

مخطط الاوربيتال الجزيئي MOT للمعقدات السداسية التناسقية:-

يجب معرفة انواع الليكاندات من حيث تكوين الأواصر:-

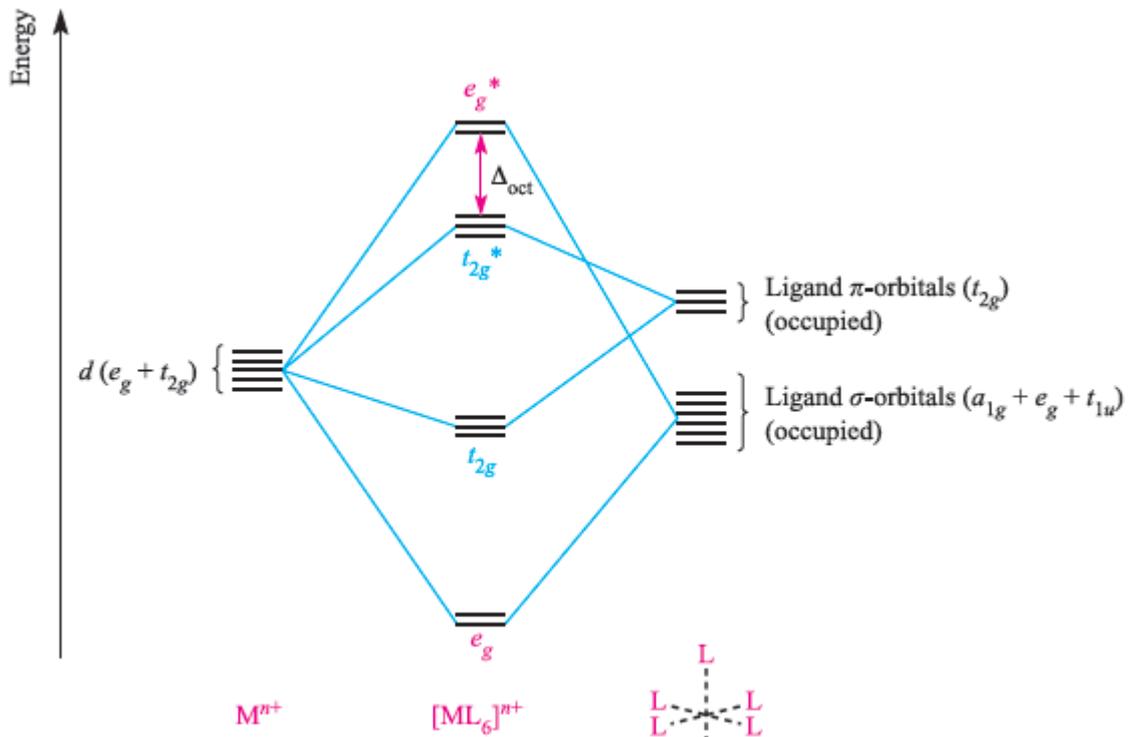
- كل الليكاندات مانحة لأصرة سكما.
- هناك ليكاندات مانحة لأصرة سكما σ فقط مثل $\text{NH}_3\text{CH}^3, \text{H}^-$.
- هناك ليكاندات مانحة لأصرة سكما σ و أصرة باي π مثل الليكاندات الضعيفة (التي تمتلك الكترونات في اوربيتالات غير ناصرية وهي اوربيتالات P مثل $\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{OH}^-, \text{O}^{2-}, \text{CO}_3^{2-}$).
- هناك ليكاندات مانحة لأصرة سكما σ و مستقبل π لـ و مثالها $\text{CO}, \text{CN}^-, \text{phen}, \text{bipy}$ (التي تمتلك اوربيتالات جزيئية π فارغة).

