

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 تاصرية 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 و مثالها $\text{CO} , \text{CN}^- , \text{phen} , \text{bipy}$ (التي تمتلك اوربيتالات جزيئية π فارغة).

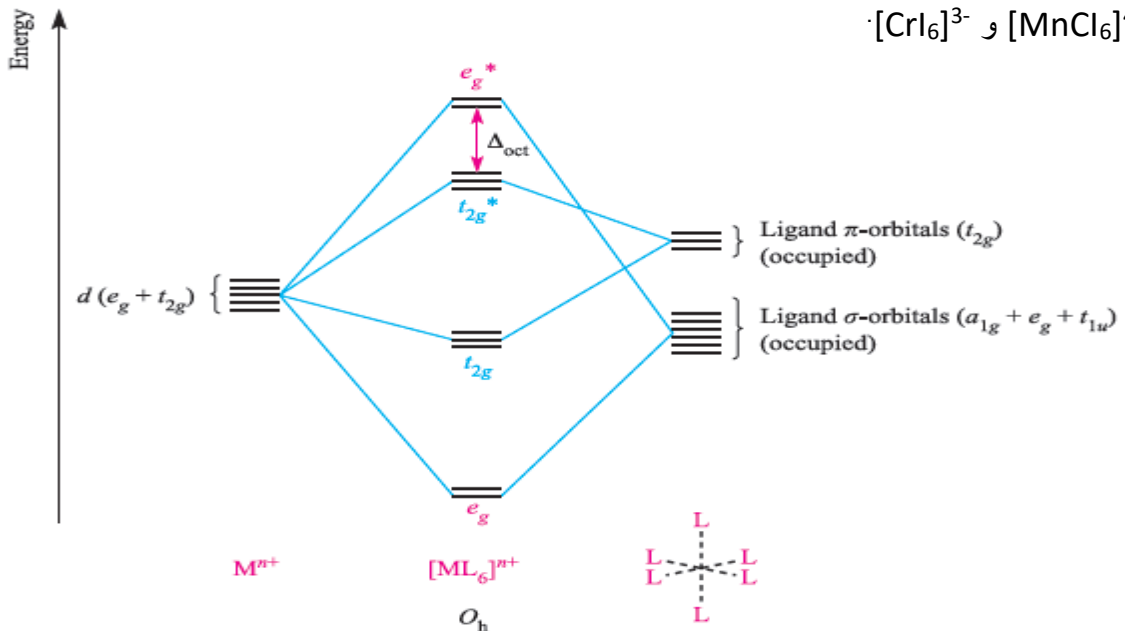
مخطط مستوى طاقة المعقد المحتوي على روابط باي π :

