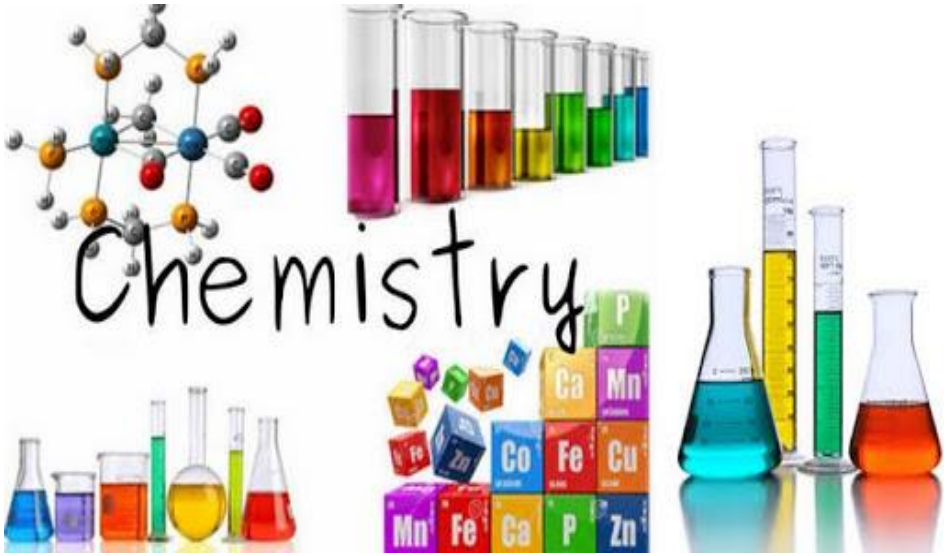
الكيمياء اللاعضوية IV
كيمياء العناصر الانتقالية



م.شيماء عادل محمد
مدرس المادة

نظرية الاوربتال ألجزيئي للمركبات التساهمية البسيطة

- طريقة الاتحاد الخطي للاوربتالات الذرية

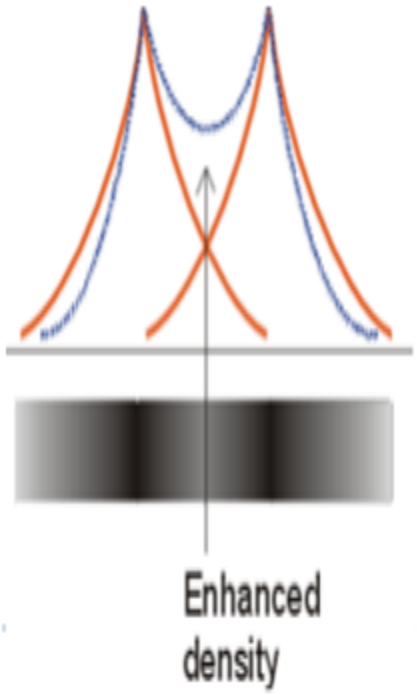
١- تتداخل الاوربتالات الذرية مع بعضها وتكون اوربتالات جزيئية .

$$A + B \rightarrow AB \quad .....$$

٢- مثلما تحدد الاوربتالات الذرية (s , p , d , f)بأعداد كم فان الاوربتالات الجزيئية ($\sigma , \pi , \sigma^* , \pi^*$) تحدد بأعداد كم أيضا وتخضع لمبدأ باولي للاستثناء وقواعد هوند للتوزيع الالكتروني .

٣- التداخل الاوربتالي يكون على أنوع :

أ- تداخل اضافة ، ينتج عنه اوربتالات جزيئية ذات طاقة واطئة تسمى بالاوربتالات الجزيئية الرابطة bonding molecular orbital الشكل ادناه يمثل تداخل دالتي الموجة للاوربتالين في هذه الحالة.

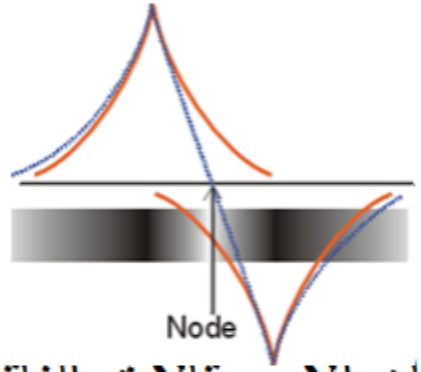


$$\Psi_A + \Psi_B \rightarrow \Psi_b \ldots\ldots\ldots\ldots$$

- Ψ_A = دالة الموجة للاوربتال الذري للذرة A
- Ψ_B = دالة الموجة للاوربتال الذري للذرة B
- Ψ_b = دالة الموجة للاوربتال ألجزيئي الرابط

