

شیمی آلی فلزی

تألیف

گری اُ. اسپسارد، گری ال. میسلر

ترجمه

دکتر محمد یوسفی، زهرا کریمی



انتشارات تکرنگ

Organometallic Chemistry

Gary O. Spessard, Gary L. Miessler

prentice-Hall, Inc



انتشارات تک‌رنگ

شیمی آلی فلزی

گری ا. اسپارد، گری ال. میسلر

ترجمه دکتر محمد یوسفی، زهرا کریمی

ویراسته محمد حسن پور

حرونجینی و صفحه آرایی: زهره جعفرپور

اجرای تصاویر اسکنری: نوشین میرمسیب

انتشارات تک‌رنگ، تهران

چاپ اول ۱۳۸۵

تیراژ: ۲۲۰۰ نسخه

قیمت: ۴۸۰۰ تومان

چاپ و صحافی: پژواک اندیشه

شابک ۹۶۴-۹۵۲۷۶-۸-۰ ISBN 964-95276-8-0

حق چاپ برای انتشارات تک‌رنگ محفوظ است.

فهرست نویسی پیش از انتشار

اسپارد، گری	Spessard, Gary O.
شیمی آلی فلزی / تألیف گری ا. اسپارد، گری ال. میسلر؛ ترجمه محمد یوسفی، زهرا کریمی.	
-- تهران: تک‌رنگ، ۱۳۸۵.	
هشت، ۲۸۰ ص.: مصور، نمودار.	
ISBN 964-95276-8-0	
فهرست نویسی براساس اطلاعات قیبا.	
عنوان اصلی:	Organometallic chemistry, c 1997.
کتابنامه.	
۱. شیمی آلی فلزی. الف. میسلر، گری، ۱۹۹۹-م. ل. Miessler, Gary L. ب. یوسفی، محمد، ۱۳۵۰-، مترجم. ج. کریمی، زهرا، ۱۳۶۱-، مترجم. د. عنوان.	
۹ ش ۵ الف / QD ۲۱۱	۵۴۷/۰۵
۱۳۸۵	
کتابخانه ملی ایران	۸۵-۷۴۳۶ م

تهران، خیابان انقلاب، خیابان روانمهر، بین فخرآوی و دانشگاه، پلاک ۱۴۱، کدپستی: ۱۳۱۳۸

صندوق پستی ۳۱۳۵/۳۳۶، تلفن ۶۶۲۱۳۳۲۶ و ۶۶۴۶۶۸۲۵، نمابر ۶۶۴۱۹۶۰۸

فهرست

صفحه	عنوان
هفت	پیشگفتار
۱	۱. مقدمه‌ای بر شیمی آلی فلزی
۱	۱-۱ تفاوت عمده ترکیبهای آلی فلزی با ترکیبهای آلی معدنی
۲	۲-۱ پیشینه تاریخی
۸	۲. تگرشی بر ساختار و پیوند
۸	۱-۲ اوربینالهای اتمی
۱۴	۲-۲ اوربینالهای مولکولی
۳۴	مسائل
۳۶	۳. قاعده ۱۸- الکترونی
۳۶	۱-۳ شمارش الکترونها
۴۱	۲-۳ چرا ۱۸ الکترون؟
۴۹	۳-۳ کمپلکسهای مسطح مربعی
۵۱	مسائل
۵۳	۴. لیگاند کربونیل
۵۳	۱-۴ پیوند
۵۸	۲-۴ کمپلکسهای دوتایی کربونیل
۶۰	۳-۴ کربونیل‌های پیوند یافته با اکسیژن
۶۱	۴-۴ لیگاندهای مشابه CO
۶۴	۵-۴ طیفهای فروسرخ