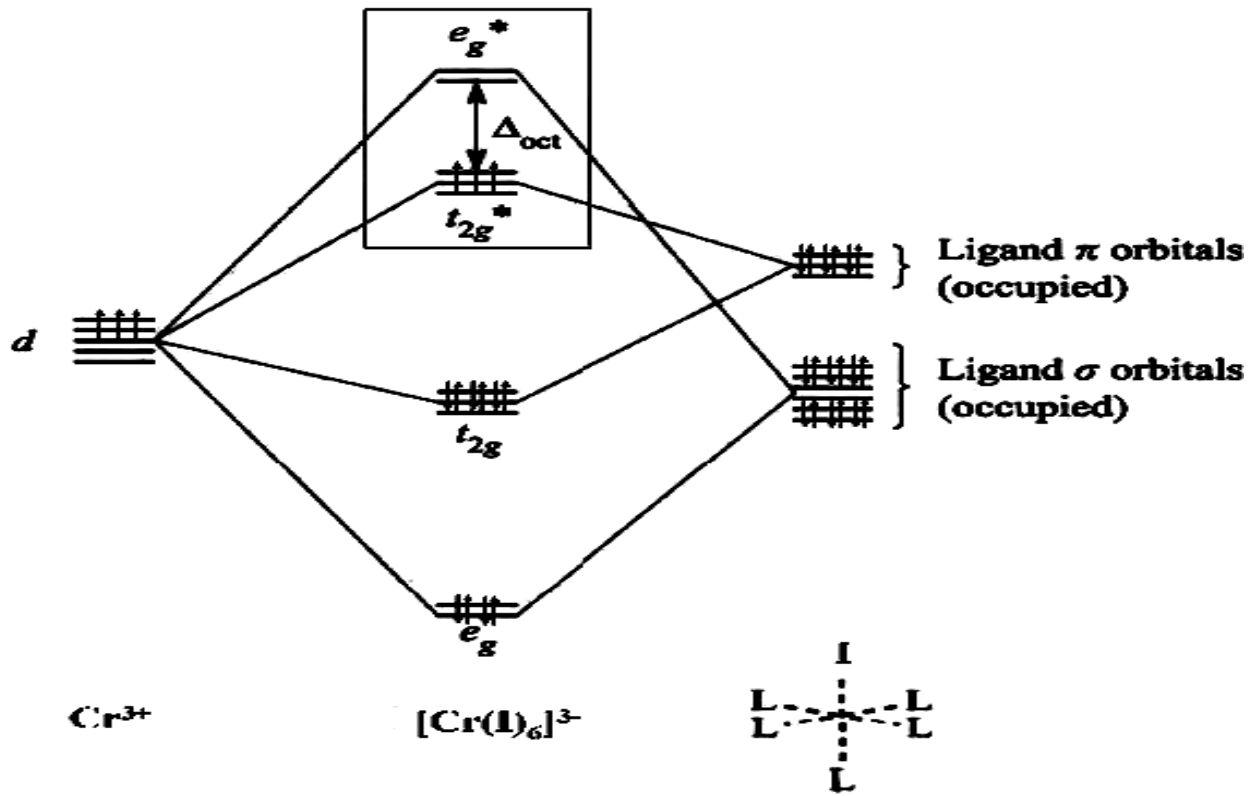
تتكون الرابطة باي π بين ايون الفلز و الليكاندات في معقد نتيجة التداخل بين اوربيتالات الايون الفلزي (t_{2g}) الثلاثة

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

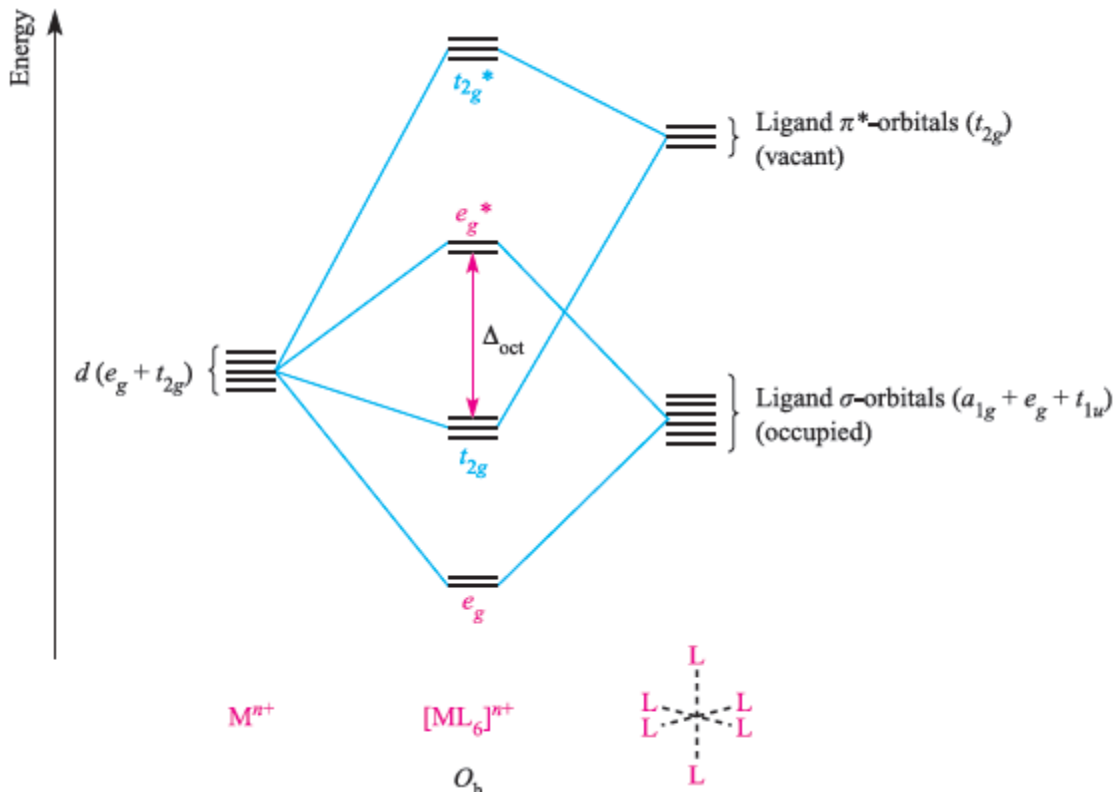
- الحالة الأولى: تكوين روابط من النوع باي π نتيجة تداخل مدار الفلز من النوع (t_{2g}) مع اوربيتالات p من اوربيتالات الليكاند الممتلئة بالالكترونات. (وينتج عنها انتقال الشحنة من النوع ($p_{\pi} \rightarrow d_{\pi^*}$) أو ($L \rightarrow M$) و تحدث عندما تكون مدارات الليكاند ذات التماثل π ممتلئة بالالكترونات 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 $[\text{CrI}_6]^{3-}$ و $[\text{MnCl}_6]^{4-}$.