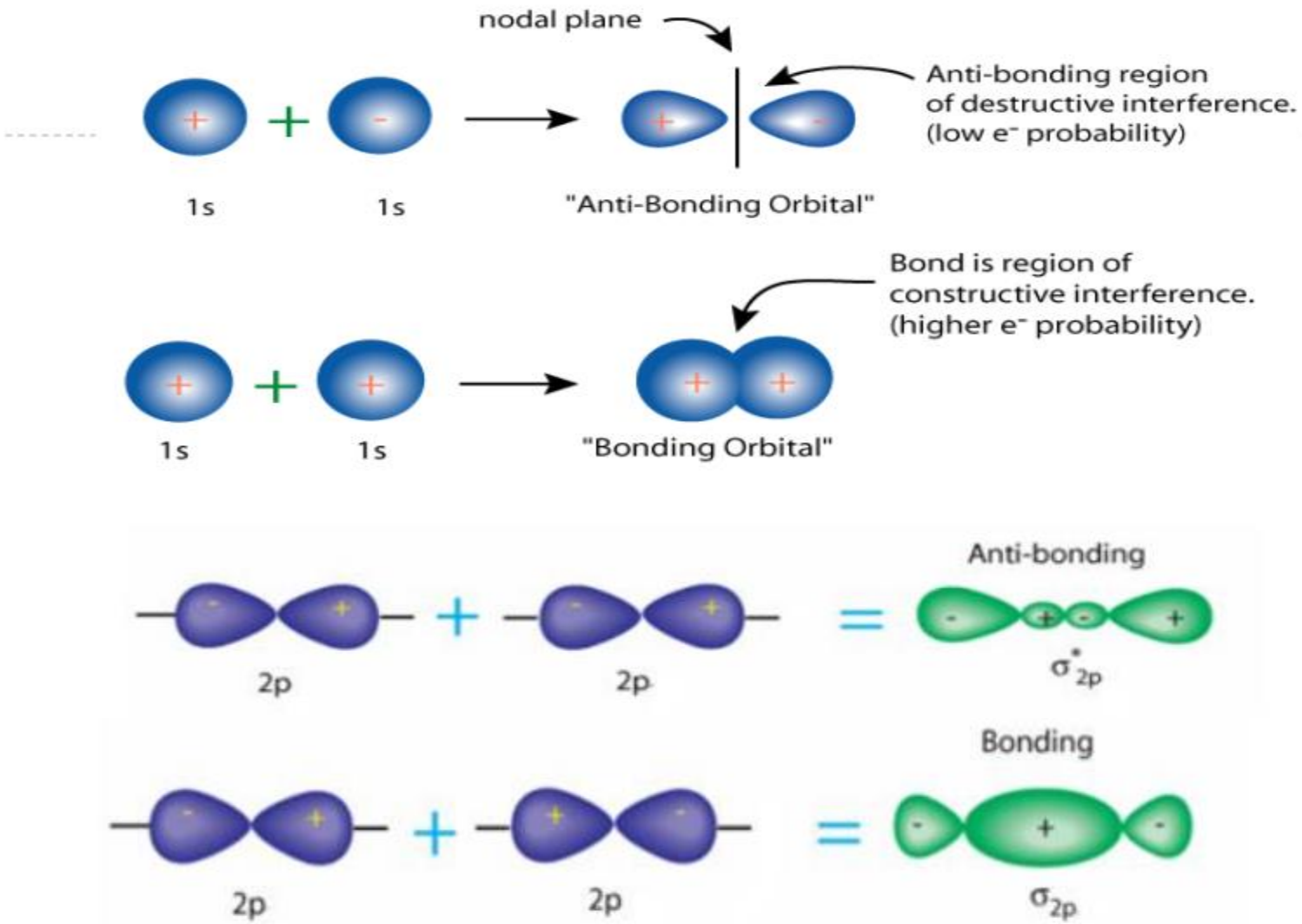
ب- تداخل طرح ، ينتج عنه اوربتالات جزيئية ذات طاقة عالية تسمى بالاوربتالات الجزيئية ضد الترابط anti bonding molecular orbital الشكل تداخل دالتي الموجة للاوربتالين في هذه الحالة.

- $\Psi_A - \Psi_B \rightarrow \Psi_a$ .....
  - Ψ_a = دالة الموجة للاوربتال ألجزيئي ضد الترابط

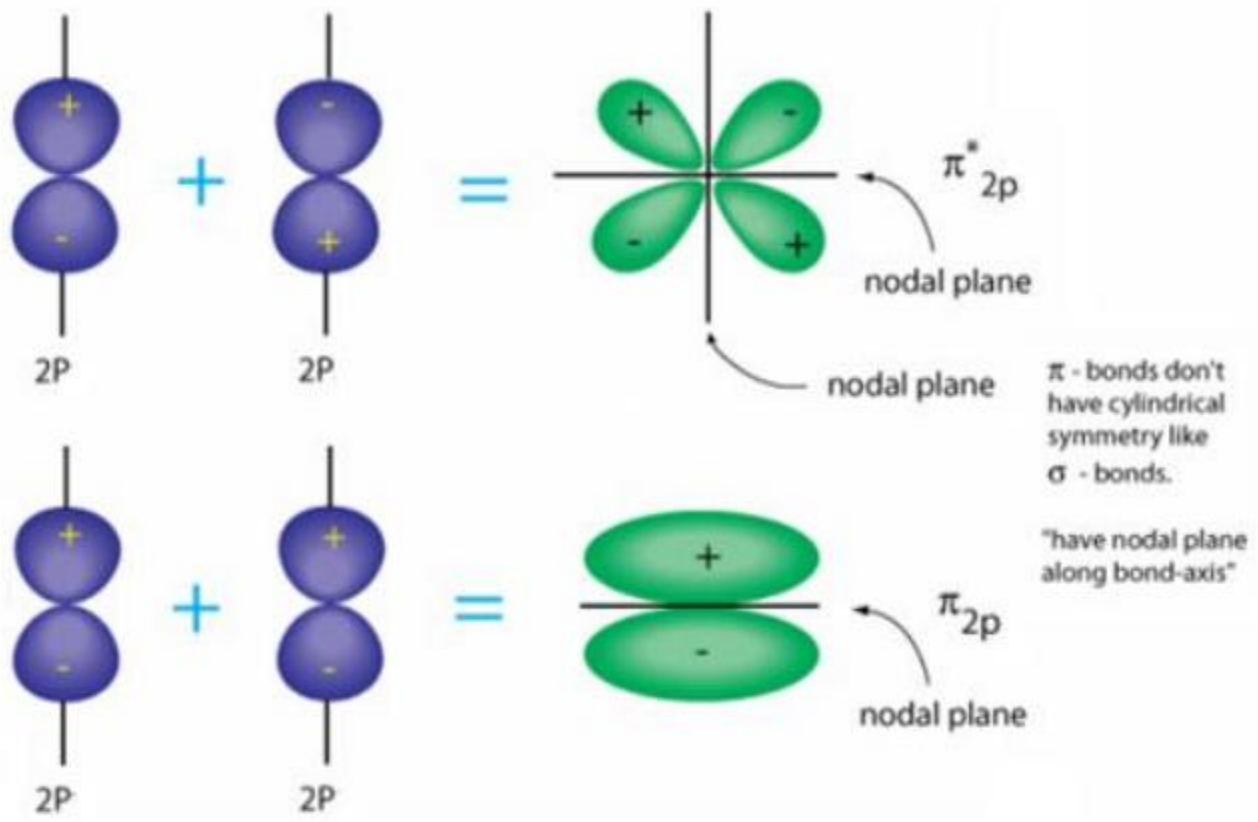


ج- في حال عدم حصول تداخل جمع أو تداخل طرح فان الاوربتالات الناتجة تسمى اوربتالات غير رابطة non bonding orbital ويرمز لها بالرمز Ψ_n

- **تماثل الاوربتالات الجزيئية .**
- الاوربتال الجزيئي نوع سيكما (σ) ذو تماثل اسطواني حول المحور الجزيئي بين النواتين ويرمز له بالرمز σ اذا كان يمثل اوربتال ترابطي والرمز σ^* اذا كان يمثل اوربتال ضد الترابط ، ينتج من التداخل الرئسي للاوربتالات الذرية


nodal plane
Anti-bonding region
of destructive interference.
(low e⁻ probability)
1s
1s
"Anti-Bonding Orbital"
Bond is region of
constructive interference.
(higher e⁻ probability)
1s
1s
"Bonding Orbital"
Anti-bonding
2p
2p
σ*2p
Bonding
2p
2p
σ2p

