

اوربیتال مولکولی کمپلکس‌های عناصر واسطه

ترجمه:

کُزّه مجتبی زاده
استاد مرآتیز دوست

نیکان کتاب
تابستان ۹۳

عنوان و نام پدید آور	: ژان، ایو، ۱۹۴۸م.
سرشناسه	: اوربیتال مولکولی کمپلکس‌های عناصر واسطه / [ایو ژان]: ترجمه: فائزه مجتبی‌زاده - بابک میر تمیز دوست
مشخصات نشر	: زنجان، نیکان کتاب، ۱۳۹۳.
مشخصات ظاهری	: ۴۷۲ ص. مصور، جدول.
شابک	: ۹۷۸-۹۶۴-۱۹۶-۲۴۳-۴
وضعیت فهرست‌نویسی	: فیبا
یادداشت	: عنوان اصلی: Orbitales moléculaires dans les complexes, 2005.
یادداشت	: کتاب از متن انگلیسی اثر تحت عنوان "Molecular orbitals of transition metal complexes" به فارسی برگرانده شده است.
یادداشت	: کتاب حاضر قبلاً تحت عنوان «اوربیتال مولکولی کمپلکس‌های فلزات واسطه» با ترجمه مهدی بهزاد توسط انتشارات دانشگاه سمنان در سال ۱۳۹۱ منتشر شده است.
عنوان دیگر	: اوربیتال‌های مولکولی کمپلکس‌های فلزات واسطه.
موضوع	: کمپلکس‌های فلزی واسطه
شناسه ده	: مجتبی‌زاده، فائزه، ۱۳۶۲- مترجم
شناسه افزوده	: میر تمیز دوست، بابک، ۱۳۵۹، مترجم
رده‌بندی کنگره	: ۱۳۹۳ ز ۸۴ ف / ۱۷۲ QD
رده‌بندی دیویی	: ۵۴۶/۳
شماره کتابشناسی ملی	: ۳۴۹۶۸۶۷



اوربیتال مولکولی کمپلکس‌های عناصر واسطه / فائزه مجتبی‌زاده - بابک میر تمیز دوست

امور: زنجان، نیکان کتاب

چاپ اول: ۱۳۹۳

تیراژ: ۱۰۰۰

قیمت: ۱۲۰۰۰۰ ریال

شابک: ۹۷۸-۹۶۴-۱۹۶-۲۴۳-۷

دفتر نشر:

زنجان، چهارراه سعدی، روبروی بانک پاسارگاد، کوچه باقری، سال ۱۳۹۱، واحد ۴

تلفکس: ۰۲۴-۳۳۳۳۵۵۴۱-۲ Email: Nikan_ketab@yahoo.com

۳	۱- فصل اول ایجاد دیدگاه
۴	۱.۱. تعداد الکترون در یک کمپلکس: مدل کووالانسی
۵	۱.۱.۱. تعداد الکترون و قاعده ۱۸ الکترونی
۲۳	۱.۲. مدل دیگر: مدل آنیونی
۲۳	۱.۲.۱. بازهای لوویس بعنوان لیگاند
۲۶	۱.۲.۲. هم ارزی مدل های یونی و کووالانسی: کمپلکس ها
۲۸	۱.۳. اصول همپلکس های اربیتال
۲۹	۱.۳.۱. همپلکس بین دو اربیتال با انرژی یکسان
۳۲	۱.۳.۲. برهمکنش بین دو اربیتال با انرژی های مختلف
۳۴	۱.۳.۳. قاعده تقارن
۳۵	۱.۳.۴. برهمکنش های π
۳۶	۱.۴. اربیتال های فلزی
۳۷	۱.۴.۱. توصیف اربیتال های والانس
۴۵	۱.۴.۲. انرژی های اربیتال
۴۷	۱.۵. اربیتال های لیگاند
۴۷	۱.۵.۱. لیگاند تک اربیتالی: برهمکنش های σ
۵۱	۱.۵.۲. اربیتال های متعدد: برهمکنش های σ و π
۵۹	۱.۶. رسیدن اربیتال اولیه به کمپلکس های ML_n
۵۹	۱.۶.۱. دیاگرام ساده شده برهمکنش
۶۱	۱.۶.۲. کمپلکس های میدان قوی و ضعیف