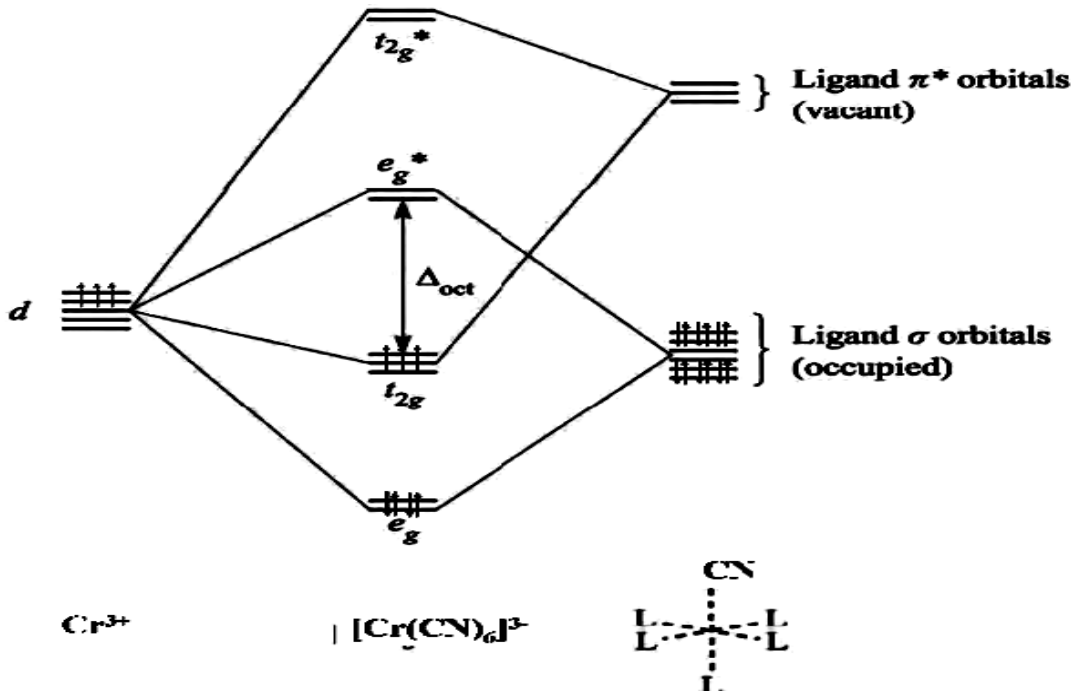


- الحالة الثانية: تكوين روابط من النوع باي π نتيجة تداخل مدار الفلز المملوء من النوع t_{2g} مع نفس النوع من مدارات الليكاند أو مع مدارات مضادة للربط π^* من مدارات الليكاند (وينتج عنها انتقال الشحنة من النوع $(M \rightarrow L)$ أو $(d\pi \rightarrow p\pi)$ أو $(d\pi \rightarrow p\pi^*)$.