۶-۴ عناصر گروه‌های اصلی معادل کمپلکسهای دوتایی کربنیل

مسائل

۵. لیگاندهای π ۱-۵ سیستمهای خطی π ۲-۵ سیستمهای π حلقوی

۳-۵ طیفهای NMR ترکیبهای آلی فلزی

مسائل

۶. سایر لیگاندهای مهم

۱-۶ کمپلکسهای دارای پیوندهای $M \equiv C$ ، $M = C$ ، و $M - C$

۲-۶ کمپلکسهای هیدرید و دی‌هیدروژن

۳-۶ فسفینها و لیگاندهای مربوطه

مسائل

۷. واکنشهای آلی فلزی I: واکنشهایی که روی فلز انجام می‌شوند

۱-۷ جانشینی لیگاند

۲-۷ افزایش اکسایشی

۳-۷ حذف کاهشی

مسائل

۸. واکنشهای آلی فلزی II: واکنشهای همراه با تغییر لیگاند

۱-۸ جایگیری و حذف یک لیگاند

۲-۸ افزایش هسته‌دوستی به لیگاند

۳-۸ ربایش هسته‌دوستی

۴-۸ واکنشهای الکترون‌دوستی

مسائل

۹. کاتالیز همگن: کاربرد کمپلکسهای فلز واسطه در چرخه‌های کاتالیزی

۱-۹ مفاهیم بنیادی کاتالیز همگن

۲-۹ واکنش هیدروفرمیل‌دارشدن

۳-۹ سنتز استالدهید به روش واکر-اسمیت

۴-۹ هیدروژن‌دارشدن

۵-۹ فرایند مونسانتو استیک اسید

۶-۹ جهت گیریهای آینده در کاتالیز توسط فلز واسطه

مسائل

۱۰. کمپلکسهای فلز واسطه - کاربن و فلز واسطه - کاربن : ساختار، طرز تهیه، و شیمی؛ واکنشهای جانشینی متقابل و پلیمر شدن (بپاشش)

۱-۱۰ ساختار کمپلکسهای فلز - کاربن ۲۶۲

۲-۱۰ سنتز کمپلکسهای فلز - کاربن ۲۶۹

۳-۱۰ واکنش کمپلکسهای فلز - کاربن ۲۷۸

۴-۱۰ کمپلکسهای فلز - کاربن ۲۹۰

۵-۱۰ واکنش جانشینی متقابل ۲۹۷

۶-۱۰ پلیمری شدن آلکنها به روش زیگلر - نانا ۳۰۷

۷-۱۰ جانشینی متقابل در پیوند سیگما (σ) ۳۱۷

مسائل ۳۲۰

۱۱. کاربردهای شیمی آلی فلزی در سنتز مواد آلی

۱-۱۱ تبدیل درونی گروه عاملی اناستوگزین ۳۲۸

۲-۱۱ کمپلکسهای آلی فلز واسطه به عنوان گروههای محافظت کننده و فعال کننده ۳۴۱

۳-۱۱ تشکیل پیوند کربن - کربن از طریق جابجایی کربونیل و آلکن ۳۵۲

۴-۱۱ تشکیل پیوند کربن - کربن از طریق واکنشهای انتقال فلز ۳۶۱

۵-۱۱ تشکیل پیوند کربن - کربن از طریق واکنشهای حلقوی شدن ۳۷۰

مسائل ۳۸۲

۱۲. گروههای هم لپ و ترکیبهای خوشه ای

۱-۱۲ تشابه هم لپی ۳۸۹

۲-۱۲ ترکیبهای خوشه ای ۳۹۶

مسائل ۴۱۳

۱۳. سایر کاربردهای شیمی آلی فلزی : شیمی آلی فلزی - زیستی، شیمی آلی - لانتانید، شیمی سطح و حالت جامد، و کمپلکسهای فولرن - فلز

۱-۱۳ شیمی آلی فلزی زیستی ۴۱۷

۲-۱۳ شیمی آلی - لانتانیدها ۴۲۶

۳-۱۳ شیمی آلی فلزی سطح ۴۳۳

۴-۱۳ کمپلکسهای فولرن - فلز ۴۳۸

مسائل ۴۴۵

۴۵۲

پیشگفتار

شیمی آلی فلزی به‌خصوص در زمینه‌های کاتالیز و سنتز آلی پیشرفت‌های سریع و چشمگیری کرده است. هیچ کتابی قادر نیست تمام جنبه‌های این شاخه مهم شیمی را به‌صورت به‌روز پوشش داده و بیان نماید. با وجود این، در این کتاب تلاش شده است که مقدماتی کلی در این زمینه به دانشجویان ارائه شود. مباحث این کتاب به شیمی کمپلکسهای آلی فلزی واسطه محدود می‌شود. سایر کتابهای شیمی معدنی و آلی به‌خوبی به شیمی آلی فلزی گروه‌های اصلی، که از اهمیت بالایی برخوردار است، پرداخته‌اند. کمپلکسهای آلی فلزی واسطه کاربردها و شکل منحصر به فردی دارند. امید که این کتاب، علت اهمیت این ترکیب‌های بی‌نظیر را مشخص کند.

