

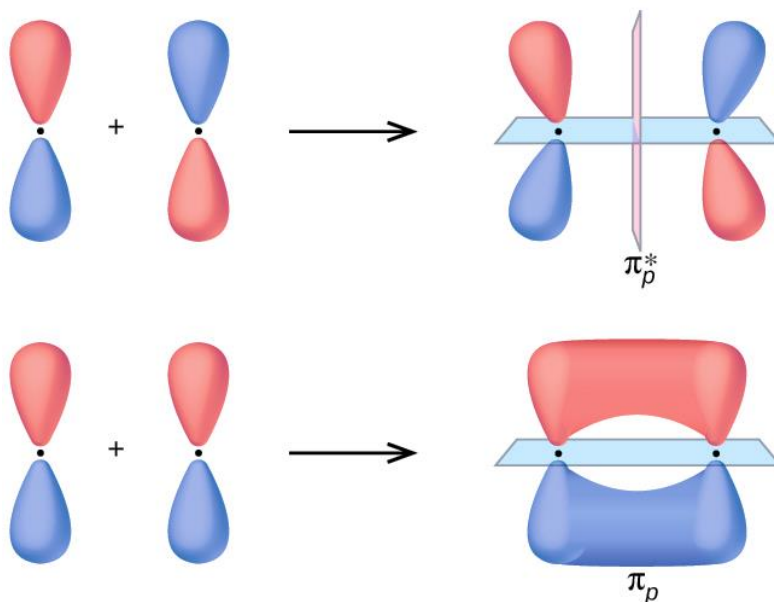


Isfahan University of Technology

Department of Chemistry

شیمی آلی فلزی

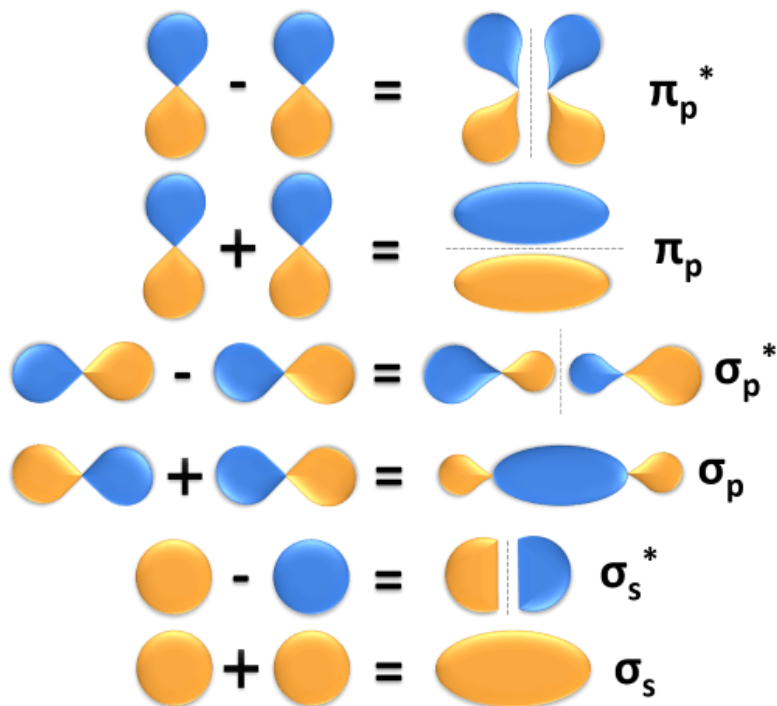
فصل دوم



پاییز 1400

پروفسور حدادزاده

فصل دوم: مروری بر اصول پیوند و ساختار ترکیب های آلی فلزی



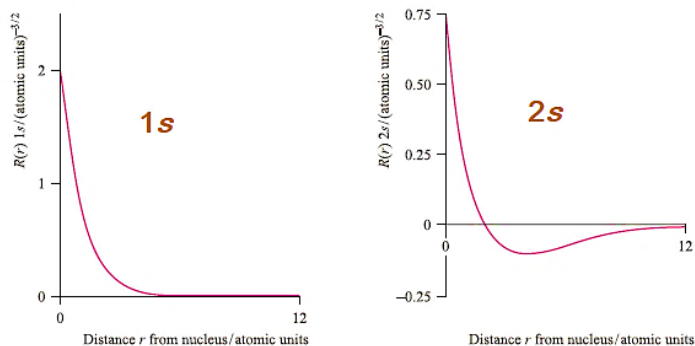
در این فصل انواع برهم کنش های فلز-لیگاند، نظریه اوربیتال مولکولی، سیستم های π گسترده خطی و حلقوی، اوربیتال های مولکولی π برای سیستم های خطی و حلقوی، صفحه های گرهی به صورت خلاصه مرور می شود. بحث مفصل این مطالب را می توانید در شیمی معدنی 1 و 2 و همچنین شیمی آلی و شیمی فیزیک آلی دنبال کنید.

1- یادآوری گره و صفحه گرهی Node and Nodal Plane

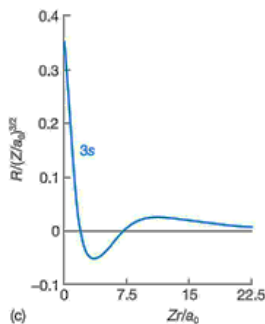
Nodal planes are regions around the atomic nuclei where the likelihood of finding electrons is zero.

گره شعاعی یا گره کروی یک کره است و مربوط به حالتی می شود که تابع موج شعاعی یک اوربیتال اتمی برابر صفر باشد (بجز در مبدا مختصات یعنی هسته) یا تغییر علامت دهد ($- \leftrightarrow +$). در ادامه خواهیم دید که یک نوع گره دیگر به نام گره زاویه ای هم در اوربیتال های اتمی داریم که به صورت یک صفحه مسطح و گاهی یک مخروط است.

اوربیتال $1s$ فاقد گره شعاعی است. اوربیتال $2s$ دارای یک گره شعاعی است:



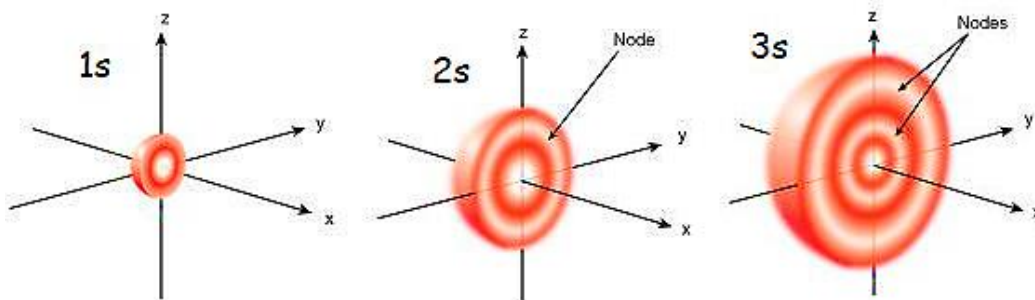
اوربیتال $3s$ دو گره شعاعی دارد (دو تغییر فاز یا دو تغییر علامت می دهد). این را از شکل زیر هم می توان دریافت:



رسم تابع موج شعاعی اوربیتال $3s$. به دو تغییر علامت تابع ($- \leftrightarrow +$) توجه کنید.

بنابراین با توجه به نتایج بالا می توان برای این سه اوربیتال اتمی وضعیت وجود و تعداد گره شعاعی را به صورت زیر

نشان داد:



روش ساده محاسبه تعداد گره شعاعی در اوربیتال های اتمی:

Radial nodes:

ns orbitals have $(n - 1)$ radial nodes.

np orbitals have $(n - 2)$ radial nodes.

nd orbitals have $(n - 3)$ radial nodes.

nf orbitals have $(n - 4)$ radial nodes.

بطور کلی تعداد صفحه های گرهی یا گره های زاویه ای یک اوربیتال برابر عدد کوانتومی سمتی آن **l** یعنی است. به عنوان

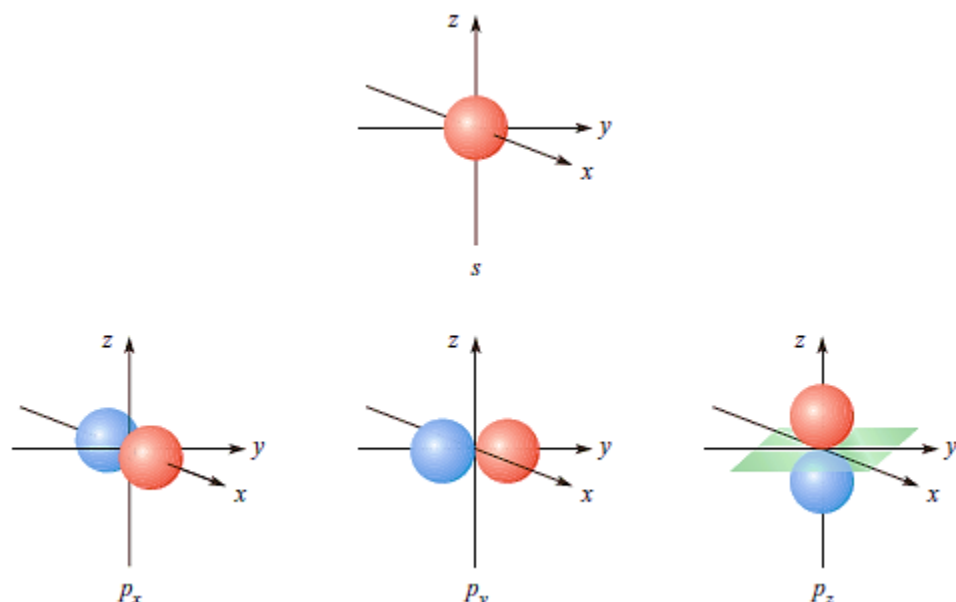
مثال:

s : $l = 0$, no nodal plane

p : $l = 1$, 1 nodal plane

d : $l = 2$, 2 nodal planes

f : $l = 3$, 3 nodal planes



سطوح مرزی اوربیتال های اتمی $1s, 2p$ اتم هیدروژن. هریک از نواحی آبی یا قرمز در اوربیتال های اتمی p نشانگر

یک تغییر فاز است و یک لوب یا لب (lobe) نامیده می شوند. فاز سطح مرزی اوربیتال s ثابت است و مثبت (+) در

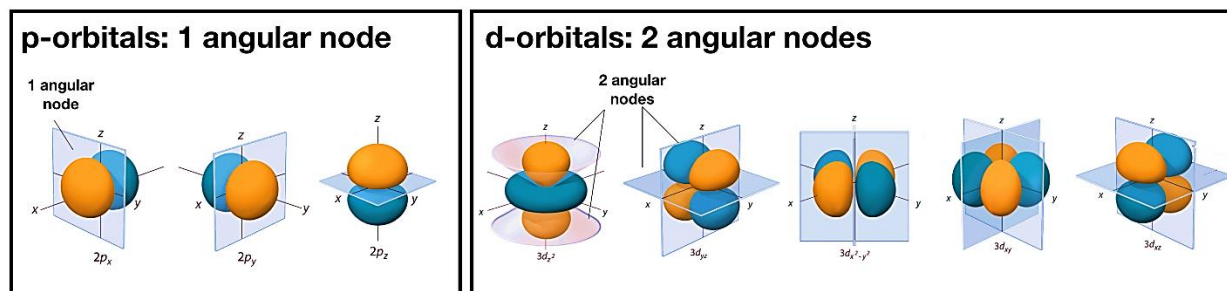
نظر گرفته می شود. به صفحه گرهی اوربیتال p_z که در صفحه xy قرار دارد توجه کنید.

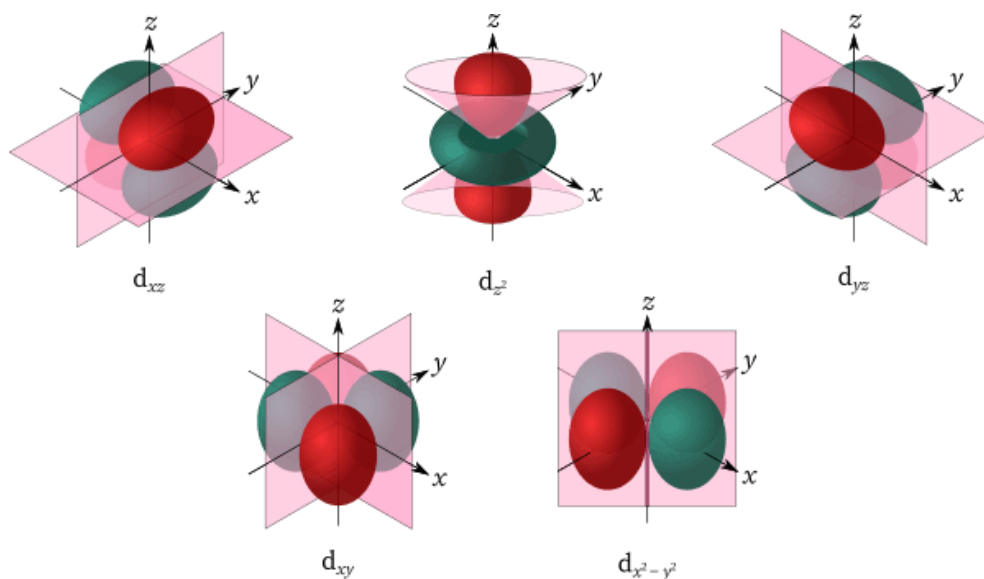
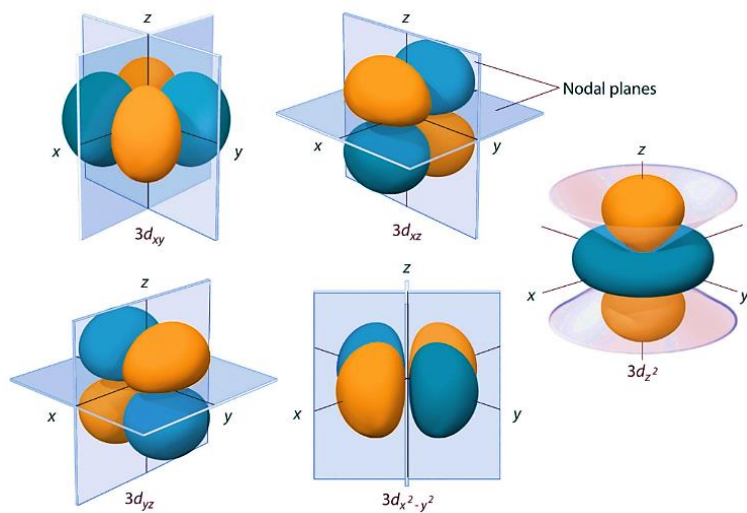
در شکل زیر تعدادی از شکل های مختلف اوربیتال های اتمی همراه با نمایش صفحه های گرهی آنها دیده می شود. فقط

اوربیتال اتمی d_{z^2} حالت خاص دارد و به جای صفحه گرهی دارای دو مخروط است که رأس این مخروط ها در مرکز

(هسته) به یکدیگر برخورد می کنند. همچنین چهار اوربیتال $d_{xy}, d_{x^2-y^2}, d_{xz}, d_{yz}$ دارای دو صفحه گرهی عمود

بر هم هستند.





تعدادی از شکل های مختلف اوربیتال های اتمی همراه با نمایش صفحه های گرهی آنها. در اوربیتال اتمی d_{z^2} حالت خاصی وجود دارد و به جای صفحه گرهی، دارای دو مخروط است که رأس این مخروط ها در مرکز (هسته) به یکدیگر برخورد می کنند. همچنین چهار اوربیتال d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} و $d_{x^2-y^2}$ دارای دو صفحه گره ای عمود بر هم هستند.

2- همپوشانی اوربیتال های اتمی و اوربیتال های مولکولی

هر چه همپوشانی بین اوربیتال های اتمی بیشتر شود، دانسیته الکترونی در فضای بین هسته ها بیشتر شده و بنابراین، قدرت پیوند افزایش می یابد. در اینجا نیز ترتیب زیر صادق است:

(δ) (دلتا) $>$ (π) پای $>$ (σ) سیگما: مقایسه قدرت پیوندها بر اساس میزان همپوشانی

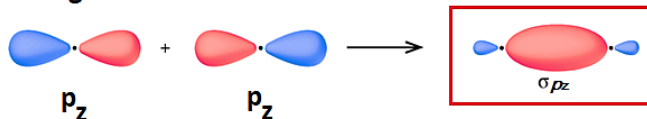
همچنین پیوند سیگمای ناشی از همپوشانی دو اوربیتال اتمی p قویتر از پیوند سیگمای ناشی از دو اوربیتال اتمی s است.

نتایج همپوشانی (تداخل) سازنده یا ترکیب شدن هم فاز و همچنین همپوشانی (تداخل) مخرب یا ترکیب شدن

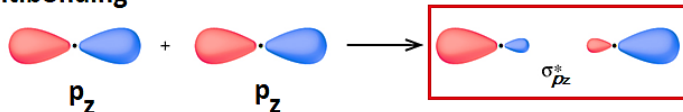
ناهم فاز اوربیتال های اتمی مختلف در زیر مشاهده می شوند:

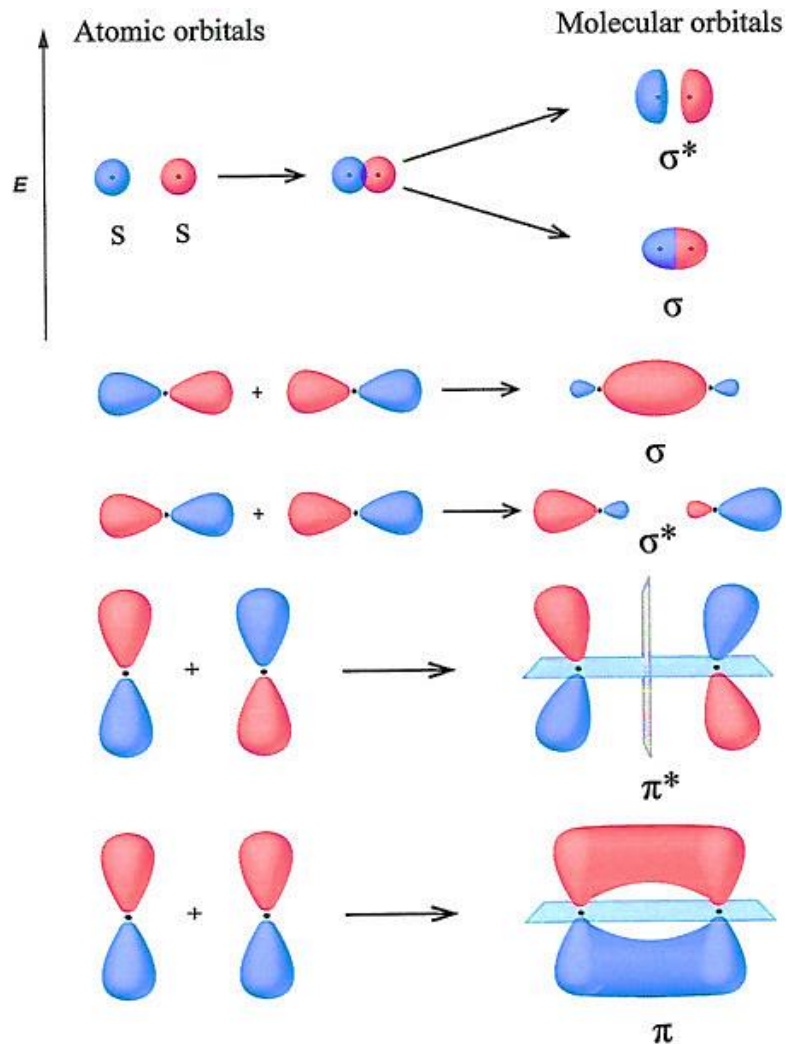
Linear Combination

Bonding



Antibonding





از نظر ماهیت، سه نوع اوربیتال مولکولی در یک مولکول می تواند وجود داشته باشد:

اوربیتال مولکولی پیوندی **Bonding** (همپوشانی سازنده)

اوربیتال مولکولی ناپیوندی (غیر پیوندی) **Nonbonding** (بدون همپوشانی، یعنی اوربیتال یا اوربیتال های اتمی

که درگیر همپوشانی با اوربیتال یا اوربیتال های اتمی دیگر نیستند)

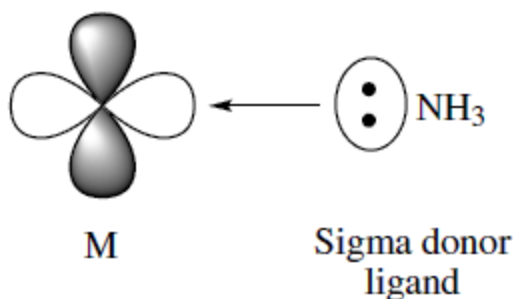
اوربیتال مولکولی ضدپیوندی **Antibonding** (همپوشانی مخرب)

4- انواع برهم کنش های فلز-لیگاند

اوربیتال های فلز و لیگاند از طریق راه های گوناگونی می توانند با یکدیگر برهم کنش کنند. نوع این برهم کنش ها به جهت گیری اوربیتال های فلز و لیگاند نسبت به یکدیگر بستگی دارد. لیگاندها را بر اساس نوع این برهم کنش به سه دسته زیر تقسیم می کنند:

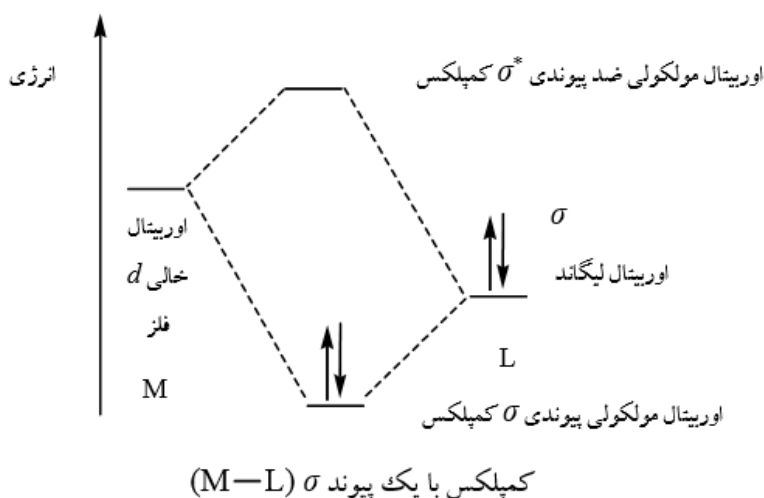
1- لیگاندهای دهنده سیگما (σ -D یا σ -d) سیگما (σ) donor ligands

این نوع لیگاندها زوج الکترون تنهای خود را به صورت مستقیم در اوربیتال d خالی فلز قرار می دهند. این زوج تنها (lone pair) را با نماد lp نشان می دهند. به عنوان مثال، لیگاند NH_3 یک لیگاند دهنده سیگما (σ -d) است. زوج تنها (lp) موجود روی اتم N می تواند به یک اوربیتال d خالی فلز وارد شود:



دایره های سیاه و سفید علامت لپ های اوربیتال d فلز را نشان می دهند (+ و -).

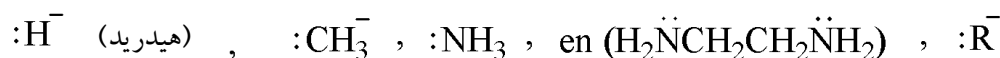
برای این برهم کنش می توان یک نمودار اوربیتال مولکولی ساده به صورت زیر کشید:



در این حالت، جفت الکترون لیگاند از طریق تشکیل یک اوربیتال مولکولی پیوندی (σ پیوندی) پایدار می‌شود. در عوض، اوربیتال d خالی فلز ناپایدار می‌شود. در این حالت، اوربیتال پیوندی σ کمپلکس از نظر انرژی به اوربیتال σ لیگاند نزدیک است و اوربیتال مولکولی ضد پیوندی σ^* کمپلکس به اوربیتال d فلز نزدیک است.

تمام لیگاندهای مورد استفاده در شیمی کوئوردیناسیون σ - d هستند اما برخی از آنها بجز برهم کنش سیگما با فلز، برهم کنش دیگری با آن انجام نمی‌دهند. این لیگاندها را در اصطلاح σ - d خالص (دهنده سیگمای خالص) می‌نامند. از دیدگاه شیمی اسید و باز، لیگاندهای σ - d یک باز لوویس محسوب می‌شوند و فلز که اوربیتال خالی در اختیار زوج الکترون آنها قرار می‌دهد، یک اسید لوویس محسوب می‌شود.

چند لیگاند σ - d خالص متداول عبارتند از:

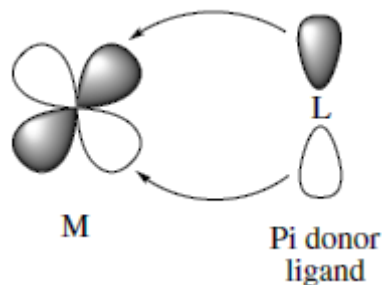


گاهی این نوع لیگاندها را لیگاندهای بدون اثرات π نیز می‌نامند. در برخی مراجع لیگاند H_2O (لیگاند آکو) را یک لیگاند σ - d خالص در نظر می‌گیرند اما این لیگاند اندکی خصلت دهندگی π هم دارد و یک π - d ضعیف محسوب می‌شود.

2- لیگاندهای دهنده پای (π - d یا π -D) یا باز- π لوویس Lewis π -base or pi (π) donor ligands

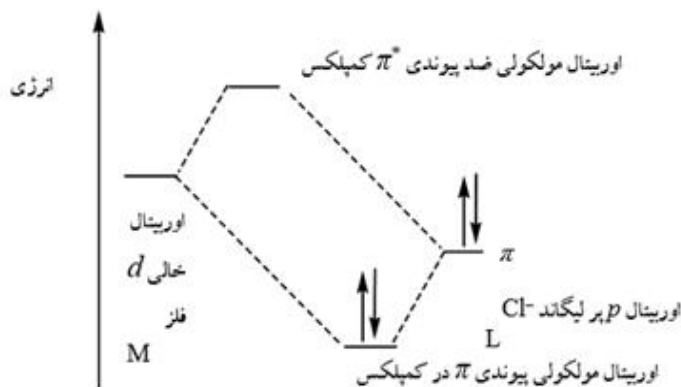
در این نوع لیگاندها، اتم دهنده بیش از یک زوج الکترون تنها (بیش از یک lp) دارد. یک زوج الکترون تنهای این لیگاندها در برهم کنش سیگما (σ) با فلز شرکت می‌کند. در این حالت، این لیگاندها می‌توانند از یک زوج الکترون دیگر خود (یک lp دیگر) برای برهم کنش پای (π) استفاده کنند. به عنوان مثال، لیگاند کلرو (Cl^-) دارای چهار زوج الکترون تنها (چهار lp) است که یکی از آنها در برهم کنش سیگما (σ) به اوربیتال خالی فلز منتقل می‌کند. سپس از طریق یک lp دیگر به شکل زیر با یک اوربیتال d خالی فلز که جهت گیری مناسبی داشته باشد، برهم کنش π انجام می‌دهد.

همانطوری که در این شکل مشاهده می‌کنید، برهم کنش π به صورت همپوشانی پهلو به پهلو side-by-side overlap است.



همپوشانی $d\pi-p\pi$

برای این برهم کنش نیز می توان نمودار اوربیتال مولکولی ساده به صورت زیر رسم کرد:



تشکیل یک پیوند π بین فلز و لیگاند در کمپلکس

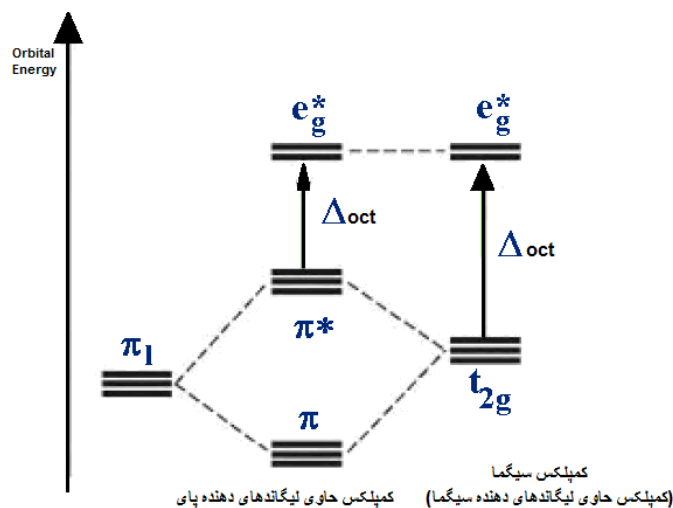
در این حالت، جفت الکترون لیگاند از طریق تشکیل یک اوربیتال مولکولی پیوندی از نوع π پایدار می شود. در حالیکه، اوربیتال d خالی فلز ناپایدار می شود. سطح انرژی اوربیتال پیوندی π به سطح انرژی اوربیتال پر p لیگاند Cl^- نزدیکتر است. در عوض، سطح انرژی اوربیتال ضد پیوندی π^* به سطح انرژی اوربیتال d خالی فلز نزدیکتر است.

حال ببینیم که نظریه میدان لیگاند (LFT) در این مورد چه نکته مهمی دارد. اوربیتال مناسب d در فلز مرکزی برای برهم کنش π با لیگاند در یک میدان هشت وجهی باید یکی از اوربیتال های بین محوری d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} یعنی مجموعه t_{2g} باشد. سطح انرژی اوربیتال π لیگاند پایین تر از سطح انرژی t_{2g} فلز است. در اثر برهم کنش اوربیتال

پر لیگاند با یکی از اوربیتال‌های خالی t_{2g} فلز، سطح انرژی اوربیتال لیگاند کاهش می‌یابد در حالیکه، سطح انرژی t_{2g} فلز افزایش می‌یابد. افزایش سطح انرژی t_{2g} باعث کاهش مقدار Δ_{oct} می‌شود.

شکل زیر کاهش Δ_{oct} در حضور یک لیگاند π -d را نشان می‌دهد. همچنین در این شکل می‌توان میزان Δ_{oct} در کمپلکسی با لیگاندهای σ -d و کمپلکسی با لیگاندهای π -d را با هم مقایسه کرد.

بنابراین با رفتن از یک لیگاند σ -d به سمت یک لیگاند π -d مقدار Δ_{oct} کاهش می‌یابد. به همین علت در سری اسپکتروشیمیایی لیگاندهای π -d در زمره لیگاندهای ضعیف (میدان ضعیف) قرار می‌گیرند.



مقایسه Δ_{oct} در یک کمپلکس حاوی لیگاندهای σ -d (کمپلکس σ) با یک کمپلکس حاوی لیگاندهای π -d. به میزان کاهش Δ_{oct} با رفتن از لیگاندهای σ -d به سمت لیگاندهای π -d در یک کمپلکس هشت وجهی توجه کنید.

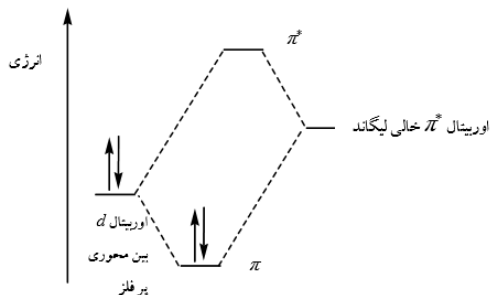
لیگاندهای π -d به علت اینکه زوج الکترون تنهای خود را در یک شیوه همپوشانی π به فلز (اسید لوویس) می‌دهند در اصطلاح لیگاندهای باز- π لوویس نیز نامیده می‌شوند. چند لیگاند π -d متداول عبارتند از:

OH^- , NH_2^- (آمید), RO^- (مانند CH_3O^-), ArO^- (مانند phO^-), هالیدها (F^- , Cl^- , Br^- , I^-),
 RS^- , NR_2^- , N^{3-} , O^{2-} , S^{2-} , RCOO^- (استات-مانند CH_3COO^-)

همانطوری که در صفحات قبل ذکر شد لیگاند H_2O یک π -d ضعیف محسوب می‌شود.

3- لیگاندهای پذیرنده π (π -a یا π -A) یا اسید-لوویس π acceptor or Lewis π acid (π) ligands

این نوع لیگاندها دارای اوربیتال (اوربیتال‌های) ضد پیوندی π^* خالی هستند. در ابتدا این نوع لیگاندها از طریق یک زوج الکترون با فلز مرکزی یک پیوند سیگما (σ) تشکیل می‌دهند. این زوج الکترون ممکن است یک زوج الکترون تنها (lp) یا یک زوج الکترون پیوندی (پیوندی σ یا π) لیگاند باشد. آنگاه یکی از اوربیتال-های d بین محوری فلز (به عنوان مثال، یک از اوربیتال‌های t_{2g} در هشت وجهی) با اوربیتال π^* خالی لیگاند که سطح انرژی مناسبی داشته باشد، برهم کنش (همپوشانی) π انجام می‌دهند. برای این نوع برهم کنش نیز می‌توان نمودار اوربیتال مولکولی ساده‌ای به صورت زیر رسم کرد:

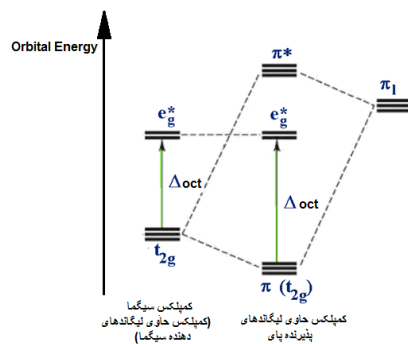
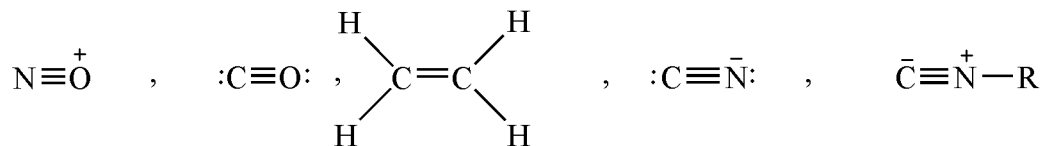


تشکیل یک پیوند π فلز و لیگاند در کمپلکس

در این حالت جفت الکترون موجود در اوربیتال d فلز در اثر برهم کنش با π^* خالی لیگاند پایدار می‌شود. در عوض اوربیتال π^* خالی لیگاند ناپایدار می‌شود. در این حالت، اوربیتال π^* کمپلکس از نظر سطح انرژی به π^* لیگاند نزدیک است. در عوض اوربیتال π پیوندی کمپلکس از نظر سطح انرژی به اوربیتال d فلز نزدیک است. لیگاندهای π -a به علت اینکه از اوربیتال‌های d پر فلز در یک شیوه همپوشانی π الکترون می‌پذیرند را در اصطلاح لیگاندهای اسید-لوویس نیز می‌نامند.

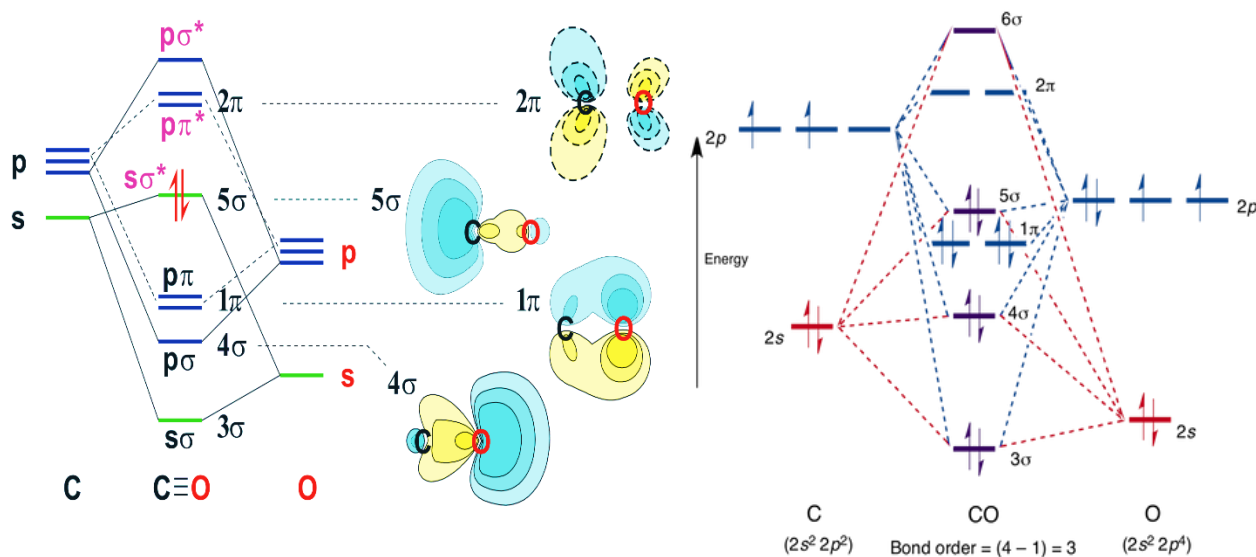
چند لیگاند π -a متداول عبارتند از:

1, 10- فنانترویلین (Phen) ، 2, 2'-بی پیریدین (bpy) ، اتیلن (C_2H_4) ، تیوکربونیل (CS) ، CO ، NO^+ ، PF_3 ، PCl_3 ، (دی نیتروژن) N_2 ، (مشتقات فسفین) PR_3 ، CN^- ، (ایزو سیانیدها) CNR ، $P(OR)_3$ ، دقت کنید که در لیگاندهای π -a، اغلب اتم دهنده آنها دارای پیوندهای دو گانه یا سه گانه است. مانند:



این نوع لیگاندها میزان شکافتگی اوربیتال های d فلز را در میدان هشت وجهی افزایش می دهند.

برای آنکه وضعیت یک لیگاند π -a در کوئوردیناسیون به یک فلز را به خوبی بررسی کنیم سراغ لیگاند CO می رویم که لیگاند π -a متداول بخصوص در شیمی آلی فلزی (متال کربونیل ها یا کربونیل های فلزی) است.



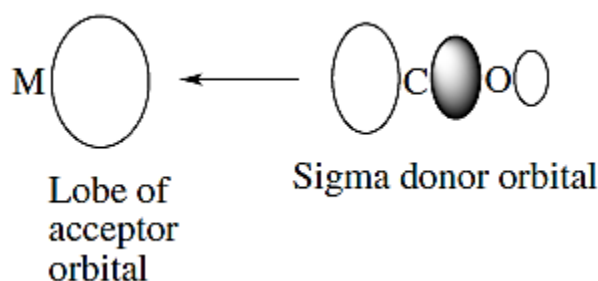
نمودار اوربیتال مولکولی CO ، به اوربیتال های HOMO و LUMO آن دقت کنید

LUMO خاصیت ضد پیوندی دارد و گاهی به صورت $2p^* \pi$ هم نوشته می شود. (HOMO = 5σ , LUMO = 2π)

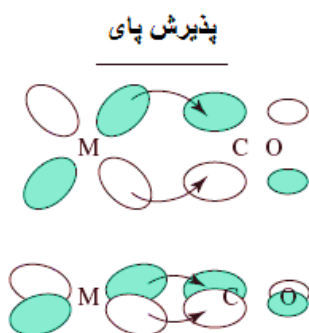
مطالعات طیف فتوالکترون و طیف ارتعاشی برای HOMO نشان داده که این اوربیتال هم اندکی خصلت ضد پیوندی

دارد.

برای تشکیل یک پیوند $M-CO$ ، ابتدا زوج الکترون موجود روی اتم کربن (زوج الکترون موجود در HOMO مولکول CO که در اوربیتال σ_{2p} یا 5σ قرار دارد. به نمودار اوربیتال مولکولی CO در شکل صفحه قبل مراجعه کنید.) به یک اوربیتال d خالی فلز با تقارن مناسب داده می‌شود. این موضوع را می‌توان در شکل زیر به صورت ساده مشاهده کرد:



این شکل یک برهم‌کنش σ را نشان می‌دهد. پس تا اینجا، لیگاند CO به صورت یک $\sigma-d$ عمل کرده است. همانطوری که در شکل صفحه قبل مشاهده می‌کنید، LUMO در مولکول CO خصلت ضد پیوندی دارد (دو اوربیتال 2π یا π^*). این دو اوربیتال π^* دارای تقارن و جهت گیری مناسب برای برهم‌کنش π با اوربیتال‌های d پر فلز هستند و می‌توانند از این اوربیتال‌ها دانسیته الکترونی را بپذیرند. به عبارتی، الکترون (دانسیته الکترونی) از اوربیتال‌های پر فلز که از نظر تقارنی مناسب باشند (به عنوان مثال، t_{2g} در ساختار هشت وجهی)، وارد اوربیتال‌های π^* خالی لیگاند CO می‌شود. این برهم‌کنش را می‌توان به صورت شکل ساده زیر برای دو اوربیتال π^* لیگاند CO مشاهده کرد:



π -back bonding or back donation

این دو اوربیتال π^* بر یکدیگر عمودند، بنابراین یکی در صفحه قرار دارد و دیگری عمود بر صفحه است. این شیوه پیوند π را در اصطلاح، پیوند π برگشتی یا دهندگی برگشتی می‌نامند، زیرا جهت حرکت الکترون‌ها در آن

بر خلاف جهت دهندگی سیگما (σ) است. در دهندگی سیگما، جهت حرکت الکترون‌ها از لیگاند \leftarrow فلز است، در حالیکه در این پیوند π برگشتی جهت الکترون‌ها از فلز \leftarrow لیگاند است. گاهی این برهم‌کنش π را دهندگی معکوس هم می‌نامند.

حال می‌توان تشکیل پیوند $M-CO$ را که شامل یک دهندگی سیگما (σ) و یک پذیرش پای (π) است را به صورت زیر نشان داد: (هر دو شکل نشانگر شیوه تشکیل پیوند $M-CO$ هستند).

برهم‌کنش کل شامل دهندگی سیگما و پذیرندگی پای (اثر همیاری یا مبادله)



این حالت را که در آن لیگاند CO به صورت σ -d و π -a عمل میکند را در اصطلاح، همیاری یا همکاری synergistic (اثر همیاری یا اثر همکاری synergic effect) می‌نامند.

همچنین بر حسب تقسیم بندی لیگاندها به σ -d، π -d و π -a می‌توان تعریف جدیدی برای Δ_{oct} نوشت:

$$\Delta_{oct} = 3e_{\sigma} - 4e_{\pi}$$

در این رابطه، e_{σ} همواره مثبت است زیرا در تمام حالت‌های میدان هشت وجهی با این نوع لیگاندها (σ -d)، اوربیتال‌های محوری e_g ناپایدار می‌شوند و انرژی آنها مثبت است. در لیگاندهای σ -d خالص مقدار $e_{\pi} = 0$ است زیرا این نوع لیگاندها فاقد برهم‌کنش π با فلز هستند.

بنابراین، برای لیگاندهای σ -d خالص داریم:

$$\Delta_{oct} = 3e_{\sigma} - 0 = 3e_{\sigma}$$

در لیگاندهای π -d مقدار $e_{\pi} > 0$ است و در نتیجه، مقدار Δ_{oct} کاهش می‌یابد زیرا در این حالت، جمله $-4e_{\pi}$ مقدار منفی پیدا می‌کند (توجه کنید: $(-) \times (+) = (-)$).

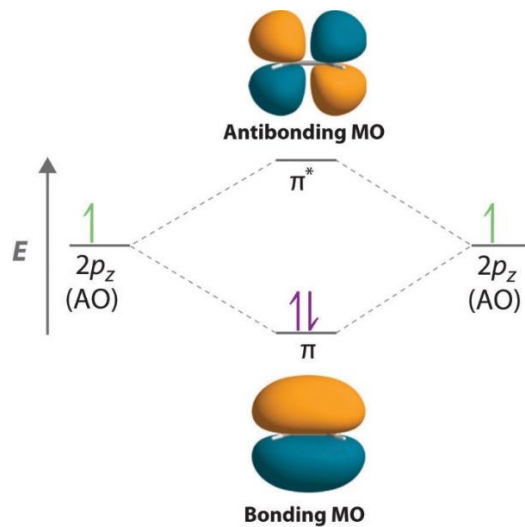
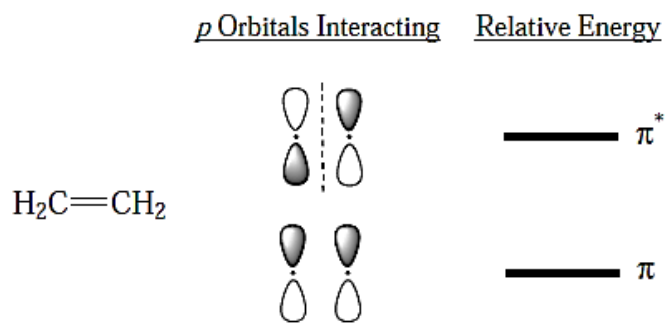
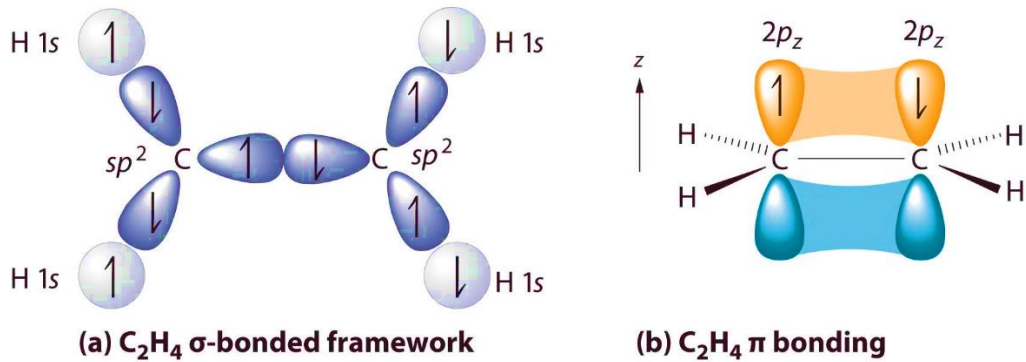
در لیگاندهای π -a مقدار $e_{\pi} < 0$ است و در نتیجه، Δ_{oct} افزایش می‌یابد زیرا در این حالت، جمله $-4e_{\pi}$ مقدار مثبت پیدا می‌کند (توجه کنید: $(-) \times (-) = (+)$). پس برای این نوع لیگاندها مقدار Δ_{oct} جمع دو جمله مثبت $3e_{\sigma}$ و $|4e_{\pi}|$ است.

5- اوربیتال‌های مولکولی پای π Molecular Orbitals

از آنجا که لیگاندهای دارای سیستم π مانند اتیلن، آنیون سیکلوپنتا دی انیل، بوتادیان، و بنزن در تشکیل ساختارهای ارگانومتال‌ها اهمیت بسیار ویژه‌ای دارند، در این بخش اوربیتال‌های مولکولی پای مرور خواهند شد. ابتدا **اوربیتال‌های گروه** یا **group orbitals** (یا اوربیتال‌های گروه لیگاند **ligand group orbitals (LGO)** یا ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی **Linear combination of atomic orbitals (LCAO)**) و شیوه تعیین انرژی اوربیتال‌های مولکولی پای و تعداد صفحه‌های گرهی موجود در آنها در این نوع لیگاندهای آلی بررسی می‌شوند.

یادآوری از معدنی 1: اوربیتال‌های اتمی مربوط به اتم‌های تشکیل‌دهنده یک مولکول با هم ترکیب می‌شوند و مجموعه جدیدی از اوربیتال‌های مولکولی را به وجود می‌آورند. این اوربیتال‌های مولکولی متعلق به کل مولکول هستند. این پدیده را در شیمی معدنی در اصطلاح **ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی (LCAO)** می‌نامند. در این عمل، همیشه تعداد اوربیتال‌های مولکولی ایجاد شده با تعداد اوربیتال‌های اتمی اولیه که با هم ترکیب شده‌اند، برابر است (بقاء تعداد اوربیتال‌های اتمی).

لیگاندهای دارای سیستم پای به دو دسته خطی **linear** و حلقوی **cyclic** تقسیم می‌شوند. در هر دو سیستم فوق اوربیتال‌های اتمی **p** مربوط به اتم‌های کربن در تشکیل اوربیتال‌های مولکولی پای شرکت می‌کنند. ساده‌ترین سیستم پای خطی در مولکول اتیلن دیده می‌شود:



دیاگرام اوربیتال مولکولی پای در مولکول اتیلن

نکته قابل توجه این است که پایین ترین اوربیتال مولکولی (حالتی با کمترین انرژی) در اتیلن و بقیه سیستم های

پای خطی فاقد گره یا صفحه گرهی است (**0-node or zero-node**). در حالیکه با افزایش سطح انرژی

اوربیتال های مولکولی پای، بر تعداد گره یا صفحه های گرهی آنها افزوده می شود. همانطوری که در شکل های

صفحه قبل مشاهده می کنید، اوربیتال π پیوندی در اتیلن که کمترین انرژی را دارد، فاقد صفحه گرهی است ولی اوربیتال مولکولی ضد پیوندی π^* آن دارای یک صفحه گرهی است. این صفحه گرهی، بر پیوند کربن-کربن عمود است. بطور کلی رابطه زیر برای محاسبه تعداد صفحه های گرهی صادق است:

$$\text{Number of nodal planes (nodes)} = n - 1$$

پارامتر n نشانگر شماره یا چندمین سطح انرژی اوربیتال است.

برای اولین سطح انرژی (سطحی با کمترین میزان انرژی):

$$\text{Number of nodal planes (nodes)} = 1 - 1 = 0$$

برای دومین سطح انرژی:

$$\text{Number of nodal planes (nodes)} = 2 - 1 = 1$$

برای سومین سطح انرژی :

$$\text{Number of nodal planes (nodes)} = 3 - 1 = 2$$

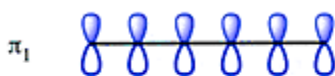
بنابراین، بالاترین اوربیتال مولکولی پای (از نظر میزان انرژی) دارای بیشترین تعداد صفحه گرهی است.

در ادامه، مثال های بیشتری بررسی می شوند:

در مولکول **هگزاتری ان Hexatriene**، وضعیت صفحه های گرهی و تعداد اوربیتال های مولکولی پای به این

ترتیب است:

-پایین ترین اوربیتال مولکولی پای در این مولکول فاقد صفحه گرهی است. به شکل زیر توجه کنید:

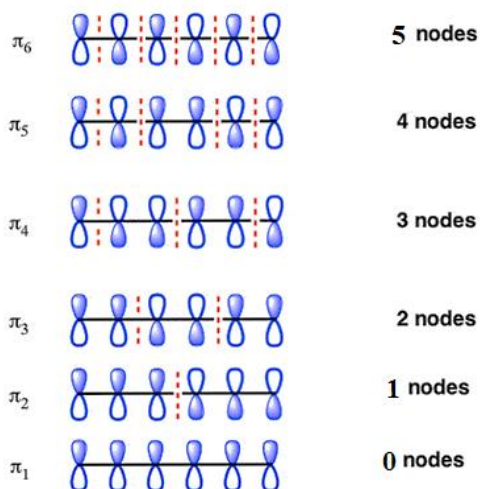


Hexatriene

-اوربیتال های مولکولی بالاتر یعنی دومین، سومین، چهارمین، پنجمین، و ششمین تراز به ترتیب دارای یک، دو، سه، چهار، و پنج صفحه گرهی هستند که بر پیوند های کربن-کربن عمودند. به عنوان مثال، برای تراز ششم داریم:

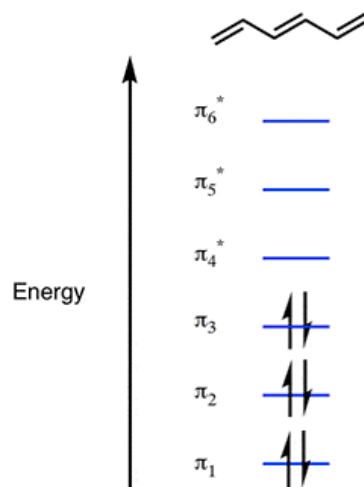
$$\text{Number of nodal planes (nodes)} = n - 1 = 6 - 1 = 5$$

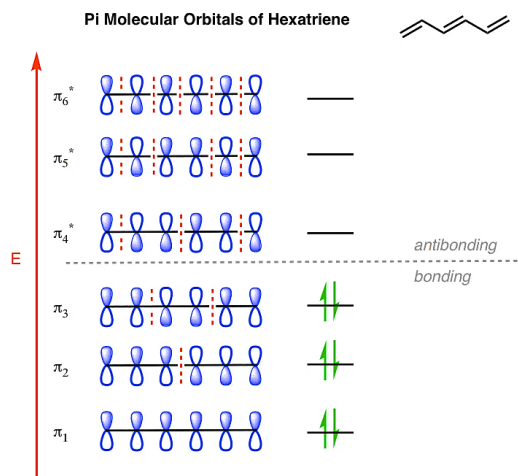
در شکل های زیر وضعیت و تعداد این صفحه های گرهی نمایش داده شده اند:



دیاگرام اوربیتال مولکولی پای این مولکول، یک بار بدون نمایش صفحه های گرهی و یک بار با نمایش آنها، در

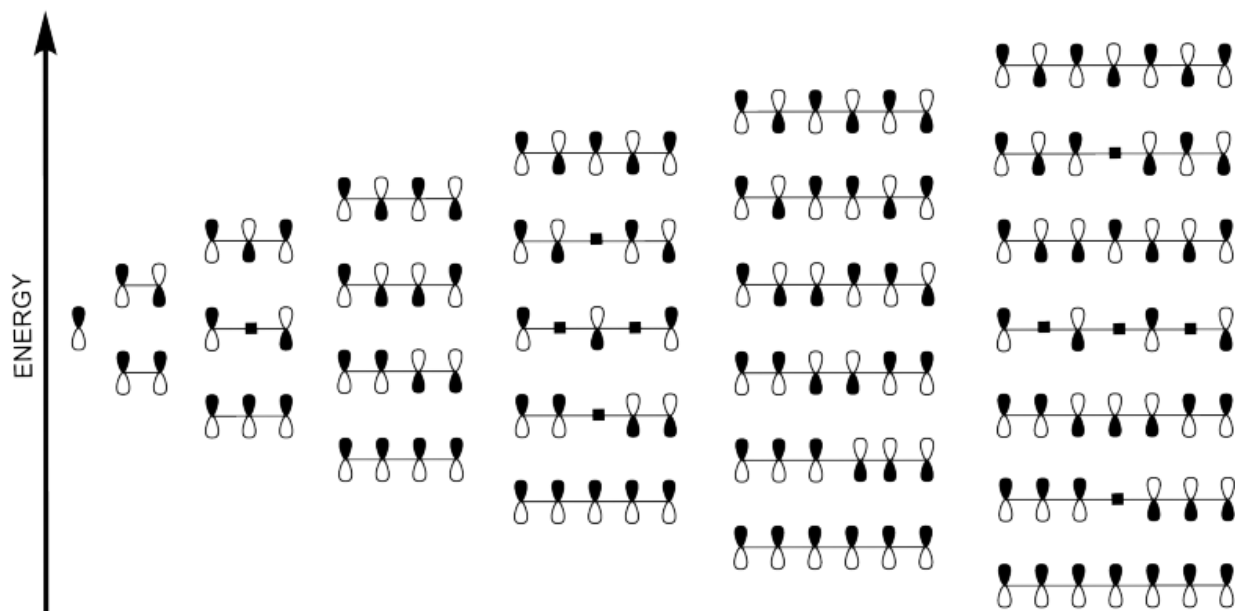
زیر مشاهده می شود:





اوربیتال های اتمی p کربن در مولکول هگزاتری آن جمعاً دارای شش الکترون برای تشکیل اوربیتال های مولکولی π هستند که با رعایت اصل طرد پاولی در اوربیتال های π_1 تا π_3 قرار می گیرند. این اوربیتال های مولکولی از نوع پیوندی هستند. در حالیکه سه اوربیتال π_4^* تا π_6^* از نوع ضد پیوندی هستند.

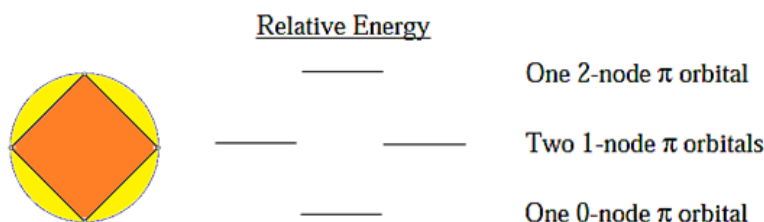
****تمرین: تعداد صفحه های گرهی و تعداد الکترون های مورد نیاز برای تشکیل اوربیتال های مولکولی π را در هر یک از مولکول های زیر تعیین کنید. صفحه های گرهی را روی شکل رسم کنید. اوربیتال های مولکولی پیوندی و ضد پیوندی را نیز مشخص کنید.



برای گونه های π حلقوی مانند مولکول بنزن و آنیون سیکلوپنتا دی انیل باید از روش یاد یار (حافظه یار) هوکل -

فراست یا حقه دایره (Frost-Hückel mnemonic or simply the circle trick) استفاده کرد:

در این روش، چند ضلعی یا polygon مورد نظر را طوری در یک دایره فرضی قرار دهید که تمام گوشه ها یا vertex آن به دایره مماس باشند و فقط یک گوشه آن به سمت پایین باشد. در اینصورت، به ازای گوشه هایی که به دایره مماس هستند، دارای ترازهای انرژی اوربیتال مولکولی پای هستند. این روش ساده، علاوه بر اینکه نشانگر تعداد حالت های (ترازهای) انرژی است، هم تراز ی یا degeneracy اوربیتال های مولکولی π را نیز نشان می دهد. به شکل زیر توجه کنید:

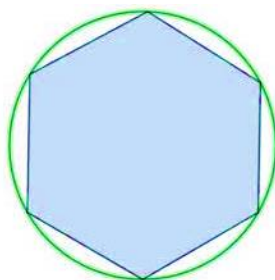


تعداد صفحه های گرهی در اینجا نیز مشابه با فرمول قبل محاسبه می شوند. این صفحه های گرهی، مولکول را

نصف کرده و همچنین بر صفحه این مولکول عمود هستند.

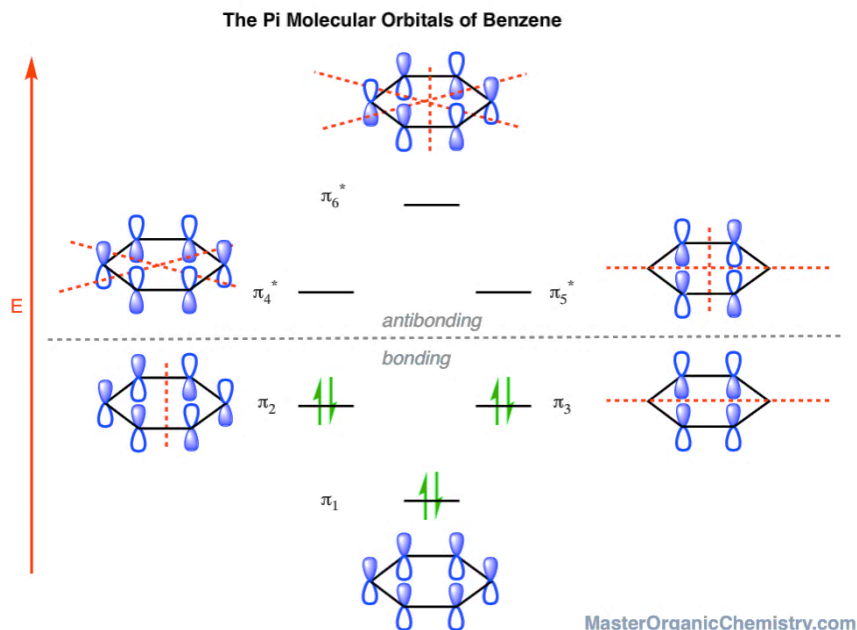
(Nodal planes bisecting the molecule and perpendicular to the plane of the molecule)

در مولکول بنزن بر حسب روش حقه دایره داریم:



پس دو تراز انرژی یکتایی (دو اوربیتال مولکولی پای یکتایی) و دو تراز انرژی (دو اوربیتال مولکولی پای)

دوتایی (یعنی با هم تراز ی دو) داریم:

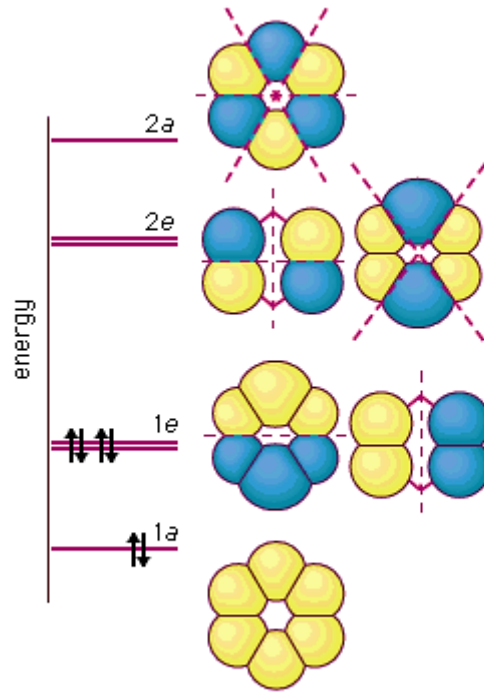


در شکل بالا، صفحه های گرهی با **خط چین قرمز - - -** نشان داده شده اند. اولین تراز انرژی در این مولکول فاقد صفحه گرهی است. بالاترین تراز انرژی آن دارای سه صفحه گرهی است. برای دو حالت (تراز) انرژی با هم تراز دو تایی یک وضعیت ویژه وجود دارد. در یکی از شکل های آنها دو اتم کربن فاقد اوربیتال اتمی p برای تشکیل اوربیتال مولکولی پای هستند. این موضوع به علت رعایت ویژگی یک صفحه گرهی است که باید مولکول را نصف کرده و بر صفحه مولکول نیز عمود باشد و همچنین باید نمایشگر تغییر فاز لب های اوربیتال های p کربن نیز باشد.

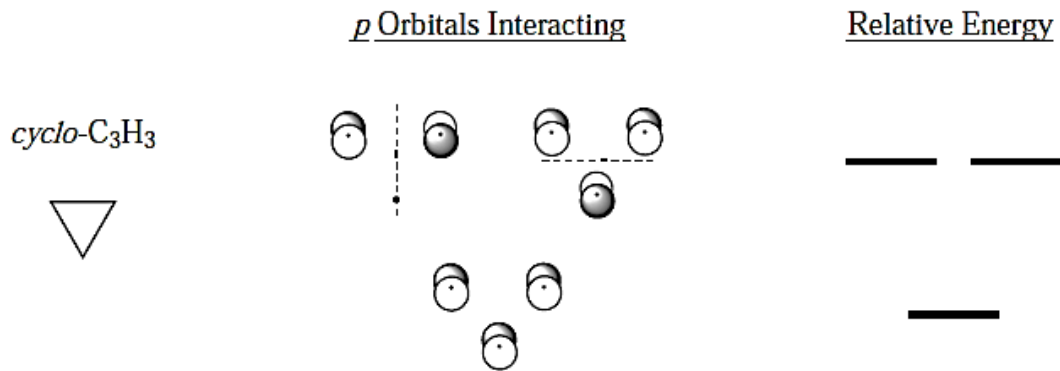
مولکول بنزن دارای شش الکترون برای تشکیل پیوندهای π است و برحسب **قاعده هوکل**، یک مولکول آروماتیک محسوب می شود:

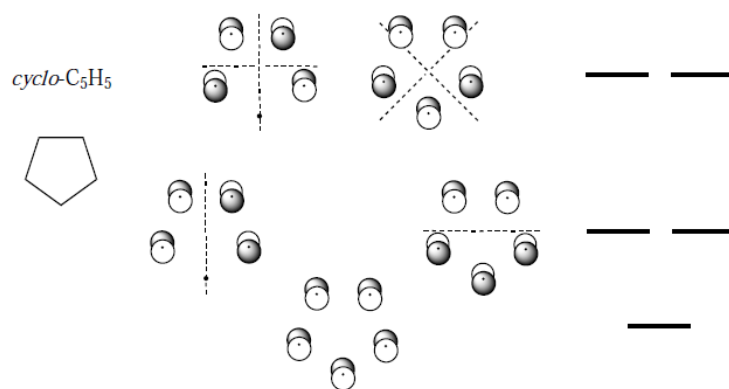
$$\text{Hückel's rule for benzene: } 4n + 2 = 6 \Rightarrow n = 1$$

نمایش دیگری از اوربیتال های مولکولی π و صفحه های گرهی بنزن:



در ادامه، تعدادی مثال دیگر را مشاهده می کنید. در هر مورد، الکترون های لازم را در اوربیتال های مولکولی قرار دهید.:





p Orbitals Interacting

Relative Energy

