

پیوند شیمیایی در کمپلکسهای فلزهای واسطه

تألیف:

رضا غیاثی

دانشیار شیمی معدنی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شرق

سرشناسه	: غیائی، رضا، ۱۳۵۳ -
عنوان و نام پدیدآور	: پیوند شیمیایی در کمپلکسهای فلزهای واسطه/ تالیف رضا غیائی.
مشخصات نشر	: تهران : انتشارات رصین، ۱۳۹۱.
مشخصات ظاهری	: ۲۷۶ ص.
شابک	: ۱۰۰۰۰۰ ریال: ۹۷۸-۶۰۰-۹۳۰۷۰-۶-۷
وضعیت فهرست نویسی	: قیفا
یادداشت	: واژه نامه.
یادداشت	: کتابنامه.
موضوع	: کمپلکسهای فلزی واسطه
موضوع	: فلزهای واسطه
موضوع	: ترکیبهای فلزی واسطه
موضوع	: پیوندهای شیمیایی
رده بندی کنگره	: ۱۷۲Q۵ / ۸۷۴۸۳۰۹ / ۱۳۹۱
رده بندی دیویی	: ۵۳۶/۶
شماره کتابشناسی ملی	: ۳۹۰۰۳۱۷



نام کتاب: پیوند شیمیایی در کمپلکسهای فلزهای واسطه

تالیف: رضا غیائی

ویراستار: ندا یادگاری

طراح جلد: آزاده یزدانی

ناشر: رصین

چاپ: نخست/پاییز ۱۳۹۱

قیمت: ۱۰۰.۰۰۰ ریال

تیراژ: ۱۰۰۰ نسخه

شابک: ۹۷۸-۶۰۰-۹۳۰۷۰-۶-۷ / ISBN: 978-600-93070-6-7

تلفن مرکز پخش: ۳۳۱۳۶۳۴۸

پست الکترونیکی: nashrrasin@yahoo.com

کلیه حقوق محفوظ است.

طرح روی جلد:

ساختار آنیون $[V(N_3)_6]^{2-}$ در کمپلکس $[PNP]_2[V(N_3)_6]$ که در آن $(PNP^+ = \text{bis}(\text{triphenylphosphoranylidene})\text{ammonium})$ است را نشان می دهد.

Ralf Haiges, Jerry A. Boatz, and Karl O. Christe, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, **49**, 8008–8012.

www.ketab.ir

پیشگفتار مولف

هدف این کتاب آشنایی دانشجویان دوره کارشناسی شیمی و کارشناسی ارشد شیمی معدنی با پیوند شیمیایی در کمپلکس های فلزهای واسطه است. در این کتاب تلاش بر آن بوده تا درک خوبی از مفهوم های بنیادی این موضوع ارایه شود. یادآور می شود که باوجود تلاش و دقت زیاد، این کتاب خالی از نقص و اشکال نمی باشد و از انتقادهای و تذکرات خوانندگان محترم و همکاران گرامی جهت رفع ضعف های کتاب در چاپ های بعدی صمیمانه سپاسگزارم. امید است این کتاب مورد استفاده علاقمندان دانش شیمی قرار گیرد. در پایان از سرکار خانم محبوبی مدیریت محترم انتشارات رحمت، که امکانات لازم برای چاپ این کتاب را فراهم کردند صمیمانه تشکر و قدردانی می نمایم.

رضا غیائی

rezaghiasi1353@hotmail.com

زمستان ۸۹

۱	فصل نخست: پیشگفتار
۹	فصل دوم: مدل رانش جفت الکترونیهای لایه ظرفیت
۲۱	فصل سوم: نظریه پیوند ظرفیت
۴۹	فصل چهارم: نظریه میدان بلور
۱۲۱	فصل پنجم: نظریه اوربیتال مولکولی
۱۷۵	فصل ششم: ترکیب های دارای پیوند غیر محلی
۲۰۷	فصل هفتم: نظریه کوانتومی آنها در مولکول
۲۲۵	پیوست ۱: مرجع ها
۲۴۱	پیوست ۲: واژه نامه توصیفی
۲۴۹	پیوست ۳: مخفف ها
۲۵۱	پیوست ۴: واژه نامه انگلیسی به فارسی
۲۵۲	پیوست ۵: کارنامه مولف

پیشگفتار

دانش و هنر از هر اقلیمی برخیزد و متعلق به هر قومی باشد از آن همه ی جهانیان است.
پوشکین

۱-۱ پیشینه ی شیمی کووردیناسیون

در کتابهای مقدماتی شیمی معدنی یا مبانی شیمی کووردیناسیون یا شیمی کمپلکسها آشنا شده اید. تا اواخر قرن نوزدهم ترکیبها به دو دسته تقسیم می شدند:
✓ ترکیبهای مرتبه نخست: تشکیل شده به وسیله ی اتمها.