- اما الاوربتال الجزيئي نوع باي (π) فيكون فيه المحور الجزيئي بين النواتين واقع ضمن مستوي العقدة أي ان اشارة الفص الواقع اعلى محور النواتين تخالف اشارة القص الواقع اسفل محور النواتين ، ويرمز له بالرمز π اذا كان يمثل اوربتال ترابطي والرمز π^* اذا كان يمثل اوربتال ضد الترابط ،

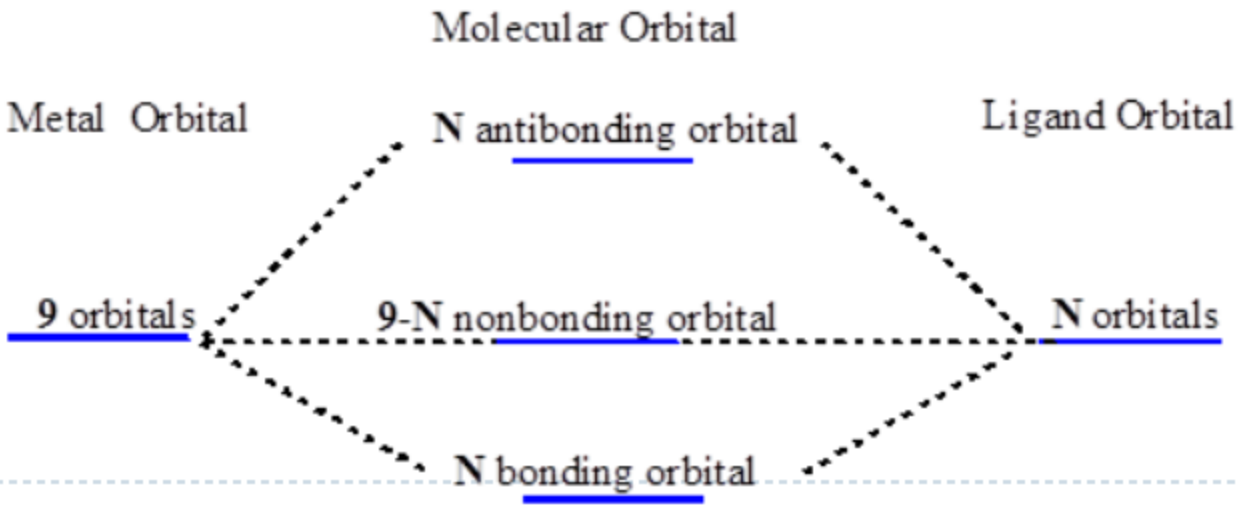


جدول (٥-١) : الاوربتالات الجزيئية المتكونة من اتحاد الاوربتالات الذرية

الاوربتال الجزيئي	الاوربتال الذري	الاوربتال الجزيئي	الاوربتال الذري
Π	$p_y + p_y$	σ	$s + s$
π^*	$p_y - p_y$	σ^*	$s - s$
Π	$p_z + p_z$	σ	$p_x + p_x$
π^*	$p_z - p_z$	σ^*	$p_x - p_x$

نظرية الاوربتال ألجزيئي للمركبات التناسقية

- تمتلك العناصر الانتقالية تسعة اوربتالات ذرية تكافؤية خمسة من اوربتالات المستوي الثانوي d وثلاثة من المستوي الثانوي p واربتال واحد من المستوي الثانوي s ،
- عند تكوين المركب التناسقية ذا العدد التناسقي N
- تتكون اوربتالات جزيئية رابطة عددها N
- واوربتالات جزيئية ضد الترابط عددها N
- ايضا واخرى غير رابطة عددها 9-N .



نظرية الاوربتال ألجزيئي للمركبات التناسقية ثمانية السطوح

في ثماني السطوح يصنف الاوربتال الفلزي حسب تماثله إلى أربعة انواع

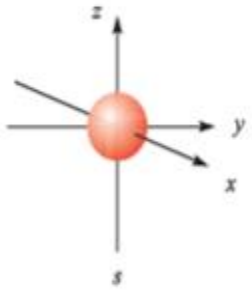
النوع الأول عبارة عن حالة أحادية التماثل غير منحلة ذات تماثل a_{1g}

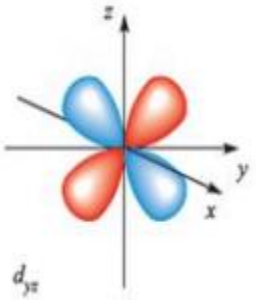
الحالة الثانية فهي عبارة عن حالة ثلاثية منحلة غير متماثلة للانقلاب رمز التماثل لها t_{1u}

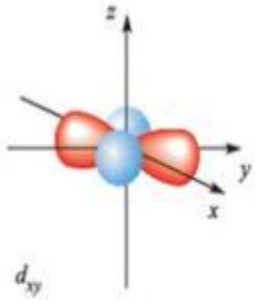
أما النوع الثالث فهي عبارة عن حالة ثلاثية منحلة متماثلة للانقلاب رمز الماثل لها t_{2g}

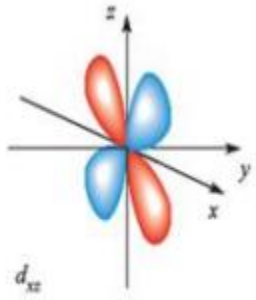
والنوع الأخير عبارة عن حالة ثنائية منحلة رمز التماثل لها e_g

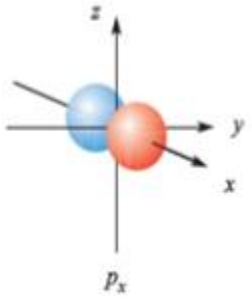
Metal Orbital	Symmetry Label	Degeneracy
s	a_{1g}	1
p_x , p_y , p_z	t_{1u}	3
d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}	t_{2g}	3
d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$	e_g	2

