي تعد ليكاندات ذات مجال ضعيف كما في $[MnCl_6]^{4-}$ و $[CrI_6]^{3-}$.

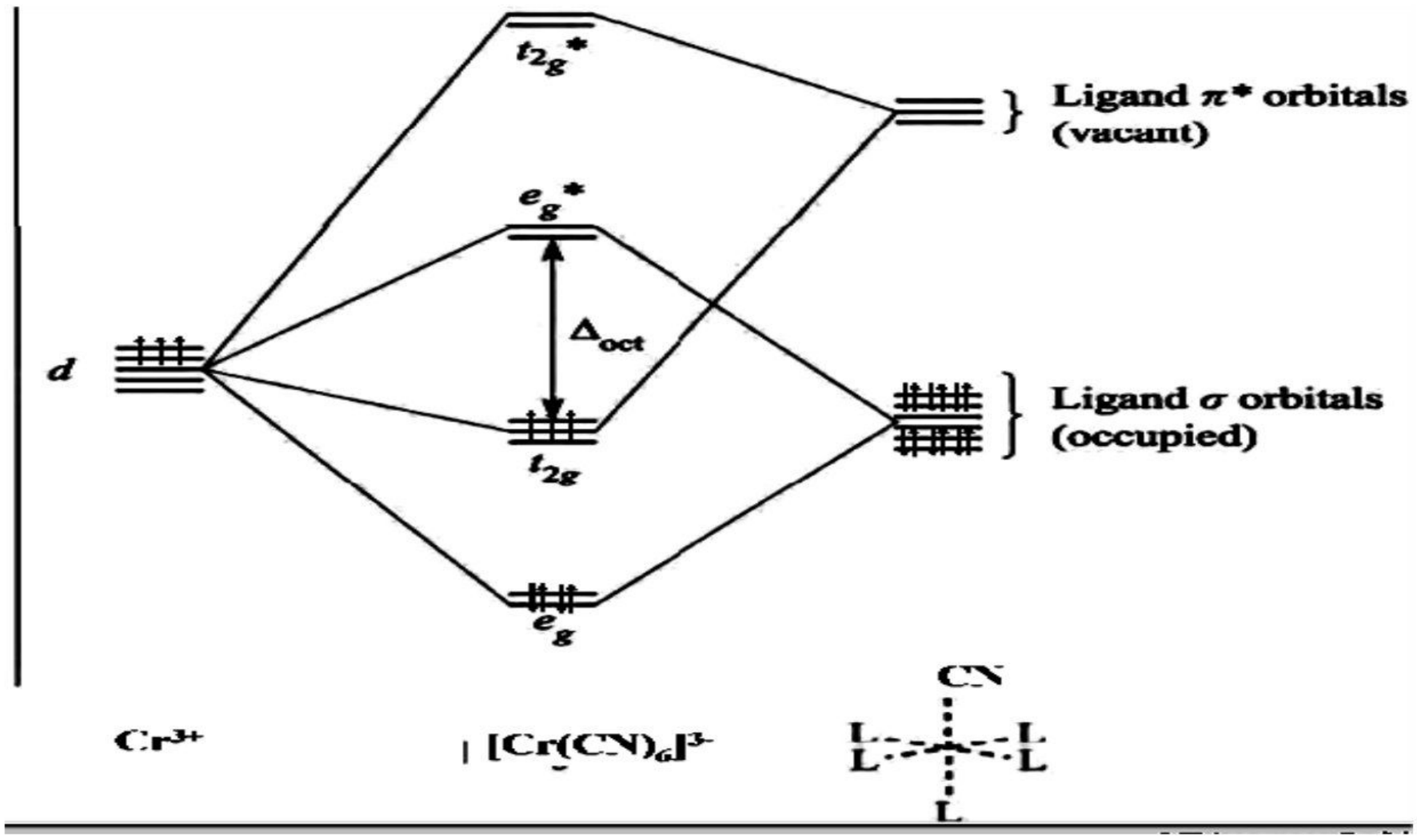
الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner



- 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 (وينتج عنها انتقال الشحنة من النوع M →L) أو ($d\pi \rightarrow p\pi$) أو ($d\pi \rightarrow p\pi^*$).

