كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء لاعضوية٣

المحاضرة : السابعة/نظري/ د.ثمارة

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

2025

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

جامعة طرطوس

كلية العلوم

قسم الكيمياء

الكيمياء اللاعضوية 3

القسم النظري

لطلاب السنة الثالثة

قسم الكيمياء

المحاضرة السابعة

للعام الدراسي 2024-2025

أستاذ المقرر

د. تمارة شهرلي

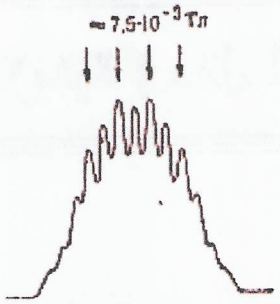
نظرية المدارات الجزيئية (حقل المرتبطات)

مقدمة :

مع أن نظرية الحقل البلوري استطاعت أن تفسر جانباً كبيراً مدهشاً من البيانات والحقائق إلا أن لها بعض العيوب ، فقد تأكد بسرعة أن افتراض الشحنة النقطية هو تبسيط مبالغ فيه . كما أن اعتبارها أن انفصال المدارات ناتج فقط عن تأثيرات كهربائية ساكنة ،وأن الروابط شاردية خالية الصفة المشتركة أثار جدلاً كبيراً .

نتوقع نظرياً أن تكون نظرية الحقل البلوري قاصرة ، فإذا تفحصنا التوابع الموجية لذرات المعدن والمرتبطات ، نلاحظ أنه يجب أن يكون هناك تداخل وبالآتي بعض الترابط المشترك .

ولعل أفضل دليل تجريبي ومباشر على مشاركة الإلكترون بين المعدن والمرتبطة يأتي من طنين اللف الإلكتروني ، حيث تتصرف الإلكترونات الفردية كمغناطيس نتيجة لفها . ويمكن أن تصطف هذه الإلكترونات في اتجاه الحقل المغناطيسي نفسه وفي اتجاه معاكس له . ويختلف هذان التوجهان اختلافاً طفيفاً بالطاقة ، ويمكن إدراك الانتقال من واحد إلى آخر باستخدام اللازمة للانتقال في صورة الشعاع راديوي . وتظهر للإلكترونات الموجودة على شاردة معدن مقرون ذرة امتصاص واحدة نتيجة لهذا الانتقال إلا أنه في حالة المعقدات يُلاحظ أطياف أكثر تعقيداً (انظر الشكل ٢-١٦) . وتنتج هذه الانفصالات المتناهية الدقة من تأثير الإلكترون الفردي بالعزوم المغناطيسية لانوية المرتبطات . وهذا يشير إلى أن الإلكترون المفرد يحتل ولو لفترة قصيرة مداراً من مدارات المرتبطة ، أو بشكل أصح يحتل الإلكترون مداراً جزيئياً تشكل من اتحاد المدارات الذرية في المعدن والمرتبطة .



الشكل (٢-١٦) : طيف طنين اللف الإلكتروني لـ $K_2[IrCl_6]$

أهم نقاط نظرية حقل المرتبطات

١- تأخذ نظرية حقل المرتبطات بعين الاعتبار الطبيعة المشتركة والطبيعة الشاردية للرابطة الكيميائية .

٢- تفاعل مدارين ذريين (AO) للشاردة المركزية والمرتبطة يؤدي إلى تشكل مدارين جزيئيين (MO) مدار منهم رابط ويكون أخفض طاقياً من المدارين الذريين (AO) المشكلين له والمدار الثاني مضاد للربط ويكون أعلى طاقياً من المدارين الذريين المشكلين له .

٣- يكون التفاعل حسب نظرية حقل المرتبطات بين المدارات الذرية التي يكون لها التناظر نفسه، وإذا وجد مدار ذري في الشاردة المركزية ولا يوجد له نظير ضمن مدارات المرتبطات ، فيبقى هذا المدار كما هو ويسمى مدار غير رابط . وهذه المدارات لا تتغير طبيعتها الطاقية ولا تشارك في تشكل الرابطة .

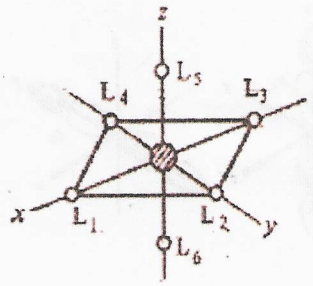
٤- تقر هذه النظرية بمبدأ باولي وقاعدة هوند في توزع الإلكترونات .