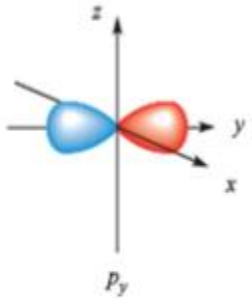


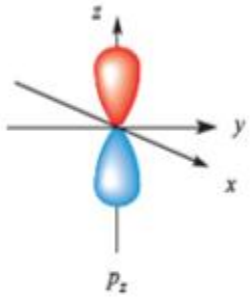


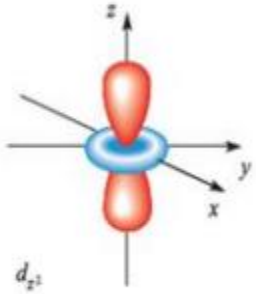


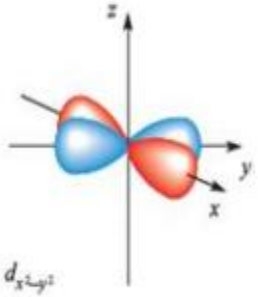




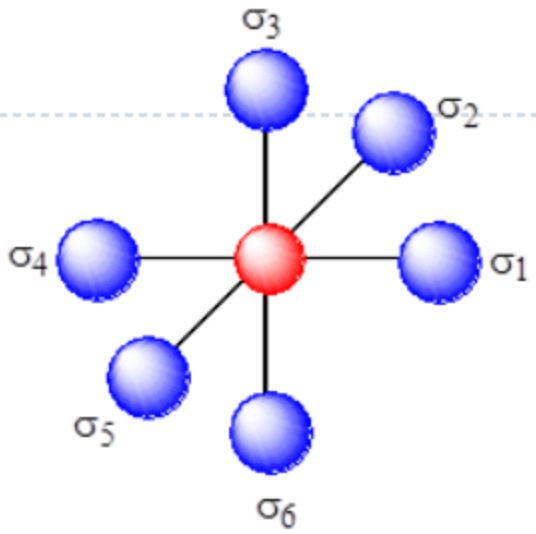






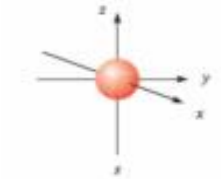
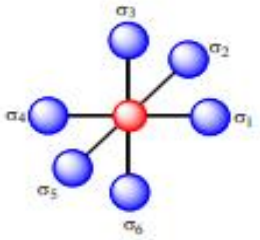
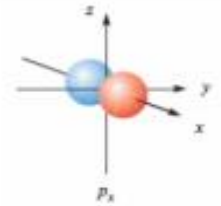
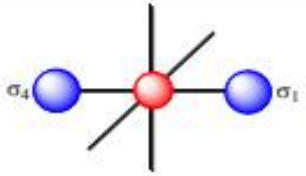
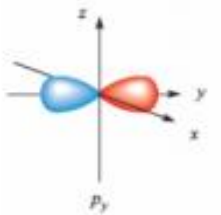
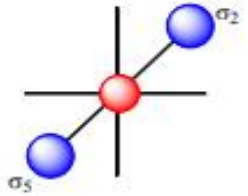
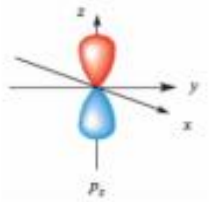
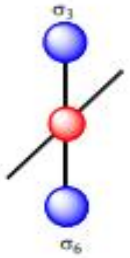


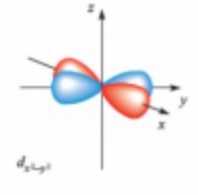
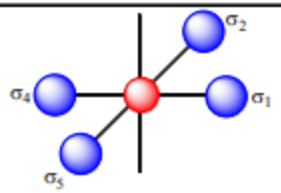
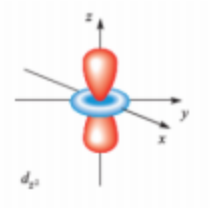
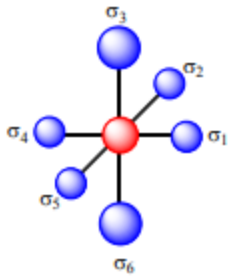
- **تاصر نوع سيكما σ للمركبات التناسقية ثمانية السطوح**
- الاوربتالات الذرية للذرة المركزية المشمولة في تاصر σ هي اوربتالات s , p_x , p_y , p_z , d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$ كونها تمتلك فصوصا على المحاور وعلى اتجاه الاصرة فلز – ليكاند أي انها تتداخل تداخل راسي مع اوربتالات اليكاند وتكون اواصر نوع σ ، في حين تكون اوربتالات d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} موجه بطريقة مناسبة لتكوين اواصرمن نوع π .
- اوربتالات الليكاند الستة المناسبة لهذا التاصر تمتد على المحاور ايضا ويفترض وبصورة مبدئية أن كل ليكاند من اليكاندات الستة يمتلك اوربتال واحد نوع σ وبذلك يرمز لاوربتالات الليكاند σ_1 إلى σ_6 على التوالي ، وهذا يعني أن كل اوربتال فلزي يجب أن يتحد مع اوربتال ليكاند ذي تماثل مناسب ليعطي اوربتال جزيئي ترابطي وآخر ضد الترابط .



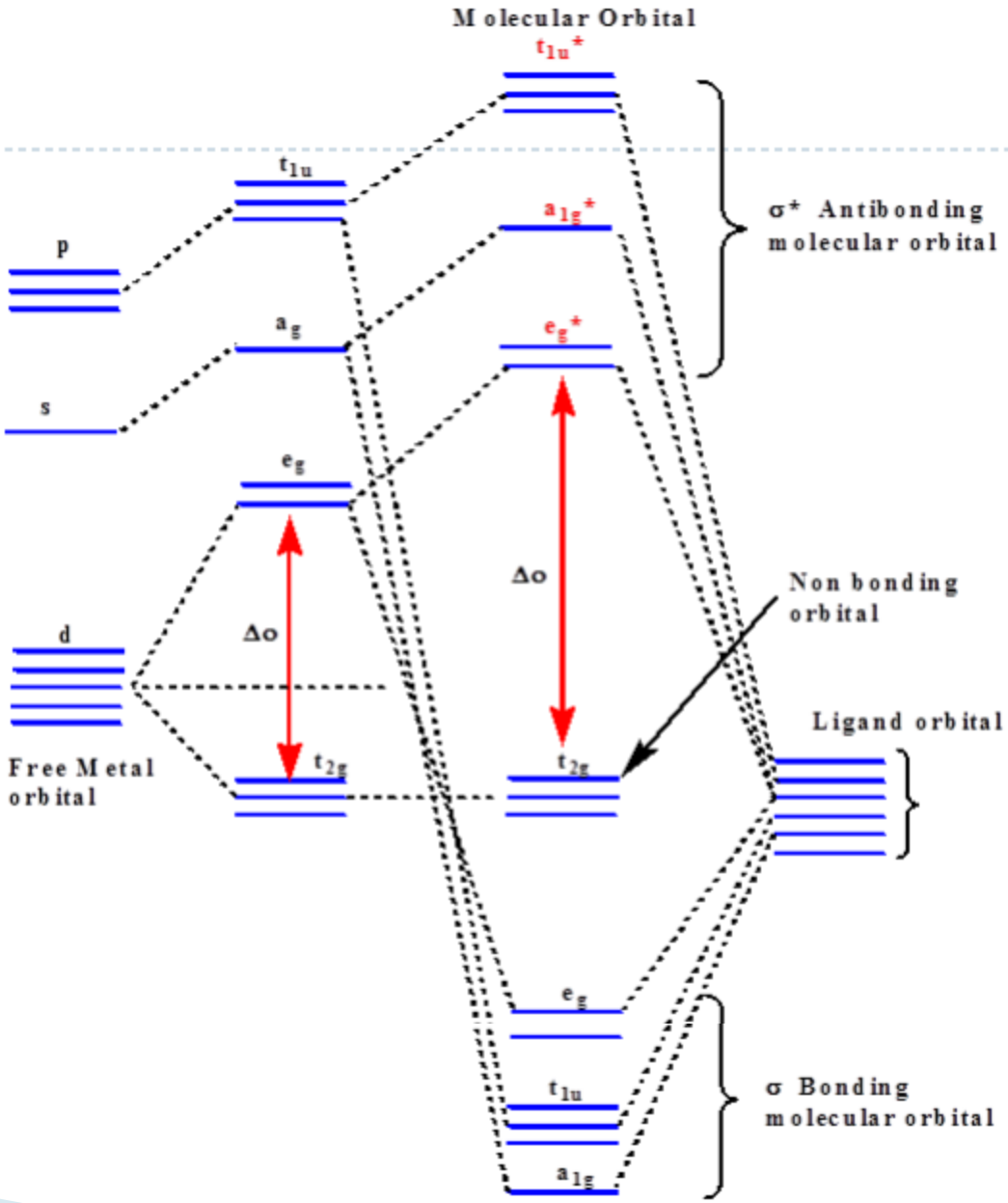
تتحد الاوربتالات الذرية مع اوربتالات الليكاند بطريقة الاتحاد الخطي للاوربتالات الذرية لتنتج اوربتالات جزيئية ،