۶۲	۱.۶.۳. چهره بندی الکترونی و قاعده ۱۸ الکترونی
۶۳	۱.۶.۴. آنالوژی با قاعده هشت تایی
۶۴	تمرین
۶۷	۲. فصل ۲ میدان های لیگاند اصلی: برهمکنش های σ
۶۹	۲.۱. کمپلکس های ML_6 هشت وجهی
۷۰	۲.۱.۱. آنالیز اولیه برهمکنش های اربیتال لیگاند - فلز
۷۷	۲.۱.۲. دیاگرام برهمکنش کامل
۹۲	۲.۱.۳. ساختار الکترونی
۹۷	۲.۲. کمپلکس های مسطح مربعی ML_4
۹۸	۲.۲.۱. مشخصه یابی بلوک d
۱۰۰	۲.۲.۲. ساختار الکترونی برای کمپلکس های ۱۶ الکترونی d^8
۱۰۲	۲.۳. کمپلکس های مربعی با قاعده مربعی
۱۰۲	۲.۳.۱. مشخصه یابی بلوک d (فلز در صفحه اصلی)
۱۰۶	۲.۳.۲. مشخصه یابی بلوک d (فلز بیرون از صفحه اصلی)
۱۱۲	۲.۳.۳. ساختار الکترونی و هندسه
۱۱۵	۲.۴. کمپلکس های ML_4 چهاروجهی
۱۱۶	۲.۴.۱. مشخصه یابی بلوک d
۱۲۰	۲.۴.۲. ساختار الکترونی
۱۲۲	۲.۴.۳. کمپلکس های ML_4 : مسطح مربعی یا مربعی؟
۱۲۶	۲.۵. کمپلکس های ML_5 دو هرمی مثلثی
۱۲۷	۲.۵.۱. مشخصه یابی بلوک d
۱۳۲	۲.۵.۲. ساختار الکترونی
۱۳۴	۲.۶. کمپلکس های ML_3 مسطح سه وجهی

- ۱۳۴ ۲.۶.۱. مشخصه یابی بلوک d
- ۱۳۵ ۲.۶.۲. کمپلکس های d^{10} الکترونی
- ۱۳۷ ۲.۷. کمپلکس های ML_2 خطی
- ۱۳۸ ۲.۷.۱. مشخصه یابی بلوک d
- ۱۳۹ ۲.۷.۲. ساختار الکترونی
- ۱۴۰ ۲.۸. کمپلکس های دیگر یا بخش های ML_n
- ۱۴۱ ۲.۸.۱. کمپلکس های ML_3 هرمی
- ۱۴۵ ۲.۸. کمپلکس های ML_3 با شکل T
- ۱۴۸ ۲.۸.۳. کمپلکس های ML_4 پروانه ای
- ۱۵۳ ۲.۸.۴. کمپلکس های ML_2 خمیده
- ۱۵۶ ۲.۸.۵. کمپلکس های ML_5
- ۱۵۸ تمرین
- ۱۶۲ پیوست A: فیلد اربیتال های d
- ۱۷۳ پیوست B: انرژی های اربیتال
- ۱۷۶ ۳. فصل ۳ برهمکنش های نوع π
- ۱۷۷ ۳.۱. لیگاندهای π دهنده: ویژگی های کلی
- ۱۷۷ ۳.۱.۱. ماهیت اربیتال π روی لیگاند
- ۱۷۹ ۳.۱.۲. π دهنده های یک وجهی و دو وجهی
- ۱۸۲ ۳.۱.۳. اختلال اربیتال های d: دیاگرام کلی برهمکنش
- ۱۸۶ ۳.۱.۴. مثال اول: کمپلکس هشت وجهی $[ML_5Cl]$
- ۱۹۲ ۳.۲. لیگاندهای π دهنده: خواص کلی
- ۱۹۲ ۳.۲.۱. ماهیت اوبیتال π بر روی لیگاند
- ۱۹۴ ۳.۲.۲. π پذیرنده های یک وجهی و دو وجهی