سنطبق الآن الطريقة العامة لتشكيل المدارات الجزيئية بتداخل المدارات الذرية بين المدارات الذرية للشاردة المركزية CM ومدارات المرتبطات L .

بنية ثماني الوجوه $[ML_6]^{n+}$:

أ- حالة تشكل روابط σ فقط :

لابد من التذكير بأن الاتحادات الخطية يجب أن تملك الطاقات من المرتبة نفسها .



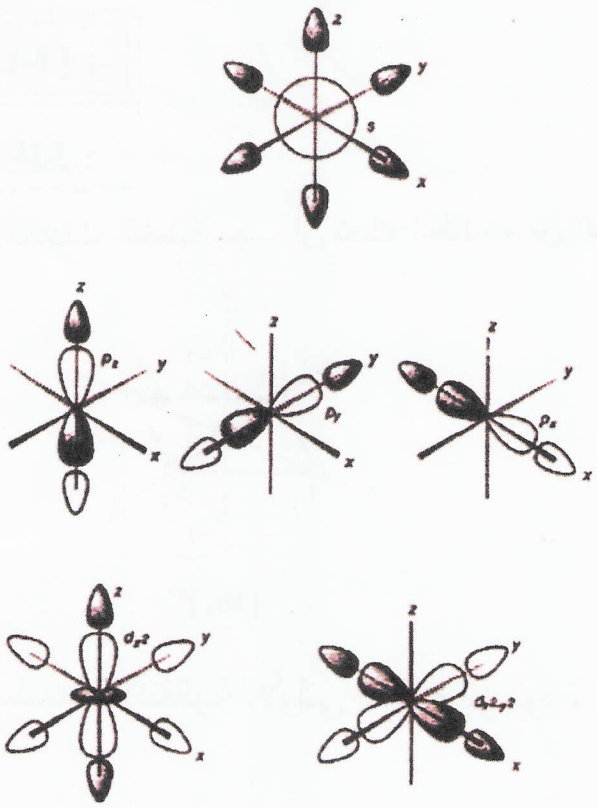
$[ML_6]^{n+}$

يوجد في حالة معقدات السلسلة الانتقالية الأولى ثمانية الوجوه ، تسعة مدارات تكافؤ للشاردة المعدنية :

$d z^2$, $dx^2 - y^2$, S , P_x , P_y , P_z . تتوجه انشوطاتها وفق المحاور الإحداثية O_z , O_y , O_x وهي مطابقة للروابط σ .

والثلاثة الباقية d_{yz} , d_{zx} , d_{xy} تتوجه انشوطاتها وفق منصفات المحاور وتساهم هذه المدارات بتشكيل الروابط π .

ومن جهة ثانية تشكل كل مرتبطة L من المرتبطات الست مداراً σ . ويجب على هذه المدارات الفردية أن تتحد خطياً للحصول على ستة مدارات بتناظر معين ، وكل مدار قد هيأ لتداخل مع أحد المدارات الستة للشاردة المعدنية M بشكل فعال ، وينتج من ذلك ستة مدارات جزيئية رابطة وستة مدارات جزيئية مضادة للربط .



تشكل المدارات $\sigma - Mo$ في المعقد $[ML_6]^{n+}$

بما أنه لم نأخذ بعين الاعتبار تشكل روابط π ، بالآتي فإن المدارات الذرية dxy , dyz , dzx تكون مدارات غير رابطة وبالآتي فإن المدارات الجزيئية المتشكلة منها ذات الطاقة نفسها أي متوالدة .

عموماً في معقدات المعادن تكون مدارات التكافؤ σ للمرتبطات ، أكثر استقراراً من المدارات الذرية للشاردة المعدنية . وترتب مدارات الذرة المركزية حسب طاقاتها المتزايدة كما يأتي :

$$nd < (n+1)S < (n+1)P$$

يُظهر مخطط الطاقة وجود ثلاث مجموعات من المدارات الجزيئية الرابطة وهي :