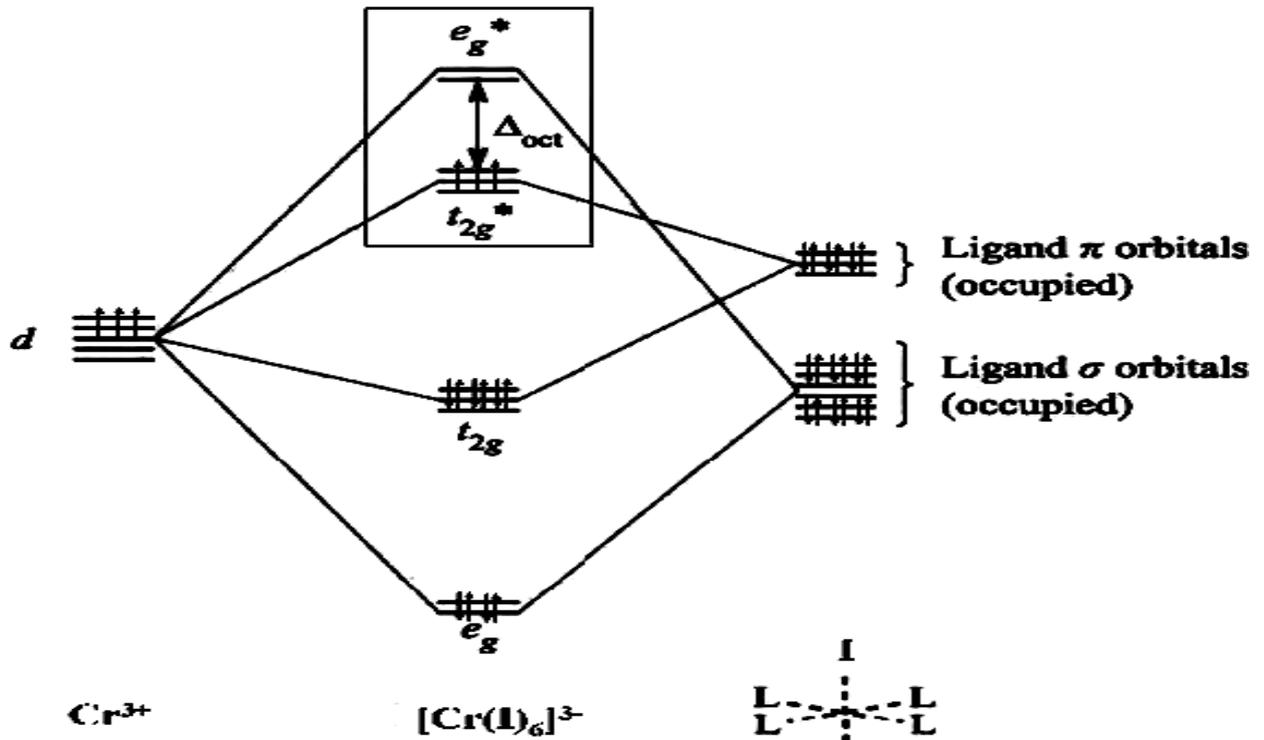
مخطط مستوى طاقة المعقد المحتوي على روابط باي π :

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

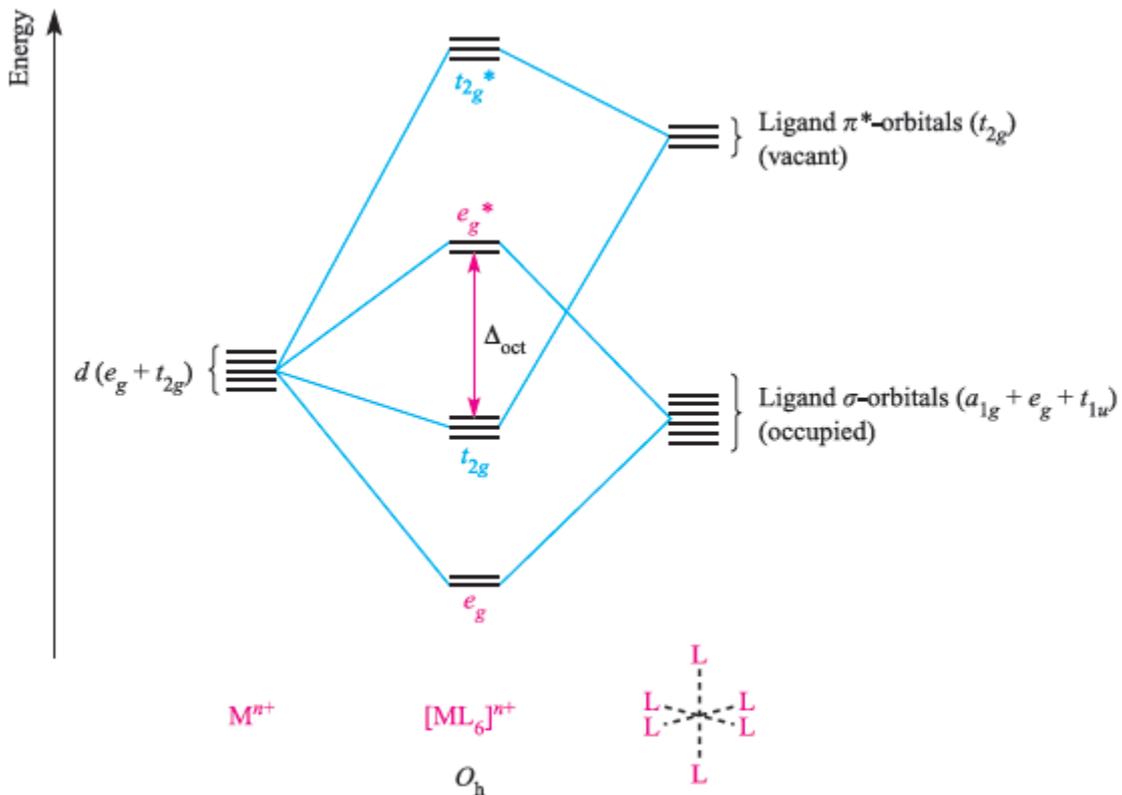
(المتجهة بفصوصها بين المحاور) و بين أحد اوربيتالات الليكاندات القادرة على تكوين روابط باي π :