الجدول الاتي يبين تداخلات اوربتالات الفلز مع اوربتالات الليكاند الملائمة لها لتكوين أواصر نوع σ .

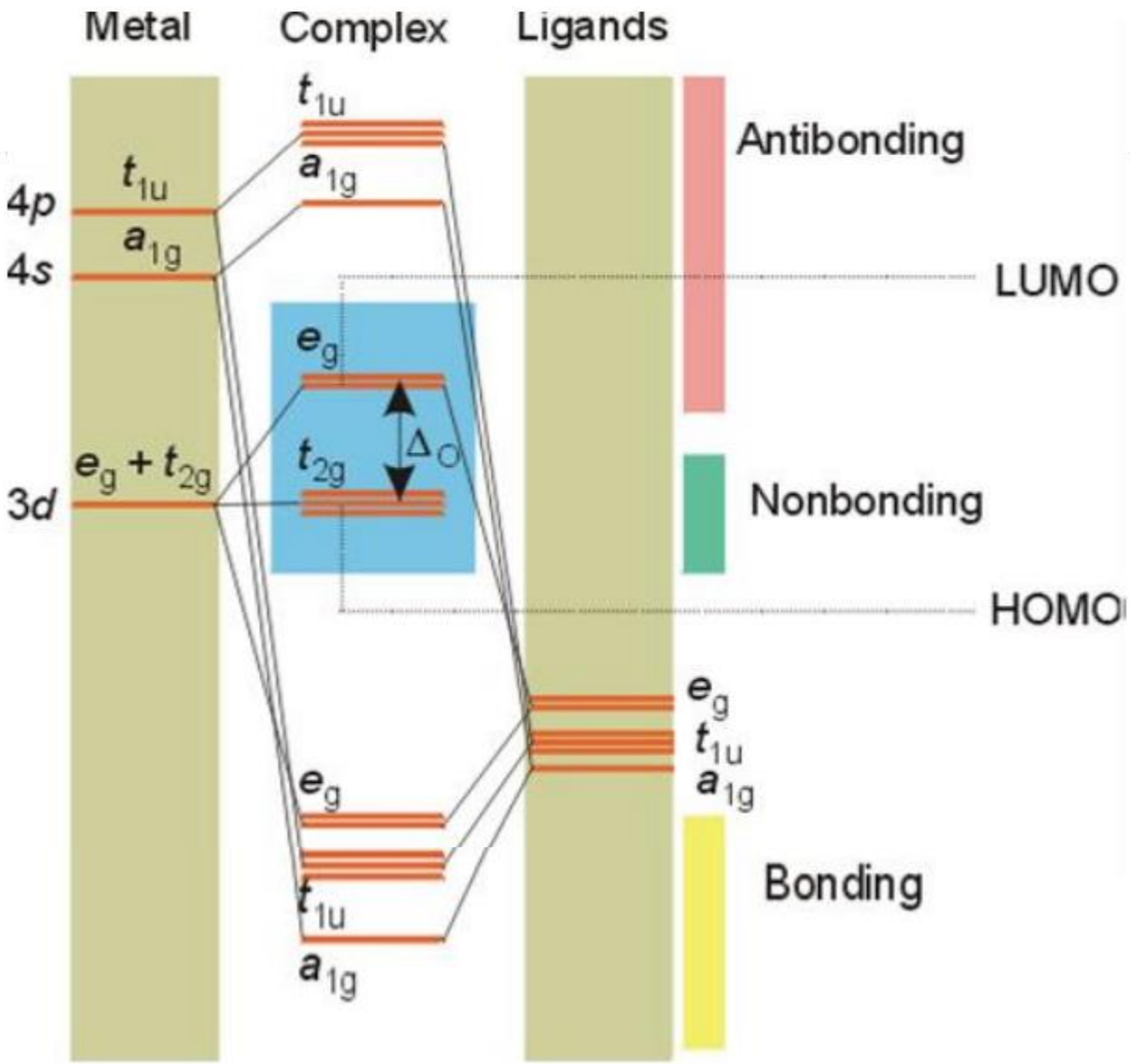
Metal orbital	Ligand Orbital		Symmetry label
		$\Sigma=1/\sqrt{6}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)$	a_{1g}
		$\Sigma=1/\sqrt{2}(\sigma_1-\sigma_4)$	
		$\Sigma=1/\sqrt{2}(\sigma_2-\sigma_5)$	t_{1u}
		$\Sigma=1/\sqrt{2}(\sigma_3-\sigma_6)$	

		$\Sigma=1/2(\sigma_1+\sigma_4-\sigma_2-\sigma_5)$	e_g
		$\Sigma=1/2\sqrt{3}(2\sigma_3+2\sigma_6-\sigma_1-\sigma_2-\sigma_4-\sigma_5)$	