$$1 - \sigma_s \Leftrightarrow a_1g$$

$$2 - \sigma(P_x , P_y , P_z) \Leftrightarrow t_{1u}$$

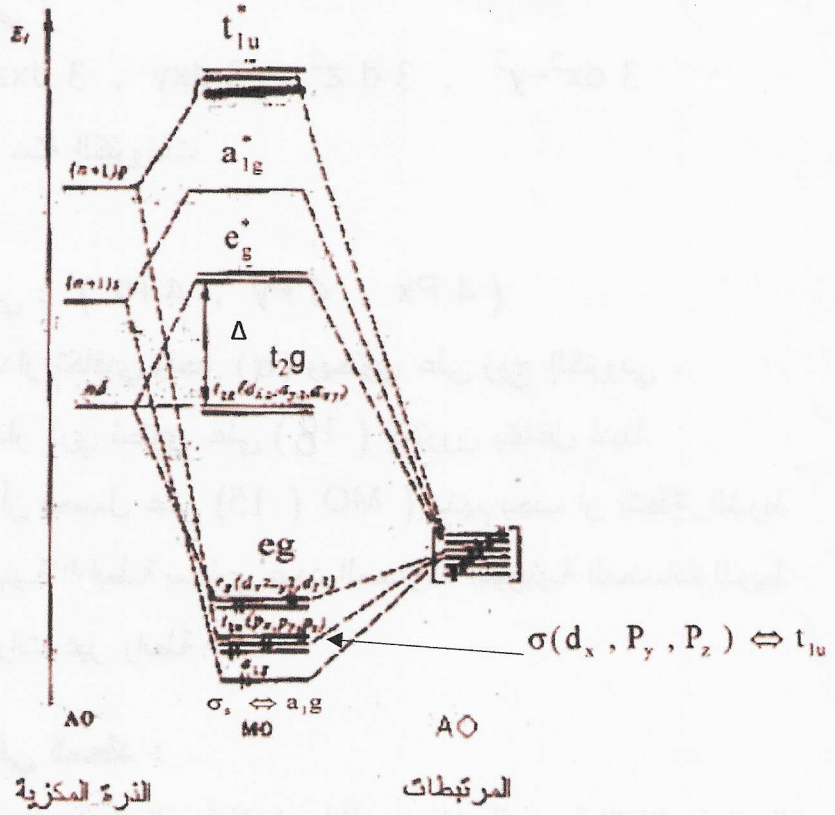
$$3 - \sigma(d_{x^2-y^2} , d z^2) \Leftrightarrow eg$$

وثلاث مجموعات للمدارات الجزيئية المضادة للربط :

$$e_g^* \ , \ a_{1g}^* \ , \ t_{1u}^*$$

ويوجد بينهما ثلاثة مدارات غير رابطة t_2g (dxy , dyz , dxz) وتكون أقل استقراراً من المدارات الجزيئية الرابطة وأكثراستقراراً من المدارات الجزيئية المضادة للربط .

تتوزع الأزواج الإلكترونية القادمة من المرتبطات إضافة إلى إلكترونات الشاردة المعدنية في المدارات الجزيئية الرابطة أولاً ثم في المدارات غير الرابطة وأخيراً في المدارات المضادة للربط .



مخطط الطاقات النسبية للمدارات الجزيئية لـ $[ML_6]^{n+}$

تطبيقات على دراسة بنية بعض المعقدات ثمانية الوجوه تشكل روابط σ فقط :

دراسة بنية المعقدين $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ و $[CoF_6]^{3-}$.

أ- *بنية المعقد* $[CoF_6]^{3-}$:

درجة أكسدة الكوبالت هو ثلاثة إذن Co^{3+} : $3d^6$ أي يوجد ستة إلكترونات في مدارات d .

تهيئ شاردة الكوبالت Co^{3+} المدارات التكافؤية الآتية :

- خمسة مدارات 3 d وهي :

$3dx^2-y^2$, $3dz^2$, 3 dxy , 3 dxz , 3 dyz

وتحتوي هذه المدارات على ستة إلكترونات

- مدار واحد : 4S
- ثلاثة مدارات 4 P وهي : (4 Px , 4 Py , 4 Pz)

وبالمقابل تقدم كل مرتبطة مدار تكافؤي واحد (σ) ويحتوي على زوج إلكتروني .

أصبح لدينا (15) مدار ذري تحتوي على (18) إلكترون يتفاعل لدينا (15) AO بالآتي يجب أن نحصل على (15) MO) بينهم يجب أن يتحقق الشرط الآتي :عدد المدارات الجزيئية الرابطة يساوي عدد المدارات الجزيئية المضادة للربط بالإضافة إلى ذلك يوجد مدارات غير رابطة .