۱۹۸	۳.۲.۳. اختلال اربیتال های d: دیاگرام کلی برهمکنش
۲۰۱	۳.۲.۴. مثال اول: کمپلکس هشت وجهی: $[ML_5CO]$
۲۰۷	۳.۳. کمپلکس های با لیگاندهای π دهنده یا π پذیرنده
۲۰۸	۳.۳.۱. کمپلکس هشت وجهی ترانس $[ML_4Cl_2]^-$
۲۱۷	۳.۳.۲. کمپلکس هشت وجهی ترانس $[ML_4Cl_2]^-$
۲۱۹	۳.۳.۳. ساختن اربیتال های بلوک d با دست
۲۲۹	۳.۳.۴. کمپلکس های هشت وجهی $[MCl_6]$ و $[M(CO)_6]$
۲۳۲	۳.۴. کمپلکس های π مثالی از اتیلن
۲۳۲	۳.۴.۱. برهمکنش های اربیتالی: مدل دوار - چات - دونکانسون
۲۳۵	۳.۴.۱. ساختار الکترونی کمپلکس $d^6 [ML_5(\eta^2-C_2H_4)]$
۲۴۱	۳.۴.۳. Cp_2M ها
۲۴۴	۳.۴.۴. Cp_2ML_n های
۲۵۰	۳.۵. برهمکنش های π شدید الکترونی
۲۵۴	تمرین
۲۶۰	پیوست C: لیگاند کربنیل، یک π پذیر دو وجهی
۲۶۴	۴. فصل ۴ کاربردها
۲۶۴	۴.۱. مسائل چهره بندی
۲۶۵	۴.۱.۱. کمپلکس های $d^6 [ML_4(\eta^2-C_2H_4)]$
۲۷۰	۴.۱.۲. کمپلکس های $d^6 [ML_5(\eta^2-C_2H_4)]$ - چهره بندی های پوشیده یا نپوشیده
۲۷۶	۴.۱.۳. کمپلکس های $d^6 [ML_5(\eta^2-C_2H_4)_2]$: جفت شدن دو لیگاند π پذیر

۲۸۴	۴.۱.۴. جهت گیری H_2 در کمپلکس کوباس $[W(CO)_3(PR_3)_2(\eta^2-H_2)]$
۲۹۲	۴.۲. زوایای پیوندی غیر نرمال
۲۹۲	۴.۲.۱. برهمکنش های آگوستیک (agostic)
۳۰۰	۴.۲.۲. کمپلکس های $d^6 ML_5$: هندسه با شکل T یا Y
۳۰۸	۴.۳. کمپلکس های کاربن
۳۰۸	۴.۳.۱. سردرگمی در شمارش الکترون برای کمپلکس های کاربن
	۴.۳.۲. دو حالت محدود کننده: کاربن های فیشر و کاربن های شروک
۳۱۱	
۳۱۷	۴.۴. کمپلکس های دو فلزی: از پیوند تک تا چهارگانه
۳۱۸	۴.۴.۱. برهمکنش های σ , π و δ
۳۲۰	۴.۴.۲. کمپلکس های M_2L_{10}
۳۲۴	۴.۴.۳. کمپلکس $[R_2(CO)_8]$: چهره بندی پوشیده یا نپوشیده
۳۲۷	۴.۵. واکنش حذفی کاهشی
۳۲۷	۴.۵.۱. تعریف
	۴.۵.۲. مدل ساده شده برای واکنش
۳۲۸	$[L_nMR_2] \rightarrow [L_nM] + R-R$
	۴.۵.۳. یک مثال:
۳۳۱	$d^8-[L_2MR_2] \rightarrow d^{10}-[L_2M] + R-R.$
۳۳۶	۴.۶. مراجع اصلی استفاده شده
۳۳۷	تمرین
۳۴۳	۵. فصل ۵ شباهت ایزولوالب

