

الباب الثامن

نظرية أوربيتال هيكل الجزيئي في كيمياء الكم

لقد ظهرت الأهمية الكبيرة لهذه النظرية في مجال الكيمياء العضوية حيث كان الهدف هو ربط خواص الجزيئات غير المشبعة . وسوف ننظر أولاً في التقريبات الأساسية التي نحتاجها من أجل تطبيق النظرية ومن ثم سنرى كيف يتم تطبيقها على بعض الجزيئات العضوية المزدوجة المتبادلة الروابط .

إن السمة المميزة لهذه الجزيئات هي إمكانية تصنيف إلكتروناتها التكافؤية إلى طائفتين منفصلتين هما إلكترونات سجما σ (وهي متمركزة بقوة في الروابط وهي تكون غير فعالة نسبياً) .

والإلكترونات باي π (فهي أكثر فعالية وتلعب دوراً رئيسياً في التفاعلات الكيميائية للجزيئات وهي غير متمركزة بل أنها متحركة فوق الهيكل الكربوني للجزيئة) . وسوف نهتم هنا بأنظمة إلكترونات باي فقط .

وقد لوحظ أن العديد من هذه الجزيئات المتبادلة تتمتع باستقرارية عالية فمثلاً عند قياس الحرارة المتحررة من هدرجة ثلاث مولات من السايكلوهكسين Cyclohexene لتكوين ٣ مولات من السايكلوهكسان قد وجد أن $\Delta H = - 359 \text{ kJ}$ أي أن :



أما البنزين عند هدرجته كلياً بثلاث مولات من الهيدروجين فقد وجد أن : $\Delta H = - 206 \text{ kJ}$. وهي بوضوح تشير إلى تحرر طاقة أقل عند هدرجة ثلاثة روابط من البنزين والفرق هو 150 kJ ويسمى هذا الفرق بطاقة اللاتمرکز **delocalization energy** وهي ثبات إضافي نتيجة لتحرك إلكترونات باي فوق كل النظام الحلقي في البنزين .

وقد سمي هذا الفرق وفقاً لنظرية رابطة - التكافؤ بطاقة التآرجح أو الرنين **resonance energy** والتآرجح أو الرنين في ميكانيك الكم يحدث عندما تتحد الدالتان الموجيتان أو أكثر التي نكتبها للنظام لإعطاء دالة موجية جديدة تكون أقرب لوصف النظام بصورة صحيحة .

فإذا كنا نستطيع كتابة الدالة الموجية الحقيقية فبالأكيد يمكننا إيجاد الطاقة الحقيقية مباشرة وطالما أننا لا نستطيع عمل هذا ، لذا نكتب عدد من الدالات الموجية التقريبية . ونعلن بعد ذلك بأن الدالة الموجية الحقيقية هي اتحاد لجميع هذه الدالات .

أما لبناء الأوربيتالات الجزيئية فتطبق طريقة **LCAO** ذلك أننا نفترض أن الأوربيتال الجزيئي ψ يمكن كتابته بشكل اتحادات خطية :

$$\psi_1 = \sum_{\mu} a_{\mu} \phi_{\mu} \quad \dots (206)$$

حيث ψ_{μ} هي أوربيتالات **p** التي تساهم في نظام باي .

وباستخدام طريقة التغيير سنحصل على طائفة من معادلات العوامل كما في معادلتني (159) ، (160) التي تمتلك حلاً مهماً إذا كانت المحددة التجريدية أو ما تسمى بمحدد العوامل تساوي صفراً . وبهذا نحصل على المعادلة ذات الشكل التالي :

$$\begin{vmatrix} (H_{11} - E_i S_{11}) & (H_{12} - E_i S_{12}) & \dots & (H_{1N} - E_i S_{1N}) \\ (H_{21} - E_i S_{21}) & (H_{22} - E_i S_{22}) & \dots & (H_{2N} - E_i S_{2N}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ (H_{N1} - E_i S_{N1}) & (H_{N2} - E_i S_{N2}) & \dots & (H_{NN} - E_i S_{NN}) \end{vmatrix} = 0 \quad \dots (207)$$

إن الظواهر التي تميز طريقة هيكل من طرق LCAO الأخرى هي التقريبات التالية المستخدمة لأجل تبسيط المحددة في معادلة (207) هي كما يلي :

- ١) تكون H_{ii} هي لكل ذرة كربون وتكون مساوية للتكامل الكولومي α .
- ٢) تكون H_{ij} مساوية للتكامل الترابطي β إذا ترابطت الذرتين i, j .
- ٣) تكون H_{ij} مساوية لصفر إذا لم تترابط الذرتان i, j .
- ٤) تكون S_{ii} مساوية لواحد .
- ٥) تكون S_{ij} مساوية لصفر (وطبيعي أن : $i \neq j$) .

وسنوضح الآن كيفية استخدام هذه التقريبات لبعض من الجزيئات العضوية وهي :

الأثيلين ($CH_2 = CH_2$) :

يوضح الشكل التالي جزيئة الأثيلين مع أوربيتالات $2p$ التي تعتبر الطائفة الأساس لحساب طاقات إلكترونات باي .
وبتطبيق طريقة LCAO على إلكترونات باي نحصل على :

$$\psi_i = a_{i1} \phi_1 + a_{i2} \phi_2$$

حيث ϕ_1, ϕ_2 هما أوربيتالات $2p$ الذريان .

أما محددة العوامل فتكون هنا ذات أبعاد 2×2 وكالاتي :

$$\begin{vmatrix} (\mathbf{H}_{11} - E_i \mathbf{S}_{11}) & (\mathbf{H}_{12} - E_i \mathbf{S}_{12}) \\ (\mathbf{H}_{21} - E_i \mathbf{S}_{21}) & (\mathbf{H}_{22} - E_i \mathbf{S}_{22}) \end{vmatrix} = 0$$

وباستخدام تقريبات هيكل تصبح هذه المحددة كما يلي :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E_i & \beta \\ \beta & \alpha - E_i \end{vmatrix} = 0$$

أو نكتبها بالشكل التالي :

$$\begin{vmatrix} \frac{\alpha - E_i}{\beta} & 1 \\ 1 & \frac{\alpha - E_i}{\beta} \end{vmatrix} = 0$$

وعند استخدام $\frac{\alpha - E_i}{\beta} = x$ فسوف نكتب المحددة أعلاه بالشكل

المبسط التالي :

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

ومنها نحصل على :

$$\begin{aligned} x^2 - 1 &= \\ x &= \pm 1 \end{aligned}$$

وعلى هذا الأساس تكون :

$$E_i = \alpha \pm \beta$$

أي أن :

$$E_1 = \alpha + \beta, E_2 = \alpha - \beta$$

وبما أن من α, β سالبتان لذا فإن : $E_1 < E_2$.

وإذا أخذنا α على أساس أنها تمثل طاقة إلكترون p المتمركز

على ذرة الكربون فإننا سنلاحظ أن β ستمثل طاقة الثبات لنظام باي .

انظر الشكل التالي :

$$E_2 = \alpha - \beta$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\theta_1 - \theta_2)$$

α -----

$$\uparrow \downarrow E_1 = \alpha + \beta$$

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\theta_1 + \theta_2)$$

$$E_\pi = 2(\alpha + \beta)$$

حيث نرى في الشكل أن الإلكترونين قد شغلا أوربيتال π في الأثيلين

وإن الطاقة الكلية للإلكترونات باي (E_π) هي :

$$E_\pi = 2(\alpha + \beta)$$

ويمكننا تعيين عوامل الدالتين في المعادلة :

$$\psi_i = a_{i1}\phi_1 + a_{i2}\phi_2$$

كما يلي :

نكتب أولاً معادلتنا العوامل أي المعادلتين التجريديتين للأثيلين ستكون :

$$(I) a_{i1} x + a_{i2} = 0$$

$$(II) a_{i1} + a_{i2}x = 0$$

$$(I) a_{i1} + a_{i2} = 0$$

وبالنسبة لقيمة $x = +1$ تكون .

أو :

$$a_{i1} = -a_{i2}$$

(208) ...

والآن نجري عملية التناسق للأوربيتال الجزيئي ψ_i :

$$\int \psi_i^2 d\tau = 1$$

$$\int (a_{i1}\phi_1 + a_{i2}\phi_2)^2 d\tau = 1$$

وهذه المعادلة بعد فتحها وتطبيق شرط التعامدية - التناسقية تصبح بالشكل

التالي :

$$a_{i1}^2 + a_{i2}^2 = 1$$

نعوض معادلة (208) في معادلة (209) نحصل على :

$$a_{i1}^2 + (-a_{i1})^2 = 1$$

ومنها نحصل على :

$$a_{i1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \dots (210)$$

وعند تعويض قيمة a_{i2} هذه في معادلة (208) سنحصل على

قيمة a_{01} وهي :

$$a_{i2} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \quad \dots (211)$$

وبالنسبة لقيمة $x = -1$ نتبع نفس الطريقة أعلاه ونحصل على :

$$a_{i1} = a_{i2} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

والآن نكتب الدالتين بصورة كاملة وكما يلي :

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_2 \quad (\text{لحالة } x = -1)$$

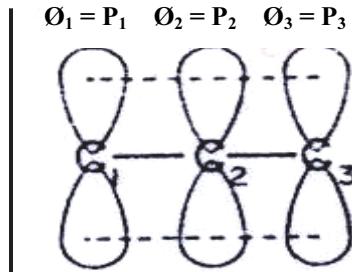
$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_2 \quad (\text{لحالة } x = +1)$$

شق الأليل :

يوضح الشكل التالي أوربيتالات $2P$ التي تعتبر الطائفة الأساس

لحساب إلكترونات باي .

وبطريقة مشابهة لتلك المستخدمة مع الأثيلين نكتب أوربيتالات الجزيئية ψ_i :



أوربيتالات P الذرية في أنظمة الأليل

$$\psi_i = a_{i1}\phi_1 + a_{i2}\phi_2 + a_{i3}\phi_2,$$

وإذا وجدت ثلاثة أوربيتالات في الطائفة الأساس فستكون عندنا ثلاث معادلات تجريدية وهذه المعادلات تعطي محددة ذات أبعاد 3×3 صيغتها بعد استخدام تقريبات هيل كالاتي :

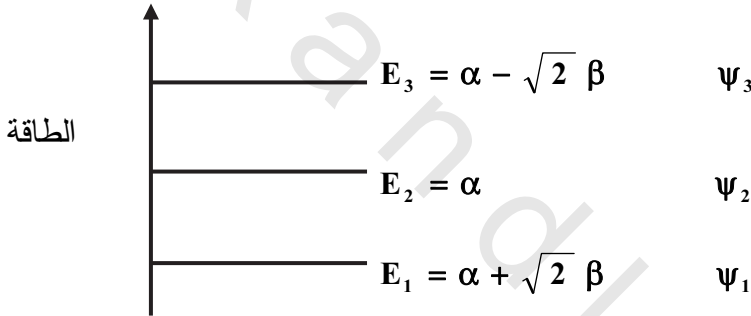
$$\begin{vmatrix} \alpha - E_i & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E_i & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E_i \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

ومنها نحصل على :

$$x^3 - 2x = 0$$

$$x = 0, x = +\sqrt{2}, x = -\sqrt{2}$$

وهكذا سيكون عندنا :



وستكون الطاقة الكلية لإلكترونات π المتحركة في هذا النظام

على الجزيئة هي :

$$E_\pi = 2 (\alpha + \sqrt{2} \beta) + \alpha = 3\alpha + 2\sqrt{2} \beta$$

أما إذا أردنا حساب الطاقة الكلية على أساس أن الرابطة المزدوجة متمركزة بين c_1 , c_2 أو بين c_2 , c_3 عندئذ سيكون عندنا إلكترونان في أوربيتال π (طاقتهما تساوي $E = 2(\alpha + \beta)$ مثلما هو الحال في الأثيلين .

والإلكترون الثالث سيكون في أوربيتال P (أي ستكون
طاقته $E = \alpha$) وبالتالي فإن الطاقة الكلية في حالة التمرکز هذه
هي $E'_\pi = E\alpha + 2\beta$ وعلى هذا الأساس يمكننا إيجاد طاقة
التأرجح E_{res} كما يلي :

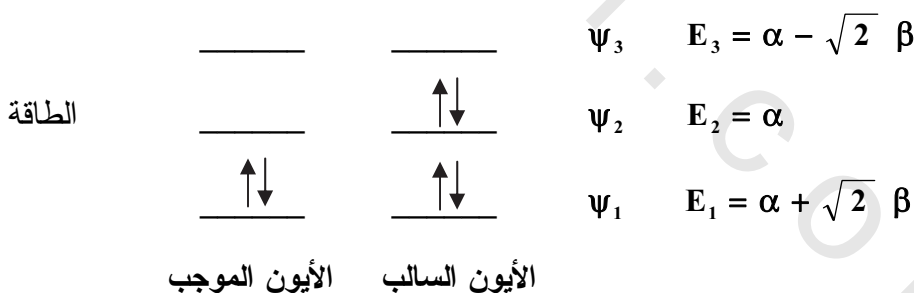
$$E_{res} = E'_\pi - E_\pi$$

$$= (3\alpha + 2\beta) - (3\alpha + 2\sqrt{2}\beta) = -0.83\beta$$

إن قيمة β يتم تعيينها عملياً وقد وجدت إنها تساوي -75 kJ .
عندئذ سيكون للمول الواحد من جذر الأليل طاقة تأرجح :

$$E_{res} = (-0.83) (-75 \text{ kJ}) = 62 \text{ kJ}$$

أما إذا كان عندنا أيون الأليل الموجب $\text{CH}_2 = \text{CH}^+ - \text{CH}_2$
فهنا سيكون عندنا إلكترونات في أوربيتالات ψ_1 ولا يوجد أي
إلكترون في أوربيتال P على ذرة الكربون في حين مع أيون
الأليل السالب $\text{CH}_3 = \text{CH}^- - \text{CH}_2$ يدخل إلكترونان إلى ψ_1 وإلكترونان
إلى P كما هو مبين أدناه :



وبنفس الطريقة المذكورة أعلاه يمكنك إيجاد طاقة التأرجح .