تشكل المدارات الجزيئية في المعقد :

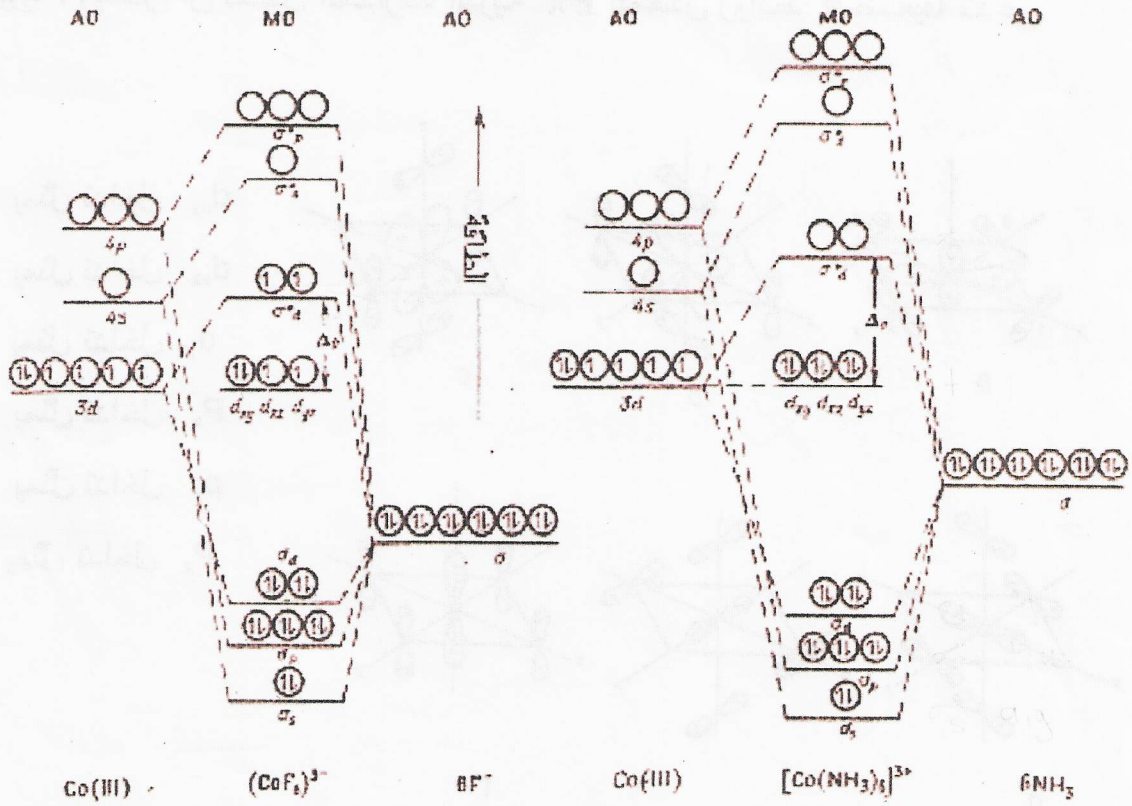
تتشكل أساساً من تداخل المدارات الذرية لشوارد الفلوريد ذات الطبيعة التناظرية "σ" مع المدارات الذرية لشاردة الكوبالت التي لها طبيعة التناظرنفسها وهي (4 s , 4 p , 3 d e_g) وبذلك نحصل على ستة مدارات جزيئية رابطة $(\sigma_{cg}^2 + \sigma_p^3 + \sigma_s^1)$ وتتم تعبئتهم بأزواج إلكترونية غير منفسحة من المرتبطات ، وفي الوقت نفسه يتشكل لدينا ستة مدارات جزيئية مضادة للربط . أما مدارات t_{2g} شاردة الكوبالت والتي ليس لها نظير في المرتبطات فإنها تحافظ على طاقتها وتُعد هذه المدارات غير رابطة .

كيف توزع الإلكترونات الموجودة في الشاردة المركزية :

توزع في الإلكترونات على مدارات t_{2g} غير الرابطة ثم على المدارات المضادة للربط حسب تزايد الطاقة . ونعتمد في التوزيع على مبدأ باولي وقاعدة هوند . فإذا كانت المرتبطة قوية نزاوج الإلكترونات . ففي مثالنا المرتبطة ضعيفة .