✓ ترکیبهای مرتبه بالاتر: تشکیل شده از ترکیب مولکولها که گاهی ترکیبهای مولکولی نامیده می شدند.

اغلب در شیمی کووردیناسیون پیشرفته واژه های کمپلکس و ترکیب کووردیناسیون به طور گسترده ای به صورت مترادف و به تقریب برای هر ترکیب مولکولی فلزهای واسطه دارای اتم فلز مرکزی و مجموعه اتمها یا گروههای متصل به آن (لیگاندها) آن کار می روند.

پس شیمی کووردیناسیون مطالعه ی رفتار کاتیون و یونها یا مولکولهای پیرامون آن است. ترکیبهای کووردیناسیون ترکیبهایی هستند که یون فلز مرکزی (یا اتم) به یک گروه از مولکولهای یا یونهای پیرامون آن (لیگاندها) پیوند داده می شود. به تعداد لیگاندهای متصل به فلز مرکزی عدد کووردیناسیون می گویند.

با توجه به نبود زمان شروع مشخص و روشنی، هر تلاشی برای خلاصه نمودن تاریخ شیمی کووردیناسیون پیچیده می شود. تا این که در نیمه های قرن ۱۹، ترکیبهای کووردیناسیون سبب پژوهشهای شیمیایی شدند. از آن پس با پژوهشهای آلفرد ورنر، شیمی کووردیناسیون نظام مستقلی یافت.

شاید آشناترین ترکیب کووردیناسیون، رنگ قرمز روشن آلیزارین (ترکیب کی لیت هیدروکسی آنتراکینون کلسیم و آلومینیوم) باشد. این ترکیب نخستین بار در هند به کار رفت و پیش از کاربرد به وسیله ی یونانیان و رومیان، برای ایرانیان و مصریان باستان شناخته شد. هرودت حدود ۴۵۰ سال پیش از میلاد به آلیزارین اشاره کرده است.



Andreas Libavius
(1555 – July 25, 1616)

نخستین اثبات علمی تشکیل یک ترکیب کووردینه، توصیف کمپلکس تترا آمین مس (II) به وسیله ی Andreas Libavius فیزیکدان و کیمیاگر بود (سال ۱۵۹۷). وی از تاثیر محلولی از Ca(OH)_2 و NH_4Cl بر برنز (آلیاژ مس-قلع) رنگ آبی مشاهده نمود.

"آبی پروسن" $\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$ نخستین کمپلکس جداسازی شده بود که به عنوان رنگدانه نیز به کار رفت.

در زمان انقلاب فرانسه Citoyen Tassaert از واکنش کبالت نیترات یا کلرید با میزان زیادی آمونیاک آبی محلول قهوه ای رنگی به دست آورد. ولی وی نتوانست این مشاهده را توجیه کند. امروزه می دانیم این ترکیب $[\text{Co(NH}_3)_6]^{3+}$ است. به همین دلیل است که برخی از تاریخدانان وی را در زمره کاشفان شیمی کووردیناسیون به شمار نمی آورند.

با شروع قرن ۱۹ مجموعه کاملی از کمپلکسها تهیه شدند و برای نخستین بار روشی هدفمند و مقدماتی ارائه شد. جدول ۱-۱ را ببینید.

جدول ۱-۱ بخشی از کمپلکسهای تهیه شده با شروع قرن ۱۹ را نشان می دهد.

نام رایج	سنتز کننده	ترکیب
سبک	Louis-Nicholas Vauquelin (1763-1829)	$[\text{Pd(NH}_3)_2][\text{PdCl}_4]$
Vauquelin		
سبک سبز	Herinrich Gustav Mangus (1802-1870)	$[\text{Pt(NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$
Mangus		
نخستین ترکیب آلی فلزی	William Christofer Zeise (1825)	$\text{K}[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$
نخستین آمین فلزی جدا شده در حالت جامد (زرد مایل به قرمز)	Leopold Gmelin (1822)	$[\text{Co(NH}_3)_6]_2[\text{C}_2\text{O}_4]_3$

یک طبقه ی ویژه از کمپلکسهای مرتبه بالاتر با اهمیت تاریخی، کمپلکسهای آمونیاک کبالت و پلاتین هستند. این کمپلکسها الگوی اصلی نظریه کووردیناسیون آلفرد ورنر را تشکیل دادند. ورنر آنها را ترکیبهای کووردیناسیون نامید که دارای اتم فلز مرکزی (یا یون مرکزی) و یک تعداد معین مولکول یا یون متصل شده بودند که به این گروههای پیرامون فلز مرکزی لیگاند