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 وسالبيتها 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 مستقبلات π (π acceptor ligands) ، و تكون 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 لبيكاندات 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 $M \rightarrow CN$ في المركب $[Cr(CN)_6]^{3-}$ يزيد من الصفة التساهمية للآصرة التي تربط الفلز بالليكاند وكذلك معقدات الكربونيلات $M(CO)_n$.

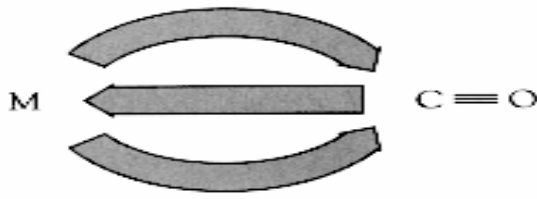


Figure 18.32 A depiction of the synergistic effect in the bonding of carbon monoxide to a low oxidation state metal ion.

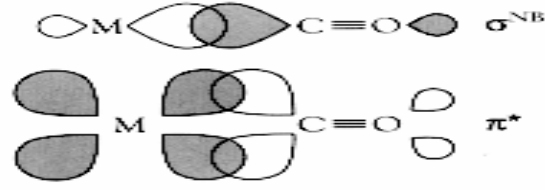


Figure 18.31 The interaction of the HOMO, σ^{NB} , and the LUMO, π^* , of carbon monoxide with the appropriate d orbitals of a transition metal ion. The filled orbitals are shaded.

من الدراسة السابقة نجد أن تداخل الفلز مع الليكاند بروابط من النوع π تستطيع أن تفسر السلسلة الطيفوكيميائية ، حيث تستطيع تفسير قوة CO, CN^- 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 .

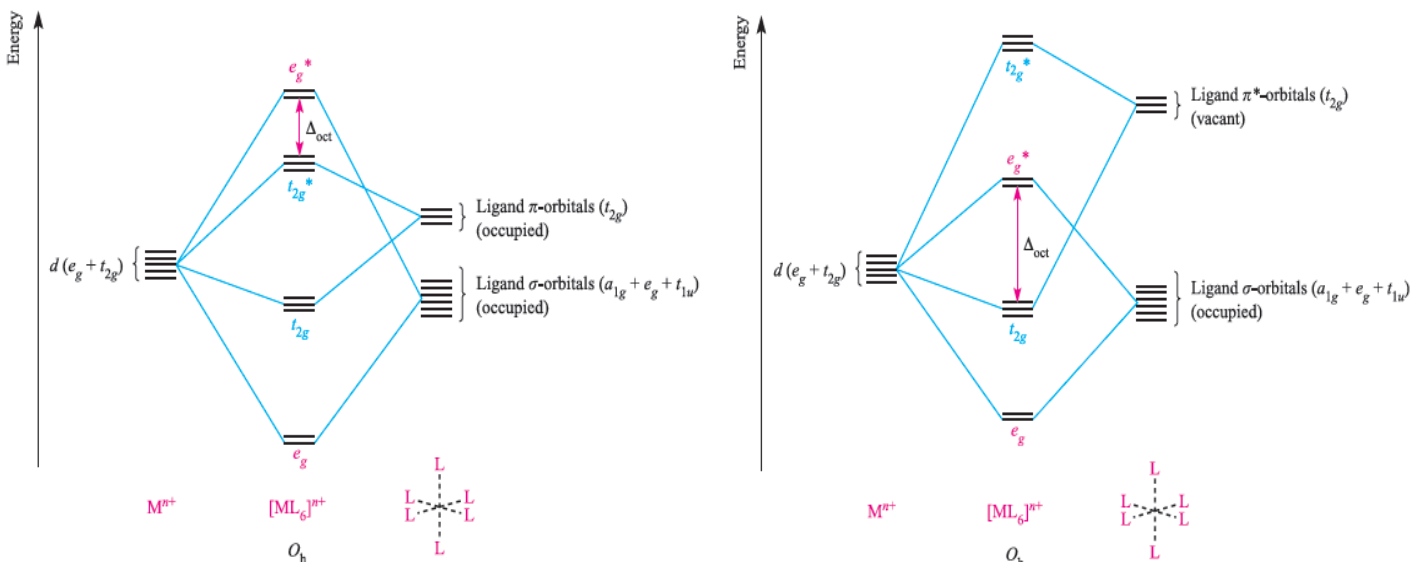
مثال : كيف تفسر حقيقة أزداد Δ_0 حسب تسلسل كتابة المركبات الآتية:



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

(a) ligand π donors

(b) ligand π acceptors



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

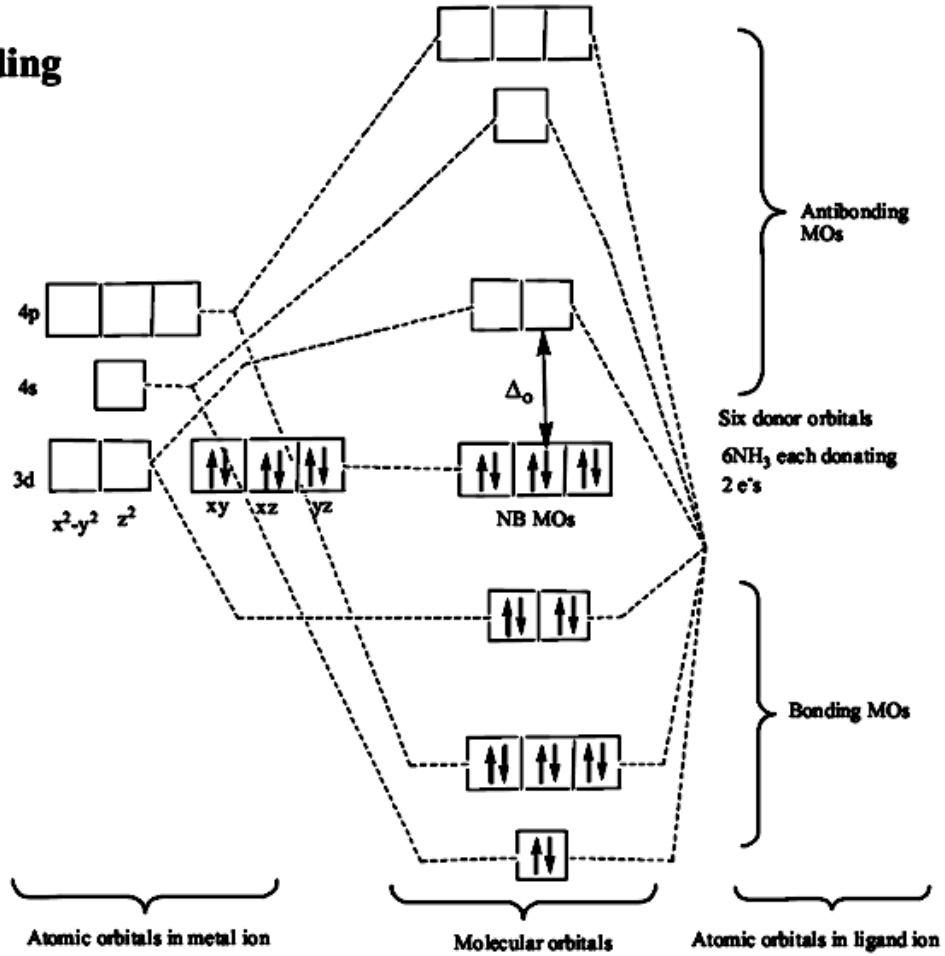
ان ايون السيانيد في المركب الاول يمتلك اوربيتال π شاغراً مماثل لاوربيتال الحديد الممتلئ (اوربيتال t_{2g}) لكنه ذو طاقة اعلى يمتلك ايون الفلوريد في المركب الثاني اوربيتالات غير تاصرية ممتلئة ذات تناظر مشابه لكنها ذات طاقة اوطأ من اوربيتالات الحديد. أرسم مخططين لمستويات الطاقة ببيان كيفية حصول هذه التأثيرات.