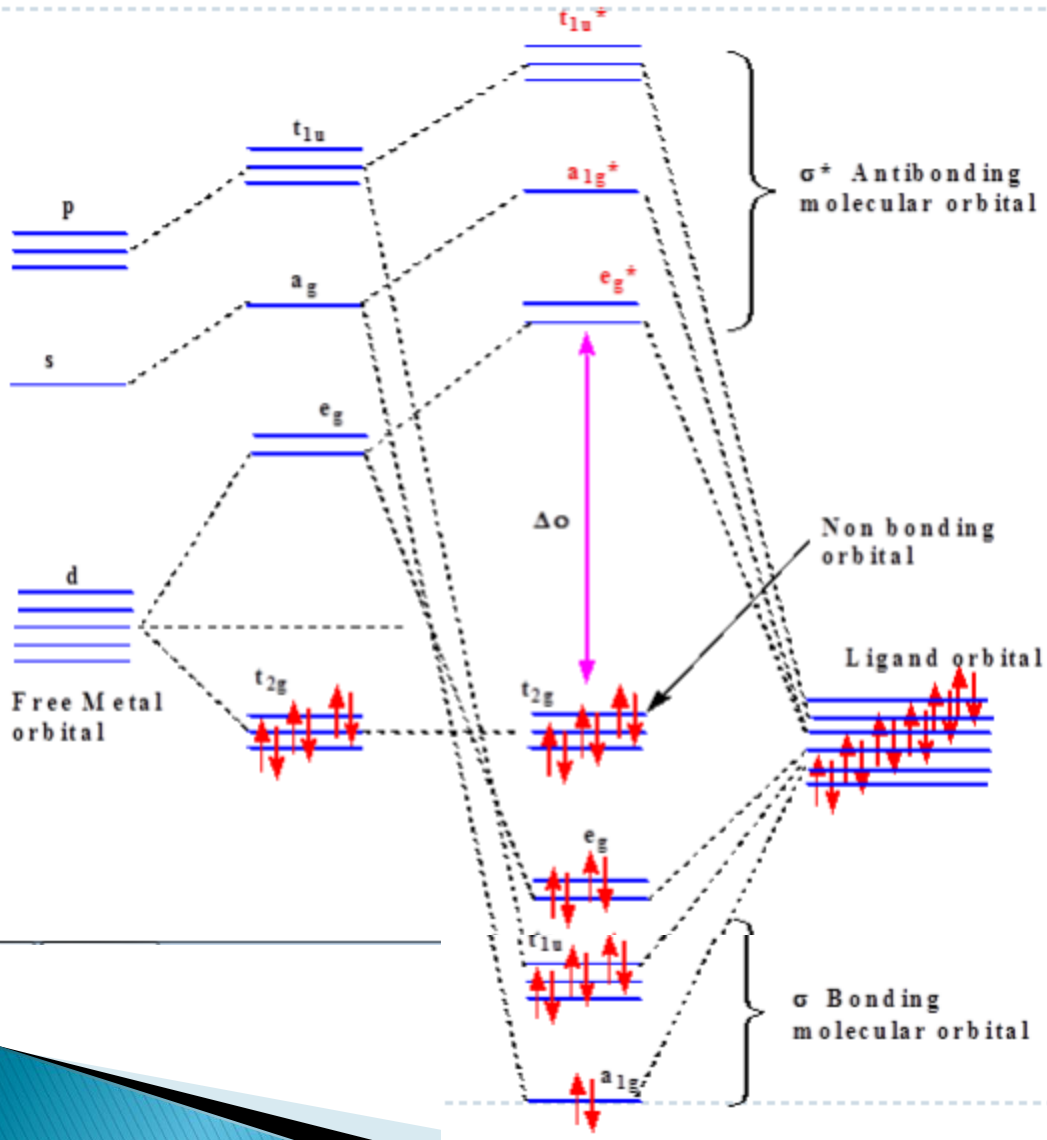
وبذلك يتكون مخطط مستويات الطاقة للاوربتال الجزيئي في ثماني السطوح ،تتكون ستة اوربتالات جزيئية رابطة احداهما ذو تماثل a_{1g} وثلاث اوربتلات بتماثل t_{1u} واوربتالين بتماثل e_g ، ويلاحظ وجود ثلاث اوربتالات غير رابطة ذات تماثل t_{2g} وهي مهيئة لتاصر نوع π وفي اعلى المخطط تتكون الاوربتالات الجزيئية ضد الترابط والتي يكون عددها ستة اوربتالات هي e_g^* ، a_{1g}^* ، t_{1u}^* على التوالي ،


Molecular Orbital
t_{1u}*
t_{1u}
a_{1g}*
p
a_g
e_g*
s
e_g
Δo
Δo
Non bonding
orbital
d
Ligand orbital
t_{2g}
t_{2g}
Free Metal
orbital
e_g
t_{1u}
a_{1g}
σ* Antibonding
molecular orbital
σ Bonding
molecular orbital

- يمكن اعتبار ان المزدوجات الالكترونية الممنوحة من اليكاندات الستة هي التي تشغل الاوربتالات الجزيئية الرابطة ، وهنا يكون هذا الجزء من المخطط مشابه لتفسير التاصر حسب نظرية اصرة التكافيء
- . تعبر المسافة الفاصلة بين اوربتالات t_{2g} و اوربتالات e_g^* عن طاقة استقرار المجال البلوري Δ_o ، تتوزع الالكترونات في هذين المستويين من الاوربتالات بنفس الطريقة التي تتوزع بها في نظرية المجال البلوري أي أنها تتوزع بصورة منفردة في المستوي t_{2g} وبعد ذلك يعتمد صعود الإلكترون إلى المستوي e_g^* أو ازدواجه في المستوي t_{2g} على قيمة طاقة استقرار المجال البلوي Δ_o كما مر بنا في الفصل السابق ، ويمكن اعتبار هذا الجزء من المخطط مشابه لتفسير نظرية المجال البلوري للمركبات التناسقية
- اوربتالات المستوي t_{2g} يمكنها التداخل الجانبي مع اوربتالات الليكاند لتكوين تاصر نوع π


Metal
Complex
Ligands
4p
4s
3d
t_{1u}
a_{1g}
$e_g + t_{2g}$
t_{1u}
a_{1g}
e_g
t_{2g}
Δ_O
e_g
t_{1u}
a_{1g}
Antibonding
LUMO
Nonbonding
HOMO
Bonding

- أوجد مخطط مستويات الطاقة للاوربتال الجزيئي موزعا عليه الالكترونات ثم أوجد رتبة الآصرة والصفات المغناطيسية والترتيب الالكتروني الجزيئي لـ , $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