ب- دراسة المعقد $[Co(NH_3)_6]^{3+}$:

الدراسة السابقة نفسها ولكن هنا المرتبطة قوية وبالآتي يحدث تزاوج للإلكترونات

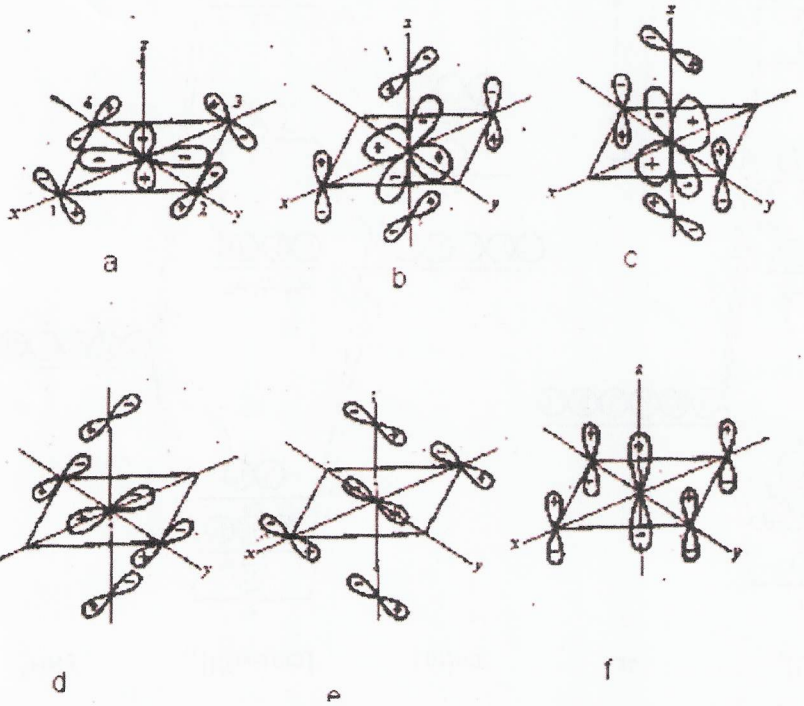


ب- حالة تشكل روابط σ و π :

درسنا في الفقرة السابقة حالة تشكل الروابط σ فقط أما الآن فنستعرض لحالة تشكل الروابط π .

كما ذكرنا سابقاً يصلح لتشكيل روابط π في المعقدات المدارات d_{yz} , d_{xz} , d_{xy} العائدة للذرة المركزية .

وهذه المدارات الجزيئية تملك الطاقة نفسها في المعقدات ثمانية الوجوه وتسمى المدارات الجزيئية t_2g . ويمكن أن تشكل المدارات الذرية $P\pi$ للمعدن روابط π ضعيفة تدعى $Mo\ (t_{1u})$.



حيث a يمثل تداخل d_{xy}

b يمثل تداخل d_{xz}

c يمثل تداخل d_{yz}

d يمثل تداخل P_x

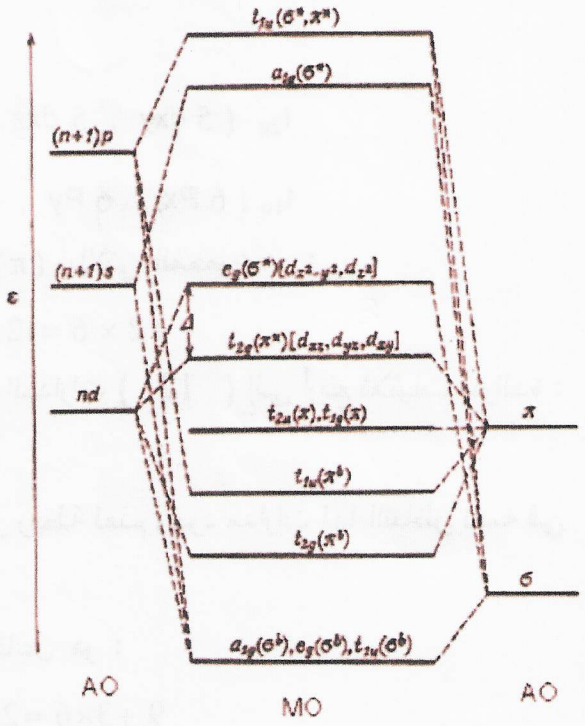
e يمثل تداخل p_y

f يمثل تداخل P_z

تشكل $Mo-\pi$ في $[ML_6]^{n+}$

كل مرتبطة يمكن أن تشكل روابط π مع المعدن بواسطة مدارين $(P_\pi - AO)$. وبذلك يكون مجموع المدارات التي تساهم في تشكيل روابط π هو (١٢) . فيبقى ستة مدارات

لا يوجد لها قرين (نظير) في المدارات الذرية للذرة المركزية وتدعى هذه المدارات بالمدارات غير الرابطة ($MO\ t_{1g}$, t_{2u}) .