- الحالة الأولى: تكوين روابط من النوع باي π نتيجة تداخل مدار الفلز من النوع t_{2g} مع اوربيتالات p من اوربيتالات p من اوربيتالات 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 $[\text{MnCl}_6]^{4-}$ و $[\text{CrI}_6]^{3-}$



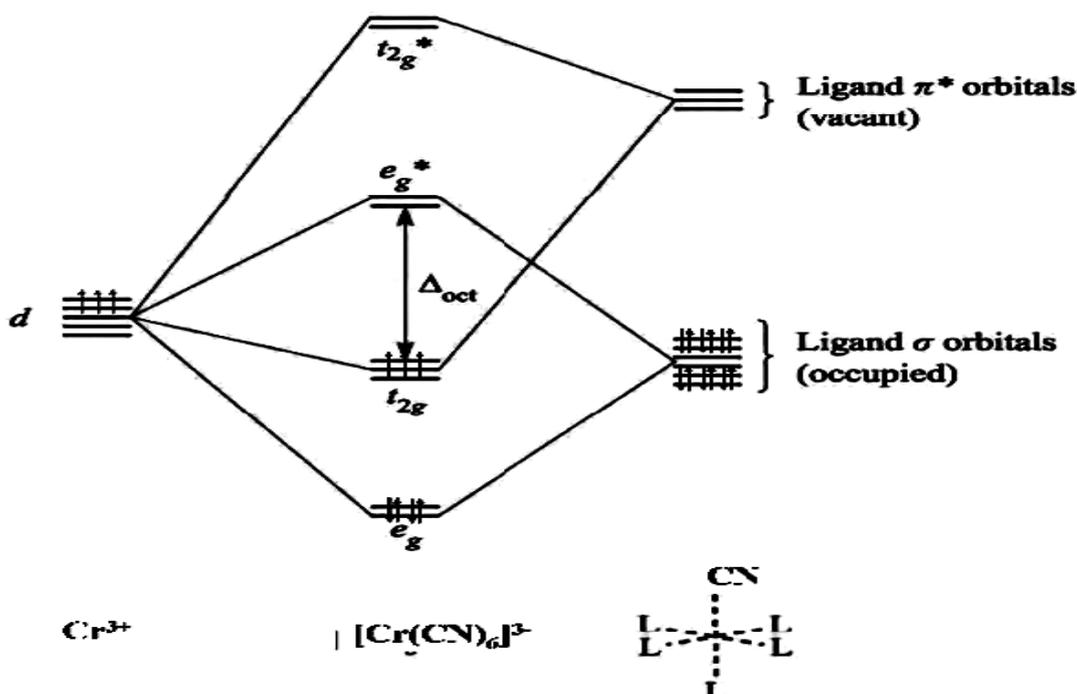


الحالة الثانية: تكوين روابط من النوع باي π نتيجة تداخل مدار الفلز المملوء من النوع t_{2g} مع نفس النوع من مدارات الليكاند أو مع مدارات مضادة للربط π^* من مدارات الليكاند (وينتج عنها انتقال الشحنة من النوع $(M \rightarrow L)$ أو $(d\pi \rightarrow p\pi)$ أو $(d\pi \rightarrow p\pi^*)$.



