

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 (وهي التي تمثل مدارات المعقد) وذلك باستخدام طريقة الإتحاد الخطي للمدارات من مدارات ذرية على أيون الفلز و الليكاندات (Linear Combination 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:-

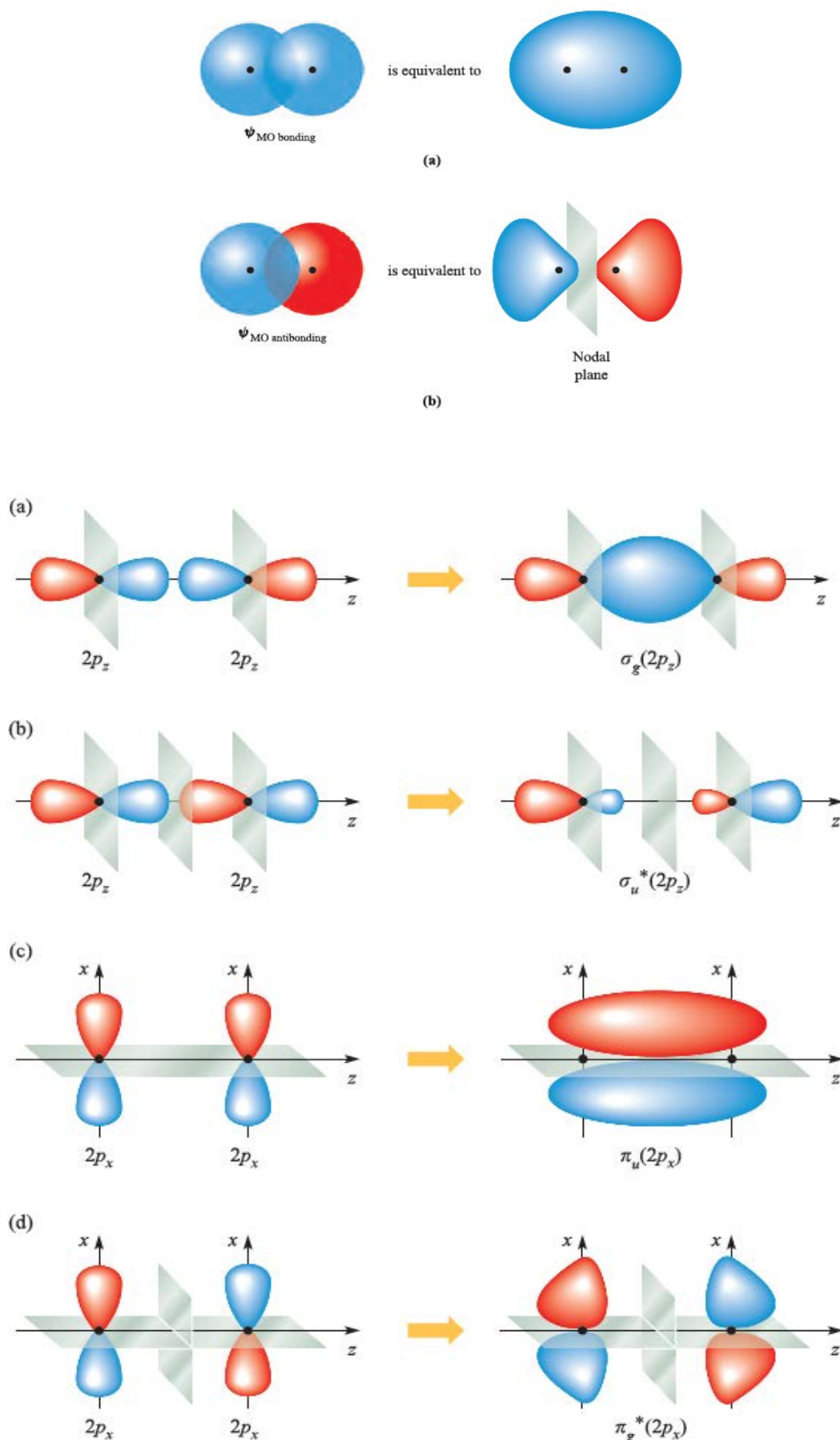
فإذا اعتبرنا معقد ثماني السطوح ML_6 (octahedral) و افترضنا بأن ترابط σ سيكما هو المهم فقط (حيث يحدث التداخل بين مدارات التكافؤ الخارجي).

فإننا نجد أن مدارات غلاف تكافؤ الفلز الانتقالي في السلسلة الأولى هي: $3d, 4s, 4p$ و هي تسعة مدارات؛ و من بينها نجد أن ستاً منها فقط لها فصوص تتجه نحو أركان ثماني السطوح (على طول الرابطة M-L) و هي مدارات ذرية مناسبة لتكوين روابط من نوع سيكما و هي 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