مخطط الطاقات النسبية للمدارات

الجزيئية للشاردة المعقدة $[ML_6]^{n+}$

حالة الروابط $\pi + \sigma$

دراسة بنية المعقد $[PtCl_6]^{2-}$ آخذين بعين الاعتبار تشكل روابط σ و π :

لدينا درجة أكسدة البلاتين هي $+4 \Leftarrow$

$Pt^{4+} : 5d^6$

لتشكيل الروابط σ تُستعمل المدارات الآتية :

- الذرة المركزية Pt^{4+} تقدم المدارات الآتية :

ستة مدارات $\begin{cases} e_g\ (5dz^2\ ,\ 5\ d_{x^2-y^2}) \\ a_g\ (6\ s) \\ t_{1u}\ (6\ Px\ ,\ 6\ Py\ ,\ 6Pz \end{cases}$

- المرتبطات :

كل مرتبطة تقدم Px وبالآتي يكون لدينا (6 Px) .

- لتشكيل الروابط (π) :

تقدم الذرة المركزية :

t_{2g} (5 dxy , 5 dxz , 5 dyz)

t_{1u} (6 Px , 6 Py , 6 Pz)

المرتبطات : تقدم كل مرتبطة مدارين (π) وبالآتي المجموع هو :

$$(2 \times 6 = 12 \text{ AO})$$

واعتماداً على نظرية المجموعات قسمت المدارات (12) إلى أربع ثلاثيات متوالدة :

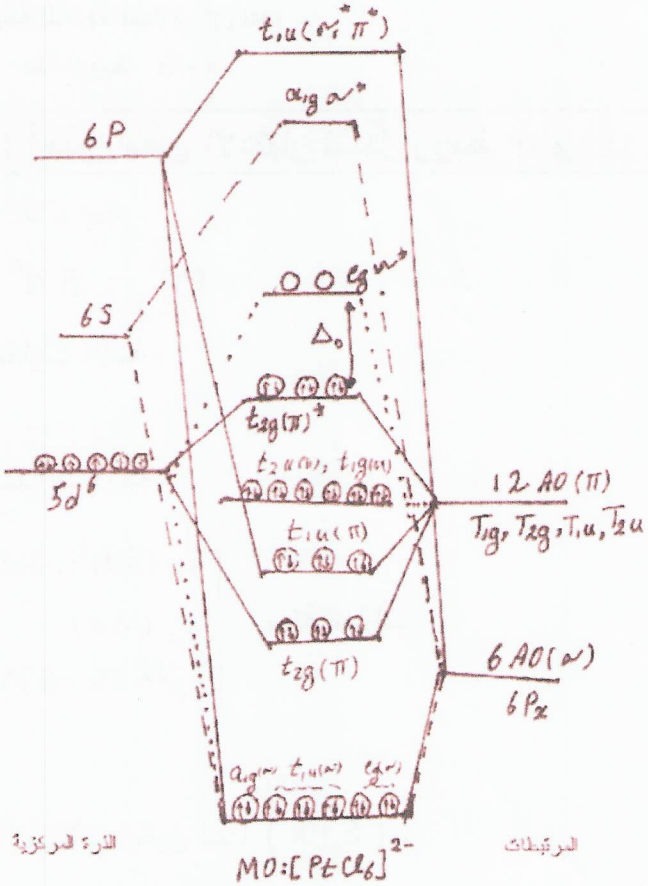
t_{1g} , t_{2g} , t_{1u} , t_{2u}

ودائماً المجموعتان t_{1g} & t_{2u} تبقى غير رابطة لعدم وجود مدارات لها التناظر نفسه في الذرة المركزية .