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 π OH^- وهذا التأثير يعمل على زيادة الكثافة الالكترونية في ايون الفلز و يقلل من استقرارية اوربيتالات t_{2g} فتصبح Δ_0 صغيرة.

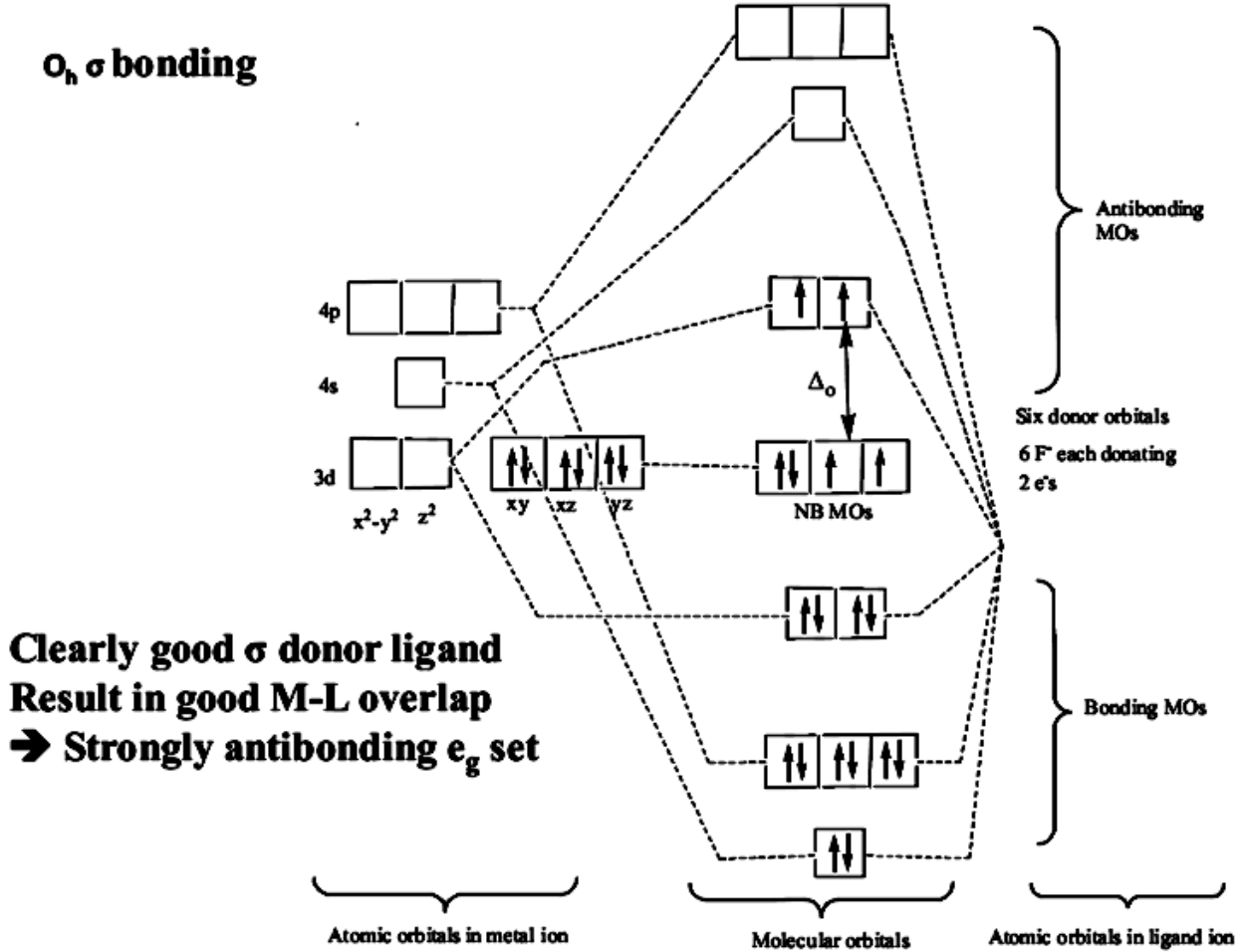
المعقد الذي يحتوي على جزيئة PH_3 يحصل في هذه الحالة التآصر $M \rightarrow L$ الراجع وهذا التآصر يقلل من الشحنة السالبة على الفلز ويضعها في احد اوربيتالات PH_3 غير التآصرية الشاغرة وهذا التأثير يزيد من استقرارية اوربيتالات t_{2g} فتصبح Δ_0 كبيرة.