گویند. در ترکیبهایی که وی تا آن هنگام بررسی نموده بود واژه های کمپلکس و ترکیب کووردیناسیون را به صورت مترادف به کار می برد، هر چند واژه "کمپلکس" رایج تر بود. دو ترکیب بسیار مهم پلاتین (II) در سال ۱۸۴۴ کشف شدند: سیس و ترانس $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. ورنر در نخستین مقاله خود در نظریه کووردیناسیون درباره این ترکیبها بحث نمود و در نظر گرفت آنها ایزومرهای هندسی با کووردیناسیون مسطح مربع باشند. توجیه این کمپلکسها در نظریه معروف اثر ترانس به وسیله ی I. I. Chernyaev در سال ۱۹۲۶ کامل شد. در سال ۱۸۵۶ W. Gibbs و F. A. Genth تهیه، خواص، داده های تجزیه ای و واکنشهای ۳۵ نمک از برخی کاتیونهای کبالت-آمین را گزارش نمودند. در مرحله بعد آنها این ترکیبها را بر اساسی رنگشان نامگذاری کردند. جدول ۱-۲ را ببینید.

جدول ۱-۲ تعدادی از نمکهای کبالت-آمین را نشان می دهد.

تعداد مول $AgCl$ رسوب داده پس از واکنش با $Ag(NO)_3$	نام	رنگ	کمپلکس
۳	Luteo complex	زرد	$CoCl_3.6NH_3$
۲	Purpureo complex	ارغوانی	$CoCl_3.5NH_3$
۱	Praseo complex	سبز	$CoCl_3.4NH_3$
۱	Violet complex	بنفش	$CoCl_3.4NH_3$
	Roseo complex	قرمز	$CoCl_3.5NH_3.H_2O$

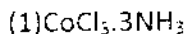
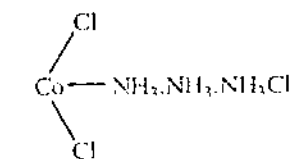
۱-۲ نظریه های ابتدایی در شیمی کووردیناسیون

چندین فرضیه و نظریه برای توجیه تمام واقعیتهای تجربی پیشنهاد شدند. بیشتر برای ترکیبهای آلی یک نظریه ساختاری گسترش داده شده بود. در هنگام شروع در نظر گرفتن ساختار کمپلکسها، مفهوم چهارظرفیتی بودن کربن و تشکیل زنجیرهای پیوند کربن-کربن در سیمی آلی به خوبی شناخته شده بود. این مفهوم تاثیر زیادی بر شیمیدانان گذاشته بود. بدون شک بلامسترند و یورگنسن تحت تاثیر این موضوع نظریه ی زنجیری را ارائه کردند.

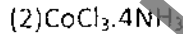
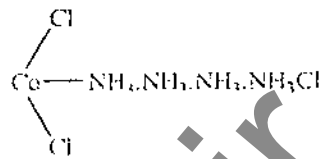
۱-۳-۱ نظریه ی زنجیری

این نظریه در سال ۱۸۶۹ به وسیله ی بلامسترند (استاد دانشگاه لوند سوید) و یورگنسن (دانشجوی وی، بعدها استاد دانشگاه کپنهاگ) ارائه گردید. بر پایه این نظریه فلز دارای ظرفیت

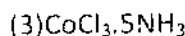
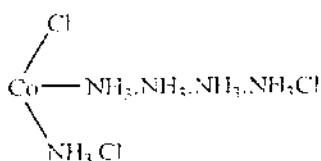
ثابتی است. بر این اساس از آن جا که کبالت $+3$ دارای ظرفیت سه می باشد، ترکیبهای کووردیناسیون ناشی از اتصال آمونیاک و کلر به آن دارای ساختارهای زیر می باشند:



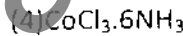
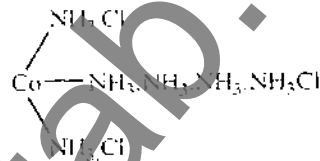
ساختار ۱-۱



ساختار ۲-۱

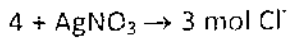
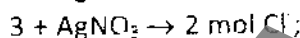
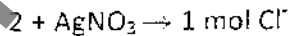
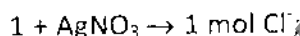


ساختار ۳-۱



ساختار ۴-۱

در نتیجه به نظر می رسد از واکنش هر یک از این ترکیبها با AgNO_3 با توجه به قوی تر بودن پیوند M-Cl تعداد مولهای Cl^- آزاد شده به صورت زیر باشد:



Christian Wilhelm Blomstrand
(20 October 1826 – 5 November 1897)



Sophus Mads Jørgensen
(July 4, 1837 - April 1, 1914)

بر اساس نظریه زنجیری انتظار می رفت ترکیب $IrCl_3(NH_3)_3$ که به وسیله ی یورگنسن سنتز شد دارای ساختار ۱-۱ باشد، ولی مشاهده های تجربی نشان می دهد این ترکیب غیر الکترولیت است و ساختار ۱-۱ را ندارد.