وتحدث عندما تكون مدارات الليكاند ذات التماثل π فارغة وعالية الطاقة ومن أمثلتها تلك الليكاندات التي تحتوي ذرات الفوسفور والكبريت والزرنيخ الواهبة لإلكترونات σ وتمتلك مدارات فارغة من d_L وسالبيتها الكهربائية ضعيفة، أو كانت مداراتها π^* خالية من الالكترونات ويشمل هذا النوع من الليكاندات تلك التي تحتوي على روابط مضاعفة مثل CN^- , CO والإيثيلين فهذه تمتلك مدارات جزيئية ومضادة للربط وفارغة π^{**}_L ويكون لها طاقة أعلى من طاقات كل من مدارات الليكاندات والمدارات الفلزية. وتدعى مثل هذه الليكاندات بليكاندات مستقبلات π (π acceptor ligands) ؛ و تكون المحصلة الكلية لهذا التأثير هو زيادة قيمة Δ_o كما في الشكل التالي $[Cr(CN)_6]^{3-}$. وهذه تسبب انفصاما كبيرا بين $t_{2g}(\pi),e_g^*$ في المدارات الجزيئية للمعقد، لذا فهي تعد ليكاندات ذات مجال قوي وتوضع في أول السلسلة الطيفوكيميائية، كما نلاحظ أن معقدات الكربونيلات عديمة اللون بسبب ابتعاد الامتصاص الالكتروني عن منطقة طيف الأشعة المرئية إلى منطقة طيف الاشعة فوق البنفسجية.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner



=

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 $[Cr(CN)_6]^{3-}$ يزيد من الصفة التساهمية للآصرة التي تربط الفلز بالليكاند وكذلك معقدات الكاربونيلات [M(CO)n].

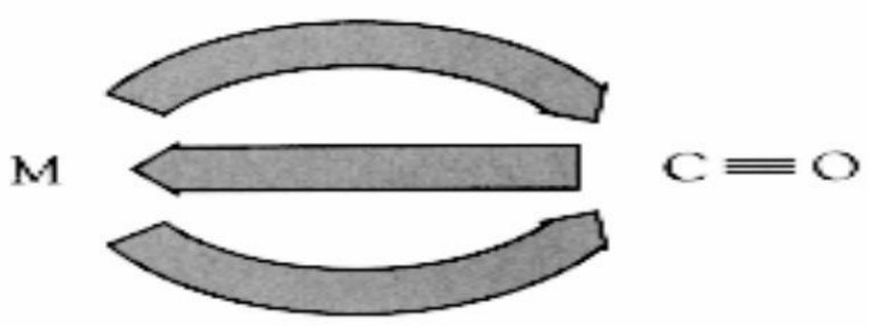


Figure 18.32 A depiction of the synergistic effect in the bonding of carbon monoxide to a low oxidation state metal ion.

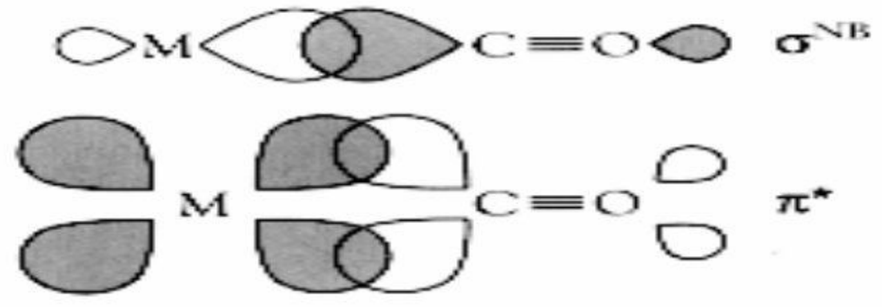


Figure 18.31 The interaction of the HOMO, σ^{NB}, and the LUMO, π^*, of carbon monoxide with the appropriate *d* orbitals of a transition metal ion. The filled orbitals are shaded.

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 وضعف الهالوجينات وتواجدها في نهاية السلسلة، حيث أن ترابط π قد يزيد أو يقلل من قوة المجال البلوري.

بينما يبقىH_2O والليكاندات التي لا ترتبط بروابط من نوع باي π وتكون روابط من نوع σ فقط في منتصف السلسلة.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner