

ΘΕΩΡΙΑ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ (ΘΜΤ)

Η ΘΜΤ είναι μια πληρέστερη θεωρία περιγραφής του χημικού δεσμού σε σύμπλοκες ενώσεις, σε σχέση με την ΘΚΠ. Η ύπαρξη ομοιοπολικότητας στο χημικό δεσμό ενώσεων συναρμογής που παραβλέφθηκε στη ΘΚΠ προκύπτει με πιο φυσικό τρόπο με τη ΘΜΤ δια μέσου της αλληλεπίδρασης των τροχιακών (αλληλεπίδραση ακτινικών κυματοσυναρτήσεων) του κεντρικού μεταλλικού ιόντος και των υποκαταστατών.

Σύνμφωνα με την ΘΜΤ όταν συνδιάζονται τροχιακά των υποκαταστατών κατάλληλης συμμετρίας με τροχιακά του κεντρικού ατόμου, προκύπτουν δεσμικά, μη δεσμικά και αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά. Έτσι, στο τελικό σύμπλοκο τα μοριακά τροχιακά είναι διαφορετικές «οντότητες» από τα ατομικά τροχιακά που συνεισέφεραν στο σχηματισμό τους.

Σχηματισμός σ Μοριακών Τροχιακών στα Οκταεδρικά Σύμπλοκα.

Επειδή η πλειονότητα των συμπλόκων περιλαμβάνει σχηματισμό σ -δεσμών, θα δούμε πώς λαμβάνει χώρα το φαινόμενο αυτό μέσα από τη ΘΜΤ.

Ας θεωρήσουμε το οκταεδρικό σύμπλοκο ML_6 στο οποίο κάθε L διαθέτει ένα μόνο τροχιακό ικανό να σχηματίσει σ μοριακό τροχιακό με τροχιακό του κεντρικού μετάλλου M. Για να σχηματιστούν σ -μοριακά τροχιακά θα πρέπει τα σ τροχιακά των L να έχουν κατάλληλο προσανατολισμό σε σχέση με τα τροχιακά του κεντρικού ατόμου.

Βλέπε Σχήμα 9.41, σελ. 419 από Huheey.

Από τα τροχιακά του κεντρικού ατόμου του M εκείνα που μπορούν να σχηματίσουν σ -μοριακά τροχιακά με κατάλληλης κατεύθυνσης σ -τροχιακά της ομάδας των 6 L είναι τα s, p_x , p_y , p_z , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} .

Σε αντίθεση με τα παραπάνω, τα τροχιακά d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} παραμένουν μη δεσμικά.

Πώς γίνεται ο συνδιασμός των τροχιακών του M με τα τροχιακά των L; Σύμφωνα με τη ΘΜΤ για να συνδιαστούν δύο ατομικά τροχιακά προς σχηματισμό σ -μοριακών τροχιακών πρέπει να είναι της ίδιας συμμετρίας. Στο σύμπλοκο ML_6 όλα τα L είναι όμοια (σφαιρική συμμετρία του O_h πεδίου). Εκείνα όμως του M δεν είναι:

s $\rightarrow a_{1g}$

p_x, p_y, p_z $\rightarrow t_{1u}$

$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ $\rightarrow e_g$

(Τα παραπάνω σύμβολα συμμετρίας προκύπτουν από επεξεργασία με βάση τη Θεωρία Ομάδων)

Άρα θα πρέπει από τα τροχιακά των L να προκύψουν ισάριθμα τροχιακά με την αντίστοιχη συμμετρία. Έτσι μόνο θα μπορούν να συνδιαστούν με τα αντίστοιχα τροχιακά του M. Αυτό θα ήταν δυνατό μόνο μέσω γραμμικού συνδιασμού από τον οποίο προκύπτουν τα Τροχιακά Ομάδας Υποκαταστατών (LGO, Ligand Group Orbitals).

Το LGO συμμετρίας a_{1g} θα συνδιαστεί με το s τροχιακό του M και θα δώσει το σ-μοριακό τροχιακό, πάλι συμμετρίας a_{1g} .

Βλέπε Σχήμα 9.41, σελ. 419 από Huheey.

Δηλαδή, το LGO συμμετρίας a_{1g} είναι της ίδιας συμμετρίας με το s ατομικό τροχιακό του κεντρικού ατόμου και προκύπτει ως γραμμικός συνδιασμός των $\sigma_x, \sigma_{-x}, \sigma_y, \sigma_{-y}, \sigma_z, \sigma_{-z}$.

Με ανάλογη επεξεργασία προκύπτουν και τα LGO των L με συμμετρία t_{1u} .

Τέλος, λαμβάνοντας υπ' όψη ότι κατά τον συνδιασμό δύο ατομικών τροχιακών για το σχηματισμό σ-μοριακού τροχιακού, σχηματίζονται συγχρόνως δύο μοριακά τροχιακά (ένα δεσμικό και ένα αντι-δεσμικό), μπορούμε να κατασκευάσουμε ένα ενεργειακό διάγραμμα για οκταεδρικά σύμπλοκα που περιλαμβάνει αποκλειστικά σ δεσμούς.

Βλέπε Σχήμα 9.42, σελ. 420 από Huheey.

Σχηματισμός π Μοριακών Τροχιακών στα Οκταεδρικά Σύμπλοκα.

Βλέπε σελ. 429 από Huheey.