۱-۳-۲ نظریه کووردیناسیون ورنر

آلفرد ورنر در سال ۱۸۹۳ بر اساس دو روش رایج شیمی تجزیه زمان خود (تجزیه وزنی و رسانایی شیمی) نظریه مهم و فراگیر خود را به نام نظریه کووردیناسیون ورنر ارائه نمود. بر اساس این نظریه هر عنصر دارای دو نوع ظرفیت است: ظرفیت اصلی^۱ و ظرفیت فرعی^۲. هر عنصر تمایل دارد با طریق تشکیل ترکیبهای پیچیده^۳ این دو نوع ظرفیت خود را تامین نماید.



Alfred Werner
(1866-1919)

چهار گوش ۱-۱

آلفرد ورنر شیمیدان سوئیسی که استاد تمام دانشگاه زوریخ بود، در سال ۱۹۱۳ به دلیل پیشنهاد آرایش هشت وجهی کمپلکسهای هشت وجهی جایزه نوبل را دریافت نمود. وی مدالی شیمی کووردیناسیون پیشرفته را گسترش داد. او نخستین شیمیدان معدنی بود که جایزه نوبل شیمی را دریافت نمود و تا سال ۱۹۷۳ کسی موفق به دریافت آن نشد.^۴

ظرفیت فرعی همواره از طریق تعداد معینی از لیگاندها تامین می شود به عبارت دیگر می توان گفت ظرفیت فرعی همان عدد کووردیناسیون است. از آن جا که ظرفیت فرعی همواره در راستای ثابت و مشخصی اعمال می شود، در نتیجه آرایش هندسی لیگاندها برامون فلز مرکزی آرایش منظمی است. در نتیجه به جای کاربرد واژه ترکیبهای کمپلکس از واژه ترکیبهای کووردیناسیون یاد می کنند.

بر اساس این نظریه هر ترکیب کووردیناسیون دارای دو نوع کره کووردیناسیون است:

^۱ Primary valence

^۲ Second valence

^۳ Complex

^۴ در آن سال ویلکینسون و فیشر به دلیل پژوهشهای خود بر روی ترکیبهای آلی فلزی برنده ی جایزه ی نوبل شیمی شدند.

✓ **کره کووردیناسیون داخلی:** مجموعه مولکولها یا آنیونهایی که به طور مستقیم با اتم مرکزی پیوند دارند.

✓ **کره کووردیناسیون خارجی:** مجموعه مولکولها یا آنیونهایی که به طور غیرمستقیم از طریق جاذبه الکترواستاتیک به کره داخلی اتصال دارند.
برای مثال در کمپلکس $K_2[PtCl_4]$ ، جز $[PtCl_4]^{2-}$ کره کووردیناسیون داخلی و جز K^+ کره کووردیناسیون خارجی است.

نارساییهای نظریه

نارساییهای نظریه در زیر عبارتند از:

۱. نامشخص بودن ماهیت اتصال فلز-لیگاند.
۲. عدم توجیه ثابت بودن عدد کووردیناسیون یک فلز در یک دسته ترکیب معین.

با گذشت زمان این دو پرسش پاسخ داده شد:

✓ **ارایه نظریه های بیوندی درباره ماهیت پیوند لیگاند فلز که هدف اصلی این کتاب بر آن استوار است در فصلهای بعدی مورد بحث قرار می گیرد.** مانند نظریه پیوند طرفیت، نظریه میدان بلور، نظریه میدان لیگاند، نظریه اوربیتال مولکولی، مدل همپوشانی زاویه ای و نظریه ی اتمها در مولکول.

✓ **برای پاسخ به نارسایی دوم Nevil V. Sidgwick** شیمیدان انگلیسی قاعده عدد اتمی موثر را ارایه نمود که در کتابهای مقدماتی شیمی کووردیناسیون با آن آشنا شده-اید.

برای مطالعه بیشتر

1. B. E. Douglas, D. H. McDaniel and J. Alexander, *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, Third Edition, Wiley, New York, (1994).
2. J. E. Huheey, E. A. Keiter and R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry, Principles of structure and Reactivity*, Fourth Edition, Harpar and Row, New York, (1994).
3. C. E. Housecroft and A. G. Sharpe, *Inorganic chemistry*, Third Edition, Prentice-Hall, (2008).
4. C. J. Jones, *d- and f-Block Chemistry*, Royal Society of Chemistry (2001).

5. J. Ribas, *Coordination Chemistry*, Wiley-VCH (2008).
6. H. Amouri and M. Gruselle, *Chirality in Transition Metal Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd (2008).
7. L. DeKock and H. B. Gary, *Chemical Structure and Bonding*, Benjamin/Cumming, Menlo Park, CA, (1980).

www.ketab.ir