وتحدث 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_L و ساليبتها الكهربائية ضعيفة ، أو كانت مداراتها π^* خالية من الالكترونات و يشمل هذا النوع من الليكاندات تلك التي تحتوي على روابط مضاعفة مثل CO , CN^- و الإيثيلين فهذه تمتلك مدارات جزيئية و مضادة للربط و فارغة π^*_L و يكون لها طاقة أعلى من طاقات كل من مدارات الليكاندات و المدارات الفلزية .

وتدعى مثل هذه الليكاندات بليكاندات مستقبلة π (π acceptor ligands) ؛ وتكون المحصلة الكلية لهذا التأثير هو زيادة قيمة Δ_o كما في الشكل التالي $[Cr(CN)_6]^{3-}$. و هذه تسبب انفصاما كبيرا بين e_g^* , $t_{2g}(\pi)$ في المدارات الجزيئية 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 الرجعي back bonding أو بالوهب الراجع back donation ، وهذا يقلل من تراكم الشحنة السالبة على الفلز مما يجعل Δ كبيرة، ويتضح ان التآصر الرجوعي $\text{M} \leftarrow \text{CN}$ في المركب $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ يزيد من الصفة التساهمية للاصرة التي تربط الفلز بالليكاند وكذلك معقدات الكاربونيلات $\text{M}(\text{CO})_n$.

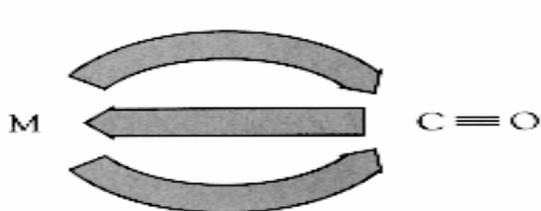


Figure 18.32 A depiction of the synergistic effect in the bonding of carbon monoxide to a low oxidation state metal ion.

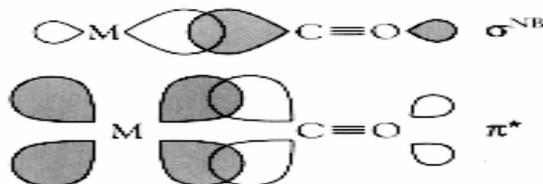
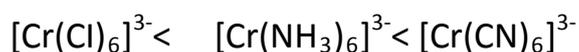


Figure 18.31 The interaction of the HOMO, σ^{NB} , and the LUMO, π^* , of carbon monoxide with the appropriate d orbitals of a transition metal ion. The filled orbitals are shaded.

من الدراسة السابقة نجد أن تداخل الفلز مع الليكاند بروابط من النوع π تستطيع أن تفسر السلسلة الطيفوكيميائية، حيث تستطيع تفسير قوة CO, CN^- و تواجدها في أول السلسلة وضعف الهالوجينات وتواجدها 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 π و تكون روابط من نوع σ فقط في منتصف السلسلة.

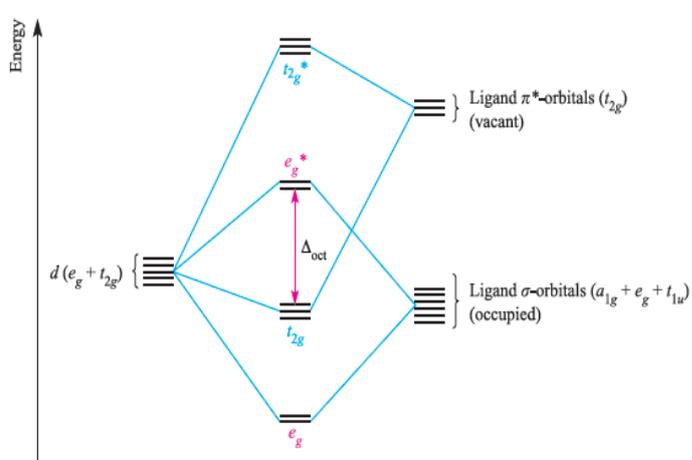
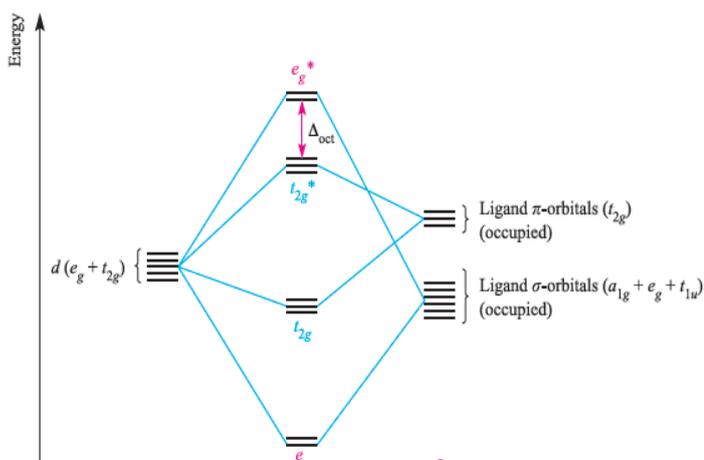
مثال : كيف تفسر حقيقة أزيد Δ_0 حسب تسلسل كتابة المركبات الآتية:



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

(a) ligand π donors

(b) ligand π acceptors



مثال: قارن نتائج التأثير π المتبادل في معقدي $[Fe(CN)_6]^{4-}$ و $[FeF_6]^{3-}$.

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 م متلئة 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 $\pi \leftarrow OH^- M$ 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 ؟

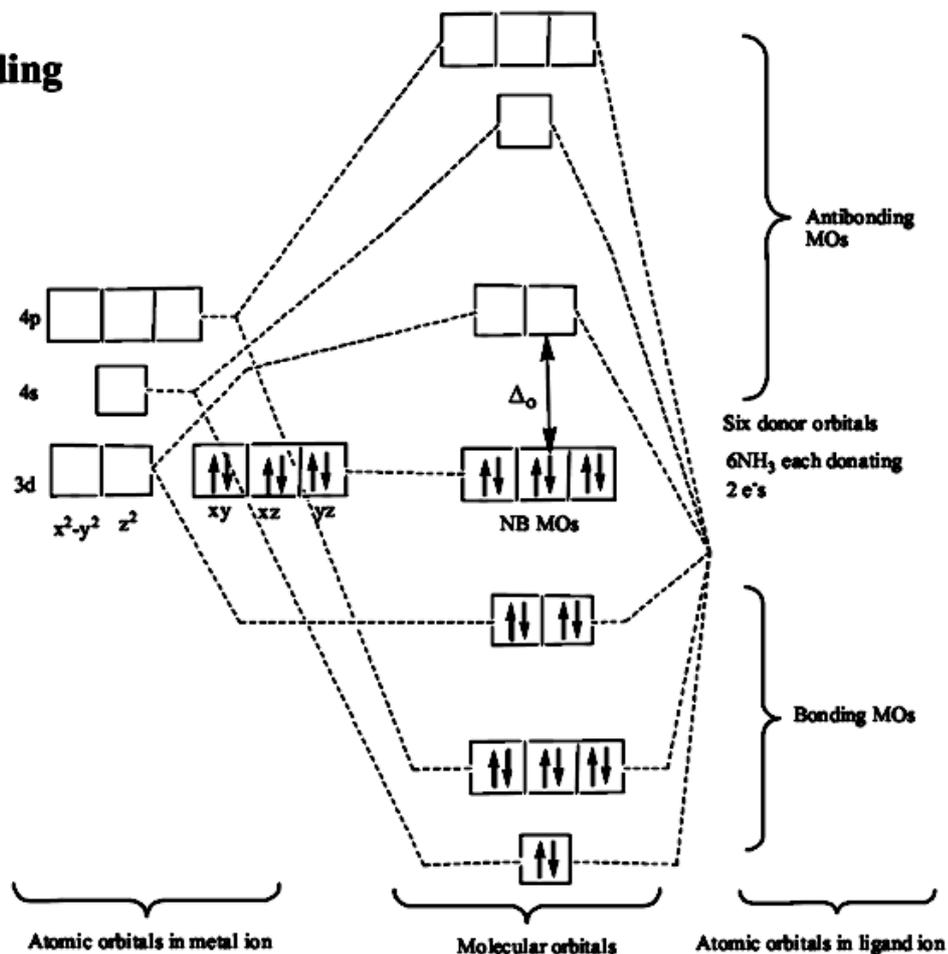
س : أرسم مخططاً لمستويات طاقة الاوربيتالات الجزيئية للمعقد $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ مبيناً أشغال الاوربيتالات ؟