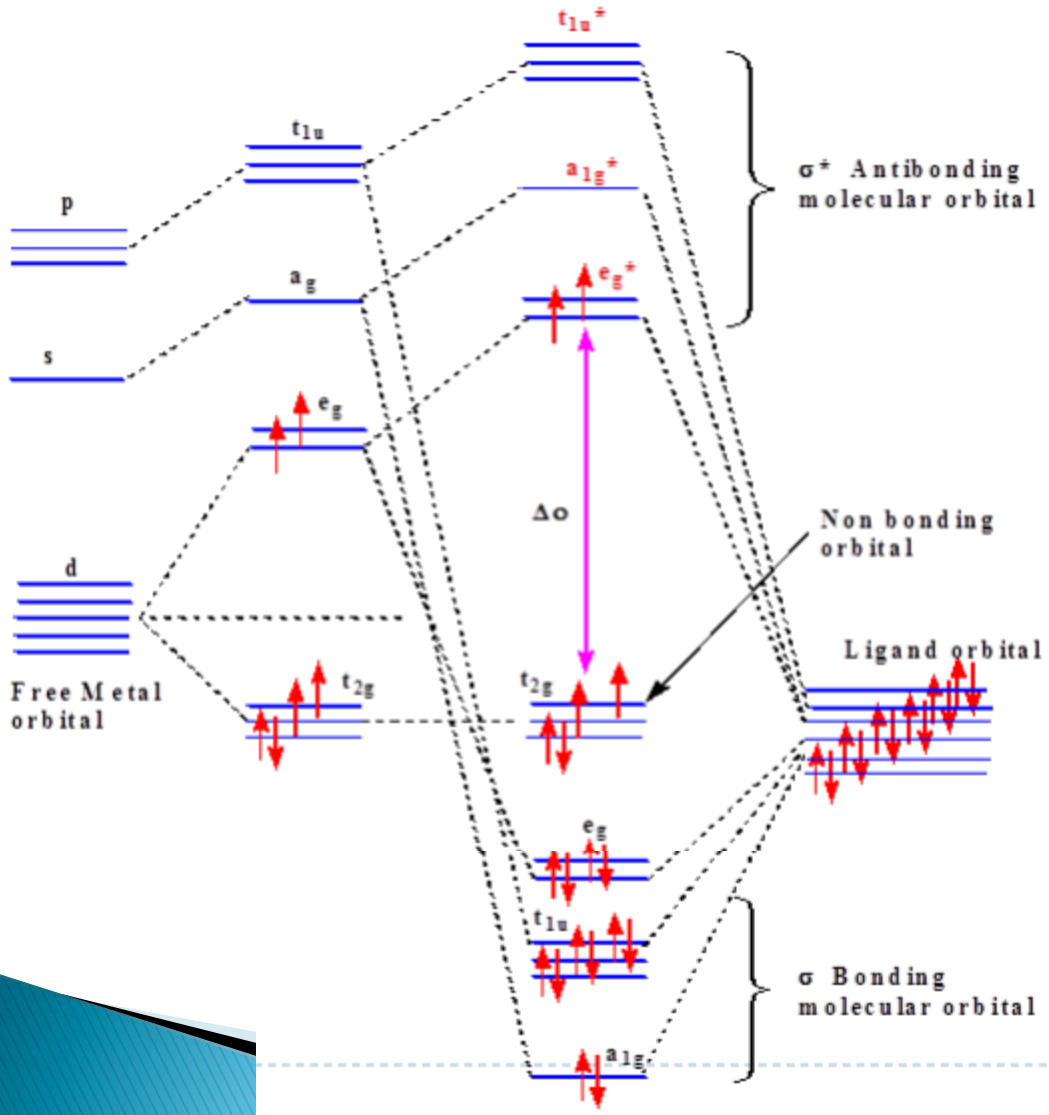


عدد الأواصر
=(12-0)/2 = 6
أما رتبة الآصرة = عدد الأواصر / عدد الليكاندات
=6/6=1، أي انه توجد آصرة منقردة بين كل ليكاند امونيا والفلز. اما الصفات المغناطيسية فهي دايا مغناطيسة لعدم وجود الكترونات منفردة في الاوربتالات الجزيئية ، ويمكن كتابة الترتيب الالكتروني الجزيئي للايون المعقد بالشكل آلاتي : $a_{1g}^2, t_{1u}^6, e_g^4, t_{2g}^6$

$[CoF_6]^{3-}$

$_{27}Co = [_{18}Ar] \quad 3d^7 \quad 4s^2$

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



عدد الأواصر

=(12-2)/2=5،

أما رتبة الآصرة

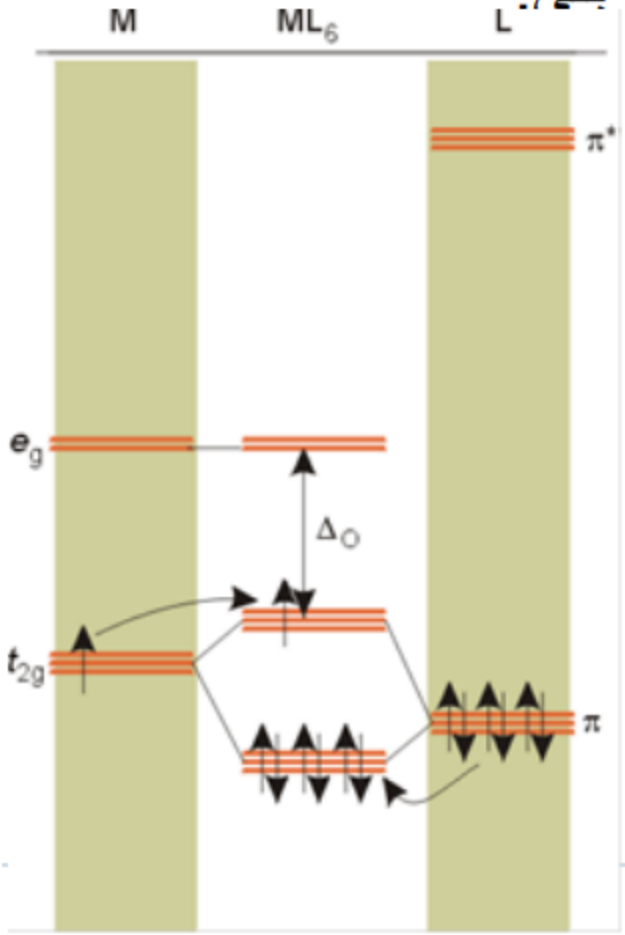
=5/6=0.83

، يلاحظ ان رتبة الاصرة اقل من واحد وهذا لايمكن ان يكون ولكن اذا اخذنا بنظر الاعتبار تاصر π واعدنا الحساب ستكون رتبة الاصرة مساوية الى واحد .