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

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

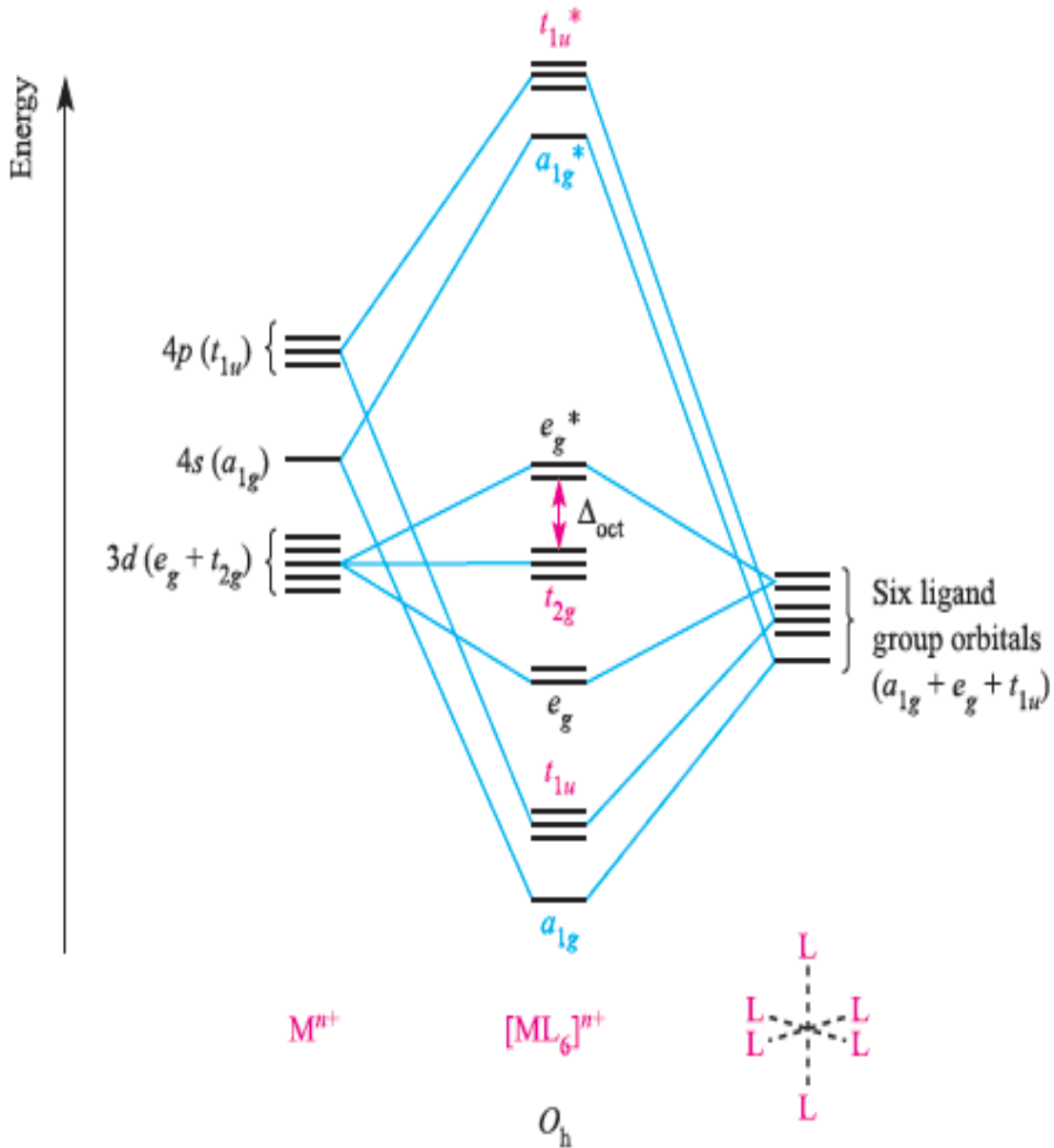
أما مدارات غلاف تكافؤ الليكاندات فهي تتركب غالبا في معظم الليكاندات من مدارات s , p , d و تعطي مدارات ذات تماثل مماثل لمدارات الفلز لتكوين روابط σ . و فيما يلي أشكال الاتحاد الخطي للمدارات الذرية :



تفترض نظرية الأوربيبتالات الجزيئية بصورة عامة أن للأوربيبتالات الجزيئية الرابطة

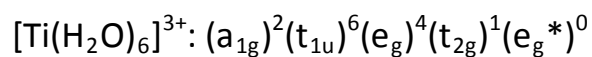
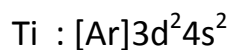
(bonding molecular orbital) لها طاقة أوطأ من طاقة الاوربيبتالات التي أسهمت في تكوينها و المعاكسة للارتباط (antibonding molecular orbital) لها طاقة اعلى من طاقة الاوربيبتالات التي أسهمت في تكوينها ، إما الاوربيبتالات غير الاصلية لها نفس طاقة الاوربيبتالات العائدة لها ، و ينتج عن ذلك ما يسمى بمخطط مستوى الطاقة (Energy level diagram) المتمثل بالشكل أدناه.

- A. تملأ الاوربيبتالات التآصلية (وهي e_g, 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 الاوربيبتالات غير الاصلية (t_{2g}) وإذا اقتضى الأمر يملأ الاوربيبتالين (e_g^*). كما في المثال التالي :



مثال: باستخدام نظرية الاوربييتال الجزيئي ، أكتب التوزيع الالكتروني لمعقد سداسي مائي التيتانيوم $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (III)(III). 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 الالكتروني $t_{2g} \rightarrow e_g^*$ حيث أن طاقة هذا الانتقال تقع في منطقة الضوء المرئي.