س: إذا علمت أن Δ_0 لمعقد $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ تساوي 10400 cm^{-1} ماهي طاقة استقرار المجال البلوري لهذا الايون؟

س: المركب $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ ذو برم عال ، لكن المركب $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ذو برم واطى. فسر ذلك؟

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

O_h σ bonding

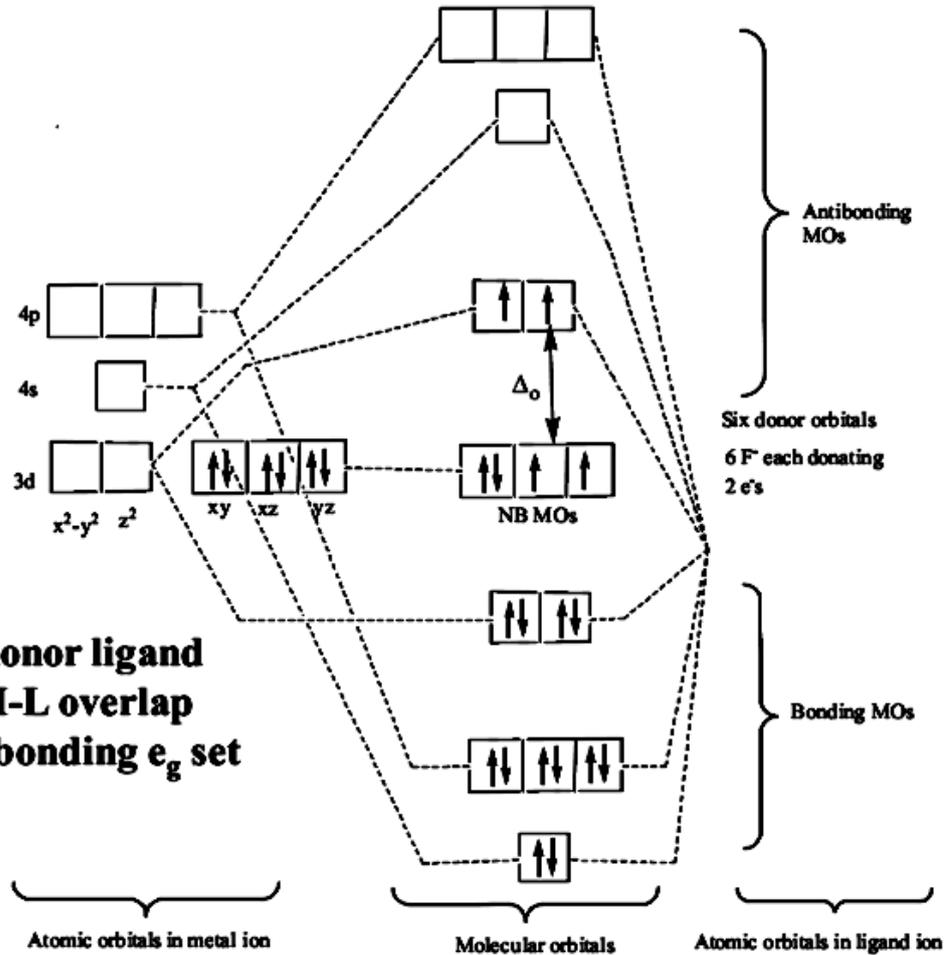


Molecular Orbital diagram for $[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$