$O_h \sigma$ bonding



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

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



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

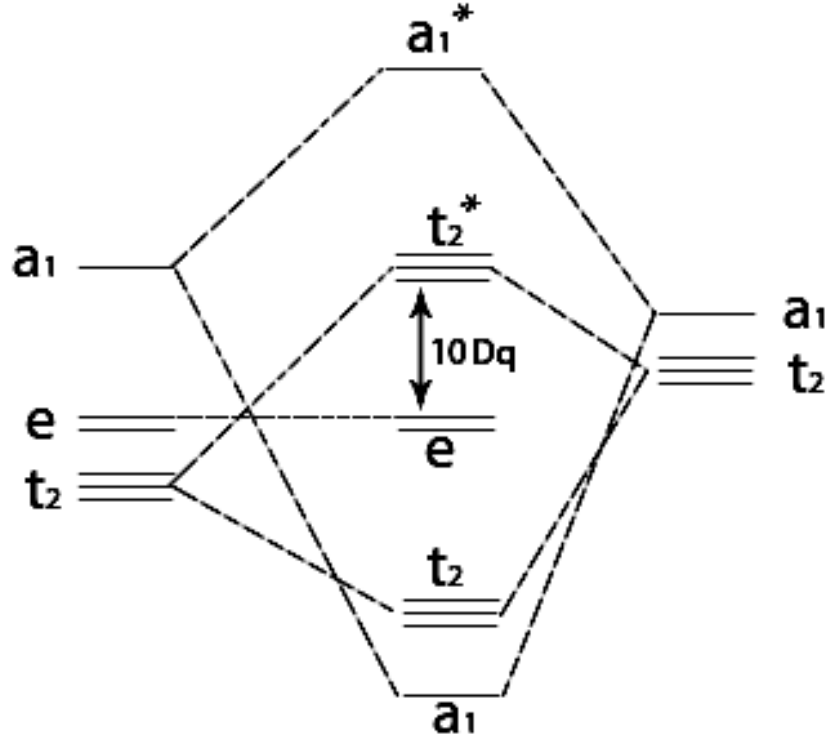
تطبيق النظرية على معقد رباعي السطوح (tetrahedral):

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:

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

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

ولرسم مخطط لاوربيتالات الجزيئية المتضمن التأصر σ فقط نستعمل الاوربيتالات الفلزية اعلاه مع الاوربيتالات 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 $3d_{z^2}, 3d_{x^2-y^2} (e)$ فهي لاتناسب الترابط باي.

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

1. طاقة المدارات الذرية للكاندات المستخدمة للتأصر سيجما هي أوطأ طاقة من المدارات الذرية للفلز لامتلائها بالالكترونات .
2. ترتيب الطاقة لمدارات الفلز الانتقالي $3d < 4s$
3. 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.

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

5. 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 ($e \rightarrow t_2^*$) أي بين ($g \rightarrow u$).