اما الصفات المغناطيسية فهي بارا مغناطيسة لوجود الكترونات منفردة في الاوربتالات الجزيئية ، ويمكن كتابة الترتيب الالكتروني الجزيئي للايون المعقد بالشكل آلاتي : $a_{1g}^2, t_{1u}^6, e_g^4, t_{2g}^4, e_g^{*2}$

تاصر نوع باي π للمركبات التناسقية ثمانية السطوح

اوربتالات المستوي t_2g في ثماني مهيأة للتداخل الجانبي مع اوربتالات الليكاند لتكوين أواصر نوع π ، حيث تتداخل اوربتالات الفلز (d_{xy} ,d_{xz} , d_{yz})مع ثلاث اوربتالات من الليكاندات لتكوين ثلاث اوربتالات جزيئية رابطة بتماثل t_2g وثلاث اوربتالات جزيئية ضد الترابط بتماثل t_2g^* . وكما يلي:



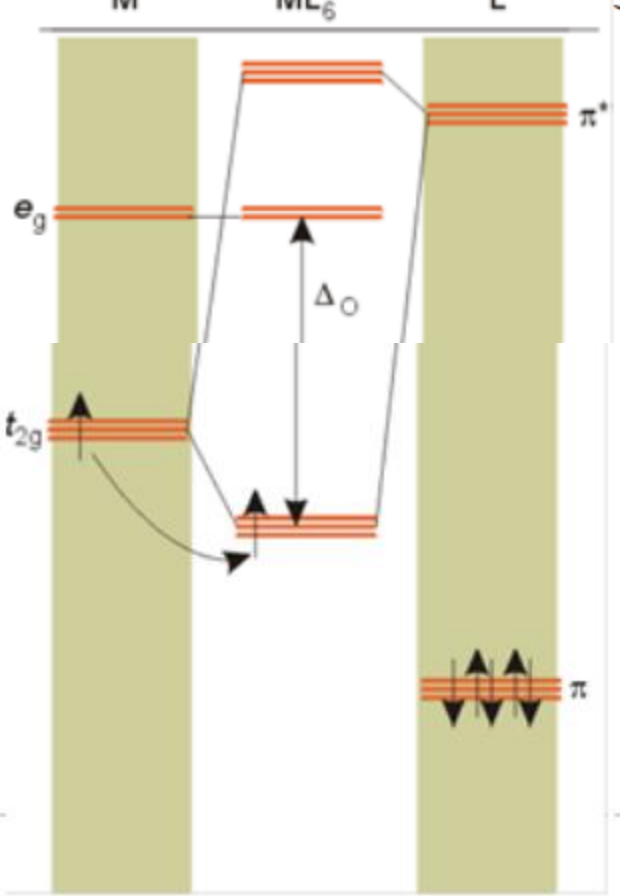
١- الليكاندات الواهبة للالكترونات :

عندما يكون الليكاند واهب للالكترونات
(قاعدة لويس) مثل I^- , Cl^- , H_2O
فتملىء اوربتالات المستوي t_2g
بالكترونات الليكاند
وتملىء الاوربتالات الجزيئة t_2g^*
بالكترونات الفلز
تزداد رتبة الاصرة ويقلل طاقة
استقرار المجال البلوري وتزداد
استقرارية المعقد

٢- الليكاندات المستقبلة للالكترونات :

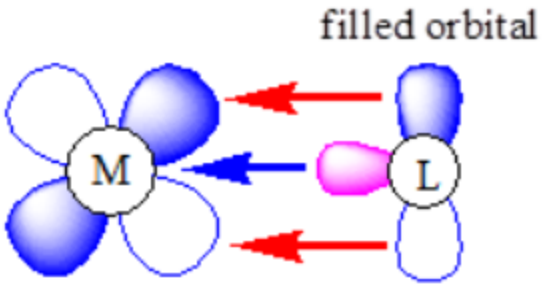
عندما يكون الليكاند مستقبل للالكترونات (حامض لويس) مثل CN^- , NO^+ , CO فتملىء اوربتالات المستوي t_2g بالكترونات الفلز

وتبقى الاوربتالات الجزيئة t_2g^* فارغة وهذا يزيد رتبة الاصرة ويزيد طاقة استقرار المجال البلوري وتزداد استقرارية المعقد لتكوين اصرة π



- تداخل الاوربتالات في تاصر باي π
- ١- $p_\pi(L) \rightarrow d_\pi(M)$:
- يتداخل اوربتال p العمودي على اصرة σ لليكاند مع اوربتال d للفلز ، يحصل هذا النوع عندما يكون اوربتال p لليكاند ممتلىء بالالكترونات واوربتال d للفلز المركزي فارغ او يحتوي على الكترونات قليلة وفي حالة التاكسد العالي مثل Cr^{6+} , Mn^{7+} Co^{3+}, Fe^{3+}اما الليكاند فهو مثال على الليكاندات الواهبة للالكترونات مثل SCN^- , H_2O , Cl^- , F^-

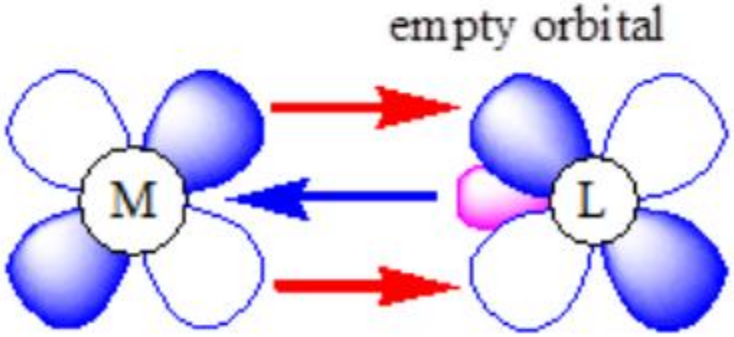
LMCT



٢- $d_{\pi}(M) \rightarrow d_{\pi}(L)$:

يتداخل اوربتال dالفارغ في الليكاند الذي يقع في نفس المستوي مع اوربتال d للفلز ، يحصل هذا النوع مع الفلزات التي يكون فيها اوربتال d ممتلىء اويحتوي على اكبر عدد ممكن من الالكترونات أي يكون الفلز في حالة التاكسد الواطئة مثل Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} ويحتوي الليكاند على اوربتال d فارغ (مستقبل للالكترونات) مثل SR_2 , PX_3 , PR_3 , Cl^-

MLCT



π acceptor

Cl^- , PR_3 , PH_3

$d_{\pi}(M) \rightarrow p_{\pi^*}(L)$:

- هذا مثال آخر على الليكاندات المستقبلة للاكترونات يحصل هذا النوع في الفلزات واطئة التاكسد الحاوية على عدد كبير من الالكترونات في اوربتال d مع ليكاندات مستقبلة للالكترونات تمتلك اوربتالات جزيئة نوع π^* فارغة مثل CO , CN- , NO+ والأنظمة الاروماتية مثل ١-١٠ فينانثرولين والباي بردين.

MLCT