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

O_h σ bonding

**Clearly good σ donor ligand
Result in good M-L overlap
→ Strongly antibonding e_g set**



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

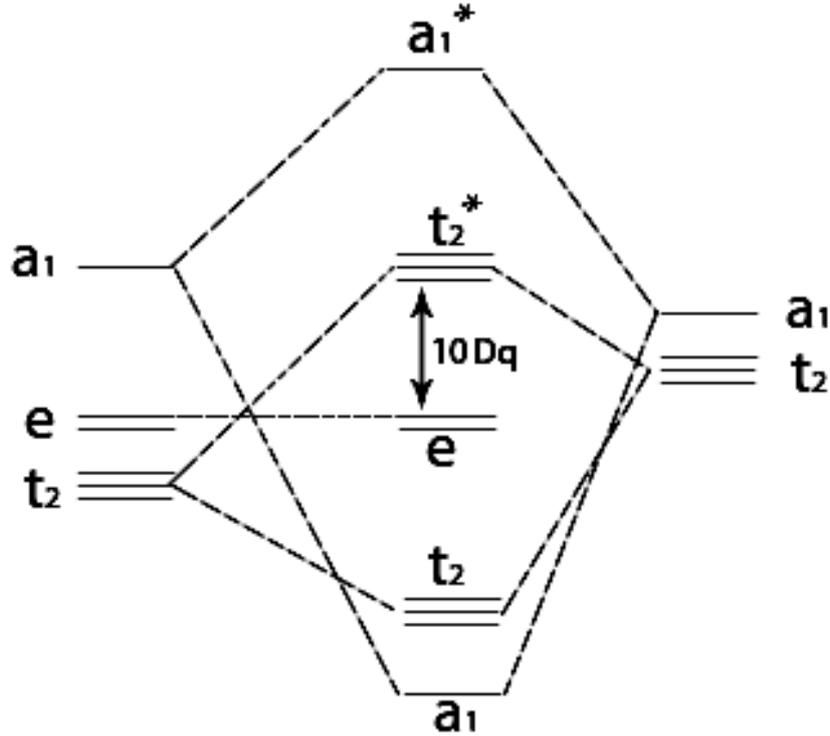
تطبيق النظرية على معقد رباعي السطوح (tetrahedral):

إذا اعتبرنا معقد رباعي السطوح ML_4 و افترضنا بأن ترابط σ هو المهم فقط نجد أن الأوربيبتالات الذرية المناسبة لتكوين روابط من نوع σ كالتالي:

$$4s(a_1), 3d_{x-y}, 3d_{x-z}, 3d_{y-z} (t_2)$$

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

ولرسم مخطط لاوربيبتالات الجزيئية المتضمن التأصر σ فقط نستعمل الاوربيبتالات الفلزية اعلاه مع الاوربيبتالات σ الخاصة بالليكاند كما مبين أدناه:



مخطط مستوى طاقة المعقد ML_4 الشكل الرباعي الأوجه

تطبيق النظرية على معقد رباعي السطوح (tetrahedral) :

إذا اعتبرنا معقد رباعي السطوح ML_4 و أفترضنا بأن ترابط سيجما هو المهم فقط .

نجد أن المدارات الذرية المناسبة لتكوين روابط من نوع سيجما كالتالي :

$$4s(a_{1g}), 3d_{x-y}, 3d_{x-z}, 3d_{y-z} (t_2)$$

أما المدارات $3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$ فهي لا تناسب الترابط باي.

لرسم مخطط مستوى طاقة المعقد ML_4 الشكل الرباعي الأوجه يجب الأخذ في الاعتبار ما يلي:

- ١ . طاقة المدارات الذرية للكاندات المستخدمة للتأصر سيجما هي أوطاً طاقة من المدارات الذرية للفلز لامتلأها بالالكترونات .
- ٢ . ترتيب الطاقة لمدارات الفلز الانتقالي $3d < 4s$
- ٣ . نتيجة لكل اتحاد خطي يحدث بين مدارات الفلز الأربعة مع مدارات الليكاند الأربعة المناظرة لها ؛ تتكون مجموعتان من المدارات الجزيئية ، (حيث تحتوي كل مجموعة على أربعة مدارات جزيئية) كما يلي:

A . مدارات جزيئية تساهمية اصرة و هي a_1, t_2 و تنتج من التداخل الموجب للمدارات الذرية ، و تكون طاقتها منخفضة و قريبة من طاقة مدارات الليكاندات .

B . مدارات جزيئية تساهمية مضادة للربط و هي a_1^*, t_2^* و تنتج من التداخل السالب للمدارات ، و تكون طاقتها أعلى ما يمكن ، و الالكترونات التي تشغل هذه المدارات الجزيئية ذات صفات تشبه مدارات الفلز مع بعض صفات الليكاند.

المدارات e الموجودة في الفلز هي مدارات غير اصرية في معقد رباعي السطوح ذي التآصر سيكما، لذا تبقى طاقتها غير متغيرة.

٤ . لا يوجد في رباعي السطوح عمليا سوى high spin لأن طاقة الازدواج < طاقة انصام المجال البلوري.

٥ . هذه المعقدات ليس لها مركز تماثل ، لذا فإنها تفقد سمات (g) التماثل مع الاواصر التساهمية ، و لكن المدارات e تحافظ على سمات التماثل (g) . و لذا فإن أطيف الامتصاص تكون لها شدة عالية وواضحة نظرا لأن الانتقالات تكون بين $t_2^* \rightarrow e$ أي بين $u \rightarrow g$).