۵.۱. شباهت بین بخش های ML_6 هشت وجهی و CH_4

۳۴۴

چهاروجهی

۳۴۶

۵.۱.۱. تقسیم کردن اربیتال ها توسط روش پیوند والانس

۳۵۴

۵.۱.۲. تقسیم کردن اربیتال های مولکولی

۳۶۰

۵.۲. دیگر بخش های هم ارز

۳۶۳

۵.۳. کاربردها

۳۶۳

۵.۳.۱. پیوندهای فلز - فلز

۳۶۸

۵.۳.۲. مسائل چهره بندی

۳۷۰

۵.۳.۳. پیوندهای دلتا

۳۷۲

۳۷۷

۶. فصل ۶

۳۷۷

۶.۱. عناصر شیمیایی و اعمال تقارنی

۳۷۷

۶.۱.۱. صفحات انفعال

۳۷۹

۶.۱.۲. مرکز وارونگی

۳۸۰

۶.۱.۳. محورهاى چرخشى

۳۸۴

۶.۱.۴. محورهاى چرخشى ناسره

۳۸۷

۶.۲. گروه های تقارنی

۳۸۷

۶.۲.۱. تعاریف

۳۸۸

۶.۲.۲. تعیین گروه نقطه ای تقارنی

۳۸۹

۶.۲.۳. اساس نمایش کاهش ناپذیر

۳۹۵

۶.۲.۴. کاراکترها

۳۹۸

۶.۲.۵. جداول کاراکتر

۴۰۲

۶.۳. فرمول کاهش

۴۰۳	۶.۳.۱. فرمول کاهش
۴۰۳	۶.۳.۲. کاراکترهای نمایش کاهش پذیر
۴۰۶	۶.۳.۳. کاربردها
۴۰۹	۶.۳.۴. محصولات مستقیم
۴۱۱	۶.۴. اربیتال های تقارن مجاز
۴۱۱	۶.۴.۱. اپراتور تصویر
۴۱۲	۶.۴.۲. کاربردها
۴۱۹	۶.۵. ختن MO: بعنوان مثال H_2O
۴۱۹	۶.۵.۱. تقارن و همپوشانی
۴۲۰	۶.۵.۲. اربیتال های مولکولی برای H_2O
۴۲۲	۶.۶. اربیتال های مجاز در چندین کمپلکس ML_n
۴۲۳	۶.۶.۱. کمپلکس های ML_4 مسطح مربعی
۴۲۸	۶.۶.۲. کمپلکس های ML_4 چهاروجهی
۴۳۲	۶.۶.۳. کمپلکس های ML_4 مسطح سه وجهی
۴۳۷	۶.۶.۴. کمپلکس های ML_5 سه وجهی - دو هرمی
۴۴۲	۶.۶.۵. کمپلکس های ML_6 هشت وجهی
	۶.۶.۶. کمپلکس های ML_3 مسطح سه وجهی - سیستم π بر
۴۴۶	روی لیگاندها
۴۵۵	تمرین

مقدمه:

این کتاب از بنیادی ترین ایده ی نظریه ی اوربیتال مولکولی شروع می شود و سبب می شود تا خواننده به طور مرتب به سمت درک ساختار الکترونی، هندسه مولکولی و در بعضی شرایط واکنش پذیری کمپلکس های فلز واسطه پیش برود. استفاده از لغات ساده مانند تقارن، همپوشانی و الکترونگاتیوی، یک روش کیفی آنالیز ساختار الکترونی کمپلکس ها و خواصی که از آن حاصل می شوند را مانند هندسه یا واکنش پذیری که باید توسعه دهد را اجازه می دهد. به طور مثال، اشاره به این مطلب از لحاظ کیفی ما را قادر می سازد تا درک کنیم چرا ساختار یک کمپلکس خاص بدون اینکه قادر به فراهم کردن یک مقدار عددی قابل اطمینان از اختلاف انرژی بین دو ساختار باشد بجای اینکه مسطح باشد، چهار وجهی است. سلاح کمی را نیز میتوان توسط روش های دقیق تر مانند *ab initio* یا نظریه های بنیادی دانسته بدست آورد. اما برای تفسیر نتایج فراهم شده توسط محاسبات پیچیده تقریبی لازم است تا به عبارات بنیادی تقارن، همپوشانی و الکترونگاتیوی رجوع کنیم. کمی که در اینجا مورد استفاده قرار می گیرد، اساساً بر پایه ی آنالیز برهمکنش های اوربیتال (اتمی یا مولکولی) می باشد. کاربرد آن برای کمپلکس های فلز واسطه به سرعت از سال ۱۹۷۰ توسعه یافت که پیشگام این توسعه روزافزون رونالد هافمن می باشد که برنده نوبل شیمی در ۱۹۸۱ به همراه کنیچی فوکویی می باشد. در نتیجه، نتایج تجربی قابل دسترسی می توان به طور نسبی بیان کرد. باید درک شود که اینها بر پایه ی آنالیزها و استفاده از یک بیان است که برای هر شیمی دانی قابل کاربرد است.

بعلاوه امکان بکارگیری این روش برای همه گرایش های شیمی وجود داشته است (شیمی آلی، معدنی، آلی فلزی و حالت جامد) که یکی از قوی ترین نقاط می باشد.

هیچ شکی در آن به این دلایل برای موفقیت آن که در تخصص های زیادی گسترش یافته است، وجود ندارد. وقتی رونالد هافمن در پیش گفتار می نویسد: این یک نظریه قابل انتقال است که زمان ما را تحت تأثیر قرار داده است. به طور یقین این برای دانشجویان قابل انتقال است و هدف این کتاب بایستی این فرآیند را ترغیب کند. با یادگیری این روش برای آنالیز از لحاظ تئوری، ساختار الکترونی مولکولی، روشی که بطور عمیق هدف ما را در شیمی تغییر داده است، خواننده ممکن است برای ادامه دادن تحقیقاتش توسط روش های شیمی کوانتوم که امروزه قسمتی از هر تحقیق شیمی می باشد ترغیب شود.

در فصل اول، ما تعداد شمارش الکترون را در کمپلکس های فلز واسطه بیان می کنیم. مدهای کوانتوم و تلفات توسط لیگاندها و خواص اساسی اوربیتال هایی که بر روی فلز و لیگاند درگیر هستند، پذیرفته می شوند. میدان های اصلی لیگاند در فصل دوم مطالعه می شوند که در آن ما یاد می گیریم که به برهمکنش های نوع δ بین فلز و لیگاندها محدود می کنیم. ساختار بلوک d بنای اصلی می شود. علم بر این ساختار که برای کمپلکس های فلز واسطه بنیادی می باشد، ما را قادر می سازد تا رابطه بین چهره بندی الکترونی کمپلکس ها و هندسه آنها را بررسی کنیم. در فصل سوم ما روش هایی را مطالعه می کنیم که در آن وقتی که لیگاندها بر همکنش های نوع π را با فلز دارند (هر دو لیگاند π -دهنده و π -پذیرنده)، آنالیز تغییر می کند.

همه ی این ایده ها در فصل چهارم که یک سری از مثالها که نشان می دهند چگونه با شروع از دانش ساختار اوربیتالی کمپلکس ها ما می توانیم ساختار جزیی و گاهی اوقات واکنش پذیری آنها را درک کنیم، قرار دارند. فصل پنجم در مورد آنالوژی ایزولوبال بحث می کند که نشان می دهد چگونه ساختارهای الکترونی کمپلکس های

فلز واسطه و مولکول های آلی را می توان به هم ربط داد. یک پل در بین این دو زمینه و شیمی ایجاد می شود که اجازه می دهد تا تشابهات متعدد را (به طور خاص، ساختارهای مورد نظر)، بین گونه هایی که به نظر می رسد خیلی متفاوت باشند، درک کنیم. فصل پایانی شامل ارائه اصول نظریه گروه با کاربردهایی برای بعضی از کمپلکس هایی است که در فصل قبل مطالعه شده اند. این فصل در انتهای کتاب قرار گرفته تا جنبه های خبرهای شیمیایی تر این ارائه را مختل نکند. اما خواننده ممکن است در صورت نیاز مرجعی که در این کتاب آورده شده است، مراجعه کند.