إذن عدد المدارات الذرية المشاركة في التفاعل هو :

$$9 + 3 \times 6 = 27 \text{ AO}$$

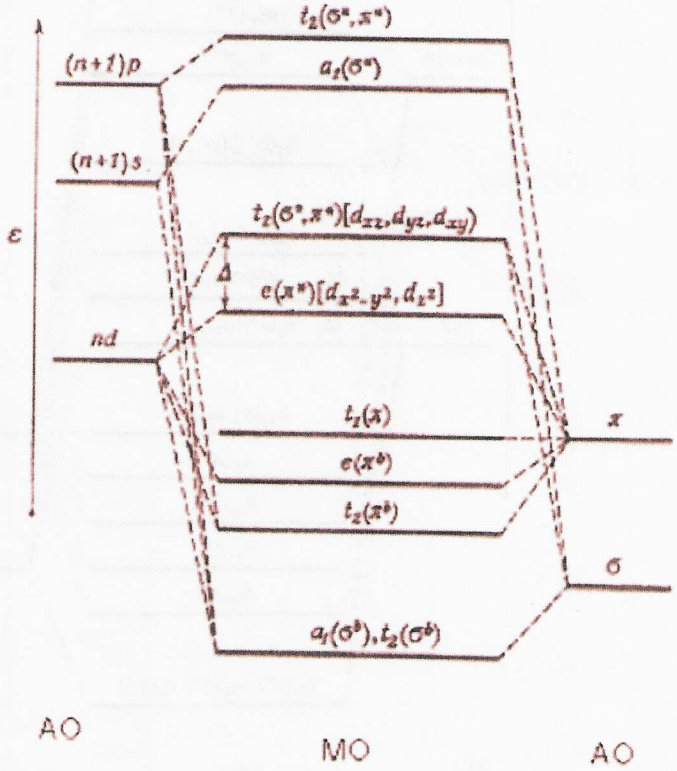
وعدد الإلكترونات هو : $6 + 6 \times 3 \times 2 = 42$ e



مخطط الطاقات النسبية للمدارات الجزيئية للشاردة المعقدة $[Pt\ Cl_6]^{2+}$ آخذين بعين الاعتبار الروابط σ & π

بنية رباعي الوجوه $[ML_4]^{+n}$

نورد فيما يلي مخطط الطاقات النسبية للمدارات الجزيئية العامة لبنية رباعي الوجوه.



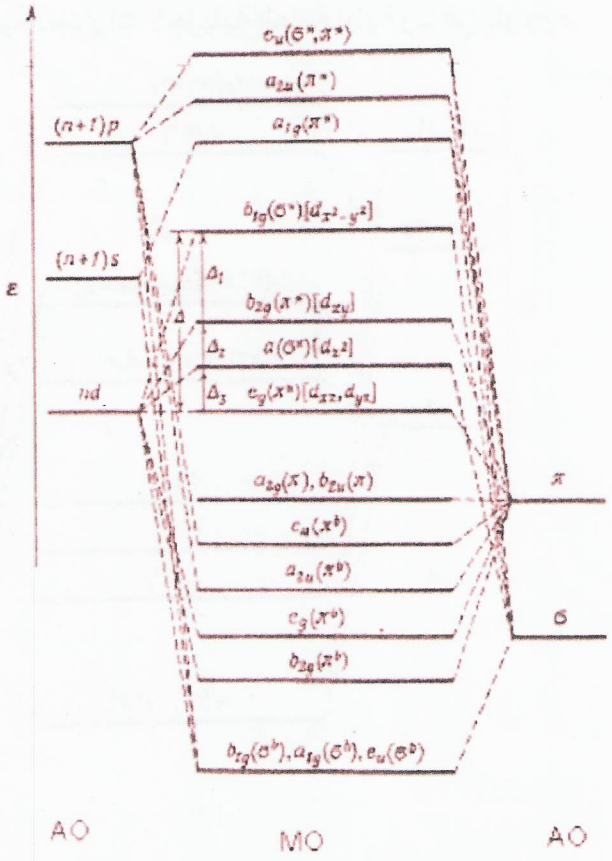
مخطط الطاقات النسبية للمدارات الجزيئية $[ML_4]^{n+}$ بنية رباعي الوجوه

مثال:

$[NiCl_4]^{-2}$

بنية مربع مستوي $[ML_4]^{+n}$

نورد فيما يلي مخطط الطاقات النسبية للمدارات الجزيئية العامة لبنية مربع مستوي.



مخطط الطاقات النسبية للمدارات الجزيئية $[M\ L_4]^{n+}$ بنية مربع مستوي

مثال:

$[PtCl_4]^{-2}$

انتهت المحاضرة