سخنی با دانشجویان

فلزهای واسطه، لانتانیدها، و آکتینیدها بیش از نیمی از عناصر جدول تناوبی را تشکیل می‌دهند. بررسی چگونگی اتصال این فلزات به کربن و سپس واکنشهای آنها در ابتدا مشکل و پیچیده به نظر می‌رسد. چگونگی استفاده کیفی از تنوری اوربیتال مولکولی در فصل دوم این کتاب شرح داده خواهد شد. با استفاده از تنوری اوربیتال مولکولی می‌توان ساختار و بسیاری از واکنشهای کمپلکسهای آلی فلزی واسطه را توجیه کرد. شباهتهایی که میان فلزهای واسطه وجود دارد، مطالعه آنها را از نظر شبیهایی تسهیل می‌کند. تنها چند نوع لیگاند حائز اهمیت وجود دارند که به فلزها متصل می‌شوند. این لیگاندها در فصلهای ۴ تا ۶ مورد بررسی قرار خواهند گرفت. چند نوع واکنش مهم، پس از اتصال این لیگاندها به فلز انجام می‌شوند که در فصلهای ۷ تا ۸ مورد بحث قرار می‌گیرند. کاربردهای کمپلکسهای آلی فلزی واسطه در فصلهای ۹ (خواص کاتالیزی) و ۱۱ (کاربرد در سنتزهای آلی) بیان خواهد شد. کمپلکسهای کربن فلزی، که در کاتالیز واکنش پلیمری شدن آلکنها و سنتز حلقه‌های کربنی نقش مهم و منحصر به فردی ایفا می‌کنند، در فصل ۱۰ بررسی می‌شوند. شباهتهای میان ترکیبهای آلی و آلی فلزی و چگونگی اتصال چندین فلز و تولید ترکیبهای خوشه‌ای در فصل ۱۲ بیان می‌شود. در آخرین فصل این کتاب، به زمینه‌های نوین شیمی آلی فلزی پرداخته خواهد شد و نقش کمپلکسهای آلی فلزی واسطه در زیست‌شناسی و علوم سطح مورد بررسی قرار می‌گیرد. کاربرد و اهمیت شیمی آلی فلزی تنها زمانی مشخص می‌شود که از آن به‌صورت تجربی در آزمایشگاه استفاده شود. برخی از کارهای جالبی که تا به حال در این زمینه انجام شده در پاورقیها آورده شده است. مراجعه به منابع و مقاله‌های ذکر شده، جهت تکمیل دانش در زمینه مورد نظر، توصیه می‌شود. حل تمرینهای موجود در متن هر فصل به فهم مطالب خوانده شده کمک می‌کند. پاسخ کامل این تمرینها در انتهای کتاب ارائه شده است. تمرینهای پایان هر فصل، دانش عمومی دانشجو را در زمینه موضوعهای بیان شده مورد آزمایش قرار می‌دهد. بسیاری از این مسائل، با توجه به منابع ارائه شده در طول فصل، طراحی شده‌اند.

سخنی با اساتید

این کتاب با هدف ارائه زمینه‌های متنوع شیمی نوشته شده است. در دانشگاه St. Olaf، درس شیمی آلی فلزی سالها به دانشجویان سال دوم، که تنها یک یا دو ترم شیمی گذرانده بودند، ارائه می‌شد. این دانشجویان بازتاب خوبی نسبت به مطالب ارائه شده نشان دادند و نظریه‌های مربوط به پیوند و مکانیسم واکنشها را به خوبی درک کردند. به هنگام تدریس کتاب به دانشجویان سطحهای بالاتر می‌توان از تدریس فصل دوم که نظریه اوربیتال مولکولی را به صورت کیفی بیان می‌کند، صرف نظر کرد. با وجود این، درک مفهوم کلی نظریه MO برای فهم شیمی آلی فلزی بسیار مهم است و در مباحث موجود در این کتاب از این نظریه بسیار استفاده شده است.

در فصلهای ۷ و ۸ فرض بر آن است که دانشجو با شیمی آلی و مبانی ترمودینامیک آشنایی دارند. برای بررسی خواص مکانیسم واکنشها، نظیر سینتیک و شیمی فضایی، دانشی فراتر از آنچه در این کتاب بیان شده مورد نیاز است. در فصل ۹، مبانی سرعت و کاتالیز ارائه شده است تا زمینه لازم جهت درک چرخه‌های کاتالیزی مهم برای دانشجویان فراهم گردد. سایر فرایندهای کاتالیزی در فصل ۱۰ (کمپلکسهای کاربنی) و فصل ۱۱ (کاربردهای مواد در سنتز) مورد بررسی قرار می‌گیرد. شباهتهای موجود میان شیمی آلی فلزی واسطه، شیمی آلی، و شیمی ترکیبهای گروه اصلی در مبحث تشابه هم‌پای (فصل ۱۲) و آخرین بخش فصل ۴ بیان شده است. ارتباط میان شیمی آلی فلزی و سایر علوم در فصل ۱۳ نشان داده شده است. تدریس این فصل، جهت درک شیمی آلی فلزی واسطه ضروری نیست. مسائل بسیاری در انتهای فصلهای ۲ تا ۱۳ آورده شده است که پاسخ آنها در این کتاب ارائه نشده اما برخی از این مسائل با توجه به منابع ذکر شده در متن فصل طراحی شده‌اند. (اساتید می‌توانند راهنمای حل این مسائل را تهیه نمایند). بهتر است که دانشجویان این مسائل را بدون مراجعه به جواب صحیح، حل کنند. تمرینهای بسیاری در متن فصلها ارائه شده که پاسخ آنها در انتهای کتاب آورده شده است.