ایجاد دیدگاه

کمپلکس های فلز واسطه، مولکول هایی هستند که حاوی یک یا تعداد بیشتری مراکز فلزی (Ni, Fe, Ti) و غیره باشند که با تعداد خاصی از لیگاندها پیوند خورده اند. ممکن است که اینها اتم (C, O, N) و غیره، بخش های مولکولی (SH, NR_2, CR_3) و غیره) یا مولکول هایی باشند که نشان در غیاب هر واکنش با یک فلز ($PR_3, NR_3, R_2C=CR_2$ و غیره) پایدار می باشند. در این کتاب ما بایستی ساختار الکترونی این کمپلکس ها را توسط نظریه اوربیتال مولکولی (MO) مطالعه کنیم. ما بایستی برای ایجاد شکل، ترتیب انرژی و اشغال الکترونی MO در جستجو باشیم. با شروع از این توصیف خلاصه شده ی ساختار الکترونی، ما با مسائل هندسه و واکنش پذیری را در نظر بگیریم.

جنبه های مهم خاص ساختار الکترونی را هرگز نمی توان از توصیف بسیار ساده که به ندرت هدف آن فراهم کردن یک آنالیز رسمی از پراکندگی الکترونی در کمپلکس است، بدست آورد. اگرچه در کاربردهای خیلی ساده تر و محدودتر از آن این روش برای ساختار الکترونی حداقل به دو دلیل بسیار سودمند است. ۱- این ایده های کلاسیک و

زبان را استفاده می کند که برای همه ی شیمی دانان عمومی می باشد. مانند الکترونگانوی، یا ساختارهای لوویس برای لیگاندها. اینها، اطلاعات مهمی مانند حالات اکسایش (یا تعداد) فلز در کمپلکس، تعداد الکترون در محیط اطراف فلز و چهره بندی الکترونی کمپلکس را فراهم می کنند.

۲- از دیدگاهی که می تواند کمی در نگاه اول جالب باشد، روش اوربیتالی در زمانی که برای مثال آرزوی دانستن تعداد الکترون هایی که بایستی در MO غیریپوندی کمپلکس قرار گیرند، بسیار سودمند است.

در اینجا دو روش برای بدست آوردن این پراکندگی رسمی (Formal) الکترونها (یا شمارش الکترون در یک کمپلکس وجود دارد. ابتدا، بر پایه ی یک مدل کووالانس پیوند فلز - لیگاند که در شیمی آلی فلزی بسیار استفاده می شود که در کمپلکس هایی است که دارای یک، تعداد بیشتری پیوندهای کربن - فلز می باشند. دوم بر پایه ی یک مدل یونی پیوند فلز - لیگاند که در آن دو الکترون به طور خودکار به لیگاند نسبت داده می شوند که به طور کلی برای کمپلکس های معدنی بکار می رود. در حقیقت انتخاب بین دو روش به مقدار زیادی مربوط به تمایل، الزامات و آنچه که بایستی برای نتایج خاص بینیم، می باشد.

۱.۱. تعداد الکترون در یک کمپلکس : مدل کووالانسی

یک کمپلکس تک فلزی را در نظر بگیرید که در آن M فلز واسطه و n تعداد خاصی از لیگاندها (Lig) پیوند خورده است که ممکن است اتم یا مولکول باشد. مهم است به یاد داشته باشید که در مدل کووالانسی بایستی همیشه لیگاندها را در فرم خشتی ($CH_3, PR_3, CN, CO, O, Cl, H$ و غیره) در نظر بگیرید. قبل از شناسایی